

MÁSTER EN CIENCIAS ANALÍTICAS Y BIOANALÍTICAS

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Trabajo Fin de Máster

EVALUACIÓN DE LA DESCARGA LUMINISCENTE DE
RADIOFRECUENCIA PULSADA ACOPLADA A
ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE TIEMPO DE VUELO
PARA LA IDENTIFICACIÓN QUÍMICA DE POLÍMEROS
CONDUCTORES

Claudia González de Vega

Julio 2012, Oviedo

ROSARIO PEREIRO GARCÍA, Catedrática de la Universidad de Oviedo adscrita al Departamento de Química Física y Analítica de la Facultad de Química, Universidad de Oviedo,

CERTIFICA:

Que el presente trabajo titulado “***Evaluación de la descarga luminiscente de radiofrecuencia pulsada acoplada a espectrometría de masas de tiempo de vuelo para la identificación química de polímeros conductores***” ha sido realizado en el Departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Oviedo por la Licenciada **Claudia González de Vega**, bajo su dirección, constituyendo la Memoria del Trabajo Fin de Máster de la interesada, cuya presentación autoriza.

Oviedo, Julio 2012



Fdo. Rosario Pereiro García

A. INTRODUCCIÓN.....	2
A.1. POLÍMEROS CONDUCTORES.....	2
A.1.1. CONDUCTIVIDAD	2
A.1.2. CLASIFICACIÓN.....	3
A.1.3. SÍNTESIS DE POLÍMEROS CONDUCTORES.....	4
A.1.4. APLICACIONES.....	6
A.2. TÉCNICAS DE ANÁLISIS DIRECTO DE SÓLIDOS	7
A.3. FUNDAMENTOS DE LA DESCARGA LUMINISCENTE.....	9
A.3.1. PROCESOS DE COLISIÓN EN LAS DESCARGAS LUMINISCENTES	9
A.3.2. MODOS DE OPERACIÓN DE LA DESCARGA LUMINISCENTE	11
A.3.2.1. Descarga luminiscente de radiofrecuencia: modo continuo	11
A.3.2.2. Descarga luminiscente de radiofrecuencia: modo pulsado	13
A.3.3. CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS DE LA DESCARGA LUMINISCENTE	15
A.3.4. DESCARGA LUMINISCENTE ACOPLADA A ESPECTRÓMETRÍA DE MASAS....	17
A.3.5. APLICACIONES DE LA GD AL ANÁLISIS DE POLÍMEROS	20
B. OBJETIVOS.....	22
C. EXPERIMENTAL	23
C.1. INSTRUMENTACIÓN EMPLEADA	23
C.2. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA RF-GD-TOFMS.	25
C.3. MUESTRAS ANALIZADAS.....	28
C.4. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE ANÁLISIS.....	29
C.4.1. PRESIÓN Y POTENCIA.....	29
C.4.2. PERFIL DE PULSO	31
C.5. ANÁLISIS DE POLÍMEROS CONDUCTORES Y NO CONDUCTORES	33
C.5.1. ESTUDIO DE LOS ESPECTROS DE MASAS.....	33
C.5.2. ANÁLISIS DISCRIMINANTE LINEAL	36
C.5.3. ESTUDIOS PRELIMINARES EMPLEANDO UNA PRECÁMARA DE ARGÓN	37
C.5.3.1. Estudios sobre el flujo de argón.....	37
C.5.3.2. Estudio de los espectros de masas.....	39
D. CONCLUSIONES.....	45
E. BIBLIOGRAFÍA.....	46

A. INTRODUCCIÓN

A.1. POLÍMEROS 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. Los polímeros conductores son polímeros orgánicos que conducen la electricidad: son 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.

En 1977 Heeger, MacDiarmid y Shirakawa¹ (premio Nobel de Química en el año 2000) demostraron que el poliacetileno (sistema policonjugado más simple) se podía hacer conductor por la reacción con los vapores de bromo o yodo. Este importante descubrimiento inició una investigación exhaustiva y sistemática dedicada a diversos aspectos de la química y la física de polímeros conjugados.

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 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 separación².

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.

A.1.1. CONDUCTIVIDAD

Una característica clave de un polímero conductor es la presencia de dobles enlaces conjugados a lo largo de la “columna vertebral” del polímero. En la conjugación, los enlaces entre los átomos de carbono son alternativamente simples y dobles. En la Figura 1 se muestra como ejemplo la estructura del poliacetileno.

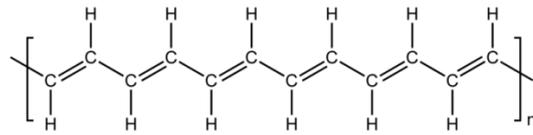


Figura 1. Estructura del poliacetileno.

Dado que los electrones en un sistema conjugado están débilmente unidos, el flujo de los mismos puede ser posible. Cada unión del sistema contiene un enlace "sigma" localizado, lo que permite la formación de un enlace químico fuerte. Además, cada doble enlace también contiene una unión "pi" más débil. Estos permiten que los electrones puedan deslocalizarse en todo el sistema, moverse por el mismo y ser compartidos por muchos átomos. Sin embargo, la conjugación no es suficiente para hacer del polímero un material conductor. Además, el material polimérico debe ser dopado para que se produzca el flujo de electrones. El dopaje consiste, bien en la adición de electrones (reacción de reducción) o en la extracción de electrones (reacción de oxidación) desde el polímero.

Una vez que el dopaje se ha producido, los electrones de los enlaces son capaces de "saltar" a lo largo del polímero. A medida que los electrones se mueven por la cadena polimérica, se produce corriente eléctrica. La conductividad de polímeros conductores pueden ser afinada por manipulación química de la cadena principal del polímero, por la naturaleza del agente dopante, por el grado de dopaje, y por mezclas con otros polímeros³.

A.1.2. CLASIFICACIÓN

El desarrollo científico y tecnológico ha dado lugar a dos tipos de materiales conductores con matriz polimérica: los conductores extrínsecos y los intrínsecos⁴.

- *Conductores extrínsecos:* estos conductores con matriz polimérica son materiales formados por un polímero, generalmente termoplástico, y una carga: negro de humo, polvo metálico, hilos metálicos, entre otros. Por encima de la concentración de percolación los caminos conductores existentes a lo largo del material, le confieren conductividad electrónica. La matriz polimérica permite procesar el material en operaciones industriales para conseguir distintos tipos de productos y acabados. Cuando el umbral de percolación requiere concentraciones elevadas de carga, las propiedades del compuesto pueden estar muy alejadas de las del material termoplástico.

- *Conductores intrínsecos*: comúnmente llamados polímeros conductores, son materiales poliméricos cuyas moléculas son capaces de conducir la electricidad. La conductividad es una propiedad intrínseca del material. Los polímeros conductores más conocidos poseen una distribución de dobles enlaces C=C alternándose con enlaces carbono-carbono sencillos a lo largo de la cadena. Los ejemplos más conocidos y más estudiados son los mostrados en la Figura 2.

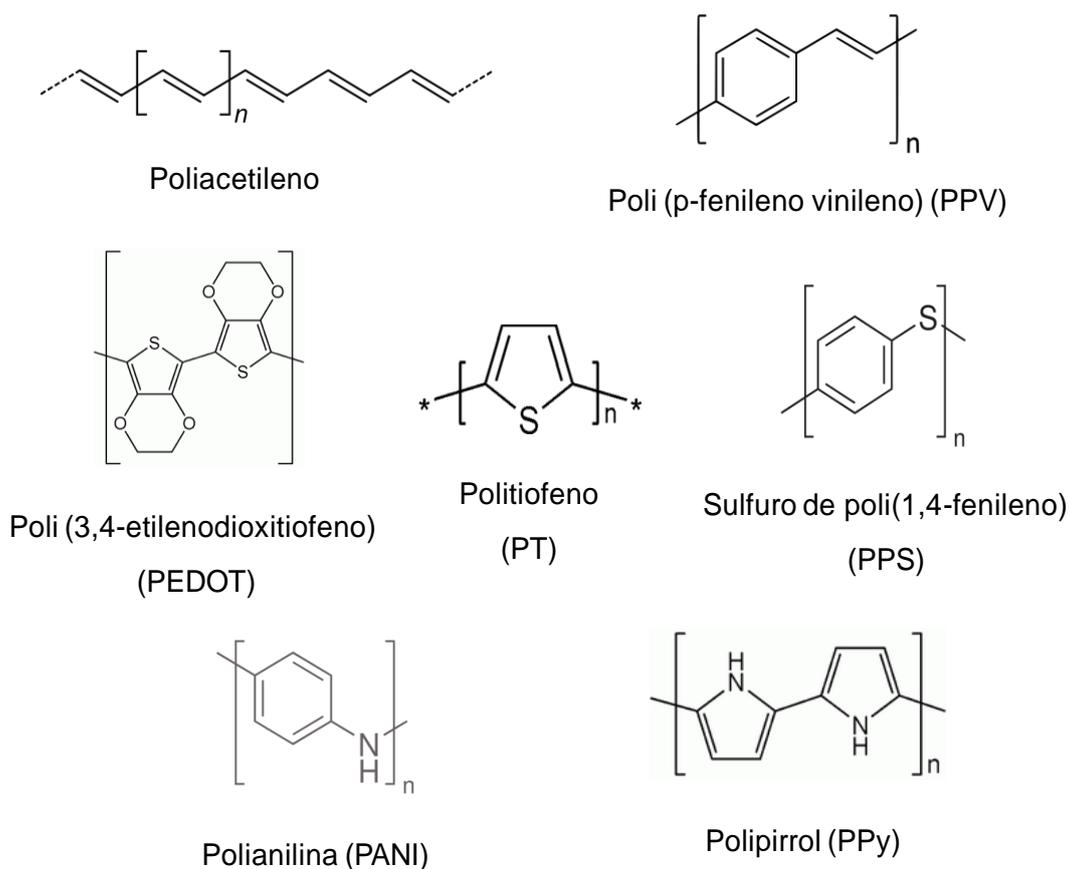


Figura 2. Estructura de los polímeros conductores más comunes.

A.1.3. SÍNTESIS DE POLÍMEROS CONDUCTORES

Las rutas para formar polímeros conjugados son extremadamente versátiles y pueden sintetizarse tanto químicamente como electroquímicamente⁵.

- *Síntesis química*: diferentes métodos de síntesis químicas engloban la polimerización por condensación o la polimerización por adición. La polimerización por condensación procede a través de la pérdida de moléculas pequeñas, tales como ácido clorhídrico o el agua. Polimerizaciones aniónicas, catiónicas o por radicales son todos ejemplos de polimerización por adición. La síntesis química no solo ofrece muchos caminos posibles para la obtención de polímeros conductores, sino que también permite la ampliación de estos materiales, que no es posible en la actualidad con la síntesis electroquímica.
- *Síntesis electroquímica*: se trata de una alternativa común para la fabricación de polímeros conductores, particularmente porque este procedimiento sintético es relativamente sencillo. Hoy en día, la polimerización electroquímica se realiza utilizando una configuración de tres electrodos (de trabajo, auxiliar y de referencia) en una solución del monómero, disolvente apropiado, y el electrolito (dopante).

La diferencia más significativa entre polimerización electroquímica y los métodos químicos de síntesis es que las películas muy finas del orden de 20 nm son producidas mediante la técnica electroquímica, mientras que los polvos o películas muy gruesas se producen típicamente con la polimerización química. Todos los polímeros conductores pueden ser sintetizados químicamente, pero la síntesis electroquímica se limita a aquellos sistemas en los cuales el monómero puede ser oxidado en presencia de un potencial para formar iones radicales reactivos intermedios para la polimerización. Los polímeros conductores típicos (p.e., PPy, PT, PANI, PEDOT) se pueden polimerizar tanto química como electroquímicamente. Sin embargo, nuevos polímeros conductores con monómeros modificados sólo son susceptibles de polimerización química. En la Tabla 1 se recogen ventajas e inconvenientes de ambas estrategias.

Tabla 1. Comparación de la polimerización química y electroquímica para los polímeros conductores.

Método	Ventajas	Inconvenientes
Polimerización química	<ul style="list-style-type: none"> • Producción a gran escala • Posible modificación post-covalente del polímero • Más opciones para modificar la cadena polimérica covalentemente 	<ul style="list-style-type: none"> • No se pueden hacer películas delgadas • Síntesis más complicada
Polimerización electroquímica	<ul style="list-style-type: none"> • Facilidad de síntesis • Posibilidad de síntesis de capas finas • Atrapamiento de moléculas en el polímero conductor • Dopaje simultáneo 	<ul style="list-style-type: none"> • Dificultad para quitar la película de la superficie del electrodo • Díficil modificación post-covalente del polímero

A.1.4. APLICACIONES

Se podrían distinguir dos categorías en la aplicación de los polímeros. La primera categoría incluye todas las aplicaciones que explotan las propiedades físicas específicas del polímero, que son la consecuencia del proceso de dopaje. 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^{6,7}. También pertenecen a esta categoría, catalizadores heterogéneos polímero-soporte.

En la segunda categoría se incluyen los cambios en las propiedades físicas de polímeros, que acompañan el proceso de dopaje. Estos son sensores químicos⁸ y electroquímicos⁹, de líquidos y gases¹⁰. El uso de polímeros conjugados en la inhibición de la corrosión¹¹ también pertenece a esta categoría.

Sus aplicaciones más espectaculares se encuentran en el campo de la biomedicina y de la biotecnología. En este contexto destaca el diseño de dispositivos analíticos con interacciones específicas y selectivas: nervios y músculos artificiales¹² (biomecánica), sensores para el reconocimiento de moléculas (biosensores) y sistemas liberadores de fármacos (farmacología)⁵. Cualquier dispositivo que incorpore un polímero conductor requiere un compromiso entre la conductividad, la procesabilidad, la solubilidad y la estabilidad química y ambiental.

A.2. TÉCNICAS DE ANÁLISIS DIRECTO DE SÓLIDOS

Aunque existen diversas metodologías para el análisis de polímeros conductores, en este trabajo se investigará el empleo de técnicas de análisis directo de sólidos con el objetivo de identificar de manera rápida la composición del polímero. En este sentido, se investigará una técnica con resolución en profundidad, lo que nos permitiría asimismo investigar perfiles en profundidad de capas delgadas.

Las técnicas más representativas para el análisis de sólidos con resolución espacial (lateral y/o “en profundidad”) 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 excitación¹³. Estas técnicas se pueden agrupar en función del tipo de espectrometría a la que correspondan, es decir, del tipo de partícula (fotón, electrón, ión) detectada: espectrometría óptica, espectrometría de electrones y espectrometría de masas. En la Figura 3 se muestra de modo conjunto la capacidad de resolución espacial (lateral y en profundidad) de las técnicas de análisis directo de sólidos.

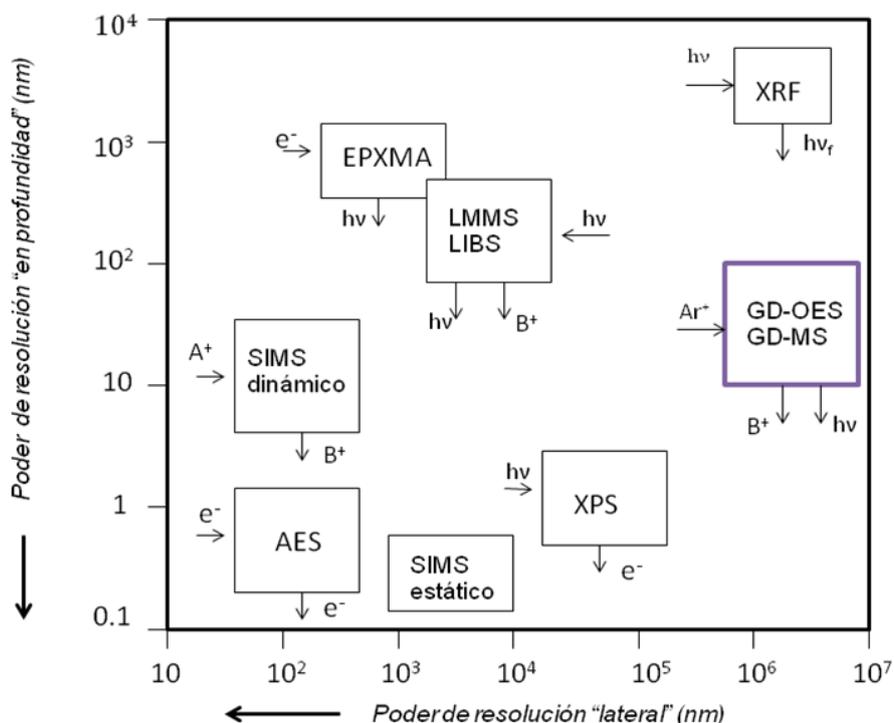


Figura 3. Comparación de la resolución espacial de las técnicas más empleadas de análisis directo de sólidos. (A^+ : iones incidentes; B^+ : iones emitidos; e^- : electrones; $h\nu$:

fotones). (LIBS: Espectroscopía de Plasma Inducida por Láser; 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).

La técnica de la descarga luminiscente (GD), que es la empleada en este estudio, presenta una resolución lateral del orden de los milímetros y ofrece una resolución en profundidad del orden de nanómetros, especialmente cuando se acopla a un espectrómetro de masas (MS). Recientemente se ha demostrado que la técnica GD-MS ofrece no sólo información elemental sino también la posibilidad de obtener información molecular^{14,15}. En la siguiente sección se detallan el fundamento y las características de la misma.

A.3. FUNDAMENTOS DE LA DESCARGA LUMINISCENTE

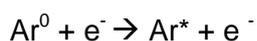
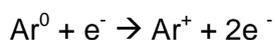
La GD se trata de un plasma creado en una cámara a baja presión por la que circula un gas inerte (generalmente argón) y en la que se establece una diferencia de potencial entre dos electrodos en contacto con el gas de descarga. La descarga da comienzo cuando se aplica el potencial entre los dos electrodos, causando la ruptura eléctrica del gas de descarga. 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”, 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 presión¹⁶.

A.3.1. PROCESOS DE COLISIÓN EN LAS DESCARGAS LUMINISCENTES

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. Entre estos procesos cabe destacar:

✓ *Ionización/excitación por impacto electrónico*

Es el responsable del mantenimiento del plasma de la GD¹⁷.



Siendo Ar^0 el átomo de argón en estado fundamental, Ar^+ el ion argón y Ar^* el átomo de argón excitado. La ionización puede ocurrir por colisión de electrones con átomos de Ar en el estado fundamental (ionización directa por impacto electrónico) o con átomos de Ar en un estado metaestable (ionización en dos pasos por impacto electrónico) siendo el primer proceso, a los voltajes típicos

de funcionamiento de una GD (en torno a 1 kV), más importante por la mayor densidad de átomos en estado fundamental que en el estado metaestable¹⁸.

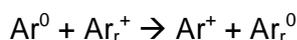
✓ *Ionización/excitación Penning*

Este proceso tiene lugar cuando un átomo de argón excitado en uno de sus dos niveles metaestables (11.55 y 11.72 eV) colisiona con un átomo de la muestra. En esta situación, la energía de los niveles metaestables puede ser utilizada para ionizar el átomo del analito (siempre y cuando su potencial de ionización sea menor que la energía del nivel metaestable) o para formar un átomo excitado.



Siendo M^0 un átomo de analito en estado fundamental y M^+ el ión del analito. La ionización de Penning no es un proceso selectivo debido a que la mayoría de los elementos a analizar tienen un potencial de ionización menor que la energía de los dos metaestables^{14,19}.

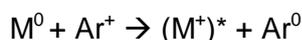
✓ *Transferencia simétrica de carga*



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 ión lento. 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 cátodo²⁰.

✓ *Transferencia asimétrica de carga*

La colisión entre un átomo del analito y un ión de Ar puede llevar a la transferencia de un electrón desde el átomo al ión si la diferencia de energía entre el ión Ar y el nivel fundamental o metaestable del átomo es similar a la energía necesaria para producir el ión analito:



Este mecanismo es bastante selectivo en el sentido en que sólo unos pocos estados ionizados del analito cumplirán la condición¹⁸.

A.3.2. MODOS DE OPERACIÓN DE LA DESCARGA LUMINISCENTE

Los plasmas analíticos de descarga luminiscente han ganado importancia como fuentes de atomización, excitación e ionización, tanto para la espectrometría de emisión óptica como de masas, debido a su capacidad para generar átomos e iones a partir de muestras sólidas²¹. Los instrumentos tradicionales de GD incorporan fuentes de corriente continua (dc) como sistema de alimentación. Esto requiere que la muestra, normalmente el cátodo, sea un material conductor o al menos capaz de ser incorporada en una matriz conductora (en este último caso, "la información espacial" se pierde). Más recientemente, las descargas de radiofrecuencia (rf), han atraído gran interés debido a que pueden aplicarse directamente no sólo a muestras conductoras de la electricidad, sino también a aquellas que no son conductoras. Estos avances permiten ampliar enormemente la aplicabilidad de las GDs.

Por otro lado, la GD pulsada posee ciertas ventajas con respecto al modo de operación continuo, ofreciendo una forma adicional de control del plasma mediante la selección de los parámetros de pulso (p.e. anchura de pulso y longitud del período). La potencia instantánea (responsable del arrancado y los rendimientos de ionización) se puede elegir casi independiente de la potencia media (responsable de la tensión térmica en las muestras) con sólo variar el ciclo de trabajo de los pulsos aplicados. Por otra parte, los diferentes procesos de descarga tienen lugar en momentos diferentes dentro de cada pulso y esto puede permitir medidas selectivas si se emplean detectores que permitan seleccionar el tiempo de adquisición (análisis con resolución temporal), lo que hace posible obtener información estructural, molecular y elemental de la muestra analizada.

A continuación se describen con más detalle en qué consisten las GDs de radiofrecuencia, tanto en modo continuo como pulsado.

A.3.2.1. Descarga luminiscente de radiofrecuencia: modo continuo

Para dar una explicación sencilla de cómo se genera una descarga de radiofrecuencia, conviene considerar qué ocurre si se aplica un alto voltaje de corriente

continua a la superficie de un no conductor colocado en un sistema GD, que se puede considerar análoga a la descarga de un condensador²².

Cuando se aplica un elevado voltaje negativo a la superficie externa de un sólido no conductor, el cual se encuentra fijado en la cámara de descarga (Figura 4a), el potencial en la superficie en la cara interna del mismo cae inicialmente a un valor $-V_s$ debido a la alineación de los dipolos eléctricos dentro del sólido. Si ese potencial es lo suficientemente elevado, el gas noble introducido en la cámara se rompe eléctricamente iniciando la descarga. Los iones positivos formados bombardean el sólido y son neutralizados en su superficie, de manera que la pérdida de electrones en la superficie hace que el potencial en la cara interna decaiga rápidamente a potenciales más positivos (Figura 4b). Como no puede fluir corriente eléctrica a través del sólido, el aumento hacia valores positivos continuará hasta que el potencial de la superficie comienza a ser demasiado pequeño para sostener la descarga y el plasma se extingue.

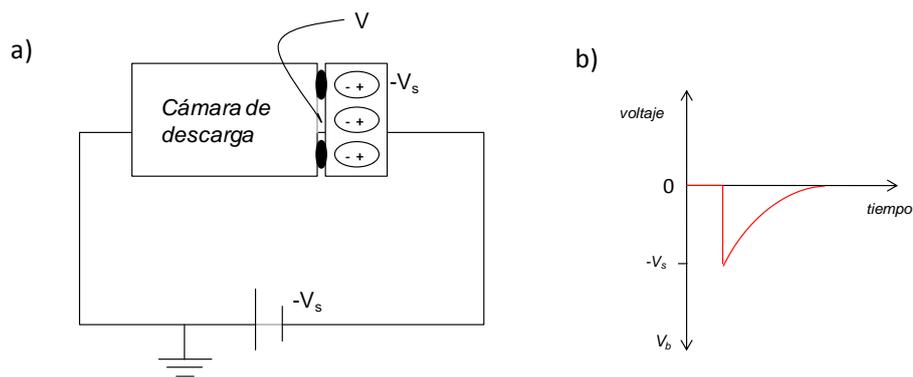


Figura 4. a) Comportamiento de un material aislante al aplicar un potencial negativo ($-V_s$). b) Respuesta temporal de un material no conductor al impulso aplicado de un voltaje negativo.

En el caso de aplicar una señal de radiofrecuencia (Figura 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 5b).

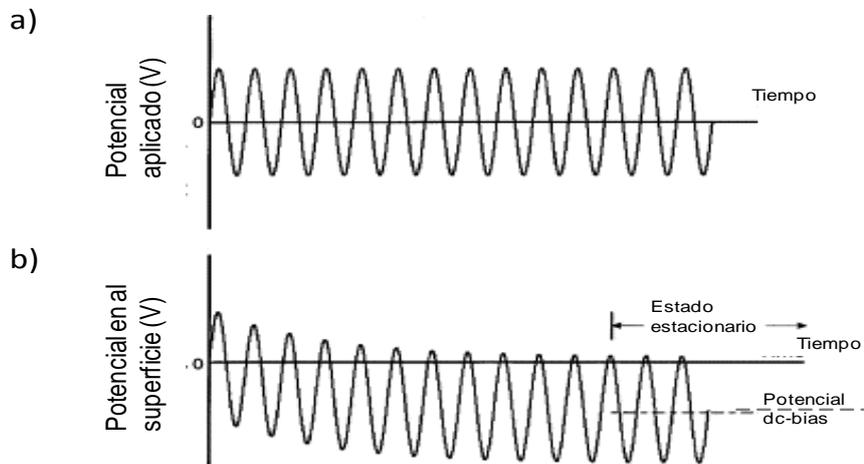


Figura 5. Formación del potencial “dc-bias” en la rf-GD. a) Potencial de radiofrecuencia aplicado en la parte posterior del cátodo. b) Potencial resultante en la superficie opuesta del cátodo (dentro de la cámara).

Este proceso se repite y después de una serie de ciclos (unos 3400 ciclos de rf), se alcanza una situación estacionaria en la que la corriente de iones en el semiciclo negativo es igual a la corriente de iones del semiciclo positivo y la superficie del no conductor adquiere un voltaje promedio negativo denominado “dc-bias”²³. La presencia de este “dc-bias” consigue el arrancado del material en muestras no conductoras.

A.3.2.2. Descarga luminiscente de radiofrecuencia: modo pulsado

La descarga luminiscente pulsada consiste en aplicar un pulso (de μs o de 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 (Figura 6) no se vuelve a aplicar hasta unos milisegundos después, produciendo otro “paquete” de átomos arrancados y seguidamente excitados o ionizados. 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 adecuadas²⁴.

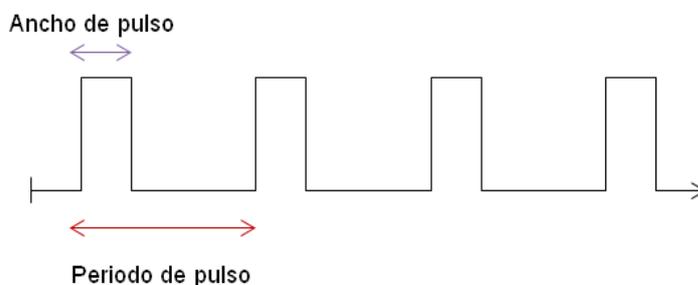


Figura 6. Esquema de la forma de pulso en el que se indican los parámetros de anchura y periodo del mismo.

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).

En este modo de operación, se forma un plasma dinámico, en el que se pueden distinguir tres regímenes temporales en la descarga (Figura 7)²⁵:

- *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.

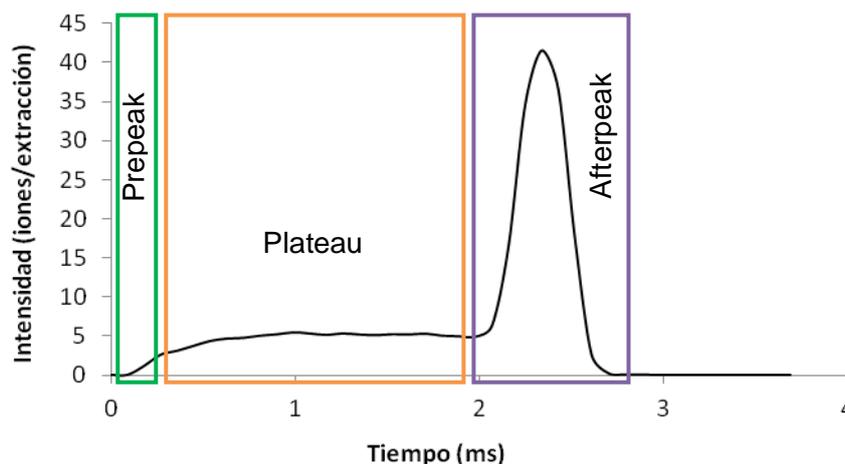


Figura 7. Regiones temporales en la descarga: *prepeak*, *plateau* y *afterpeak* o *afterglow*.

La aplicación de estos mecanismos transitorios de ionización permite el interrogatorio químico a través de los tres mecanismos de ionización de forma independiente. Las altas temperaturas de los electrones durante el *prepeak* deberían atomizar e ionizar completamente al analito introducido en sus componentes elementales. La información estructural puede ser deducida de los iones fragmentados monitorizados durante el periodo de *plateau*. Por último, la información molecular se puede estudiar durante el *afterpeak* a través de la ionización Penning.

A.3.3. CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS DE LA DESCARGA LUMINISCENTE

La amplia aplicación de la GD como fuente espectroscópica 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 ellas, cabe destacar:

- *Versatilidad en el tipo de muestras:* permite el análisis de muestras sólidas (tanto materiales conductores como no conductores)²⁶, así como también el análisis de líquidos²⁷ y gases²⁸.
- *Bajos efectos de matriz:* existe una independencia entre el proceso inicial de atomización y el proceso posterior de excitación e ionización. De tal forma que los átomos arrancados pierden la información del material de origen y los efectos de matriz son bajos.
- *Alta sensibilidad y análisis multielemental:* permite la detección multielemental de prácticamente todos los elementos de la tabla periódica con buenos límites de detección, en torno a los $\mu\text{g/g}$ (ppm) en espectrometría óptica y de ng/g (ppb) en espectrometría de masas.
- *Respuesta uniforme en el arrancado:* proporciona un arrancado uniforme de los átomos de la muestra una vez optimizadas las condiciones de trabajo, lo que permite que la resolución en profundidad alcanzada pueda ser de tan sólo unos pocos nanómetros.
- *Bajo consumo de gas:* los flujos de gas utilizados se encuentran por debajo de 1 L/min, lo que abarata los costes de mantenimiento del equipo.
- *Flexibilidad en el gas de descarga:* aunque fundamentalmente se trabaja en plasma de argón, también se pueden emplear otros gases y mezcla^{29,30} de los mismos, seleccionando el más apropiado para la aplicación requerida.
- *Versatilidad en la etapa de detección:* empleando la descarga luminiscente como fuente espectroscópica y teniendo en cuenta que en el plasma se generan átomos e iones, se pueden utilizar varios sistemas de detección (Figura 8).

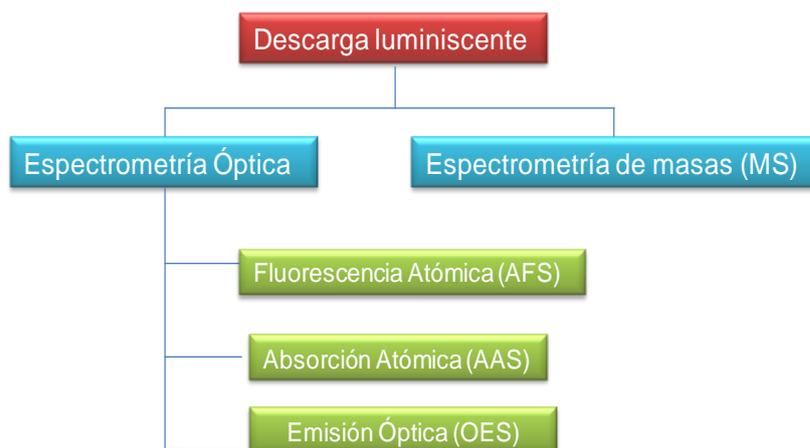


Figura 8. Modos de detección que pueden emplearse con la descarga luminiscente.

Actualmente el mayor número de aplicaciones de la descarga luminiscente se lleva a cabo con detección por espectrometría por emisión óptica (GD-OES) y por espectrometría de masas (GD-MS). En este trabajo se emplea una fuente de GD con detección por espectrometría de masas de ahí que se detalle este tipo de analizadores en el siguiente apartado.

A.3.4. DESCARGA LUMINISCENTE ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE MASAS

La popularidad de la espectrometría de masas en general y de las GDs acopladas a espectrometría de masas en particular, surge de su inherente capacidad para proporcionar información elemental e isotópica de manera rápida y precisa. La espectrometría de masas permite en análisis de prácticamente todos los elementos de la tabla periódica, incluso a niveles de trazas. Generalmente, los espectros de masas son más fáciles de interpretar que los espectros de emisión óptica.

Existen varios tipos de analizadores de masas, aunque la mayoría de las investigaciones en GD-MS se han llevado a cabo utilizando analizadores de masa secuenciales basados en sistemas de doble enfoque^{31,32} y cuadrupolo^{33,34}. Sin embargo, en los últimos años está aumentando también el uso del analizador de masas de tipo “tiempo de vuelo” (time-of-flight, TOF)^{35,36}.

Actualmente, hay tres tipos de equipos disponibles a nivel comercial con un analizador de doble enfoque (*Element GD*, Thermo Fisher Scientific; *Nu Astrum*, Nu Instrument; *AutoConcept GD90*, Mass Spectrometry Instruments) y, por tanto,

únicamente permiten en principio analizar materiales que sean homogéneos. Además de los mencionados, existe un prototipo desarrollado bajo el marco de un proyecto europeo EMDPA (*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) que utiliza como analizador de masas un tiempo de vuelo, y que ya está disponible comercialmente (Horiba Jobin Yvon, [www. Horiba.com](http://www.Horiba.com)).

El TOF es el analizador de masas empleado en el presente trabajo y su funcionamiento está basado en el principio de “dispersión temporal”³⁷. 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 ³⁸). 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 axial³⁹ y la ortogonal^{34,40}. 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 9). Esta geometría ortogonal presenta, en principio, 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.

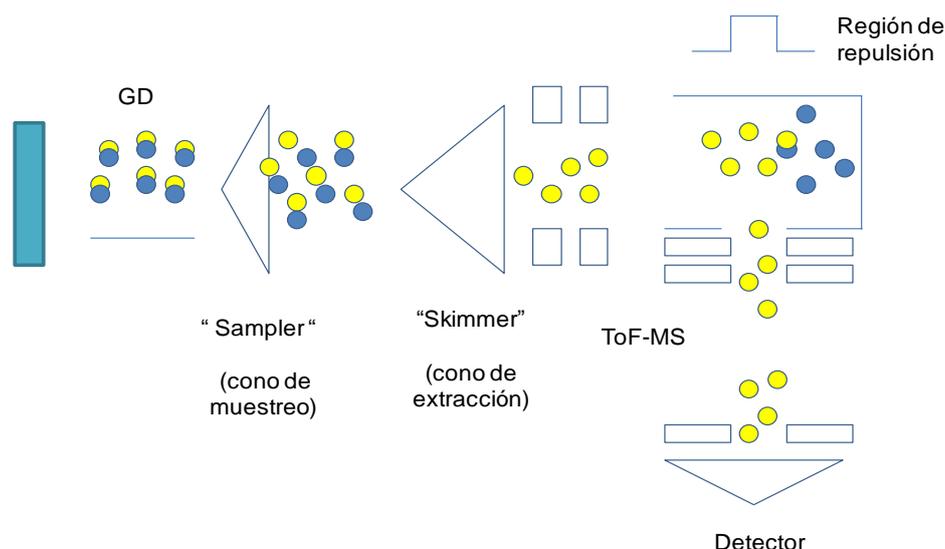


Figura 9. Espectrómetro de masas de tipo de tiempo de vuelo con geometría ortogonal, acoplado a una descarga luminiscente.

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 luego 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 (\approx ns), ya que los tiempos de vuelo de los iones varían en ese orden de magnitud. Existen varios detectores que cumplen estas características como el multiplicador de electrones de dínodos discretos, el detector de dínodos discretos de doble capa o las placas multicanal (microchannel plate, MCP). Este detector de placas multicanal es uno de los más utilizados en TOFMS debido a su gran área activa, a su alta ganancia (10^6) y a su excelente respuesta temporal, del orden de los picosegundos (ps).

Los analizadores de masas TOF pueden operar a una alta velocidad de repetición así como adquirir y promediar un gran número de espectros en periodos de tiempo cortos, dando como resultado una mejora de la relación señal/ruido. De este modo es el analizador ideal para acoplar a una fuente de GD que operan en modo pulsado, donde es necesario una adquisición muy rápida de los datos. Además, este tipo de analizadores permite análisis con resolución temporal a lo largo de las distintas

zonas del pulso (prepeak, plateau y afterpeak o afterglow), de crítica importancia para obtener información elemental y molecular en un mismo análisis. Gracias a la capacidad de muestrear simultáneamente todos los iones generados en el plasma en un instante dado, la GD-TOFMS es ideal para la determinación multi-elemental de señales rápidas transitorias. Tiene por tanto, un gran potencial para el análisis en profundidad de recubrimientos, especialmente para el análisis en profundidad de capas delgadas⁴¹.

A.3.5. APLICACIONES DE LA GD AL ANÁLISIS DE POLÍMEROS

Los polímeros están cada vez más presentes en el mundo de los materiales. Desde la Segunda Guerra Mundial, la industria química ha desarrollado una gran cantidad de polímeros sintéticos para satisfacer las necesidades materiales para una amplia gama de productos, incluidas las pinturas, recubrimientos, fibras, películas, elastómeros y plásticos estructurales⁴².

Tradicionalmente, para el análisis de polímeros se han empleado tanto técnicas que requieren la disolución previa de la muestra⁴³ 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 de sólidos 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 en profundidad. 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)⁴⁴, así como la espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS)⁴⁵. Además existen 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 (cromatografía de gases⁴⁶ y cromatografía líquida de alta resolución^{47,48}) con un analizador de masas^{49,50}.

Por otro lado, se han descrito algunas aplicaciones en las que la GD se emplea para el análisis de polímeros. 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.

Como ya se ha comentado, la descarga luminiscente se puede acoplar tanto a un detector de espectrometría de emisión óptica como a un detector de espectrometría de masas. Empleando la GD-OES, el análisis de polímeros está limitada a la determinación elemental de metales y no metales, sin informar de las asociaciones moleculares internas, aunque el contenido en no metales (C, O, H) puede permitir obtener la fórmula empírica^{51,52}. En cuanto a las GD-MS, este tipo de análisis puede proporcionar información elemental y molecular de los materiales poliméricos. Estudios preliminares han demostrado la capacidad de la técnica rf-GD-TOFMS para el análisis del perfil en profundidad de distintos polímeros como son el poliestireno, tereftalato de polietileno, polimetilmetacrilato y poli(alfa-metilestireno)^{14,53} además de la identificación de polímeros que contienen ignífugos bromados (brominated flame retardants, BFRs)¹⁵.

Los polímeros conductores, que son los compuestos a estudiar en el presente trabajo también han sido analizados ampliamente por diferentes técnicas como la termogravimetría⁵⁴, cromatografía⁵⁵, desorción láser y MALDI⁵⁶, así como técnicas de análisis directo de sólidos, entre las que se encuentra XPS⁵⁷ y SIMS⁵⁸. Sin embargo, los estudios sobre este tipo de polímeros empleando la técnica GD son todavía muy escasos.

B. OBJETIVOS

Como sabemos, un polímero es una molécula, natural o sintética, que consiste esencialmente en unidades estructurales idénticas repetidas. Una de las propiedades más atractivas de los polímeros orgánicos clásicos ha sido la capacidad de actuar como excelentes aislantes eléctricos. Sin embargo, 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.

Por otro lado, tal y como se ha comentado en la Introducción, estudios recientes han puesto de manifiesto la posibilidad de llevar a cabo la identificación de capas poliméricas mediante la técnica rf-GD-TOFMS.

Por todo ello, el objetivo del presente trabajo consiste en evaluar la capacidad de la técnica de descarga luminiscente de radiofrecuencia en modo pulsado acoplada a un espectrómetro de masas de tipo de tiempo de vuelo para el análisis de polímeros conductores. Este objetivo general se abordará a través de los siguientes objetivos parciales:

1. En una primera etapa se realizará una optimización de las condiciones de trabajo mediante la técnica rf-GD-TOFMS.
2. Se llevará a cabo la comparación de los espectros de masas de polímeros conductores y no conductores a lo largo de dos regímenes temporales de la descarga, afterpeak y plateau, con el objetivo de seleccionar aquella que ofrezca mejores resultados.
3. Se realizarán estudios preliminares empleando una precámara de argón ya que ésta permite minimizar la influencia de elementos externos a las muestras poliméricas.

C. EXPERIMENTAL

C.1. INSTRUMENTACIÓN EMPLEADA

El equipo rf-GD-TOFMS utilizado en el presente trabajo se trata de un prototipo desarrollado en nuestro laboratorio bajo el marco de un proyecto europeo EMDPA.

- ✓ El equipo rf-GD-TOFMS consta de:
 - *Fuente de radiofrecuencia* de corriente alterna (continua o pulsada) con una frecuencia de 13.56 Hz (Dressler VM 700 A-JY, Alemania).
 - *Cámara de descarga*.
 - *Espectrómetro de masas de tipo de tiempo de vuelo* (Tofwerk, Thun, Suiza) de tipo ortogonal.
 - *Detector MCP (Microchannel Plate)* de la casa comercial Burle Industries Inc. (Lancaster, PA, USA).
 - *Bombas de vacío*:
 - Bomba seca (Triscoll™ 300 Dry Scrool). Esta bomba se encarga de hacer vacío en la cámara de descarga.
 - Bomba rotatoria (PASCAL 2005SD, ALCATEL VACUUM) para alcanzar el vacío necesario tanto en la interfase como en el tubo de vuelo.
 - Bomba turbomolecular (THM 261, PFEIFFER VACUUM) para conseguir un vacío de unos 10^{-5} Pa en el tubo de vuelo.
 - *Sistema de refrigeración* de muestras. En nuestro caso un recirculador LabCraft CF2050 que utiliza una mezcla de agua y metanol. Para el análisis de polímeros se trabaja con una refrigeración de 4-6°C.
 - *Software*: se emplean tres programas para la realización de los análisis y el control de los parámetros de medida.
 - Quantum: controla las condiciones de la descarga luminiscente como presión, potencia y permite reducir al mínimo las pérdidas de esta última (potencia reflejada < 1 W), (Jobin Yvon Emission Horiba Group, Longjumeau, Cedex, Francia).

- TPS Controller: permite fijar los valores para los voltajes del skimmer, interfase, lentes iónicas, tubo de vuelo y detector.

- Tofdaq: se utiliza para fijar los parámetros de trabajo en el modo de operación pulsado (ancho de pulso y periodo del mismo) y para la adquisición y tratamiento de datos.

- ✓ *Perfilómetro*: Modelo Perth-o-meter S5P, Mahr Perthen. Se emplea para medir los cráteres obtenidos en las muestras tras su exposición a la descarga luminiscente. Posee un palpador con una punta de diamante muy fina que explora la topografía de la superficie arrancada, siguiendo un recorrido longitudinal en dos direcciones, que pasa por el centro, para un mismo cráter, utilizando como valor final la media de las mismas.

- ✓ *Gas de descarga*: Para la realización de los experimentos se utilizó argón N50 (99.999% de pureza mínima) de Air Liquide (Avilés, España).

- ✓ *Etanol absoluto* para la limpieza de los conos de la interfase (sampler y skimmer) y cámara de descarga.

- ✓ *Materiales de referencia certificados*: (acero NIST 1262b, 95.266% Fe) se utiliza para la comprobación diaria del estado del equipo.

C.2. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA rf-GD-TOFMS

La Figura 10 muestra una fotografía del prototipo rf-GD-TOFMS utilizado para el análisis de polímeros. Además, en la Figura 11, se puede ver con más detalle las partes de las que consta el equipo, así como la trayectoria que siguen los iones desde su generación hasta su detección.



Figura 10. Vista general del prototipo rf-GD-TOFMS empleado.

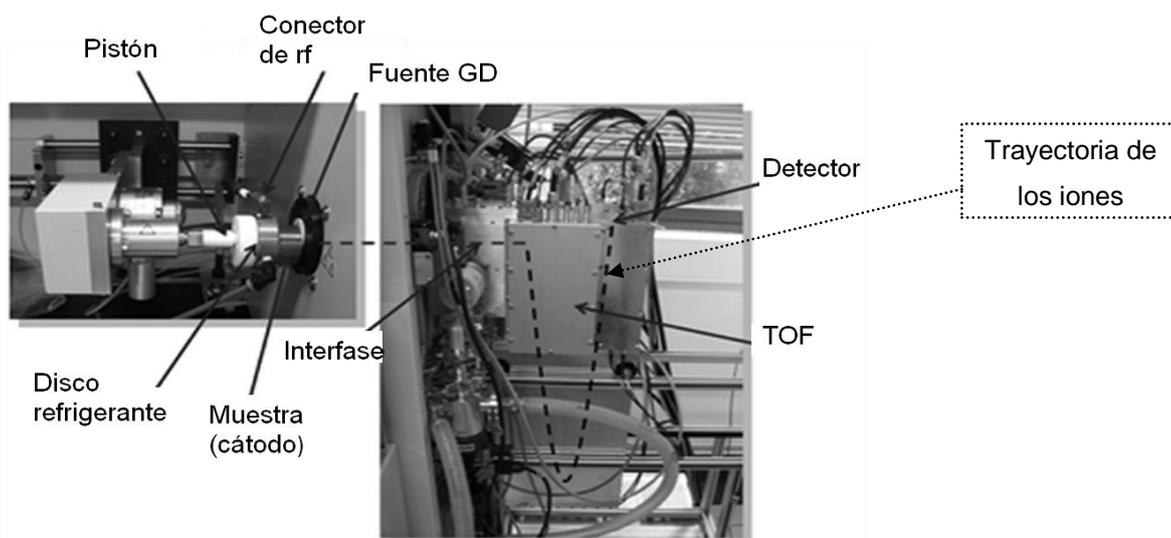


Figura 11. Fotografía del equipo rf-GD-TOFMS. En la línea discontinua se indica la trayectoria que siguen los iones desde la cámara de descarga luminiscente hasta el detector.

El equipo está constituido por una cámara de descarga luminiscente tipo Grimm modificada con un tubo de flujo en su interior. El analizador de masas es de tipo de tiempo de vuelo 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 ($\sim 10^{-5}$ Pa) para la detección de los iones y conservación del detector. Finalmente los iones llegan al detector, en nuestro caso dos placas microcanal 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.

En la Figura 12 se muestran fotografías detalladas de los distintos componentes de la cámara. 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 misma. Este tubo también ayuda a concentrar la descarga en el interior del ánodo, 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.

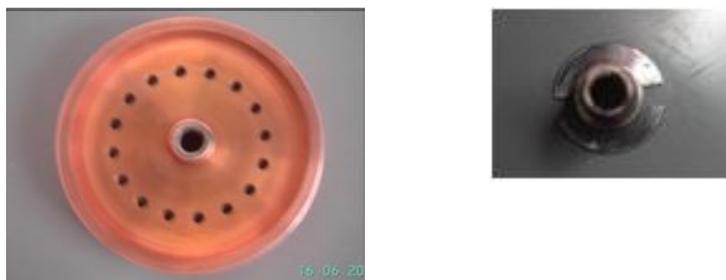
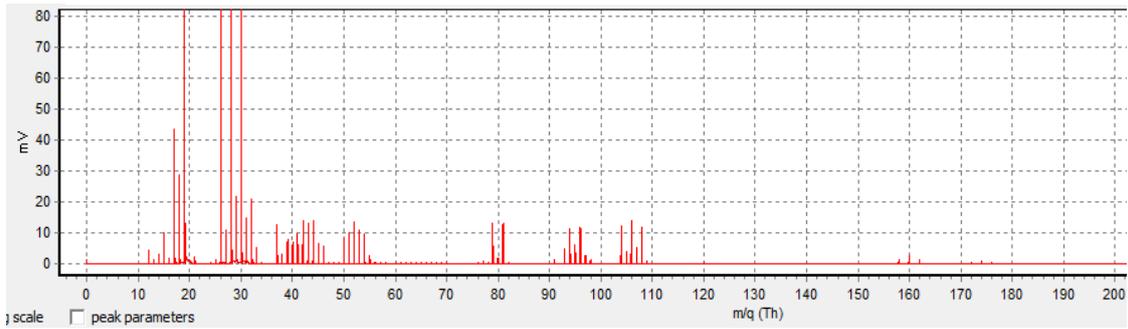


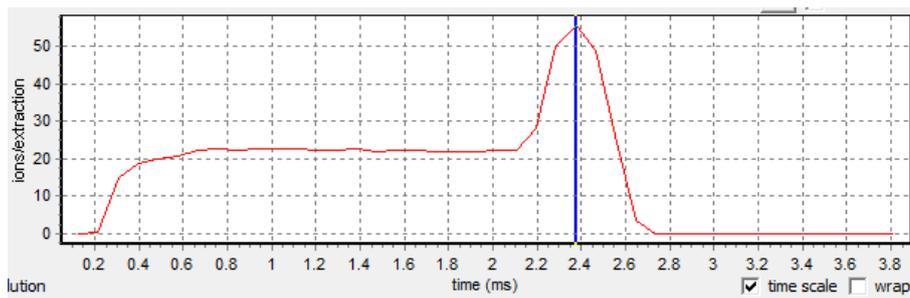
Figura 12. a) Ánodo de cobre. b) Tubo de flujo.

Empleando el software de tratamiento de datos del equipo (Tofdaq) para cada análisis rf-GD-TOFMS obtenemos información sobre el espectro de masas completo, perfil de pulso y el perfil en profundidad. Como se dijo anteriormente, dependiendo de la zona del punto que escojamos, obtendremos información elemental o molecular. En la Figura 13 se muestra el tipo de información obtenida mediante el software.

a)



b)



c)

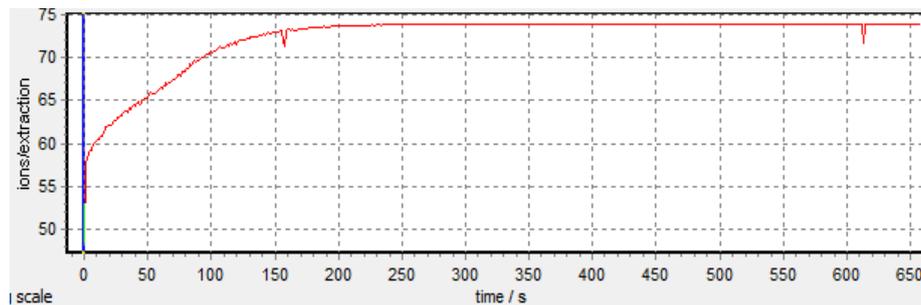


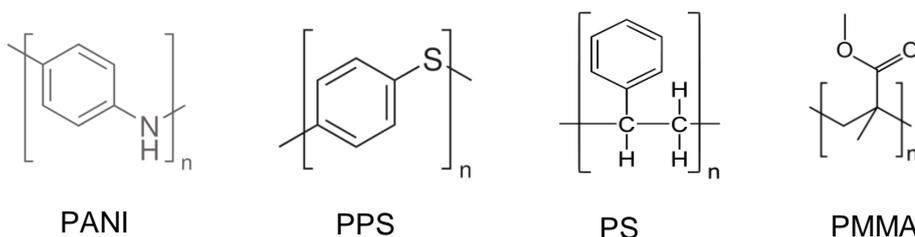
Figura 13. Ejemplo del tipo de información obtenida para un análisis rf-GD-TOFMS: a) espectro de masas (m/z 0-250); b) perfil de pulso; c) perfil en profundidad.

C.3. MUESTRAS ANALIZADAS

Se han analizado como muestras modelo dos polímeros conductores, uno de ellos formado por C, H y N (PANI) y el otro por C, H y S (PPS), ambos presentan la misma estructura y solo difieren en el heteroátomo. Para su comparación, se seleccionaron también dos polímeros no conductores, el PS de estructura similar a los polímeros conductores pero que únicamente está constituido por C e H, y un segundo polímero que contiene C, H y O (PMMA) con diferente estructura a los anteriores.

- *PANI: Polianilina (base esmeraldina), Sigma Aldrich.*
- *PPS: Sulfuro de poli(1,4-fenileno), Sigma Aldrich.*
- *PMMA: Polimetilmetacrilato, Sigma Aldrich.*
- *PS: Poliestireno, Sigma Aldrich.*

Estructura de los polímeros investigados:



El PPS ha sido el polímero seleccionado para optimizar las condiciones de análisis. Obleas de silicio ($525 \pm 25 \mu\text{m}$ de espesor) procedentes de University Wafer (USA) fueron utilizadas como soporte para depositar los polímeros.

Para obtener obleas de silicio recubiertas de una película polimérica únicamente fue necesario disolver el polímero en cloroformo. Se pipetea el volumen necesario ($\sim 2 \text{ mL}$) para cubrir la oblea de silicio y se deja evaporar a temperatura ambiente, en campana, durante 24 horas, obteniéndose finalmente una capa de polímero adherida sobre la superficie de la oblea.

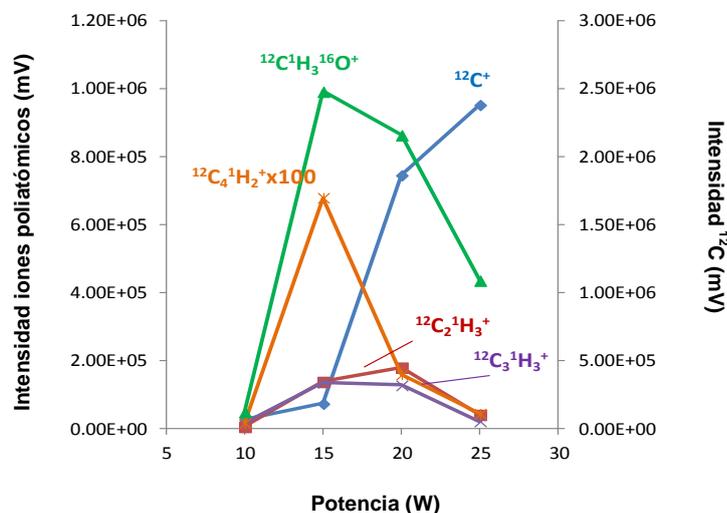
C.4. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE ANÁLISIS

C.4.1. PRESIÓN Y POTENCIA

En primer lugar se llevó a cabo la optimización de la presión del gas de descarga (Ar) y la potencia de radiofrecuencia aplicada, analizando el polímero PPS. Para ello se estudió un rango de valores similares a los empleados para el análisis de otros polímeros en trabajos anteriores¹⁴. Todas las medidas fueron realizadas trabajando con radiofrecuencia en modo pulsado en dos de los regímenes temporales de la descarga: plateau y afterpeak.

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. Las condiciones estudiadas se pueden considerar como suaves y fueron elegidas ya que los polímeros son materiales termosensible. En la Figura 14, se ha representado el efecto de la potencia sobre las intensidades de las masas 12 m/z (C^+), 27.023 m/z ($C_2H_3^+$), 31.018 m/z (CH_3O^+), 39.023 m/z ($C_3H_3^+$) y 50.015 m/z ($C_4H_2^+$). La Figura 14a corresponde a la región del afterpeak mientras que la 14b a la del plateau. Inicialmente las señales, tanto atómicas como moleculares, aumentan con la potencia hasta los 15 W a partir del 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 poliatómicos.

a) Afterpeak



b) Plateau

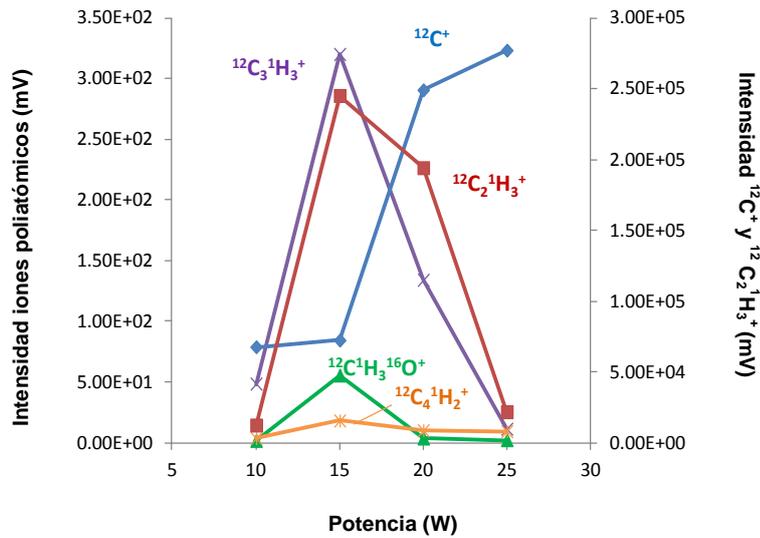


Figura 14. Evolución de la intensidad de las señales con la potencia aplicada. a) Región del afterpeak; b) Región del plateau.

El siguiente paso consistió en llevar 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 15 se observa la evolución de las mismas señales que en el caso anterior durante el barrido de presiones. Se puede observar un aumento de la señal correspondiente al carbono a medida que aumenta la presión. Por el contrario, para los poliatómicos la intensidad de la señal aumenta con la presión hasta los 200 Pa, momento a partir del cual su intensidad disminuye, lo que puede ser debido a una mayor fragmentación de las especies poliatómicas generadas en el plasma de la misma manera que ocurría al aumentar la potencia por encima de 15 W. La evolución de las señales es similar en las dos regiones, afterpeak y plateau, siendo en esta última menos intensas. Por tanto, la presión óptima escogida fue 200 Pa.

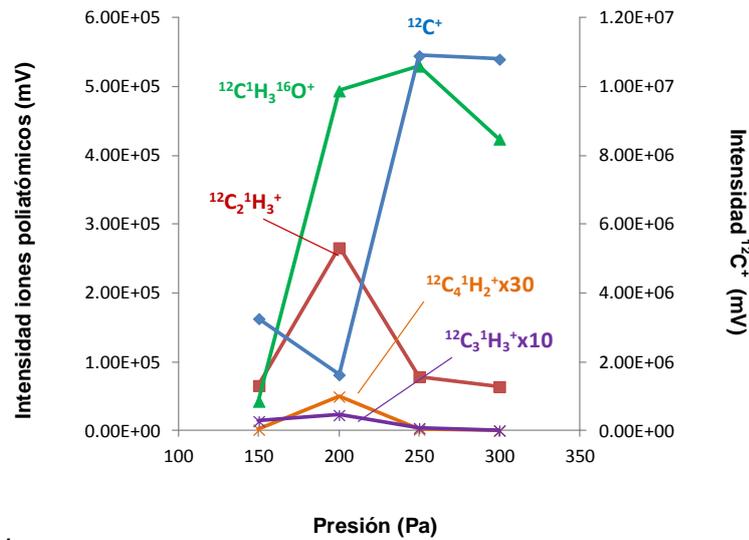
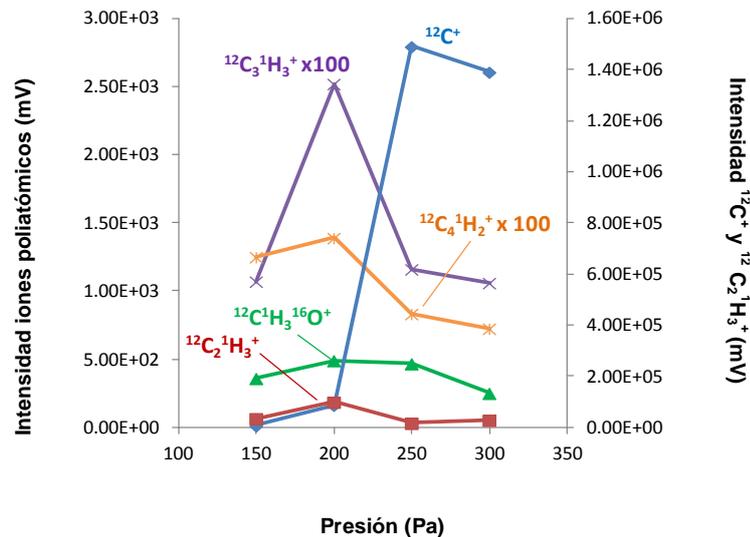
a) *Afterpeak*b) *Plateau*

Figura 15. Estudio del efecto de la presión sobre la intensidad de algunos poliatómicos: C^+ , C_2H_3^+ , CH_3O^+ , C_3H_3^+ y C_4H_2^+ . a) *Afterpeak*; b) *plateau*.

B.4.2. PERFIL DE PULSO

Una vez seleccionadas las condiciones de presión y potencia en la GD, se hizo un estudio de la evolución de las intensidades a lo largo del pulso de la descarga para distintas especies del polímero PPS. La Figura 16 muestra las intensidades detectadas para varias masas a lo largo del perfil del pulso, utilizando como condiciones 2 ms anchura de pulso y 4 ms de periodo.

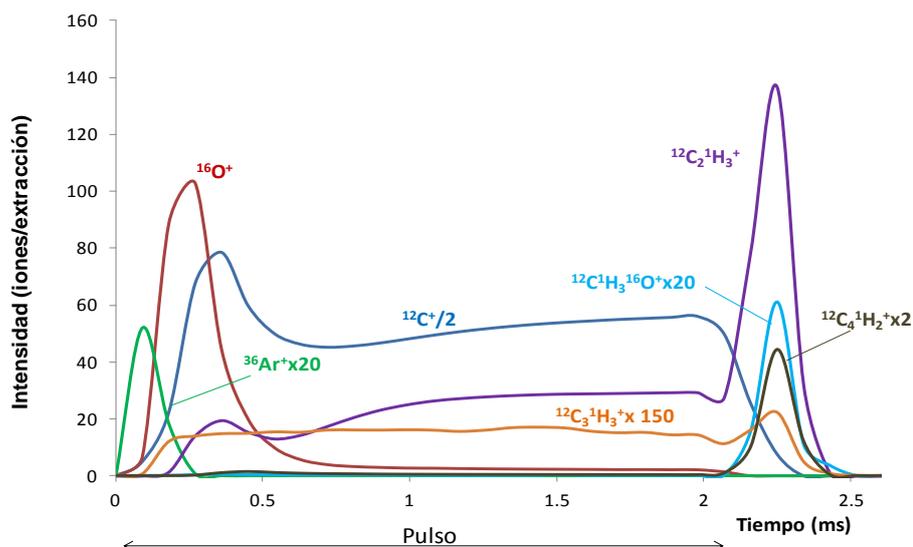


Figura 16. Perfil de pulso obtenido a 200 Pa, 15 W, 2 ms anchura de pulso y 4 ms de periodo para un polímero de PPS.

Como se puede observar en dicha figura, una vez que se aplica el pulso aparecen las señales correspondientes a Ar^+ y O^+ . Al finalizar el pulso, estas señales elementales desaparecen y a partir de ese momento se observa que en general aumenta la intensidad de las señales de iones poliatómicos. Sin embargo, esta región es susceptible de que ocurran recombinaciones iónicas, lo que podría dificultar la identificación analítica de los compuestos moleculares inicialmente presentes en la muestra sólida. Por lo tanto, como se mencionó anteriormente se realizaron los estudios en dos regiones del pulso de la descarga: plateau (formación de los fragmentos moleculares, donde el plasma está encendido y alcanza un estado pseudo-estacionario) y afterpeak (región de señales más intensas), en ellas se comparan la intensidad de las señales y los poliatómicos obtenidos en los polímeros.

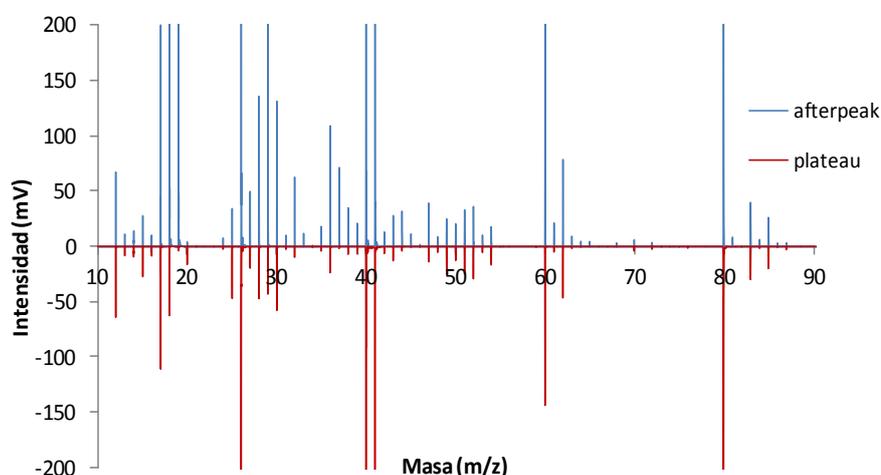
C.5. ANÁLISIS DE POLÍMEROS CONDUCTORES Y NO CONDUCTORES

En los pasos previos se han optimizado las condiciones experimentales de presión y potencia y se han evaluado las formas de pulso para el polímero PPS. Los polímeros conductores seleccionados para el estudio tienen una estructura similar, la única diferencia es el heteroátomo que presentan: PANI, nitrógeno y PPS, azufre. En cuanto a los polímeros no conductores, el PS tiene una estructura parecida a los dos anteriores, conteniendo únicamente átomos de C e H, mientras que el PPMA contiene oxígeno. Así, la presencia de los iones poliatómicos representativos, relacionados con los polímeros o tal vez formados en el plasma después de bombardeo iónico del material polimérico, pueden ser investigados como marcadores para la identificación y distinción entre ellos.

C.5.1. ESTUDIO DE LOS ESPECTROS DE MASAS

Con el fin de evaluar el potencial de la técnica para discriminar entre los polímeros en base a sus espectros de masas y los iones poliatómicos formados, se llevó a cabo el análisis de PPS, PANI, PMMA y PS a las condiciones experimentales optimizadas. En la Figura 17 se muestran los espectros de masas obtenidos para los cuatro polímeros en las regiones de afterpeak y plateau. En todos los casos se observa que en la región del plateau se registra menor intensidad en las señales. En las gráficas que se presentan a lo largo del trabajo el plateau se muestra con valores negativos en el eje Y para una mejor comparación entre ambas regiones.

a) PPS



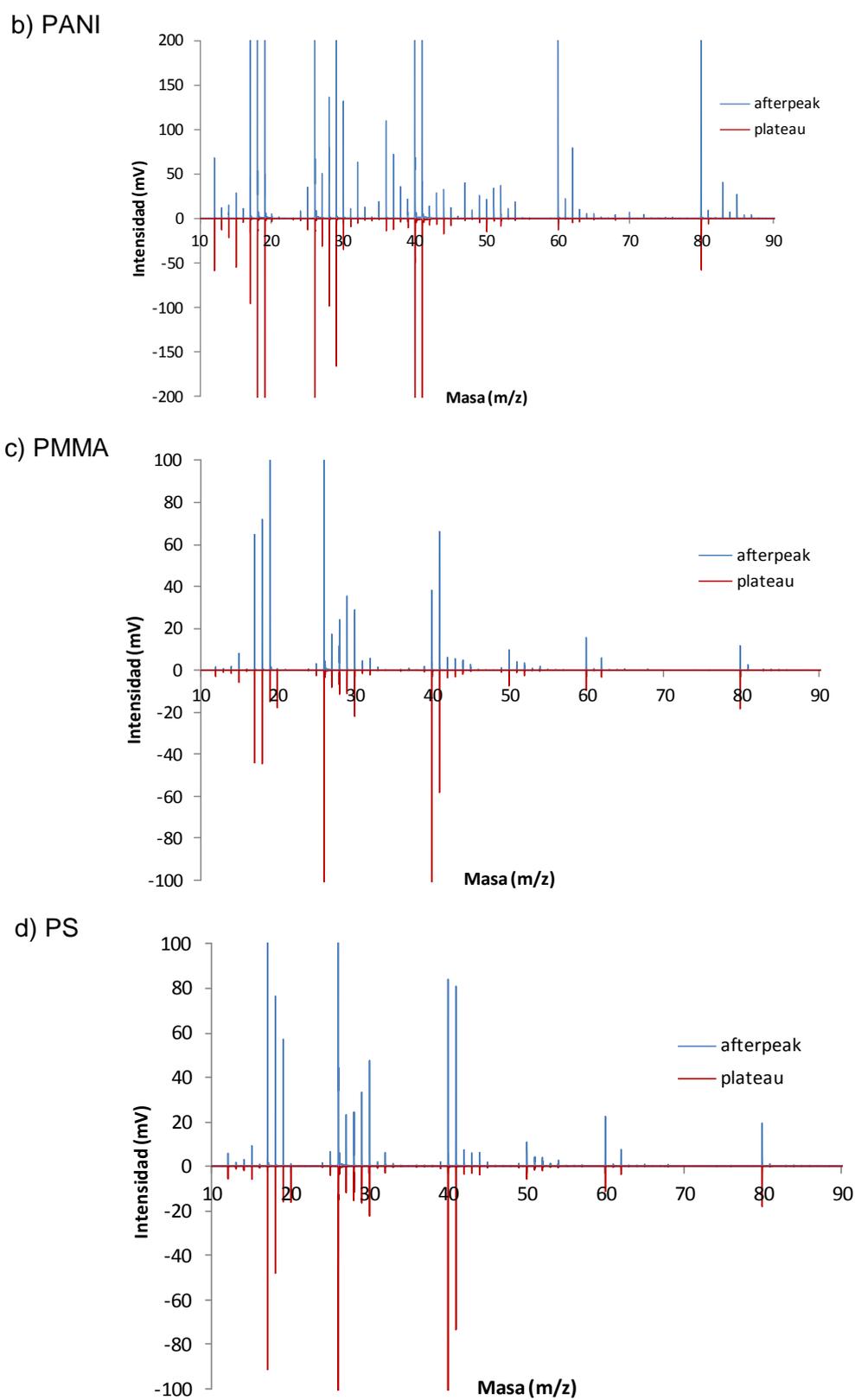


Figura 17. Espectros de masas obtenidos mediante *rf*-GD-TOFMS (200 Pa, 15 W, 2 ms de anchura de pulso y 4 ms de periodo) para: a) PPS; b) PANI; c) PMMA y d) PS.

Se puede observar que existen diferencias en los espectros de los cuatro polímeros en cuanto a la distribución de los picos y sus intensidades. A continuación se llevó a cabo un estudio más exhaustivo de los mismos para identificar los iones poliatómicos que presentan cada uno de ellos. En la Tabla 2 se muestran algunos de los iones encontrados en las muestras poliméricas.

Tabla 2. Comparación de algunos poliatómicos obtenidos en los polímeros PPS, PANI, PMMA y PS.

Masa	Fragmento	PMMA	PS	PANI	PPS
25.007	C2H+	✓	✓	✓	✓
27.010	CHN+			✓	
27.023	C2H3+	✓	✓		✓
29.002	CHO+	✓	✓	✓	✓
31.018	CH3O+	✓	✓	✓	✓
37.007	C3H+	✓	✓	✓	✓
38.015	C3H2+	✓	✓	✓	✓
39.023	C3H3+	✓	✓	✓	✓
42.010	C2H2O+	✓	✓	✓	✓
43.005	CHNO+	✓	✓	✓	✓
43.989	CO2+	✓	✓	✓	✓
44.997	CHO2+	✓	✓	✓	✓
50.015	C4H2+	✓	✓	✓	✓
51.010	C3HN+			✓	
51.023	C4H3+	✓	✓	✓	
51.026	CH7S+				✓
52.018	C3H2N+			✓	
52.031	C4H4+	✓	✓		✓
53.026	C3H3N+	✓		✓	
53.039	C4H5+	✓	✓		✓
54.010	C3H2O+	✓			
54.046	C4H6+	✓	✓		✓
60.974	CHOS+				✓
61.007	C5H+		✓		
61.028	C2H5O2+	✓			
62.015	C5H2+		✓	✓	✓
63.023	C5H3+		✓	✓	✓
63.026	C2H6S+				✓
67.050	C5H7+	✓	✓	✓	✓

La tabla recoge los iones poliatómicos encontrados tanto en afterpeak como en plateau, siendo menos intensos en esta última región, pero estando presentes en el espectro de masas. Algunos de los iones fragmento pertenecen a todas las muestras, otros son característicos de cada polímero, por lo que pueden utilizarse para su identificación.

C.5.2. ANÁLISIS DISCRIMINANTE LINEAL

Con el objetivo de visualizar aún mejor las diferencias entre los espectros de masas obtenidos para los cuatro polímeros y por consiguiente, desarrollar un método de screening robusto, fue utilizada la técnica de Análisis discriminante lineal (LDA) con los datos experimentales. Esta técnica estadística tiene como finalidad describir las diferencias entre grupos de objetos (en este caso los cuatro polímeros estudiados). Para ello, se llevó a cabo 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 como variables algunos de los iones poliatómicos más intensos. En la Figura 18 se muestran las gráficas de funciones discriminantes halladas en las regiones de afterpeak y plateau, donde se puede observar una diferenciación ordenada y correcta de los cuatro polímeros.

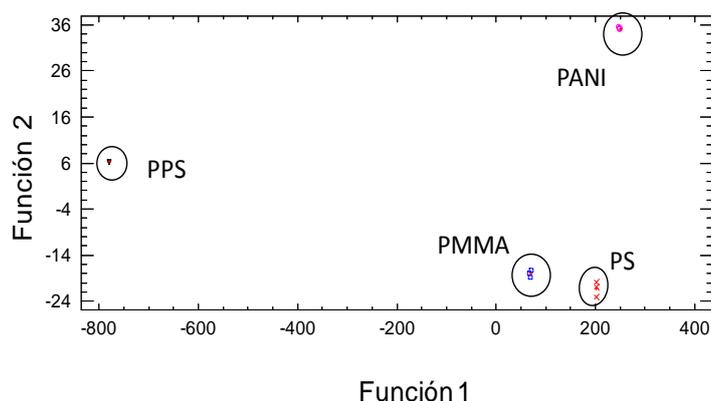
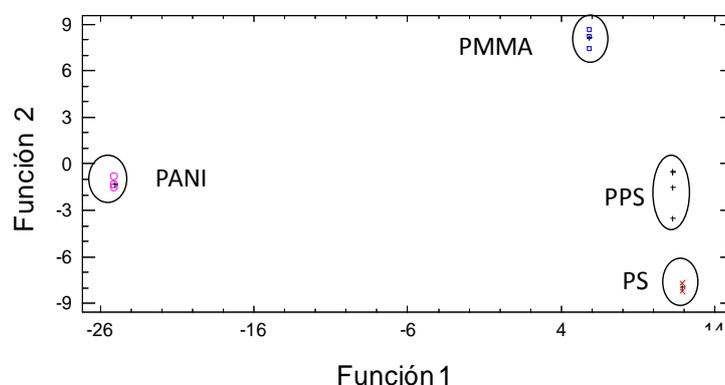
a) *Afterpeak*b) *Plateau*

Figura 18. Identificación de polímeros PPS, PANI, PMMA Y PS mediante rf-GD-TOFMS utilizando LDA para su diferenciación. a) *Afterpeak*; b) *plateau*.

C.5.3. ESTUDIOS PRELIMINARES EMPLEANDO UNA PRECÁMARA DE ARGÓN

En el apartado anterior, se mostraron algunos de los iones poliatómicos encontrados en los cuatro polímeros. Iones como CH_3O^+ (31,018 m/z) o $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^+$ (42,010 m/z) están presentes en todos ellos; sin embargo, exceptuando el PMMA, el oxígeno no forma parte de la estructura de los 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 precámara de argón (Figura 19) para tratar de minimizar o evitar la presencia de este interferente.

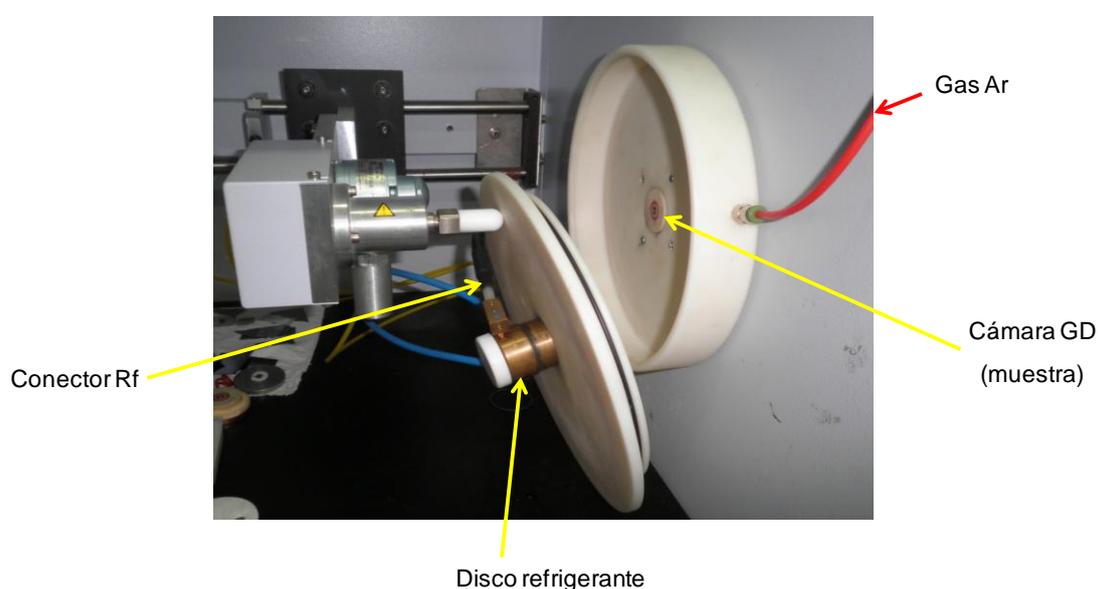


Figura 19. Precámara de argón acoplada al equipo rf-GD-TOFMS.

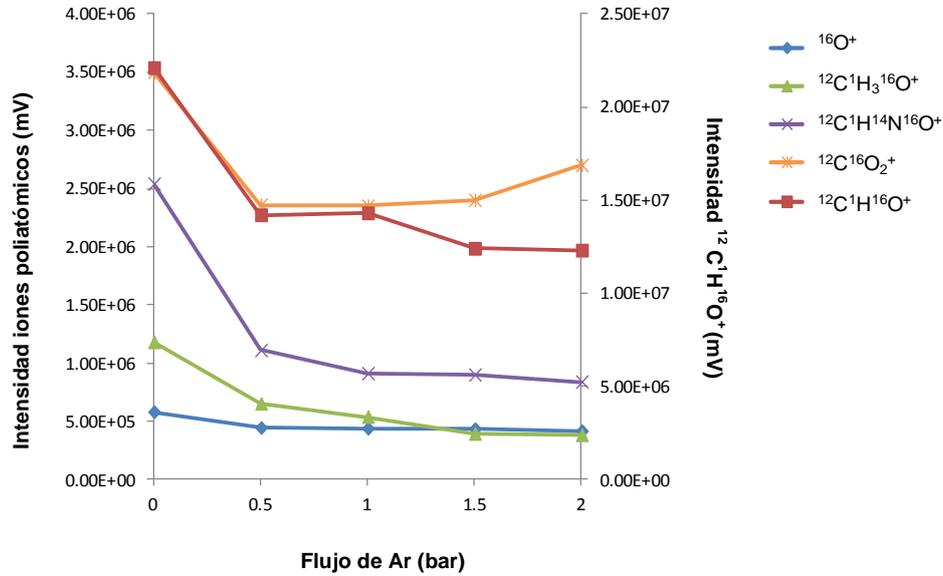
La precámara de argón se acopla sobre la cámara de descarga como se observa en la fotografía. A través del tubo rojo se introduce un flujo constante de Ar. Se coloca la muestra y se sella el habitáculo. El papel del flujo de Ar es desplazar el posible aire que entra en la cámara, tratándose de evitar que llegue al plasma y forme recombinaciones con elementos de la muestra.

C.5.3.1. Estudios sobre el flujo de argón

En primer lugar se llevó a cabo un estudio sobre el flujo de argón para observar la evolución de las señales y comprobar si éste intervenía en la disminución de la

intensidad de las mismas. Para ello se seleccionaron iones poliatómicos que contenían O y N. Se utilizó para estos estudios preliminares el polímero PPS, como se realizó anteriormente. En la Figura 20 se muestra los gráficos obtenidos para las regiones de afterpeak y plateau.

a) *Afterpeak*



b) *Plateau*

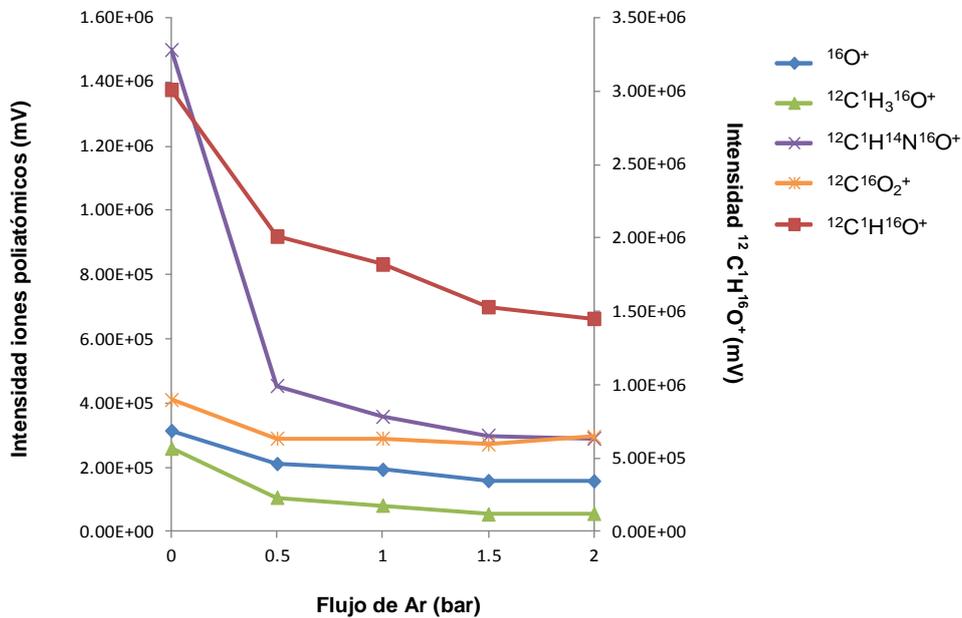


Figura 20. Evolución de las señales con el flujo de argón. a) *Afterpeak*; b) *plateau*.

Como se muestra en las gráficas, en ambas regiones las intensidades de los iones poliatómicos disminuyen al introducir el argón en la cámara. La variación del flujo no afecta de manera notable a la intensidad de las señales, por lo que se escogió finalmente 0,5 bar de Ar para los estudios posteriores.

C.5.3.2. Estudio de los espectros de masas

En la Figura 21, se muestran los espectros de masas obtenidos para el polímero PPS comparando las regiones de afterpeak y plateau en presencia y ausencia de precámara de argón.

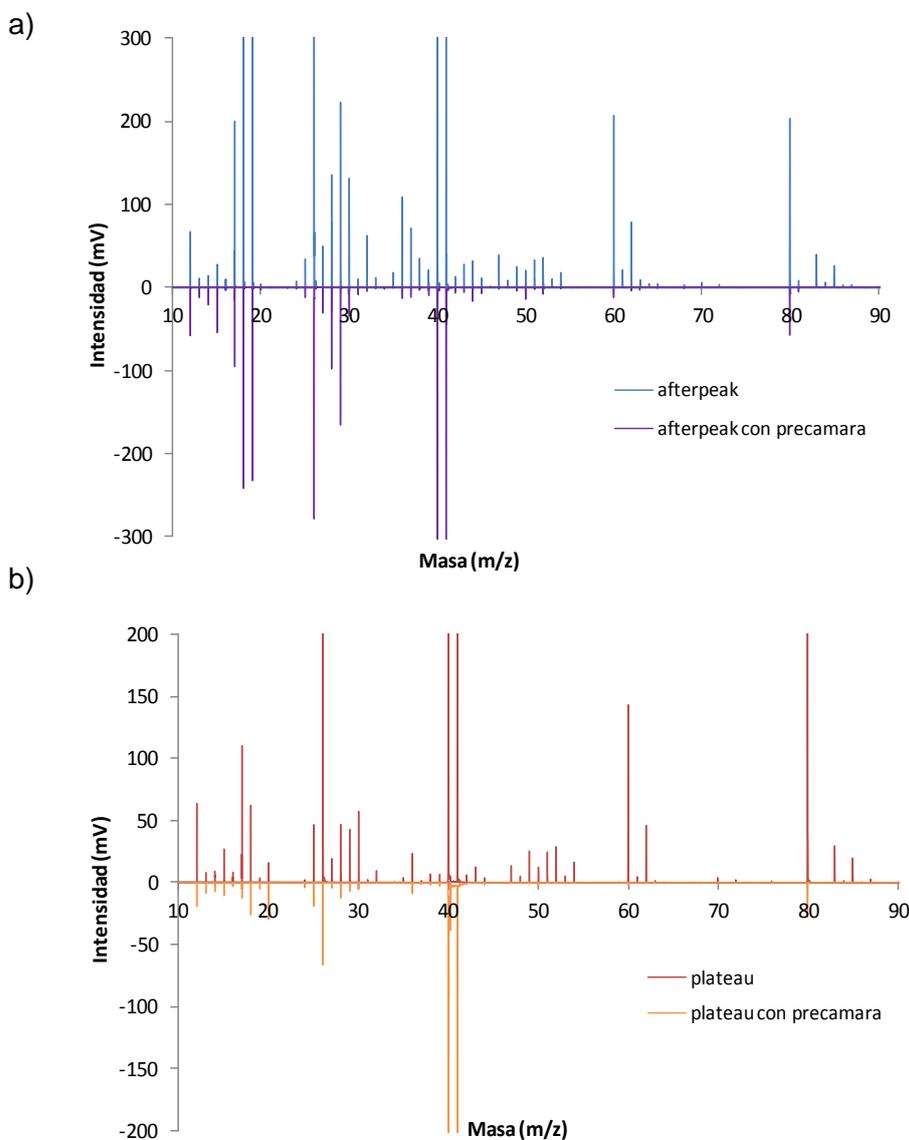
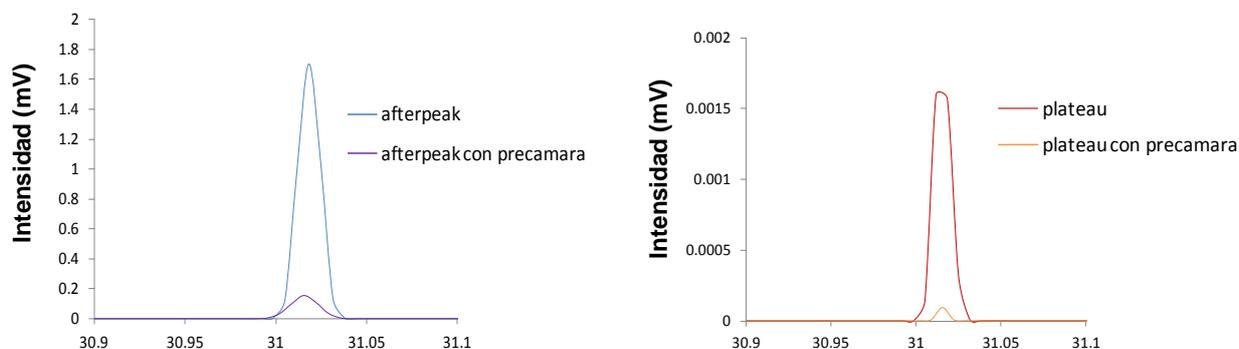


Figura 21. Espectro de masas obtenido para el PPS en presencia y ausencia de flujo de argón. a) Región del afterpeak; b) plateau.

Como se observa en los espectros de masas, el empleo de la precámara de argón provoca la disminución de las intensidades de algunos iones poliatómicos en ambas regiones. En la Figura 22 se muestra de forma más detallada la evolución de dos especies que contienen oxígeno.

a) CH_3O^+ 31.018 m/z



b) $C_2H_2O^+$ 42.010 m/z

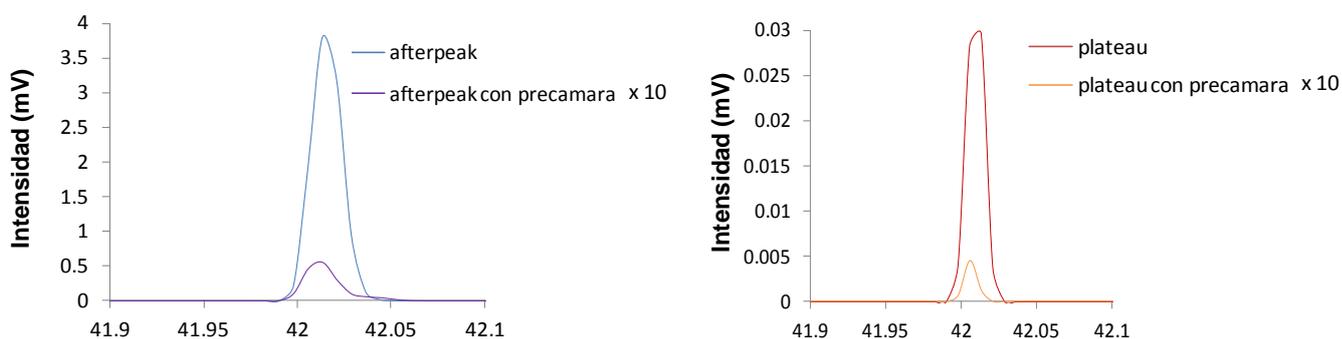
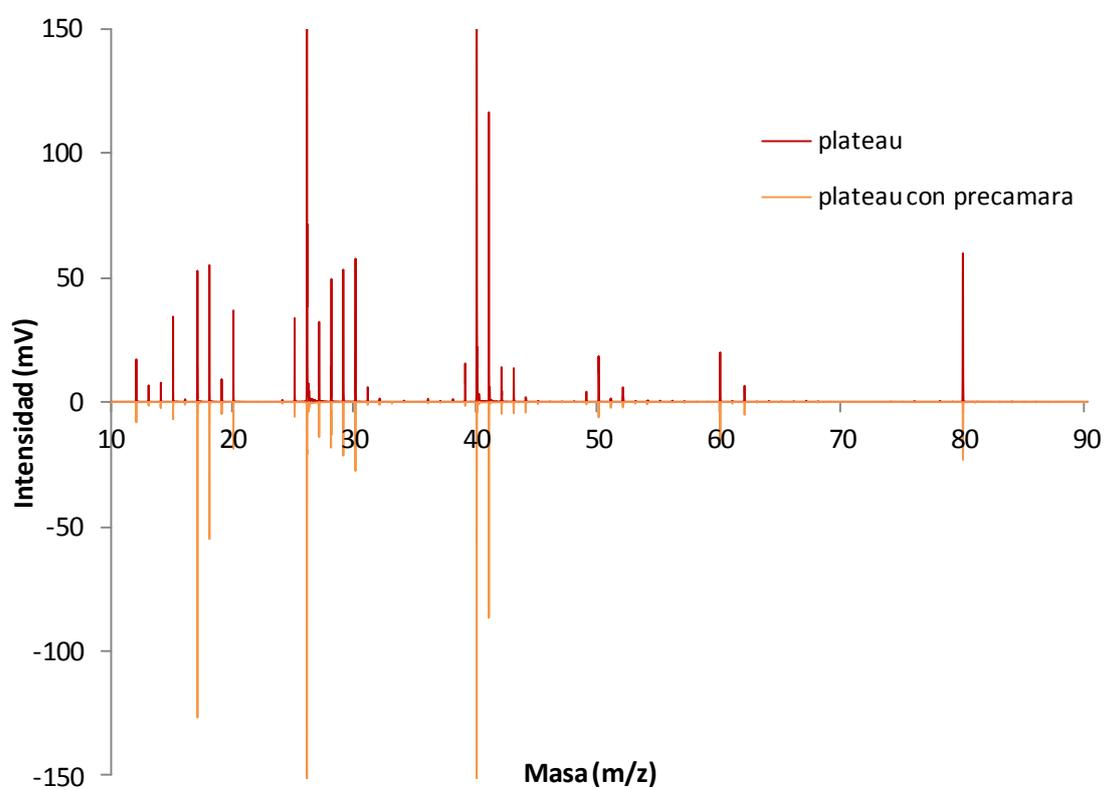
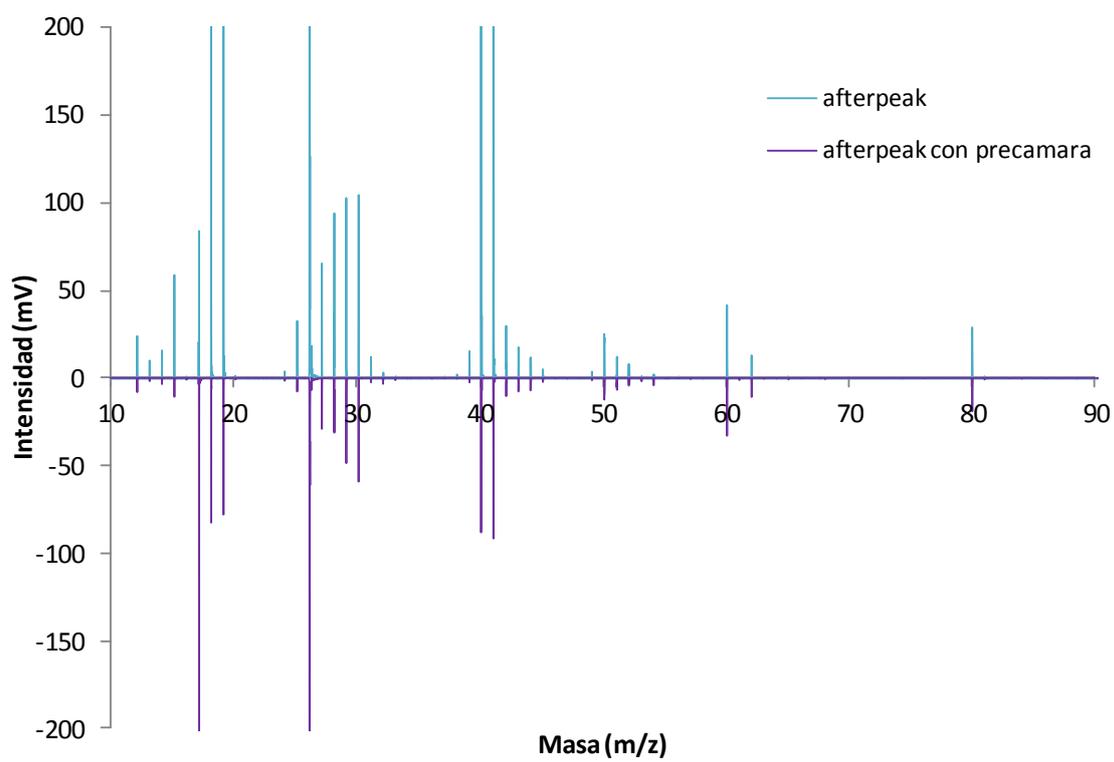


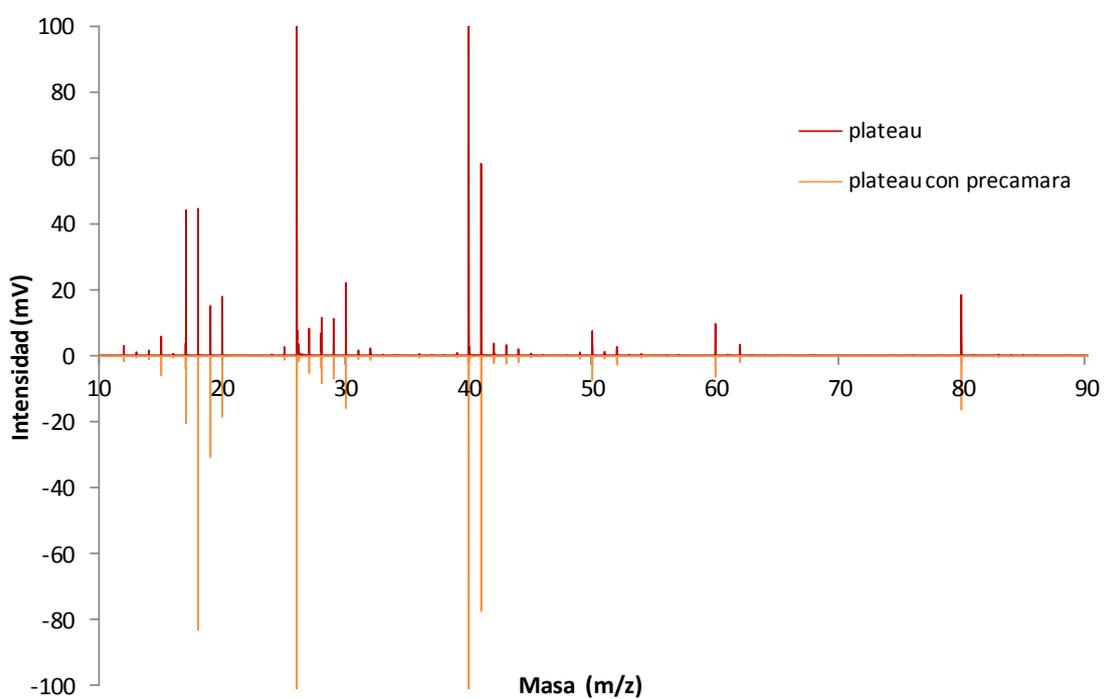
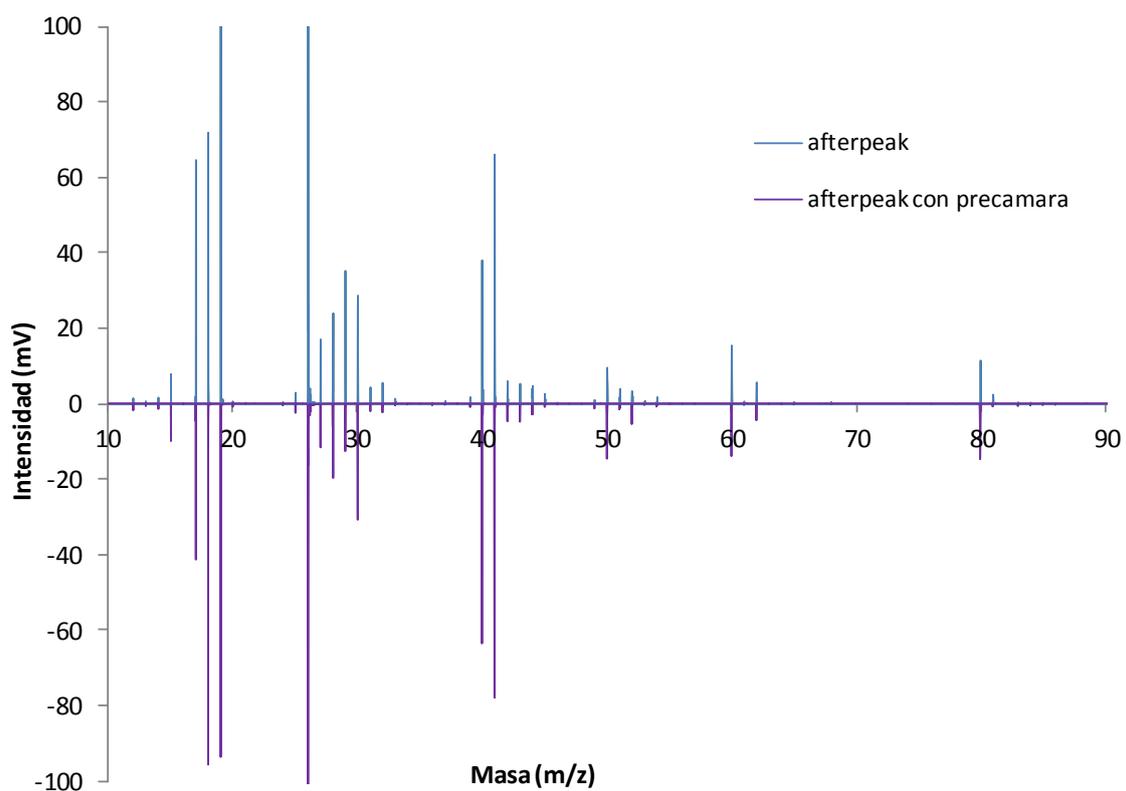
Figura 22. Evolución de dos iones poliatómicos en presencia y ausencia de precámara de argón en las regiones de afterpeak y plateau. a) CH_3O^+ b) $C_2H_2O^+$.

El acoplamiento de la precámara hace visible el cambio de la intensidad de algunas señales de iones fragmento. Este estudio permite conocer los iones formados mediante recombinaciones con elementos procedentes del aire, como es el caso de las especies mostradas en la Figura 22. De esta manera, es posible discriminar entre ellos e identificar aquellos que son propios de los polímeros. En la Figura 23 se muestran los espectros de masas completos para los polímeros PANI, PMMA y PS.

a) PANI



b) PMMA



c) PS

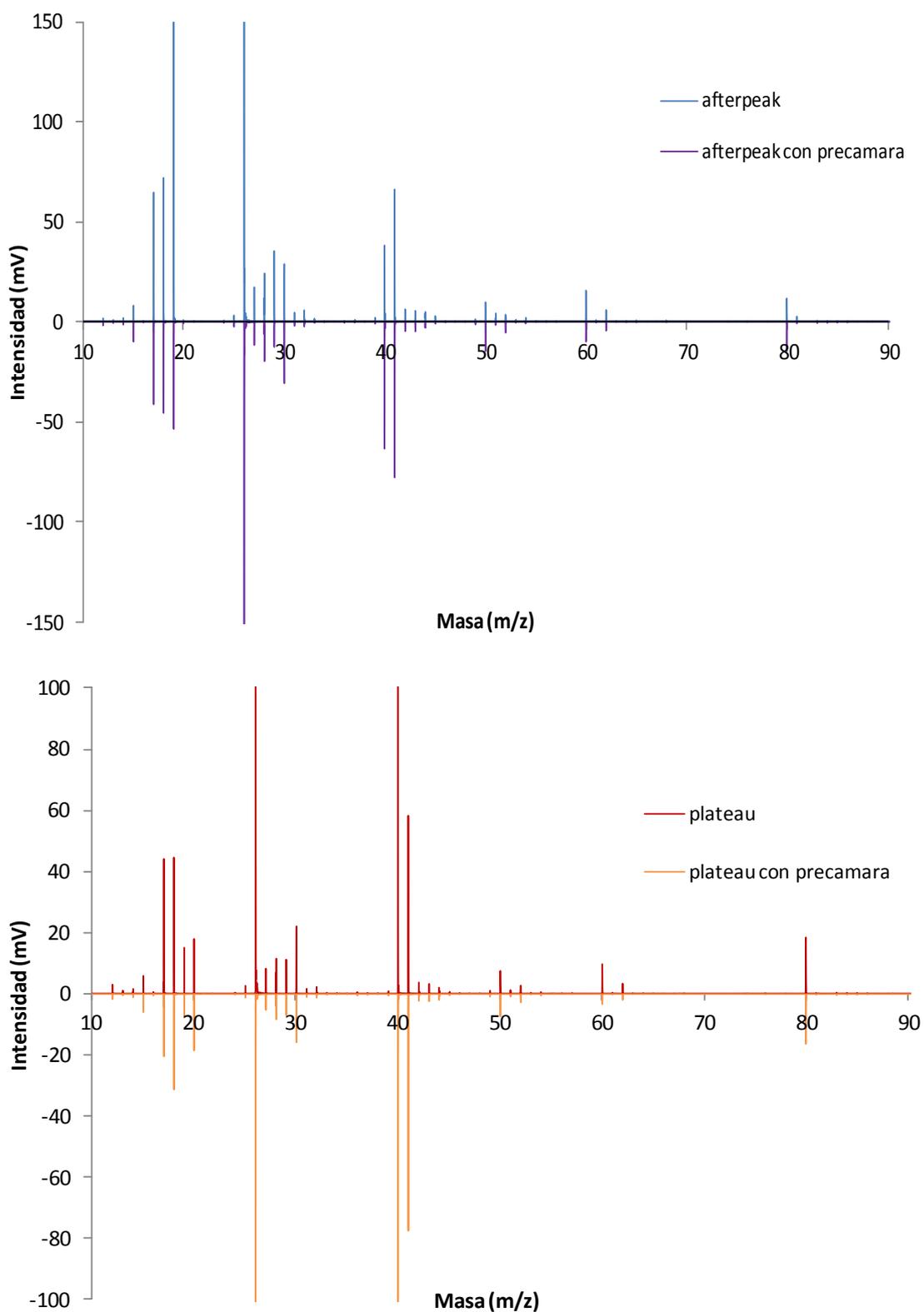


Figura 23. Espectros de masas obtenidos en las dos regiones de la descarga, *afterpeak* y *plateau* en presencia y ausencia de precámara de argón. a) PANI; b) PMMA y c) PS.

Realizando un estudio exhaustivo de los espectros de masas se obtiene información sobre los iones poliatómicos de cada polímero, discriminando las señales que decrecen con el flujo de argón ya que son recombinaciones de los iones en el plasma. En la Tabla 3 se recogen los iones encontrados para los polímeros utilizando la precámara. Se puede observar que los fragmentos obtenidos están prácticamente presentes en todos los polímeros, pero tienen algún ión poliatómico característico que los hace distinguibles.

Tabla 3. Comparación de algunos poliatómicos obtenidos en los polímeros PPS, PANI, PMMA y PS empleando la precámara de argón.

Masa	Fragmento	PMMA	PS	PANI	PPS
25.007	C2H+	✓	✓	✓	✓
27.010	CHN+			✓	
27.023	C2H3+	✓	✓		✓
29.002	CHO+	✓			
31.018	CH3O+	✓			
37.007	C3H+	✓	✓	✓	✓
38.015	C3H2+	✓	✓	✓	✓
39.023	C3H3+	✓	✓	✓	✓
42.010	C2H2O+	✓			
43.989	CO2+	✓			
44.997	CHO2+	✓			
50.015	C4H2+	✓	✓	✓	✓
51.010	C3HN+			✓	
51.023	C4H3+	✓	✓	✓	
51.026	CH7S+				✓
52.018	C3H2N+			✓	
52.031	C4H4+	✓	✓		✓
53.026	C3H3N+			✓	
53.039	C4H5+	✓	✓		✓
54.010	C3H2O+	✓			
54.046	C4H6+	✓	✓		✓
61.007	C5H+		✓		
61.028	C2H5O2+	✓			
62.015	C5H2+		✓	✓	✓
63.023	C5H3+		✓	✓	✓
63.026	C2H6S+				✓
67.050	C5H7+	✓	✓	✓	✓

D. CONCLUSIONES

A partir de los estudios realizados en el presente trabajo, encaminados hacia la identificación de polímeros utilizando una descarga luminiscente generada por radiofrecuencia en modo pulsado acoplada a un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. Se ha demostrado la capacidad de la técnica rf-GD-TOFMS para el análisis de polímeros conductores (PPS, PANI) y no conductores (PMMA, PS).
2. A través de los espectros de masas han sido identificados iones poliatómicos relacionados con la composición de las muestras poliméricas en dos regiones temporales de la descarga: afterpeak y plateau. La región del afterpeak es más susceptible de que ocurran recombinaciones iónicas, lo que podría dificultar la identificación analítica de los compuestos moleculares inicialmente presentes en la muestra sólida, por lo que la región del plateau es más adecuada para la realización de dichos análisis.
3. Además, ha sido aplicado con éxito el Análisis discriminante lineal ha sido aplicado con éxito para la clasificación de los cuatro polímeros, lo que hace posible el empleo de la técnica rf-GD-TOFMS como potente herramienta de *screening* frente a los métodos convencionales para distinguir muestras poliméricas.
4. Estudios preliminares muestran la capacidad de la precámara de argón para minimizar la influencia de los compuestos externos (aire atmosférico) a la muestra.

E. BIBLIOGRAFÍA

- ¹H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of poly(acetylene), (CH)_x*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 16 (1977) 578–579.
- ²C. Della Pina, E. Falletta, M. Rossi, *Conductive materials by metal catalyzed polymerization*, Catalysis Today, 160 (2011) 11-27.
- ³K. Arshak, V. Velusamy, O. Korostynska, K. Oliwa-Stasiak, C. Adley, *Conducting polymers and their applications to biosensors: emphasizing on foodborne pathogen detection*, IEEE sensors journal, 9 (2009) 1942-1951.
- ⁴T.F. Otero, *Polímeros conductores: síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas*, Revista iberoamericana de polímeros, 4 (2003) 1-37.
- ⁵N.K. Guimard, N. Gomez, C.E. Schmidt, *Conducting polymers in biomedical engineering*, Progress in Polymer Science, 32 (2007) 876-921.
- ⁶Sukanta De, P. E. Lyons, S. Sorel, E.M. Doherty, P.J. King, W.J. Blau, P.N. Nirmalraj, J.J. Boland, V. Scardaci, J. Joimel, J.N. Coleman, *Transparent, flexible, and highly conductive thin films based on polymer-nanotube composites*, ACS Nano, 3 (2009) 714–720.
- ⁷M. Kim, Y.S. Lee, Y.C. Kim, M.S. Choi, J.Y. Lee, *Flexible organic light-emitting diode with a conductive polymer electrode*, Synthetic Metals, 161 (2011) 2318-2322.
- ⁸U. Lange, N.V. Roznyatovskaya, V.M. Mirsky, *Conducting polymers in chemical sensor and arrays*, Anal. Chim. Acta, 614 (2008) 1-26.
- ⁹H. Peng, L. Zhang, C. Soeller, J. Travas-Sejdic, *Conducting polymers for electrochemical DNA sensing*, Biomaterials, 30 (2009) 2132-2148.
- ¹⁰S. Pirsa, N. Alizadeh, *Design and fabrication of gas sensor based on nanostructure conductive polypyrrole for determination of volatile organic solvents*, Sensors and Actuators B: Chemical, 147 (2010) 461-466.
- ¹¹A.M. Mathew, P. Predeep, *Styrene butadiene co-polymer based conductive polymer composite as an effective corrosion protective coating*, Progress in Organic Coatings, 74 (2012) 14-18.
- ¹²Y.A. Ismail, J.G. Martínez, A.S. Al Harrasi, S.J. Kim, T.F. Otero, *Sensing characteristics of a conducting polymer/hydrogel hybrid microfiber artificial muscle*, Sensors and Actuators B: Chemical, 160 (2011) 1180-1190.
- ¹³J. 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.

- ¹⁴N. 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.
- ¹⁵C. 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.
- ¹⁶R.K. Marcus, J.A.C. Broekaert, *Glow discharge plasmas in analytical spectroscopy* (2003) John Wiley and Sons, Ltd.
- ¹⁷A. 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.
- ¹⁸A. Bogaerts, R. Gijbels, *Modeling of metaestable argon atoms in a direct-current glow discharge*, Phys. Rev. A, 52 (1995) 3743-3751.
- ¹⁹V.A. Sheverev, N.A. Khromov, D.R. Kojiro, *Penning ionization electron spectroscopy in glow discharge: another dimension for gas chromatography detectors*, Anal. Chem., 74 (2002) 5556-5563.
- ²⁰A. Bogaerts, R. Gijbels, *Fundamental aspect and applications of glow discharge spectrometric techniques*, Spectrochim. Acta, Part B, 53 (1998) 1-42.
- ²¹B. Fernández, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *Glow discharge analysis of nanostructured materials and nanolayers—A review*, Anal. Chim. Acta, 679 (2010) 7-16.
- ²²M.R. Winchester, R. Payling, *Radio-frequency glow discharge spectrometry: A critical review*, Spectrochim. Acta Part B, 59 (2004) 607-666.
- ²³L. Therese, Z. Ghalem, P. Guillot, P. Belenguer, *Improved voltage transfer coefficients for nonconductive materials in radiofrequency glow discharge*, Anal. Bioanal. Chem., 386 (2006) 163-168.
- ²⁴P. Belenguer, M. Ganciu, P. Guillot, T. Nelis, *Pulsed glow discharges for analytical applications*, Spectrochim. Acta Part B, 64 (2009) 623-641.
- ²⁵C.L. Lewis, M.A. Moser, W. Hang, D.E. Dale Jr., D.C. Hassell, V. Majidi, *Influence of discharge parameters on real-time chemical speciation for gas chromatography pulsed glow discharge plasma time-of-flight mass spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom., 18 (2003) 629-636.
- ²⁶A.C. Muñiz, J. Pisonero, L. Lobo, C. González, 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.

- ²⁷M.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.
- ²⁸C.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.
- ²⁹A. Bogaerts, *Effects of oxygen addition to argon glow discharges: A hybrid Monte Carlo-fluid modeling investigation*, *Spectrochim. Acta Part B*, 64 (2009) 1266-1279.
- ³⁰M. Chen, S. Osaki, P.O. Zamora, *Biological response of stainless steel surface modified by N₂O/O₂ glow discharge plasma*, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 7257-7262.
- ³¹J.W. Lim, K. Mimura, M. Isshiki, *Application of glow discharge mass spectrometry for direct trace impurity analysis in Cu films*, *Applied Surface Science*, 227 (2004) 300-305.
- ³²M. Voronov, V. Hoffmann, *Secondary discharge in fast flow Grimm-type microsecond pulsed glow discharge source for mass spectrometry*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 22 (2007) 1184-1188.
- ³³X. Yu, X. Li, H. Wang, *Interference correction in analysis of stainless steel and multi-element determination by glow discharge quadrupole mass spectrometry*, *International J. of Mass Spectrometry*, 262 (2007) 25-32.
- ³⁴P. Konarski, K. Kaczorek, M. Ćwil, J. Marks, *Quadrupole-based glow discharge mass spectrometer: Design and results compared to secondary ion mass spectrometry analyses*, *Vacuum*, 81 (2007) 1323-1327.
- ³⁵X. Yan, Y. Lin, R. Huang, W.i Hang, W.W. Harrison, *A spectroscopic investigation of the afterglow and recombination process in a microsecond pulsed glow discharge*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 25 (2010) 534-543.
- ³⁶L. 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.
- ³⁷R.J. Cotter, *Time-of-Flight Mass Spectrometry: Instrumentation and applications in Biological Research*, American Chemical Society, Washington DC, (1997).
- ³⁸J. Pisonero, J.M. Costa, R. Pereiro, N. Bordel, A. Sanz-Medel, *A simple glow discharge ion source for direct solid analysis by on-axis time-of-flight mass spectrometry*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 16 (2001) 1253-1258.

- ³⁹J. 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.
- ⁴⁰L. Li, J.T. Millay, J.P. Turner, F. L. King, *Millisecond pulsed radio frequency glow discharge time of flight mass spectrometry: temporal and spatial variations in molecular energetics*, J. of the American Society for Mass Spectrometry, 15 (2004) 87-102.
- ⁴¹R. Valledor, J. Pisonero, N. Bordel, J.I. Martín, C. Quirós, A. Tempez, A. Sanz-Medel, *Direct chemical in-depth profile analysis and thickness quantification of nanometer multilayers using pulsed-rf-GD-TOFMS*, Anal. Bioanal. Chem., 396 (2010) 2881-2887.
- ⁴²L.W. McKeen, *Chapter 3 - Introduction to Plastics and Polymers, Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers*, (Second Edition), (2010).
- ⁴³F.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*, Progress in Polymer Science, 34 (2009) 351-368.
- ⁴⁴S. Trimpin, K. Wijerathne, C.N. McEwen, *Rapid methods of polymer and polymer additives identification: Multi-sample solvent-free MALDI, pyrolysis at atmospheric pressure, and atmospheric solids analysis probe mass spectrometry*, Anal. Chim. Acta, 654 (2009) 20-25.
- ⁴⁵H. Ito, T. Kono, *Quantitative analysis of organic additive content in a polymer by TOF-SIMS with PCA*, Applied Surface Science, 255 (2008) 1044-1047.
- ⁴⁶M. Herrera, G. Matuschek, A. Kettrup, *Fast identification of polymer additives by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry*, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 70 (2003) 35-42.
- ⁴⁷M. Himmelsbach, W. Buchberger, E. Reingruber, *Determination of polymer additives by liquid chromatography coupled with mass spectrometry. A comparison of atmospheric pressure photoionization (APPI), atmospheric pressure chemical ionization (APCI) and electrospray ionization (ESI)*, Polymer Degradation and Stability, 94 (2009) 1213-1219.
- ⁴⁸Z. Zhang, Y. Zhang, W. Tan, G. Li, Y. Hu, *Preparation of styrene-co-4-vinylpyridine magnetic polymer beads by microwave irradiation for analysis of trace 24-epibrassinolide in plant samples using high performance liquid chromatography*, Journal of Chromatography A, 1217 (2010) 6455-6461.
- ⁴⁹T. Stehrer, J. Heitz, J.D. Pedarnig, N. Huber, B. Aeschlimann, D. Günther, H. Scherndl, T. Linsmeyer, H. Wolfmeir, E. Arenholz, *LA-ICP-MS analysis of waste polymer materials*, Anal. Bioanal. Chem., 398 (2010) 415-424.

-
- ⁵⁰A. 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.
- ⁵¹A. Bengston, *The impact of molecular emission in compositional depth profiling using glow discharge-optical emission spectroscopy*, *Spectrochim. Acta Part B*, 63 (2008) 917-928.
- ⁵²R.K. Marcus, *Direct polymer analysis by radio frequency glow discharge spectrometry*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 15 (2000) 1271-1277.
- ⁵³L. 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.
- ⁵⁴S.C Ng, J.M Xu, Hardy S.O Chan, *Thermal stability and kinetic study of conductive polymers containing phenylene and bithiophene units*, *Synthetic Metals*, 110 (2000) 31-36.
- ⁵⁵R. Wu, D. Que, Z.Y. Al-Saigh, *Surface and thermodynamic characterization of conducting polymers by inverse gas chromatography: II. Polyaniline and its blend*, *Journal of Chromatography A*, 1146 (2007) 93-102.
- ⁵⁶A.R. Dolan, T.D. Wood, *Analysis of polyaniline oligomers by laser desorption ionization and solventless MALDI*, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 15 (2004) 893-899.
- ⁵⁷A.A. Qaiser, M.M. Hyland, D.A. Patterson, *Effects of various polymerization techniques on PANI deposition at the surface of cellulose ester microporous membranes: XPS and electrical conductivity studies*, *Synthetic Metals*, 162 (2012) 958-967.
- ⁵⁸C. Perruchot, M.M. Chehimi, M. Delamar, J.A. Eccles, T.A. Steele, C.D. Mair, *SIMS analysis of conducting polypyrrole-silica gel composites*, *Synthetic Metals*, 113 (2000) 53-63.