

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA Y ANALÍTICA

**NUEVAS ESTRATEGIAS BASADAS EN  
DESCARGAS LUMINISCENTES CON  
DETECCIÓN ELEMENTAL/MOLECULAR  
Y CON RESOLUCIÓN LATERAL PARA  
EL ANÁLISIS DE MATERIALES**

Tesis Doctoral

CLAUDIA GONZÁLEZ DE VEGA







## RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español/Otro Idioma: Nuevas estrategias basadas en descargas luminiscentes con detección elemental/molecular y con resolución lateral para el análisis de materiales	Inglés: New strategies based on glow discharge with elemental/molecular detection and lateral resolution for the analysis of materials
2.- Autor	
Nombre: CLAUDIA GONZÁLEZ DE VEGA	DNI/Pasaporte/NIE: q
Programa de Doctorado: QUIMICA FÍSICA Y ANALÍTICA	
Órgano responsable: UNIVERSIDAD DE OVIEDO	

### RESUMEN (en español)

La evolución de materiales en los distintos campos tecnológicos implica el desarrollo de nuevas técnicas analíticas capaces de llevar a cabo su caracterización e identificación. En este sentido, los avances en la instrumentación, junto con el desarrollo paralelo de las estrategias y metodologías adecuadas, han dado lugar a un gran crecimiento de las aplicaciones analíticas de descargas luminiscentes (GDs) en combinación con la espectrometría de emisión óptica (OES) o espectrometría de masas (MS). Más recientemente, las GDs de radiofrecuencia (RF), han atraído gran interés debido a que pueden aplicarse directamente no sólo a muestras conductoras, sino también a aislantes. Esta técnica ha ganado importancia como fuente de atomización, de excitación y de ionización debido a su capacidad para generar átomos excitados y poblaciones de iones directamente de una muestra sólida. Sin embargo, también puede utilizarse como fuente secundaria. En este contexto, el objetivo de la Tesis doctoral es el la evaluación del potencial analítico de la descarga luminiscente acoplada a MS y OES para el análisis de materiales.

El objetivo general anteriormente propuesto se ha llevado a cabo a través de varios objetivos parciales con el fin de mejorar las prestaciones analíticas de la GD:

En el primer capítulo, se ha empleado la RF-GD pulsada acoplada a un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (TOFMS) para la obtención de información molecular mediante el análisis de polímeros. Esta combinación permite la detección simultánea de iones a lo largo del período de pulso GD y, por lo tanto, la observación de los regímenes temporales (prepeak, plateau y afterglow). Se realizó un estudio comparativo de dos cámaras de descarga acopladas a TOFMS con el propósito de investigar cuál ofrece mejores características analíticas para la obtención de información molecular fiable. Posteriormente, se investigó con éxito la identificación de polímeros con compuestos ignífugos bromados de interés debido a su toxicidad para el medioambiente. Además, se han estudiado polímeros conductores conteniendo N o S en su estructura. Con el objetivo de reducir al mínimo microfugas de aire en el sellado entre la muestra y la GD, se colocó una precámara de argón que garantiza un aislamiento para prevenir que contaminantes externos pudieran alcanzar el plasma y, por tanto, la formación de iones poliatómicos no deseados.

En el segundo capítulo de la Tesis doctoral, realizado durante la estancia de tres meses en el centro EMPA (Thun, Suiza) se basó en el acoplamiento de una fuente de RF pulsada a un sistema de mapeo elemental que permite la obtención de imágenes hiperespectrales. Los sistemas de detección óptica acoplados al mismo permiten la realización de estudios con resolución espacial. Además, el sistema experimental de mapeo elemental RF-GD-OES mostró ser una técnica prometedora para la obtención de mapas cualitativos y cuantitativos para películas delgadas AlN-CrN con gradiente en la composición a lo largo de la superficie.





Finalmente, el último capítulo de la Tesis doctoral consistió en realizar una evaluación detallada de las capacidades analíticas de una GD como fuente secundaria de excitación/ionización del material previamente arrancado por un láser de Nd: YAG. Se llevó a cabo una comparación entre el sistema LIBS y LA-GD-OES a baja presión utilizando muestras conductoras y aislantes empleando los modos de operación no pulsado y pulsado de la GD. El acoplamiento de LA-GD en ambos modos muestra un aumento en las señales analíticas así como límites de detección más bajos comparado con la técnica LIBS; además de su capacidad como método alternativo para superar los efectos de matriz. En el modo pulsado, se observó que las propiedades de la emisión del plasma LA-GD varían cuando el disparo láser se efectúa en cada uno de los regímenes temporales de la GD.

### RESUMEN (en Inglés)

The evolution of materials in different technological fields involves the development of new analytical techniques capable of carrying out their characterization and identification. In this sense, advances in instrumentation, along with the development of appropriate strategies and methodologies, results in a growth of analytical applications of glow discharges (GDs) in combination with optical emission spectrometry (OES) or mass spectrometry (MS). More recently, radiofrequency (RF)-GD, have attracted great interest because they can be applied directly to not only conductive but also insulating materials. This technique has gained interest as atomization/ionization/excitation source due to its ability to generate excited atoms and ions directly from a solid sample. However, it can also be used as a secondary source. In this context, the aim of the Thesis is the evaluation of the analytical potential of the GD coupled to MS and OES for the analysis of materials.

In this vein, different objectives have been addressed:

In the first chapter of the PhD Thesis, pulsed RF-GD system coupled to time of flight mass spectrometry (TOFMS) has been employed for obtaining molecular information by analyzing polymers. This combination allows the simultaneous detection of ions across the GD pulse and therefore, the observation of the temporary regimes (prepeak, plateau and afterglow). A comparative study of two discharge chambers coupled to TOFMS in order to know which offers better analytical characteristics for obtaining reliable molecular information has been performed. Subsequently, the identification of polymers containing brominated flame retardants have been successfully investigated due to their toxicity to the environment. Furthermore, conducting polymers containing N or S in its structure have also been studied. The use of an argon pre-chamber to minimize the entry of external air (so avoiding formation of polyatomic undesired species) has been evaluated as well.

In the second chapter of the PhD Thesis, developed during the three-month stay in the center EMPA (Thun, Switzerland) was based on the coupling of an RF source to a elemental mapping system that allows obtaining hyperspectral images. Optical detection systems coupled thereto allow studies with spatial resolution. Moreover, the experimental elemental mapping system RF-GD-OES was shown to be a promising technique for obtaining qualitative and quantitative maps for AlN-CrN thin films with gradient in composition along the surface.

Finally, the last chapter was to conduct a detailed assessment of the analytical capabilities of GD as a secondary source of excitation/ionization of material previously ablated by a Nd:YAG. A comparison between LIBS and LA-GD-OES at low pressure using conductive and insulating samples in non-pulsed and pulsed GD modes was carried out. The coupling system LA-GD showed an increase in analytical signals as well as lower detection limits compared to



Vicerrectorado de Internacionalización  
y Postgrado

Universidad de Oviedo



the LIBS technique and its ability as an alternative method to overcome matrix effects. Moreover, when working in pulsed GD mode, it was observed that the properties of the LA-GD plasma emission varied when the laser is fired in each temporary region of GD.

**SR. DIRECTOR DE DEPARTAMENTO DE QUIMICA FÍSICA Y ANALÍTICA**  
**SR. PRESIDENTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA DE DOCTORADO EN QUIMICA FÍSICA Y ANALÍTICA**



# ÍNDICE

<b>OBJETIVOS / OBJECTIVES</b> .....	<b>187</b>
<b>0. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>16</b>
0.1. Los materiales en la actualidad.....	18
0.2. Técnicas de análisis directo de sólidos .....	21
0.2.1. Espectroscopía óptica .....	23
0.2.2. Espectroscopía electrónica.....	25
0.2.3. Espectrometría de masas .....	26
0.3. La descarga luminiscente .....	28
0.3.1. Tipos de descargas .....	29
0.3.2. Procesos de colisión en las descargas .....	31
0.3.3. Descargas luminiscentes generadas mediante corriente continua.....	38
0.3.4. Descargas luminiscentes generadas mediante radiofrecuencia.....	39
0.3.5. Descargas luminiscentes pulsadas.....	41
0.3.6. Configuración de la cámara de descarga.....	43
0.4. Detección espectrométrica .....	46
0.4.1. Espectrometría de masas .....	46
0.4.2. Espectroscopía de emisión óptica .....	51
0.5. La GD como técnica analítica .....	56
0.6. Bibliografía .....	59
<b>CAPÍTULO 1: Evaluación de la descarga luminiscente de radiofrecuencia pulsada acoplada a espectrometría de masas de tiempo de vuelo (RF-PGD-TOFMS) para el análisis y diferenciación de materiales poliméricos</b> .....	<b>64</b>
1.1. Introducción.....	66
1.2. Descripción del sistema RF-GD-TOFMS .....	70
1.3. Análisis de los retardantes de llama bromados (BFRs).....	73

1.3.1.	Descripción de las muestras utilizadas .....	77
1.3.2.	Optimización de las condiciones de análisis para los BFRs.....	79
1.3.3.	Comparación de las cámaras de descarga UNIOVI y GD.1 .....	83
1.3.4.	Caracterización analítica: obtención de información elemental y molecular.....	86
1.3.5.	Identificación de BFRs a través de su huella espectral.....	89
1.3.6.	Análisis de muestras reales.....	92
1.4.	Análisis de polímeros conductores y no conductores.....	94
1.4.1.	Descripción de los polímeros empleados.....	95
1.4.2.	Optimización de las condiciones de análisis .....	96
1.4.3.	Evaluación del efecto que ejerce una pre-cámara de argón sobre el sistema RF-PGD-TOFMS .....	99
1.4.4.	Análisis de polímeros conductores con la misma composición y estructuralmente diferentes .....	105
1.5.	Conclusiones.....	108
1.6.	Bibliografía .....	110

**CAPÍTULO 2: Acoplamiento de una fuente de radiofrecuencia a un sistema de mapeo elemental para el análisis de materiales con componentes no conductores a través de la descarga luminiscente pulsada con detección por espectroscopía de emisión óptica.....**

2.1.	Introducción.....	116
2.2.	Sistema de mapeo elemental GD-OES.....	120
2.3.	Descripción de los materiales de análisis empleados .....	124
2.4.	Optimización de las condiciones experimentales.....	127
2.5.	Mapeo elemental en películas delgadas de AlN-CrN .....	133
2.6.	Cuantificación de AlN-CrN mediante la técnica GD-OES.....	139
2.7.	Conclusiones.....	143
2.8.	Bibliografía .....	144

<b>CAPÍTULO 3: Evaluación del potencial analítico de un sistema de ablación láser acoplado a la descarga luminiscente con detección mediante espectroscopía de emisión óptica para el análisis de materiales conductores y aislantes.....</b>	<b>148</b>
3.1. Introducción.....	150
3.2. Sistema experimental utilizado en LA-GD-OES.....	157
3.2.1. Sistema experimental empleando la GD en modo no pulsado.....	158
3.2.2. Sistema experimental empleando la GD en modo pulsado (PGD).....	159
3.3. Descripción de los materiales de análisis empleados.....	163
3.4. Caracterización del plasma inducido por láser.....	166
3.5. Evaluación analítica del sistema LA-GD-OES operando en modo no pulsado.....	168
3.5.1. Caracterización del plasma GD.....	168
3.5.2. Caracterización del plasma LA-GD.....	170
3.6. Evaluación analítica del sistema LA-GD-OES operando en modo pulsado.....	182
3.6.1. Evolución temporal de la emisión de plasma PGD.....	182
3.6.2. Caracterización del plasma LA-PGD.....	184
3.7. Conclusiones.....	198
3.8. Bibliografía.....	200
<b>CONCLUSIONES / CONCLUSIONS.....</b>	<b>205</b>
<b>TRABAJOS FUTUROS.....</b>	<b>212</b>
<b>PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA TESIS.....</b>	<b>216</b>





## **OBJETIVOS / OBJECTIVES**



## Objetivos

La evolución de materiales en los distintos campos tecnológicos implica el desarrollo de nuevas técnicas analíticas capaces de llevar a cabo su caracterización e identificación. En este sentido, los avances en la instrumentación, junto con el desarrollo paralelo de las estrategias y metodologías adecuadas, ha motivado la necesidad de disponer de técnicas de análisis directo de sólidos cada vez más potentes, que permitan correlacionar las características de estos materiales con la composición de la muestra, con la distribución de sus componentes, etc. En esta dirección, técnicas como las descargas luminiscentes (GDs) en combinación con la espectrometría de emisión óptica (OES) o espectrometría de masas (MS) ofrecen grandes expectativas. Tradicionalmente, han sido aplicadas al análisis de materiales conductores homogéneos. Sin embargo, en las últimas décadas, su capacidad para llevar a cabo análisis de perfiles de concentración en profundidad de materiales con capas se ha convertido en el mayor campo de aplicación. El uso de cámaras de descarga y generadas mediante radiofrecuencia (RF-GD), proporciona excepcionales prestaciones para el análisis químico de capas delgadas en materiales tanto conductores como aislantes. Actualmente, la investigación en el campo de la GD está centrada no sólo en el desarrollo de nuevas aplicaciones analíticas, sino también en el de nueva instrumentación que permita mejorar las prestaciones de la técnica y en la caracterización fundamental de los procesos que tienen lugar en el plasma.

La descarga luminiscente se usa generalmente como fuente de excitación e ionización primaria, pero también puede utilizarse como fuente secundaria en combinación con otras técnicas de muestreo. La ablación láser (LA) representa hoy en día una técnica de muestreo con un gran potencial, que proporciona análisis con alta resolución lateral y que puede ayudar a superar algunas de las desventajas asociadas con las descargas luminiscentes. La combinación ablación láser-descarga luminiscente (LA-GD) se presenta *a priori* como una técnica prometedora, pero es un acoplamiento que ha sido escasamente explorado.

En este contexto, el objetivo general de esta Tesis doctoral es el desarrollo y caracterización de nueva instrumentación basada en la descarga luminiscente así como la evaluación del potencial analítico de la misma acoplada a MS y OES para el análisis de materiales.

Este amplio objetivo general se ha abordado a través de una serie de objetivos parciales que se detallan a continuación:

- 1. Evaluación de la descarga luminiscente de radiofrecuencia pulsada acoplada a espectrometría de masas de tiempo de vuelo (RF-PGD-TOFMS) para el análisis y diferenciación de materiales poliméricos.** En la actualidad, y desde el punto de vista del desarrollo instrumental, se están investigando cada vez más las descargas luminiscentes de radiofrecuencia pulsadas. Éstas, permiten la aplicación de potencias instantáneas más altas y a su vez el análisis de materiales termosensibles que en modo de radiofrecuencia no pulsada no son susceptibles de ser analizados. Además, las descargas pulsadas abren un gran campo de aplicación para la obtención de información molecular. La combinación PGD-TOFMS permite la detección simultánea de iones a lo largo del período de pulso GD y, por lo tanto, la observación de los regímenes temporales (prepeak, plateau y afterglow). Para ello se procederá a estudiar cómo afectan los parámetros de operación de una RF-GD pulsada (potencia, presión y régimen de pulso) sobre las señales iónicas para un recubrimiento polimérico, además de llevarse a cabo la comparación de dos diseños de cámara GD tipo Grimm para conocer cual ofrece mejores prestaciones analíticas. Finalmente, y con el objetivo de reducir al mínimo microfugas de aire en el sellado entre la muestra y la GD, se colocará una precámara de argón que garantiza un aislamiento para prevenir que contaminantes externos pudieran alcanzar el plasma y, por tanto, la formación de iones poliatómicos no deseados.
- 2. Acoplamiento de una fuente de radiofrecuencia a un sistema de mapeo elemental para el análisis de materiales con componentes no conductores a través de la descarga luminiscente pulsada con detección por espectroscopía de emisión óptica.** Con el fin de mejorar una de las limitaciones de la GD, como es su resolución lateral (típicamente limitada al diámetro del ánodo), se investigará el acoplamiento de un sistema de mapeo elemental basado en detección óptica a la GD. Inicialmente se optimizarán las condiciones experimentales del nuevo sistema tanto para la GD como para el sistema de detección y se caracterizará la resolución espacial del mismo ya que es la primera vez que una fuente de RF se acopla a este sistema de imágenes hiperespectrales. Esta técnica será empleada posteriormente para desarrollar un método que permita analizar películas delgadas de nitruro con gradiente en su composición en pocos segundos, algo que llevaría más tiempo mediante el empleo de otras técnicas. Esto será realizado a través de la obtención de

mapas elementales cuantitativos extraídos de las imágenes de intensidad de emisión de los correspondientes analitos.

- 3. Evaluación del potencial analítico de un sistema de ablación láser acoplado a la descarga luminiscente con detección mediante espectroscopía de emisión óptica para el análisis de materiales conductores y aislantes.** Finalmente se estudiará la capacidad de la descarga luminiscente como fuente de excitación/ionización secundaria del material previamente arrancado mediante ablación láser. Para ello se utilizará una configuración de cámara diferente de la empleada en los anteriores objetivos. En primer lugar se evaluarán la distribución de las especies generadas en el plasma GD y LIBS de forma independiente y previa a su acoplamiento. Posteriormente, se tratará de optimizar el solapamiento entre la llegada del material de la muestra, arrancado mediante ablación, y la formación del plasma GD que permita excitar/ionizar dicho material. Se estudiará el efecto producido por este acoplamiento en la intensidad de emisión de las señales analíticas. La GD operará tanto en modo no pulsado como pulsado. En este último modo, se evaluará en detalle la influencia del retardo relativo entre el comienzo del pulso GD y el disparo láser, con el fin de maximizar la excitación del analito dentro del plasma GD. Así, se pretende obtener información sobre la capacidad que los diferentes procesos que se suceden a lo largo de las regiones temporales de la descarga pulsada (prepeak, plateau y afterglow) tienen para excitar/ionizar el material ablacionado mediante el láser.

## Objectives

The evolution of materials in different technological fields involves the development of new analytical techniques capable of carrying out their characterization and identification. In this sense, advances in instrumentation, along with the development of appropriate strategies and methodologies, has motivated the need of having advanced direct solid analysis techniques to correlate the characteristics of the materials with their composition, their components' distribution, etc. In this sense, Glow Discharges (GDs) have been extensively used coupled to optical emission spectroscopy (OES) or mass spectrometry (MS) for direct solid analysis. Traditionally they have been applied for bulk analysis of solid materials, especially conductors. However, depth profiling of layered materials has become the major area of application of GDs during the last decades. The use of radiofrequency powered Grimm type GD sources provides exceptional capabilities for the chemical analysis of thin and ultra thin layers, for conducting and insulating materials. Nowadays the research on GDs is focused not only on the development of new analytical applications, but also on the development of new instrumentation to further improve the analytical figures of merit, and on the fundamental characterization of the plasma processes.

The GD is commonly used as a primary excitation and ionization source, but it can be also used in combination with other sampling techniques as a secondary excitation and ionization source. Nowadays, laser ablation (LA) represents a powerful sampling technique with high lateral resolution that can help *a priori* to overcome some of the drawbacks associated to GD spectrometric techniques. The combination of LA-GD might be a promising technique but it has been scarcely explored.

Under this context, the main objective of the Ph.D. Thesis has been the development and characterization of new instrumentation based on glow discharge as well as the assessment of its analytical potential coupled to MS or OES for the analysis of materials.

In order to achieve the general aim of this thesis, the wide general objective has been divided in three partial objectives:

1. **Evaluation of the pulsed radiofrequency glow discharge coupled to time of flight mass spectrometry (RF-PGD-TOFMS) for the analysis and differentiation of polymeric materials.** Nowadays, an important research line in the field of new instrumental development on GDs is focused on pulsed

discharges. This operation mode permits the use of high instant powers as well as the analysis of thermosensitive materials which could not be characterized by the continuous RF mode. Moreover, pulsed GDs open a wide new field of application in terms of obtaining molecular information. The PGD-TOFMS combination allows the simultaneous detection of ions across the pulse GD period and, therefore, the observation of the temporary regimes (prepeak, plateau and afterglow). For that purpose, a study about the effect of RF-GD operating parameters (power applied, pressure or pulse regimen) on ion signal will be performed, using a polymer as a model sample. A comparison between two different designs of GD chamber will be carried out in terms of better analytical features for molecular information. Finally, in order to minimize air microleaks in the seal between the sample and the GD source, a surrounding chamber which warrants a continuous isolating argon flow preventing external contaminants to reach the plasma and the formation of undesired polyatomic ions will be investigated.

2. **Coupling of a radiofrequency source to an elemental mapping system for the analysis of conductive and non-conductive materials via pulsed glow discharge optical emission spectroscopy.** In order to improve one of the limitations of the GD, as its lateral resolution (typically limited to the diameter of the anode), the coupling of an elemental mapping system based on optical detection to a GD will be investigated. Initially, experimental conditions of the GD and the optical detection system will be optimized and its spatial resolution will be characterized since it is the first time that a RF source is coupled to the hyperspectral imaging system. This technique will be used for the development of a new method that permits to analyze nitrides combinatorial libraries thin films in several seconds, something that would take at least three orders of magnitude more time with other techniques. This study will be done through quantitative elemental maps extracted from the emission intensity images of the corresponding analytes.
3. **Assessment of the analytical potential of a laser ablation - glow discharge optical emission spectroscopy system for the analysis of conducting and insulating materials.** Finally, the capability of a glow discharge as secondary excitation/ionization source for the material previously ablated by a Nd:YAG laser will be investigated. The GD source configuration used for this purpose will be different from those used in the other two objectives. Firstly, the distribution of

the excited species created within the GD and LIBS plasmas will be independently investigated. After the LA-GD coupling, the spatial and temporal overlap between the ablated material and the GD ionizing/exciting species will be optimized. The effect of the coupled system on the intensity emission signal will be studied and the GD will be operated in non-pulsed and pulsed modes. In this last mode, the relative delay between the beginning of the GD pulse and the laser shot will be studied in detail in order to maximize the excitation and ionization of the ablated material within the GD plasma. Therefore the capability of the different processes that take place within the GD temporal regions (during prepeak, plateau and afterglow) to excite and ionize the ablated material will be discussed.





# **INTRODUCCIÓN**



## 0. INTRODUCCIÓN

### 0.1. Los materiales en la actualidad

Históricamente, el desarrollo y evolución del hombre ha estado ligado a los materiales, así como en la manera en que éstos pueden ser aplicados y formar parte de productos útiles para la sociedad. De hecho, tal es la importancia de los materiales que a las diferentes etapas de la humanidad se las ha designado según el material principal que el hombre usaba: Edad de Piedra, Edad de Bronce, etc.

No fue hasta la segunda mitad del siglo XX cuando la situación experimentó un cambio brusco. Los científicos comenzaron a descubrir las relaciones existentes entre las estructuras de los materiales y sus propiedades, lo que les capacitó para modificar o mejorar las características finales de los mismos. Se han desarrollado decenas de miles de materiales distintos con características muy especiales para satisfacer las necesidades de la moderna y compleja sociedad; se trata de metales, plásticos, vidrios y fibras, entre otros. El progreso de muchas tecnologías va asociado a la disponibilidad de materiales adecuados. El avance en la comprensión de un tipo de material suele ser el precursor del progreso de una tecnología. Por ejemplo, la fabricación de automóviles fue posible por la aparición de un acero idóneo y barato o de algún sustituto comparable.

En la actualidad, la constante necesidad de desarrollo en diversos campos como telecomunicaciones, electrónica, energías, etc. hacen que se requieran materiales cada vez con mejores prestaciones. Por este motivo, la producción de nuevos materiales y el procesado de los mismos hasta convertirlos en el producto final es una parte clave en la economía.

Tradicionalmente, los materiales suelen ser agrupados en cinco grandes grupos en base a su composición química y su estructura atómica:

- **Metales:** tienen como característica una buena conductividad eléctrica y térmica, alta rigidez, ductilidad y resistencia al impacto.
- **Cerámicos y vidrios:** son fuertes y duros, aunque también muy frágiles o quebradizos. Generalmente tienen baja conductividad térmica por lo que son empleados como aislantes.
- **Polímeros:** tienen baja conductividad eléctrica y térmica, reducida resistencia y no son adecuados para utilizarse a temperaturas elevadas. Los polímeros

termoplásticos, en los cuales las largas cadenas moleculares no están conectadas de manera rígida, tienen buena ductilidad y conformabilidad; los polímeros termoestables son más resistentes aunque más frágiles porque las cadenas moleculares están fuertemente enlazadas.

- **Semiconductores:** la conductividad eléctrica de estos materiales puede controlarse, es decir, presentan propiedades tanto conductoras como aislantes. Se emplean, por ejemplo, en dispositivos electrónicos como transistores, diodos y circuitos integrados.
- **Materiales compuestos o composites:** se forman a partir de dos o más materiales, produciendo propiedades que no se encuentran en ninguno de los materiales de manera individual.

Actualmente, y debido al incesante progreso en este campo, han surgido nuevas clasificaciones que agrupan a materiales que por sus especiales características ocupan, hoy en día, importantes campos de investigación. Entre ellos cabe destacar:

- **Biomateriales:** buscan mimetizar los procesos y materiales biológicos, tanto orgánicos como inorgánicos, para aplicarlos en el desarrollo de huesos, tejidos y músculos artificiales biocompatibles. Para ello, es necesario un profundo conocimiento de los procesos biológicos que tienen lugar en los organismos vivos y sus interacciones con el medio que les rodea.
- **Materiales para catálisis:** la aparición de nuevos materiales destinados para catálisis ha provocado la creación de innovadores procesos químicos y físicos, así como la mejora de los ya existentes.
- **Materiales con recubrimientos delgados:** se ha demostrado que la presencia de recubrimientos delgados produce una modificación de las propiedades de superficie del material. De esta forma, el sustrato aporta unas características básicas, bien sea como simple soporte mecánico, o bien, con unas propiedades específicas (resistencia mecánica, polarización magnética, etc.), mientras que el recubrimiento, o capa delgada, ofrece propiedades distintas y consigue que, a menudo, el conjunto sustrato-capas delgadas tenga propiedades muy superiores.
- **Materiales magnéticos:** existen materiales naturales y sintéticos que tienen la propiedad de crear campos magnéticos de gran interés tecnológico (ofreciendo una gran cantidad de aplicaciones, como por ejemplo soportes de información).

Estas características magnéticas pueden alterarse, o incluso crearse, con el desarrollo de nuevos materiales.

- **Nanomateriales:** poseen especiales propiedades debido a su tamaño (escala nanométrica) y su descubrimiento ha dado lugar a la rama científica que estudia este tipo de materiales, la Nanociencia y la Nanotecnología. Esta tecnología está directamente relacionada con la creación de materiales útiles, dispositivos y sistemas a través de un control de sus componentes a escala nanométrica. El objetivo es explotar las nuevas propiedades y fenómenos que emergen de dicha escala. La importancia de esta área de investigación está en el radical cambio de propiedades, tanto físicas como químicas, que experimentan algunos materiales con un tamaño inferior a 100 nm, ampliando enormemente su campo de aplicación.

Como ya se ha comentado, la mejora de la calidad de vida y las nuevas tecnologías llevan implícito el desarrollo de nuevos materiales. Sin embargo, no siempre es el material el que se desarrolla para atender una necesidad. En otras ocasiones, es el descubrimiento de las propiedades de un determinado material el que provoca la aparición de nuevas e importantes tecnologías. Además, otro de los factores clave para el desarrollo y sostenimiento de la industria actual lo constituye la eliminación de residuos dañinos y el reciclado de materiales. Estas exigencias medioambientales motivan la búsqueda de materiales que no generen residuos además de la posibilidad de obtener nuevos materiales a partir del reciclaje. Teniendo en cuenta lo anterior, resulta sencillo entender que la ciencia de los materiales se encuentre ante unos grandes retos científicos y tecnológicos, debido a un creciente mercado basado en el uso de materiales cada vez más sofisticados y especializados con cada vez mejores prestaciones en numerosas aplicaciones.

## 0.2. Técnicas de análisis directo de sólidos

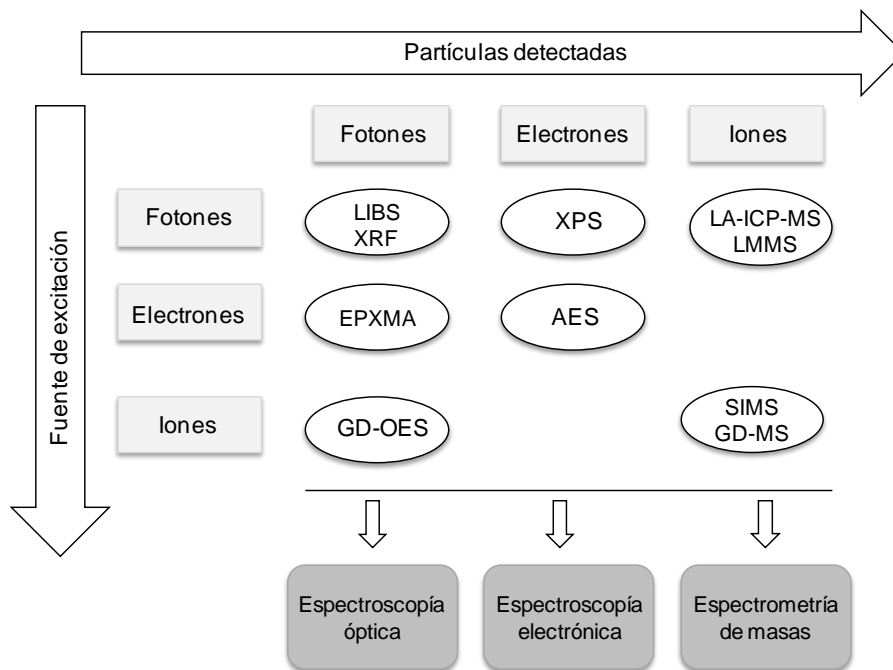
Como se ha citado anteriormente, las necesidades de la industria y otros sectores tecnológicos y energéticos han impulsado el desarrollo de la denominada ciencia de los materiales. En particular, nuevos materiales nanoestructurados, materiales magnéticos, polímeros, vidrios o materiales multicapa son objeto de investigación debido a las prestaciones ofrecidas y a las múltiples aplicaciones. En este sentido se hace necesario no sólo la síntesis y fabricación de estos materiales, sino también se requiere de técnicas para su caracterización y análisis químico.

Dentro de las técnicas para la caracterización de estos nuevos materiales, las técnicas de análisis directo de sólidos están cada vez más extendidas gracias a las enormes ventajas que presentan respecto de las técnicas que requieren la disolución previa de la muestra (se evitan las etapas de preparación de muestras, se reducen los tiempos de análisis y presentan menor riesgo de contaminación). Al mismo tiempo, es posible, en general, extraer una mayor información: el análisis directo posibilita, además de obtener la composición global de muestras homogéneas, determinar la distribución espacial bien sea en dirección paralela a la superficie de la muestra (análisis con resolución lateral), y/o de forma perpendicular (análisis de perfiles en profundidad), información que quedaría destruida si la muestra fuera disuelta. Esto último resulta de especial importancia en los materiales multicapa y en los materiales con recubrimientos, ampliamente utilizados hoy en día en la industria de la microelectrónica, en células solares fotovoltaicas, en elementos ópticos como lentes y filtros, etc.

Las técnicas más representativas para el análisis de sólidos son de tipo espectroscópico, y se basan en la excitación de la materia a través de su interacción con fotones, electrones o iones, y la detección subsiguiente de las partículas secundarias emitidas tras dicha excitación [1]. En términos generales, cuando se compara el efecto destructivo de los fotones, electrones e iones sobre la superficie de la muestra, se observa que, en principio, los fotones serían los menos destructivos y su efecto depende de la longitud de onda. En cambio, los electrones son más destructivos que los fotones y su efecto depende de la naturaleza conductora o aislante de la muestra. Por último, los haces de iones producen, generalmente, el arrancado de la superficie del material y por tanto se trata de métodos destructivos. El empleo de unas técnicas u otras va a afectar a la información que se obtiene de cada una de ellas. Así, la capacidad de penetración que tienen los fotones es mayor,

proporcionando información de capas más profundas, mientras que las partículas cargadas (iones y electrones) se pueden enfocar de manera más sencilla que los fotones, por lo que en general proporcionan una mejor resolución lateral.

En la Figura 0.1 se muestra de forma esquemática una clasificación con las técnicas para el análisis directo de sólidos más representativas, en función de las partículas incidentes y detectadas, que pueden ser fotones, electrones o iones. Se distinguen tres grupos de técnicas: por una parte la espectroscopía óptica engloba las técnicas en las que la partícula detectada es el fotón; cuando se detectan electrones se habla de espectroscopía electrónica; y finalmente, el grupo de técnicas de espectrometría de masas se encarga de la detección de iones.



- LIBS: Espectroscopía de Plasma Inducida por Láser
- LA-ICP-MS: Ablación laser-Plasma de acoplamiento inductivo-Espectrometría de masas
- XRF: Fluorescencia de Rayos X
- EPXMA: Microsonda de Electrones
- GD-OES: Descarga luminiscente-Espectrometría de Emisión Óptica
- XPS: Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X
- AES: Espectroscopía de Electrones Auger
- LMMS: Microsonda Láser-Espectrometría de Masas
- SIMS: Espectrometría de Masas de Iones Secundarios
- GD-MS: Descargas Luminiscentes- Espectrometría de Masas

**Figura 0.1.** Clasificación de las técnicas espectroscópicas para el análisis de sólidos.



En las próximas secciones se describen algunas de las técnicas espectroscópicas con resolución lateral y/o en profundidad más utilizadas para el análisis directo de sólidos.

### 0.2.1. Espectroscopía óptica

En este grupo se engloban técnicas que detectan los fotones emitidos como consecuencia de la interacción de iones, electrones o fotones con la superficie de la muestra.

- Microsonda de electrones (*Electron Probe X-Ray Microanalysis* o EPXMA): esta técnica se basa en la estimulación de la emisión de rayos X enfocando sobre la superficie de la muestra un estrecho haz de electrones primarios de alta energía. Cuando estos electrones tienen suficiente energía cinética pueden ceder parte de ella a un electrón de una capa interna de un átomo y provocar su ionización. Otro electrón ligado al átomo ocupa la vacante dejada por el primer electrón liberando el exceso de energía en forma de un fotón de rayos X. Dependiendo de la energía del haz, del elemento a analizar y de la línea estudiada se puede obtener información sobre capas de la muestra con profundidades entre 100 nm y 1  $\mu$ m. El análisis de materiales conductores con esta técnica es sencillo, ya que la circulación de electrones permite minimizar los problemas asociados con la generación de carga negativa en la superficie. Sin embargo, en el caso de materiales aislantes es necesario recubrir la superficie de la muestra con una película delgada conductora [2].
- Descarga luminiscente (*Glow discharge* o GD): se trata de una descarga eléctrica estable en un gas a baja presión (entre 0,1 y 20 torr) producida mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre dos electrodos en contacto con el gas de descarga (generalmente Ar). Cuando la diferencia de potencial supera un determinado umbral, el Ar se ioniza, se establece un flujo de corriente entre los dos electrodos dando lugar a la formación de un plasma. Se puede decir que se trata de una fuente de atomización/excitación/ionización debido a que el arrancado del material producido tras el choque de los iones Ar contra la superficie de la muestra genera la atomización. Además, la presencia en el plasma de iones Ar y electrones dará lugar a la excitación e ionización de los átomos de la muestra a través de un gran número de colisiones [3]. Esta técnica será explicada con más detalle, tanto acoplada a espectroscopía óptica

(OES) como espectrometría de masas (MS) por ser objetivo de estudio de la presente Tesis Doctoral.

- Espectroscopía de plasma inducida por laser (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy* o LIBS): se basa en la ablación de un material mediante un pulso láser de corta duración. El haz laser es capaz de vaporizar y excitar un volumen de material pequeño y bien definido, lo que da lugar a la creación de un plasma, cuya emisión se detecta dando información analítica sobre la composición elemental de la muestra. Una de las principales ventajas de esta técnica es su capacidad para el análisis multielemental rápido de cualquier tipo de muestra, incluso a cierta distancia. Como contrapartida, la técnica presenta efectos de matriz, lo que dificulta, en general, el proceso de cuantificación. Además, como cualquier técnica de espectroscopía óptica está sujeta a interferencias espectrales. Los límites de detección se encuentran en el orden de los  $\mu\text{g g}^{-1}$  (partes por millón o ppm) con una incertidumbre típica del 5-10% [4]. De esta técnica se hablará con más detalle en el *Capítulo 3* por ser un objetivo de esta Tesis.
- Fluorescencia de rayos X (*X-ray Fluorescence* o XRF): se basa en la excitación de los elementos de la muestra por absorción de un haz de rayos X. Esta radiación incidente expulsa electrones de las capas interiores el átomo. Los electrones de las capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones (radiación X fluorescente o secundaria) con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra. Los métodos de fluorescencia de rayos X permiten llevar a cabo el análisis no destructivo tanto de conductores como de aislantes con límites de detección en el orden de los ppm. Esta técnica permite el análisis químico de los elementos comprendidos entre el F y el U, tanto cualitativo como cuantitativo. Sin embargo, este último presenta algunos inconvenientes como son la influencia del tamaño de grano, la textura de la muestra y los efectos de matriz. De hecho, los efectos de matriz son su principal limitación, siendo necesario compensar los efectos debido a absorción de rayos X de otros elementos en la muestra así como la fluorescencia secundaria procedentes de átomos de analito excitados por luz emitida por otros elementos de la muestra [5].

### 0.2.2. Espectroscopía electrónica

En esta sección se describen las principales técnicas de análisis directo de sólidos basadas en la detección de los electrones secundarios emitidos por diferentes procesos.

- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy* o *XPS*): se basa en la medida de los electrones emitidos (fotoelectrones) por los átomos que forman parte de la superficie del sólido cuando es bombardeado con un haz monocromático de rayos X. Esta emisión de electrones se debe a una transferencia de energía de los fotones incidentes a los electrones de las capas atómicas más internas. La energía de estos fotoelectrones es característica del átomo implicado así como de su ambiente químico. De esta forma, esta técnica proporciona importante información estructural así como la identificación de los estados de oxidación de un elemento. Los electrones detectados tienen una profundidad de pocos nanómetros por lo que se trata de una técnica esencialmente superficial. Además, permite el análisis cualitativo elemental de muestras conductoras y aislantes, aunque no es muy común su aplicación en el análisis cuantitativo [6].
- Espectroscopía de electrones Auger (*Auger Electron Spectroscopy* o *AES*): se basa en el bombardeo del sólido a analizar con un haz de electrones de 1-10 keV para ionizar doblemente los átomos de la superficie. El segundo de los electrones emitidos se denomina electrón Auger y la medida de su energía cinética permite la identificación de los átomos (excepto H y He). Es una de las técnicas de análisis de superficie más comúnmente utilizadas, ya que permite conocer la composición química (análisis cualitativos y cuantitativos) de las primeras monocapas de una superficie con una alta resolución lateral (0,1-1  $\mu\text{m}$ ) y en profundidad (1-10 nm). Es una técnica sencilla y aplicable a una gran variedad de materiales, aunque presenta dificultades para el análisis de materiales aislantes [7].

### 0.2.3. Espectrometría de masas

Las técnicas englobadas en la espectrometría de masas suponen el arrancado de material de la superficie de la muestra, y la posterior detección de iones generados en función de su relación masa/carga.

- Ablación láser-plasma de acoplamiento inductivo-espectrometría de masas (*Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry* o LA-ICP-MS): en el interior de una cámara hermética (denominada cámara de ablación) se encuentra la muestra a analizar, sobre cuya superficie se enfoca un haz láser pulsado y de alta energía, en una atmósfera inerte a condiciones de presión atmosférica. Tras la interacción del láser con el sólido se forma un aerosol, que es transportado al plasma ICP, un plasma muy energético a presión atmosférica donde el material arrancado es ionizado. De esta manera, los procesos de atomización y de ionización se encuentran separados temporal y espacialmente, por lo que ambos procesos pueden ser optimizados de forma individual, resultando en menores efectos de matriz, que por ejemplo, el LIBS. Así, LA-ICP-MS permite el análisis de elementos en niveles de trazas y ultra trazas, con límites de detección desde los  $\mu\text{g g}^{-1}$  hasta los  $\text{ng g}^{-1}$  (partes por billón o ppb) dependiendo del espectrómetro de masas utilizado. Se puede analizar todo tipo de muestras sólidas, con alta resolución lateral (unos pocos  $\mu\text{m}$ ) y en profundidad (cientos de  $\text{nm}$ ). Probablemente, la mayor limitación de esta técnica es el denominado fraccionamiento elemental, es decir, la posible alteración de la composición estequiométrica de la muestra al generarse el aerosol o en los procesos de transporte o ionización [8]. Los fundamentos del proceso de ablación láser se abordarán en detalle en el *Capítulo 3*.
- Espectrometría de masas con microsonda láser (*Laser Microprobe Mass Spectrometry* o LMMS): se basa en la acción de un haz láser sobre la superficie de la muestra capaz de vaporizar, excitar e ionizar un volumen de material sólido pequeño y definido. Una ventaja de esta técnica es que la intensidad del láser puede ser modificada consiguiéndose así un amplio intervalo de condiciones de ionización. Dependiendo de la potencia del láser se puede obtener tanto información elemental como molecular: si la potencia del láser es baja se conseguirá la “desorción láser” que permitirá la obtención de información molecular. Por otro lado, si la potencia es elevada, se formarán densos microplasmas a partir del sólido, de modo que se rompen las moléculas

en sus constituyentes atómicos, obteniéndose información elemental. Se pueden obtener resoluciones laterales de 1  $\mu\text{m}$ , aunque es más frecuente trabajar con resoluciones algo mayores ( $\sim 20 \mu\text{m}$ ). Los límites de detección están en el orden de ppm para análisis elemental. El análisis de perfil en profundidad con esta técnica no es frecuente [9].

- Espectrometría de masas de iones secundarios (Secondary Ion Mass Spectrometry o SIMS): se basa en el uso de un haz primario de iones (entre 0,25 y 30 keV) para bombardear la superficie de la muestra. Al entrar en el sólido, la energía de los iones primarios se transfiere a través colisiones binarias a los átomos del sólido. Los átomos de la superficie de la muestra son desplazados de sus lugares de origen, chocando con otros átomos y, por tanto, produciendo una colisión en cascada hasta que la energía transferida es suficiente para provocar el desplazamiento del átomo. La colisión en cascada puede causar la expulsión de material de la muestra de las primeras capas atómicas. La mayoría de estas partículas expulsadas de la muestra son neutras, pero algunas están cargadas (iones secundarios). Los iones secundarios son separados en un analizador de masas de acuerdo a su relación masa/carga y, por último, detectados.

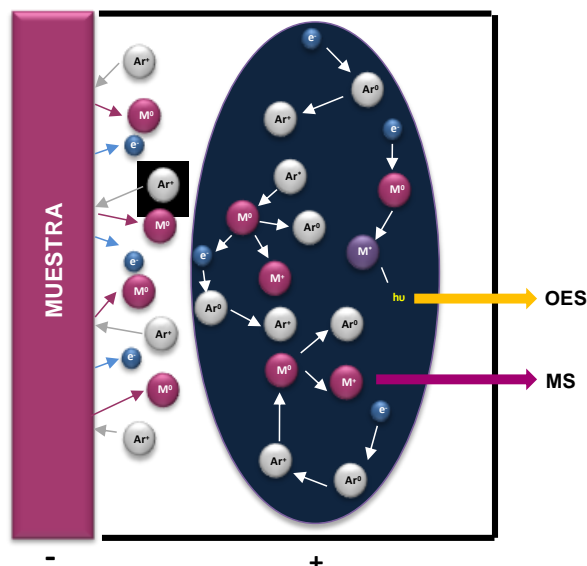
Según la energía de los iones primarios, se distinguen dos tipos de técnicas SIMS en las que el efecto sobre la superficie analizada y el tipo de información obtenida es muy diferente:

- ✓ SIMS dinámico: Emplea iones primarios muy energéticos que producen alta densidad de corriente y destruyen capas sucesivas de la muestra, permitiendo realizar análisis de perfiles en profundidad y proporcionando información elemental e isotópica [10]. Es muy sensible, con límites de detección del orden de  $\text{ng g}^{-1}$  y se pueden obtener imágenes tridimensionales. El principal inconveniente de esta técnica es que la eficacia de producción de iones secundarios de un elemento depende fuertemente del tipo de matriz en el que se encuentre.
- ✓ SIMS estático: utiliza una fuente de iones incidentes poco energéticos. En este caso, el daño sobre la superficie de la muestra se reduce al mínimo y los iones son principalmente emitidos por las primeras capas atómicas, promoviendo también

la desorción de fragmentos de gran tamaño. Se puede considerar una técnica casi no destructiva, que proporciona información molecular [11].

### 0.3. La descarga luminiscente

Como ya se comentó brevemente en el apartado 1.2.1, la formación de la GD tiene lugar en una cámara a baja presión (entre 0,1 y 20 torr) por la que circula un gas noble, generalmente argón, y en la que se establece una diferencia de potencial entre dos electrodos que están en contacto con el gas de descarga. Cuando el voltaje aplicado entre electrodos alcanza un cierto valor umbral, que depende del tipo de gas de llenado, se produce la denominada ruptura eléctrica del gas. Éste se ioniza formando electrones e iones cargados positivamente. Los iones positivos son acelerados hacia la superficie catódica (normalmente la muestra actúa como cátodo), de tal forma que al chocar con la muestra le transfiere energía y provoca el arrancado o “sputtering” del material de la muestra. Es decir, se produce arrancado capa a capa, formándose un cráter uniforme en la superficie del material. Mediante este proceso de “sputtering” y tal como se puede ver en la Figura 0.2, se liberan átomos, iones y electrones secundarios de la muestra, cuyas colisiones posteriores en la cámara de descarga producirán excitaciones y nuevas ionizaciones que generarán a su vez fotones e iones, formándose así el plasma a baja presión.

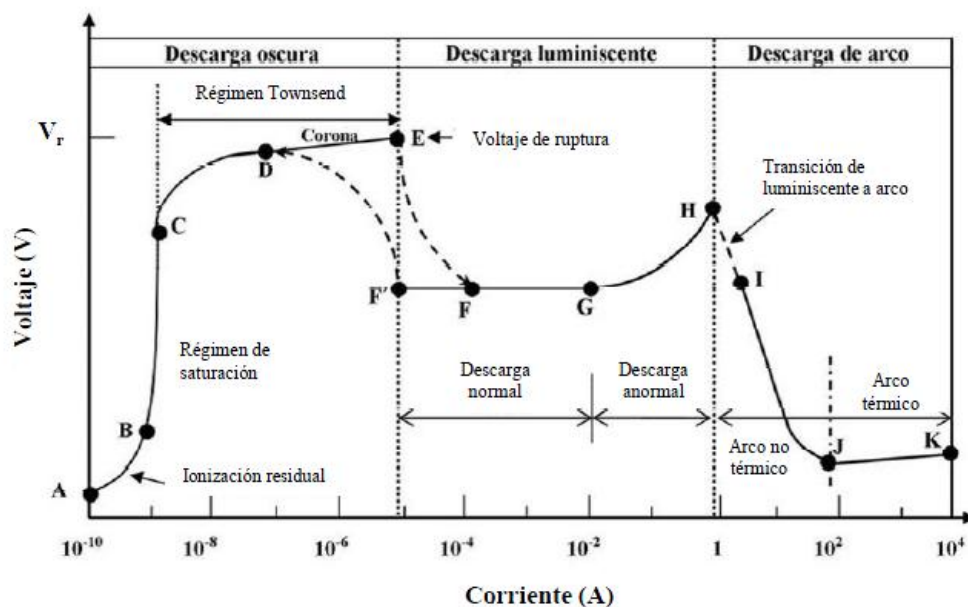


**Figura 0.2.** Representación esquemática de los procesos que tienen lugar en la cámara de descarga

Los primeros plasmas GD se consiguieron mediante la aplicación de un voltaje de corriente continua (DC) pero presentaba limitaciones en cuanto a la muestra analizada, ya que, al actuar ésta como cátodo, el material debía ser conductor. Para superar estos inconvenientes se comenzó a aplicar el voltaje en forma de radiofrecuencia (RF), lo cual aumentó el campo de análisis a materiales semiconductores y aislantes. Por último se estudia la aplicación de voltaje (ya sea continuo o en forma de radiofrecuencia) en forma de pulsos de corta duración; de esta manera se reduce el calentamiento de la muestra y se obtienen ciertas características temporales que se explicarán más adelante.

### 0.3.1. Tipos de descargas

Las primeras descargas fueron generadas mediante la aplicación de un voltaje DC entre dos electrodos en atmósfera gaseosa a baja presión, lo que ha hecho posible el estudio detallado de los plasmas formados, ya que son relativamente fáciles de producir. De esta forma se distinguen tres tipos o regímenes de descargas según sea la relación voltaje-corriente (Figura 0.3): descargas oscuras, descargas luminiscentes y descargas de arco [12].



**Figura 0.3.** Curva característica de la relación entre voltaje y corriente en descargas DC a baja presión.

- Descargas oscuras: entre los puntos A y E en la Figura I.3, la descarga se denomina oscura porque a excepción del régimen de corona, no emite luz visible. En un principio la densidad de carga es muy baja, y tan sólo se produce una ionización residual producto de radiación de fondo. Las cargas así creadas migran hacia los electrodos por efecto del campo eléctrico y se crea una pequeña corriente eléctrica. Si el voltaje se sigue incrementando, llega un punto en el que las cargas (iones y electrones disponibles) ya han sido arrastrados, y la corriente se satura (región B-C). El valor de saturación de la corriente depende de la fuente de radiación ionizante inicial, por lo que este régimen es útil en el diseño de aparatos de medida de radiación. Si el voltaje y el campo eléctrico aumentan aún más, los electrones ganan suficiente energía como para poder producir ionizaciones de átomos neutros del medio gaseoso, de forma que se crean nuevas cargas libres y comienza un proceso de avalancha. Como consecuencia, la corriente se incrementa rápidamente (C-D), y la descarga entra en el denominado régimen de Townsend. Antes de alcanzarse la ruptura eléctrica del gas (punto E), que da paso a la descarga luminiscente, pueden existir las denominadas descargas de corona en zonas de alto campo eléctrico cerca de bordes afilados o puntas, único caso en el que se produce luz visible.
- Descarga luminiscente: se debe a que en este régimen el número de electrones y su energía son lo suficientemente altos como para crear especies excitadas, las cuales se relajarán posteriormente emitiendo fotones. Tras un régimen de transición desde el punto E (ruptura) al F, la corriente se incrementa, dando paso al régimen normal (F-G). El voltaje se mantiene prácticamente constante mientras la corriente se incrementa hasta en varios órdenes de magnitud, de forma que la superficie del cátodo en contacto con el plasma también aumenta hasta ser cubierta por completo. Cuando desde el punto G se produce una disminución de la corriente (movimiento contrario en la Figura I.4), la curva presenta una cierta histéresis y la descarga no volvería al punto E sino que se mantendría en el régimen normal hasta el punto F'. Tras el punto G la descarga luminiscente entra en el régimen anormal, en el cual el voltaje aumenta con la corriente y el comportamiento de la descarga se asemeja más al de una resistencia óhmica. La energía promedio de los iones que bombardean la superficie del cátodo también aumenta en la región anormal, favoreciendo el proceso de *sputtering*. Por ello es el régimen de



descarga utilizado para fines analíticos y el que se utilizará en la presente Tesis Doctoral.

- Descargas de arco: la densidad de corriente en el cátodo puede llegar a aumentar hasta que éste se calienta y se llega a producir la emisión termoiónica de electrones (punto H). Se puede producir entonces una transición desde el punto H hasta el I, llegando al régimen de arco. En una primera zona (I-J) la diferencia de potencial cae a medida que la corriente aumenta, para corrientes aún mayores el voltaje se recupera ligeramente (J-K).

### 0.3.2. Procesos de colisión en las descargas

En el interior de una cámara de descarga luminiscente hay diferentes tipos de partículas formando el plasma: electrones, iones, átomos neutros, moléculas y fotones. Para explicar los procesos que ocurren en la descarga, se deben considerar todos los tipos de colisiones entre las diversas partículas. Sin embargo, algunas colisiones son más probables que otras, permitiendo modificar los mecanismos en modelos más asequibles. A continuación se describen los procesos más importantes en una GD analítica cuyo gas de llenado es argón, que incluyen los procesos de ionización y excitación, y de recombinación y des-excitación. En la Tabla 0.1 se describe la notación utilizada para las distintas especies de interés.

**Tabla 0.1.** Notación utilizada para describir las especies involucradas en los distintos procesos que tienen lugar en el plasma GD.

Notación	Especie
$e^-$	Electrón
$Ar^0$	Átomo de argón en estado fundamental
$Ar^+$	Ión de argón
$Ar^*$	Átomo de argón en estado excitado
$Ar_m^*$	Átomo de argón en estado metaestable
$Ar_f^+$	Ión rápido de argón
$Ar_f^0$	Átomo rápido de argón
$Ar_s^0$	Átomo lento de argón
$Ar_s^+$	Ión lento de argón
$M^0$	Analito en estado fundamental
$M^*$	Analito en estado excitado
$M^+$	Ión de analito
$(M^+)^*$	Ión de analito en estado excitado
$A, B$	Átomos arbitrarios (argón o analito)

## Colisiones elásticas

Cuando dos especies sufren una colisión elástica, tan sólo se produce una redistribución de la energía cinética, mientras que la energía interna de las mismas no se ve afectada. Es el tipo de proceso más frecuente en el plasma, especialmente cuando colisionan especies de masas similares. En cambio este tipo de colisión es muy poco probable cuando colisionan especies de masas diferentes, como por ejemplo un átomo y un electrón.

### 0.3.2.1. Procesos de ionización y excitación de argón

#### Impacto electrónico

La ionización por impacto electrónico es uno de los procesos más importantes en el plasma GD, esencial para el auto-mantenimiento de la descarga: un átomo de argón colisiona con un electrón dando lugar a un ión cargado positivamente de argón y a otro electrón (Ecuación 0.1). El electrón así creado puede producir nuevas ionizaciones en un fenómeno multiplicativo [13].

El proceso de ionización puede tener lugar en un solo paso (ionización directa), cuando el electrón tiene suficiente energía para ionizar un átomo de argón que se encuentre en estado fundamental. La mínima energía requerida es igual al potencial de ionización del argón, de 15.76 eV; pero el máximo de la sección eficaz de este proceso tiene lugar para una energía del electrón de 80 eV. Otra posibilidad es que la ionización se produzca en dos pasos, tras la colisión del electrón con un átomo de argón previamente excitado en uno de sus niveles metaestables. Estos niveles se encuentran a 11.55 y 11.72 eV por encima del nivel fundamental, por tanto la energía mínima requerida para el segundo electrón se encuentra sólo en torno a los 4 eV. Este segundo proceso, aunque requiere menos energía, es menos importante porque, generalmente, en el plasma GD la densidad de átomos de argón en estado fundamental es mucho mayor que la densidad de metaestables.

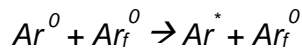
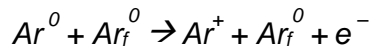
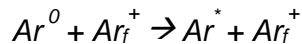
En el proceso de colisión de un electrón con un átomo de argón, la transferencia de energía puede ser menor y el argón puede verse sólo excitado (Ecuación 0.2). Puesto que el primer nivel de energía por encima del fundamental es uno de los metaestables, es necesaria una energía mínima de 11.55 eV para que la excitación por impacto electrónico tenga lugar. La sección eficaz para este proceso es máxima para una energía de unos 20 eV. El proceso de excitación también puede tener lugar

en varias etapas, y átomos de argón en estado metaestable pueden colisionar con electrones y verse excitados a estados de mayor energía.



### Impacto de iones y átomos rápidos de argón

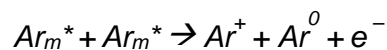
De forma análoga al apartado anterior, los átomos e iones de argón pueden causar la excitación o ionización de otros átomos de argón si tienen suficiente energía (conjunto de procesos en Ecuación 0.3). Sin embargo, debido a la mayor masa de los átomos o iones de argón con respecto a la de los electrones, la sección eficaz para estos procesos alcanza un valor similar a la obtenida para impacto electrónico, pero para energías del átomo o ión considerablemente mayores (entre 100 y 1000 eV, alcanzándose el máximo a la energía más alta). Este tipo de iones o átomos de argón altamente energéticos sólo se encuentran en las proximidades del cátodo, donde pueden ganar energía gracias al campo eléctrico en la zona; y sólo son significativos cuando se aplican voltajes altos.



**Ecuación 0.3**

### Ionización mediante colisión de dos átomos metaestables

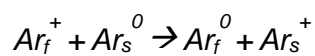
Un solo átomo de argón metaestable no tiene suficiente energía para producir la ionización de otro átomo de argón en estado fundamental. Sin embargo, si colisionan dos átomos de argón en estado metaestable, sí es posible que uno de ellos pierda un electrón y el otro se relaje a su estado fundamental (Ecuación 0.4). Aunque posible, es un proceso de menor importancia en comparación con la ionización por impacto electrónico [14].



**Ecuación 0.4**

Transferencia simétrica de carga

Se trata de una colisión elástica. Cuando un ión de argón rápido colisiona con un átomo de argón lento, un electrón puede ser transferido del átomo al ión sin cambios en la energía cinética de las dos partículas que colisionan, formándose un átomo rápido y un ion lento (Ecuación I.5). Este proceso no puede ser considerado un proceso de ionización típico puesto que no hay un incremento en el número de iones. Sin embargo, la transferencia simétrica de carga es un proceso de gran importancia en la GD siendo responsable de la creación de un gran flujo de átomos rápidos de argón que bombardean el cátodo y contribuyen al proceso de *sputtering* [15].

**Ecuación I.5**Fotoionización y fotoexcitación

Un fotón puede proporcionar al átomo de argón la energía externa suficiente para excitarse o ionizarse. Para que un proceso de fotoionización tenga lugar, se necesita una energía mínima de 15.8 eV, lo que se corresponde con un fotón de aproximadamente 80 nm de longitud de onda. La sección eficaz de fotoionización presenta un máximo para este valor umbral de energía del fotón, y decrece para energías mayores. Su valor máximo es 7 veces menor que la sección eficaz para impacto electrónico [15].

**0.3.2.2. Procesos de ionización y excitación del material arrancado (analito)**

En principio, los mismos procesos que dan lugar a la ionización y excitación de los átomos de argón pueden aplicarse para excitar o ionizar los átomos arrancados de la muestra. Sin embargo, se dispone de menos información sobre ello en la bibliografía. Para una GD analítica, se consideran tres procesos de excitación/ionización:

Impacto electrónico

El mecanismo es el mismo que el explicado anteriormente para el argón, y se muestra en la Ecuación 0.6 y en la Ecuación 0.7. Tan sólo cambian las energías mínimas que ha de tener el electrón, dependiendo de los niveles energéticos del átomo que se excite o ionice. A excepción del valor umbral de energía, las curvas que representan las secciones eficaces de ionización y excitación por impacto electrónico

son similares para todos los elementos, por lo que se trata de un proceso no selectivo [15].



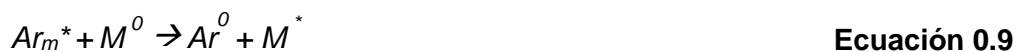
### Ionización Pening

La energía de los niveles metaestables del argón (11.55 y 11.72 eV) es mayor que el potencial de ionización de la mayoría de los elementos de la tabla periódica. Por tanto, es posible que en una colisión entre un átomo de analito y un metaestable de argón se produzca la ionización del primero (Ecuación 0.8). Cuando el potencial de ionización de un elemento es menor de 11.5 eV, el electrón adquiere la energía sobrante. Así, no puede decirse que sea un proceso selectivo, pero sí existen ciertos elementos que no pueden ser ionizados de esta manera, como el H, N, O, F, Cl o Br.



### Excitación Pening

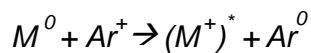
Otra posibilidad cuando un átomo de analito colisiona con un átomo de argón metaestable es que se produzca la excitación del primero (Ecuación 0.9). A diferencia de la ionización Penning, en este caso no existe un tercer cuerpo que pueda llevarse la energía sobrante, y por tanto la excitación Penning es un proceso muy selectivo: es necesario que la diferencia de energías entre el estado excitado del analito y su estado fundamental se encuentre muy próxima a los 11.55 o 11.72 eV.



### Transferencia asimétrica de carga

La colisión entre un átomo de analito y un ión de argón puede dar lugar a la transferencia de un electrón desde el átomo al ión, creándose un ión de analito, si la diferencia de energía entre el estado fundamental o metaestable del ión de argón (15.76 eV o 15.94 eV) y el nivel excitado de energía del ión de analito resultante es lo suficientemente pequeña (Ecuación 0.10). Se trata por tanto de un proceso más

selectivo que la ionización Penning. No existe gran información sobre las secciones eficaces de este tipo de procesos. Sin embargo, sí se han demostrado diversos casos particulares de transferencia asimétrica carga. Por ejemplo, en una GD en argón con cátodo de cobre, el estado metaestable del ión  $Ar^+$  (con 15.94 eV) es responsable de la excitación selectiva de la línea de cobre iónico a 224.70 nm. El potencial de ionización del cobre es de 7.73 eV, y el ión  $Cu^+$  posee un estado excitado a 8.24 eV. La suma de ambas energías (15.97 eV) es muy próxima a la energía del estado metaestable del ión  $Ar^+$ . Por ello, se favorece la población de dicho estado excitado del ión de cobre mediante transferencia asimétrica de carga, y la posterior relajación da lugar a la emisión Cu II a 224.70 nm [16].



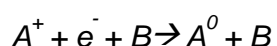
**Ecuación 0.10**

### 0.3.2.3. Procesos de recombinación entre iones positivos y electrones

El proceso opuesto a la ionización es la recombinación, que consiste en la captación de un electrón por parte de un ión para formar un átomo neutro. Las leyes de conservación del momento y energía impiden que el proceso tenga lugar tan sólo entre dos cuerpos (electrón e ión), pero existen otras alternativas. Estos procesos pueden ocurrir indistintamente para el gas de llenado o para el analito.

#### Recombinación a tres cuerpos

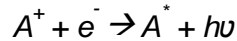
Además del ión y el electrón, un tercer cuerpo toma parte en la colisión, llevándose el exceso de energía de forma que se respeten las leyes de conservación. La partícula  $B$  en la Ecuación 0.11, puede ser cualquier especie presente en el plasma, o incluso una de las paredes de la cámara. El proceso es más eficiente si el tercer cuerpo es un electrón, por ser una partícula más ligera, pero aún así su importancia no es comparable a la de los procesos de ionización.



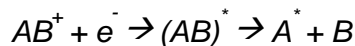
**Ecuación 0.11**

Recombinación radiactiva

En este caso el exceso de energía producido en una colisión entre el ión y el electrón, se emite en forma de un fotón (Ecuación 0.12). De nuevo se trata de un proceso poco importante si lo comparamos con los procesos de ionización.

**Ecuación 0.12**Recombinación disociativa

Si el ión que se recombina es una molécula, ésta puede disociarse tras colisionar con el electrón, no siendo necesario un tercer cuerpo puesto que la energía sobrante puede convertirse en energía cinética y potencial de los productos de la disociación (Ecuación 0.13). Un caso particular de cierta importancia en la GD, es la recombinación disociativa del ión  $Ar_2^+$ , que da como resultado argón en estado excitado.

**Ecuación 0.13****0.3.2.4. Procesos de des-excitación**

Son los procesos contrarios a la excitación. Exceptuando los niveles metaestables, el resto de niveles excitados tienen vidas medias muy cortas (del orden del ns o inferior), y, por tanto, los átomos o iones excitados rápidamente sufren procesos de relajación retornando al estado fundamental en una o varias transiciones electrónicas. En cada una de estas transiciones, se emite un fotón que se lleva el exceso de energía, característico del elemento y transición en cuestión. Cuando esta energía se encuentra entre 1.7 y 3 eV, correspondientes a longitudes de onda en la zona visible del espectro (720-410 nm), los fotones pueden ser detectados por el ojo humano. Son por tanto estos procesos de des-excitación los responsables del nombre "luminiscente" para este tipo de descargas.

**0.3.2.5. Procesos en las paredes de la cámara de descarga**

Existen diferentes procesos posibles cuando una partícula presente en el plasma colisiona con una de las paredes. Los electrones pueden sufrir una reflexión, pueden

ser absorbidos, o pueden inducir la emisión de electrones secundarios. Por su parte los átomos o iones pueden también ser reflejados, pueden implantarse, producir la emisión de electrones secundarios o producir el arrancado de uno de los átomos de la pared (*sputtering*). Los dos procesos más importantes en las descargas luminiscentes para fines analíticos son la emisión de electrones secundarios y el arrancado. El primero puede tener lugar en cualquiera de las paredes de la cámara, mientras que el *sputtering* está más restringido al cátodo puesto que se necesitan especies altamente energéticas.

Como se ha comentado en apartados anteriores, el proceso de emisión de electrones secundarios es necesario para mantener la descarga. Puede ser causado por otro electrón (proceso restringido a las paredes del ánodo), por un átomo neutro o un ión (que puede tener lugar en cátodo o ánodo) o por un fotón (proceso conocido como foto-emisión). Es posible incluso que para altos campos eléctricos se produzca la emisión de campo de un electrón (o efecto Schottky), pero estos valores de campo no son habituales en la GD.

En cuanto al proceso de *sputtering*, puede ser producido por iones o átomos del gas de llenado o incluso por iones del propio cátodo previamente arrancados. Se cree que la mayor parte del material arrancado son átomos neutros con energías comprendidas entre 5 y 15 eV. También es posible arrancar iones pero éstos inmediatamente serían dirigidos de nuevo hacia la superficie del cátodo por el alto campo eléctrico presente en sus cercanías. El arrancado es un fenómeno complejo, que se ve influenciado por numerosos factores como el tipo de gas de descarga, la masa de la partícula incidente (a mayor masa el *sputtering* es más eficiente), la energía y ángulo de la partícula incidente, o la composición del cátodo, su superficie y temperatura.

### **0.3.3. Descargas luminiscentes generadas mediante corriente continua**

Las descargas luminiscentes producida por corriente continua son las más sencillas y estudiadas y por tanto, en la que mejor se conocen las relaciones entre los diversos parámetros experimentales que determinan sus propiedades (corriente eléctrica, diferencia de potencial y presión del gas de descarga). Una característica importante de estas descargas es la posibilidad de fijar dos de los tres parámetros mencionados, de forma que el tercero queda automáticamente establecido.



Debido a que la descarga se genera mediante corriente continua, la muestra (cátodo) debe ser eléctricamente conductora. De este modo, el análisis directo de muestras de gran interés analítico como los vidrios o cerámicas quedan fuera de su campo de aplicación. Para poder llevar a cabo el análisis de estas muestras es necesario llevar a cabo una manipulación previa de las mismas [17].

La segunda de las limitaciones de este modo de operación son las bajas potencias aplicadas. Funcionan generalmente a voltajes en torno a 1 KV con corrientes de 50 mA, dando lugar a potencias inferiores a 50 W por tanto, generalmente se tienen bajas eficiencias de ionización.

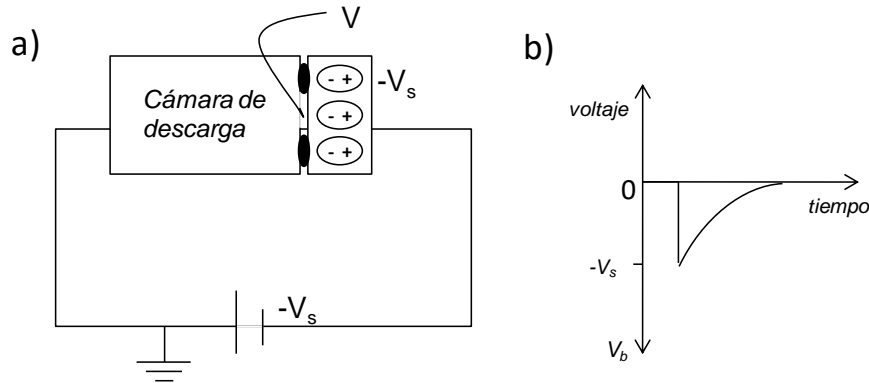
#### **0.3.4. Descargas luminiscentes generadas mediante radiofrecuencia**

La incapacidad de las fuentes de corriente continua para analizar directamente muestras no conductoras ha motivado el desarrollo de las descargas luminiscentes generadas por radiofrecuencia.

La frecuencia del voltaje aplicado ha sido tradicionalmente radiofrecuencia (en el rango 1 kHz-10<sup>3</sup> MHz). Ésta ha de ser lo suficientemente alta como para que la mitad del período sea un tiempo menor al que tardaría el electrodo en cargarse, porque de otro modo existirían descargas de corta duración con los electrodos tomando sucesivamente distintas polaridades. Por encima de 100 kHz se produce ya una descarga continuada, pero generalmente la RF-GD se opera a 13.56 MHz por ser una frecuencia libre de interferencias permitida por las autoridades internacionales de comunicaciones [18]. Esta rápida frecuencia de oscilación es capaz de generar un voltaje negativo en la superficie de la muestra (conductora o aislante) que está en contacto con la descarga luminiscente. Este voltaje será el responsable de que se produzca el arrancado de material de la superficie de la muestra.

Cuando sobre la superficie de un no conductor fijado en la cámara de descarga (Figura 0.4a) se aplica un elevado voltaje negativo ( $-V_s$ ), el potencial en la superficie interna cae a un valor igual a  $-V_s$  debido a la alineación de los dipolos eléctricos dentro del no conductor. Si ese potencial es suficientemente grande, el gas noble introducido en la cámara de descarga se rompe eléctricamente iniciando la descarga. Los iones positivos formados bombardean la superficie del material y son neutralizados, de manera que, la pérdida de electrones en la superficie hace que el potencial decaiga rápidamente a potenciales más positivos (Figura 0.4b). Como ninguna corriente puede

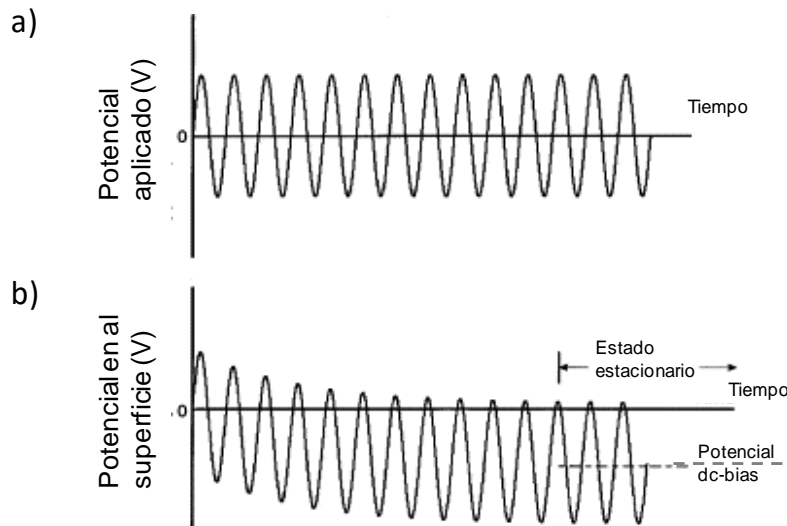
fluir a través del no conductor, el aumento hacia valores positivos continúa hasta que el potencial de la superficie empiece a ser demasiado pequeño para sostener la descarga de modo que el plasma se extingue.



**Figura 0.4.** a) Comportamiento de un material no conductor al aplicar un potencial negativo ( $-V_s$ ). b) Respuesta temporal de un material no conductor al impulso aplicado de un voltaje negativo.

En el caso de aplicar una señal de radiofrecuencia (Figura 0.5a), se puede observar que el potencial en la superficie interna del aislante cae inicialmente hasta el potencial aplicado del primer semiciclo. Esto provoca la formación de una descarga y el bombardeo de la superficie del material no conductor con iones positivos, produciéndose el aumento de voltaje de la superficie hacia cero. Antes de que el potencial de la superficie se eleve lo suficiente como para extinguir la descarga, la polaridad del voltaje aplicado se vuelve positiva, y por tanto es bombardeada con electrones que provocan que el potencial de la superficie disminuya. Debido a la mayor movilidad de los electrones respecto de los iones positivos que son más pesados, la compensación de la carga durante el semiciclo positivo es mayor que durante el semiciclo negativo, por lo que el potencial en la superficie va tomando cada vez valores menores (Figura 0.5b). Transcurrido un tiempo determinado, se alcanza el equilibrio en el cual la corriente de electrones que bombardea la superficie durante el ciclo positivo es igual a la corriente de electrones que bombardea la superficie el ciclo negativo. Como se indica en a Figura 0.5b, una vez alcanzado el equilibrio, el potencial en la superficie del sólido es negativo durante la mayor parte del ciclo.

El valor medio del voltaje en la superficie de la muestra y, por tanto, el voltaje real aplicado, se denomina "dc-bias", y es el responsable del arrancado del material en muestras no conductoras.



**Figura 0.5.** Formación del potencial “dc-bias” en la RF-GD. a) Potencial de radiofrecuencia aplicado en la parte posterior del cátodo. b) Potencial resultante en la superficie opuesta del cátodo (dentro de la cámara).

### 0.3.5. Descargas luminiscentes pulsadas

Otro modo de operación del plasma GD consiste en la aplicación de voltajes en forma de pulsos, ya sean de corriente continua o de radiofrecuencia. Las descargas luminiscentes más estudiadas son las de corriente continua, sin embargo, hoy en día la combinación de los pulsos con la radiofrecuencia aúnan la versatilidad de la RF-GD con las destacables ventajas de las descargas pulsadas.

La descarga luminiscente pulsada consiste en aplicar un pulso ( $\mu\text{s}$ - $\text{ms}$ ) de alto voltaje negativo a la muestra, de tal forma que se produzca el arrancado de los átomos de la muestra durante la duración de dicho pulso. Estos átomos se difundirán entonces a través de la cámara de descarga, colisionando con otras especies y produciéndose la excitación e ionización de los mismos. El pulso de voltaje no se vuelve a aplicar un tiempo después, produciendo otro “paquete” de átomos arrancados y seguidamente excitados o ionizados. El tiempo durante el que se aplica DC o RF se denomina anchura de pulso. Tras cada pulso, la descarga permanece apagada (voltaje aplicado nulo) durante otra cierta fracción del tiempo. La anchura de pulso más el tiempo de apagado determina el período de la señal pulsada (o el inverso de la frecuencia). En el modo pulsado también se define además una cantidad llamada *duty cycle* (factor de ocupación), que representa la fracción del tiempo durante la que se aplica el voltaje, es decir, que se calcula como el cociente entre la anchura de pulso y el periodo. Se debe

resaltar que se estima que los plasmas individuales formados en cada pulso son estables de la misma forma que los plasmas continuos, pudiendo obtenerse señales analíticas reproducibles cuando se utilizan unas condiciones de operación adecuadas [19].

El uso de las GDs pulsadas está despertando un gran interés en la actualidad debido a las potenciales ventajas que presentan. Así por ejemplo, operar en modo pulsado permite aplicar potencias instantáneas más altas que en el caso continuo, por lo que aumentan los procesos de atomización, excitación e ionización y, al mismo tiempo, se disminuyen los problemas derivados de efectos térmicos sobre la muestra por ser la potencia media menor que en el homólogo continuo. De este modo se obtiene una mayor sensibilidad y es posible analizar muestras térmicamente inestables (p.e. polímeros).

Finalmente, existe otra ventaja intrínseca a las GD pulsadas, que es la aparición de diferentes regímenes temporales a lo largo del pulso. El plasma evoluciona con el tiempo, y no todas las especies del plasma son excitadas o ionizadas en el mismo momento.

Ya en la década de los 90 Winchester y Marcus estudiaron las características temporales de emisión de una descarga luminiscente generada en modo pulsado, observando diferentes regiones [20]. En algunos casos, algunas transiciones presentaban un intenso pico de emisión justo al comienzo del pulso; en otros casos, aparecía un máximo de emisión justo al terminar el pulso de voltaje; finalmente otras transiciones ópticas no presentaban ninguna de ambas “anomalías” y tan sólo presentaban una emisión más o menos constante durante el tiempo de aplicación del pulso. Algo similar fue observado también en la década de 1990 por el grupo de Harrison al acoplar la GD pulsada a un espectrómetro de masas de tipo cuadrupolo [21]: mientras que las especies gaseosas presentaban un incremento de la señal iónica al comienzo del pulso, las especies generadas mediante *sputtering* presentaban un máximo tras la finalización del pulso.

Así, la generación de la GD en modo pulsado hace que el plasma sea dinámico y evolucione temporalmente, y en cada pulso pueden diferenciarse hasta tres zonas o regímenes temporales (prepeak, plateau y afterglow). Cada región temporal está caracterizada por diferentes procesos, que hacen que no todas las transiciones ópticas ni todas las señales iónicas presenten sus máximos de intensidad al mismo tiempo a lo largo de un pulso GD. Las condiciones de operación (presión, voltaje, potencia), así

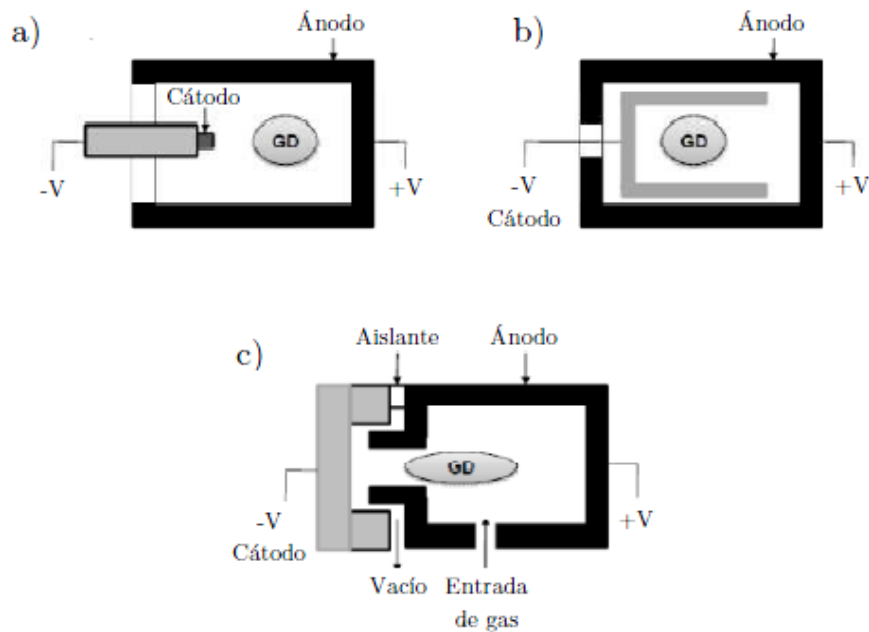
como la geometría de la cámara de descarga tienen también una gran influencia en los procesos de ionización y excitación que ocurren en las distintas zonas temporales:

- *Prepeak*: se corresponde con el periodo de tiempo entre el comienzo del pulso de potencia hasta que el plasma se estabiliza. Durante este corto intervalo se produce la ionización del gas de la descarga. Esta región se encuentra regida por el mecanismo de ionización por impacto electrónico.
- *Plateau*: es la región que va desde el prepeak hasta el final del pulso. Se caracteriza porque el plasma en este periodo alcanza un estado pseudo-estacionario. El plateau se encuentra regido por el mecanismo de ionización de transferencia asimétrica de carga e ionización Penning.
- *Afterpeak o afterglow*: es la región que viene a continuación de la finalización del pulso. Se caracteriza por un aumento considerable de la población de Argón metaestable ( $Ar_m$ ), la cual interaccionará con los átomos de la muestra para ionizarlos mediante ionización Penning, dándose así un aumento de las señales iónicas en esta región.

### 0.3.6. Configuración de la cámara de descarga

Se han realizado diversos diseños de cámaras de descarga luminiscente para su uso como fuente de iones o de fotones. Estos diseños o configuraciones permiten analizar eficientemente diferentes tipos de muestras, lo que permite en conjunto abarcar gran número de aplicaciones. Las configuraciones de cámara de descarga luminiscente más frecuentes, esquematizadas en la Figura 0.6, son las de cátodo coaxial (a), cátodo hueco (b) y cátodo plano tipo Grimm (c).

La geometría de **cátodo coaxial**, también conocida como tipo pin, es una configuración muy utilizada en espectrometría de masas [22], sin embargo, no es habitual su uso en emisión atómica. Este tipo de fuente permite el análisis de muestras con diferentes formas (p.e. tubos cilíndricos, puntas, discos, etc.). Las muestras se colocan en el extremo de un sistema de inserción directa (DIP) que posteriormente se introduce en el interior de la cámara de descarga a través de una interfase de vacío que permite mantener la baja presión en el interior de la cámara.



**Figura 0.6.** Esquema de las configuraciones más importantes de la cámara GD: a) geometría de cátodo coaxial; b) geometría de cátodo hueco; c) geometría de cátodo plano tipo Grimm.

La geometría de **cátodo hueco**, es la más antigua de las configuraciones de cámara de descarga luminiscente [23]. Las fuentes de cátodo hueco han sido ampliamente utilizadas en el campo de Espectrometría Atómica de fotones (p.e. lámparas de cátodo hueco para absorción atómica). Sin embargo, sus aplicaciones en Espectrometría de masas son menos numerosas, debido a que es más difícil extraer los iones hacia el espectrómetro. En un cátodo hueco típico, el plasma está confinado en una cavidad interna de la muestra de forma cilíndrica produciendo arrancado de átomos en las paredes. Los largos tiempos de residencia de los átomos y electrones de alta energía atrapados en la cavidad producen un aumento de los procesos de excitación e ionización.

Las descargas luminiscentes con configuración de **cátodo plano tipo Grimm** son las fuentes más ampliamente utilizadas para medidas por emisión óptica y que han ganado mucha popularidad en las aplicaciones con espectrometría de masas. El diseño de esta fuente fue originalmente realizado por Grimm a finales de la década de 1960 para actuar como una fuente de emisión atómica [24]. En este tipo de geometría el plasma se encuentra confinado en el interior de un ánodo que tiene forma cilíndrica. La descarga está restringida por el tamaño del diámetro del ánodo y lateralmente limitada por la superficie de la muestra que se coloca sobre un bloque catódico

externo. Una junta tórica entre la muestra y el ánodo garantiza la obtención de una estanqueidad adecuada que permite mantener las condiciones de baja presión. Para evitar que se produzcan descargas secundarias con el ánodo, se mantiene una distancia entre el ánodo y la superficie de la muestra menor que el recorrido libre medio de los electrones. La disposición de las muestras externa a la cámara de descarga, permite una rápida y precisa colocación de la muestra. Otra de las características favorables de la configuración de cátodo plano es su capacidad para proporcionar información de la superficie y del perfil de concentración en profundidad si se controlan adecuadamente los parámetros de la descarga para obtener un arrancado uniforme [25], mientras que, como limitación, cabe destacar la necesidad de utilizar muestras cuya superficie sea plana.

#### **0.4. Detección espectrométrica**

Como se ha explicado, la descarga luminiscente es una fuente de atomización, así como de ionización y excitación. Por ello puede acoplarse a diferentes técnicas espectrométricas de detección, entre las que cabe destacar la espectrometría de masas y la espectroscopía de emisión óptica.

##### **0.4.1. Espectrometría de masas**

Cuando los átomos arrancados de la muestra son además ionizados, por ejemplo, mediante descargas luminiscentes, es posible detectarlos y analizarlos a través de técnicas de espectrometría de masas. Estas técnicas se basan en la separación y detección de los iones producidos en la fuente de ionización según la relación masa/carga ( $m/z$ ) obteniéndose información elemental, molecular e isotópica. En este caso se requiere el transporte físico del material, siendo necesario por tanto una interfase que conduzca los iones hacia el analizador de masas y posteriormente al detector. Los analizadores de masas necesitan presiones bajas, del orden de  $10^{-5}$  Torr (0.001 Pa), mientras que la descarga luminiscente opera a presiones comprendidas entre 0.1-10 Torr (que correspondería aproximadamente entre 10 y 1000 Pa). Esta gran diferencia de presión determina el proceso de extracción, que suele hacerse a través de una interfase que consta de dos orificios o conos de extracción (llamados *sampler* y *skimmer*), situados en una cámara adyacente a la de descarga y anterior al analizador. Los conos presentan orificios con diámetro interno en el orden del milímetro, están separados varios milímetros, y dirigen los iones hacia el analizador de masas, donde serán separados. A continuación se explican las bases de funcionamiento de los principales analizadores y detectores utilizados en espectrometría de masas.

##### **0.4.1.1. Analizadores de masas**

Existen diversos tipos de analizadores de masas: en unos casos su función consiste en filtrar y permitir que sólo lleguen al detector los iones correspondientes a los elementos que se desean determinar; y en otros casos se consigue que todos los iones lleguen al detector pero en distintos tiempos, pudiéndose relacionar el tiempo de llegada con la relación masa/carga. Los analizadores más importantes se detallan a continuación.



### Cuadrupolo

El analizador de masas tipo cuadrupolo consiste en cuatro barras paralelas (dos a dos) que actúan como electrodos y que se colocan simétricamente conectadas dos a dos. A cada par de barras paralelas se les aplica una diferencia de potencial (a un par corriente de radiofrecuencia y al otro par, corriente continua) de manera que para una combinación dada sólo iones de una determinada  $m/z$  describe una trayectoria estable dentro del cuadrupolo, y por tanto, será el único tipo de ión detectado. El resto de iones será eliminado al colisionar con el propio cuadrupolo o al salirse de la trayectoria hacia el detector.

El cuadrupolo es por tanto un analizador secuencial, en el cual un rango particular de valores  $m/z$  es seleccionado y transmitido cuando se aplican los potenciales adecuados. Aplicando sucesivamente los potenciales adecuados, puede hacerse un barrido de todas las masas, obteniendo el denominado espectro de masas. Este análisis secuencial puede hacerse con cierta rapidez, pero aún así no es óptimo para estudiar la variación de señales iónicas en el tiempo, como ocurre si se pretende realizar análisis en profundidad de una muestra con capas. El poder de resolución que se consigue con este analizador de masas es de aproximadamente 300-400, es decir, son analizadores de masas de baja resolución [26].

### Analizadores de sector magnético

Su modo de funcionamiento está basado en la orientación del haz de iones formado mediante un campo magnético producido por un imán permanente o un electroimán. Cuando los iones atraviesan este campo magnético, sus trayectorias son desviadas en función de su masa/carga. Para una mejor resolución de las relaciones masa/carga y por tanto, un análisis más eficaz, se desarrollaron los analizadores de masas de doble enfoque.

### Analizadores de doble enfoque

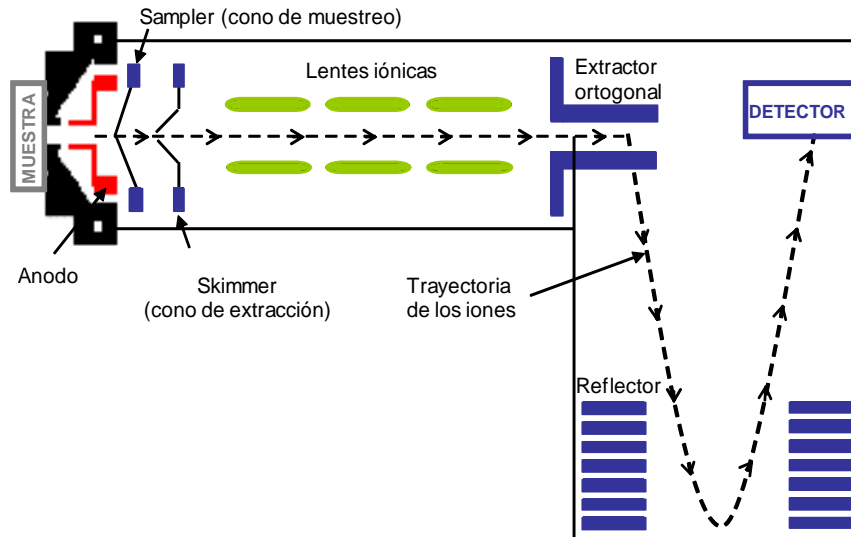
El espectrómetro de masas de doble enfoque se basa en el uso combinado de un sector magnético y un sector electrostático. El primero de ellos selecciona los isótopos en función de su relación masa/carga y el segundo dependiendo de su energía cinética.

En este sistema de doble enfoque, al igual que en el sector magnético, los iones son acelerados a la salida de la fuente mediante la aplicación de un voltaje. A continuación, pasan a través del sector magnético donde se aplica un campo magnético perpendicular a la dirección del movimiento de los iones, adquiriendo éstos una trayectoria circular. Por último, antes de llegar al detector, atraviesan un sector electrostático que se encarga de disminuir la dispersión de energías cinéticas de los iones para ser detectados. Esta doble focalización de los iones permite obtener una resolución espectral mucho mejor que los analizadores de sector magnético y de cuadrupolo, permitiendo eliminar interferencias isobáricas y poliatómicas. Las ventajas fundamentales de este equipo son su elevada sensibilidad cuando opera a baja resolución y la posibilidad de trabajar con alta resolución (poder de resolución hasta 10000) [27]. Sin embargo, su coste es superior a otros analizadores de masas y se requiere de personal cualificado para su manejo.

#### Analizador de tiempo de vuelo (TOF)

El TOF es el analizador de masas empleado en la presente Tesis Doctoral y su funcionamiento está basado en el principio de “dispersión temporal” [28]. Los iones producidos en la fuente de ionización son muestreados simultáneamente a través de la interfase hacia una región de extracción donde son acelerados por un pulso eléctrico, típicamente entre  $10^3$ - $10^4$  V, creando paquetes discretos de iones que son enviados hacia el interior del tubo de vuelo. Aunque los iones de un paquete tienen idealmente la misma energía cinética después de ser acelerados por el pulso eléctrico, al desplazarse a lo largo del tubo de vuelo se separan de acuerdo a su velocidad que será característica de su relación masa/carga (llegando primero al detector aquellos de menor relación  $m/z$ ). El espectro de masas se obtiene entonces en función del tiempo que tardan los iones en llegar al detector.

Existen básicamente dos geometrías para introducir los iones en el TOFMS: la axial [29] y la ortogonal [30]. Mientras que en la geometría axial el tubo de vuelo se coloca de forma coaxial con el haz de iones procedente de la fuente, en la disposición ortogonal este haz de iones se encuentra formando un ángulo recto respecto del tubo de vuelo (Figura 0.7). Esta geometría ortogonal presenta como ventaja respecto de la configuración axial que reduce la distribución de velocidades medias iniciales de los iones y, simultáneamente, la distribución de la velocidad de propagación en la dirección del tubo de vuelo, por lo que cabe esperar una mejor resolución de masas.



**Figura 0.7.** *Espectrómetro de masas de tipo de tiempo de vuelo con geometría ortogonal, acoplado a una descarga luminiscente.*

El mayor beneficio de los analizadores de masas de tiempo de vuelo es la capacidad única de muestrear simultáneamente todos los iones generados en el plasma en un instante dado, lo que lo hace ideal para la determinación multielemental de señales rápidas transitorias y la medida de relaciones isotópicas que requieren una alta precisión. Debido a sus ventajas estos analizadores son cada vez más utilizados.

#### 0.4.1.2. Detectores

Una vez separados los iones según su relación  $m/z$ , los sistemas de detección permiten cuantificar el número de iones que emergen del analizador de masas. El número de pulsos (iones) por unidad de tiempo a una relación  $m/z$  dada es contado mediante la electrónica asociada al detector, de modo que la señal analítica viene expresada en cuentas por segundo (cps) o voltios, dependiendo del equipo disponible. Los detectores deben satisfacer idealmente las propiedades siguientes: largo tiempo de vida, requisitos de vacío no muy severo, mínima discriminación de masas y sobre todo deben poseer una rápida respuesta temporal ( $\sim$  ns), ya que los tiempos de vuelo de los iones varían en ese orden de magnitud. Existen varios detectores que cumplen estas características, y se describen a continuación.

### Copa de Faraday

En este tipo de detectores, el haz de iones procedente del analizador de masas incide directamente sobre un simple electrodo metálico. No hay un control sobre la ganancia del detector (número de electrones producidos por ion incidente) y se necesitan una gran cantidad de iones para proporcionar una señal analítica medible, por lo que sólo es apto para la medida de elementos mayoritarios. Sin embargo, ofrecen gran exactitud así como gran estabilidad con el tiempo, lo que resulta ideal para la medida de relaciones isotópicas.

### Multiplicador de electrones de dínodos discretos

El multiplicador de electrones de dínodos discretos consiste básicamente en una sucesión de dínodos sometidos a potenciales crecientes negativos. Cada ión al llegar al detector incide en el primer dínodo (cátodo) generándose un número elevado de electrones secundarios que son atraídos inmediatamente por el potencial más negativo del segundo dínodo y que se encuentra colocado a continuación. Este proceso de multiplicación se repite sucesivamente, obteniéndose una amplificación de la señal de  $10^6$  a  $10^8$  electrones por cada ión incidente.

### Detector de dínodos discretos de doble etapa

Este detector permite determinar en un solo barrido tanto altas como bajas concentraciones. Para ello mide la señal de los iones como una señal analógica en el punto medio de los dínodos. Así cuando el número de iones detectados supera un cierto límite, la señal es procesada a través de un circuito analógico, mientras que si no se supera este límite, la cascada de electrones continúa a través del resto de dínodos y la señal es medida como un pulso en el modo convencional (digital). Este proceso es completamente automático por lo que ambos modos de detección (analógico y digital) son adquiridos simultáneamente en el barrido.

### Placa microcanal

La placa microcanal (*microchannel plate*, MCP) es el detector que posee el equipo GD-TOFMS empleado para la realización de la presente Tesis Doctoral. El detector, cuya configuración se encuentra recogida en la Figura 0.9, es un multiplicador de iones secundarios que detecta y amplifica electrones en dos dimensiones. Consiste en una cadena de multiplicadores de electrones en miniatura ( $10^4$ - $10^7$ ) colocados en

paralelo. Cada canal actúa como un multiplicador de electrones de modo que, cuando una partícula individual (ion, electrón, fotón) alcanza uno de estos canales en la pared el mismo se genera un electrón que es acelerado y multiplicado por acción de un campo eléctrico a lo largo del tubo. Puesto que este tipo de detector no es únicamente sensible a electrones sino que también permite la detección de iones, luz ultravioleta, rayos X y  $\gamma$ , su rango de aplicaciones es amplio.



**Figura 0.9.** Representación esquemática de la configuración de una placa microcanal o MCP y modo de funcionamiento de los canales.

#### 0.4.2. Espectroscopía de emisión óptica

La espectroscopía óptica se basa en el fenómeno físico de la excitación electrónica, que consiste en la transición de electrones entre niveles de energía del átomo. Este proceso puede ir acompañado de la emisión y/o absorción de un fotón, cuya energía coincida con la diferencia de energías de los niveles electrónicos involucrados. Aprovechándose de estos principios, existen diversas técnicas espectroscópicas basadas en la detección de fotones, que relacionan la intensidad de emisión o absorción con la concentración de los diferentes elementos en una muestra. La capacidad de la descarga luminiscente para atomizar la muestra, y los diversos procesos posibles de excitación y des-excitación que tienen lugar en el plasma GD, hacen de la GD una técnica propicia también para su acoplamiento a técnicas de espectroscopía de emisión óptica.

Para llevar a cabo estos estudios es necesario recoger la señal luminosa emitida por el plasma en cuestión, separar los fotones según su diferente longitud de onda para finalmente detectar y cuantificar dicha emisión. Para las dos primeras funciones,

existen diferentes espectrómetros, como los monocromadores, policromadores y espectrógrafos. Comúnmente disponen de una serie de elementos ópticos para la recogida, colimación y dirección de la radiación luminosa, como espejos, lentes y rendijas, y de al menos un elemento dispersor que separe la radiación incidente en las diferentes longitudes de onda que la componen. Finalmente los fotones ya dispersados son cuantificados en un detector.

#### 0.4.2.1. Elementos ópticos de dispersión

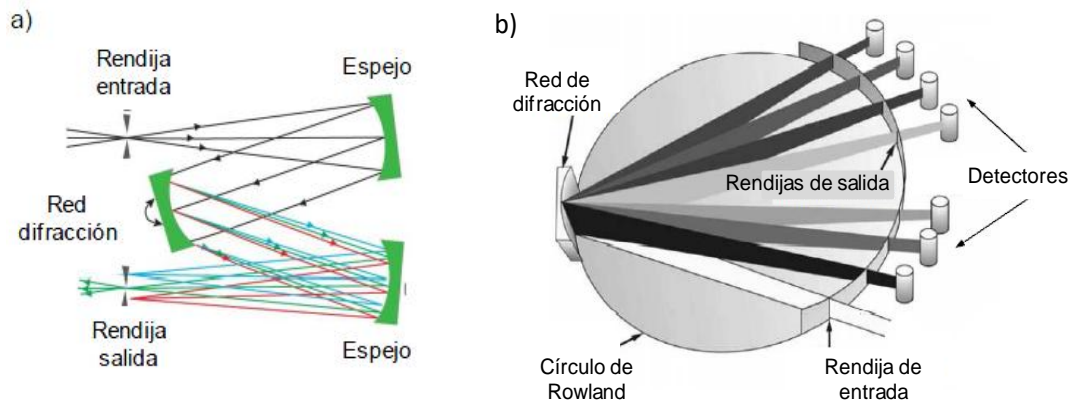
La identificación de los elementos presentes en el plasma a través de la espectroscopía óptica hace necesaria la identificación de las diferentes longitudes de onda que componen la luz que proviene del plasma. Para ello, el elemento dispersor más utilizado es la red de difracción.

Actualmente, las redes de difracción han reemplazado a los prismas en la mayor parte de los espectrómetros. Una red de difracción consta de una serie de ranuras paralelas estrecha e igualmente espaciadas, con una separación del orden del  $\mu\text{m}$ . Estas ranuras actúan como rendijas, de modo que se aprovechan los fenómenos de interferencia y de difracción multirendija para separar la radiación incidente en sus diferentes longitudes de onda. La disposición de los diferentes elementos ópticos que sirven para recoger y dirigir la luz (lentes, espejos, rendijas,...), y del elemento dispersor de longitudes de onda, determina la configuración del espectrómetro.

Los **monocromadores**, por su parte, son instrumentos usados para seleccionar una única longitud de onda en cada instante. Se trata por tanto de un sistema secuencial: es posible realizar un barrido de las diferentes longitudes de onda de interés, modificando secuencialmente ciertos parámetros del monocromador. Uno de los monocromadores más habituales es el tipo Czerny-Turner (Figura 0.10a), en el que para cada posición de la red de difracción se focalizan los fotones con una determinada longitud de onda en la rendija de salida. Es uno de los más comúnmente usados para el análisis secuencial.

En cambio, los **policromadores** disponen de varios canales o salidas en cada una de las cuales se detecta una longitud de onda, de forma que se pueden detectar varias longitudes de onda pre-establecidas en cada instante, simultáneamente. Uno de los policromadores más utilizados es el policromador diseño Paschen-Runge, representado en la Figura 0.10b. Sin embargo, las longitudes de onda de los diferentes

canales suelen estar fijadas de antemano (coincidentes con las longitudes de emisión de ciertos elementos), con lo cual presenta más rapidez pero menos flexibilidad que el monocromador.



**Figura I.10.** a) Esquema de un monocromador Czerny-Turner; b) esquema del policromador diseño Paschen-Runggen

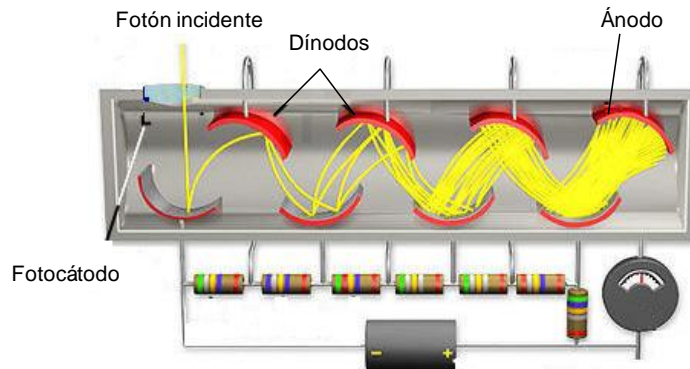
Existe una tercera forma de proceder, quizá la más versátil, que es la ofrecida por los **espectrógrafos**. Con ellos se dispone de una única salida o canal, pero que en lugar de permitir el paso de una única longitud de onda (correspondiente a un elemento), permite el paso de un pequeño rango de longitudes, a determinar por el usuario.

#### 0.4.2.2. Detectores

La detección es la última fase del sistema instrumental espectroscópico tras la dispersión de la luz en sus distintas longitudes de onda. Los detectores más comunes son los tubos fotomultiplicadores (PMT) y los detectores de acoplamiento de carga (*charge couple device* o CCD).

Un **tubo fotomultiplicador** (Figura 0.11) está formado por un fotocátodo inicial, una serie de dínodos sometidos a diferentes voltajes y un ánodo final. El principio de funcionamiento de estos dispositivos reside en la generación de una cascada de electrones cada vez que un fotón incide en el fotocátodo. Cuando la luz monocromática incide en el mismo, ésta libera fotoelectrones que son atraídos por el primer dínodo. Cuando llega a él, se liberan electrones secundarios que son atraídos a su vez por el segundo dínodo que generará de nuevo electrones secundarios y así

sucesivamente, consiguiéndose una cascada de electrones. Finalmente, los electrones son recogidos en el ánodo donde se mide la corriente resultante. Este dispositivo tiene un amplio rango lineal y buena sensibilidad. Como contrapartida, es un detector con un solo canal, es decir, que de cada vez es posible medir una única longitud de onda. La medida de un espectro ha de ser secuencial, si bien los tiempos de respuesta del PMT son rápidos (ns).



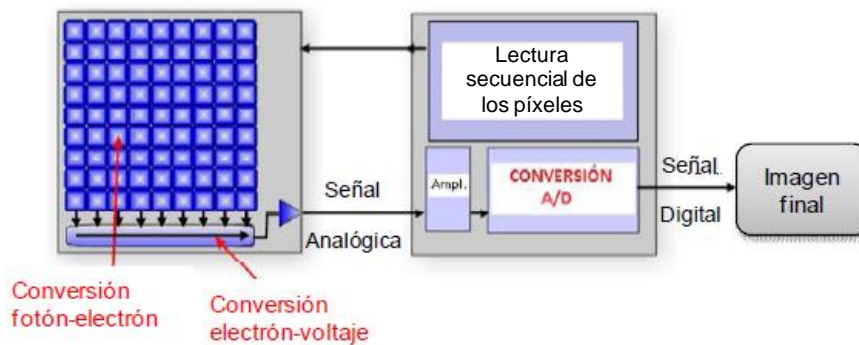
**Figura 0.11.** Esquema de un tubo fotomultiplicador (PMT).

Los dispositivos **CCD** son detectores de estado sólido, consistentes en una matriz de celdas o *píxeles* con un tamaño comprendido entre los 15 y 30  $\mu\text{m}$ . Las filas y columnas de la matriz constan de una serie de condensadores MOS (del inglés *metal oxide semiconductor*) acoplados o enlazados entre sí. Los fotones incidentes en dicha matriz producen pares electrón-hueco que se van almacenando en los diversos píxeles mientras el sistema está recogiendo la radiación. Posteriormente la carga acumulada se lee de forma secuencial aplicando de forma apropiada un potencial a los diferentes electrodos de las celdas: primero se suele almacenar la carga contenida en las filas de la CCD, y finalmente se recoge la carga columna a columna. Tras un tratamiento electrónico de la señal recogida, se obtiene la imagen final, como se representa esquemáticamente en la Figura 0.12.

La CCD se trata por tanto de un detector de superficie, multicanal, donde puede recogerse un rango de longitudes de onda de forma simultánea. Así, si en lugar de colocar a la salida de un monocromador una rendija que propague tan sólo una longitud de onda, disponemos como plano de salida una CCD, el monocromador se convierte en un espectrógrafo pues es posible la detección simultánea de una determinada región del espectro. De este modo, un rango más o menos amplio de



longitudes de onda se focaliza en las diferentes columnas de píxeles del sensor. Posteriormente es posible integrar la señal recogida en los píxeles de cada columna (todos ellos corresponden a la misma longitud de onda) y obtener un espectro de emisión (intensidad de emisión *versus* longitud de onda) con mejor relación señal/ruido. Esto es lo que se conoce como detección espectrográfica.



**Figura 0.12.** Esquema de funcionamiento de un dispositivo de acoplamiento de carga (CCD).

Para aplicaciones en las que los niveles de luz sean muy bajos, y se requiera un detector aún más sensible, existe una variación de la CCD que es la iCCD o CCD intensificada. Este dispositivo presenta un tubo intensificador previo a la matriz de píxeles, que amplifica la señal incidente electrónicamente. Fundamentalmente el sistema amplificador consta de un fotocátodo donde los fotones incidentes liberan electrones, y de una placa microcanal (MCP) donde los electrones son acelerados generando nuevos electrones secundarios. La cascada de electrones generados se reconvierte de nuevo en fotones mediante una pantalla fluorescente recubierta de fósforo. Así, por cada fotón incidente se ha producido un gran número de fotones que son llevados a la CCD.

## 0.5. La GD como técnica analítica

La amplia aplicación de la GD como fuente de atomización, excitación e ionización para el análisis de diferentes tipos de muestras ha aumentado a lo largo de los años debido a las interesantes características que presenta la técnica, entre las que caben destacar:

- Mínimos efectos de matriz: existe una separación temporal y espacial entre los procesos de atomización y los procesos de excitación/ionización. El comportamiento de los átomos arrancados en el plasma puede considerarse prácticamente independiente de la matriz en la que se encontraban en la muestra sólida. Así, es posible la cuantificación elemental con alta exactitud, sin la necesidad de utilizar patrones certificados cuya matriz sea similar a la de la muestra a analizar.
- Sensibilidad: el análisis multielemental mediante GD-OES permite alcanzar límites de detección en torno a  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; la utilización de GD-MS permite llegar incluso a la detección en el orden de  $\text{ng g}^{-1}$ .
- Alta reproducibilidad y estabilidad: un adecuado control de los parámetros del plasma hace que éste sea estable y reproducible.
- Plasma a baja presión: las presiones utilizadas para generar el plasma GD se encuentran en torno a unos pocos cientos de Pascales, con lo que no se requiere condiciones de ultra alto vacío como ocurre con otras técnicas (como AES o XPS). El flujo de gas necesario para mantener la descarga es bajo (menor de 1 L/min), lo que abarata el coste de la técnica en comparación con otros tipos de plasmas como el ICP.
- Flexibilidad en el gas de descarga: aunque fundamentalmente se trabaja en plasma de argón, también se pueden emplear otros gases y mezclas de los mismos [31].
- Versatilidad en el tipo de muestra: el uso de RF para la generación de la descarga permite el análisis de materiales conductores, semiconductores y aislantes. Aunque menos frecuentemente, también se ha utilizado la técnica para el análisis de muestras líquidas [32] y gaseosas [33,34].
- Sputtering rápido y uniforme: el proceso de arrancado de átomos de una muestra sólida se hace capa a capa, lo que confiere a la técnica un gran potencial para análisis con alta resolución en profundidad de muestras con

capas delgadas (unos pocos nm). Además, estos análisis se hacen con gran rapidez, en no más de 1 ó 2 minutos, puesto que las velocidades de arrancado se encuentran en el orden de  $\mu\text{m min}^{-1}$ .

- Versatilidad en la etapa de detección: empleando la descarga luminiscente como fuente espectroscópica se pueden utilizar varios sistemas de detección: espectrometría de fluorescencia atómica, absorción atómica, espectroscopía de emisión óptica y espectrometría de masas.

Como cualquier técnica analítica, la GD también presenta ciertos inconvenientes, entre los que hay que tener en cuenta:

- Técnica destructiva: el arrancado de átomos de la muestra puede considerarse una desventaja si se desea que ésta sufra el menor daño posible. Para análisis menos destructivos han de considerarse técnicas como AES ó XPS.
- Baja resolución lateral: normalmente la resolución lateral, que viene dada por el tamaño del cráter producido en la muestra, es del orden de unos pocos  $\mu\text{m}$ . Así, el área de muestreo en una GD se encuentra en el orden de los  $10 \mu\text{m}^2$ , siendo delimitado por la geometría del ánodo.
- Mecanizado de la muestra: la geometría de la cámara de descarga también puede limitar la forma y dimensiones de la muestra sólida a analizar.

El análisis directo de sólidos ha sido hasta el momento la aplicación más importante y de más éxito de las descargas luminiscentes. La posibilidad de abarcar un amplio intervalo de concentraciones en las curvas de calibración, así como de llevar a cabo el análisis de una gran variedad de matrices, confirma el éxito de esta técnica como técnica de análisis directo de sólidos, tanto para el análisis “global” (o bulk) de muestras homogéneas, como para el análisis de perfiles de concentración en profundidad (o in-depth) de muestras con recubrimientos.

El análisis de muestras homogéneas fue la primera aplicación analítica de las descargas luminiscentes y consiste en la determinación de los distintos elementos que componen una muestra sólida. Hasta la fecha, un amplio abanico de materiales ha sido analizado, como por ejemplo, aceros y aleaciones metálicas, semiconductores [35,36], vidrios [37] o polímeros [38].

En cuanto a los análisis de muestras con recubrimiento, la posibilidad de estudiar la variación de la composición de un material en función de su distancia a la superficie con una GD, viene dada por la facilidad con la que se eliminan las capas de la

superficie a analizar de forma controlada por el proceso de *sputtering*. En los últimos años las mejoras desarrolladas en GD-MS han convertido a esta técnica en una potente herramienta para el análisis de recubrimientos y capas delgadas, como el análisis cuantitativo en profundidad de capas conductoras y no conductoras en vidrios [39], o el análisis de recubrimientos en el rango de los micrómetros en materiales principalmente conductores. También se emplea en la caracterización de capas ultrafinas (pocos nm) en materiales de diversa naturaleza, como pueden ser materiales nanoestructurados [40], o células solares [41,42]. Entre las ventajas de la técnica GD-MS se incluye su capacidad para la obtención de información isotópica [43].

## 0.6. Bibliografía

- [1] J. Pisonero, B. Fernández, R. Pereiro, N. Bordel, A. Sanz-Medel, *Glow-discharge spectrometry for direct analysis of thin and ultra-thin solid films*, Trends in Anal. Chem., 25 (2006) 11-18.
- [2] A. De Maeyer-Worobiec, V.M. Dekov, R.W.P.M. Laane, R. Van Grieken, *EPXMA survey of shelf sediments (Southern Bight, North Sea): A glance beyond the XRD-invisible*, Microchemical J., 91 (2009) 21-31.
- [3] R.K. Marcus, J.A.C. Broekaert, *Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy*, John Wiley and Sons, Ltd, 2003.
- [4] G. Galbács, *A critical review of recent progress in analytical laser-induced breakdown spectroscopy*, Anal. Bioanal. Chem. 407 (2015) 7537-7562.
- [5] M.J. Nuevo, A.M. Sánchez, *Application of XRF spectrometry to the study of pigments in glazed ceramic pots*, Applied Radiation and Isotopes, 69 (2011) 574-579.
- [6] D.R. Baer, M.H. Engelhard, *XPS analysis of nanostructured materials and biological surfaces*, J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 178-179 (2010) 415-432.
- [7] A. Krupski, *Ag on Mo (110) studied by AES and STM*, Surface Science, 604 (2010) 1179-1184.
- [8] J. Pisonero, B. Fernández, D. Günther, *Critical revision of GD-MS, LA-ICP-MS and SIMS as inorganic mass spectrometric techniques for direct solid analysis*. J. Anal. At. Spectrom., 24 (2009) 1145-1160.
- [9] J. R. Bacon, J. C. Greenwood, L. V. Vaeck, J. G. Williams, *Atomic spectrometry update. Atomic mass spectrometry II*, J. Anal. At. Spectrom., 19 (2004) 1020-1057.
- [10] M. Dickinson, P.J. Heard, J.H.A. Barker, A.C. Lewis, D. Mallard, G.C. Allen, *Dynamic SIMS analysis of cryo-prepared biological and geological specimens*, Applied Surface Science, 252 (2006) 6793-6796.
- [11] P. Van Royen, E. Schacht, L. Ruys, L. Van Vaeck, *Characterisation of the surface composition in electrospun nanowebs with static secondary ion mass spectrometry (S-SIMS)*, Talanta, 71 (2007) 1464-1469.
- [12] J.R. Roth, *Industrial Plasma Engineering (Volume 1 & 2)*, Institute of Physics Publishing (2001).
- [13] A. Bogaerts, R. Gijbels, *Description of the argon-excited levels in a radio-frequency and direct current glow discharge*, Spectrochim. Acta Part B, 55 (2000) 263-278.
- [14] A. Bogaerts, and R. Gijbels, *Modeling of metastable argon atoms in a directcurrent glow-discharge*, Physical Review A, 52 (1995) 3743-3751.

- [15] A. Bogaerts, R. Gijbels, *Fundamental aspect and applications of glow discharge spectrometric techniques*, Spectrochim. Acta, Part B, 53 (1998) 1-42.
- [16] E.B.M. Steers, *Charge transfer excitation in glow discharge sources: the spectra of titanium and copper with neon, argon and krypton as the plasma gas*, J. Anal. At. Spectrom., 12 (1997) 1033-1040.
- [17] R. Payling, D. Jones, A. Bengston, *Glow discharge Optical Emission Spectrometry*, John Wiley & Sons Ltd. Chichester (1997).
- [18] A. Bogaerts, E. Neyts, R. Gijbels, and J. van der Mullen, *Gas discharge plasmas and their applications*, Spectrochim. Acta Part B, 57 (2002) 609-658.
- [19] Ph. Belenguer, M. Ganciu, Ph. Guillot, Th. Nelis, *Pulsed glow discharges for analytical applications*, Spectrochim. Acta, Part B, 64 (2009) 623-641.
- [20] M.R. Winchester, R.K. Marcus, *Emission characteristics of a pulsed, radiofrequency glow-discharge atomic emission device*, Anal. Chem., 64 (1992) 2067-2074.
- [21] J.A. Klingler, P.J. Savickas, W.W. Harrison, *The pulsed glow discharge as an elemental ion source*, J. Am. Mass Spectrom., 1 (1990) 138-143.
- [22] W. A. Mattson, B. L. Bentz, W. W. Harrison. *Coaxial Cathode Ion Source for Solids Mass Spectrometry*. Anal. Chem., 48 (1976) 489-491.
- [23] R.A. Sawyer. *Excitation processes in the hollow cathode discharge*. Phys. Rev., 36 (1930) 44-50.
- [24] W. Grimm, *New glow discharge lamp for optical emission spectral analysis*, Spectrochim. Acta Part B, 23B (1968) 443-454.
- [25] V. Efimova, V. Hoffmann, J. Eckert, *Sputter crater formation in the case of microsecond pulsed glow discharge in a Grimm-type source. Comparison of direct current and radio frequency modes*, Spectrochim. Acta Part B, 76 (2012) 181–189.
- [26] X. Yu, X. Li, H. Wang, *Interference correction in analysis of stainless steel and multi-element determination by glow discharge quadrupole mass spectrometry*, Int. J. Mass Spectrom., 262 (2007) 25-32.
- [27] T. Gusarova, B. Methven, H. Kipphardt, R. Sturgeon, R. Matschat, U. Panne, *Calibration of double focusing Glow Discharge Mass Spectrometry instruments with pin-shaped synthetic standards*, Spectrochim. Acta Part B, 66 (2011) 847-854.
- [28] R.J. Cotter, *Time-of-Flight Mass Spectrometry: Instrumentation and applications in Biological Research*, Am. Chem. Soc., Washington, DC, (1997).
- [29] J. Pisonero-Castro, J.M. Costa-Fernández, R. Pereiro, N. Bordel, A. Sanz-Medel, *Further development of a simple glow discharge source for direct solid analysis by on-axis time of flight mass spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom., 17 (2002) 786-789.

- [30] L. Lobo, J. Pisonero, N. Bordel, R. Pereiro, A. Tempez, P. Chapon, J. Michler, M. Hohl, A. Sanz-Medel, *A comparison of non-pulsed radiofrequency and pulsed radiofrequency glow discharge orthogonal time-of-flight mass spectrometry for analytical purposes*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 41 (2009) 1373-1381.
- [31] A. Bogaerts, *Effects of oxygen addition to argon glow discharges: A hybrid Monte Carlo-fluid modeling investigation*, *Spectrochim. Acta Part B*, 64 (2009) 1266-1279.
- [32] M.V. Balarama Krishna, R.K. Marcus, *Role of cathode identity in liquid chromatography particle beam glow discharge mass spectrometry*, *Spectrochim. Acta Part B*, 63 (2008) 673-684.
- [33] C.G. Gago, R. Pereiro, N. Bordel, P.M. Ramos, A. Tempez, A. Sanz-Medel, *Analysis of small bubbles in glass by glow discharge—Time-of-flight mass spectrometry*, *Anal. Chim. Acta*, 652 (2009) 272-277.
- [34] A. Solá Vazquez, A. Martín, J.M. Costa, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *Tuneable microsecond-pulsed glow discharge design for the simultaneous acquisition of elemental and molecular chemical information using a time-of-flight mass spectrometer*, *Anal. Chem.*, 81 (2009) 2591-2599.
- [35] A. Menéndez, N. Bordel, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *Radiofrequency glow discharge-optical emission spectrometry for the analysis of metallurgical-grade silicon*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 20 (2005) 233-235.
- [36] J. Pisonero, L. Lobo, N. Bordel, A. Tempez, A. Bensaoula, N. Badi, A. Sanz-Medel, *Quantitative depth profile analysis of boron implanted silicon by pulse radiofrequency glow discharge time-of-flight mass spectrometry*, *Solid Energy Material & Solar Cells*, 94 (2010) 1352-1357.
- [37] A. C. Muñiz, J. Pisonero, L. Lobo, C. Gonzalez, N. Bordel, R. Pereiro, A. Tempez, P. Chapon, N. Tuccitto, A. Licciardello, A. Sanz-Medel, *Pulsed radiofrequency glow discharge time of flight mass spectrometer for the direct analysis of bulk and thin coated glasses*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 23 (2008) 1239-1246.
- [38] L. Lobo, N. Tuccitto, N. Bordel, R. Pereiro, J. Pisonero, A. Licciardello, A. Tempez, P. Chapon, A. Sanz-Medel, *Polymer screening by radiofrequency glow discharge time-of-flight mass spectrometry*, *Anal. Bioanal. Chem.*, 396 (2010) 2863-2869.
- [39] M. Bouza, R. Pereiro, N. Bordel, A. Sanz-Medel, B. Fernández, *Pulsed radiofrequency glow discharge time of flight mass spectrometry for coated glass analysis*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 30 (2015) 1108-1116.
- [40] B. Fernández, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *Glow discharge analysis of nanostructured materials and nanolayers—A review*, *Anal. Chim. Acta*, 679 (2010) 7-16.

[41] P. Sanchez, B. Fernández, A. Menéndez, D. Gómez, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *A path towards a better characterisation of silicon thin-film solar cells: depth profile analysis by pulsed glow discharge optical emission specrometry*, Prog. Photovolt.: Res. Appl. 22 (2014) 1246-1255.

[42] A. Alvarez-Toral, P. Sanchez, A. Menéndez, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, B. Fernández, *Depth profile analysis of amorphous silicon thin film solar cells by pulsed radiofrequency glow discharge time of flight mass spectrometry*, J. Am. Soc. Mass Spectrom., 26 (2015) 305-314.

[43] A. Alvarez-Toral, B. Fernandez, J. Malherbe, F. Claverie, J.L. Molloy, R. Pereiro, A. Sanz-Medel,, *Isotope dilution mass spectrometry for quantitative elemental analysis of powdered samples by radiofrequency pulsed glow discharge time of flight mass spectrometry*, Talanta, 115 (2013) 657-664.





**CAPÍTULO 1: Evaluación de la descarga luminiscente de radiofrecuencia pulsada acoplada a espectrometría de masas de tiempo de vuelo (RF-PGD-TOFMS) para el análisis y diferenciación de materiales poliméricos**



## 1.1. Introducción

Un polímero se puede definir como un compuesto químico, natural o sintético, formado por polimerización, es decir, mediante una reacción química en la que dos o más moléculas se combinan para formar otra en las que se repiten unidades estructurales de las primitivas.

Los polímeros naturales, por ejemplo la lana, la seda o la celulosa se han empleado abundantemente y han tenido mucha importancia a lo largo de la historia. Sin embargo, hasta finales del siglo XIX no aparecieron los primeros polímeros sintéticos. El desarrollo de los primeros polímeros creados por el hombre fue inducido a través de las modificaciones de polímeros naturales con el fin de mejorar sus propiedades físicas. Las propiedades de los polímeros dependen no sólo de la naturaleza química de los mismos sino también de la longitud de las cadenas poliméricas y su distribución, el grado de cristalinidad o la cantidad de aditivos que contienen [1]. A pesar de que los distintos polímeros presentan grandes diferencias en su composición y estructura, hay una serie de propiedades comunes a todos ellos y que los distinguen de otros materiales.

Una de las propiedades más atractivas de los polímeros orgánicos clásicos ha sido la capacidad de actuar como excelentes aislantes eléctricos. Sin embargo, más recientemente ha existido un gran interés en la posibilidad de producir polímeros que actúen como conductores eléctricos. Estos nuevos materiales, a los que se han denominado polímeros conductores, podrían revolucionar la industria electrónica al combinar, en un sólo material, las propiedades eléctricas de los conductores metálicos clásicos con las ventajas de los plásticos: inercia química, baja densidad, bajo coste y procesabilidad.

No obstante, los polímeros también tienen aspectos negativos. Al ser materiales generalmente no biodegradables, presentan un grave problema cuando llegan al medio ambiente en forma de residuos, como los que se pueden encontrar en los materiales plásticos y textiles. La mayoría de estos materiales están constituidos por distintos derivados orgánicos, y por tanto, en muchos casos son altamente inflamables. Por este motivo, existe una gran presión económica, social y legal sobre las industrias productoras de polímeros, que les obliga a fabricar materiales con capacidades ignífugas. El empleo de algunos retardantes de llama utilizados como aditivos para dotar de propiedades ignífugas a los materiales, puede suponer un serio problema medioambiental debido a la formación de dioxinas, productos cancerígenos

o por la liberación de sustancias químicas tóxicas persistentes o bioacumulativas cuando el material es desechado. Cabe destacar que los retardantes de llama bromados han sido identificados como compuestos altamente tóxicos, debido a lo cual están siendo sustituidos por otros compuestos de menor toxicidad por lo que su detección en materiales ignífugos resulta de elevado interés.

Tradicionalmente, para el análisis de polímeros se han empleado tanto técnicas que requieren la disolución previa de la muestra [2] como técnicas de análisis directo. Las primeras son útiles, pero generalmente conllevan largos tiempos de análisis y pérdida de información espacial. En este sentido, las técnicas de análisis directo suponen una ventaja, ya que se reduce el tiempo de análisis como consecuencia de la ausencia del tratamiento previo de la muestra para ponerla en disolución y posibilita llevar a cabo un análisis del perfil en profundidad. En la bibliografía se recogen trabajos en los que se emplea la espectroscopía Raman tanto para la identificación de materiales poliméricos como para la determinación de estructuras en profundidad [3]. También se utiliza la espectroscopía de infrarrojo con la misma finalidad [4], siempre teniendo en cuenta que se emplean para capas de espesores del orden de unos pocos micrómetros.

Entre las técnicas de espectrometría de masas más empleadas para el análisis de polímeros destacan la desorción/ionización por laser asistida por una matriz (MALDI) [5] que además de aportar información estructural permite la estimación de la masa molecular y la ionización electrospray (ESI) [6]. Además se han desarrollado una gran variedad de aplicaciones basadas en el empleo de técnicas híbridas que requieren una etapa previa de puesta en disolución: acoplamiento de una técnica de separación con un analizador de masas, por ejemplo, cromatografía de gases y cromatografía líquida de alta resolución [7]. Sin embargo, para obtener información del perfil en profundidad, es necesario llevar a cabo el análisis directo de la muestra en estado sólido.

La espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS) es una técnica ampliamente utilizada hoy en día no sólo para la identificación de materiales poliméricos, la determinación de su peso molecular o la distribución superficial de dopantes (SIMS estático) sino también para la obtención de información en profundidad (generalmente SIMS dinámico) [8]. No obstante, la técnica SIMS presenta una serie de limitaciones en cuanto a su aplicabilidad a todo tipo de polímeros debido a que la interacción del haz de partículas incidente (1-25 keV) sobre la muestra induce en algunos casos una serie de modificaciones físico-químicas no deseadas

(entrecruzamientos, ruptura de enlaces, formación de radicales, cambios de densidad, etc) que alteran la superficie de la misma.

Por otro lado, se han descrito algunas aplicaciones en las que la GD se emplea para el análisis de polímeros la cual presenta velocidades de arrancado rápido (0.1-1  $\mu\text{m}/\text{min}$ ). El haz de iones incidente en la muestra presenta una energía de unos 50 eV, considerablemente inferior a la energía del SIMS dinámico, por lo que el daño causado sobre la superficie de la muestra será menor, así como el tiempo de análisis y el coste instrumental. Se debe destacar la necesidad de buenos sistemas de refrigeración y, en algunos casos, la imposibilidad de aplicar potencias demasiado altas, ya que si se supera la temperatura de fusión se produce desorción térmica y descomposición del polímero. Por lo tanto, sería interesante evaluar la capacidad de las descargas luminiscentes para el análisis de este tipo de materiales. En la bibliografía se recogen algunas aplicaciones tanto con detección por espectrometría de masas [9,10] como por emisión óptica [11]. La espectrometría de masas permitiría además la obtención de información molecular, pudiéndose emplear por tanto, como una técnica de caracterización cualitativa para este tipo de materiales.

Desde el punto de vista instrumental, el acoplamiento de una descarga luminiscente con un analizador de masas de tiempo de vuelo presenta una serie de ventajas que lo hacen ideal para su aplicación al análisis de materiales poliméricos. En primer lugar y a diferencia de otros analizadores de masas como el cuadrupolo o el sector magnético, que como ya se comentó son secuenciales, un analizador TOF permite una detección simultánea de todas las especies presentes en la muestra debido a que la velocidad de adquisición de datos es elevada y se registra un espectro completo por pulso. Además, al emplear una fuente pulsada se va a poder seguir la evolución de las distintas especies presentes en la muestra a lo largo del periodo del pulso de la descarga, y así escoger la zona del perfil del pulso donde las señales de interés provenientes de nuestras muestras sean máximas, resultando interesante estudiar si es posible llegar a distinguir cualitativamente polímeros con composición elemental similar pero estructuralmente diferentes.

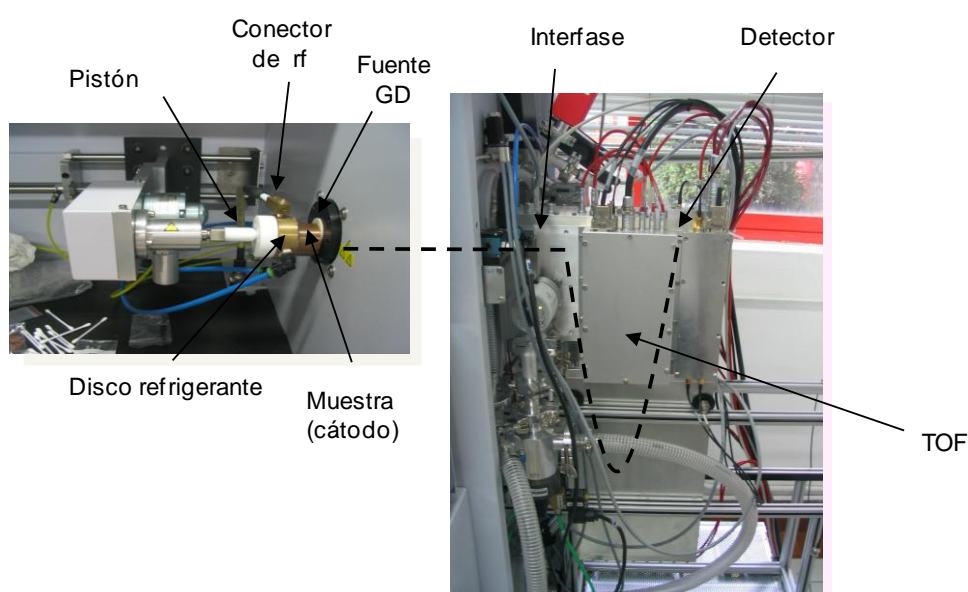
Por ello, el objetivo de este capítulo ha sido la evaluación del potencial analítico de la RF-GD pulsada acoplada a TOFMS para el análisis materiales poliméricos, habiendo seleccionado entre ellos los recubrimientos ignífugos bromados y polímeros conductores.

Este objetivo general ha sido abordado a través de los siguientes objetivos parciales:

1. Evaluación las capacidades analíticas de la técnica en el análisis e identificación de retardantes de llama bromados (BFRs). Para ello se llevó a cabo una optimización de las condiciones de trabajo, incluyendo un estudio comparativo de los regímenes de pulso en microsegundos y milisegundos.
2. Comparación de dos diseños de cámara GD tipo Grimm, la primera diseñada en el laboratorio (UniOvi) y la segunda (GD.1) incluida en el prototipo inicial.
3. Una vez seleccionadas las condiciones más adecuadas para la obtención de información molecular, se analizaron los distintos espectros de masas obtenidos para cada BFR y se investigó la posibilidad de llevar a cabo una identificación y caracterización cualitativa de los mismos.
4. Por último, referente a los BFRs, se realizó una cuantificación del contenido en bromo de muestras de pintura con alta resistencia al fuego.
5. En cuanto a los polímeros conductores, y como en el caso anterior, se llevó a cabo una optimización de las condiciones de análisis.
6. Posteriormente, se evaluaron los espectros de masas a lo largo de dos regímenes temporales de la descarga (plateau y afterglow) con el objetivo de seleccionar aquel que ofrezca mejores resultados.
7. Se realizaron estudios preliminares empleando una precámara de argón para valorar si su uso afecta a los espectros de masa obtenidos, ya que se espera que minimice la influencia de los compuestos externos (aire atmosférico) a la muestra.
8. Se evaluó el potencial analítico de la técnica RF-PGD-TOFMS para la identificación y diferenciación de estos polímeros.

## 1.2. Descripción del sistema RF-GD-TOFMS

El equipo de descarga luminiscente de radiofrecuencia con detección mediante espectrometría de masas de tiempo de vuelo (Figura 1.1) utilizado en el presente capítulo se trata de un prototipo disponible en nuestro laboratorio bajo el marco de un proyecto europeo (*New elemental and molecular depth profile analysis of advanced materials by modulated radiofrequency glow discharge time of flight mass spectrometry*, Targeted Research Projects STREP-NMP N°032202), cuyo objetivo era el desarrollo de un instrumento que pudiera ser comercialmente competitivo. Actualmente este equipo ya está disponible (Horiba Scientific, Francia).



**Figura 1.1.** Fotografía donde se muestra el cuerpo de la cámara de descarga a la izquierda y el analizador de masas de tiempo de vuelo (externamente) a la derecha. En la línea discontinua se indica la trayectoria que siguen los iones desde la cámara GD hasta el detector.

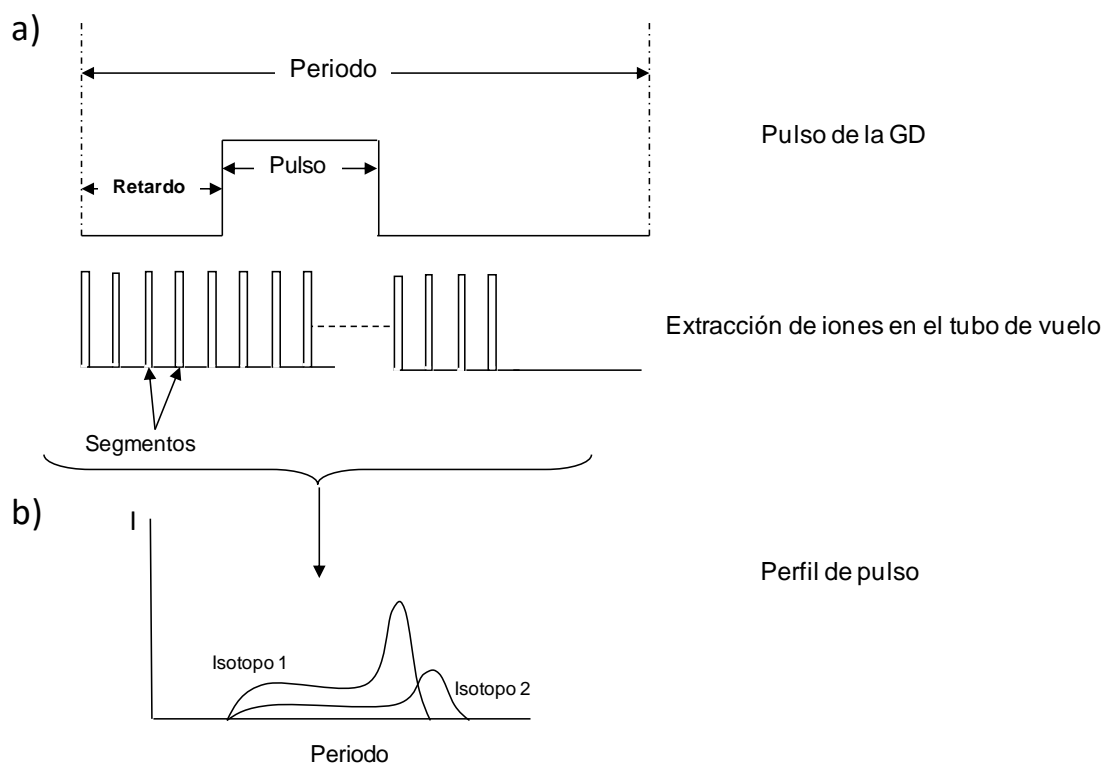
El equipo está constituido por una cámara de descarga luminiscente tipo Grimm modificada. El ánodo es de cobre y tiene un diámetro interno de 4 mm. En el interior del ánodo se coloca un tubo de flujo que ayuda a guiar el gas de descarga hacia la muestra para producir un mejor arrancado de la muestra. Este tubo también ayuda a concentrar la descarga en el interior del mismo, facilitando el transporte de iones a través del sampler. La muestra, que actúa como cátodo, se coloca sobre el ánodo utilizando una pieza cerámica y una junta tórica entre ambos para conseguir un buen sellado de vacío, evitando al mismo tiempo que haya contacto eléctrico ánodo-cátodo. El analizador de masas es de tipo de tiempo de vuelo (TOF, diseñado por TOFWERK, Suiza) y su particularidad radica en su pequeño tamaño y en que la detección de los iones es ortogonal respecto de la trayectoria inicial de los mismos. Los iones



provenientes de la fuente de descarga luminiscente son extraídos por el cono de muestreo (*sampler*) que tiene un diámetro interno de 0.5 mm, y seguidamente acelerados por el potencial aplicado al cono de extracción (*skimmer*) con un diámetro interno de 1 mm. A continuación los iones atraviesan una serie de lentes iónicas encargadas de focalizar los iones hacia el detector. Una vez atravesadas dichas lentes los iones son desviados de su trayectoria inicial mediante un pulso y entran en el tubo de vuelo. En esta parte la presión se reduce de manera que el tubo de vuelo esté al vacío requerido ( $10^{-5}$  Pa) para la detección de los iones y conservación del detector. Finalmente los iones llegan al detector, en nuestro caso dos placas microcanal (MCP) colocadas en paralelo. Éste lleva asociada una electrónica que proporciona dos canales de salida para las señales; un canal en el que las señales son amplificadas (señales inferiores a 0.2 V) y otro canal sin amplificar para las señales superiores a dicho valor umbral.

Para alcanzar las presiones requeridas en las diferentes regiones se utilizan tres bombas de vacío: una bomba “seca” (Triscroll™ 300 Dry Scroll, Varian, Estados Unidos), una bomba rotatoria (Pascal 2005 SD, Alcatel Vacuum Technology, Francia), y una bomba turbomolecular (TMH 261, Pfeiffer Vacuum, Alemania).

La fuente de radiofrecuencia utilizada en este instrumento consiste en un generador de corriente alterna con una frecuencia de 13,56 MHz (DRESSLER VM 700 A-JY, Alemania). Esta fuente puede funcionar en modo continuo y pulsado con una frecuencia entre 0.1 Hz y 10 kHz y anchuras de pulso comprendidas desde los 50  $\mu$ s hasta los milisegundos. En el modo pulsado, a lo largo de un periodo de funcionamiento de la GD se hacen una serie de extracciones (segmentos) de iones hacia el tubo de vuelo (Figura 1.2a). Si se representa la intensidad medida para un cierto ion a lo largo de las diferentes extracciones de un periodo se obtiene una curva similar a la recogida en la Figura 1.2b. Esta representación se corresponde por tanto con el perfil de intensidad de un isótopo a lo largo del periodo, al cual solemos denominar perfil del pulso. Según la frecuencia de extracción de los iones hacia el tubo de vuelo en el espectro se puede alcanzar mayor o menor rango de masas. En nuestro caso, el TOFMS ha operado a una frecuencia de extracción de 33 kHz, alcanzando un rango de masa hasta 260 m/z. De esta manera, un espectro de masa ha sido registrado cada 99  $\mu$ s (la suma de tres sucesivas extracciones del TOF) para monitorizar las especies iónicas a lo largo del pulso con un retardo en la adquisición de la señal de 150 ns para todas las medidas.



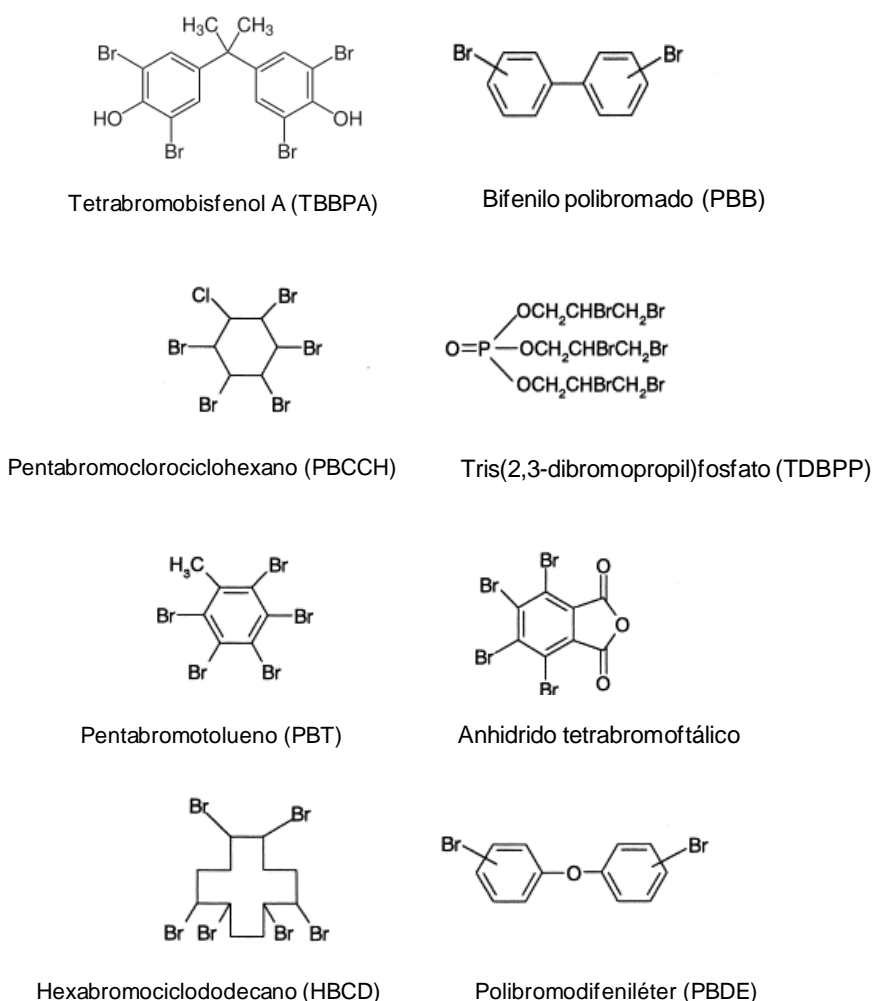
**Figura 1.2.** Funcionamiento del modo pulsado en el instrumento de RF-GD-TOFMS.

Por último, con objeto de refrigerar las muestras, evitando que estas se calienten en exceso, se incorporó un recirculador (LabCraft CF2050).

En este prototipo se utilizan un software que permite controlar las condiciones de operación de la GD, el TOF y la adquisición de datos. El programa “Quantum” desarrollado por Horiba se encarga del control de la presión y la potencia aplicada en la descarga; el “TPS controller” se ocupa de los potenciales aplicados al sampler, skimmer y lentes iónicas del analizador de masas. Por último, el programa “TofDaq” se ocupa de la adquisición y tratamiento de datos.

### 1.3. Análisis de los retardantes de llama bromados (BFRs)

Desde hace más de 30 años los BFRs han demostrado ser altamente eficaces, de ahí que su uso se haya popularizado extraordinariamente, siendo utilizados en la fabricación de ignífugos de muy variada naturaleza, (p.e., en compuestos electrónicos, pinturas, construcción, textiles, etc). El término “ignífugos bromados” engloba a un gran número de sustancias químicas con estructuras muy diversas, que incluyen compuestos aromáticos, alifáticos cíclicos, derivados fenólicos, alifáticos y derivados del anhídrido ftálico (Figura 1.3).



**Figura 1.3.** Estructura de los BFRs más comunes

Recientemente, las preocupaciones ambientales relacionadas con BFRs están creciendo debido a su persistencia en el ambiente, las propiedades de bioacumulación y su potencial toxicidad [12]. Hasta la fecha, de los BFRs disponibles, solo un pequeño

número de ellos han sido identificados en el medio ambiente [13]. Los tres principales representantes son: el tetrabromobisfenol-A (TBBPA), que tiene las cifras más altas de producción en todo el mundo; el hexabromociclododecano (HBCD), los bifenilos polibromados (PBBs) y los éteres polibromados (PBDE), de los cuales hay tres productos comerciales de PBDE: Penta-, octa- y deca-BDE. Los BFRs pueden causar efectos en el desarrollo, alteraciones endocrinas en la inmunotoxicidad, reproductividad y los efectos a largo plazo, incluyendo los efectos de segunda generación [14].

Aunque algunos BFRs se sigan utilizando, su producción en muchas partes del mundo ha cesado o bien está sujeta a restricciones rigurosas, incluyéndose en el marco del Convenio de Estocolmo (convenio sobre contaminantes orgánicos persistentes). Esto ha dado lugar a la elaboración de una normativa restrictiva en cuanto a su uso [15-17], parte de la cual viene recogida en las Tablas 1.1 y 1.2 [18].

Tabla 1.1. Normativa de aplicación en la UE referente a BFRs.

Fundamento jurídico	Contenido	Plazo de cumplimiento	Sustancia BFR en cuestión
Directiva WEEE <sup>19</sup>	Separación de los plásticos BFR del equipo de E&E antes de la recuperación y el reciclaje	Diciembre 2006	Todos los BFRs usados en E&E
Directiva RoHS	Prohibición de su uso en aplicaciones de E&E	1 de Julio 2006	Penta-BDE Octa-BDE PBB
	Prohibición en aplicaciones E&E	1 de Julio 2008	Deca-BDE
Directiva de la UE establece la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas	Establecimiento de controles de emisiones, vertidos y pérdidas en el medio ambiente y las normas de calidad del agua	No aplicable	Deca-BDE Octa-BDE
	Cese de las emisiones en el medioambiente	2020	Penta-BDE
	Cese de las emisiones en el medioambiente	2033	HBCD
Enmienda 24 a la comercialización y el uso de la Directiva 76/769/CEE	Prohibición de uso en todas las aplicaciones para el mercado de la UE	15 de Agosto 2004	Penta-BDE Octa-BDE
4ª enmienda a la comercialización y el uso de la Directiva 76/769/CEE	Prohibición de las aplicaciones textiles en el mercado de la UE	Noviembre 1984	PBB (no producido desde 2000)
REACH	Evaluación científica de todas las sustancias químicas colocadas en el mercado de la UE	Registro de sustancias producidas o importadas en volúmenes de más de 1.000 toneladas / año y sustancias CMR o R50/R53 con más de 1 tonelada / año: 01 de diciembre 2010	TBBPA HBCD Deca-BDE

WEEE: Waste Electrical and Electronic Equipment.

E&E: Electrical and Electronic.

RoHS: Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment.

CEE: Comunidad Económica Europea.

CMR: Cancerígenas, Mutagénicas o tóxicas para la Reproducción.

REACH: Registration, Evaluation, Authorization and restriction of Chemicals.

Tabla 1.2. Normativa específica para el empleo y producción de BFRs en la UE.

Sustancia BFR	Contenido	Fundamento jurídico	Plazo de cumplimiento	UE evaluación científica del riesgo
Deca-BDE	Separación de plásticos BFR del equipo de E&E antes de la recuperación y el reciclaje	Directiva WEEE	Diciembre 2006	Finalizado en mayo de 2004, ahora integrado en REACH
	Prohibición para el uso en todas las aplicaciones de E&E	Directiva RoHS	1 de Julio 2008	
	Establecimiento de controles de emisiones, vertidos y pérdidas en el medio ambiente y las normas de calidad del agua	Directiva de la UE establece la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas	No aplicable	
Octa-BDE	Separación de plásticos BFR del equipo de E&E antes de la recuperación y el reciclaje	Directiva WEEE	Diciembre 2006	Finalizado
	Prohibición de uso en aplicaciones de E&E	Directiva RoHS	Julio 2006	
	Prohibición de uso en todas las aplicaciones del mercado europeo	Enmienda 24 a la comercialización y el uso de la Directiva 76/769/CEE	15 de Agosto 2004	
	Establecimiento de controles de emisiones, vertidos y pérdidas en el medio ambiente y las normas de calidad del agua	Directiva de la UE establece la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas	No aplicable	
Penta-BDE	Separación de plásticos BFR del equipo de E&E antes del reciclaje	Directiva WEEE	Diciembre 2006	Finalizado
	Prohibición de uso en aplicaciones de E&E	Directiva RoHS	Julio 2006	
	Cese de las emisiones en el medio ambiente	Directiva de la UE establece la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de las políticas del agua	2020	
	Prohibición de uso en todas las aplicaciones para el mercado de la UE	Enmienda 24 a la comercialización y el uso de la Directiva 76/769/CEE	15 de Agosto 2004	

PBB (no producido desde 2000)	Prohibición de las aplicaciones textiles en el mercado de la UE	4ª enmienda a la comercialización y el uso de la Directiva 76/769/CEE	Noviembre 1984	No aplicable
	Prohibición de las aplicaciones en E&E en el mercado de la UE	Directiva RoHS	Julio 2006	
TBBPA	La separación de plásticos BFR del equipo de E&E antes de su reciclaje, separación de circuitos impresos	Directiva WEEE	Diciembre 2006	Finalizado, ahora integrado en REACH
HBCD	Separación de plásticos BFR del equipo de E&E antes del reciclaje	Directiva WEEE	Diciembre 2006	Finalizado, ahora integrado en REACH
	Cese de las emisiones en el medio ambiente	Directiva de la UE establece la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de las políticas del agua	2033	

### 1.3.1. Descripción de las muestras utilizadas

Los cuatro BFRs utilizados (Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemania) en este estudio se encuentran, como se mencionó anteriormente, entre los más nocivos para la salud humana y el medioambiente:

- *TBBPA*: 3,3',5,5'-tetrabromobisfenol A
- *4-4'-BB*: 4,4'-dibromobifenilo
- *Deca-BDE*: Decabromodifenil éter
- *HBCD*: 1,2,5,6,9,10-hexabromociclododecano

El TBBPA ha sido el BFR seleccionado para optimizar los parámetros de análisis, así como para llevar a cabo el calibrado de bromo y distintos fragmentos bromados. Tanto en el caso del TBBPA como de los demás BFRs se prepararon capas de cada polímero sobre un sustrato de silicio (oblea de silicio de alta pureza  $525 \pm 25 \mu\text{m}$  espesor, University Wafer, USA). Para su síntesis se han utilizado los siguientes reactivos: bisfenol A, (2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano) y fluoroglucinol, (1,3,5-trihidroxibenceno) fueron proporcionados por Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany), difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI) Merk (Darmstadt, Alemania), Tetrahidrofurano (THF) calidad HPLC, Chromanorm (Leuven, Bélgica).

Para obtener obleas de silicio recubiertas de una película polimérica de concentración conocida de bromo para cada uno de los BFRs, se procede a la síntesis de un polímero entrecruzado formado por tres monómeros funcionales (MDI, bisfenol A y p.e. TBBPA), y un entrecruzador (fluoroglucinol). La reacción que tiene lugar es la adición nucleófila del grupo hidroxilo al diisocianato del MDI para dar lugar a un poliuretano. Teniendo en cuenta que para conseguir que se forme el polímero se ha de mantener una relación equimolecular entre hidroxilos y diisocianatos se han calculado las cantidades necesarias de monómero a utilizar para cada porcentaje de bromo final en el polímero. La Tabla 3 recoge las cantidades de cada reactivo utilizadas para obtener el recubrimiento polimérico y sus correspondientes concentraciones de bromo (% p/p). Una vez pesados los reactivos sólidos se introducen en viales y se disuelven en 5 ml de THF. Se pipetea el volumen necesario (~2 ml) para cubrir la oblea de silicio y se deja evaporar a temperatura ambiente, en campana, durante un mínimo de 24 horas, obteniéndose finalmente una capa polimérica con un espesor de 4-5  $\mu\text{m}$  (el espesor de la capa fue determinado utilizando un perfilómetro mecánico de Ambios Technology, USA).

**Tabla 1.3.** *Cantidades de los reactivos utilizados para la síntesis de polímeros que contienen diferentes porcentajes de bromo. BFRs empleados: TBBPA, 4,4'-BB, Deca-BDE y HBCD.*

Br (%)	MDI (mg)	Floroglucinol (mg)	Bisfenol A (mg)	Reactivo (mg)
27.9	87	70	94	TBBPA / 227
16.2	87	70	140.3	TBBPA / 114
8.8	87	70	163.7	TBBPA / 57
4.6	87	70	175.5	TBBPA / 29
2.4	87	70	181.4	TBBPA / 14
0.6	87	70	185.8	TBBPA / 3
0	87	70	187.3	0
27.9	87	70	187.3	4,4'-BB / 411.9
27.9	87	70	187.3	Deca-BDE / 173.4
27.9	87	70	187.3	HBCD / 205.2



### 1.3.2. Optimización de las condiciones de análisis para los BFRs

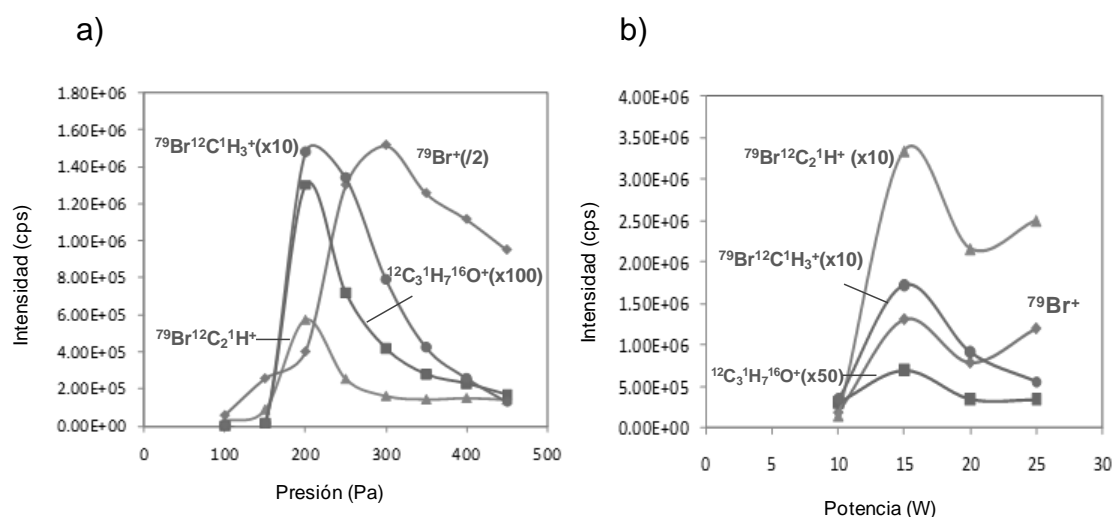
Las condiciones de análisis (presión del gas de descarga, potencia de radiofrecuencia aplicada, anchura de pulso y periodo) fueron seleccionadas en base a un compromiso entre reproducibilidad de los análisis y alta sensibilidad, tanto para especies elementales como iones poliatómicos. La elección apropiada de los parámetros de la GD es de crucial importancia para evitar un calentamiento de la superficie de la muestra y que se produzca su desorción térmica, lo que conduciría a fluctuaciones en las señales iónicas haciendo el análisis poco práctico. La optimización de las condiciones se llevó a cabo analizando un polímero (TBBPA) que contiene un 4.6% de bromo. Para ello se estudió un rango de valores similares a los empleados para el análisis de otros polímeros en trabajos anteriores [9].

Las especies elementales y los iones poliatómicos son observados claramente en los espectros de masas de los polímeros que contienen BFRs, como se muestra más adelante. La información molecular se obtiene principalmente en el *afterglow*, por lo que esta región del pulso se utilizó para la evaluación de los datos. En la región del *prepeak*, las señales iónicas están influenciadas por las especies del gas de descarga, mientras que la región del *plateau* se caracteriza por la estabilización de las condiciones de operación y por tanto el comienzo de la producción de iones analito arrancados de la superficie de la muestra. Por último, el *afterglow* es la región de mayor interés debido a que se produce un incremento en la población del Ar metaestable ( $Ar_m^*$ ), que a través de la ionización Penning, conduce a un incremento en la ionización de los analitos [19]. Por otra parte, y en relación con las especies de interés en las muestras poliméricas seleccionadas, es sabido que el potencial de ionización del Br (11.8 eV) está por encima de la energía de los estados del  $Ar_m^*$  (11.6 eV y 11.7 eV) y, por lo tanto, la ionización Penning no tendría lugar para esta especie. Sin embargo, estudios previos han demostrado que la señal iónica del Br a lo largo del pulso GD sigue un perfil temporal similar a otros átomos típicamente ionizados por procesos Penning (p.e. Cu), donde su máximo de intensidad se obtiene al mismo tiempo en el perfil de pulso, indicando que pueden ser ionizados mediante colisiones con los átomos de Ar metaestable [20].

La optimización de la presión de gas de descarga (Ar) y la potencia de radiofrecuencia aplicada fue realizada utilizando las señales iónicas del  $^{79}Br^+$  y algunos poliatómicos (con y sin Br:  $^{79}Br^{12}C_2^1H^+$ ,  $^{79}Br^{12}C^1H_3^+$  y  $^{12}C_3^1H_7^{16}O^+$ ). Se realizó el estudio de la presión escogiendo inicialmente 15 W de potencia aplicada y llevando a cabo un

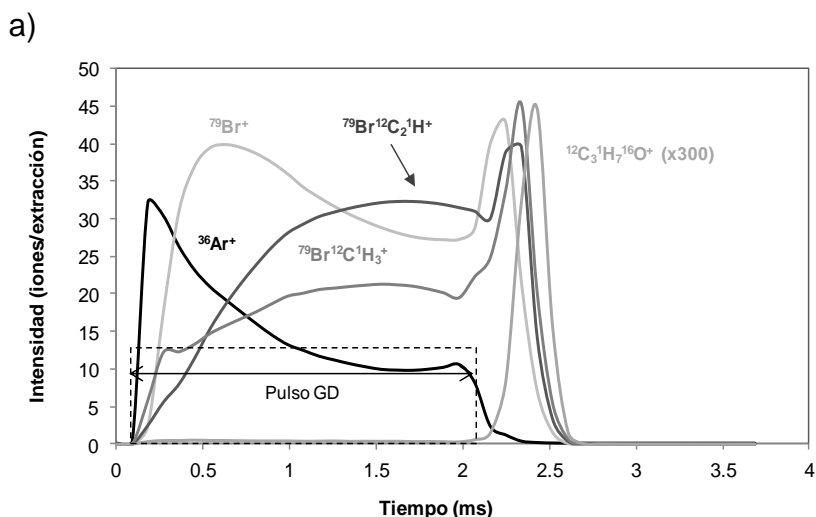
barrido de presiones entre 100 y 450 Pa, con 2 ms de anchura de pulso y 4 ms de periodo. Como se puede ver en la Figura 1.4a, la señal elemental de  $^{79}\text{Br}^+$  y la de los iones poliatómicos presentan el máximo de intensidad a diferentes presiones (300 y 200 Pa, respectivamente). Inicialmente las señales, tanto atómicas como moleculares, aumentan con la presión debido a una mayor velocidad de arrancado hasta un valor a partir del cual decaen, lo que podría atribuirse, en el caso de las especies moleculares, a una mayor fragmentación a mayor presión. Con el fin de obtener una buena sensibilidad, se escogió finalmente como presión óptima 200 Pa, debido a que es la más adecuada para los iones poliatómicos y a esa presión el bromo muestra intensidades relativamente elevadas.

El siguiente paso consistió en llevar a cabo un estudio similar variando esta vez la potencia aplicada sobre la muestra entre 10-25 W, fijando la presión a 200 Pa (Figura 1.4b). Se seleccionaron finalmente 15 W de potencia ya que fue el máximo valor obtenido para las especies estudiadas. Utilizando estas condiciones de medida se consigue evitar el riesgo de desorción debido al calentamiento de la muestra. Cabe señalar que los analitos fueron monitorizados durante 7 minutos a las condiciones experimentales seleccionadas, mostrando una excelente estabilidad a lo largo de todo el análisis (desviación estándar relativa por debajo del 0.5%). Además, se calculó la relación isotópica  $^{79}\text{Br}^+ / ^{81}\text{Br}^+$  obteniéndose un  $0.99 \pm 0.05$ , que corresponde a un 4% de desviación respecto a la relación de la abundancia isotópica natural.



**Figura 1.4.** Intensidad de las señales iónicas para el TBBPA (4.6% Br) en la región del afterglow. Condiciones de pulso: 2 ms anchura y 4 ms periodo. a) Estudio del efecto de la presión; b) Estudio de la potencia aplicada.

A continuación, se llevó a cabo un estudio comparativo de las condiciones del pulso ya que se espera que las especies ionizadas presenten distinto comportamiento según se encuentren en el régimen de milisegundos o microsegundos. La Figura 1.5a y b muestra los perfiles de pulso observados para el ion gas ( $^{36}\text{Ar}^+$ ) y algunos iones poliatómicos ( $^{79}\text{Br}^+$ ,  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}_2^1\text{H}^+$ ,  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}^1\text{H}_3^+$  y  $^{12}\text{C}_3^1\text{H}_7^{16}\text{O}^+$ ) en milisegundos (2 ms de anchura de pulso y 4 ms de periodo) y microsegundos (100  $\mu\text{s}$  anchura de pulso y 1100  $\mu\text{s}$  periodo) respectivamente. Se puede observar que las máximas intensidades para los analitos se obtienen en el afterglow, una vez finalizado el pulso de la descarga. Sin embargo, ambos regímenes presentan diferencias: la relación de intensidades entre “afterglow/plateau” es mayor en el caso de los microsegundos, así como la presencia de dos máximos en la región del afterglow. Además, no todos los iones presentan el máximo de intensidad con el mismo retardo respecto la finalización del pulso. Para el régimen de milisegundos, el ion  $^{79}\text{Br}^+$  aparece instantes después del pulso GD ( $\sim 0.18$  ms) seguido de  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}_2^1\text{H}^+$  y  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}^1\text{H}_3^+$  ( $\sim 0.27$  ms), mientras que en la Figura 1.5b se puede observar que estas especies aparecen antes que el  $^{79}\text{Br}^+$ . Por otro lado, el ion poliatómico  $^{12}\text{C}_3^1\text{H}_7^{16}\text{O}^+$  aparece a tiempos más tardíos en ambos casos, posiblemente atribuido a los procesos de recombinación que tienen lugar en la cámara de descarga tras el pulso GD.



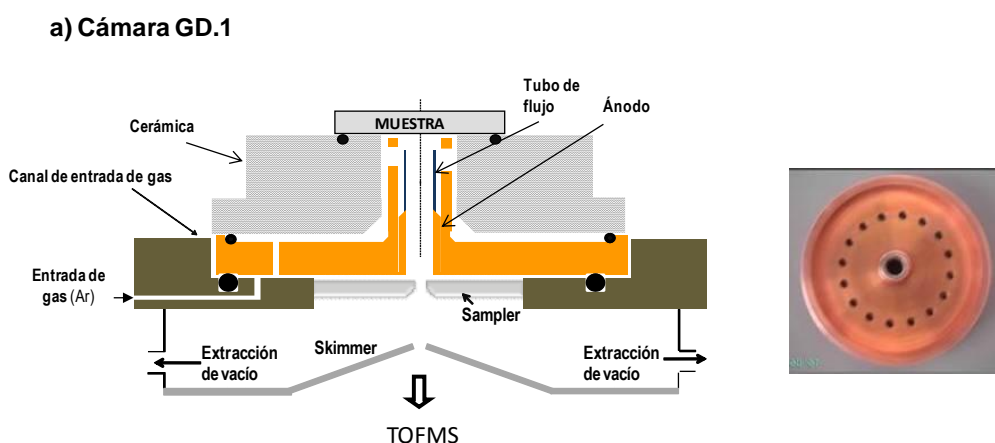


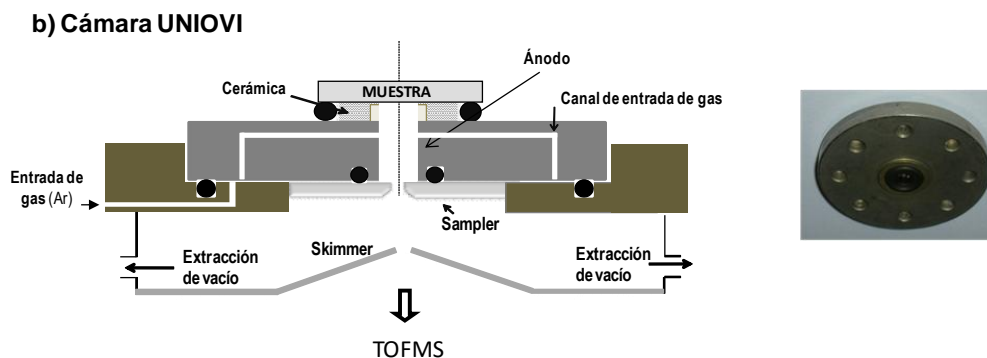
### 1.3.3. Comparación de las cámaras de descarga UNIOVI y GD.1

Recientemente, se han comparado dos diseños de cámaras de descarga de tipo Grimm modificadas para el análisis elemental de aceros [21] y vidrios [22]. Sin embargo, el principal propósito es conocer cuál de ellas favorece la obtención de información molecular, objeto de interés en este estudio de muestras poliméricas.

La primera de las cámaras, denominada GD.1, presenta estructura similar a las que se encuentra en las GD comerciales (Figura 1.7a). Está formada por un ánodo de cobre de 4 mm de diámetro y 15.5 mm de espesor. En el interior del ánodo (por la parte trasera) se coloca un tubo de flujo que guía el gas de descarga hacia la muestra para producir el arrancado. Además, la descarga se concentra en el interior de dicho tubo de flujo facilitando el transporte de iones a través del sampler, donde la distancia entre la muestra y el espectrómetro de masas es de 15 mm.

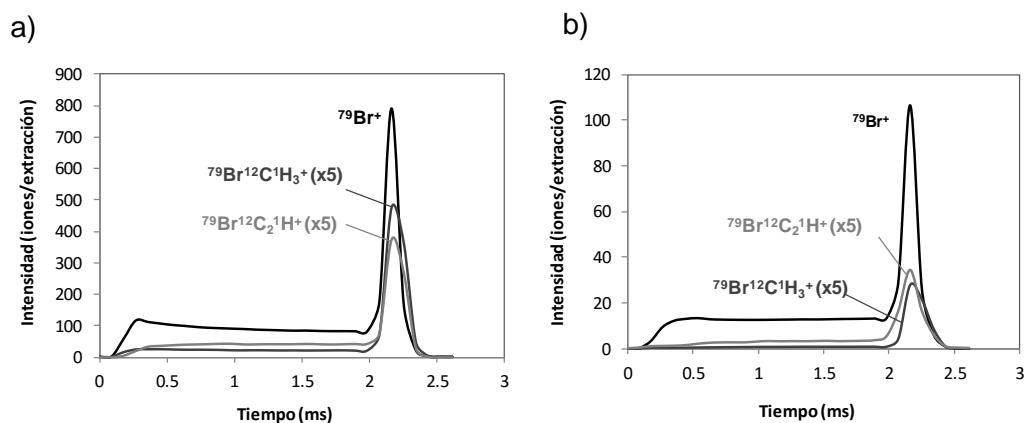
La segunda de las cámaras de descarga (UniOvi) que se muestra en la Figura 1.7b fue desarrollada en nuestro laboratorio. Es una cámara de acero con un espesor de 7 mm. La distancia entre la muestra y la entrada al MS es de 8 mm. El gas de descarga entra por 8 orificios realizados en la parte posterior del ánodo (4 mm), entrando directamente el gas en el tubo del mismo. En ambos casos, la muestra, que actúa como cátodo, se coloca sobre el ánodo utilizando una pieza cerámica y una junta tórica entre ambos para conseguir un buen sellado de vacío, evitando al mismo tiempo que haya contacto eléctrico ánodo-cátodo.





**Figura 1.7.** Esquema e imagen de los diseños de cámara de descarga estudiados: a) GD.1; b) UniOvi.

Se empleó de nuevo el TBBPA, pero en este caso con una concentración de Br del 27.9 % y se optimizaron las condiciones de análisis para la cámara UniOvi, con el mismo objetivo de obtener un compromiso entre elevada sensibilidad en cuanto a la detección de iones poliatómicos y análisis reproducibles. Tras una adecuada optimización, las condiciones experimentales fueron similares para ambos diseños: 15 W de potencia de radiofrecuencia aplicada con ambas cámaras, 200 Pa de presión para la GD.1 y 150 Pa en el caso del empleo de la cámara UniOvi. Se seleccionaron de nuevo los iones poliatómicos bromados para conocer la evolución de la señal de los mismos a lo largo del pulso GD. En la Figura 1.8a y b se muestran los perfiles de pulso utilizando los dos diseños de cámara de descarga. En la región del prepeak apenas hay señal de los iones poliatómicos bromados, mientras que en el plateau se observa la estabilización del plasma y la presencia de estos iones, siendo estas señales prácticamente insignificantes cuando se emplea la cámara de UniOvi. Finalmente y como cabía esperar, las señales iónicas se ven incrementadas en la región del afterglow, siendo más intensas en el caso de la GD.1.



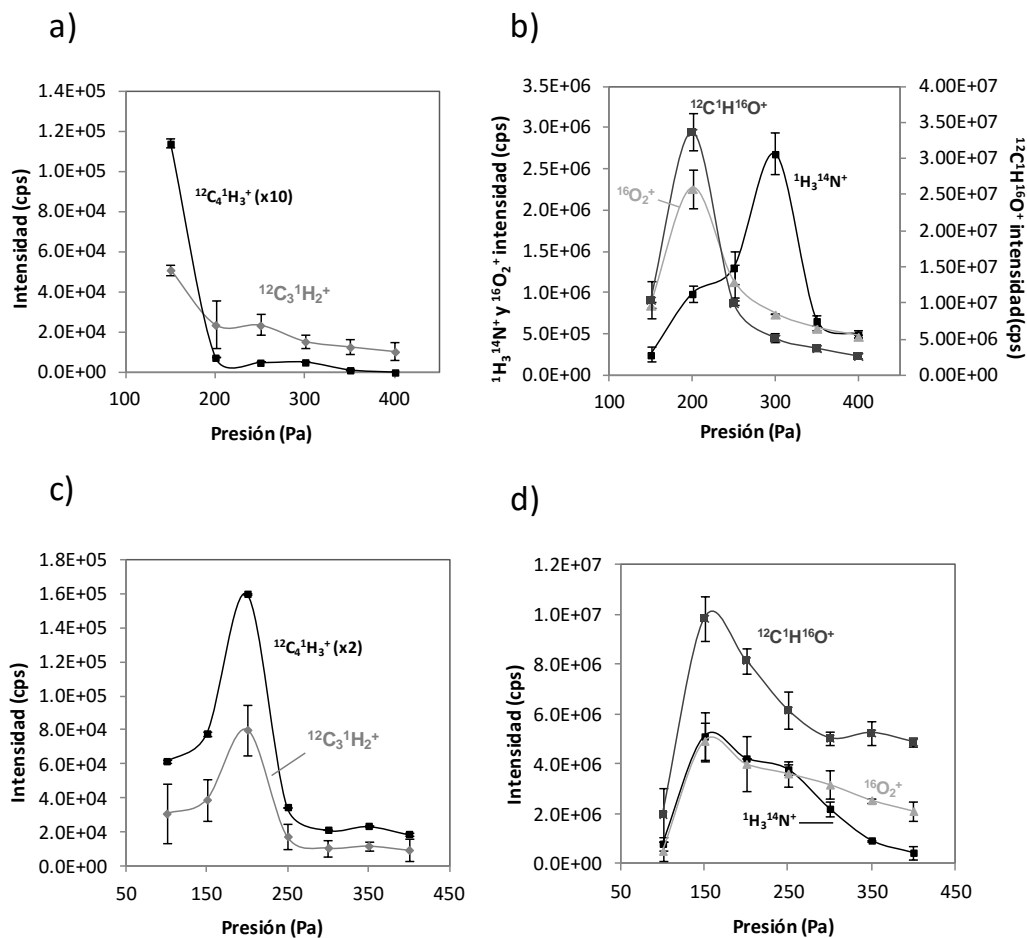
**Figura 1.8.** Perfiles de pulso de  $^{79}\text{Br}^+$ ,  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}^1\text{H}_3^+$  and  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}_2^1\text{H}^+$  en régimen de milisegundos (2 ms anchura de pulso y 4 ms periodo): a) GD.1 (200 Pa, 15 W); b) UniOvi (150 Pa, 15 W).

Para comprobar las características analíticas de ambos diseños GD, se llevó a cabo un estudio comparativo de los límites de detección (DL) (usando el régimen del afterglow). Éstos fueron calculados como la concentración correspondiente a tres veces la desviación estándar de diez medidas independientes del espectro del fondo cerca de la masa correspondiente dividido por la relación entre la intensidad de la señal y la concentración de analito [23]. Los límites de detección obtenidos se recogen en la Tabla 1.4. Como se puede observar, los valores hallados mediante la GD.1 son un orden de magnitud menores en el caso de los iones poliatómicos bromados ( $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}^1\text{H}_3^+$  y  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}_2^1\text{H}^+$ ) que los obtenidos utilizando la configuración de UniOvi. Para ambas configuraciones los valores más bajos se alcanzan para el ion molecular.

**Tabla 1.4.** Límites de detección ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) obtenidos para las configuraciones UniOvi y GD.1 en el análisis del TBBPA (29.7% Br).

Iones	UniOvi	GD.1
$^{79}\text{Br}^+$	5.4	3.2
$^{79}\text{Br}^{12}\text{C}^1\text{H}_3^+$	86	4.7
$^{79}\text{Br}^{12}\text{C}_2^1\text{H}^+$	56	9.8

En los estudios realizados hasta ahora, se ha visto que la GD.1 proporciona mayor información molecular para el análisis de BFRs. Para concluir este estudio comparativo, se llevó a cabo el análisis de una muestra de poliestireno (PS) con una composición química simple, únicamente formada por carbono e hidrógeno. Para ello se siguió la evolución de las especies de algunos iones en función de la presión del gas de descarga en ambos diseños de GD. La Figura 1.9a y c muestra las señales de iones poliatómicos formados únicamente por C e H, en las cámaras de UniOvi y GD.1 respectivamente. La Figura 1.9b y d, muestra los iones poliatómicos que incluyen oxígeno y nitrógeno, formados mediante la recombinación en el plasma con compuestos externos procedentes del aire. Como se puede observar, para la configuración de UniOvi, las señales iónicas  $^{12}\text{C}_3^1\text{H}_2^+$  y  $^{12}\text{C}_4^1\text{H}_3^+$  (Figura 1.9a) exhiben su máximo a las presiones más bajas ensayadas (no fue posible investigar presiones inferiores a 150 Pa debido a inestabilidades en la descarga). Por encima de 200 Pa, la intensidad de las señales moleculares decrece drásticamente (probablemente debido a su fragmentación en el plasma). Sin embargo, como se muestra en la Figura 1.9b, los iones poliatómicos que contienen  $^{16}\text{O}^+$  y  $^{14}\text{N}^+$  siguieron una tendencia diferente, y la intensidad máxima se alcanzó a presiones ligeramente superiores.



**Figura 1.9.** Efecto de la presión sobre algunas señales de iones poliatómicos para una muestra modelo de poliestireno, en la región del afterglow con cada una de las cámaras GD investigadas (potencia de RF aplicada: 15 W): a) UNIOVI ( $^{12}\text{C}_4^1\text{H}_3^+$  y  $^{12}\text{C}_3^1\text{H}_2^+$ ); b) UniOvi (iones poliatómicos que contienen O y N); c) GD.1 ( $^{12}\text{C}_4^1\text{H}_3^+$  y  $^{12}\text{C}_3^1\text{H}_2^+$ ) y d) GD.1 (poliatómicos que contienen O y N).

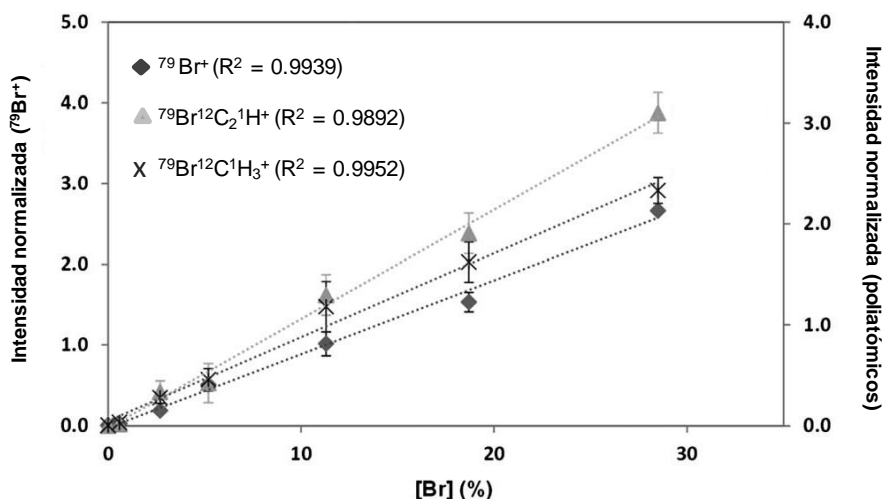
Mediante el empleo de la cámara de descarga GD.1, se puede ver (Figura 1.9c) que aquellos iones moleculares que simplemente contiene C e H siguen un comportamiento similar al anterior, sin embargo, presentan una disminución pronunciada de la intensidad de señal a presiones cada vez mayores en comparación con los que contienen O y N (Figura 19.d). Este hecho se podría atribuir a que a presiones más bajas se ve favorecida la formación de iones poliatómicos, mientras que a altas presiones se descomponen y los procesos de recombinación son diferentes.

### 1.3.4. Caracterización analítica: obtención de información elemental y molecular

En los estudios previos se han optimizado las condiciones experimentales tales como presión del gas de descarga, potencia de radiofrecuencia aplicada, régimen del



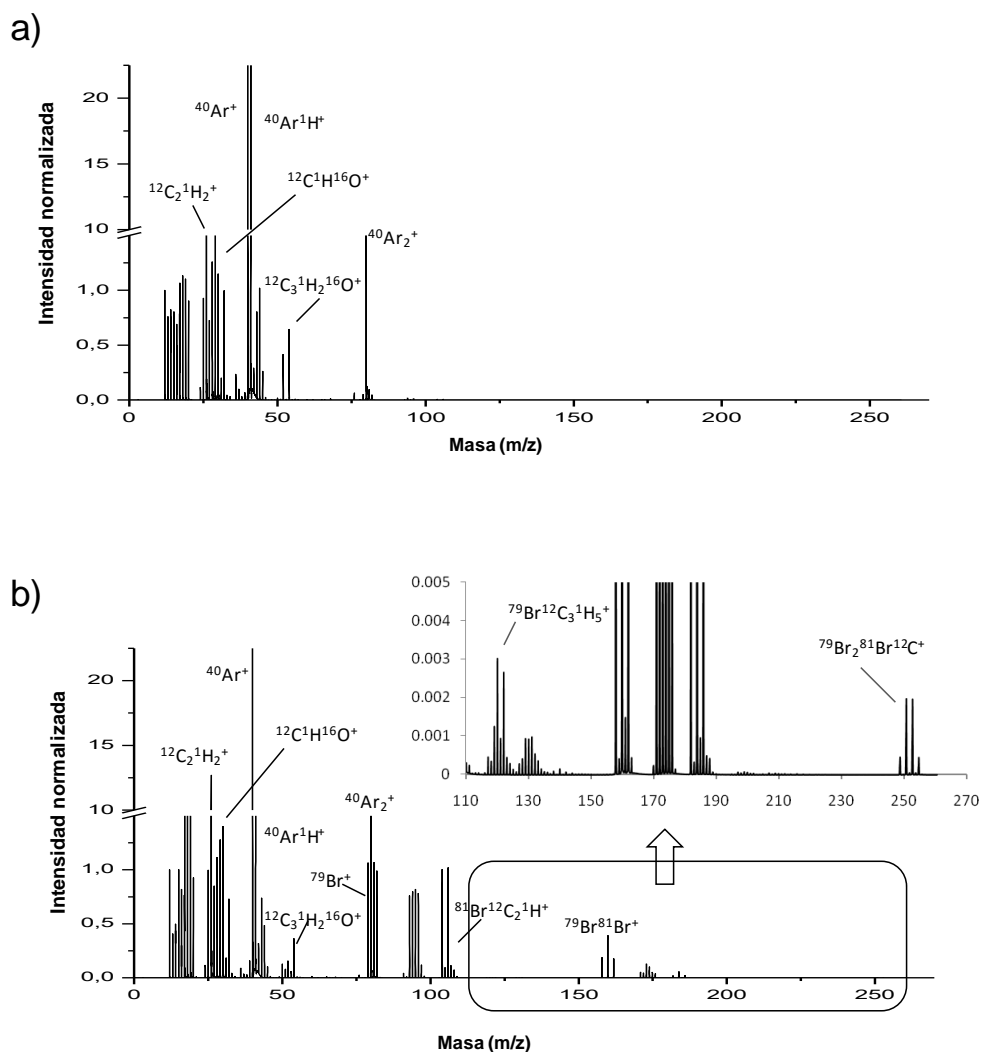
pulso y diseño de la cámara de descarga, en base a obtener la máxima información molecular de una muestra polimérica dada. La caracterización analítica se llevó a cabo a través de las curvas de calibrado para el  $^{79}\text{Br}^+$  y dos iones poliatómicos ( $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}^1\text{H}_3^+$  y  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}_2^1\text{H}^+$ ). Para esto propósito, se empleó de nuevo el TBBPA (con concentraciones crecientes de Br desde 0 hasta el 27.9%). En la Figura 1.10 se representan las intensidades normalizadas (con respecto a la señal iónica del  $^{12}\text{C}^+$ , ya que este elemento se encuentra en todas las muestras y presenta una distribución homogénea en las mismas) frente a la concentración de Br. Las barras de error corresponden a la desviación estándar obtenida para tres medidas independientes en cada uno de los puntos. Para todos los iones seleccionados, tanto en el caso del Br como de los poliatómicos, se ha obtenido una buena linealidad ( $R^2 > 0.98$ ). Por otra parte, para evaluar la sensibilidad de la técnica se calcularon los límites de detección utilizando el criterio  $3\sigma$  [23] a partir de los datos de calibración, siendo estos 0.037, 0.066, 0.043 % para los iones  $^{79}\text{Br}^+$ ,  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}^1\text{H}_3^+$  y  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}_2^1\text{H}^+$  respectivamente.



**Figura 1.10.** Curvas de calibrado normalizadas para el análisis del TBBPA (0-27.9%). Condiciones experimentales: 200 Pa, 15 W, 2 ms de anchura de pulso y 4 ms de periodo.

Una vez demostrado que es viable obtener calibraciones apropiadas se llevó a cabo un estudio detallado de los espectros de masa obtenidos mediante RF-PGD-TOFMS con el objetivo de determinar los patrones de intensidad de cada polímero y así realizar la identificación de los distintos BFRs. Estudios previos han demostrado que la caracterización polimérica puede lograrse utilizando los iones poliatómicos detectados [9]. Por lo tanto, la presencia de estos iones representativos, ya sean relacionados con el BFR o tal vez formados en el plasma después del arrancado del material polimérico, pueden ser viables como marcadores para la identificación y

discriminación entre diferentes BFRs. En primer lugar, los polímeros con diferentes concentraciones de TBBPA fueron empleados para la selección de las regiones del espectro de masas que exhiben iones poliatómicos propios. La Figura 1.11 muestra los espectros de masas normalizados obtenidos para la matriz polimérica sin Br (Figura 1.11a) y un polímero de TBBPA que contiene 27.9% de Br (Figura 1.11b).



**Figura 1.11.** Espectro de masas normalizado obtenido mediante RF-PGD-TOFMS (200 Pa, 15 W, 2 ms de anchura de pulso y 4 ms de periodo). a) Matriz polimérica (0%Br); b) TBBPA (27.9%Br).

A través de los espectros de masas se puede observar que, como era de esperar, los iones más abundantes están relacionados en ambos casos con las especies procedentes del gas de descarga (p.e.,  $^{40}\text{Ar}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}_2^+$  y  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ ) y, a su vez, aquellos que provienen de la matriz polimérica (iones en el rango de masas bajas, tales como  $^{12}\text{C}_2^{16}\text{H}_2^+$ ,  $^{12}\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{O}^+$  y  $^{12}\text{C}_3^{16}\text{H}_2^{16}\text{O}^+$ ). Por encima de la masa 90 m/z (Figura 1.11b) se

observa la presencia de iones poliatómicos que no se encuentran en la matriz de la muestra, por lo que podrían atribuirse al polímero TBBPA.

Tras un análisis preliminar de estos espectros, se eligieron varias zonas de interés para estudiar los patrones de intensidad de las señales obtenidas. Las zonas seleccionadas se corresponden con masas altas donde los poliatómicos encontrados podrían atribuirse a la propia fragmentación del polímero en el plasma o bien a las posibles recombinaciones de los distintos fragmentos arrancados de la muestra. Se trató de desarrollar un método de cribado eficaz para la estimación de la presencia de poliatómicos representativos de cada BFR. En la Tabla 1.5 se recogen algunos iones poliatómicos encontrados para el TBBPA (27.9% Br). Cabe destacar, que la medida de la relación isotópica natural entre los pares de poliatómicos formados por  $^{79}\text{Br}^+$  y  $^{81}\text{Br}^+$  se mantuvo constante, indicando que dichas especies moleculares estaban libres de posibles interferencias espectrales.

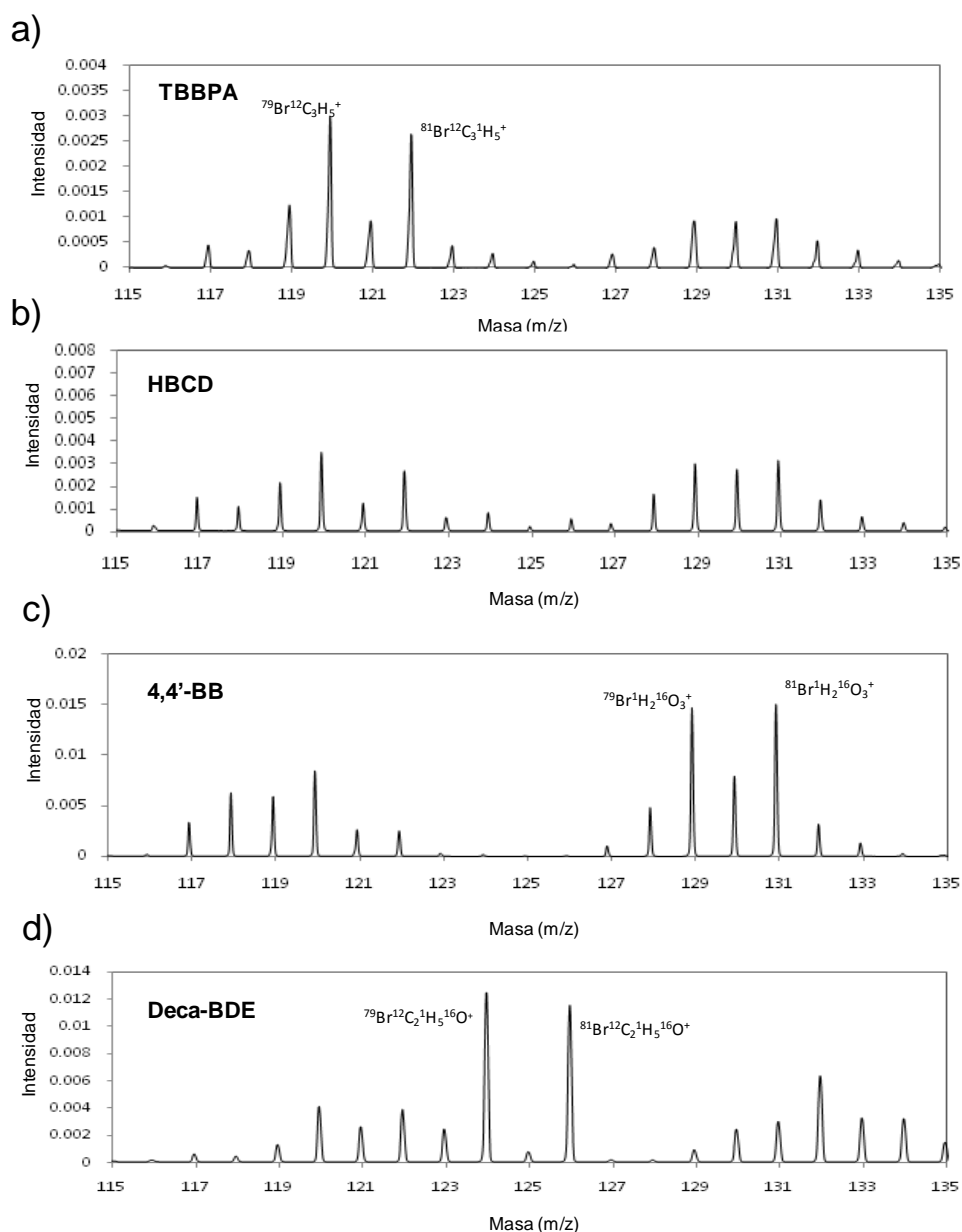
**Tabla 1.5.** Iones poliatómicos encontrados para el análisis de polímeros de TBBPA por RF-PGD-TOFMS, correspondiendo a las señales de mayor intensidad en las zonas del espectro seleccionadas.

Masa (m/z)	Ion poliatómico	Masa (m/z)	Ion poliatómico
92.935	$^{79}\text{BrCH}_2^+$	118.949	$^{79}\text{BrC}_3\text{H}_4^+$
93.941	$^{79}\text{BrCH}_3^+$	119.957	$^{79}\text{BrC}_3\text{H}_5^+$
94.935	$^{81}\text{BrCH}_2^+$	120.947	$^{81}\text{BrC}_3\text{H}_4^+$
95.939	$^{81}\text{BrCH}_3^+$	121.955	$^{81}\text{BrC}_3\text{H}_5^+$
103.926	$^{79}\text{BrC}_2\text{H}^+$	250.752	$^{79}\text{Br}_2^{81}\text{BrC}^+$
105.924	$^{81}\text{BrC}_2\text{H}^+$	252.750	$^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}_2\text{C}^+$

### 1.3.5. Identificación de BFRs a través de su huella espectral

Dado que la metodología propuesta ha sido aplicada con éxito para el análisis del TBBPA, el siguiente paso consistió en la caracterización de otros BFRs, como el 4,4'-dibromobifenilo (4,4'-BB), decabromodifenil éter (deca-BDE) y 1,2,5,6,9,10-hexabromociclododecano (HBCD) e intentar identificarlos según su patrón de intensidades. Todos los polímeros analizados contenían un 27.9% Br, con el fin de obtener una buena sensibilidad para la detección en las regiones del espectro de masas altas (hasta 245 m/z). A través de la información recogida en los espectros, cabe señalar que algunos de los poliatómicos están presentes en los cuatro polímeros

ensayados. En otros casos, aparece alguna especie molecular representativa de un único BFR. Aunque el peso de una caracterización cualitativa no puede recaer únicamente en una señal, si se atiende a la presencia o ausencia de un conjunto de los mismos al igual que a su patrón de distribución en el espectro de masas y su abundancia, resultaría posible la identificación del polímero analizado. En la Figura 1.12 se muestra un ejemplo de una de la regiones del espectro seleccionadas (115-135 m/z) para los cuatro BFRs bajo estudio.

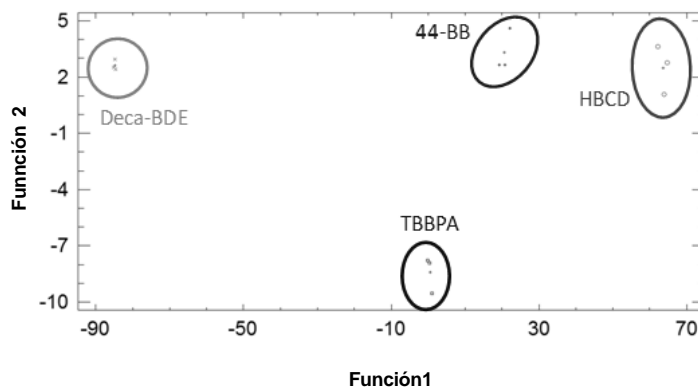


**Figura 1.12.** Espectro de masas normalizados (región 115-135 m/z) para el análisis de BFRs (27.9% Br). Condiciones: 200 Pa, 15 W, 2 ms anchura de pulso y 4 ms de periodo. a) TBBPA; b) HBCD; c) 4,4'-BB y d) Deca-BDE.

En este caso, tres de las muestras podrían distinguirse fácilmente en base a las abundancias relativas de algunos iones poliatómicos ( $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}_3^1\text{H}_5^+$  y  $^{81}\text{Br}^{12}\text{C}_3^1\text{H}_5^+$  para el TBBPA,  $^{79}\text{Br}^1\text{H}_2^{16}\text{O}_3^+$  y  $^{81}\text{Br}^1\text{H}_2^{16}\text{O}_3^+$  en el 4,4'-BB y  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}_2^1\text{H}_5^{16}\text{O}^+$  y  $^{81}\text{Br}^{12}\text{C}_2^1\text{H}_5^{16}\text{O}^+$  para el deca-BDE). El polímero HBCD mostró abundancias relativas similares al TBBPA en los poliatómicos encontrados en esta región, con la única diferencia de una menor sensibilidad. Sin embargo, estos dos BFRs podrían distinguirse fácilmente mediante el uso de la abundancias relativas en la región del espectro de masas 90-98 m/z.

Con el propósito de asegurar que los iones poliatómicos son propios de los BFRs y que por consiguiente no surgen únicamente de las recombinaciones de los iones  $\text{Br}^+$  en el plasma, se llevó a cabo un estudio con una muestra de poliuretano, que en lugar de un BFR contenía bromuro potásico (KBr). Se depositó, por tanto, el KBr sobre las obleas de silicio con la misma matriz utilizada para la síntesis de los polímeros y a las mismas condiciones de análisis que en los estudios previos. Tras el tratamiento y comparación de los datos, se observó que los espectros de masas obtenidos no mostraban señales moleculares apreciables.

Finalmente, y con el objetivo de visualizar aún mejor las diferencias entre los espectros de masas obtenidos para los cuatro BFRs y por tanto, desarrollar un método de *screening* robusto, se empleó la técnica de Análisis discriminante lineal (LDA) con los datos experimentales a través del software Statgraphics. Este análisis estadístico tiene como finalidad describir las diferencias entre grupos de objetos (en este caso los cuatro polímeros estudiados). Para ello, se realizó una selección cuidadosa de los iones a lo largo del espectro de masas para obtener la huella espectral de cada polímero y así desarrollar un método eficaz para estimar su presencia. El análisis de cada polímero se realizó por triplicado con el fin de examinar la reproducibilidad del método y se escogieron entre otras variables, algunos de los iones poliatómicos más intensos en las distintas regiones:  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}^1\text{H}_2^+$ ,  $^{81}\text{Br}^{12}\text{C}^1\text{H}_2^+$ ,  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}_3^1\text{H}_5^+$ ,  $^{81}\text{Br}^{12}\text{C}_3^1\text{H}_5^+$ ,  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}_2^1\text{H}_5^{16}\text{O}^+$ ,  $^{81}\text{Br}^{12}\text{C}_2^1\text{H}_5^{16}\text{O}^+$ ,  $^{79}\text{Br}^1\text{H}_2^{16}\text{O}_3^+$  y  $^{81}\text{Br}^1\text{H}_2^{16}\text{O}_3^+$ ). La Figura 1.13 muestra el gráfico de las funciones discriminantes obtenido para la identificación de polímeros que contienen las diferentes BFRs (TBBPA, Deca-BDE, HBCD y 4,40-BB) mediante el uso de LDA, donde se observa una correcta diferenciación. Además, varios polímeros con distintas concentraciones de TBBPA (en el rango de 0.6 a 16.2% Br) también fueron evaluados como muestras desconocidas y todas ellas fueron clasificadas con éxito como polímeros que contienen TBBPA con una probabilidad de 1.



**Figura 1.13.** Identificación de los cuatro BFRs analizados (TBBPA, HBCD, 4,4'-BB, Deca-BDE) mediante RF-PGD-TOFMS utilizando LDA para su diferenciación.

### 1.3.6. Análisis de muestras reales

Las pinturas, en especial aquellas destinadas a resistir altas temperaturas (línea antifuego), y las plásticas, pueden contener compuestos ignífugos bromados. En este estudio se seleccionó una pintura comercial (esmalte sintético 535, azul Danubio, Titanlux) para analizarla empleando la metodología previamente desarrollada. Esta pintura seleccionada presenta como característica principal resistencia al calor.

Se pintaron obleas de silicio como las utilizadas en los estudios anteriores y se dejaron secar a temperatura ambiente. Se procuró que la capa de pintura fuera lo más uniforme posible antes de proceder al análisis, ya que en caso contrario se provocaría un mal sellado y el plasma sería inestable, llegando incluso a fundirse la pintura por una mala disipación del calor durante la descarga. Al igual que para los polímeros anteriores, se midió la profundidad de la capa empleando el perfilómetro. En este caso el espesor de las capas fue de aproximadamente  $4 \pm 0.5 \mu\text{m}$ .

Se llevó a cabo la cuantificación del Br utilizando el calibrado descrito en el apartado 1.3.4, a las condiciones experimentales seleccionadas. Aunque en la metodología desarrollada no se trata de polímeros puros, ya que siempre hay una matriz de MDI, fluoroglucinol y Bisfenol A, fue posible realizar la cuantificación de bromo en la pintura de manera exacta y precisa. El contenido de Br fue comparado con el obtenido mediante RF-GD-OES e ICP-MS [24], encontrándose resultados similares (Tabla 1.6).

**Tabla 1.6.** *Contenido en bromo (%) en la muestra de pintura comercial analizada mediante RF-PGD-TOFMS.*

Técnica	[Br] %
RF-PGD-TOFMS	0.344 ± 0.014
RF-GD-OES	0.323 ± 0.012
ICP-MS	0.347 ± 0.022

Una vez calculado el contenido de bromo en la muestra comercial, se evaluó su espectro de masas con el fin de investigar si los BFRs estudiados en este capítulo podrían pertenecer a la misma. En la Tabla 1.7 se recogen algunos de los poliatómicos más intensos encontrados, donde algunos de ellos también están presentes en los BFRs estudiados (p.e., TBBPA). Sin embargo, es difícil asegurar qué BFR está presente en la muestra de pintura. El interés de los BFRs seleccionados en este estudio se debió a su carácter nocivo y toxicidad, no obstante, esta muestra de pintura puede contener otros BFRs, como el anhídrido tetrabromoftálico o el tris(2,3-dibromopropil)fosfato.

**Tabla 1.7.** *Iones poliatómicos encontrados en la muestra de pintura comercial.*

Masa (m/z)	Ion poliatómico
93.941	$^{79}\text{BrCH}_3^+$
95.939	$^{81}\text{BrCH}_3^+$
119.921	$^{79}\text{BrC}_2\text{HO}^+$
121.918	$^{81}\text{BrC}_2\text{HO}^+$
126.903	$^{79}\text{BrO}_3^+$
127.910	$^{79}\text{BrHO}_3^+$
129.908	$^{81}\text{BrHO}_3^+$

#### 1.4. Análisis de polímeros conductores y no conductores

Hoy en día se sabe que los polímeros (plásticos) tienen buenas propiedades aislantes y se encuentran entre los materiales más utilizados; sin embargo, se ha descubierto la existencia de ciertos polímeros con propiedades conductoras, siendo capaces de combinar las propiedades eléctricas de los metales y la gran flexibilidad y baja densidad de los plásticos, lo que supone una gran ventaja para este tipo de materiales.

La morfología de los polímeros conductores es un factor importante que ejerce influencia sobre las características y el rendimiento del material. Geometrías inusuales de polímeros conductores así como películas, esferas huecas y nanopartículas, permiten encontrar nuevas aplicaciones en muchos campos, como diodos emisores de luz, la administración de fármacos, o materiales para la absorción y la separación [25]. La investigación de polímeros conductores se lleva a cabo tanto en ámbitos académicos como industriales, desde enfoques tan distintos como la química sintética, electroquímica, física del estado sólido, química-física, o ciencia de los materiales.

Los polímeros seleccionados pertenecen a los conductores intrínsecos: son materiales poliméricos cuyas moléculas son capaces de conducir la electricidad (es decir, la conductividad es una propiedad intrínseca del material). Los polímeros conductores más conocidos poseen una distribución de dobles enlaces conjugados alternándose con enlaces carbono-carbono sencillos (además de la presencia de heteroátomos en algunos de ellos) posibilitando el flujo de electrones a lo largo de la cadena polimérica.

Se podrían distinguir dos categorías en el campo de aplicación de los polímeros. La primera categoría incluye todas las aplicaciones que explotan las propiedades físicas específicas del polímero. Así, esta categoría abarca la aplicación de polímeros conjugados dopados como conductores orgánicos en la fabricación de capas conductoras, fibras, revestimientos antiestáticos, así como electrodos transparentes y diodos emisores de luz [26].

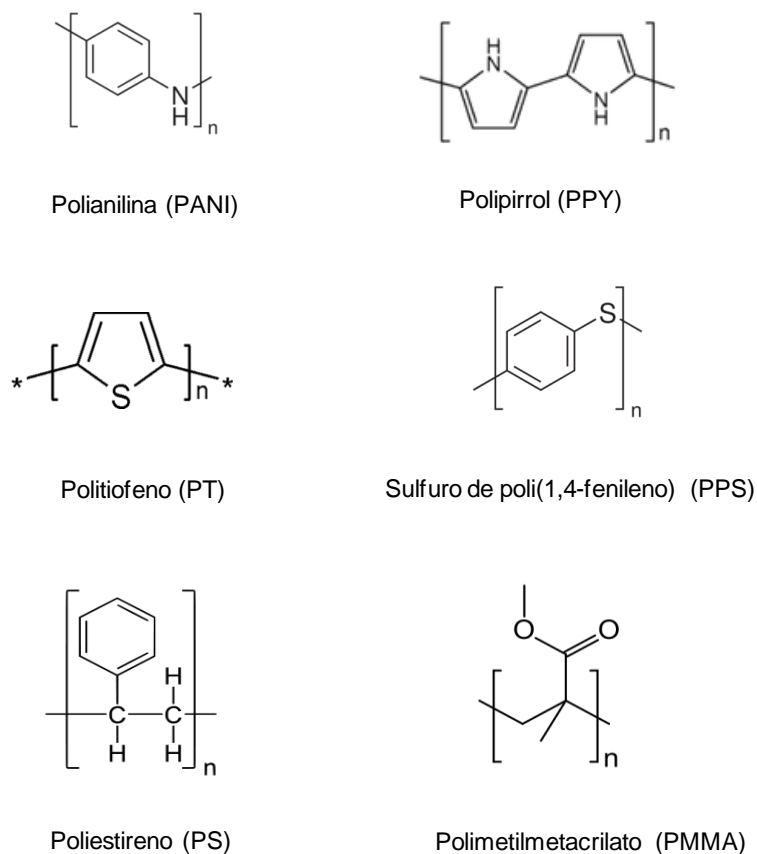
En la segunda categoría se incluyen los cambios en las propiedades físicas de polímeros. Estos son sensores químicos y electroquímicos, de líquidos y gases [27]. Sin embargo, sus aplicaciones más espectaculares se encuentran en el campo de la biotecnología y la biomedicina [28]. En este contexto destaca el diseño de dispositivos analíticos con interacciones específicas y selectivas: sistemas liberadores de fármacos (farmacología), nervios y músculos artificiales (biomecánica) [29] y sensores para el



reconocimiento de moléculas (biosensores) [30]. Cualquier dispositivo que incorpore un polímero conductor requiere un compromiso entre la conductividad, la procesabilidad, la solubilidad y la estabilidad química y ambiental.

#### 1.4.1. Descripción de los polímeros empleados

Como se ha mencionado anteriormente, los polímeros pueden tener tanto carácter aislante como conductor de electricidad. En este nuevo estudio, se han seleccionado seis polímeros, de los cuales cuatro de ellos son conductores. La estructura química de estos cuatro polímeros investigados que contienen heteroátomos (ya sea nitrógeno, en el caso del PANI y PPY, o azufre para PT y PPS) se muestran en la Figura 1.14, además de dos polímeros no conductores (PS y PMMA), todos ellos proporcionados por Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany).



**Figura 1.14.** Estructura de los polímeros empleados.

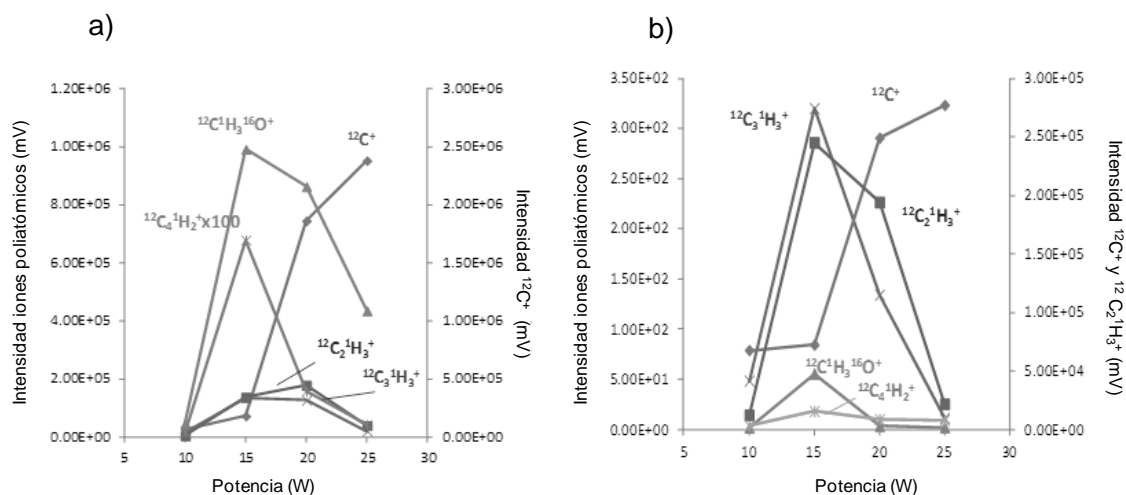
Los diferentes polímeros fueron disueltos en cloroformo y depositados sobre obleas de silicio. El espesor final de la capa polimérica sobre el sustrato de silicio fue

de 4-5  $\mu\text{m}$  (determinado utilizando un perfilómetro mecánico de Ambios Technology, USA).

#### 1.4.2. Optimización de las condiciones de análisis

Teniendo en cuenta los resultados encontrados para los polímeros que contenían BFRs, se seleccionó de nuevo el régimen de milisegundos así como la configuración de cámara GD.1 ya que son los más adecuados para la obtención de información molecular. No obstante, se repitió el estudio de optimización de la presión del gas de descarga (Ar) y la potencia de radiofrecuencia aplicada, analizando el polímero PPS y se estudió un rango de valores similares a los utilizados para los BFRs. Aunque hasta ahora se ha visto que la mayor intensidad iónica se obtiene en el régimen temporal del afterglow, es sabido que esta región es susceptible de que ocurra mayor número de recombinaciones, lo que podría dificultar la identificación analítica de los compuestos moleculares inicialmente presentes en los polímeros. Por este motivo, esta optimización también se llevó a cabo en el régimen del plateau.

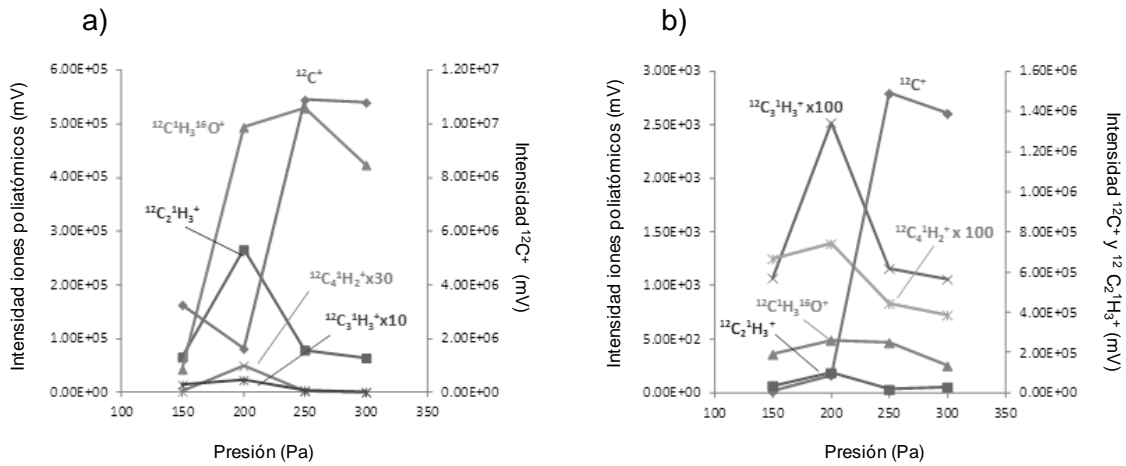
Se realizó el estudio de la potencia escogiendo inicialmente 200 Pa de presión y llevando a cabo un barrido de potencias entre 10 y 25 W, con 2 ms de anchura de pulso y 4 ms de periodo. En la Figura 1.15, se representa el efecto de la potencia sobre los iones  $^{12}\text{C}^+$ ,  $^{12}\text{C}_2^1\text{H}_3^+$ ,  $^{12}\text{C}^1\text{H}_3^{16}\text{O}^+$ ,  $^{12}\text{C}_3^1\text{H}_3^+$  y  $^{12}\text{C}_4^1\text{H}_2^+$  en las regiones temporales de afterglow y plateau (Figura 1.15a y b respectivamente). Inicialmente las señales iónicas aumentan con la potencia hasta los 15 W a partir de la cual su intensidad disminuye, lo que puede ser debido a una mayor fragmentación de las especies poliatómicas generadas en el plasma. En cambio, para el carbono elemental la intensidad máxima observada es a potencias más altas en ambos casos. Se escogió finalmente como potencia óptima 15 W, debido a que es la más adecuada para los iones poliatómicos.



**Figura 1.15.** Evolución de la intensidad de las señales poliatómicas con la potencia aplicada. a) *afterglow*; b) *plateau*.

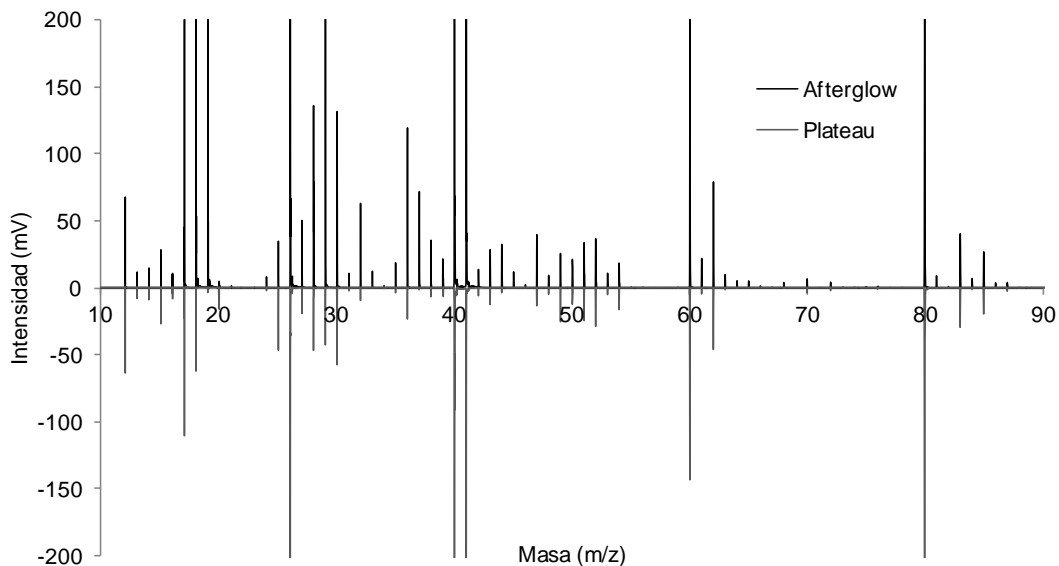
En las gráficas puede apreciarse que pese a que en la región del plateau la intensidad de las señales poliatómicas disminuye, ésta lo hace de forma diferente dependiendo de la especie evaluada. Así, la señal correspondiente al  $^{12}\text{C}^+$  no muestra una gran disminución en la intensidad, ya que al tratarse de un elemento, presentaría su máximo de intensidad en la región del prepeak. Por otro lado, mientras que los poliatómicos formados por C e H disminuyen en mayor o menor medida, cabe resaltar el descenso abrupto en la intensidad detectada para el poliatómico  $^{12}\text{C}^1\text{H}_3^{16}\text{O}^+$ . Si bien el PPS contiene únicamente C, H y S, se han encontrados otros poliatómicos formados por O y N a lo largo del espectro de masas. Estas señales moleculares surgen de las recombinaciones con elementos externos, posiblemente procedentes del aire.

Del mismo modo, se llevó a cabo un estudio similar variando esta vez la presión aplicada sobre la muestra. Como en el estudio de la potencia, los parámetros del pulso se mantuvieron constantes. La potencia de trabajo fue de 15 W, escogidos anteriormente, y se llevó a cabo un barrido de presiones entre 150 y 300 Pa. En la Figura 1.16 se observa la evolución de las mismas señales que en el caso anterior durante el barrido de presiones, donde se seleccionó finalmente una presión de 200 Pa.



**Figura 1.16.** Efecto de la presión sobre la intensidad de señal de algunos iones poliatómicos. a) Afterglow; b) plateau.

Con el objetivo de llevar a cabo de nuevo la identificación de poliatómicos característicos de cada polímero, se realizó un estudio de las señales a lo largo del espectro de masas a las condiciones experimentales optimizadas. En la Figura 1.17 se muestra los espectros de masas obtenidos para el PPS en dos de los regímenes temporales del pulso GD (afterglow y plateau). En la gráfica se muestra la región del plateau con valores negativos en el eje Y para una mejor comparación entre ambas regiones.



**Figura 1.17.** Espectro de masas (0-90 m/z) obtenido para el PPS. Condiciones de análisis: 15 W, 200 Pa, 2 ms anchura de pulso y 4 ms de periodo.

Como puede observarse, el espectro de masas obtenido a un tiempo posterior a la finalización del pulso de la descarga, presenta mayores intensidades a numerosas masas que durante el régimen del plateau. Se observa un incremento en las señales de poliatómicos del propio polímero como por ejemplo, las especies  $C_2H_3^+$  (27.023 m/z) y  $C_2H_6S^+$  (63.026 m/z) aunque, por otro lado, también experimentan un fuerte incremento señales como la masa 29.997 m/z, consecuencia de la recombinación  $NO^+$ , o la 29.002 m/z, procedente de  $CHO^+$ . Estas señales aumentan en el afterglow ya que es el régimen donde mayor número de recombinaciones se producen. Sin embargo, a pesar de que su intensidad disminuye en el plateau su presencia no desaparece, por lo que la región del afterglow sigue siendo la más adecuada para la obtención de información molecular.

#### **1.4.3. Evaluación del efecto que ejerce una pre-cámara de argón sobre el sistema RF-PGD-TOFMS**

Se realizó el estudio de los espectros de masas medidos bajo las condiciones de descarga previamente optimizadas, para los polímeros PANI, PS y PMMA (además del PPS utilizado como polímero modelo). Las señales registradas proceden principalmente del material arrancado del cátodo, del gas de descarga (Ar) y del aire residual presente en la cámara. Al igual que se observó anteriormente en el caso del polímero PPS, iones poliatómicos como  $CH_3O^+$  (31.018 m/z) o  $C_2H_2O^+$  (42.010 m/z) están presentes en todos ellos; sin embargo, exceptuando el PMMA y el PANI que contienen oxígeno y nitrógeno respectivamente, estos elementos no forma parte de la estructura de los demás polímeros, por lo que se trata de recombinaciones en el plasma con átomos de N o O procedentes del aire. Por todo ello, se procedió al empleo de una pre-cámara de argón para tratar de minimizar o evitar la presencia de estos interferentes.

En la mayor parte de la instrumentación basada en GDs, tanto de espectrometría de masas como de emisión óptica, la muestra se coloca directamente en la cámara de descarga, de manera que se puede realizar el análisis justo después de la colocación de la misma. Sin embargo, esta configuración puede dar lugar a la entrada de aire en el instrumento (bien sea a través de microfugas en el sellado muestra-cámara de descarga o por la presencia de aire residual que se introduce en la colocación de la muestra). La presencia de estas especies contaminantes del plasma, y en particular de  $N_2$ ,  $O_2$  o  $H_2$  hace que se vean modificados los procesos de excitación/ionización que

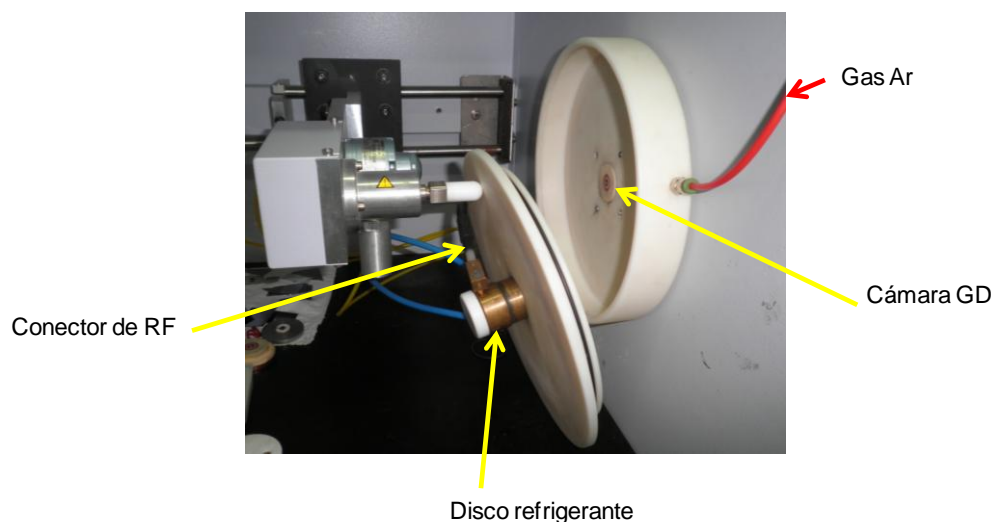
tienen lugar en el plasma y por otro que se vean modificadas las velocidades de arrancado [31] (en caso de que fuese de interés el análisis en profundidad).

R.K. Marcus fue el primero en proponer el uso de un “baño de argón” o “argon bath” para las muestras y estudió el efecto que ésta ejercía sobre los parámetros de descarga, estabilidad del plasma, así como reproducibilidad y límites de detección empleando espectrometría de emisión óptica. El “baño de argón” consistía en una cubierta de latón que cubría la muestra y en la cual se iba introduciendo un flujo de argón, sustituyendo el aire del interior. Se conseguía así un plasma más estable que proporcionaba intensidades y reproducibilidades superiores comparadas con los resultados obtenidos sin el sistema [32]. En la misma línea, el equipo comercial Element de Thermo llevaba incorporado una cámara de vacío para la muestra (al igual que los equipos de espectrometría de masas de iones secundarios) para así evitar riesgos de entrada de aire en el sistema instrumental.

Con el objetivo de minimizar las microfugas creadas en el sellado de la muestra se colocó una cámara previa a la GD con un flujo de argón que garantiza el continuo aislamiento alrededor de la muestra durante el análisis. En un trabajo previo, se evaluó el empleo de una pre-cámara para analizar materiales de referencia y materiales con capas delgadas tanto en modo de radiofrecuencia continuo como pulsado [33]. Los resultados mostraron que el flujo de argón externo reducía las microfugas entre la muestra y la fuente GD ya que quedaba registrada una disminución de ciertos poliatómicos en los espectros de masas. A su vez, el modo RF no pulsado mostró mayor reproducibilidad y menores interferencias así como una mayor velocidad de arrancado (en términos de análisis en profundidad) cuando se utilizaba la pre-cámara. Comparativamente, se obtuvieron menores beneficios en el caso de operar en modo RF-pulsado ya que éste permite separar señales analíticas de posibles interferencias debido a la discriminación temporal.

La pre-cámara de argón utilizada en este estudio se acopla sobre la cámara de descarga como se observa en la Figura 1.18. A través del tubo rojo se introduce un flujo constante de argón, que va directamente a la zona de sellado de la muestra. La pre-cámara queda cerrada y aislada al colocar la tapa, e incorpora un disco refrigerante para evitar el calentamiento de las muestras durante el análisis y la conexión para el conector de radiofrecuencia. El papel del flujo de Ar, como se mencionó anteriormente, es desplazar el posible aire que entra en la cámara, tratando

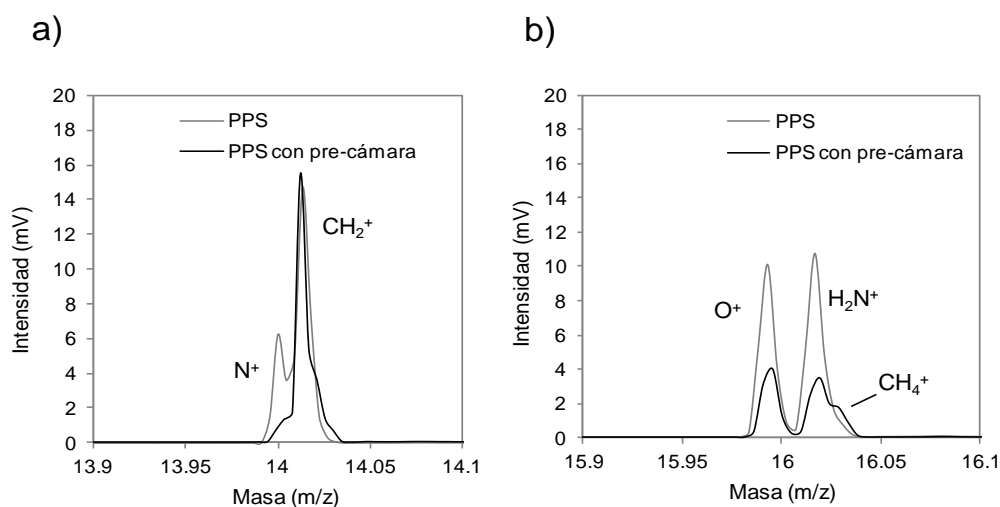
de evitar que llegue al plasma, forme recombinaciones con elementos de la muestra y se produzca la aparición de interferencias.



**Figura 1.18.** Fotografía de la pre-cámara de argón acoplada al equipo RF-GD-TOFMS.

Con objeto de estudiar si es posible eliminar las interferencias reduciendo el nivel de contaminación tanto en la cámara de descarga como en la superficie de las muestras, se seleccionó de nuevo el PPS como polímero modelo. En la Figura 1.19 se muestran dos zonas del espectro de masas analizados en la región del afterglow en presencia y ausencia de la pre-cámara. Se seleccionó inicialmente la región del espectro correspondiente a las masas 14 m/z y 16 m/z en la que aparecen las señales de  $N^+$  y  $O^+$  (elementos que no contiene el PPS). Debido a que el modo pulsado permite una discriminación de las señales analíticas con el tiempo, las interferencias espectrales están prácticamente resueltas. En la Figura 1.19a, se puede observar que la intensidad de la señal iónica del  $N^+$  disminuye considerablemente en presencia del flujo de argón. Por lo contrario, la intensidad de la señal correspondiente al  $CH_2^+$  es similar con y sin pre-cámara, por lo que se puede atribuir a un poliatómico propio del polímero.

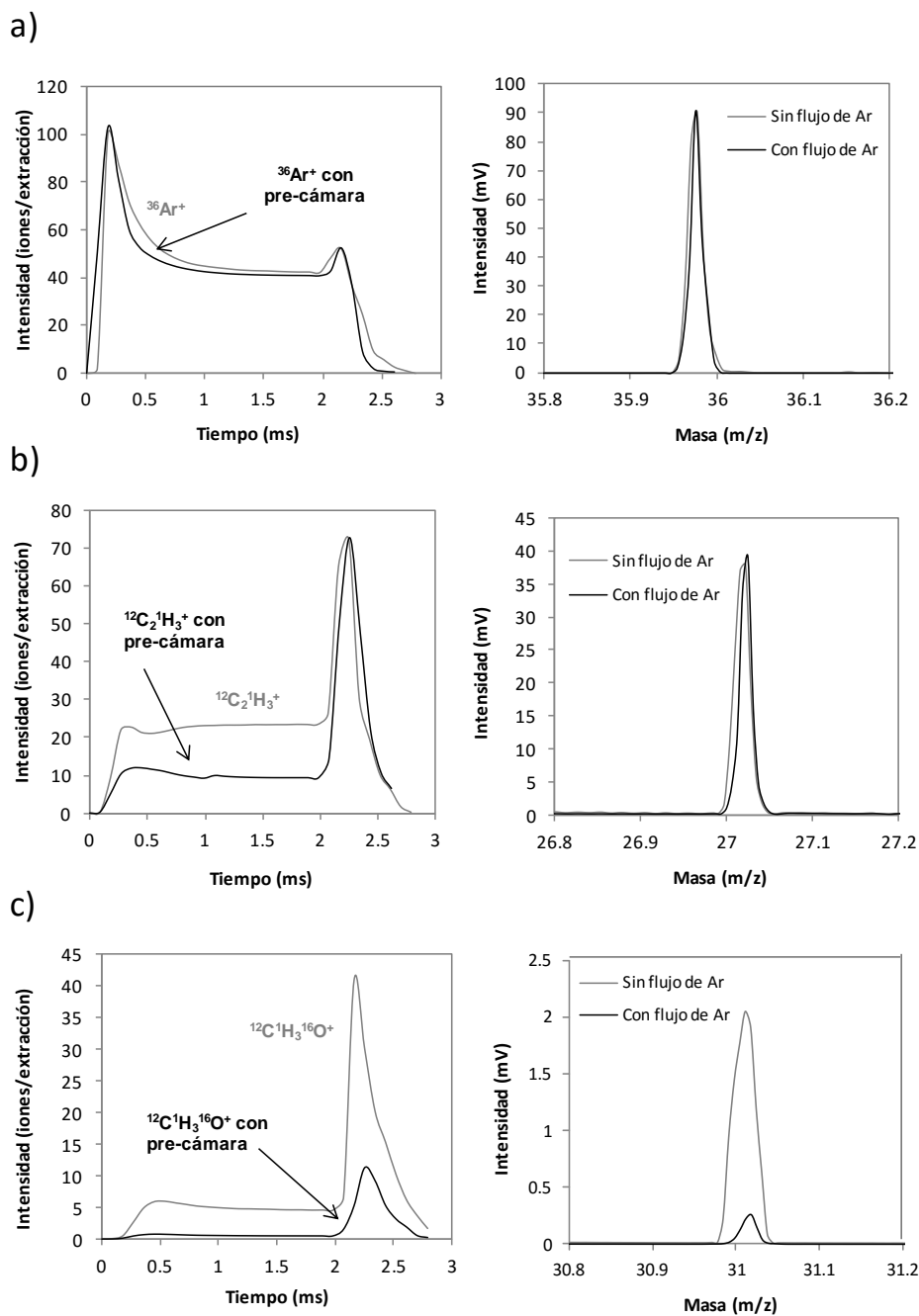
De manera análoga, tal y como puede verse en la Figura 1.19b, las dos especies poliatómicas encontradas en el espectro de masas no pertenecen a la muestra polimérica, ya que la intensidad de ambas desciende notablemente al utilizar la pre-cámara de argón. Cuando hay un flujo de argón circulante y a pesar de que la intensidad de las señales sea inferior, se puede apreciar un pequeño pico junto al  $H_2N^+$ , correspondiente al ión  $CH_4^+$ . Sin embargo, esta señal queda enmascarada por el final del pico perteneciente a  $H_2N^+$  cuando no se emplea la pre-cámara de argón.



**Figura 1.19.** Evolución de las señales iónicas en presencia y ausencia de la pre-cámara de argón en dos zonas del espectro para el PPS. a) 14 m/z; b) 16 m/z.

Una vez que se ha visto la influencia que tiene el flujo de Ar sobre las señales iónicas de  $O^+$  y  $N^+$ , se estudiaron otras regiones del espectro en busca de señales poliatómicas interferentes. La Figura 1.20 muestra los espectros de masas en la región del afterglow obtenidos para dos iones moleculares así como sus perfiles de pulso correspondientes, cuyas señales fueron normalizadas respecto a la señal del  $^{36}Ar^+$ . Como se puede observar, mientras que las intensidades de la señal para el ión molecular  $^{12}C_2^1H_3^+$  (Fig. 1.20b) son similares con y sin la pre-cámara de argón, el ión poliatómico  $^{12}C^1H_3^{16}O^+$  (es decir, la recombinación formada en el plasma con componentes del aire ya que la muestra no contiene oxígeno) se redujo drásticamente en presencia de la pre-cámara (Fig. 1.20c). Por lo tanto, se puede concluir que la pre-cámara de argón ayuda a minimizar la presencia de los poliatómicos recombinantes indeseables que pudieran obstaculizar la caracterización analítica de los polímeros reales.





**Figura 1.20.** Perfiles de pulso y espectro de masas en presencia y ausencia de la pre-cámara de argón. a)  $^{36}\text{Ar}^+$ ; b)  $^{12}\text{C}_2^1\text{H}_3^+$  y c)  $^{12}\text{C}^1\text{H}_3^{16}\text{O}^+$ .

El siguiente paso consistió en la identificación de las distintas especies moleculares presentes en los análisis de los demás polímeros al igual que se hizo para el PPS. Esta identificación fue realizada de nuevo en la región del afterglow dado que dicha zona es donde se observa la mayor sensibilidad de los picos de interés. Para construir la tabla, cada espectro de masas fue calibrado considerando la masa del carbono y el dímero de argón ionizado ( $\text{Ar}_2^+$ ) y a continuación la identificación se llevó

a cabo con ayuda del software desarrollado para el equipo y teniendo en cuenta las especies cuya intensidad de señal disminuía drásticamente para así poder descartarlas como posibles poliatómicos de cada polímero. Independientemente de los procesos que puedan tener lugar en el interior de la cámara, lo que se investigó fue la capacidad de la técnica para la obtención de información molecular y averiguar si dicha información puede ser característica de cada uno de los polímeros. En la Tabla 1.8 se recogen algunos de los iones encontrados para los polímeros utilizando la pre-cámara de argón.

**Tabla 1.8.** Comparación de algunos iones poliatómicos derivados del arrancado de PMMA, PS, PANI y PPS empleando la pre-cámara de argón.

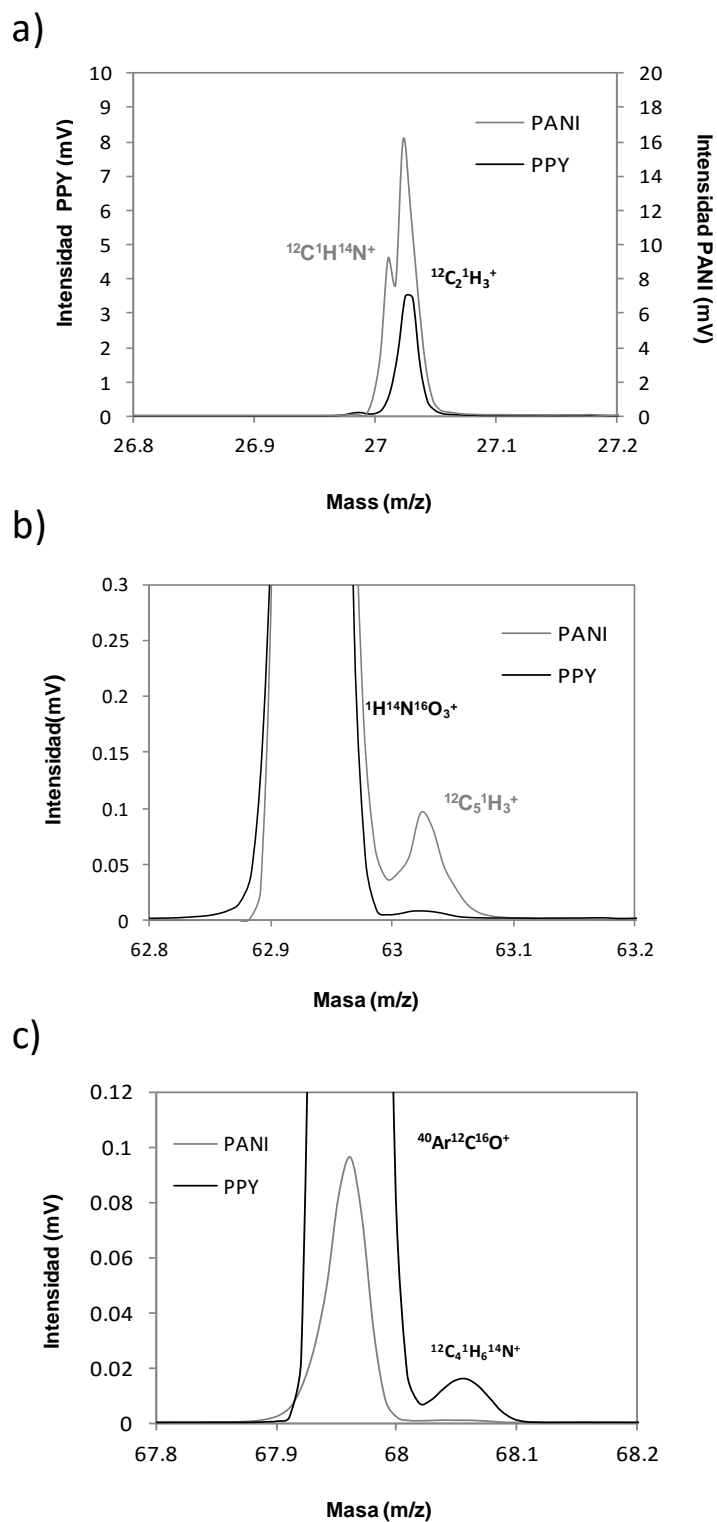
m/z	Poliatómico	PMMA	PS	PANI	PPS
25.007	C <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	✓	✓	✓	✓
27.010	CHN <sup>+</sup>			✓	
27.023	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	✓	✓		✓
29.002	CHO <sup>+</sup>	✓			
31.018	CH <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	✓			
37.007	C <sub>3</sub> H <sup>+</sup>	✓	✓	✓	✓
38.015	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	✓	✓	✓	✓
39.023	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	✓	✓	✓	✓
42.010	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	✓			
44.997	CHO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	✓			
50.015	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	✓	✓	✓	✓
51.010	C <sub>3</sub> HN <sup>+</sup>			✓	
51.023	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	✓	✓	✓	
51.026	CH <sub>7</sub> S <sup>+</sup>				✓
52.018	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> N <sup>+</sup>			✓	
52.031	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	✓	✓		✓
53.026	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sup>+</sup>			✓	
53.039	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	✓	✓		✓
54.010	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	✓			
54.046	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	✓	✓		✓
61.007	C <sub>5</sub> H <sup>+</sup>		✓		
61.028	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	✓			
62.015	C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>		✓	✓	✓
63.023	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>		✓	✓	✓
63.026	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sup>+</sup>				✓
67.050	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	✓	✓	✓	✓

Como se observa en la tabla, algunos iones poliatómicos están presentes en los cuatro polímeros ensayados (como el C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> o C<sub>4</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>). En otros casos, aparece alguna

especie molecular representativa de un único polímero por lo que sería posible extraer información cualitativa de los mismos. Sin embargo, estos polímeros son fácilmente distinguibles ya que o no contienen heteroátomos en su estructura (como el PS), o difieren en el mismo, ya sea O, N o S (PMMA, PANI y PPS respectivamente), dando lugar a poliatómicos característicos de cada uno de ellos.

#### **1.4.4. Análisis de polímeros conductores con la misma composición y estructuralmente diferentes**

Con el fin de valorar el potencial de la técnica RF-PGD-TOFMS para discriminar entre polímeros conductores con la misma composición pero estructuralmente diferentes, se seleccionaron dos nuevos polímeros. En primer lugar, se llevó a cabo la comparación del PANI y PPY, ambos polímeros sólo contienen C, H y N (la diferencia entre ellos es la posición del heteroátomo en la estructura). Todos los análisis fueron realizados a las condiciones experimentales anteriormente optimizadas y empleando la pre-cámara de argón. Tras realizar una búsqueda exhaustiva de iones poliatómicos a lo largo del espectro de masas, se representan como ejemplo en la Figura 1.21 tres regiones diferentes obtenidas en la región del afterglow para el PANI y PPY. Como puede observarse, las señales poliatómicas  $^{12}\text{C}^1\text{H}^{14}\text{N}^+$  (Fig. 1.21a) y  $^{12}\text{C}_5^1\text{H}_3^+$  (Fig. 1.21b) están presentes únicamente en el PANI. Curiosamente, la unión de estos dos iones moleculares constituye la unidad básica de repetición (monómero) del polímero. Por otra parte, en la Figura 1.21c, también se muestra un ion molecular, el  $^{12}\text{C}_4^1\text{H}_6^{14}\text{N}^+$ , correspondiente de nuevo a la estructura de un monómero, en este caso para el PPY. En otras palabras, sería factible la diferenciación de los dos polímeros (constituidos por los mismos elementos pero con diferente disposición en su estructura) a través de los iones poliatómicos característicos de cada uno.



**Figura 1.21.** Regiones del espectro de masas representativas para los polímeros conductores que contienen N (PANI y PPY) con pre-cámara de Ar. a) 27 m/z; b) 63 m/z y c) 68 m/z.

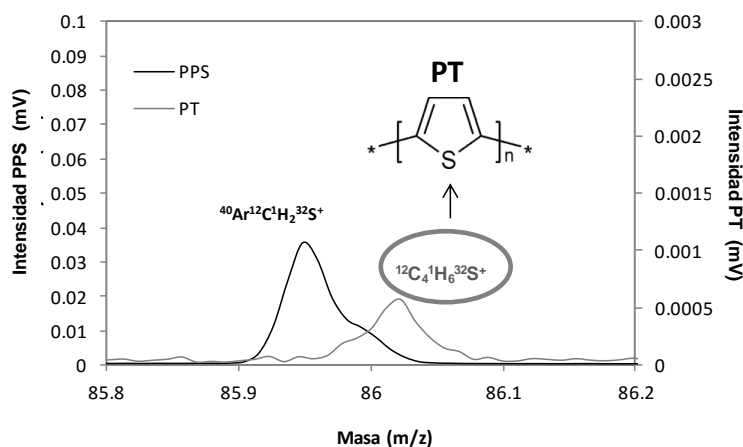
Se realizó un estudio similar comparando en este caso otros dos polímeros conductores (PPS y PT) que contienen S en su estructura además de C e H. Tanto los

análisis como la búsqueda de poliatómicos se llevaron a cabo de manera análoga a la anterior y empleando la pre-cámara de argón. La Tabla 1.9 muestra algunos de los poliatómicos encontrados en ambos polímeros. Se puede observar de nuevo que algunos de ellos están presentes tanto en PPS como PT ( $^1\text{H}_2^{32}\text{S}^+$  o  $^{12}\text{C}_4^1\text{H}_3^+$ ). Sin embargo, la especie molecular  $^{12}\text{C}_2^1\text{H}^{32}\text{S}^+$  solamente se encuentra en el PPS, y su unión con el ión  $^{12}\text{C}_4^1\text{H}_3^+$  constituiría el monómero del polímero.

**Tabla 1.9.** Comparación de algunos poliatómicos encontrados en los espectros de masas para el PPS y PT.

m/z	Poliatómico	PPS	PT
33.987	$\text{H}_2\text{S}^+$	✓	✓
51.023	$\text{C}_4\text{H}_3^+$	✓	✓
56.979	$\text{C}_2\text{HS}^+$	✓	
63.023	$\text{C}_5\text{H}_3^+$	✓	
86.018	$\text{C}_4\text{H}_6\text{S}^+$		✓

Finalmente, se muestra una región del espectro de masas (Figura 1.21) donde la señal correspondiente a la especie molecular  $^{12}\text{C}_4^1\text{H}_6^{32}\text{S}^+$  se observa únicamente para el polímero PT. Esta señal está directamente relacionada con el monómero del mismo polímero, con la presencia de dos H en lugar de unos de los dobles enlaces C=C.



**Figura 1.22.** Región del espectro de masas (86 m/z) para los polímeros conductores que contienen S (PPS y PT) con pre-cámara de Ar.

## 1.5. Conclusiones

A partir de los estudios realizados en el primer capítulo de la presente Tesis doctoral, encaminados hacia la identificación de polímeros utilizando la descarga luminiscente generada mediante radiofrecuencia en modo pulsado acoplada a espectrometría de masas de tiempo de vuelo, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

En primer lugar, se ha investigado la identificación de polímeros que contienen BFRs (tetrabromobisfenol A, decabromodifeniléter, dibromobifenilo y hexabromociclododecano) de gran interés debido a su toxicidad para el medioambiente:

1. Se ha visto que la variación de los parámetros de operación de la descarga (régimen del pulso, potencia de radiofrecuencia aplicada y presión del gas de descarga) modifican la distribución de las especies excitadas.
2. El estudio comparativo de las condiciones de operación de la GD en modo micropulsado y milipulsado, ha puesto de manifiesto que este último modo de operación ofrece mejores características analíticas para las muestras de interés en términos de intensidades de las señales analíticas, reproducibilidad y límites de detección, utilizando la región del afterglow.
3. Se llevó a cabo la comparación de dos cámaras de descarga acopladas a TOFMS. La primera de ellas comercial (GD.1), mientras que la segunda configuración, UniOvi, ha sido desarrollada en nuestro laboratorio. Esta cámara es de acero inoxidable y las principales diferencias con respecto a la inicial radican en que carece de tubo de flujo y que la distancia cátodo-sampler es menor. Los resultados mostraron que la cámara GD.1 proporciona mayor información molecular y mejores límites de detección para iones poliatómicos, mientras que la configuración UniOvi ofrece mejores prestaciones para análisis elemental.
4. Mediante el estudio de los espectros de masas de los cuatro polímeros que contenían bromo, se consiguió encontrar iones poliatómicos representativos relacionados con la composición de la muestra, permitiendo así la discriminación entre polímeros.
5. Además, el análisis de una pintura comercial de bajos contenido en bromo mostró resultados concordantes con los obtenidos mediante otras técnicas analíticas de referencia (RF-GD-OES e ICP-MS).

En segundo lugar, se han estudiado polímeros conductores, como polianilina, sulfuro de poli(1,4-fenileno), polipirrol y politiofeno además de dos polímeros no conductores como el poliestireno y el polimetilmetacrilato:

1. Se llevó a cabo la optimización de las condiciones de trabajo comprobando de nuevo que la región del afterglow, pese a ser la más susceptible de que ocurran recombinaciones, es la que proporciona mayor información molecular y por tanto la más adecuada para el objetivo propuesto.
2. El empleo de la pre-cámara de argón para minimizar la entrada de aire al sistema ha demostrado ser crítico para evitar la formación de especies indeseadas y así poder identificar iones poliatómicos derivados de la muestra.
3. A partir de los experimentos realizados se ha observado que los poliatómicos detectados en el afterglow, bien sea del propio polímero o bien a partir de especies generadas en el plasma tras el arrancado del material, permiten llevar a cabo una caracterización cualitativa de los mismos.
4. De hecho, los resultados demostraron que es posible diferenciar los polímeros que contienen los mismos elementos pero son estructuralmente diferentes, tales como PPS y PT (C, H y S) o el PANI y PPY (C, H y N).

## 1.6. Bibliografía

- [1] R.B. Seymour, C.E. Carraher, *Introducción a la Química de los Polímeros*, Editorial Reverté S.A., Barcelona (2002).
- [2] F.A. Messaud, R.D. Sanderson, J.R. Runyon, T. Otte, H. Pasch, S.K.R. Williams, *An overview on field-flow fractionation techniques and their applications in the separation and characterization of polymers*, *Prog. Polym. Sci.*, 34 (2009) 351-368.
- [3] M.W. Meyer, V.H.T. Nguyen, E.A. Smith, *Scanning angle Raman spectroscopy measurements of thin polymer films for thickness and composition analyses*, *Vib. Spectroc.*, 65 (2013) 94-100.
- [4] V. Sustar, J. Kolar, L. Lusa, T. Learner, M. Schilling, R. Rivenc, H. Khanjian, D. Kolesa, *Identification of historical polymers using Near-Infrared Spectroscopy*, *Polym. Degrad. Stab.*, 107 (2014) 341-347.
- [5] S. Hosseini, F. Ibrahim, I. Djordjevic, M.M. Aeinehvand, L.H. Koole, *Structural and end-group analysis of synthetic acrylate co-polymers by matrix-assisted laser desorption time-of-flight mass spectrometry: Distribution of pendant carboxyl groups*, *Polym. Test.* 40 (2014) 273-279.
- [6] T. Fouquet, *Unraveling the architecture of plasma polymers by electrospray tandem mass spectrometry*, *Int. J. Mass spectrom.*, 389 (2015) 1-9.
- [7] A.J. Hoteling, P.T. Papagelis, *Structural characterization of silicone polymers using compositional ultra-high performance liquid chromatography separation, electrospray ionization, and high resolution/accurate mass*, *Anal. Chim. Acta*, 808 (2014) 231-239.
- [8] C.W. Klampfl, *Mass spectrometry as a useful tool for the analysis of stabilizers in polymer materials*, *Trends Anal. Chem.*, 50 (2013) 53-64.
- [9] N. Tuccitto, L. Lobo, A. Tempez, I. Delfanti, P. Chapon, S. Canulescu, N. Bordel, J. Michler, A. Licciardello, *Pulsed radiofrequency glow discharge time-of-flight mass spectrometry for molecular depth profiling of polymer-based films*, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 23 (2009) 549-556.
- [10] L. Lobo, B. Fernández, R. Muñiz, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *Capabilities of radiofrequency pulsed glow discharge-time of flight mass spectrometry for molecular screening in polymeric materials: Positive versus negative ion mode*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 31 (2016) 212-219.
- [11] A. Bengston, *The impact of molecular emission in compositional depth profiling using Glow Discharge-Optical Emission Spectroscopy*, *Spectrochim. Acta Part B*, 63 (2008) 917-928.
- [12] J-P. Wu, Y-T. Guan, Y. Zhang, X-J. Luo, H. Zhi, S.-J. Chen, B-X. Mai, *Several current-use, non-PBDE brominated flame retardants are highly bioaccumulative:*



*Evidence from field determined bioaccumulation factors*, Environ. Int., 37 (2011) 210-215.

[13] J. de Boer, D.E. Wells, *Pitfalls in the analysis of brominated flame retardants in environmental, human and food samples – including results of three international interlaboratory studies*, Trends Anal. Chem., 25 (2006) 364-372.

[14] P.O. Darnerud, *Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife*, Environ. Int., 29 (2003) 841-853.

[15] Directiva 2002/95/CE sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos (RoHS).

[16] Directiva 2002/96/CE sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE).

[17] Reglamento (CE) n.º 1907/2006 del Parlamento Europeo relativo al registro, evaluación, autorización y restricción de las Sustancias Químicas (REACH).

[18] <http://www.bsef.com>, *Bromine Science and Environmental Forum*, Foro de la Industria del bromo, encaminado a lograr un mayor entendimiento científico y legal del bromo y los productos bromados. Última consulta realizada en Julio 2016.

[19] Ph. Belenguer, M. Ganciu, Ph. Guillot, Th. Nelis, *Pulsed glow discharges for analytical applications*, Spectrochim. Acta, Part B, 64 (2009) 623-641.

[20] C. González Gago, N. Bordel, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *Investigation of the afterglow time regime in pulsed radiofrequency glow discharge time-of-flight mass spectrometry*, J. Mass Spectrom., 46 (2011) 757-763.

[21] C. González Gago, L. Lobo, J. Pisonero, N. Bordel, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *An ion source for radiofrequency-pulsed glow discharge time-of-flight mass spectrometry*, Spectrochim. Acta, 76 (2012) 159-165.

[22] M. Bouza, B. Fernández, C. González-Gago, N. Bordel, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *RF-pulsed glow discharge time-of-flight mass spectrometry for glass analysis: Investigation of the ion source design*, Anal. Chim. Acta, 756 (2012) 30-36.

[23] D. Brynn Hibbert J. Justin Gooding, *Data analysis for chemistry: An Introductory Guide for Students and Laboratory Scientists*, Oxford University Press (2006).

[24] A. Solà-Vázquez, J.M. Costa-Fernandez, J. Ruiz-Encinar, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *Bromine determination in polymers by inductively coupled plasma-mass spectrometry and its potential for fast first screening of brominated flame retardants in polymers and paintings*, Anal. Chim. Acta, 623 (2008) 140-145.

[25] C. Della Pina, E. Falletta, M. Rossi, *Conductive materials by metal catalyzed polymerization*, Catal. Today, 160 (2011) 11-27.

- [26] M. Kim, Y.S. Lee, Y.C. Kim, M.S. Choi, J.Y. Lee, *Flexible organic light-emitting diode with a conductive polymer electrode*, Synth. Met., 161 (2011) 2318-2322.
- [27] M.S. Byshkina, F. Buonocore, A. Di Matteo, G. Milano, *A unified bottom up multiscale strategy to model gas sensors based on conductive polymers*, Sens. Actuators, B, 211 (2015) 42-51.
- [28] B. Guo, L. Glavas, A-C. Albertsson, *Biodegradable and electrically conducting polymers for biomedical applications*, Prog. Polym. Sci., 38 (2013) 1263-1286.
- [29] T.F. Otero, J.G. Martinez, J. Arias-Pardilla, *Biomimetic electrochemistry from conducting polymers. A review: Artificial muscles, smart membranes, smart drug delivery and computer/neuron interfaces*, Electrochim. Acta, 84 (2012) 112-128.
- [30] T.C. Gokoglan, S. Soylemez, M. Kesik, S. Toksabay, L. Toppare, *Selenium containing conducting polymer based pyranose oxidase biosensor for glucose detection*, Food Chem., 172 (2015) 219-224.
- [31] B. Fernández, N. Bordel, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *Investigations of the effect of hydrogen, nitrogen or oxygen on the in-depth profile analysis by radiofrequency argon glow discharge-optical emission spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom., 18 (2003) 151-156.
- [32] A.B. Anfone, R.K. Marcus, *Radio frequency glow discharge optical emission spectrometry (rf-GD-OES) analysis of solid glass samples*, J. Anal. At. Spectrom., 16 (2001) 506-513.
- [33] L. Lobo, N. Bordel, R. Pereiro, A. Tempez, P. Chapon, A. Sanz-Medel, *A purged argon pre-chamber for analytical glow discharge-time of flight mass spectrometry applications*, J. Anal. At. Spectrom., 26 (2011) 798-803.



**CAPÍTULO 2: Acoplamiento de una fuente de radiofrecuencia a un sistema de mapeo elemental para el análisis de materiales con componentes no conductores a través de la descarga luminiscente pulsada con detección por espectroscopía de emisión óptica**



## 2.1. Introducción

Como se ha comentado, las descargas luminiscentes han sido utilizadas como fuente de atomización, excitación e ionización con distintos sistemas de detección en el área de la química analítica [1,2]. Inicialmente, la GD acoplada a espectroscopía de emisión óptica ganó interés como técnica para el análisis de la composición de muestras homogéneas, y posteriormente su importancia fue creciendo para el análisis del perfil en profundidad gracias a las ventajas que presenta, entre las que se encuentran: obtención de información cualitativa y cuantitativa multielemental que puede ser obtenida en poco tiempo (velocidades de arrancado del orden de  $\mu\text{m min}^{-1}$ ) y con buena resolución en profundidad (nm) [3]. Sin embargo, la resolución lateral es relativamente pobre, típicamente limitada por el diámetro del ánodo (1-4 mm). Por lo tanto, en un equipo comercial GD-OES, la única forma de obtener información con resolución lateral de la composición de la superficie elemental de una muestra sería analizando secuencialmente áreas adyacentes. Esto significa, que cada vez que se quiera analizar otra área de la superficie, la descarga ha de apagarse, mover la muestra y a continuación generar de nuevo la descarga. Esta estrategia es propensa a errores, además de ser bastante tediosa y la resolución lateral alcanzable todavía será pobre.

No obstante, ha sido demostrado que es posible obtener cierta información con resolución lateral de un área de la muestra cuando se opera la GD en modo pulsado [4]. Como ejemplo, el estudio de Webb *et al.* demostraron que analizando una aleación de cromo y níquel con una inclusión de cobre mediante DC-GD pulsada, la resolución espacial mejoraba en comparación con el empleo del modo continuo. Cuando se genera la descarga en modo no pulsado, los analitos obtenidos tras el arrancado del material disponen de tiempo suficiente para difundirse por todo el plasma, lo que resulta una emisión lejos de su posición original y, por tanto, causa pérdidas de la información espacial de la superficie. Además, se ha encontrado que dicha resolución lateral está fuertemente afectada por el presión del gas de descarga y la frecuencia y anchura del pulso GD [5].

En principio, sería factible adaptar la GD para dar cabida a muestras muy grandes, haciendo posible llevar a cabo un mapeo elemental, y abriendo así el camino para toda una nueva gama de posibilidades y aplicaciones. El impacto de esta técnica ya se ha demostrado en el trabajo de Gamez *et al.*, a través de la cartografía elemental de mezclas de proteínas así como de películas fotográficas [4,6]. Otro estudio mostró el potencial del sistema GD-OES para el mapeo elemental de

materiales con una capa delgada, permitiendo el análisis de un área superficial de 8 mm de diámetro [7]. En dicho trabajo, los mapas elementales de las muestras fueron obtenidos varios órdenes de magnitud más rápido que en el caso de utilizar métodos tradicionales. Aunque estos estudios mostraron aplicaciones potenciales y ciertas ventajas para el mapeo elemental, las muestras empleadas fueron diseñadas con un pequeño tamaño ya que la GD no era lo suficientemente grande como para acoplar muestras del orden de 100 mm de diámetro como geles de proteínas o muestras de librerías combinatorias. En este sentido, Voronov et al. desarrollaron una fuente GD con la que se podía analizar muestras de hasta 8 cm de diámetro. Sin embargo, encontraron limitaciones en cuanto a las condiciones de análisis, como la densidad de potencia y la presión empleada [8]. Recientemente, se ha investigado el empleo de una cámara de descarga para muestras de 10 cm de diámetro, que de nuevo se vio afectada por heterogeneidades en el plasma a la hora de aplicar presiones elevadas y por tanto poco práctico para el mapeo elemental. Sin embargo, en el mismo estudio se demostró que estas inestabilidades se podían superar mediante el empleo de máscaras restrictivas para el ánodo, permitiendo así la homogenización de la intensidad de emisión y el análisis de grandes superficies utilizando varias descargas luminiscentes pequeñas al mismo tiempo [9].

La GD se emplea frecuentemente con corriente continua, lo que limita su uso sólo para muestras conductoras. Además, si bien los estudios previos han demostrado que las densidades electrónicas así como el número de electrones e iones son más bajos en las descargas luminiscentes de RF, por otro lado, las energías electrónicas son aproximadamente un orden de magnitud mayor para RF en comparación con la corriente continua [10-14].

Con el fin de evaluar materiales con componentes no conductores, nuestro estudio se centró en el análisis de muestras con películas delgadas pertenecientes a librerías combinatorias. La ciencia de materiales combinatoria tiene como objetivo el rápido descubrimiento y la optimización tanto de materiales conocidos como de nuevos mediante la combinación eficiente de diferentes métodos de cribado de alto rendimiento. Inicialmente las técnicas combinatorias han sido consideradas como uno de los mayores avances en la química médica, y son ampliamente explotadas por las industrias farmacéuticas productoras de nuevos fármacos eficaces y competitivos [15]. Posteriormente, el campo de estudio fue ampliado a la síntesis y descubrimiento de nuevos materiales inorgánicos, catalizadores y polímeros orgánicos [16], así como en materiales electrónicos, magnéticos, ópticos, y relacionados con la energía [17].

Asimismo, se han realizado estudios para conocer la relación composición-estructura-propiedades de materiales con películas delgadas [18-20]. La combinación de información con respecto a la distribución de las fases estructurales a través de diagramas de fase con el mapeo de las propiedades funcionales representa una estrategia particularmente poderosa para identificar rápidamente nuevas composiciones y compuestos con propiedades físicas mejoradas. Estas investigaciones requieren de técnicas de análisis rápido para poner a prueba y evaluar las variaciones en la composición, estructura y propiedades de los materiales. Dentro de este tipo de materiales con películas delgadas, los materiales con recubrimiento con base de nitrógeno han sido ampliamente investigados debido a su gran interés, ya que ofrecen un buen rendimiento como resultado de una combinación de propiedades: dureza, elasticidad, tenacidad o su morfología superficial (rugosidad). Por ejemplo, las películas formadas por CrAlN y sus aleaciones se utilizan para aplicaciones industriales gracias a sus excelentes propiedades mecánicas, físicas y químicas. Su elevada dureza, resistencia al desgaste y estabilidad térmica en comparación con CrN, TiN o recubrimientos de TiAlN, están fuertemente influenciados por el contenido de fase y su estructura [21]. Además, estas películas son probablemente, los nitruros más prometedores para revestimientos de protección debido a la formación de óxidos de aluminio y cromo, que suprimen la difusión de oxígeno en el material [22].

Este campo de investigación es muy amplio debido a las distintas posibilidades que ofrece en el desarrollo de materiales. El modo de deposición del recubrimiento puede ser físico (deposición física de vapor, PVD) o químico (deposición química de vapor, CVD). Existe la posibilidad de depositar nitruros binarios o terciarios, cuya estructura depende del modo y las condiciones empleadas, generándose también recubrimientos de una o varias capas. La optimización de los procesos de recubrimiento y la determinación de los mecanismos de degradación de los mismos se basan en los estudios de la microestructura y de su composición química y elemental. Para ello, se requiere de técnicas de detección rápidas que ofrezcan dicha información y proporcionen mapas de la composición de la muestra. En la bibliografía se ha descrito el empleo de técnicas tales como rayos X y microscopía electrónica de transmisión [23] o TOF-SIMS [24-25]; sin embargo, estas técnicas conllevan largos tiempos de análisis. Por lo tanto, y como se ha explicado anteriormente, la descarga luminiscente acoplada a un sistema de mapeo elemental podría ser una técnica útil para la obtención de la información deseada.



En este segundo capítulo de la Tesis doctoral se ha empleado radiofrecuencia y por tanto la posibilidad de analizar muestras semiconductoras y aislantes. Por ello, el objetivo principal ha sido el acoplamiento de una fuente de RF a un sistema de mapeo elemental para el análisis de muestras con componentes no conductores a través de la descarga luminiscente pulsada con detección por espectroscopía de emisión óptica. Para ello, se plantearon una serie de objetivos parciales:

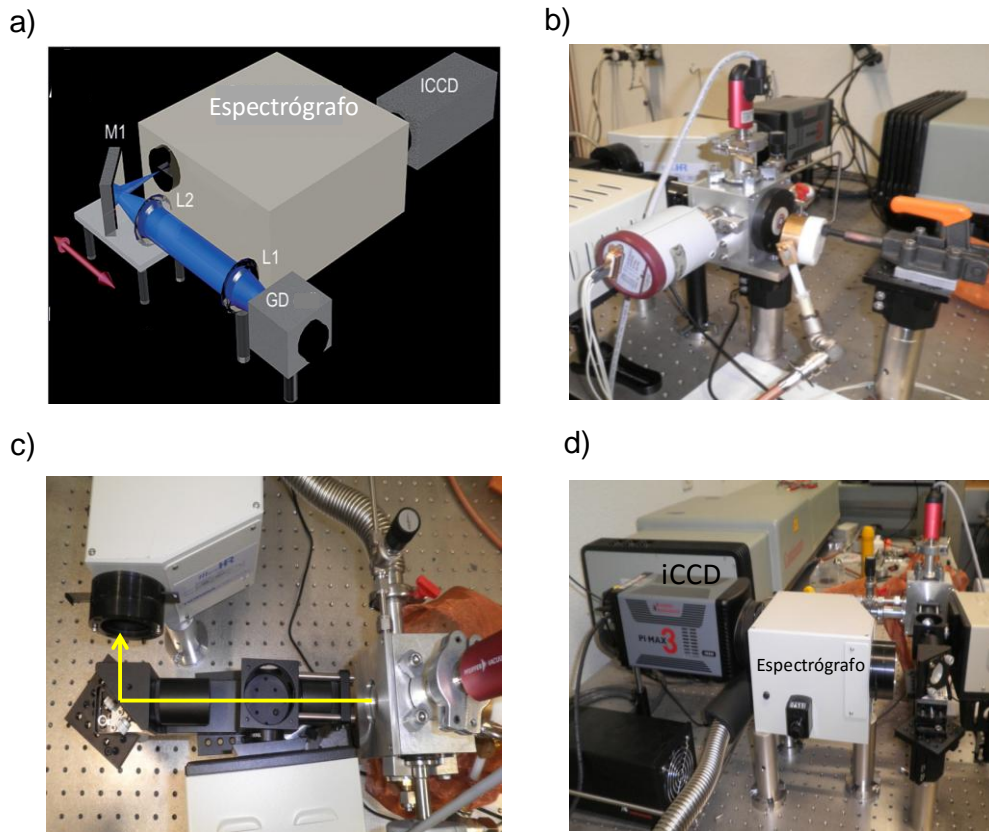
1. Investigación del efecto de los parámetros de operación de la GD así como del sistema de detección sobre la resolución espacial, ya que es la primera vez que se realiza el acoplamiento de la RF a una configuración que ofrece un sistema de imágenes y una fuente GD con un ánodo restrictivo. Para ello se utilizó un patrón de níquel con inclusión de cobre.
2. Evaluación de la capacidad de resolución lateral de la técnica a través del análisis de máscaras de Cu depositadas sobre obleas de silicio tras un previo proceso litográfico.
3. Análisis cuantitativo de una película delgada de AlN-CrN depositada sobre una oblea de silicio que presenta un gradiente en la composición a la largo de la superficie de la muestra. Los resultados se compararon con los perfiles cuantitativos obtenidos mediante un sistema GD-OES comercial.

## 2.2. Sistema de mapeo elemental GD-OES

Para obtener los mapas elementales es necesario un sistema de medición que produzca información resuelta no sólo en las dimensiones espectrales y temporales, sino también en las dimensiones espaciales ( $x$  e  $y$ ). A continuación se describen las configuraciones más representativas de las geometrías de los sistemas de formación de imágenes y también aquellos que han sido utilizados en el mapeo elemental vía GD-OES [26]:

- Geometría *Whisker-broom*: en este tipo de configuración se recoge la luz procedente de un punto del objeto (GD) y se hace pasar a través de un sistema dispersivo de longitud de onda para obtener la información espectral. Cuando se emplea un monocromador es necesario realizar un barrido en las dos dimensiones espaciales ( $x$  e  $y$ ) y en una dimensión espectral para tener la imagen completa; mientras que si el sistema dispersivo es un espectrógrafo, todavía sería necesario el barrido en las dos dimensiones espaciales. Esta geometría proporciona un rendimiento de luz muy elevado pero conlleva largos tiempos de análisis. En términos de mapeo elemental GD-OES, se traduciría en una pérdida sustancial de resolución en profundidad, siendo poco práctico para determinadas muestras.
- Geometría *staring*: en este caso, el objeto es proyectado sobre un detector de matriz 2D, mientras que la luz recogida se hace pasar a través de un filtro de paso de banda. De esta manera, las dos dimensiones espaciales se obtienen simultáneamente. Para obtener la dimensión espectral y poder formar la imagen completa sería necesario el uso de varios filtros secuenciales o empleando un sistema dispersivo como filtro (p.e. monocromador) y realizando un barrido en la dimensión espectral.
- Geometría *push-broom*: este tipo de configuración permite obtener información de forma simultánea desde la dimensión espectral y una dimensión espacial; con un solo barrido en la otra dimensión espacial se obtiene la imagen completa, y por lo tanto, se consigue reducir el tiempo de análisis; por lo que es la geometría utilizada en el sistema experimental.

La mayoría de la instrumentación empleada en este estudio ha sido descrita en detalle previamente por Gamez *et al.* [27], y se compone de una fuente GD acoplada a un sistema de formación de imágenes hiperespectrales con geometría *push-broom*. La Figura 2.1a muestra un esquema del sistema completo.



**Figura 2.1.** a) Esquema del sistema completo de mapeo elemental GD-OES; b) cámara de descarga; c) sistema óptico; d) sistema de adquisición de imágenes.

La GD (Figura 2.1b) tiene una geometría de tipo Grimm con un ánodo de cobre (diámetro interno 7 mm). La potencia de radiofrecuencia es aplicada por la parte posterior de la muestra, al igual que en el sistema experimental del Capítulo 1. Alrededor de la cámara de descarga se coloca una malla de cobre, simulando una caja de Faraday para evitar posibles interferencias con campos eléctricos externos, así como la propia RF de la fuente de alto voltaje. La presión del gas de descarga (argón 99.9999% de pureza) es medida con un Baratron (75 Torr, MKS Instruments, Inc., USA) controlándola mediante una válvula (SS-4L-MH, Swagelok, USA) y una bomba rotatoria para realizar el vacío (Trivac D16A, Oerlikon Leybold Vacuum GmbH, Alemania). La GD opera en modo pulsado aplicando el voltaje mediante una fuente de radiofrecuencia del sistema comercial GD-OES (JY 5000 RF, Jobin Yvon, Emission Horiba Group, Longjumeau Cedex, Francia).

A continuación se encuentra el sistema óptico (Figura 2.1c) que se compone de dos lentes triples para minimizar aberraciones cromáticas y un espejo metálico de banda ancha. La primera lente (L1) sirve para colimar la luz procedente de la fuente y

la segunda lente (L2) para enfocar la luz. El espejo (M1) está colocado a  $90^\circ$  para que la luz proveniente de la segunda lente esté enfocada sobre la rendija de entrada del espectrógrafo. La lente de enfoque y el espejo están colocados sobre una plataforma motorizada (MTS25/M-Z8, Thorlabs LTD, UK) que permite que la imagen pueda ser escaneada a través de la entrada de la abertura del espectrógrafo evitando mover este último o la GD, permitiendo de este modo, el barrido de una manera práctica.

El sistema de imágenes hiperespectrales *push-broom* [23] cuenta con un espectrógrafo (microHR manual, Horiba Jobin Yvon, Francia) y con una red de difracción de  $1200 \text{ líneas mm}^{-1}$ . La rendija de entrada es de 8 mm de alto y  $25 \mu\text{m}$  de ancho (de ahí que sea necesario el movimiento de la plataforma, ya que sino sólo se obtendría información de una parte de la zona erosionada). Conectado al espectrógrafo se encuentra la iCCD (intensified charge-coupled device). La ventana espectral resultante es de unos 68.5 nm (Figura 2.1d).

La potencia RF aplicada durante el pulso, así como los parámetros temporales del pulso RF (anchura, frecuencia y *duty cycle*) se seleccionan con el software Quantum XP. Simultáneamente con el comienzo de cada pulso, la iCCD recibe una señal de disparo. El programa LABVIEW desarrollado en el laboratorio se empleó para los distintos parámetros de adquisición y su visualización, así como para el análisis de las imágenes espectrales [27]. Los parámetros de mayor interés a tener en cuenta se detallan a continuación:

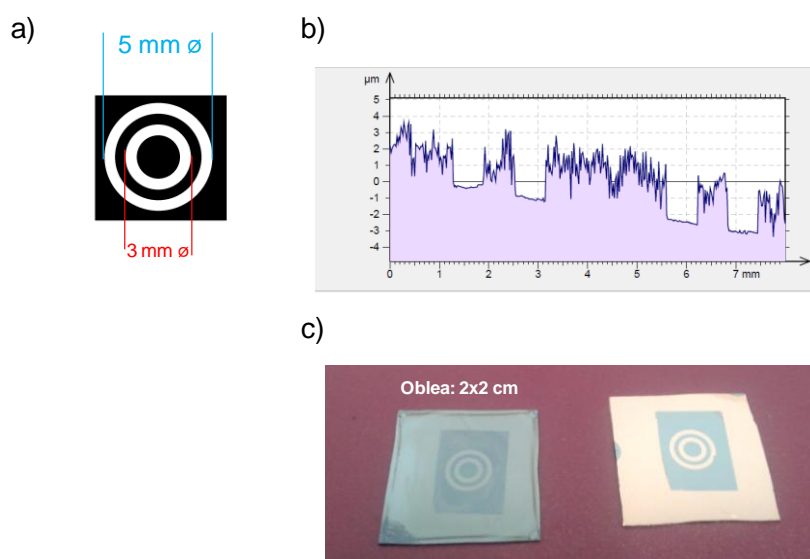
- **Retardo de adquisición:** desde que la iCCD recibe la señal de disparo, es decir desde el comienzo del pulso GD, es posible retrasar el comienzo de la adquisición de la emisión el tiempo deseado sin más que seleccionando un retardo.
- **Anchura de la puerta de adquisición:** este tiempo se corresponde con la ventana temporal durante la cual se está adquiriendo la emisión; es el tiempo de medida desde el instante temporal definido por el retardo. El mínimo valor posible es de tan sólo unos pocos ns, sin embargo en la práctica los niveles de luz no permiten la utilización de tiempos de medida tan bajos. Cuanto menor sea este valor, mayor será la resolución temporal, pues permitirá obtener medidas de la emisión en un mayor número de puntos a lo largo del pulso GD.
- **Número de acumulaciones:** para un retardo y una anchura de puerta determinada, suele ser necesario realizar un número considerable de acumulaciones, sobre todo en el caso de utilizar tiempos de medida muy bajos

(alta resolución temporal). Existen dos posibilidades: por una parte es posible realizar acumulaciones “on-CCD”, en las que la recogida de la emisión se realiza dentro de una misma exposición, sin realizar lecturas de la iCCD entre acumulación y acumulación. La otra opción son las acumulaciones *via* software, en las que los píxeles de la iCCD se vacían para su lectura en cada acumulación.

### 2.3. Descripción de los materiales de análisis empleados

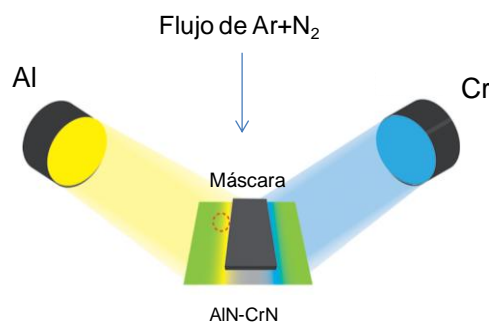
Para llevar a cabo los objetivos propuestos en este capítulo se empleó inicialmente una muestra de níquel con una inclusión de cobre para la optimización de los parámetros, tanto de la GD como del sistema de imágenes y adquisición de datos.

Por otro lado, se depositaron máscaras de cobre sobre obleas de silicio: se somete la muestra a un proceso de litografía para dejar impreso el dibujo que posteriormente se desea resolver con el sistema. El proceso litográfico consta de varias etapas y se realizó en una cámara limpia, libre de contaminantes. Una primera etapa, que consiste en la limpieza de la oblea de silicio mediante el empleo de una disolución piraña ( $3/4 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $1/4 \text{ H}_2\text{O}_2$ ) durante 15 min y otra por triplicado con agua destilada. A continuación, se introducen las muestras en el horno (20-30 min) para eliminar la capa de agua de la superficie ( $220 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y se trata la misma para el posterior proceso litográfico. Para ello, se selecciona el patrón que quedará impreso sobre la oblea, siendo en este caso, dos círculos concéntricos como se muestra en la Figura 2.2a. Se somete a una exposición de UV durante 4 s y se procede al revelado. La profundidad del dibujo tras el proceso litográfico se midió empleando un perfilómetro óptico (Figura 2.2b) para seleccionar el espesor de la máscara depositada mediante la técnica de deposición física de vapor. El espesor final fue de  $1 \text{ }\mu\text{m}$ . Por último, se elimina la máscara de forma que el Cu queda únicamente sobre el dibujo grabado por litografía (Figura 2.2c). El objetivo del análisis de este tipo de muestras es evaluar la resolución lateral de nuestro sistema.



**Figura 2.2.** a) Dimensiones del dibujo seleccionado para el proceso litográfico; b) perfil obtenido empleando el perfilómetro óptico (los surcos tienen un diámetro de 0.5 mm); c) obleas de silicio antes y después de la deposición de Cu mediante PVD.

Finalmente, y para llevar a cabo análisis cuantitativos, una película delgada de AlN-CrN que muestra un gradiente en su composición se depositó sobre una oblea de silicio de cuatro pulgadas de diámetro, mediante un sistema de PVD (Mantis Deposition Ltd, UK, Model: QPrep). Los blancos utilizados para pulverizar fueron aluminio (99,95% de pureza, diámetro de 76,2 mm x 3 mm de espesor) y cromo (99,99% de pureza, 76,2 mm de diámetro x 3 mm de espesor). Para el Al y Cr, se realizó la pulverización mediante DC y RF, respectivamente, durante la deposición de la película delgada. El sustrato de silicio se limpió en baños de ultrasonidos con acetato de etilo e isopropanol durante 5 minutos cada uno, secándolo bajo gas de nitrógeno antes de introducirlo en la cámara de deposición. Dicha cámara se evacuó hasta una presión base de  $1 \times 10^{-5}$  Pa, alcanzada gracias al empleo de dos bombas (turbomolecular y rotatoria). Con el fin de obtener nitruros, la pulverización reactiva de Al y Cr se llevó a cabo en atmósfera de Ar+N<sub>2</sub> mediante un flujo continuo de los gases Ar y N<sub>2</sub> a través de un controlador de flujo másico. Los blancos de Al y Cr fueron pre-pulverizados durante 10 min para eliminar contaminantes de la superficie. La distancia objetivo-sustrato durante la deposición fue de 35 cm y la película se depositó sin rotación del sustrato. Se colocó una máscara (con forma trapezoide 15 mm x 35 mm x 70 mm x 0.25 mm) de 4 mm por encima del centro del sustrato para limitar la deposición de AlN y CrN a cada lado de la máscara como se ha demostrado previamente [14]. La Figura 2.3 muestra un esquema del proceso de deposición.



**Figura 2.3.** Esquema de la película de AlN-CrN depositada mediante PVD con dos fuentes simultáneas de pulverización. El círculo rojo punteado indica el área analizada

Tras todo el proceso, se obtuvo una película delgada con gradiente en la composición repartido en varios milímetros a lo largo de la superficie. Los parámetros de pulverización catódica para la película de AlN-CrN se muestran en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1.** *Parámetros correspondientes a la deposición de la película delgada de AlN-CrN mediante PVD.*

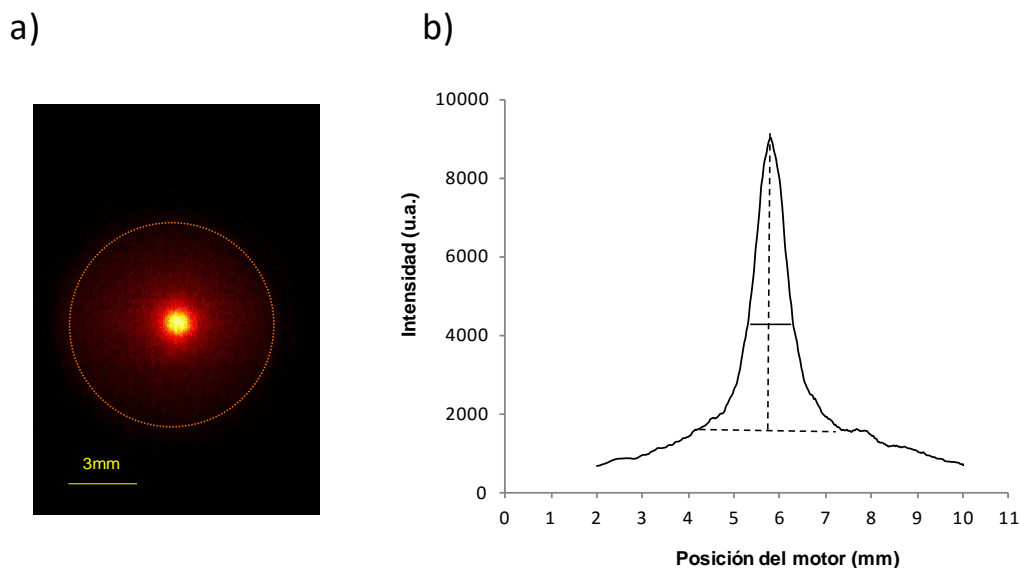
<b>Blanco</b>	<b>Aluminio y Cromo</b>
<b>Presión base</b>	$1 \times 10^{-5}$ Pa
<b>Gas empleado</b>	Ar:N <sub>2</sub> (90:10)
<b>Flujo de Ar</b>	45 sccm
<b>Flujo de N<sub>2</sub></b>	5 sccm
<b>Presión de pulverización</b>	0.3 Pa
<b>Tiempo de deposición</b>	2 hrs
<b>Potencia de pulverización para Al</b>	112 W
<b>Potencia de pulverización para Cr</b>	150 W
<b>Temperatura del sustrato</b>	Temperatura ambiente
<b>Sustrato</b>	Oblea de silicio de 4 10 cm de diámetro



## 2.4. Optimización de las condiciones experimentales

Las condiciones de medida se optimizaron con el fin de obtener la mejor resolución de las imágenes espectrales. El sistema funciona en el modo de RF pulsado, que está demostrado que mejora la resolución espacial lateral. Esto es debido a que en este modo, los átomos de analito tienen un tiempo limitado para viajar desde el lugar donde son arrancados antes de ser excitados y emitidos. Además, el modo pulsado reduce el calentamiento del ánodo y cátodo, simplificando el análisis de las muestras térmicamente inestables. Para ello, hay que tener en cuenta tanto los parámetros de la descarga como los de la iCCD: en la GD, presión, potencia, frecuencia de pulso y duty cycle. En cuanto a la iCCD, se consideraron parámetros como la anchura de puerta (es decir, durante cuánto tiempo se adquiere información) y el retardo (en qué momento se hace dicha adquisición). Para obtener buena información y mejores prestaciones fue necesaria la sincronización del pulso de la GD con la adquisición de datos. La iCCD proporciona tiempos de exposición lo suficientemente cortos, lo que hace posible sincronizarlos con los pulsos de la GD.

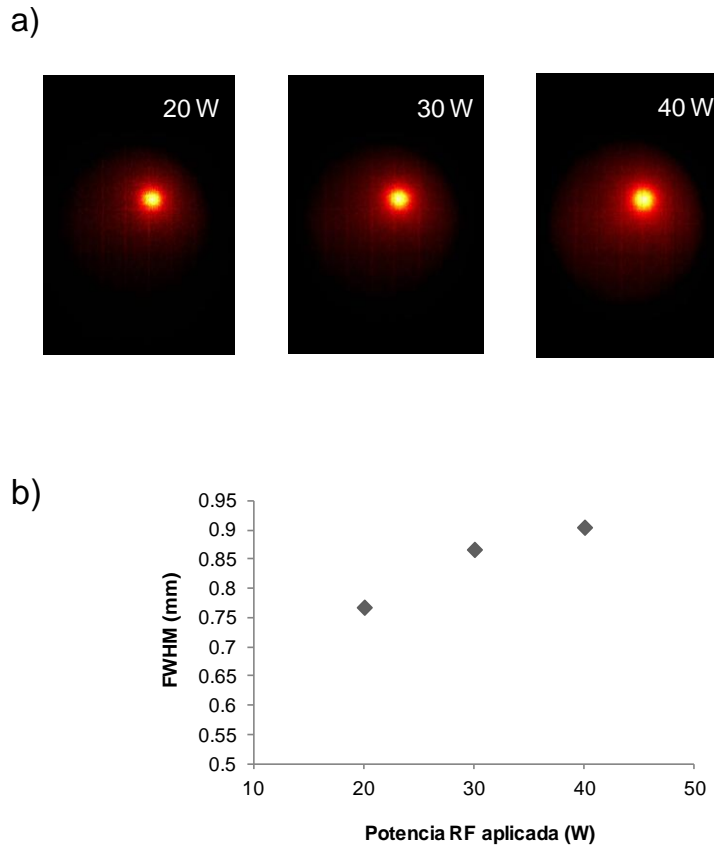
Para dicha optimización se empleó un patrón de Ni con una inclusión de Cu (como se mencionó anteriormente) ya que este último elemento tiene dos líneas atómicas de emisión muy intensas y próximas entre sí (Cu I 324.75 y Cu I 327.39 nm) por lo que se pueden medir simultáneamente. El diámetro de la inclusión es de aproximadamente 0.5 mm. Se seleccionó en el software una ventana espectral comprendida entre 305 y 375 nm, región donde se encuentran las líneas de emisión estudiadas. Las condiciones experimentales fueron elegidas en función de la mejor resolución obtenida. Para calcular la resolución se utilizó en este caso la función FWHM (*full width at half maximum*) como puede verse en la Figura 2.4. Cuanto menor es la anchura del pico, mejor resolución lateral. El círculo punteado de la imagen en la parte izquierda (Figura 2.4a) simula los 7 mm de diámetro del ánodo, correspondiente a la zona erosionada mediante la GD.



**Figura 2.4.** Mapeo elemental GD-OES de un patrón de Ni con inclusión de Cu a 1500 Pa, 20 W, 1 kHz frecuencia de pulso, 0.0625 duty cycle, 12  $\mu$ s retardo de adquisición, 5  $\mu$ s anchura de puerta. a) Imagen monocromática Cu I 324.75 nm. b) Perfil de emisión horizontal.

Las condiciones experimentales se seleccionaron como un compromiso entre una alta sensibilidad y condiciones de análisis reproducibles, basadas en estudios realizados previamente en el laboratorio durante el desarrollo de la instrumentación empleada. Se llevó a cabo un estudio del efecto producido por los diferentes parámetros sobre la resolución lateral. Para la realización de estos análisis algunos de los parámetros correspondientes a la adquisición de imágenes fueron fijados durante todos los experimentos, como por ejemplo, el número de imágenes adquiridas o la velocidad de desplazamiento de la plataforma sobre la que se encuentra el sistema óptico.

En primer lugar, se evaluó el efecto de la potencia de radiofrecuencia aplicada en el rango comprendido entre 20-40 W. Como puede verse en la Figura 2.5, la mejor resolución obtenida corresponde a 20 W. El uso de potencias más bajas no fue posible debido a inestabilidades en el plasma. Por otro lado, a potencias más elevadas tiene lugar una mayor cantidad de material arrancado: esto hace que los átomos permanezcan en la cámara de descarga entre pulso y pulso, empeorando la resolución.

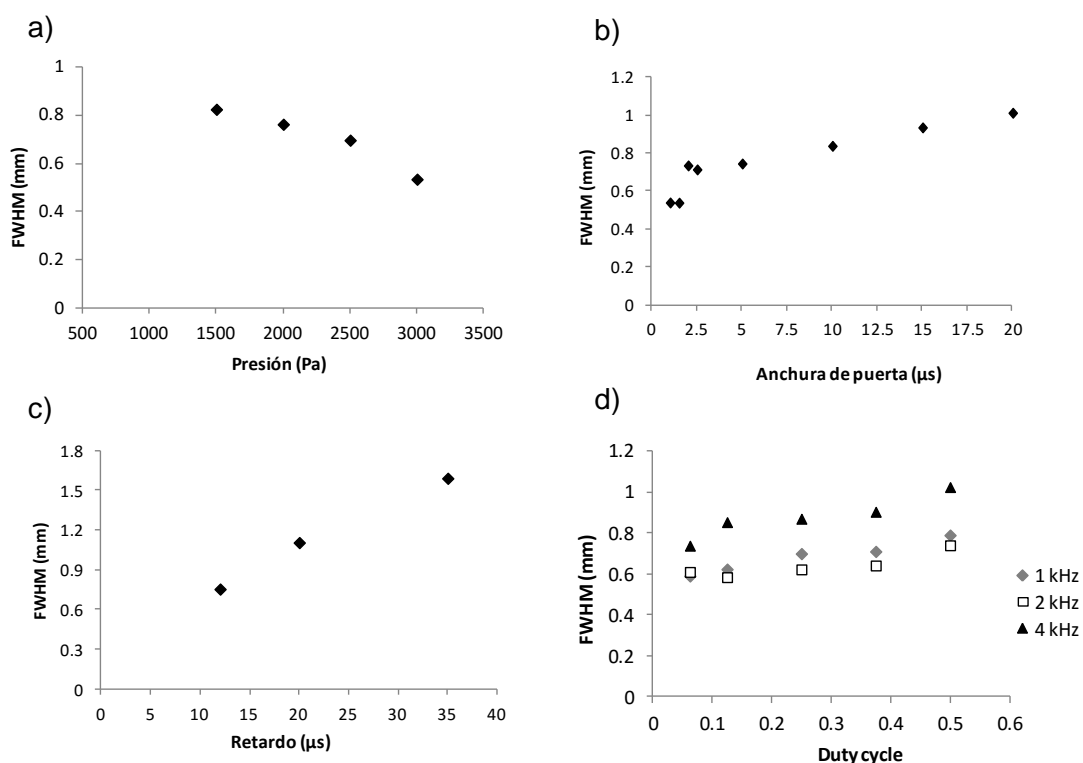


**Figura 2.5.** a) Imágenes monocromáticas de una inclusión de Cu en patrón de Ni a distintas potencias (Cu I 324.75 nm); b) Efecto de la potencia aplicada a las condiciones experimentales. Parámetros GD: 1500 Pa, 1000 Hz de frecuencia, 0.0625 dc; parámetros iCCD: 10  $\mu$ s anchura de pulso, 12  $\mu$ s de retardo, 30 acumulaciones, 60 ganancia del detector, velocidad de la plataforma = 0.476 mm/s realizando un barrido de 8 mm (durante el cual se adquieren 350 imágenes).

A continuación se estudió el efecto de la presión del gas de descarga en el intervalo comprendido entre 1500 – 3000 Pa a la potencia de RF optimizada, es decir, 20 W. En la Figura 2.6a puede verse que la mejor resolución se obtiene a valores de presión más altos. Sin embargo, las altas presiones muestran algunos inconvenientes, como baja emisión o inestabilidades en el plasma. Por lo tanto, se seleccionaron finalmente 1500 Pa para realizar los estudios posteriores.

Por otro lado, se optimizaron los parámetros más significativos de la iCCD, como la anchura de puerta y el retardo en la adquisición de la información (esto es importante para asegurar que la iCCD graba la imagen en el momento correcto del pulso de RF). En la Figura 2.6b y 2.6c se muestran los efectos de estos dos parámetros en la resolución espacial medida. La anchura de puerta debe ser lo más

corta posible, tratando de mantener al mismo tiempo una buena relación señal/ruido. De esta manera, la iCCD debe capturar solamente la emisión de los átomos de analito arrancados que están cerca de su posición original. Finalmente, se seleccionaron  $2 \mu\text{s}$  de anchura de puerta. Respecto al retardo, se puede observar en la Figura 2.6c que retardos más cortos conducen a una mejor resolución, ya que la emisión detectada estará en el comienzo del pulso. Una vez que estos parámetros fueron establecidos, se evaluó la influencia de la frecuencia del pulso GD así como el *duty cycle* (Figura 2.6d).



**Figura 2.6.** Efecto de los parámetros de operación de la iCCD y del pulso de RF sobre la resolución espacial. a) Presión (20 W, 1 KHz, 0.0625 dc,  $10 \mu\text{s}$  gate width,  $12 \mu\text{s}$  gate delay); b) anchura de puerta (mismas condiciones que a); c) retardo (mismas condiciones que b excepto  $2 \mu\text{s}$  de anchura de puerta con diferentes tiempos de retardo); d) variación de la frecuencia y el duty cycle ( $2 \mu\text{s}$  anchura de puerta,  $12 \mu\text{s}$  retardo).

Durante pulsos cortos, los átomos de analito no tienen tiempo suficiente para alejarse mucho de su posición inicial antes de que termine el pulso, por lo que se mantendrá mejor su distribución. Por el contrario, cuando se emplean pulsos más largos los átomos arrancados pueden viajar más lejos durante el tiempo en el que la energía está disponible para la excitación, por lo que su distribución será más extensa. Por lo tanto, las condiciones óptimas seleccionadas fueron 2 kHz de frecuencia y 0.125 de *duty cycle*, lo que corresponde a un pulso de RF de  $62.5 \mu\text{s}$  de duración.

Este comportamiento confirma el uso de pulsos cortos. Con estas condiciones optimizadas, es posible obtener una imagen hiperespectral en 16.8 s (de los cuales únicamente se está arrancando material de la muestra durante 1 s). Las condiciones de operación se resumen en la Tabla 2.2.

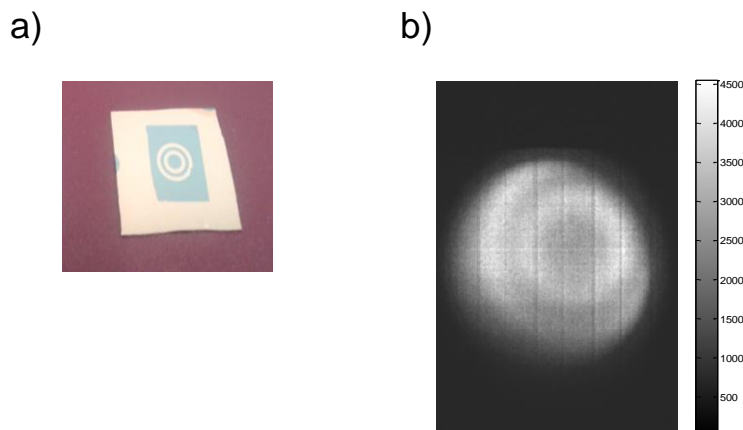
**Tabla 2.2.** *Condiciones experimentales para el mapeo elemental pulsado GD-OES.*

<b>Parámetros GD</b>	
Duty cycle	0.125
Frecuencia de pulso	2 kHz
Potencia de RF aplicada	20 W
Presión	1500 Pa
<b>Parámetros iCCD</b>	
Temperatura	- 25 °C
Anchura de puerta	2 $\mu$ s
Retardo	12 $\mu$ s
Ganancia del detector	60
Acumulaciones	30
<b>Parámetros de la plataforma</b>	
Velocidad	0.476 mms <sup>-1</sup>
Distancia escaneada	8 mm
Tiempo total de análisis	16.8 s

El efecto estudiado de todos los parámetros de operación sobre la resolución lateral se determinó de una manera similar a la realizada por Webb *et al.* [5] mediante DC-GD pulsada, para una mejor comparación de los resultados obtenidos. Existen diferencias en cuanto a las condiciones experimentales: por ejemplo, cuando se trabaja en modo RF, el plasma se genera primero y luego requiere de un tiempo antes de que la polarización ocurra. Por el contrario, utilizando una DC-GD la polarización se lleva a cabo directamente por la aplicación de un voltaje externo. También debe mencionarse que en nuestro caso la frecuencia de RF aplicada no puede ser variada independientemente de la duración del pulso, solo como una función de algunos valores de *duty cycle* seleccionados. Por lo tanto, solo unos pocos valores de frecuencia pueden ser estudiados sin cambiar la duración del pulso GD, buscando un compromiso entre la mejor frecuencia de pulso y su duración. En general, las tendencias observadas con respecto a la resolución espacial están de acuerdo con los resultados obtenidos por Webb *et al.* [5] y Gámez *et al.* [4].

Más importante aún es que los resultados muestran que una inclusión de 0.5 mm de diámetro se puede resolver con un FWHM de  $0.5 \text{ mm} \pm 0.02 \text{ mm}$  en condiciones de RF pulsada. En contraste, en el estudio de Webb *et al.* [5] se resolvió un pin de 1 mm de diámetro con un FWHM de  $1 \text{ mm} \pm 0.01 \text{ mm}$  utilizando una DC-GD pulsada y, por último, Gámez *et al.* [4] mostró 0.67 pares de líneas/mm resueltas al 50% del valle bajo condiciones de RF pulsada. Merece la pena señalar que las limitaciones de este estudio con respecto a tener que usar duraciones de pulso más largas ( $62.5 \mu\text{s}$ ) en comparación con los estudios DC-GD pulsados anteriores ( $1 \mu\text{s}$ ) podrían superarse mediante la elección de la duración correcta de la anchura de puerta y el retardo en la iCCD.

Tras la optimización de las condiciones experimentales, el siguiente paso fue evaluar la capacidad de resolución lateral de la técnica. Para ello se seleccionó inicialmente una muestra formada por una máscara de Cu depositada sobre una oblea de silicio tras un previo proceso litográfico (descrito en el apartado 2.3). En la Figura 2.7 se muestra la imagen obtenida para dicha muestra mediante el sistema de mapeo elemental GD-OES, pudiéndose distinguir los dos círculos que forman la máscara de Cu.



**Figura 2.7.** a) Fotografía de la muestra tras la deposición de Cu mediante PVD. b) Imagen de dicha muestra a la línea de emisión del cobre 324.7 nm.

## 2.5. Mapeo elemental en películas delgadas de AlN-CrN

Como se ha descrito en el apartado 2.1, este tipo de muestras son ampliamente investigadas debido a las propiedades que poseen. Por lo tanto, existe un gran interés en la visualización de estas películas que presentan un gradiente en su composición superficial, empleando RF-GD pulsada debido a su carácter no conductor, que podría incluir una gran cantidad de muestras como los óxidos, o nitruros, etc. Esta información se obtuvo a través de los perfiles cuantitativos.

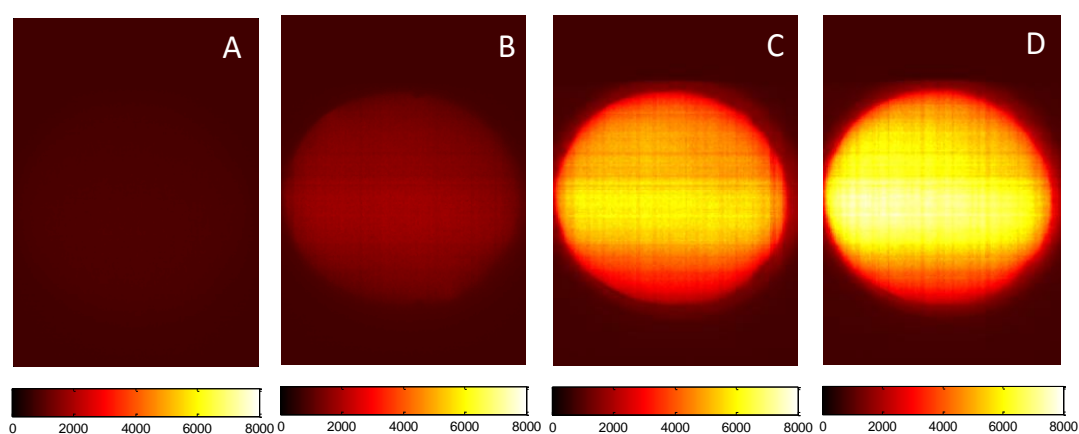
Se seleccionó una nueva ventana espectral para asegurar que las líneas de emisión atómicas de Al y Cr se encuentran dentro del rango establecido. Esta nueva ventana es de entre 376 a 446 nm, de modo que las líneas de Al I 394.40 y 396.15 nm, y las correspondientes al Cr I 425.43, 427.48 y 428.98 nm pueden ser detectadas simultáneamente. En este nuevo estudio se empleó una potencia más elevada (80 W) ya que la velocidad de arrancado para este material es menor que para el Cu, y por tanto, también sus intensidades de emisión. El resto de las condiciones experimentales permanecieron iguales que las descritas en la Tabla 2.2.

Con el fin de cuantificar el contenido de cada elemento en la muestra, fue necesario realizar un calibrado. Para ello se emplearon diversos materiales de referencia certificados (CRM) y otros patrones que contenían diferentes concentraciones de Al y Cr en un amplio intervalo. Se obtuvieron imágenes monocromáticas de estos patrones que posteriormente se emplearon para construir el calibrado. Los mapas elementales de composición cuantitativos se obtuvieron mediante el uso de un conjunto de CRMs recogidos en la Tabla 2.3.

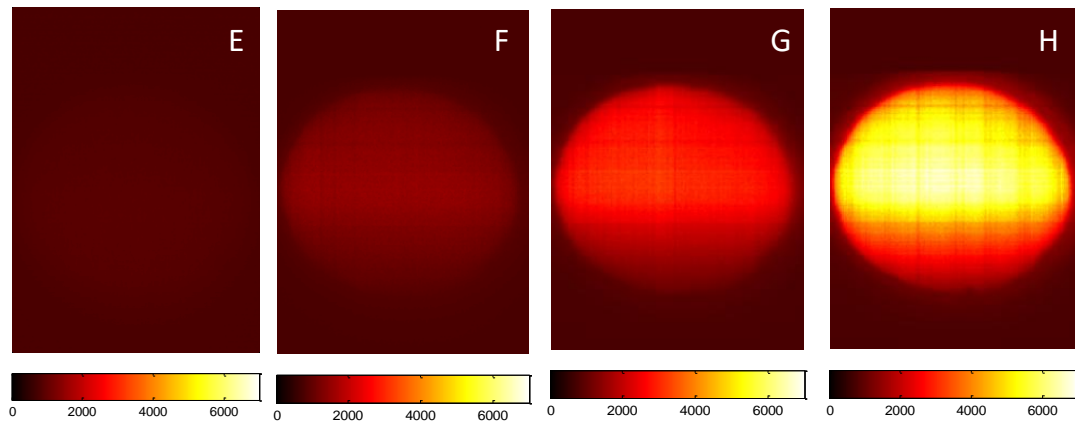
**Tabla 2.3.** Lista de los materiales de referencia certificados (clasificados por su contenido en cada elemento) empleados en la calibración. El proveedor comercial se da entre paréntesis.

Aluminio	
1190 (NIST, USA)	2.8%
43Z11D (MBH Analytical Ltd., UK)	12.2%
423/01 (Alusuisse, CH)	88.5%
Cromo	
SS 483/1 (Alusuisse, CH)	2.9%
1190 (NIST, USA)	17.0%
Patrón de EMPA	99.7%
Nitrógeno	
XZ1 (ETHZ, CH)	1.5%
UB3 (ETHZ, CH)	2.9%
JK41-1N (SWEREA KIMAB, S)	6.9%

La Figura 2.8 muestra los mapas de intensidad elementales (o imágenes monocromáticas) medidos para cada material de referencia en Al I 396.1 nm (Figura 2.8a-d) y Cr I 425.4 nm (Figura 2.8e-h). Como era de esperar, la intensidad de emisión se incrementa con la concentración de aluminio o cromo en los patrones.

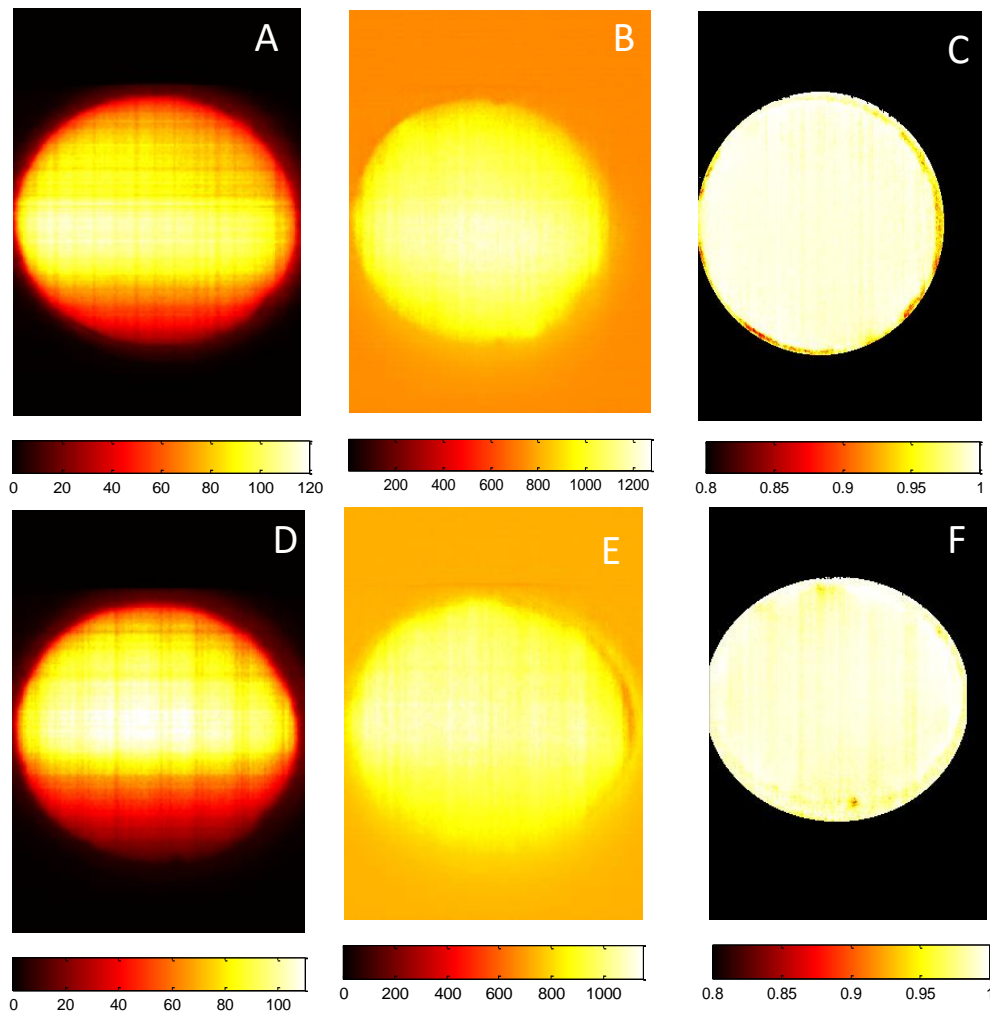






**Figura 2.8.** Mapas de composición elemental cuantitativos para los materiales de referencia (% p/p) medidos en las líneas de emisión del Al I 396.15 nm para a) 99.7% Cr and 0% Al, b) 2.83% Al, c) 12.20% Al y d) 88.46% Al y en la línea del Cr I 425.43 nm para e) 88.46% Al and 0% Cr, f) 2.90% Cr, g) 17% Cr y (H) 99.7% Cr.

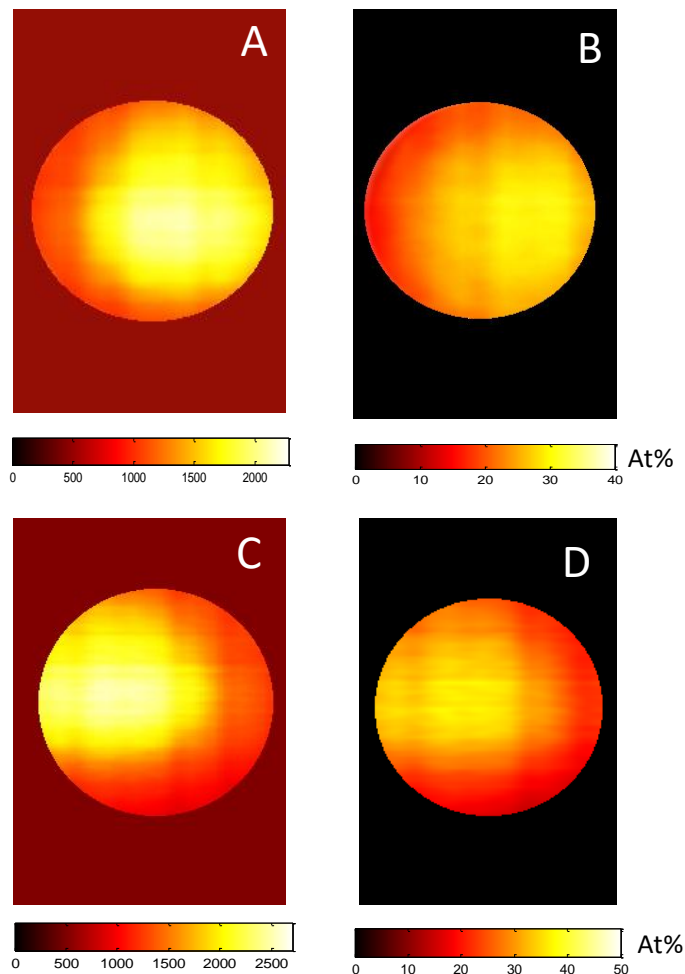
Gracias al empleo de un algoritmo de MATLAB, que ha sido desarrollado en EMPA (Thun, Suiza), fue posible obtener una curva de calibración para cada píxel que conforma la imagen monocromática. Los datos se ajustaron mediante una curva lineal  $y = mx + b$ , donde  $y$  es la intensidad de emisión,  $m$  la pendiente,  $x$  las concentraciones normalizadas mediante las velocidades de arrancado relativas de cada elemento, y  $b$  la intersección del eje  $y$ . Es importante señalar que este tipo de protocolo de calibración, donde hay una curva para cada píxel, en realidad permite tener en cuenta las heterogeneidades inherentes de todo el sistema, procedentes de la propia cámara, de la óptica, e incluso de la falta de homogeneidad natural de la intensidad de emisión en la fuente de descarga. Es evidente que esta intensidad de emisión es más alta en la zona central de la muestra comparada con las regiones periféricas. Este comportamiento ha sido observado previamente por Hoffmann y Ehrlich [28]. Los resultados se representan en la Figura 2.9. Los datos referentes a las pendientes de las rectas de regresión fueron recogidos en una imagen para el Al (Figura 2.9a) y en otra imagen para el Cr (Figura 2.9d), así como sus imágenes de la intersección con el eje  $Y$  (Figuras 2.9b y e, respectivamente). Las Figura 2.9c y d muestran que las imágenes que representan la  $R^2$  tienen valores cercanos a 1 en ambos casos, indicando que los datos obtenidos encajan bien en la línea de regresión.



**Figura 2.9.** Mapas elementales correspondientes a los parámetros de la regresión de la emisión de Al a 396.15 nm a) pendiente, b) intersección con el eje Y, c)  $R^2$ , y para la emisión del Cr a 425.43 nm d) pendiente, e) intersección con el eje Y, f)  $R^2$ .

Como se mencionó anteriormente, la película delgada de AlN-CrN fue depositada por PVD sobre una oblea de silicio con una máscara que se coloca sobre el sustrato para limitar la deposición de Al y Cr en cada lado, produciendo una fuerte pendiente en la composición a lo largo de la superficie. Las medidas de esta muestra fueron realizadas con el sistema desarrollado, en el lado de deposición del Cr, obteniéndose mapas elementales cualitativos tanto para el Al como el Cr, como se puede ver en las Figuras 2.10a y c, respectivamente. Utilizando los parámetros de las líneas de regresión calculados previamente (Figura 2.9) en estos mapas elementales se obtienen las imágenes cuantitativas para ambos elementos, como se muestra en las Figuras 2.10b y d. Estas imágenes se procesaron mediante el uso de una herramienta

(3D median filter) en el programa ImageJ (National Institutes of Health, USA), donde se seleccionó un área de píxeles ( $x=11$ ,  $y=3$ ,  $z=3$ , siendo  $z$  es el número de imágenes consecutivas) y el valor de la mediana se utilizó para sustituir el píxel central. El filtro utilizado para el procesamiento de las imágenes mejora la relación señal a ruido, pero provoca una ligera degradación en resolución lateral [29] aunque no afecta significativamente a las tendencias cualitativas o cuantitativas generales. El área de las imágenes que está fuera de la región de interés se ha coloreado para permitir una mejor visualización.



**Figura 2.10.** Mapas de composición cualitativos a las líneas de emisión a) Al 396.15 nm y c) Cr I 425.43 nm. Mapas de composición elemental cuantitativos (%p/p) del b) Al y d) Cr obtenidos para la película delgada AlN-CrN en el área de interés.

La concentración de aluminio aumenta de un 15% en el lado izquierdo de la muestra a un 40 % en el lado derecho (Figura 2.10b). Con respecto a la de cromo, la concentración disminuye desde 45% en el lado izquierdo a 20% en el lado derecho de la muestra (Figura 2.10d). La concentración total en la muestra de ambos elementos

es de aproximadamente 60%, mientras que el restante 40% debería corresponder a la concentración de nitrógeno en la muestra. Éste parece estar distribuido homogéneamente sobre la muestra, suponiendo que constituye el 40% restante. Desafortunadamente, no ha sido posible analizar el contenido de nitrógeno directamente con el sistema GD formación de imágenes, porque la región UV no es accesible actualmente, por tanto, también se llevó a cabo el análisis de la película delgada con un instrumento comercial GD-OES para comparar los resultados y tener una mejor idea del contenido de nitrógeno, el cual se recoge en el apartado siguiente.

## 2.6. Cuantificación de AIN-CrN mediante la técnica GD-OES

Las condiciones de trabajo seleccionadas para el equipo comercial GD-OES fueron 650 Pa de presión del gas de descarga y 40 W de potencia RF aplicada. Se llevó a cabo una calibración multi-matriz usando CRMs homogéneos con el fin de obtener el contenido de N, Al y Cr cuantificado.

Los métodos de calibración desarrollados para las descargas luminiscentes acopladas a detección óptica [30] permiten relacionar de manera directa la intensidad de emisión de una determinada línea espectral  $m$  de un elemento  $n$  ( $I_{nm}$ ) con la concentración del elemento  $n$  ( $C_{nm}$ ), su velocidad de arrancado, expresada en masa por unidad de tiempo ( $Q$ ) y con la eficiencia de emisión ( $R_{nm}$ ), como se observa en la Ecuación 2.1.

$$I_{nm} = C_{nm} \cdot Q \cdot R_{nm} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

El principio en el que se basa la cuantificación multi-matriz se centra en el hecho de que a condiciones constantes, la intensidad permanece constante para un alto número de matrices, haciendo que se pueda llegar a desarrollar una recta de calibración donde se representa  $I_{nm}$  frente al producto  $Q \cdot C_{nm}$  para un conjunto de materiales de referencia.

Para llevar a cabo la cuantificación se ha de transformar por tanto la intensidad en concentración, debiendo calcular en una primera etapa la masa arrancada de cada elemento en un intervalo de tiempo ( $\Delta t$ ). La masa arrancada ( $m_n(\Delta t)$ ) viene dada por:

$$m_n(\Delta t) = I_{nm} \cdot \Delta t \cdot (R_{nm})^{-1} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

La masa total arrancada ( $M$ ) en cada intervalo de tiempo sería por tanto la suma (extendida a todos los elementos que componen la muestra) de la masa arrancada para cada elemento en ese intervalo de tiempo, es decir:

$$M(\Delta t) = \sum_n m_n(\Delta t) \quad \text{Ecuación 2.3}$$

De esta manera se puede hacer una determinación de la concentración (en %) en cada intervalo de tiempo, como se observa en la Ecuación 2.4. El valor se obtiene al realizar el cociente de la masa de cada elemento en un intervalo de tiempo ( $m_n(\Delta t)$ ) con respecto a la masa total arrancada ( $M(\Delta t)$ ) y multiplicada por 100.

$$C_n(\Delta t) = m_n(\Delta t) \cdot M(\Delta t)^{-1} \cdot 100$$

**Ecuación 2.4**

Siguiendo el procedimiento anterior se determina la concentración en cada momento del análisis. Sin embargo, cuando se efectúa este tipo de análisis se busca también conocer la variación de ésta a lo largo de las capas del recubrimiento (análisis en profundidad) y no únicamente cómo varía la concentración con el tiempo. Para hacer esta transformación, lo primero que se necesita es conocer el volumen de muestra que se arranca en un intervalo de tiempo determinado ( $V(\Delta t)$ ); este parámetro es dependiente de la densidad de la muestra en cada intervalo. Utilizando la Ecuación 2.5, se puede conocer el volumen de muestra arrancado cuando se hace el sumatorio de las masas arrancadas para cada uno de los elementos analizados entre la densidad del material que está siendo utilizado.

$$V(\Delta t) = \sum_n (m_n(\Delta t) \cdot \rho_n^{-1})$$

**Ecuación 2.5**

El último paso de este tipo de análisis permite la obtención de la profundidad a la que se corresponden cada uno de las concentraciones. Si se divide el volumen de muestra arrancado en ese instante de tiempo entre el área del cráter (área del ánodo), se obtiene la profundidad (Ecuación 2.6)

$$\text{Profundidad } (\Delta t) = V(\Delta t) \cdot \text{Área}^{-1}$$

**Ecuación 2.6**

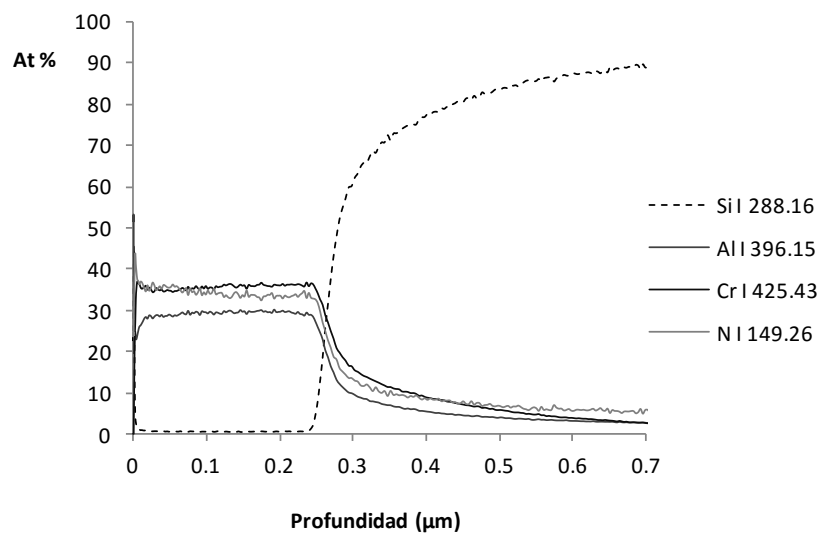
De esta forma, para cada instante de tiempo se obtiene tanto la concentración para cada elemento como la profundidad en la muestra, pudiéndose así establecer el perfil cuantitativo.

Para emplear la estrategia propuesta y tras la obtención de los perfiles cualitativos en profundidad (intensidad de emisión de los analitos frente al tiempo de análisis) se dio paso a la construcción de las rectas de calibración. En el caso del N, se emplearon los siguientes CRMs: XZ1 con 1.5 % p/p; UB3 con 2.9 % p/p y JK41-1N con un 6.9 % p/p de N. Tanto para el Al como para el Cr se emplearon los mismos estándares que en la calibración realizada para el sistema de imágenes. Las curvas de calibración se obtuvieron representando la intensidad neta de las señales frente al producto de la masa de cada elemento y su velocidad de arrancado, que se muestran en la Tabla 2.4, bajo las condiciones empleadas.

**Tabla 2.4.** Rectas de calibración calculadas para Al, Cr y N a partir de los patrones correspondientes.

Elemento	Recta de calibración
Al I 396.15	$I = 0.859 Q[Al] + 0.253$
Cr I 425.43	$I = 0.412 Q[Cr] - 0.029$
N I 149.26	$I = 7.010 Q[N] + 0.033$

De nuevo, la película delgada de AlN-CrN se analizó en el lado de deposición del Cr. La Figura 2.11 muestra el perfil en profundidad cuantitativo obtenido mediante GD-OES. Se puede observar una capa que contiene Al, Cr y N y posteriormente la aparición del sustrato (silicio). Las concentraciones obtenidas para los tres elementos de interés en los perfiles en profundidad cuantitativos fueron: 30% de Al, 34% N y 36% Cr.



**Figura 2.11.** Perfil en profundidad cuantitativo obtenido mediante el sistema comercial GD-OES para la película delgada AlN-CrN.

Estos resultados están en buen acuerdo con los obtenidos mediante la técnica de mapeo elemental GD-OES, considerando que en el sistema comercial GD-OES se obtiene un promedio de la composición del material arrancado a partir de un área de muestra de 4 mm de diámetro interno, mientras que el sistema de mapeo elemental da información espacialmente resuelta de un área de 7 mm de diámetro donde la concentración de nitrógeno se obtiene indirectamente. Además, hay que tener en cuenta que a pesar de que los análisis en ambos casos fueron realizados en la zona de deposición del Cr el área analizada no es exactamente la misma. Las

concentraciones medidas muestran que la película formada puede ser en forma de nitruro altamente dopado o incluso tener clusters metálicos [31].



## 2.7. Conclusiones

A continuación se resumen las conclusiones más importantes que se derivan de los resultados obtenidos en este segundo capítulo de la Tesis doctoral:

1. El método experimental basado en el acoplamiento de una fuente de RF pulsada a un sistema de mapeo elemental ha sido desarrollado satisfactoriamente, permitiendo la obtención de imágenes hiperespectrales. Los sistemas de detección óptica acoplados al mismo permiten la realización de estudios con resolución espacial.
2. La optimización de los parámetros de operación de la GD así como del sistema de detección mostró que trabajando a alta presión (en el intervalo ensayado), pulsos cortos y al comienzo del pulso GD, se conseguía mejorar la resolución lateral.
3. A través del análisis de máscaras de Cu depositadas sobre obleas de silicio tras un previo proceso litográfico se obtuvo una buena resolución lateral ya que el dibujo impreso en la muestra era fácilmente distinguible en la imagen obtenida.
4. Por último, tras la obtención de las mejores condiciones que daban lugar a la mejor resolución, el sistema experimental de mapeo elemental RF-PGD-OES mostró ser una técnica prometedora para la obtención de mapas cualitativos y cuantitativos (análisis de 16.8 s) para películas delgadas AlN-CrN con gradiente en la composición a lo largo de la superficie. Las heterogeneidades inherentes tanto al sistema de imágenes hiperespectrales como a la emisión óptica de la GD pudieron corregirse gracias a la calibración pixel a pixel empleada en este estudio.

## 2.8. Bibliografía

- [1] R. Payling, D. Jones, A. Bengston, *Glow discharge Optical Emission Spectrometry*, John Wiley & Sons Ltd. Chichester (1997).
- [2] R.K. Marcus (Ed.) *Glow discharge spectroscopies*, Plenum, New York (1993).
- [3] R.E. Galindo, R. Gago, D. Duda, C. Palacio, *Towards nanometric resolution in multilayer depth profiling: a comparative study of RBS, SIMS, XPS and GDOES*, *Anal. Bioanal. Chem.*, 396 (2010) 2725-2740.
- [4] G. Gamez, S.J. Ray, F.J. Andrade, M.R. Webb, G.M. Hieftje, *Development of a pulsed radiofrequency glow discharge for three-dimensional elemental surface imaging. 1. Application to biopolymer analysis*, *Anal. Chem.*, 79 (2007) 1317-1326.
- [5] M.R. Webb, V. Hoffmann, G.M. Hieftje, *Surface elemental mapping using glow discharge – optical emission spectrometry*, *Spectrochim. Acta Part B*, 61 (2006) 1279-1284.
- [6] G. Gamez, M. Voronov, S.J. Ray, V. Hoffmann, G.M. Hieftje, J. Michler, *Surface elemental mapping via glow discharge optical emission spectroscopy*, *Spectrochim. Acta Part B*, 70 (2012) 1-9.
- [7] G. Gamez, G. Mohanty, J. Michler, *Ultrafast elemental mapping of materials combinatorial libraries and high-throughput screening samples via pulsed glow discharge optical emission spectroscopy*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 28 (2013) 1016-1023.
- [8] M. Voronov, V. Hoffmann, T. Wallendorf, S. Marke, J. Mönch, C. Engelhard, W. Buscher, S.J. Ray, G.M. Hieftje, *Glow discharge imaging spectroscopy with a novel acousto-optical imaging spectrometer*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 27 (2012) 419-425.
- [9] M. Kroschk, J. Usala, T. Adesso, G. Gamez, *Glow discharge optical emission spectrometry elemental mapping with restrictive anode array masks*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 31 (2016) 163-170.
- [10] R.K. Marcus, *Operation principles and design considerations for radiofrequency powered glow discharge devices*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 8 (1993) 935-943.
- [11] X. Pan, B. Hu, Y. Ye, R.K. Marcus, *Comparison of fundamental characteristics between radiofrequency and direct current powering of a single glow discharge atomic emission spectroscopy source*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 13 (1998) 1159-1165.
- [12] G. Gamez, M. Huang, S.A. Lehn, G.M. Hieftje, *Laser-scattering instrument for fundamental studies on a glow discharge*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 18 (2003) 680-684.
- [13] G. Gamez, A. Bogaerts, F. Andrade, G.M. Hieftje, *Fundamental studies on a planar-cathode direct current glow discharge. Part I: characterization via laser scattering techniques*, *Spectrochim. Acta Part B*, 59B (2004) 435-447.

- [14] A. Bogaerts, R. Gijbels, G. Gamez, G.M. Hieftje, *Fundamental studies on a planar-cathode direct current glow discharge. Part II: numerical modeling and comparison with laser scattering experiments*, Spectrochim. Acta Part B, 59B (2004) 449-460.
- [15] D.C. Webster, *Combinatorial and high-throughput methods in macromolecular materials research and development*, Macromol. Chem. Phys., 209 (2008) 237–246.
- [16] M.A.R. Meier, R. Hoogenboom, U.S. Schubert, *Combinatorial Methods, Automated Synthesis and High-Throughput Screening in Polymer Research: Past and Present*, Macromol. Rapid. Commun., 24 (2003) 15-32.
- [17] M.L. Green, I. Takeuchi, J.R. Hattrick-Simpers, *Applications of high throughput (combinatorial) methodologies to electronic, magnetic, optical, and energy-related materials*, J. Appl. Phys., 113 (2013) 231101-53.
- [18] Z.H. Barber, M.G. Blamire, *High throughput thin film materials science*, Mater. Sci. Technol. 24 (2008) 757-770.
- [19] T. Gebhardt, D. Music, T. Takahashi, J.M. Schneider, *Combinatorial thin film materials science: From alloy discovery and optimization to alloy design*, Thin Solid Films, 520 (2012) 5491-5499.
- [20] A. Kafizas, P. Parkin, *Inorganic thin-film combinatorial studies for rapidly optimising functional properties*, Chem. Soc. Rev., 41 (2012) 738-781.
- [21] R. Kaindl, B. Sartory, J. Neidhardt, R. Franz, A. Reiter, P. Polcik, R. Tessadri, C. Mitterer, *Semi-quantitative chemical analysis of hard coatings by Raman micro-spectroscopy: the aluminium chromium nitride system as an example*, Anal. Bioanal. Chem., 389 (2007) 1569-1576.
- [22] O. Banakh, P.E. Schmid, R. Sanjines, F. Levy, *High-temperature oxidation resistance of Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N thin films deposited by reactive magnetron sputtering*, Surf. Coat. Tech., 163-164 (2003) 57-61.
- [23] M. Boudard, C. Girardot, N. Izhaz, S. Pignard, L. Rapenne, H. Roussel, A. Bartaszyte, *X-ray and transmission electron microscopy structural characterization of multifunctional Perovskite thin films*, Thin Solid Films, 520 (2012) 4608-4612.
- [24] A. Seyeux, G.S. Frankel, N. Missert, K.A. Unocic, L.H. Klein, A. Galtayries, P. Marcus, *ToF-SIMS imaging study of the early stages of corrosion in Al-Cu thin films*. Electrochem. Soc., 158 (2011) C165-C171.
- [25] D. Alberts, L. von Werra, F. Oestlund, U. Rohner, M. Hohl, J. Michler, J.A. Whitby, *Design and performance of two orthogonal extraction time-of-flight secondary ion mass spectrometers for focused ion beam instruments*, Instrum. Sci. Technol., 42 (2014) 432-445.

- [26] G. Gamez, M. Voronov, S.J. Ray, V. Hoffmann, G.M. Hieftje, J. Michler, *Surface elemental mapping via glow discharge optical emission spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B, 70 (2012) 1-9.
- [27] G. Gamez, D. Frey, J. Michler, *Push-broom hyperspectral imaging for elemental mapping with glow discharge optical emission spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom., 27 (2012) 50-55.
- [28] V. Hoffmann, G. Ehrlich, *Investigations on the lateral distribution of the emission line intensities in the plasma of a Grimm-type glow discharge source*, Spectrochim. Acta Part B, 50 (1995) 607-616.
- [29] G. Gamez, G. Mohanty, J. Michler, *Image denoising techniques applied to glow discharge optical emission spectroscopy elemental mapping*, J. Anal. At. Spectrom., 29 (2014) 315-323.
- [30] R. Payling, J. Michler, M. Aeberhard, Y. Popov, *New aspects of quantification in r.f. GDOES*, Surf. Interface Anal., 35 (2003) 583-589.
- [31] D.Y. Wang, Y. Nagahata, M. Masuda, Y. Hayashi, *Effect of nonstoichiometry upon optical properties of radio frequency sputtered Al-N thin films formed at various sputtering pressures*, J. Vac. Sci. Technol. A, 14 (1996) 3092-3099.



**CAPÍTULO 3: Evaluación del potencial analítico de un sistema de ablación láser acoplado a la descarga luminiscente con detección mediante espectroscopía de emisión óptica para el análisis de materiales conductores y aislantes**



### 3.1. Introducción

A lo largo de la Tesis Doctoral se ha subrayado la importancia de la resolución espacial en las técnicas de análisis directo de sólidos para la caracterización de nuevos materiales. Desafortunadamente, las descargas luminiscentes poseen una pobre resolución lateral que quedaría fijada por el ánodo la cámara de descarga, la cual provoca el arrancado del material en un cráter de varios milímetros de diámetro. Cuando la distribución superficial de los elementos de la muestra juega un papel importante, son necesarias técnicas analíticas con una mayor resolución lateral. En este sentido, es habitual la aplicación de técnicas basadas en la ablación láser (LA).

El LIBS es una técnica de espectroscopía óptica, en la que se realiza la detección de la emisión del plasma inducido por láser para obtener la información analítica sobre la composición elemental de la muestra. Es ampliamente empleada en análisis elemental de sólidos debido a sus importantes ventajas: no requiere preparación previa de la muestra y presenta una alta resolución lateral ( $\mu\text{m}$ , dada por el diámetro del haz laser) permitiendo el análisis de pequeñas áreas de superficie [1]. La técnica LIBS permite el análisis de una amplia variedad de materiales como aleaciones metálicas, vidrios, muestras geológicas y medioambientales o piezas de patrimonio cultural así como líquidos o gases [2,3]. Como inconvenientes se puede señalar la baja resolución en profundidad, actualmente limitado a unos pocos cientos de nanómetros y los efectos de la matriz a la hora de llevar a cabo análisis cuantitativos.

Las características del plasma en LIBS dependen de la composición química de la muestra, los parámetros del láser, las condiciones de superficie de la muestra, así como de las propiedades térmicas y ópticas de la misma. Aún así, se han propuesto análisis cuantitativos sin estándares de calibración (basado en la medición de las intensidades de línea, propiedades del plasma y en el supuesto de una población Boltzmann de niveles excitados) [4]. Sin embargo, la completa explotación de tales enfoques “libres de calibración” aún está lejos de una aplicación a variedad de muestras, especialmente debido a la falta de una caracterización completa y apropiada de los efectos producidos por las restricciones experimentales.

Para minimizar estos efectos de matriz se han desarrollado diferentes procedimientos. Por ejemplo, se han utilizado métodos de normalización que emplean estándares internos para evitar fluctuaciones experimentales no deseada [5], o la calibración con ajuste matricial mediante el uso de muestras de referencia con una



composición de matriz similar [6]. Sin embargo, en muchos casos es imposible disponer de un estándar interno de concentración conocida o esos estándares no están disponibles. Por lo tanto, otra alternativa es el empleo de procedimientos analíticos basados en algoritmos quimiométricos y técnicas estadísticas multivariantes [7,8]. Estos últimos métodos requieren aún de estándares, seguidos de un cierto tipo de corrección o tratamiento de datos algorítmico con el fin de extraer información cuantitativa útil de los análisis de LIBS. Además, el empleo de láseres de doble pulso o el acoplamiento entre LA y LIBS ha sido sugerido como una estrategia alternativa para reducir la dependencia de la matriz de la muestra en los análisis cuantitativos [9].

Por otro lado, para superar las limitaciones que presentan las fuentes individuales, es posible la combinación de varias técnicas, y poder así obtener la máxima información de una muestra determinada, como por ejemplo, el acoplamiento de LA con una GD. En este acoplamiento, el láser lleva a cabo el proceso del arrancado del material, transformando la muestra sólida en fase gas, siendo ésta posteriormente excitada de manera eficiente por la GD. Una de las principales ventajas al acoplar la LA a una fuente secundaria para post-excitar o post-ionizar el material, es la separación temporal y espacial que tiene lugar entre los procesos de arrancado de material (ablación), y los procesos de ionización/excitación. Esto permite que ambas fases puedan ser optimizadas independientemente, resultando en menores efectos de matriz. Algunos trabajos han mostrado una mejora en las señales analíticas elementales utilizando el sistema LA-GD con detección mediante espectroscopía de emisión óptica (OES). Por ejemplo, Wagatsuma *et al.* desarrollaron un sistema LA-GD-OES donde el proceso de ablación y el plasma GD tenían lugar en una misma cámara. La cámara de descarga estaba basada en el modelo de Grimm, de forma que el cátodo era también la muestra a vaporizar mediante la interacción láser, en este caso una lámina pura de cobre. La descarga GD se generaba mediante RF en una atmósfera de helio, de manera que el arrancado del material o *sputtering* era muy bajo y la señal de emisión detectada provenía principalmente de la excitación del material arrancado tras cada disparo láser en el plasma GD. Para ello utilizaron un láser pulsado de Nd:YAG a 1064 nm [10]. Una variación del sistema anterior consistió en cambiar la polaridad de cátodo y ánodo en el esquema GD: la muestra pasó a ser el electrodo conectado a tierra, de manera que la ablación ahora tenía lugar sobre el electrodo que no sufría *sputtering*. El uso de He como gas de llenado seguía garantizando que el otro electrodo no sufriese una erosión importante. En este caso se llevó a cabo la determinación de elementos minoritarios (Cr, Mn y Ni) en muestras de acero de baja aleación mediante el empleo de Fe como patrón interno [11].

Los experimentos comentados anteriormente se realizaron utilizando una GD en modo continuo. En cuanto al acoplamiento de LA con una GD auxiliar en modo pulsado, cabe destacar los trabajos de Tereszchuk *et al.*, también en el campo de la espectroscopía de emisión [12-15]. El diseño de cámara utilizado guarda ciertas similitudes con el del grupo de Wagatsuma: la ablación tiene lugar en la misma cámara donde se encuentran los electrodos de la GD, y la muestra sobre la que incide el láser actúa como cátodo para la descarga luminiscente. Utilizan un láser Nd:YAG a 532 nm (segundo armónico) con 5 ns de ancho de pulso a una frecuencia de 2 Hz. En este caso el gas de llenado es argón a presión reducida, y la descarga luminiscente es pulsada y se sincroniza con el láser: se enciende 0,5  $\mu$ s después de haber disparado el láser, y la emisión resultante es registrada con una iCCD acoplada a un espectrógrafo desde ese momento y durante el siguiente  $\mu$ s, a una posición de 3 mm desde la superficie de la muestra/cátodo. En todos sus experimentos reducen la energía por pulso del láser hasta valores ligeramente por debajo del umbral de excitación, pero por encima del umbral de ablación. De esta manera el vapor pasa a excitarse en el plasma GD generado con posterioridad al proceso de ablación. Comparando la emisión registrada para el acoplamiento LA-GD con la emisión registrada solamente por el plasma GD o por el plasma LIBS a las mismas condiciones de operación, observan notables incrementos de emisión en el plasma LA-GD. Cabe destacar que los incrementos también son notables cuando se utilizan voltajes GD que se encuentran en el umbral de *sputtering*, es decir cuando se enciende la descarga a voltajes bajos (450 V) para los que apenas se está produciendo arrancado de la muestra y tan sólo se detecta emisión del gas de llenado (Ar) [12]. De esta manera demuestran que es posible reducir la energía por pulso del láser para reducir el daño en la muestra y mejorar la resolución espacial, y aún así no perder sensibilidad si se usa una GD pulsada como fuente de post-excitación [13]. El acoplamiento LA-GD a tales condiciones fue utilizado para la medida de perfiles en profundidad de aceros galvanizados y latones, demostrando una mejor resolución en profundidad que la obtenida mediante experimentos LIBS tradicionales, y unas desviaciones estándar relativas considerablemente menores [15].

Por último en relación al acoplamiento LA-GD-OES, cabe destacar el trabajo llevado a cabo por Lewis *et al.* [16], en el cual sincronizan un láser de Nd:YAG a 532 nm con una descarga luminiscente pulsada de 2 ms de ancho de pulso, todo ello operado a 10 Hz y bajo atmósfera de Ar. El proceso de ablación y el plasma GD tienen lugar en la misma cámara, pero en este caso la muestra no actúa como ninguno de los electrodos de la descarga: la muestra y el cátodo son dos discos que se introducen a

través de sondas de inserción directa (DIP) perpendicularmente. Como muestra a analizar utilizan un disco de cobre, monitorizando la línea Cu I 368,74 nm; y como cátodo un disco puro de tantalio, conocido por su baja velocidad de arrancado. La emisión se registraba ortogonalmente a la muestra focalizando el punto central de la cámara GD en la entrada de un monocromador equipado con un fotomultiplicador. La interacción entre el material vaporizado mediante LA y el plasma GD se estudió con resolución temporal, disparando el láser en diferentes momentos temporales a lo largo del pulso GD de 2 ms, y registrando la emisión durante todo el proceso. Los resultados revelaron que siempre que el disparo láser tenía lugar entre 1 y 2 ms dentro del pulso GD (durante el plateau), la emisión registrada presentaba dos máximos a diferentes momentos temporales. El primer máximo se detectaba unos pocos  $\mu\text{s}$  después del disparo láser, procedente de la emisión del plasma inducido por el propio láser. Además, en todos los casos aparecía un segundo máximo de menor intensidad, siempre unos 350  $\mu\text{s}$  después de haber finalizado el pulso GD (durante el afterglow), independientemente de cuándo hubiese sido disparado el láser. Este segundo máximo se atribuye a la post-excitación en el plasma GD del material previamente vaporizado mediante LA. Más concretamente, y debido al conocido incremento en la población de argón metaestable que tiene lugar tras finalizar el pulso, la excitación del cobre se atribuye a colisiones con átomos metaestables de argón generados en el plasma GD.

Del trabajo de Lewis *et al.* se deriva no sólo la posible post-excitación del material arrancado mediante LA en el plasma GD, sino que también se observa que la presencia del plasma GD puede afectar al plasma inducido por láser. Cuando la ablación láser tiene lugar bajo atmósfera de argón pero con la descarga apagada, se detectan dos máximos de emisión: uno inmediatamente después de realizarse el disparo láser, y un segundo máximo unos 145  $\mu\text{s}$  más tarde. El primero se atribuye a la excitación de cobre arrancado durante los 10 ns del pulso láser más una cierta contribución del continuo. El segundo, se explica como la excitación del cobre por átomos de argón metaestable creados más tarde tras la ruptura eléctrica del gas de llenado debido a la interacción laser. En las mismas condiciones de operación, cuando se aplica un cierto voltaje a la GD, el primer máximo se mantiene pero el segundo prácticamente desaparece. Por tanto sugieren que la presencia de las especies generadas durante el pulso GD puedan afectar a la población de Ar metaestable generada por el láser, disminuyéndola.

Recientemente, Valledor *et al.* [17] han investigado la distribución espacial y temporal de las especies producidas en el plasma LA-GD. El retardo entre el disparo

láser y la medida de la emisión a lo largo de los tres regímenes temporales de la GD ha sido considerado como un parámetro crucial a la hora de obtener incrementos en la intensidad de emisión de las señales de los elementos de interés. Por un lado, no observaron post-excitación del material ablacionado cuando el disparo láser se producía durante las regiones del prepeak y plateau del pulso GD. Por el contrario, si se observaron incrementos en la emisión (p.e., la línea 877 nm de Al presentó un aumento de hasta 4 veces mayor en el plasma LA-GD) cuando el disparo láser se producía a retardos cercanos a la terminación del pulso GD ( $< 100 \mu\text{s}$ ) o en el afterglow temprano (hasta  $20 \mu\text{s}$  después de la finalización del pulso GD). La ionización Penning del material ablacionado en la región del afterglow, seguido de los procesos de recombinación parecieron ser los responsables de las mejoras en la emisión obtenidas al combinar las técnicas LA y GD.

Este acoplamiento también supone un incremento de la señal iónica con respecto a la registrada únicamente mediante LA. Con el fin de estudiar el acoplamiento entre LA y una GD pulsada con resolución temporal para incrementar la ionización, Tarik *et al.* han utilizado un analizador de masas de tiempo de vuelo (LA-GD-TOFMS) [18]. La cámara sigue un diseño similar al utilizado por Lewis: la muestra (disco de aluminio) y el cátodo (disco de cobre) se introducen a través de dos sondas de inserción directa en una misma cámara bajo atmósfera de argón. En este caso, el ánodo es también el *sampler* o primer cono de extracción hacia la interfase del analizador. El haz láser (Nd:YAG a 266 nm, con ancho de pulso menor de 5 ns) se dispara de forma sincronizada a lo largo del pulso GD de 2 ms de duración, y también después de su finalización en el afterglow. En concreto, el láser fue disparado a retardos comprendidos entre 0,44 y 2,24 ms desde el inicio del pulso GD. Se observó que cuando el disparo láser tenía lugar a retardos superiores a 1,90 ms (cerca de la terminación del pulso), aparecía una señal iónica de Al en el plasma LA-GD a tiempos a los que habitualmente se registran los afterglows en GD-TOFMS (aproximadamente  $500 \mu\text{s}$  tras la finalización del pulso). La señal iónica en LA-GD-TOFMS superaba considerablemente (hasta en un factor 7) la obtenida mediante LA-TOFMS solamente, a las mismas condiciones de presión. Concluyen que de nuevo la población de argón metaestable generada en el plasma GD tras la finalización del pulso juega un papel importante, siendo la responsable de ionizar el aluminio mediante procesos de colisión Penning. En cuanto a la influencia de otros factores, se observó que no sólo el retardo relativo entre el disparo láser y el comienzo del pulso GD era un factor decisivo, sino que la posición de la muestra con respecto al ánodo era también un parámetro determinante a la hora de incrementar la señal analítica. De esta distancia depende

que el material vaporizado mediante LA alcance la región del plasma GD en el momento adecuado para poder ser ionizado.

El mismo sistema experimental LA-GD-TOFMS de Tarik *et al.* fue utilizado posteriormente para conseguir información elemental y molecular en compuestos orgánicos, mediante la introducción controlada del aerosol generado por LA en el plasma GD pulsado [19]. Diversos fragmentos moleculares fueron detectados durante el plateau de la GD, mientras que moléculas intactas o protonadas fueron detectadas durante el afterglow de la GD.

Por último, un sistema LA-GD-TOFMS de similares características fue utilizado por Lotito *et al.* para el análisis también elemental y molecular de compuestos orgánicos [20]. Los resultados fueron comparados con los obtenidos por una técnica de referencia como MALDI (desorción/ionización láser asistida por matriz). Se demostró el potencial del acoplamiento LA-GD para obtener información complementaria (molecular, elemental y estructural), de forma casi simultánea a lo largo de los diferentes regímenes temporales de un mismo pulso GD, con menores efectos de matriz que los observados con la técnica MALDI. Sin embargo, la sensibilidad obtenida mediante LA-GD aún es considerablemente menor. El modo de detección de iones negativos en el analizador TOF ha permitido posteriormente mejorar la capacidad analítica del acoplamiento LA-GD-TOFMS en la detección de algunos fragmentos moleculares, aunque la sensibilidad aún sigue por debajo de la obtenida mediante MALDI [21].

Como puede deducirse de los párrafos anteriores, el acoplamiento LA-GD ofrece importantes ventajas analíticas, que han sido aprovechadas para resaltar la aplicabilidad de la técnica en dos campos fundamentalmente: por un lado, para realizar estudios con alta resolución lateral y también análisis con resolución en profundidad operando el láser a bajas energías; y por el otro, en el campo de la especiación química, obteniendo información elemental y molecular de forma casi simultánea.

En esta línea, el objetivo del tercer capítulo de la Tesis doctoral ha sido la evaluación detallada de las capacidades analíticas de una GD operando en modo pulsado y no pulsado como fuente secundaria de excitación/ionización del material previamente ablacionado por un láser Nd:YAG. Para ello se planificaron una serie de objetivos parciales:

1. Inicialmente se llevó a cabo el desarrollo de la cámara de ablación que incluye dos electrodos enfrentados para generar una descarga. Para todos los estudios realizados a lo largo del capítulo se muestra una comparación entre los resultados obtenidos mediante las técnicas LIBS y LA-GD-OES.
2. En un primer acoplamiento la GD operó en modo continuo y se caracterizó el plasma en atmósferas de He y Ar a presión reducida.
3. A continuación, se seleccionaron muestras conductoras y aislantes con el fin de evaluar el potencial de la técnica en términos de límites de detección, investigar los efectos de matriz así como su capacidad para el análisis de compuestos halogenados.
4. Se realizó un nuevo acoplamiento utilizando en este caso una GD pulsada (bajo atmósfera de Ar). Se llevó a cabo un estudio detallado del retardo relativo entre el comienzo del pulso GD y el disparo láser, con el fin de maximizar la excitación del material arrancado mediante ablación dentro de los distintos regímenes del plasma GD, utilizando diferentes líneas de emisión atómicas e iónicas.

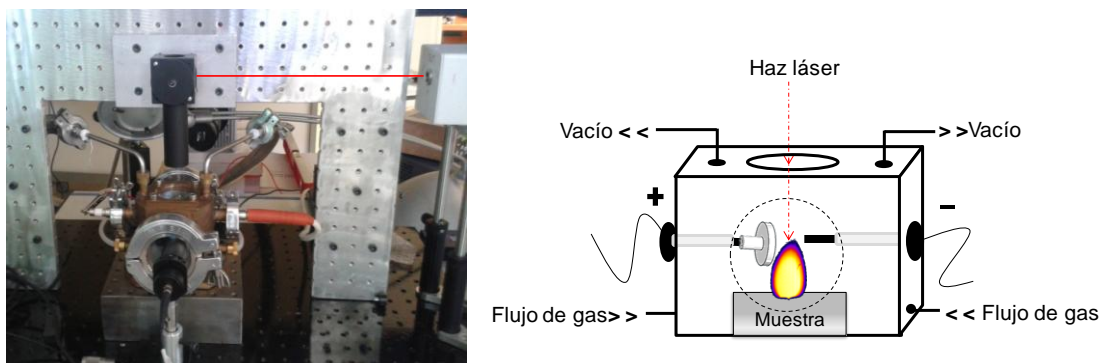
### 3.2. Sistema experimental utilizado en LA-GD-OES

El sistema experimental utilizado en el presente capítulo consta de varias partes: la cámara de descarga, donde tienen lugar los procesos de ablación y el plasma GD, el sistema de generación de la GD, el láser y sistema óptico de guiado del haz, y el sistema de detección óptico. En primer lugar se realizará una descripción detallada de cada uno de los elementos de la instrumentación utilizada y se explicará la sincronización llevada a cabo entre dichos elementos. La GD operó tanto en modo pulsado como no pulsado, empleando fuentes de alto voltaje para la generación de los dos modos de la GD.

Se empleó como fuente primaria un láser Nd:YAG de estado sólido (EKSPLA, NL301HT) que genera energía en la región del infrarrojo cercano del espectro electromagnético, con una longitud de onda de 1064 nm y con una duración de pulso de 4.5 ns. La energía del pulso láser se estableció utilizando un atenuador (LOTIS-TII). Este dispositivo permite reducir la energía del haz láser, variando la energía transmitida en un rango entre 5 y 95 % de la energía del pulso sin atenuar. El haz láser es guiado hacia la superficie de la muestra a través de un espejo (Newport, 10QM20HM.15) colocado a 90° y una lente de enfoque (Newport, KPX094AR.18) con una distancia focal de 10 cm. La muestra se coloca en el interior de la cámara de descarga, donde ocurren los procesos de ablación y formación del plasma.

La cámara consiste en un cubo de cobre, cuyas salidas/entradas se disponen de forma simétrica (Figura 3.1). Cátodo y ánodo se sitúan sobre dos de las caras laterales, enfrentados sobre un mismo eje. La muestra se sitúa sobre la base de la cámara, de forma perpendicular al eje determinado por cátodo y ánodo, a una distancia de los mismos de 1 cm. Éstos están recubiertos por un aislante cerámico evitando que se produzcan descargas eléctricas en el interior de la cámara. En los extremos de los electrodos se deja una pequeña zona libre para que se produzca la descarga GD. En el extremo de uno de ellos se coloca una pieza de cobre, de manera que se minimiza la distancia entre los mismos (6 mm) y a su vez se obtiene una mayor superficie disponible para que se produzca la descarga ya que los electrodos están conectados exteriormente a una fuente de alto voltaje. Existen dos ventanas de cuarzo en las otras dos caras laterales, sobre una de ellas se enfoca una cámara para la obtención de imágenes del plasma, mientras que en la otra se sitúa el sistema de detección óptico. El gas de llenado (argón o helio 99.999 % de pureza, Air Liquide) se introduce también a través de unos tubos en dos de las caras laterales de la cámara

(mismas que los electrodos). El controlador de flujo másico utilizado es el modelo 1179B de la firma MKS, con un rango de flujo de hasta 2000 SCCM (*standard cubic centimeters per minute*). La fuente de alimentación modelo PR4000 (también de la casa comercial MKS) permite además la selección y lectura del flujo de gas que se introduce en la cámara de descarga. La presión del gas se mide a través de un Baratrón (MKS Instruments, UK), operativo en el rango de presiones 0.1-100 torr. Es un medidor absoluto independiente del tipo de gas introducido en la cámara.



**Figura 3.1.** Fotografía y esquema de la cámara de descarga.

Como se observa en la fotografía, en una de las ventanas laterales se coloca el sistema óptico para la realización de las medidas analíticas. La emisión del plasma se enfoca sobre una fibra óptica, colocada con un ángulo de  $90^\circ$  con respecto al haz laser, mediante el uso de una lente plano-convexa de sílice fundida (SPX017AR.10, Newport, USA).

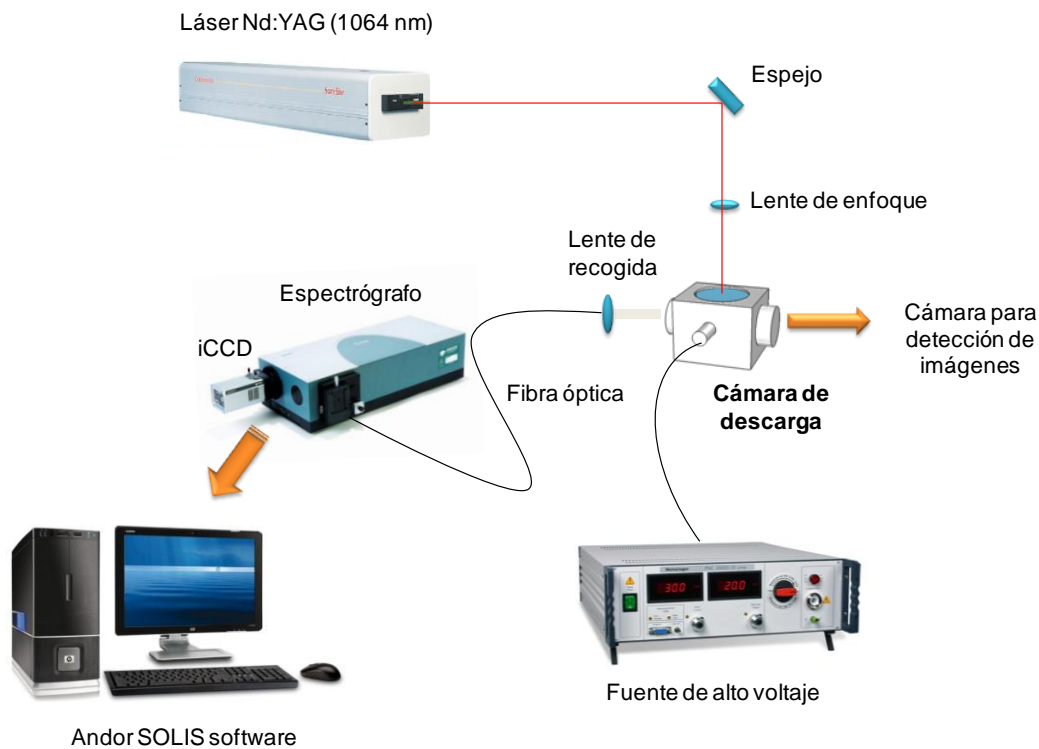
### 3.2.1. Sistema experimental empleando la GD en modo no pulsado

Las partes del sistema experimental descritas hasta ahora son comunes a los dos modos de operación de la GD. Sin embargo, el sistema de detección óptico y la fuente de alto voltaje empleados son diferentes. En el caso no pulsado, el control y la generación de la DC-GD se realizó a través de una fuente de alto voltaje (modelo 2000-0.1MG BHK, KEPCO, USA) conectada directamente a los electrodos.

En cuanto al sistema de detección, la luz procedente de la fibra óptica es introducida en un espectrómetro Czerny-Turner (Andor Shamrock SR-500i-D) con una distancia focal de 500 mm y dos redes de difracción de 1200 y 2400 líneas/mm. La emisión de la señal fue finalmente registrada en una iCCD (Andor iStar) con 1024 x 1024 píxeles con un tamaño efectivo de pixel de  $19.5 \times 19.5 \mu\text{m}$ . Este sistema



experimental permite una ventana de adquisición espectral con una anchura de 30 nm. El software utilizado para el control de los parámetros fue el Andor SOLIS.Ink. La Figura 3.2 muestra el esquema del sistema completo empleado. En la ventana lateral opuesta a donde se sitúa el sistema de detección se coloca una cámara (High speed CMOS-camera Photron APX-RS) para la obtención de imágenes del plasma en 2 dimensiones.



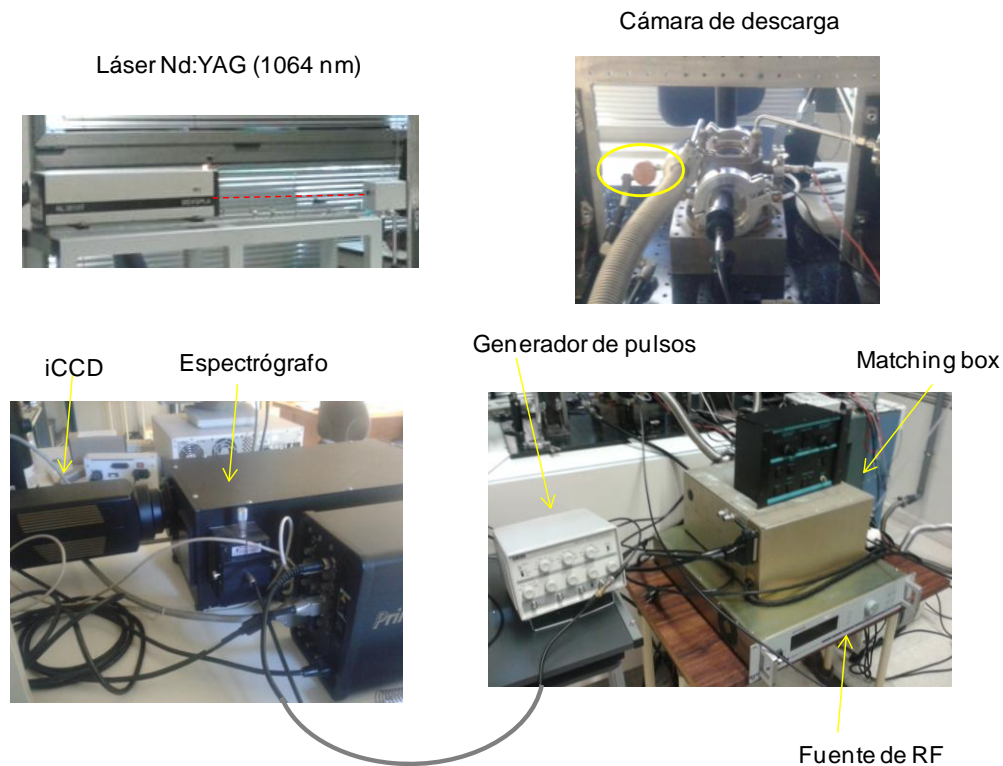
**Figura 3.2.** Esquema del sistema LA-GD-OES empleado.

### 3.2.2. Sistema experimental empleando la GD en modo pulsado (PGD)

Para la generación de la descarga en modo pulsado se utilizó una fuente de radiofrecuencia modelo 133 CESAR™ Generator (Dressler, USA). La potencia máxima de salida es de 300 W, a una frecuencia de  $13,56 \text{ MHz} \pm 0,005 \%$ , con una impedancia de salida de  $50 \Omega$ . Consta también de una *matching box*, o sintonizador de RF (ATX tuner, Advanced Energy, USA), que reduce al mínimo la potencia reflejada y permite la lectura directa del voltaje promedio generado (DC bias). Se ha diseñado un pequeño disco de cobre que une el extremo del electrodo a través del cual se aplica el voltaje procedente de la fuente RF. Se coloca una malla alrededor del cable que va desde la fuente de RF hasta el electrodo. Esta malla actúa como sistema de apantallamiento y

evita interferencias provocadas por la RF. Para aplicar la RF en modo pulsado se utiliza un generador de pulsos (TGP110, Aim-TTi, RS components, UK), en el cual se fija parámetros como la frecuencia y el ancho de pulso; la fuente de alto voltaje y la iCCD también se conectan para sincronizar la adquisición.

Al igual que en el sistema anterior, una vez que la luz es recogida por la lente es introducida a través de la fibra óptica en un espectrógrafo Czerny-Turner (SpectraPro 2500i, Princeton Instruments, USA) equipado con dos redes de difracción de 2400 y 3600 líneas/mm. Finalmente la luz se detecta en una CCD intensificada (PI-MAX camera, Princeton Instruments, USA). La matriz consta de 1024 x 256 detectores individuales o píxeles con un tamaño de 26 x 26  $\mu\text{m}$ , de los cuales tan sólo una región central (de unos 685 x 256 píxeles) se encuentra cubierta por el intensificador MCP. De esta forma la región iluminada de la iCCD comprende tan sólo el intervalo entre el píxel 185 y el píxel 870. El detector se encuentra acoplado a un refrigerador Peltier, que se encarga de mantener la temperatura en torno a unos -20 ó -25 °C para disminuir en lo posible la corriente oscura. La respuesta del mismo se extiende desde el UV hasta el NIR con alta eficiencia cuántica (lo que en longitudes de onda corresponde a un rango entre 180 y 850 nm). Tiene un controlador (modelo ST 133 de Princeton Instruments) que dispone de la electrónica que controla los tiempos y modos de exposición, con un módulo especial PTG (*Programmable Timing Generator*) que permite la sincronización del detector con otros dispositivos (esta función será utilizada más adelante). La respuesta temporal del sistema es muy rápida, y el intensificador puede pasar del estado encendido a apagado en un tiempo de unos 2 ns. El software Winspec/32 fue utilizado para controlar tanto el detector como el espectrógrafo, permitiendo seleccionar la red de difracción, la longitud de onda en la que se centra, el tiempo de exposición, la ganancia de la iCCD o el número de acumulaciones, entre otros muchos parámetros de operación. Asimismo, también permite visualizar los espectros obtenidos. En la Figura 3.3 se muestran distintas fotografías del sistema experimental utilizado con los nuevos dispositivos introducidos en el sistema.



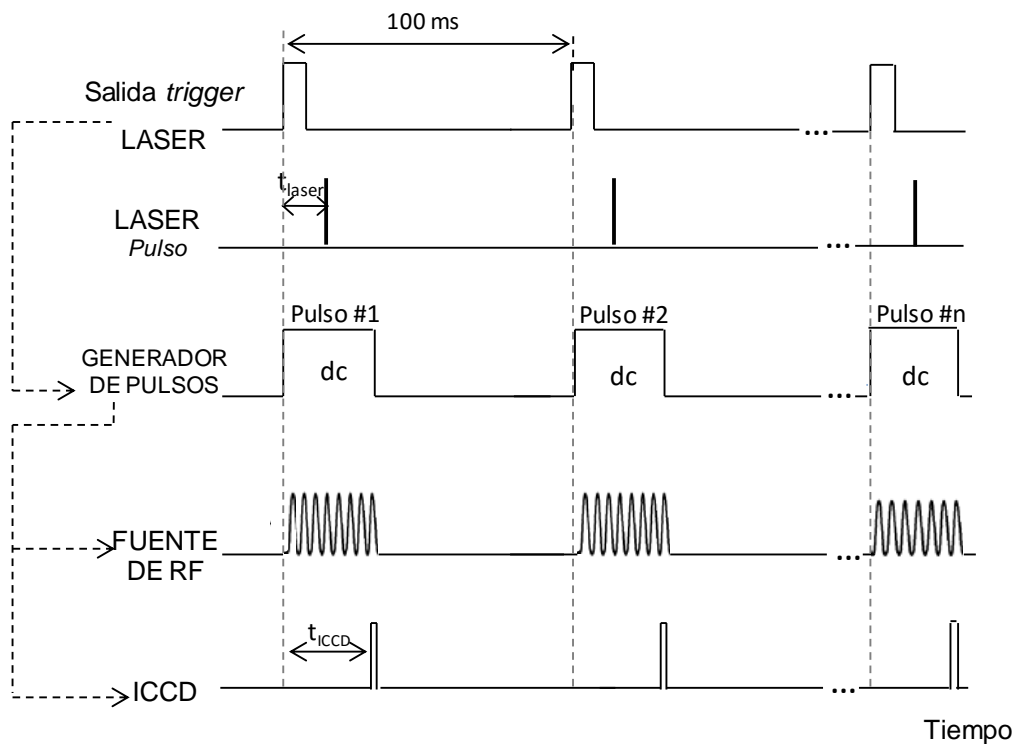
**Figura 3.3.** Fotografías del sistema LA-PGD-OES empleado.

### 3.2.2.1. Detección sincronizada con resolución temporal

Para llevar a cabo la detección de las señales de emisión en los diferentes regímenes temporales del pulso GD, es necesaria la sincronización entre los diferentes dispositivos. En todo el sistema la señal de salida del disparo o *trigger* de la lámpara del láser servirá como “maestro”. Este pulso precede al pulso óptico del láser (en el que se escogerán diferentes retardos) y también permitirá la activación del generador de pulsos. Aunque se puede seleccionar un tiempo de retardo entre la señal de entrada en el generador de pulsos y el pulso de salida, este parámetro se fija en cero. Una vez que se emite el pulso láser (señal de 100  $\mu$ s y 5 V de amplitud) y es enviado al generador de pulsos, éste produce una señal también de 5 V (cuya duración puede variar entre 5 ns y 5 s) hacia la descarga a través de la fuente de RF y la iCCD simultáneamente. El pulso de salida de RF tiene la misma duración que el procedente del generador de pulsos.

El retardo del pulso láser con respecto del comienzo del pulso GD es modificado para que el proceso de ablación tenga lugar en prepeak, plateau y afterglow. El

software de la iCCD permite la adquisición temporalmente resuelta de las señales de emisión estableciendo el retardo de adquisición (tiempo entre el inicio del pulso GD y el comienzo de la adquisición) y la anchura de puerta (duración del tiempo de exposición) entre otros parámetros. En la Figura 3.4 se muestra una representación esquemática de la sincronización entre los dispositivos. El láser opera a una frecuencia máxima de 10 Hz, por lo tanto, los demás dispositivos trabajarán a esta misma frecuencia para facilitar los procesos de sincronización, de tal manera que se obtendrá un pulso láser por cada pulso GD.



**Figura 3.4.** Representación esquemática del proceso de sincronización y parámetros temporales más importantes en la adquisición.

### 3.3. Descripción de los materiales de análisis empleados

Con el fin de llevar a cabo los objetivos propuestos en este capítulo se seleccionaron una serie de materiales.

En el caso del sistema que opera la **GD en modo no pulsado**, se utilizaron varios sets de muestras:

- Un vidrio multicomponente NIST 1412 (material estándar de referencia del Institute of Standards and Technology, NIST) se empleó como muestra no conductora para comparar los límites de detección de 13 elementos empleando ambas técnicas, LIBS y LA-GD-OES. En la Tabla 3.1 se recogen las concentraciones certificadas de los constituyentes del vidrio así como la concentración calculada para cada elemento.

**Tabla 3.1.** Concentraciones certificadas del vidrio multicomponente NIST 1412.

Constituyente	Porcentaje en peso	Elemento (% p/p)
SiO <sub>2</sub>	42.38	Si 19.78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.52	Al 1.34
CaO	4.53	Ca 3.24
MgO	4.69	Mg 2.83
SrO	4.55	Sr 3.85
Na <sub>2</sub> O	4.69	Na 3.48
Li <sub>2</sub> O	4.50	Li 2.09
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.53	B 1.41
ZnO	4.48	Zn 3.60
PbO	4.40	Pb 4.08
BaO	4.67	Ba 4.18
CdO	4.38	Cd 3.83
K <sub>2</sub> O	4.14	K 3.44

- El segundo set de muestras consistió en materiales conductores de referencia certificados (CRM) con diferentes matrices cuyo contenido en aluminio y manganeso se muestran en la Tabla 3.2. Estas muestras conductoras fueron empleadas para la construcción de las curvas de calibrado, particularmente con el fin de investigar los efectos de matriz.

**Tabla 3.2.** Lista de materiales de referencia certificados utilizados para la calibración del aluminio y el manganeso (concentración elemental en p/p %). El proveedor comercial se da entre paréntesis.

CRM	Elemento mayoritario	Al	Mn
Blanco (Oblea de silicio)	Si	0	0
WASP1 (MBH, Analytical Ltd., UK)	Ni	1.64	0.13
CZ2009 (Czech Metrology Institute, CZ)	Zn	5.09	0.33
IARM175B (MBH, Analytical Ltd., UK)	Ti	6.15	0.01
CZ2012 (Czech Metrology Institute, CZ)	Zn	20.10	0.28
CZ2013 (Czech Metrology Institute, CZ)	Al/Zn	52.80	0.40
54x-GS20J4 (MBH, Analytical Ltd., UK)	Al	73.78	0.26

- Por último, se prepararon 6 pastillas con diferente concentración de fluoruro para evaluar el potencial analítico de la técnica en el análisis de halógenos, en este caso particular, flúor. Cada pastilla contiene un 10 % de parafina en polvo y su contenido correspondiente de NaF y NaCl para obtener las concentraciones deseadas de F (entre 0-40 % p/p). Las muestras fueron molidas con un mortero de ágata y tamizadas para obtener una distribución óptima de tamaño de partícula < 250  $\mu\text{m}$ . Posteriormente fueron prensadas para formar las pastillas (2 toneladas de presión durante 4 minutos). Finalmente se obtuvieron pastillas homogéneas de 0.15 g con un diámetro de 5 mm.

En el segundo apartado de este capítulo donde se emplea la **GD en modo pulsado**, se analizaron los siguientes materiales:

- Se empleó una oblea de silicio para realizar estudios preliminares con el objetivo de conocer el comportamiento de la línea de emisión Si I 288.16 nm (no presenta interferentes) en los tres regímenes temporales de pulso GD.
- De nuevo se analizó el vidrio NIST 1412 con el fin de comparar el comportamiento de las líneas de emisión atómicas e iónicas de los elementos que constituyen la muestra.
- Finalmente, un set de varios materiales de vidrio de referencia (Breitländer, UK) (Tabla 3.3) se utilizó para construir las curvas de calibrado y para el cálculo de los límites de detección.

**Tabla 3.3.** Concentración certificada de algunos constituyentes de los materiales de vidrio de referencia ((Breitländer, GmbH).

Estándares	Constituyentes (p/p %)			
	MgO	ZnO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
A2	3.5	6.6	3.5	0.3
B1	-	-	-	-
C3	-	-	19.1	7.9
D1	9.0	5.0	25.2	10.0
E1	-	2.0	6.0	15.0
F1	1.0	0.2	3.0	1.0

### 3.4. Caracterización del plasma inducido por láser

El objetivo de este último capítulo es la evaluación del potencial de la técnica acoplada LA-GD para fines analíticos. Sin embargo, es necesario conocer previamente el comportamiento del plasma LIBS en nuestro sistema. Para ello, se emplearon dos atmósferas diferentes a baja presión, Ar y He, y se investigó el comportamiento del plasma a través de las imágenes de la pluma del láser desde la superficie de la muestra. Por lo general, la formación de un plasma en la técnica LIBS no requiere de una atmósfera específica y se suelen utilizar láseres pulsados debido a que permiten el enfriamiento de la muestra entre pulso y pulso y evita el continuo de radiación (fondo espectral).

Como consecuencia del proceso de ablación o arrancado, se genera un plasma sobre la superficie del material, donde las distintas especies (iones, moléculas, átomos, electrones) sufren una serie de procesos colisionales que dan lugar a una posterior y rápida expansión de la pluma en dirección perpendicular a la superficie de la muestra. Mientras dura la interacción láser-materia, es decir mientras el pulso láser no haya terminado, el vapor generado absorbe energía de la radiación láser. Cuando el pulso láser finaliza, se ha formado un plasma de alta temperatura y con gran densidad electrónica (del orden de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) que comienza su expansión. Durante este proceso se producen un gran número de interacciones ión-electrón, como recombinaciones, así como emisión del continuo y también de líneas discretas. La energía térmica se convierte rápidamente en energía cinética, obteniéndose altas velocidades de expansión del plasma, en el que el recorrido libre medio de las partículas es muy corto (del orden de  $\mu\text{m}$ ). A medida que el plasma se expande, la temperatura decrece bruscamente, y finalmente el plasma comienza a enfriarse siendo posible que se formen agregados y que parte del material arrancado se redeposite sobre la superficie del sólido en torno al cráter.

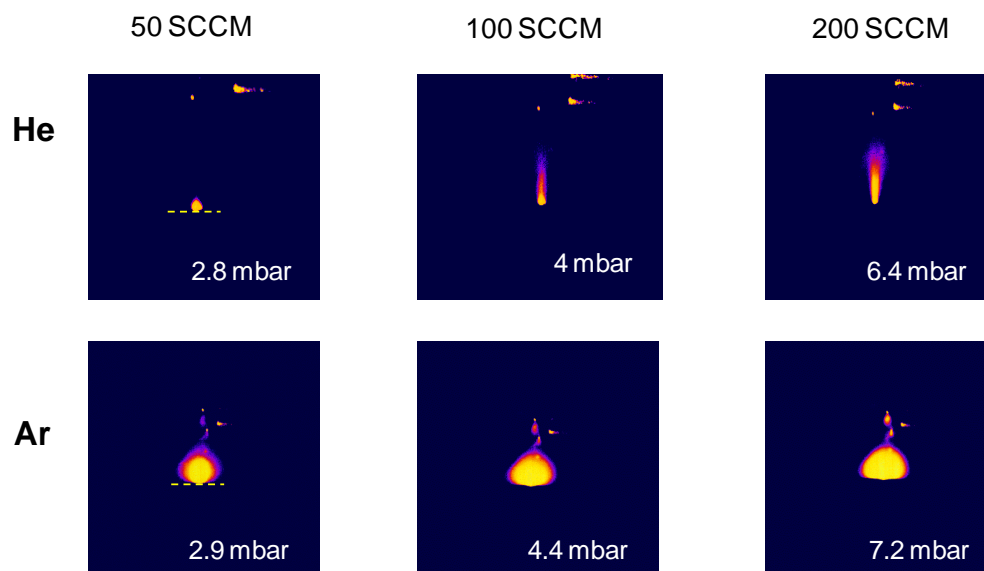
En este estudio se comprobó el comportamiento de la expansión del plasma con el flujo de gas introducido en la cámara, o lo que es lo mismo, con la presión adquirida en el interior de la cámara. La expansión del plasma se produce libremente si la ablación tiene lugar en condiciones de vacío o en una atmósfera gaseosa a muy baja presión. A medida que aumenta la presión del gas circundante, el comportamiento de la pluma se caracteriza por una interpenetración mayor del plasma láser y el gas ambiental, y los procesos colisionales comienzan a jugar un papel importante en la expansión del plasma. Los efectos observados al incrementar la presión de la



atmósfera donde se produce la ablación, incluyen el confinamiento espacial del plasma en las cercanías de la muestra, la reducción en la velocidad de expansión de la pluma, y la formación de ondas de choque [22].

La presencia del plasma inducido por el láser sobre la superficie de la muestra puede afectar a la eficiencia con la que la energía del láser es absorbida por el material, puesto que la alta densidad de partículas presente en dicho plasma puede absorber y/o reflejar la radiación incidente, produciendo un apantallamiento (conocido como *plasma shielding*). Este efecto hace que la tasa de ablación no siga una relación lineal al aumentar la irradiancia del láser, sino que llegue un momento en el que se estabiliza, debido a que parte de la energía del láser está siendo atenuada por el plasma inducido y no está siendo absorbida por el material [23].

La Figura 3.5 muestra las imágenes obtenidas para el plasma LIBS en He y Ar variando el flujo de gas, es decir, la presión en el interior de la cámara de descarga. La cámara empleada para la obtención de las imágenes es una Photron CMOS en la que se seleccionó una velocidad de toma de imágenes de 1000 fps (frames per second), que correspondería a 1 ms de adquisición. La línea punteada simula la superficie de la muestra donde se realiza el disparo láser.



**Figura 3.5.** Imágenes de la emisión del plasma LIBS obtenidas en el interior de la cámara para He y Ar a 50, 100 y 200 SCCM.

Como era de esperar, tanto para el He como para el Ar, la pluma de plasma es cada vez más intensa a medida que aumenta la presión. Esto es debido a que

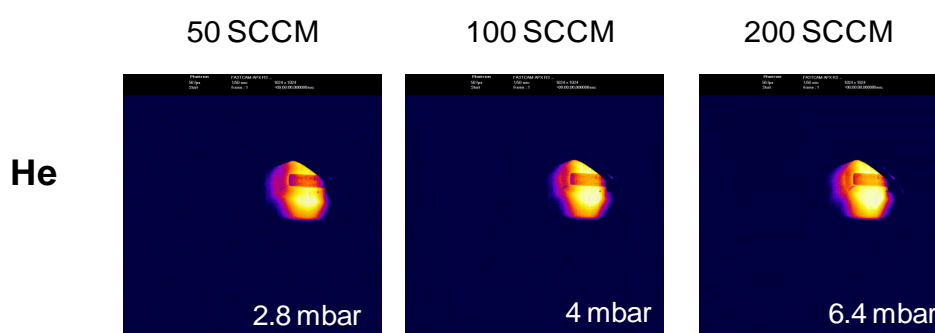
aumentan las colisiones con especies ambientales en el interior de la cámara. Se puede observar en las imágenes la distinta forma que adquiere la pluma según el gas empleado en la descarga. Cuando se utiliza un gas de masa atómica mayor, como es el caso del Ar, la pluma conserva una forma semiesférica y se mantiene en contacto con la superficie de la muestra más tiempo durante la ablación laser. En cambio, en el caso de gases más ligeros como el He, esta forma se pierde rápidamente, por lo que la pluma se estrecha [24].

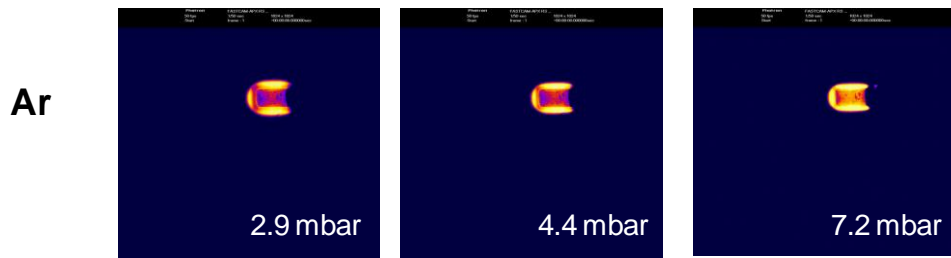
### 3.5. Evaluación analítica del sistema LA-GD-OES operando en modo no pulsado

En esta sección se aborda un estudio completo de la emisión del plasma, tanto GD como LA-GD, debido a que es la primera vez que este acoplamiento es llevado a cabo en nuestro laboratorio. En todos los trabajos realizados en esta sección se muestra una comparativa de los resultados obtenidos mediante las técnicas LIBS y LA-GD-OES bajo la atmósfera de dos gases a presión reducida, Ar y He (dependiendo del tipo de muestra a analizar), con el fin de evaluar el potencial analítico del sistema acoplado para el análisis de muestras conductoras y aislantes.

#### 3.5.1. Caracterización del plasma GD

Una vez conocido el comportamiento del plasma LIBS, se evaluaron las características del plasma GD. Para evitar posibles perturbaciones, la muestra se extrajo de la cámara de descarga dejando tan sólo los electrodos, cátodo y ánodo. En este caso, para producir la descarga los electrodos han de estar conectados a la fuente de alto voltaje. Se seleccionaron varios flujos de gas y se aplicó un voltaje de 500 V. La Figura 3.6 muestra las imágenes del plasma GD bajo las atmósferas de Ar y He.

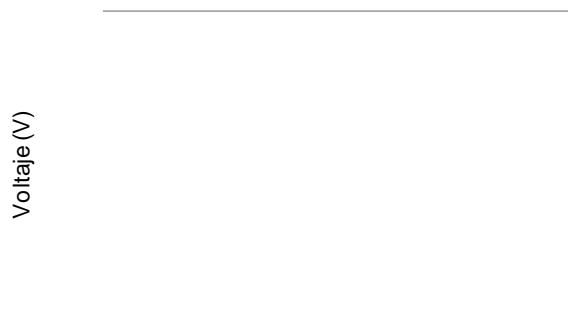




**Figura 3.6.** Imágenes de la emisión del plasma DC-GD obtenidas en el interior de la cámara para He y Ar a 50, 100 y 200 SCCM con un voltaje aplicado de 500 V.

Para ambos gases, a medida que aumenta el flujo del gas en el interior de la cámara, es decir, la presión, el plasma se focaliza más intensamente entorno al cátodo. En el caso del He, el plasma está más expandido en la cámara de descarga debido a la menor densidad del gas; aun así, el comportamiento del plasma en ambas atmósferas es similar.

Como se mencionó en el apartado de la Introducción I.3.1, cuando se aplica un voltaje DC entre dos electrodos en atmósfera gaseosa a baja presión, se pueden distinguir tres tipos de descargas en función de la relación entre voltaje y corriente. Se llevó a cabo un estudio para comprobar el tipo de descarga producido en el sistema. La Figura 3.7 muestra la gráfica obtenida para dos flujos de gas Ar (50 y 100 SCCM) y se midió la intensidad de emisión de la línea atómica de cobre a 324.75 nm. Como los electrodos están hechos de Cu, este elemento puede ser detectado cuando la GD está encendida. Se puede observar en la gráfica que la tendencia que sigue la curva se ajusta al régimen de descarga luminiscente. Para un mismo voltaje, la intensidad de corriente eléctrica aumenta a medida que aumenta la presión, o flujo de gas en nuestro caso.



**Figura 3.7.** Curva característica de la relación entre voltaje y corriente en descargas DC a baja presión. (Barrido de voltaje entre 500 - 700 V, utilizando flujos de Ar de 50 y 100 SCCM).

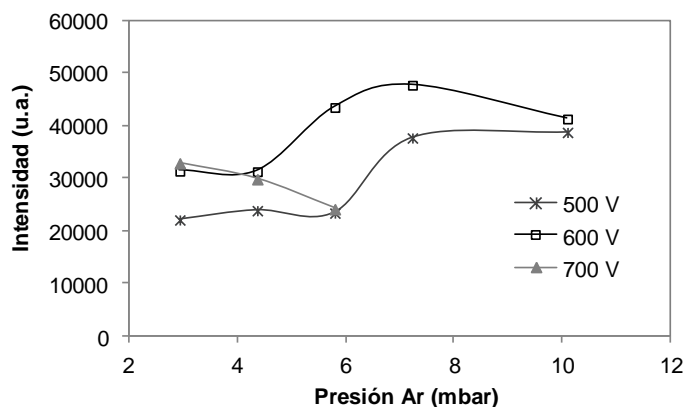
### 3.5.2. Caracterización del plasma LA-GD

La caracterización del plasma LA-GD y la información obtenida del sistema acoplado se llevó a cabo a través de estudios como cálculos de límites de detección o investigación de los efectos de matriz analizando varias muestras, tanto conductoras como aislantes. Los resultados se compararon con aquellos obtenidos mediante la técnica LIBS.

#### 3.5.2.1. Análisis de un vidrio multicomponente

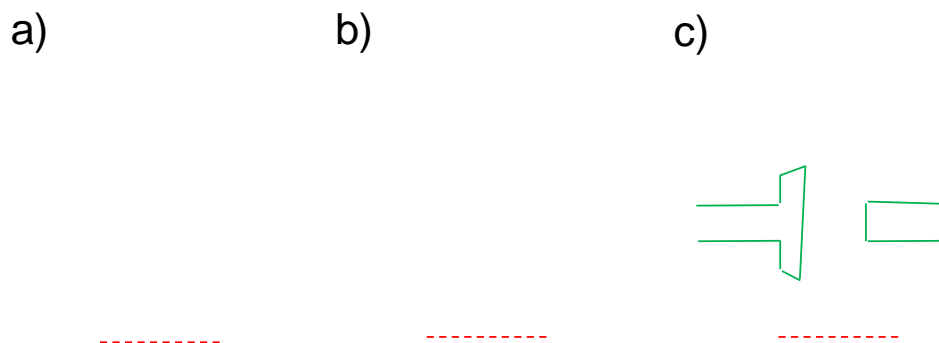
Las condiciones de medida fueron optimizadas con el fin de obtener la mejor señal de emisión de los analitos. Los diferentes parámetros de la GD, así como de la iCCD, han de tenerse en cuenta; en la GD, estos son únicamente la presión del gas de descarga y el voltaje aplicado ya que se trabaja en modo continuo. Respecto a la iCCD, tienen que ser considerados parámetros tales como la anchura de la puerta (tiempo durante el cual la información está siendo adquirida) y retardo (el momento en el que comienza la adquisición de la información). Los parámetros del láser permanecen constantes en los estudios realizados. Se empleó el vidrio multicomponente NIST 1412 para la optimización de las condiciones y se seleccionó inicialmente el silicio ya que, además de ser el elemento mayoritario, presenta una línea de emisión muy intensa a 288.16 nm y sin interferentes. Las condiciones experimentales para estos análisis se seleccionaron como un compromiso entre una alta sensibilidad y condiciones de análisis reproducibles. En primer lugar, se llevó a cabo un estudio del voltaje aplicado realizando un barrido en un rango de 500-700 V, y la presión de Ar en la cámara de descarga (entre 2 y 10 mbar) en el sistema LA-GD-OES, representado en la Figura 3.8. Los parámetros del láser se mantuvieron

constantes para todos los estudios: 50 mJ de energía de láser y 300  $\mu\text{m}$  de diámetro del haz. Se seleccionó además una frecuencia de repetición del láser de 2 Hz; de esta forma se evitaría el solapamiento de la información obtenida entre los pulsos del láser. Los parámetros de la iCCD para este primer estudio fueron 10  $\mu\text{s}$  de anchura de puerta y 1  $\mu\text{s}$  de retardo y para todos los análisis se seleccionó la red de difracción de 1200 líneas/mm.



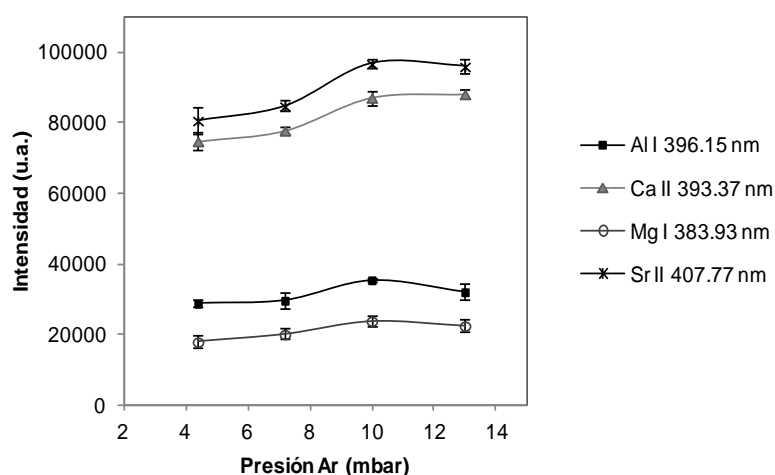
**Figura 3.8.** Efecto del voltaje aplicado y la presión del gas de descarga sobre la señal de Si 288.16 nm en el sistema LA-GD-OES.

Se puede observar que cuanto mayor es el voltaje entre los electrodos, mayor es la intensidad de las señales analíticas. Sin embargo, cuando se aplica un voltaje de 700 V, la descarga se vuelve inestable. Por lo tanto, se seleccionaron finalmente 600 V para realizar los análisis posteriores. Si bien sería esperable que el aumento de la potencia produzca un incremento proporcional de los procesos de arrancado, no tiene por qué traducirse en un aumento proporcional de las intensidades de emisión porque éstas dependerán también de las eficiencias de excitación. Así, resulta lógica una tendencia creciente de la intensidad de emisión con el voltaje, pero no necesariamente lineal en todos los casos, pues sería necesario tener en cuenta las eficiencias de emisión [25]. Por otro lado, el valor de 7.2 mbar de presión muestra las señales de emisión más intensas en el caso de la línea de Si. Con estas condiciones experimentales se obtuvieron imágenes de la generación del plasma. La Figura 3.9 muestra la comparación de los plasmas formados en el interior de la cámara de descarga bajo atmósfera de Ar. Como se comentó anteriormente, el plasma LIBS (Figura 3.9a) da lugar a una pluma con una forma semiesférica, mientras que el plasma GD (Figura 3.9b) se focaliza alrededor del electrodo. En el sistema acoplado LA-GD (Figura 3.9c) la imagen obtenida es una contribución del láser y de la GD, mostrando una emisión intensa en un área más amplia.



**Figura 3.9.** Imágenes de emisión del plasma del NIST 1412 en el interior de la cámara bajo atmósfera de Ar para los siguientes sistemas: a) LIBS (7.2 mbar); b) GD (7.2 mbar, 600 V); c) LA-GD-OES (7.2 mbar, 600 V). Velocidad de grabación de imagen de 1000 fps.

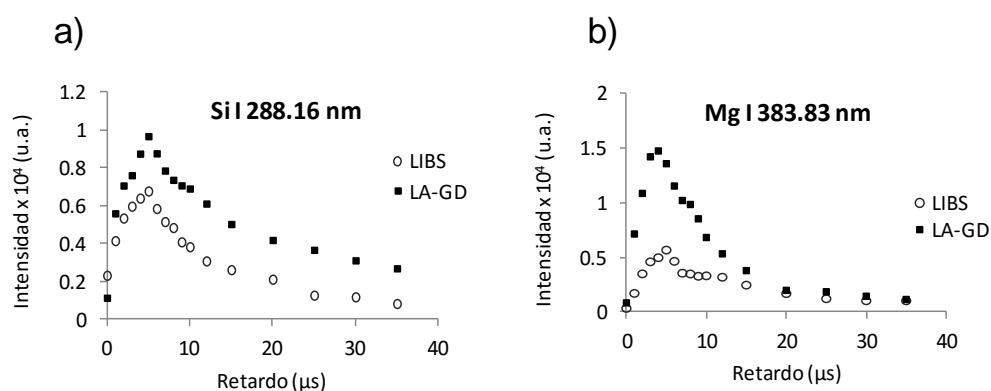
Una vez analizada la línea de Si se seleccionó una ventana espectral en el rango 380 - 410 nm donde se realizó el análisis simultáneo de las líneas de emisión tanto atómicas como iónicas de varios elementos presentes en la muestra mediante el sistema LA-GD-OES. Se hizo una nueva optimización, donde el voltaje aplicado volvió a ser 600 V. Sin embargo, en este caso el efecto de la presión fue estudiado en el intervalo de 4 a 14 mbar. Dicho efecto resultó ser más bien suave como puede comprobarse en la Figura 3.10. No obstante, para los experimentos posteriores, se seleccionaron 10 mbar como presión de argón ya que fue el valor que mostró mayor aumento en la intensidad de emisión de las señales analíticas.

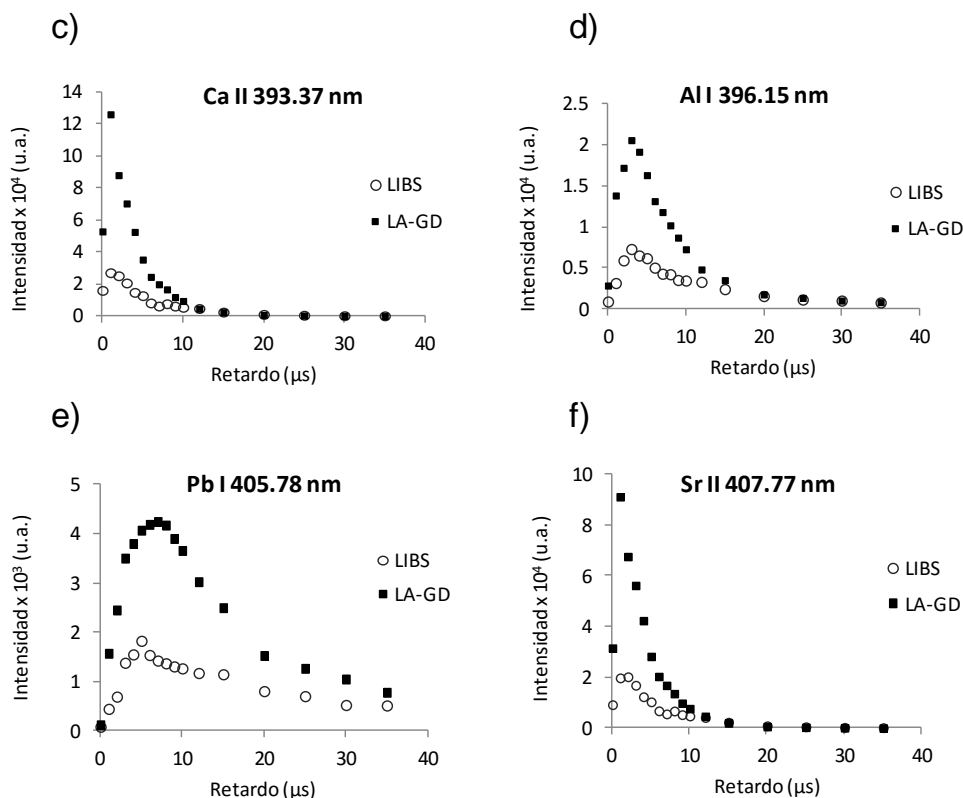


**Figura 3.10.** Efecto de la presión del gas de descarga sobre varios elementos del NIST 1412 en la ventana espectral de 380-410 nm. Condiciones: 600 V; adquisición: 10  $\mu$ s anchura de puerta, 1  $\mu$ s de retardo y 5 acumulaciones.

Respecto a los parámetros de tiempo, un control de la sincronización entre el *trigger* del espectrógrafo con respecto al disparo del láser es esencial debido a que en el plasma residen diferentes especies excitadas en diferentes escalas de tiempo. Es sabido que la emisión más temprana en el plasma LIBS (< 100 ns) está dominada por la emisión del continuo. Después, se pueden observar las líneas de los iones (desde cientos de ns hasta 5  $\mu$ s) seguidos de las líneas de emisión de los átomos excitados (desde 500 ns hasta 20  $\mu$ s). Finalmente, cuando el plasma se va enfriando, algunos átomos neutros excitados y algunos iones que se encuentran en el plasma pueden reaccionar (p.e., con la atmósfera circundante) y formar especies moleculares (desde 5 hasta 50  $\mu$ s). Por lo tanto, la adquisición espectral se debe retrasar para mejorar la discriminación de la señal analítica respecto del continuo del fondo inicial.

En la Figura 3.11 se muestra el efecto del retardo de adquisición sobre la intensidad de emisión observada para las líneas de algunos de los elementos que componen el vidrio NIST 1412 mediante las técnicas LA-GD-OES y LIBS. En el estudio se seleccionaron dos ventanas espectrales, una comprendida entre 270 - 300 nm para la línea de Si, y otra entre 380-410 nm donde se realizó el análisis simultáneo de Mg, Ca, Al, Pb y Sr. Las gráficas muestran que el tiempo de vida del plasma se extiende en ambos sistemas, más significativamente para líneas atómicas. Esto es debido a que la baja presión causa reducción en el enfriamiento de plasma y en el efecto de apantallamiento. Debido a la lenta disminución de la temperatura del plasma, los átomos mantienen su estado excitado durante un periodo de tiempo prolongado. Por otra parte, las especies de argón metaestable en la cámara permiten la presencia del plasma mientras aún haya material ablacionado.





**Figura 3.11.** Efecto del retardo sobre la intensidad de emisión de algunos de los elementos del estándar NIST 1412 (10 mbar, 1 µs anchura de puerta) en LIBS y mismas condiciones aplicando un voltaje de 600 V cuando se emplea el sistema LA-GD-OES: a) Si I 288.16 nm; b) Mg I 383.83 nm; c) Ca II 393.37 nm; d) Al I 396.15 nm; e) Pb I 405.78 nm y f) Sr II 407.77 nm.

Durante el proceso de enfriamiento del plasma en LIBS, los electrones de los átomos e iones de los estados electrónicos excitados caen al estado fundamental, emitiendo así las líneas espectrales esperadas. Respecto al sistema acoplado LA-GD, una vez que la muestra es ablacionada, el material es posteriormente excitado mediante la GD dando lugar a una mayor excitación de colisión y, por tanto, provocando un aumento en las señales de emisión observadas.

Como también se puede ver en las gráficas no todos los elementos presentan su máximo al mismo tiempo de retardo: por ejemplo, las líneas seleccionadas para Ca y Sr adquieren la máxima intensidad de emisión a tiempos más cortos, debido a que se trata de líneas iónicas. Finalmente, se seleccionaron 1 µs de retardo y 15 µs de anchura de puerta como condiciones de adquisición ya que son un compromiso entre la intensidad hallada para las líneas de emisión atómicas e iónicas.

Una vez optimizadas las condiciones de análisis se llevó a cabo el cálculo de los límites de detección para los elementos que componen el patrón de vidrio. En la Tabla



3.4 se recogen estos valores así como su desviación estándar relativa (% RSD). Las medidas son la acumulación de 5 disparos del láser consecutivos. Los límites de detección fueron calculados como la concentración correspondiente a 3 veces la desviación estándar de 10 medidas independientes del fondo del espectro (línea base cercana a la longitud de onda del analito), dividida entre la relación de la intensidad neta de la señal (altura máxima del pico menos la línea base) y la concentración del analito. Los resultados se compararon con los obtenidos en los análisis realizados mediante el sistema LIBS, a las mismas condiciones, únicamente con la GD apagada. Los valores obtenidos mediante la técnica LIBS son comparables e incluso inferiores a los investigados anteriormente bajo atmósfera de Ar [26]. Por otro lado, los límites de detección calculados para el sistema acoplado fueron al menos un factor 2 mejores que los valores obtenidos mediante LIBS.

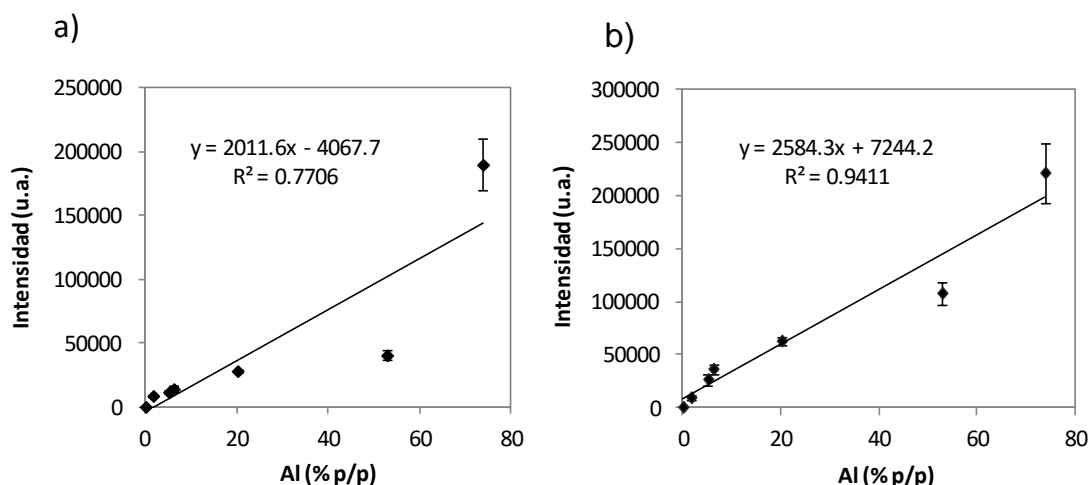
**Tabla 3.4.** Límites de detección ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) y desviación estándar relativa (% RSD dada entre paréntesis) estimados para el análisis del vidrio multicomponente NIST 1412 mediante LIBS y LA-GD-OES bajo atmósfera de Ar.

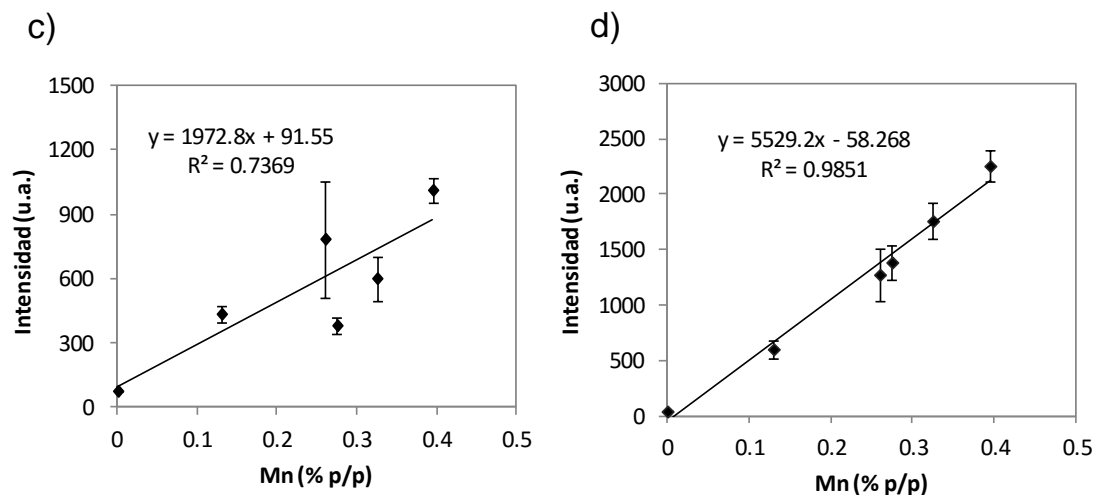
$\lambda$ (nm)	LIBS	LA-GD
Si I 288.16	3.1 (4.8)	1.9 (2.4)
Al I 396.15	0.5 (3.2)	0.1 (3.8)
Ca II 393.37	0.4 (3.1)	0.2 (2.5)
Mg I 383.83	0.9 (4.0)	0.4 (3.9)
Sr II 407.77	0.2 (2.9)	0.1 (1.3)
Na I 589.59	2.0 (2.8)	0.6 (2.1)
Li I 670.78	0.5 (2.4)	0.3 (2.9)
B I 249.78	1.2 (5.9)	0.6 (3.3)
Zn I 334.50	7.1 (2.5)	2.7 (3.5)
Pb I 405.78	3.4 (2.9)	1.8 (2.9)
Ba II 455.40	0.5 (2.2)	0.3 (1.2)
Cd I 643.85	15.0 (3.4)	7.2 (2.9)
K I 404.41	12.1 (5.3)	4.9 (3.0)

### 3.5.2.2. Obtención de curvas de calibrado

Como se mencionó en la introducción de este capítulo, una de las desventajas de la técnica LIBS es la presencia de efectos de matriz a la hora de llevar a cabo análisis cuantitativos. En la literatura se han propuesto varios métodos que tratan de lidiar con tales efectos. En este apartado, se investigó el acoplamiento LA-GD como técnica

para combatir o minimizar estos efectos negativos. Se seleccionaron varios patrones de referencia certificados con diferentes matrices para realizar las curvas de calibrado para dos elementos: Al I 396.15 nm y Mn I 403.07 nm mediante las dos técnicas descritas anteriormente. Los estándares utilizados se encuentran recogidos en la Tabla 3.2 (sección 3.3). La intensidad de cada señal analítica representada corresponde al valor máximo del pico menos la línea base. Las condiciones de operación para estas muestras conductoras fueron 600 V (para el sistema LA-GD), 7.2 mbar de presión de Ar, 1  $\mu$ s de retardo, 10  $\mu$ s de anchura de puerta y la acumulación de 5 disparos del láser consecutivos. La anchura de puerta en este caso fue reducida para evitar la saturación de la señal que surge de la alta concentración de los elementos en algunos patrones. La Figura 3.12a y b muestra las curvas de calibrado obtenidas para el Al 396.15 nm presentes en los estándares ensayados en un rango de concentraciones entre 0.24 y 73.78 % p/p. Por otro lado, también se muestran las curvas obtenidas para el Mn I 403.07 nm, siendo éste un elemento minoritario, en un rango de concentraciones desde 0.01 a 0.4 % p/p (Figura 3.12c y d).





**Figura 3.12.** Curvas de calibrado para Al I 396.15 nm: a) LIBS; b) LA-GD-OES y Mn I 403.07 nm: c) LIBS; d) LA-GD-OES. Condiciones de operación: 600 V (cuando la GD está encendida), 7.2 mbar, 1  $\mu$ s de retardo y 10  $\mu$ s de anchura de puerta.

Las barras de error representan la desviación estándar obtenida de 5 medidas para cada muestra. Como se puede observar, para los dos elementos representados el sistema LIBS ofreció un ajuste lineal pobre. En un principio, esta respuesta no lineal puede atribuirse a dos factores: auto-absorción o efectos de matriz. La auto-absorción se observa normalmente en aquellas líneas de emisión cuyo nivel de transición más bajo es el estado fundamental o próximo a este. Este efecto es especialmente fuerte en las líneas resonantes, como es el caso de ambas líneas estudiadas para el Al y Mn y suele estar presentes a concentraciones elevadas. En el caso del Al (Figura 3.12a) se observan algunos efectos de matriz como por ejemplo, para la muestra que contiene un 52.80 % de Al debido a que presenta una intensidad de emisión relativamente baja en comparación con la del 73.78 %. Además, podría estar teniendo lugar un ligero efecto debido a la auto-absorción en las muestras con concentración de Al superior al 20 %, ya que se obtendría una pendiente superior en la curva de calibración si únicamente fueran consideradas las muestras con concentraciones más bajas. Por otro lado, los resultados para el Mn (Figura 3.12c) parecen estar libre de este efecto ya que el rango de concentración solo llega hasta 0.5 %. Los efectos de matriz son de especial relevancia en este estudio porque los patrones seleccionados y evaluados tienen matrices de muy diferente composición.

Como puede observarse, las mejores regresiones lineales así como la intensidad de emisión más elevada fueron registradas con el empleo del sistema acoplado LA-GD. En otras palabras, el comportamiento del material ablacionado en la GD puede

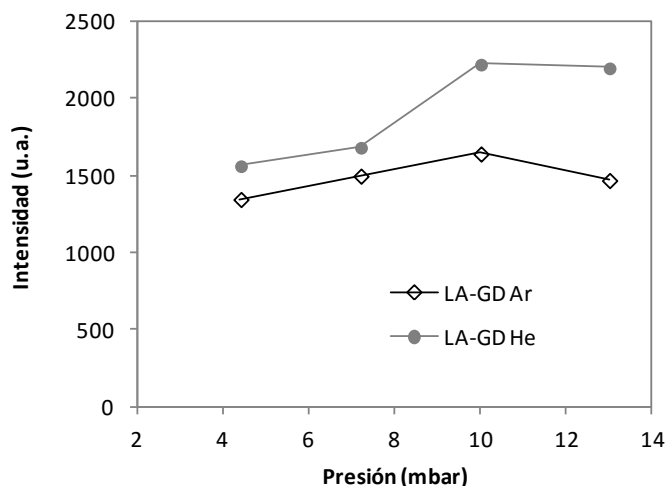
considerarse prácticamente independiente de la matriz en la que estaba originalmente en la muestra sólida, debido a la separación de los procesos de atomización e ionización en el tiempo y el espacio. Por lo tanto, estos experimentos demostraron que mediante el empleo del sistema acoplado es posible una cuantificación elemental directa sin necesidad de patrones certificados cuya matriz fuera similar a la de la muestra examinada.

### 3.5.2.3. Determinación de flúor

El análisis de flúor (y de los halógenos en general) no es una tarea fácil debido a la elevada energía de sus estados electrónicos excitados y al hecho de que su línea atómica de emisión más intensa se encuentra en la región VUV (100-190 nm). Sin embargo, la emisión de las líneas de F I de la región más alejada del espectro visible puede ser utilizada con fines analíticos, aunque la intensidad de emisión de estas líneas en LIBS sea significativamente menor. Varios estudios se han dedicado a investigar el potencial analítico de la técnica LIBS para la detección de flúor en la región espectral comprendida entre 670 - 780 nm, concluyendo que el empleo de una atmósfera de He mejoraba significativamente los límites de detección al igual que trabajando a presión reducida [27,28]. Además se encontraron límites de detección para el F I 685.60 nm de  $135 \mu\text{g g}^{-1}$  a través de las medidas de una roca de fosfato utilizando un sistema LIBS y una cámara purgada por un flujo de He de  $1 \text{ L min}^{-1}$ . También ha sido demostrada la función del He para mejorar la relación señal/fondo para las líneas de Cl y F a través de una disminución de la emisión del mismo [29]. El He es un gas muy energético (24.6 eV) y eficaz para analizar elementos con alto potencial de excitación. La presencia de este gas conduce de alguna manera a una mayor población de flúor en estados excitados que contribuyen a la emisión de línea detectada. Por otra parte, también han sido evaluadas las bandas de emisión moleculares del flúor como alternativa a la medida de la señal de emisión atómica de flúor elemental [30].

Parece evidente que para este tipo de análisis, el empleo del sistema acoplado LA-GD podría ser particularmente ventajoso. Por ello, las líneas de emisión del F se evaluaron mediante nuestro sistema en dos ambientes a baja presión (Ar y He). Se realizó de nuevo una optimización de las condiciones de análisis para las pastillas de F, seleccionando aquella que contiene un 20 %. La formación del plasma de He en el interior de cámara se mantuvo estable, permitiendo llegar a potencias más altas, siendo la óptima finalmente 1200 V. Para el caso del Ar, la potencia aplicada fue la

misma que para las muestras anteriores, 600 V. Del mismo modo se evaluó de nuevo el efecto de la presión en ambas atmósferas. La Figura 3.13 muestra el efecto de la presión para línea F I 685.60 nm para el sistema acoplado LA-GD. Se puede observar que la atmósfera de He es más favorable para este tipo de muestras dando lugar a señales de emisión de mayor intensidad, siendo en ambos casos la presión óptima 10 mbar.



**Figura 3.13.** Efecto de la presión en el sistema LA-GD-OES sobre la señal F I 685.60 nm bajo atmósferas de He y Ar.

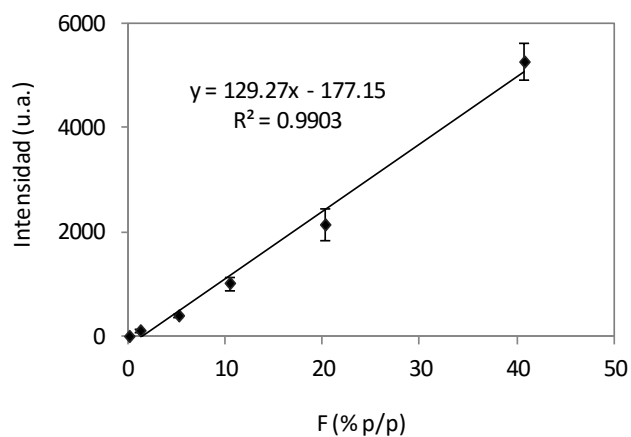
Se llevó a cabo un estudio de los parámetros del tiempo de la iCCD, seleccionando finalmente 1  $\mu$ s de retardo en la adquisición y 10  $\mu$ s de anchura de puerta, ya que la intensidad de emisión de las señales decae más rápidamente y el plasma se prolonga menos en el tiempo. En la Figura 3.14 se muestra el espectro obtenido mediante LA-GD-OES para una pastilla que contiene el 20 % en F en el rango comprendido entre 675 - 710 nm, donde se encuentran varias líneas de este elemento, bajo las atmósferas de Ar y He. Como puede observarse, el espectro obtenido empleando He como gas de descarga proporciona un aumento significativo de todas las señales de F, por lo que fue el gas utilizado para los estudios posteriores.

Intensidad (u.a.)

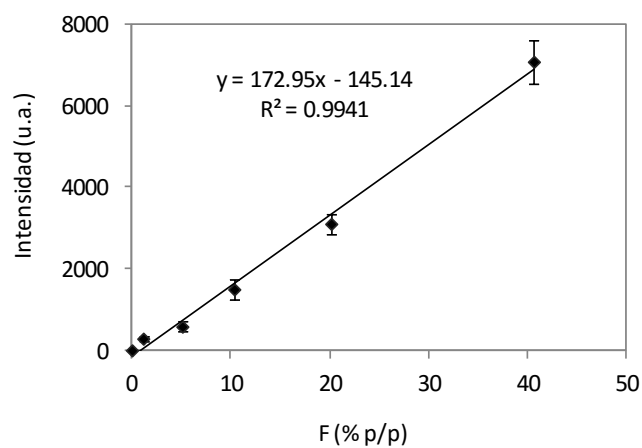
**Figura 3.14.** Espectro de emisión obtenido para un 20 % F en el rango de 675 – 710 nm mediante el sistema LA-GD-OES en atmósfera de Ar (1  $\mu$ s retardo, 10  $\mu$ s de anchura de puerta, 600 V y 10 mbar) y He (1  $\mu$ s retardo, 10  $\mu$ s de anchura de puerta, 1200 V y 10 mbar). El espectro es la acumulación de 10 disparos del láser consecutivos.

A continuación, una vez optimizadas las condiciones y seleccionado el gas de descarga, se llevó a cabo la construcción de las curvas de calibrado y el cálculo de los límites de detección a través de la línea de emisión más intensa del F en esta región (685.60 nm). En este estudio se comparó de nuevo las técnicas LIBS y LA-GD-OES. Para construir estas curvas, se emplearon 6 pastillas que contenían F (preparación descrita en la sección 3.3). La Figura 3.15 muestra los resultados para la calibración de la línea F I 685.60 nm bajo atmósfera de He en LIBS (Figura 3.15a) y LA-GD-OES (Figura 3.15b). La intensidad de cada señal corresponde de nuevo el valor máximo de la altura del pico menos la línea base. Las barras de error representan la desviación estándar de 3 medidas independientes para cada concentración. Como puede verse, cuando se utiliza el sistema acoplado se obtiene una mejor regresión lineal así como aumento en la intensidad de las señales de emisión. Para evaluar la sensibilidad del sistema, se estimaron los límites de detección con los datos de la calibración, calculados mediante el criterio  $3\sigma$ . Los límites obtenidos fueron 109  $\mu$ g g<sup>-1</sup> y 56  $\mu$ g g<sup>-1</sup> de F en LIBS y LA-GD-OES respectivamente.

a)



b)



**Figura 3.15.** Curvas de calibrado para la línea F I 685.60 nm bajo atmósfera de He mediante los sistemas a) LIBS y b) LA-GD-OES. Condiciones de operación: 8.7 mbar, 1  $\mu$ s de retardo, 10  $\mu$ s de anchura de puerta, 10 acumulaciones y 1200 V cuando se emplea la GD.

### 3.6. Evaluación analítica del sistema LA-GD-OES operando en modo pulsado

El objetivo de este apartado fue la realización de una evaluación detallada de las características y las capacidades analíticas de una GD pulsada como fuente secundaria para la excitación/ionización del material previamente ablacionado por el láser Nd:YAG. Como se ha mencionado, se trata de una descarga pulsada en la que se incluyen nuevos parámetros, como el ancho de pulso o la frecuencia, que pueden variar el comportamiento global de la emisión del plasma. Además, la emisión del plasma en el sistema LA-PGD presenta diferentes características dependiendo en qué momento se realice el disparo láser con respecto al pulso GD. Por lo tanto, es necesaria una sincronización entre el pulso láser y el pulso GD (explicado en la sección 3.2.2.1) con el fin de investigar las posibles ventajas de utilizar las regiones del prepeak, plateau o afterglow para las medidas analíticas.

#### 3.6.1. Evolución temporal de la emisión de plasma PGD

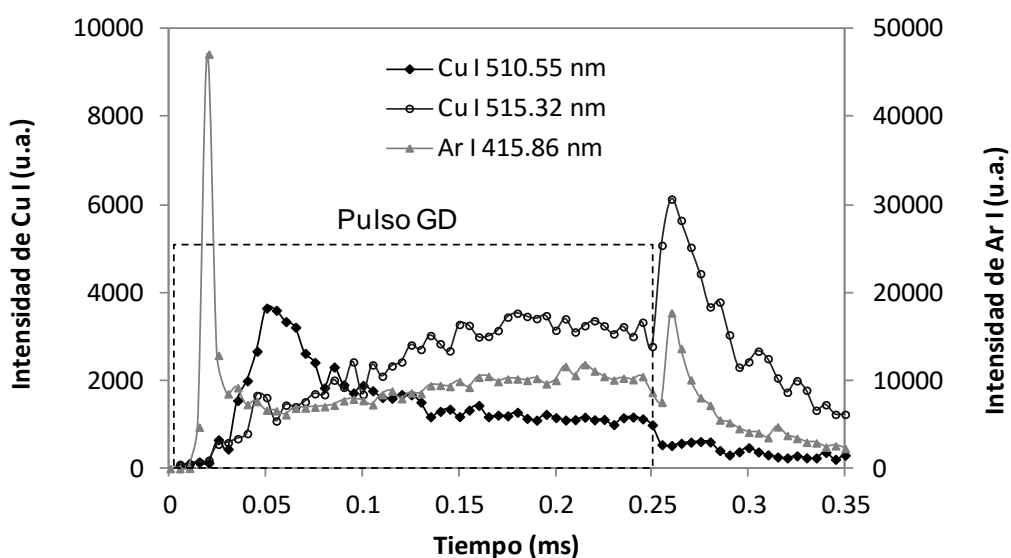
Previo a la evaluación de este nuevo sistema, fue necesario conocer el comportamiento de la GD en modo pulsado a través de la caracterización de la evolución temporal del plasma. Para ello, se estudiaron los perfiles de pulso para las líneas de Cu (material de los electrodos) y de Ar (gas de descarga).

Las condiciones para la generación de la descarga fueron 10 mbar de Ar (de acuerdo a los resultados obtenidos en los estudios anteriores) y 80 W de potencia de RF aplicada. Respecto al pulso GD, se decidió fijar los parámetros que definen el ancho de pulso y la frecuencia en unos valores que permiten diferenciar la adquisición en las zonas de prepeak, plateau y afterglow (en el caso que las hubiera). La resolución temporal en este sistema se consigue mediante la adquisición de la intensidad de emisión durante un corto intervalo de tiempo, repitiendo varias veces este proceso para acumular la intensidad medida. Teniendo en cuenta estos detalles, se seleccionó un ancho de pulso de 250  $\mu$ s, suficiente para alcanzar la estabilidad del plasma RF-GD sin alargar la medida innecesariamente, y 10 Hz de frecuencia (para facilitar la posterior sincronización con el láser). En cuanto a los parámetros de detección, 5  $\mu$ s de anchura de puerta, 1 punto cada 5  $\mu$ s y 30 acumulaciones (para mejorar la relación señal/ruido) fueron utilizados, así como una red de difracción de 2400 líneas/min para la detección de las longitudes de onda de los elementos seleccionados.



A modo de ejemplo, en la Figura 3.16 se muestran tres perfiles de emisión adquiridos con las condiciones anteriormente citadas. En dicha Figura se representa la emisión de dos líneas de cobre atómico (Cu I 510.55 y Cu I 515.32 nm) y una línea de argón atómico (Ar I 415.86 nm), junto con una línea punteada que representa el tiempo durante el cual se aplica la RF, es decir, el pulso GD de 250  $\mu$ s. Los perfiles de emisión obtenidos para las líneas de Cu son diferentes: la línea Cu I 510.55 nm corresponde a una transición en un estado metaestable (energía del nivel inferior: 1.39 eV) que presenta un aumento notable de la intensidad de emisión en la región del prepeak. Por otro lado, la línea Cu I 515.32 nm (energía del nivel inferior: 3.78 eV) muestra un prepeak muy pequeño, siendo menos intenso que el observado para las líneas que decaen a un nivel metaestable o al nivel fundamental. Los perfiles temporales obtenidos están de acuerdo con los resultados mostrados en otros estudios para las mismas líneas atómicas, donde su comportamiento está relacionado con la energía involucrada en las transiciones [31,32].

Además, la forma de los prepeaks obtenidos en las medidas de las líneas espectrales de Cu estudiadas fueron diferentes comparados con la línea de Ar I 415.86 nm: la línea de Ar muestra un perfil estrecho, mientras que las líneas de Cu presentan un prepeak más ancho y tardío, debido a la difusión de los átomos de Cu arrancados desde el electrodo [33,34].



**Figura 3.16.** Perfil de emisión de líneas de cobre y argón atómico en una descarga pulsada de 250  $\mu$ s de ancho de pulso, 10 Hz, empleando 10 mbar de presión de Ar y 80 W de potencia aplicada.

Finalmente, se puede observar que la línea de Cu I 515.32 nm muestra un aumento en la intensidad de emisión una vez finalizado el pulso GD. Esto es debido a que sus niveles de energía superiores (6.10 eV) próximos al potencial de ionización (7.73 eV) están altamente poblados en la región del afterglow debido a la recombinación de los iones de Cu y los electrones. A continuación, se produce el decaimiento desde esos niveles excitados, mostrando una emisión en la región del afterglow similar a la observada por diferentes autores para algunas líneas espectrales [35].

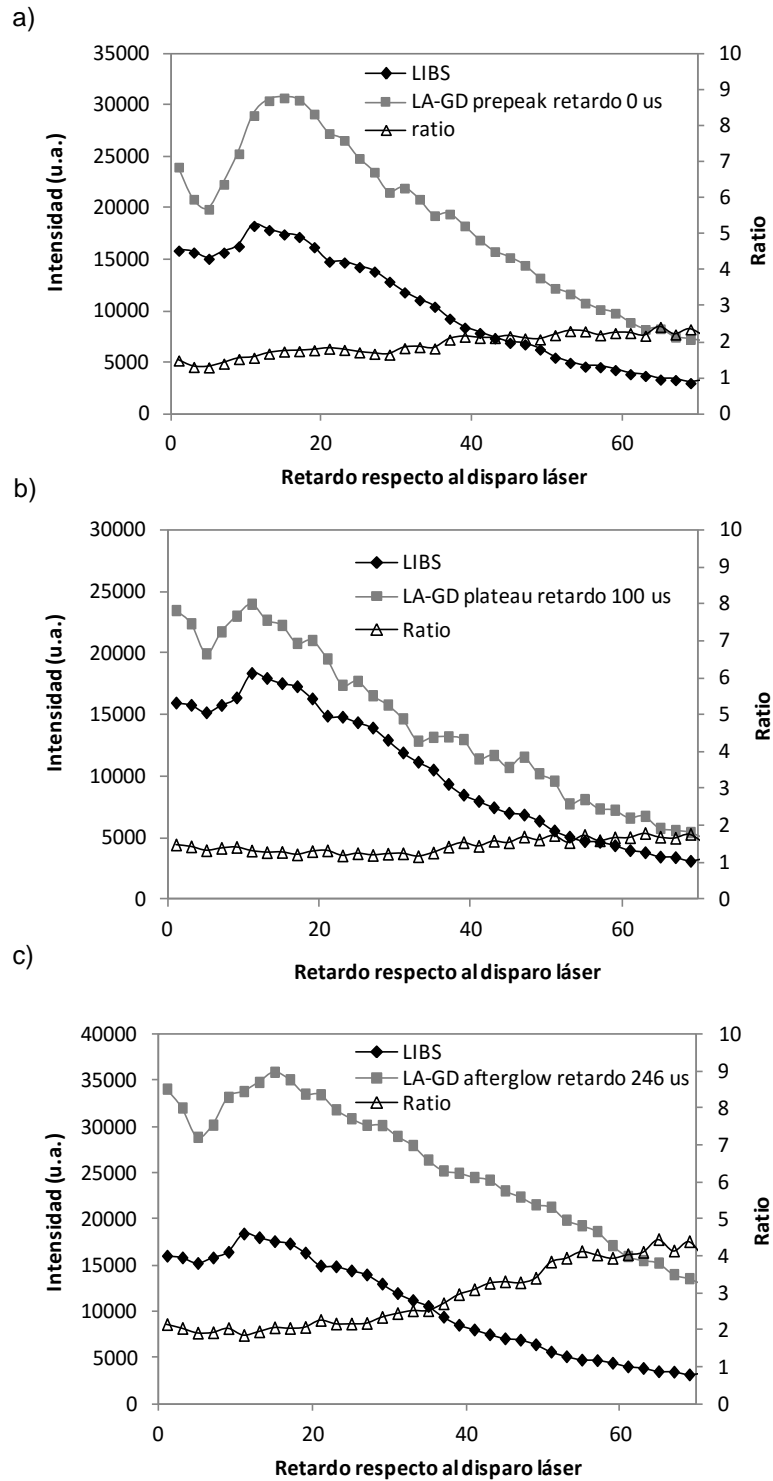
La energía de los electrones está descrita mediante la “temperatura de excitación”. Ésta puede ser determinada a partir de las intensidades del fondo continuo, que viene dada por la combinación del efecto *Bremsstrahlung* (transiciones electrónicas libre-libre) y de la recombinación radiactiva (transiciones libre-ligado). La temperatura de excitación en el caso de las descargas luminiscentes puede variar desde 5000 K para los electrones lentos, hasta varios 10000 K para los electrones de alta energía [35]. En este estudio, la temperatura de excitación fue calculando utilizando las líneas no resonante de Cu I 510.55, 515.32, 521.82 y 529.25 nm. Estas líneas fueron empleadas para realizar un diagrama de Boltzmann y el valor de temperatura obtenido fue de 11500 K.

### 3.6.2. Caracterización del plasma LA-PGD

Una vez conocido el comportamiento del plasma PGD, se llevó a cabo la caracterización del plasma en el sistema acoplado. La evolución de la emisión del plasma LA-PGD se comparó de nuevo con la evolución del plasma LIBS, utilizado como referencia. Con este propósito, se consideraron diferentes tiempos de retardo del disparo láser con respecto al retardo de adquisición de la iCCD. Además, como se ha visto en el apartado anterior, el plasma PGD evoluciona con el tiempo y la aparición de ciertas especies dependen del intervalo temporal, por lo que se seleccionaron de nuevo ciertos retardos para que el disparo láser tuviese lugar las diferentes regiones del pulso GD: prepeak, plateau y afterglow. Estos estudios se llevaron a cabo utilizando una oblea de silicio como muestra modelo, recogiendo la emisión de la línea Si I 288.16 nm ya que es muy intensa y no presenta interferentes. Las condiciones de operación fueron 15 mJ de energía del láser, 70 W de potencia aplicada y 10 mbar de presión de Ar. En cuanto a los parámetros del pulso GD, se fijaron de nuevo en 250  $\mu$ s de anchura y 10 Hz de frecuencia (mismo valor que la frecuencia de repetición del pulso láser). La adquisición de la iCCD fue iniciada 1  $\mu$ s después del disparo láser

para todas las medidas (LIBS y las tres regiones temporales en LA-PGD). Con el fin de seguir la evolución de la emisión del plasma se obtuvieron medidas cada 2  $\mu\text{s}$ . En la región del prepeak, el láser fue disparado al comienzo del pulso GD; durante el plateau, el láser fue disparado con un retardo de 100  $\mu\text{s}$  respecto del comienzo del pulso GD. Finalmente, el láser se disparó cerca de la finalización del pulso GD a 246  $\mu\text{s}$ , es decir, 4  $\mu\text{s}$  antes del comienzo de la región del afterglow. De nuevo, las intensidades de emisión representadas en las gráficas a lo largo de la sección corresponde a la intensidad neta (altura máxima del pico menos la línea base).

La Figura 3.17 recoge una comparación de los perfiles de emisión para la línea Si I 288.16 nm obtenidos mediante LIBS y LA-PGD-OES en cada región temporal del pulso, así como la relación entre las dos medidas obtenidas. Como puede observarse en las tres gráficas, se produce un aumento en la intensidad de emisión cuando se emplea la GD. Sin embargo, este comportamiento es diferente en los tres dominios del pulso. Durante la emisión tanto en el prepeak como en el afterglow, el plasma LA-PGD se prolonga en el tiempo y sus señales más intensas están desplazadas unos pocos microsegundos (hacia tiempos más tardíos, 15  $\mu\text{s}$  después del disparo láser) respecto del máximo de emisión en el plasma LIBS (11  $\mu\text{s}$  después del disparo láser). Esto es opuesto a lo que sucede en la región del plateau donde la tendencia de ambos plasmas (LIBS y LA-PGD) es similar y el aumento de la intensidad de emisión de la señal es menos notable. El aumento más considerable en la intensidad de emisión debido a la combinación del LA y PGD se observa en la región del afterlow (Figura 3.17c) para la línea no resonante de Si estudiada. El hecho de que la señal del ratio aumente para retardos más largos hace notar que la presencia de la GD ayuda a extender temporalmente la emisión del plasma, especialmente en la región del afterglow donde se obtiene el mayor incremento.



**Figura 3.17.** Comparación de los perfiles de emisión para el Si I 288.16 nm obtenidos mediante LIBS y LA-PGD-OES en cada región temporal del pulso GD a las condiciones experimentales (15 mJ de energía del láser, 10 mbar, 70 W de potencia cuando se emplea la GD, 250  $\mu$ s de anchura de pulso y 10 Hz. Adquisición: 1  $\mu$ s de retardo, 1 punto cada 2  $\mu$ s y 5 acumulaciones). a) prepeak, b) plateau y c) afterglow.

Posteriormente, se realizó una caracterización breve del plasma en términos de "temperatura de excitación" para conocer la contribución de ambos plasmas (LIBS y LA-PGD) a los datos obtenidos. Para este propósito, se seleccionaron tres líneas de silicio no resonantes (250.69, 252.85 y 253.24 nm). No fue posible medir un gran número de líneas debido a que presentaban baja intensidad de emisión. Sin embargo, los cambios en la intensidad relativa de estas líneas pueden dar información sobre las alteraciones que están teniendo lugar en el plasma con el tiempo o con la presencia de la GD. La "temperatura de excitación" fue determinada con la intensidad de emisión medida para las líneas seleccionadas a través del diagrama de Boltzmann, asumiendo que las condiciones de equilibrio termodinámico local (LTE) se cumplen en el plasma [36]. Estas temperaturas fueron calculadas a lo largo de la evolución del plasma, seleccionando diferentes puntos para dar unos valores aproximados. Así, el rango para la LIBS va desde 19000 K (en los primeros 15  $\mu$ s tras el disparo láser) hasta 15000 K (retardo de 50  $\mu$ s después del disparo láser).

La temperatura más alta está asociada con una mayor excitación, lo que da lugar a una intensidad de emisión más elevada. Las temperaturas de excitación obtenidas en LIBS pueden parecer altas, pero debe tenerse en cuenta que trabajar a baja presión produce un incremento en el tiempo de vida de los elementos en el plasma LIBS [37] y esta expansión del plasma correspondería con un aumento sistemático en las temperaturas de excitación. También habría que considerar que el valor de estas temperaturas es aproximado, ya que depende del tipo de plasma formado, del elemento seleccionado y de las líneas de emisión estudiadas. Por otra parte, la evolución de la temperatura de excitación efectiva depende de los parámetros de la descarga y las condiciones de análisis como la anchura de pulso o el gas empleado en la descarga [38]. Los datos obtenidos en este estudio están de acuerdo con trabajos previos, donde se ha demostrado que temperaturas más elevadas fueron obtenidas bajo atmósfera de argón comparado con aire o helio a presión atmosférica [36].

Para el sistema acoplado LA-PGD la "temperatura de excitación" fue medida en los mismos intervalos de la evolución del plasma y varía en los diferentes dominios de la GD: entre 31500 – 23000 K en la región del prepeak, 26000 – 21000 K en la región del plateau y 23500 – 18500 en la región del afterglow. En una típica GD, cuando ésta se apaga, la temperatura de excitación disminuye con la finalización del pulso [35].

### 3.6.2.1. Análisis de un vidrio multicomponente

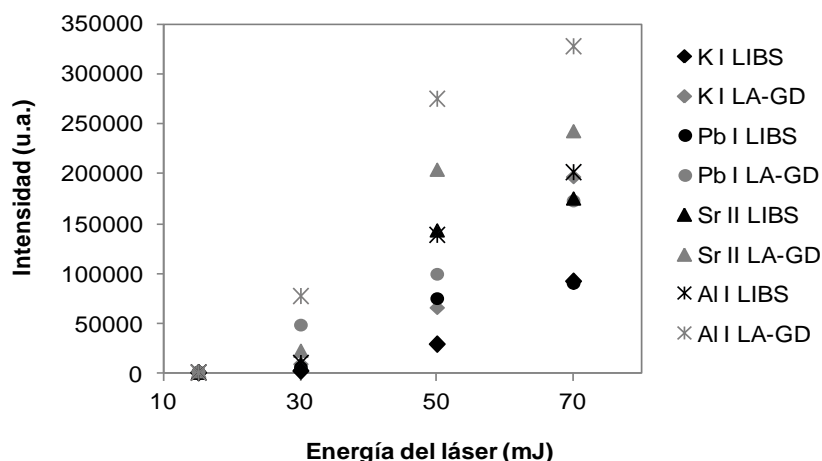
Tras los estudios preliminares empleando una oblea de silicio, se llevó a cabo una investigación más detallada comparando el comportamiento de las líneas de emisión mediante la medida de las líneas analíticas de interés del vidrio multicomponente NIST 1412 (Tabla 3.4).

**Tabla 3.4.** Líneas de emisión estudiadas y sus niveles de energía superiores para los elementos del vidrio multicomponente NIST 1412.

Tipo de línea	Elemento	$\lambda$ (nm)	*	Energía del nivel superior (eV)
Atómicas	Li	670.78	r.	1.85
	Na	589.59	r.	2.10
	K	404.41	r.	3.06
	Al	396.15	n.r.	3.14
	B	249.78	n.r.	4.97
	Pb	405.78	non-r.	4.38
	Si	288.16	non-r.	5.08
	Mg	383.83	non-r.	5.95
	Cd	643.86	non-r.	7.34
	Zn	334.50	non-r.	7.78
Iónicas	Ba	455.4	r.	2.72
	Sr	407.77	r.	3.04
	Ca	393.37	r.	3.15

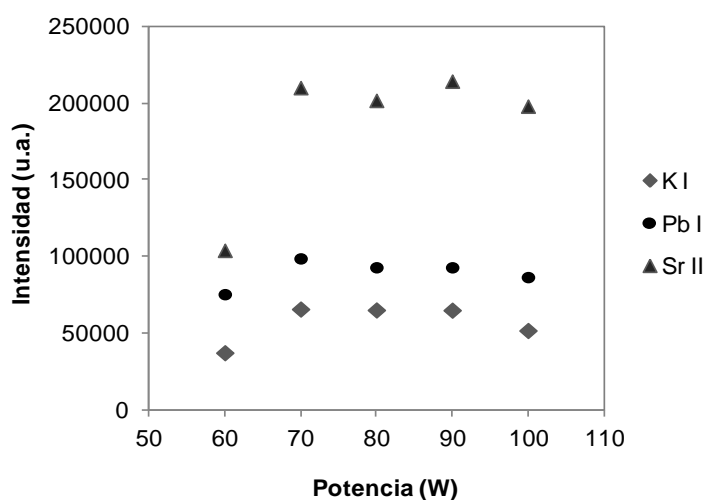
\* r. resonante      n.r. resonante cercana      non-r. no resonante

En primer lugar, se realizó la optimización de la energía del láser a través del análisis de los elementos que componen la muestra. En la Figura 3.18 se representa el efecto de la energía del láser en el rango entre 15 y 70 mJ para una línea de emisión iónica (Sr 407.477 nm) y tres líneas atómicas de diferente naturaleza: Al 396.15 nm línea resonante cercana, K 404.01 nm línea resonante y Pb 405.78 nm línea no resonante. Como era de esperar, la presencia de la GD produce un aumento de la intensidad para todas las señales de emisión. Además, se puede observar que a altas energías del láser, algunas de las señales como es el caso de la línea de Al I, presentan una intensidad de emisión próxima al límite de saturación del detector. Por lo tanto, se seleccionaron finalmente 50 mJ como energía del láser para realizar los estudios posteriores.



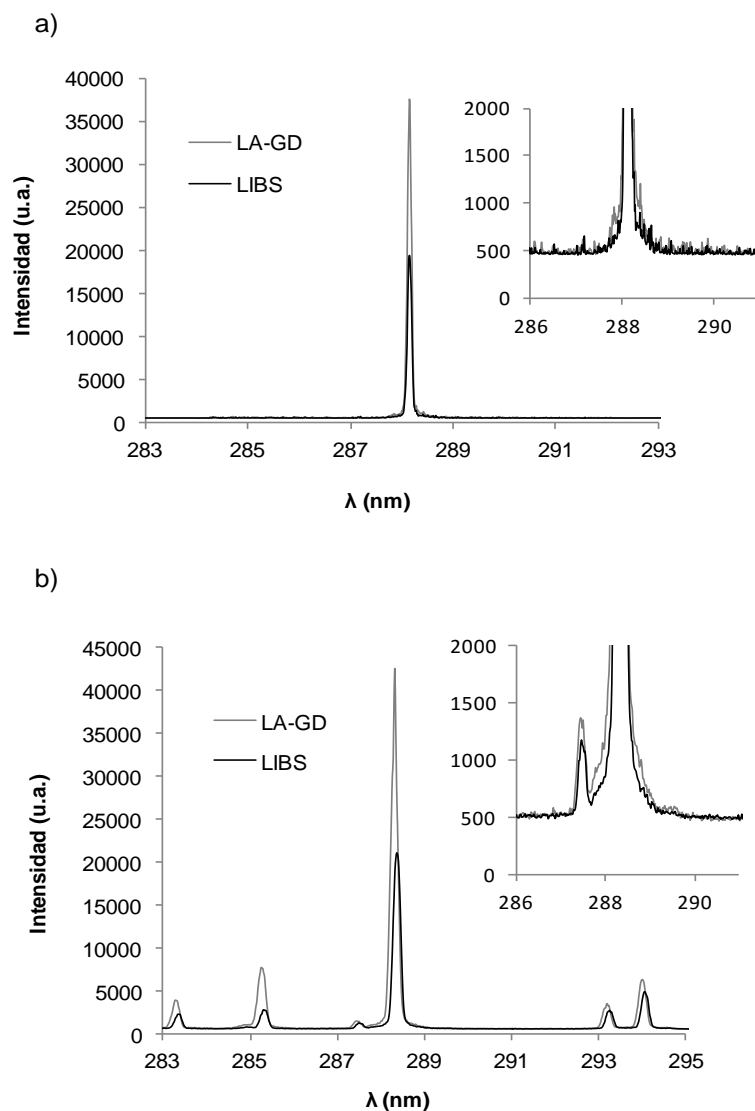
**Figura 3.18.** Efecto de la energía del láser sobre la intensidad de las señales de emisión medida para algunos elementos del NIST 1412 empleando los sistemas LIBS y LA-PGD-OES. Condiciones: 10 mbar, 10 Hz, 250  $\mu$ s de anchura de pulso, 1  $\mu$ s de retardo, 50  $\mu$ s de anchura de puerta y 80 W de potencia aplicada cuando se emplea la GD.

Del mismo modo, se evaluó el efecto de la potencia de radiofrecuencia aplicada en un rango comprendido entre 60 – 100 W para los elementos K, Pb, y Sr de manera que el análisis se realiza simultáneamente para estos tres elementos ya que se encuentran en la misma ventana espectral. Como se puede observar en la Figura 3.19, cuando se aplican potencias bajas, la intensidad de emisión obtenida es menor. Sin embargo, a potencias elevadas, las intensidades de las señales de emisión alcanzadas en este estudio no presentan variaciones significantes, por lo que se seleccionaron 70 W para evitar el sobrecalentamiento en el interior de la cámara de descarga.



**Figura 3.19.** Efecto de la potencia de RF aplicada sobre tres elementos del NIST 1412 mediante el sistema LA-PGD-OES (50 mJ, 10 mbar, 10 Hz, 250  $\mu$ s de anchura de pulso, 1  $\mu$ s de retardo y 50  $\mu$ s de anchura de puerta).

Posteriormente, se llevó a cabo un estudio sobre el espectro de emisión con el fin de comparar las señales del fondo del espectro empleando ambas técnicas. Para este propósito, se seleccionaron dos muestras (una oblea de silicio y el vidrio multicomponente NIST 2412) evaluando la zona próxima a la línea de emisión del Si I 288.16 nm y empleando en cada una de las muestras sus condiciones experimentales optimizadas. En la Figura 3.20 se puede observar que el valor de la línea base del espectro permanece constante a pesar de la técnica empleada o de aplicar energías del láser diferentes.



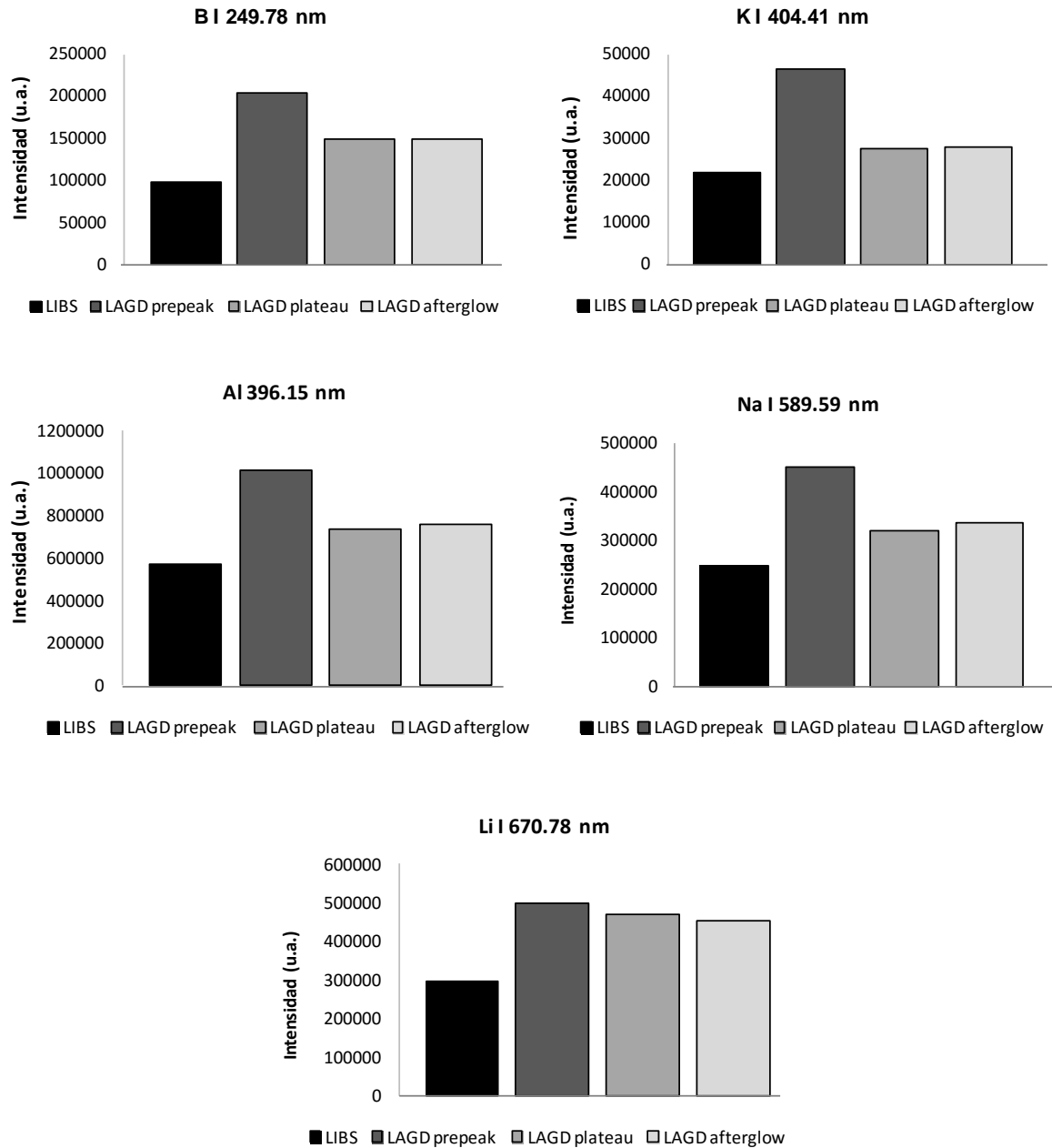
**Figura 3.20.** Comparación de la señal del fondo del espectro de emisión en LIBS y LA-PGD-OES para la línea Si I 288.16 nm. a) Oblea de silicio (15 mJ de energía del láser); b) NIST 1412 (50 mJ de energía del láser).



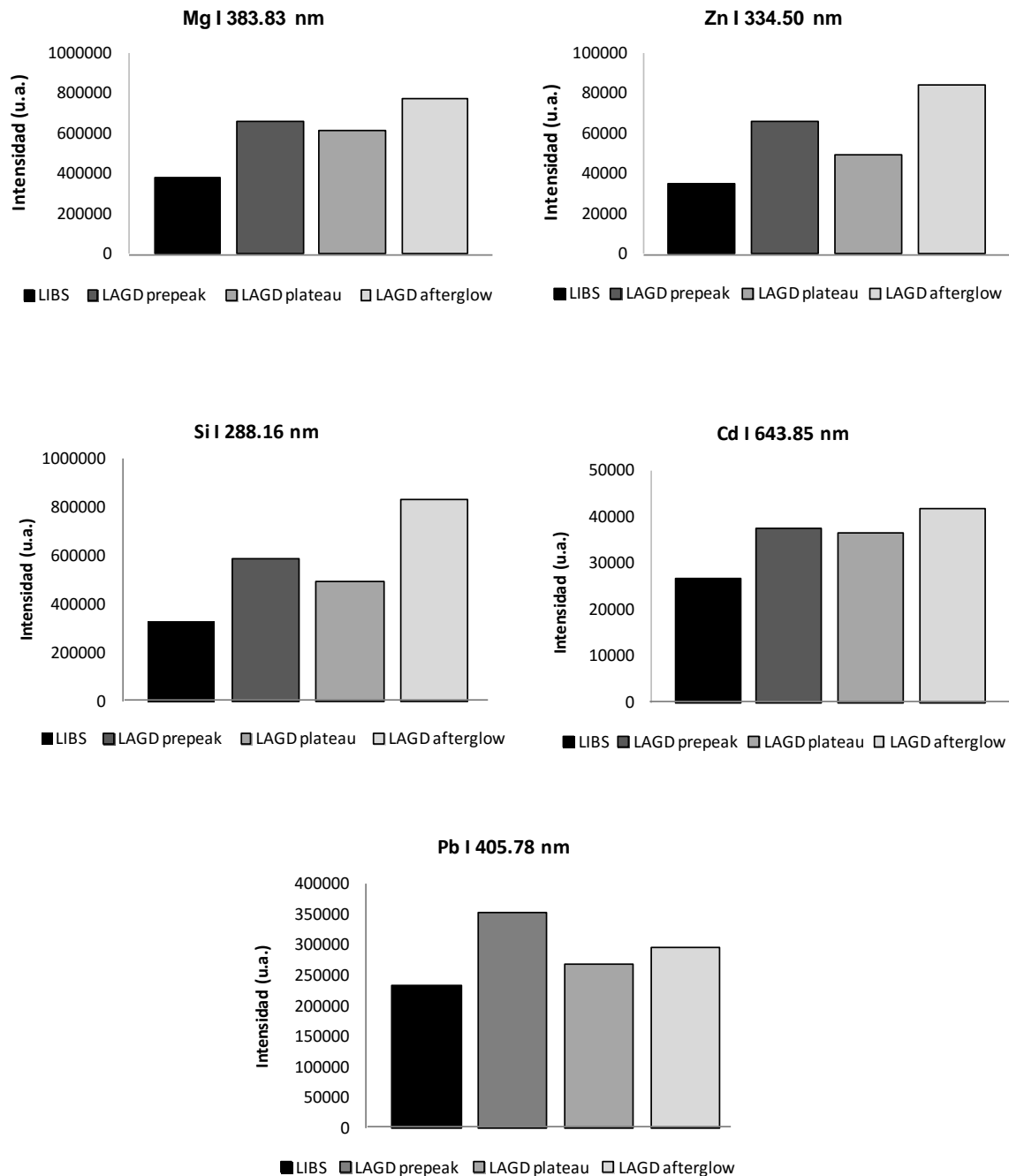
Se evaluó con más detalle la diferente respuesta obtenida de las líneas de emisión resonantes (y las resonantes cercanas) y las no resonantes. Como se ha visto anteriormente en el caso del plasma GD, la naturaleza de la línea así como la energía de los niveles implicados en las transiciones influyen en la forma de los perfiles de emisión. El estudio se realizó de nuevo para LIBS y para los tres regímenes temporales del pulso en el sistema LA-PGD-OES. En las Figuras siguientes se muestra claramente el distinto comportamiento de las líneas de emisión estudiadas, dependiendo de si son atómicas resonantes (y resonantes cercanas), no resonantes o iónicas.

Las condiciones de operación fueron las optimizadas (50 mJ de energía del láser, 70 W de potencia aplicada y 10 mbar de presión de Ar). En cuanto a los parámetros del pulso GD, se fijaron de nuevo en 250  $\mu$ s de anchura y 10 Hz de frecuencia (mismo valor que la frecuencia de repetición del pulso láser). La adquisición de la iCCD fue iniciada 1  $\mu$ s después del disparo láser para todas las medidas (LIBS y las tres regiones temporales en LA-PGD). Como se comentó anteriormente, en la región del prepeak, el láser fue disparado al comienzo del pulso GD; durante el plateau, el láser fue disparado con un retardo de 100  $\mu$ s respecto del comienzo del pulso GD. Finalmente, el láser se disparó cerca de la finalización del pulso GD a 246  $\mu$ s, es decir, 4  $\mu$ s antes del comienzo de la región del afterglow.

Cada barra de los gráficos representa la intensidad de emisión obtenida para LIBS y LA-PGD-OES en los tres dominios diferentes del pulso GD (prepeak, plateau y afterglow) con una ventana de adquisición de 50  $\mu$ s para las líneas atómicas ya que, como se observó anteriormente en el estudio del Si I 288.16 nm durante ese tiempo se registra la mayor intensidad de emisión en el plasma. En cuanto a las líneas iónicas se utilizó una ventana de adquisición de 30  $\mu$ s debido a que estas especies perduran menos tiempo en el plasma y el decaimiento del mismo es más rápido. La Figura 3.21 corresponde a las líneas atómicas resonantes y muestran un notable incremento de la intensidad de emisión en la región del prepeak comparado con el obtenido para las líneas no resonantes (Figura 3.22). En este último caso, estas líneas presentan un aumento en la intensidad de emisión de la región del afterglow.



**Figura 3.21.** Comparación de la intensidad de emisión de las líneas atómicas resonantes y resonantes cercanas del vidrio multicomponente NIST 1412 medidas mediante LIBS y LAGD-OES en cada región temporal del pulso GD.

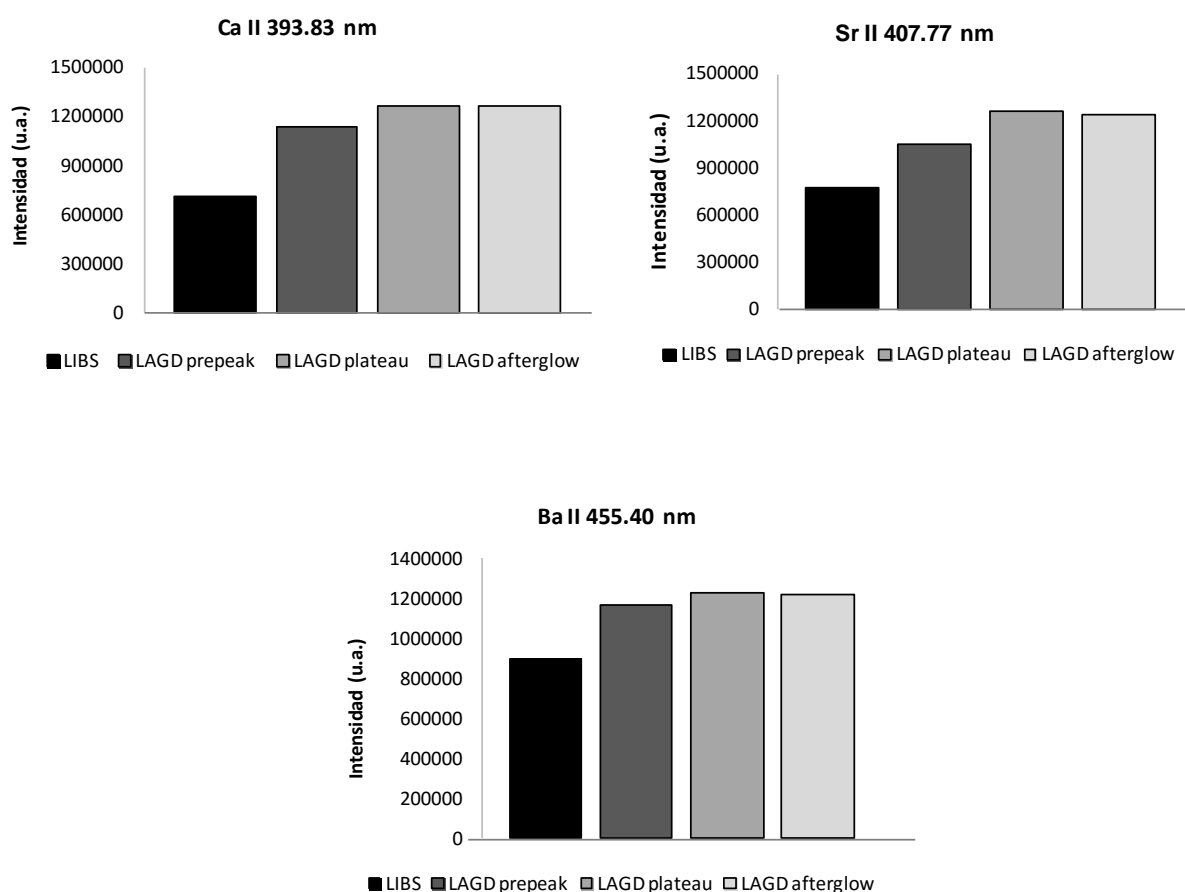


**Figura 3.22.** Comparación de la intensidad de emisión de las líneas atómicas no resonantes del vidrio multicomponente NIST 1412 medidas mediante LIBS y LA-PGD-OES en cada región temporal del pulso GD.

El particular aumento obtenido para la emisión en la región del afterglow de los estados energéticos más altos en el sistema LA-PGD en comparación con las líneas atómicas resonantes podría atribuirse a los diferentes mecanismos de excitación. Esto implica que la población de los altos niveles de energía está influenciada por la presencia del plasma GD pulsado, pero no así a la población de los niveles

energéticos más bajos. Tras la finalización del pulso, los electrones en el plasma GD pierden rápidamente su energía. La creación de Ar metaestable debido a la recombinación de los iones de Ar durante el afterglow está relacionada con la generación de nuevos iones a través de procesos de ionización Penning. Después, se recombinan poblando estados con alta energía. Este comportamiento fue observado para las líneas no resonantes con la excepción del Pb I 405.78 nm; esta línea presenta un pequeño prepeak al igual que el resto de la línea con su misma naturaleza, sin embargo, no muestra el notable incremento en la intensidad de emisión en la región del afterglow, posiblemente debido a baja energía de su nivel superior.

Respecto a las líneas iónicas que se muestran en la Figura 3.23, la evolución del plasma LA-PGD es similar en las tres regiones temporales del plasma, mostrando una intensidad de emisión más alta cuando la GD está encendida (esto incluye la primera barra en del trazo de la región del afterglow).



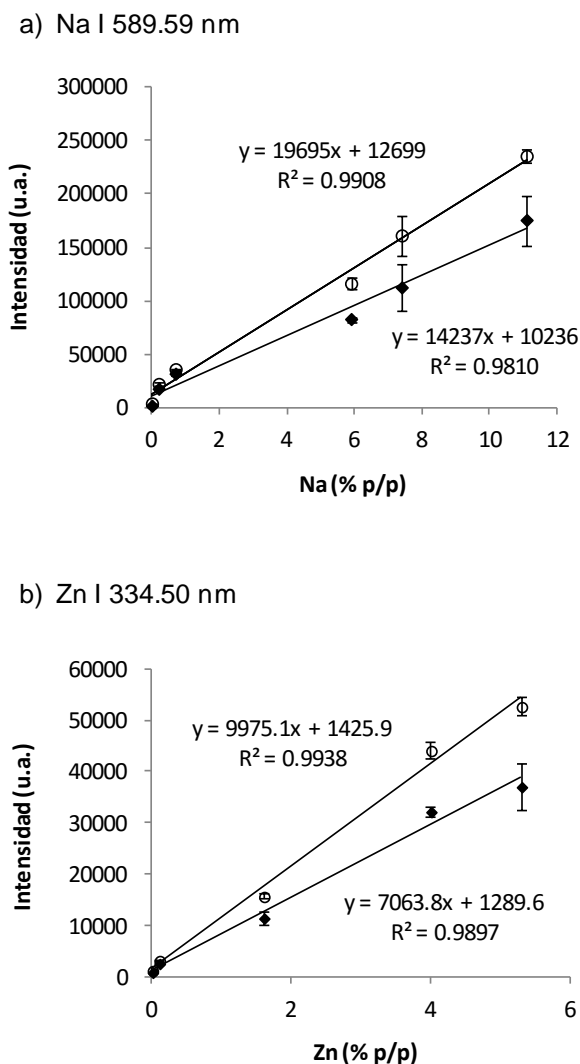
**Figura 3.23.** Comparación de la intensidad de emisión de las líneas atómicas no resonantes del vidrio multicomponente NIST 1412 medidas mediante LIBS y LA-PGD-OES en cada región temporal del pulso GD.

### 3.6.2.2. Evaluación analítica: curvas de calibrado y límites de detección para las líneas atómicas

Como se mencionó anteriormente, los mayores incrementos de intensidad de emisión fueron registrados en las regiones de prepeak y afterglow dependiendo de las características de la línea espectral empleada. Por lo tanto, y para conocer el potencial analítico de este sistema, se obtuvieron curvas de calibrado y sus correspondientes límites de detección para algunas líneas atómicas resonantes y no resonantes empleando los sistemas LIBS y LA-PGD-OES, midiendo la intensidad de emisión de las señales en la correspondiente región de interés. Para construir estas curvas se seleccionaron seis materiales de vidrio certificados (su concentración se muestra en la Tabla 3.3 de la sección 3.3). Las líneas B I 248.78 nm y Na I 589.89 nm fueron seleccionadas como líneas atómicas resonantes cuya máxima intensidad de emisión se obtuvo durante la región del prepeak, mientras que las líneas Zn I 334.50 nm y Mg I 383.83 nm fueron seleccionadas como líneas no resonantes para la calibración en la región del afterglow. Para este estudio se emplearon las condiciones optimizadas anteriormente. El láser fue disparado a diferentes retardos (0  $\mu$ s y 246  $\mu$ s para prepeak y afterglow respectivamente) con respecto al comienzo del pulso GD y los parámetros de adquisición fueron 1  $\mu$ s de retardo tras el disparo láser y 20  $\mu$ s de anchura de puerta.

Como una ilustración de los resultados, la Figura 3.24 muestra un ejemplo de los datos obtenidos para la calibración de la línea resonante Na I 589.59 nm (Figura 3.24a) y para la línea no resonante Zn I 334.50 nm (Figura 3.24b) en ambos sistemas.

La intensidad de cada señal corresponde a la altura máxima del pico menos el valor de la línea base (o fondo). Las barras de error representan la desviación estándar de tres medidas para cada muestra. Como se puede ver en las gráficas, las líneas de emisión estudiadas presentan mejoras en la linealidad así como señales de emisión más intensas se obtuvieron siempre mediante el empleo del sistema acoplado LA-PGD-OES.



**Figura 3.24.** Curvas de calibrado para a) Na I 589.59 nm (LIBS y LA-PGD-OES) en la región del prepeak; b) Zn I 334.50 nm (LIBS y LA-PGD-OES) en la región del afterglow. Condiciones de operación: 50 mJ, 10 Hz, 70 W cuando se emplea la GD, 10 mbar; 250  $\mu$ s anchura de pulso; parámetros de adquisición: 1  $\mu$ s de retardo tras el disparo láser, 20  $\mu$ s anchura de puerta y 5 acumulaciones.

La Tabla 3.5 recoge los límites de detección obtenidos para los cuatro elementos estudiados en este conjunto de materiales de vidrio certificados con el fin de evaluar el potencial analítico del sistema. Los límites de detección fueron calculados como la concentración correspondiente a tres veces la desviación estándar de diez medidas independientes del fondo del espectro (línea base próxima a la longitud de onda analítica) dividida por la pendiente de la curva de calibrado.

**Tabla 3.5.** Límites de detección ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) estimados para el análisis de B, Na, Mg y Zn mediante LIBS y LA-PGD-OES.

Elemento	Longitud de onda (nm)	LIBS	LA-PGD
B	249.78	1.2	0.5
Na	589.59	1.5	0.4
Mg	383.83	0.6	0.3
Zn	334.50	3.4	1.3

Como puede comprobarse en la Tabla, los límites de detección encontrados fueron al menos un factor 2 mejores cuando se emplea el sistema acoplado. Además, estos valores obtenidos para las líneas bajo estudio presentan una ligera mejora comparados con los logrados en los experimentos anteriores empleando la GD en modo no pulsado.

### 3.7. Conclusiones

A lo largo de este último capítulo se ha estudiado la influencia o efecto de la GD como fuente secundaria de excitación/ionización del material previamente ablacionado por un láser Nd:YAG. A continuación se detallan las conclusiones más importantes que se pueden extraer de los estudios realizados:

1. Se ha diseñado y construido una cámara de ablación que incluye dos electrodos enfrentados para generar la descarga. En ella, se realizó una comparación de los plasmas formados mediante las técnicas LIBS y LA-GD-OES a baja presión.
2. Se caracterizó el plasma LIBS en atmósferas de He y Ar a presión reducida observándose un comportamiento diferente de la pluma del láser dependiendo del gas empleando.
3. En una primera etapa del acoplamiento se trabajó con la GD en modo continuo. Con las condiciones optimizadas se emplearon muestras conductoras y aislantes con el fin de evaluar el potencial de la técnica en términos de límites de detección y de investigar los efectos de matriz. Los resultados obtenidos mostraron aumentos significativos en las señales de emisión así como límites de detección más bajos cuando se compararon con la técnica LIBS (empleando el mismo sistema pero con la GD apagada). Se determinó la capacidad de la técnica acoplada como método alternativo para superar efectos de matriz, una de las principales limitaciones de la técnica LIBS. Por último, el sistema LA-GD demostró ser particularmente ventajoso para atomizar y excitar estados de alta energía (por ejemplo, F) lo que permite la determinación directa de unas pocas decenas de  $\mu\text{g g}^{-1}$  de flúor en sólidos.
4. Posteriormente se realizó un segundo acoplamiento, utilizando en este caso una GD pulsada (bajo atmósfera de Ar). Se llevó a cabo un estudio detallado del retardo relativo entre el comienzo del pulso GD y el disparo láser, con el fin de maximizar la excitación del material arrancado mediante ablación dentro de los distintos regímenes del plasma GD, utilizando diferentes líneas de emisión atómicas e iónicas. Se comprobó que la evolución temporal de las especies en el plasma seguía un comportamiento diferente además de incrementos en la intensidad de emisión del plasma cuando el láser era disparado en prepeak, plateau y afterglow, según la naturaleza de la línea de emisión seleccionada. De nuevo, se lograron señales de emisión más elevadas, mejor linealidad en



las curvas de calibrado y límites de detección más bajos empleando el sistema LA-PGD. Por lo tanto, este estudio llevado a cabo para las líneas de emisión más comunes de 13 elementos, contribuye a establecer unas tendencias generales con el fin de seleccionar la región temporal de la GD con mayor sensibilidad analítica para una determinada línea espectral.

### 3.8. Bibliografía

- [1] D.W. Hahn, N. Omenetto, *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields*, Appl. Spectrosc. 66 (2012) 347–419.
- [2] V. Spizzichino, R. Fantoni, *Laser induced breakdown spectroscopy in archeometry: A review of its application and future perspectives*, Spectrochim. Acta Part B 99 (2014) 201–209.
- [3] H. Sobral, R. Sanginés, A. Trujillo-Vázquez, *Detection of trace elements in ice and water by laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B 78 (2012) 62–66.
- [4] E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, *Calibration-Free Laser-induced breakdown spectroscopy: State of the art*, Spectrochim. Acta Part B 65 (2010) 1–14.
- [5] R.J. Lasheras, C. Bello-Gálvez, J.M. Anzano, *Quantitative analysis of oxide materials by laser-induced breakdown spectroscopy with argon as an internal standard*, Spectrochim. Acta Part B 82 (2013) 65–70.
- [6] H. Hegazy, E.A. Abdel-Wahab, F.M. Abdel-Rahim, S.H. Allam, A.M.A. Nossair, *Laser-induced breakdown spectroscopy: technique, new features, and detection limits of trace elements in Al base alloy*, Appl. Phys. B 115 (2014) 173–183.
- [7] A.K. Myakalwar, S. Sreedhar, I. Barman, N.C. Dingari, S.V. Rao, P.P. Kiran, S.P. Tewari, G.M. Kumar, *Laser-induced breakdown spectroscopy-based investigation and classification of pharmaceutical tablets using multivariate chemometric analysis*, Talanta 87 (2011) 53–59.
- [8] X. Zhu, T. Xu, Q. Lin, L. Liang, G. Niu, H. Lai, M. Xu, X. Wang, H. Li, Y. Duan, *Advanced statistical analysis of laser-induced breakdown spectroscopy data to discriminate sedimentary rocks based on Czerny–Turner and Echelle spectrometers*, Spectrochim. Acta Part B 93 (2014) 8–13.
- [9] B.C. Windom, D.W. Hahn, *Laser ablation—laser induced breakdown spectroscopy (LA-LIBS): A means for overcoming matrix effects leading to improved analyte response*, J. Anal.At.Spectrom. 24 (2009) 1665–1675.
- [10] H. Matsuta, T.M. Naeem, and K. Wagatsuma, *Emission intensity modulation of radio-frequency helium glow-discharge emission source by laser ablation*, Anal. Sci., 19 (2003) 813-814.

- [11] T.M. Naeem, H. Matsuta, K. Wagatsuma, *Development of a laser ablation-hollow cathode glow discharge emission source and the application to the analysis of steel samples*, *Anal. Sci.*, 20 (2004) 1717–1720.
- [12] K.A. Tereszchuk, J.M. Vadillo, and J.J. Laserna, *Energy assistance in laser induced plasma spectrometry (LIPS) by a synchronized microsecond-pulsed glow discharge secondary excitation*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 22 (2007) 183-186.
- [13] K.A. Tereszchuk, J.M. Vadillo, and J.J. Laserna, *Glow-Discharge-Assisted Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Increased Sensitivity in Solid Analysis*, *Appl. Spectrosc.*, 62 (2008) 1262-1267.
- [14] K.A. Tereszchuk, J.M. Vadillo, and J.J. Laserna, *Optical emission analysis of solid samples by decoupled sputtering/excitation using a low fluence laser synchronized with a pulsed glow discharge*, *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2009) 8841-8845.
- [15] K.A. Tereszchuk, J.M. Vadillo, and J.J. Laserna, *Depth profile analysis of layered samples using glow discharge assisted Laser-induced Breakdown Spectrometry (GD LIBS)*, *Spectrochim. Acta Part B*, 64 (2009) 378-383.
- [16] C. Lewis, S.K. Doorn, D.M. Wayne, F.L. King, and V. Majidi, *Characterization of a pulsed glow discharge laser ablation system using optical emission*, *Appl. Spectrosc.*, 54 (2000) 1236-1244.
- [17] R. Valledor, M. Tarik, J. Pisonero, N. Bordel, D. Günther, *Investigation of the spatial and temporal distribution of plasma excited species produced in laser ablation-glow discharge*, *Spectrochim. Acta Part B* 100 (2014) 137–146.
- [18] M. Tarik, G. Lotito, J.A. Whitby, J. Koch, K. Fuhrer, M. Gonin, J. Michler, J.L. Bolli, D. Gunther, *Development and fundamental investigation of Laser Ablation Glow Discharge Time-Of-Flight Mass Spectrometry (LA-GD-TOFMS)*, *Spectrochim. Acta Part B*, 64 (2009) 262-270.
- [19] M. Tarik, and D. Günther, *A laser ablation millisecond-pulsed glow discharge time of flight mass spectrometer (LA-GD-TOFMS) for quasi-simultaneous elemental and molecular analysis*, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 25 (2010) 1416-1423.
- [20] G. Lotito, and D. Günther, *Tunable fragmentation of organic molecules in laser ablation glow discharge time-of-flight mass spectrometry*, *Anal. Bioanal. Chem.*, 402 (2012) 2565-2576.
- [21] G. Lotito, and D. Günther, *Negative ion laser ablation glow discharge-time of flight mass spectrometry of organic molecules*, *International J. Mass Spectrom.*, 315 (2012) 60-65.

- [22] S.S. Harilal, C.V. Bindhu, M.S. Tillack, F. Najmabadi, and A.C. Gaeris, *Internal structure and expansion dynamics of laser ablation plumes into ambient gases*, J. Appl. Phys., 93 (2003) 2380-2388.
- [23] J.M. Vadillo, J.M.F. Romero, C. Rodriguez, and J.J. Laserna, *Effect of plasma shielding on laser ablation rate of pure metals at reduced pressure*, Surf. Interface Anal., 27 (1999) 1009-1015.
- [24] S.B. Wen, X. Mao, R. Greif, R.E. Russo, *Laser ablation induced vapor plume expansion into a background gas. II. Experimental analysis*, J. Appl. Phys., 101 (2007) 023115.
- [25] A. Bengtson, T. Nelis, *The concept of constant emission yield in GDOES*, Anal. Bioanal. Chem., 385 (2006) 568-585.
- [26] M.M. El-Deftar, N. Speers, S. Eggins, S. Foster, J. Robertson, C. Lennard, *Assessment and forensic application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for the discrimination of Australian window glass*, Forensic Sci. Int., 241 (2014) 46–54.
- [27] G. Asimellis, S. Hamilton, A. Giannoudakos, M. Kompitsas, *Controlled inert gas environment for enhanced chlorine and fluorine detection in the visible and near-infrared by laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B, 60 (2005) 1132–1139.
- [28] C.D. Quarles, J.J. Gonzalez, L.J. East, J.H. Yoo, M. Morey, R.E. Russo, *Fluorine analysis using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)*, J. Anal. At. Spectrom., 29 (2014) 1238–1242.
- [29] L. St-Onge, E. Kwong, M. Sabsabi, E.B. Vadas, *Quantitative analysis of pharmaceutical products by laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B, 57 (2002) 1131–1140.
- [30] C. Álvarez, J. Pisonero, N. Bordel, *Quantification of fluorite mass-content in powdered ores using a laser-induced breakdown spectroscopy method based on the detection of minor elements and CaF molecular bands*, Spectrochim. Acta Part B, 100 (2014) 123–128.
- [31] D. Alberts, P. Horvath, T. Nelis, R. Pereiro, N. Bordel, J. Michler, A. Sanz-Medel, *Time resolved measurement of emission profiles in pulsed radiofrequency glow discharge optical emission spectroscopy: investigation of the pre-peak*, Spectrochim. Acta Part B, 65 (2010) 533–541.
- [32] T. Nelis, M. Aeberhard, M. Hohl, L. Rohr, J. Michler, *Characterisation of a pulsed rf glow discharge in view of its use in OES*, J. Anal. At. Spectrom., 21 (2006) 112–125.

- [33] M.R. Winchester, R.K. Marcus, *Emission characteristics of a pulsed radiofrequency glow discharge atomic emission device*, Anal. Chem., 64 (1992) 2067–2074.
- [34] G.P. Jackson, C.L. Lewis, S.K. Doorn, V. Majidi, F.L. King, *Spectral, spatial and temporal characteristics of a millisecond pulsed glow discharge: metastable argon atom production*, Spectrochim. Acta Part B, 56 (2001) 2449–2464.
- [35] A. Bogaerts, R. Gijbels, G.P. Jackson, *Modeling of a millisecond pulsed glow discharge: investigation of the afterpeak*, J. Anal. At. Spectrom., 18 (2003) 533–548.
- [36] J.A. Aguilera, C. Aragón, *A comparison of the temperatures and electron densities of laser-produced plasmas obtained in air, argon, and helium at atmospheric pressure*, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process., 69 (1999) S475–S478.
- [37] S.J. Choi, J.J. Yoh, *Laser-induced plasma peculiarity at low pressures from the elemental lifetime perspective*, Opt. Express, 19 (2011) 23097–23103.
- [38] W. Xueqing, X. Yu, F. Chunlei, D. Hongbin, *Simulations and measurement of electron energy and effective electron temperature of nanosecond pulsed argon plasma*, Plasma Sci. Technol., 14 (2012) 40–47.



## **CONCLUSIONES / CONCLUSIONS**





## Conclusiones

A lo largo de la presente Tesis doctoral han sido empleados diferentes sistemas experimentales relativos a técnicas espectroscópicas basadas en plasmas: RF-PGD-TOFMS, sistema de mapeo elemental acoplado a GD-OES y LA-GD-OES, cuyo propósito era la mejora de las aplicaciones analíticas de las descargas luminiscentes. A continuación, se resumen las conclusiones resultantes del trabajo realizado para lograr cada uno de los objetivos propuestos:

1. Se ha investigado la capacidad de la RF-PGD-TOFMS como técnica de screening para el análisis y diferenciación entre recubrimientos poliméricos con una composición similar. Asimismo, se ha llevado a cabo una comparación de dos cámaras de descarga con el fin de emplear aquella que ofreciese mejores prestaciones para la obtención de información molecular. Se han identificado poliatómicos representativos de cada polímero, relacionados con la composición de la muestra o formados en el plasma tras el arrancado del material. Gracias a estas señales y a sus patrones de abundancia a lo largo del espectro de masas ha sido posible la discriminación cualitativa entre las muestras analizadas.
2. La presencia de contaminantes poliatómicos es habitual en espectrometría de masas y, puede afectar a la determinación de especies que se encuentran interferidas. Con el fin de minimizar este problema, se ha empleado una precámara de argón evitando así que las proximidades de la muestra estén en contacto con el aire y se formen especies indeseadas. Los experimentos han puesto de manifiesto que la precámara reduce el nivel de contaminantes en el plasma mejorando la reproducibilidad y sensibilidad, y haciendo posible la identificación de los iones poliatómicos que derivan de la muestra.
3. El método experimental basado en el acoplamiento de una fuente de RF pulsada a un sistema de mapeo elemental GD-OES ha sido desarrollado satisfactoriamente, permitiendo la obtención de imágenes hiperespectrales y la realización de estudios con resolución espacial. Este nuevo sistema parece ser una técnica prometedora para obtener mapas elementales cualitativos y cuantitativos de forma rápida de muestras con películas delgadas y gradiente en su composición. Además, gracias a la calibración pixel a pixel empleada en el estudio ha sido posible la corrección de heterogeneidades inherentes tanto al sistema de imágenes hiperespectrales como a la emisión óptica de la GD.

4. La descarga luminiscente ha demostrado su capacidad no sólo como fuente primaria de excitación e ionización, tal y como se ha visto hasta ahora, sino que también puede ser utilizada para post-excitar/ionizar el material previamente ablacionado por un láser Nd:YAG. Este sistema posee la característica de adquirir la emisión a lo largo de la evolución del plasma. Para ello se ha diseñado y construido una cámara de ablación que incluye dos electrodos enfrentados para generar la descarga. En una primera etapa del acoplamiento la GD operó en modo continuo. Los resultados obtenidos mostraron aumentos significativos en las señales de emisión así como límites de detección más bajos cuando se compararon con la técnica LIBS (empleando el mismo sistema pero con la GD apagada). Se determinó la capacidad de la técnica acoplada como método alternativo para superar efectos de matriz, una de las principales limitaciones de la técnica LIBS. Por último, el sistema LA-GD demostró ser particularmente ventajoso para atomizar y excitar estados de alta energía (por ejemplo, F) lo que permite la determinación directa de unas pocas decenas de  $\mu\text{g g}^{-1}$  de flúor en sólidos.
  
5. Posteriormente se realizó un segundo acoplamiento, utilizando en este caso una GD pulsada (bajo atmósfera de Ar). Se llevó a cabo un estudio detallado del retardo relativo entre el comienzo del pulso GD y el disparo láser, con el fin de maximizar la excitación del material arrancado mediante ablación dentro de los distintos regímenes del plasma GD, utilizando diferentes líneas de emisión atómicas e iónicas. Se comprobó que la evolución temporal de las especies en el plasma seguía un comportamiento diferente además de incrementos en la intensidad de emisión del plasma cuando el láser era disparado en prepeak, plateau y afterglow, según la naturaleza de la línea de emisión seleccionada. De nuevo, se lograron señales de emisión más elevadas, mejor linealidad en las curvas de calibrado y límites de detección más bajos empleando el sistema LA-PGD. Por lo tanto, este estudio llevado a cabo para las líneas de emisión más comunes de 13 elementos, contribuye a establecer unas tendencias generales con el fin de seleccionar la región temporal de la GD con mayor sensibilidad analítica para una determinada línea espectral.

## Conclusions

Throughout this Ph.D. Thesis different experimental set-ups for three plasma based spectroscopic techniques have been used: RF-PGD-TOFMS, elemental mapping GD-OES system and LA-GD-OES, whose purpose was the improvement of the analytical features of the glow discharges. The most important achievements are summarized as follows:

1. The capability of the RF-PGD-TOFMS as a screening technique for the analysis and differentiation between polymeric coatings with similar composition has been investigated. A comparison of two discharge chambers has been also carried out in order to use the one that offers best benefits for obtaining molecular information. Representative polyatomic ions related to the sample composition or formed in the plasma after sputtering of the polymeric material have been identified. The polyatomic ion signals detected and their abundance patterns in several mass spectrum regions have made possible the discrimination between analyzed samples.
2. The presence of polyatomics is common in mass spectrometry techniques and it could affect the determination of some species. In order to minimize this drawback, a pre-chamber has been tested. The proposed set-up covers the sample surroundings and an argon flow can be introduced so that the sample is not exposed to ambient air avoiding the formation of undesired species. Experiments have shown a reduced level of polyatomics along with improved reproducibility and even sensitivity, enabling the identification of polyatomic ions derived from the sample.
3. The experimental method based on coupling a RF pulsed source to an elemental mapping GD-OES system has been successfully developed, allowing to acquire hyperspectral images and spatial resolution studies. This system seems to be a promising technique to obtain ultrafast qualitative and quantitative elemental maps of thin films composition gradients. Inherent inhomogeneities in the hyperspectral imaging system as well as the GD optical emission could be corrected with the pixel-by-pixel calibration approach employed here.

4. GD has demonstrated its capability as a secondary excitation/ionization source for the material previously ablated by a laser Nd:YAG. This system has the characteristic of acquiring the emission intensity along the evolution of plasma. For this purpose, an ablation chamber has been designed and built which includes two facing electrodes for generating the discharge. Firstly, the GD was operated in non-pulsed mode. The results have shown significant enhancements in emission signals as well as better detection limits compared to those obtained by LIBS technique. Moreover, the LA-GD-OES system developed here, showed its capabilities as an alternative method to overcome matrix effects which plague many LIBS typical determinations. As expected, the use of the combined LA-GD spectrochemical source has proved to be particularly advantageous to atomize and excite high-lying energy states (e.g., F), enabling direct determinations of a few tens of  $\mu\text{g g}^{-1}$  of fluorine in solids.
  
5. Finally, a second coupling where the GD operated in pulsed mode was performed under Ar atmosphere. A detailed study of the relative delay between the beginning of the GD pulse and the laser shot, in order to maximize the excitation of the ablated material in the different domains of the GD was conducted, using different atomic and ionic lines. Different enhancements on plasma emission have been found when the laser is fired in prepeak, plateau or afterglow GD regions and the improvements depend upon the characteristics of the studied emission line (e.g. atomic, resonant, and ionic). The LA-PGD-OES system developed here allowed to achieving improvements in signal intensities, DLs as well as calibration linearity when compared with both, LIBS and with the LA coupled to a non pulsed GD. Therefore, this study, carried out for the most common analytical emission lines of 13 elements, contributes to establish general trends in order to select the GD temporal region offering higher sensitivity for a given spectral line in LA-PGD-OES.



## **TRABAJOS FUTUROS**



**Sugerencias para trabajos futuros**

A partir de los resultados obtenidos en la presente Tesis doctoral, y considerando las conclusiones expuestas, es posible sugerir algunas líneas de investigación futura entre las que cabe destacar:

- Si bien las aplicaciones más habituales de las técnicas basadas en GD están dirigidas al análisis de la composición elemental, se ha demostrado la capacidad de las GD-TOFMS de obtener información molecular directa en polímeros y la discriminación cualitativa de los mismos. Para facilitar la obtención de poliatómicos característicos de cada polímero, sería interesante llevar a cabo también un estudio empleando el modo de detección negativo, ya que es una de las posibilidades que ofrece la técnica descrita.
- Durante el segundo Capítulo se ha descrito un sistema elemental de imágenes acoplado a GD-OES. Sería de gran interés investigar el potencial de este sistema para analizar y obtener mapas elementales de otros materiales aislantes o térmicamente inestables ya que el acoplamiento de la RF pulsada permite este tipo de análisis.
- El empleo de la descarga luminiscente como fuente de excitación/ionización del material previamente ablacionado por el láser ha sido desarrollado satisfactoriamente. En cuanto al modo pulsado de la GD, podría ser interesante realizar una evolución detallada del comportamiento de las especies en otros gases plasmógenos, p.ej. el He, realizando el estudio en los distintos regímenes temporales de la GD.
- En esta misma línea, podría ser de gran utilidad realizar el acoplamiento LA-GD a un espectrómetro de masas para poder obtener información molecular además de elemental de diferentes tipos de materiales tanto conductores como aislantes, así como para la búsqueda de nuevas aplicaciones.





## **PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA TESIS**



## **Publicaciones derivadas de la Tesis**

C. González de Vega, L. Lobo, B. Fernández, N. Bordel, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *Pulsed glow discharge time of flight mass spectrometry for the screening of polymer-based coatings containing brominated flame retardants*, J. Anal. At. Spectrom., 27 (2012) 318-326.

C. González de Vega, B. Fernández, N. Bordel, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *Challenging identifications of polymer coatings by radiofrequency pulsed glow discharge-time of flight mass spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom., 28 (2013) 1054-1060.

C. González de Vega, D. Alberts, V. Chawla, G. Mohanty, I. Utke, J. Michler, R. Pereiro, N. Bordel, G. Gamez, *Use of radiofrequency power to enable glow discharge optical emission spectroscopy ultrafast elemental mapping of combinatorial libraries with nonconductive components: nitrogen-based materials*, Anal. Bioanal. Chem, 406 (2014) 7533-7538.

C. González de Vega, C. Álvarez Llamas, N. Bordel, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *Analytical potential of a laser ablation–glow discharge–optical emission spectrometry system for the analysis of conducting and insulating materials*, Anal. Chim. Acta, 877 (2015) 33-40.

C. González de Vega, N. Bordel, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *Evaluation of the temporal profiles and the analytical features of a laser ablation-Pulsed glow discharge coupling for optical emission spectrometry*, Spectrochim. Acta Part B, 121 (2016) 47-54.

## **Otras publicaciones relacionadas con la Tesis**

J. Pisonero, N. Bordel, C. González de Vega, B. Fernández, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *Critical evaluation of the potential of radiofrequency pulsed glow discharge – time of flight mass spectrometry for depth profile analysis of innovative materials*, Anal. Bioanal. Chem., 405 (2013) 5655-5662.

Cite this: *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, **27**, 318

www.rsc.org/jaas

PAPER

## Pulsed glow discharge time of flight mass spectrometry for the screening of polymer-based coatings containing brominated flame retardants

Claudia González de Vega,<sup>a</sup> Lara Lobo,<sup>a</sup> Beatriz Fernández,<sup>\*a</sup> Nerea Bordel,<sup>b</sup> Rosario Pereiro<sup>a</sup> and Alfredo Sanz-Medel<sup>\*a</sup>

Received 13th October 2011, Accepted 28th November 2011

DOI: 10.1039/c2ja10300a

There is an increasing concern regarding the toxicity, environmental distribution and impact of organic compounds employed today as flame retardants. Along these lines, the potential of radiofrequency pulsed glow discharge (rf-PGD) time-of-flight mass spectrometry for mass spectrometric fingerprinting and quantification of brominated flame retardants (BFRs) into polymers is investigated here. Tetrabromobisphenol A was chosen as a “model” BFR compound for system optimisation and analytical characterisation purposes. After optimisation of power and pressure operation conditions of the rf-PGD, 15 W forward power and 200 Pa were chosen with the aim of attaining good sensitivity for elemental and polyatomic ions and long-term signal stability. Then, analytical performance of micro- and milli-second GD pulse regimes was compared and better detection limits were obtained using the millisecond pulse regime (a higher number of polyatomic ions was observed as well). Under the selected optimum conditions, linear calibration graphs were obtained for elemental bromine as well as for several polymer fragments. Limits of detection well below 0.1% were obtained both for elemental bromine and for the fragments investigated. Finally, a comparison of the mass spectra obtained for some polymeric samples containing different BFR compounds was carried out. The signals of polyatomic ions, related to the BFRs, can be successfully applied to the identification and discrimination among the different polymers.

### Introduction

Brominated flame retardants (BFRs), a major type of chemical flame retardants, are today widely used in electric and electronic equipment, construction material, and in transportation and textile applications.<sup>1</sup> BFRs are added into polymeric materials, such as plastics and polyurethane foam, to decrease their risk of fire. These compounds can leach out into the air or be dispersed into aquatic environments from landfills. Tetrabromobisphenol A (TBBPA) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are the most widely used BFRs in commercial products.<sup>2</sup> The knowledge of some BFRs toxicity, *e.g.* PBDEs and polybrominated biphenyls (PBBs), is still insufficient to predict their potential health risks. However, several congeners are associated with hazardous effects on humans and environment (*e.g.* neurotoxicity and endocrine disruption).<sup>3</sup> The European Commission Directive 2002/95/EC on the “restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic

equipment” (RoHS)<sup>4</sup> prohibits the usage of certain PBDEs in electric and electronic devices since July 2006. Moreover, Commission Decision 2005/618/EC<sup>5</sup> specifies a limit of 1 g kg<sup>-1</sup> for the sum of PBDEs and PBBs in plastics. Thus, the need for new analytical strategies for the rapid, simple and reliable detection of BFRs in materials and wastes, potentially containing such flame retardants, is clear.

Several analytical methods have been used for the analysis of BFRs, including gas and liquid chromatography coupled to mass spectrometry.<sup>6–8</sup> However, those reported methods have some analytical limitations, such as complex pre-treatment processes and long analysis time. Moreover, accurate quantification of BFRs in plastics can only be achieved if several challenges in the analysis are successfully handled, such as suitable grinding or milling of the sample, selective analytes extraction, as well as problems related to photolytic degradability or thermal instability. In principle, the use of solid-state spectrometric techniques, such as secondary ion (SIMS) and glow discharge (GD-MS) mass spectrometry,<sup>9</sup> allow valuable information to be obtained about polymers containing BFRs without virtually any sample preparation step (this means short-time analysis, low risk of contamination and spatial resolution capability). Although SIMS shows an excellent potential for analysis of polymers,<sup>10</sup> it also presents some drawbacks, particularly severe matrix effects,

<sup>a</sup>Department of Physical and Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Oviedo, Julian Clavería, 8, 33006 Oviedo, Spain. E-mail: fernandezbeatriz@uniovi.es; asm@uniovi.es; Fax: +34 985 10 31 25; Tel: +34 985 10 34 74

<sup>b</sup>Department of Physics, Faculty of Science, University of Oviedo, Calvo Sotelo sln, 33007 Oviedo, Spain

its high cost and long-time analysis. On the other hand, GD-MS offers an alternative tool for such rapid and high sensitive analysis of polymers.<sup>11,12</sup> It is not surprising that GD-MS application is increasing nowadays because it offers several interesting features, including fast sputtering rate, low matrix effects, multielemental capability and low limits of detection.<sup>13</sup>

Additionally, radiofrequency (rf) pulsed GDs (PGDs) have been recently proposed as an attractive analytical alternative to the more common GD operation mode which uses continuous powering of the discharge.<sup>14</sup> The combination of PGDs with a time-of-flight mass spectrometer (ToFMS) permits the quasi-simultaneous detection of ions along the GD pulse period and, thus, the observation of the time domains with different ionization mechanisms in the formed plasma (denoted as pre-peak, plateau and after-peak regions). This allows the selection of the integration time detection window that provides the highest analyte signal with minimum spectral interferences<sup>13,15</sup> and the possibility to obtain both elemental and molecular information. Recently, the analytical capabilities of rf-PGDs-ToFMS have been successfully investigated for solid-state speciation<sup>16–18</sup> and polymers characterisation.<sup>19–21</sup> For instance, Robertson-Honecker *et al.*<sup>16</sup> reported the direct speciation of chromium in solid state samples in order to distinguish trivalent and hexavalent forms of Cr. A millisecond rf-PGD-ToFMS system was used in this study and several  $\text{Cr}_x\text{O}_y^+$  cluster ions and hydrogenated species were detected for both chromium oxides, although their number, relative intensity, and distribution varied depending on the particular Cr oxide. Thus, cluster ions were employed for differentiation between the trivalent and hexavalent forms of Cr.

Concerning polymer characterisation, some preliminary studies of GD-ToFMS for the analysis of BFRs in plastics<sup>12</sup> and other polymeric samples<sup>19–21</sup> have been carried out, not only using traditional low pressure GD sources but also working with atmospheric pressure GDs.<sup>22</sup> Li *et al.*<sup>12</sup> reported that both atomic and molecular species were detected for several bromine-containing flame-retardant plastics. However, quantitative results were only possible for elemental bromine since the molecular species exhibited very low signals and, moreover, BFRs identification was not possible. Tuccitto *et al.*<sup>19,20</sup> have recently shown the ability of rf-PGD-ToFMS for molecular depth profiling of polymers deposited on silicon. Thin films of different polymers were successfully resolved with retention of molecular information along the profile. Furthermore, some formed polyatomic ions have proved to be useful to identify the different polymeric layers, confirming that layers having similar elemental composition but different polymer structures could be differentiated. Not only positive but also negative ions can be used for such characterisation purposes. Canulescu *et al.*<sup>21</sup> showed also that the negative ion mode in a ToFMS detector may offer a better sensitivity for some elements (*e.g.* halogens), a reduced background and complementary information compared to the corresponding positive ion mode.

In this work we investigated the capabilities of rf-PGD-ToFMS for mass spectrometric fingerprinting of polymers containing different BFRs as a possible and effective screening tool for the rapid estimation of BFRs presence. A comparative study has been performed for micro- and milli-second pulse regimes, while elemental and molecular species have been tested for quantification purposes. Moreover, the presence of polyatomic

ions related to the BFRs structure or formed in the plasma after sputtering of the polymer material was used for the identification and discrimination between different BFRs. Finally, the data obtained by rf-PGD-ToFMS were also processed with linear discriminant analysis (LDA),<sup>23</sup> a tool widely used for multivariate statistical analysis, for the differentiation among the polymers containing BFRs.

## Experimental

### Reagents and materials

Bisphenol A [2,2-bis(5-hydroxyphenyl)propane], phloroglucinol, 3,3',5,5'-tetrabromobisphenol A (TBBPA), Decabromodiphenyl ether (Deca-BDE), 4,4'-dibromo-1,1'-biphenyl (4,4'-BB) and 1,2,5,6,9,10-hexabromocyclododecane (HBCD) were purchased from Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany). Diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (MDI) and tetrahydrofuran (THF) were provided by Merck (Darmstadt, Germany) and Chromanorm (Leuven, Belgium), respectively. These reagents were used to synthesize bromine-containing polymers. Electronic quality silicon wafers ( $525 \pm 25 \mu\text{m}$  thickness) from University Wafer (USA) were used as support for the polymeric coatings.

High-purity argon (99.999% minimum purity) from Air Liquide (Avilés, Spain) was employed as plasma gas for rf-PGD-ToFMS experiments.

### Preparation of the polymers

Polyurethanes were prepared from bisphenol A, TBBPA (or the corresponding BFR: Deca-BDE, 4,4'-BB or HBCD) and MDI as functional monomers, phloroglucinol as an additional cross-linker and THF as a solvent. In order to prepare polymers with different concentrations of bromine, the amounts of bisphenol A and the selected BFR (TBBPA, Deca-BDE, 4,4'-BB or HBCD) were varied, taking care to keep an equimolecular relationship between hydroxyl and diisocyanate groups. Table 1 collects the amounts of each compound used to obtain all the polymeric coatings and their corresponding bromine concentrations (w/w %). The corresponding blanks (polymers without BFRs) were also prepared in all cases.

Nitrile gloves, protective clothing and safety glasses were worn all the time while preparing the polymers. A respirator equipped

**Table 1** Amounts of reagents used for the synthesis of polymers containing different percentages of bromine. BFRs employed: TBBPA, 4,4'-BB, Deca-BDE and HBCD

Br (w/w%)	Diphenylmethane-4,4'-diisocyanate/mg	Phloroglucinol/mg	Bisphenol A/mg	BFR/mg
27.9	87	70	94	TBBPA/227
16.2	87	70	140.3	TBBPA/114
8.8	87	70	163.7	TBBPA/57
4.6	87	70	175.5	TBBPA/29
2.4	87	70	181.4	TBBPA/14
0.6	87	70	185.8	TBBPA/3
27.9	87	70	187.3	4,4'-BB/412
27.9	87	70	187.3	Deca-BDE/173
27.9	87	70	187.3	HBCD/205
0	87	70	187.3	0

with two organic vapour/particulate filters was used. Hazardous wastes were collected, stored in glass containers, labelled and sent to a waste management company. To prepare the polymer, the solid reagents were weighed, introduced into glass vials and dissolved in 5 ml of THF. Then, 2 ml was put and dispersed on the Si wafer. The solvent was allowed to evaporate at room temperature for at least 24 h. The final thickness of the polymeric coating into the Si support was in the range of 4–5  $\mu\text{m}$  (the thickness of the layers was determined by profilometry measurements using a mechanical profilometer from Ambios Technology, USA).

### Instrumentation: rf-PGD-ToFMS

The rf-PGD-ToFMS instrument consists of a rf-GD bay unit from Horiba Jobin Yvon (Longjumeau, France) coupled to a fast orthogonal time-of-flight mass spectrometer (TOFWERK, Switzerland) with a microchannel plate detector.<sup>24</sup> Additionally, an interface consisting of two extraction cones connects the GD source to the ToFMS. This interface allows extraction and focusing of the ions as well as reduction of the pressure between the GD source and the mass analyser. A pure copper modified Grimm type GD source (EMPA, Switzerland), with a 4 mm diameter anode and a 2.5 mm inner diameter flow tube, was used. The power is supplied to the GD through the back side of the sample by a rf-power generator operating at 13.56 MHz and a refrigerating disc is used to keep the samples at low temperatures (<5 °C). The rf power supply can be run either in pulsed mode with a frequency between 0.1 Hz and 10 kHz and a pulse width from 50  $\mu\text{s}$  up to several milliseconds or in non-pulsed mode. The frequency and the pulse width can be selected independently. Therefore, the GD duty cycle, which is the ratio between pulse width and the pulse period, can be optimised depending on the application. Pulses from 100  $\mu\text{s}$  up to 2 ms were tested for the polymers containing BFRs. Further details of the rf-PGD-ToFMS equipment are described elsewhere.<sup>15,25</sup>

The ToFMS allows recording of completed mass spectra (mass resolving power of 2000 at 160  $m/z$ ) with a frequency of up to 100 kHz, allowing a minimal time resolution of 10  $\mu\text{s}$ . In our case, ToFMS was operated with an ion extraction frequency of 33 kHz to reach a mass range up to 261  $m/z$ . A mass spectrum has been recorded every 99  $\mu\text{s}$  (the sum of three successive ToF extractions) to monitor the ion species along the pulse period. In order to improve the signal-to-noise ratio, 250 pulse profiles from 250 successive GD pulses have been averaged for all measurements. Analyte ion signals, both for elemental and molecular species, showed their maximum intensity in the after-peak region of the pulse. A detailed schematic showing the timing scheme and illustrating the ToF extraction, pulse width, and GD pulse profile is shown in a previous paper.<sup>19</sup>

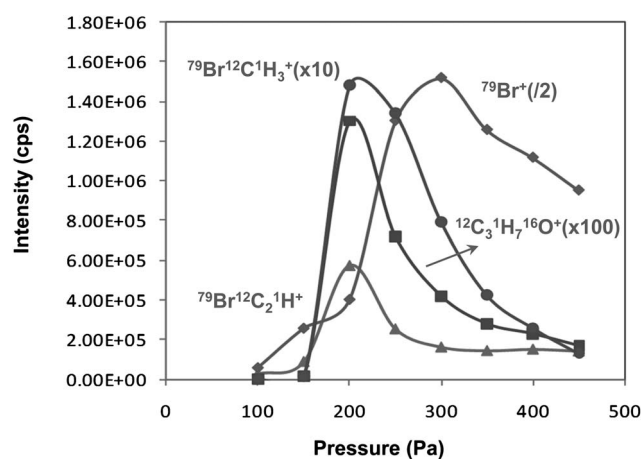
In our case, once the optimum experimental conditions were established, the use of normalised intensities (with respect to  $^{12}\text{C}^+$  ion signal) was performed to correct for instrumental instabilities and, thus, to obtain polyatomic relative abundances that will allow a more reliable identification of mass spectra. Three replicates of each BFR coating were carried out for all data evaluation. Linear discriminant analysis was performed using Statgraphics software (version Centurion XV.II).

## Results and discussion

### Optimisation of GD operating conditions for the analysis of polymers containing BFRs

Experimental conditions (Ar discharge pressure, rf forward power, pulse width and period) were chosen as a compromise between high sensitivity, both for elemental species and polyatomic ions, and reproducible analysis conditions. Taking into account that polymeric samples are thermally unstable, the appropriate selection of GD conditions is crucial to avoid sample overheating and so thermal desorption that would inevitably lead to fluctuations of ion signals, rendering quantitative analysis impractical. A polymer containing 4.6% Br (as TBBPA) was used for the optimisation studies and the initial conditions were selected according to our previous experience using other polymeric samples (200 Pa, 20 W, 2 ms pulse width and 4 ms period).<sup>19,20</sup> Both elemental species and polyatomic ions were clearly observed in the mass spectra of polymers containing BFRs as shown later. Molecular information was mainly observed in the after-peak region of the pulse profile, so this time domain was used for data evaluation. In the pre-peak region, ion signals are mainly influenced by discharge gas species, whereas the plateau is characterised by a stabilisation of the operating conditions and so the beginning of the production of analyte ions, sputtered from the sample. The after-peak region is particularly interesting due to an increase of Ar metastable population which, through Penning ionization, conduces to an enhancement of analyte ionization.<sup>14</sup> It is well known that the Br ionization potential (11.8 eV) is higher than the energy of Ar metastable states (11.6 eV and 11.7 eV) and, therefore, Penning ionization could not take place for Br. However, it has been reported that the Br ion signal along the GD pulse follows the same temporal profile as that observed for other atoms typically ionized by Penning processes (*e.g.* Cu), showing both maximum intensity at the same time in the pulse profile.<sup>26</sup>

The optimisation of Ar discharge pressure and rf forward power was carried out using the ion signals obtained for  $^{79}\text{Br}^+$  and several polyatomic ions (both with and without Br:

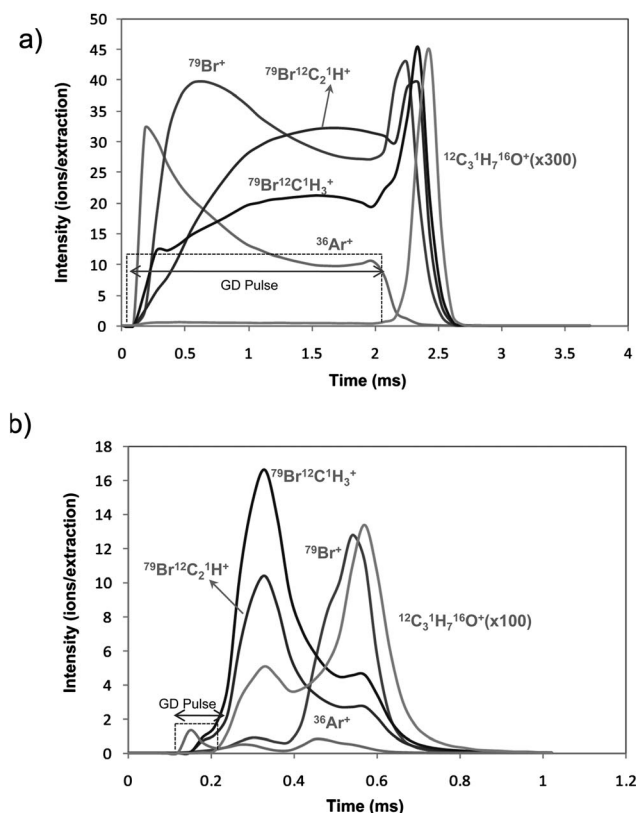


**Fig. 1** Ion signal intensities measured for polymers containing TBBPA (4.6% Br) over the entire after-peak time domain as a function of Ar discharge pressure and rf. Operating pulse conditions: 2 ms pulse width and 4 ms pulse period, 15 W of rf forward power.



$^{79}\text{Br}^{12}\text{C}_2^1\text{H}^+$ ,  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}^1\text{H}_3^+$  and  $^{12}\text{C}_3^1\text{H}_7^{16}\text{O}^+$ ). Polymers are thermo-sensitive and, therefore, soft analysis conditions were used and samples were continuously refrigerated below 5 °C. The effect of discharge pressure was studied in the range of 100–450 Pa at 15 W delivered power. As can be seen in Fig. 1, element  $^{79}\text{Br}^+$  and polyatomic ion signals showed their maxima at different pressures (300 and 200 Pa, respectively). In order to obtain a good sensitivity for both elemental and molecular species, a compromise at 200 Pa was finally selected for the subsequent experiments because the  $^{79}\text{Br}^+$  ion signal was not at a maximum but it was the better choice (as compared to signals obtained for  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}_2^1\text{H}^+$ ,  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}^1\text{H}_3^+$  and  $^{12}\text{C}_3^1\text{H}_7^{16}\text{O}^+$  at their optimum pressure). Concerning the rf forward, 15 W was finally selected to avoid desorption risks due to sample heating. It should be stated that the temporal responses of  $^{79}\text{Br}^+$ ,  $^{81}\text{Br}^+$ ,  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}_2^1\text{H}^+$ , and  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}^1\text{H}_3^+$  were monitored over 7 min at these selected experimental conditions, showing an excellent long-term stability in all cases (below 0.5% relative standard deviation). In addition, the isotopic ratio  $^{79}\text{Br}^+ / ^{81}\text{Br}^+$  was found to be  $0.99 \pm 0.05$ , which corresponds to a 4% deviation from the natural isotope abundance ratio.

As previously reported,<sup>27</sup> milli- and microsecond pulse regimes can show different behaviour of the ionized species and, hence, a comparison study of both time domains was carried out for the analysis of polymers containing BFRs. Fig. 2a and b show the

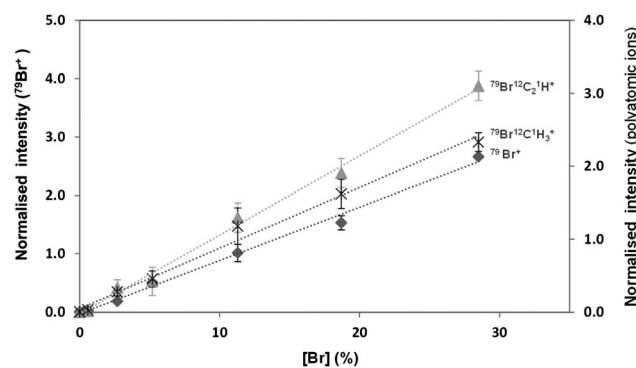


**Fig. 2** Ion signal profile measured for the analysis of polymers containing TBBPA (4.6% Br) by rf-PGD-ToFMS along the GD rf-pulse period. Operating conditions: 15 W, 200 Pa. (a) Milliseconds pulse regime (2 ms pulse width and 4 ms period) and (b) microseconds pulse regime (100  $\mu\text{s}$  pulse width and 1100  $\mu\text{s}$  period).

pulse profiles observed for the gas ion ( $^{36}\text{Ar}^+$ ) and several polymer specific ions ( $^{12}\text{C}_3^1\text{H}_7^{16}\text{O}^+$ ,  $^{79}\text{Br}^+$ ,  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}^1\text{H}_3^+$  and  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}_2^1\text{H}^+$ ) in the milli- and microsecond pulse regimes, respectively. As can be seen, the highest intensities for the analytes were always obtained in the after-peak region and the duration of this region, after the end of the power supply pulse, seems to be rather independent of the pulse width applied, being in both cases around 600  $\mu\text{s}$ . However, several differences were observed between milli- and microsecond pulse regimes: the intensities ratio “after-peak/plateau” were higher in the microsecond regime. Also, in the millisecond regime only one maximum for the ion signals in the after-peak region is apparent, whereas two maxima, at different delay times, could be observed using microsecond pulses (Fig. 2b). Moreover, not all the ions showed their maxima at the same delay time after the end of the pulse: in the millisecond regime the maximum signal for  $^{79}\text{Br}^+$  appeared just after the end of the GD pulse ( $\sim 0.18$  ms) followed by  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}_2^1\text{H}^+$  and  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}^1\text{H}_3^+$  ( $\sim 0.27$  ms), whereas in the microsecond regime polyatomic ions with Br ( $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}_2^1\text{H}^+$  and  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}^1\text{H}_3^+$ ) showed their maxima before that of  $^{79}\text{Br}^+$  ( $\sim 0.12$  and 0.33 ms, respectively). The polyatomic ion  $^{12}\text{C}_3^1\text{H}_7^{16}\text{O}^+$  appeared with longer delay times for both time regimes (this could be attributed to after the pulse recombination processes taking place in the later after-peak region). Due to the complexity of the reaction processes in the plasma further fundamental studies would be required in order to provide a complete explanation of the observed behaviours for gas phase ions.

### Analytical performance characterisation

Taking into account the found differences between the pulse profiles corresponding to the milli- and microsecond pulse domains, the analytical performance characteristics for  $^{79}\text{Br}^+$  and two polyatomic ions ( $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}^1\text{H}_3^+$  and  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}_2^1\text{H}^+$ ) were determined by rf-GD-ToFMS using both pulse regimes. For this purpose, polymers with TBBPA (containing a Br concentration up to 27.9%) were employed, and normalised intensities (with respect to  $^{12}\text{C}^+$  ion signal) were always used. Fig. 3 shows the weighted calibration curves obtained for  $^{79}\text{Br}^+$ ,  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}^1\text{H}_3^+$  and  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}_2^1\text{H}^+$  in the millisecond pulse regime (the error bars



**Fig. 3**  $^{79}\text{Br}^+$ ,  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}^1\text{H}_3^+$  and  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}_2^1\text{H}^+$  normalised calibration curves obtained for the analysis of polymers with TBBPA (0–27.9% Br) by rf-PGD-ToFMS. Operating conditions: 200 Pa, 15 W, 2 ms pulse width and 4 ms period.



**Table 2** Detection limits obtained for the analysis of polymers containing TBBPA by rf-PGD-ToFMS in the milli- and microsecond pulse regimes (the length of the pulse is shown in brackets)

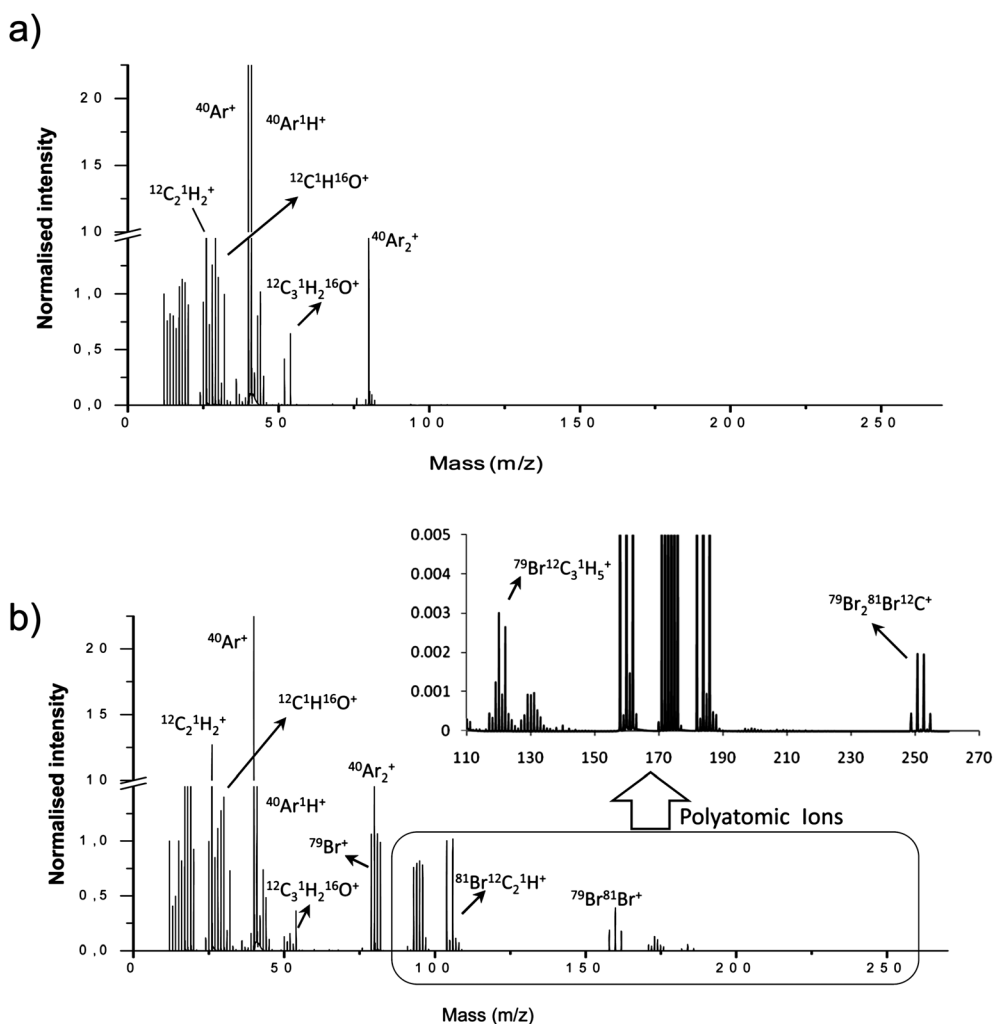
Time pulse regime	Ions	DLs (%Br)
Microsecond rf-PGD-ToFMS (100 $\mu$ s)	$^{79}\text{Br}^+$	0.175
	$^{79}\text{Br}^{12}\text{C}^1\text{H}_3^+$	0.358
	$^{79}\text{Br}^{12}\text{C}_2^1\text{H}^+$	0.090
Millisecond rf-PGD-ToFMS (2 ms)	$^{79}\text{Br}^+$	0.037
	$^{79}\text{Br}^{12}\text{C}^1\text{H}_3^+$	0.066
	$^{79}\text{Br}^{12}\text{C}_2^1\text{H}^+$	0.043

correspond to the standard deviation obtained for three independent measurements). Moreover, Table 2 collects the detection limits (DLs) obtained in the milli- and microsecond regimes, calculated by using the  $3\sigma$  criterion. As can be observed, better DLs were obtained using a millisecond pulse regime. In addition, a higher number of polyatomic ions and up to higher masses could be found in such a millisecond pulse regime. Thus, this latter regime was selected for all the subsequent measurements. On the other hand, it should be stressed that improved DLs were

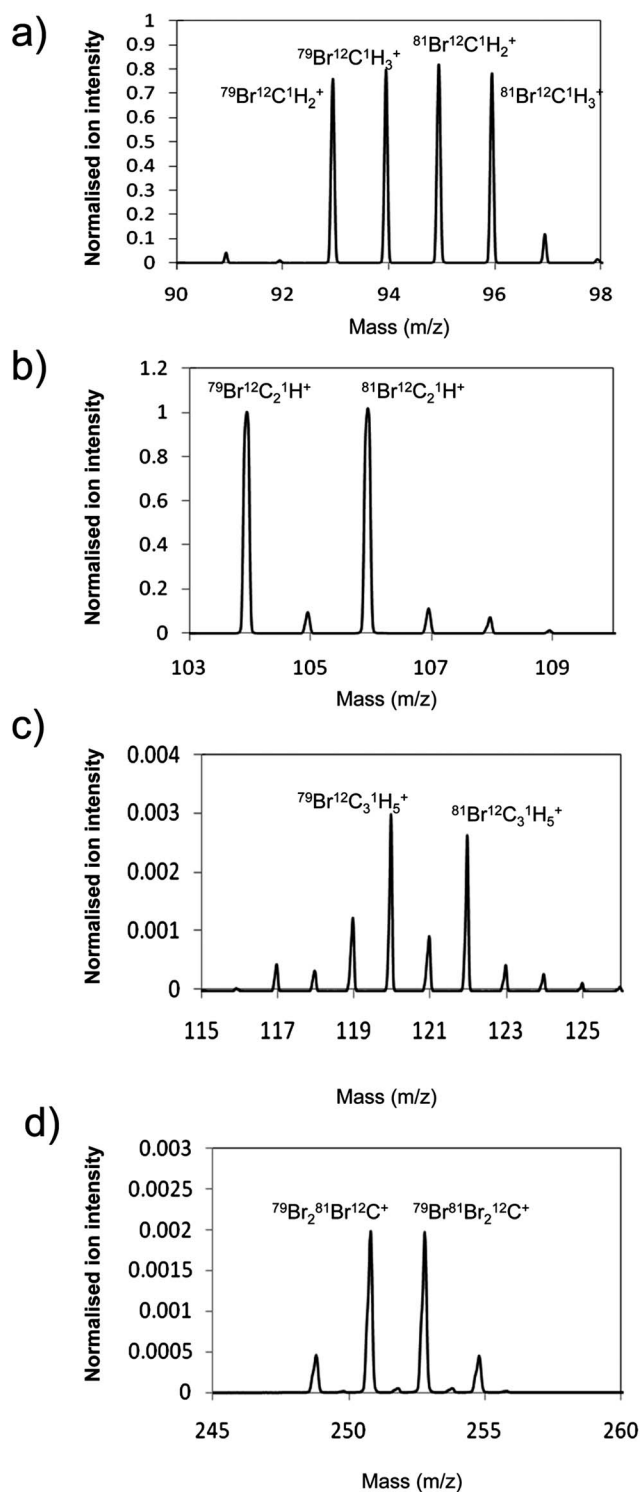
obtained for elemental bromine by rf-PGD-ToFMS, as compared to those previously obtained by rf-GD-OES analysing similar polymers containing TBBPA.<sup>28</sup>

### Polymers fingerprinting: polymers containing TBBPA

The capabilities of rf-PGD-ToFMS for mass spectrometric fingerprinting of polymers containing different BFR compounds in their structure have been investigated as well. Previous studies proved that some polymer characterisation can be achieved based on the detected polyatomic ions.<sup>19,20</sup> Thus, the presence of representative polyatomic ions, related to the BFR or perhaps formed in the plasma after sputtering of the polymeric material, can be investigated as markers for the identification and discrimination between different BFRs (*i.e.* for obtaining the polymers fingerprint). First, polymers with different concentrations of TBBPA (in the range of 0–27.9% Br) were employed for the selection of the mass spectrum regions exhibiting peculiar polyatomic ions. Fig. 4 shows the averaged mass spectra obtained for a blank polymer (Fig. 4a) and a polymer containing 27.9% Br from TBBPA (Fig. 4b). As can be observed, the most



**Fig. 4** Normalised mass spectra obtained by rf-PGD-ToFMS. Operating conditions: 200 Pa, 15 W, 2 ms pulse width and 4 ms period. (a) Polymeric matrix (0% Br) and (b) polymer with TBBPA (27.9% Br).

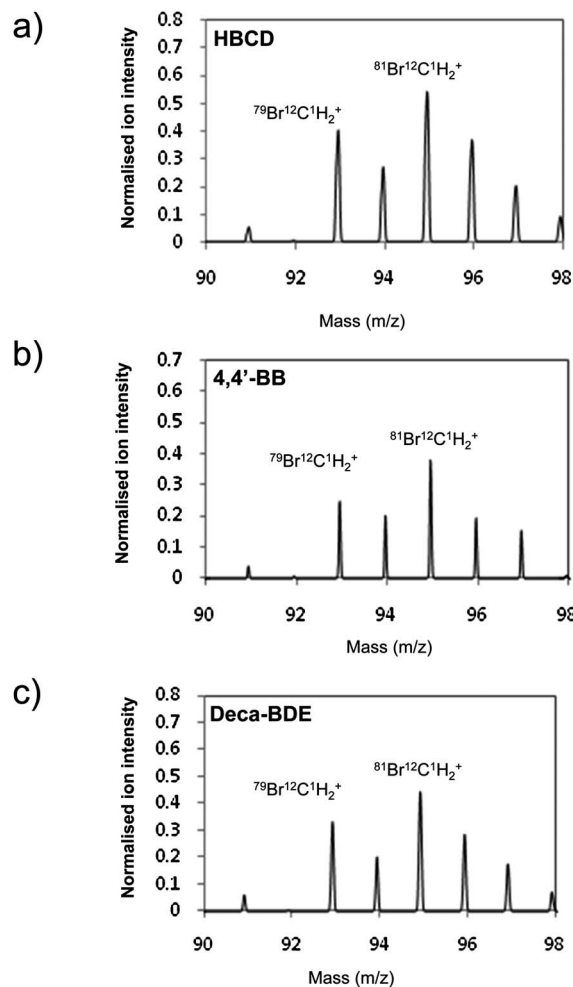


**Fig. 5** Representative mass spectrum regions (normalised with respect to  $^{12}\text{C}^+$  ion signal) obtained for the polymer containing TBBPA (27.9% Br) by rf-PGD-ToFMS. (a) 90–98  $m/z$ ; (b) 103–110  $m/z$ ; (c) 115–126  $m/z$  and (d) 245–260  $m/z$ .

abundant ions were related in both cases to the discharge gas species (e.g.  $^{40}\text{Ar}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$  and  $^{40}\text{Ar}_2^+$ ) and those coming from the polymeric matrix (polyatomic ions in the low mass range, such as  $^{12}\text{C}_2^1\text{H}_2^+$ ,  $^{12}\text{C}^1\text{H}^{16}\text{O}^+$  and  $^{12}\text{C}_3^1\text{H}_2^{16}\text{O}^+$ ). However, for

polymers containing TBBPA, not only elemental  $^{79}\text{Br}^+$  ions but also specific polyatomic ions above 90  $m/z$ , were clearly found in the mass spectrum (Fig. 4b). As these ions were not present in the blank mass spectrum, they could be attributed to the BFR presence.

A careful selection of the polyatomic ions throughout the mass spectrum was carried out to obtain a proper mass-spectral fingerprint for polymers containing TBBPA and, hence, to develop an effective screening method for estimating their presence. Fig. 5 collects four different regions of the mass spectrum obtained for the analysis of polymers with TBBPA (27.9% Br) by rf-PGD-ToFMS. As can be seen, the intensity of the polyatomic ions was lower at higher masses, decreasing up to a 400-fold factor from 94  $m/z$  to 251  $m/z$  (Fig. 5a and d, respectively). In the four selected regions, the most abundant signals can be assigned to polyatomic ions containing Br (e.g.  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}^1\text{H}_2^+$ ,  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}_2^1\text{H}^+$ ,  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}_3^1\text{H}_5^+$  and  $^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}^{12}\text{C}^+$ ). It should be highlighted that the measured natural isotope ratio between  $^{79}\text{Br}^+$  and  $^{81}\text{Br}^+$  ions remained constant in the polyatomic ions (e.g.  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}_2^1\text{H}^+$  and  $^{81}\text{Br}^{12}\text{C}_2^1\text{H}^+$ ), indicating that such molecular species were free from possible spectral interferences. Moreover, the higher the



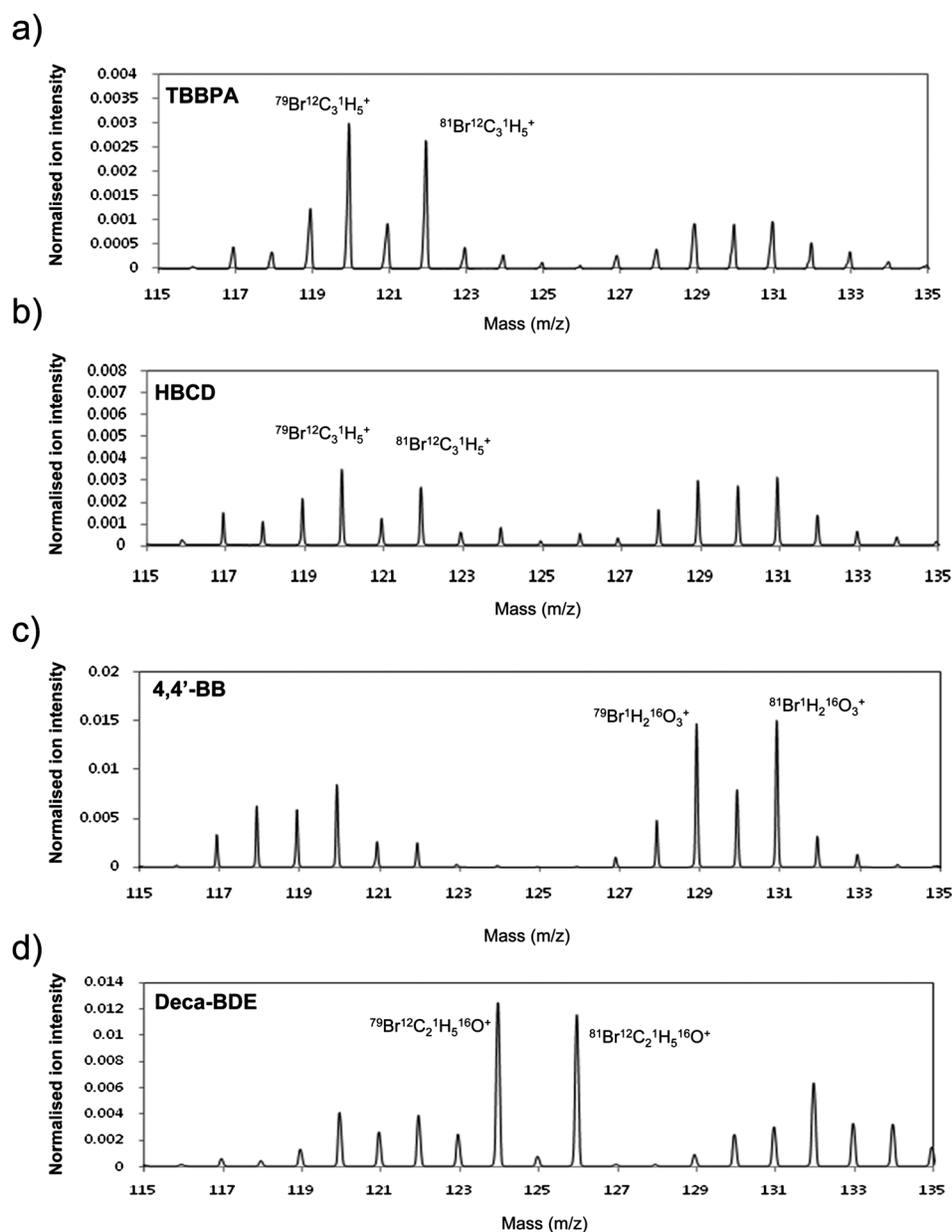
**Fig. 6** Normalised mass spectra (90–98  $m/z$  region) obtained for the analysis of polymers containing BFRs (27.9% Br) by rf-GD-ToFMS. Operating conditions: 200 Pa, 15 W, 2 ms pulse width and 4 ms period. (a) HBCD; (b) 4,4'-BB and (c) Deca-BDE.

concentration of Br in the polymer, the higher the polyatomic ion signals (this trend was observed for all the polyatomic ions identified throughout the mass spectra ranging from 90  $m/z$  to 260  $m/z$ ). In other words, although the intensity of the signals increased linearly with the Br concentration in each species, the polyatomic relative abundances measured for such polyatomic ions remained always constant.

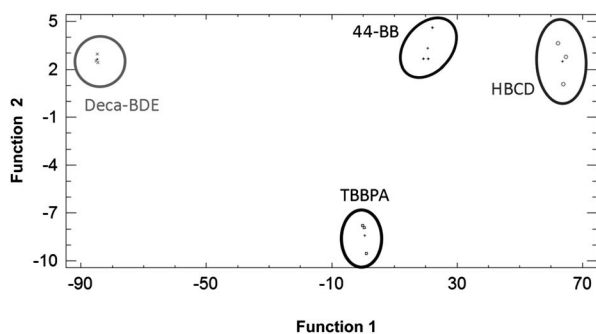
### Screening of polymers with BFRs through their mass-spectral fingerprint

In order to investigate the potential of rf-PGD-ToFMS to discriminate polymers containing different BFRs (by comparing their mass-spectral fingerprint or their polyatomic relative

abundance), the analysis of Deca-BDE, HBCD and 4,4'-BB polymers was carried out at the rf-PGD-ToFMS optimised experimental conditions. Polymers containing 27.9% Br total concentration were employed in all cases in order to have a good sensitivity at the high mass spectrum regions. Screening capabilities based on the polyatomic ions nature and their polyatomic relative abundance at the different mass spectrum regions were investigated. As an example, Fig. 6 collects the normalised mass spectra obtained in the 90–98  $m/z$  region for HBCD, 4,4'-BB and Deca-BDE polymers (the corresponding mass region for TBBPA can be seen in Fig. 5a). Interestingly, virtually the same polyatomic ions (pattern) were identified for all the BFRs. However, abundances obtained for such polyatomics in TBBPA (Fig. 5a) were significantly different, as compared to those obtained for



**Fig. 7** Normalised mass spectra (115–135  $m/z$  region) obtained for the analysis of polymers containing BFRs (27.9% Br) by rf-PGD-ToFMS. Operating conditions: 200 Pa, 15 W, 2 ms pulse width and 4 ms period. (a) TBBPA; (b) HBCD; (c) 4,4'-BB and (d) Deca-BDE.



**Fig. 8** Identification of polymers containing different BFRs (TBBPA, Deca-BDE, HBCD and 4,4'-BB) by rf-PGD-ToFMS using LDA for differentiation.

HBCD, 4,4'-BB and Deca-BDE polymers (Fig. 6a–c). In the first case,  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}^1\text{H}_2^+$ ,  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}^1\text{H}_3^+$ ,  $^{81}\text{Br}^{12}\text{C}^1\text{H}_2^+$  and  $^{81}\text{Br}^{12}\text{C}^1\text{H}_3^+$  ion signals exhibited a similar intensity in the normalised mass spectrum, whereas HBCD, 4,4'-BB and Deca-BDE polymers showed higher intensities for  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}^1\text{H}_2^+$  and  $^{81}\text{Br}^{12}\text{C}^1\text{H}_2^+$  than for the other polyatomics. A different mass region (115–135  $m/z$ ) can be seen in Fig. 7 for the four selected BFRs investigated. In this case, three of the samples could be easily distinguished based on their polyatomic relative abundances since the most intense polyatomic ions directly depend on the BFR exposed to the discharge;  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}_3^1\text{H}_5^+$  and  $^{81}\text{Br}^{12}\text{C}_3^1\text{H}_5^+$  for TBBPA,  $^{79}\text{Br}^1\text{H}_2^{16}\text{O}_3^+$  and  $^{81}\text{Br}^1\text{H}_2^{16}\text{O}_3^+$  for 4,4'-BB, and  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}_2^1\text{H}_5^{16}\text{O}^+$  and  $^{81}\text{Br}^{12}\text{C}_2^1\text{H}_5^{16}\text{O}^+$  for Deca-BDE. The polymer with HBCD showed similar polyatomic relative abundances to TBBPA, only with a lower sensitivity. However, those two polymers with TBBPA and HBCD could be easily distinguished by using the polyatomic relative abundances at the mass region 90–98  $m/z$  (Fig. 5a and 6a, respectively).

To further visualise the differences between the mass spectra obtained for the four polymers with different BFR compounds and, therefore, to develop a robust screening method, LDA was carried out with the experimental data. This statistical analysis proved to be very helpful especially in the cases of rather similar mass spectra. The analysis of each polymer containing BFRs (27.9% Br) was performed three times to examine the reproducibility in the LDA score plots and eight variables (the most intense polyatomic ions at the different mass regions;  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}^1\text{H}_2^+$ ,  $^{81}\text{Br}^{12}\text{C}^1\text{H}_2^+$ ,  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}_3^1\text{H}_5^+$ ,  $^{81}\text{Br}^{12}\text{C}_3^1\text{H}_5^+$ ,  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}_2^1\text{H}_5^{16}\text{O}^+$ ,  $^{81}\text{Br}^{12}\text{C}_2^1\text{H}_5^{16}\text{O}^+$ ,  $^{79}\text{Br}^1\text{H}_2^{16}\text{O}_3^+$  and  $^{81}\text{Br}^1\text{H}_2^{16}\text{O}_3^+$ ) were taken into account for the calculation. Fig. 8 shows the discriminant functions graph obtained for the identification of polymers containing the different BFRs under scrutiny (TBBPA, Deca-BDE, HBCD and 4,4'-BB) by using LDA. As can be seen, a neat and correct differentiation of the four polymers was carried out. Moreover, several polymers with different TBBPA concentrations (in the range of 0.6–16.2% Br) were also evaluated as unknown samples and all of them were successfully classified as polymers containing TBBPA with a probability of 1.

## Conclusions

Promising and convenient capabilities of rf-PGD-ToFMS for mass spectrometric fingerprinting of polymers containing BFRs

have been demonstrated. Representative polyatomic ions related to the sample composition or formed in the plasma after sputtering of the polymeric material have been identified and applied to reliable discrimination between four polymers containing BFRs (TBBPA, Deca-BDE, 4,4'-BB and HBCD). Successful screening of samples was achieved based on the polyatomic ion signals detected and their abundance patterns in several mass spectrum regions. Advantages of rf-PGD-ToFMS as a fast screening method include the absence of sample preparation stages before the measurement and comparatively good sensitivity. Therefore, our results here indicate the analytical potential of this new analytical tool as a convenient alternative to conventional methods of analysis for estimating and assessing the presence of hazardous BFRs in paintings and organic polymer coatings.

## Acknowledgements

Financial support from “Plan Nacional de I + D + I” (Spanish Ministry of Science and Innovation and FEDER Programme) through MAT2010-20921-C02 is acknowledged. B. Fernandez acknowledges financial support from “Juan de la Cierva” Research Program of the Ministry of Science and Innovation of Spain co-financed by the European Social Fund. Finally, we are especially thankful for the contract with Horiba Jobin Yvon for the loan of the GD-ToFMS instrument.

## References

- M. Alaei, P. Arias, A. Sjödin and Å. Bergman, *Environ. Int.*, 2003, **29**, 683–689.
- Bromine Science and Environmental Forum, www.bsef.com.
- J. Legler and A. Brouwer, *Environ. Int.*, 2003, **29**, 879–885.
- Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council, *Off. J. Eur. Communities: Legis.*, 2003, **37**, 19.
- Commission Decision 2005/618/EC, *Off. J. Eur. Communities: Legis.*, 2005, **214**, 65.
- G. Mascolo, V. Locaputo and G. Mininni, *J. Chromatogr., A*, 2010, **1217**, 4601–4611.
- R. Zeleny, S. Voorspoels, M. Ricci, R. Becker, C. Jung, W. Bremser, M. Stittidech, N. Panyawathanakit, W. F. Wong, S. M. Choi, K. C. Lo, W. Y. Yeung, D. H. Kim, J. Han, J. Ryu, S. Mingwu, W. Chao, M. M. Schantz, K. A. Lipka and S. Matsuyama, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, **396**, 1501–1511.
- N. Ali, S. Harrad, D. Muenhor, H. Neels and A. Covaci, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2011, **400**, 3073–3083.
- J. Pisonero, B. Fernández and D. Günther, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, **24**, 1145–1160.
- C. M. Mahoney, *Mass Spectrom. Rev.*, 2010, **29**, 247–293.
- C. R. Shick, Jr, P. A. DePalma, Jr and R. K. Marcus, *Anal. Chem.*, 1996, **68**, 2113–2121.
- L. Li, C. M. Barshick, J. T. Millay, A. V. Welty and F. L. King, *Anal. Chem.*, 2003, **75**, 3953–3961.
- R. Pereiro, A. Solà-Vázquez, L. Lobo, J. Pisonero, N. Bordel, J. M. Costa and A. Sanz-Medel, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2011, **66**, 399–412.
- Ph. Belenguer, M. Ganciu, Ph. Guillot and Th. Nelis, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2009, **64**, 623–641.
- L. Lobo, J. Pisonero, N. Bordel, R. Pereiro, A. Tempez, P. Chapon, J. Michler, M. Hohl and A. Sanz-Medel, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, **24**, 1373–1381.
- J. N. Robertson-Honecker, N. Zhang, A. Pavkovich and F. L. King, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, **23**, 1508–1517.
- N. Zhang and F. L. King, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, **24**, 1489–1497.
- G. Gu, M. DeJesus and F. L. King, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, **26**, 816–821.
- N. Tuccitto, L. Lobo, A. Tempez, I. Delfanti, P. Chapon, S. Canulescu, N. Bordel, J. Michler and A. Licciardello, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2009, **23**, 549–556.

- 20 L. Lobo, N. Tuccitto, N. Bordel, R. Pereiro, J. Pisonero, A. Licciardello, A. Tempez, P. Chapon and A. Sanz-Medel, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, **396**, 2863–2869.
- 21 S. Canulescu, J. Whitby, K. Fuhrer, M. Hohl, M. Gonin, T. Horvath and J. Michler, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, **24**, 178–180.
- 22 M. C. Jecklin, G. Gamez and R. Zenobi, *Analyst*, 2009, **134**, 1629–1636.
- 23 R. A. Johnson and D. W. Wichern, *Applied Multivariate Statistical Analysis*, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, USA, 2007.
- 24 M. Hohl, A. Kanzari, J. Michler, Th. Nelis, K. Fuher and M. Gonin, *Surf. Interface Anal.*, 2006, **38**, 292–295.
- 25 I. S. Molchan, G. E. Thompson, P. Skeldon, N. Trigoulet, P. Chapon, A. Tempez, J. Malherbe, L. Lobo Revilla, N. Bordel, Ph. Belenguer, T. Nelis, A. Zahri, L. Therese, Ph. Guillot, M. Ganciu, J. Michler and M. Hohl, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, **24**, 734–741.
- 26 C. González, N. Bordel, R. Pereiro and A. Sanz-Medel, *J. Mass Spectrom.*, 2011, **46**, 757–763.
- 27 C. González, J. Pisonero, R. Pereiro, N. Bordel, P. Mazón and A. Sanz-Medel, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, **25**, 1612–1617.
- 28 A. Solá-Vázquez, A. Martín, J. M. Costa-Fernandez, J. Ruiz Encinar, N. Bordel, R. Pereiro and A. Sanz-Medel, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, **389**, 683–690.

## Challenging identifications of polymer coatings by radiofrequency pulsed glow discharge-time of flight mass spectrometry

Cite this: *J. Anal. At. Spectrom.*, 2013, **28**, 1054

Claudia González de Vega,<sup>a</sup> Beatriz Fernández,<sup>\*a</sup> Nerea Bordel,<sup>b</sup> Rosario Pereiro<sup>a</sup> and Alfredo Sanz-Medel<sup>\*a</sup>

Radiofrequency pulsed glow discharge (RF-PGD) coupled to time of flight mass spectrometry (TOFMS) has become a powerful tool for obtaining both elemental and molecular information directly from solid samples. Two GD Grimm-type based designs coupled to TOFMS are compared for the analysis of polymers. One of the chambers is an in-house design ("UNIOVI GD"), while the other (named "GD.1") corresponds to the source included in the initial GD-TOFMS prototype. Operating conditions were similar for both GD designs (15 W of applied power with both chambers, 200 Pa of pressure for GD.1 and 150 Pa for the UNIOVI GD), with argon being the plasma gas used. Experimental results showed that the GD.1 design provides richer molecular information and also better detection limits for polyatomic ions (in the low  $\mu\text{g g}^{-1}$  range); this fact could be attributed to higher distance between the sample and the mass spectrometric interface in GD.1 design. Furthermore, this GD source contains a flow tube inside the anode favouring the formation of polyatomic ions and, thus, providing higher molecular information. Moreover, the use of an argon pre-chamber to minimize the entry of external air, which could interfere in the sought polymer identification, has been successfully evaluated as well. Finally, four conductive polymers (polyaniline, polyphenylene sulfide, polypyrrole and polythiophene) containing carbon, hydrogen and either sulphur or nitrogen have been characterized using RF-PGD-TOFMS (using the GD.1 chamber and the Ar pre-chamber). Results showed that some of the polyatomic ions can be eventually considered as fragments coming from the structures of the corresponding monomers constituting each polymer. Thus, the molecular information provided by RF-PGD-TOFMS under appropriate experimental conditions enables a fast and reliable identification of the studied polymers.

Received 5th March 2013

Accepted 25th April 2013

DOI: 10.1039/c3ja50075f

[www.rsc.org/jaas](http://www.rsc.org/jaas)

### Introduction

The use of glow discharges (GDs) for direct solid elemental analysis in mass spectrometry (MS) is continuously growing these days, because this combination offers extraordinary capabilities, including multi-element and isotopic information in a relatively simple spectrum, low matrix effects, limits of detection in the range of  $\mu\text{g g}^{-1}$  to  $\text{ng g}^{-1}$ , fast sputtering rate (in the order of  $\mu\text{m min}^{-1}$ ) and, with a proper GD design, nanometric depth resolution.<sup>1,2</sup> Moreover, it can be applied to both conducting and insulating materials when powering the GD with radiofrequency (RF) energy. GDs can be operated in a continuous or pulsed powering mode. Pulsed GDs (PGDs) give rise to temporally increased sputter and ionization yields and, therefore, higher ion

signal intensities compared to the continuous operation mode provided that a fast time-gated detector is used.<sup>3</sup>

Analytical GDs have been coupled to different mass analyzers, mainly quadrupoles<sup>4</sup> and double-focusing<sup>5</sup> spectrometers. Also, in recent years, special attention is being paid to their coupling with time of flight mass spectrometry (TOFMS). TOFMS allows a fast collection of the complete mass spectrum, with high precision and sensitivity regardless of the number of isotopes being measured.<sup>6</sup> The fast data acquisition using TOFMS makes it ideally suited for combination with a RF-PGD as the ion source, because it enables the quasi-simultaneous detection of ions all along the GD pulse period. In this way, the three time domains commonly observed in each pulse (denoted as prepeak, plateau and afterglow regions) with different ionization mechanisms can be measured. This allows, for example, the selection of the integration time window which provides the highest analyte signal with the minimum spectral interferences, or the possibility to obtain simultaneously both elemental and molecular information.<sup>7,8</sup>

Regarding the GD ion source design, the pin-type GD has been most commonly used in GD-MS.<sup>9,10</sup> The Grimm-type GD has not

<sup>a</sup>Department of Physical and Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Oviedo, Julian Clavería, 8 33006 Oviedo, Spain. E-mail: fernandezbeatriz@uniovi.es; asm@uniovi.es; Fax: +34 985 10 31 25; Tel: +34 985 10 34 74

<sup>b</sup>Department of Physics, Faculty of Science, University of Oviedo, Calvo Sotelo s/n, 33007 Oviedo, Spain



been so frequently employed in MS, even if it has been shown that after proper modifications such a design can be an advantageous ion source for MS<sup>11,12</sup> offering interesting features, particularly for depth profile analysis. Two modified GD Grimm-type designs coupled to an orthogonal TOFMS have been recently compared for the elemental analysis of stainless steels<sup>13</sup> and glasses,<sup>14</sup> paying special attention to the pulsed RF powering mode. One of the chambers (“UNIOVI GD”) was designed and constructed in our laboratory,<sup>14</sup> while the other one (denoted as “GD.1” design) corresponded to the ion source included in the former GD-TOFMS prototype.<sup>15</sup> The differences between both GD designs are mainly two: the shorter distance from the sample surface to the sampler cone, and the absence of a “flow tube” in the UNIOVI GD (existing in the GD.1) in order to direct the gas flow towards the sample surface (aiming at favouring the sample sputtering and ion extraction). Comparative results showed that the UNIOVI GD source provides slightly lower sensitivities for the analysis of conducting materials compared to the source with the flow tube,<sup>13</sup> but it affords much better performance for the elemental analysis of glass samples.<sup>14</sup>

Some techniques have been described for direct analysis of polymers, such as secondary ion mass spectrometry (SIMS).<sup>16</sup> However, SIMS also presents some drawbacks, including high cost and long-time analysis. Otherwise, GD-MS offers a promising alternative tool for rapid and sensitive analysis of polymers.<sup>17,18</sup> Preliminary studies have shown the analytical potential of RF-PGD-TOFMS for molecular depth profiling of polymers deposited on silicon wafers using the GD.1 design.<sup>19</sup> Also, the identification of brominated flame retardants in polyurethane coatings was successfully carried out using that source.<sup>20</sup>

Concerning the analysis of polymer samples, conductive polymers are organic polymers that conduct electricity, and so they are able to combine the electrical properties of the metal conductors with the typical advantages of plastics. These polymers are used in varied applications including radiofrequency identification devices, light emitting diodes,<sup>21</sup> chemical sensors,<sup>22</sup> biomedicine and biotechnology (*e.g.* artificial muscles manufacturing).<sup>23</sup> Typical conducting polymers either do not have heteroatoms (*e.g.* its conductivity is based in conjugated C=C bonds) or nitrogen or sulphur as heteroatoms.

In this work, a RF-PGD-TOFMS system is thoroughly investigated and optimized for the reliable identification of polymer materials. The performance of the UNIOVI GD chamber design for the direct analysis of polymers is investigated for the first time and results are compared with those achieved with the GD.1. The use of an argon pre-chamber<sup>24</sup> to minimize the entry of external air (so avoiding formation of polyatomic undesired species) has been evaluated as well. Finally, the analytical potential of such a system has been tested for the identification of four conductive polymers, containing either sulphur or nitrogen.

## Experimental

### Instrumentation

The RF-PGD-TOFMS instrument consists of a RF-GD bay unit from Horiba Jobin Yvon (Longjumeau, France) coupled to a fast orthogonal time-of-flight mass spectrometer (TOFWERK,

Switzerland) with a microchannel plate detector.<sup>15</sup> The mass spectrometer interface has two extraction orifices (sampler and skimmer cones) to take out the ions from the GD plasma into a lower pressure mass analyzer. The sampler and skimmer orifice diameters are 0.5 mm and 1 mm, respectively. The power is supplied to the GD through the back side of the sample by a RF-power generator operating at 13.56 MHz and a refrigerating disc is used to keep the samples at low temperatures (<5 °C). The RF power supply can be run either in pulsed mode with a frequency between 0.1 Hz and 10 kHz and a pulse width from 50 μs up to several milliseconds or in non-pulsed mode. 2 ms of pulse width and 4 ms of pulse period have been selected in our experiments.

The design of the two GD chamber designs investigated (UNIOVI GD and GD.1) is described elsewhere.<sup>14</sup> Briefly, the UNIOVI GD consists of a stainless steel disk of 45 mm diameter and 7 mm thickness allowing a short distance from the sample surface to the sampler cone (approximately 8.8 mm). The discharge gas was driven to the 4 mm anode cylinder through eight concentric inner channels (located about 2 mm from the cathode surface) which constrain the GD plasma in a symmetric way. The GD.1 was a copper-based GD chamber similar to those used in the commercial GD-OES instruments from Horiba Jobin Yvon, with a 4 mm diameter anode and 15.5 mm thickness. Ar is introduced into the discharge through four holes located on the side of the anode tube. A 2.5 mm inner diameter flow tube (EMPA, Switzerland) is inserted from the back of the anode to face the gas flow towards the cathode surface.

An argon pre-chamber was used in some experiments. It consists of a circular plastic piece that surrounds the sample under analysis once it is placed in the GD source. It is made of high density polyethylene (with an inner diameter of 7.5 cm) and allowing analysis of samples with dimensions lower than 9 cm × 9 cm and 2.1 cm thick. It includes an inlet and an outlet so that a continuous argon flow (1.5 L min<sup>-1</sup>, 99.999% minimum purity) was maintained during the sample analysis.<sup>24</sup>

The TOFMS was operated with an ion extraction frequency of 33 kHz to reach a mass range up to 261 *m/z*. The ion response was monitored along 250 successive TOF extractions. A mass spectrum has been recorded every 99 μs (the sum of three successive TOF extractions) to monitor the ion species along the pulse period and a delay signal acquisition time of 150 ns was used for all measurements. Analyte ion signals, both for elemental and molecular species, showed their maximum intensity in the afterglow region of the pulse. The software used for data treatment allows the calibration of the mass spectrum using the exact mass of <sup>12</sup>C<sup>+</sup> and <sup>80</sup>Ar<sub>2</sub><sup>+</sup>. The GD source is vacuum evacuated using a dry pump (Triscroll 300, Varian Inc., Palo Alto, USA), and the interface and TOFMS regions using a multi-stage turbo pump (TMH 261, Pfeiffer Vacuum, Germany).

### Reagents and materials

Bisphenol A [2,2-bis(5-hydroxyphenyl)propane], phloroglucinol and 3,3',5,5'-tetrabromobisphenol A (TBBPA) were purchased from Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany). Diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (MDI) and tetrahydrofuran (THF) were

provided by Merck (Darmstadt, Germany) and Chromanorm (Leuven, Belgium), respectively. These reagents were used to synthesize a bromine-containing polymer. Polystyrene, polyaniline (PANI), polyphenylene sulfide (PPS), polypyrrole (PPY) and polythiophene (PT) were also purchased from Sigma-Aldrich. Electronic quality silicon wafers ( $525 \pm 25 \mu\text{m}$  thick) from University Wafer (USA) were used as the polymer support. High-purity argon (99.999% minimum purity) from Air Liquide (Avilés, Spain) was employed as plasma gas for RF-PGD-TOFMS experiments.

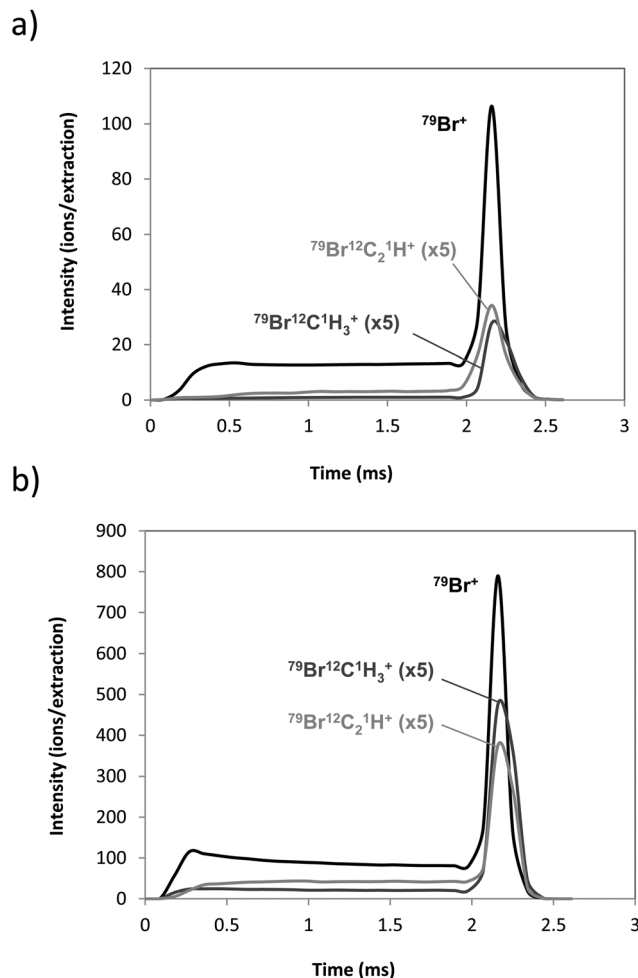
A polyurethane polymer was prepared from bisphenol A, TBBPA and MDI as functional monomers, phloroglucinol as an additional cross-linker and THF as a solvent. The final concentration of bromine in the polymer was 27.9%. The synthesis was published elsewhere.<sup>16</sup> Polystyrene and the four conductive polymers (PANI, PPY, PPS and PT) were dissolved in chloroform and deposited on silicon wafers. The final thickness of the polymer coatings onto the Si support was in the range of 4–5  $\mu\text{m}$  (the thickness of the layers was determined using a mechanical profilometer from Ambios Technology, USA). Nitrile gloves, protective clothing and safety glasses were worn while preparing the polymers. A respirator equipped with two organic vapour/particulate filters was used.

## Results and discussion

### Comparison of UNIOVI GD and GD.1 ion sources

Applied pulse power and Ar discharge pressure parameters were optimized for both GD chamber configurations aiming at obtaining a compromise between high sensitivity for sought polyatomic detection and reproducible analysis. A polyurethane polymer containing bromine (tetrabromobisphenol A) was used as the model for such studies because of the presence of bromine (not present in potential air leaks) to better follow any trends of observed polymer-derived polyatomics. After proper optimization, the GD selected experimental conditions were rather similar for both GD designs (15 W of applied power with both chambers, 200 Pa of pressure for GD.1 and 150 Pa for the UNIOVI GD). It should be noted that by using such soft settings the thermal decomposition of the samples can be minimized.

Fig. 1a and b show the pulse profiles observed, for  $^{79}\text{Br}^+$  and two selected molecular ions containing bromine ( $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}^1\text{H}_3^+$  and  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}_2^1\text{H}^+$ ), with the UNIOVI GD and GD.1 chambers respectively. In the prepeak region occurs the ionization of discharge gas, whereas in the plateau the plasma is stabilized and begins the formation of polyatomic ions of the sample. As can be seen, analyte signals are more intense with the GD.1 (Fig. 1b) than with UNIOVI GD (Fig. 1a) both in the plateau (it can be observed that polyatomic ions signals with the UNIOVI GD in the plateau are almost negligible) and afterglow regions. As expected, the highest intensities were obtained in the afterglow region (that arises upon termination of the pulse powering) with both GD chambers, so this time domain was used in further experiments as the analytical signal for data evaluation.<sup>16,17</sup> The temporal responses of  $^{79}\text{Br}^+$  and  $^{81}\text{Br}^+$  were monitored under the select experimental conditions and it should be stated that the isotopic ratio  $^{79}\text{Br}^+ / ^{81}\text{Br}^+$  was found to



**Fig. 1** Pulse profile of  $^{79}\text{Br}^+$ ,  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}^1\text{H}_3^+$  and  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}_2^1\text{H}^+$  measured in a polyurethane polymer containing TBBPA for the two investigated GD designs: (a) UNIOVI GD (150 Pa, 15 W) and (b) GD.1 (200 Pa, 15 W).

be  $0.99 \pm 0.05$  (4% deviation from the natural isotope abundance ratio).

To test the analytical performances of both GD designs, a comparative study of detection limits (DLs) was carried out (using the afterglow domain). DLs were calculated as the concentration corresponding to three times the standard deviation of ten independent measurements of the spectrum background near the corresponding mass divided by the ratio between the signal intensity and the analyte concentration (a polymer containing TBBPA was used in this study). DLs are collected in Table 1. As can be observed, DLs achieved with the GD.1 were better than those obtained using the UNIOVI GD configuration: DLs were one order of magnitude lower for the two investigated bromine polyatomic ions,  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}^1\text{H}_3^+$  and  $^{79}\text{Br}^{12}\text{C}_2^1\text{H}^+$ , using the GD.1 chamber.

Different ways to distinguish between polyatomic ions directly arising from the sample and those formed in the plasma by recombination with external compounds (*i.e.* from air leaks) were investigated in our experiments. For this purpose, a polystyrene sample coating was selected because this polymer has a simple chemical composition just containing



**Table 1** Detection limits ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) obtained using UNIOVI GD and GD.1 sources for the analysis of a polymer containing TBBPA by RF-PGD-TOFMS (afterpeak region)

Ions	UNIOVI GD	GD.1
$^{79}\text{Br}^+$	5.4	3.2
$^{79}\text{Br}^{12}\text{C}^1\text{H}_3^+$	86	4.7
$^{79}\text{Br}^{12}\text{C}_2^1\text{H}^+$	56	9.8

carbon and hydrogen. Fig. 2 shows the observed evolution of some polyatomic ions with the discharge pressure (both using the UNIOVI GD and GD.1 designs). As can be seen for the UNIOVI GD, the  $^{12}\text{C}_3^1\text{H}_2^+$  and  $^{12}\text{C}_4^1\text{H}_3^+$  signals (Fig. 2a) exhibit a maximum at the lower pressures assayed (it was not possible to investigate pressures lower than 150 Pa because discharge instabilities appeared). Above 200 Pa such molecular ion signals decreased dramatically (probably due to polyatomic fragmentation within the plasma). However, as shown in Fig. 2b, observed polyatomic ions containing  $^{16}\text{O}^+$  and  $^{14}\text{N}^+$  (arising most likely from recombination with atoms from air leak in the plasma, as the polymer sample just contains hydrogen and carbon) followed a different trend, and the maximum intensity was achieved at slightly higher pressures.

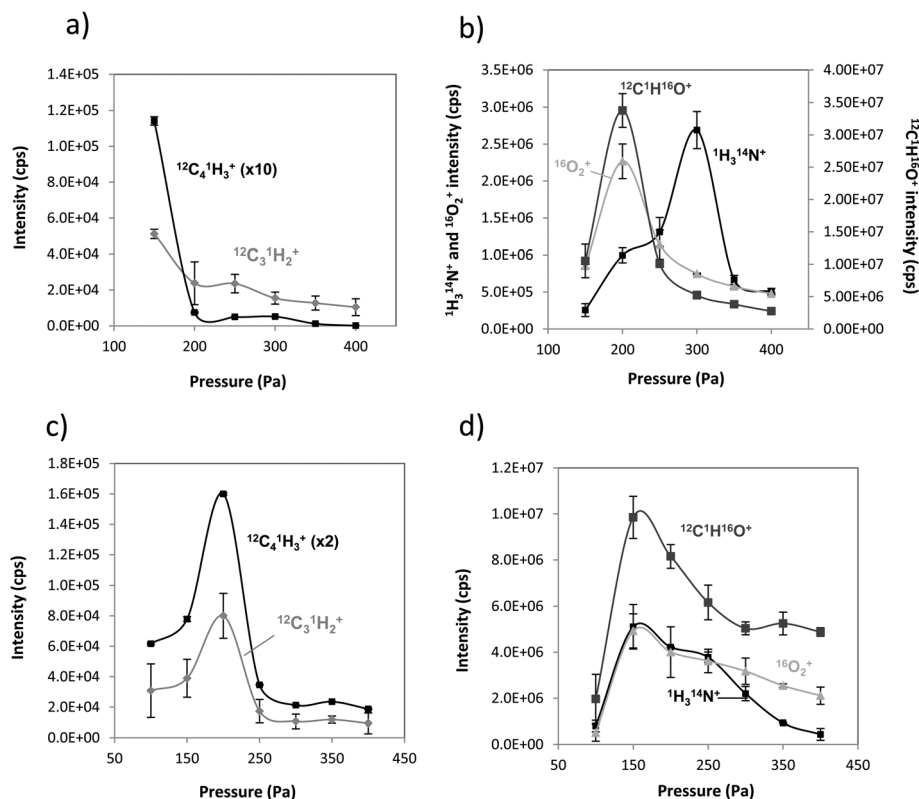
Using the GD.1 ion source, it can be seen in Fig. 2c that those molecular ions just containing carbon and hydrogen followed a similar behaviour, but again a different trend with pressure

than species with N and O heteroatoms (see Fig. 2d). The most salient difference using the GD.1 is the steeper signal decrease at increasing pressures for polyatomic ions just containing sample constituents (2c), C and H, as compared to those ions containing N or O (2d). It could be attributed to the fact that at lower pressures polyatomic ions are formed but with higher pressures, they break down and they do not present similar recombination processes.

### Analysis of conductive polymers

The GD.1 ion source was selected for the analysis of conductive polymers as richer molecular information and better detection limits for polyatomic ions can be obtained. The chemical structures of the four heteroatom-containing conductive polymers investigated are shown in Fig. 3: two of them (PPS and PT) contain carbon, hydrogen and sulphur, while the other two (PANI and PPY) are made of carbon, hydrogen and nitrogen.

To start with, the PPS polymer was chosen as the “model” compound for RF-PGD-TOFMS optimization and analytical characterization purposes. As mentioned above, optimised operating conditions for GD.1 of 200 Pa and 15 W were obtained. Then, a selection of the polyatomic ions was carried out through the mass spectrum. In this selection, polyatomic ions formed by N or O were also found although the PPS polymer just contains C, H and S (*i.e.* some recombination takes place with external elements likely from air). Thus, aiming at



**Fig. 2** Effect of pressure on some polyatomic ion signals, for a polystyrene model sample, in the afterglow region with each investigated GD source (applied RF power: 15 W): (a) UNIOVI GD ( $^{12}\text{C}_4^1\text{H}_3^+$  and  $^{12}\text{C}_3^1\text{H}_2^+$  ions), (b) UNIOVI GD (polyatomic ions containing O and N), (c) GD.1 ( $^{12}\text{C}_4^1\text{H}_3^+$  and  $^{12}\text{C}_3^1\text{H}_2^+$  ions) and (d) GD.1 (polyatomic ions containing O and N).

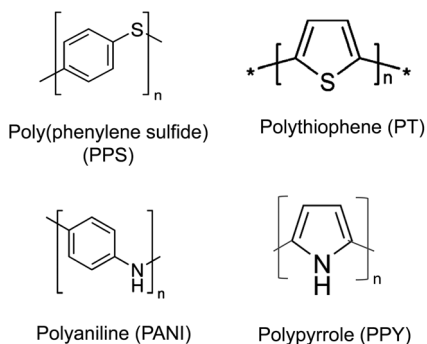


Fig. 3 Chemical structures of the four conductive polymers investigated.

minimizing air microleaks in the seal between the sample and the GD source, a surrounding chamber which warrants a continuous isolating argon flow around the solid sample during the analysis<sup>24</sup> preventing external elements to reach the plasma and, therefore, the formation of undesired polyatomic ions, has been investigated. Fig. 4 shows the mass spectra in the afterglow region obtained for two molecular ions,  $^{12}\text{C}_2^1\text{H}_3^+$  and  $^{12}\text{C}^1\text{H}_3^{16}\text{O}^+$ . Ion signals were normalized with respect to the  $^{36}\text{Ar}^+$  signal. As can be observed, while the signal intensities for the molecular ion  $^{12}\text{C}_2^1\text{H}_3^+$  (Fig. 4b) are similar with and without the pre-chamber, the  $^{12}\text{C}^1\text{H}_3^{16}\text{O}^+$  signal (that is, the recombination formed in the plasma with air components because the sample does not contain oxygen) decreased

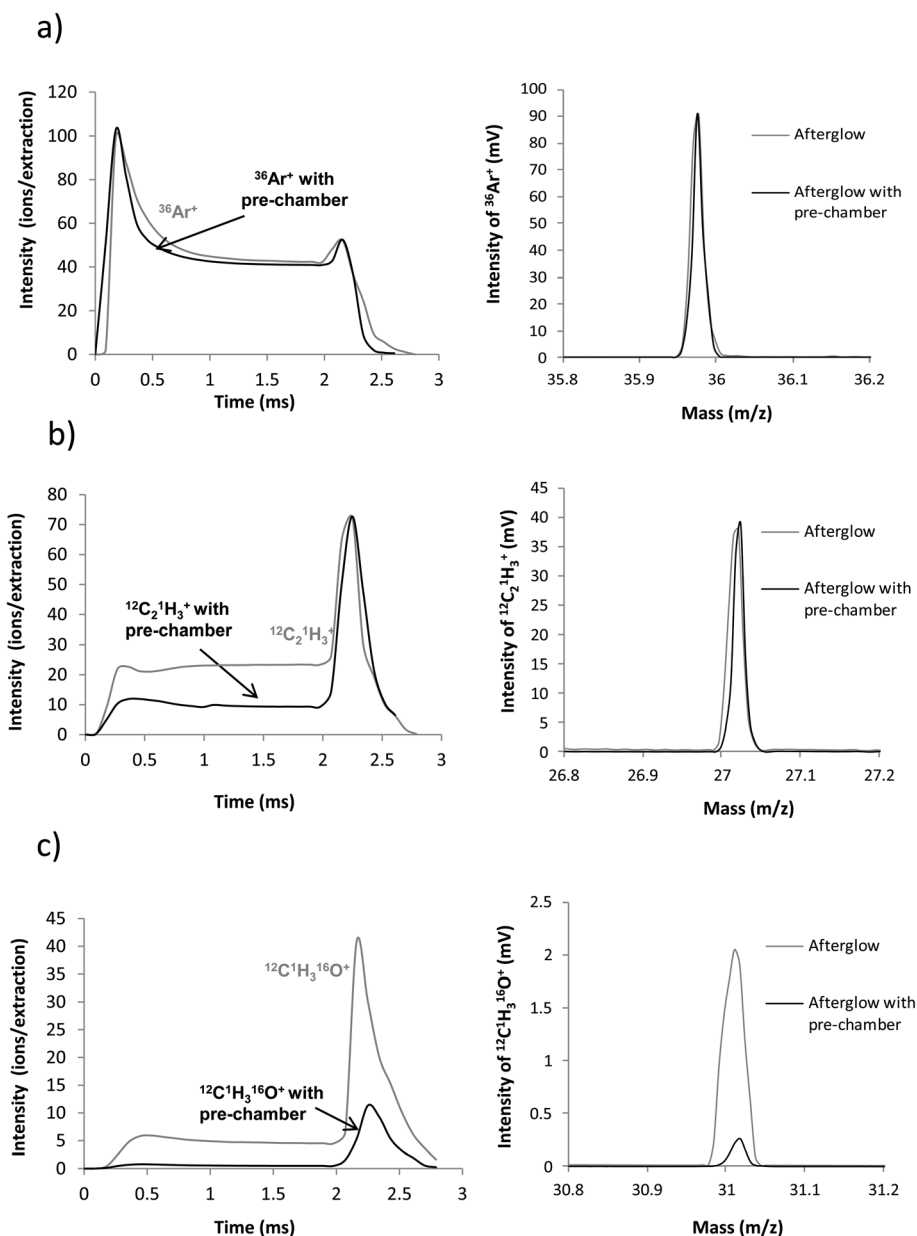


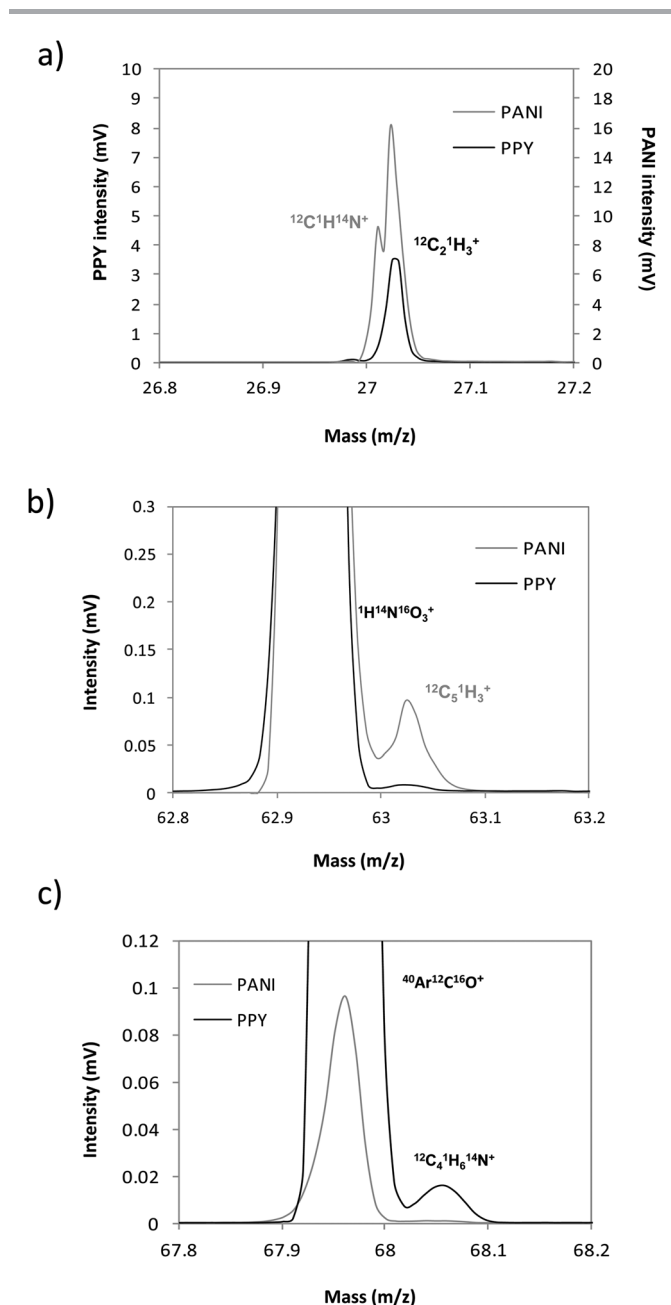
Fig. 4 Analysis of the PPS conductive polymer by RF-PGD-TOFMS using the GD.1 source, with and without the argon pre-chamber. Ion signals were normalized with respect to  $^{36}\text{Ar}^+$ . Operating conditions: 200 Pa, 15 W. Mass spectra in the afterglow region obtained for: (b)  $^{12}\text{C}_2^1\text{H}_3^+$  and (c)  $^{12}\text{C}^1\text{H}_3^{16}\text{O}^+$ .

drastically using the argon pre-chamber (Fig. 4c). So, it can be stated that the pre-chamber helps us to minimize the presence of undesirable recombinant polyatomics which would hinder the analytical characterization of the actual polymers.

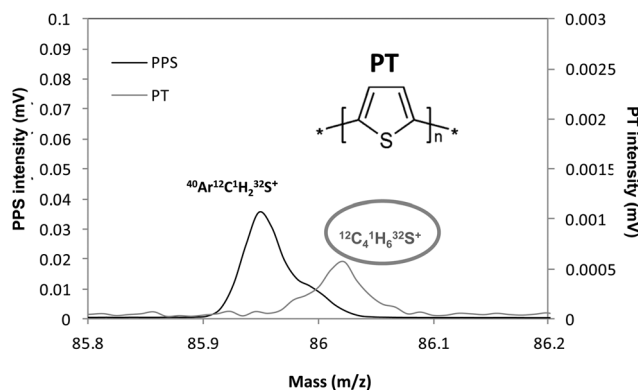
Finally, to investigate the potential of RF-PGD-TOFMS to discriminate different conductive polymers, the analysis of PANI and PPY was carried out, using the argon pre-chamber. Both polymers just contain C, H and N (Fig. 3 shows that the only difference between them is the position of the N heteroatom in the structure). Fig. 5 shows different regions of the mass spectra observed in the afterglow domain for PANI and

**Table 2** Comparison of some of the polyatomic ions found in conductive polymers containing S (PPS and PT) under the optimum conditions by RF-PGD-TOFMS using the GD.1 source and the argon pre-chamber

<i>m/z</i>	Polyatomic	PPS	PT
33.987	H <sub>2</sub> S <sup>+</sup>	✓	✓
51.023	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	✓	✓
56.979	C <sub>2</sub> HS <sup>+</sup>	✓	
63.023	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	✓	
86.018	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> S <sup>+</sup>		✓



**Fig. 5** Representative mass spectra regions obtained in the afterglow region for conductive polymers containing N (PPY and PANI) by RF-PGD-TOFMS using the GD.1 source and the argon pre-chamber. (a) 27 *m/z*, (b) 63 *m/z* and (c) 68 *m/z*.



**Fig. 6** Mass spectra obtained in the afterglow region for conductive polymers containing S (PPS and PT) by RF-PGD-TOFMS using the GD.1 source and the argon pre-chamber in the surroundings of 86 *m/z*.

PPY. As can be seen, the signals for  $^{12}\text{C}^1\text{H}^{14}\text{N}^+$  (Fig. 5a) and  $^{12}\text{C}_5^1\text{H}_3^+$  (Fig. 5b) polyatomic ions are present only in PANI. Interestingly, the union of these two fragments constitutes the monomer of such a PANI polymer. Moreover, in Fig. 5c a characteristic molecular ion,  $^{12}\text{C}_4^1\text{H}_6^{14}\text{N}^+$ , corresponding to the structure of the basic unit of the PPY can be observed. In other words, it would be feasible to distinguish the two polymers (formed by the same elements) by polyatomic ions of each one.

A similar RF-PGD-TOFMS individual study was carried out with the two conductive polymers containing sulphur: PPS and PT (both just contain C, H and S). Table 2 shows a comparison of some of the polyatomic ions found in PPS and PT under the optimum conditions using the GD.1 source with the argon pre-chamber. Some of the polyatomic ions as  $^1\text{H}_2^{32}\text{S}^+$  or  $^{12}\text{C}_4^1\text{H}_3^+$  are present in both polymers. Nevertheless,  $^{12}\text{C}_2^1\text{H}^{32}\text{S}^+$  is only present in PPS, and the addition of this polyatomic ion with the  $^{12}\text{C}_4^1\text{H}_3^+$  would constitute the monomer of PPS. Moreover, the  $^{12}\text{C}_4^1\text{H}_6^{32}\text{S}^+$  signal was observed only for the PT polymer (see Fig. 6), and so it happens to provide a signal directly related to the basic monomer constituting this polymer.

## Conclusions

A RF-PGD-TOFMS system has been optimised for detection of polyatomics sputtered from polymer samples (two GD designs were investigated) in terms of sensitivity for polyatomic ions measurement and ability for differentiation of polyatomics related to the sample material (as opposed to recombinations of

sample ions with external compounds). Results showed the noticeable influence of GD pressure. Also, the minimization of external air entry by resorting to an Ar pre-chamber, to reduce formation of undesired polyatomic species, has been proved to be critical.

The research presented constitutes a notorious “step forward” to show that reliable identification of polymers by RF-PGD-TOFMS is feasible. In fact, results demonstrated that it is possible to differentiate rather similar polymers containing just the same elements, such as PPS and PT, or PANI and PPY, based on the measurement of characteristic fragments from the corresponding monomers of the sought polymer.

To conclude, important aspects of RF-PGD-TOFMS for potential fast polymer samples screening, as the absence of sample preparation before the measurement and the high sample throughput attainable (analysis time is shorter than five minutes) should be also emphasized here.

## Acknowledgements

Financial support from “Plan Nacional de I+D+I” (Spanish Ministry of Science and Innovation and FEDER Programme) through MAT2010-20921-C02 as well from Consejería de Educación y Ciencia del Principado de Asturias (ref. COF11-21) is gratefully acknowledged. C. González de Vega acknowledges the FPI grant (ref. BES-2011-045044) associated with the MAT2010-20921-C02 project. Finally, we are especially thankful for the contract with Horiba Jobin Yvon for the loan of the GD-TOFMS instrument.

## References

- 1 J. Pisonero, B. Fernández, R. Pereiro, N. Bordel and A. Sanz-Medel, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2006, **25**, 11–18.
- 2 N. Jakubowski, R. Dorka, E. Steers and A. Tempez, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, **22**, 722–735.
- 3 Ph. Belenguer, M. Ganciu, Ph. Guillot and Th. Nelis, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2009, **64**, 623–641.
- 4 M. Voronov and V. Hoffmann, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, **22**, 1184–1188.
- 5 J. Pisonero, I. Feldmann, N. Bordel, A. Sanz-Medel and N. Jakubowski, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, **382**, 1965–1974.
- 6 R. Pereiro, A. Solà-Vázquez, L. Lobo, J. Pisonero, N. Bordel, J. M. Costa and A. Sanz-Medel, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2011, **66**, 399–412.
- 7 D. Fliegel, K. Fuhrer, M. Gonin and D. Günther, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, **386**, 169–179.
- 8 A. Solà-Vázquez, J. M. Costa-Fernández, R. Pereiro and A. Sanz-Medel, *Analyst*, 2011, **136**, 246–256.
- 9 C. Venzago, L. Ohanessian-Pierrard, M. Kasik, U. Collisi and S. Bande, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 189–193.
- 10 M. R. DeJesus, G. Gu, F. L. King, J. H. Barnes and C. L. Lewis, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, **26**, 2206–2215.
- 11 C. Beyer, I. Feldmann, D. Gilmour, V. Hoffmann and N. Jakubowski, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2002, **57**, 1521–1533.
- 12 M. Vázquez Peláez, J. Pisonero, J. M. Costa-Fernández, R. Pereiro, N. Bordel and A. Sanz-Medel, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, **18**, 612–617.
- 13 C. González Gago, L. Lobo, J. Pisonero, N. Bordel, R. Pereiro and A. Sanz-Medel, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2012, **76**, 159–165.
- 14 M. Bouza, B. Fernández, C. González-Gago, N. Bordel, R. Pereiro and A. Sanz-Medel, *Anal. Chim. Acta*, 2012, **756**, 30–36.
- 15 M. Hohl, A. Kanzari, J. Michler, T. Nelis, K. Fuhrer and M. Gonin, *Surf. Interface Anal.*, 2006, **38**, 292–295.
- 16 C. M. Mahoney, *Mass Spectrom. Rev.*, 2010, **29**, 247–293.
- 17 C. R. Shick, P. A. Depalma and R. K. Marcus, *Anal. Chem.*, 1996, **68**, 2113–2121.
- 18 R. K. Marcus, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**, 1271–1277.
- 19 L. Lobo, N. Tuccitto, N. Bordel, R. Pereiro, J. Pisonero, A. Liciardello, A. Tempez, P. Chapon and A. Sanz-Medel, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, **396**, 2863–3869.
- 20 C. González de Vega, L. Lobo, B. Fernández, N. Bordel, R. Pereiro and A. Sanz-Medel, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, **27**, 318–326.
- 21 M. Kim, Y. S. Lee, Y. C. Kim, M. S. Choi and J. Y. Lee, *Synth. Met.*, 2011, **161**, 2318–2322.
- 22 U. Lange, N. V. Roznyatovskaya and V. M. Mirsky, *Anal. Chim. Acta*, 2008, **614**, 1–26.
- 23 Y. A. Ismail, J. G. Martínez, A. S. Al Harrasi, S. J. Kim and T. F. Otero, *Sens. Actuators, B*, 2011, **160**, 1180–1190.
- 24 L. Lobo, N. Bordel, R. Pereiro, A. Tempez, P. Chapon and A. Sanz Medel, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, **26**, 798–803.

# Use of radiofrequency power to enable glow discharge optical emission spectroscopy ultrafast elemental mapping of combinatorial libraries with nonconductive components: nitrogen-based materials

Claudia Gonzalez de Vega · Deborah Alberts · Vipin Chawla · Gaurav Mohanty · Ivo Utke · Johann Michler · Rosario Pereiro · Nerea Bordel · Gerardo Gamez

Received: 14 May 2014 / Accepted: 2 June 2014 / Published online: 6 July 2014  
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014

**Abstract** Combinatorial chemistry and high-throughput techniques are an efficient way of exploring optimal values of elemental composition. Optimal composition can result in high performance in a sequence of material synthesis and characterization. Materials combinatorial libraries are typically encountered in the form of a thin film composition gradient which is produced by simultaneous material deposition on a substrate from two or more sources that are spatially separated and chemically different. Fast spatially resolved techniques are needed to characterize structure, composition, and relevant properties of these combinatorial screening samples. In this work, the capability of a glow discharge optical emission spectroscopy (GD-OES) elemental mapping system is

extended to nitrogen-based combinatorial libraries with nonconductive components through the use of pulsed radiofrequency power. The effects of operating parameters of the glow discharge and detection system on the achievable spatial resolution were investigated as it is the first time that an rf source is coupled to a setup featuring a push-broom hyperspectral imaging system and a restrictive anode tube GD source. Spatial-resolution optimized conditions were then used to characterize an aluminum nitride/chromium nitride thin-film composition spread. Qualitative elemental maps could be obtained within 16.8 s, orders of magnitude faster than typical techniques. The use of certified reference materials allowed quantitative elemental analysis maps to be extracted from the emission intensity images. Moreover, the quantitative procedure allowed correcting for the inherent emission intensity inhomogeneity in GD-OES. The results are compared to quantitative depth profiles obtained with a commercial GD-OES instrument.

Published in the topical collection *Emerging Concepts and Strategies in Analytical Glow Discharges* with guest editors Rosario Pereiro and Steven Ray.

**Electronic supplementary material** The online version of this article (doi:10.1007/s00216-014-7941-2) contains supplementary material, which is available to authorized users.

C. Gonzalez de Vega · R. Pereiro  
Department of Physical and Analytical Chemistry, University of Oviedo, Julián Clavería 8, 33008 Oviedo, Spain

D. Alberts · V. Chawla · G. Mohanty · I. Utke · J. Michler  
EMPA, Laboratory for Mechanics of Materials and Nanostructures, Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology, Feuerwerkerstrasse 39, 3602 Thun, Switzerland

N. Bordel  
Department of Physics, University of Oviedo, Calvo Sotelo s/n, 33006 Oviedo, Spain

G. Gamez (✉)  
Department of Chemistry and Biochemistry, Texas Tech University, Memorial Circle & Boston, Lubbock, TX 79409-1061, USA  
e-mail: gerardo.gamez@ttu.edu

**Keywords** Glow discharge · Optical emission spectroscopy · Hyperspectral imaging · Surface elemental mapping · Materials combinatorial libraries

## Introduction

Combinatorial materials science, also referred to as combinatorial approach, aims at the rapid discovery and optimization of known and new materials by combining efficient synthesis of a large number of different material compositions and high-throughput property screening methods. Combinatorial thin films have been widely used to study composition–structure–property relationships [1]. A particularly powerful way to



rapidly identify new compositions and compounds with enhanced physical properties is by combining information regarding the distribution of structural phases across phase diagrams with mapping of functional properties.

Nitride-based coated systems have been extensively investigated because they offer a good performance as a result of a combination of hardness, elastic modulus, toughness, residual stress, and surface morphology (roughness). CrAlN films and/or their alloys are widely used for industrial applications due to their excellent physical, chemical, and mechanical properties. It was shown that their increased hardness, wear resistance, and thermal stability in comparison to CrN, TiN, or TiAlN coatings are strongly influenced by the phase content and structure [2]. Moreover, these films are, probably, the most promising nitrides for protective coatings due to the formation of complex aluminum and chromium oxides, which eventually suppress oxygen diffusion into the bulk [3]. However, this is a very broad research field since the coating deposition mode can be either physical (physical vapor deposition, PVD) or chemical (chemical vapor deposition, CVD) and also because binary or ternary nitrides can be deposited, whose structure depends on the deposition mode and conditions, while coatings can be composed of either one (monolithic) or several sublayers (multilayer) [4]. The optimization of coating processes and the determination of coating degradation mechanisms are based on the studies of the microstructure and elemental and chemical compositions. Nitride-based thin film investigations require rapid screening techniques to test and evaluate variations in composition, structure, and property.

Glow discharges (GD) are used as atomization/excitation/ionization sources for different techniques in analytical spectrochemistry [5]. First, GD coupled to optical emission spectroscopy (OES) gained interest as a direct bulk solid analysis technique, and later on, as depth profile analysis technique, especially due to the achievable high depth resolution (in ranges of nm) [6] and the multi-elemental quantitative information that can be obtained within a very short time (sputtering rates are of  $\mu\text{m min}^{-1}$ ). However, the lateral elemental resolution is relatively poor due to the cathodic sputtering process of the solid sample surface, i.e., in Grimm-type GD sources, the diameter of the sputtered area depends on the inner diameter of the anode.

More recent studies have demonstrated that useful laterally resolved information can be obtained within the sputtered area of the sample while operating the GD under pulsed conditions [7, 8]. As an example, Webb et al. [9] showed, through the analysis of a nickel–chromium alloy substrate with a solid copper inclusion, that the spatial resolution was greatly improved through the use of pulsed direct-current (dc)-powered GD compared to continuous dc-powered GD. The potential impact of such an approach becomes evident by realizing that, in principle, it

would be feasible for the GD source to accommodate very large samples, making it possible to carry out ultrafast 3D elemental mapping, opening the way for a whole new range of possibilities and applications because current techniques require several-to-tens of hours for allowing surface composition mapping of large area samples [10]. However, the use of dc-powered GD is only limited to conducting sample analysis, and radiofrequency (rf) power has to be used to enable nonconductive sample analysis. Real-life applications of this technique have been shown by Gamez et al. through the use of rf-powered GD quantitative elemental mapping of separated protein mixtures on blotting membranes, as well as qualitative mapping of photographic film and printed electrical circuit board sample targets, employing a monochromatic imaging system [7, 8].

Also, a previous work has shown the capability of GD-OES coupled to a push-broom hyperspectral imaging system using a pulsed-dc, restrictive-anode-tube GD source for the analysis of metal alloy composition spread thin films [10]. The aim of the present study is to perform 2D surface elemental mapping of nitrogen-based materials combinatorial libraries with nonconductive components by employing a pulsed radiofrequency restrictive-anode-tube GD, as opposed to the GD lamp used in [7]. The effects of the operating parameters of the glow discharge and of the detection system on the achievable spatial resolution are investigated. The optimized conditions, in terms of spatial resolution, are then used in the quantitative analysis of an AlN–CrN thin film composition gradient.

## Experimental and methods

### GD-OES elemental mapping system

Most of the instrumentation used in this study to perform GD-OES elemental mapping has been described in detail previously by Gamez et al. [11] and consists of a glow discharge source that is coupled to a push-broom hyperspectral imaging system. The glow discharge has an end-on Grimm-type geometry with a hollow copper anode (internal diameter of 7 mm) and with the radiofrequency power applied to the back of the sample. A copper mesh is placed around the chamber simulating a Faraday cage to avoid interferences from external electric fields. The GD was operated in pulsed mode with an rf power supply from the commercial GD-OES instrument (JY 5000 RF, Jobin Yvon Emission Horiba Group, Longjumeau Cedex, France). More details about the GD-OES elemental mapping system as well as the deposition process are provided in the [Electronic Supplementary Material](#).

## Deposition of AlN-CrN thin film composition gradient

The AlN-CrN film used in this study was deposited on a 4-in. diameter silicon (100) wafer (Semiconductor Wafer) by dc/rf magnetron sputtering system (Mantis Deposition Ltd, UK; model: QPrep). The sputtering targets were aluminum (99.95 % pure, 76.2 mm in diameter×3 mm in thickness) and chromium (99.99 % pure, 76.2 mm in diameter×3 mm in thickness). In order to obtain nitrides, reactive sputtering of Al and Cr was carried out in Ar+N<sub>2</sub> atmosphere by continuous flow of Ar (45 sccm) and N<sub>2</sub> (5 sccm) gases through a mass flow controller into the chamber. A mask was placed ~4 mm above the center of the substrate to produce a steep AlN and CrN composition gradient on either side of the mask [10].

## Results and discussion

### Optimization of experimental working conditions

The measurement conditions were optimized in order to obtain the best resolution of the spectral images. The system works in pulsed rf mode, which has shown to improve the spatial lateral resolution. This is because analyte atoms have limited time to travel between being sputtered and, at continuation, excited, and the moment spectral emission occurs. Furthermore, working in pulsed mode reduces heating of the anode and cathode and enables the analysis of thermally unstable samples.

A copper pin hole in a nickel substrate sample was used for the parameter optimization since copper has two very intense resonant atomic emission lines close to each other, i.e., Cu I 324.75 and Cu I 327.39 nm. The inclusion diameter was approximately of 0.5 mm. A spectral window was selected, in this case between 305 and 375 nm. The measurement conditions were selected as a function of the lateral resolution, which were calculated through the full width at half maximum function (FWHM), as can be seen in Fig. 1. A smaller peak width represents better lateral resolution. The dashed ring of the image in the left side shows the 7-mm diameter area sputtered by the discharge.

Experimental conditions for these analyses were selected as a compromise between high sensitivity and reproducibility, based on previously performed studies in the laboratory during the development of the instrumentation. The different parameters of the GD, as well as of the intensified charge-coupled device (ICCD), have to be taken in account. In order to obtain useful information, the synchronization between the GD and ICCD is required, so it records exactly the same image during the rf pulse. A detailed explanation about the studies carried out is collected in the [Electronic](#)

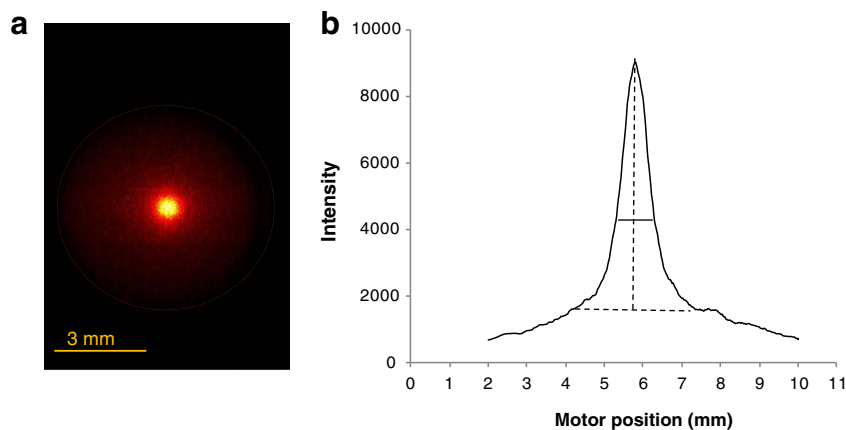
[Supplementary Material](#). The effects of operating conditions on lateral resolution were determined in a similar manner as in the pulsed dc-GD study by Webb et al. [9] to allow better comparison. There are distinct differences in experimental conditions; for example, when working in rf-GD, the plasma is generated first and then it takes a finite time before sample polarization occurs. In contrast, in dc-GD, polarization is accomplished directly by application of the external voltage. Furthermore, the tubular anode configuration used here has a grounded restrictor, while Webb et al. [9] used a floating restrictor. It should also be mentioned that in our case, the rf power supply pulse frequency cannot be changed independently from the pulse duration, only as a function of few selected duty cycle values. Thus, only very few pulse frequencies can be studied without changing the pulse duration, and there has to be a compromise between best pulse frequency and duration. Overall, the trends observed regarding the spatial resolution are in agreement with the results obtained by Webb et al. [9] and Gamez et al. [7], although in the latter study they used line-pair targets. More importantly, the results here show that a 0.5-mm-d. pin can be resolved with a FWHM of 0.5 mm±0.02 mm under pulsed rf power conditions. In contrast, Webb et al. [9] resolved a 1-mm-d. pin with a FWHM of 1 mm±0.01 mm under pulsed dc power, and Gamez et al. [7] showed 0.67 line pairs/mm resolved at 50 % valley under pulsed rf power. It is worth noting that the limitations in this study with respect to having to use longer pulse durations, 62.5 μs, compared to previous pulsed dc-GD studies, 1 μs, could be overcome by choosing the right ICCD gate duration and delay. The optimized operating conditions are summarized in Table 1.

### Elemental mapping of AlN-CrN film

The interest of this study is to visualize the possibility to map such a combinatorial thin film using pulsed rf-GD due to its nonconductive character. A new spectral window between 376 and 446 nm has to be chosen to ensure that the atomic emission lines of Al I 394.40, Al I 396.15, Cr I 425.43, Cr I 427.48, and Cr I 428.98 nm can be detected. Higher plasma power (80 W) was applied in this case because the sample sputtering rates and the emission intensities are lower than those of Cu.

In order to quantify the content of each element in the sample, a calibration is needed. Here, for monochromatic images of various certified reference materials (CRM) and other standards containing different concentrations of Al and Cr, over a wide range were used. Quantitative elemental composition maps were obtained by using a set of CRMs. Using a MATLAB algorithm, which has been developed at EMPA (Thun, Switzerland), a calibration curve can be obtained for each pixel. The data are fitted by a linear curve  $y=mx+b$ , where  $y$  is the emission intensity,  $m$  is the slope,  $x$  is the

**Fig. 1** GD elemental mapping of a Cu pin in a Ni substrate at 1,500 Pa, 20 W, 1 kHz of pulse frequency, 0.0625 of duty cycle, 12  $\mu$ s of gate delay, and 5  $\mu$ s of gate width. **a** Monochromatic image at Cu I 324.7 nm. **b** Horizontal emission profile across Cu pin



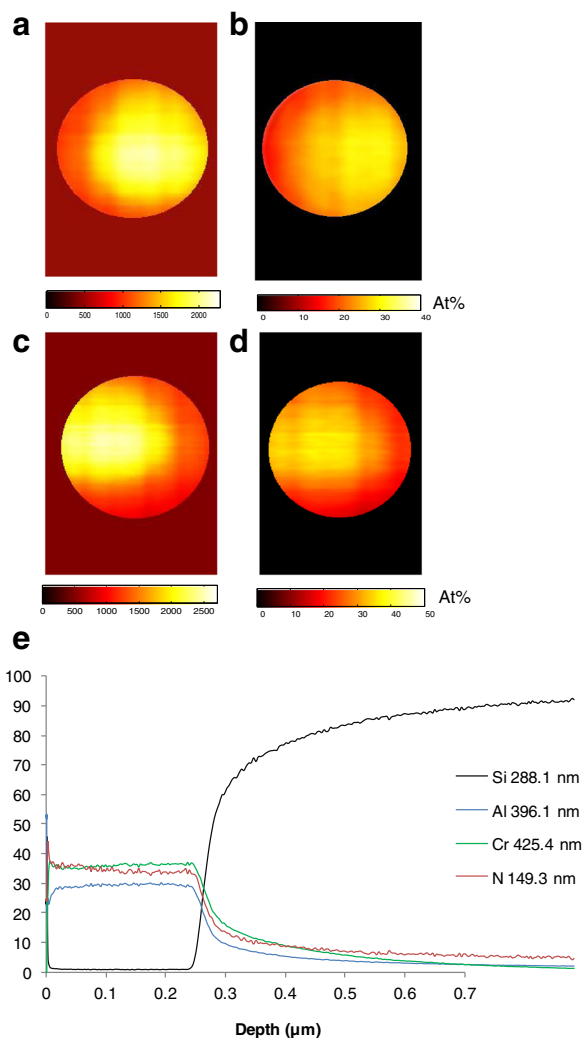
concentrations normalized by relative sputtering rates, and  $b$  is the  $y$ -axis intercept. It is important to note that this type of calibration protocol, where there is a calibration curve for each pixel, actually allows to take into account inherent inhomogeneities of the whole system, such as in the camera (hot pixels, gain heterogeneity), optics, and even the native inhomogeneity of the emission intensity in the glow discharge source as described by Hoffmann and Ehrlich [12]. The qualitative and quantitative maps as well as the CRMs used are provided in the [Electronic Supplementary Material](#).

As mentioned previously, the AlN-CrN thin film was deposited by PVD on a silicon wafer with a mask placed on the substrate to limit the deposition of Al and Cr on each side yielding a steep gradient in composition along the surface in the scale of the GD anode inner diameter. Complete individual qualitative elemental composition maps of this area were obtained in 16.8 s (cf. Fig. 2a, c), which is several orders of magnitude faster than that of typical techniques [10]. Using the parameters of the regression lines calculated previously on

these elemental maps yields the quantitative images for both elements, respectively, as shown in Fig. 2b, d. These images

**Table 1** Optimized experimental conditions for rf-pulsed GD-OES elemental mapping

GD operating parameters	
Duty cycle	0.125
Pulse frequency	2 kHz
Rf power	20 W
Pressure	1,500 Pa
ICCD operating parameters	
Temperature	-25 °C
Gate width	2 $\mu$ s
Gate delay	12 $\mu$ s
Gain	60
On-camera accumulations per frame	30
Monitored-stage operating parameters	
Stage speed	0.476 mm s <sup>-1</sup>
Scan distance	8 mm
Total analysis time	16.8 s



**Fig. 2** Glow discharge optical emission map at **a** Al I 396.1 nm and **c** Cr I 425.4 nm. Quantitative GD-OES elemental maps (at%) for **b** Al and **d** Cr obtained for the AlN-CrN thin film composition spread over the area of interest. **e** Quantitative depth profile obtained by commercial rf-GD-OES for the AlN-CrN thin film



were processed by using a 3D median filter tool in ImageJ (National Institutes of Health, USA) where an area of pixels ( $x=11, y=3, z=3$ , where  $z$  is the respective consecutive image) was selected and the median value is used to replace the center pixel. The median filter enhances the signal-to-noise ratio but causes a slight degradation on lateral resolution [13] which does not significantly affect the overall qualitative or quantitative trends. The area of the images which is outside the region of interest has been colored flat to allow better visualization. The aluminum concentration increases from 15 at.% on the left side of the sample to 40 at.% on the right side. Regarding the chromium, the concentration decreases from 45 at.% on the left side to 20 at.% on the right side of the sample. The total concentration in the sample of both elements is approximately 60 at.%, while the remaining 40 at.% should correspond to the concentration of nitrogen in the sample. As was expected, aluminum and chromium are forming a gradient in composition along the surface of the sample. However, nitrogen seems to be distributed homogeneously over the sample, assuming that it makes up the remaining 40 at.%. It is not possible to analyze the content of nitrogen directly with the GD-imaging system because the vacuum UV region is not currently accessible; thus, the analysis of the thin film was also carried out with a commercial GD-OES instrument to compare the results and get a better idea of the nitrogen content.

During this analysis, the working conditions of the commercial GD-OES were 650 Pa of discharge pressure and 40 W of rf power. A multi-matrix calibration approach using homogeneous CRMs has been carried out in order to obtain quantified nitrogen, aluminum, and chromium contents. The CRMs used were (a) XZ1 with 1.5 wt%, (b) UB3 with 2.9 wt%, and (c) JK41-1N with 6.9 wt% of N. For Al and Cr, the same standards as in the imaging system calibration were employed. Calibration graphs were obtained by plotting the net intensity signals versus the product of the mass content of each element in the CRM and the sputtering rate of the standard under the applied conditions. Again, the AlN-CrN thin film was measured on the chromium deposition side. Figure 2e shows the quantitative depth profile obtained by commercial GD-OES. One can observe the layer containing aluminum, chromium, and nitrogen and then the silicon substrate. The obtained concentrations for the three elements of interest in the quantitative depth profiles were 30 at.% Al, 34 at.% N, and 36 at.% Cr. These results are in good agreement with those obtained by GD elemental mapping, taking into account that the commercial GD-OES yields a composition average of the sputtered material from a 4-mm i.d. area of the sample, whereas the elemental mapping system gives spatially resolved information of a 7-mm i.d. area, and the nitrogen concentration was obtained indirectly. In addition, the area analyzed was not exactly registered between the two techniques, which means that it was not known exactly where the commercial GD-OES area of analysis falls within the GD-

OES elemental mapping area. It is evident that the metal/nitrogen stoichiometry is not 1:1. The measured concentrations show a metal rich film which could be in the form of highly doped nitride or even have metallic clusters [14]. GD-OES can only yield the elemental composition, but this type of information is critical when trying to understand material performance, for example, differences in resistivity of the composition spread. Nevertheless, other techniques are necessary to obtain phase information.

## Conclusions

The coupling of a radiofrequency source, while operated in pulsed mode, to the GD-OES elemental mapping system with a restrictive anode GD lamp has been carried out. When working at high pressure, short pulses and synchronizing the image to be recorded with the beginning of the GD pulse, the lateral resolution obtained is improved. rf-GD-OES elemental mapping seems to be a promising technique to obtain ultrafast qualitative and quantitative elemental maps of thin film composition gradients with nonconductive components, as has been demonstrated with the AlN-CrN system. Inherent inhomogeneities in the hyperspectral imaging system as well as the GD optical emission could be taken into account with the pixel-by-pixel calibration approach employed here. In the future, it would be of great interest to analyze and obtain elemental maps of other insulating and/or thermally unstable materials since pulsed rf discharges enable their analysis.

**Acknowledgments** C. González de Vega acknowledges the FPI grant (ref. BES-2011-045044) associated with the MAT2010-20921-C02 project as well as her stay in the Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology, Laboratory for Mechanics of Materials and Nanostructures, Thun, Switzerland. The authors would like to acknowledge funding from the Swiss National Science Foundation through SNF project 206021\_128738/1.

## References

1. Gebhardt T, Music D, Takahashi T, Schneider JM (2012) *Thin Solid Films* 520:5491–5499
2. Kaindl R, Franz R, Soldan J, Reiter A, Polcik P, Mitterer C, Sartory B, Tessadri R, O'Sullivan M (2006) *Thin Solid Films* 515:2197–2202
3. Banakh O, Schmid PE, Sanjines R, Levy F (2003) *Surf Coat Tech* 163–164:57–61
4. Le Bourhis E, Goudeau P, Staia MH, Carrasquero E, Puchi-Cabrera ES (2009) *Surf Coat Tech* 203:2961–2968
5. Payling R, Jones D, Bengtson A (eds) (1997) Wiley, Chichester
6. Galindo RE, Gago R, Duda D, Palacio C (2010) *Anal Bioanal Chem* 396:2725–2740
7. Gamez G, Ray SJ, Andrade FJ, Webb MR, Hietje GM (2007) *Anal Chem* 79:1317–1326

8. Gamez G, Voronov M, Ray SJ, Hoffmann V, Hieftje GM, Michler J (2012) *Spectrochim Acta Part B* 70:1–9
9. Webb MR, Hoffmann V, Hieftje GM (2006) *Spectrochim Acta Part B* 61:1279–1284
10. Gamez G, Mohanty G, Michler J (2013) *J Anal At Spectrom* 28: 1016–1023
11. Gamez G, Frey D, Michler J (2012) *J Anal At Spectrom* 27:50–55
12. Hoffmann V, Ehrlich G (1995) *Spectrochim Acta Part B* 50:607–616
13. Gamez G, Mohanty G, Michler J (2014) *J Anal At Spectrom* 29:315–323
14. Wang D, Nagahata Y, Masuda M, Hayashi Y (1996) *J Vac Sci Technol A* 14:3092–3099



# Analytical potential of a laser ablation–glow discharge–optical emission spectrometry system for the analysis of conducting and insulating materials



Claudia González de Vega<sup>a</sup>, Cesar Álvarez Llamas<sup>b</sup>, Nerea Bordel<sup>b,\*\*</sup>, Rosario Pereiro<sup>a,\*</sup>, Alfredo Sanz-Medel<sup>a</sup>

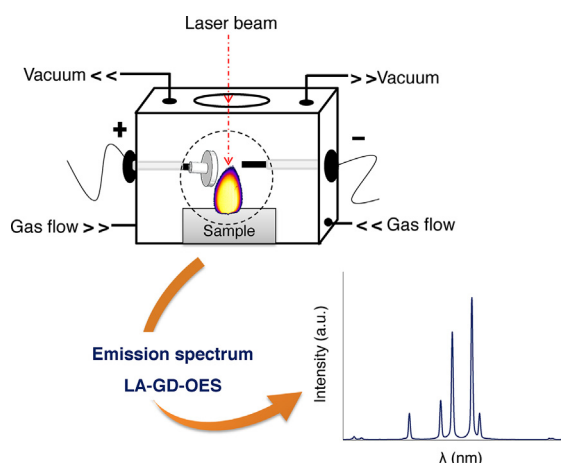
<sup>a</sup> University of Oviedo, Department of Physical and Analytical Chemistry, Julián Clavería 8, 33006 Oviedo, Spain

<sup>b</sup> University of Oviedo, Department of Physics, Calvo Sotelo s/n, 33007 Oviedo, Spain

## HIGHLIGHTS

- An ablation chamber to generate a GD has been designed for LA–GD–OES analysis.
- The combination of LA–GD showed signal enhancements when compared with LIBS.
- Better linear correlations and lower matrix effects have been found in LA–GD.
- Special advantages of LA–GD–OES have been demonstrated for fluorine analysis.

## GRAPHICAL ABSTRACT



## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 23 January 2015

Received in revised form 8 April 2015

Accepted 16 April 2015

Available online 22 April 2015

### Keywords:

Glow discharge

Laser induced breakdown spectroscopy

Optical emission spectrometry

Fluorine analysis

## ABSTRACT

The analytical capabilities of a glow discharge (GD) as a secondary source for excitation/ionization of the material provided by laser ablation (LA) have been compared to conventional laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). In LA–GD both sources can be independently adjusted to optimize the sampling process and then its subsequent excitation. This could involve a number of analytical performance advantages, such as reduced matrix dependence, greater precision and sensitivity than those encountered in LIBS. For such purpose, an ablation chamber design including two electrodes to generate the GD discharge has been built and assayed. A comparison between LIBS and LA–GD–OES has been carried out, both, under reduced argon and helium atmospheres. Different sets of samples (conducting reference materials, glass and fluorine pellets) have been used to evaluate the novel coupled technique. The LA–GD coupled system has shown to provide lower detection limits. In addition, best linear correlations between intensities and concentrations and lower matrix effects have also been found using the coupled system. Moreover, special advantages of the LA–GD–OES have also been demonstrated for the analysis of fluorine.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

\* Corresponding author. Tel.: +34 985 10 35 12; fax: +34 985 10 31 25.

\*\* Corresponding author. Tel.: +34 985 10 58 50.

E-mail addresses: [bordel@uniovi.es](mailto:bordel@uniovi.es) (N. Bordel), [mrpereiro@uniovi.es](mailto:mrpereiro@uniovi.es) (R. Pereiro).

## 1. Introduction

Glow discharge (GD) devices are typically used as primary spectrochemical sources for direct solid analysis with favorable analytical features, such as fast sputtering rate (in the order of  $\mu\text{m min}^{-1}$ ), multi-element capabilities, low matrix effects and depth profile analysis with depth resolution in ranges of nm [1,2]. Nevertheless, the lateral resolution of the chemical information, which is obtained via cathodic sputtering of the solid sample surface, is rather poor, typically limited to the anode diameter (1–4 mm).

On the other hand, laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) is widely employed for solid elemental analysis due to its important advantages such as little or no sample preparation and good lateral resolution ( $\sim\mu\text{m}$ ), allowing analysis of small selected areas [3]. LIBS permits the analysis of a wide variety of solid materials such as metal alloys, glasses, geological and environmental samples, or pieces of cultural heritage, as well as gases or liquids [4,5]. Conversely, comparatively poor depth resolution (currently limited to a few hundred nanometers) and severe matrix effects in quantitative analysis are well established drawbacks of LIBS.

Plasma characteristics in LIBS are dependent on the chemical composition of the sample, laser parameters, the specimen surface conditions as well as on thermal and optical properties of the sample. Even though, quantitative analysis without calibration standards (based on the measurement of line intensities, plasma properties and on the assumption of a Boltzmann population of excited levels) have been proposed [6]. However, the full exploitation of such “calibration-free” approaches are still far from real life applications, especially due to the lack of a complete and proper characterization of the effects of experimental constraints.

To minimize matrix effects, different approaches have been developed. For instance, standardization methods using internal standards to avoid unwanted experimental fluctuations [7] or matrix-matched calibration using reference samples with a similar matrix composition have been used [8]. However, in many cases it is impossible to have an internal standard of known concentration, or no standards are available. Thus, analytical procedures based on chemometric algorithms and multivariate statistical techniques have also been proposed [9,10]. These latter methods still required the use of standards, followed by a certain type of correction or data treatment algorithm in order to extract useful quantitative information from LIBS analysis. Furthermore, double-pulse and the coupling of laser ablation (LA) to LIBS have also been suggested as an alternative strategy to reduce the well known sample matrix dependency in quantitative analyses applications [11].

The combination of techniques is a common practice in analytical chemistry, in order to obtain the maximum information of a given sample. To overcome matrix effects and some of the other mentioned drawbacks in LIBS, it could be possible to decouple the excitation/ionization processes from the desorption/atomization by resorting to a secondary source. A possible approach is the combination of LA with GD, where the laser vaporizes the solid samples and once in the gas phase they are efficiently excited by the GD. This arrangement allows analysis with high lateral resolution as well, overcoming one of the disadvantages suffered by traditional GDs. In this line, Tarik and Günther have explored the combination LA–GD coupled to mass spectrometry (MS), showing its efficiency as a molecular analytical technique by analyzing organic compounds [12]. In combination to optical emission spectroscopy (OES) several studies have demonstrated the capabilities of the GD to excite the ablated material. Naeem et al. proposed a LA-hollow cathode GD in helium atmosphere for the determination of minor elements (Cr, Mn

and Ni) in low-alloyed steel samples using Fe as internal standard [13]. Some papers have also been published reporting the use of argon pulsed-GD. For example, the studies done by Tereszchuk et al. provided a positive indication that the coupled system can effectively be utilized to improve depth profile resolution in the depth profiling analysis of multi-layered materials [14]. More recently, the spatial and temporal distribution of plasma species produced in the LA–GD have been investigated as well [15].

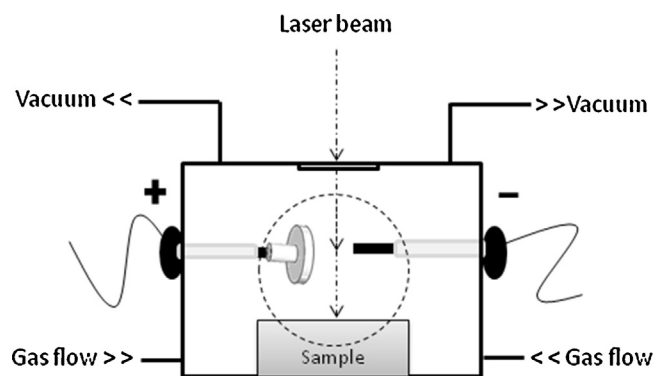
In the light of such previous knowledge, the aim of the present study was to perform a detailed assessment of the analytical capabilities of a GD as secondary excitation/ionization source for the material previously ablated by a ns pulsed Nd:YAG laser in terms of detection limits (DL), calibration graphs and matrix interferences for different set of samples (conducting materials, glass and fluorine pellets). Significant analytical performance advantages could be brought about by the coupling since sampling and excitation steps are spatially and temporally separated (so they can be independently optimized). Finally, a comparison between LIBS and actual LA–GD–OES potential has been carried out, both, under reduced argon and helium atmospheres by measuring conducting and insulating materials.

## 2. Experimental

### 2.1. Instrumentation

A Nd:YAG laser (EKSPLA, NL301HT) operating at 1064 nm, with a pulse duration of 4.5 ns, was used as primary source. The laser pulse energy was set at 50 mJ/pulse using an attenuator (LOTIS-TII) and the laser repetition rate was fixed at 2 Hz. The laser beam was guided to the surface of the sample with a mirror (Newport, 10QM20HM.15) placed at 90° and a focusing lens (Newport, KPX094AR.18) with a focal length of 10 cm. The sample was located within the discharge chamber, where the processes of ablation and plasma formation occurred.

A cross-section of the discharge chamber is depicted in Fig. 1. It consists on a copper cube whose inputs/outputs are arranged symmetrically with three quartz windows (one for the incident laser and two laterals) with two gas inlets and outlets to a rotary pump. The pressure of the ambient gas (helium and argon 99.999% purity, Air Liquide) was measured with a Baratron gauge (MKS, Instruments France S.A.). Cathode and anode (made of copper) are located on two of the sides, facing on the same axis. These are coated by a high resistance insulating ceramic to prevent electrical arcing inside the chamber. One of them has a small copper disc at its end to provide a major available surface for the discharge. The



**Fig. 1.** Schematic cross-sectional view of the LA–GD chamber. The chamber has three quartz windows: one at the top for laser beam entrance, another (depicted as a dashed circle) to obtain plasma images with a Photron CMOS camera, and a third one at the opposite side for spectrometric detection with a Czerny–Turner system and an ICCD.

distance between electrodes is 6 mm. The sample is placed on the base of the chamber perpendicularly to the axis determined by both electrodes. The sample-electrode distance is 1 cm. For the generation and control of dc-GD a high voltage power supply (model 2000-0.1MG BHK, KEPCO, USA) was used.

A camera (High speed CMOS-camera Photron APX-RS) for obtaining plasma images was focused on a lateral quartz window. In the other side the optical spectrometric detection system was situated. For analytical measurements, plasma optical emission was focused into an optical fiber, placed with an angle of 90° with respect to the laser beam, using a fused silica plano-convex lens (Newport, SPX017AR.10). The light was then introduced through the optical fiber into a Czerny–Turner spectrometer (Andor Shamrock SR-500i-D1) that has a focal length of 500 mm and a grating of 1200 lines/mm. Emission signals were finally recorded using an ICCD (Andor iStar) with 1024 × 1024 pixels that have an effective size per pixel of 19.5 × 19.5 μm. This experimental set-up allowed the acquisition of spectral windows with a spectral width of about 30 nm.

## 2.2. Samples

Three different sets of samples were analyzed in this work. First, a standard reference material from the National Institute of Standards and Technology (NIST) multicomponent glass NIST 1412 was used as non-conducting material to compare the detection limits achieved by both techniques. Table 1 shows the certified concentration of the glass constituents as well as the calculated concentration of each element. The second set of samples consisted of conducting certified reference materials with different matrices whose contents in aluminium and manganese are listed in Table 2. These conducting samples were used for LIBS and LA-GD-OES calibration, particularly in order to investigate matrix effects.

Finally, six pellets with different concentration of fluoride were prepared to evaluate the analytical potential of this technique for fluorine analysis. Each pellet contains 10% of paraffin and the corresponding content of NaF, mixed with NaCl to obtain the desired increasing concentrations of fluorine (between 0 and 40 wt %). The samples were then ground and sieved to achieve optimum particle size distribution <250 μm and pressed into pellets (2 tons pressure, 4 min hold time, and 2 min release time). Each final pellet weighed 0.15 g and had a diameter of 5 mm.

## 3. Results and discussion

Images of the expanding plasma were obtained first by using the Photron CMOS camera to investigate the discharge generated

**Table 1**  
Certified concentration of multicomponent glass NIST 1412.

Constituent	Percent by weight	Element (wt%)
SiO <sub>2</sub>	42.38	Si 19.78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.52	Al 1.34
CaO	4.53	Ca 3.24
MgO	4.69	Mg 2.83
SrO	4.55	Sr 3.85
Na <sub>2</sub> O	4.69	Na 3.48
Li <sub>2</sub> O	4.50	Li 2.09
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.53	B 1.41
ZnO	4.48	Zn 3.60
PbO	4.40	Pb 4.08
BaO	4.67	Ba 4.18
CdO	4.38	Cd 3.83
K <sub>2</sub> O	4.14	K 3.44

**Table 2**

List of the certified reference materials used for the calibration of aluminium and manganese (elemental concentration as wt%). The commercial provider is given in parentheses.

CRM	Major element	Al	Mn
Blank (Silicon wafer)	Si	0	0
WASP1 (MBH, Analytical Ltd., UK)	Ni	1.64	0.13
CZ2009 (Czech Metrology Institute, CZ)	Zn	5.09	0.33
IARM175B (MBH, Analytical Ltd., UK)	Ti	6.15	0.01
CZ2012 (Czech Metrology Institute, CZ)	Zn	20.10	0.28
CZ2013 (Czech Metrology Institute, CZ)	Al/Zn	52.80	0.40
54x-GS20J4 (MBH, Analytical Ltd., UK)	Al	73.78	0.26

by the electrodes. Fig. 2 shows the plasma emission images inside the discharge chamber under argon atmosphere. The ablation in a high atomic mass background gas (i.e., argon) gives rise to a vapor plume which retains a hemispherical shape, as it can be seen in Fig. 2a. GD plasma emission can be observed in Fig. 2b, where the GD plasma is focused intensely around the cathode. In the LA-GD coupled system, the obtained image is a contribution of the laser and the GD (Fig. 2c) showing an intense emission in a wider area.

### 3.1. Analysis of a multicomponent glass

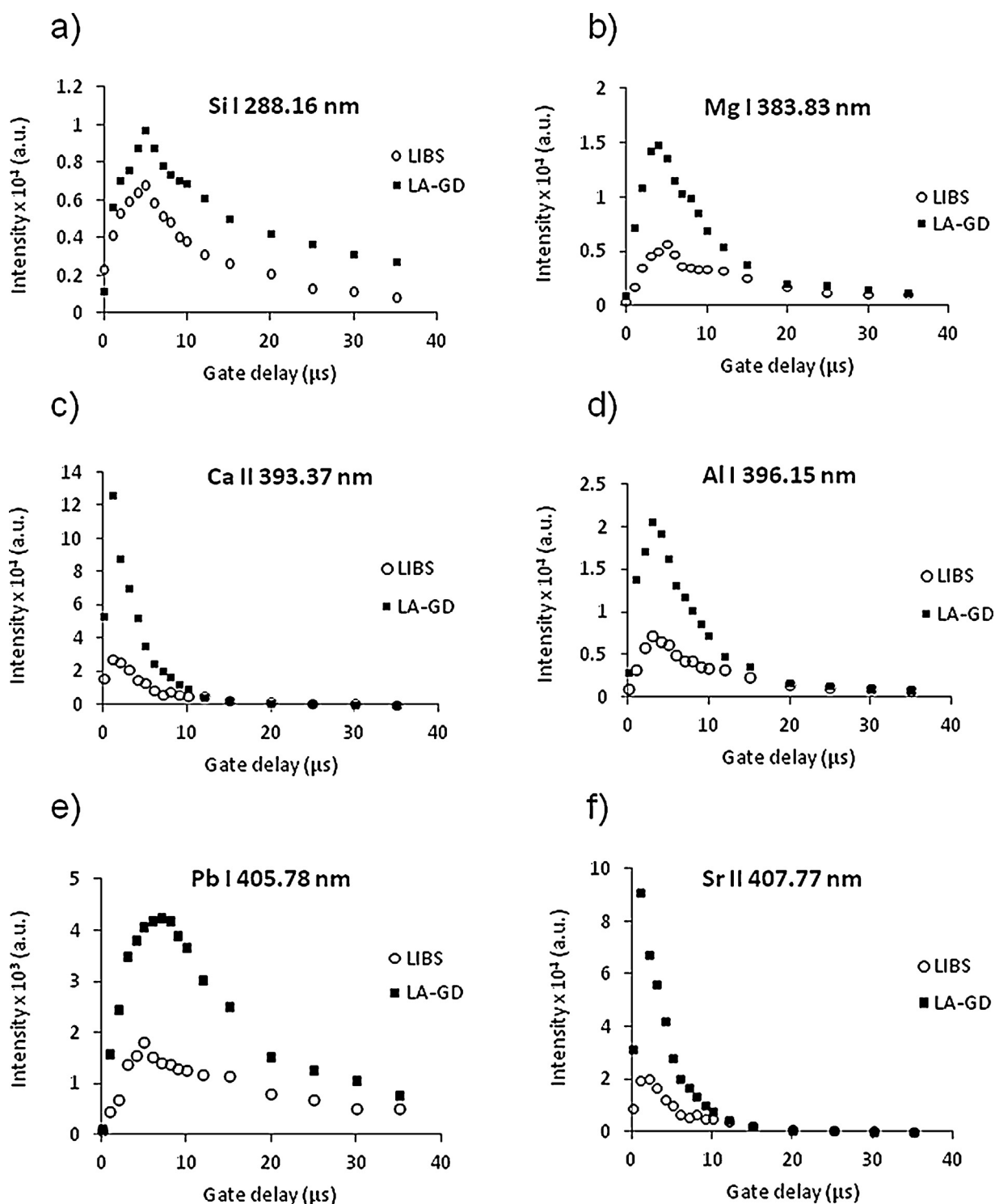
The operation parameters of the laser, the GD, as well as of the ICCD have to be optimized in order to obtain high sensitivity measurements. The effect of discharge voltage was studied in the range of 500–700 V. We observed that the higher the voltage between the electrodes, the higher the intensity of analytical signals; however, at 700 V the discharge started to be unstable. Therefore, 600 V was eventually selected. As the electrodes and the discharge chamber are made of copper, this element could be detectable when the GD is on. However, these signals do not interfere in the experiments collected in this study. Nevertheless, in those cases where necessary (i.e., copper analysis) the electrodes could be changed since they are removable. The effect of pressure was studied within the range of 4–14 mbar and it turned out to be rather smooth. For further experiments, the value of 10 mbar of argon pressure was chosen.

Regarding time parameters, a precise timing control of the LIBS spectrometer trigger with respect to the laser firing is essential due to the different excited species that reside in the plasma at different time scales. It is known that most of the early emission (<100 ns) from the LIBS plasma is dominated by the continuum emission. Thereafter, the emission lines from ions can be observed (as early as a hundred of ns to about 5 μs), followed by the emission lines from excited atoms (from approximately 500 ns to 20 μs). Finally, as the plasma continues to cool down, some excited neutrals and ions in the plasma may react with others (e.g., of the surrounding atmosphere) to form molecular species (from 5 up to 50 μs). Thus, the spectra acquisition must be delayed to improve the analytical signal discrimination with respect to the continuum of the initial background.

Fig. 3 shows the effect of the gate delay on the observed emission intensity of selected emission lines of some elements in the multicomponent glass NIST 1412 by LA-GD-OES. The study was done in the spectral window of 270–300 nm to detect Si and of 380–410 nm where the analysis of the emission lines of Mg, Ca, Al, Pb and Sr elements was simultaneous. The graphs show that the plasma lifetime is extended in both systems, more significantly for atomic lines. This is because of the low pressure that causes reduction in the plasma cooling and shielding effect. Due to the slow decrease in the plasma temperature, the atoms maintain their excited state for a prolonged period of time. Moreover, the argon metastable species in the chamber permits the presence of the plasma while there is ablated material. As can also be seen, not all







**Fig. 3.** Effect of gate delay on the emission intensity of some elements of the NIST 1412 standard (10 mbar, 1  $\mu$ s gate width) with LIBS, and same conditions applying a voltage of 600 V with LA-GD-OES: (a) Si I 288.16 nm; (b) Mg I 383.38 nm; (c) Ca II 393.37 nm; (d) Al I 396.15 nm; (e) Pb I 405.78 nm and (f) Sr II 407.77 nm.

assayed standards in a wide range of element concentrations (from 0.24 up to 73.78 wt%). The calibration curves for the Mn I 403.07 nm are collected in Fig. 5a and b (Mn is a minor element in the assayed standards, with concentrations ranging from 0.01 to 0.4 wt%). The error bars represent the obtained standard deviation of five measurements for each sample. As can be seen, the signals obtained by LIBS for both elements showed a poor linear fit. Initially, these non-linear responses could be ascribed to two factors: self-absorption and matrix effects. Self-absorption

typically is observed in those emission lines in which the lower level of the transition is the ground state or close to the ground state. This effect is strong especially for the resonant lines, as in the case of the lines under study, Al I 396.15 nm and Mn I 403.07 nm. This effect should be presented at the higher concentrations in the calibration curves. Nevertheless, in the case of Al calibration some matrix effects are still happening as it is observed for sample with a 52.80% of Al. In addition a slight effect due to self-absorption could be taking place for samples with Al concentration higher than 20%

**Table 3**

Limits of detection ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) and relative standard deviation (%RSD shown in parentheses) estimated from the analysis of the multicomponent glass NIST 1412 by LIBS and LA-GD-OES under argon atmosphere.

$\lambda$ (nm)	LIBS Ar	LA-GD Ar
Si I 288.16	3.1 (4.8)	1.9 (2.4)
Al I 396.15	0.5 (3.2)	0.1 (3.8)
Ca II 393.37	0.4 (3.1)	0.2 (2.5)
Mg I 383.83	0.9 (4.0)	0.4 (3.9)
Sr II 407.77	0.2 (2.9)	0.1 (1.3)
Na I 589.59	2.0 (2.8)	0.6 (2.1)
Li I 670.78	0.5 (2.4)	0.3 (2.9)
B I 249.78	1.2 (5.9)	0.6 (3.3)
Zn I 334.50	7.1 (2.5)	2.7 (3.5)
Pb I 405.78	3.4 (2.9)	1.8 (2.9)
Ba II 455.40	0.5 (2.2)	0.3 (1.2)
Cd I 643.85	15.0 (3.4)	7.2 (2.9)
K I 404.41	12.1 (5.3)	4.9 (3.0)

since a higher slope would be obtained if only were considered samples with lower concentration. On the other hand the results for Mg are free of these effects (matrix effects and self-absorption) because the range of Mg concentration only reaches up to 0.5%. As it is known, matrix effects are recognized as one of the main drawbacks of LIBS for quantitative analysis. This matrix effect is of special relevance in this study because very different matrix compositions were selected and evaluated.

As can be observed, better linear regressions as well as higher signal intensities were always obtained by using the coupled LA-GD system in this study. In other words, the behavior of the ablated material in the GD plasma can be considered practically independent of the matrix in which it was originally in the solid sample, owing to the separation of atomization and ionization phenomena in time and space. Thus, these experiments have shown that using a coupled spectrochemical source, a direct elemental accurate quantification (without the need of certified standards whose matrix is similar to that of the scrutinized sample) is achievable.

### 3.3. Fluorine determination

Fluorine analysis is not an easy task due to its high-lying excited electronic states and the fact that fluorine strong atomic emission lines lie in the VUV region (100–190 nm). However, the F I emission lines in the farthest region of the visible spectrum can be used for analytical purposes, although the intensity of these LIBS emission lines is significantly lower. Several studies have been carried out to investigate the LIBS analytical potential for the detection of fluorine in the spectral region (670–780 nm), concluding that the use of a He atmosphere significantly improves the detection limits [17,18] as well as the use of reduced pressure [17]. Moreover, a DL for fluorine of  $135 \mu\text{g g}^{-1}$  at 685.60 nm has been reported, measuring a phosphate rock standard using ns laser-based LIBS

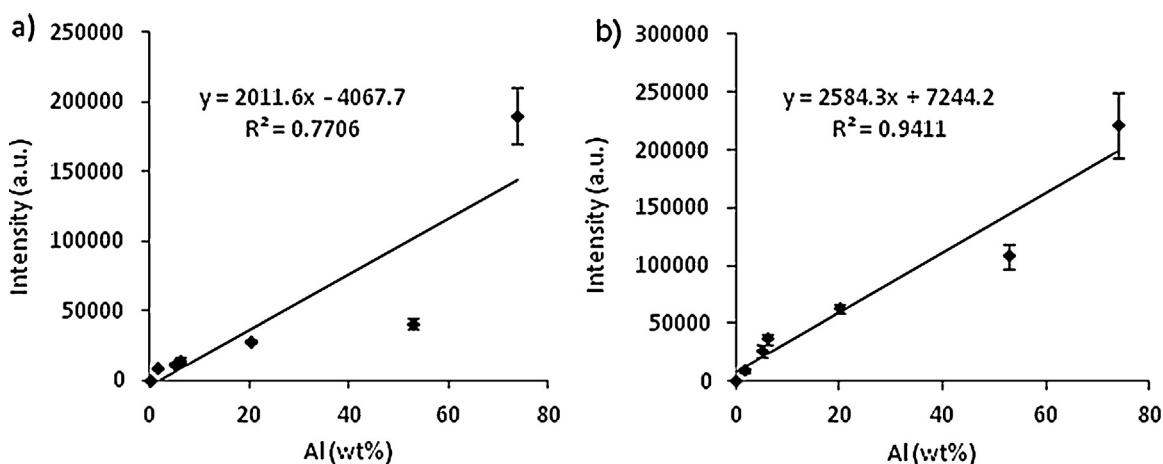


Fig. 4. Calibration curves for Al I 396.15 nm: (a) LIBS, (b) LA-GD-OES. Operating conditions: 7.2 mbar Ar pressure, 1  $\mu\text{s}$  gate delay, 15  $\mu\text{s}$  gate width and 600 V when using GD.

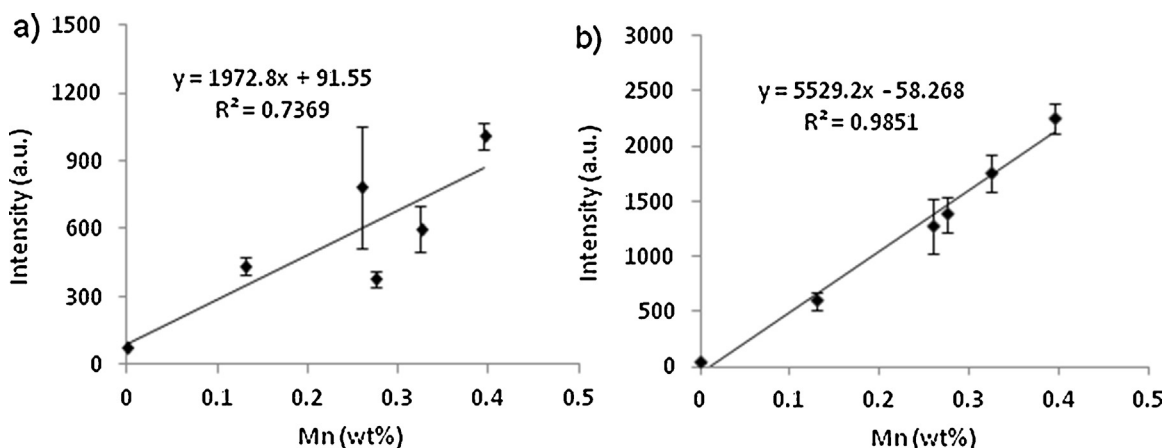
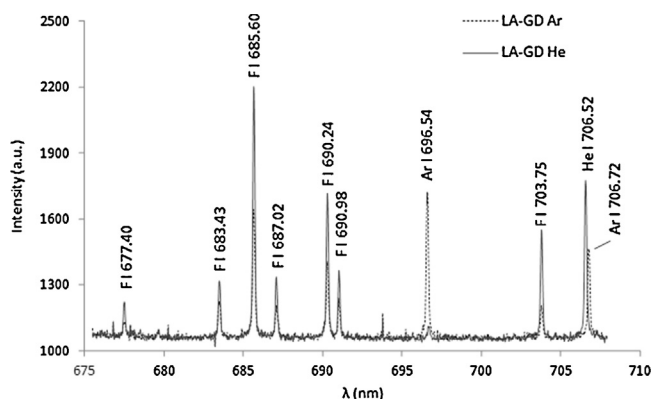


Fig. 5. Calibration curves for Mn I 403.07 nm: (a) LIBS and (b) LA-GD-OES. Operating conditions: 7.2 mbar Ar pressure, 1  $\mu\text{s}$  gate delay, 15  $\mu\text{s}$  gate width and 600 V when using GD.





**Fig. 6.** Emission spectra obtained for fluorine 20 wt% in the wavelength range of 675–710 nm by using LA–GD–OES system under Ar (1  $\mu$ s gate delay, 10  $\mu$ s gate width, 600 V, 10 mbar) and He (1  $\mu$ s gate delay, 10  $\mu$ s gate width, 1200 V, 8.7 mbar) atmospheres. The spectrum is the accumulation of 10 laser shots.

system and a sample chamber purged with 1.0 L min<sup>-1</sup> He gas [18]. Furthermore, the use of emission molecular bands has recently evaluated as an alternative to the measurement of elemental fluorine atomic emission signal [19].

Clearly for this type of analysis the use of our LA–GD tandem source could be particularly advantageous. Thus, the intensity of the fluorine emission lines in two low pressure atmospheres (Ar and He) was evaluated in our system. The He plasma formation

inside the discharge chamber was steady, allowing to applying voltages up to 1200 V. Optimized experimental conditions for fluorine analyses included: 8.7 mbar, 1  $\mu$ s gate delay, 10  $\mu$ s gate width (signal intensities fall early in time) and the accumulation of 10 consecutive laser shots for each measurement. Fig. 6 shows the emission spectra obtained for the pellet which contains 20 wt% of fluorine in the wavelength range of 675–710 nm by LA–GD–OES using He and Ar as plasma gases. As can be seen, the spectrum obtained with He provides a significant enhancement in the intensity of all the F emission signals. Therefore, subsequent studies were performed under He atmosphere.

Calibration curves as well as DLs for fluorine, in LIBS and LA–GD–OES modes, were obtained by measuring the emission line of F with highest intensity in this region. To construct the calibration curves, six fluorine tablets were prepared as described in Section 2. Fig. 7 shows the results observed for the calibration at F I 685.60 nm under He atmosphere in LIBS (Fig. 7a) and LA–GD–OES (Fig. 7b) modes. The intensity of each signal corresponds again to the maximum peak height minus the baseline. The error bars represent the standard deviation of three different measurements for each sample. As can be seen, better linear regression and increased intensity in emission signals were obtained for the analysis using the coupled sources. To evaluate the sensitivity of our detection system, DLs were estimated from the calibration data. The DLs were found to be 109  $\mu$ g g<sup>-1</sup> F and 56  $\mu$ g g<sup>-1</sup> F in LIBS and LA–GD–OES respectively, calculated by using the 3 $\sigma$  criterion.

#### 4. Conclusions

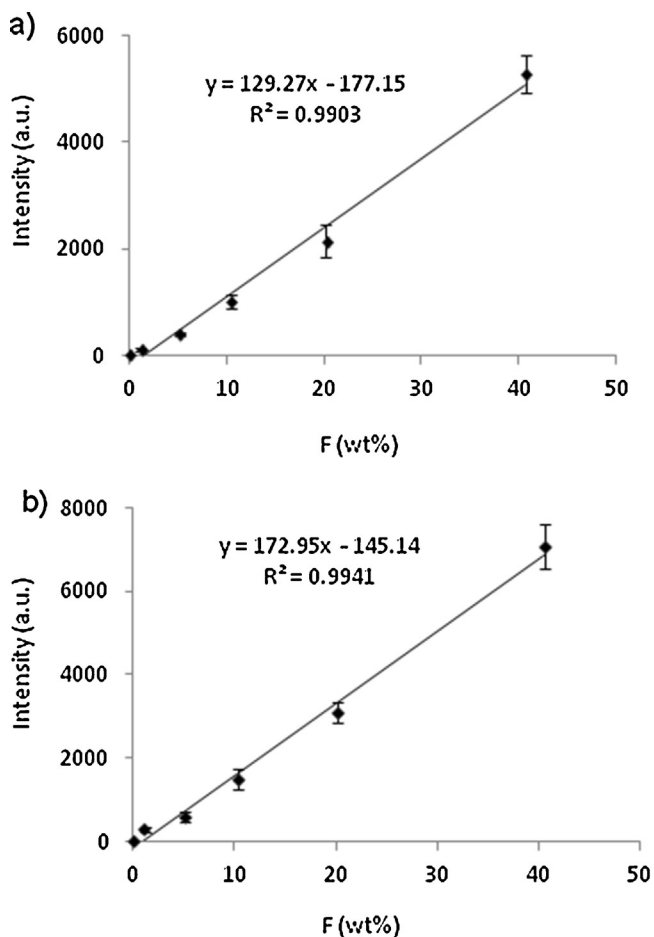
The analytical potential of the coupled LA–GD system has been thoroughly evaluated for atomic emission analysis of conducting and insulating materials. Interestingly, the combination of LA and GD–OES showed significant signal enhancements and lower detection limits when compared with just LIBS experiments, carried out in virtually the same instrumental set-up. Moreover, the LA–GD–OES system developed here, showed its capabilities as an alternative method to overcome matrix effects which plague many LIBS typical determinations. As expected, the use of the combined LA–GD spectrochemical source has proved to be particularly advantageous to atomize and excite high-lying energy states (e.g., F), enabling direct determinations of a few tens of  $\mu$ g g<sup>-1</sup> of fluorine in solids.

#### Acknowledgments

Financial support from “Plan Nacional de I+D+I” (Spanish Ministry of Science and Innovation and FEDER Programme) through MAT2010-20921-C02 as well as from Consejería de Educación y Ciencia del Principado de Asturias (ref. COF11-21) is gratefully acknowledged. C. González de Vega acknowledges the FPI grant (ref. BES-2011-045044) associated with the MAT2010-20921-C02 project. Finally, the authors would like to thank the Laboratorio Nacional de Fusión, CIEMAT, for the loan of the camera (High speed CMOS-camera Photron APX-RS).

#### References

- [1] Th. Nelis, R. Payling, *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: A Practical Guide*, RSC Analytical Spectroscopy Monographs, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2003.
- [2] J. Pisonero, B. Fernández, R. Pereiro, N. Bordel, A. Sanz-Medel, Glow-discharge spectrometry for direct analysis of thin and ultra-thin solid films, *TrAC Trends Anal. Chem.* 25 (2006) 11–18.
- [3] D.W. Hahn, N. Omenetto, *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)*, part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields, *Appl. Spectrosc.* 66 (2012) 347–419.



**Fig. 7.** Calibration curves for F I 685.60 nm under He atmosphere: (a) LIBS and (b) LA–GD–OES. Operating conditions: 8.7 mbar, 1  $\mu$ s gate delay, 10  $\mu$ s gate width and 1200 V when using GD.

- [4] V. Spizzichino, R. Fantoni, Laser induced breakdown spectroscopy in archeometry: a review of its application and future perspectives, *Spectrochim. Acta Part B* 99 (2014) 201–209.
- [5] H. Sobral, R. Sanginés, A. Trujillo-Vázquez, Detection of trace elements in ice and water by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 78 (2012) 62–66.
- [6] E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, Calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: state of the art, *Spectrochim. Acta Part B* 65 (2010) 1–14.
- [7] R.J. Lasheras, C. Bello-Gálvez, J.M. Anzano, Quantitative analysis of oxide materials by laser-induced breakdown spectroscopy with argon as an internal standard, *Spectrochim. Acta Part B* 82 (2013) 65–70.
- [8] H. Hegazy, E.A. Abdel-Wahab, F.M. Abdel-Rahim, S.H. Allam, A.M.A. Nossair, Laser-induced breakdown spectroscopy: technique, new features, and detection limits of trace elements in Al base alloy, *Appl. Phys. B* 115 (2014) 173–183.
- [9] A.K. Myakalwar, S. Sreedhar, I. Barman, N.C. Dingari, S.V. Rao, P.P. Kiran, S.P. Tewari, G.M. Kumar, Laser-induced breakdown spectroscopy-based investigation and classification of pharmaceutical tablets using multivariate chemometric analysis, *Talanta* 87 (2011) 53–59.
- [10] X. Zhu, T. Xu, Q. Lin, L. Liang, G. Niu, H. Lai, M. Xu, X. Wang, H. Li, Y. Duan, Advanced statistical analysis of laser-induced breakdown spectroscopy data to discriminate sedimentary rocks based on Czerny–Turner and Echelle spectrometers, *Spectrochim. Acta Part B* 93 (2014) 8–13.
- [11] B.C. Windom, D.W. Hahn, Laser ablation – laser induced breakdown spectroscopy (LA-LIBS): a means for overcoming matrix effects leading to improved analyte response, *J. Anal. At. Spectrom.* 24 (2009) 1665–1675.
- [12] M. Tarik, D. Günther, A laser ablation millisecond-pulsed glow discharge time-of-flight mass spectrometer (LA-GD-TOFMS) for quasi-simultaneous elemental and molecular analysis, *J. Anal. At. Spectrom.* 25 (2010) 1416–1423.
- [13] T.M. Naeem, H. Matsuta, K. Wagatsuma, Development of a laser ablation-hollow cathode glow discharge emission source and the application to the analysis of steel samples, *Anal. Sci.* 20 (2004) 1717–1720.
- [14] K.A. Tereszchuk, J.M. Vadillo, J.J. Laserna, Depth profile analysis of layered samples using glow discharge assisted laser-induced breakdown spectroscopy (GD-LIBS), *Spectrochim. Acta Part B* 64 (2009) 378–383.
- [15] R. Valledor, M. Tarik, J. Pisonero, N. Bordel, D. Günther, Investigation of the spatial and temporal distribution of plasma excited species produced in laser ablation–glow discharge, *Spectrochim. Acta Part B* 100 (2014) 137–146.
- [16] M.M. El-Deftar, N. Speers, S. Eggins, S. Foster, J. Robertson, C. Lennard, Assessment and forensic application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for the discrimination of Australian window glass, *Forensic Sci. Int.* 241 (2014) 46–54.
- [17] G. Asimellis, S. Hamilton, A. Giannoudakos, M. Kompitsas, Controlled inert gas environment for enhanced chlorine and fluorine detection in the visible and near-infrared by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 1132–1139.
- [18] C.D. Quarles, J.J. Gonzalez, L.J. East, J.H. Yoo, M. Morey, R.E. Russo, Fluorine analysis using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), *J. Anal. At. Spectrom.* 29 (2014) 1238–1242.
- [19] C. Álvarez, J. Pisonero, N. Bordel, Quantification of fluorite mass-content in powdered ores using a laser-induced breakdown spectroscopy method based on the detection of minor elements and CaF molecular bands, *Spectrochim. Acta Part B* 100 (2014) 123–128.



# Evaluation of the temporal profiles and the analytical features of a laser ablation – Pulsed glow discharge coupling for optical emission spectrometry



Claudia González de Vega<sup>a</sup>, Nerea Bordel<sup>b</sup>, Rosario Pereiro<sup>a,\*</sup>, Alfredo Sanz-Medel<sup>a</sup>

<sup>a</sup> University of Oviedo, Department of Physical and Analytical Chemistry, Julián Clavería 8, 33006 Oviedo, Spain

<sup>b</sup> University of Oviedo, Department of Physics, Calvo Sotelo s/n, 33007 Oviedo, Spain

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 21 December 2015

19 May 2016

Accepted 20 May 2016

Available online 24 May 2016

### Keywords:

Pulsed glow discharge

Laser induced breakdown spectroscopy

Optical emission spectrometry

Laser ablation

## ABSTRACT

The coupling of a glow discharge (GD) in pulsed mode (PGD) as secondary source for excitation/ionization of the material provided by laser ablation (LA) has been investigated using optical emission spectrometry (OES). The variation of the laser pulse delay with respect to the GD pulse allows to producing the ablation process during prepeak, plateau or afterglow GD regions. Emission properties of the LA-PGD plasma in each temporal region of the GD pulse have been evaluated for analytical lines of different elements. Resonant atomic lines have shown higher emission intensity in the prepeak region compared to non-resonant lines. Non-resonant lines showed higher enhancement of the emission intensity in the afterglow region. Moreover, the coupled LA-PGD system offered better linear correlation coefficients using a set of glass standards for calibration as well as lower detection limits (by at least a factor of two) when compared to laser induced breakdown spectroscopy.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Glow discharges (GD) are being used as atomization/excitation/ionization sources for different analytical techniques. They have gained special interest for direct bulk solid analysis and particularly for surface analysis, due to the good depth resolution ( $\approx$  nm) that can be obtained, the low matrix effects and multi-elemental quantitative capabilities within a very short time (sputtering rate of  $\mu\text{m min}^{-1}$ ) [1,2]. Nevertheless, its lateral resolution is limited to the anode diameter (typically 4 mm).

Operating GD in pulsed mode can afford additional advantages including the higher instantaneous powers that can be applied to increase the ionization/excitation efficiency without overheating the sample [3]. Another interesting feature is that in pulsed GD (PGD) a dynamic plasma is formed, in which three temporal regions usually are distinguished (prepeak, plateau and afterglow) characterized by different basic processes. As a result, PGDs are very interesting for analytical purposes because time-resolved detection is possible, allowing to achieve elemental, structural and molecular information as well as signal to noise ratios improvements [4,5].

On the other hand, laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) is widely employed for solid elemental analysis because little or no sample

preparation is required, while good lateral resolution ( $\approx$   $\mu\text{m}$ ) is achievable allowing the analysis of small selected areas in solids [6]. Its main analytical limitation arises from the strong dependence of the formation and emission of the laser-induced plasma on the type of ablated material (i.e. matrix effects).

To overcome drawbacks of the individual sources, combination of techniques could be used. For example, the coupling of laser ablation (LA) as sampling technique with a GD as post-excitation/ionization source could offer significant advantages: since sampling and ionization steps are spatially and temporally separated they can be independently optimized, offering less matrix dependence as well as higher analytical signals. A few works investigating this coupling have been reported. Tarik et al. have explored the combination LA-PGD coupled to mass spectrometry (MS), showing its capability as a molecular analytical technique to analyze organic compounds [7]. Moreover, other works have shown an improvement of elemental analytical signals when LA is coupled to GDs for optical emission spectrometry (OES). For example, Wagatsuma et al. have proposed a hollow cathode GD operated under He atmosphere to determine minor elements in low-alloyed steel samples [8]. Studies carried out by Tereszchuk et al. also showed enhancements in analytical signals comparing the results from LA-PGD combination with those from LIBS or PGD-OES individual experiments under similar experimental conditions [9]. Furthermore, a positive indication that the coupled system can effectively be used to improve depth profile resolution was provided [10]. Recent work in our laboratory compared LIBS and LA-GD coupling (with GD working in non pulsed

\* Corresponding author at: University of Oviedo, Department of Physical and Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, 33006 Oviedo, Spain.

E-mail addresses: [bordel@uniovi.es](mailto:bordel@uniovi.es) (N. Bordel), [mrpereiro@uniovi.es](mailto:mrpereiro@uniovi.es) (R. Pereiro).

mode), both under reduced argon and helium atmospheres, for the OES analysis of conducting and insulating materials. Better linear correlations between intensities and concentrations, lower matrix effects as well as lower detection limits have been demonstrated using the coupled system [11].

From a basic viewpoint, Lewis et al. studied an argon LA-PGD system by monitoring the temporal profiles of copper atom emission signal at 368.74 nm in the afterglow region demonstrating the role of the discharge gas pressure to increase transport efficiency of the ablated material into the negative glow [12]. More recently, the spatial and temporal distribution of plasma species produced in the LA-GD has been investigated and the relative delay between the laser event and the emission measurement along the GD pulse has been found a crucial parameter [13].

In this line, the aim of the present study was to conduct a detailed assessment of the characteristics and the analytical capabilities of a PGD as a secondary source for excitation/ionization of the material previously ablated by a Nd:YAG laser. The plasma emission of the LA-PGD system

has different characteristics depending on the time in which the laser shot takes place with respect to the GD pulse. Synchronization between the laser pulse and the GD pulse could allow investigating the possible advantages of using prepeak, plateau or afterglow regions for measurements after the ablation process. The behavior observed also could be related with the characteristics of the corresponding emission line under study (resonance and upper energy levels). Finally, an analytical performance comparison between LIBS and LA-PGD-OES under low argon pressure has been carried out.

## 2. Experimental

### 2.1. Instrumentation

A Nd:YAG laser (EKSPLA, NL301HT) operating at 1064 nm (with a pulse duration of 4.5 ns) was used as primary source. The laser pulse energy was set using an attenuator (LOTIS-TII) and the laser repetition rate was fixed at 10 Hz. The laser beam was guided to the surface of the

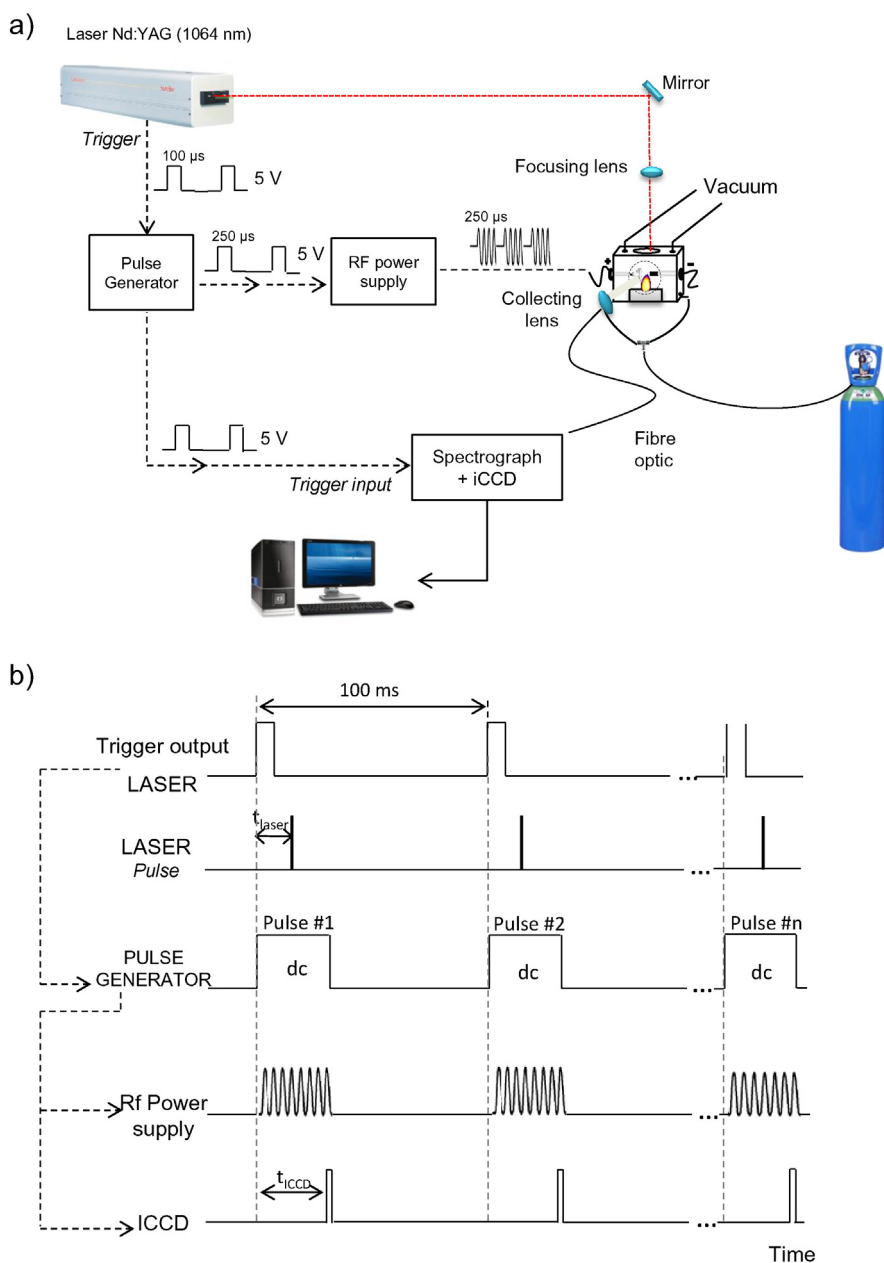


Fig. 1. a) Schematic representation of the whole system; b) synchronization processes.

sample with a mirror (Newport, 10QM20HM.15) placed at 90° and a focusing lens (Newport, KPX094AR.18) with a focal length of 10 cm. The sample was located within the discharge chamber, where the processes of ablation and plasma formation occurred.

The discharge chamber, described in our previous work [11], consists on a copper cube whose inputs/outputs are arranged symmetrically with three quartz windows (one for the incident laser and two laterals), two gas inlets and outlets to a rotary pump. The pressure of the ambient gas (argon 99.999% purity, Air Liquide, Spain) inside the discharge chamber was measured with a Baratron gauge (MKS Instruments, UK). Cathode and anode (made of copper) are located on two of the sides, facing on the same axis. These are coated by a high resistance insulating ceramic to prevent electrical arcing inside the chamber. One of them has a small copper disk at its end to provide a major available surface for the discharge. The distance between electrodes is 6 mm. The sample is placed on the base of the chamber and the plasma is formed perpendicularly to the axis determined by both electrodes. The sample-electrode distance is 1 cm [11]. A scheme of the discharge chamber as well as of the whole system is provided in Fig. 1a.

A high voltage radiofrequency (rf) pulse power supply (133 CESAR™ Generator, Dressler, USA) with a maximum output power of 300 W and an impedance of 50 Ω was used for the generation and rf-GD control. It also had a matching box that minimizes the reflected power (ATX tuner, Advanced Energy, USA) and allows the direct reading of the generated average voltage (DC bias).

For analytical measurements, plasma optical emission was focused into an optical fiber, placed with an angle of 90° with respect to the laser beam, using a fused silica plano-convex lens (SPX017AR.10, Newport, USA). The light was then introduced through the optical fiber into a Czerny-Turner (SpectralPro 2500i, Princeton Instruments, USA) and a grating of 2400 lines/mm. Emission signals were finally detected using an intensified CCD (iCCD) PI-MAX camera (Princeton Instruments).

To perform the detection of the emission signals in the different domains of the GD pulse, the synchronization between the different devices is needed. In this work, the whole setup is mastered by the trigger output from the laser flash lamp. This pulse is preceding the laser optical pulse (different delays are chosen) and also allows triggering the pulse generator (TGP110, Aim-TTi, RS components, UK). Although a delay between the trigger input in the pulse generator and the output pulse can be selected, this parameter was fixed at zero. Then, the pulse generator produces a signal (the duration of the pulse can be selected from 5 ns up to 5 s) to pulse the discharge through the radiofrequency high voltage supply (radiofrequency output pulse has the same duration than the pulse coming from the pulse generator) and to the iCCD simultaneously. The delay of the laser pulse with respect to the beginning of the GD pulse, which is defined as laser pulse delay, was varied to produce the ablation process during prepeak, plateau or afterglow. The iCCD software (Winspec/32) allows the temporally resolved acquisition of the emission signals, by setting the acquisition delay (time between the beginning of the GD pulse and the start of the acquisition) and the acquisition gate width (duration or exposure time) among many other parameters. A schematic representation of the triggering concept is shown in Fig. 1b. The maximum operating frequency of the laser is 10 Hz, thus, all devices work at this frequency to facilitate the synchronization processes (one laser shot per GD pulse).

## 2.2. Samples

Three different groups of samples were analyzed in this work. First, a silicon wafer was used for preliminary studies aiming to understand the behavior of the Si I 288.16 nm emission line in the three regimes of the GD pulse. The second sample was the multicomponent glass NIST 1412 standard reference material (from the National Institute of Standards and Technology, USA) to compare the behavior of atomic and ionic emission lines of the elements constituting the sample. Finally, a set of

**Table 1**

Certified concentration of some constituents of the glass reference materials (Breitländer GmbH).

Standard	Constituent (wt%)			
	MgO	ZnO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
A2	3.5	6.6	3.5	0.3
B1	–	–	–	–
C3	–	–	19.1	7.9
D1	9.0	5.0	25.2	10.0
E1	–	2.0	6.0	15.0
F1	1.0	0.2	3.0	1.0

glass reference materials (Breitländer, UK) were used for calibration and to calculate detection limits (Table 1).

## 3. Results and discussion

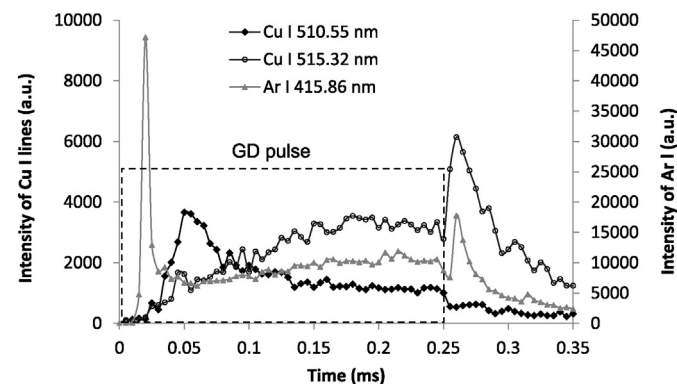
### 3.1. Temporal evolution of pulsed GD plasma emission

Initial studies were devoted to the characterization of the temporal evolution of the PGD plasma. For such purpose, some emission lines of copper (electrodes material) and argon (discharge gas) have been investigated.

10 mbar of argon pressure (according to results obtained in our previous work) [11] and 80 W rf forward power were chosen to generate the discharge. Regarding pulse parameters, a pulse width of 250 μs and 10 Hz of frequency were employed. For detection parameters, 5 μs of pulse width and 1 point every 5 μs were chosen. Fig. 2 shows the emission time profile of copper and argon atomic lines at operating conditions. As can be seen, Ar I 415.86 nm shows two maxima: at the beginning of the pulse the emission intensity grows rapidly reaching a maximum after few microseconds (prepeak). After the ending of the GD pulse this emission intensity increases again and is extended over the afterglow.

The pulse emission profiles for each of the two copper atomic lines is different: Cu I 510.55 nm line corresponds to a transition into a metastable state (lower energy: 1.39 eV) exhibiting a noticeable emission intensity enhancement in the prepeak region, while the 515.32 nm line (lower energy: 3.78 eV) shows a very small prepeak and this prepeak is less intense than those observed for lines decaying to ground or metastable levels. The time profiles obtained are in agreement with results shown in other studies for the same atomic lines, where the behavior is related with the energy involved in the transitions [14,15].

Moreover, different shapes of the prepeak region for the measured Cu spectral lines studied were obtained as compared to Ar I 415.86 nm: the Ar line shows a narrow profile whereas the Cu lines present wider and late prepeaks due to the diffusion of the sputtered copper atoms from the electrode [16,17]. Finally, as can be seen, the



**Fig. 2.** Emission profiles of copper and argon atomic lines on a rf-PGD. Discharge conditions were 10 mbar, 80 W, 10 Hz of pulse frequency and 250 μs pulse width. The dashed line represents the GD pulse duration.



spectral Cu line 515.32 nm shows an emission intensity enhancement after the GD pulse. This is due to its upper energy levels (6.10 eV) close to the ionization potential (7.73 eV) are highly populated in the afterglow due to recombination of Cu ions and electrons. Then, the decay from these atom excited levels is produced, showing an emission in the afterglow region similar to those observed by different authors for some spectral lines [18].

The energy of the electrons is described by the “excitation temperature”. It can be determined from the background continuum intensities, which are determined by the interaction of free with free electrons (bremsstrahlung) and the interaction of free and bound electrons (recombination continuum). Excitation temperatures in the case of glow

discharges may range from 5000 K for the slow electrons to several 10,000 K for the high-energy electrons [18]. In this study, the excitation temperature has been calculated using the Cu 510, 515, 521 and 529 nm non-resonant lines. These lines have been used to make a Boltzmann plot and a value of 11,500 K has been obtained.

Although the GD design used in this work consists on an ablation chamber which includes two faced electrodes, the behavior observed for the pulse profiles is similar to those obtained by conventional Grimm-type GDs.

### 3.2. LA-PGD plasma emission compared to LIBS plasma

Once the PGD plasma itself was characterized, the coupling of the laser to the system was performed. Plasma emission evolution of LA-PGD was compared to that achieved by LIBS. For this purpose, different delays of the laser with respect to the iCCD acquisition gate were considered. Besides, as the PGD plasma evolves with time and its major species depend on the temporal interval, the laser pulse delays were selected aiming to be fired either in prepeak, plateau or afterglow regions. These studies were first carried out by using a silicon wafer as sample. The selected operating conditions were 15 mJ of laser energy per pulse, 70 W GD rf forward power, 10 mbar of argon pressure, 250  $\mu$ s of GD pulse width and 10 Hz (laser repetition rate and GD pulse frequency). The three temporal regions of the GD pulse were considered. The iCCD acquisition was initiated 1  $\mu$ s after the laser shot (in order to follow the evolution of the plasma emission data points were obtained every 2  $\mu$ s) for all measurements (LIBS and the three temporal regions in LA-PGD). In the prepeak region, the laser was fired at the beginning of the GD pulse; during the plateau, the laser was fired at a delay of 100  $\mu$ s with respect to the beginning of the GD pulse. Finally, the laser was fired close to the end of the GD pulse at 246  $\mu$ s, i.e. 4  $\mu$ s before the beginning of the afterglow region. The emission intensity represented in the graphs along the manuscript corresponds to net intensity (maximum peak height minus the baseline).

Fig. 3 shows a comparison of the temporal emission profiles of Si I 288.16 nm atomic line measured by LIBS and LA-PGD-OES in each temporal region of the GD pulse as well as the ratio at optimized conditions. As can be seen, increases of net emission intensity are observed in all cases when the PGD is applied. However, the emission time-dependence behaves differently in the three domains of the GD pulse. During prepeak and afterglow emission, the LA-PGD plasma is prolonged in time and its maximum intensity signals are displaced a few microseconds with respect to the emission of LIBS plasma. This is contrary to what it is observed in the plateau region where the trend of the two plasma emissions remains similar and the signal intensity increases are less noticeable. The highest signal enhancement due to the combination of LA and PGD was achieved in the GD afterglow region for the measured non-resonant Si emission line. The fact that the intensity

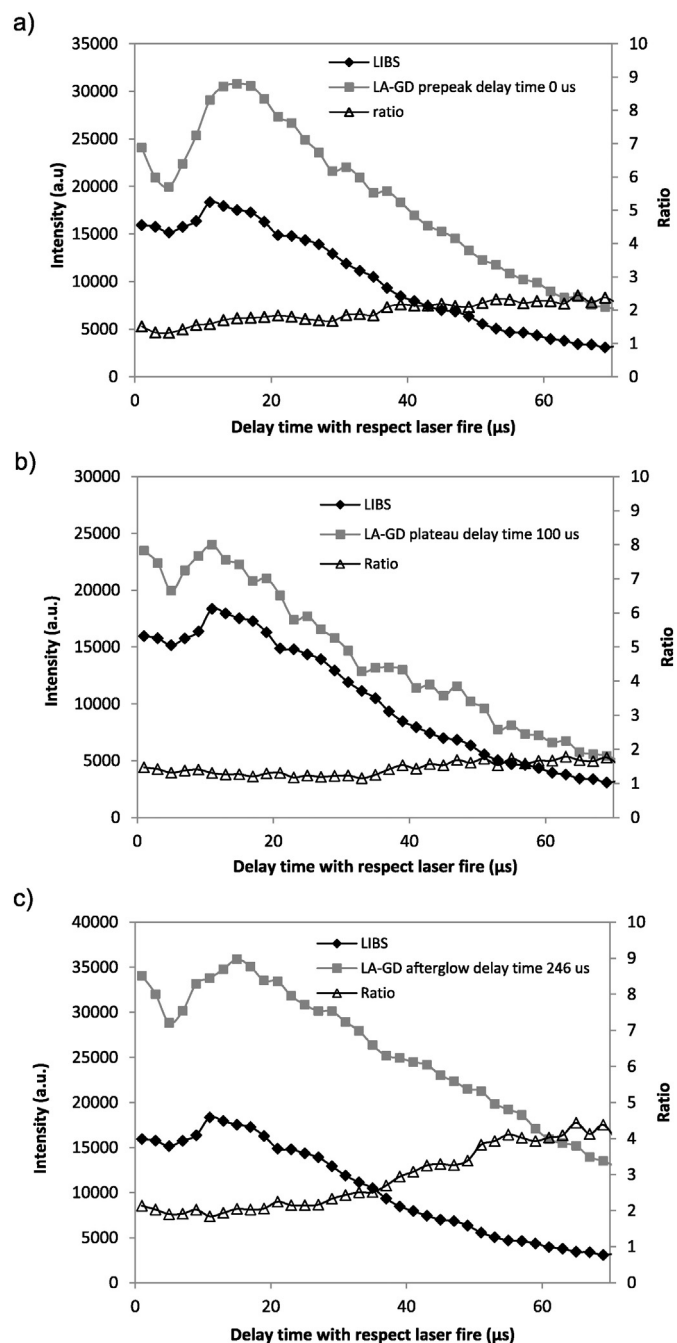


Fig. 3. Comparison of the temporal emission profiles of Si I 288.16 nm measured by LIBS and LA-PGD-OES in each temporal region of the GD pulse and its ratio at optimized conditions (15 mJ, 10 Hz, 70 W when using GD, 10 mbar, 250  $\mu$ s GD pulse width; acquisition parameters: 1 point every 2  $\mu$ s and 5 accumulations): a) prepeak, b) plateau and c) afterglow.

Table 2

Emission lines studied and their energy levels for the components of the multicomponent glass NIST 1412.

Type of line	Element	$\lambda$ (nm)	*	Energy upper level (eV)
Atomic lines	Li	670.78	r.	1.85
	Na	589.59	r.	2.10
	K	404.41	r.	3.06
	Al	396.15	n.r.	3.14
	B	249.78	n.r.	4.97
	Pb	405.78	non-r.	4.38
	Si	288.16	non-r.	5.08
	Mg	383.83	non-r.	5.95
	Cd	643.86	non-r.	7.34
	Ionic lines	Zn	334.50	non-r.
Ba		455.4	r.	2.72
Sr		407.77	r.	3.04
Ca		393.37	r.	3.15

\* r. resonant line, n.r. near resonant line, non-r. non-resonant line.

ratio increases for longer delays shows that the GD helps to extend temporarily the plasma emission, especially in the afterglow region, where the largest increase is obtained.

Subsequently, a brief plasma characterization was carried out in terms of “excitation temperature” to know the contribution of both plasmas to the data obtained. For this purpose, three non-resonant silicon lines were selected (250.69, 252.85 and 253.24 nm). A great number of lines have not been possible to measure due to its low intensity. However, changes in the relative intensities of these lines can give information about the alterations happening in the plasma over time or the presence of the GD.

The “excitation temperatures” were determined with the line intensities measured through the Boltzmann plot, assuming that local thermodynamic equilibrium (LTE) conditions are satisfied in the plasma [19]. These temperatures were calculated along plasma evolution. The range for LIBS goes from 19,000 K (gate width: from 1 to 15  $\mu$ s after the laser shot) to 15,000 K (50  $\mu$ s after the laser shot). For the coupled LA-GD system, the “excitation temperature” was measured in the same intervals of the plasma evolution and varies in the different GD domains: 31,500–23,000 K in prepeak region, 26,000–21,000 K in plateau region and 23,500–18,500 K in afterglow region. Higher temperature is associated with higher excitation, which yields higher emission intensity. Excitation temperatures obtained in LIBS may seem high but it should be taken into account that working at low pressure produces an increment in elemental lifetime in LIBS [20] and this further expansion of the plasma should correspond with systematic larger excitation

temperatures. In addition, it has been previously demonstrated that higher temperatures were obtained under argon atmosphere comparing with air and helium at atmospheric pressure [19]. In a typical GD, once it is off, the excitation temperature decreases upon pulse termination [18]. Moreover, the evolution of the effective excitation temperature depends on the discharge parameters and the analysis conditions, such pulse width times or gas pressure [21].

After the preliminary study using the silicon wafer, a more detailed research comparing the behavior of emission lines has been performed by the measurement of analytical lines of interest for a multicomponent glass (NIST 1412). Table 2 includes the emission lines studied. Firstly, the optimization of the laser energy as well as the RF power was carried out measuring some of the emission lines of the elements from the NIST 1412. The effect of laser energy was studied in the range of 15–70 mJ. As can be seen in Fig. 4a, at higher laser energy, some of the signals (i.e., Al I) present an emission intensity close to the detector saturation limits. Therefore, 50 mJ were eventually selected for further analysis. As expected, the use of the GD produces an enhancement in intensity for all the emission signals. Moreover, Fig. 4b shows the effect of the RF power between 60 and 100 W. When lower RF power is applied to the GD, the signal intensities obtained are lower. However, at higher RF power, the signal emission intensities achieved in the study did not present significant variations, so 70 W were chosen to avoid overheating inside the chamber.

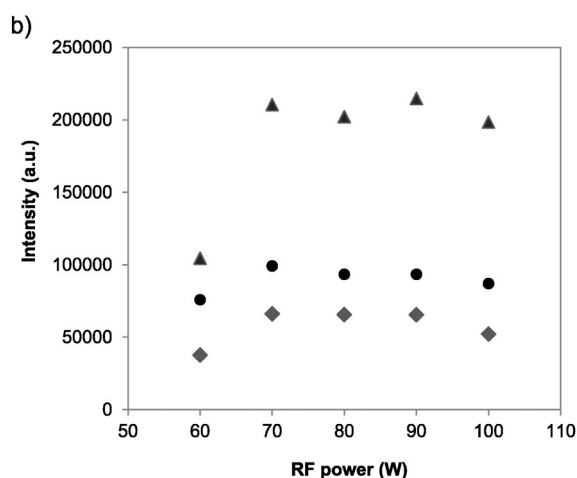
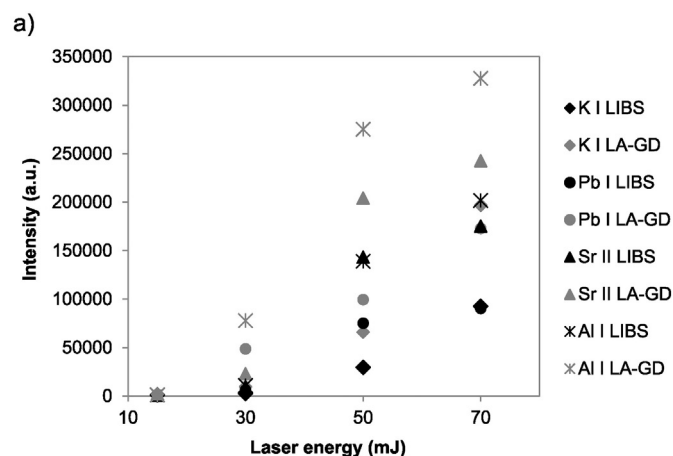


Fig. 4. Emission signal intensity measured for some elements of the NIST 1412. a) Effect of the laser energy (10 Hz, 10 mbar, 250  $\mu$ s GD pulse width, 50  $\mu$ s gate width, 1  $\mu$ s gate delay and 80 W when using GD); b) effect of the RF power applied (50 mJ, 10 Hz, 10 mbar, 250  $\mu$ s GD pulse width, 50  $\mu$ s gate width, 1  $\mu$ s gate delay).

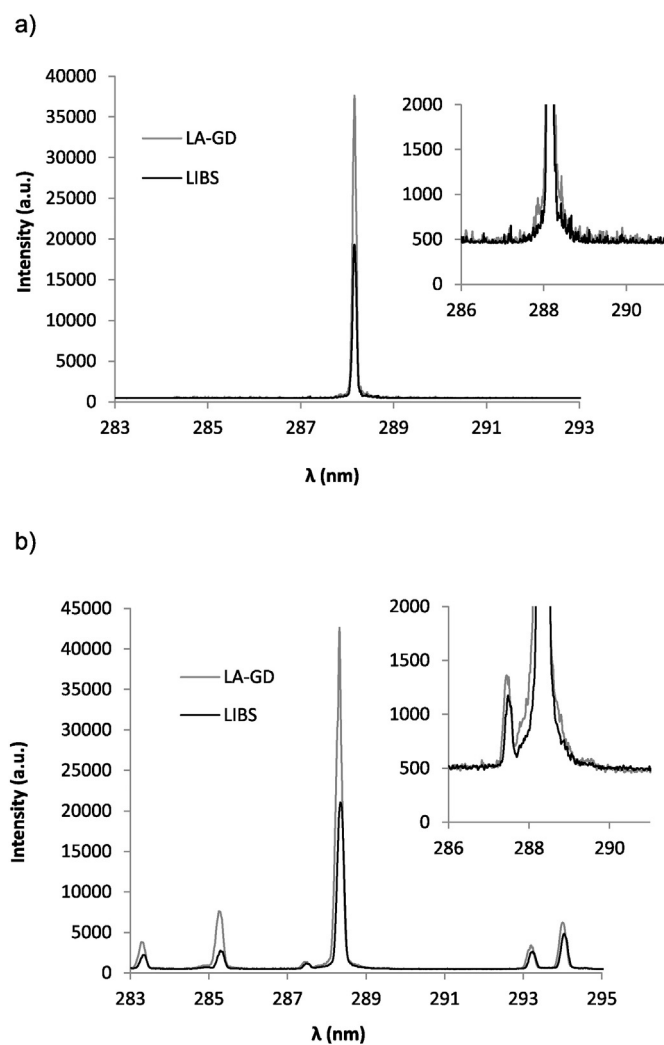


Fig. 5. Comparison of the background signals in LIBS and LA-GD emission spectra for Si I 288.16 nm at different laser energies: a) silicon wafer (15 mJ of laser energy); b) NIST 1412 (50 mJ of laser energy).

Then, a study of the emission spectra was done to compare the background signals obtained using both techniques. For this purpose, two different samples (the silicon wafer and the multicomponent glass NIST 1412) were used and analyzed at their respective experimental conditions. As can be seen in Fig. 5, the spectrum baseline remains in the same values despite using LIBS or LA-GD techniques as well as the laser energies applied.

The different responses of resonant (and near resonant) emission lines and non-resonant emission lines are clearly displayed in Fig. 6, where emission intensity of different lines are reported as examples. Each bar represents the emission intensity obtained by LIBS and LA-PGD-OES in the three different PGD domains (prepeak, plateau and afterglow) with an acquisition window of 50  $\mu$ s for atomic lines and 30  $\mu$ s for ionic lines. B I 249.78 nm and K I 404.41 nm correspond to resonant lines (Fig. 6a) and show a noticeable enhancement of the emission intensity during the prepeak region as compared to the Mg I 383.83 nm and Zn I 334.50 nm non-resonant lines (Fig. 6b). Mg and Zn atomic lines present the higher enhancement of the emission intensity in the afterglow region.

The particular enhancement obtained for the afterglow emission from higher energy states in the LA-PGD system in comparison with the atomic resonant lines could be ascribed to different excitation mechanisms: this implies that the population of the high energy levels

is influenced by the PGD plasma, but not the population of the levels at lower energy. After pulse termination, the electrons in the PGD plasma will quickly lose their energy. The creation of metastable Ar by recombination of Ar ions during the PGD afterglow is related to the generation of new ions through Penning ionization processes. Subsequently, they recombine populating states with high energy. This behavior was observed for the non-resonant lines studied with the exception of Pb I 405.78 nm; this line shows a small prepeak without the enhancement of the emission intensity in the afterglow region possibly due to the low energy of its upper level.

Regarding ionic lines (Fig. 6c) the evolution of the LA-PGD is similar for the three plasma temporal regions, showing the largest emission intensity enhancements when the GD pulse is on (this includes the first bar in the plotted afterglow region).

### 3.3. Calibration curves and detection limits for atomic lines

As mentioned above, the highest enhancements of the emission intensity have been found in prepeak and afterglow regions depending on the characteristics of the spectral line under study. Therefore, actual calibration curves as well as detection limits (DLs) for some resonant and non-resonant atomic lines were obtained and compared using the LIBS and LA-PGD-OES techniques, by measuring the emission intensity

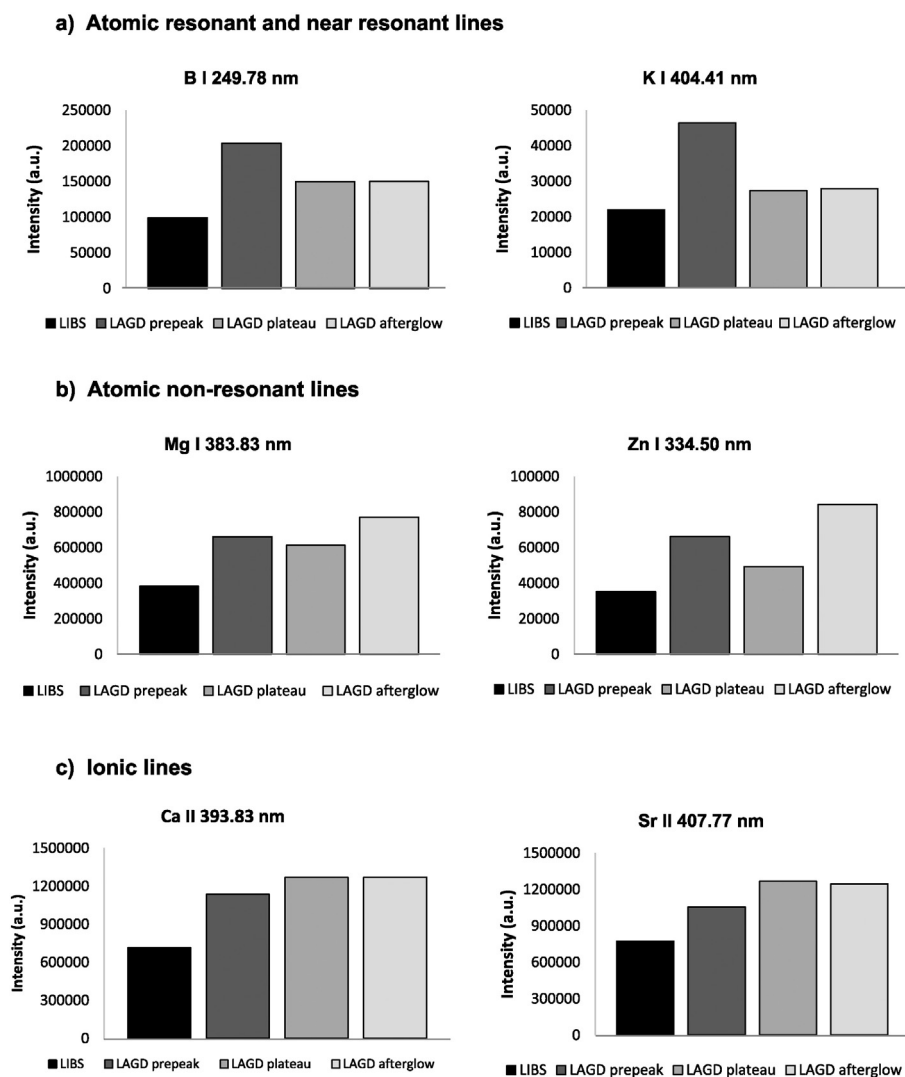


Fig. 6. Comparison of the emission intensity of different lines of a multicomponent glass NIST 1412, measured by LIBS and LA-PGD-OES in each temporal region of the GD pulse: prepeak, plateau and afterglow at optimized conditions (50 mJ, 10 Hz, 70 W when using GD, 10 mbar, 250  $\mu$ s GD pulse width; acquisition parameters: 50  $\mu$ s gate width for atomic lines and 30  $\mu$ s for ionic lines): a) atomic resonant and near resonant lines, b) atomic non-resonant lines and c) ionic lines.



signal in the corresponding region of interest. To construct the calibration curves, six certified glass materials were chosen (concentration values in Table 1). BI 249.78 nm and Na I 589.59 nm have been selected as resonant lines whose maximum emission intensity was obtained during prepeak region whereas Mg I 383.83 nm and Zn I 334.50 nm were selected as non-resonant lines for the afterglow region. Optimized conditions were used for these studies. The laser was fired at different delays (0  $\mu$ s and 246  $\mu$ s for prepeak and afterglow respectively) with respect to the beginning of the GD pulse. The acquisition parameters were 1  $\mu$ s of delay after the laser shot and 20  $\mu$ s of gate width.

As an illustration of results, Fig. 7 shows the results observed for the calibration of resonant line Na I 589.59 nm (Fig. 7a) and for non-resonant line Zn I 334.50 nm (Fig. 7b) in both, LIBS and LA-PGD-OES modes. The intensity of each signal corresponds to the maximum peak height minus the baseline value. The error bars represent the standard deviation of three measurements for each material. As can be seen, improvements in linearity and higher emission signals were always obtained using the LA-PGD-OES system. Table 3 summarizes the DLs obtained for four elements in order to assess the analytical potential of the system. DLs were calculated as the concentration corresponding to three times the standard deviation of ten independent measurements of the spectrum background (baseline close to the analytical wavelength) divided by the slope of the calibration curve. As can be seen, DLs were at least a factor of two better when using the LA-PGD-OES system. Interestingly, the observed DLs for the lines under study showed a

**Table 3**

Detection limits ( $\mu$ g g<sup>-1</sup>) estimated from the analysis of boron, sodium, magnesium and zinc by LIBS and LA-PGD-OES.

Element	Wavelength (nm)	Detection limit (LIBS)	Detection limit (LA-PGD)
B I	249.78	1.2	0.5
Na I	589.59	1.5	0.4
Mg I	383.83	0.6	0.3
Zn I	334.50	3.4	1.3

slight improvement when compared with those achieved in our previous experiments using the GD in a non pulsed operation mode [11].

#### 4. Conclusions

The present work aimed at evaluating the temporal evolution and the potential analytical capabilities of a PGD as a secondary excitation/ionization source for the material ablated by a Nd:YAG laser. The LA-PGD-OES system developed here allowed to achieving improvements in signal intensities, DLs as well as calibration linearity when compared with both, LIBS and with the LA coupled to a non pulsed GD.

Different enhancements on plasma emission have been found when the laser is fired in prepeak, plateau or afterglow GD regions and the improvements depend upon the characteristics of the studied emission line (e.g. atomic, resonant, ionic). Therefore, this study, carried out for the most common analytical emission lines of 13 elements, contributes to establish general trends in order to select the GD temporal region offering higher sensitivity for a given spectral line in LA-PGD-OES.

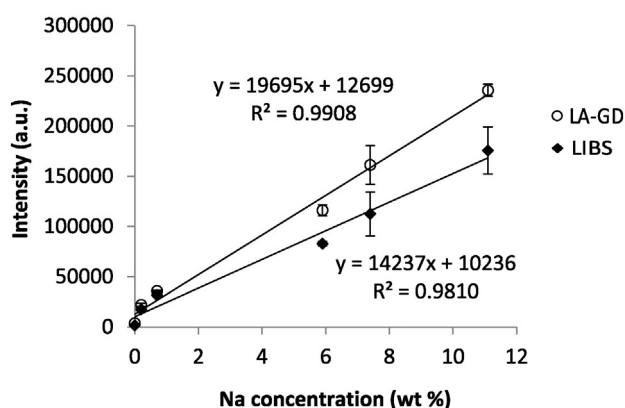
#### Acknowledgments

Financial support from “Plan Nacional de I + D + I” (Spanish Ministry of Science and Innovation and FEDER Programme) through MAT2010-20921-C02 as well as from Consejería de Educación y Ciencia del Principado de Asturias (ref. COF11-21) is gratefully acknowledged. C. González de Vega acknowledges the FPI grant (ref. BES-2011-045044) associated with the MAT2010-20921-C02 project. The authors would also like to thank the financial support from Principado de Asturias through Plan de Ciencia, Tecnología e Innovación 2013-2017 and FEDER through FC-15-GRUPIN14-040 project.

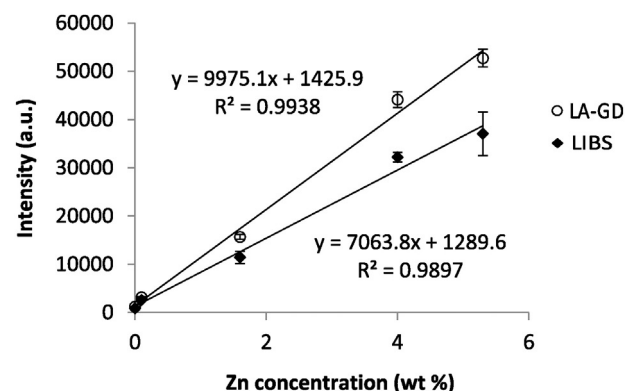
#### References

- [1] T. Nelis, R. Payling, *Glow discharge optical emission spectroscopy: a practical guide*, RSC Analytical Spectroscopy Monographs, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2003.
- [2] R.K. Marcus, J.A.C. Broekaert, *Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy*, John Wiley and Sons Ltd, UK, 2003.
- [3] N. Jakubowski, R. Dorka, E. Steers, A. Tempez, *Trends in glow discharge spectroscopy*, *J. Anal. At. Spectrom.* 22 (2007) 722–735.
- [4] P. Belenguer, M. Ganciu, P. Guillot, T. Nelis, *Pulsed glow discharges for analytical applications*, *Spectrochim. Acta B* 64 (2009) 623–641.
- [5] J. Pisonero, N. Bordel, C. Gonzalez de Vega, B. Fernández, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *Critical evaluation of the potential of radiofrequency pulsed glow discharge–time-of-flight mass spectrometry for depth-profile analysis of innovative materials*, *Anal. Bioanal. Chem.* 405 (2013) 5655–5662.
- [6] G. Galbács, *A critical review of recent progress in analytical laser-induced breakdown spectroscopy*, *Anal. Bioanal. Chem.* 407 (2015) 7537–7562.
- [7] M. Tarik, D. Günther, *A laser ablation millisecond-pulsed glow discharge time-of-flight mass spectrometer (LA-GD-TOFMS) for quasi-simultaneous elemental and molecular analysis*, *J. Anal. At. Spectrom.* 25 (2010) 1416–1423.
- [8] T.M. Naem, H. Matsuta, K. Wagatsuma, *Development of a laser ablation-hollow cathode glow discharge emission source and the application to the analysis of steel samples*, *Anal. Sci.* 20 (2004) 1717–1720.
- [9] K.A. Terezschuk, J.M. Vadillo, J.J. Laserna, *Energy assistance in laser induced plasma spectrometry (LIPS) by a synchronized microsecond-pulsed glow discharge secondary excitation*, *J. Anal. At. Spectrom.* 22 (2007) 183–186.
- [10] K.A. Terezschuk, J.M. Vadillo, J.J. Laserna, *Depth profile analysis of layered samples using glow discharge assisted laser-induced breakdown spectrometry (GD-LIBS)*, *Spectrochim. Acta B* 64 (2009) 378–383.
- [11] C. González de Vega, C. Álvarez Llamas, N. Bordel, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *Analytical potential of a laser ablation–glow discharge–optical emission spectrometry*

a) Na I 589.59 nm



b) Zn I 334.50 nm



**Fig. 7.** Calibration curves for a) Na I 589.59 nm (LIBS and LA-PGD-OES) in prepeak region; b) Zn I 334.50 nm (LIBS and LA-PGD-OES) in afterglow region. Operating conditions: 50 mJ, 10 Hz, 70 W when using GD, 10 mbar, 250  $\mu$ s GD pulse width; acquisition parameters: 1  $\mu$ s gate delay after laser shot, 20  $\mu$ s gate width and 5 accumulations. The error bars represent the standard deviation of three measurements for each material.

- system for the analysis of conducting and insulating materials, *Anal. Chim. Acta* 877 (2015) 33–40.
- [12] C. Lewis, S.K. Doorn, D.M. Wayne, F.L. King, V. Majidi, Characterization of a pulsed glow discharge laser ablation system using optical emission, *Appl. Spectrosc.* 54 (2000) 1236–1244.
- [13] R. Valledor, M. Tarik, J. Pisonero, N. Bordel, D. Günther, Investigation of the spatial and temporal distribution of plasma excited species produced in laser ablation-glow discharge, *Spectrochim. Acta B* 100 (2014) 137–146.
- [14] D. Alberts, P. Horvath, T. Nelis, R. Pereiro, N. Bordel, J. Michler, A. Sanz-Medel, Time-resolved measurement of emission profiles in pulsed radiofrequency glow discharge optical emission spectroscopy: investigation of the pre-peak, *Spectrochim. Acta B* 65 (2010) 533–541.
- [15] T. Nelis, M. Aeberhard, M. Hohl, L. Rohr, J. Michler, Characterisation of a pulsed rf-glow discharge in view of its use in OES, *J. Anal. At. Spectrom.* 21 (2006) 112–125.
- [16] M.R. Winchester, R.K. Marcus, Emission characteristics of a pulsed, radiofrequency glow discharge atomic emission device, *Anal. Chem.* 64 (1992) 2067–2074.
- [17] G.P. Jackson, C.L. Lewis, S.K. Doorn, V. Majidi, F.L. King, Spectral, spatial and temporal characteristics of a millisecond pulsed glow discharge: metastable argon atom production, *Spectrochim. Acta B* 56 (2001) 2449–2464.
- [18] A. Bogaerts, R. Gijbels, G.P. Jackson, Modeling of a millisecond pulsed glow discharge: investigation of the afterpeak, *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 533–548.
- [19] J.A. Aguilera, C. Aragón, A comparison of the temperatures and electron densities of laser-produced plasmas obtained in air, argon, and helium at atmospheric pressure, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 69 (1999) S475–S478.
- [20] S.J. Choi, J.J. Yoh, Laser-induced plasma peculiarity at low pressures from the elemental lifetime perspective, *Opt. Express* 19 (2011) 23097–23103.
- [21] W. Xueqing, X. Yu, F. Chunlei, D. Hongbin, Simulations and measurement of electron energy and effective electron temperature of nanosecond pulsed argon plasma, *Plasma Sci. Technol.* 14 (2012) 40–47.