



Universidad de Oviedo

**DESARROLLO DE MÉTODOS DE
CUANTIFICACIÓN EMPLEANDO
TÉCNICAS DE ANÁLISIS DIRECTO
DE SÓLIDOS CON DETECCIÓN POR
ESPECTROMETRÍA DE MASAS**

Tesis Doctoral

Aitor Álvarez Toral

Oviedo, 2017



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español/Otro Idioma: Desarrollo de métodos de cuantificación empleando técnicas de análisis directo de sólidos con detección por espectrometría de masas	Inglés: Development of quantification methods using direct solid analysis techniques with mass spectrometry detection
2.- Autor	
Nombre: Aitor Álvarez Toral	DNI/Pasaporte/NIE:
Programa de Doctorado: Química Física y Analítica	
Órgano responsable: Departamento de Química Física y Analítica	

RESUMEN (en español)

Las técnicas de análisis directo de sólidos permiten la cuantificación de elementos en diferentes tipos de muestras sin la necesidad de emplear complicados protocolos de preparación de muestra, tales como la digestión ácida o la lixiviación de los sólidos. Para realizar un análisis con este tipo de técnicas, tales como la ablación láser acoplada a plasma de acoplamiento inductivo con espectrometría de masas (LA-ICP-MS) o la descarga luminiscente acoplada a espectrometría de masas de tipo tiempo de vuelo (GD-TOFMS), se requiere el empleo de metodologías de cuantificación que tengan en cuenta las características de la técnica, así como la naturaleza de las muestras sólidas y los analitos a estudiar.

En el primer capítulo de la Tesis Doctoral, titulado "**Análisis de suelos y sedimentos mediante fusión con borato de litio empleando técnicas de análisis directo de sólidos y análisis por dilución isotópica**", se emplea el análisis por dilución isotópica (IDA) como metodología de cuantificación. La técnica IDA permite la cuantificación de analitos sin la necesidad de realizar un calibrado, ya que sólo es necesario medir las relaciones isotópicas de los analitos en una mezcla preparada a partir de la muestra original (abundancias isotópicas naturales) y de un patrón isotópico en el que los isótopos tienen alteradas sus abundancias isotópicas con respecto a las naturales. El único requerimiento experimental necesario para poder emplear con éxito el IDA es que se debe alcanzar el equilibrio isotópico, es decir la muestra y el patrón isotópico han de mezclarse de manera homogénea. En este primer capítulo las muestras a analizar son suelos y sedimentos, para los que tradicionalmente se emplean largos y laboriosos procesos de digestión. Lograr el equilibrio isotópico entre las mencionadas muestras sólidas y los patrones isotópicos en disolución es ciertamente una cuestión de vital importancia, por lo que se ha desarrollado un método que emplea la fusión de las muestras con borato de litio, en la que las altas temperaturas del proceso favorecen el equilibrio isotópico, además de producir un sólido homogéneo y adecuado para su empleo con técnicas de análisis directo de sólidos. Dado que esta metodología se ha empleado para la cuantificación con dos técnicas distintas, LA-ICP-MS y GD-TOFMS, este capítulo se ha dividido en dos partes, cada una de ellas centrada en una de las dos técnicas mencionadas anteriormente.

En el segundo capítulo, cuyo título es "**Análisis en profundidad de células solares de capa fina de silicio amorfo mediante GD-TOFMS**", se ha desarrollado una metodología para la cuantificación de los analitos presentes en células solares de capa fina de silicio amorfo. Se ha prestado especial interés en los analitos de las capas de silicio amorfo, debido a que la presencia de hidrógeno en esas capas podría afectar a la cuantificación. Se han estudiado distintas interferencias poliatómicas que pudieran afectar a los analitos (especialmente Si, P y B) y se han seleccionado intervalos en los perfiles de pulso en los que tales interferencias estén ausentes. También se han propuesto distintas estrategias de calibración basadas en la



selección de diversos intervalos en los perfiles de pulso, seleccionando el más adecuado para cada elemento. Por último, se han obtenido perfiles en profundidad cualitativos de las muestras de células solares, y, empleado la metodología de la calibración multimatriz (usando patrones con y sin hidrógeno), se han obtenido finalmente perfiles cuantitativos en profundidad. Los resultados experimentales, tanto para la concentración de los analitos como el espesor de las capas del recubrimiento, son concordantes con los valores esperados, mostrando la validez de la metodología propuesta.

En el tercer y último capítulo, "**Síntesis de nanopartículas de silicio amorfo amino-funcionalizadas para la preparación de nuevos patrones para LA-ICP-MS**", se ha desarrollado un procedimiento de síntesis de nanopartículas a las que se les añaden diversos analitos modelo (Pt, Pd, Rh, La, Ce, Nd, Ba, Sr y Tl). De este modo, las nanopartículas funcionalizadas pueden ser utilizadas como patrones en la cuantificación de muestras sólidas para las que actualmente no existen patrones adecuados. Por ejemplo, este tipo de patrones podría utilizarse para el análisis de catalizadores de automóvil, cuyas concentraciones para los elementos del grupo del platino (Pt, Pd y Rh) son mucho más altas que las de los patrones utilizados habitualmente (serie NISTSRM 61x). Se ha demostrado que las nanopartículas funcionalizadas son capaces de retener los analitos añadidos en su superficie mediante quimisorción y dichos analitos se distribuyen de manera homogénea en los patrones (en forma de pastillas prensadas para su análisis por LA-ICP-MS). El polvo resultante puede compactarse para formar pastillas cuya composición es homogénea y en las que las concentraciones de los analitos modelo son mucho más altas (hasta 3 órdenes de magnitud para Rh, Pd y Pt) que las de otros patrones similares empleados en LA-ICP-MS.

RESUMEN (en Inglés)

Direct solid analysis techniques allow the quantification of elements in different types of samples without the use of complex sample preparation protocols, such as acid digestion or leaching processes. In order to implement an analysis with this type of techniques, such as Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) or Glow Discharge - Time of Flight Mass Spectrometry (GD-TOFMS), the use of quantification methodologies which take into account the characteristics of the technique, as well as the nature of the solid samples and the analytes to investigate is required.

In the first chapter of this PhD, titled '**Analysis of Soils and Sediments by Lithium Borate Fusion using Direct Solid Sample Analysis Techniques and Isotope Dilution Analysis**', the employed quantification methodology was isotope dilution analysis (IDA). IDA technique allows the analyte quantification without needing to do a calibration, since it only requires the measurement of the analyte isotope ratios of a mixture prepared from the original sample (natural abundances) and an isotopically enriched standard. The unique experimental requirement to successfully carry out IDA is to achieve isotopic equilibration; the sample and the isotopically enriched standard must mix homogeneously. In this case, the analyzed samples were soils and sediments, traditionally analyzed using long and tedious digestion steps. Achieving the isotope equilibrium between the solid samples and the isotopically enriched standard solutions is a matter of utmost importance; therefore a lithium borate fusion method was developed. Using the proposed strategy, high temperatures bring on the isotope equilibrium and produce a homogenous solid that is appropriate for the solid sample analysis techniques. Because the quantification was carried out by the use of two different techniques, LA-ICP-MS and GD-TOFMS, this chapter was split in two parts, each one focused in one of the mentioned techniques.

In the second chapter, whose title is '**Depth Profile Analysis of Amorphous Silicon Thin Film Solar Cells by Pulsed Radiofrequency Glow Discharge Time of Flight Mass Spectrometry**', a quantification methodology for analytes present in amorphous silicon thin film



solar cells was developed. Special attention was paid on the analytes of the amorphous silicon layers because hydrogen presence could affect analyte quantification. Polyatomic interferences were investigated (particularly for Si, P and B) and pulse profile intervals were selected in order to get rid of them. Additionally, different calibration strategies were proposed, which were based on the selection of different pulse profile intervals for each analyte. Finally, qualitative depth profiles were obtained and a multimatrix calibration (using standards with and without hydrogen) was subsequently carried out to obtain corresponding quantitative depth profiles. The experimental results, for both concentration and layer thickness were in agreement with the expected values, which validates the proposed methodology.

In the third and last chapter, '**Synthesis of amino-functionalized silica nanoparticles for preparation of new standards for LA-ICPMS**', a method for the synthesis of nanoparticles was developed, which includes the addition of diverse model analytes (Pt, Pd, Rh, La, Ce, Nd, Ba, Sr and Tl). Thus, functionalized nanoparticles can be employed as standards of solids samples that did not have suitable standards for their analysis by LA-ICP-MS. For example, this nanoparticle-based standards could be used for the analysis of automotive catalysts, whose high concentration of platinum group elements (Pt, Pd y Rh) are much higher than those of the common standards employed for quantification purposes by LA-ICP-MS (series NIST SRM 61x). It has been demonstrated that functionalized nanoparticles are able to retain the added analytes in the surface by chemisorption and such analytes are homogeneously distributed in the standards (in the form of pressed pellets for their subsequent analysis by LA-ICP-MS). The resulting nanopowder can be compacted to pellets, which are homogeneous and have much higher concentrations of model analytes (up to three orders of magnitude for Rh, Pd and Pt) compared to similar standards employed for LA-ICP-MS analysis.

SR. DIRECTOR DE DEPARTAMENTO DE _____ /
SR. PRESIDENTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA DE DOCTORADO EN _____

Lista de acrónimos

AES	<i>Auger Electron Spectroscopy</i> , Espectroscopía de electrones Auger
APCI	<i>Atmospheric Pressure Chemical Ionization</i> , Ionización química a presión atmosférica
AZO	<i>Aluminium-doped Zinc Oxide</i> , Óxido de Zinc dopado con aluminio
CE	<i>Capillary Electrophoresis</i> , Electroforesis capilar
CEMA	<i>Channel Electron Multiplier Array</i> , Secuencia de canales multiplicadores de electrones
CI	<i>Chemical Ionization</i> , Ionización química
dc	<i>Direct current</i> , Corriente continua
EI	<i>Electron Ionization</i> , Ionización electrónica
EPXMA	<i>Electron-probe X-ray Microanalysis</i> , Microsonda electrónica
ESCA	<i>Electron Spectroscopy for Chemical Analysis</i> , Espectroscopía electrónica para el análisis químico
ESI	<i>Electrospray Ionization</i> , Ionización por electrospray
ETV	<i>Electrothermal vaporization</i> , Vaporización electrotérmica
FAB	<i>Fast Atom Bombardment</i> , Bombardeo de átomos rápidos
FIA	<i>Flow Injection Analysis</i> , análisis por inyección en flujo
GC	<i>Gas Chromatography</i> , Cromatografía de gases
GD	<i>Glow Discharge</i> , Descarga luminiscente
HV	<i>High vacuum</i> , Alto vacío
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> , Cromatografía líquida de alta resolución
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma</i> , Plasma de acoplamiento inductivo
IDA	<i>Isotope Dilution Analysis</i> , Análisis por dilución isotópica

Lista de acrónimos

IDMS	<i>Isotope Dilution Mass Spectrometry</i> , Espectrometría de masas con dilución isotópica
IMS	<i>Imaging Mass Spectrometry</i> , Imágenes por espectrometría de masas
IPD	<i>Isotope Pattern Deconvolution</i> , Deconvolución de patrones isotópicos
IR	<i>Infrared</i> , Infrarrojo
LA	<i>Laser Ablation</i> , Ablación láser
LD	<i>Limit of Detection</i> , Límite de detección
LIBS	<i>Laser-induced Breakdown Spectroscopy</i> , Espectroscopía de descomposición inducida por láser
LIMS	<i>Laser Ionization Mass Spectrometry</i> , Espectrometría de masas de ionización por láser
LMMS	<i>Laser Microprobe Mass Spectrometry</i> , Espectrometría de masas de microsonda láser
MALDI	<i>Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization</i> , Desorción/ionización láser asistida por matriz
MCP	<i>MultiChannel Plate</i> , Placa multicanal
MS	<i>Mass Spectrometry</i> , Espectrometría de masas
OES	<i>Optical Emission Spectrometry</i> , Espectrometría de emisión óptica
PECVD	<i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i> , Deposición por vapor química intensificada por plasma
PGE	<i>Platinum Group Element</i> , Elemento del Grupo del platino
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i> , Deposición por vapor física
rf	<i>Radiofrequency</i> , Radiofrecuencia
RSD	<i>Relative Standard Deviation</i> , Desviación estándar relativa
SD	<i>Standard Deviation</i> , Desviación estándar
SF	<i>Sector Field</i> , Sector Magnético

SIMS	<i>Secondary Ion Mass Spectrometry</i> , Espectrometría de masas de iones secundarios
SNMS	<i>Secondary Neutral Mass Spectrometry</i> , Espectrometría de masas de partículas neutras secundarias
TIMS	<i>Thermal ionization mass spectrometry</i> , Espectrometría de masas de ionización térmica
TOFMS	<i>Time-of-Flight Mass Spectrometry</i> , Espectrometría de masas de tiempo de vuelo
UHV	<i>Ultra-High Vacuum</i> , Ultra-alto vacío
UV	<i>Ultraviolet</i> , Ultravioleta
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> , Espectrometría fotoelectrónica de rayos X

Resumen

Las técnicas de análisis directo de sólidos permiten la cuantificación de elementos en diferentes tipos de muestras sin la necesidad de emplear complicados protocolos de preparación de muestra, tales como la digestión ácida o la lixiviación de los sólidos. Para realizar un análisis con este tipo de técnicas, tales como la ablación láser acoplada a plasma de acoplamiento inductivo con espectrometría de masas (LA-ICP-MS) o la descarga luminiscente acoplada a espectrometría de masas de tipo tiempo de vuelo (GD-TOFMS), se requiere el empleo de metodologías de cuantificación que tengan en cuenta las características de la técnica, así como la naturaleza de las muestras sólidas y los analitos a estudiar.

En el primer capítulo de la Tesis Doctoral, titulado “**Análisis de suelos y sedimentos mediante fusión con borato de litio empleando técnicas de análisis directo de sólidos y análisis por dilución isotópica**”, se emplea el análisis por dilución isotópica (IDA) como metodología de cuantificación. La técnica IDA permite la cuantificación de analitos sin la necesidad de realizar un calibrado, ya que sólo es necesario medir las relaciones isotópicas de los analitos en una mezcla preparada a partir de la muestra original (abundancias isotópicas naturales) y de un patrón isotópico en el que los isótopos tienen alteradas sus abundancias isotópicas con respecto a las naturales. El único requerimiento experimental necesario para poder emplear con éxito el IDA es que se debe alcanzar el equilibrio isotópico, es decir la muestra y el patrón isotópico han de mezclarse de manera homogénea. En este primer capítulo las muestras a analizar son suelos y sedimentos, para los que tradicionalmente se emplean largos y laboriosos procesos de digestión. Lograr el equilibrio isotópico entre las mencionadas muestras sólidas y los patrones isotópicos en disolución es ciertamente una cuestión de vital importancia, por lo que se ha desarrollado un método que emplea la fusión de las muestras con borato de litio, en la que las altas temperaturas del proceso favorecen el equilibrio isotópico, además de producir un sólido

homogéneo y adecuado para su empleo con técnicas de análisis directo de sólidos. Dado que esta metodología se ha empleado para la cuantificación con dos técnicas distintas, LA-ICP-MS y GD-TOFMS, este capítulo se ha dividido en dos partes, cada una de ellas centrada en una de las dos técnicas mencionadas anteriormente.

En el segundo capítulo, cuyo título es “**Análisis en profundidad de células solares de capa fina de silicio amorfo mediante GD-TOFMS**”, se ha desarrollado una metodología para la cuantificación de los analitos presentes en células solares de capa fina de silicio amorfo. Se ha prestado especial interés en los analitos de las capas de silicio amorfo, debido a que la presencia de hidrógeno en esas capas podría afectar a la cuantificación. Se han estudiado distintas interferencias poliatómicas que pudieran afectar a los analitos (especialmente Si, P y B) y se han seleccionado intervalos en los perfiles de pulso en los que tales interferencias estén ausentes. También se han propuesto distintas estrategias de calibración basadas en la selección de diversos intervalos en los perfiles de pulso, seleccionando el más adecuado para cada elemento. Por último, se han obtenido perfiles en profundidad cualitativos de las muestras de células solares, y, empleado la metodología de la calibración multimatriz (usando patrones con y sin hidrógeno), se han obtenido finalmente perfiles cuantitativos en profundidad. Los resultados experimentales, tanto para la concentración de los analitos como el espesor de las capas del recubrimiento, son concordantes con los valores esperados, mostrando la validez de la metodología propuesta.

En el tercer y último capítulo, “**Síntesis de nanopartículas de silicio amorfo amino-funcionalizadas para la preparación de nuevos patrones para LA-ICP-MS**”, se ha desarrollado un procedimiento de síntesis de nanopartículas a las que se les añaden diversos analitos modelo (Pt, Pd, Rh, La, Ce, Nd, Ba, Sr y Tl). De este modo, las nanopartículas funcionalizadas pueden ser utilizadas como patrones en la cuantificación de muestras sólidas para las que actualmente no existen patrones adecuados. Por ejemplo, este tipo de patrones podría utilizarse para el análisis de catalizadores de

automóvil, cuyas concentraciones para los elementos del grupo del platino (Pt, Pd y Rh) son mucho más altas que las de los patrones utilizados habitualmente (serie NISTSRM 61x). Se ha demostrado que las nanopartículas funcionalizadas son capaces de retener los analitos añadidos en su superficie mediante quimisorción y dichos analitos se distribuyen de manera homogénea en los patrones (en forma de pastillas prensadas para su análisis por LA-ICP-MS). El polvo resultante puede compactarse para formar pastillas cuya composición es homogénea y en las que las concentraciones de los analitos modelo son mucho más altas (hasta 3 órdenes de magnitud para Rh, Pd y Pt) que las de otros patrones similares empleados en LA-ICP-MS.

Summary

Direct solid analysis techniques allow the quantification of elements in different types of samples without the use of complex sample preparation protocols, such as acid digestion or leaching processes. In order to implement an analysis with this type of techniques, such as Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) or Glow Discharge – Time of Flight Mass Spectrometry (GD-TOFMS), the use of quantification methodologies which take into account the characteristics of the technique, as well as the nature of the solid samples and the analytes to investigate is required.

In the first chapter of this PhD, titled '**Analysis of Soils and Sediments by Lithium Borate Fusion using Direct Solid Sample Analysis Techniques and Isotope Dilution Analysis**', the employed quantification methodology was isotope dilution analysis (IDA). IDA technique allows the analyte quantification without needing to do a calibration, since it only requires the measurement of the analyte isotope ratios of a mixture prepared from the original sample (natural abundances) and an isotopically enriched standard. The unique experimental requirement to successfully carry out IDA is to achieve isotopic equilibration; the sample and the isotopically enriched standard must mix homogeneously. In this case, the analyzed samples were soils and sediments, traditionally analyzed using long and tedious digestion steps. Achieving the isotope equilibrium between the solid samples and the isotopically enriched standard solutions is a matter of utmost importance; therefore a lithium borate fusion method was developed. Using the proposed strategy, high temperatures bring on the isotope equilibrium and produce a homogenous solid that is appropriate for the solid sample analysis techniques. Because the quantification was carried out by the use of two different techniques, LA-ICP-MS and GD-TOFMS, this chapter was split in two parts, each one focused in one of the mentioned techniques.

In the second chapter, whose title is '**Depth Profile Analysis of**

Amorphous Silicon Thin Film Solar Cells by Pulsed Radiofrequency Glow Discharge Time of Flight Mass Spectrometry, a quantification methodology for analytes present in amorphous silicon thin film solar cells was developed. Special attention was paid on the analytes of the amorphous silicon layers because hydrogen presence could affect analyte quantification. Polyatomic interferences were investigated (particularly for Si, P and B) and pulse profile intervals were selected in order to get rid of them. Additionally, different calibration strategies were proposed, which were based on the selection of different pulse profile intervals for each analyte. Finally, qualitative depth profiles were obtained and a multimatrix calibration (using standards with and without hydrogen) was subsequently carried out to obtain corresponding quantitative depth profiles. The experimental results, for both concentration and layer thickness were in agreement with the expected values, which validates the proposed methodology.

In the third and last chapter, '**Synthesis of amino-functionalized silica nanoparticles for preparation of new standards for LA-ICPMS**', a method for the synthesis of nanoparticles was developed, which includes the addition of diverse model analytes (Pt, Pd, Rh, La, Ce, Nd, Ba, Sr and Tl). Thus, functionalized nanoparticles can be employed as standards of solids samples that did not have suitable standards for their analysis by LA-ICP-MS. For example, this nanoparticle-based standards could be used for the analysis of automotive catalysts, whose high concentration of platinum group elements (Pt, Pd y Rh) are much higher than those of the common standards employed for quantification purposes by LA-ICP-MS (series NIST SRM 61x). It has been demonstrated that functionalized nanoparticles are able to retain the added analytes in the surface by chemisorption and such analytes are homogeneously distributed in the standards (in the form of pressed pellets for their subsequent analysis by LA-ICP-MS). The resulting nanopowder can be compacted to pellets, which are homogeneous and have much higher concentrations of model analytes (up to three orders of magnitude for Rh, Pd and Pt) compared to similar standards employed for LA-ICP-MS analysis.

ÍNDICE

Lista de acrónimos	I
Resumen.....	V
I. INTRODUCCIÓN	1
I.1. Espectrometría de masas	3
I.1.1. Componentes de un espectrómetro de masas	3
I.1.2. Sistema de introducción de muestra.....	4
I.1.2.1. Introducción directa de la muestra	4
I.1.2.2. Sistemas de nebulización.....	5
I.1.2.3. Análisis por inyección en flujo (FIA)	7
I.1.2.4. Técnicas de separación	7
I.1.2.5. Vaporización electrotérmica (ETV).....	8
I.1.2.6. Sistema de ablación láser (LA).....	8
I.1.3. Fuente de ionización.....	9
I.1.3.1. Desorción de la Matriz Asistida por Láser (MALDI).....	10
I.1.3.2. Espectrometría de Masas de Iones Secundarios (SIMS)....	13
I.1.3.3. Descarga Luminiscente (GD)	13
I.1.3.4. Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP)	14
I.1.4. Analizador de masas	16
I.1.4.1. Analizador de tipo cuadrupolo	18
I.1.4.2. Analizador de sector magnético de doble enfoque.....	19
I.1.4.3. Analizador de tiempo de vuelo (TOF).....	21
I.1.5. Detector	24
I.1.5.1. Copa de Faraday.....	24
I.1.5.2. Multiplicador de electrones de dínodos discretos.....	26
I.1.5.3. Multiplicador de electrones de dínodo continuo	27
	XI

I.1.5.4. Placa multicanal.....	28
I.2. Técnicas de análisis directo de sólidos	30
I.2.1. Clasificación de las técnicas de análisis directo de sólidos.....	30
I.2.2. Técnicas de espectrometría óptica	32
I.2.2.1. Fluorescencia de Rayos X (XRF)	33
I.2.2.2. Microsonda electrónica (EPXMA)	34
I.2.2.3. Espectroscopía Inducida por Láser (LIBS)	35
I.2.2.4. Descarga luminiscente con detección óptica (GD-OES)	36
I.2.3. Técnicas de espectroscopía electrónica	37
I.2.3.1. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	37
I.2.3.2. Espectroscopía de electrones Auger (AES).....	38
I.2.4. Técnicas de espectrometría de masas (MS).....	40
I.2.4.1. Espectrometría de masas con microsonda láser (LMMS) ...	40
I.2.4.2. Espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS)	41
I.3. Ablación Láser (LA) ICP-MS	43
I.3.1. Efectos de Fraccionamiento.....	45
I.3.2. Conceptos básicos del láser	46
I.3.2.1. Láseres de onda continua <i>versus</i> láseres pulsados	48
I.3.2.2. Láseres de infrarrojo <i>versus</i> láseres de ultravioleta.....	48
I.3.2.3. Láseres de nanosegundo <i>versus</i> láseres de femtosegundo	49
I.3.3. Gas de arrastre	50
I.3.4. Plasma ICP	53
I.3.4.1. Condiciones de plasma húmedo <i>versus</i> plasma seco	53
I.3.5. Calibración y Proceso de Medida.....	54
I.3.6. Aplicaciones representativas de la técnica LA-ICP-MS	56
I.4. Descarga luminiscente acoplada a espectrometría de masas (GD-MS).....	60

I.4.1. Formación del plasma y mecanismos de ionización.....	60
I.4.1.1. Descargas en modo continuo.....	62
I.4.1.2. Descargas en modo pulsado.....	64
I.4.2. Características de la fuente de GD (MS)	68
I.4.3. Análisis cuantitativos del perfil en profundidad	70
I.4.4. Aplicaciones representativas de la técnica GD-MS	72
I.5. Bibliografía	76
II. OBJETIVOS	97
III. EXPERIMENTAL	105
III.1. Instrumentación	107
III.1.1. ICP-MS	107
III.1.1.1. ICP-MS tipo sector magnético: Element 2.....	107
III.1.1.2. ICP-MS tipo cuadrupolo: 7500ce.....	109
III.1.2. Sistema de ablación láser: LSX-213.....	110
III.1.3. Descarga Luminiscente con Espectrometría de Masas.....	111
III.1.3.1. Cámaras de descarga	113
III.1.4. Instrumentación Adicional.....	116
III.2. Preparación de muestras y patrones	118
III.2.1. Preparación de perlas de borato de litio a partir de muestras de suelos y sedimentos y preparación de patrones isotópicamente enriquecidos.....	118
III.2.2. Preparación de células solares de capa fina basadas en silicio amorfo.....	119
III.2.3. Preparación de patrones sintéticos de silicio amorfo	121
III.3. Metodologías de cuantificación.....	122
III.3.1. Análisis por dilución isotópica	122
III.3.1.1. Fundamentos del análisis por dilución isotópica	122

III.3.1.2. Caracterización de patrones isotópicos	128
III.3.1.3. Minimización de errores en IDA	129
III.3.1.4. Aplicación del IDA al análisis directo de sólidos	130
III.3.2. Calibración multimatriz	132
III.4. Bibliografía	137
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	139
IV.1. Análisis de Suelos y Sedimentos mediante Fusión con Borato de Litio empleando Técnicas de Análisis Directo de Sólidos y Análisis por Dilución Isotópica.....	141
IV.1.1. INTRODUCCIÓN	143
<i>Análisis de suelos y sedimentos</i>	143
<i>Análisis químico de suelos y sedimentos mediante IDA</i>	144
IV.1.2. OBJETIVOS.....	147
IV.1.3. RESULTADOS	149
IV.1.3.1. “ <i>Elemental analyses of soil and sediment fused with lithium borate using isotope dilution laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry</i> ”, <i>Analytica Chimica Acta</i> 793 (2013), pp. 72-78.	149
IV.1.3.2. “ <i>Isotope dilution mass Spectrometry for quantitative elemental analysis of powdered samples by radiofrequency pulsed glow discharge time of flight mass spectrometry</i> ”, <i>Talanta</i> 115 (2013), pp. 657-664.	176
IV.1.4. DISCUSION DE LOS RESULTADOS	203
IV.1.5. BIBLIOGRAFÍA.....	205
IV.2. Análisis en Profundidad de Células Solares de Capa Fina basadas en Silicio Amorfo mediante RF-PGD-TOFMS	207
IV.2.1. INTRODUCCIÓN	209
<i>Células solares de capa fina basadas en silicio amorfo</i>	209

IV.2.2. OBJETIVOS	212
IV.2.3. RESULTADOS	214
IV.2.3.1. “Depth Profile Analysis of Amorphous Silicon Thin Film Solar Cells by Pulsed Radiofrequency Glow Discharge Time of Flight Mass Spectrometry”, Journal of The American Society for Mass Spectrometry 26 (2014), pp. 305-314.....	214
IV.2.4. DISCUSION DE LOS RESULTADOS	239
IV.2.5. BIBLIOGRAFÍA	241
IV.3. Síntesis de Nanopartículas de Silicio Amorfo Amino-Funcionalizadas para la Preparación de Nuevos Patrones para LA-ICP-MS	243
IV.3.1. INTRODUCCIÓN	245
<i>Limitaciones para la calibración en LA-ICP-MS</i>	<i>245</i>
<i>Nanopartículas de sílice amorfa</i>	<i>246</i>
<i>Metodologías alternativas para el análisis mediante LA-ICP-MS..</i>	<i>247</i>
IV.3.2. OBJETIVOS	249
IV.3.3. RESULTADOS	250
IV.3.3.1. “Synthesis of amino-functionalized silica nanoparticles for preparation of new standards for LA-ICP-MS analysis” Journal of Analytical Atomic Spectrometry (2016) Submitted for publication .	250
IV.3.4. DISCUSION DE LOS RESULTADOS	275
IV.3.5. BIBLIOGRAFÍA	277
V. CONCLUSIONES	279
VI. TRABAJOS FUTUROS	291

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I-1: Diagrama de los principales componentes de un espectrómetro de masas.....	4
Figura I-2: Esquema de los nebulizadores más empleados en ICP-MS. a) Nebulizador tipo concéntrico, b) Nebulizador flujo cruzado. Figuras adaptadas de [11].	6
Figura I-3: Diagrama de dos cámaras de nebulización empleadas en ICP-MS. a) Cámara de doble paso; b) Cámara ciclónica. Figuras adaptadas de [11].	6
Figura I-4: Diagrama del mecanismo de ionización que tiene lugar en MALDI. Imagen adaptada de [28].	12
Figura I-5: Esquema del proceso de formación de un plasma ICP. Imagen adaptada de [41].	16
Figura I-6: Diagrama esquemático de un analizador de masas tipo cuadrupolo. Imagen adaptada de [47].	19
Figura I-7: Esquema de funcionamiento de un sector magnético (enfoque de direcciones): sólo los iones con la m/z seleccionada tienen trayectorias que les permiten alcanzar la rendija de salida. Imagen adaptada de [49].	20
Figura I-8: Esquema de funcionamiento de un sector electrostático (enfoque de energías): sólo los iones con una energía adecuada pueden salir por la rendija de salida. Imagen adaptada de [49].	20
Figura I-9: Esquema del espectrómetro de masas de tiempo de vuelo con configuración axial (no ortogonal). Imagen tomada de [57].	23
Figura I-10: Esquema de funcionamiento de una copa de Faraday. Imagen adaptada de [62].	25
Figura I-11: Diagrama esquemático del funcionamiento de un multiplicador de electrones de díodos discretos. Imagen adaptada de [61].	26
Figura I-12: Esquema de funcionamiento de un multiplicador de electrones de dínodo continuo. Imagen adaptada de [61].	27
Figura I-13: Estructura y funcionamiento de un detector MCP. Imagen adaptada de [61].	28

Figura I-14: Diagrama energético de las transiciones electrónicas producidas en XRF.....	33
Figura I-15: Esquema del fundamento físico de la técnica AES. a) Excitación: el haz incidente de electrones arranca un electrón interno del átomo, produciendo una vacante. b) Des-excitación: un electrón de una capa superior ocupa la vacante y la energía resultante hace que otro electrón abandone el átomo.	39
Figura I-16: Proceso de arrancado de material y formación de iones en la técnica SIMS.	41
Figura I-17: Diagrama esquemático de los componentes de un equipo de LA-ICP-MS. Imagen adaptada de [].	43
Figura I-18: Ejemplos de cráteres producidos por ablación láser en un mismo material (acero) con láseres de diferente duración de pulso. a) Cráter producido por un láser de nanosegundo; b) Cráter producido por un láser de femtosegundo. Imagen tomada de [111].	50
Figura I-19: Expansión del penacho producido durante la ablación láser. a) Helio como gas de arrastre (expansión vertical). b) Argón como gas de arrastre (expansión horizontal). Imagen tomada de [111].	52
Figura I-20: Ejemplo de “imaging” de tejidos con LA-ICP-MS. Imágenes de tejido cerebral de ratón, mostrando la señal del ^{13}C , la concentración de Fe y una microfotografía del tejido. Imagen tomada de [131].	57
Figura I-21: Ejemplo de análisis de geles de electroforesis mediante LA-ICP-MS. Ablación de las bandas de analito en dirección vertical/paralela a la migración (a) y horizontal/perpendicular a la migración (b). Imagen tomada de [138].	58
Figura I-22: Ejemplo de datación de minerales mediante la medición de relaciones isotópicas mediante LA-ICP-MS. Datación de muestras de perovskita mediante las relaciones $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ y $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, medidas mediante LA-ICP-MS. Imagen adaptada de [147].	59
Figura I-23: Desarrollo del DC bias en una descarga luminiscente de rf (en el caso simplificado de un voltaje de onda cuadrada). a) Voltaje aplicado. b) Voltaje resultante en la superficie del aislante. Imagen adaptada de [161].	64

Figura I-24: Ejemplo de perfil de pulso de un analito presentes en la muestra sólida. El afterpeak comienza inmediatamente después de que se apaga el pulso.....	66
Figura I-25: Esquema del arrancado del material de la muestra empleando una fuente de GD y perfiles de intensidad frente a tiempo de arrancado. a) Arrancado del material en condiciones óptimas (cráter de fondo plano); b) Arrancado de material en condiciones no optimizadas.	69
Figura I-26: Perfil en profundidad de un recubrimiento de doble capa Zn-Fe sobre acero: a) Perfil cualitativo. b) Perfil cuantitativo. Imágenes tomadas de [176].	71
Figura I-27: Distribución de Cl y Pb en una capa de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perteneciente a una célula solar de perovskita, obtenida mediante GD-OES. Imagen tomada de [194].	73
Figura I-28: Perfil en profundidad cuantitativo de un vidrio con recubrimiento multicapa obtenido empleando la técnica GD-TOFMS. Imagen tomada de [197].	74
Figura I-29: Regiones representativas del espectro de masas (normalizado con respecto a la intensidad del ión $^{12}\text{C}^+$) obtenido mediante rf-PGD-TOFMS de un polímero que contiene TBBPA (27.9% Br). a) 90–98 m/z; b) 103–110 m/z; c) 115–126 m/z and d) 245–260 m/z. Imagen adaptada de [201].	75
Figura III-1: Diagrama esquemático de las partes que forman el ICP Element 2. Imagen adaptada del software suministrado por Thermo Scientific.	108
Figura III-2: Representación gráfica del equipo de ICP-MS Agilent 7500 ce, equipado con una celda de colisión. Imagen tomada de la web de Agilent. ..	109
Figura III-3: Diagrama esquemático de las diferentes partes del sistema de ablación láser. Imagen adaptada de [208].	111
Figura III-4: Prototipo de GD-TOFMS. a) Vista general. b) Diagrama esquemático de los componentes del equipo. Imágenes tomadas de [169]. .	112
Figura III-5: Esquema del diseño de la cámara GD.1 empleada con el equipo GD-ToFMS. Imagen adaptada de [196].	114
Figura III-6. Esquema del diseño de la cámara UniOvi empleada con el equipo GD-ToFMS. Imagen adaptada de [196].	115

Figura III-7: Ejemplo de perla de borato de litio producida mediante el procedimiento descrito. 119

Figura III-8: Representación de las capas de las células solares de capa fina basadas en silicio amorfo producidas mediante el procedimiento descrito. 120

Figura III-9: Ilustración del fundamento de la dilución isotópica para un elemento que contiene dos isótopos (a y b). 123

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I-1: Rango de presiones a las distintas condiciones de vacío.....	10
Tabla I-2: Clasificación de las técnicas de análisis directo de sólidos más utilizadas según las partículas empleadas en la excitación y las partículas detectadas.....	31
Tabla I-3: Mecanismos de ionización en descargas luminiscentes (X: átomos de gas, M: analitos y X^{m*} : átomo en estado excitado metaestable). Tabla adaptada de [152].	61
Tabla III-1: Modelos de corrección de la discriminación de masas. (m_i y m_j corresponden a las masas de los dos isótopos medidos, ΔM es la diferencia entre las masas de los dos isótopos y R corresponde a valores de relaciones isotópicas de los isótopos medidos; experimental, teórica o corregida). Tabla adaptada de [213].	127
Tabla III-2: Procedimientos para el cálculo del factor de discriminación de masas (K). Tabla adaptada de [213].	127

I. INTRODUCCIÓN

I.1. Espectrometría de masas

La espectrometría de masas es la base de muchas de las técnicas empleadas actualmente para el análisis químico de diferentes tipos de muestras en áreas tan variadas como, por ejemplo, el análisis clínico, medioambiental o en ciencia de los materiales. El concepto básico de estas técnicas es la generación de iones, la separación de los mismos en función de su relación masa/carga y, en última instancia, su detección, dando lugar a un espectro de masas. Las técnicas que emplean detección por espectrometría de masas pueden emplearse para el análisis de casi cualquier tipo de muestra: usando un sistema de introducción de muestra y una fuente de ionización adecuados, se pueden generar iones a partir de muestras en estado sólido, líquidos o gases¹.

I.1.1. Componentes de un espectrómetro de masas

La espectrometría de masas consiste fundamentalmente en generar iones a partir de una muestra, separar los iones (para poder identificarlos) y, finalmente, detectarlos. Para ello, todo espectrómetro de masas consta de tres partes fundamentales: la fuente de ionización (precedida de un sistema de introducción de muestra si fuese necesario), el analizador de masas y el detector. En la Figura I-1 se muestra un diagrama con los principales componentes de un espectrómetro de masas. También forman parte importante de los espectrómetros de masas las interfases entre las partes mencionadas anteriormente, sobre todo cuando implican cambios de presión. Por ejemplo, los analizadores de masas trabajan siempre en condiciones de alto vacío, mientras que las fuentes de ionización más habituales trabajan a presión atmosférica (p.e. el plasma de acoplamiento inductivo o ICP) o presión reducida (p.e. la ionización química² y la descarga luminiscente³). Por otra parte, también hay fuentes de ionización que funcionan a condiciones de alto o ultra alto vacío, como es el caso de la técnica de espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS)³.

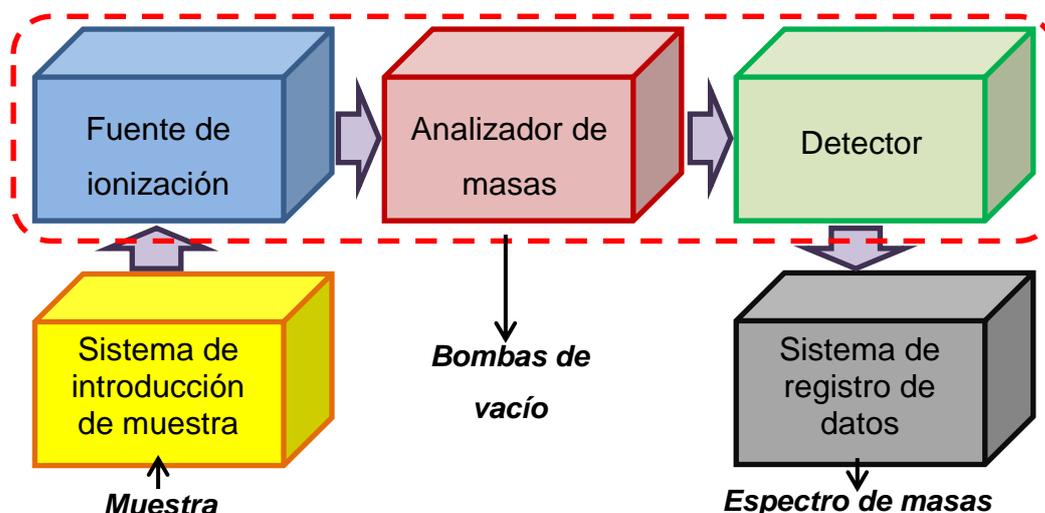


Figura I-1: Diagrama de los principales componentes de un espectrómetro de masas.

I.1.2. Sistema de introducción de muestra

La finalidad de un sistema de introducción de muestra es llevar la muestra hacia la fuente de ionización y/o transformar la muestra para que ésta sea compatible con la misma. No obstante, no todas las técnicas de espectrometría de masas requieren un sistema de introducción de muestra, ya que hay técnicas como el SIMS^{3,4} o la desorción/ionización láser asistida por matriz (MALDI)⁵ que generan los iones directamente a partir de la muestra. Aun así, en las técnicas de MS más habituales, como el ICP-MS, es necesaria una introducción previa de la muestra en el sistema. El sistema de introducción de muestra depende tanto del estado de agregación de la muestra (sólido, líquido, gas) como de los requerimientos de la fuente de ionización.

I.1.2.1. Introducción directa de la muestra

Hay ciertas técnicas (p.e. la ionización por electrospray; ESI^{6,7}) en las que se puede bombear la muestra líquida directamente hacia la fuente de

ionización (infusión directa), siempre y cuando no sea necesaria una técnica de separación previa de alguno de sus componentes y el volumen de muestra disponible sea suficiente. En otras técnicas (p.e. SIMS^{3,4}, bombardeo de átomos rápidos⁸ y GD^{3,9}), la ionización se lleva a cabo directamente sobre la muestra sólida por lo que no es necesario transportar la muestra hacia la fuente de ionización. En el caso de la desorción de la matriz asistida por láser (MALDI)⁵, sin embargo, a pesar de que no hay sistema de introducción de muestra, es necesario un procedimiento preparatorio previo de la misma mezclándola con una matriz absorbente. Por otro lado, también se da el caso de técnicas de MS que emplean la ionización electrónica¹⁰ o la ionización química como fuente de ionización. En este caso las muestras sólidas se pueden vaporizar directamente en la fuente de ionización (empleando un soporte adecuado para las muestras sólidas). Esto es muy habitual para la caracterización de compuestos orgánicos puros, aunque para muestras más complejas se suele recurrir a una separación previa, como puede ser la cromatografía de gases.

1.1.2.2. Sistemas de nebulización

En el caso del ICP-MS, el plasma tiene como requerimiento que la muestra sea introducida en forma de minúsculas gotas (aerosol) para que se elimine el disolvente. Así las partículas cargadas del plasma pueden atomizar e ionizar la muestra. De esta manera, el sistema de introducción de muestra tiene que encargarse de generar un aerosol a partir de la muestra líquida en disolución. En general, un sistema de bombas peristálticas se encarga de aspirar la disolución de muestra y la lleva directamente a un nebulizador. El sistema de nebulización consta de dos partes: el nebulizador, que genera el aerosol, y la cámara de nebulización, que elimina las gotas de mayor tamaño, que serían perjudiciales para el plasma del ICP.

Los nebulizadores están generalmente hechos de vidrio, aunque se pueden utilizar nebulizadores de cuarzo (más costosos que los de vidrio) o de

polímeros para aplicaciones concretas, como el análisis de líquidos altamente corrosivos. Los nebulizadores neumáticos son los más utilizados, y entre ellos, los diseños más habituales son el nebulizador concéntrico (Figura I-2a) y el nebulizador de flujo cruzado¹¹ (Figura I-2b). Los nebulizadores concéntricos presentan una mayor sensibilidad y precisión, mientras que los de flujo cruzado son menos propensos a obstruirse, por lo que se usan cuando hay que analizar muestras que tienen sólidos en suspensión.

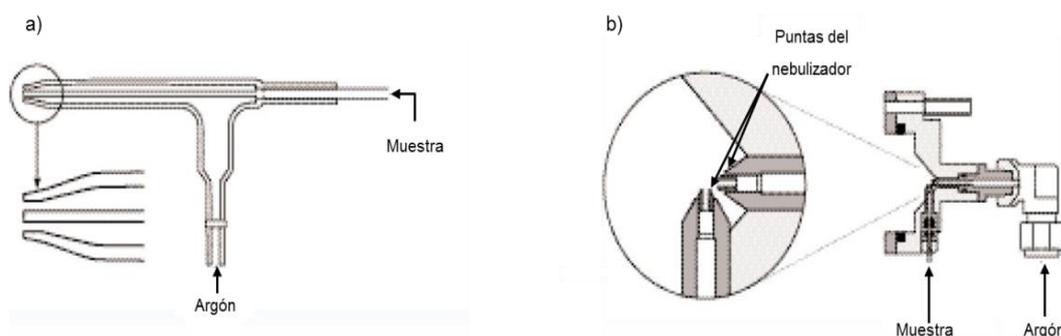


Figura I-2: Esquema de los nebulizadores más empleados en ICP-MS. a) Nebulizador tipo concéntrico, b) Nebulizador flujo cruzado. Figuras adaptadas de [11].

Respecto a las cámaras de nebulización, éstas suelen ser del mismo material que el nebulizador. Los diseños más empleados¹¹ son la cámara de doble paso (Figura I-3a), que separa las gotas de mayor tamaño por gravedad, y la cámara ciclónica (Figura I-3b), que las separa con una fuerza centrífuga.

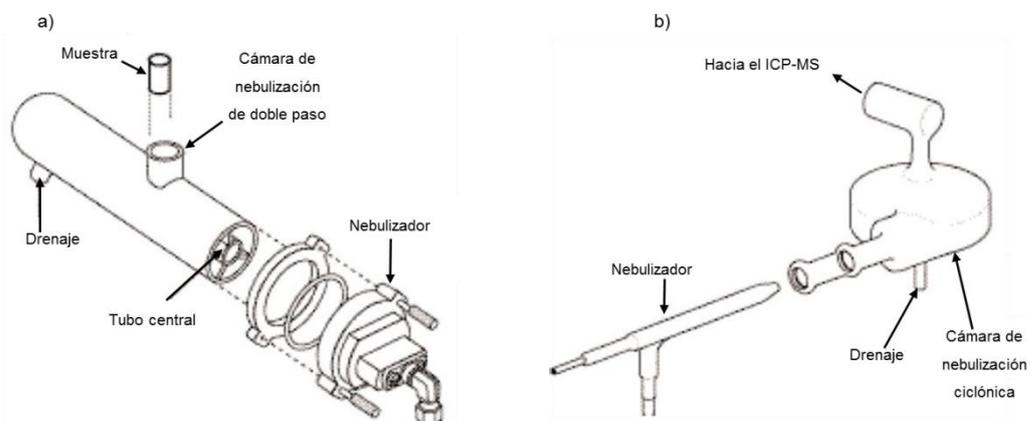


Figura I-3: Diagrama de dos cámaras de nebulización empleadas en ICP-MS. a) Cámara de doble paso; b) Cámara ciclónica. Figuras adaptadas de [11].

I.1.2.3. Análisis por inyección en flujo (FIA)

En el caso de muestras líquidas, éstas también se pueden introducir en el espectrómetro de masas empleando un sistema de inyección en flujo, el cual es especialmente adecuado cuando se dispone de un volumen limitado de muestra¹² y/o se requiere una transformación de los analitos (previa a la fuente de ionización) para su detección. El sistema FIA puede acoplarse a técnicas de espectrometría de masas compatibles con muestras líquidas tales como ICP-MS¹³ o ESI¹⁴.

I.1.2.4. Técnicas de separación

A pesar de que las técnicas de espectrometría de masas pueden proporcionar información (elemental o molecular) acerca de la naturaleza de los analitos, no es inusual que se requiera utilizar una técnica de separación previa para separar posibles interferentes e identificar inequívocamente cada uno de los analitos presentes en la muestra. Las técnicas de separación más utilizadas en conjunción con técnicas de MS son la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), la cromatografía de gases (GC) y la electroforesis capilar (CE). El tipo de técnica de separación seleccionada en cada caso dependerá de la naturaleza de la muestra y los analitos.

- **HPLC.-** Permite separar analitos en muestras en disolución según su polaridad, afinidad, tamaño, etc. dependiendo de la fase estacionaria utilizada en la columna de separación. Se acopla de manera habitual a ICP-MS^{15 - 17} así como a ESI¹⁸ e ionización química a presión atmosférica (APCI)¹⁹.
- **GC.-** Se utiliza para separar analitos que sean volátiles o puedan hacerse volátiles mediante procesos de derivatización y la separación está fundamentalmente basada en los puntos de ebullición de los compuestos y su retención en la columna de separación²⁰. La GC se

acopla de manera habitual directamente a un espectrómetro de masas así como a EI o CI²¹ e ICP-MS^{22,23}.

- **CE.-** Se utiliza para separar analitos según su movilidad iónica. Se suele acoplar a ESI^{24,25}, aunque también se ha podido acoplar a MALDI²⁶.

I.1.2.5. Vaporización electrotérmica (ETV)

La vaporización electrotérmica puede ser adecuada en casos en los que el volumen de muestra (líquida o sólida) es pequeño y también en aquellos casos en los que los analitos no son susceptibles a degradación térmica. La ETV consiste en colocar la muestra en un soporte, el cual es calentado electrotérmicamente en un corto intervalo de tiempo, produciendo la liberación de los analitos en estado gas, los cuales pueden ser conducidos a una fuente de ionización mediante un flujo de gas portador²⁷.

I.1.2.6. Sistema de ablación láser (LA)

En el caso del análisis de muestras sólidas, puede utilizarse un sistema láser para ablacionar material de la muestra y generar iones a partir del aerosol que contiene los analitos de interés. Principalmente, hay dos técnicas de espectrometría de masas que utilizan un láser: el MALDI, que utiliza el láser para arrancar material de la muestra y directamente ionizar los analitos; y la ablación láser acoplada a ICP-MS, donde el láser es el encargado de generar un aerosol con partículas de la muestra, para posteriormente llevar a cabo una etapa de ionización en el plasma de acoplamiento inductivo. Ambas técnicas se tratarán con más detalle posteriormente, MALDI en la sección I.1.3.1 y LA-ICP-MS en la sección I.3.

I.1.3. Fuente de ionización

La fuente de ionización es el dispositivo encargado de generar los iones (atómicos o moleculares) a partir de los analitos de la muestra en estudio, los cuales serán posteriormente separados y detectados en el analizador de masas y el detector, respectivamente. La fuente de ionización es posiblemente la parte más importante de un espectrómetro de masas, pues es la que determina la información (elemental o molecular) que se obtendrá del análisis y, por lo tanto, los posibles campos de aplicación.

Las fuentes de ionización pueden clasificarse en suaves y fuertes según el grado de fragmentación que producen en las moléculas de los analitos. Las fuentes denominadas fuertes rompen completamente las moléculas de analito, por lo que se usan para análisis elemental (espectrometría de masas inorgánica). Por el contrario, las fuentes de ionización suaves apenas fragmentan las moléculas de analito, por lo que se usan para análisis en los que se requiere información de tipo molecular (espectrometría de masas orgánica). En un punto intermedio entre las fuentes suaves y fuertes se encuentran las fuentes de ionización que fragmentan parcialmente los analitos. En este tipo de técnicas se puede utilizar información sobre los procesos de fragmentación para dilucidar la estructura inicial de los analitos, permitiendo así su identificación.

Otro parámetro importante a tener en cuenta con las fuentes de ionización es la presión a la que trabajan (presión atmosférica, presión reducida o alto vacío), la cual es determinante para la compatibilidad de la muestra con la fuente de ionización. Si la muestra no es compatible con las condiciones de vacío de la fuente de ionización, hay que emplear un tratamiento previo de muestra o un sistema de introducción de muestra adecuado. En cualquier caso, los analizadores de masas trabajan a condiciones de ultra alto vacío (UHV), por lo que generalmente son necesarias bombas de vacío y unas interfases adecuadas entre la fuente de ionización y el analizador. En la Tabla I-1 se

muestran los diferentes grados de vacío con los que se puede trabajar así como los valores de presión a las distintas condiciones.

Tabla I-1: Rango de presiones a las distintas condiciones de vacío.

Vacío	Presión (Pa)
Presión reducida, <i>low vacuum</i>	$1 \times 10^5 - 3 \times 10^3$
Vacío medio, <i>medium vacuum</i>	$3 \times 10^3 - 1 \times 10^{-1}$
Alto vacío, <i>high vacuum</i> (HV)	$3 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-7}$
Ultra-alto vacío, <i>ultra high-vacuum</i> (UHV)	$3 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-10}$
Ultra-alto vacío extremo, <i>extreme ultra-high vacuum</i> (XHV)	$< 1 \times 10^{-10}$

A continuación, se explicará brevemente el fundamento de las fuentes de ionización más empleadas para el análisis de sólidos en espectrometría de masas. Dentro de estas técnicas, y aunque no es estrictamente una técnica de sólidos, se incluye también la técnica MALDI por emplear un sistema láser.

I.1.3.1. Desorción de la Matriz Asistida por Láser (MALDI)

La fuente de ionización MALDI es una fuente de ionización suave que produce mayoritariamente iones con carga +1 y +2 (en menor medida +3). Al contrario de lo que ocurrirá con la ablación láser ICP-MS, en la técnica MALDI es necesario mezclar la muestra en estudio con una matriz absorbente para producir la ionización de la misma. Una vez mezclada la muestra con la matriz, ésta se seca, dando como resultado un sólido. En este caso, el MALDI se emplea para el análisis de compuestos orgánicos de alto peso molecular (p.e. proteínas, péptidos, oligonucleótidos, etc.). Las fuentes de ionización MALDI suelen trabajar a presión reducida, aunque existen modelos que trabajan a presión atmosférica.

En la Figura I-4 se muestra un diagrama con el proceso de ionización producido en MALDI.

- La muestra se mezcla con una matriz absorbente de la energía del haz láser, se seca y se deposita sobre una superficie metálica. Después se introduce en el sistema. Se pueden emplear diferentes matrices absorbentes dependiendo del tipo de moléculas analizadas: ácido α -ciano-4-hidroxicinámico, ácido gentísico y ácido sinámico para el análisis de proteínas, trihidroxiacetofenona y ácido 3-hidroxipicolínico para oligonucleótidos y ditranol para lípidos²⁸.
- Se hace incidir sobre la muestra procesada un haz láser pulsado que suele ser de N_2 (longitud de onda de 337 nm), aunque también pueden emplearse láseres del tipo Nd:YAG con la frecuencia triplicada (355 nm) o cuadruplicada (266 nm). Alternativamente puede también utilizarse un láser que opere en las longitudes de onda del infrarrojo. Hay que tener en cuenta que los resultados pueden variar ligeramente debido a las características del láser, y que la matriz absorbente debe seleccionarse según la longitud de onda de trabajo del haz láser²⁸.
- El láser produce el arrancado de la muestra mezclada con la matriz, provocando la excitación de la matriz absorbente. De este modo la matriz cede protones a los analitos produciéndose la ionización de los mismos. Si la concentración de sales es elevada y la matriz lo permite, se pueden formar aductos de los analitos con metales alcalinos (p. e. Na). En cualquier caso, los analitos quedan con carga positiva y no suelen producirse fragmentaciones. También pueden ocurrir reacciones posteriores con la matriz que provoquen que el analito protonado quede con carga negativa²⁹.

- Las moléculas de analito cargadas se desolvatan debido a la energía del láser y un campo electrostático dirige los iones hacia el analizador de masas.

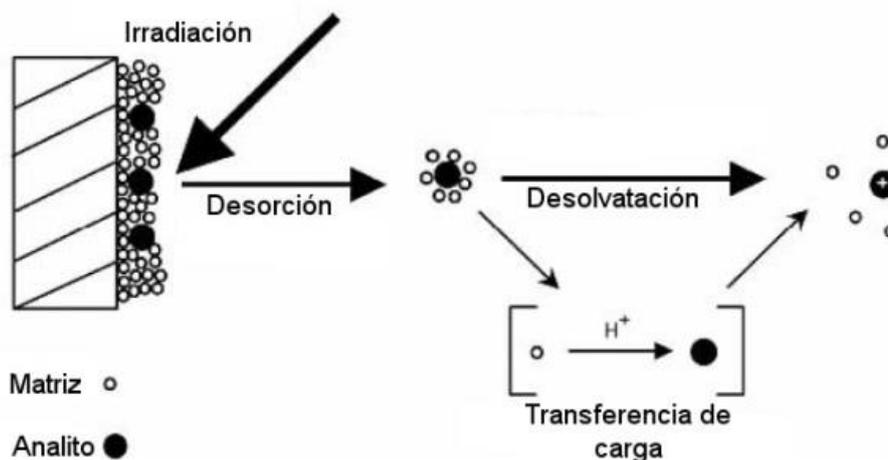


Figura I-4: Diagrama del mecanismo de ionización que tiene lugar en MALDI. Imagen adaptada de [28].

Cabe mencionar que existe una modalidad de la técnica MALDI (MALDI-IMS) que, al igual que algunas de las técnicas de análisis directo de sólidos que se verán en secciones posteriores (p.e. SIMS y LA-ICP-MS) permite hacer estudios de “imaging”^{30,31}. En este tipo de estudios se generan imágenes que reflejan la distribución de los analitos sobre una superficie sólida. Para obtener imágenes con MALDI, se colocan finas secciones del tejido sobre un soporte y se añade la matriz de manera homogénea sobre la superficie de la muestra. La matriz es habitualmente añadida en forma de un aerosol que se rocía sobre el tejido, de manera que el tamaño de las gotas de matriz sea muy pequeño, haciendo que el tamaño de los cristales que forma la matriz sean más pequeños que el diámetro del haz láser y no se comprometa la resolución de las imágenes obtenidas³⁰.

I.1.3.2. Espectrometría de Masas de Iones Secundarios (SIMS)

La fuente de ionización empleada en la técnica SIMS es una fuente más fuerte que la de la técnica MALDI, ya que produce un mayor número de fragmentaciones, dando lugar a átomos y clústeres de átomos. En SIMS la ionización se produce en la superficie de una muestra sólida, la cual se encuentra en una cámara en condiciones de ultra-alto vacío. Los iones se producen al hacer incidir un haz de iones de alta energía (1-25 keV)³² sobre una superficie. Dichos iones primarios transfieren su energía a los átomos de la superficie de la muestra y de este modo se pueden liberar de la muestra algunos átomos que resultan ionizados (iones secundarios). Estos iones secundarios, al contrario que los iones del haz incidente, tienen baja energía (≈ 20 eV) y proceden de las capas más superficiales de la muestra (el 95% procede de las dos primeras capas). El empleo de SIMS como técnica de análisis directo de sólidos se detalla en la sección I.2.4.2.

I.1.3.3. Descarga Luminiscente (GD)

La descarga luminiscente (*Glow Discharge*) es una fuente de atomización/excitación/ionización que consiste en un plasma a baja presión obtenido mediante una descarga eléctrica producida al aplicar una diferencia de potencial entre dos electrodos. Además de la atomización, excitación e ionización de los analitos, produce el arrancado de material de un sólido (generalmente la muestra), por lo que la GD puede emplearse como técnica de análisis directo de sólidos sin necesidad de un sistema previo de introducción de muestra. En cualquier caso, la descarga luminiscente se puede emplear también en conjunción con un láser para mejorar la resolución espacial de la técnica. En este caso, el láser arranca el material de la muestra y la GD produce la excitación e ionización^{33,34}.

La descarga luminiscente se basa en la generación de un plasma a baja presión (entre 1-10 torr, dependiendo del diseño de la cámara y del gas

plasmógeno empleado). El plasma es generado mediante la aplicación de un voltaje entre un cátodo (una muestra sólida) y un ánodo entre los que se introduce un gas (generalmente Ar) que es ionizado debido al voltaje. Los iones del gas son acelerados hacia el cátodo, haciendo que colisionen contra éste. Con la energía de la colisión, se arrancan átomos de la muestra y se forman iones excitados.³⁵ Tales iones excitados pueden emitir fotones. Si la detección se lleva a cabo con los fotones generados, la técnica de análisis se denomina GD-OES (espectroscopía de emisión óptica), mientras que se denomina GD-MS si se detectan los iones generados.

Si bien generalmente las fuentes de GD se utilizan para el análisis directo de muestras sólidas, también se pueden encontrar aplicaciones donde se emplean para ionizar los analitos introducidos en forma de gas^{36,37}. Esto permite que las descargas luminiscentes puedan ser acopladas a técnicas de separación como la cromatografía de gases (GC). Los analizadores de masas más empleados con este tipo de fuente son los de tipo sector magnético y el tiempo de vuelo. Las características analíticas de las técnicas basadas en la descarga luminiscente se discutirán con detalle en la sección 0.

I.1.3.4. Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP)

El plasma de acoplamiento inductivo o ICP, al igual que la fuente de ionización GD, se basa en la generación de un plasma. El ICP es una fuente de ionización de las denominadas “duras”, ya que causa la atomización completa de los analitos. No obstante, hay que tener en cuenta la presencia de iones poliatómicos, que se generan en el plasma debido a la recombinación de átomos e iones (sobre todo con átomos procedentes del gas plasmógeno). Este tipo de iones poliatómicos dan lugar a interferencias con los analitos en estudio y deben ser minimizadas en la medida de lo posible. Empleando ICP, la atomización completa de los analitos se debe principalmente a las altas temperaturas que alcanza el plasma (6000 K-10000 K)^{38,39}.

La fuente de ionización ICP (ver Figura I-6) consta de las siguientes partes: antorcha (formada por tres cilindros concéntricos de cuarzo), un solenoide conectado a un generador de radiofrecuencia y un generador de chispas. El plasma ICP se forma en la antorcha, a la que llegan 3 flujos de gases. El gas portador ($\leq 1 \text{ L min}^{-1}$), que lleva el aerosol hacia el plasma, fluye a través del tubo central, y es envuelto por el gas auxiliar, con un flujo similar. La función principal del flujo del gas auxiliar es el posicionamiento de la base del plasma formado con respecto al extremo de la antorcha y al inyector. Para proteger la antorcha de las altas temperaturas del plasma se hace pasar un flujo de argón ($13\text{-}18 \text{ L min}^{-1}$) por el tubo exterior de la antorcha, el cual es introducido tangencialmente a los tubos de la antorcha. El plasma requiere de un campo electromagnético, el cual es producido por un solenoide conectado a un generador de potencia de alta frecuencia (27 ó 40 MHz). El encendido del plasma se lleva a cabo cuando el generador de chispas libera electrones en el seno del gas plasmógeno, los cuales son acelerados por el campo electromagnético y chocan con átomos de Ar, liberando más electrones e iones Ar^+ , que a su vez son acelerados por el campo electromagnético, produciéndose más colisiones. Durante esta reacción en cadena, además de producirse una elevada cantidad de iones y electrones, se genera el plasma a una elevada temperatura. A esta temperatura, las pequeñas gotas que llegan del nebulizador se calientan y se produce la desolvatación, atomización e ionización de los analitos. El plasma es mantenido mediante la aplicación de una potencia rf superior a un valor límite (600-1500 W), con una eficiencia superior al 70%³⁸.

Dado que el plasma ICP se encuentra a presión atmosférica, y los analitos tienen que llevarse al analizador de masas, que se encuentra a condiciones de alto vacío ($<10^{-1} \text{ Pa}$), se emplea una interfase para extraer los analitos de la fuente ICP permitiendo el cambio de presión. La interfase consta de dos conos metálicos (generalmente níquel, aunque también los hay de platino)⁴⁰ denominados “sampler” y “skimmer”, con un compartimento entre ambos sometido a vacío, con una presión en torno a 10^2 Pa . Dado que el “sampler” se encuentra a 10-20 mm de la antorcha, y por tanto está expuesto a la alta

temperatura del plasma, éste se coloca sobre un soporte térmicamente conductor (habitualmente cobre o aluminio), el cual es refrigerado mediante un flujo de agua.

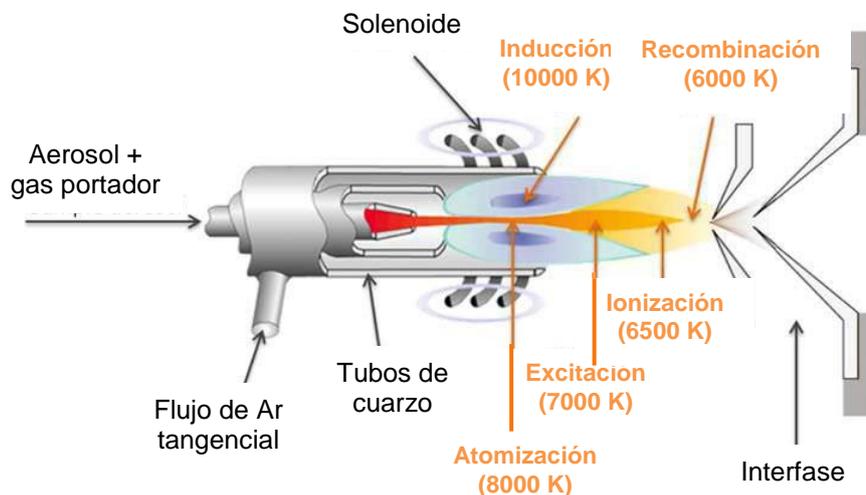


Figura I-5: Esquema del proceso de formación de un plasma ICP. Imagen adaptada de [41].

I.1.4. Analizador de masas

Después de la ionización de los analitos, el siguiente paso es separar los iones generados según su naturaleza para poder identificarlos. En espectrometría de masas los iones se separan según su relación masa/carga (m/z)⁴². Dado que los analizadores de masas funcionan en condiciones de alto o ultra-alto vacío, si la fuente de ionización trabaja a una presión superior (como ocurre por ejemplo con el ICP) es necesario emplear una interfase. Asimismo, también se requiere un sistema de lentes iónicas que lleven los iones al analizador de masas⁴³ y, finalmente, al detector.

Hay distintos tipos de analizadores de masas (en esta Tesis Doctoral se describen los tres más empleados en aplicaciones de Química Analítica) y cada

uno de ellos tiene sus ventajas y limitaciones⁴⁴. Los parámetros más importantes de un analizador de masas son⁴⁵:

- **Exactitud.** Es la diferencia entre la relación masa/carga teórica y la relación masa/carga obtenida experimentalmente con un analizador de masas dado. A mayor exactitud, mayor es el número de cifras decimales con el que es posible medir la masa exacta de los iones.
- **Poder de resolución.** Es la capacidad del analizador de masas de separar dos iones con relaciones masa/carga muy parecidas, de manera que muestren dos picos diferenciados en el espectro de masas.

$$R = \frac{m}{\Delta m}$$

m: masa nominal del ion de interés

Δm: diferencia de masas entre el ion de interés y su interferente

- **Sensibilidad.** Está relacionada con la transmisión de los iones a través del analizador de masas. Es el número de iones que atraviesan con éxito el analizador y llegan al detector frente al número total de iones que inicialmente entran en el analizador de masas.
- **Rango de masas.** Masas mínima y máxima que pueden ser detectadas. Está determinado por el principio de separación física en el que se basa el analizador de masas (p.e. tiempo de vuelo, momento).
- **Velocidad de barrido.** Es la velocidad con la que se puede obtener un espectro de masas en un intervalo de masas dado y volver a su estado inicial. Es un parámetro importante en medidas de tiempo resuelto.

Los tres tipos más importantes de analizadores de masas son: el cuadrupolo, el analizador de tiempo de vuelo y el sector magnético. Cabe mencionar que existen otros analizadores de masas que se emplean para

aplicaciones específicas, tales como la trampa iónica, el orbitrap y el ciclotrón de resonancia iónica (Fourier transform ion cyclotron resonance, FT-ICR)⁴⁶.

I.1.4.1. Analizador de tipo cuadrupolo

El analizador de masas de cuadrupolo es el más empleado en espectrometría de masas, debido a su bajo coste. El cuadrupolo de transmisión funciona como un filtro de masas: deja pasar hacia el detector los iones de una determinada m/z mientras que los demás son expulsados⁴⁷.

Los analizadores de masa de tipo cuadrupolo (véase esquema en la Figura I-6) consisten en 4 barras perfectamente paralelas (cuya sección tiene idealmente forma hiperbólica, aunque habitualmente son cilíndricas⁴⁸) a las que se aplica un potencial de corriente continua (dc) a un par opuesto y un potencial de radiofrecuencia (rf) al otro par⁴⁵. Las barras pueden ser de molibdeno o de acero inoxidable. El campo electromagnético generado por la suma de los potenciales dc y rf hace que sólo los iones de un rango de m/z determinado tengan una trayectoria estable, mientras que los demás son rechazados o chocan con las barras del cuadrupolo. Esto hace que sólo un determinado rango de m/z atraviese el cuadrupolo en un instante dado, por lo que para detectar iones de m/z distintas hay que realizar un barrido. El cuadrupolo tarda 0.1 s en hacer un barrido completo del rango de masas de 0 a 300 Da⁴⁷.

En cuanto al poder de resolución de un cuadrupolo, éstos suele tener valores en torno a 400, aunque pueden alcanzarse mayores resoluciones trabajando a condiciones especiales para algunas aplicaciones a costa de sacrificar sensibilidad⁴⁷. La sensibilidad viene determinada por varios factores: la energía cinética de los iones, el nivel de vacío, la frecuencia de la fuente y, en menor medida, la geometría del cuadrupolo (las barras hiperbólicas presentan una transmisión mayor que las cilíndricas).

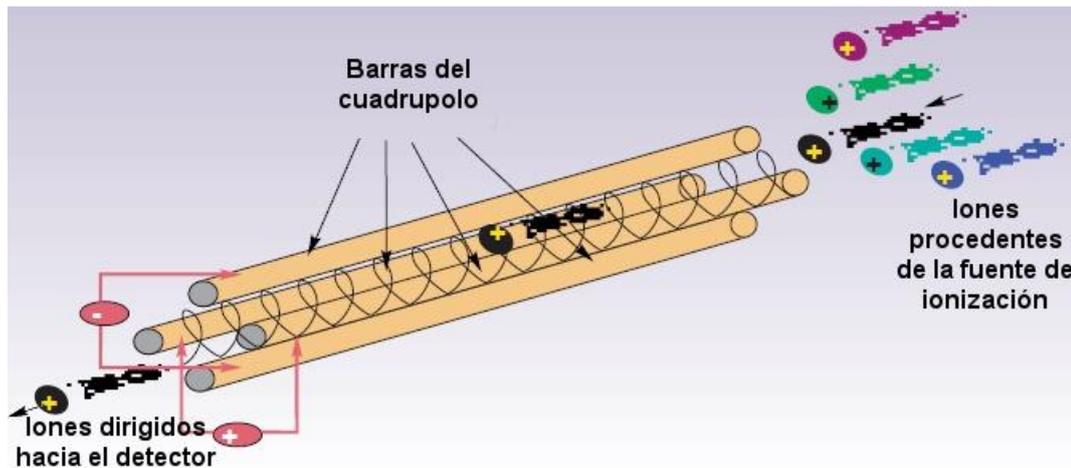


Figura I-6: Diagrama esquemático de un analizador de masas tipo cuadrupolo. Imagen adaptada de [47].

I.1.4.2. Analizador de sector magnético de doble enfoque

El analizador de masas de sector magnético de doble enfoque consta de dos partes: el sector magnético propiamente dicho y el sector electrostático. En las Figuras Figura I-7 e Figura I-8 se muestran los esquemas de funcionamiento del sector magnético y electrostático, respectivamente.

El sector magnético hace la separación de los iones según su relación m/z cambiando su trayectoria (enfoque de direcciones) mientras que el sector electrostático se encarga de seleccionar los iones que tienen la energía cinética apropiada (enfoque de energías), de manera que se produce un aumento del poder de resolución de masas, así como de la exactitud^{48,49}.

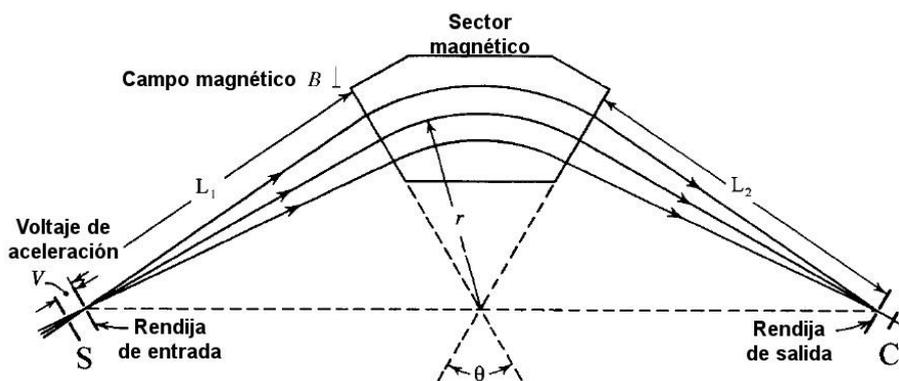


Figura I-7: Esquema de funcionamiento de un sector magnético (enfoque de direcciones): sólo los iones con la m/z seleccionada tienen trayectorias que les permiten alcanzar la rendija de salida. Imagen adaptada de [49].

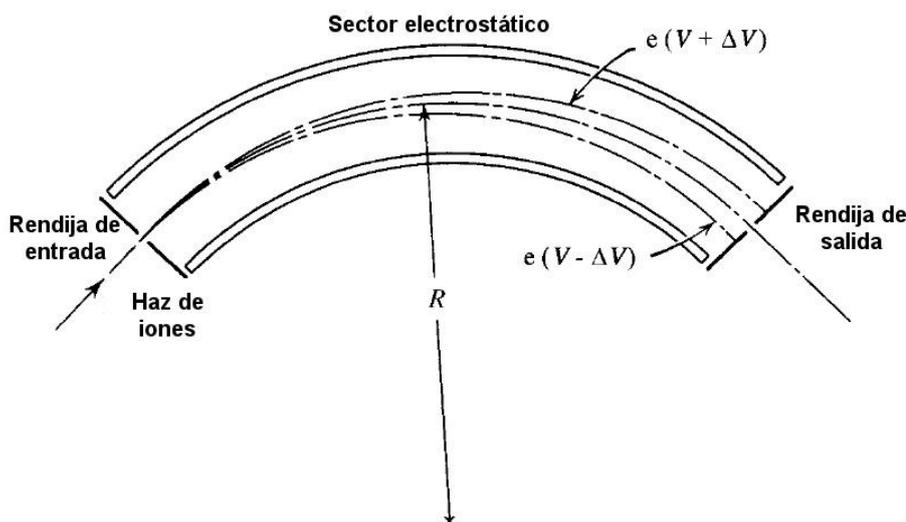


Figura I-8: Esquema de funcionamiento de un sector electrostático (enfoque de energías): sólo los iones con una energía adecuada pueden salir por la rendija de salida. Imagen adaptada de [49].

En el sector magnético (Figura I-7) los iones atraviesan un campo magnético perpendicular a su trayectoria, esto hace que los iones describan una trayectoria circular, cuyo radio depende de la relación m/z , por lo que sólo los iones con la m/z determinada tendrán la trayectoria que les llevará a la rendija de salida. La anchura de la rendija determina el poder de resolución del analizador de masas: así, si se disminuye la anchura de la rendija el poder de resolución aumenta, aunque a costa de sacrificar sensibilidad. Por otro lado, en

el sector electrostático (Figura I-8) los iones entran con diferente energía cinética. El campo electrostático hace que los iones modifiquen su trayectoria. Sin embargo la trayectoria de los iones rápidos apenas se ve modificada, mientras que los iones lentos sufren una desviación mucho mayor. El campo electrostático aplicado hace que sólo los iones con la energía cinética adecuada lleguen a la rendija de salida (enfoque de energías).

Los analizadores de masas de sector magnético pueden trabajar a baja resolución, en la que el poder de resolución de masas es comparable a la de los analizadores tipo cuadrupolo ($R \sim 300 - 500$). Sin embargo los analizadores de sector magnético ofrecen una mayor sensibilidad. Estos analizadores pueden trabajar también a media ($R \sim 4000$) o a alta resolución ($R \sim 10000$), sacrificando la ⁴⁹. Este tipo de analizador de masas presentan una baja velocidad de barrido en comparación con los de tipo cuadrupolo, pero a diferencia de ellos, se pueden utilizar varios detectores para detectar múltiples iones de distintas relaciones m/z simultáneamente^{50,51}, como en el caso de un espectrómetro de masas tipo multicolector. Aunque las prestaciones que presentan los analizadores de sector magnético de doble enfoque son sensiblemente superiores a las de los analizadores de tipo cuadrupolo, su coste es considerablemente mayor.

Dependiendo de la aplicación, existen distintas configuraciones en las que se puede colocar primero el campo electrostático y después el magnético en el equipo y viceversa, cada una con sus ventajas e inconvenientes⁵². En el caso de un ICP-MS tipo multicolector, está colocado primero el sector electrostático y después el magnético, de manera que cada m/z va a un detector distinto, permitiendo registrar simultáneamente las señales de iones de distinta m/z .

I.1.4.3. Analizador de tiempo de vuelo (TOF)

El analizador de masas de tiempo de vuelo presenta varias particularidades que lo diferencian de los de tipo cuadrupolo y sector magnético. Su principal

característica es que los iones de distinta m/z no se separan espacialmente (la trayectoria es la misma y todos los iones pueden llegar al detector), sino que lo hacen temporalmente (los iones de diferentes m/z llegan al detector en instantes distintos)⁵³.

El funcionamiento de un analizador tipo tiempo de vuelo es el siguiente: los iones son extraídos de la fuente de ionización y se acumulan durante un corto periodo de tiempo. Posteriormente, se les aplica un pulso de energía, de manera que todos adquieren la misma energía cinética y son dirigidos al tubo de vuelo. Los iones atraviesan el tubo de vuelo (de una longitud fija) de manera que, como todos tienen la misma energía cinética, la velocidad de los iones ligeros es mucho mayor que la de los pesados. De esta manera, los iones llegan al detector de manera consecutiva, del más ligero al más pesado. Esto significa que los iones aunque no se detectan de manera simultánea, sí podemos decir que se detectan de manera cuasi-simultánea: todos los iones son extraídos de la fuente de iones a la vez, por lo que las inestabilidades de la fuente de ionización afectan a todos los iones por igual (al contrario que cuando se hace un barrido en el cuadrupolo o en el sector magnético). Este aspecto (ausencia de spectral skewing⁵⁴) tiene especial relevancia en la medición de relaciones isotópicas y en la obtención de señales transientes (p.e. cromatogramas que duran muy poco tiempo o análisis con resolución en profundidad empleando fuentes de GD).

En los diseños iniciales de los analizadores tipo TOF, los iones seguían una trayectoria recta (configuración lineal), pero posteriormente⁵⁵ aparecieron los TOF de tipo “reflectron”, en los que la dirección de los mismos cambia. En la Figura I-9 se muestra un esquema de un analizador TOF “reflectron”. El “reflectron” hace que la dispersión de energías cinéticas de los iones se reduzca, pues éstos son dirigidos hacia unos electrodos anulares que reflejan los iones hacia el detector. Cuanto mayor sea la energía cinética de los iones, más penetran en el espacio situado en el interior de los electrodos antes de ser reflejados, por lo que su trayectoria es mayor, compensando de esta manera las diferencias en la energía cinética de los iones⁵⁶. Como resultado, la

resolución del analizador de masas es mayor en los analizadores tipo “reflectron” frente a los que tienen configuración lineal. Inicialmente los analizadores de masas de tipo “reflectron” tenían una configuración axial, en la que los iones son acelerados en la misma dirección en la que se mueven al salir de la fuente de ionización. No obstante, la dispersión de energías cinéticas puede reducirse aún más empleando la aceleración ortogonal, que consiste en que los iones son acelerados y dirigidos al tubo de vuelo en una dirección perpendicular a la dirección que llevan los iones procedentes de la fuente de ionización.

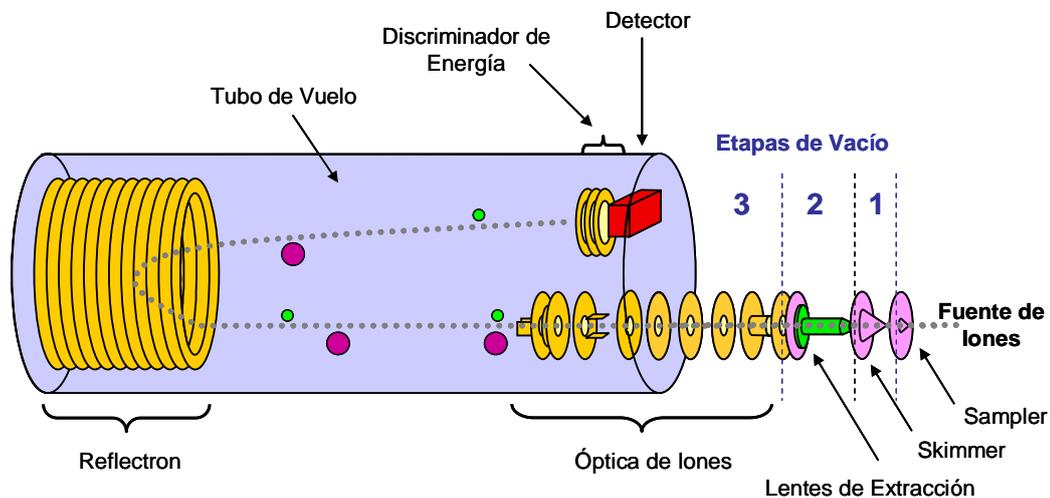


Figura I-9: Esquema del espectrómetro de masas de tiempo de vuelo con configuración axial (no ortogonal). Imagen tomada de [57].

En cuanto a las características del TOF en relación a los analizadores de masas tipo cuadrupolo, es importante mencionar su mayor coste y una menor sensibilidad⁵⁸. Sin embargo presentan un mejor poder de resolución de masas (pueden estar en el rango entre $R \sim 2000-8000$ si emplean reflectron), y una mayor velocidad de barrido (se puede obtener un espectro de masas completo por cada pulso). Además es más adecuado para la medida de relaciones isotópicas ya que todos los iones son extraídos simultáneamente, no secuencialmente como en el cuadrupolo. En cuanto a su comparación con los

espectrómetros de masa de tipo sector magnético cabe mencionar que, a pesar de presentar un menor poder de resolución, los TOF son más versátiles en cuanto a que puede detectar iones en un rango de masas ilimitado (la geometría del analizador de masas no limita el rango de masas), la velocidad de barrido es mucho mayor y son más pequeños y menos pesados que los sectores magnéticos⁵⁹. Presentan una alta exactitud de masas, lo que unido al rango de masas ilimitado y la alta velocidad de barrido ha favorecido que este tipo de analizadores de masas sean muy utilizados en la detección de iones moleculares de analitos con alto peso molecular (incluso por encima de 100000 Da), tales como las proteínas. Como desventaja de este tipo de espectrómetros de masas cabe mencionar su menor sensibilidad.

I.1.5. Detector

La función de los detectores en los espectrómetros de masas es la de convertir los iones procedentes del analizador de masas en una señal eléctrica que se pueda medir, para que de esta manera se pueda relacionar la intensidad de la señal con la concentración de los analitos en la muestra original. Los parámetros más importantes de un detector son: la sensibilidad, el ruido de fondo, el rango dinámico (capacidad del detector para registrar señales de muy diferente nivel, sin que se produzca saturación), la exactitud y el tiempo de respuesta⁶⁰. Estos dos últimos parámetros son antagónicos y no se puede mejorar uno sin empeorar el otro, por lo que es necesario encontrar un compromiso adecuado entre ambos⁶¹.

I.1.5.1. Copa de Faraday

Es el detector electrónico más simple y uno de los primeros en usarse en espectrometría de masas⁶² (junto con las placas fotográficas, ya obsoletas⁶³, usadas en los espectrógrafos utilizados en los primeros modelos de espectrómetros de masas). La copa de Faraday (

señal). No obstante siguen empleándose en espectrómetros de masas para la medida precisa de relaciones isotópicas (utilizando varias copas de Faraday⁶²) debido a su elevada exactitud (la señal no se ve afectada por el tamaño de los iones, su velocidad o su naturaleza química)^{61,63}.

I.1.5.2. Multiplicador de electrones de dínodos discretos

Los multiplicadores de electrones de dínodos discretos se basan en la amplificación de una corriente de electrones mediante la utilización de dínodos. Como se describe en la Figura I-11, en este caso el haz de iones es enfocado hacia el dínodo de conversión (de CuBe), que emite un número de electrones proporcional al número de iones que inciden sobre él. Los electrones emitidos (electrones secundarios) son atraídos por el mayor potencial eléctrico del siguiente dínodo, de manera que chocan contra él, emitiendo un gran número de nuevos electrones por cada impacto (produciéndose así una amplificación de la corriente de electrones). A su vez, estos nuevos electrones son atraídos hacia el siguiente dínodo, amplificándose nuevamente (efecto cascada). Este efecto se produce sucesivamente hasta alcanzar el ánodo, que está conectado a un circuito de amplificación convencional (son necesarios de 6 a 20 dínodos para alcanzar una amplificación final de hasta 10^6 electrones por ión incidente)⁶¹.

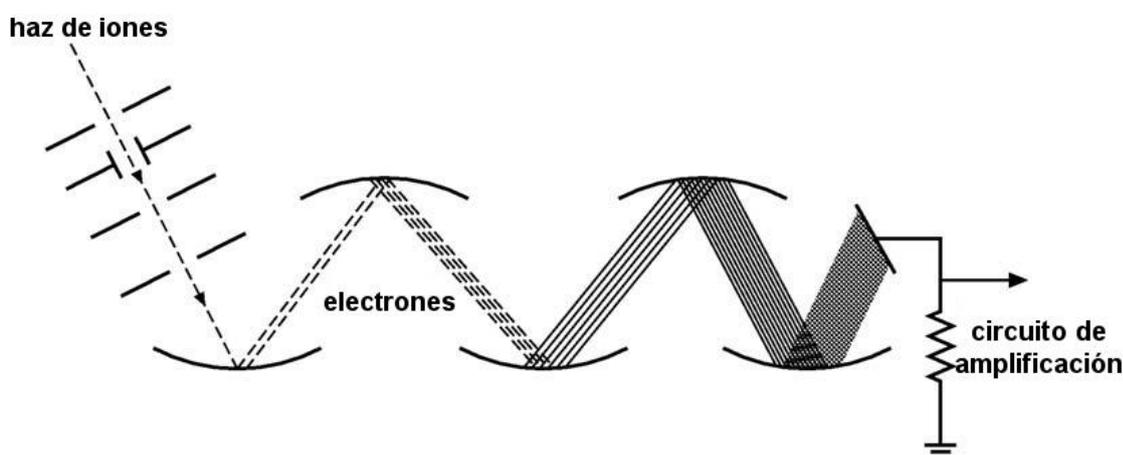


Figura I-11: Diagrama esquemático del funcionamiento de un multiplicador de electrones de dínodos discretos. Imagen adaptada de [61].

Este tipo de detectores presentan mayor sensibilidad que las copas de Faraday, así como un mejor tiempo de respuesta, aunque son menos robustos y pueden estropearse por el contacto con el aire⁶¹. En la actualidad, estos detectores han sido desplazados por el multiplicador de electrones de dínodo continuo.

I.1.5.3. Multiplicador de electrones de dínodo continuo

Este tipo de detector podría definirse como una mejora del detector de dínodos discretos y su funcionamiento es análogo. La principal diferencia es que la amplificación no se produce en dínodos distintos, sino en la superficie de una única pieza corniforme (Figura I-12) que en este caso es de vidrio dopado con plomo.

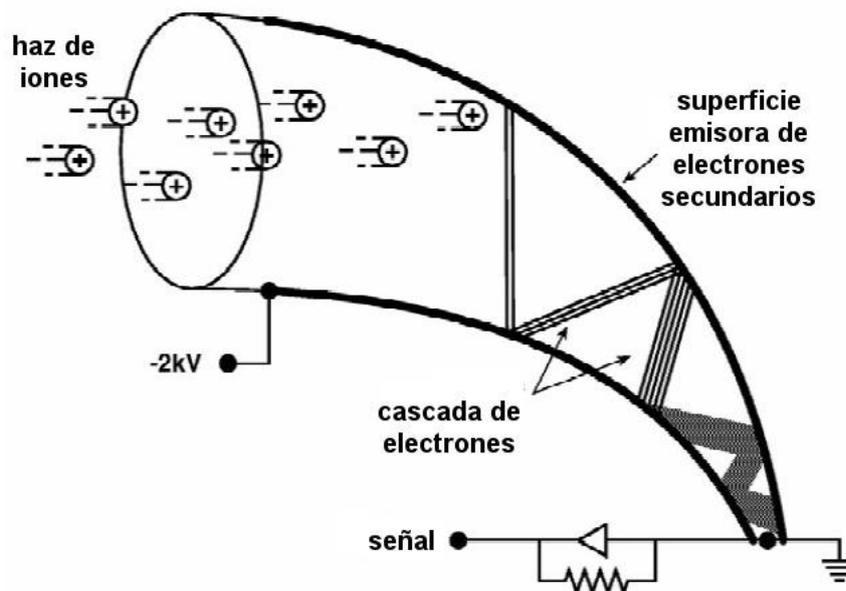


Figura I-12: Esquema de funcionamiento de un multiplicador de electrones de dínodo continuo. Imagen adaptada de [61].

El multiplicador de electrones de dínodo continuo presenta las mismas ventajas y limitaciones que el de dínodos discretos pero resulta más robusto⁶¹.

Así, este tipo de detector es el más habitual en los espectrómetros de masas empleados actualmente.

I.1.5.4. Placa multicanal

Al igual que en los multiplicadores de electrones, la placa multicanal (en inglés: *Multichannel Plate*, MCP, o también *Channel Electron Multiplier Array*, CEMA) es un multiplicador de electrones en el que se amplifica la señal con un efecto cascada. Como su propio nombre indica, se trata de una placa que tiene un gran número de microcanales (varios cientos por pulgada cuadrada)⁶¹ que funcionan como los multiplicadores de electrones de dínodo continuo. Los microcanales están recubiertos de un material eléctricamente aislante que es capaz de emitir electrones secundarios. El tamaño de cada microcanal es de 4-25 μm de diámetro y unos milímetros de longitud⁶³. En la Figura I-13 se muestra un esquema de este tipo de detectores. Al incidir el haz de iones procedente del analizador de masas sobre la superficie de los microcanales (el haz debe tener cierta inclinación con respecto a los microcanales), se emiten electrones secundarios que se adentran en los microcanales, produciéndose un aumento de estos electrones en cada choque con las paredes de los microcanales (efecto cascada), hasta que llegan al final de los mismos.

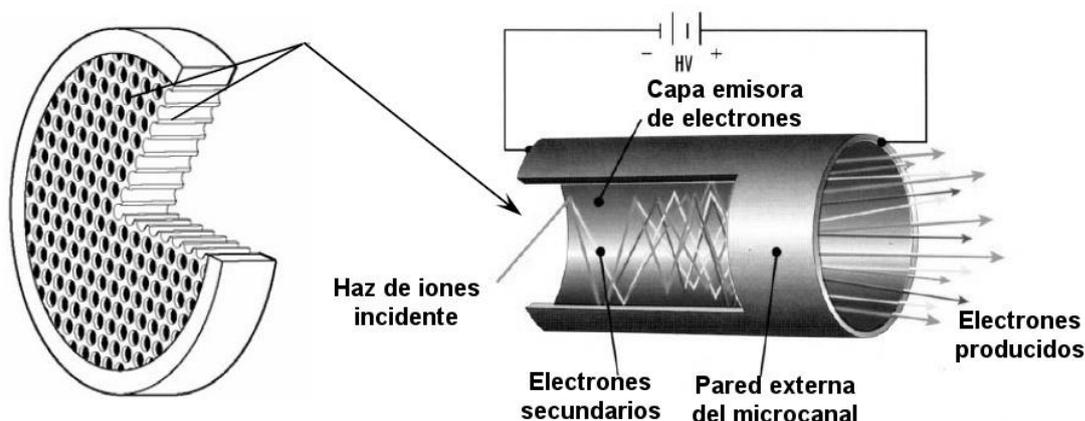


Figura I-13: Estructura y funcionamiento de un detector MCP. Imagen adaptada de [61].

Debido a que cada microcanal funciona como si fuese un único detector aislado, la placa multicanal puede utilizarse para obtener una imagen bidimensional del haz de iones incidente⁶¹. El detector MCP es muy utilizado con analizadores de masas TOF porque presenta una superficie plana que se puede colocar perpendicular al haz de iones incidente, lo cual mantiene la resolución de energías cinéticas de los paquetes de iones⁶¹.

I.2. Técnicas de análisis directo de sólidos

Habitualmente, cuando es necesario realizar un análisis químico de una muestra sólida, ésta se somete a un proceso de tratamiento para poner la muestra en disolución. Posteriormente se analiza la disolución y se relaciona la concentración de los analitos en la disolución con la concentración en el sólido original. No obstante, tal manera de proceder no está exenta de ciertas limitaciones.

En primer lugar, el paso de la muestra original sólida a una muestra procesada líquida conlleva una serie de pasos que pueden causar contaminación de la muestra, además de ser una posible fuente de errores sistemáticos o aleatorios que pueden afectar a la exactitud y precisión del análisis. En segundo lugar, la puesta en disolución de los analitos hace que éstos dejen de encontrarse en su localización original en la muestra sólida, lo cual hace que se pierda información sobre la distribución espacial de los analitos en el sólido original.

Los inconvenientes anteriormente mencionados pueden evitarse mediante la utilización de técnicas de análisis directo de sólidos. Estas técnicas se definen como técnicas analíticas que permiten el análisis de muestras sólidas de manera que las mismas no sufran ninguna modificación o ésta sea mínima. De esta manera, en la mayoría de los casos, es posible conocer la distribución de los analitos en las muestras sólida con resolución lateral y/o en profundidad.

I.2.1. Clasificación de las técnicas de análisis directo de sólidos

Las técnicas de análisis directo de sólidos presentan entre sí características muy dispares. Es por ello que para comprender mejor sus diferentes prestaciones, éstas pueden clasificarse según distintos criterios.

En primer lugar, las técnicas de análisis directo de sólidos pueden clasificarse en destructivas o no destructivas, según la muestra sólida original sufra modificaciones para su análisis. Esta primera clasificación es quizá muy estricta, sobre todo si se tiene en cuenta que hay técnicas (como LIBS o LA-ICP-MS) que destruyen o modifican el sólido en el análisis, pero su alteración puede considerarse despreciable. No obstante, es un aspecto de la técnica a seleccionar muy a tener en cuenta, sobre todo si la muestra original es muy valiosa (p.e. obras de arte o artefactos arqueológicos) o si se pretenden realizar análisis sucesivos en la misma muestra con otro tipo de técnicas.

Teniendo en cuenta que las técnicas de análisis directo de sólidos se basan en el impacto de un haz incidente de partículas (fotones, electrones o iones) sobre la superficie de la muestra a analizar, seguido de una emisión de partículas (fotones, electrones o iones) de la muestra, es posible clasificar las técnicas según el tipo de partículas incidentes o detectadas. En la Tabla I-2 se recoge una clasificación de las principales técnicas de análisis directo de sólidos, clasificadas según las partículas empleadas en la etapa de excitación y detección. Según el tipo de partículas detectadas, las técnicas de sólidos se pueden clasificar en técnicas de espectrometría óptica (detección de fotones), de espectrometría electrónica (detección de electrones) y técnicas de espectrometría de masas (detección de iones).

Tabla I-2: Clasificación de las técnicas de análisis directo de sólidos más utilizadas según las partículas empleadas en la excitación y las partículas detectadas.

		Fuente de excitación		
		Fotones	Electrones ⁻	Iones
Detección	Fotones	LIBS / XRF LA-ICP-OES	EPXMA	GD-OES
	Electrones	XPS/ESCA	AES	
	Iones	LMMS/LIMS LA-ICP-MS		GD-MS SIMS

Como se ha mencionado anteriormente, una de las grandes ventajas de las técnicas de análisis directo de sólidos frente a las técnicas en las que es necesario poner las muestras en disolución es la posibilidad de conocer la distribución de los analitos en la muestra con resolución espacial. Cuando se habla de resolución espacial se puede diferenciar entre la resolución lateral y la resolución en profundidad. La resolución lateral es la resolución en la superficie de la muestra, mientras que la resolución en profundidad es la resolución hacia el interior del sólido.

En la actualidad es imposible tener simultáneamente una buena resolución lateral, en profundidad y una buena sensibilidad, por lo que hay que seleccionar la técnica de análisis adecuada dependiendo del tipo de aplicación y de los requerimientos del análisis. Generalmente, la resolución espacial depende en mayor medida de la fuente de excitación (p.e. es más fácil enfocar partículas cargadas que fotones), mientras que la sensibilidad de la técnica está más relacionada con la etapa de detección.

I.2.2. Técnicas de espectrometría óptica

Las técnicas de espectrometría óptica se basan en la detección de fotones, por lo que todas ellas disponen de un monocromador o policromador para separar los fotones de distinta longitud de onda, y un detector de fotones, que puede ser un fotomultiplicador o una CCD, entre otros. Las técnicas más empleadas en la actualidad son la fluorescencia de rayos X (XRF), la espectroscopía inducida por láser (LIBS), la microsonda electrónica (EPXMA) y la descarga luminiscente con detección óptica (GD-OES). Dentro de las técnicas de espectrometría óptica podemos encontrar también la técnica LA-ICP-OES. Dado que su técnica análoga con detección por espectrometría de masas (LA-ICP-MS) será descrita con detalle más adelante, no se incluye un apartado correspondiente en esta sección.

I.2.2.1. Fluorescencia de Rayos X (XRF)

La fluorescencia de rayos X se basa en excitar los electrones de las capas internas de los átomos de la muestra para que los electrones de capas superiores pasen a ocupar su estado energético mediante la emisión de fluorescencia. En la

Figura I-14 se recoge un diagrama con las transiciones electrónicas que tienen lugar en XRF. Como los electrones tienen estados electrónicos distintos dependiendo del elemento, la longitud de onda de fluorescencia emitida es característica de cada elemento, permitiendo de este modo una identificación de los componentes de la muestra. Además, existe una relación lineal entre la señal de fluorescencia y la concentración de cada elemento, por lo que es posible llevar a cabo la cuantificación de los analitos de interés empelando un patrón externo⁶⁴.

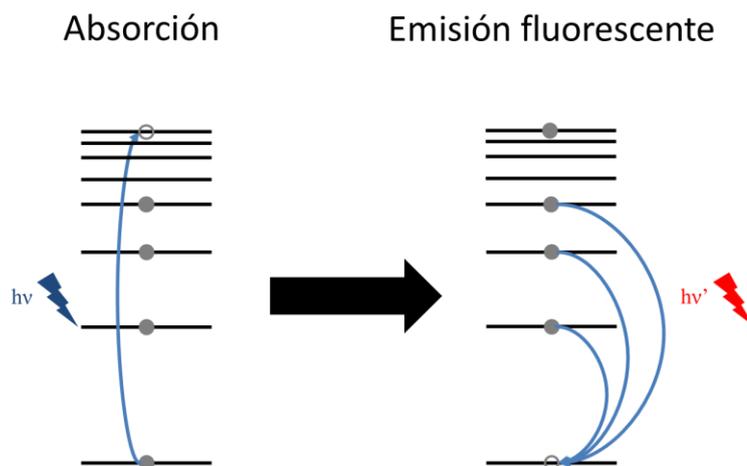


Figura I-14: Diagrama energético de las transiciones electrónicas producidas en XRF.

Las medidas de fluorescencia de rayos X pueden realizarse *in situ*⁶⁵ mediante el uso de una pistola de XRF (sólo análisis semicuantitativos), la cual permite muestrear a lo largo de la superficie de la muestra sólida. La técnica XRF permite el análisis de la superficie de la muestra sin causar alteración alguna en la misma, es una técnica no destructiva⁶⁶. No obstante, es más habitual que las muestras pulverulentas (sobre todo las muestras de interés

geológico) se fundan con una matriz de borato de litio y se midan en forma de pastillas en un fluorímetro de rayos X⁶⁶. En este caso se pueden obtener análisis con una mayor exactitud y precisión, aunque se pierde información espacial de la muestra en su estado original.

La exactitud y precisión obtenidas con la técnica XRF son altas lo que, unido a su bajo coste y el breve tiempo de preparación de muestra, ha hecho que su uso se encuentre muy extendido en diferentes tipos de aplicaciones, tales como el análisis de muestras geológicas (p.e. suelos y sedimentos), muestras numismáticas, obras artísticas, etc.⁶⁴ Como desventajas, podemos encontrar una pobre resolución lateral comparándola con otro tipo de técnicas (usando un sincrotrón para producir los rayos X se obtiene una resolución del orden de 1-10 μm ,⁶⁷ pero los dispositivos de XRF más comunmente usados para medidas *in situ* presentan una resolución lateral del orden de 100 μm)⁶⁸ y su baja sensibilidad (límites de detección por encima de 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ o ppm)⁶⁴, lo que la limita al análisis de elementos mayoritarios y minoritarios. También cabe mencionar que el rendimiento de la fluorescencia es menor cuanto menor sea el número atómico del elemento, por lo que la técnica XRF presenta dificultades para la cuantificación de elementos ligeros con un número atómico inferior a 11.

1.2.2.2. Microsonda electrónica (EPXMA)

La microsonda electrónica (*Electron-probe X-ray Microanalysis*, EPXMA) es una técnica de análisis no destructiva que permite analizar muestras de pequeño tamaño (1-5 cm de ancho)⁶⁹ mediante el bombardeo de la superficie de la muestra con electrones y la detección de los rayos X emitidos. El fundamento físico de esta técnica es similar al de la técnica XRF, aunque en este caso es el bombardeo de electrones el que arranca electrones de la capa interna de los átomos de la muestra. Las vacantes producidas son ocupadas por electrones de capas más externas, emitiendo fotones en el proceso. Al igual que XRF, los no permite analizar analitos en muy baja concentración

(generalmente tienen límites de detección alrededor de 100 ppm, aunque con equipos más sofisticados se pueden alcanzar las 10 ppm⁷⁰). Por otro lado, esta técnica permite realizar estudios de “imaging” con una excelente resolución lateral (del orden de 300 nanómetros⁷⁰): los electrones, al estar cargados, se pueden enfocar más fácilmente que los fotones. Este tipo de estudios permite estudiar pequeñas heterogeneidades en las muestras con un tamaño inferior a una micra⁷⁰. Entre las limitaciones que presenta la técnica EPXMA cabe mencionar la dificultad para detectar elementos ligeros ($m/z < 10$) y que las muestras tienen que ser compatibles con las condiciones de alto vacío necesarias en los instrumentos de EPXMA⁷¹.

1.2.2.3. Espectroscopía Inducida por Láser (LIBS)

La técnica LIBS (*Laser-induced Breakdown Spectroscopy, LIBS*) se basa en el arrancado de material de la muestra y la excitación de los átomos generados por la irradiación de un haz láser. El haz láser aporta una gran energía en forma de fotones que son absorbidos por la muestra sólida, produciéndose su atomización y generándose iones que se encuentran en un estado energético excitado. Los iones excitados vuelven a su estado electrónico fundamental mediante la emisión de nuevos fotones, característicos de los elementos presentes en la muestra⁷².

El arrancado de material en la técnica LIBS es análogo al que se produce en la ablación láser. Ambas técnicas proporcionan una buena resolución lateral en el rango de unas pocas micras⁷³, la cual viene determinada por el diámetro del haz láser empleado. En LIBS la detección consiste en el recuento de fotones producidos en el plasma generado por el haz láser, los cuales abandonan la celda de ablación a través de una ventana siendo dirigidos a un sistema óptico para su detección. En este caso se pueden alcanzar unos límites de detección en el rango 0,2-100 ppm, dependiendo del elemento en estudio⁷⁴. Una de las ventajas de la técnica LIBS es la posibilidad de hacer análisis remotos (p.e. análisis de explosivos⁷⁵). Por el contrario, una de sus

principales limitaciones está relacionada con la cuantificación de las muestras. Al igual que ocurre en ablación láser, existen grandes efectos de matriz que limitan los procesos de cuantificación al ser necesario que la muestra y el patrón de calibración tengan una matriz similar, lo cual no siempre es posible^{73,76}.

1.2.2.4. Descarga luminiscente con detección óptica (GD-OES)

La descarga luminiscente con detección por espectrometría de emisión óptica (*Glow Discharge-Optical Emission Spectrometry*, GD-OES) es una técnica de análisis directo de sólidos destructiva, en cuanto se produce arrancado del material de la muestra. Una de sus principales características es su excelente resolución en profundidad para el análisis de capas delgadas (en torno a 1 nanómetro)⁷⁷. La principal diferencia con la técnica GD-MS, empleada en el desarrollo de la presente Tesis Doctoral, es el sistema de detección: en GD-OES se emplea un sistema óptico (monocromador/policromador y detector)⁷⁸ para la detección de los fotones emitidos por el plasma. De este modo, la instrumentación es más barata que la empleada en espectrometría de masas aunque esto hace que su sensibilidad sea también más baja (los límites de detección de GD-OES se encuentran en torno a 1-10 ppm)⁷⁹. Por otro lado, unas de las principales ventajas que presenta la técnica GD-OES está relacionada con la ausencia de efectos de matriz (los procesos de atomización y excitación/ionización tienen lugar de manera independiente)⁷⁹. Por lo tanto, es posible realizar cuantificación de las muestras de manera mucho más exacta y precisa que empleando otro tipo de técnicas (p.e. SIMS, LIBS o LA-ICP-MS).

Debido a que la resolución lateral está limitada por el diámetro interno del ánodo y este suele estar en torno a 2-4 milímetros, la técnica GD-OES no presenta una buena resolución lateral. Aunque se han hecho estudios en los que es posible realizar un mapa elemental de la superficie de la muestra dentro

del ánodo⁸⁰, la técnica GD-OES suele emplearse para el análisis de muestras homogéneas o multicapa⁸¹.

I.2.3. Técnicas de espectroscopía electrónica

Las técnicas de espectrometría electrónica se basan en la detección de los electrones emitidos por la muestra, la cual puede ser excitada empleando diferentes tipos de partículas. La detección de los electrones (generalmente en un multiplicador de electrones o “*channeltron*”, aunque cada vez más se tiende a usar detectores multicanal⁷¹) se lleva a cabo después de la separación de los electrones en un analizador de energía según su energía cinética, la cual está relacionada con la naturaleza de los átomos que los emitieron. Por lo tanto, dependiendo de la energía cinética de los electrones emitidos es posible identificar los elementos presentes en la muestra original. Las dos técnicas de espectroscopía electrónica más empleadas en el análisis directo de sólidos son la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y la espectroscopía de electrones Auger (ESCA). En este caso se trata en los dos casos de técnicas no destructivas.

I.2.3.1. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La Espectrometría fotoelectrónica de rayos X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) es una técnica de análisis basada en la detección de los electrones (se mide el número de electrones y su energía cinética) emitidos por los átomos de una muestra al ser excitada mediante la irradiación con rayos X. Los rayos X tienen una energía mayor que la energía de enlace de los electrones de los átomos de la muestra (ya sean de capas externas o internas), y los electrones emitidos tienen una energía cinética que depende de la energía de los fotones incidentes. En XPS se utilizan fuentes monocromáticas para la excitación de la muestra y de este modo la energía de los fotones incidentes es constante. En XPS la energía de enlace de los electrones arrancados de la muestra depende de la naturaleza y el entorno químico de los

átomos de la muestra, pudiendo así obtener información por ejemplo sobre estado de oxidación y estructura química⁷¹.

La técnica XPS es muy empleada para conocer la estequiometría (con un error del 10% aproximadamente⁸²), estados de oxidación⁷¹ y la estructura electrónica de los elementos que componen un material⁸³. Presenta unos límites de detección en torno al 0,1%⁸⁴ y su resolución lateral y en profundidad son del orden de 100 nm y 0,2-0,5 nm, respectivamente^{85,86}. Cabe mencionar que para su análisis por XPS, la muestra ha de estar a condiciones de ultra-alto vacío para evitar la adsorción de gases sobre la superficie, lo cual impediría el análisis de las capas más superficiales de la muestra.

1.2.3.2. Espectroscopía de electrones Auger (AES)

La espectroscopía de electrones Auger (*Auger Electron Spectroscopy*, AES) es una técnica basada en la detección de los electrones emitidos por una muestra, cuyos átomos han sido excitados mediante la colisión de electrones de alta energía (ver Figura I-15). El haz de electrones de alta energía provoca el arrancado de electrones de las capas internas de los átomos, produciendo vacantes. Las vacantes, son ocupadas por electrones de capas superiores, liberándose energía que se utiliza para hacer que electrones de capas más externas abandonen el átomo (estos últimos electrones se denominan electrones Auger, en cuya detección se basa la técnica). Así pues, la energía cinética de los electrones Auger es independiente de la energía cinética de los electrones que se utilizan para excitar los electrones de la muestra⁷¹.

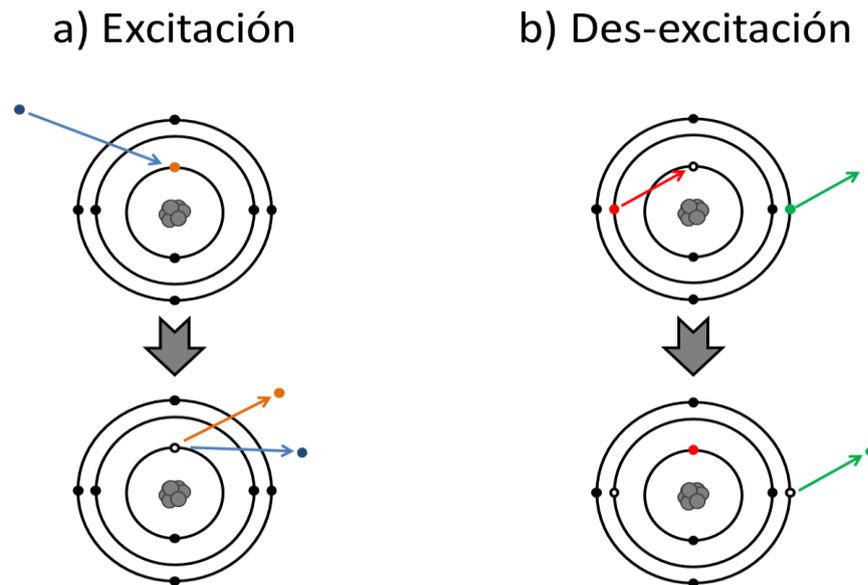


Figura I-15: Esquema del fundamento físico de la técnica AES. a) Excitación: el haz incidente de electrones arranca un electrón interno del átomo, produciendo una vacante. b) Des-excitación: un electrón de una capa superior ocupa la vacante y la energía resultante hace que otro electrón abandone el átomo.

La eficiencia de emisión de electrones Auger disminuye con el número atómico, por lo que la utilidad de esta técnica, al contrario de lo que ocurre en XRF, es más adecuada para el análisis de elementos ligeros ($Z < 15$). Es posible llevar a cabo el análisis de elementos más pesados pero con una mayor dificultad. La acumulación de cargas en la superficie de muestras aislantes dificulta en gran medida el análisis de este tipo de muestras. Además, las muestras a analizar han de ser estables en condiciones de UHV. La resolución en profundidad de la técnica AES es muy buena, ya que los electrones que se detectan proceden únicamente de los átomos de las capas más próximas a la superficie (1-10 nm). Además, la resolución lateral es asimismo muy buena (10-100 nm) siendo la sensibilidad uno de sus factores limitantes (límites de detección en torno a 1000 ppm)⁸⁷ junto con los efectos de matriz.

I.2.4. Técnicas de espectrometría de masas (MS)

La espectrometría de masas aporta una detección de alta sensibilidad a las técnicas de análisis directo de sólidos. Además, este tipo de técnicas es capaz de proporcionar no sólo información elemental, si no también información isotópica de los elementos presentes en la muestra. Las técnicas LA-ICP-MS y GD-MS empleadas en la presente Tesis Doctoral pertenecen a este tipo de técnicas aunque serán descritas con detalle en secciones posteriores (Sección I.3 y Sección 0, respectivamente).

I.2.4.1. Espectrometría de masas con microsonda láser (LMMS)

La espectrometría de masas con microsonda láser (*Laser Microprobe Mass Spectrometry*, LMMS, también denominada *Laser Ionization Mass Spectrometry*, LIMS) es en cierta medida una técnica análoga a LIBS y a LA-ICP-MS ya que emplea un haz láser para la excitación de la muestra. En este caso, el haz láser se encarga tanto del arrancado del material de la muestra como de la ionización de los analitos^{88,89}. A diferencia de lo que ocurre en la técnica LIBS donde se detectan los fotones producidos, en LMMS se lleva a cabo la detección de los iones generados en el plasma. Si la comparamos con LA-ICP-MS, en ambos casos se detectan los iones formados a partir del material arrancado procedente de la muestra, pero en LMMS la ionización ocurre en la superficie de la muestra, mientras que en LA-ICP-MS el material arrancado se transporta hacia un plasma ICP, donde se produce la ionización. A diferencia de lo que ocurre en un plasma de ICP, en LMMS se pueden obtener también iones moleculares⁸⁹.

Debido a que el arrancado del material también se produce por un láser, la resolución lateral y en profundidad es análoga a la de las técnicas LIBS y LA-ICPMS. Así la resolución espacial de la técnica LMMS está en torno a 1 μm y los límites de detección están en el rango entre 0,01 % y 1 ppm⁹⁰. Debido al alto coste de los equipos y a las iguales o superiores características de otras

técnicas, el empleo de la técnica LMMS en los últimos años ha ido decayendo en favor de otras⁸⁸.

I.2.4.2. Espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS)

Como se ha comentado al hablar de las fuentes de ionización, la espectrometría de masas de iones secundarios (*Secondary Ion Mass Spectrometry*, SIMS) es una técnica basada en detectar los iones generados por una muestra al ser irradiada con un haz de iones primarios (ver Figura I-16).

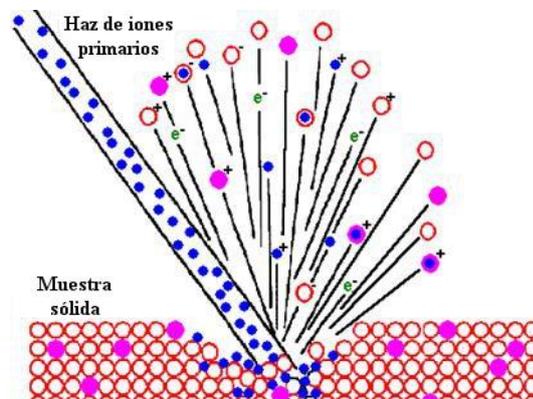


Figura I-16: Proceso de arrancado de material y formación de iones en la técnica SIMS.

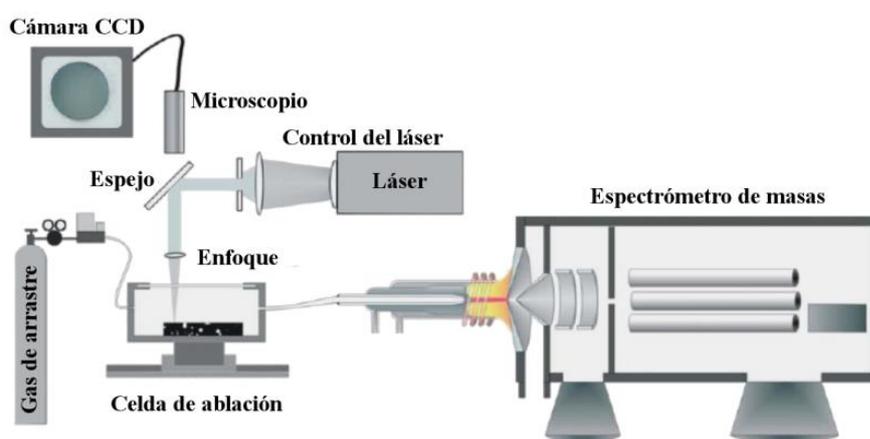
En SIMS se puede hablar de dos tipos de técnicas: SIMS estático y SIMS dinámico, las cuales tienen características muy distintas. En cualquier caso, en ambos casos se requiere que la muestra sea compatible con UHV, ya que los iones generados de la muestra no serían capaces de alcanzar el analizador de masas si no hay suficiente vacío. Además, las condiciones de UHV permiten que no se adsorban gases en la superficie de la muestra, los cuales interferirían en las medidas al no permitir el análisis de las capas más superficiales. Ambas técnicas tienen una excelente resolución lateral (se puede alcanzar una resolución de hasta 50 nm empleando nanoSIMS^{91,92}) y en profundidad (sólo se detectan los iones procedentes de las capas más próximas a la superficie, lo que da lugar a una resolución en profundidad de hasta 0.7-1 nm)⁹³. Sin embargo, los efectos de matriz son importantes⁹⁴ y

dificultan en gran medida la cuantificación. El análisis de muestras aislantes es también difícil porque es necesario neutralizar las cargas acumuladas en la superficie de la muestra.

- **SIMS estático.**- El número de iones incidentes por unidad de área es bajo, por lo que apenas se arranca material (el daño en la muestra es despreciable) y se produce una ionización suave. De este modo, se generan iones en los que la molécula original no se ha roto por completo, proporcionando información molecular (fragmentos de m/z hasta 1000)⁹⁵.
- **SIMS dinámico.**- El número de iones incidentes por unidad de área es mucho mayor que en SIMS estático, produciendo un arrancado del material de la muestra. En este caso es posible obtener perfiles en profundidad (variación de la composición de la muestra con el tiempo) aunque se rompen por completo las moléculas de analito por lo que se obtienen espectros de masas elementales⁹⁶. Los límites de detección son muy bajos, en el rango de las ppb-ppt, dependiendo del tamaño del cráter⁹⁷.

I.3. Ablación Láser (LA) ICP-MS

La técnica LA-ICP-MS es una técnica de análisis directo de sólidos que consiste en arrancar material de la superficie del sólido con un haz láser, arrastrar con un gas portador (generalmente Ar o He) el material arrancado de la muestra que se encuentra en forma de aerosol, e introducirlo finalmente en un plasma ICP para la atomización e ionización y la posterior detección de los iones producidos en un espectrómetro de masas. En la Figura I-17 se muestra un esquema de un sistema de ablación láser conectado a un ICP-MS de tipo cuadrupolo.



- **Figura I-17:** Diagrama esquemático de los componentes de un equipo de LA-ICP-MS. Imagen adaptada de [98].

La espectrometría de masas proporciona una alta sensibilidad mientras que el haz láser realiza un arrancado del material de la muestra que permite obtener una alta resolución lateral (5-10 μm). La resolución en profundidad depende de la naturaleza del láser empleado y de las características físico-químicas de la muestra, pero en general se encuentra en torno a 1 μm ⁹⁹ (aunque existen publicaciones¹⁰⁰ en las que se han podido determinar espesores de capas por debajo de 500 nm). Por otro lado, una de las principales limitaciones de las técnicas basadas en tecnología láser es la

dificultad de llevar a cabo la cuantificación debido a los efectos de matriz. El arrancado del material depende de la absorción de la energía del láser por parte de la muestra, la cual está directamente relacionada con la naturaleza de la misma (color, densidad, etc.). Es por ello que empleando ablación láser ICP-MS es recomendable que la cuantificación se haga con patrones de naturaleza semejante a la muestra ("*matrix-matched standards*")¹⁰¹.

El análisis de una muestra sólida mediante LA-ICP-MS consta de 3 etapas principalmente: la ablación del material, el transporte del material arrancado y la atomización e ionización del material en el plasma ICP. Idealmente, las etapas sucederían como en el modelo descrito a continuación:

- **Ablación del material.-** Ocurre en la celda de ablación. Un haz láser es enfocado sobre la superficie de la muestra sólida a analizar, provocando un cráter y la expulsión de material procedente de la muestra sólida en forma de aerosol. En principio, las partículas del aerosol tienen la misma composición que el sólido original (es decir, la ablación no altera la composición química del material). Además, el material sólido no ablacionado adyacente al lugar de donde incide el láser no se ve afectado ni física ni químicamente. Por su parte, el aerosol es evacuado de la celda de ablación por acción del gas de arrastre (Ar o He).
- **Transporte del material arrancado.-** El aerosol con partículas de la muestra es evacuado de la celda de ablación mediante un flujo de gas de arrastre a través de una serie de conexiones hacia el inyector de la antorcha del equipo de ICP-MS. El material del circuito que recorre el gas con el aerosol es inerte y no causa ningún tipo de cambio físico o químico en las partículas del aerosol.
- **Atomización e ionización del aerosol.-** Las partículas de aerosol se atomizan completamente en el plasma ICP, además de producirse también su ionización. Idealmente los iones de todos los

elementos e isótopos son producidos por igual y transportados con la misma eficiencia hasta el analizador de masas y, finalmente el detector. Las proporciones de los distintos elementos e isótopos detectados se corresponderían así con las que inicialmente hay en el sólido original.

I.3.1. Efectos de Fraccionamiento

En la técnica LA-ICP-MS, idealmente se arranca el material de la muestra sólida para producir pequeñas partículas cuya composición es idéntica a la de la muestra original donde se hace incidir el haz láser. Tales partículas son llevadas en forma de aerosol hacia el plasma ICP, donde se atomizan y se producen los iones que se detectarán en el espectrómetro de masas. No obstante, cabe la posibilidad de que tales partículas no tengan exactamente la misma composición que el material inicial, ya que es posible que la proporción en que se encuentren los distintos analitos haya variado significativamente dependiendo de sus características físico-químicas. A este fenómeno se le denomina fraccionamiento, y tiene especial importancia a la hora de realizar análisis cuantitativos, ya que afecta directamente a la calibración¹⁰¹. Este fraccionamiento puede producirse no solo en la etapa de ablación con el haz láser sino también durante el transporte de las partículas desde la cámara de ablación hasta el plasma ICP así como durante la atomización e ionización en el plasma ICP¹⁰². Para obtener análisis exactos y precisos es necesario eliminar, o al menos minimizar, los efectos de fraccionamiento. Esto puede hacerse en gran medida mediante la correcta optimización de los parámetros del láser¹⁰³, del gas de transporte y del plasma ICP (potencia, flujos de gases, etc.).

Se puede hablar de dos tipos de fraccionamiento. En primer lugar está el fraccionamiento elemental, que ocurre cuando la proporción de los distintos elementos presentes en las partículas del material arrancado es distinta a la del material sobre el que se realizó el arrancado. Frecuentemente, el

fraccionamiento elemental consiste en que los elementos más volátiles están en mayor proporción que los menos volátiles en relación al material original¹⁰² (p.e. en el caso del Zn y el Cu, el Zn es muy volátil mientras que el cobre es mucho menos volátil). Además, se conoce que hay una relación entre el tamaño de las partículas producidas y la probabilidad de fraccionamiento^{102,103}. Así pues, las partículas de mayor tamaño (formadas a partir de material fundido eyectado) pueden presentar un mayor fraccionamiento que las partículas de menor diámetro, siendo la ablación la principal fuente de fraccionamiento elemental. Si durante el transporte de las partículas hacia el plasma hubiese pérdidas que afectasen más a las de un tamaño determinado, el fraccionamiento podría incrementarse (fraccionamiento por transporte), así como también afecta que las partículas pequeñas se atomicen mejor que las grandes en el plasma ICP (fraccionamiento en el plasma)¹⁰³.

En segundo lugar está el fraccionamiento isotópico, consistente en la alteración de las abundancias isotópicas, que causa que las relaciones isotópicas medidas para un elemento sean distintas a las de la muestra original. Debido a que las diferencias entre los isótopos de un mismo elemento son pequeñas en comparación con las diferencias entre distintos elementos, el fraccionamiento isotópico es de una magnitud mucho menor que el fraccionamiento elemental. Sin embargo también ha de ser tenido en cuenta debido a que pequeños errores en las mediciones de las relaciones isotópicas pueden dar lugar a conclusiones totalmente erróneas¹⁰⁴. En este caso sería necesario hacer las medidas empleando ICP-MS de alta resolución (p.e. ICP-MS tipo multicolelector) para poder medir relaciones isotópicas con exactitud.

I.3.2. Conceptos básicos del láser

Una fuente láser es una fuente luminosa de alta potencia cuyas principales características es la de emitir fotones en interferencia constructiva (con la misma fase). Un dispositivo láser consta de varias partes, que son: el medio activo (donde se producen los fotones), los espejos (para reflejar los fotones y

producir una interferencia constructiva) y la fuente de energía (que excita el medio activo para que éste emita fotones), además de un sistema de refrigeración para compensar el calentamiento producido en el medio activo. Adicionalmente se puede añadir un multiplicador de frecuencia a la salida del dispositivo para cambiar la frecuencia de los fotones emitidos. El multiplicador de frecuencia sólo puede producir fotones cuya frecuencia sea un múltiplo entero de la frecuencia de los fotones originales.

La frecuencia de los fotones producidos depende únicamente de la naturaleza del medio activo. Así pues, los láseres más habituales empleados con fines analíticos son los que utilizan los siguientes medios activos:

- **Nd:YAG.** El medio activo es un cristal de granate de ytrio y aluminio dopado con neodimio (neodymium-doped yttrium aluminium garnet; Nd:Y₃Al₅O₁₂). El Nd sustituye el 1% de las posiciones del ytrio (debido a que tienen un tamaño similar) y es lo que le confiere las propiedades necesarias para producir los fotones láser. Produce fotones con una longitud de onda de 1064 nm (infrarrojo), aunque con multiplicadores de frecuencia se pueden producir fotones con longitudes de onda de 532 nm (visible), o 355, 266 o 213 nm (UV).
- **Excímero.** El medio activo es un gas y generalmente se emplean mezclas de gases nobles y halógenos. Produce fotones en el rango de frecuencias del UV, dependiendo del medio activo. Las moléculas de excímero más utilizadas son ArF (con emisión a 193 nm), KrCl (222 nm), KrF (248 nm), XeCl (308 nm), y XeF (351 nm). El láser de F₂ es similar a este tipo de láseres (157 nm), aunque no es un excímero propiamente dicho.

La tecnología láser empleada determina la manera en que se produce el arrancado de material y las características de las partículas ablacionadas por lo

que resulta imprescindible una buena selección del sistema de ablación láser dependiendo del tipo de muestras a analizar.

I.3.2.1. Láseres de onda continua *versus* láseres pulsados

Los láseres de onda continua producen fotones continuamente y con una potencia constante, mientras que los láseres pulsados se encienden y se apagan en intervalos muy cortos de tiempo. Los láseres utilizados en LA-ICP-MS con fines analíticos suelen ser láseres pulsados, los cuales proporcionan un tiempo entre pulsos (que depende de la frecuencia y la duración de los pulsos) en el que la energía puede disiparse.

I.3.2.2. Láseres de infrarrojo *versus* láseres de ultravioleta

Los láseres que operan en las longitudes de onda correspondientes a las regiones del infrarrojo (700-1060 nm) y visible (400-700 nm), como los láseres de Nd:YAG (1064 nm) o de rubí (694 nm) han sido utilizados a menudo en diferentes tipos de aplicaciones de LA-ICP-MS^{99, 105}. Sin embargo, en la actualidad se tiende a emplear láseres que emiten en las longitudes de onda correspondientes al ultravioleta (200-400 nm) ya que presentan numerosas ventajas frente a los láseres que operan a longitudes de onda más altas.

Para producir la ablación del material de la muestra a analizar, los fotones han de ser absorbidos de manera eficaz y se producirá un mayor arrancado cuanto mayor sea la absorción óptica por parte de la muestra¹⁰⁶. Esta absorción depende de los elementos presentes, así como de su forma química¹⁰⁷.

El fenómeno de ablación es distinto según sea la longitud de onda del haz láser. Empleando láseres de infrarrojo (IR) se produce la fusión y posterior vaporización del material irradiado, mientras que empleando láseres que operan en el ultravioleta (UV) la radiación interactúa directamente sobre el

sólido, produciendo la eyección de pequeñas partículas sólidas¹⁰⁷. Por ello, en el caso de la radiación UV, al interactuar directamente con el sólido, la absorción varía mucho de un material a otro, mientras que con la radiación IR, las diferencias son mucho menores. Por otro lado, se ha observado que el fraccionamiento elemental es mucho mayor empleando láseres de IR y visible que láseres de UV, por lo que la exactitud y precisión alcanzada empleando este tipo de láseres es también mejor¹⁰⁸. Adicionalmente, la longitud de onda del láser puede afectar a la sensibilidad, ya que a menor longitud de onda, la fluencia (energía láser por cm²) necesaria para iniciar la ablación del sólido es menor¹⁰⁹.

En general puede decirse que, para la mayoría de las muestras, la absorción de fotones es mayor con un láser UV que con un láser IR¹¹⁰, sobre todo para materiales como el cuarzo, la calcita y otros minerales transparentes al IR¹¹¹.

1.3.2.3. Láseres de nanosegundo *versus* láseres de femtosegundo

Tradicionalmente, en ablación láser ICP-MS se han empleado láseres cuyos pulsos tienen una duración superior a 1 ns (láseres de nanosegundo)¹¹². No obstante, a mediados de la primera década del siglo XXI se comenzaron a utilizar láseres de femtosegundo (fs) para su acoplamiento con ICP-MS¹¹¹. El empleo de láseres que operan en el rango de tiempo de fs frente a los láseres de ns presenta numerosas ventajas, pero el elevado coste de este tipo de sistemas hace que los láseres de ns siguen siendo los más habituales en la técnica LA-ICP-MS.

De la misma manera que en los láseres continuos la disipación del calor es peor que en los láseres pulsados y se favorecen los fenómenos térmicos (p.e. fusión del sólido a nivel local, efectos de fraccionamiento, etc.), en los láseres de ns los efectos térmicos son también mucho mayores que los observados en láseres de fs¹¹¹. Empleando láseres de fs la ablación del sólido está confinada

en una zona más pequeña (por lo que la resolución espacial será mejor), se evita la fusión del material de la muestra (ver

Figura I-18) y se reduce el fraccionamiento elemental (se arrancan por igual lo analitos más volátiles y los menos volátiles).

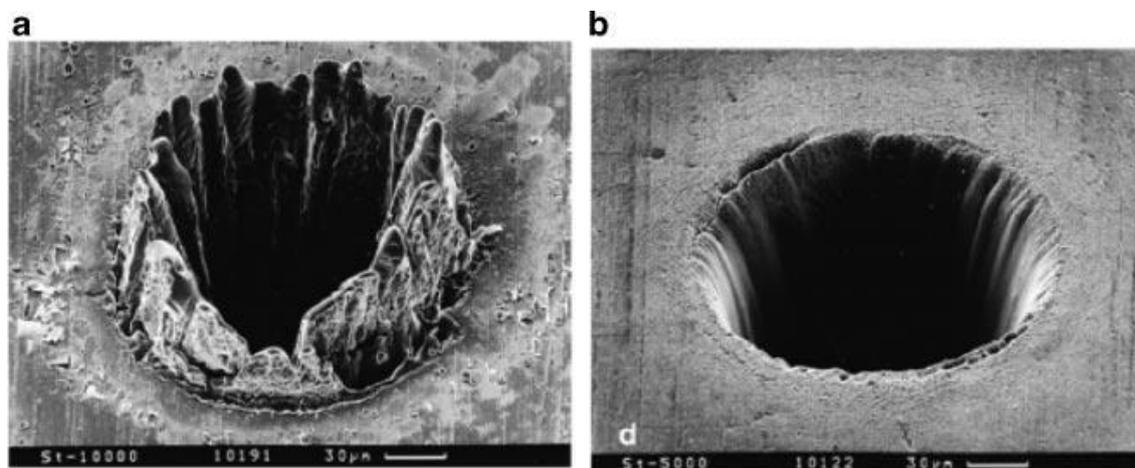


Figura I-18: Ejemplos de cráteres producidos por ablación láser en un mismo material (acero) con láseres de diferente duración de pulso. a) Cráter producido por un láser de nanosegundo; b) Cráter producido por un láser de femtosegundo. Imagen tomada de [111].

En cuanto al tamaño de las partículas producidas a partir de la muestra, éstas son menores empleando un láser de femtosegundo, lo cual también es consistente con el hecho de que el fraccionamiento es menor. Las partículas de menor tamaño pueden ser transportadas y atomizadas/ionizadas en el plasma ICP de una manera más eficaz¹¹³.

I.3.3. Gas de arrastre

El gas de arrastre es el gas que se utiliza para llevar las partículas producidas por la ablación láser en la cámara de ablación donde se dispone la muestra sólida, hacia el plasma ICP donde se atomizan y se generan los iones correspondientes a los analitos. Los gases más empleados son el argón y el helio. La naturaleza de gas empleado así como su flujo ($\sim 1 \text{ L min}^{-1}$), no sólo determina la eficiencia en el transporte de las partículas, sino que también

influye en la etapa de ablación y en la atomización e ionización que tienen lugar en el plasma ICP.

El gas de arrastre está presente en la etapa de ablación, ya que es la atmósfera en la que tiene lugar el arrancado del material. Durante la ablación láser se produce la eyección del material arrancado, que momentáneamente forma un plasma. Este plasma adopta una forma denominada “pluma” que se expande de diferente manera dependiendo de las características del gas utilizado^{111,114}. Uno de los parámetros más importantes es la conductividad térmica de los distintos gases, que determina el tamaño de las partículas producidas¹¹⁵. Si la conductividad es alta (como en el caso del He), el calor se disipa rápidamente y se producen partículas muy pequeñas. Por el contrario, si la conductividad del gas es baja (como en el caso del Ar), el calor tarda más tiempo en disiparse y se puede producir la condensación de partículas de mayor tamaño.

Como se muestra en la Figura I-19, otro aspecto a considerar es la expansión de la “pluma” del plasma. Esta puede ser vertical (He: Figura I-19a) u horizontal (Ar: Figura I-19b), siendo la evacuación de las partículas de la celda de ablación más eficiente con una expansión vertical.

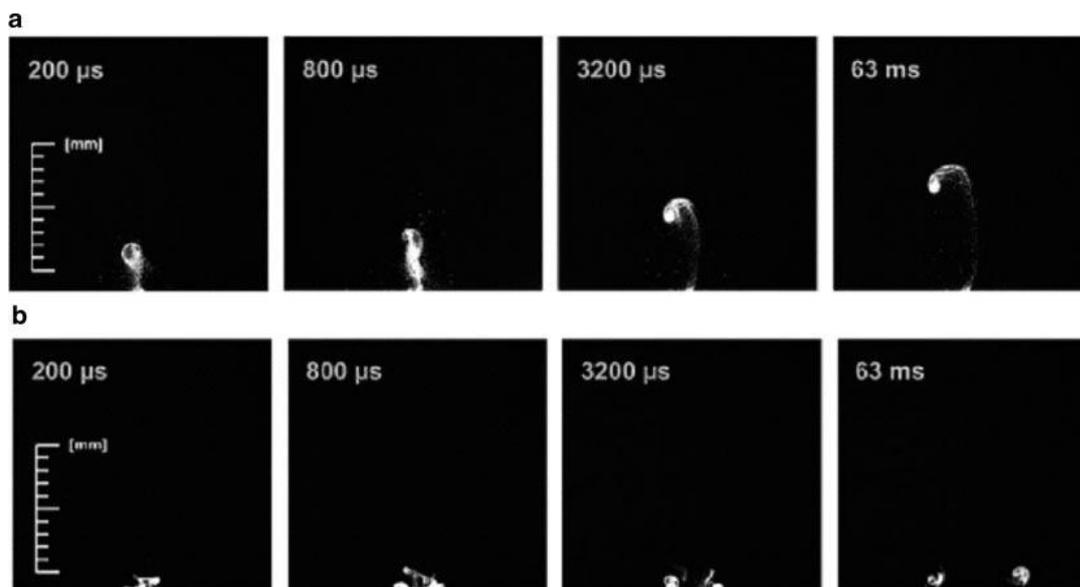


Figura I-19: Expansión del penacho producido durante la ablación láser. a) Helio como gas de arrastre (expansión vertical). b) Argón como gas de arrastre (expansión horizontal). Imagen tomada de [111].

Si nos fijamos en el transporte de las partículas desde la celda de ablación al ICP-MS, es necesario emplear conexiones de materiales que sean inertes (p.e. Teflón o Tygon) y que no causen acumulación de partículas, las cuales provocarían una pérdida de sensibilidad, además de ser potencialmente una fuente de contaminación. También hay que tener en cuenta que el recorrido entre la cámara de ablación y el plasma ICP ha de ser lo más corto posible, para reducir la posibilidad de atascos, mejorar el tiempo de respuesta, y evitar que se mezclen partículas procedentes del arrancado en instantes distintos (que causaría un empeoramiento significativo de la resolución lateral).

En cuanto a la influencia del gas de arrastre en el plasma ICP, es evidente que un flujo extra de Ar o de algún otro gas noble puede alterar las condiciones de atomización e ionización que se dan en el ICP, afectando directamente a la sensibilidad, e incluso pudiendo producir efectos de fraccionamiento en el ICP (p.e. si las partículas ricas en determinados elementos se atomizan peor que otras). Por ello, deben optimizarse tanto el flujo de gas portador como los flujos de gas plasmógeno, para conseguir la máxima sensibilidad y los mínimos efectos de fraccionamiento.

I.3.4. Plasma ICP

El plasma ICP es una parte crítica de la técnica LA-ICP-MS, pues es necesario para formar los iones que serán detectados en el espectrómetro de masas a partir del aerosol generado por el haz láser. Una adecuada optimización de las condiciones experimentales de análisis debería permitir realizar medidas con la máxima sensibilidad y mínimos efectos de fraccionamiento, consiguiendo una completa atomización e ionización de las partículas procedentes de la muestra.

I.3.4.1. Condiciones de plasma húmedo *versus* plasma seco

Tradicionalmente el flujo de gas portador (He o Ar) procedente de la cámara de ablación se introduce directamente en el plasma ICP, lo que puede denominarse “plasma seco” (no se introduce ningún tipo de disolución en el ICP). Alternativamente, es posible mezclar el flujo del gas de arrastre con un flujo adicional procedente de una cámara de nebulización que contiene un aerosol formado a partir de una disolución líquida¹¹⁶. Este modo de trabajo se denomina “plasma húmedo”.

La adición de una disolución en forma de aerosol conlleva una serie de ventajas¹¹⁶. En primer lugar, las medidas resultan más robustas en cuanto se observa una disminución en la desviación estándar de las medidas y los efectos de matriz y de fraccionamiento relativos al plasma se reducen considerablemente. Adicionalmente, se tiene un plasma más robusto que sufre menos las variaciones debidas a la cantidad de muestra ablacionada. Otra ventaja importante es que se pueden introducir patrones en disolución, dando lugar a distintas estrategias de calibración que, idealmente, podrían permitir la cuantificación de muestras sin la necesidad de patrones sólidos. No obstante, es más habitual utilizar el modo de “plasma húmedo” para normalizar las señales del ICP-MS o para obtener información sobre la discriminación de masas¹¹⁷. Por otra parte, el modo de “plasma húmedo” presenta una limitación

importante ya que la adición de disoluciones acuosas puede dar lugar a un aumento de iones poliatómicos (p.e. óxidos e hidróxidos), los cuales pueden causar interferencias con los elementos de interés.

I.3.5. Calibración y Proceso de Medida

Siempre que se quiera obtener información no solo de los elementos presentes en la muestra sino también de su concentración, es necesario realizar una calibración con patrones de concentración conocida (idealmente materiales de referencia certificados o CRMs). La calibración es todavía hoy en día uno de los puntos débiles de la técnica LA-ICP-MS, debido principalmente a los efectos de matriz. En general es necesario el empleo de patrones con una matriz similar a la de la muestra de interés (“*matrix-matched standards*”) para minimizar los efectos de matriz¹⁰¹. Si no se dispone de patrones de la misma matriz se pueden emplear patrones con diferentes matrices o incluso patrones en disolución^{101,116}, aunque estas estrategias pueden disminuir la precisión y exactitud de los análisis¹⁰¹.

Además de seleccionar adecuadamente los patrones de calibración es necesario hacer una optimización exhaustiva de las condiciones de análisis para cada muestra de interés. A continuación, se describen algunos de los parámetros más importantes a tener en cuenta:

- **Fluencia (mJ cm²).**- Energía incidente sobre la superficie de la muestra por unidad de superficie. Si el valor de la fluencia es muy pequeño no se produce una ablación estequiométrica (en la que los analitos se encuentran en la misma proporción tanto en las partículas formadas como en el material original). De esta manera, es necesario asegurar que la fluencia es lo suficientemente elevada como para evitar efectos de fraccionamiento¹¹⁸. A mayor fluencia, mayor es la cantidad de material arrancado y, por lo tanto, mayor es la señal obtenida en el ICP-MS, hasta un valor en el que se mantiene constante. Si la fluencia

es demasiado elevada se pueden producir daños en la muestra, por lo que no hay que utilizar valores de fluencia elevados innecesariamente.

- **Frecuencia de repetición (Hz).**- En láseres pulsados, es el número de pulsos por unidad de tiempo. Generalmente, a mayor frecuencia de repetición se obtiene una mayor sensibilidad (debido al aumento en el número de partículas producidas en la ablación)¹¹⁹. Este parámetro ha de optimizarse también si se requieren análisis con resolución lateral, ya que una frecuencia de repetición muy elevada puede mezclar información de diferentes zonas de la muestra. La frecuencia de repetición suele estar entre 1-20 Hz en la mayoría de las aplicaciones, si bien existen láseres que permiten trabajar a altas frecuencias (1 kHz)¹²⁰.
- **Diámetro del haz láser (μm).**- A mayor diámetro del haz, mayor es la cantidad de muestra arrancada y por lo tanto mayor sensibilidad. No obstante, la resolución lateral es mejor cuanto menor sea el diámetro del haz por lo que es necesario alcanzar un compromiso entre sensibilidad y resolución lateral. Los diámetros del haz láser suelen estar en el rango de 4-200 μm .
- **Flujo de gas portador (mL min^{-1}).**- El flujo de gas portador (Ar o He) ha de ser lo suficientemente alto como para llevar el aerosol formado por las partículas de material arrancado al plasma ICP sin pérdidas apreciables. A su vez, el flujo de gas ha de permitir que el plasma ICP atomice por completo las partículas del aerosol y que no se produzcan efectos de fraccionamiento. Generalmente los flujos de gas portador están entre 500-1000 mL min^{-1} .

I.3.6. Aplicaciones representativas de la técnica LA-ICP-MS

Actualmente, las principales aplicaciones de la técnica LA-ICP-MS están dirigidas a aprovechar dos de las características más importantes de la ablación láser: el análisis cuasi-no destructivo (el volumen de muestra arrancado es muy pequeño, unos pocos ng) y la capacidad de realizar estudios de la distribución elemental con una buena resolución lateral o “*imaging*”.

- **Muestras únicas.**- Hay muestras de valor incalculable (p.e. obras de arte¹⁰⁵, reliquias¹²¹, artefactos¹²²⁻¹²⁶ o cualquier otro tipo de muestra arqueológica¹²⁷), cuyo análisis por vía húmeda es inasumible por producir la disolución de la muestra. En estos casos, un análisis cuasi-no destructivo mediante LA-ICP-MS es una opción aceptable aunque pueda presentar una menor sensibilidad.
- **“*Imaging*” de muestras biológicas.**- La posibilidad de realizar “*imaging*” elemental en cortes de órganos y tejidos^{128, 129} permite conocer la distribución de diferentes metales (p.e. Fe, Cu, Zn, etc.) y heteroátomos (P y S) en estructuras de pequeñas dimensiones. Mediante el conocimiento de la distribución de los diferentes elementos es posible obtener información sobre diversas enfermedades, el funcionamiento de los tejidos o bien información sobre el ecosistema mediante el estudio de una especie indicadora. Se han realizado numerosos estudios en diversos tipos de tejidos, como por ejemplo tejidos de muestras tumorales¹³⁰ (Figura I-20), tejido cerebral (sano y afectado por Parkinson)¹³¹, riñones de ratas tratadas con cis-platino¹³², otolitos de salmón¹³³ u hojas de *Elsholtzia splendens*¹³⁴. Además, actualmente no solo es posible estudiar la distribución de los metales en los tejidos de interés bio-médico sino que, empleando diferentes estrategias de marcaje, es posible estudiar la distribución de proteínas directamente en los tejidos^{135,136}.

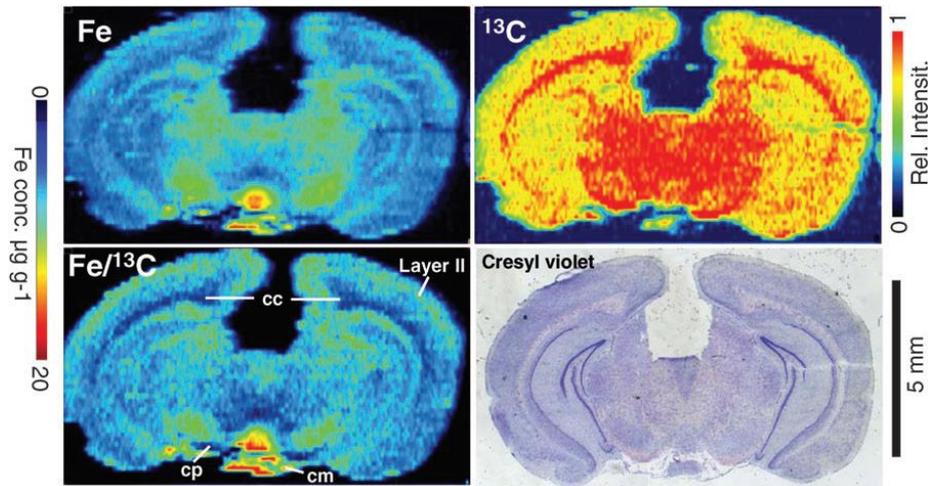


Figura I-20: Ejemplo de “imaging” de tejidos con LA-ICP-MS. Imágenes de tejido cerebral de ratón, mostrando la señal del ^{13}C , la concentración de Fe y una microfotografía del tejido. Imagen tomada de [131].

- **Geles de electroforesis.** Los geles de electroforesis permiten la separación de analitos de origen biológico (proteínas, secuencias de ADN o ARN, etc.) que, debido a la complejidad de su medio original y a las similares características de otras sustancias que se encuentran en el mismo medio, serían muy difíciles de aislar mediante procedimientos alternativos. No obstante, es habitual que, tras la separación de los analitos mediante la electroforesis en gel, sea necesario conocer la cantidad de analito presente en el gel. La detección de los analitos presentes en los geles de electroforesis mediante métodos ópticos es poco sensible y no permite obtener información sobre su concentración. Por otro lado, la digestión de zonas aisladas del gel en las que se encuentra el analito, para una posterior cuantificación con una técnica más sensible (p.e. ICP-MS)¹³⁷, resulta lenta y laboriosa. Sin embargo, empleando LA-ICP-MS se puede hacer un análisis directo de los geles con una buena resolución de las bandas de proteínas y con una buena sensibilidad. Este tipo de análisis (GE-LA-ICP-MS) ha sido aplicado con éxito para el análisis de transferrina en suero humano^{138,139} (

• Figura I-21), isoformas de proteína tau¹⁴⁰, y proteínas unidas a cisplatino¹⁴¹.

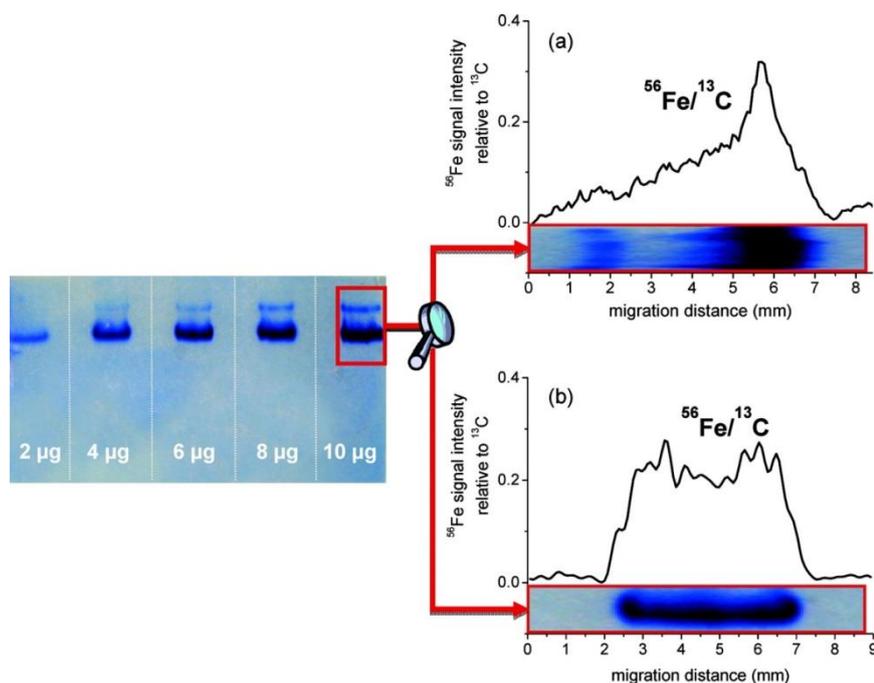


Figura I-21: Ejemplo de análisis de geles de electroforesis mediante LA-ICP-MS. Ablación de las bandas de analito en dirección vertical/paralela a la migración (a) y horizontal/perpendicular a la migración (b). Imagen tomada de [138].

- **Muestras de interés geológico.-** Las rocas y minerales pueden ser analizados directamente mediante LA-ICP-MS^{142, 143}, evitando ser puestos en disolución, e incluso pueden realizarse estudios en los que sea necesario un “*imaging*” de la muestra¹⁴⁴. Adicionalmente, las muestras pulverulentas (p.e. suelos y sedimentos) pueden también analizarse mediante LA-ICP-MS si se ponen en forma de pastillas (mediante compresión) o perlas^{145, 146} (mediante la adición de un fundente, como el óxido de magnesio o el borato de litio, y una posterior fusión).
- **Relaciones isotópicas.-** La medición de relaciones isotópicas tiene un gran número de aplicaciones (generalmente empleando un ICP-MS tipo multicolector), tales como la datación de muestras geológicas (p.e. mediante las relaciones ²⁰⁶Pb/²³⁸U y ²⁰⁷Pb/²³⁵U; Figura I-22)¹⁴⁷ o el

estudio de determinados metabolismos mediante el marcaje isotópico¹⁴⁸.

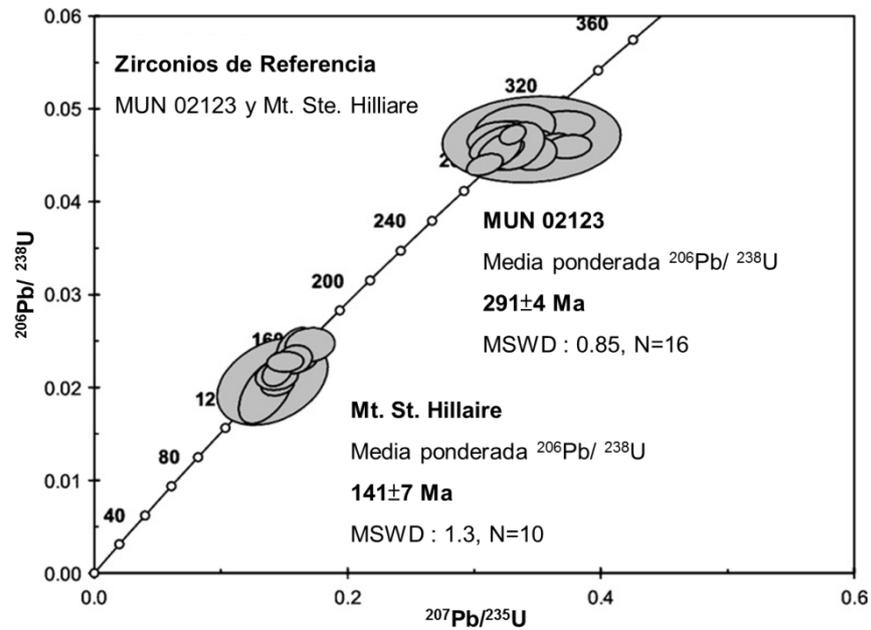


Figura I-22: Ejemplo de datación de minerales mediante la medición de relaciones isotópicas mediante LA-ICP-MS. Datación de muestras de perovskita mediante las relaciones $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ y $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, medidas mediante LA-ICP-MS. Imagen adaptada de [147].

I.4. Descarga luminiscente acoplada a espectrometría de masas (GD-MS)

La descarga luminiscente acoplada a espectrometría de masas (*Glow Discharge-Mass Spectrometry*, GD-MS) es una técnica que aúna la excelente resolución en profundidad de la descarga luminiscente con la excepcional sensibilidad que proporciona la detección de los analitos mediante espectrometría de masas.¹⁴⁹ Al igual que en GD-OES, no se trabaja en condiciones de alto vacío (lo cual es una gran ventaja en comparación con técnicas como SIMS o XPS) y el único requerimiento para la muestra es que en general deben tener una superficie plana.

I.4.1. Formación del plasma y mecanismos de ionización

Como ya se ha mencionado en la sección I.1.3.3., la descarga luminiscente es una fuente de atomización/excitación/ionización que consiste en un plasma a baja presión obtenido mediante una descarga eléctrica producida al aplicar una diferencia de potencial entre dos electrodos. Como veremos más adelante, existen diversos modos de generar una descarga: aplicando corriente continua, radiofrecuencia o, más recientemente, empleando descargas pulsadas¹⁵⁰.

La ionización se produce mediante diversos mecanismos en competencia entre sí, que dependen de la naturaleza de la descarga luminiscente y de las condiciones experimentales seleccionadas. Los mecanismos de ionización más importantes se encuentran recogidos en la Tabla I-3, siendo los tres primeros los más importantes¹⁵¹.

Tabla I-3: Mecanismos de ionización en descargas luminiscentes (X: átomos de gas, M: analitos y X^{m*} : átomo en estado excitado metaestable). Tabla adaptada de [152].

Impacto electrónico	$M^0 + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$
Ionización Penning	$M^0 + X^{m*} \rightarrow M^+ + X^0 + e^-$
Transferencia de carga asimétrica	$X^+ + M^0 \rightarrow M^+ + X^0$
Transferencia de carga disociativo	$X^+ + MO \rightarrow M^+ + X^0 + O$
Ionización asociativa	$M^0 + X^{m*} \rightarrow XM^+ + e^-$
Fotoionización	$M^* + h\nu \rightarrow M^+ + e^-$
Ionización cumulativa	$M^0 + e^- \rightarrow M^* + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$

La *ionización por impacto electrónico* tiene lugar cuando un átomo colisiona con un electrón cuya energía cinética es superior a la energía de ionización del átomo. Los electrones que causan este tipo de ionización proceden, en su mayor parte, de la ionización de otros átomos. Un segundo mecanismo importante en la GD es la *ionización Penning*. En este caso ocurre cuando un átomo colisiona con un átomo de gas en estado excitado metaestable, cuya energía es superior a la energía de ionización del otro átomo, produciéndose así una transferencia de energía que da lugar a la ionización. La energía de tales estados excitados metaestables (en el caso del Ar, tiene estados excitados metaestables con energías de 11.55 y 11.72 eV) puede no ser suficiente para ionizar aquellos elementos cuya energía de ionización es elevada¹⁵² (p.e. el F, con una energía de ionización de 17.42 eV). Por otro lado, la *transferencia de carga asimétrica* es mucho más selectiva, y sólo ocurre si la diferencia entre la energía del estado fundamental del átomo de gas y el nivel energético del analito ionizado es muy pequeño, por lo que este mecanismo sólo ocurre entre niveles de energía específicos de unos analitos determinados.

Por lo tanto, a la vista de los mecanismos de ionización anteriormente descritos, la influencia del gas plasmógeno en la descarga luminiscente es de

gran importancia. Por una parte, los niveles de energía de los átomos excitados metaestables que causan la ionización Penning (que generalmente es la dominante en las descargas luminiscentes) determinan qué elementos se pueden ionizar con facilidad: el He tiene un estado electrónico excitado metaestable de mayor energía que el Ar, lo que le permitiría ionizar elementos que el Ar no puede. Por otra parte, determina qué tipo de iones poliatómicos pueden formarse (ionización asociativa). En tercer lugar, el gas plasmógeno influye directamente en la velocidad de arrancado (lo cual afecta directamente a la intensidad de las señales), ya que cuanto más pesados sean los átomos del gas ionizado que causan el arrancado de material, mayor es la velocidad (con He la velocidad de arrancado es mucho menor que con Ar). Por todo ello, a pesar de que el Ar es el gas más empleado en las aplicaciones de GD, también se pueden emplear mezclas de Ar con otros gases (He, H₂, N₂, y O₂)¹⁵³⁻¹⁵⁷ para aplicaciones específicas.

1.4.1.1. Descargas en modo continuo

Durante años, las descargas luminiscentes que se empleaban con fines analíticos eran descargas de corriente continua (dc) operando en modo continuo, es decir, el voltaje aplicado entre cátodo y ánodo es constante durante la descarga¹⁵⁸. Este tipo de descargas funcionan bien para el análisis de muestras eléctricamente conductoras, pero no permiten el análisis de muestras aislantes porque se acumulan cargas en las superficies no conductoras y la descarga luminiscente se extingue. Por lo tanto, este tipo de descargas limita enormemente el campo de aplicación de la técnica ya que para analizar muestras no conductoras es necesario mezclar la muestra con una matriz conductora¹⁵⁹ (usualmente Cu, pudiendo utilizar Au o Ag si se quiere determinar Cu)¹⁶⁰, perdiendo así la capacidad de realizar análisis con resolución espacial. Posteriormente, se empezó a trabajar con descargas luminiscentes de radiofrecuencia (rf) las cuales permiten el análisis de muestras tanto conductoras como aislantes¹⁶¹.

En las descargas luminiscentes de rf, tanto el cátodo como el ánodo son sometidos alternativamente a voltajes positivos y negativos, de manera que las cargas acumuladas durante una parte del ciclo en las superficies no conductoras son parcialmente contrarrestadas durante el resto del ciclo. Para producir una descarga cuasi continua se opera con una frecuencia lo suficientemente alta (en rf se trabaja con frecuencias mayores a 1 MHz, generalmente a 13.56 MHz). En este tipo de descargas los electrones y los átomos cargados se comportan de manera distinta debido a la enorme diferencia de masas entre ambos: los electrones se ven afectados rápidamente por los cambios en el voltaje, mientras que los iones no y se comportan según el voltaje promedio¹⁶². Así pues, en las fases del ciclo en las que el aislante se carga positivamente, las cargas son rápidamente neutralizadas por los electrones del plasma, mientras que en las fases del ciclo en las que el aislante se carga negativamente los iones positivos apenas tienen tiempo de neutralizar las cargas negativas, por lo que después varios ciclos, se alcanza una situación estable en la que la superficie del aislante tiene la mayor parte del tiempo un potencial negativo¹⁶¹.

Como se muestra en la Figura I-23, el resultado es un potencial promedio negativo, denominado *DC bias*, que hace que los iones positivos sean dirigidos hacia la superficie de la muestra aislante¹⁶³, produciendo así el arrancado del material de la muestra.

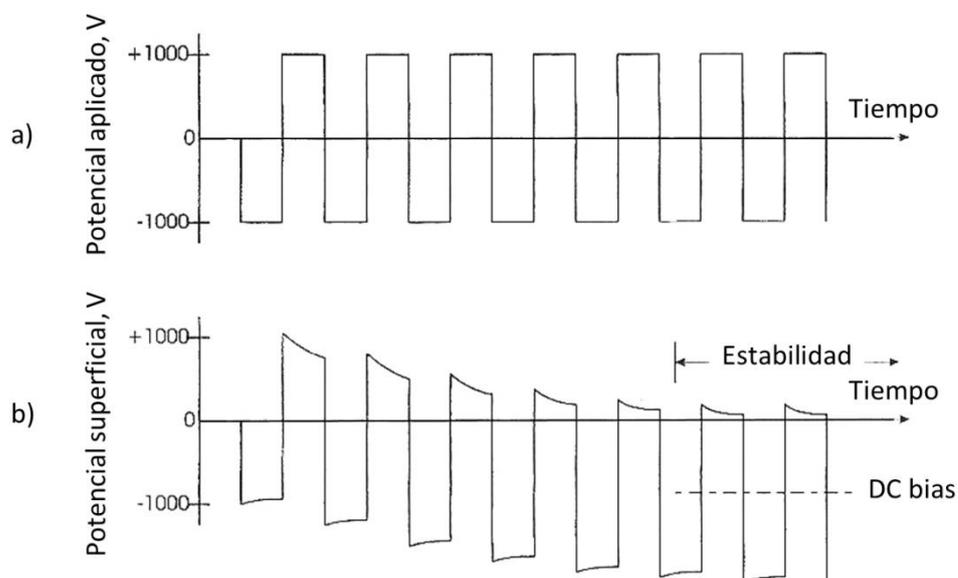


Figura I-23: Desarrollo del DC bias en una descarga luminiscente de rf (en el caso simplificado de un voltaje de onda cuadrada). a) Voltaje aplicado. b) Voltaje resultante en la superficie del aislante. Imagen adaptada de [161].

I.4.1.2. Descargas en modo pulsado

Independientemente del modo de trabajo de la descarga luminiscente, al aplicar una potencia sobre la muestra se produce un calentamiento de la misma, por lo que es necesario un sistema de refrigeración que mantenga baja la temperatura, evitando daños en la muestra. En el caso de muestras térmicamente conductoras (p.e. metales), la refrigeración, que en algunos casos se aplica por la parte posterior de la muestra, actúa con eficacia. Sin embargo, para muestras térmicamente aislantes (p.e. vidrios), la refrigeración puede no ser suficiente y el calentamiento puede provocar la rotura de la muestra. Como el calentamiento es mayor cuanto mayor sea la potencia aplicada, para el análisis de muestras aislantes no se emplean potencias altas, lo cual limita la sensibilidad de los análisis de este tipo de muestras.

Aunque las descargas luminiscentes de dc y rf que operan de modo continuo (con una función continua) han sido las más empleadas

tradicionalmente en GD, durante la última década las descargas que operan en modo pulsado (la potencia aplicada varía súbitamente de forma periódica en forma de pulsos) se han desarrollado enormemente debido a las potenciales ventajas que presentan frente a las que operan en modo continuo. 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 ionización y excitación¹⁶⁴ 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.¹⁶⁴

Los parámetros más importantes que determinan las características de una descarga luminiscente pulsada son: la duración del pulso (el tiempo transcurrido entre el inicio y el final de un pulso, durante el que se está aplicando la potencia), el periodo (el tiempo transcurrido entre el inicio de un pulso y el siguiente) y el “*duty cycle*” (el cociente entre la duración del pulso y el periodo, expresado en porcentaje). Frecuentemente se habla de “perfil de pulso” cuando se representa la intensidad de la señal frente al tiempo, limitado a un periodo. Durante el periodo del pulso la población de iones (y por ende, la intensidad de las señales) varía considerablemente, ya que los procesos que ocurren en el plasma varían de un momento a otro. Se pueden distinguir tres regiones temporales en la descarga luminiscente pulsada^{164,165}. En la Figura Figura I-24 se recogen las diferentes regiones del perfil de pulso, denominadas prepeak, plateau y afterpeak o *afterglow*. Además, hay una etapa final de reposo entre el final del afterpeak y el siguiente pulso.

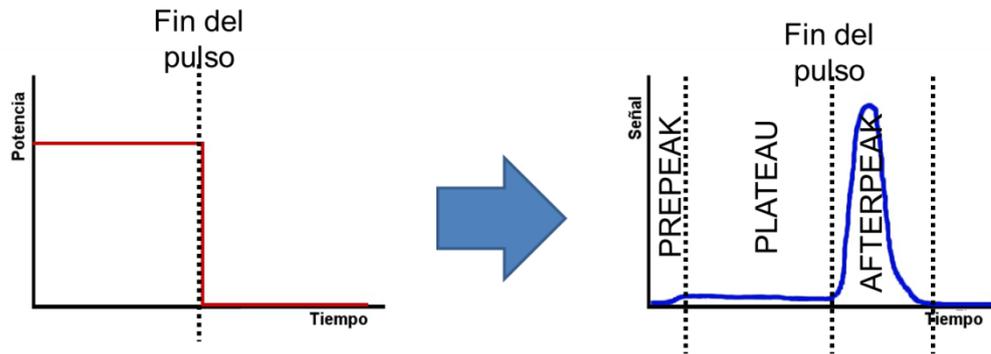


Figura I-24: Ejemplo de perfil de pulso de un analito presentes en la muestra sólida. El afterpeak comienza inmediatamente después de que se apaga el pulso.

- **Prepeak.-** Es la primera etapa y comprende el intervalo de tiempo transcurrido entre el comienzo de la descarga hasta su estabilización. En esta región las especies contaminantes presentes en el plasma exhiben un rápido incremento en su intensidad de señal debido a excitación/ionización por mecanismos de impacto electrónico antes de decaer en la siguiente región (plateau)¹⁶⁶. Debido a que aún no se ha arrancado apenas material de la muestra, esta región no suele ser de interés analítico aunque sí se detectan iones procedentes del gas del plasma.
- **Plateau.-** Es la región que va desde prácticamente el comienzo hasta el final del pulso y por tanto hay arrancado de material. En esta región el plasma muestra características semejantes a las de las descargas luminiscentes no pulsadas¹⁶⁶. Se pueden encontrar iones procedentes tanto del gas como del material arrancado y, debido al mecanismo de ionización por impacto electrónico, se pueden producir fragmentaciones en iones moleculares procedentes del material arrancado. Mientras se está aplicando potencia (*prepeak* y *plateau*) se forman átomos de gas excitados metaestables por choques de los átomos de gas con electrones o con otros átomos o iones, dando lugar a 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 que se forman mediante la recombinación de iones de argón positivos con electrones¹⁶⁷. Se produce un número mucho mayor de átomos de argón excitados metaestables que en el *prepeak* y el *plateau*¹⁶⁶, favoreciendo a su vez la ionización Penning: se produce un aumento de la señal de los analitos procedentes del material arrancado. Por el contrario, los iones procedentes del gas de descarga disminuyen por la recombinación con los electrones^{166,168}. Además de un aumento de las señales en el “afterpeak” en comparación con el modo de operación continuo, esta región permite una discriminación selectiva de las especies generadas en el plasma, de manera que se podrían separar los iones procedentes de la muestra de las especies contaminantes presentes en el gas de descarga¹⁶⁹.

En cualquier caso, el empleo de descargas luminiscentes pulsadas proporciona una mayor sensibilidad^{166,170} que las que operan en modo continuo, aunque el mayor potencial de las descargas pulsadas se encuentra cuando se utiliza en combinación con un espectrómetro de masas con discriminación temporal. Los primeros equipos que disponían de descargas pulsadas no tenían la capacidad de registrar las variaciones de la señal durante la duración de los pulsos y simplemente obtenían una señal promedio. El empleo de la espectrometría de masas, concretamente la espectrometría de masas de tiempo de vuelo, permite medir la señal en diferentes intervalos a lo largo del perfil del, de manera que se puede registrar la señal en regiones temporales en las que la sensibilidad es máxima. Por ello, las medidas se realizan tomando la intensidad de las señales en el máximo del afterpeak (si no hay interferencias espectrales en tal región del perfil de pulso), de manera que se obtiene la mayor sensibilidad posible. Se ha observado además que el máximo del afterpeak de las especies atómicas, es más tardío cuanto mayor sea la relación m/z del analito, aunque tal diferencia es inapreciable para elementos de m/z similares.

Por otro lado, en las descargas luminiscentes pulsadas las poblaciones de los distintos iones pueden variar, por lo que hay iones que se encuentran en ciertos intervalos del pulso y no en otros. Este hecho puede aprovecharse para eliminar ciertas interferencias mediante la selección de un intervalo en el perfil de pulso en el que el analito esté presente y el interferente no^{164,168,171}. Adicionalmente, es posible obtener diferente información dependiendo de la región del pulso (p.e. fragmentos en el *plateau* e iones moleculares en el *afterpeak*).

I.4.2. Características de la fuente de GD (MS)

Las principales características de las fuentes de descarga luminiscente son su excelente resolución en profundidad (~1 nm) y mínimos efectos de matriz, lo que permite que sea posible llevar a cabo la cuantificación de las muestras de manera relativamente sencilla. En las fuentes de GD el arrancado de material tiene lugar de manera que se produce un cráter con fondo plano en la superficie de la muestra a analizar, lo cual es imprescindible para que no haya arrancado simultáneo en dos o más capas. En la Figura I-25 se muestra de manera esquemática cómo es el arrancado de la muestra por los iones del gas de descarga para obtener un perfil en profundidad. Las condiciones experimentales de análisis han de optimizarse cuidadosamente para cada aplicación con el objetivo de conseguir un compromiso entre sensibilidad y resolución en profundidad. En cualquier caso, cabe mencionar que la resolución en profundidad en las fuentes de GD empeora a medida que se profundiza en la muestra¹⁷².

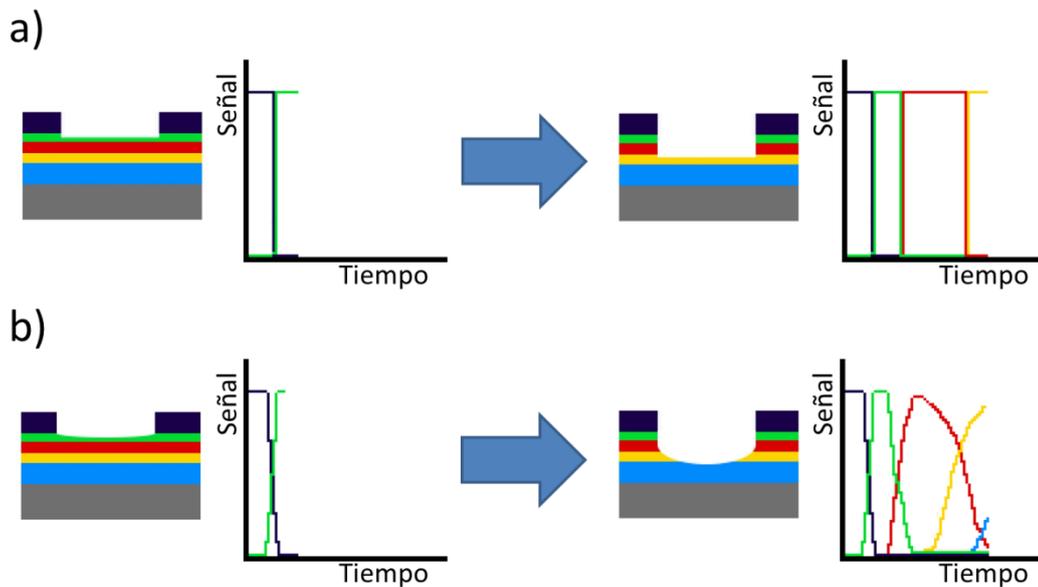


Figura I-25: Esquema del arrancado del material de la muestra empleando una fuente de GD y perfiles de intensidad frente a tiempo de arrancado. a) Arrancado del material en condiciones óptimas (cráter de fondo plano); b) Arrancado de material en condiciones no optimizadas.

En cuanto a la alta sensibilidad de la técnica, ésta se debe principalmente al empleo de la espectrometría de masas en la etapa de detección. Sin embargo, el tipo de descarga luminiscente empleado (corriente continua, radiofrecuencia, descargas pulsadas, etc.) también tiene una influencia directa en los iones generados. Los analizadores de masas más empleados en las fuentes de GD son los de tipo sector magnético y el tiempo de vuelo.

Es habitual encontrar fuentes de GD acopladas a espectrómetros de masas tipo sector magnético, los cuales se usan para el análisis de materiales semiconductores¹⁷³. Sin embargo, el sector magnético es poco adecuado para el análisis en profundidad de muestras con capas delgadas debido a que es un analizador secuencial. Esto no ocurriría si se emplea un sector magnético en combinación con varios detectores, o mejor aún, un analizador de masas de tiempo de vuelo, el cual permite detectar todos los analitos presentes en el material arrancado en un instante dado. Adicionalmente, el TOF presenta otras

ventajas, como la mayor transmisión de iones y una discriminación de masas pequeña¹⁷⁴.

I.4.3. Análisis cuantitativos del perfil en profundidad

La determinación del Perfil Cuantitativo en Profundidad (composición cuantitativa de un sólido en función de su distancia a la superficie externa) requiere un método de cuantificación que permita transformar las medidas de intensidad de emisión en concentración, y las de tiempo de arrancado en profundidad de penetración en el material¹⁷⁵. Como se indica en la Figura I-26, los perfiles cualitativo y cuantitativo de una misma muestra pueden ser muy diferentes, debido principalmente a variaciones en la velocidad de arrancado durante el análisis. Estudiando únicamente el perfil cualitativo (Figura I-26a) se podría pensar que el espesor de la capa inicial de Fe y la de Zn son del mismo orden, sin embargo, en el perfil cuantitativo se observa como la capa de Zn tiene un espesor aproximadamente cinco veces superior a la de Fe. Por otro lado, la relación de las intensidades Zn/Fe en la capa de Zn es aproximadamente 30:25 (Figura I-26a), lo que podría llevar a la equivocación de pensar que la relación de las concentraciones sería del mismo orden. Sin embargo, en la Figura I-26b se observa como la concentración de Zn es cuatro veces superior a la de Fe.

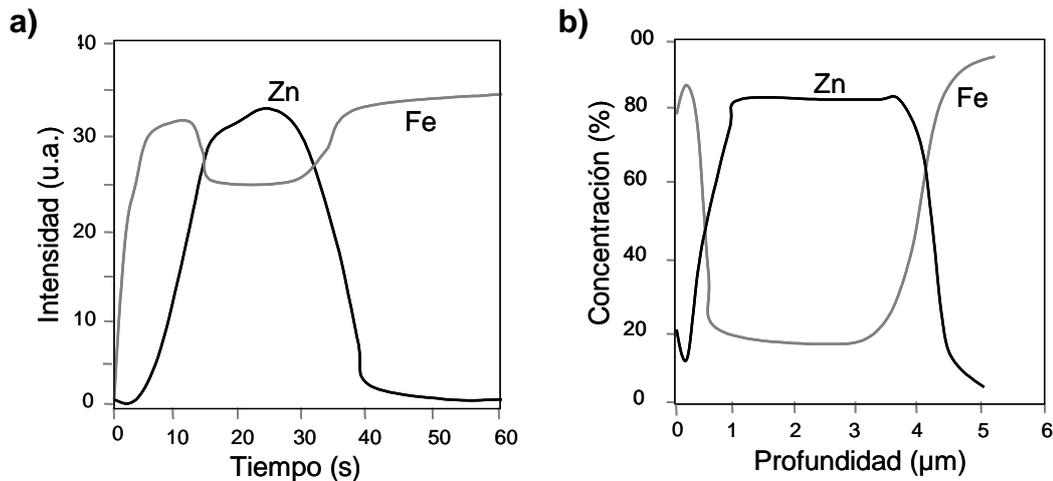


Figura I-26: Perfil en profundidad de un recubrimiento de doble capa Zn-Fe sobre acero: a) Perfil cualitativo. b) Perfil cuantitativo. Imágenes tomadas de [176].

La determinación del perfil cuantitativo en profundidad constituye hoy en día un campo muy interesante y en continuo desarrollo para las descargas luminiscentes, principalmente para el análisis de materiales no conductores. A continuación, se describen dos de las limitaciones con las que se encuentra la técnica a la hora de llevar a cabo este tipo de análisis:¹⁷⁷

i) La calibración en muestras homogéneas puede hacerse fácilmente empleando materiales de referencia de matriz similar. Sin embargo, cuando se realiza un perfil en profundidad a menudo las diferentes capas que constituyen la muestra poseen matrices muy diferentes, por lo que la cuantificación requiere un método de calibración multimatriz. Además, en este caso resulta imposible emplear el elemento mayoritario de la muestra como patrón interno, ya que en cada capa éste puede ser diferente.

ii) Las condiciones eléctricas de la descarga varían considerablemente cuando el arrancado se realiza en capas de naturaleza muy diferente. Estos cambios pueden afectar a las velocidades de arrancado y las intensidades de emisión, por lo que deben ser tenidos muy en cuenta en el método de cuantificación.

Hasta la fecha se han desarrollado diferentes métodos para llevar a cabo la cuantificación del perfil en profundidad de materiales conductores empleando descargas luminiscentes de corriente continua.¹⁷⁸⁻¹⁸⁰ Así por ejemplo, Payling y colaboradores¹⁸¹⁻¹⁸⁴ han propuesto diferentes algoritmos para la cuantificación en profundidad de películas de óxido y recubrimientos de elevada dureza, en los que se incluyen correcciones para el hidrógeno, el “dc-bias”, la densidad o la señal del fondo o “background”. Sin embargo, aplicando las descargas luminiscentes de radiofrecuencia al análisis de muestras no conductoras, al igual que ocurría para el análisis de sólidos homogéneos, es preciso mejorar el control de los parámetros eléctricos de la descarga para poder desarrollar métodos de cuantificación adecuados. La posibilidad de medir la potencia real acoplada a la descarga, así como conocer la corriente eléctrica y el voltaje “dc-bias” desarrollado en la superficie de las muestras no conductoras, permitiría desarrollar métodos de cuantificación para las rf-GDs similares a los empleados para la cuantificación con las dc-GDs.

I.4.4. Aplicaciones representativas de la técnica GD-MS

La técnica GD-MS es una potente herramienta analítica que ha demostrado su aplicabilidad para la caracterización de una amplia variedad de muestras. Además, aunque se emplea habitualmente para el análisis directo de muestras sólidas, esta técnica también puede utilizarse para muestras gaseosas¹⁸⁵. Además, también se puede acoplar a otro tipo de sistemas, como un cromatógrafo de gases o un sistema láser. A continuación se describen diferente tipo de aplicaciones de la técnica GD-MS.

- **Análisis de metales de alta pureza y aleaciones.-** Debido a que las primeras descargas luminiscentes (de corriente continua y no pulsadas) estaban limitadas al análisis de muestras conductoras, las primeras muestras que se empezaron a analizar con las descargas luminiscentes fueron las muestras metálicas, lo cual se mantiene en la actualidad. La técnica GD-MS puede emplearse tanto para

análisis de rutina (controles de calidad, etc.) o para investigación¹⁸⁶⁻¹⁸⁸.

- **Análisis de semiconductores y células solares.-** El área de los materiales semiconductores y la caracterización de dispositivos fotovoltaicos es uno de los campos de aplicación donde mayor incremento han sufrido las GDs en los últimos años. Las técnicas GD-OES y GD-MS han sido empleadas con éxito para el análisis de películas de ZnO dopadas con aluminio (AZO)¹⁸⁹, silicio con boro implantado para aplicaciones solares^{190,191}, impurezas en células solares de silicio^{192,193} y, más recientemente, para la caracterización de células solares de tipo Perovskita (Figura I-27)¹⁹⁴. Además, empleando un prototipo de rf-PGD-TOFMS se ha investigado el análisis de células solares de capa fina basadas en silicio amorfo¹⁹⁵.

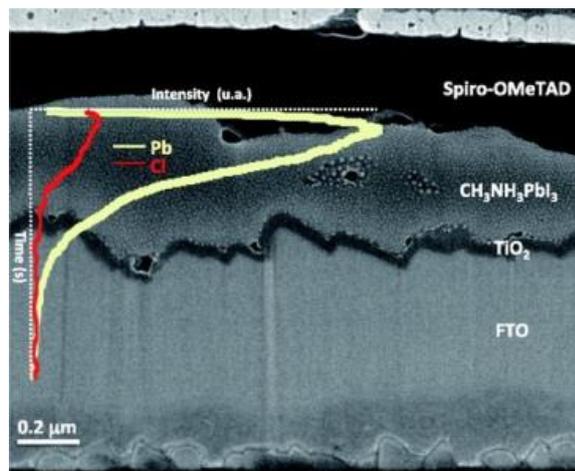


Figura I-27: Distribución de Cl y Pb en una capa de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perteneciente a una célula solar de perovskita, obtenida mediante GD-OES. Imagen tomada de [194].

- **Análisis de vidrios y muestras cerámicas.-** Los vidrios son también un tipo de muestra cuyo control de calidad es importante en la industria actual. Las descargas luminiscentes de rf permiten el análisis de este tipo de materiales¹⁹⁶, incluyendo vidrios con algún tipo de recubrimiento (Figura I-28)^{197,198}.

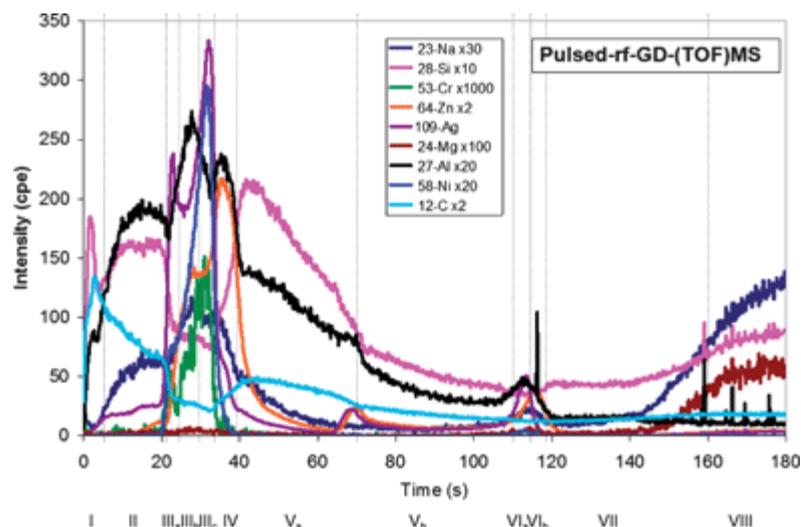


Figura I-28: Perfil en profundidad cuantitativo de un vidrio con recubrimiento multicapa obtenido empleando la técnica GD-TOFMS. Imagen tomada de [197].

- **Análisis de polímeros.-** La capacidad de la técnica GD-MS para generar espectros moleculares tiene especial importancia para el análisis de polímeros^{199,200}. El estudio de los iones poliatómicos producidos en la descarga luminiscente permite identificar los polímeros presentes en el material arrancado a partir de su espectro de masas^{201,202} (Figura I-29). Además de la identificación de los polímeros, se pueden obtener perfiles en profundidad, ya que el análisis molecular no es incompatible con realizar un análisis en profundidad de muestras con capas²⁰².

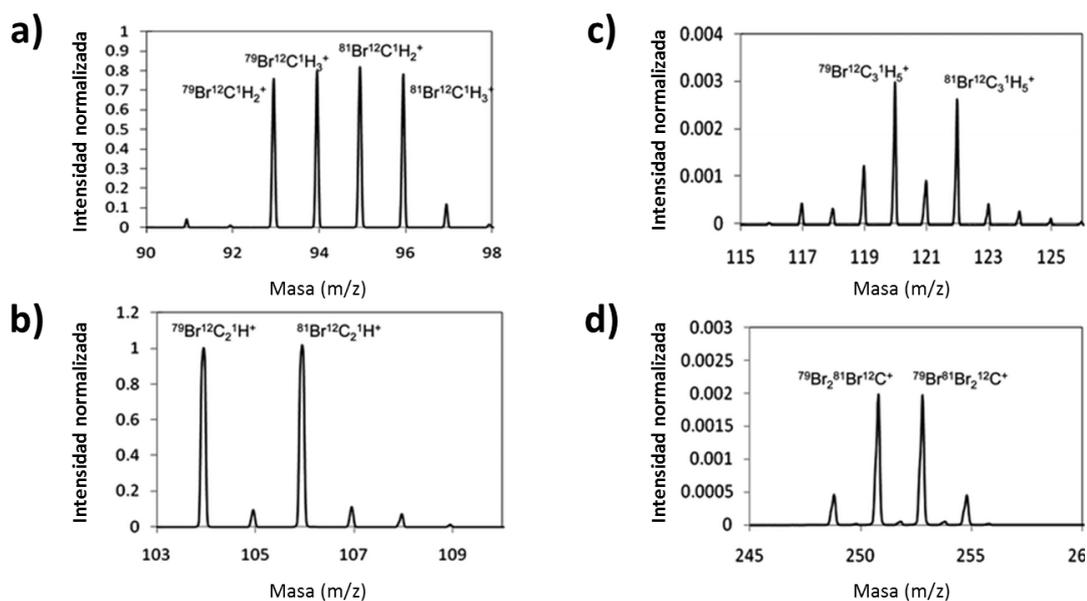


Figura I-29: Regiones representativas del espectro de masas (normalizado con respecto a la intensidad del ión $^{12}\text{C}^+$) obtenido mediante rf-PGD-TOFMS de un polímero que contiene TBBPA (27.9% Br). a) 90–98 m/z; b) 103–110 m/z; c) 115–126 m/z and d) 245–260 m/z. Imagen adaptada de [201].

- **Acoplamiento con otras técnicas (LA-GD-MS y GC-GD-MS).**- Con objeto de mejorar la resolución lateral de las fuentes de GD (en el rango de 4 mm), se han desarrollado el acoplamiento de un sistema de ablación láser con una fuente de descarga luminiscente²⁰³ donde se emplea un sistema láser para el arrancado de la muestra (LA-GD-MS). De esta manera la resolución lateral es de unas pocas micras, y el empleo de la descarga luminiscente como fuente de ionización aporta una buena sensibilidad y la posibilidad de obtener espectros moleculares^{204,205}. Por otro lado, en el caso de que las muestras de interés no sean sólidos, es posible acoplar la cromatografía de gases para introducir analitos volátiles en fase gaseosa en la fuente de GD. La función de la fuente de ionización GD es la fragmentación de los analitos orgánicos, para su posterior identificación y cuantificación²⁰⁶. En este sentido se han desarrollado métodos de cuantificación para el análisis de muestras medioambientales²⁰⁷.

I.5. Bibliografía

¹ C. Dhass, "Fundamentals of Contemporary Mass Spectrometry" (2007), Wiley-Inter-science, Hoboken, New Jersey (USA), capítulo 1, pp. 3-13. ISBN 978-0-471-68229-5.

² Irma Lavagnini, Franco Magno, Roberta Seraglia, Pietro Traldi; "Quantitative Applications of Mass Spectrometry" (2006), John Wiley & Sons Ltd, West Sussex (England), capítulo 1, pp. 4-6. ISBN-13 978-0-470-02516-1.

³ Jorge Pisonero, Beatriz Fernández, Detlef Günther; "Critical revision of GD-MS, LA-ICP-MS and SIMS as inorganic mass spectrometric techniques for direct solid analysis", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **24** (2009), pp. 1145-1160.

⁴ Alfred Benninghoven, "Chemical Analysis of Inorganic and Organic Surfaces and Thin Films by Static Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS)", *Angewandte Chemie International Edition in English* **33** (1994), pp. 1023-1043.

⁵ Michael Karas, Ralf Krüger; "Ion Formation in MALDI: The Cluster Ionization Mechanism", *Chemical Reviews* **103** (2003), pp. 427-439.

⁶ Elizabeth B. Kujawinski, Michael A. Freitas, Xu Zang, Patrick G. Hatcher, Kari B. Green-Church, R. Benjamin Jones; "The application of electrospray ionization mass spectrometry (ESI MS) to the structural characterization of natural organic matter", *Organic Geochemistry* **33** (2002), pp. 171-180.

⁷ M. Corte Rodríguez, L. López Fernández, A. García Fernández, A. Suárez Rendueles, E. Menendez Pedregal, J. Bettmer, E. Blanco-González, M. Montes-Bayón, M. P. Gamasa and E. Lastra; "Elemental and molecular mass spectrometric strategies for probing interactions between DNA and new Ru(II) complexes containing phosphane ligands and either a tris(pyrazol-1-yl)borate or a pyridine bis(oxazoline) ligand", *Journal Analytical Atomic Spectrometry* **30** (2015), pp. 172-179.

⁸ Michael Barber, Robert S. Bordoli, Gerard J. Elliott, R. Donald Sedgwick, Andrew, N. Tyler; "Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry", *Analytical Chemistry* **54** (1982), pp. 645-657.

⁹ F. L. King, J. Teng, R. E. Steiner; "Glow Discharge Mass Spectrometry: Trace Element Determinations in Solid Samples", *Journal of Mass Spectrometry* **30** (1995), pp. 1061-1075.

¹⁰ Sabine Becker, "Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications" (2007), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, West Sussex (England), capítulo 2, pp. 65-68. ISBN 978-0-470-01200-0.

¹¹ Robert Thomas; "A beginner's guide to ICP-MS. Part II: The sample introduction system", *Spectroscopy* **16** (2001), pp. 56-60.

¹² Wanessa R. Melchert, Boaventura F. Reis, Fábio R.P. Rocha; "Green chemistry and the evolution of flow analysis. A review", *Analytica Chimica Acta* **714** (2012), pp. 8-19.

¹³ Maria Luiza D.P. Godoy, José Marcus Godoy, Renato Kowsmann, Guaciara M. dos Santos, Rosana Petinatti da Cruz; "²³⁴U and ²³⁰Th determination by FIA-ICP-MS and application to uranium-series disequilibrium in marine samples", *J. Environ. Radioactivity* **88** (2006), pp. 109-117.

¹⁴ M. R. Perez-Gregorio, N. Mateus, V. de Freitas; "Rapid Screening and Identification of New Soluble Tannin-Salivary Protein Aggregates in Saliva by Mass Spectrometry (MALDI-TOF-TOF and FIA-ESI-MS)", *Langmuir* **30** (2014), pp. 8528-8537.

¹⁵ Joanna Szpunar; "Bio-inorganic speciation analysis by hyphenated techniques", *Analyst* **125** (2000), pp. 963-988.

¹⁶ Alfredo Sanz-Medel, María Montes-Bayón, María Luisa Fernández Sánchez; "Trace element speciation by ICP-MS in large biomolecules and its potential for proteomics", *Analytical Bioanalytical Chemistry* **377** (2003), pp. 236-247.

¹⁷ Wilfried M.A. Niessen; "Liquid Chromatography-Mass Spectrometry" (2006), CRC Press, Boca Raton (Florida, USA), capítulo 1, pp. 3-22. ISBN: 978-0-8247-4082-5.

¹⁸ Ruedi Aebersold, Matthias Mann; "Mass spectrometry-based proteomics", *Nature* **422** (2003), pp. 198-207.

¹⁹ Jinshan Gao, Benjamin C. Owen, David J. Borton II, Zhicheng Jin, Hilikka I. Kenttämä; "HPLC/APCI Mass Spectrometry of Saturated and Unsaturated Hydrocarbons by Using Hydrocarbon Solvents as the APCI Reagent and HPLC Mobile Phase", *American Society for Mass Spectrometry* **23** (2012), pp. 816-822.

²⁰ Hans-Joachim Hübschmann, "Handbook of GC-MS: Fundamentals and Applications" (2015), John Wiley & Sons, Weinheim (Germany), capítulo 1, pp. 1-6. ISBN 978-3-527-33474-2.

²¹ Katja Dettmer-Wilde, Werner Engewald; "Practical Gas Chromatography: A Comprehensive Reference" (2014), Springer, Heidelberg (Alemania), capítulo 9, pp. 310-319. ISBN 978-3-642-54639-6.

²² Daniel Pröfrock, Andreas Prange; "Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) for Quantitative Analysis in Environmental and Life Sciences: A

Review of Challenges, Solutions, and Trends”, *Applied Spectroscopy* **66** (2012), pp. 843-868.

²³ Jenny Nelson, Helene Hopfer, Fabio Silva, Steve Wilbur, Jianmin Chen, Kumi Shiota Ozawa, Philip L. Wylie; “Evaluation of GC-ICP-MS/MS as a New Strategy for Specific Heteroatom Detection of Phosphorus, Sulfur, and Chlorine”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **63** (2015), pp. 4478-4483.

²⁴ Tomoyoshi Soga, Yuki Ueno, Hisako Naraoka, Yoshiaki Ohashi, Masaru Tomita, Takaaki Nishioka; “Simultaneous Determination of Anionic Intermediates for *Bacillus subtilis* Metabolic Pathways by Capillary Electrophoresis Electrospray Ionization Mass Spectrometry”, *Analytical Chemistry* **74** (2002), pp. 2233-2239.

²⁵ Alexander von Brocke, Graeme Nicholson, Ernst Bayer; “Recent advances in capillary electrophoresis/electrospray-mass spectrometry”, *Electrophoresis* **22** (2001), pp. 1251-1266.

²⁶ Harrison K. Musyimi, Damien A. Narcisse, Xia Zhang, Wieslaw Stryjewski, Steven A. Soper, Kermit K. Murray; “Online CE-MALDI-TOF MS Using a Rotating Ball Interface”, *Analytical Chemistry* **76** (2004), pp. 5968-5973.

²⁷ J. Throck Watson, O. David Sparkman; “Introduction to Mass Spectrometry: Instrumentation, Applications and Strategies for Data Interpretation”, 4ª edición (2008), capítulo 4, pág. 255. ISBN 978-0-470-51634-8.

²⁸ Edmond de Hoffmann, Vincent Stroobant; “Mass Spectrometry: Principles and Applications”, 3ª edición (2007), John Wiley & Sons Ltd, West Sussex (England), capítulo 1, pp. 33-41. ISBN 978-0-470-03310-4.

²⁹ J. Throck Watson, O. David Sparkman; “Introduction to Mass Spectrometry: Instrumentation, Applications and Strategies for Data Interpretation” 4ª edición (2008), capítulo 9, pp. 519-570. ISBN 978-0-470-51634-8.

³⁰ Dale S Cornett, Michelle L Reyzer, Pierre Chaurand; Richard M Caprioli; “MALDI imaging mass spectrometry: molecular snapshots of biochemical systems”, *Nature Methods* **4** (2007), pp. 828-833.

³¹ Andre Zavalin, Junhai Yang, Richard Caprioli; “Laser Beam Filtration for High Spatial Resolution MALDI Imaging Mass Spectrometry”, *American Society for Mass Spectrometry* **24** (2013), pp. 1153-1156.

³² John C. Vickerman, David Briggs (eds.); “TOF-SIMS: Materials Analysis by Mass Spectrometry”, 2ª edición (2013), IM Publications LLP, Chichester, West Sussex (England), capítulo 1, pp. 1-37. ISBN: 978-1-906715-17-5.

³³Edmond de Hoffmann, Vincent Stroobant; "Mass Spectrometry: Principles and Applications", 3ª edición (2007), John Wiley & Sons Ltd, West Sussex (England), capítulo 1, pp. 68-69. ISBN 978-0-470-03310-4.

³⁴ Cris Lewis, Stephen K. Doorn, David M. Wayne, Fred L. King, Vahid Majidi; "Characterization of a pulsed glow discharge laser ablation system using optical emission", *Applied Spectroscopy* **54** (2000), pp. 1236-1244.

³⁵ R. Kenneth Marcus; "Glow Discharge Spectroscopies" (1993), Plenum Press, Nueva York (USA), capítulo 1, pp. 26-37. ISBN: 978-0-306-44396-1.

³⁶ Rosario Pereiro, Auristela Solà-Vázquez, Lara Lobo, Jorge Pisonero, Nerea Bordel, N., José Manuel Costa, Alfredo Sanz-Medel; "Present and future of glow Discharge-Time of flight mass spectrometry in analytical chemistry", *Spectrochimica Acta Part B* **66** (2011), pp. 399-412.

³⁷ Auristela Solà-Vázquez, Azucena Lara-Gonzalo, José Manuel Costa-Fernández, Rosario Pereiro, Alfredo Sanz-Medel; "Gas chromatography coupled to tunable pulsed glow discharge time-of-flight mass spectrometry for environmental analysis", *Analyst* **135** (2010), pp. 987-993.

³⁸ Robert Thomas; "A beginner's guide to ICP-MS. Part III: The Plasma Source", *Spectroscopy* **16** (2001), pp. 26-30.

³⁹ Edmond de Hoffmann, Vincent Stroobant; "Mass Spectrometry: Principles and Applications", 3ª edición (2007), John Wiley & Sons Ltd, West Sussex (England), capítulo 1, pp. 69-72. ISBN 978-0-470-03310-4.

⁴⁰ Robert Thomas; "A beginner's guide to ICP-MS. Part IV: The Interface Region", *Spectroscopy* **16** (2001), pp. 26-34.

⁴¹ G. Schwedt; "Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis" (1995), Georg Thieme Verlag, Stuttgart (Alemania). ISBN: 978-3527308668.

⁴² Ángel Ríos Castro, María Cruz Moreno Bondi, Bartolomé M. Simonet Suau; "Técnicas espectroscópicas en Química Analítica: Volumen II – Espectrometría atómica, de iones y electrones" (2012), Editorial Síntesis, Madrid (España), capítulo 5, pp. 233-260. ISBN: 978-84-995893-1-2.

⁴³ Robert Thomas; "A beginner's guide to ICP-MS. Part V: The Ion Focusing System", *Spectroscopy* **16** (2001), pp. 38-44.

⁴⁴ Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, Stanley M. Crouch; "Skoog and West's Fundamentals of Analytical Chemistry", 9ª edición (2014), Cengage

Learning India Private Limited, Delhi (India), capítulo 29, pp. 802-817. ISBN: 978-81-315-2269-1.

⁴⁵ Edmond de Hoffmann, Vincent Stroobant; “Mass Spectrometry: Principles and Applications”, 3ª edición (2007), John Wiley & Sons Ltd, West Sussex (England), capítulo 2, pp. 85-174. ISBN 978-0-470-03310-4.

⁴⁶ J. Throck Watson, O. David Sparkman; “Introduction to Mass Spectrometry: Instrumentation, Applications and Strategies for Data Interpretation” 4ª edición (2008), capítulo 2, pp. 53-130. ISBN 978-0-470-51634-8.

⁴⁷ Robert Thomas; “A beginner’s guide to ICP-MS. Part VI: The Mass Analyzer”, *Spectroscopy* **16** (2001), pp. 44-48.

⁴⁸ J. Throck Watson, O. David Sparkman; “Introduction to Mass Spectrometry: Instrumentation, Applications and Strategies for Data Interpretation” 4ª edición (2008), capítulo 2, pp. 108-115. ISBN 978-0-470-51634-8.

⁴⁹ Irma Lavagnini, Franco Magno, Roberta Seraglia, Pietro Traldi; “Quantitative Applications of Mass Spectrometry” (2006), John Wiley & Sons Ltd, West Sussex (England), capítulo 1, pp. 15-19. ISBN-13 978-0-470-02516-1.

⁵⁰ Thomas Prohaska, Johanna Irrgeher, Andreas Zitek, Norbert Jakubowski; “Sector Field Mass Spectrometry for Elemental and Isotopic Analysis” (2015), Royal Society of Chemistry, Cambridge (England), capítulo 3, pp. 29-43. ISBN: 978-1-84973-392-2.

⁵¹ Michael E. Wieser, Johannes B. Schwieters; “The development of multiple collector mass spectrometry for isotope ratio measurements”, *International Journal of Mass Spectrometry* **242** (2005), pp. 97–115.

⁵² Richard M. Caprioli, Antonio Malorni, Giovanni Sindona; “Selected Topics in Mass Spectrometry in the Biomolecular Sciences” (1997), Springer Sciences+Business Media, Dordrecht (Países Bajos), pp. 183-212. ISBN: 978-94-011-5165-8.

⁵³ Boris A. Mamyryn; “Time-of-flight mass spectrometry (concepts, achievements, and prospects)”, *International Journal of Mass Spectrometry* **206** (2001), pp. 251-266.

⁵⁴ J. Throck Watson, O. David Sparkman; “Introduction to Mass Spectrometry: Instrumentation, Applications and Strategies for Data Interpretation”, 4ª edición (2008), capítulo 2, pp. 62-81. ISBN 978-0-470-51634-8.

⁵⁵ B. A. Mamyryn, V.I. Karataev, D.V. Shmikk, V.A. Zagulin; “The mass-reflectron, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution”, *Soviet Physics – Journal of Experimental and Theoretical Physics* **37** (1973) 4.

⁵⁶ Irma Lavagnini, Franco Magno, Roberta Seraglia, Pietro Traldi; "Quantitative Applications of Mass Spectrometry" (2006), John Wiley & Sons Ltd, Chichester, West Sussex (England), capítulo 1, pp. 25-27. ISBN-13 978-0-470-02516-1.

⁵⁷ Jorge Pisonero Castro; Tesis Doctoral "Nueva instrumentación basada en descargas luminiscentes con detección por espectrometría óptica y de masas: aplicación al análisis directo de materiales metálicos y vidrios", 2004.

⁵⁸ Marta Vázquez Peláez, José Manuel Costa-Fernández, Alfredo Sanz-Medel; "Critical comparison between quadrupole and time-of-flight inductively coupled plasma mass spectrometers for isotope ratio measurements in elemental speciation", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **17** (2002), pp. 950-957.

⁵⁹ Carl A. Burtis, Edward R. Ashwood, David E. Bruns; "Tietz Textbook of Clinical Chemistry and Molecular Diagnostics", 5ª edición (2012), Elsevier Saunders, St. Louis (EEUU), capítulo 14, pp. 329-353. ISBN: 978-1-4160-6164-9.

⁶⁰ Robert K. Boyd, Cecilia Basic, Robert A. Bethem; "Trace Quantitative Analysis by Mass Spectrometry" (2008), John Wiley & Sons Ltd, Chichester, West Sussex (England), capítulo 7, pp. n/a. ISBN: 978-0-470-05771-1.

⁶¹ J. Throck Watson, O. David Sparkman; "Introduction to Mass Spectrometry: Instrumentation, Applications and Strategies for Data Interpretation", 4ª edición (2008), capítulo 2, pp. 136-147. ISBN 978-0-470-51634-8.

⁶² David W. Koppenaal, Charles J. Barinaga, M. Bonner Denton, Roger P. Sperline, Gary M. Hieftje, Gregory D. Schilling, Francisco J. Andrade, James H. Barnes, IV; "MS Detectors", *Analytical Chemistry* **77** (2005), pp. 418A-427A.

⁶³ Edmond de Hoffmann, Vincent Stroobant; "Mass Spectrometry: Principles and Applications", 3ª edición (2007), John Wiley & Sons Ltd, West Sussex (England), capítulo 3, pp. 175-188. ISBN 978-0-470-03310-4.

⁶⁴ Ángel Ríos Castro, María Cruz Moreno Bondi, Bartolomé M. Simonet Suau; "Técnicas espectroscópicas en Química Analítica: Volumen II – Espectrometría atómica, de iones y electrones" (2012), Editorial Síntesis, Madrid (España), capítulo 3, pp. 161-187. ISBN: 978-84-995893-1-2.

⁶⁵ F.L. Melquiades, C.R. Appoloni; "Application of XRF and field portable XRF for environmental analysis", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **262** (2004), pp. 533-541.

⁶⁶ Peter Brouwer; “Theory of XRF: Getting acquainted with the principles”, 2ª edición (2006), PANalytical B.V., Almelo (Netherlands), capítulo 2, pp. 8-9. ISBN: 978-90-90-16758-9.

⁶⁷ Sanghamitra Majumdar, Jose R. Peralta-Videa, Hiram Castillo-Michel, Jie Hong, Cyren M. Rico, Jorge L. Gardea-Torresdey; “Applications of synchrotron μ -XRF to study the distribution of biologically important elements in different environmental matrices: A review”, *Analytica Chimica Acta* **755** (2012), pp. 1-16.

⁶⁸ Matthias Alfeld, Koen Janssens, Joris Dik, Wout de Nolf, Geert van der Snickt; “Optimization of mobile scanning macro-XRF systems for the *in situ* investigation of historical paintings”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **26** (2011), pp. 899-909.

⁶⁹ Daisuke Mori, Kazuo Yamada; “A Review of Recent Applications of EPMA to Evaluate the Durability of Concrete”, *Journal of Advanced Concrete Technology* **5** (2007), pp. 285-298.

⁷⁰ C. Merlet, X. Llovet; “Uncertainty and capability of quantitative EPMA at low voltage – A review”, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **32** 012016 (2012), pp. 1-15.

⁷¹ Ángel Ríos Castro, María Cruz Moreno Bondi, Bartolomé M. Simonet Suau; “Técnicas espectroscópicas en Química Analítica: Volumen II – Espectrometría atómica, de iones y electrones” (2012), Editorial Síntesis, Madrid (España), capítulo 6, pp. 261-314. ISBN: 978-84-995893-1-2.

⁷² Reinhard Noll; “Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications” (2012), Springer, Heidelberg (Germany), capítulo 2, pp. 7-15. ISBN: 978-3-642-20667-2.

⁷³ David W. Hahn, Nicolás Omenetto, “Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields”, *Applied Spectroscopy* **66** (2012), 347-419.

⁷⁴ Walid Tawfik Y. Mohamed; “Improved LIBS limit of detection of Be, Mg, Si, Mn, Fe and Cu in aluminum alloy samples using a portable Echelle spectrometer with ICCD camera”, *Optics & Laser Technology* **40** (2008), pp. 30-38.

⁷⁵ Jennifer L. Gottfried, Frank C. De Lucia Jr., Chase A. Munson, Andrzej W. Miziolek; “Laser-induced breakdown spectroscopy for detection of explosives residues: a review of recent advances, challenges, and future prospects”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **395** (2009), pp. 283-300.

⁷⁶ David W. Hahn, Nicolás Omenetto, “Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma–Particle Interactions: Still-Challenging Issues Within the Analytical Plasma Community”, *Applied Spectroscopy* **64** (2010), 335A-366A.

⁷⁷ Norbert Jakubowski, Roland Dorka, Edward Steers, Agnès Tempez; “Trends in glow discharge spectroscopy”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **22** (2007), pp. 722-735.

⁷⁸ Richard Payling, Delwyn Jones, Arne Bengtson; “Glow Discharge Optical Emission Spectrometry”, 1ª edición (1997), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, West Sussex (England), capítulo 1, pp. 20-47. ISBN: 978-0-471-96683-8.

⁷⁹ Alwyn B. Anfone, R. Kenneth Marcus; “Radio frequency glow discharge optical emission spectrometry (rf-GD-OES) analysis of solid glass samples”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **16** (2001), pp. 506-513.

⁸⁰ Claudia González de Vega, Deborah Alberts, Vipin Chawla, Gaurav Mohanty, Ivo Utke, Johann Michler, Rosario Pereiro, Nerea Bordel, Gerardo Gamez; “Use of radiofrequency power to enable glow discharge optical emission spectroscopy ultrafast elemental mapping of combinatorial libraries with nonconductive components: nitrogen-based materials”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **406** (2014), pp. 7533-7538.

⁸¹ Johann Angeli, Arne Bengtson, Annemie Bogaerts, Volker Hoffmann, Vasile-Dan Hodoroaba, Edward Steers; “Glow discharge optical emission spectrometry: moving towards reliable thin film analysis—a short review”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **18** (2003), pp. 670-679.

⁸² C. Battistoni, G. Mattogno, E. Paparazzo; “Quantitative Surface Analysis by XPS: A Comparison Among Different Quantitative Approaches”, *Surface and Interface Analysis* **7** (1985), pp. 117-121.

⁸³ Noel H. Turner, John A. Schreifels; “Surface Analysis: X-ray Photoelectron Spectroscopy and Auger Electron Spectroscopy”, *Analytical Chemistry* **72** (2000), pp. 99R-110R.

⁸⁴ Suiling Wang, Catherine N. Mulligan; “Speciation and surface structure of inorganic arsenic in solid phases: A review”, *Environment International* **34** (2008), pp. 867-879.

⁸⁵ M. Escher, K. Winkler, O. Renault, N. Barrett; “Applications of high lateral and energy resolution imaging XPS with a double hemispherical analyser based

spectromicroscope”, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **178-179** (2010), pp. 303-316.

⁸⁶ Akira Ohki, Tsunenori Nakajima, Yuka Sakaguchi, Akira Iwashita, Hirokazu Takanashi; “Analysis of arsenic and some other elements in coal fly ash by X-ray photoelectron spectroscopy”, *Journal of Hazardous Materials* **B119** (2005), pp. 213-217.

⁸⁷ Siegfried Hofmann; “Advances in sputter depth profiling using AES”, *Surface and Interface Analysis* **35** (2003), pp. 556-563.

⁸⁸ Sabine Becker, “Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications” (2007), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, West Sussex (England), capítulo 2, pp. 46-50. ISBN 978-0-470-01200-0.

⁸⁹ Eric Denoyer, René Van Grieken, Fred Adams, David F. S. Natusch, “Laser Microprobe Mass Spectrometry 1: Basic Principles and Performance Characteristics”, *Analytical Chemistry* **54** (1982), pp. 26A-41A.

⁹⁰ Bibudhendra Sarkar, “Heavy Metals in the Environment” (2002), Marcel Dekker, New York (USA), capítulo 2, p. 55. ISBN: 978-0-203-90930-0.

⁹¹ Anke M. Herrmann, Karl Ritz, Naoise Nunan, Peta L. Clode, Jennifer Pett-Ridge, Matt R. Kilburn, Daniel V. Murphy, Anthony G. O’Donnell, Elizabeth A. Stockdale; “Nano-scale secondary ion mass spectrometry — A new analytical tool in biogeochemistry and soil ecology: A review article”, *Soil Biology & Biochemistry* **39** (2007), pp. 1835-1850.

⁹² Julien Malherbe, Florent Penen, Marie-Pierre Isaure, Julia Frank, Gerd Hause, Dirk Dobritsch, Etienne Gontier, François Horr ard, François Hillion, Dirk Schaumlöffel; “A New Radio Frequency Plasma Oxygen Primary Ion Source on Nano Secondary Ion Mass Spectrometry for Improved Lateral Resolution and Detection of Electropositive Elements at Single Cell Level”, *Analytical Chemistry* **88** (2016), pp. 7130-7136.

⁹³ S. Hoffman; “Sputter-depth profiling for thin-film analysis”, *Philosophical Transactions of the Royal Society A* **362** (2004), pp. 55-75.

⁹⁴ S. Chehreh Chelgani, , B. Hart; “TOF-SIMS studies of surface chemistry of minerals subjected to flotation separation – A review”, *Minerals Engineering* **57** (2014), pp. 1-11.

⁹⁵ Erika R. Amstalden van Hove, Donald F. Smith, Ron M.A. Heeren; “A concise review of mass spectrometry imaging”, *Journal of Chromatography A* **1217** (2010), pp. 3946-3954.

⁹⁶ Jean-Luc Guerquin-Kern, Ting-Di Wu, Carmen Quintana, Alain Croisy; “Progress in analytical imaging of the cell by dynamic secondary ion mass spectrometry (SIMS microscopy)”, *Biochimica et Biophysica Acta* **1724** (2005), pp. 228-238.

⁹⁷ John C. Vickerman, David Briggs (eds.); “TOF-SIMS: Materials Analysis by Mass Spectrometry”, 2ª edición (2013), IM Publications LLP, Chichester, West Sussex (England), capítulo 25, pp. 661-684. ISBN: 978-1-906715-17-5.

⁹⁸ Detlef Günther, Bodo Hattendorf; “Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry”, *Trends in Analytical Chemistry* **24** (2005), pp. 255-265.

⁹⁹ Aleš Hrdlička, Vítězslav Otruba, Karel Novotný, Detlef Günther, Viktor Kanický; “Feasibility of depth profiling of Zn-based coatings by laser ablation inductively coupled plasma optical emission and mass spectrometry using infrared Nd:YAG and ArF* lasers”, *Spectrochimica Acta Part B* **60** (2005), pp. 307-318.

¹⁰⁰ Bodo Hattendorf, Jorge Pisonero, Detlef Günther, Nerea Bordel; “Thickness Determination of Subnanometer Layers Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry”, *Analytical Chemistry* **84** (2012), pp. 8771-8776.

¹⁰¹ Natalia Miliszkievicz, Stanisław Walas, Anna Tobiasz; “Current approaches to calibration of LA-ICP-MS analysis”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **30** (2015), pp. 327-338.

¹⁰² Hans-Rudolf Kuhn, Detlef Günther; “Elemental fractionation studies in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry on laser-induced brass aerosols”, *Analytical Chemistry* **75** (2003), pp. 747-753.

¹⁰³ Chunyi Liu, Xianglei Mao, Sam S. Mao, Ralph Greif, Richard E. Russo; “Particle size dependent chemistry from laser ablation of brass”, *Analytical Chemistry* **77** (2005), pp. 6687-6691.

¹⁰⁴ McLean, N. M., J. F. Bowring, S. A. Bowring, “An algorithm for U-Pb isotope dilution data reduction and uncertainty propagation”, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **12** (2011), pp. n/a.

¹⁰⁵ K. Janssens, R. Van Grieken (eds.); “Non-destructive Micro Analysis of Cultural Heritage Materials” (2004), Elsevier, Amsterdam (Países Bajos), capítulo 7, pp 313-358. ISBN: 978-0444507389.

¹⁰⁶ Richard E. Russo, Xianglei Mao, Oleg V. Borison; “Laser ablation sampling”, *Trends in Analytical Chemistry* **17** (1998), pp. 461-469.

¹⁰⁷ M. Motelica-Heino, O.F.X. Donard, J.M. Mermet; "Laser Ablation of synthetic geological powders using ICP-AES detection: effects of the matrix, chemical form of the analyte and laser wavelength", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **14** (1999), pp. 675-682.

¹⁰⁸ M.L. Alexander, M.R. Smith, J.S. Hartman, A. Mendoza, D.W. Koppenaal; "Laser ablation inductively coupled mass spectrometry", *Applied Surface Science* **127-129** (1998), pp. 255-261.

¹⁰⁹ Richard E. Russo, Xianglei Mao, Oleg V. Borison, Haichen Liu; "Influence of wavelength on fractionation in laser ablation ICP-MS", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **15** (2000), pp. 1115-1120.

¹¹⁰ D. Günther, I. Horn, B. Hattendorf; "Recent trends and developments in laser ablation-ICP-mass spectrometry", *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **368** (2000), pp.4-14.

¹¹¹ Jorge Pisonero, Detlef Günther; "Femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: fundamentals and capabilities for depth profiling analysis", *Mass Spectrometry Reviews* **27** (2008), pp. 609-623.

¹¹² Hans-Rudolf Kuhn, Detlef Günther; "The agglomeration state of nanosecond laser-generated aerosol particles entering the ICP", *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **383** (2005), pp. 434-441.

¹¹³ Peter Weis, Horst P. Beck, Detlef Günther; "Characterizing ablation and aerosol generation during elemental fractionation on absorption modified lithium tetraborate glasses fusing LA-ICP-MS", *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **381** (2005), pp. 212-224.

¹¹⁴ Roland Hergenröder; "Laser-generated aerosols in laser ablation for inductively coupled plasma spectrometry", *Spectrochimica Acta Part B* **61** (2006), pp. 284-300.

¹¹⁵ Ingo Horn, Detlef Günther; "The influence of ablation carrier gases Ar, He and Ne on the particle size distribution and transport efficiencies of laser ablation-induced aerosols: implications for LA-ICP-MS", *Applied Surface Science* **207** (2003), pp. 144-157.

¹¹⁶ Ciaran O'Connor, Barry L. Sharp, Peter Evans; "On-line additions of aqueous standards for calibration of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: theory and comparison of wet and dry plasma conditions", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **21** (2006), pp. 556-565.

¹¹⁷ Ingo Horn, Roberta L. Rudnick, William F. McDonough; "Precise elemental and isotope ratio determination by simultaneous solution nebulization and laser ablation-

ICP-MS: application to U–Pb geochronology”, *Chemical Geology* **164** (2000), pp. 281-301.

¹¹⁸ Beatriz Fernández, Fanny Claverie, Christophe Pécheyrán, Olivier F. X. Donard; “Solid-spiking isotope dilution laser ablation ICP-MS for the direct and simultaneous determination of trace elements in soils and sediments”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **23** (2008), pp. 367-377.

¹¹⁹ Jhanis J. Gonzalez, Alberto Fernandez, Dayana Oropeza, Xianglei Mao, Richard E. Russo; “Femtosecond laser ablation: Experimental study of the repetition rate influence on inductively coupled plasma mass spectrometry performance”, *Spectrochimica Acta Part B* **63** (2008), pp. 277-286.

¹²⁰ Estelle Ricard, Christophe Pécheyrán, Georgia Sanabria Ortega, Alain Prinzhofer, Olivier F. X. Donard; “Direct analysis of trace elements in crude oils by high-repetition-rate femtosecond laser ablation coupled to ICPMS detection”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **399** (2011), pp 2153–2165

¹²¹ Christina Stadlbauer, Christian Reiter, Beatrix Patzak, Gerhard Stingeder, Thomas Prohaska; “History of individuals of the 18th/19th centuries stored in bones, teeth, and hair analyzed by LA-ICP-MS — a step in attempts to confirm the authenticity of Mozart’s skull”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **388** (2007), pp. 593-602.

¹²² W. D. James, E. S. Dahlin, D. L. Carlson; “Chemical compositional studies of archaeological artifacts: Comparison of LA-ICP-MS to INAA measurements”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **263** (2005), pp. 697-702.

¹²³ Dean E. Arnold, Hector Neff, Michael D. Glascock, Robert J. Speakman; “Sourcing the Palygorskite Used in Maya Blue: A Pilot Study Comparing the Results of INAA and LA-ICP-MS”, *Latin American Antiquity* **18** (2007), pp. 44-58.

¹²⁴ Yoshinari Abe, Rodan Harimoto, Tadashi Kikugawa, Ken Yazawa, Akiko Nishisaka, Nozomu Kawai, Sakuji Yoshimura, Izumi Nakai; “Transition in the use of cobalt-blue colorant in the New Kingdom of Egypt”, *Journal of Archaeological Science* **39** (2012), pp. 1793-1808.

¹²⁵ Laure Dussubieux, Mark Golitko, Bernard Gratuze (eds.); “Recent Advances in Laser Ablation ICP-MS for Archaeology” (2016), Springer, Heidelberg (Alemania), part I, chapter “LA-ICP-MS Analysis of Ancient Silver Coins Using Concentration Profiles”, pp 73-87. ISBN: 978-3-662-49892-7.

¹²⁶ Laure Dussubieux, Peter Robertshaw, Micheal D. Glascock; “LA-ICP-MS analysis of African glass beads: Laboratory inter-comparison with an emphasis on the

impact of corrosion on data interpretation”, *International Journal of Mass Spectrometry* **284** (2009), pp. 152-161.

¹²⁷ Robert J. Speakman, Hector Neff, “Laser ablation-ICP-MS in archaeological research” (2005), University of New Mexico Press, Albuquerque, New Mexico (USA), capítulo 1, pp. 1-16. ISBN: 978-0826332547.

¹²⁸ Ioana Konz, Beatriz Fernández, M. Luisa Fernández, Rosario Pereiro, Héctor González, Lydia Álvarez, Miguel Coca-Prados, Alfredo Sanz-Medel; “Gold internal standard correction for elemental imaging of soft tissue sections by LA-ICP-MS: element distribution in eye microstructures”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **405** (2013), pp. 3091-3096.

¹²⁹ Jennifer O’Reilly, David Douglas, Julian Braybrook, P.-W. So, Eva Vergucht, Jan Garrevoet, Bart Vekemans, Laszlo Vincze, Heidi Goenaga-Infante; “A novel calibration strategy for the quantitative imaging of iron in biological tissues by LA-ICP-MS using matrix-matched standards and internal standardisation”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **29** (2014), pp. 1378-1384.

¹³⁰ Juliusz Bianga, Amina Bouslimani, Nicole Bec, François Quenet, Sandra Mounicou, Joanna Szpunar, Brice Bouyssiere, Ryszard Lobinski, Christian Larroque; “Complementarity of MALDI and LA ICP mass spectrometry for platinum anticancer imaging in human tumor”, *Metallomics* **6** (2014), pp. 1382-1386.

¹³¹ J. Sabine Becker, Andreas Matusch, Christoph Palm, Dagmar Salber, Kathryn A. Morton, J. Susanne Becker; “Bioimaging of metals in brain tissue by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) and metallomics”, *Metallomics* **2** (2010), pp. 104-111.

¹³² Estefanía Moreno-Gordaliza, Charlotte Giesen, Alberto Lázaro, Diego Esteban-Fernández, Blanca Humanes, Benito Cañas, Ulrich Panne, Alberto Tejedor, Norbert Jakubowski, M. Milagros Gómez-Gómez; “Elemental Bioimaging in Kidney by LA-ICP-MS As a Tool to Study Nephrotoxicity and Renal Protective Strategies in Cisplatin Therapies”, *Analytical Chemistry* **83** (2011), pp. 7933-7940.

¹³³ Gonzalo Huelga-Suarez, Beatriz Fernández, Mariella Moldovan, J. Ignacio García Alonso; “Detection of transgenerational barium dual-isotope marks in salmon otoliths by means of LA-ICP-MS”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **405** (2013), pp. 2901-2909.

¹³⁴ Bei Wu, Miroslav Zoriy, Yingxu Chen, J. Sabine Becker; “Imaging of nutrient elements in the leaves of *Elsholtzia splendens* by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS)”, *Talanta* **78** (2009), pp. 132-137.

- ¹³⁵ Jaume Seuma, Josephine Bunch, Alan Cox, Cameron McLeod, Jane Bell, Cliff Murray; “Combination of immunohistochemistry and laser ablation ICP mass spectrometry for imaging of cancer biomarkers”, *Proteomics* **8** (2008), pp. 3775-3784.
- ¹³⁶ Haiyan Chen, Juan ZhaoMin Zhang, Haibo Yang, Yuxiang Ma, Yueqing Gu; “MUC1 Aptamer-Based Near-Infrared Fluorescence Probes for Tumor Imaging”, *Molecular Imaging and Biology* **17** (2015), pp. 38-48.
- ¹³⁷ Syed R. Haider, Helen J. Reid, Barry L. Sharp; “Modification of tricine–SDS–PAGE for online and offline analysis of phosphoproteins by ICP-MS”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **397** (2010), pp 655-664.
- ¹³⁸ Ioana Konz, Beatriz Fernández, M. Luisa Fernández, Rosario Pereiro, Alfredo Sanz-Medel; “Absolute Quantification of Human Serum Transferrin by Species-Specific Isotope Dilution Laser Ablation ICP-MS”, *Analytical Chemistry* **83** (2011), pp. 5353-5360.
- ¹³⁹ Liuxing Feng, Dan Zhang, Jun Wang, Dairui Shen, Hongmei Li; “A novel quantification strategy of transferrin and albumin in human serum by species-unspecific isotope dilution laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)”, *Analytica Chimica Acta* **884** (2015), pp. 19-25.
- ¹⁴⁰ J. Susanne Becker, Miroslav Zoriy, Michael Przybylski, J. Sabine Becker; “Study of formation of Cu- and Zn-containing tau protein using isotopically-enriched tracers by LA-ICP-MS and MALDI-FTICR-MS”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **22** (2007), pp. 63-68.
- ¹⁴¹ Isam Khalaila, Alberta Bergamo, Francois Bussy, Gianni Sava, Paul J. Dyson; “The role of cisplatin and NAMI-A plasma-protein interactions in relation to combination therapy”, *International Journal Of Oncology* **29** (2006), pp. 261-268.
- ¹⁴² Yanhong He, Guochun Zhao, Min Sun, Xiaoping Xia; “SHRIMP and LA-ICP-MS zircon geochronology of the Xiong'er volcanic rocks: Implications for the Paleo-Mesoproterozoic evolution of the southern margin of the North China Craton”, *Precambrian Research* **168** (2009), pp. 213-222.
- ¹⁴³ Yongsheng Liu, Zhaochu Hu, Shan Gao, Detlef Günther, Juan Xu, Changgui Gao, Haihong Chen; “*In situ* analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard”, *Chemical Geology* **257** (2008) 34-43.

¹⁴⁴ Teresa Ubide, Cora A. McKenna, David M. Chew, Balz S. Kamber; “High-resolution LA-ICP-MS trace element mapping of igneous minerals: In search of magma histories”, *Chemical Geology* **409** (2015), pp. 157-168.

¹⁴⁵ Youngwoo Kil, Haemyeong Jung; “LA-ICP-MS analysis of natural rock samples using XRF glass beads”, *Geosciences Journal* **19** (2005), pp. 1535-1546.

¹⁴⁶ Franziska Nehring, Dorrit E. Jacob, Matthias G. Barth, Stephen F. Foley; “Laser-ablation ICP-MS analysis of siliceous rock glasses fused on an iridium strip heater using MgO dilution”, *Microchimica Acta* **160** (2008), pp. 153-163.

¹⁴⁷ Richard A. Cox, Derek H.C. Wilton; “U–Pb dating of perovskite by LA-ICP-MS: An example from the Oka carbonatite, Quebec, Canada”, *Chemical Geology* **235** (2006), pp. 21-32.

¹⁴⁸ Dagmar S. Urgast, Sarah Hill, In-Sook Kwun, John H. Beattie, Heidi Goenaga-Infante, Jörg Feldmann; “Zinc isotope ratio imaging of rat brain thin sections from stable isotope tracer studies by LA-MC-ICP-MS”, *Metallomics* **4** (2012), pp. 1057-1063.

¹⁴⁹ R. Kenneth Marcus, José A. C. Broekaert; “Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy” (2003), Chichester, West Sussex (England), capítulo 5, 175-214.

¹⁵⁰ Michael R. Winchester, R. Kenneth Marcus; “Emission characteristics of a pulsed, radiofrequency glow discharge atomic emission device”, *Analytical Chemistry* **64** (2002), pp 2067-2074.

¹⁵¹ R. Kenneth Marcus, José A. C. Broekaert; “Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy” (2003), Chichester, West Sussex (England), capítulo 3, 71-96. ISBN: ISBN 978-0-471-60699-4.

¹⁵² R. Kenneth Marcus; “Glow Discharge Spectroscopies” (1993), Plenum Press, Nueva York (USA), capítulo 2, pp. 17-66. ISBN: 978-0-306-44396-1.

¹⁵³ Thomas Nelis, Richard Payling; “Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: A Practical Guide” (2003), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, England, capítulo 11, pp. 154-155. ISBN: 978-0854045211.

¹⁵⁴ Vasile-Dan Hodoroba, Volker Hoffmann, Edward B. M. Steers, Klaus Wetzig; “Emission spectra of copper and argon in an argon glow discharge containing small quantities of hydrogen”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **15** (2000), pp. 951-958.

¹⁵⁵ Beatriz Fernández, Nerea Bordel, Rosario Pereiro, Alfredo 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”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **18** (2003), pp. 151-156.

¹⁵⁶ Kazuaki Wagatsuma, Kichinosuke Hirokawa; “Emission spectroscopic studies of Grimm-type glow discharge plasma with argon-helium gas mixtures”, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **42** (1987), pp. 523-531.

¹⁵⁷ Britta Lange, Ralf Matschat, Heinrich Kipphardt; “Enhancement of intensities in glow discharge mass spectrometry by using mixtures of argon and helium as plasma gases”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **389** (2007), pp. 2287-2296.

¹⁵⁸ Richard Payling, Delwyn Jones, Arne Bengston; “Glow Discharge Optical Emission Spectrometry”, 1ª edición (1997), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, West Sussex (England), capítulo 4, pp. 165-205. ISBN: 978-0-471-96683-8.

¹⁵⁹ Richard Payling, Delwyn Jones, Arne Bengston; “Glow Discharge Optical Emission Spectrometry”, 1ª edición (1997), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, West Sussex (England), capítulo 11, pp. 551-562. ISBN: 978-0-471-96683-8.

¹⁶⁰ Thomas Nelis, Richard Payling; “Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: A Practical Guide” (2003), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, England, capítulo 2, pp. 11-20. ISBN: 978-0854045211.

¹⁶¹ Richard Payling, Delwyn Jones, Arne Bengston; “Glow Discharge Optical Emission Spectrometry”, 1ª edición (1997), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, West Sussex (England), capítulo 5, pp. 207-242. ISBN: 978-0-471-96683-8.

¹⁶² Annemie Bogaerts, Erik Neyts, Renaat Gijbels, Joost van der Mullen; “Gas discharge plasmas and their applications”, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **57** (2002), pp. 609-658.

¹⁶³ R. Kenneth Marcus; “Glow Discharge Spectroscopies” (1993), Plenum Press, Nueva York (USA), capítulo 7, pp. 263-328. ISBN: 978-0-306-44396-1.

¹⁶⁴ Lara Lobo, Jorge Pisonero, Nerea Bordel, Rosario Pereiro, Agnes Tempez, Patrick Chapon, Johann Michler, M. Hohl, Alfredo Sanz-Medel; “A comparison of non-pulsed radiofrequency and pulsed radiofrequency glow discharge orthogonal time-of-flight mass spectrometry for analytical purposes”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **24** (2009), pp. 1373-1381.

¹⁶⁵ Jorge Pisonero, Nerea Bordel, Claudia Gonzalez de Vega, Beatriz Fernández, Rosario Pereiro, Alfredo Sanz-Medel; “Critical evaluation of the potential of radiofrequency pulsed glow discharge–time-of-flight mass spectrometry for depth-

profile analysis of innovative materials”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **405** (2013), pp. 5655-5662.

¹⁶⁶ Robert E. Steiner, Cris L. Lewis, Vahid Majidi; “ Consideration of a millisecond pulsed glow discharge time-of-flight mass spectrometer for concurrent elemental and molecular analysis ”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **14** (1999), pp. 1537-1541.

¹⁶⁷ Glen P. Jackson, Cris L. Lewis, Stephen K. Doorn, Vahid Majidi, Fred L. King; “Spectral, spatial and temporal characteristics of a millisecond pulsed glow discharge: metastable argon atom production”, *Spectrochimica Acta Part B* **56** (2001), pp. 2449-2464.

¹⁶⁸ J. A. Klingler, C. M. Barshick, W. W. Harrison; “Factors Influencing Ion Signal Profiles in Pulsed Glow Discharge Mass Spectrometry”, *Analytical Chemistry* **63** (1991), pp. 2571-2576.

¹⁶⁹ Lara Lobo Revilla; Tesis Doctoral “Descargas luminiscentes de radiofrecuencia continua y pulsada con detección por espectrometría de masas de tiempo de vuelo para análisis elemental y molecular de materiales homogéneos y con recubrimientos”, 2011.

¹⁷⁰ Wei Hang, W. O. Walden, W. W. Harrison; “Microsecond Pulsed Glow Discharge as an Analytical Spectroscopic Source”, *Analytical Chemistry* **68** (1996), pp. 1148-1152.

¹⁷¹ Changkang Pan, F. L. King; “Time-Resolved Studies of Ionized Sputtered Atoms in Pulsed Radio Frequency Powered Glow Discharge Mass Spectrometry”, *Analytical Chemistry* **65** (1993), pp. 3107-3193.

¹⁷² R. Kenneth Marcus; “Glow Discharge Spectroscopies” (1993), Plenum Press, Nueva York (USA), capítulo 8, pp. 329-372. ISBN: 978-0-306-44396-1.

¹⁷³ M. Di Sabatino, C. Modanese, L. Arnberg; “Depth profile analysis of solar cell silicon by GD-MS”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **29** (2014), pp. 2072-2077.

¹⁷⁴ Wei Hang, Cynthia Baker, B. W. Smith, J. D. Winefordner, W. W. Harrison; “Microsecond-pulsed Glow Discharge Time-of-flight Mass Spectrometry: Analytical Advantages”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **12** (1997), pp. 143-149.

¹⁷⁵ Zdeněk Weiss; “Quantitative depth profile analysis by glow discharge optical emission spectrometry: an alternative approach”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **10** (1995), pp. 891-895.

¹⁷⁶ M^a Covadonga Pérez Rodríguez; Tesis Doctoral “Descargas luminiscentes de corriente continua y radiofrecuencia-espectrometría de emisión óptica: Caracterización y aplicación al análisis directo de perfiles en profundidad en recubrimientos metálicos”, 2000.

¹⁷⁷ Arne Bengtson, “Quantitative depth profile analysis by glow discharge”, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **49** (1994), pp. 411-429.

¹⁷⁸ Irene T Spitsberga, Karol Putyera; “Depth profile and quantitative trace element analysis of diffusion aluminided type layers on Ni-base superalloys using high-resolution glow-discharge mass spectrometry”, *Surface and Coatings Technology* **139** (2001), pp. 35-43.

¹⁷⁹ G. M. Ingo, L. I. Manfredi, G. Bultrini, E. Lo Piccolo; “Quantitative analysis of copper-tin bronzes by means of glow discharge optical emission spectrometry”, *Archaeometry* **39** (1997), pp. 59-70.

¹⁸⁰ Kim A. Marshall; “A comparison of lamp control parameters in both bulk and depth profile analysis by glow discharge optical emission spectroscopy”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **14** (1999), pp. 923-928.

¹⁸¹ Richard Payling, Max Aeberhard, Daniel Delfosse; “Improved quantitative analysis of hard coatings by radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry (rf-GD-OES)”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **16** (2001), pp. 50-55.

¹⁸² Richard Payling, Johann Michler, Max Aeberhard; “Quantitative analysis of conductive coatings by radiofrequency-powered glow discharge optical emission spectrometry: hydrogen, d.c. bias voltage and density corrections”, *Surface and Interface Analysis* **33** (2002), pp. 472-477.

¹⁸³ J. Michler, M. Aeberhard, D. Velten, S. Winter, R. Payling, J. Breme, “Depth profiling by GDOES: application of hydrogen and d.c. bias voltage corrections to the analysis of thin oxide films”, *Thin Solid Films* **447-448** (2004), pp. 278-283.

¹⁸⁴ R. Payling, T. Nelis, M. Aeberhard, J. Michler, P. Seris; “Layer model approach to background correction in r.f.-GDOES”, *Surface and Interface Analysis* **36** (2004), pp. 1384-1391.

¹⁸⁵ C. González Gago, J. Pisonero, R. Pereiro, N. Bordel, P. Mazón Ramos, A. Sanz-Medel; “Evaluation of a glow discharge chamber coupled to time of flight mass spectrometry for the analysis of small gas volumes and bubbles in glass”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **25** (2010), pp. 1612-1617.

¹⁸⁶ Minoru Isshiki, Kouji Mimura, Masahito Uchikoshi; "Preparation of high purity metals for advanced devices", *Thin Solid Films* **519** (2011), pp. 8451-8455.

¹⁸⁷ Alexei Plotnikov, Jens Pfeifer, Silke Richter, Heinrich Kipphardt, Volker Hoffmann; "Determination of major nonmetallic impurities in magnesium by glow discharge mass spectrometry with a fast flow source using sintered and pressed powder samples", *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **29** (2014), pp. 7463-7471.

¹⁸⁸ Yu Xing, Li Xiaojia, Wang Haizhou; "Determination of trace elements and correction of mass spectral interferences in superalloy analyzed by glow discharge mass spectrometry", *European Journal of Mass Spectrometry* **14** (2008), pp. 211-218.

¹⁸⁹ S. W. Schmitt, G. Gamez, V. Sivakov, M. Schubert, S. H. Christianse, J. Michler, "Chemical and optical characterization of atomic layer deposition aluminium doped ZnO films for photovoltaics by glow discharge optical emission spectrometry", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **26** (2011), pp. 822-827.

¹⁹⁰ J. Pisonero, L. Lobo, N. Bordel, A. Tempez, A. Bensaoula, N. Badi, A. Sanz-Medel, "Quantitative depth profile analysis of boron implanted silicon by pulsed radiofrequency glow discharge time-of-flight mass spectrometry", *Solid Energy Materials & Solar Cells* **94** (2010), pp. 1352-1357.

¹⁹¹ K. Putyera, K. Su, C. Liu, R. S. Hockett, L. Wang, "Quantitative measurement of boron and phosphorous in solar grade silicon feedstocks by high resolution fast flow glow discharge mass spectrometry", *Materials Research Society Symposium Proceedings* **1123** (2009), pp. P01-P08.

¹⁹² M. Di Sabatino, A. L. Dons, J. Hinrichs, L. Arnberg, "Determination of relative sensitivity factors for trace element analysis of solar cell silicon by fast-flow glow discharge mass spectrometry", *Spectrochimica Acta Part B* **66** (2011), pp. 144-148.

¹⁹³ C. Modanese, L. Arnberg, M. Di Sabatino, "Analysis of impurities with inhomogeneous distribution in multicrystalline solar cell silicon by glow discharge mass spectrometry", *Materials Science and Engineering B* **180** (2014), pp. 27-32.

¹⁹⁴ L. Cojocar, S. Uchida, D. Matsubara, H. Matsumoto, K. Ito, Y. Otsu, P. Chapon, J. Nakazaki, T. Kubo, H. Segawa, "Direct confirmation of distribution for Cl⁻ in CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x layer of perovskite solar cells", *Chemistry Letters* (2016), DOI:10.1246/cl.160436.

¹⁹⁵ Pascal Sánchez, Deborah Alberts, Beatriz Fernández, Armando Menéndez, Rosario Pereiro, Alfredo Sanz-Medel; "Influence of the hydrogen contained in amorphous silicon thin films on a pulsed radiofrequency argon glow discharge coupled

to time of flight mass spectrometry. Comparison with the addition of hydrogen as discharge gas”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **27** (2012), pp. 71-79.

¹⁹⁶ Marcos Bouza, Beatriz Fernández, Cristina González-Gago, Nerea Bordel, Rosario Pereiro, Alfredo Sanz-Medel; “RF-pulsed glow discharge time-of-flight mass spectrometry for glass analysis: Investigation of the ion source design”, *Analytica Chimica Acta* **756** (2012), pp. 30-36.

¹⁹⁷ Ana Cristina Muñiz, Jorge Pisonero, Lara Lobo, Cristina Gonzalez, Nerea Bordel, Rosario Pereiro, Agnès Tempez, Patrick Chapon, Nunzio Tuccitto, Antonino Licciardello, Alfredo Sanz-Medel; “Pulsed radiofrequency glow discharge time of flight mass spectrometer for the direct analysis of bulk and thin coated glasses”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **23** (2008), pp. 1239-1246.

¹⁹⁸ Marcos Bouza, Rosario Pereiro, Nerea Bordel, Alfredo Sanz-Medel, Beatriz Fernández; “Pulsed radiofrequency glow discharge time of flight mass spectrometry for coated glass analysis”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **30** (2015), pp. 1108-1116.

¹⁹⁹ Lara Lobo, Beatriz Fernández, Rocío Muñiz, Rosario Pereiro, Alfredo Sanz-Medel; “Capabilities of radiofrequency pulsed glow discharge-time of flight mass spectrometry for molecular screening in polymeric materials: positive versus negative ion mode”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **31** (2016), pp. 212-219.

²⁰⁰ Stela Canulescu, James Whitby, Katrin Fuhrer, Markus Hohl, Marc Gonin, Thomas Horvath, Johann Michler; “Potential analytical applications of negative ions from a pulsed radiofrequency glow discharge in argon”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **24** (2009), pp. 178-180.

²⁰¹ Claudia González de Vega, Lara Lobo, Beatriz Fernández, Nerea Bordel, Rosario Pereiro, Alfredo Sanz-Medel, “Pulsed glow discharge time of flight mass spectrometry for the screening of polymer-based coatings containing brominated flame retardants”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **27** (2012), pp. 318-326.

²⁰² Nunzio Tuccitto, Lara Lobo, Agnès Tempez, Ivan Delfanti, Patrick Chapon, Stela Canulescu, Nerea Bordel, Johann Michler, Antonino Licciardello; “Pulsed radiofrequency glow discharge time-of-flight mass spectrometry for molecular depth profiling of polymer-based films”, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **23** (2009), pp. 549-556.

²⁰³ Mohamed Tarik, Giovanni Lotito, b, James A. Whitby, Joachim Koch, Katrin Fuhrer, Marc Gonin, Johann Michler, Jean-Luc Bolli, Detlef Günther; “Development and

fundamental investigation of Laser Ablation Glow Discharge Time-Of-Flight Mass Spectrometry (LA-GD-TOFMS)", *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **64** (2009), pp. 262-270.

²⁰⁴ G. Lotito, D. Günther; "Tunable fragmentation of organic molecules in laser ablation glow discharge time-of-flight mass spectrometry", *Analytical Bioanalytical Chemistry* **402** (2012), pp. 2565-2576.

²⁰⁵ Mohamed Tarik, Detlef Günther, "A laser ablation millisecond-pulsed glow discharge time-of flight mass spectrometer (LA-GD-TOFMS) for quasi-simultaneous elemental and molecular analysis", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **25** (2010), pp. 1416-1423.

²⁰⁶ Daniel Fliegel, Katrin Fuhrer, Marc Gonin, Detlef Günther; "Evaluation of a pulsed glow discharge time-of-flight mass spectrometer as a detector for gas chromatography and the influence of the glow discharge source parameters on the information volume in chemical speciation analysis", *Analytical Bioanalytical Chemistry* **386** (2006), pp. 169-179.

²⁰⁷ Auristela Solà-Vázquez, Azucena Lara-Gonzalo, José M. Costa-Fernández, Rosario Pereiro, Alfredo Sanz-Medel; "Gas chromatography coupled to tunable pulsed glow discharge time-of-flight mass spectrometry for environmental analysis", *Analyst* **135** (2010), pp. 987-993.

II. OBJETIVOS

II.1. Objetivos generales

Las técnicas de análisis directo de sólidos permiten la cuantificación de analitos en muestras sólidas prescindiendo de procesos de tratamiento de muestra, como la digestión ácida o la lixiviación, dirigidos a la puesta en disolución de la muestra sólida original. El empleo de este tipo de técnicas evita las considerables limitaciones que supone la puesta en disolución de las muestras sólidas, como son el largo tiempo de análisis empleado en el tratamiento de muestra, el riesgo de contaminación durante el mismo y la pérdida de información sobre la distribución espacial de los analitos en la muestra sólida inicial. Adicionalmente, el empleo de detección por espectrometría de masas proporciona unas características favorables con respecto a otros tipos de detección (p.e. espectroscopía de emisión óptica), como la alta sensibilidad, capacidad multielemental, medida de relaciones isotópicas y la capacidad de discriminar la señal de los analitos y sus interferencias (este último punto depende en gran medida del tipo de espectrómetro de masas empleado).

La presente Tesis Doctoral tiene como objetivo el desarrollo de nuevos métodos de cuantificación para técnicas de análisis directo de sólidos, empleando espectrometría de masas para la detección. Los métodos se han enfocado al análisis de muestras de relevancia medioambiental, tanto de origen natural (suelos y sedimentos), como industrial (células solares y catalizadores de automóvil).

Este objetivo general ha sido abordado a través de una serie de objetivos específicos que se enumeran a continuación:

1. Desarrollo de métodos de análisis elemental de elementos traza en muestras de suelos y sedimentos mediante fusión con borato de litio y análisis por dilución isotópica. Para abordar este primer objetivo específico se emplearán dos técnicas de análisis directo de sólidos: ablación láser (LA)

ICP-MS y descargas luminiscentes pulsadas con detección por espectrometría de masas (GD-MS).

En primer lugar, dado que las muestras pulverulentas no son compatibles con las técnicas seleccionadas, es necesario llevar a cabo una preparación de las muestras de suelos y sedimentos, para lo cual se seleccionó la fusión con borato de litio. Adicionalmente, el tratamiento de fusión permitiría alcanzar el equilibrio isotópico necesario para poder realizar el análisis por dilución isotópica, además de producir un sólido homogéneo. Se realizarán estudios para comprobar las características de las perlas de borato de litio sintetizadas (tanto de abundancia natural como enriquecidas isotópicamente), en términos de homogeneidad y estabilidad. Además, se llevará a cabo la cuantificación de varios analitos modelo (Sr, Ba, Cr, Zn y Pb) en muestras de suelos y sedimentos empleando análisis por dilución isotópica en combinación con la técnica LA-ICP-MS.

Por otro lado, y una vez sea demostrada la idoneidad del tratamiento de muestra seleccionado para los suelos y sedimentos, se investigará el empleo del análisis por dilución isotópica en combinación con la técnica de descargas luminiscentes pulsadas de radiofrecuencia acopladas a un espectrómetro de masas tipo tiempo de vuelo. Empleando las características de la técnica GD-TOFMS pulsada, se realizarán estudios de interferencias, en los que se seleccionará el intervalo óptimo (en términos de máxima sensibilidad y mínimas interferencias) en el perfil de pulso para cada analito. El método desarrollado permitirá la cuantificación de Cu, Zn, Ba y Pb.

2. Desarrollo de un método de análisis en profundidad de células solares de capa fina de silicio amorfo mediante GD-TOFMS. Para el análisis de las células solares se empleará un equipo de descargas luminiscentes con detección por espectrometría de masas. Con objeto de realizar análisis cuantitativos, se empleará la metodología del calibrado multimatriz, la cual permite obtener perfiles en profundidad cuantitativos (concentración *versus* profundidad) a partir de perfiles en profundidad cualitativos (intensidad de las

señales versus tiempo de arrancado). El calibrado multimatriz se realizará midiendo un elevado número de patrones (materiales de referencia certificados y patrones de laboratorio con y sin hidrógeno), los cuales permitirían cubrir el rango de concentraciones de todos los analitos en la muestra. Se prestará especial atención a las interferencias poliatómicas de los analitos presentes en las muestras (p.e. B, P, O y Si) así como al posible efecto que la concentración de hidrógeno puede producir en las señales de los elementos en estudio. Para ello en el calibrado se emplearán patrones de silicio amorfo que contienen hidrógeno: se sabe que el hidrógeno añadido al gas de descarga afecta seriamente a la sensibilidad y, por tanto, el hidrógeno procedente de la muestra potencialmente podría presentar el mismo efecto.

3. Síntesis de nanopartículas de silicio amorfo amino-funcionalizadas para la preparación de nuevos patrones para LA-ICP-MS. En la actualidad existen muestras de alto valor económico, como los catalizadores de automóvil, cuyo análisis cuantitativo mediante LA-ICP-MS no puede realizarse con garantías debido a que las concentraciones de los elementos del grupo del platino (p.e. Pd, Pt y Rh) son mucho mayores que las de los patrones usados habitualmente. Para suplir la demanda de patrones con mayores concentraciones de estos elementos, se desarrollará un método de síntesis de nuevos patrones a los que se les pueda añadir estos elementos para alcanzar concentraciones mayores que la de los patrones actualmente disponibles. Los nuevos patrones se prepararán mediante el prensado de polvo formado por nanopartículas de sílice funcionalizadas (menores de 50 nm) para retener a los analitos en su superficie (se seleccionan como analitos modelo Pt, Pd, Rh, La, Ce, Nd, Ba, Sr y Tl). Asimismo se estudiará la manera de obtener un polvo de composición homogénea y que al compactarlo dé como resultado pastillas robustas para su posterior análisis por LA-ICP-MS. Se caracterizarán los patrones sintetizados empleando técnicas de microscopía óptica así como LA-ICP-MS para evaluar su homogeneidad.

II.2. General objectives

Direct solid analysis techniques allow the quantification of analytes in solid samples while leaving aside sample treatment processes, such as acid digestion or leaching, which put the initial solid samples into solution. Solid sample analysis techniques are devoid of the considerable disadvantages of the dissolution of the samples, such as the long analysis time dedicated to the sample treatment, the risk of contamination and the loss of information about the spatial distribution of the analytes in the original solid sample. Additionally, the use of mass spectrometry detection allows several advantages compared to other detection (e.g. optical emission spectroscopy), like high sensitivity, multi-elemental capability, isotope ratio measurements and the capacity for discriminating analytes from their interferences (this strongly depends on the specific type of mass spectrometer used).

The objective of this PhD. Thesis is the development of new quantitative methods for direct solid sample analysis techniques, using mass spectrometry for detection. The methods have been focused on the analysis of samples of environmental importance, either from natural origin (soils and sediments) or industrial origin (solar cells and automotive catalysts).

This general objective has been approached through a series of specific objective that are listed below:

1. Development of elemental analysis of trace element in soils and sediments by lithium borate fusion and isotope dilution analysis. In order to progress in such first specific objective two different direct solid analysis techniques will be investigated: laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) and glow discharge coupled to mass spectrometry (GD-MS).

First, since powdered samples are not compatible with the selected techniques, a sample treatment for the powdered soil and sediment samples is

required. For that purpose, lithium borate fusion strategy will be employed, which also would facilitate the isotope equilibrium that is required for the isotope dilution analysis. Such sample preparation step also would produce a homogeneous solid. The characteristics of the resultant lithium borate pellets in terms of homogeneity and stability will be evaluated by LA-ICP-MS, and subsequently the quantification of Sr, Ba, Cr, Zn and Pb as model analytes will be carried out by isotope dilution analysis in combination with LA-ICP-MS in soil and sediment samples.

On the other hand, once the suitability of the sample fusion treatment will be demonstrated, the combination of isotope dilution analysis and pulsed radiofrequency glow discharge time-of-flight mass spectrometry technique will be investigated. Taking advantage of the characteristics of the pulsed GD-TOFMS technique, interference studies will be carried out, in which the optimum time interval of the pulse profile for each analyte will be selected (maximum sensitivity and minimum interferences). The developed method will allow the quantification of Cu, Zn, Ba and Pb.

2. Development of analysis method for depth profiling of amorphous silicon thin film solar cells using GD-TOFMS. The analysis of thin film solar cells will be evaluated by using a glow discharge source coupled to mass spectrometry detection. In order to perform quantitative analysis, multimatrix calibration methodology will be employed, which allows to obtain quantitative depth profiles (concentration versus depth) from qualitative depth profiles (intensity versus sputtering time). Multimatrix calibration has to be carried out by measuring multiple diverse standards (certified reference materials as well as laboratory standards with and without hydrogen) with concentrations within the range of the concentration of the analytes in the sample. Special attention will be paid on polyatomic interferences for the elements present in the sample (e.g. B, P, O, and Si) and the potential effect that hydrogen concentration in amorphous silicon layers could produce on the signals of the analytes, since it is known that the addition of hydrogen in the discharge gas can produce a considerable effect on analyte signals.

3. Synthesis of amino-functionalized silica nanoparticles for preparation of new standards for LA-ICPMS. Currently, there are highly valuable samples, such as automotive catalysts, that cannot be properly analyzed by LA-ICP-MS because those samples have a much higher concentrations of, for example platinum group elements, than the standards that are commonly used for quantification. In order to meet the demand of standards with higher concentrations of these elements, a synthesis method of new standards that satisfy these requirements will be developed. The new standards will be prepared by synthesizing amino-functionalized nanoparticles (below 50 nm) that could retain the analytes on their surface (Pt, Pd, Rh, La, Ce, Nd, Ba, Sr and Tl are selected as model analytes). A way to obtain high platinum group element concentrations while achieving a good homogeneity of the resulting nanopowders will be carefully investigated. Additionally, the pressed nanopowder was meant to produce sturdy pellets for their subsequent analysis by LA-ICP-MS. The new standards will be characterized by optical microscopy as well as LA-ICP-MS (homogeneity studies).

III. EXPERIMENTAL

III.1. Instrumentación

Durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral se ha empleado diferente instrumentación, tanto de los Servicios Científico Técnico (SCTs) de la Universidad de Oviedo como del Grupo de Investigación de Espectrometría Analítica. A continuación, se detallan las principales características de los equipos empleados.

III.1.1. ICP-MS

Se ha trabajado con 2 equipos distintos de ICP-MS durante el desarrollo de la Tesis Doctoral, ubicados en los laboratorios de los SCTs de la Universidad de Oviedo: ICP-MS de sector magnético (Element 2 de Thermo Fischer Scientific) e ICP-MS de tipo cuadrupolo (7500ce de Agilent Technologies).

III.1.1.1. ICP-MS tipo sector magnético: Element 2

El equipo Element 2 (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Alemania) es un ICP-MS de doble enfoque con una geometría Nier-Johnson inversa (primero el enfoque magnético y después el enfoque electrostático). El equipo dispone de un nebulizador concéntrico convencional y una cámara de nebulización de doble paso tipo Scott de Pyrex, sin refrigeración. La antorcha del ICP es de cuarzo (tipo Fassel), con un canal interior de 1 mm de diámetro interno. El detector es un multiplicador de electrones secundarios. En la Figura III-1 se muestra un esquema del equipo.

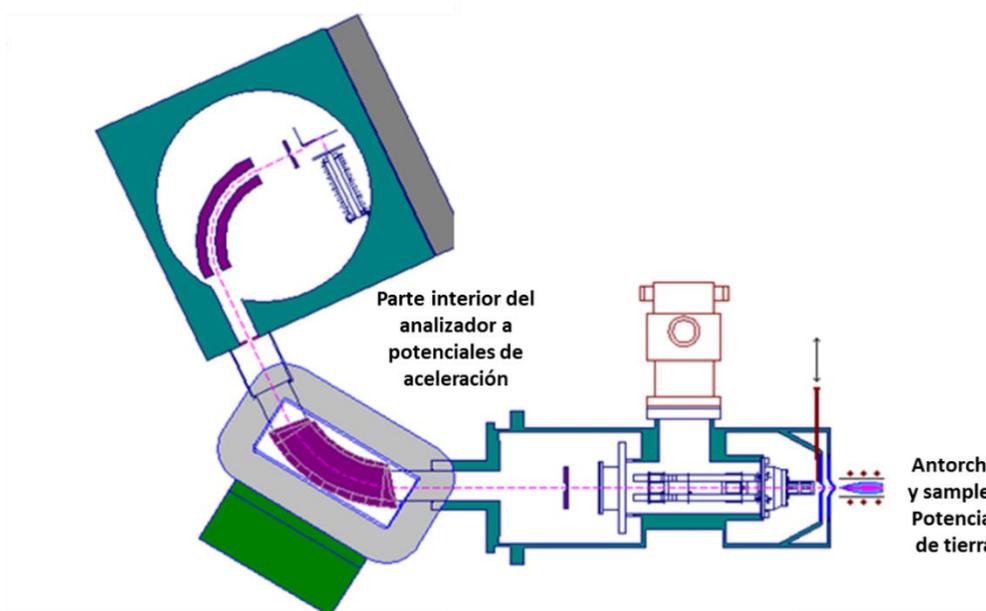


Figura III-1: Diagrama esquemático de las partes que forman el ICP Element 2. Imagen adaptada del software suministrado por Thermo Scientific.

Empleando el ICP-MS Element 2 es posible realizar medidas a distintas resoluciones de masas dependiendo del tamaño de rendija seleccionado. El equipo puede trabajar en 3 modos distintos: baja resolución (con un poder de resolución de masas en torno a 300), media resolución ($R \sim 4000$; permite discriminar muchas de las interferencias poliatómicas más comunes, p.e. $^{56}\text{Fe}^+ - ^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$), y alta resolución ($R \sim 10000$; se emplea para analitos muy concretos). Cabe mencionar que cuando se trabaja en el modo de alta resolución la sensibilidad del equipo disminuye hasta dos órdenes de magnitud frente a las medidas en baja resolución.

El instrumento ha sido optimizado diariamente utilizando una disolución multielemental que contiene 1 ng g^{-1} de litio, indio y uranio para una máxima sensibilidad y una mínima formación de óxidos. Los parámetros más importantes han resultado ser la posición de la antorcha y los voltajes de las lentes (enfoque, delectión X e Y, etc.). Además, las medidas en media resolución requieren una determinación exacta del “*mass offset*” de los elementos investigados. Esto ha sido realizado diariamente con una disolución que contiene los elementos a medir en concentraciones apropiadas ($\sim 10 \text{ ng g}^{-1}$).

III.1.1.2. ICP-MS tipo cuadrupolo: 7500ce

El ICP-MS 7500ce de Agilent Technologies (Tokio, Japón) es un equipo ICP-MS de tipo cuadrupolo, el cual cuenta con una celda de colisión/reacción de tipo octapolo. Las disoluciones se introducen en el mismo mediante aspiración usando una bomba peristáltica, cuya velocidad es controlada por el software del equipo (por defecto 0.1 rps que produce un flujo aproximado de 0.33 mL min^{-1}). El nebulizador es de vidrio y de tipo concéntrico y la cámara de nebulización, también de vidrio es de doble paso. La cámara de nebulización se refrigera para mantenerla a una temperatura constante entre 2 y 4°C. En este caso la antorcha es de cuarzo (tipo Fassel) con un tubo inyector de 1.5 mm de diámetro interno. Los conos de extracción (*sampler* y *skimmer*) son de níquel, con orificios de 1 y 0,4 mm de diámetro interno, respectivamente. El equipo dispone de un detector multiplicador de electrones de dínodo continuo, el cual puede trabajar en modo analógico o digital.

La celda de colisión del ICP-MS se sitúa antes del analizador de masas de cuadrupolo, y en él se pueden eliminar interferencias poliatómicas mediante la adición de un flujo de gas (helio o hidrógeno). En la Figura III-2 se muestra un esquema del equipo utilizado. Diariamente se lleva a cabo una optimización del sistema ICP-MS empleando una disolución de patrones de concentración conocida (1 ng g^{-1} Li, Y y Tl) y se comprueba la sensibilidad del equipo así como los óxidos y los iones doblemente ionizados.

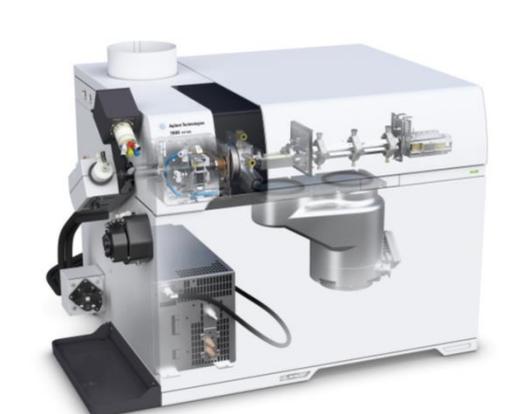


Figura III-2: Representación gráfica del equipo de ICP-MS Agilent 7500 ce, equipado con una celda de colisión. Imagen tomada de la web de Agilent.

III.1.2. Sistema de ablación láser: LSX-213

Durante la realización de la presente Tesis Doctoral se empleó un sistema de ablación láser ubicado en los laboratorios de los SCTs de la Universidad de Oviedo. Para las medidas experimentales realizadas en la Tesis Doctoral, el sistema LSX-213 ha sido acoplado tanto al ICP-MS de sector magnético (Element 2) como al ICP-MS de tipo cuadrupolo (7500ce), dependiendo de los analitos de interés en cada aplicación particular.

El sistema LSX-213 (Teledyne Cetac Technologies, Omaha, NE, Estados Unidos) es un sistema de ablación láser tipo Nd:YAG que utiliza un láser pulsado de nanosegundo. La longitud de onda de la radiación láser es de 213 nm (UV lejano) y la duración de los pulsos es de <6 ns. La energía del láser puede modificarse (% de energía aplicada sobre la muestra), de manera que pueden generarse pulsos con una energía máxima de 5,6 mJ. Asimismo, se puede modificar la frecuencia de repetición en un rango de 1-20 Hz y el diámetro del haz láser puede ser modificado, con un tamaño mínimo de 10 μm y un tamaño máximo de 200 μm .

La celda de ablación tiene forma cilíndrica y un volumen interno de 60 cm^3 . El flujo de gas de arrastre (He en nuestro caso) tiene su entrada en la parte inferior de la celda de ablación, y la salida, que está diametralmente opuesta a la entra, en la parte superior de la celda. En la base del cilindro se encuentra una ventana de plástico transparente desde la que entra luz para iluminar el interior de la celda, permitiendo una buena visibilidad de la muestra a analizar. En la parte superior de la celda hay otra ventana transparente desde la que se observa el interior de la misma con una cámara CCD. A través de esa ventana el haz láser es dirigido sobre la muestra a analizar. El láser puede moverse en el plano XY (paralelo a la base de la celda) para poder ablacionar en cualquier punto de la superficie de la muestra, mientras se enfocan la cámara y el láser en el eje Z. Todo ello se controla con el software Digilaz. Para introducir el aerosol generado por el haz láser en el ICP-MS, se emplea una interfase

formada por un tubo de Tygon de alta pureza revestido de Teflón (1/4" de diámetro externo y 1/8" de diámetro interno). En la

Figura III-3 se muestra un esquema del sistema de ablación con los diferentes componentes²⁰⁸.

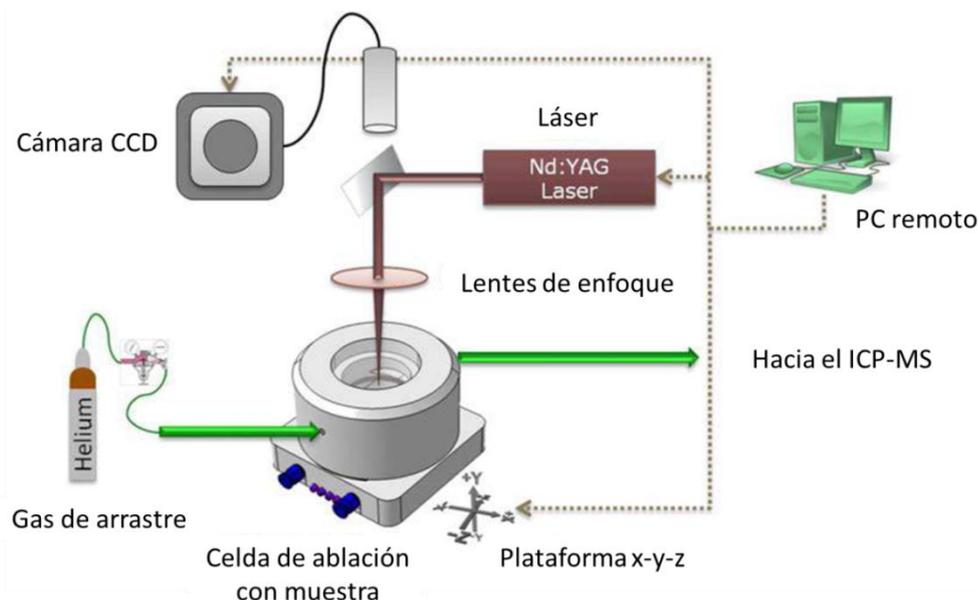


Figura III-3: Diagrama esquemático de las diferentes partes del sistema de ablación láser. Imagen adaptada de [208].

III.1.3. Descarga Luminiscente con Espectrometría de Masas

En la presente Tesis Doctoral se empleó un equipo de descarga luminiscente acoplado a un analizador de masas de tipo tiempo de vuelo. Dicho equipo es un prototipo de descarga luminiscente de radiofrecuencia (pulsado o continuo) con detección por espectrometría de masas de tiempo de vuelo (RF-GD-TOFMS). Se trata de un prototipo que se ha desarrollado y evaluado dentro del marco de un proyecto europeo cuyo objetivo era el desarrollo de un instrumento que pudiera ser comercialmente competitivo (STREP-NMP N°032202). En la Figura III-4 se muestra el equipo GD-TOFMS empleado¹⁶⁹.

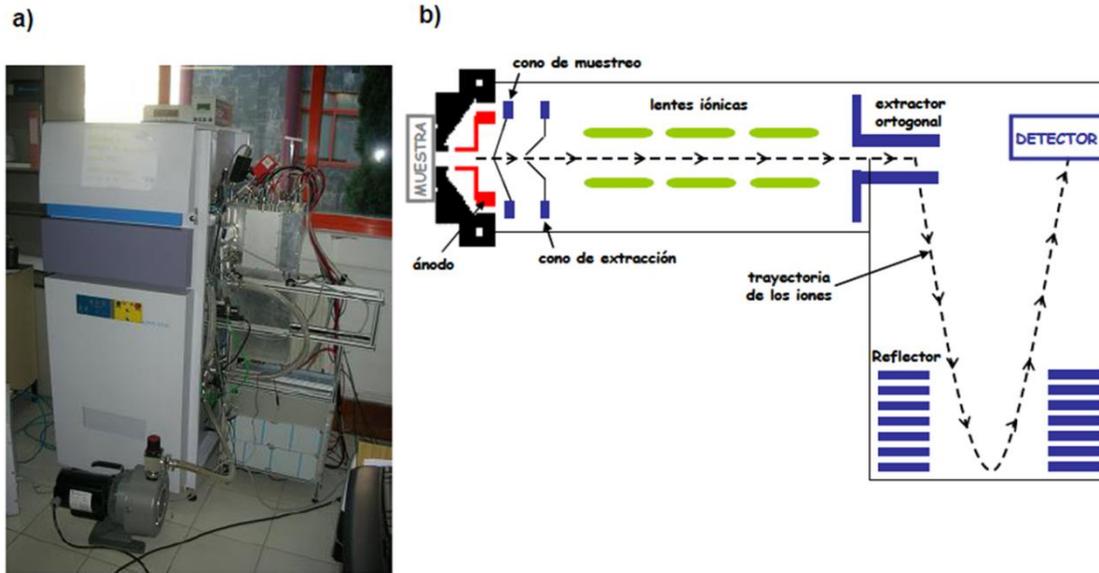


Figura III-4: Prototipo de GD-TOFMS. a) Vista general. b) Diagrama esquemático de los componentes del equipo. Imágenes tomadas de [169].

El equipo GD-TOFMS consta de las siguientes componentes:

- **Generador de radiofrecuencia.** Es capaz de generar corriente alterna, tanto en modo continuo como pulsado, con una frecuencia de 13,56 MHz (Dressler VM 700 A-JY, Alemania).
- **Cámara de descarga.** Se usaron dos cámaras de descarga con diferente diseño: cámara GD.1 y cámara UniOvi. En la siguiente sección se detallan las características de los dos diseños así como sus principales diferencias.
- **Espectrómetro de masas de tiempo de vuelo.** Suministrado por Tofwerk, (Thun, Suiza). Reflectrón con aceleración ortogonal. Como detector emplea dos placas multicanal integradas en el TOF.
- **Bombas de vacío.** El equipo dispone de 3 bombas de vacío. Para el vacío de la cámara de descarga se emplea una bomba seca TriscollTM 300 Dry Scroll de Varian (Palo Alto, California, EEUU).

Para mantener el alto vacío del tubo de vuelo se usa una bomba turbomolecular TMH 261 de Pfeiffer Vacuum (Aßlar, Alemania). Adicionalmente, se usa una bomba rotatoria Pascal 2005 SD de Alcatel Vacuum (Annecy, Francia) para alcanzar el vacío necesario en la interfase y asistir a la bomba turbomolecular del tubo de vuelo.

- **Sistema de refrigeración.** Se trata de un recirculador LabCraft CF2050 que permite refrigerar la muestra por la parte trasera de la muestra. Para la refrigeración se emplea una mezcla de agua y etanol al 50%.
- **Software.** Se emplean tres programas diferentes para la realización de los análisis y el control de los parámetros de medida. Para seleccionar las condiciones de presión y potencia en la GD se utiliza el “*Quantum*” (Jobin Yvon Emission Horiba Group, Longjumeau, Cedex, Francia); el “*TPS Controller*”, donde se escogen los voltajes del skimmer, interfase, lentes iónicas, tubo de vuelo y detector. Por último, el “*Tofdaq*” se emplea para la adquisición de datos, tratamiento de datos y para fijar los parámetros necesarios para emplear el modo de operación pulsado (esto es, anchura de pulso y periodo del mismo).
- **Precámara de Argón.** Consiste en una caja cilíndrica en la que encajan la cámara de descarga GD.1 y el disco refrigerante (que está conectado al recirculador y el generador de rf). En su interior se coloca la muestra y se introduce un flujo de Ar para envolver a la muestra e impedir que entre aire a la cámara de descarga.

III.1.3.1. Cámaras de descarga

El equipo GD-TOFMS se puede emplear utilizando dos cámaras de descarga diferentes: la “cámara GD.1”, suministrada con el prototipo del equipo

por Horiba Scientific (Francia), y la “cámara UniOvi” desarrollada previamente en nuestro grupo de investigación²⁰⁹). Ambas cámara tienen distintas características en el diseño que hacen que cada una tenga sus ventajas e inconvenientes dependiendo del tipo de muestra a analizar.

- **Cámara GD.1.** En la Figura III-5 se muestra un esquema de la cámara comercial proporcionada con el equipo¹⁹⁶. Dicha cámara está hecha de cobre y en la parte inferior dispone de una rosca que sujeta el tubo de flujo. La pieza cerámica se coloca en la parte superior de la cámara de descarga. Dispone de 16 canales internos que dirigen el gas plasmógeno al interior de la cámara, donde se produce la descarga. Sus dimensiones le permiten encajar en el interior de la precámara de argón, permitiendo realizar medidas en atmósfera controlada y estable (menores interferencias poliatómicas y mejor reproducibilidad²¹⁰).

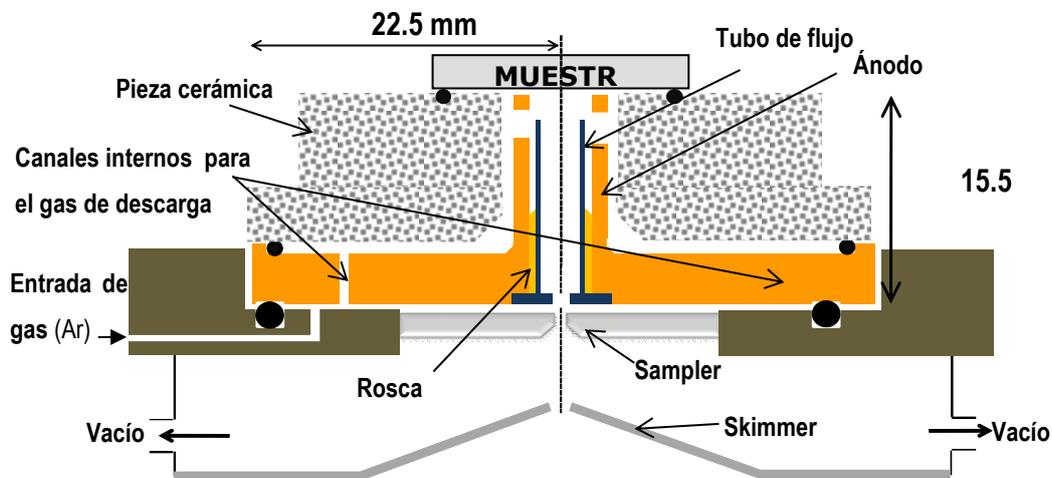


Figura III-5: Esquema del diseño de la cámara GD.1 empleada con el equipo GD-ToFMS. Imagen adaptada de [196].

- **Cámara UniOvi.** En la Figura III-6 se muestra un esquema de la cámara de descarga diseñada en la Universidad de Oviedo²⁰⁹. Dicha cámara está hecha de acero inoxidable y es más estrecha que la cámara GD.1, por lo que la descarga se produce en una zona más

cerca del sampler y, por consiguiente, los iones recorren una distancia menor durante la extracción (consiguiendo una mayor eficiencia de transporte). El cerámico es mucho más pequeño que el de la cámara GD.1, rodea la parte de la cámara de descarga que sobresale y tiene el grosor necesario para que la cámara de descarga no tenga contacto con la muestra. Dispone de 8 canales internos que dirigen el gas plasmógeno al interior de la cámara, donde se produce la descarga. La cámara GD.1 no dispone (no se requiere) de tubo de flujo, lo cual permite el uso de flujos de gas más bajos²¹¹.

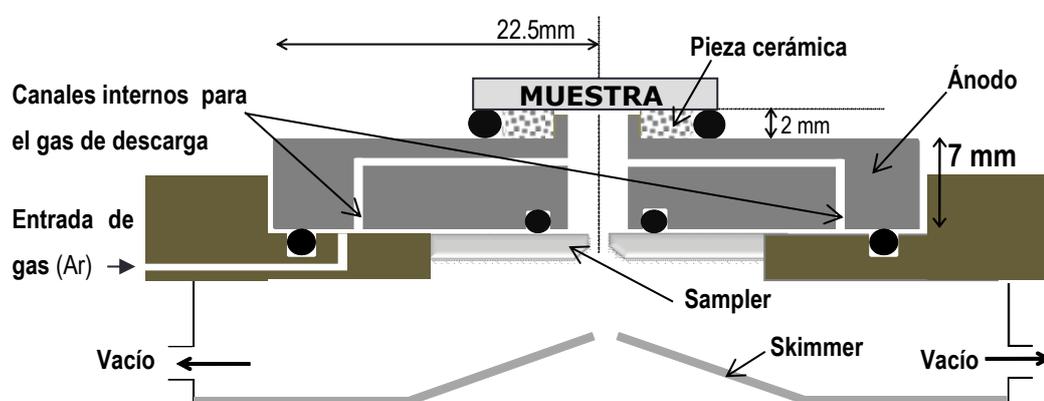


Figura III-6. Esquema del diseño de la cámara UniOvi empleada con el equipo GD-ToFMS. Imagen adaptada de [196].

Estudios previos han demostrado que la cámara GD.1 proporciona una mayor sensibilidad que la cámara UniOvi para el análisis elemental en muestra conductoras. Sin embargo, la cámara UniOvi permite aplicar potencias más altas que la cámara GD.1 para muestras aislantes (p.e. vidrio) por lo que resulta ideal para el análisis de muestra nos conductoras al permitir alcanzar mejores límites de detección²¹². Debido a sus diferentes dimensiones, la cámara de Uniovi no permite el empleo de la precámara de argón (sería necesario un diseño de precámara distinto).

III.1.4. Instrumentación Adicional

Además de los grandes instrumentos (sistemas láser, ICP-MS, GD-TOFMS) empleados en el desarrollo de la presente Tesis Doctoral, a continuación se detalla el pequeño equipamiento empleado en las medidas experimentales.

- **Molde para hacer las pastillas y prensa.** Molde para pastillas modelo Atlas, Specac. empleado para producir pastillas prensadas de 5 mm de diámetro a partir de muestras sólidas en polvo. El polvo es colocado dentro del molde, entre dos pesas móviles. Un émbolo empuja una de las pesas, aplicando la presión necesaria (2 Toneladas durante 5 minutos) para compactar el polvo y formar la pastilla.
- **Microscopio de barrido electrónico para microanálisis.** Modelo JEOL-6610LV. Microscopio SEM empleado para la caracterización de nanopartículas. Las muestras eléctricamente no conductoras han de ser recubiertas de una película de un metal conductor (oro) para obtener buenas imágenes.
- **Sistema de Microondas.** Modelo ETHOS One, Microwave Laboratory Systems (Soriso, Italy). Empleado para la digestión ácida asistida por microondas de muestras sólidas para su posterior análisis por ICP-MS. El sistema de microondas permite la programación de la temperatura y la potencia aplicada durante la digestión.

Aunque no forman parte del prototipo de GD-TOFMS, para las medidas realizadas empleando la fuente de descarga luminiscente se emplearon también otros dos equipos: una pulidora y un perfilómetro.

- **Pulidora:** Modelo Metarsev 2000, Buehler. Se emplea para preparar los materiales sólidos empleados en la calibración. Dichos

materiales, se pasan sucesivamente por una serie de lijas con distinto tamaño de grano hasta conseguir un acabado de espejo en la superficie. Por último, después del pulido se utiliza etanol absoluto (GPR Rectapur 95% vol) para la limpieza de la superficie de los materiales.

- **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, quedando recogida bien en formato digital o papel.

III.2. Preparación de muestras y patrones

Durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral se han desarrollado diferentes metodologías de cuantificación para el análisis directo de sólidos, las cuales requerían en algunos casos la preparación de diversos patrones o un procedimiento de tratamiento de muestra. A continuación, se detallan los procedimientos experimentales para la preparación de las muestras y los patrones empleados en la presente Tesis Doctoral.

III.2.1. Preparación de perlas de borato de litio a partir de muestras de suelos y sedimentos y preparación de patrones isotópicamente enriquecidos

A las diferentes muestras pulverulentas de suelos y sedimentos (≈ 0.75 g) se le añadió borato de litio (≈ 4 g) en un crisol de platino de 30 mL de capacidad, midiendo ambas masas con exactitud. A la mezcla se le añadió una masa conocida (optimizada en función de la composición de la muestra) de una disolución preparada mediante la dilución en ácido nítrico de cantidades conocidas de materiales sólidos isotópicamente enriquecidos de los elementos de interés. Dichos trazadores han sido suministrados por Trace Science International (Richmond Hill, ON Canada) y Oak Ridge National Laboratory (Oak Ridge, TN, USA). La mezcla homogenizada se seca en un horno y se procede a la fusión. Adicionalmente, se prepararon las mismas muestras sin la adición de la disolución con elementos enriquecidos para producir perlas de borato de litio con abundancias naturales de los elementos de interés (Cu, Cr, Zn, Sr, Ba y Pb) para emplearlas para la corrección del factor de discriminación de masas.

La fusión se llevó a cabo en un equipo de calentamiento por inducción modelo Perl'x31 (PANalytical, Almelo, Países Bajos), empleando un programa de fusión en 7 pasos: 1) 850°C durante 90 min, 2) 975°C durante 5 min, 3) 975°C aplicando un balanceo al crisol para facilitar el mezclado durante 7 min, 4) enfriamiento a temperatura ambiente con balanceo, 5) adición manual de 1

gota de agente no humectante de $\text{LiI}_{(\text{aq})}$, 6) 975°C con balanceo durante 7 min, 7) vertido en un platillo de platino a 975°C durante 90 s seguido de refrigeración con un flujo de aire durante 30 s. El procedimiento da como resultado perlas con forma circular de 3 cm de diámetro con dos caras planas (Figura III-7). Destacar que la concentración de los elementos en las muestras como resultado de la fusión ha sufrido una dilución aproximada de 1:6.

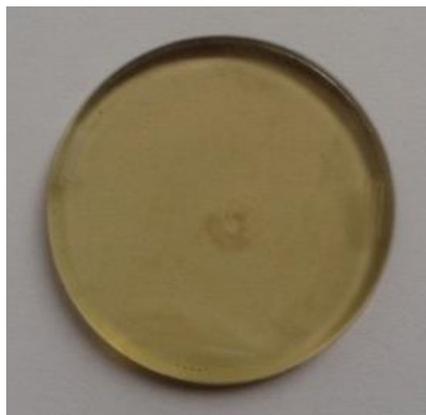


Figura III-7: Ejemplo de perla de borato de litio producida mediante el procedimiento descrito.

III.2.2. Preparación de células solares de capa fina basadas en silicio amorfo

En el segundo capítulo de la Tesis Doctoral se desarrolla una metodología para la caracterización de células solares de capa fina basadas en silicio amorfo empleando rf-PGD-TOFMS. En la

Figura III-8 se muestra un esquema de las diferentes capas que componen la muestra así como su disposición. La capa n de silicio amorfo está dopada con fósforo, la capa p está dopada con boro y la capa intrínseca no tiene elementos dopantes.

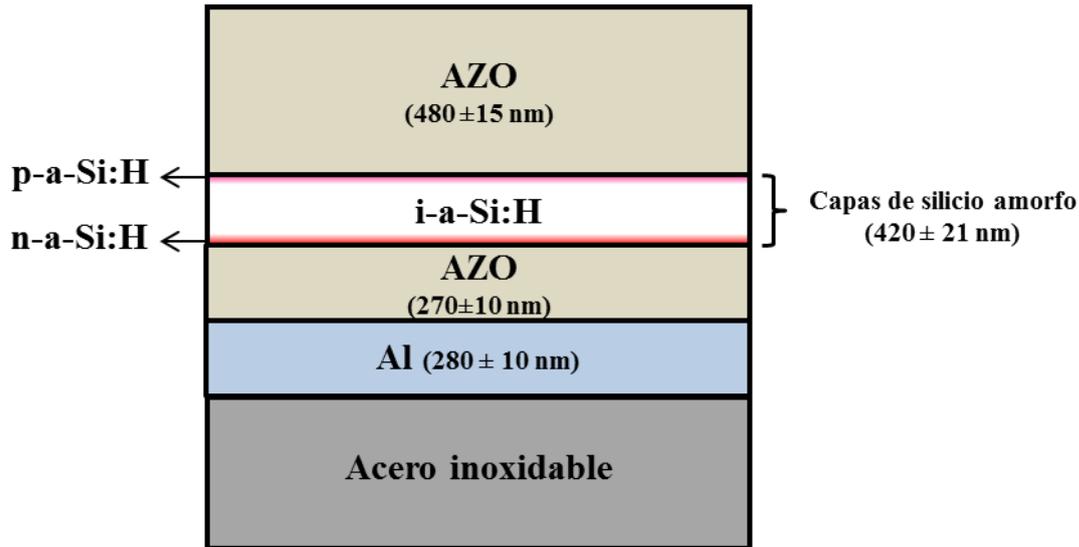


Figura III-8: Representación de las capas de las células solares de capa fina basadas en silicio amorfo producidas mediante el procedimiento descrito.

Las piezas de sustrato de acero inoxidable (4,5 cm de diámetro) tienen un grosor de 1,6 mm, con una superficie pulida ($0,017 \pm 0,001$ μm de rugosidad media y una rugosidad máxima pico-valle de $0,14 \pm 0,03$ μm). La capa de aluminio ha sido depositada a partir de aluminio en polvo con una pureza del 99,999%, empleando un dispositivo de evaporación térmica modelo Classic 500 (Pfeiffer, Asstar, Germany). La capa AZO (óxido de zinc dopado con aluminio) ha sido depositada a temperatura ambiente a partir de un cerámico de ZnO con un 2% en masa de Al_2O_3 empleando un sistema de sputtering con magnetrón para PDV (Physical Vapor Deposition) modelo ATC Orion 8HV (AJAInternational, Boston, Massachusetts, USA), con una potencia aplicada de 120 W a una presión de 2,2 mTorr. Las capas de silicio amorfo han sido depositadas mediante PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) convencional, empleando un sistema con configuración cluster modelo V0714 suministrado por Elettrorava (Turín, Italia), con 3 cámaras separadas para la deposición de las capas *p*, *n* e intrínseca para evitar la contaminación cruzada. Los procesos de deposición se llevaron a cabo con una potencia de radiofrecuencia aplicada de 1,8 W, con una frecuencia fija de 13,56 MHz, con presiones y temperaturas entre 500 y 900 Torr y 210°C y 260°C , respectivamente, dependiendo de las capas. En cuanto a los gases empleados

para la deposición de las capas de silicio amorfo, se ha empleado SiH_4 (20 sccm) para la capa de silicio intrínseco; se han mezclado SiH_4 (10 sccm), B_2H_6 (12 sccm), H_2 (15 sccm), y CH_4 (10 sccm) para la capa p de silicio amorfo; y para la capa n de silicio amorfo se han mezclado SiH_4 (6 sccm), H_2 (30 sccm) y PH_3 (4 sccm).

El espesor de las capas ha sido determinado con un perfilómetro midiendo muestras seccionadas de las células solares producidas mediante el anterior procedimiento.

III.2.3. Preparación de patrones sintéticos de silicio amorfo

Para la calibración de los elementos presentes en las células solares, particularmente en las capas de silicio amorfo, se han preparado distintas muestras constituidas por una capa de silicio amorfo depositadas en un sustrato de acero análogo al que se utiliza en las células solares completas. Las condiciones de deposición del material son las mismas que las empleadas en la deposición de las capas correspondientes en la célula completa, aunque se han variado los tiempos de deposición para obtener espesores entre 400 y 500 nm. Muestras de capas de silicio amorfo intrínseco con diferentes concentraciones de hidrógeno (entre 8 y 13% atómico) se han obtenido realizando la deposición a distintas temperaturas (entre 200 y 400°C). La concentración de hidrógeno se determinó mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), realizando medidas de transmitancia entre 2800 y 400 cm^{-1} en una atmósfera inerte. Las concentraciones de fósforo se han determinado mediante ICP-OES (modelo Vista Pro, Varian, Palo Alto, California, EEUU) tras una digestión ácida con $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$, mientras que las concentraciones de boro se han determinado por ICP-MS de cuadrupolo (modelo 7500 ce, Agilent Technologies, Santa Clara, California, EEUU) tras una digestión ácida con $\text{HF}:\text{HNO}_3$ (7:1).

III.3. Metodologías de cuantificación

En la presente Tesis Doctoral se emplean dos metodologías de cuantificación avanzadas: el análisis por dilución isotópica (*Isotope Dilution Analysis*, IDA) y la calibración multimatriz.

El análisis por dilución isotópica se aplica de manera casi en exclusiva con técnicas de espectrometría de masas, ya que requiere la medición de relaciones isotópicas. De este modo, es necesario medir las señales de los distintos isótopos de cada analito de manera individual, lo cual no es posible con técnicas de espectrometría de electrones u óptica. Por otro lado, la calibración multimatriz se emplea habitualmente para obtener perfiles de concentración en profundidad empleando fuentes de descarga luminiscente. En este caso, se puede emplear tanto con detección óptica como con espectrometría de masas.

III.3.1. Análisis por dilución isotópica

El análisis por dilución isotópica (*isotope dilution analysis*, IDA) es una técnica analítica basada en la medida de relaciones isotópicas en muestras donde su composición isotópica ha sido previamente alterada por la adición de una cantidad conocida de un elemento enriquecido isotópicamente. El uso de IDA para determinaciones totales elementales se ha documentado ampliamente a lo largo de los últimos años en la bibliografía existiendo varios libros o revisiones detalladas al respecto^{213,214}.

III.3.1.1. Fundamentos del análisis por dilución isotópica

El análisis por dilución isotópica se basa en la alteración intencionada de las abundancias isotópicas de un elemento endógeno existente en una muestra mediante la adición a la misma de una cantidad conocida de un isótopo

enriquecido del mismo elemento (trazador o "spike"). El elemento a analizar debe tener, por tanto, al menos dos isótopos estables o radiactivos de vida media larga que se puedan medir sin interferencias espectrales mediante espectrometría de masas²¹⁴).

Este principio se ilustra en la Figura III-9 para un elemento que contiene dos isótopos diferentes **a** y **b**. Como puede observarse, el isótopo **a** es el más abundante en la muestra, mientras que el trazador está claramente enriquecido en el isótopo **b**. De este modo, las abundancias isotópicas de la mezcla de ambos (y, por tanto, las relaciones isotópicas) serán intermedias entre las de la muestra y las del trazador, y dependerán tanto de la cantidad de trazador adicionado como de la cantidad original del elemento en la muestra.

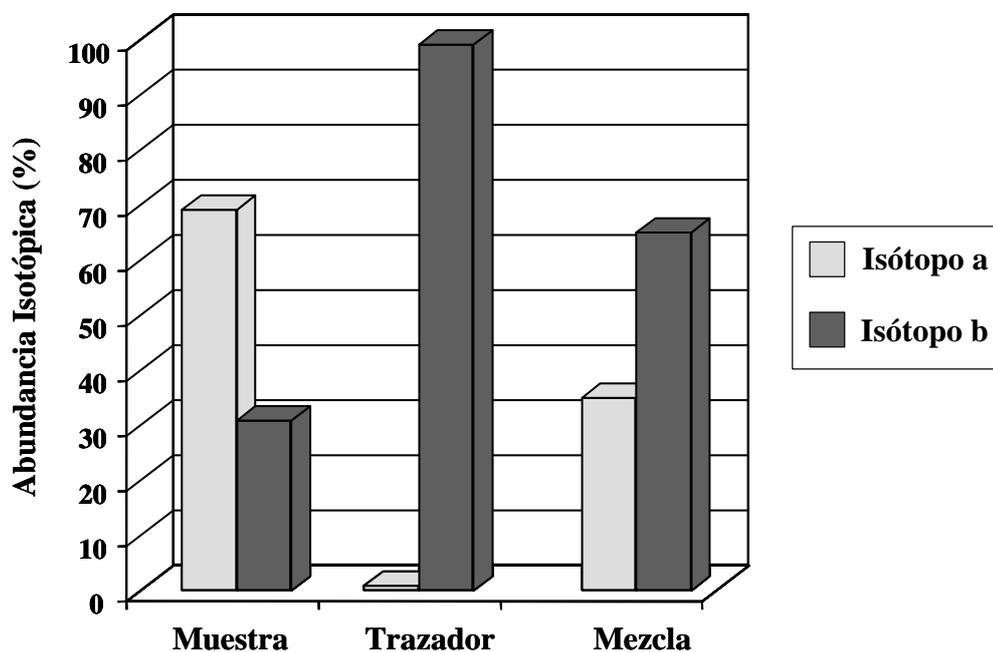


Figura III-9: Ilustración del fundamento de la dilución isotópica para un elemento que contiene dos isótopos (a y b).

Estos conceptos de la técnica IDA pueden demostrarse matemáticamente desarrollando la ecuación de la dilución isotópica (Ecuación (III-1)), que permite calcular la concentración original del elemento en dicha muestra a partir de la medida de la relación isotópica en la mezcla.

$$C_s = C_t \cdot \frac{m_t}{m_s} \cdot \frac{W_s}{W_t} \cdot \frac{A_t^b}{A_s^a} \cdot \left(\frac{R_m - R_t}{1 - R_m \cdot R_s} \right) \quad \text{(III-1)}$$

La Ecuación (III-1) es la que se utiliza para determinar la concentración de un elemento por dilución isotópica²¹³, lo cual se hará de manera exacta y precisa siempre se haya alcanzado el equilibrio isotópico en la mezcla (la relación isotópica es la misma en cualquier porción de la mezcla). En la Ecuación III-1, C_s es la concentración del elemento en la muestra (*sample*), C_t es la concentración del elemento en el patrón enriquecido isotópicamente o trazador (*tracer*), m_t y m_s son, respectivamente, las masas de trazador y muestra con las que se preparó la mezcla, W_s y W_t son las masas molares del elemento en la muestra original y en el trazador (al tener los isótopos distinta masa y distintas abundancias, las masas molares difieren), A_t^b es la abundancia del isótopo enriquecido en el trazador, A_s^a es la abundancia del isótopo natural mayoritario en la muestra original y R_m , R_t y R_s son las relaciones isotópicas en la mezcla (*mixture*), el trazador y la muestra, respectivamente.

Como se puede comprobar en la Ecuación (III-1) la mayor parte de los términos son datos conocidos (p.e. abundancias naturales, masas molares, etc.) o características del patrón isotópico seleccionado (p.e. abundancias, concentración del elemento, etc.). Por lo tanto, la determinación de la concentración del elemento en la muestra depende únicamente de la medida de las relaciones isotópicas, lo cual puede hacerse empleando un espectrómetro de masas. No obstante, existen fenómenos como la discriminación de masas y tiempo muerto del detector, que pueden provocar distorsiones en la medición de relaciones isotópicas, por lo que hay que emplear estrategias que permitan corregir o minimizar estos efectos.

- **Tiempo muerto del detector.** El efecto llamado “tiempo muerto del detector” está relacionado con el empleo de detectores de tipo multiplicador de electrones cuando se trabaja en modo digital. Cuando se producen velocidades de conteo muy elevadas (más de 10^6 cuentas por segundo) el efecto de tiempo muerto del detector determina que el número de cuentas registradas sea menor de lo que realmente es. Este problema se agrava cuando se miden relaciones isotópicas en las que las abundancias isotópicas de ambos isótopos difieren considerablemente²¹³. En estos casos, se intenta aumentar la sensibilidad instrumental para obtener buenas estadísticas de conteo para el isótopo menos abundante y esto hace que el más abundante se vea afectado por el tiempo muerto del detector. La corrección del tiempo muerto se hace así necesaria y es preciso corregir las intensidades obtenidas. El método más utilizado para calcular tiempo muerto del detector es la medida de relaciones isotópicas de un elemento dado a diferentes concentraciones.
- **Discriminación de masas (*mass bias*).** El efecto de “discriminación de masas” se debe a una transmisión preferente a través de la interfase de extracción y del espectrómetro de masas de los iones más pesados frente a los más ligeros. Por tanto, si no es corregido, una relación isotópica medida experimentalmente (R_m) llevará asociada un error relativo respecto a la relación isotópica real o teórica que será proporcional a la diferencia de masa entre los isótopos. La discriminación de masas en ICP-MS se origina tanto en el vacío de la interfase de extracción (efecto “orificio”) como en el sistema de lentes iónicas (efectos “espacio-carga”).

El efecto “espacio-carga” consiste en la repulsión mutua que sufren los iones del haz al abandonar el cono separador (“skimmer”). Por tanto, el número de iones que son transmitidos por la óptica iónica disminuye debido a que los iones más ligeros son deflectados en un mayor grado mientras que los más pesados permanecen en el centro del haz iónico. Este efecto de discriminación

de masas dependerá en gran medida de la corriente iónica total producida por la muestra. A un mayor potencial de aceleración disminuyen los efectos espacio-carga, por lo que se ha sugerido que el efecto de discriminación de masas en los ICP-MS de doble enfoque (potencial de aceleración de 8-10 kV) es menor que en los de tipo cuadrupolo (potenciales de aceleración en el rango de 100 V). Sin embargo, se ha demostrado que el efecto de discriminación de masas en un equipo de doble enfoque es menor pero no significativamente diferente que en un equipo de cuadrupolo²¹⁵.

Por otra parte, el efecto “orificio” también produce enriquecimientos isotópicos. En la región situada en la interfase de extracción, entre el cono de muestreo y el cono separador (“skimmer”), se produce un chorro supersónico de iones, átomos y moléculas que se expande en función de su energía cinética. Los iones más ligeros, con menor energía cinética, se expanden en mayor proporción que los más pesados por lo que serán absorbidos preferentemente por el sistema de vacío. De esta manera, en la interfase (al igual que en la óptica iónica debido al efecto espacio-carga) el haz de iones se ve enriquecido en los iones más pesados.

El efecto de discriminación de masas en la medida de relaciones isotópicas por ICP-MS se puede corregir utilizando un estándar de composición isotópica conocida o certificada (material de referencia isotópico)²¹⁶. Cuando no se dispone de un estándar del elemento a analizar, el cálculo de este factor se puede realizar utilizando otro elemento de relación m/z similar²¹⁷. En todos los casos esta corrección implica el cálculo del llamado “factor de discriminación de masas por unidad de masa” en el rango de relaciones m/z de interés mediante el uso de determinadas ecuaciones matemáticas.

Existen varios modelos para corregir el efecto de discriminación de masas. En la Tabla III-1, se recogen los diferentes modelos de corrección que pueden emplearse, no habiendo actualmente unanimidad sobre cuál es el más adecuado. En todos ellos se realizan medidas de las relaciones isotópicas y se realiza el cálculo del valor del factor de discriminación de masas (K).

Tabla III-1: Modelos de corrección de la discriminación de masas. (m_i y m_j corresponden a las masas de los dos isótopos medidos, ΔM es la diferencia entre las masas de los dos isótopos y R corresponde a valores de relaciones isotópicas de los isótopos medidos; experimental, teórica o corregida). Tabla adaptada de [213].

Modelo de corrección	Ecuación	Cálculo de K
Lineal	$R_{corr} = \frac{R_{exp}}{1 + K \times \Delta M}$	$\frac{R_{exp} - R_{teor}}{R_{teor}} = K \times \Delta M$
Potencial	$R_{corr} = R_{exp}(1 + K)^{\Delta M}$	$\log\left(\frac{R_{teor}}{R_{exp}}\right) = \log(1 + K) \times \Delta M$
Exponencial	$R_{corr} = R_{exp} \times e^{K \times \Delta M}$	$\ln\left(\frac{R_{teor}}{R_{exp}}\right) = K \times \Delta M$
Ecuación de Russell	$R_{corr} = R_{exp} \left(\frac{m_i}{m_j}\right)^K$	$\log\left(\frac{R_{teor}}{R_{exp}}\right) = K \times \log\left(\frac{m_i}{m_j}\right)$

Por otro lado, la determinación de los factores de discriminación de masas se puede realizar mediante diversos procedimientos. En la Tabla III-2 se muestran los diferentes procedimientos así como su campo de aplicación y las ventajas y limitaciones que presentan cada uno de ellos.

Tabla III-2: Procedimientos para el cálculo del factor de discriminación de masas (K). Tabla adaptada de [213].

Procedimiento	Aplicación	Ventajas / Inconvenientes
Corrección Externa. - Se miden las relaciones isotópicas del analito en otra muestra/patrón.	Todos los casos.	(-) Puede haber contaminación cruzada entre el patrón utilizado para determinar K y la muestra.
Corrección interna. - Se miden las relaciones isotópicas de otro elemento de masa parecida al analito en la misma muestra.	Limitado a los casos en los que exista un elemento parecido con similar discriminación de masas.	(+) El cálculo de K se realiza en la misma muestra.
Corrección interna por Deconvolución de Perfiles Isotópicos (IPD). Se miden diferentes isótopos del analito en la misma muestra.	El analito ha de tener al menos tres isótopos libres de interferencias.	(+) No requiere la medida de analitos ni muestras adicionales.

III.3.1.2. Caracterización de patrones isotópicos

Para la determinación de un elemento mediante IDA es necesaria la utilización de un patrón isotópico en el que se conozca con gran exactitud y precisión la concentración y las abundancias isotópicas del elemento. Por ello es necesario caracterizar el patrón isotópico a utilizar una vez haya sido adquirido o sintetizado y antes de su utilización con la muestra (es necesario calcular la relación óptima masa de muestra/masa de patrón).

Dado que el patrón isotópico no suele tener elementos adicionales ni es recomendable añadir ningún otro para evitar su contaminación, es habitual caracterizar el patrón isotópico por el procedimiento de corrección externa. En este caso se requiere una muestra o patrón isotópico cuyas abundancias isotópicas sean distintas a la del patrón isotópico que se quiera caracterizar. Dado que los patrones isotópicos más utilizados en IDA suelen estar enriquecidos artificialmente en al menos uno de los isótopos menos abundantes en la naturaleza, es habitual caracterizar los patrones isotópicos con patrones del elemento de abundancia natural (más baratos que los patrones enriquecidos). En estos casos (caracterización de un patrón enriquecido utilizando un patrón natural) se denomina la metodología se denomina IDA inversa²¹³ y la ecuación que se utiliza es la Ecuación (III-2), en la que n se refiere al patrón de abundancia natural y t al patrón isotópico/trazador que se está caracterizando.

$$C_t = C_n \cdot \frac{m_n}{m_t} \cdot \frac{W_t}{W_n} \cdot \frac{A_n^a}{A_t^b} \cdot \left(\frac{1 - R_m \cdot R_n}{R_m - R_t} \right) \quad \text{(III-2)}$$

En general, para la caracterización del patrón isotópico es necesario realizar 3 medidas para: determinar el factor de discriminación de masas (generalmente se usa el patrón de abundancias naturales), calcular las abundancias isotópicas del patrón, y calcular la concentración del elemento en la mezcla del patrón natural y el patrón enriquecido. La mezcla se prepara de manera que al mezclar las masas tomadas de patrón natural y enriquecido el

valor de la relación isotópica de la mezcla sea lo más próximo a un valor óptimo en cada caso, para minimizar los factores de propagación de errores²¹³.

III.3.1.3. Minimización de errores en IDA

La puesta en marcha de un método de análisis por IDA conlleva la preparación de una mezcla formada por la muestra y un patrón isotópicamente enriquecido. Para la preparación de la mezcla hay que tener en cuenta que hay que optimizar las masas de muestra y trazador utilizadas, ya que si las masas empleadas son demasiado pequeñas (y por ende, sus errores relativos son altos), el análisis por IDA no proporcionaría resultados exactos y precisos. Adicionalmente, los valores de incertidumbre de la concentración del analito en la muestra depende, entre otros factores, de la relación isotópica entre el trazador y la muestra en la mezcla. Para optimizar los resultados (en términos de incertidumbre) se busca que la relación isotópica resultante en la mezcla (R_m) sea lo más próxima a un valor óptimo. Este valor se puede calcular mediante la Ecuación (III-3)²¹³, en el que el factor de propagación de errores es mínimo. En general, el factor de propagación de errores presenta valores bajos en torno al valor óptimo, pero si R_m se desvía más de un orden de magnitud de este valor, el factor de propagación de errores aumenta considerablemente, comprometiendo los resultados del análisis.

$$R_m = \sqrt{\frac{R_t}{R_s}} \quad \text{(III-3)}$$

Una vez calculados los valores de masa de trazador y muestra necesarios para la mezcla, se prepara la misma pesando las masas con exactitud y precisión. Por último se realizan las medidas experimentales de las relaciones isotópicas.

III.3.1.4. Aplicación del IDA al análisis directo de sólidos

La condición principal para poder realizar el análisis por dilución isotópica de manera exacta y precisa es que la mezcla muestra-trazador haya alcanzado el equilibrio isotópico: es decir, que se forme una mezcla homogénea en la que los isótopos de los analitos y del trazador se distribuyan homogéneamente, de manera que las relaciones isotópicas sean constantes y no varíen de una porción a otra. Aunque en el análisis de muestra en disolución es relativamente fácil alcanzar dicho equilibrio isotópico, tal condición puede ser complicada de alcanzar cuando las muestras a analizar están en forma de sólidos, donde es mucho más difícil conseguir mezclas homogéneas.

Hasta la fecha se han realizado varios estudios donde la técnica IDA ha sido aplicada con éxito para el análisis de muestras sólidas. Empleando ablación láser ICP-MS, se ha conseguido desarrollar diversos métodos de cuantificación mediante IDA llevando a cabo la mezcla de las muestras sólidas en polvo con un patrón en disolución²¹⁸. Este tipo de estrategia se ha empleado con éxito para el análisis de trazas en muestras pulverulentas de fluoruros de metales alcalinotérreos²¹⁹ y muestras de suelos y sedimentos²²⁰. En estos trabajos, la muestra en polvo se mezcla con una disolución enriquecida isotópicamente, para posteriormente secar la muestra y preparar pastillas mediante prensado a partir de la mezcla seca. Alternativamente, se puede emplear un material pulverulento enriquecido isotópicamente para analizar diferentes tipos de muestras²²¹, lo que permite minimizar el tiempo de análisis. Otra alternativa propuesta por Pickhardt y colaboradores²²² es emplear el trazador en disolución en forma de aerosol (insertando un nebulizador de microflujo en la celda de ablación), lo cual permite prescindir de la preparación de la mezcla ya que el equilibrio isotópico se alcanza después de la ablación del material, cuando este se encuentra en forma de aerosol. Esta metodología minimiza el tiempo de preparación de muestra pero no corrige los posibles efectos del análisis relacionados con la ablación, ya que el equilibrio isotópico se consigue una vez que la muestra ha sido ablacionada por el haz láser.

También cabe mencionar que el IDA puede aplicarse no sólo para la cuantificación de los analitos, sino que también se ha empleado para corregir las diferencias en la eficiencia de ablación entre patrón y muestra en un método por adiciones estándar²²³. Empleando esta metodología de análisis se evita emplear patrones isotópicos para todos los analitos (los cuales son bastante costosos), y tan sólo se necesita emplear un solo elemento enriquecido isotópicamente, que es el que se emplea para la corrección de la diferente eficiencia de ablación entre al patrón y la muestra (efectos de matriz).

III.3.2. Calibración multimatriz

La descarga luminiscente, tanto con detección por espectrometría de emisión óptica como de masas, constituye una técnica analítica comparativa, lo que hace necesario llevar a cabo la calibración del sistema antes de realizar cualquier tipo de análisis cuantitativo. Para llevar a cabo la calibración del equipo de análisis (parámetro clave a la hora de obtener resultados analíticos precisos y exactos), en general se requiere de unos patrones certificados (idealmente materiales de referencia certificados, CRMs) que establezcan una relación única entre las intensidades medidas y la concentración elemental.

Para el análisis de materiales homogéneos empleando una fuente de descarga luminiscente con detección por espectrometría de masas, no es necesario utilizar la calibración multimatriz. En este caso habitualmente se emplean los factores de sensibilidad relativa²²⁴: relación entre los cocientes resultantes de dividir la intensidad de señal medida para un elemento dado y su concentración presente en un patrón de referencia y el mismo cociente calculado para el elemento mayoritario en el patrón de referencia. No obstante, dado que el elemento mayoritario puede ser diferente en cada capa, no se puede emplear esta metodología para obtener perfiles de concentración en profundidad en muestras multicapa¹⁶⁹.

Para muestras con recubrimientos, 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 que se arrancan de forma controlada las capas de la superficie a analizar por el proceso de “sputtering”, con una velocidad de penetración que va a depender de la propia muestra y de las condiciones de la descarga. Por “análisis cualitativo del perfil en profundidad” se entiende la variación de las señales analíticas en función del tiempo de arrancado, mientras que se denomina “análisis cuantitativo del perfil en profundidad” a la composición de un material en función de su distancia a la superficie externa. En este contexto, la determinación del perfil cuantitativo en profundidad requiere un método de cuantificación que transforme las medidas

de intensidad de los iones en concentración y las de “tiempo de arrancado” en “profundidad de penetración en el material”. Teniendo en cuenta que la matriz de este tipo de muestras puede cambiar en las diferentes capas, es necesario emplear CRMs de diferente matriz para hacer el calibrado, de ahí el nombre de calibración multimatriz.

La ecuación en la que se basan los diferentes métodos de cuantificación desarrollados para las descargas luminiscentes, establece que la relación existente entre las intensidades de ionización de un determinado elemento presente en la muestra, y la concentración de dicho elemento depende de dos factores (Ecuación (III-4): la velocidad de arrancado (q), y la eficiencia de ionización (R_i).

$$I_i = R_i \cdot C_i \cdot q \quad \text{(III-4)}$$

Teniendo en cuenta que la eficiencia de ionización puede considerarse dentro de unos ciertos límites independiente de la matriz de la muestra, aunque dependiente de las condiciones experimentales de la descarga, los métodos de cuantificación desarrollados hasta la fecha se basan en el hecho de que a unas condiciones de operación determinadas esta eficiencia de ionización puede considerarse constante para una importante variedad de matrices²²⁵. En este sentido, la representación “ I_i frente al producto $q \cdot C_i$ ” para un conjunto de materiales de referencia debería ser una línea recta, en la que la pendiente de cada línea de calibrado corresponde a la eficiencia de ionización para ese elemento.

Cuando se analizan muestras con capas es necesario seleccionar cuidadosamente los diferentes patrones de referencia para hacer el calibrado ya que estos deben cubrir todo el rango de concentraciones en que se encuentra cada analito. Además, los patrones deben tener diferentes matrices (p.e. Fe, Cu, Zn) dependiendo de las capas a analizar en la muestra de interés.

Cálculo de la concentración de los analitos.- Para llevar a cabo la cuantificación, una vez que se ha obtenido el perfil cualitativo (intensidad de los iones frente al tiempo de exposición a la descarga) para la muestra a estudiar, se puede calcular la masa arrancada de un elemento i en un intervalo de tiempo (Δt) . La masa arrancada $(m_i(\Delta t))$ viene dada por el cociente entre, el producto del intervalo de tiempo (Δt) y la intensidad neta de emisión del elemento i en ese intervalo de tiempo (I_i) , y la eficiencia de ionización del elemento considerado (R_i) :

$$m_i(\Delta t) = I_i \cdot \Delta t \cdot (R_i)^{-1} \quad \text{(III-5)}$$

La masa total arrancada en un intervalo de tiempo $(M(\Delta t))$ es la suma, extendida a todos los elementos que componen la muestra, de la masa arrancada de cada uno de los elementos en ese intervalo de tiempo, es decir:

$$M(\Delta t) = \sum_i m_i(\Delta t) \quad \text{(III-6)}$$

A continuación, se puede obtener fácilmente la concentración (en %) de cada elemento de la muestra, en cada intervalo de tiempo, dividiendo la masa arrancada de cada elemento (Ecuación (III-5) entre la masa total arrancada (Ecuación (III-6), y multiplicando por 100.

$$C_i(\Delta t) = \sum_i m_i(\Delta t) \cdot M(\Delta t)^{-1} \cdot 100 \quad \text{(III-7)}$$

Cálculo del espesor del recubrimiento. Una vez determinadas las concentraciones de los elementos a partir de las intensidades, hay que transformar los tiempos de exposición a la descarga en profundidad de la muestra desde la superficie, es decir, calcular el espesor del recubrimiento. En primer lugar, para obtener la profundidad se debe calcular el volumen arrancado en cada intervalo de tiempo $(V(\Delta t))$, empleando para ello la densidad

de la muestra en cada intervalo. Existen varias aproximaciones que permiten calcular la densidad de una muestra a partir de su composición elemental:

$$\rho = \sum_i C_i \cdot \rho_i \quad \text{(III-8)}$$

$$\rho = \sum_i n_i \cdot \rho_i \quad \text{(III-9)}$$

$$\rho = \frac{\sum_i n_i \cdot m_i}{\sum_i n_i \cdot V_i} \quad \text{(III-10)}$$

donde C_i es la fracción de masa (concentración) del elemento i , n_i la fracción atómica, V_i el volumen atómico constante, y ρ_i la densidad pura del elemento.

Se emplea la Ecuación (III-8 si la densidad de la muestra varía con la densidad de los constituyentes puros de acuerdo a su fracción de masa, la Ecuación (III-9 si varía con la densidad de los constituyentes puros de acuerdo a su fracción atómica, y por último, la Ecuación (III-10 si el volumen ocupado por cada tipo de átomos es independiente de la composición de la muestra. Esta última expresión se puede simplificar obteniendo la Ecuación (III-11 denominada densidad específica:

$$\frac{1}{\rho} = \sum_i c_i \cdot \rho_i^{-1} \quad \text{(III-11)}$$

Payling y colaboradores han realizado un estudio para evaluar cuál de las tres aproximaciones anteriores permite calcular la densidad de una muestra de modo más exacto¹⁸². Los resultados mostraron que la mejor aproximación es aquella que considera el volumen atómico constante, y las mejores estimaciones se obtuvieron para muestras de aleaciones metálicas, mientras que para muestras que contienen óxidos se alcanzan errores de hasta el 40 %,

lo que puede llevar a cometer fallos significativos en la determinación de los espesores.

Considerando la densidad específica, el volumen arrancado en cada intervalo de tiempo se obtiene dividiendo la masa arrancada de un elemento i en un intervalo de tiempo (Ecuación (III-5) entre la densidad de ese elemento, y posteriormente extendiendo la suma a todos los elementos que componen la muestra:

$$V(\Delta t) = \sum_i m_i(\Delta t) \cdot \rho_i^{-1} \quad \text{(III-12)}$$

Finalmente, una vez conocido el volumen arrancado en cada intervalo de tiempo, la profundidad (h) en ese intervalo de tiempo se obtiene dividiendo el volumen arrancado entre el área del cráter (área del ánodo, A):

$$h(\Delta t) = V(\Delta t) \cdot A^{-1} \quad \text{(III-13)}$$

Para realizar todos estos cálculos en cada uno de los puntos que componen el perfil cualitativo de una muestra, se ha desarrollado un programa de cálculo en Microsoft Excel en el cual se deben introducir los perfiles cualitativos obtenidos al someter la muestra a la descarga (Intensidades de emisión *versus* tiempo de arrancado), las eficiencias de ionización de los diferentes elementos detectados en el perfil (pendiente de las rectas de calibrado para elemento), la densidad de la muestra en cada punto, el tiempo de exposición, y otros parámetros experimentales característicos. Como resultado, el programa permite obtener, tanto las masas arrancadas y las concentraciones de todos los elementos analizados en cada punto del perfil, como las profundidades correspondientes, lo que nos da el perfil cuantitativo completo de la muestra.

III.4. Bibliografía

²⁰⁸ Ioana Konz, Tesis Doctoral “New Analytical Strategies for quantitative and spatially resolved direct solid analysis by LA-ICP-MS”, 2014.

²⁰⁹ Cristina González Gago, Lara Lobo, Jorge Pisonero, Nerea Bordel, Rosario Pereiro, Alfredo Sanz-Medel; “An ion source for radiofrequency-pulsed glow discharge time-of-flight mass spectrometry”, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **76** (2012), pp. 159-165.

²¹⁰ Lara Lobo, Nerea Bordel, Rosario Pereiro, Agnes Tempez, Patrick Chapon, Alfredo Sanz-Medel; “A purged argon pre-chamber for analytical glow discharge—time of flight mass spectrometry applications”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **26** (2011), pp. 798-803.

²¹¹ Cristina González Gago, Jorge Pisonero, Rosario Pereiro, Nerea Bordel, Pedro Mazón Ramos, Alfredo Sanz-Medel; “Evaluation of a glow discharge chamber coupled to time of flight mass spectrometry for the analysis of small gas volumes and bubbles in glass”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **25** (2010), pp. 1612-1617.

²¹² Marcos Bouza, Beatriz Fernández, Cristina González Gago, Nerea Bordel, Rosario Pereiro, Alfredo Sanz-Medel; “RF-pulsed glow discharge time-of-flight mass spectrometry for glass analysis: Investigation of the ion source design”, *Analytica Chimica Acta* **756** (2012), pp. 30-36.

²¹³ J. Ignacio García Alonso, Pablo Rodríguez-González; “Isotope Dilution Mass Spectrometry” (2013), RSC Publishing, Cambridge (England), capítulos 1, 2, 7, y 10, pp. 1-40, 41-76, 226-293, 379-433. ISBN: 978-1-84973-333-5.

²¹⁴ Pablo Rodríguez-González, Juan Manuel Marchante-Gayón, J. Ignacio García Alonso, Alfredo Sanz-Medel; “Isotope dilution analysis for elemental speciation: A tutorial review”, *Spectrochimica Acta Part B* **60** (2005), pp. 151-207.

²¹⁵ J. Ruiz Encinar, J. I. García Alonso, A. Sanz-Medel, S. Main, P. J. Turner; “A comparison between quadrupole, double focusing and multicollector ICP-MS instruments. Part I. Evaluation of total combined uncertainty for lead isotope ratio measurements”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **16** (2001), pp. 315-326.

²¹⁶ J. Ruiz Encinar, I. Leal Granadillo, J. I. García Alonso, A. Sanz-Medel; “Isotope ratio measurements using gas chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry for the assessment of organolead sources”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **16** (2001), pp. 475-480.

²¹⁷ Karsten Haas, J. Feldmann, Rainer Wenrich, Hans-Joachim Stärk; "Species-specific isotope-ratio measurements of volatile tin and antimony compounds using capillary GC–ICP–time-of-flight MS, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 370 (2001), pp. 587-596.

²¹⁸ Markus Tibi, Klaus G. Heumann; "Isotope dilution mass spectrometry as a calibration method for the analysis of trace elements in powder samples by LA-ICP-MS", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 18 (2003), pp. 1076-1081.

²¹⁹ Markus Tibi, Klaus G. Heumann; "Multi-element trace determinations in pure alkaline earth fluoride powders by high-resolution ICP-MS using wet-chemical sample preparation and laser ablation", *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 377 (2003), pp. 126-131.

²²⁰ Beatriz Fernández, Fanny Claverie, Christophe Pécheyrán, Olivier F. X. Donard; "Solid-spiking isotope dilution laser ablation ICP-MS for the direct and simultaneous determination of trace elements in soils and sediments", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23 (2008), pp. 367-377.

²²¹ Beatriz Fernández, Fanny Claverie, Christophe Pécheyrán, Joel Alexis, Olivier F. X. Donard; "Direct Determination of Trace Elements in Powdered Samples by In-Cell Isotope Dilution Femtosecond Laser Ablation ICPMS", *Analytical Chemistry* 80 (2008), pp. 6981-6994.

²²² Carola Pickhardt, Andrej V. Izmer, Miroslav V. Zoriy, D. Schaumlöffel, J. Sabine Becker; "On-line isotope dilution in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry using a microflow nebulizer inserted in the laser ablation chamber", *International Journal of Mass Spectrometry* 248 (2006), pp. 136-141.

²²³ Fanny Claverie, Julien Malherbe, Naomi Bier, John L. Molloy, Stephen E. Long; "Standard Addition Method for Laser Ablation ICPMS Using a Spinning Platform", *Analytical Chemistry* 85 (2013), pp. 3584-3591.

²²⁴ A.A. Ganeev, A.R. Gubal, S.V. Potapov, R.V. Tykal'tsev, "Time-of-flight mass spectrometry with pulsed gas-discharge ionization: study of relative sensitive of components", *Journal of Analytical Chemistry* 64 (2009), pp. 696-704.

²²⁵ Arne Bengtson; "A contribution to the solution of the problem of quantification in surface analysis work using glow discharge atomic emission spectroscopy", *Spectrochimica Acta Part B* 40B (1985), pp. 631-639.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**IV.1. Análisis de Suelos y Sedimentos
mediante Fusión con Borato de Litio
empleando Técnicas de Análisis Directo de
Sólidos y Análisis por Dilución Isotópica**

IV.1.1. INTRODUCCIÓN

Análisis de suelos y sedimentos

El suelo puede definirse como una combinación de materia mineral (~45 %) y orgánica (~5 %), así como agua (~25 %) y aire (~25 %) que cubre una parte importante de la superficie de la tierra y que sustenta el crecimiento de las plantas²²⁶. En un suelo superficial de buena calidad, alrededor de la mitad del volumen corresponde a una mezcla de roca desintegrada y descompuesta producida por fenómenos de meteorización (física y química) y de humus, formada por restos descompuestos de vida animal y vegetal. El resto consiste en espacios porosos por los que circulan el aire y el agua.

Aunque sean minoritarios, el papel tanto del humus como del aire y el agua es muy importante para el crecimiento de las plantas. No obstante, el análisis de estas fracciones es mucho más sencillo que el de la fracción mineral. La composición de la parte mineral del suelo depende de diversos factores: la composición de la roca madre (que determina los elementos presentes en el suelo) y los fenómenos de meteorización (especialmente la meteorización química: disolución, oxidación, hidrólisis, etc.), que pueden hacer variar la proporción de los elementos, así como su estado químico.

Por otro lado, el sedimento es un material sólido formado por partículas no consolidadas y que ha sido transportado y depositado en un lugar de la superficie terrestre por el agua, el viento o los glaciares²²⁶. Las partículas de sedimento son producidas por la meteorización y erosión de rocas, por precipitación química de disoluciones acuosas o por secreciones de organismos. Los sedimentos son la materia prima de las rocas sedimentarias, las cuales se forman mediante procesos de litificación, tales como la cementación o la compactación. Los sedimentos son fuentes importantes de hierro, aluminio y manganeso, así como de fertilizantes y numerosos materiales esenciales para la industria de la construcción²²².

Tanto los suelos como los sedimentos son frecuentemente muestras pulverulentas, y aunque estén relacionados, son dos tipos diferentes de muestras. El análisis de suelos y sedimentos suele llevarse a cabo por vía húmeda, esto es, la cuantificación de los analitos en una disolución obtenida mediante la digestión de la muestra sólida original^{227, 228}. No obstante, el proceso de digestión llevado a cabo suele ser un proceso largo y laborioso en el cual se lleva a cabo una dilución de las muestras. Además, el empleo de diferentes tipos de reactivos químicos puede llevar asociado un riesgo de contaminación en las muestras.

Alternativamente, puede prescindirse del procedimiento de digestión de la muestra empleando técnicas de análisis directo de sólidos para su caracterización. Habitualmente se emplea la técnica XRF para el análisis de suelos y sedimentos²²⁹⁻²³¹. No obstante, los límites de detección de esta técnica son elevados, por lo que el análisis de elementos traza requiere de técnicas más sensibles, como por ejemplo LA-ICP-MS o GD-TOFMS, las cuales son objeto de estudio en la presente Tesis Doctoral.

Cabe mencionar que tanto LA-ICP-MS como GD-TOFMS no pueden ser utilizadas de manera directa con muestras en polvo, por lo que es necesario transformar los suelos y sedimentos en muestras compactas y que, idealmente, presenten una superficie plana (en el caso de LA-ICP-MS para poder enfocar bien el haz láser y en el caso de GD-TOFMS para poder colocar la muestra en la cámara de descarga y hacer vacío).

Análisis químico de suelos y sedimentos mediante IDA

El análisis por dilución isotópica requiere que la adición del patrón enriquecido isotópicamente se lleve a cabo de manera que se distribuya homogéneamente con la muestra a analizar, dando lugar a una mezcla en la que las relaciones isotópicas sean las mismas en cualquier parte de la misma. Este requerimiento es particularmente difícil en el caso de muestras sólidas (como los suelos y los sedimentos), por lo que el procedimiento de fusión con

borato de litio puede conseguir que el trazador y la muestra sólida se mezclen adecuadamente mientras se encuentran en fase líquida y obtener así un sólido homogéneo tras el enfriamiento y solidificación.

La fusión con borato de litio se muestra como una estrategia idónea para la consecución del análisis por dilución isotópica debido a las siguientes características:

- La fusión implica que las muestras sólidas originales pasan a fase líquida, permitiendo que se mezclen adecuadamente con los trazadores enriquecidos isotópicamente y dando como resultado final un sólido formado por una única fase (los suelos y sedimentos originales podrían estar formados por granos de diferente naturaleza).
- El borato de litio de alta calidad empleado en la preparación de las perlas únicamente contiene litio, boro y oxígeno. De esta manera es posible medir los analitos de interés sin contaminación de las muestras. Además, no se esperan interferencias poliatómicas causadas por el boro y el litio, como podría ocurrir con otras matrices.
- Las perlas de borato de litio son lo suficientemente robustas como para poder ser manipuladas fácilmente sin riesgo de rotura así como analizadas por LA-ICP-MS y GD-TOFMS.

La homogeneidad de las perlas de borato de litio ha sido demostrada experimentalmente con anterioridad²³², sin embargo para realizar el análisis por dilución isotópica (IDA) es necesario comprobar también que las relaciones isotópicas son constantes en todo el sólido, para lo que es necesario alcanzar el equilibrio isotópico antes de la solidificación de las perlas, además de una correcta homogenización previa a la adición del borato de litio.

Por último, ha de emplearse una técnica de análisis directo de sólidos para medir experimentalmente las relaciones isotópicas. La técnica LA-ICP-MS se ha empleado anteriormente con éxito para el análisis por dilución isotópica^{118,220,221,233}, aunque sólo para muestras pulverulentas; es de esperar que la fusión con borato de litio proporcione ventajas adicionales por el tipo de muestras que se obtienen. Por el contrario, no existen publicaciones anteriores en los que se emplee el análisis por dilución isotópica con la técnica GD-TOFMS para la cuantificación de muestra reales. Dicha técnica no es compatible con muestras pulverulentas (debido al vacío requerido para la descarga luminiscente), pero sí se pueden analizar este tipo de muestras si, tras una etapa de preparación, se consiguen muestra compactas de las mismas.

IV.1.2. OBJETIVOS

Se estudiará la validez del procedimiento de fusión con borato de litio para la aplicación del análisis por dilución isotópica con técnicas de análisis directo de sólidos (LA-ICP-MS y GD-TOFMS) para la caracterización de muestras pulverulentas de suelos y sedimentos. Para ello ha de demostrarse que las perlas de borato de litio son homogéneas y que se ha alcanzado el equilibrio isotópico antes de la solidificación del borato de litio.

La técnica LA-ICP-MS es adecuada para estudiar la homogeneidad de muestras sólidas debido a su excelente resolución lateral, por tanto, se ha seleccionado como la técnica más idónea para poder comprobar la homogeneidad (elemental e isotópica) de las perlas hechas mediante la fusión de las muestras originales (suelos y sedimentos) con borato de litio, y, por consiguiente, la viabilidad del método de preparación de muestras.

Una vez garantizada la homogeneidad de las perlas obtenidas, se realizará el análisis por dilución isotópica, comprobando que los resultados obtenidos concuerdan con las concentraciones teóricas de los materiales de referencia certificados seleccionados para el análisis.

Posteriormente, se analizará una muestra real (una fracción de un meteorito) siguiendo el tratamiento de muestra propuesto así como la metodología de cuantificación empleando IDA. Para ello habrá que tener en cuenta que la perla de borato de litio resultante muestra un color mucho más oscuro que las producidas a partir de los suelos y sedimentos, lo que puede influir significativamente en el arrancado del material por el láser. Otro obstáculo es que al tratarse de un material no terrestre, las relaciones isotópicas no tienen por qué coincidir con las encontradas en la corteza terrestre (que al ser conocidas, se utilizan los valores que aparecen en la bibliografía). Por lo tanto, será necesario conocer los valores de las relaciones isotópicas originales para lo cual se medirá una perla de muestra de meteorito a la que no se le añadirá un patrón isotópicamente enriquecido.

Una vez se haya demostrado que la fusión con borato de litio es adecuada para el análisis por dilución isotópica de muestras sólidas, se estudiará también la utilización de la técnica GD-TOFMS para el análisis de las muestras de suelos y sedimentos. Esta técnica podría sustituir a la técnica LA-ICP-MS utilizada anteriormente, dado que la alta homogeneidad de las perlas de borato de litio hace innecesaria la resolución lateral de la técnica LA-ICP-MS. Esto permitiría aprovechar las interesantes características de la técnica GD-TOFMS.

Durante el desarrollo de este nuevo método de cuantificación con GD-TOFMS será necesario realizar diferentes estudios:

- **Optimización de las condiciones experimentales** (potencia de radiofrecuencia, presión del gas de descarga y anchura de pulso y periodo). Hay que tener en cuenta que las perlas de borato de litio son más frágiles que las muestras comúnmente analizadas por GD, por lo que habrá que tomar precauciones para que no se rompan las perlas durante el arrancado del material.
- **Evaluación de posibles interferencias para los analitos de interés.** Será necesario seleccionar los intervalos óptimos de trabajo en el perfil de pulso en los que no se pueda medir cada analito sin interferencias.
- **Comportamiento de las relaciones isotópicas.** Se realizarán medidas experimentalmente a lo largo del perfil de pulso a distintas presiones.

IV.1.3. RESULTADOS

IV.1.3.1. “*Elemental analyses of soil and sediment fused with lithium borate using isotope dilution laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry*”, *Analytica Chimica Acta* 793 (2013), pp. 72-78.

Analytica Chimica Acta 793 (2013) 72–78

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Analytica Chimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/aca




Elemental analyses of soil and sediment fused with lithium borate using isotope dilution laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry

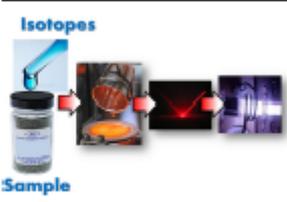
Julien Malherbe^{a,*}, Fanny Claverie^a, Aitor Alvarez^b, Beatriz Fernandez^b, Rosario Pereiro^b, John L. Molloy^a

^a Chemical Sciences Division, Material Measurement Laboratory, National Institute of Standards and Technology, 100 Bureau Drive, Stop 8301, Gaithersburg, MD 20899, USA
^b Department of Physical and Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Oviedo, Julian Clavería, 8, 33006 Oviedo, Spain

HIGHLIGHTS

- We investigate the potential of isotope dilution analyses on fused samples by laser ablation-ICPMS.
- As an example, we analyzed different reference soils and sediments.
- We report an excellent homogeneity of samples and thus a very good mixing of samples and spikes.
- We report low measurement bias (<5% on average) and RSDs <3%.

GRAPHICAL ABSTRACT



Isotopes

Sample

ARTICLE INFO

Article history:
 Received 29 March 2013
 Received in revised form 1 July 2013
 Accepted 9 July 2013
 Available online 16 July 2013

Keywords:
 Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry
 Trace element
 Isotope dilution mass spectrometry
 Geological reference materials

ABSTRACT

Quantitative analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) remains challenging primarily due to the lack of appropriate reference materials available for the wide variety of samples of interest and to elemental fractionation effects. Isotopic dilution mass spectrometry (IDMS) is becoming the methodology of choice to address these issues because the different isotopes of an element represent near-perfect internal standards. In this work, we investigated the lithium borate fusion of powdered solid samples, including soils, sediments, rock mine waste and a meteorite, as a strategy to homogeneously distribute, i.e. equilibrate the elements and the added isotopically enriched standards. A comparison of this methodology using two pulsed laser ablation systems (ArF⁺ excimer and Nd:YAG) with different wavelengths as well as two ICP-MS instruments (quadrupole and double-focusing sector field) was performed. Emphasis was put on using standard equipment to show the potential of the proposed strategy for its application in routine laboratories. Cr, Zn, Ba, Sr and Pb were successfully determined by LA-ICP-IDMS in six Standard Reference Materials (SRMs) representing different matrices of environmental interest. Experimental results showed the SRM fused glasses exhibited a low level of heterogeneity (intra- and inter-sample) for both natural abundance and isotopically enriched samples (RSD <3%, n= 3, 1σ). A good agreement between experimental results and the certified values was also observed.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Traditional methods to determine the mass fractions of metals in soils and sediments involve an acid digestion step that is time consuming, prone to contamination and analyte loss. A complete

* Corresponding author. Tel.: +33 540175035.
 E-mail address: malherbe.julien@hotmail.fr (J. Malherbe).

0003-2670/\$ – see front matter © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2013.07.031>

Elemental analyses of soil and sediment fused with lithium borate using isotope dilution laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-IDMS)

Julien Malherbe^{1*}, Fanny Claverie¹, Aitor Alvarez-Toral², Beatriz Fernández², Rosario Pereiro², John L. Molloy¹

¹*Chemical Sciences Division, Material Measurement Laboratory, National Institute of Standards and Technology, 100 Bureau Drive, Stop 8391, Gaithersburg, Maryland, 20899, USA.*

²*Department of Physical and Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry; University of Oviedo; Julian Clavería, 8 33006 Oviedo, Spain*

*Author to whom correspondence should be addressed

Corresponding author: malherbe_julien@yahoo.fr

Abstract

Quantitative analysis using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) remains challenging primarily due to the lack of appropriate standards available for the wide variety of samples of interest and to elemental fractionation effects. Isotopic dilution mass spectrometry (IDMS) is becoming the methodology of choice to address these issues because the different isotopes of an element represent near-perfect internal standards. In this work, we investigated the lithium borate fusion of powdered solid samples, including soils, sediments, rock mine waste and a meteorite, as a strategy to homogeneously distribute the elements and the added isotopically-enriched standards. A comparison of this methodology using two pulsed laser ablation systems (ArF* excimer and Nd:YAG) with different wavelengths as well as two ICP-MS instruments (quadrupole and double-focusing sector field) was performed. Emphasis was put on using standard equipment to show the potential of the proposed strategy for its application in routine laboratories. Cr, Zn, Ba, Sr and Pb were successfully determined by LA-ICP-IDMS in six Standard Reference Materials (SRMs) representing different matrices of environmental and geological interest. Experimental results showed the SRM fused glasses exhibited a low level of heterogeneity (intra- and inter-sample) for both natural abundance and isotopically-enriched samples (RSD values below 3%). A good agreement between experimental results and the certified values was also observed.

Keywords: Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry; Trace element; Isotope dilution mass spectrometry; Geological reference materials

1. Introduction

Traditional methods to determine the mass fractions of metals in soils and sediments involve an acid digestion step that is time consuming, prone to contamination and analyte loss. A complete dissolution of the sample can sometimes prove difficult [1] when refractory phases are present. Several solid-state techniques that do not require prior dissolution of the sample can be used to determine metals mass fraction at the mg/kg level or below in soils and sediment, such as Neutron Activation Analysis [1], Solid-State Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy [2], Solid-State Electro Thermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [2,3] or Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) [4,5] each of them having their pros and cons. LA-ICP-MS is a versatile tool and has been widely investigated as a powerful technique for the direct analysis of different types of materials, allowing elemental and isotopic analyses of solids, including microanalysis and depth profiling, at trace concentration levels. However, the lack of appropriate reference materials and elemental fractionation effects (*i.e.* the preferential ablation of one element compared to another) can severely limit the quantification capabilities of LA-ICP-MS. In other words, a non-stoichiometric ablation process [6,7] can take place, specifically with lasers working in the nanosecond (ns) time regime, which are the most widespread type of laser ablation systems. These issues will have a negative impact on the quantification of the elements, typically performed using an external calibration with matrix-matched reference materials in conjunction with an internal standard (generally the major element of the matrix).

One way to get around these limitations is to use isotope dilution mass spectrometry (IDMS) [8] because the different isotopes of an element are expected to behave similarly (at least at the level of precision required for isotope dilution) and can be considered as almost perfect internal standards. The feasibility of using isotope dilution LA-ICP-MS has been investigated by several groups using four different strategies: by direct spiking of the solid [9-14], by using a nebulizer inserted in the ablation chamber to introduce the isotopically-enriched solution [15,16], by mixing the spike and sample aerosols in the ablation cell using a laser scanner [17,18], or by fusing the sample and spike into a glass [19]. It should be stated that the studies involving

direct spiking of the solid were mainly performed with non standard equipment [14] and used a laser system dedicated to bulk analysis (crater of 4 mm) to minimize heterogeneity issues of the spike/sample mixture [9]. On the other hand, the use of isotopically-enriched solutions [15] does not correct for variations in ablated mass. The knowledge of one homogeneously-distributed element mass fraction in the sample is also required to correct for instrumental drift. A new approach which removed the need for a known element in the sample has been proposed [16] but it is based on the precise mass determination of both the spike consumed and the ablated sample, which is a difficult task. The mixing aerosol strategy [17] requires a laser equipped with a scanner that allows fast movement of the beam between the sample and the spike pellets. Nevertheless, currently most laser systems are dedicated to microanalysis and are not equipped with scanning capabilities.

The mixing of enriched isotopes with natural elements is an essential step to successfully carry out isotope dilution analyses. However, the spiking of a solid with a solution can sometimes be troublesome [20]: analyte in liquid state can gradually concentrate in isolated droplet as water evaporates during the sample drying process leading to improper mixing. Additional grinding and homogenization may not be enough to overcome this problem. Finally, pelletization can prove difficult with certain matrices without the use of binders, introducing a possible source of contamination. Alternatively, the glass fusion approach [19,21] seems promising in terms of accuracy, precision and homogeneity but no follow-up studies were performed since its publication in 1999 and quantification was limited to Zr and Hf in materials of geological interest (basaltic-andesitic matrices).

The aim of our study is to broaden the applicability of this strategy to other elements (Cr, Zn, Ba, Sr and Pb) and samples of interest for the environmental field. In the present study, a new variation of the Reid et al. scheme was used to perform LA-ICP-IDMS by fusing the powdered samples and the spikes solution into a glass using lithium borate (67% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - 33% LiBO_2) as fusing matrix. The use of fused lithium borate glasses in LA-ICP-MS has already been discussed by several authors [22-25] for quantification purposes by external calibration. The advantages of using such a procedure include: homogeneous mixing of analytes, possible dilution for highly

concentrated elements and stability of fused glass samples over time. The present practical study was focused on using standard instrumentation and on saving time for its possible use as routine methodology. A comparison of two pulsed laser ablation systems (ArF* excimer and Nd:YAG) as well as two ICP-MS instruments (quadrupole (Q) and double-focusing sector field (SF)) was carried out. Several soil and sediment reference materials as well as a rock mine waste and a meteorite were analyzed by LA-ICP-IDMS. Homogeneity of the glasses made from the reference materials was carefully investigated limits of detection were evaluated with the two instrumental configurations.

2. Materials and methods

2.1. Samples, standards and reagents

Six Standard Reference Materials (SRMs) were investigated to demonstrate the suitability of the proposed LA-ICP-IDMS strategy for the determination of elemental mass fractions in powdered samples: SRM 1944 (New York/New Jersey waterway sediment), SRM 2586 (trace elements in soil containing lead from paint), SRM 2702 (inorganics in marine sediment), SRM 2710a (Montana I soil), SRM 2711a (Montana II soil) and SRM 2780 (hard rockmine waste) from NIST (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA). Furthermore, the Allende meteorite (USNM 3529 Split 5 pos. 20) in powdered form was fused and analyzed by LA-ICP-IDMS to demonstrate the potential of this methodology.

Isotopically-enriched spike solutions were prepared by dissolution in nitric acid of an accurately weighed amount of enriched powders purchased from Trace Science International (Richmond Hill, ON Canada) and Oak Ridge National Laboratory (Oak Ridge, TN, USA). SRM series 3100 elemental spectrometric solutions of Cr, Zn, Ba, Sr and Pb from NIST (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA) were used for the characterization of spike abundances and mass fractions by reverse isotope dilution ICP-MS (see Table 1).

2.2. Samples preparation

Glasses of each SRM were prepared by lithium borate fusion by mixing an accurately weighed amount of SRM (≈ 0.75 g) with an accurately weighed amount of flux (≈ 4 g) of Lithium borate (67% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ – 33% LiBO_2) from Spex (New Jersey, USA) in a 30 mL capacity platinum crucible. These 4.75 g of material were then spiked with the different spike solutions, dried in an oven and then fused. The amount of spike added was optimized with respect to the influence of the error multiplication factor [8] and, therefore, it was sample dependent.

The fusion was performed using the Perl'x31 induction-heated machine (PANalytical, Almelo, The Netherlands) using a 7 steps fusion program: 1) heating at 850 °C for 1 min 30 s, 2) heating at 975 °C for 5 min, 3) heating at 975 °C for 7 min with mixing by rocking the crucible, 4) cooling to room temperature (with mixing), 5) manual addition of one drop of a 20% LiI (aq) non-wetting agent, 6) heating at 975 °C for 4 min (with mixing), 7) casting into a Pt dish (1 min 40 s at 975 °C) followed by forced-air cooling from under the dish (30 s). A 3 cm diameter glass with a $\approx 1:6$ dilution ratio was then obtained in the casting dish. The whole sample preparation takes approximately 1 hour and the fusion step itself requires approximately 40 minutes. In a previous study [26] it was shown for Zn, Sr, Ba and Pb that no significant analyte loss occurs during the fusion step and thus the fusion process is suitable for quantitative analysis. While Cr was not studied previously, it is more refractory than the other analytes and thus less likely to be lost.

In addition to the isotopically-enriched SRMs, a glass of each SRM without any spike was fused to study the influence of mass bias correction. Finally, to compare our approach with the traditional method involving pelletization, a pellet of SRM 1944 (spiked with the same amount of spikes as the glass) was made using the following procedure: 1) spiking of 0.75 g of soil with the isotopically-enriched solution, 2) drying in oven at 105°C until dryness, 3) homogenization by grinding using an agate mortar, 4) pelletization using a 10 mm die with a pressure of 2 tons for 5 min.

2.3. Instruments and procedure

Two different instrumental configurations were employed in this work. First, an ArF* 193 nm excimer laser ablation system (Photon Machine Analyte.193, San Diego, CA, USA) which delivers 4 ns pulses at repetition rates ranging from 1 Hz to 300 Hz was employed at NIST. In this study, a repetition rate of 20Hz was chosen to mimic the conditions available to most laser systems. It was coupled to an ICP-MS X7 (Thermo Elemental, Waltham, MA, USA) under wet plasma configuration. The laser generated aerosol and a nebulized 2 % nitric acid solution were mixed together using a Y-connection to obtain a more robust condition of the ICP [27]. Next, a Nd:YAG 213 nm laser system (Cetac Technologies, USA) coupled to a double-focusing sector field ICP-MS (Element 2, Thermo Fisher Scientific, Germany) was employed at the University of Oviedo. In this case, dry plasma conditions were used. Table 2 summarizes the conditions used for LA-ICP-MS analysis in both cases.

Measured isotope ratios were corrected for detector dead-time. At the optimized experimental conditions, two replicate ablations of the natural abundance SRM glass were performed before and after the analysis of isotopically enriched SRM glass to correct the mass bias. The final calculation of the LA-ICP-IDMS results was carried out by using the conventional isotope dilution equation [8].

3. Results and discussion

3.1. Analytical figures of merit

Figure 1 presents the typical ablation profile obtained by LA-ICP-MS for the fused samples. In the case of the ArF* excimer laser coupled to a quadrupole ICP-MS, the calculation of isotope ratios is accomplished using the net intensities measured not including the blank recorded the first 30 s. The average of this ratio over the ablation time is then used in the isotope dilution equation. In contrast, using the Nd:YAG laser and the sector field ICP-MS the isotope ratios were calculated by a new strategy recently described [28]. The INDEX and LINEST functions of Microsoft EXCEL calculate the statistics for a line by using the “least squares” method to determine a straight line that best fits the obtained data, and return an array that describes the line. In this way, background correction and the subjective influence which may occur by setting the integration limits were avoided, simplifying the evaluation of data

enormously. It should be stated that differences below 0.5 % were found for the isotope ratio values determined with the two strategies.

The goal of this study was to demonstrate that the proposed methodology was suited for 148 fast, routine analyses. Therefore, the five elements were quantified using the same ablation line which permits to save time. The average error considering all elements and all SRMs was about 4.2 % on both systems (error ranging from 0 % to 16.5%). Moreover, the average precision for 5 replicates was 1.7 % RSD (ArF* excimer and Q-ICP-MS) and 0.9 % RSD for 3 replicates (Nd:YAG and SF-ICP-MS). As can be seen on Figure 2 and Table 3¹, the studied mass fraction ranges from 23 mg/kg to 5770 mg/kg but lower mass fraction values could theoretically be reached for elements having low background levels [23]. Detection limits obtained for both LA-ICP setups were calculated by using the natural abundance SRM glasses. The 3s criterion ($3sb/S$) was employed to calculate the limits of detection (LODs), where sb is the standard deviation of 3 independent measurements of the gas blank value in cps and S is the sensitivity for the corresponding analyte isotope. Table 4 collects the LODs obtained for three different matrices. In all cases LODs were in the low mg/kg range. As expected, lower LODs can be generally achieved using the Nd:YAG laser with the SF-ICP-MS because of the lower background obtained with the high resolution sector field mass spectrometer compared to the quadrupole mass spectrometer.

It should be stated that for the experiments carried out using the quadrupole ICP-MS no reaction cell was used during this study to eliminate possible isobaric interferences, notably $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ for ^{52}Cr . For samples containing organic matter, such interferences might bias the $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ ratio and therefore cause inaccurate results. However, such deviations were not noticed for SRM 1944 which contains large amounts of organic matter. It is likely that organic matter is oxidized to CO_2 during fusion thus removing the carbon by volatilization. In any case, the differences observed for Zn concentration in the SRMs between the analyses performed using the quadrupole and the sector field ICP-MS could be attributed to the presence of polyatomic

¹ See also Figure S1 in supplementary material

interferences for ^{66}Zn and ^{68}Zn considering that any deviations from certified values are much smaller using the higher resolution, sector field mass spectrometer.

Different factors can influence the precision of analyses using the proposed technique. Using Kragten et al. calculations [29]², it was found that the main sources of uncertainty for most samples were the measurements of the isotopic ratios in the natural abundance glasses (for mass bias correction) and the isotopically-enriched glasses, as well as the spike mass fractions. The precision of the isotopic ratios can also be influenced by the homogeneity of the spiked and unspiked glasses and by Poisson counting statistics [19]. In all cases except Zn, the determination of the spike mass fraction dominated the uncertainty of the measurements made.

3.2. Comparison of sample preparation methods: Glass 177 fusion versus Pelletization

The fusion method can be time consuming compared to simple pelletizing although automated fusion machines combined with a general fusion methodology used can be faster than having to customize each pellet to the physical binding properties of the sample of interest. Borate fusion procedure is also expected to produce a more homogeneous sample and allow a better mixing of elements with their respective isotopically-enriched isotopes. In order to ensure the homogeneity of the synthesized glasses, both for the natural abundance and the isotopically-enriched lithium borate glasses, the inter-sample and intra-sample homogeneity were investigated by LA-ICP-MS using two different matrices (SRM 2702 and SRM 2780)³. Table S1 shows the isotope ratios and the standard deviation values obtained for three independent measurements by LA-ICP-MS. As can be seen, precisions better than 1% were obtained in all cases except for Cr (1% to 3%RSD), demonstrating that the sample preparation strategy allows obtaining homogeneous trace element distribution.

² See Figure S2 in supplementary material

³ See Table S1 in supplementary material

In order to compare glass fusion to simple spiking of the sample followed by pelletization, both approaches were used on SRM 1944 using the same amount of sample and spikes. The size of the crater produced during the ablation was not the same between the glass (56 μm) and the pellet (7 μm). The size of the laser spot was chosen so that the highest signal (^{138}Ba) in the SRM remains below the upper count limit of the pulse counting detector (i.e. every isotope was counted on the same detector thus removing possible problems with cross calibration). The crater was smaller for the pellet because the sample is diluted during borate fusion. However, the aim of this experiment was to study the influence of the samples preparation method on the accuracy and precision of isotopic ratio measurements, so, obtaining signals of the same intensity was regarded as more important than having the same crater size.

Figure 3 shows the concentrations obtained by LA-ICP-IDMS for the SRM 1944 using the two sample preparation procedures. The average error is about 5.7 % for the glass and 28.1 % for the pellet including all the elements. It should be noted that in the pellet, Sr and Ba mass fraction are significantly different from the expected value indicating a poor mixing of these elements when simply spiking the solid with liquid solution. In addition, sample heterogeneity should have a higher influence on the ICP transient signals for the ablation of the pellet. This can be observed directly as the precision is better for the glass (1.3 % of RSD on average, n=5) compared to the pellet (2.4 % of RSD on average, n=5). Figure 4 shows that the precision was strongly affected by the shape and stability of ablation profiles.

3.3. Application to Allende sample

The Allende meteorite constitutes a challenge because it is not a terrestrial sample and its isotopic abundances may be significantly different that those found on Earth. However, the mass bias of glass made out of the meteorite did not show any suspicious sign of unusual fractionation. As mentioned earlier, the precision required to observe such fractionation in meteorite is certainly out of reach for quadrupole and sector field mass spectrometers as this variation of abundances are generally less than 1 %. Table 5 shows that the mass fractions determined by LA-ICP-IDMS with the proposed methodology were within the range of published values. It should be highlighted that the Allende meteorite is not a certified reference material and therefore may not have

the same level of homogeneity, which may explain certain deviations with published values.

4. Conclusion

LA-ICP-IDMS after fusion of samples using lithium borate appears to be a technique suitable for routine elemental analyses of powdered samples with different matrices, including soils, sediments, rock mine wastes and meteorites. Experimental results showed that this method is robust, fast, accurate within 4%, precise (less than 2% RSDs), and that the sample preparation can be automated. It is especially well suited for heterogeneous elements that tend to be sequestered in refractory phases which are difficult to dissolve using acids. The very good precision obtained was mostly rendered possible by the homogeneous distribution of elements in the glasses. Limits of detection for these sample types with standard equipment (i.e. Q-ICP-MS) are better compared to X-Ray Fluorescence and can be further improved using more sophisticated detectors (i.e. SF-ICP-MS) which decrease the possible influence of isobaric interferences on isotopic ratios.

The advantages of borate fusion over the spiking/pelletization approach includes a better homogenization of the spike and analytes, the possibility of automation of the sample preparation and easier dilution of samples. The dilution of the sample by the flux enables the making of closely matched samples in terms of chemical composition and physical characteristics [31] removing the need to optimize the laser ablation setup for series of different sample matrices. Alternative fusing methods include strip flux-free fusion [32,33] and Pt-crucible flux-free fusion [34,35] which do not require a dilution with flux and hence appear better for elements present at low mass fraction levels within samples. However, studies are still needed to compare the homogeneity and mixing of these fusion processes.

Some pitfalls need to be acknowledged such as possible reagent impurities and sample contamination during preparation which can compromise the analysis of low mass fraction elements as well as the fact that the repeated analysis of lithium borate glasses may contaminate the ICP-MS with Li due to memory effects [36].

Acknowledgements

The authors acknowledge the Smithsonian institution for providing the powdered Allende meteorite. Moreover, the research group from the University of Oviedo acknowledges support from “Plan Nacional de I+D+I” (Spanish Ministry of Science and Innovation and FEDER Program) through MAT2010-20921-C02-01.

Disclaimer

Certain commercial equipment, instruments or materials are identified in this work to specify adequately the experimental procedure. Such identification does not imply recommendation or endorsement by the National Institute of Standards and Technology, nor does it imply that the materials or equipment identified are necessarily the best available for this purpose.

References

- [1] W. Kelly, K. Murphy, D. Becker, J. Mann, *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 166–169.
- [2] M. Resano, E. Garcia-Ruiz, F. Vanhaecke, C. Crespo, M. Belarra, *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 958–965.
- [3] M. Belarra, M. Resano, F. Vanhaecke, L. Moens, *Trac-Trends Anal. Chem.* 21 (2002) 828–839.
- [4] D. Gunther, I. Horn, B. Hattendorf, *Fresenius J. Anal. Chem.* 368 (2000) 4–14.
- [5] R. Russo, X. Mao, H. Liu, J. Gonzalez, S. Mao, *Talanta* 57 (2002) 425–451.
- [6] H. Kuhn, D. Gunther, *Anal. Chem.* 75 (2003) 747–753.
- [7] M. Motelica-Heino, P. Le Coustumer, O.F.X. Donard, *J. Anal. At. Spectrom.* 16 (2001) 542–550.
- [8] K.G. Heumann, (1988). *Isotope Dilution Mass Spectrometry*, in: *Inorganic Mass Spectrometry*. Wiley, New York, pp. 301–376.
- [9] S. Boulyga, K. Heumann, *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 1501–1503.
- [10] B. Fernández, F. Claverie, C. Pécheyran, O.F.X. Donard, *J. Anal. At. Spectrom.* 23 (2008) 367–377.
- [11] J. Heilmann, S.F. Boulyga, K.G. Heumann, *J. Anal. At. Spectrom.* 24 (2009) 385–390.
- [12] Y. Lee, C. Chang, S. Jiang, *Spectrochim. Acta B.* 58 (2003) 523–530.
- [13] H. Scholze, E. Hoffmann, C. Ludke, A. Platalla, *Fresenius J. Anal. Chem.* 355(1996), 892–894.
- [14] M. Tibi, K.G. Heumann, *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 1076.
- [15] C. Pickhardt, A. Izmer, M. Zoriy, D. Schaumlöffel, J. Becker, *Int. J. Mass Spectrom.* 248 (2006) 136–141.
- [16] C.K. Yang, P.H. Chi, Y.C. Lin, Y.C. Sun, M.-H. Yang, *Talanta* 80 265 (2010) 1222–1227.
- [17] B. Fernandez, F. Claverie, C. Pecheyran, J. Alexis, O.F.X. Donard, *Anal. Chem.* 80 (2008) 6981–6994.
- [18] T.D. Yokoyama, T. Suzuki, Y. Kon, T. Hirata, *Anal. Chem.* 83 (2011) 8892–8899.

- [19] J. Reid, I. Horn, H. Longerich, L. Forsythe, G. Jenner, *Geostand. Newsl.* 23 (1999) 149–155.
- [20] M. Viger, J. Gravel, D. Brouard, D. Beauchemin, D. Boudreau, *Anal. Chem.* 77 (2005) 706–710.
- [21] B. Stoll, K.P. Jochum, K. Herwig, M. Amini, M. Flanz, B. Kreuzburg, D. Kuzmin, M. Willbold, J.ENZWEILER, *Geostand. Geoanal. Res.* 32 (2008) 5–26.
- [22] S. Eggins, *Geostand. Newsl.* 27 (2003) 147–162.
- [23] D. Gunther, A. Von Quadt, R. Wirz, H. Cousin, V. Dietrich, *Mikrochim. Acta* 136 (2001) 101–107.
- [24] T.D.F. Leite, R. Escalfoni, T.C.O. Da Fonseca, N. Miekeley, *Spectrochim. Acta B.* 66 (2011) 314–320.
- [25] Z. Yu, M. Norman, P. Robinson, *Geostand. Newsl.* 27 (2003) 67–89.
- [26] F. Claverie, J. Malherbe, N. Bier, J.L. Molloy, S.E. Long, *Anal. Bioanal. Chem.* 405 (2013) 2289–2299.
- [27] C. O'Connor, B.L. Sharp, P. Evans, *J. Anal. At. Spectrom.* 21 (2006) 556–565.
- [28] J. Fietzke, V. Liebetrau, D. Günther, K. Gürs, K. Hametner, K. Zumholz, T.H. Hansteen, A. Eisenhauer, *J. Anal. At. Spectrom.* 23 (2008) 955–961.
- [29] J. Kragten, *The Analyst* 119 (1994) 2161–2165.
- [30] E. Jarosewich, R.S. Clarke, J.N. Barrows, (1987). The Allende meteorite reference sample. *Smithsonian contributions to the earth sciences.*
- [31] M. Odegard, S.H. Dundas, B. Flem, A. Grimstvedt, *Fresenius J. Anal. Chem.* 362(1998), 477–482.
- [32] J.S. Fedorowich, J.P. Richards, J.C. Jain, R. Kerrich, J. Fan, *Chemical Geology* 106 (1993) 229–249.
- [33] M.D. Norman, N.J. Pearson, A. Sharma, W.L. Griffin, *Geostandards Newsletter* 20 (1996) 247–261.
- [34] Chen, Z., Canil, D., Longerich, H.P, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 368 (2000) 73–78.
- [35] M. Kurosawa, K. Shima, S. Ishii, K. Sasa, *Geostandards and Geoanalytical Research* 30 (2006) 17–30.
- [36] F. Nehring, D.E. Jacob, M.G. Barth, S.F. Foley, *Microchimica Acta* 160 (2007) 153–163.

Table 1. Mass fractions and abundance of the isotopically-enriched spike solutions.

Element	Abundance of enriched isotope (%)	Abundance of reference isotope (%)	Mass fraction (mg/kg)
Cr	$^{53}\text{Cr} : 97.70 \pm 0.20$	$^{52}\text{Cr} : 2.19 \pm 0.01$	321.9 ± 10.6
Zn	$^{68}\text{Zn} : 99.23 \pm 0.10$	$^{66}\text{Zn} : 0.10 \pm 0.01$	939.1 ± 11.0
Sr	$^{86}\text{Sr} : 97.60 \pm 0.05$	$^{88}\text{Sr} : 1.73 \pm 0.05$	46.1 ± 3.7
Ba	$^{135}\text{Ba} : 94.00 \pm 0.05$	$^{138}\text{Ba} : 2.33 \pm 0.02$	1186.1 ± 36.1
Pb	$^{206}\text{Pb} : 92.15 \pm 0.01$	$^{208}\text{Pb} : 1.25 \pm 0.01$	14427.9 ± 527.0

*Uncertainties represent the standard deviations of the mean of 4 independent mass fraction determinations conducted over a one year period.

Table 2. Operating conditions of the laser and ICP-MS systems.

ICP-MS	Thermo Elemental, X7series (Q-ICP-MS)	Thermo Element 2 (SF-ICP-MS)
Argon flow rates		
• Plasma gas	13.6 L/min	15.5 L/min
• Auxiliary gas	0.86 L/min	0.8 L/min
• Nebulization gas	0.71 L/min	0.4 L/min
Cones material	Ni	Ni
Dwell time	50 ms	10 ms (samples per peak 10, 75% mass window)
Isotopes	⁵² Cr, ⁵³ Cr, ⁶⁶ Zn, ⁶⁸ Zn, ⁸⁶ Sr, ⁸⁸ Sr, ¹³⁵ Ba, ¹³⁸ Ba, ²⁰⁶ Pb, ²⁰⁸ Pb	⁵² Cr, ⁵³ Cr, ⁶⁶ Zn, ⁶⁸ Zn (Medium Resolution) ⁸⁶ Sr, ⁸⁸ Sr, ¹³⁵ Ba, ¹³⁸ Ba, ²⁰⁶ Pb, ²⁰⁸ Pb (Low Resolution)
Laser ablation system	Photon Machines, Analyte 193 (ArF* excimer)	Cetac Technologies, LSX-213 (Nd:YAG)
Wavelength	193 nm	213 nm
Pulse duration	4 ns	<6 ns
Fluence	7 J/cm ²	13.4 J/cm ²
Repetition rate	20Hz	20Hz
Spot size	34µm to 138µm	200µm
Carrier gas flow rate (He)	0.550 L/min	1 L/min
Stage displacement speed	10 µm/s	20µm/s

Table 3. Detailed results obtained by LA-ICP-IDMS for Cr, Zn, Sr, Ba and Pb for the six NIST SRMs. Uncertainties shown result from standard deviations of the mean of 5 and 3 independent ablations (ArF* and Nd:YAG laser systems, respectively).

SRM	Elements	Certified concentration (mg/kg)		LA-ICP-IDMS concentration (mg/kg) Nd:YAG laser + SF-ICP-MS	LA-ICP-IDMS concentration (mg/kg) ArF*+ Q-ICP-MS
2710a					
	Cr	23.0	± 6.0	26.3 ± 0.2	26.8 ± 0.4
	Zn	4180.0	± 150.0	4275.0 ± 49.0	4213.3 ± 77.9
	Ba	792.0	± 36.0	780.0 ± 3.0	772.9 ± 11.9
	Sr	255.0	± 7.0	259.0 ± 1.0	259.8 ± 2.6
	Pb	5520.0	± 30.0	5580.0 ± 21.0	5484.3 ± 93.1
2702					
	Cr	352.0	± 22.0	346.0 ± 1.0	351.9 ± 3.2
	Zn	485.3	± 4.2	472.0 ± 13.0	517.7 ± 9.4
	Ba	397.4	± 3.2	395.0 ± 2.0	391.1 ± 4.9
	Sr	119.7	± 3.0	121.0 ± 2.0	120.3 ± 0.9
	Pb	132.8	± 1.1	135.0 ± 1.0	135.4 ± 1.9
2586					
	Cr	301.0	± 45.0	298.0 ± 4.0	300.3 ± 6.9
	Zn	352.0	± 16.0	357.0 ± 4.0	393.9 ± 12.0
	Ba	413.0	± 18.0	406.0 ± 2.0	400.4 ± 5.5
	Sr	84.1	± 8.0	86.0 ± 1.0	84.1 ± 0.8
	Pb	432.0	± 17.0	441.0 ± 2.0	443.7 ± 4.5
2711a					
	Cr	52.3	± 2.9	61.0 ± 1.0	55.3 ± 0.3
	Zn	414.0	± 11.0	424.0 ± 2.0	461.7 ± 3.5
	Ba	730.0	± 15.0	755.0 ± 5.0	715.9 ± 4.5
	Sr	242.0	± 10.0	251.0 ± 4.0	239.1 ± 4.6
	Pb	1400.0	± 10.0	1360.0 ± 15.0	1352.0 ± 25.4
2780					
	Cr ¹	44.0		51.3 ± 0.3	41.5 ± 4.2
	Zn	2570.0	± 160.0	2624.0 ± 6.0	2715.6 ± 44.7
	Ba ¹	993.0	± 71.0	1040.0 ± 8.0	982.6 ± 14.7
	Sr ¹	217.0	± 18.0	233.0 ± 1.0	229.3 ± 4.8
	Pb	5770.0	± 410.0	5980.0 ± 18.0	5928.6 ± 93.7
1944					
	Cr	266.0	± 24.0	294.0 ± 4.0	277.8 ± 3.2
	Zn	656.0	± 75.0	681.0 ± 6.0	739.1 ± 17.3
	Ba ¹	499.0	± 57.0	499.0 ± 2.0	480.8 ± 4.7
	Sr ²	136.8	± 1.5	142.0 ± 1.0	139.0 ± 1.6
	Pb	330.0	± 48.0	353.0 ± 3.0	351.0 ± 2.5

¹ reference values ² not certified but determined by liquid ICP-IDMS

Table 4. Limits of detection obtained by LA-ICP-MS setups for three SRMs.

Element	LODs (mg/kg) with SRM 2702 (sediment)		LODs (mg/kg) with SRM 2780 (rock mine waste)		LODs (mg/kg) with SRM 2710a (soil)	
	Nd:YAG / SF-ICPMS	ArF*/ Q-ICPMS	Nd:YAG / SF-ICPMS	ArF*/ Q-ICPMS	Nd:YAG / SF-ICPMS	ArF*/ Q-ICPMS
⁵² Cr	0.098	0.48	0.032	0.49	0.175	0.34
⁶⁶ Zn	2.99	2.46	1.63	3.88	3.60	72.3
⁸⁸ Sr	0.033	0.032	0.125	0.118	0.180	0.059
¹³⁸ Ba	0.076	0.040	0.051	0.098	0.055	1.53
²⁰⁸ Pb	0.019	0.050	0.021	0.020	0.310	3.11

Table 5. Mass fraction obtained by LA-ICP-IDMS on the Allende meteorite using the two instrumental configurations

Element	Literature range	Mean values (mg/kg)	LA-ICP-IDMS	LA-ICP-IDMS
	(mg/kg) (Jarosewich et al., 1987)		(mg/kg) ^a ArF* / Q-ICPMS	(mg/kg) ^b Nd:YAG / SF- ICPMS
Cr	2942-4285	3558 ± 344	3827.8 ± 69.4	4074 ± 39
Zn	100-130	111 ± 13	113 ± 12	133 ± 4
Ba	3-12	6 ± 3	7.3 ± 0.3	7 ± 2
Sr	8-27	14 ± 6	14.1 ± 0.3	19 ± 1

^aUncertainties shown result from standard deviations of the mean of 5 independent ablations.

^bUncertainties shown result from standard deviations of the mean of 3 independent ablations.

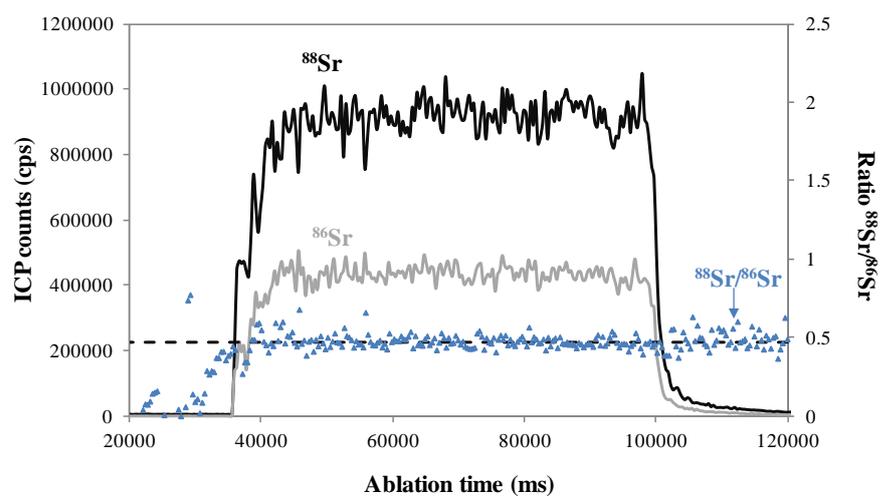


Figure 1. Strontium signals during the ablation of the fused SRM 2710a (ArF* excimer laser and Q-ICP-MS)

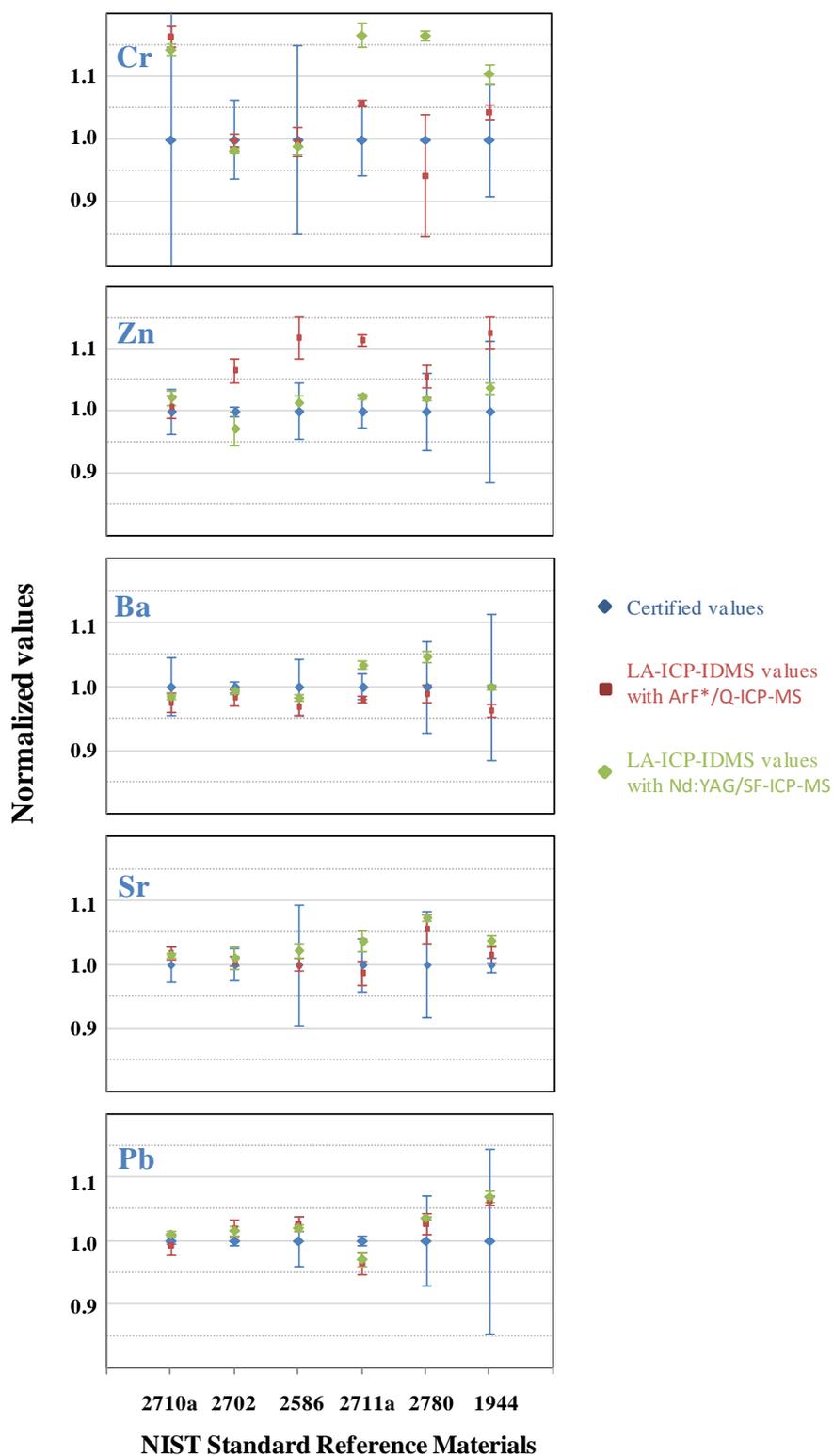


Figure 2. Results obtained by LA-ICP-IDMS for Cr, Zn, Sr, Ba and Pb for the six NIST SRMs (results were normalized by the certified value).Uncertainties shown result from standard deviations of the mean of 5 (ArF* / Q-ICP-MS) and 3 (Nd:YAG / SF-ICP-MS) independent ablations

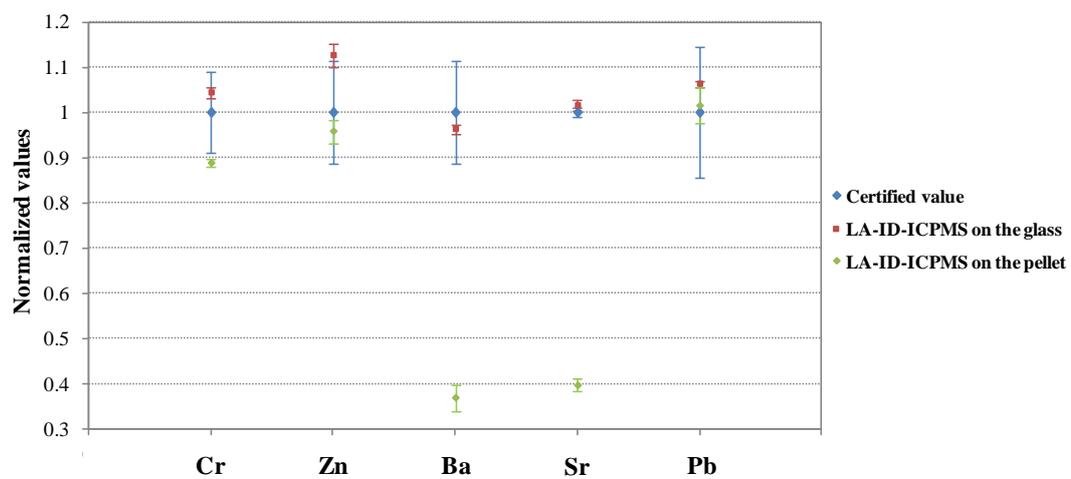


Figure 3. Comparison of LA-ICP-IDMS results obtained on SRM 1944 after pelletization and glass fusing (ArF* excimer laser coupled to a Q-ICP-MS). Uncertainties shown result from standard deviations of the mean of 5 independent ablations.

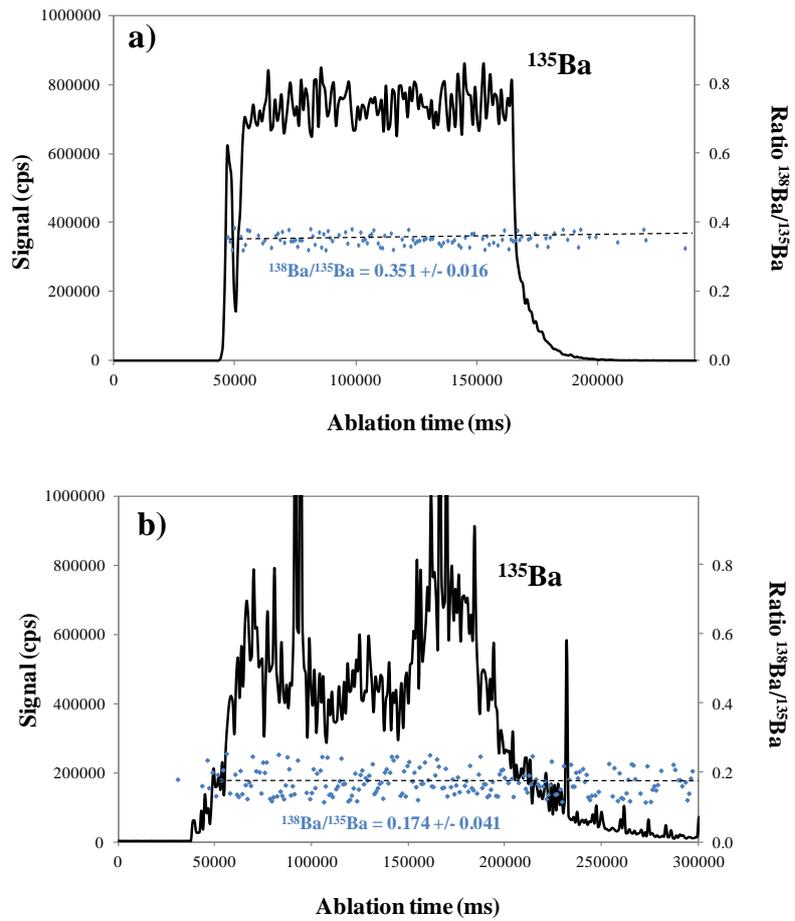


Figure 4. Ablation profile and isotopic ratio of barium obtained for SRM1944 by LA-ICP-MS (ArF* excimer laser and Q-ICP-MS). a) Glass and b) pressed pellet.

Supplementary materials**Table S1.** Study of inter-sample and intra-sample homogeneity by isotope ratio measurements using LA-ICP-MS (Nd:YAG laser and SF ICP-MS).

<i>Element</i>	Natural Abundance SRM 2702 (Intra-Glass)		Natural Abundance SRM 2780 (Inter-Glass)		Isotopically-Enriched SRM 2702 (Intra-Glass)	
	<i>Isotope Ratio</i>	<i>SD</i>	<i>Isotope Ratio</i>	<i>SD</i>	<i>Isotope Ratio</i>	<i>SD</i>
Cr (52/53)	8.32	0.21	8.68	0.23	1.54	0.02
Zn (66/68)	1.39	0.02	1.51	0.014	0.18	0.001
Sr (88/86)	8.32	0.05	8.41	0.069	0.34	0.003
Ba (138/135)	10.8	0.06	11.08	0.06	1.02	0.01
Pb (208/206)	2.08	0.01	2.07	0.003	0.10	0.0003

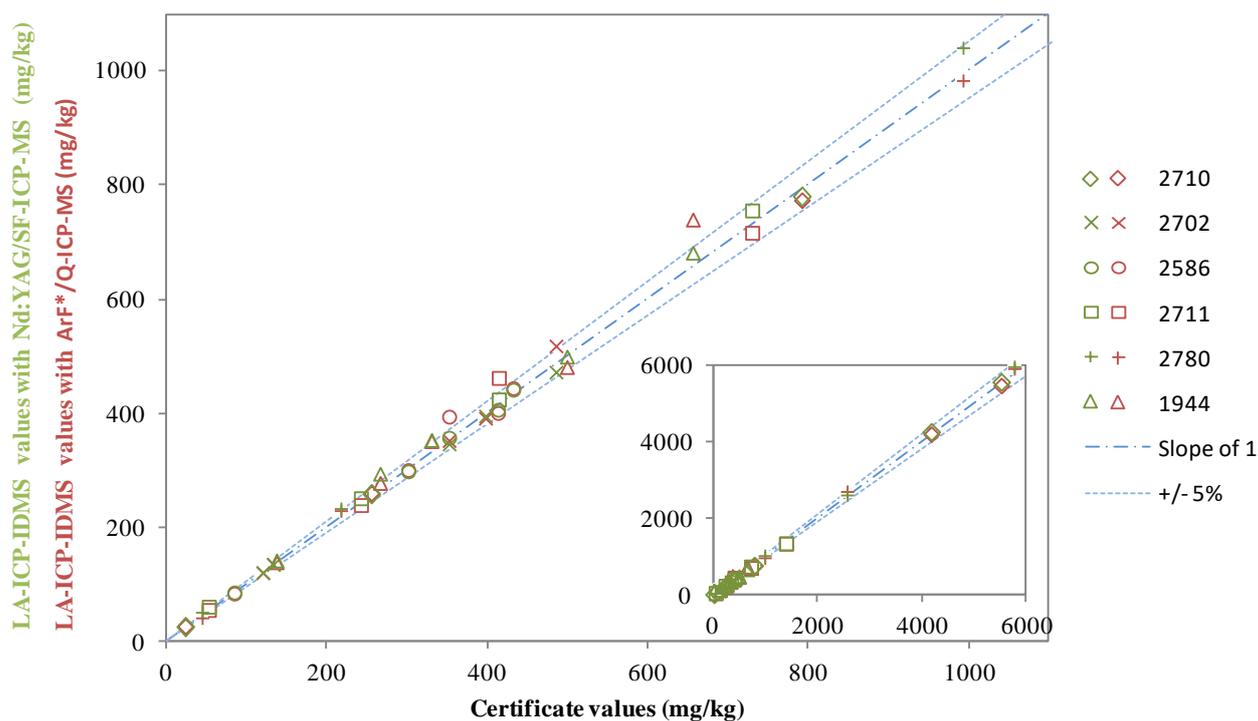


Figure S1. Summary of the results obtained for the six SRMs. The blue dashed line has a slope of 1 and represents perfect agreement between the determined and certificate values. The blue dotted lines represent a relative deviation from perfect agreement of 5%. Red symbols represent values obtained with the ArF* excimer laser coupled to the Q-ICP-MS; green symbol represents values obtained with the Nd:YAG laser coupled to the SF-ICP-MS.

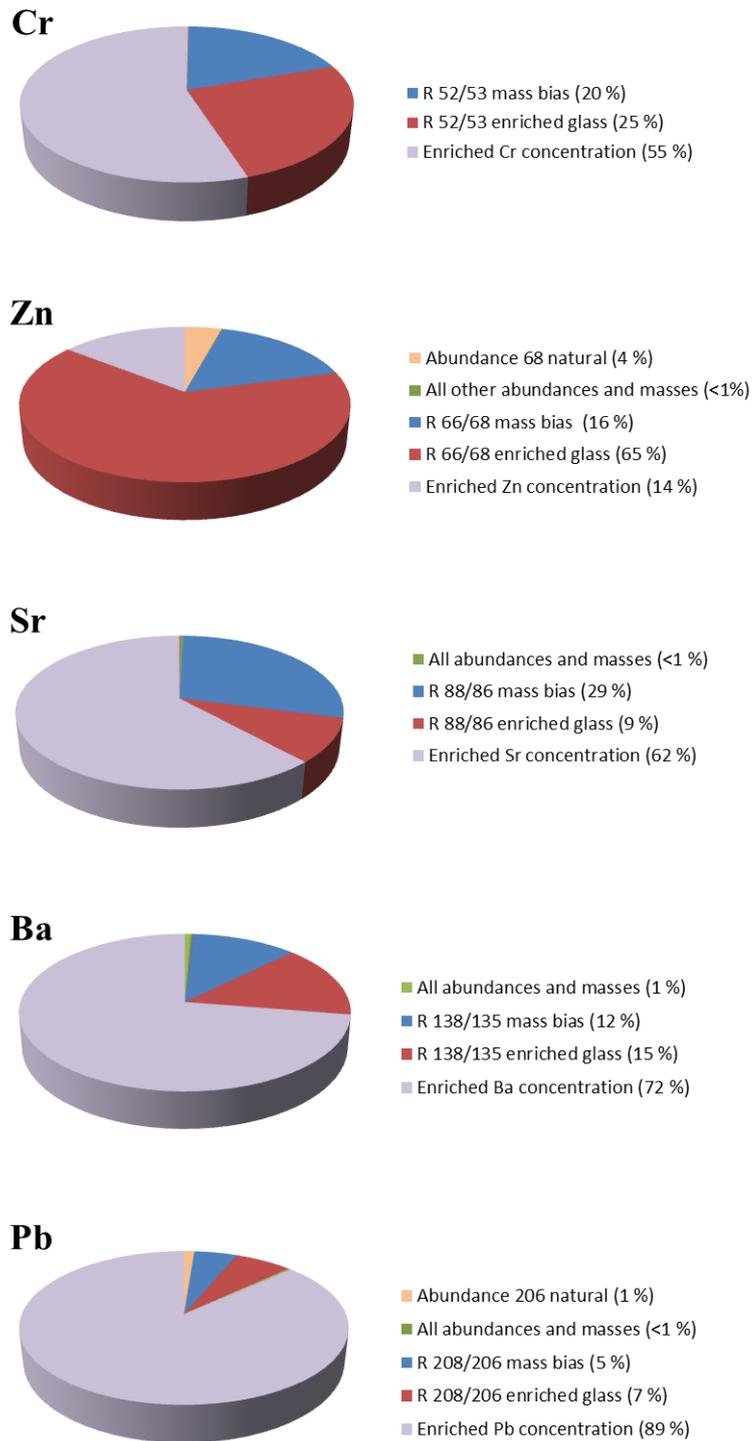


Figure S2. Contribution of single parameters on the overall mass fraction uncertainty obtained for SRM 2586 which is a representative sample (ArF* excimer laser and Q-ICP-MS). The letter R denotes isotopic ratios.

IV.1.3.2. "Isotope dilution mass Spectrometry for quantitative elemental analysis of powdered samples by radiofrequency pulsed glow discharge time of flight mass spectrometry", *Talanta* 115 (2013), pp. 657-664.

Talanta 115 (2013) 657-664

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Talanta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/talanta




Isotope dilution mass spectrometry for quantitative elemental analysis of powdered samples by radiofrequency pulsed glow discharge time of flight mass spectrometry

Aitor Alvarez-Toral^a, Beatriz Fernandez^{a,*}, Julien Malherbe^b, Fanny Claverie^b, John L. Molloy^b, Rosario Pereiro^{a,*}, Alfredo Sanz-Medel^a

^a Department of Physical and Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Oviedo, Julian Clavería 8, 33006 Oviedo, Spain
^b Chemical Sciences Division, Material Measurement Laboratory, National Institute of Standards and Technology, 100 Bureau Drive, Stop 8301, Gaithersburg, MD 20899, USA

ARTICLE INFO

Article history:
 Received 23 April 2013
 Received in revised form 11 June 2013
 Accepted 14 June 2013
 Available online 22 June 2013

Keywords:
 Pulse radiofrequency glow discharge
 Time of flight mass spectrometry
 Isotope dilution mass spectrometry
 Geological reference materials

ABSTRACT

In recent years particular effort is being devoted to the development of pulsed glow discharges (PGDs) for mass spectrometry because this powering operation mode could offer important ionization analytical advantages. However, the capabilities of radiofrequency (RF) PGD coupled to a time of flight mass spectrometry (ToFMS) for accurate isotope ratio measurements have not been demonstrated yet. This work is focused on investigating different time positions along the pulse profile for the accurate measurement of isotope ratios. As a result, a method has been developed for the direct and simultaneous multielement determination of trace elements in powdered geological samples by RF-PGD-ToFMS in combination with isotope dilution mass spectrometry (IDMS) as an absolute measurement method directly traceable to the International System of Units. Optimized operating conditions were 70 W of applied radiofrequency power, 250 Pa of pressure, 2 ms of pulse width and 4 ms of pulse period, being argon the plasma gas used. To homogeneously distribute the added isotopically-enriched standards, lithium borate fusion of powdered solid samples was used as sample preparation approach. In this way, Cu, Zn, Ba and Pb were successfully determined by RF-PGD-ToF(IDMS) in two NIST Standard Reference Materials (SRM 2586 and SRM 2780) representing two different matrices of geological interest (soil and rock samples). Cu, Zn, Ba and Pb concentrations determined by RF-PGD-ToF(IDMS) were well in agreement with the certified values at 95% confidence interval and precisions below 12% relative standard deviation were observed for three independent analyses. Elemental concentrations investigated were in the range of 81–5770 mg/kg, demonstrating the potential of RF-PGD-ToF(IDMS) for a sensitive, accurate and robust analysis of powdered samples.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Pulsed radiofrequency glow discharge (RF-PGD) coupled to time of flight mass spectrometry (ToFMS) is demonstrating advantageous features for direct solid analysis [1]. In contrast to direct current glow discharge analyses, RF-PGDs allow directly analyzing both conducting and insulating samples. Besides, the thermal stress on solid samples produced when GDs are operated in continuous mode is minimized, enabling RF-PGD-ToFMS to offer robust analysis of a wide variety of samples such as thermoelectric layers [2], polymers [3] and glasses [4]. The pulsed cycle of a PGD can be separated into three temporal regions (denoted as prepeak, plateau and afterpeak) with different predominant ionization mechanisms. ToF mass spectrometers are the detectors of choice when high acquisition rates are required as it is the case to follow the time regimes in ms pulsed GD. Thus, the combination of PGD ion source with a ToFMS analyzer permits the selection of appropriate delay and integration time for many detection windows along a given pulse. Such flexibility should enable the selection of the highest analyte signals with minimum spectral interferences [5].

Concerning elemental quantitative analysis using a GD-MS, the concept of relative sensitivity factors (RSF) related to an internal standard is traditionally employed [6]. The intrinsic low matrix dependence of GD-MS signals provides absolute sensitivity factors which can be considered matrix independent in the first approximation. Nevertheless, when needed to perform quantitative

* Corresponding authors. Tel./fax: +34 985103404.
 E-mail addresses: fernandezbeatriz@uniovi.es (B. Fernandez), rpereiro@uniovi.es (R. Pereiro).

0020-7142/\$ - see front matter © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2013.06.024>

**ISOTOPE DILUTION MASS SPECTROMETRY FOR
QUANTITATIVE ELEMENTAL ANALYSIS OF POWDERED
SAMPLES BY RADIOFREQUENCY PULSED GLOW DISCHARGE
TIME OF FLIGHT MASS SPECTROMETRY**

Aitor ALVAREZ-TORAL¹, Beatriz FERNANDEZ^{1*}, Julien MALHERBE², Fanny
CLAVERIE², John L. MOLLOY², Rosario PEREIRO^{1*}, Alfredo SANZ-MEDEL¹

¹*Department of Physical and Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry; University of Oviedo;
Julian Clavería, 8 33006 Oviedo, Spain*

²*Chemical Sciences Division, Material Measurement Laboratory, National Institute of
Standards and Technology, 100 Bureau Drive, Stop 8391, Gaithersburg, Maryland, 20899, USA*

*Authors to whom correspondence should be addressed

Corresponding authors: fernandezbeatriz@uniovi.es; mrpereiro@uniovi.es;

Tel/ Fax: +34.985103474

ABSTRACT

In recent years particular effort is being devoted to the development of pulsed glow discharges (PGDs) for mass spectrometry because this powering operation mode could offer important ionization analytical advantages. However, the capabilities of radiofrequency (RF) PGD coupled to a time of flight mass spectrometry (ToFMS) for accurate isotope ratio measurements have not been demonstrated yet. This work is focused on investigating different time positions along the pulse profile for the accurate measurement of isotope ratios. As a result, a method has been developed for the direct and simultaneous multielement determination of trace elements in powdered geological samples by RF-PGD-ToFMS in combination with isotope dilution mass spectrometry (IDMS) as an absolute measurement method directly traceable to the International System of Units. Optimized operating conditions were 70 W of applied radiofrequency power, 250 Pa of pressure, 2 ms of pulse width and 4 ms of pulse period, being argon the plasma gas used. To homogeneously distribute the added isotopically-enriched standards, lithium borate fusion of powdered solid samples was used as sample preparation approach. In this way, Cu, Zn, Ba and Pb were successfully determined by RF-PGD-ToF(IDMS) in two NIST Standard Reference Materials (SRM 2586 and SRM 2780) representing two different matrices of geological interest (soil and rock samples). Cu, Zn, Ba and Pb concentrations determined by RF-PGD-ToF(IDMS) were well in agreement with the certified values at 95% confidence interval and precisions below 12% relative standard deviation were observed for three independent analyses. Elemental concentrations investigated were in the range of 81-5770 mg/kg, demonstrating the potential of RF-PGD-ToF(IDMS) for a sensitive, accurate and robust analysis of powdered samples.

Keywords; Pulse radiofrequency glow discharge; Time of flight mass spectrometry; Isotope dilution mass spectrometry; Geological reference materials

1. INTRODUCTION

Pulsed radiofrequency glow discharge (RF-PGD) coupled to time of flight mass spectrometry (ToFMS) is demonstrating advantageous features for direct solid analysis¹. In contrast to direct current glow discharge analyses, RF-PGDs allow directly analyzing both conducting and insulating samples. Besides, the thermal stress on solid samples produced when GDs are operated in continuous mode is minimized, enabling RF-PGD-ToFMS to offer robust analysis of a wide variety of samples such as thermoelectric layers², polymers³ and glasses⁴. The pulsed cycle of a PGD can be separated into three temporal regions (denoted as prepeak, plateau and afterpeak) with different predominant ionization mechanisms. ToF mass spectrometers are the detectors of choice when high acquisition rates are required as it is the case to follow the time regimes in ms pulsed GD. Thus, the combination of PGD ion source with a ToFMS analyzer permits the selection of appropriate delay and integration time for many detection windows along a given pulse. Such flexibility should enable the selection of highest analyte signals with minimum spectral interferences⁵.

Concerning elemental quantitative analysis using a GD-MS, the concept of relative sensitivity factors (RSF) related to an internal standard is traditionally employed⁶. The intrinsic low matrix dependence of GD-MS signals provides absolute sensitivity factors which can be considered matrix independent in a first approximation. Nevertheless, when needing to perform quantitative analyses by GD-MS with a high accuracy the determination of matrix-matched element-specific RSF should be carried out, whenever suitable reference materials are available. Additionally, the models and methods used to compute quantitative depth profiles by GD-MS are at a primitive stage compared to those developed for GD-OES, particularly in the case of PGD sources.

Isotope dilution mass spectrometry (IDMS) is internationally regarded as an absolute measurement method directly traceable to the International System of Units^{7,8}. In contrast to other calibration strategies, reference materials are not required and the analytical result is not affected by signal drifts, matrix effects or analyte losses during the sample preparation processes. IDMS has been already successfully applied for the direct quantification of solid samples by using different solid-state spectrometric

techniques, e.g. laser ablation (LA) ICP-MS^{9,10}. However, investigations to assess the analytical performance of IDMS approaches in GD-MS are scarce and studies about the potential of IDMS in state of the art PGDs are still lacking.

To our knowledge, only one work reported by Barshick et al.¹¹, investigated lead elemental analysis in waste oil samples using IDMS with a direct current GD-MS (working in continuous mode) and a double-focusing mass spectrometer. Of course, as for any isotope dilution analysis, accurate measurement of isotope ratios is crucial for accurate results. Previous GD-MS studies utilizing isotope ratio measurements used quadrupole and double-focusing mass analyzers¹²⁻¹⁴, both of them sequential mass analyzers. That is, double-focusing mass analyzers provide high resolution and sensitivity, which are excellent qualities for isotope ratio measurements, but they are not able to simultaneously acquire complete mass spectra and such measurements can be affected by mass bias¹⁵. An advantage of ToFMS is that all ions measured in a given mass spectrum represent the same sputtered sample material which is a condition for precise isotope ratios measurement¹⁶.

Therefore, the aim of this work is the development of a RF-PGD-ToF(IDMS) methodology to achieve an accurate quantification of trace elements in solid powdered samples of geological interest. Two Standard Reference Materials (SRMs) have been chosen as model samples as representatives of soil and a rock mine waste. Appropriate mixing of the needed enriched isotopes with natural elements is an essential step to successfully carrying out isotope dilution analyses. However, the operation of homogeneous distributions when spiking a solid with a liquid can be troublesome¹⁷. In this work, we have investigated lithium borate fusion of the powdered solid samples in order to achieve a homogeneous mixing of the analyte elements and the added isotopically-enriched standards¹⁸ for RF-PGD-ToF(IDMS). This classical sample preparation procedure in x-ray fluorescence has been proposed by Luesaiwong et al.¹⁹ for the qualitative analysis of natural abundance coal ash samples by RF-GD-OES. In that work, problems related to sample-to-sample variability were found and were associated due to problems associated to continuous rf power coupling. In the present work, the accurate measurement of isotope ratios by RF-PGD-ToFMS was first investigated using two different GD ion source designs and the proposed IDMS

quantification approach is shown and validated by the analysis of Cu, Zn, Ba and Pb in SRM 2586 and 2780.

2. EXPERIMENTAL

2.1. *Samples, standards and reagents*

The studies related to the optimization of GD experimental conditions were carried out using non-conductive silicate glasses of 6 mm thickness for XRF monitoring from Breiitländer (Hamm, Germany). In this work, glasses E2 (0.6% Cr₂O₃, 0.8% CuO, 1% ZnO, 4.6% BaO, 0.45% PbO, 0.6% SnO, 0.13% Ag₂O, 0.31% SrO) and B1 (0.5% CuO) were employed.

Concerning the assayed powdered samples, two SRMs were investigated to demonstrate the suitability of the proposed RF-PGD-ToF(IDMS) strategy for the determination of elemental mass fractions: SRM 2586 (trace elements in soil containing lead from paint) and SRM 2780 (hard rock mine waste) from NIST (National Institute of Standards and Technology (Gaithersburg, MD, USA)).

Isotopically-enriched spike solutions were prepared by dissolution in nitric acid of an accurately weighted amount of enriched powders purchased from Trace Science International (Richmond Hill, ON Canada) and Oak Ridge National Laboratory (Oak Ridge, TN, USA). SRM series 3100 monoelemental solutions of Cu, Zn, Ba and Pb from NIST were used for the characterization of the corresponding spike abundances and mass fractions by reverse isotope dilution ICP-MS (see Table 1).

2.2. *Samples preparation by lithium borate fusion*

Glasses of each SRM were prepared by lithium borate fusion by mixing an accurately weighted amount of SRM (≈ 0.75 g) with an accurately weighted amount of flux (≈ 4 g) of Lithium borate (67% Li₂B₄O₇ – 33% LiBO₂) from Spex (New Jersey, USA) in a 30 mL capacity platinum crucible. These 4.75 g of material were then spiked with the different isotopically-enriched solutions, then dried in an oven and finally

fused. The amount of spike was optimized with respect to the influence of the error multiplication factor (it was sample dependent).

The fusion was performed by the Perl'x31 induction-heated machine (PANalytical, Almelo, The Netherlands) using a 7 steps fusion program: 1) heating at 850 °C for 1 min 30s; 2) heating at 975 °C for 5 min; 3) heating at 975 °C for 7 min with mixing by rocking the crucible; 4) cooling to room temperature (with mixing); 5) manual addition of one drop of a 20% LiI (aq) non-wetting agent; 6) heating at 975 °C for 4 min (with mixing); 7) casting into a Pt dish (1min 40s at 975 °C) followed by forced-air cooling from under the dish (30 s). A 3 cm diameter glass with a \approx 1:6 dilution ratio was then obtained in the casting dish. The whole sample preparation takes approximately 1 hour and the fusion step itself lasts approximately 40 minutes. In a previous study²⁰ it was shown for Zn, Ba and Pb that no significant analyte loss occurs during the fusion step and thus the fusion process is suitable for quantitative analysis. In addition to the isotopically-enriched SRMs, a natural abundance glass of each SRM was fused to correct for mass bias.

2.3. Instrumentation

The RF-PGD-ToFMS instrument consists of a RF-PGD bay unit (pulsed RF generator, matching box, RF-connector and mounting system with a pneumatic piston to press the sample against the GD) from Horiba Jobin Yvon (Longjumeau, France). It was coupled to an orthogonal time-of-flight mass spectrometer (TOFWERK, Switzerland) equipped with a microchannel plate detector²¹. The sampler and skimmer orifice diameters are 0.5 mm and 1 mm, respectively, and the distance between these cones is fixed to 7 mm. The ion response was monitored along 100 successive TOF extractions, being the time resolution of 33 μ s (1 TOF extraction every 33 μ s). A delay of 150 ns was used to ensure a complete acquisition of MS signals between GD pulses. Further details of this GD-MS instrument can be found elsewhere²².

Concerning the discharge chamber, two GD ion sources were investigated here. One of them, denoted as GD.1, is a copper-based modified Grimm-type chamber similar to those used in the commercial GD-OES instruments from Horiba Jobin Yvon (4 mm diameter cylindrical anode and 15.5 mm thickness). The main body of the anode

contains at one side of the cylinder a base with 16 concentric holes through which the Ar enters and flows into the region between the anode and the ceramic piece. 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. This source allows the use of a fast Ar flow directed towards the sample surface aiming at improving the sputtering process, as well as the ion transport efficiency into the MS²¹. The second GD design, which will be named as 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 UniOvi GD has no flow tube and has eight concentric inner gas channels that constrain the GD plasma in a symmetric way. The cylindrical orifice of the anode is also 4 mm diameter. More information and comparison of both GD chambers can be found in a previous publication²³.

The radiofrequency power is supplied to both GD designs 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 (<4 °C). A pulse width of 2 ms and a pulse period of 4 ms (50 % duty cycle) were selected as experimental parameters. Values given along the text for GD power always correspond to applied power during the power-on part of the cycle. The discharge gas was high purity Ar (99.999% minimum purity), supplied by Air Liquide (Oviedo, Spain).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Evaluation of pulse profiles for accurate isotope ratio measurements

Prior to the analysis of lithium borate glasses, a preliminary investigation to ensure accurate isotope ratio measurement by using RF-PGD-ToFMS was performed. Optimization of RF-PGD experimental conditions were first carried out by measuring the 6 mm thick E2 standard glass where analyte concentrations are higher than those expected in the lithium borate samples to be analyzed. In order to minimize interferences for each analyte a careful selection of the proper time of measurement within a pulse profile (for data treatment) was also performed. Both the optimization of

RF-PGD experimental parameters and the selection of measurement time in a pulse were aimed at achieving higher analytical sensitivity and more accurate isotope ratios.

The UniOvi GD chamber was investigated in the first place because it has proven to be more suitable for analysis of glasses²³. Concerning the RF forward power, the interval between 60 W to 100 W was studied. As expected, the higher the RF power, the higher the sensitivity. 100 W power was chosen eventually as the optimum value (powers higher than that were found to significantly worsen MS signals reproducibility). Regarding Ar pressure, the interval between 150 Pa to 650 Pa was investigated and 250 Pa was found to be the optimum pressure for maximum sensitivity. Figure 1 collects the pulse profiles obtained by RF-PGD-ToFMS for $^{206}\text{Pb}^+$ and $^{208}\text{Pb}^+$ isotopes at different pressures (250 Pa, 350 Pa and 450 Pa) as well as the $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ isotope ratio along the pulse profile. As can be observed, the isotopic ratio $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ in the afterpeak region, particularly at 250 Pa (Figure 1a), was found to be in good agreement with the expected natural isotope abundance ratio. Accurate isotope ratio measurements could also be performed at higher pressures, by selecting an appropriate pulse interval in the afterpeak region (Figures 1b and 1c). However, that isotopic ratio $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ cannot be correctly measured neither in the prepeak nor in the plateau regions of the pulse whatever the Ar pressure (the low sensitivity observed in such regions could account for the irreproducible values of isotopic ratios, being the isotope ratio observed always lower than the natural abundance value expected).

For comparison purposes, preliminary studies were also carried out using the GD.1 ion source for the measurement of isotope ratios. Figure 2a collects the pulse profiles obtained for $^{206}\text{Pb}^+$ and $^{208}\text{Pb}^+$ isotopes and their isotope ratio along the pulse profile with that ion source. As can be seen, the isotopic ratio $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ can be correctly measured in the afterpeak region using the GD.1 chamber. However, the signals obtained for Pb isotopes were significantly lower than those achieved with the UniOvi GD (Figure 1a). In any case, the measurements with the GD.1 chamber were carried out at a RF forward power of 60 W due to glass sample overheating at higher RF powers²³.

On the other hand, Figures 2b and 2c collect the pulse profiles obtained for $^{52}\text{Cr}^+$ and $^{53}\text{Cr}^+$ isotopes and the $^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$ isotope ratios with both ion sources under scrutiny.

Signals for $^{53}\text{Cr}^+$ in the afterpeak region were higher using the UniOvi GD source. In addition, it should be highlighted that in both cases the $^{52}\text{Cr}^+$ signal was seriously affected by polyatomic interferences ($^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$) in the early afterpeak region, this effect being more notorious (i.e. higher deviations from the natural $^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$ isotope ratio) with the GD.1 source (Figure 2b). By using the UniOvi GD chamber (Figure 2c), we observed that an optimum position in the afterpeak region (in the late afterpeak) can be selected to obtain isotope ratios close to the expected natural isotope abundance ratio. In any case, to select an interval in the pulse profile free of interferences for the accurate isotope ratio measurement using the GD.1 ion source proved to be difficult. Therefore, the UniOvi GD design was selected for further experiments.

As observed for Pb and Cr analytes (Figures 1 and 2), low analytical signals have a direct influence not only in the isotope ratio precision but also in its deviation from the natural isotope ratios. For that reason only the afterpeak region is shown for subsequent experiments. Figure 3 collects the afterpeak pulse region observed for two isotopes of each of three elements selected as models (Sr, Ag and Sn) and the corresponding isotope ratios ($^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$ and $^{120}\text{Sn}/^{118}\text{Sn}$) in the RF-PGD-ToFMS analysis of E2 glass. As can be observed, isotopes ratios close to the theoretical values can be obtained by RF-PGD-ToFMS selecting the appropriate segments in the pulse profile for each analyte: the whole afterpeak region for Sn (Figure 3c) and a well-defined time interval within the afterpeak for Sr and Ag (Figures 3a and 3b).

The selection of the correct time and integration window in the pulse profile is critical to obtain accurate isotope ratio measurements and, therefore, to apply the proposed RF-PGD-ToFMS quantification methodology based on isotope dilution. Figure 4a collects the observed profiles along the afterpeak region for $^{63}\text{Cu}^+$ and $^{65}\text{Cu}^+$ isotopes at 250 Pa: in this case, the obtained $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ isotope ratio was changing close to the natural abundance isotope ratio just in certain segments. Two peaks can be distinguished in the afterpeak region for $^{63}\text{Cu}^+$ and $^{65}\text{Cu}^+$, the first one being less intense than the second one. As can be observed, the $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ ratio reached values close to the theoretical isotope ratio only in this early peak and after the maximum of the later peak. This fact can be attributed to the presence of spectral interferences ($^{63}\text{Cu}^+$ is interfered by the polyatomic ion $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$), as confirmed through the analysis of a B1 standard

glass, which does not contain Na. For the RF-PGD-ToFMS analysis of B1 glass, the obtained $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ isotope ratio showed values close to the expected ratio, all along the whole afterpeak region (data not shown). Interestingly, such polyatomic ion is not formed using higher Ar pressures in the chamber because polyatomic ions are less stable at higher pressure. This is confirmed in Figure 4b, where the $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ isotope ratio obtained for E2 glass at 450 Pa matches well with the natural isotope ratio virtually all over the whole afterpeak.

Such studies were carried out with a variety of isotopes in silicate glasses and showed that, as a rule, 250 Pa can be considered optimum GD pressure for isotope ratio measurements (i.e. analytical sensitivity is higher, while polyatomic interferences can be minimized in most cases by appropriate selecting of the pulse measuring window). However, it is important to note that higher pressures could provide more accurate isotope ratios in cases where polyatomic ions can produce serious interferences.

3.2. Quantitative analysis of Cu, Zn, Ba and Pb in geological samples by RF-PGD-ToF(IDMS)

Once the measurement of isotope ratios by RF-PGD-ToFMS was investigated and conditions for accurate values were demonstrated, the proposed IDMS quantification methodology was applied to the analysis of the SRMs from NIST. These powdered standards were fused, as indicated in the Experimental section, to form homogeneous lithium borate glasses (30 mm diameter and 2 mm thick). The homogeneity (in natural abundance and isotopically-enriched samples) had been previously demonstrated by LA-ICP-MS measurements²⁴.

During preliminary analyses it was observed that such lithium borate glasses were damaged from heating rather easily when applying 100 W RF forward power (50% duty cycle), so a lower forward power of 70 W was employed. The mass fractions of the analytes (Cu, Zn, Ba and Pb) in the SRMs are in the low mg/kg range and the analyzed samples were diluted 1:6 during the formation of the lithium borate glasses, high sensitivity of the technique becomes a priority. Therefore, 250 Pa was chosen as discharge pressure and the UniOvi GD source was used. Moreover, as the sample matrix here is different to the E2 standard glass, the interferences can be different. In

any case, the two SRMs will have the same lithium borate matrix; that is, interferences should be similar even if original solid matrices are very different (soil and rock mine waste).

Prior to the quantitative analysis of the isotopically-enriched SRMs, the natural abundance of those samples was measured to investigate the isotope ratios possible variations along the pulse profiles in the lithium borate matrices. Figure 5 collects the pulse profiles obtained by RF-PGD-ToFMS for $^{63}\text{Cu}^+$, $^{65}\text{Cu}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$ and $^{68}\text{Zn}^+$ isotopes as well as the $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ and $^{66}\text{Zn}/^{68}\text{Zn}$ isotope ratios along the afterpeak region (by analyzing the natural abundance SRM 2780). As can be seen in Figure 5a, the $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ isotope ratio can only be correctly measured at the window around the maximum of the first peak of the afterpeak region of the pulse. The values for $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ ratio turned out to be much lower (i.e. $^{65}\text{Cu}^+$ isotope is interfered). As can be observed in the mass spectrum collected below Figure 5a, the surroundings of $m/z=65$ for the afterpeak first maximum showed only one mass peak that corresponds to $^{65}\text{Cu}^+$. However, for the larger second afterpeak maximum at least two peaks can be observed around $m/z=65$. Such peaks were not resolved but one corresponded to $^{65}\text{Cu}^+$ (shoulder in the Figure) and the other to the polyatomic ion $^{40}\text{Ar}^{11}\text{B}^{14}\text{N}^+$ (boron is coming from the borate sample matrix). Therefore, despite the lower signal of the first peak in the pulse profile, this temporal region was found to be the most suitable for accurate $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ isotope ratio measurement because no polyatomic interferences were present. A similar behavior was also observed for the analysis of Zn: $^{66}\text{Zn}^+$ isotope was interfered in some regions of the pulse and thus a careful selection of the correct integration window in the pulse profile is again critical to obtain accurate isotope ratio measurements. The mass spectrum collected below the Figure 5b shows that the $^{66}\text{Zn}^+$ isotope suffered from interference from the polyatomic ion $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^{14}\text{N}^+$. In this case, the $^{66}\text{Zn}/^{68}\text{Zn}$ isotope ratio could be correctly measured only selecting the later afterpeak region (second window in Figure 5b).

Once the segments of the pulse profile for the correct isotope ratio measurement were selected for each analyte, the validation of the RF-PGD-ToF(IDMS) methodology was carried out by measuring the different isotopically-enriched SRMs. Figure 6 shows examples of the pulse profiles obtained in the afterpeak region for Cu, Zn, Ba and Pb

analytes in the case of isotopically-enriched lithium borate glass of SRM 2586 sample, as well as the time intervals selected for the isotope ratios measurement. According to previous observations with the corresponding natural abundance SRMs (Figure 5), a narrow interval in the afterpeak region was selected for the measurement of $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ and $^{66}\text{Zn}/^{68}\text{Zn}$ isotope ratios (Figures 6a and 6b, respectively). Nevertheless, further experiments demonstrated that Ba and Pb analytes (Figures 6c and 6d, respectively) did not have significant interferences presence. Therefore, the whole region corresponding to the maximum of the afterpeak was selected for the measurement of $^{138}\text{Ba}/^{135}\text{Ba}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ isotope ratios (see broader windows in Figures 6c and 6d).

Quantitative results of the determinations of Cu, Zn, Ba, and Pb in the two SRMs by RF-PGD-ToF(IDMS) are summarized in Table 2. Multiplex $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$, $^{66}\text{Zn}/^{68}\text{Zn}$, $^{138}\text{Ba}/^{135}\text{Ba}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ isotope ratio measurements of isotopically-enriched glasses were carried out and three successive replicates per sample were performed in all cases. The corresponding isotope ratios were corrected for mass bias using the bracketing method (two analyses of the natural abundance SRM glass were performed before and after the analysis of the corresponding isotopically-enriched glass)²⁵. The final calculation of the RF-PGD-ToF(IDMS) results was carried out by using the conventional isotope dilution equation²⁶. As can be seen in Table 2, except for Zn in SRM 2586, the mass fraction values determined by RF-PGD-ToF(IDMS) were in agreement with the certified values at 95% confidence interval. Concerning Zn in SRM 2586, the low mass fraction of Zn (352 mg/kg diluted 1:6 in the lithium borate glass) could explain, at least partly, the inferior accuracy obtained due to low ions statistics and the higher influence of the spectral interference coming from the polyatomic ion $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^{14}\text{N}^+$. The precision of Cu, Zn, Ba and Pb mass fractions obtained using the IDMS procedure were always better than 12% for three independent replicates, in some cases being as good as 1% (Ba and Pb in SRM 2780). It should be highlighted that mass fractions refer to the original powders (before fusion); in fact, the measured samples (lithium borate glasses) have mass fractions about six times lower than the powdered SRMs, demonstrating the potential of the proposed quantification methodology for the analysis of trace elements.

4. CONCLUSIONS

RF-PGD-ToFMS has been evaluated for the first time for the accurate and precise quantitative analysis of powdered samples using IDMS. Results showed that RF-PGD-ToFMS, operated in RF pulsed mode, may offer a new analytical tool for isotope ratio measurements. However, it was found that a careful selection of the correct integration window in the pulse profile for each analyte is critical to ensure accurate isotope ratios. Despite the fact that the polyatomic interferences could be reduced at higher pressures (e.g. 450 Pa), using lower pressures (250 Pa) allows to obtain higher sensitivities. Moreover, selection of appropriate time-segments (measurement window) of the pulse profile (in which spectral interferences are minimized) is an additional parameter for selectivity control.

Traditional methods of analysis of geological samples are based on the decomposition of powders, typically through microwave-assisted acid digestions, and the subsequent analysis of the resulting liquid sample. Nevertheless, direct solid analysis techniques, such as RF-PGD-ToFMS and LA-ICP-MS, can be also used as alternative tools to avoid the required digestion procedures that are often the most time-consuming stage of the analysis and may be associated with the risk of sample contamination and analyte loss. The sample preparation procedure based on lithium borate fusion which produces 2 mm thick borate glasses (an approach widely used for other direct solid sample analysis techniques) was found to be suitable for RF-PGD-ToFMS measurements, being the precision and accuracy obtained similar to those reported for LA-ICP(IDMS) analysis of powdered samples.

Additionally, it should be stated that the use of IDMS combined to RF-PGD-ToFMS allows the quantification of representative non-conductive glasses, without requiring external calibrations with certified reference materials. In this case, the thickness and surface area of the samples and standards will not be a critical parameter to control as it is for traditional calibration procedures used in GD sources. Thus, the research carried out expands the applicability of RF-PGD-ToFMS not only to the quantitative analysis of solids but also to powdered samples via isotope dilution analysis that can be extremely relevant to the analysis of geological and environmental samples.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from “Plan Nacional de I+D+I” (Spanish Ministry of Science and Innovation and FEDER Program) through MAT2010-20921-C02-01 is gratefully acknowledged. Aitor Alvarez-Toral acknowledges the FPU grant associated to the AP2010-3615 project. Finally, we are especially thankful for the contract with Horiba Jobin Yvon for the loan of the GD-ToFMS instrument.

DISCLAIMER

Certain commercial equipment, instruments or materials are identified in this work to specify adequately the experimental procedure. Such identification does not imply recommendation or endorsement by the National Institute of Standards and Technology, nor does it imply that the materials or equipment identified are necessarily the best available for this purpose.

REFERENCES

1. R. Pereiro, A. Solà-Vázquez, L. Lobo, J. Pisonero, N. Bordel, J.M. Costa, A. Sanz-Medel, *Spectrochim. Acta Part B* 66 (2011) 399-412.
2. K.-G. Reinsberg, C. Schumacher, A. Tempez, K. Nielsch, J. Broekaert, *Spectrochim. Acta Part B* 76 (2012) 175–180.
3. C. González de Vega, L. Lobo, B. Fernández, N. Bordel, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 27 (2012) 318-326.
4. A.C. Muñiz, J. Pisonero, L. Lobo, C. González, N. Bordel, R. Pereiro, A. Tempez, P. Chapon, N. Tuccitto, A. Licciardello, A. Sanz-Medel, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 23 (2008) 1239-1246.
5. P. Sanchez, D. Alberts, B. Fernandez, A. Menendez, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *J. Anal. At. Spectrom.* 27 (2012) 71-79.
6. V. Hoffmann, M. Kasik, P.K. Robinson, C. Venzago, *Anal. Bioanal. Chem.* 381 (2005) 173–188.
7. K.G. Heuman, S.M. Gallus, G. Rädlinger, J.J. Vogl, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 13 (1998) 1001-1008
8. J.J. García-Alonso, P. Rodríguez-González “Isotope Dilution Mass Spectrometry” The Royal Society of Chemistry, Cambridge (2013).
9. B. Fernandez, F. Claverie, C. Pecheyran, O.F.X. Donard, *J. Anal. At. Spectrom.* 23 (2008) 367–377.
10. C. Pickhardt, A.V. Izmera, M.V. Zoriy, D. Schaumlöffel, J.S. Becker, *Int. J. Mass Spectrom.* 248 (2006) 136-141.
11. C.M. Barshick, D.H. Smith, J.W. Wade, C.K. Bayne, *J. Anal. At. Spectrom.* 9 (1994) 83-87.
12. F. Chartier, M. Tabarant, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 12 (1997) 1187-1193.
13. D.C. Duckworth, C.M. Barshick, D.A. Bostick, D.H. Smith, *Appl. Spectrosc.* 47 (1993) 243-245.
14. M. Betti, *Int. J. Mass Spectrom.* 242 (2005) 169-182.
15. N. Jakubowski, T. Prohaska, L. Rottmann, F. Vanhaecke, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 26 (2011) 693-726.
16. G.M. Hiefjte, D. Myers, G. Li. P.P. Mahoney, T.W. Burgoyne, S.J. Ray, J.P. Guzowski, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 12 (1997) 287-292.

17. M. Viger, J. Gravel, D. Brouard, D. Beauchemin, D. Boudreau, *Anal. Chem.* 77 (2005) 706–710.
18. D. Günter, A.V. Quadt, R. Wirz, H. Cousin, V. Dietrich, *J. Mikrochim. Acta* 136 (2001) 101-107.
19. W. Luesaiwong, R.K. Marcus, *Microchem J.* 74 (2003) 59–73.
20. F. Claverie, J. Malherbe, N. Bier, J.L. Molloy, S.E. Long, *Anal. Bioanal. Chem.* 405 (2013) 2289-2299.
21. M. Hohl, A. Kanzari, J. Michler, T. Nelis, K. Fuhrer, M. Gonin, *Surf. Interf. Anal.* 38 (2006) 292-295.
22. L. Lobo, J. Pisonero, N. Bordel, R. Pereiro, A. Tempez, P. Chapon, J. Michler, M. Hohl, A. Sanz-Medel, *J. Anal. At. Spectrom.* 24 (2009) 1373-1381.
23. M. Bouza, B. Fernández, C. González-Gago, N. Bordel, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *Anal. Chim. Acta* 756 (2012) 30-36.
24. J. Malherbe, F. Claverie, A. Alvarez-Toral, B. Fernandez, R. Pereiro, J.L. Molloy, *Anal. Chim. Acta* (2013) Submitted.
25. P. Rodriguez-Gonzalez, J.M. Marchante-Gayon, J.I. Garcia Alonso, A. Sanz-Medel, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 151– 207
26. K.G. Heumann, “Isotope Dilution Mass Spectrometry”, in: “Inorganic Mass Spectrometry” Wiley, New York (1988).

FIGURE CAPTIONS

Figure 1. Pulse profiles obtained by RF-PGD-ToFMS at different GD Ar pressures for $^{206}\text{Pb}^+$ and $^{208}\text{Pb}^+$ isotopes and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ isotope ratio along the pulse profile. Analysis of E2 glass using the UniOvi GD source (100 W, 2 ms pulse width, 4 ms pulse period). Dashed lines represent the natural isotope abundance ratio.

a) 250 Pa; b) 350 Pa; c) 450 Pa.

Figure 2. Pulse profiles obtained by RF-PGD-ToFMS for $^{206}\text{Pb}^+$, $^{208}\text{Pb}^+$, $^{52}\text{Cr}^+$ and $^{53}\text{Cr}^+$ isotopes and the corresponding isotope ratios along the pulse profile. Analysis of E2 glass using the GD.1 chamber (250 Pa, 60 W, 2 ms pulse width, 4 ms pulse period) and the UniOvi GD source (250 Pa, 100 W, 2 ms pulse width, 4 ms pulse period). Dashed lines represent the natural isotope abundance ratios.

a) $^{206}\text{Pb}^+$ and $^{208}\text{Pb}^+$ signals using GD.1 source; b) $^{52}\text{Cr}^+$ and $^{53}\text{Cr}^+$ ion signals using GD.1 source; c) $^{52}\text{Cr}^+$ and $^{53}\text{Cr}^+$ ion signals using UniOvi GD source.

Figure 3. Pulse profiles (afterpeak region) obtained by RF-PGD-ToFMS for $^{88}\text{Sr}^+$, $^{86}\text{Sr}^+$, $^{107}\text{Ag}^+$, $^{109}\text{Ag}^+$, $^{120}\text{Sn}^+$ and $^{118}\text{Sn}^+$ isotopes and the corresponding isotope ratios. Analysis of E2 glass using the UniOvi GD source (250 Pa, 100 W, 2 ms pulse width, 4 ms pulse period). Dashed lines represent the natural isotope abundance ratios.

a) $^{88}\text{Sr}^+$ and $^{86}\text{Sr}^+$ isotopes; b) $^{107}\text{Ag}^+$ and $^{109}\text{Ag}^+$ isotopes; c) $^{120}\text{Sn}^+$ and $^{118}\text{Sn}^+$ isotopes.

Figure 4. Pulse profiles (afterpeak region) obtained by RF-PGD-ToFMS for $^{63}\text{Cu}^+$ and $^{65}\text{Cu}^+$ isotopes and $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ isotope ratio. Analysis of E2 glass using the UniOvi GD source (100 W, 2 ms pulse width, 4 ms pulse period). Dashed lines represent the natural isotope abundance ratios.

a) 250 Pa; b) 450 Pa.

Figure 5. Pulse profiles (afterpeak region) and mass spectra (surroundings of $m/z=65$) obtained by RF-PGD-ToFMS for $^{63}\text{Cu}^+$, $^{65}\text{Cu}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$ and $^{68}\text{Zn}^+$ isotopes and the corresponding isotope ratios. Analysis of natural abundance SRM 2780 (lithium borate glass) using the UniOvi GD source (250 Pa, 70 W, 2 ms pulse width, 4 ms pulse period). Dashed lines represent the natural isotope abundance ratios.

a) $^{63}\text{Cu}^+$ and $^{65}\text{Cu}^+$ isotopes; b) $^{66}\text{Zn}^+$ and $^{68}\text{Zn}^+$ isotopes.

Figure 6. Pulse profiles (afterpeak region) obtained by RF-PGD-ToFMS for Cu, Zn, Ba and Pb analytes in the isotopically-enriched SRM 2586 (250 Pa, 70 W, 2 ms pulse width, 4 ms pulse period).

a) $^{63}\text{Cu}^+$ and $^{65}\text{Cu}^+$ isotopes; b) $^{66}\text{Zn}^+$ and $^{68}\text{Zn}^+$ isotopes; c) $^{135}\text{Ba}^+$ and $^{138}\text{Ba}^+$ isotopes; d) $^{206}\text{Pb}^+$ and $^{208}\text{Pb}^+$ isotopes.

Table 1. Mass fractions and abundance of the isotopically-enriched spike solutions.

Element	Abundance of enriched isotope (%)	Abundance of reference isotope (%)	Mass fraction (mg/kg)
Cu	^{65}Cu : 99.70 ± 0.10	^{63}Cu : 0.30 ± 0.02	804.2 ± 7.3
Zn	^{68}Zn : 99.23 ± 0.10	^{66}Zn : 0.10 ± 0.01	939.1 ± 11.0
Ba	^{135}Ba : 94.00 ± 0.05	^{138}Ba : 2.33 ± 0.02	1186.1 ± 36.1
Pb	^{206}Pb : 92.15 ± 0.01	^{208}Pb : 1.25 ± 0.01	14427.9 ± 527.0

*Uncertainties represent the standard deviations of the mean of 4 independent mass fraction determinations conducted over a one year period.

Table 2. Results obtained by RF-PGD-ToF(IDMS) for Cu, Zn, Ba and Pb in two NIST SRMs. Uncertainties shown result from standard deviations of the mean of 3 independent analyses.

SRM	Elements	Certified concentration (mg/kg)		RF-PGD-ToF(IDMS) concentration (mg/kg)
2586	Cu ¹	81	± --	53 ± 4
	Zn	352	± 16	209 ± 26
	Ba	413	± 18	444 ± 12
	Pb	432	± 17	436 ± 14
2780	Cu	215.5	± 7.8	242 ± 29
	Zn	2570	± 160	1942 ± 158
	Ba ²	993	± 71	942 ± 2
	Pb	5770	± 410	5969 ± 47

¹ Information value; ² Reference values

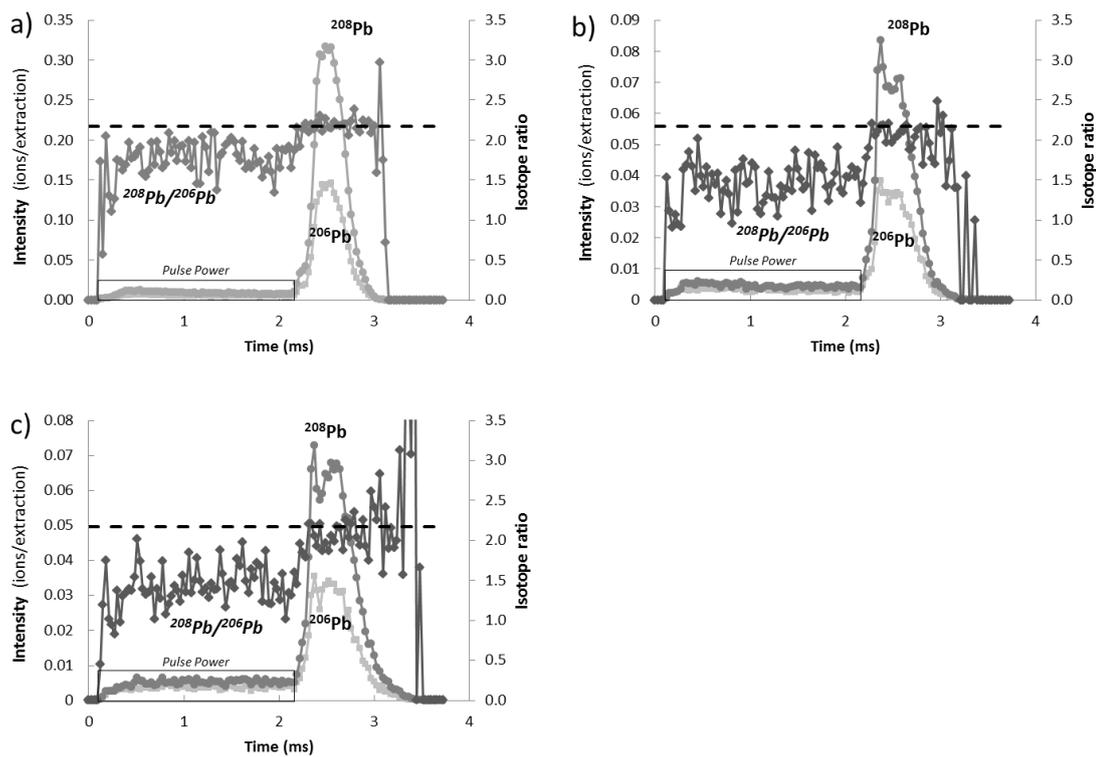


Figure 1

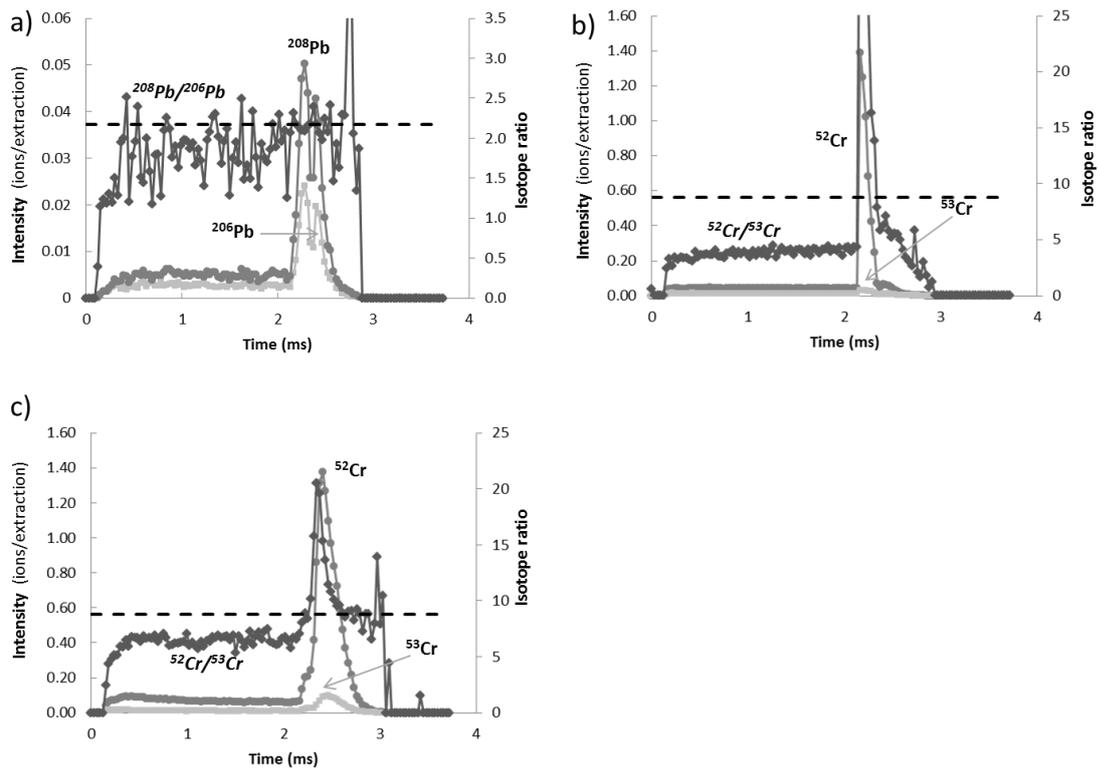


Figure 2

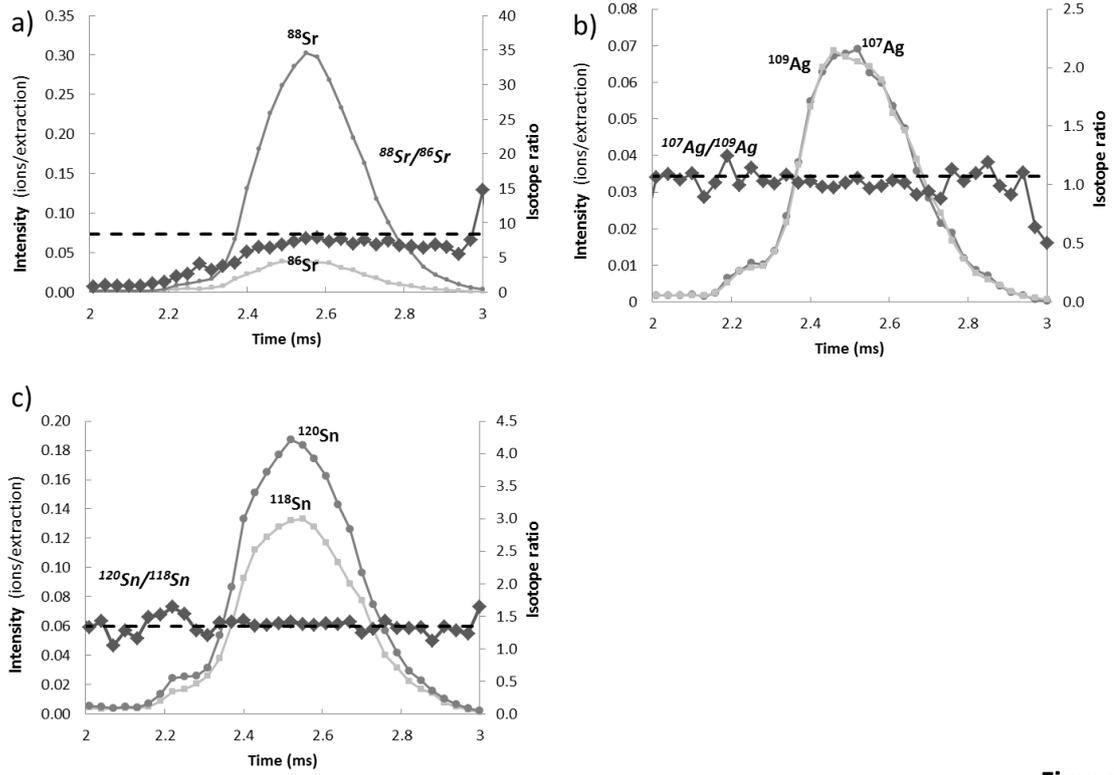


Figure 3

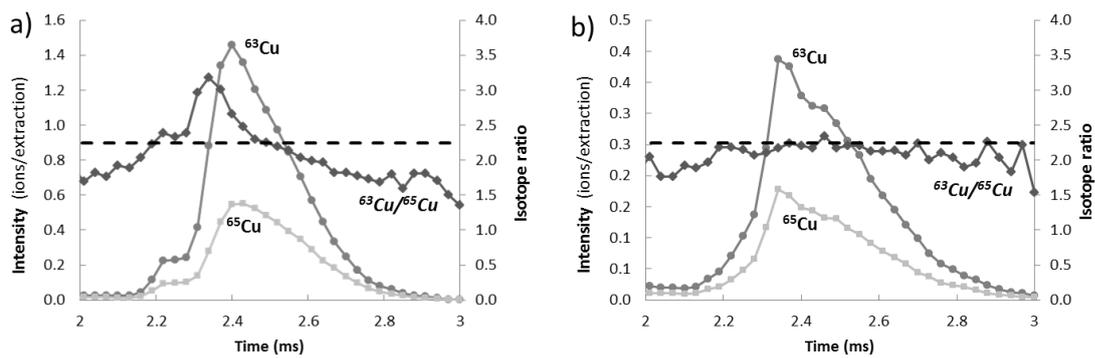


Figure 4

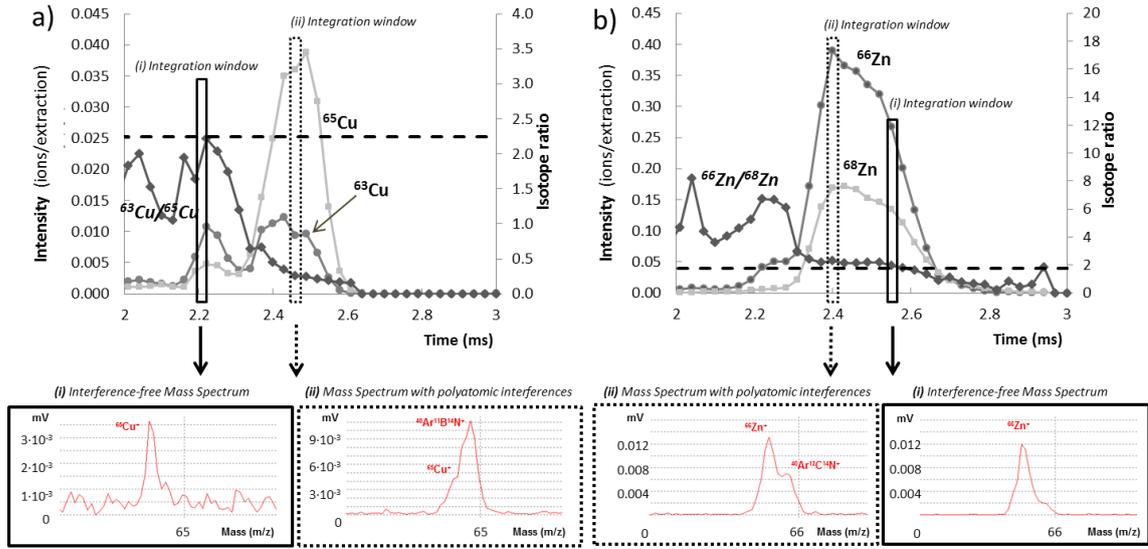


Figure 5

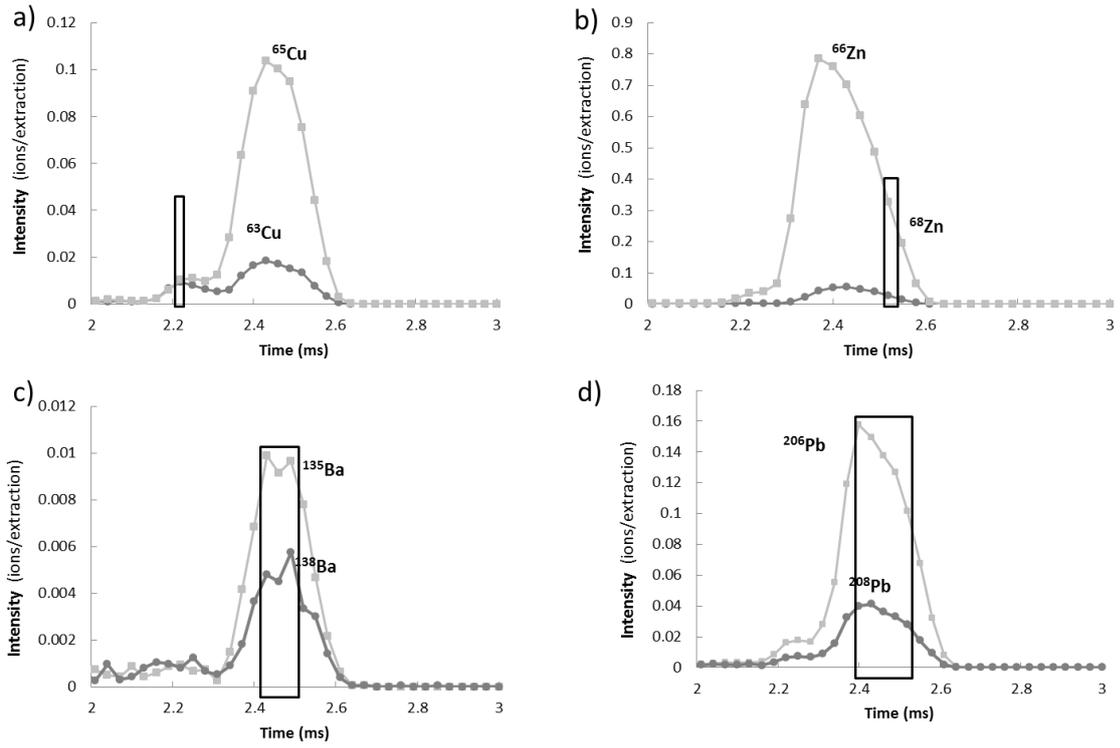


Figure 6

IV.1.4. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

El empleo de técnicas de análisis directo de sólidos (p.e. LA-ICP-MS y GD-TOFMS) evita procesos de tratamiento de muestra (tales como la digestión ácida) que de otro modo son imprescindibles para el análisis de muestras sólidas con este tipo de técnicas. En el trabajo experimental llevado a cabo en este capítulo se ha validado el empleo de ambas técnicas para el análisis de muestras pulverulentas de suelos y sedimentos empleando previamente la fusión con borato de litio. Para la cuantificación se ha empleado en ambos casos el análisis por dilución isotópica que no requiere del uso de patrones externos para la cuantificación de los analitos.

La fusión con borato de litio ha permitido obtener sólidos homogéneos (composición y relaciones isotópicas constantes en toda la muestra resultante, o perla) en los que se ha alcanzado el equilibrio isotópico antes de la solidificación. Este hecho ha permitido obtener resultados precisos y exactos para las concentraciones de los diferentes analitos en estudio con las dos técnicas evaluadas. El estudio de homogeneidad en las perlas se ha realizado con la técnica LA-ICP-MS por ser la que permite obtener una mejor resolución lateral (en el orden de las micras frente a los 4 mm de la fuente de descarga luminiscente). De este modo se ha podido evaluar la posible presencia de heterogeneidades a escala micrométrica.

La robustez, así como la homogeneidad, de las perlas de borato de litio observada mediante ablación láser hace que sea posible su análisis también mediante la técnica GD-ToFMS. Al igual que con otras muestras no conductoras, el empleo de la cámara de descarga denominada UniOvi resulta ventajoso en comparación con la cámara GD.1. Este hecho se atribuye a que esta cámara permite aplicar potencias más altas sin dañar las perlas, lo cual da como resultado señales de los analitos más intensas.

La aparición de iones poliatómicos en la descarga luminiscente podría dar lugar a errores en las medidas de relaciones isotópicas. Sin embargo se ha

observado que el empleo de presiones de Ar más altas (450 Pa) permite reducir significativamente la presencia de tales interferencias (p. e. $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$, que interfiere al $^{63}\text{Cu}^+$). Alternativamente, la selección de un apropiado intervalo en el perfil de pulso para cada analito también permite eliminar las interferencias y poder medir con exactitud las relaciones isotópicas de múltiples elementos de manera simultánea gracias al espectrómetro de masas de tipo tiempo de vuelo.

Se ha demostrado que ambas técnicas de análisis directo de sólidos pueden ser usadas para el análisis por dilución isotópica (con exactitud y precisión similares) de muestras pulverulentas, aunque cada una de ellas presenta ciertas ventajas y limitaciones:

- El coste del equipo de GD-TOFMS es menor que el de la instrumentación requerida para el análisis por LA-ICP-MS (sistema láser e ICP-MS), aunque esta última se encuentra disponible en muchos más laboratorios de rutina.
- El sistema GD-TOFMS emplea menores flujos de gases para las medidas experimentales, por lo que el coste de análisis por muestra podría ser menor.
- La técnica LA-ICP-MS es mucho menos destructiva que la técnica GD-TOFMS; resolución lateral en el rango de 10-200 μm frente a los 4 mm de la fuente de descarga luminiscente. De esta manera la superficie alterada durante el análisis es menor en LA-ICP-MS, lo cual permite que se puedan realizar un mayor número de réplicas por muestra.

IV.1.5. BIBLIOGRAFÍA

²²⁶ Edward J. Tarbuck, Frederick K. Lutgens; "Ciencias de la Tierra: Una introducción a la Geología Física", 8ª edición (2005), Pearson Educación S.A., Madrid (España), capítulos 6 y 7, pp. 175-199 y 201-225. ISBN: 84-205-4400-0.

²²⁷ April L. Ulery, L. Richard Drees (eds.); "Methods of Soil Analysis Part 5 - Mineralogical Methods" (2008), Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin (EEUU), capítulo 3 "Selective Dissolution Techniques for Mineral Analysis of Soils and Sediments", pp. 33-80. ISBN: 978-0-89118-846-9.

²²⁸ Ju Ivanova, R Djingova, S Korhammer, B Markert; "On the microwave digestion of soils and sediments for determination of lanthanides and some toxic and essential elements by inductively coupled plasma source mass spectrometry", *Talanta* **54** (2001), pp. 567-574.

²²⁹ F.L. Melquiades, C. Appoloni; "Application of XRF and field portable XRF for environmental analysis", *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry* **262(2)** (2004), pp. 533-541.

²³⁰ Fábio R. Zambello, Jacinta Enzweiler; "Multi-element analysis of soils and sediments by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry", *Journal of Soils and Sediments* **2** (2002), pp 29-36.

²³¹ Min Jang; "Application of portable X-ray fluorescence (pXRF) for heavy metal analysis of soils in crop fields near abandoned mine sites", *Environmental Geochemistry and Health* **32** (2010), pp. 207-216.

²³² Detlef Günther, Albrecht v. Quadt, Ronny Wirz, Herve Cousin, Volker J. Dietrich; "Elemental Analyses Using Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) of Geological Samples Fused with Li₂B₄O₇ and Calibrated Without Matrix-Matched Standards", *Mikrochimica Acta* **136** (2001), pp. 101-107.

²³³ Sergei F. Boulyga, Klaus G. Heumann; "Direct determination of halogens in powdered geological and environmental samples using isotope dilution laser ablation ICP-MS", *International Journal of Mass Spectrometry* **242** (2005), pp. 291-296.

IV.2. Análisis en Profundidad de Células Solares de Capa Fina basadas en Silicio Amorfo mediante RF-PGD-TOFMS

IV.2.1. INTRODUCCIÓN

Células solares de capa fina basadas en silicio amorfo

Las células solares son dispositivos que crean corrientes eléctricas a partir de los fotones incidentes sobre la superficie de los mismos. Son un tipo de dispositivos fotovoltaicos utilizados para obtener energía eléctrica a partir de la luz del sol. Debido a que el proceso de generación de la corriente eléctrica no genera ningún residuo contaminante, su importancia energética, tanto a nivel doméstico como industrial, ha sufrido un aumento considerable en las últimas tres décadas.

Las células solares pueden clasificarse según la tecnología empleada en su preparación, la cual está relacionada con el material con el que están fabricadas y con el momento en el que fueron desarrolladas. La clasificación más general es la siguiente^{234,235,236}:

- **Primera generación.-** Formadas a partir de materiales monocristalinos (como el Si y el GaAs) o policristalinos (p.e. CdTe o $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}_2$). Son las más empleadas en la actualidad. Presentan una mayor eficiencia que las demás, aunque su coste de producción es mucho mayor. Su durabilidad es elevada.
- **Segunda generación.-** Están formadas por materiales amorfos (p.e. silicio). Son consideradas células solares de capa fina, debido a que el espesor total de las células solares es mucho menor que las células de primera generación (algunas de las capas pueden tener espesores inferiores a 100 nm). Su cuota de mercado ha crecido durante la primera década de este siglo, aunque es cierto que su crecimiento se ha estancado en los años posteriores. Se pretende que sustituyan lentamente a las células de primera generación (una vez se logre mejorar su eficiencia energética) ya que su coste de

producción es mucho menor al emplear una menor cantidad de material (capas más finas).

- **Tercera generación.-** Formadas a partir de otro tipo de materiales, como por ejemplo polímeros orgánicos conductores o quantum dots distribuidos en un sustrato. También son consideradas células solares de capa fina. Actualmente no se encuentran disponibles comercialmente, sino que aún se encuentran en fase de desarrollo, con la finalidad de corregir o atenuar los defectos que impiden que sean viables comercialmente en la actualidad, como por ejemplo la duración.

En la presente Tesis Doctoral se evaluará el potencial de la técnica PGD-TOFMS para el análisis de células solares de capa fina basadas en silicio amorfo. Las ventajas más importantes de este tipo de células solares son la ausencia de elementos tóxicos o nocivos para el medio ambiente (como el Cd presente en otros tipos de células solares de capa fina), su dopabilidad y fotoconductividad²³⁷.

Las células solares de capa fina basadas en silicio amorfo están formadas por varias capas depositadas sobre un sustrato (p.e. acero o vidrio) que mantiene la estructura de la célula solar. Hay unas capas conductoras (p.e. metales o óxido de zinc dopado con aluminio) que hacen de contactos eléctricos conectados al circuito eléctrico, y también están las capas de silicio amorfo que llevan a cabo la conversión de la energía luminosa en energía eléctrica. Las capas de silicio amorfo son se pueden dividir en tres tipos; silicio intrínseco (silicio amorfo sin dopantes), silicio amorfo dopado tipo *p* (silicio dopado con boro, que aporta huecos de carga positiva a la banda de valencia) y silicio dopado tipo *n* (silicio dopado con fósforo, que aporta electrones a la banda de valencia).

La caracterización del espesor de las capas, así como la distribución de los dopantes es muy importante en los controles de calidad de los procesos de

fabricación de estos dispositivos fotovoltaicos, por lo que son necesarias metodologías de cuantificación apropiadas para esta tarea. Hasta la fecha se pueden encontrar varios estudios del análisis elemental cuantitativo de este tipo de dispositivos fotovoltaicos empleando la técnica SIMS^{238,239}. Esta técnica permite obtener perfiles en profundidad cuantitativos con unos límites de detección en el rango de las partes por trillón²⁴⁰. No obstante, la técnica SIMS requiere que las muestras se encuentren en condiciones de ultra-alto vacío, lo cual conlleva un largo tiempo de análisis por muestra (varias horas). Tal limitación afecta igualmente a otras técnicas empleadas para la caracterización de células solares como puede ser AES y XPS²⁴¹.

Por el contrario, las técnicas basadas en descargas luminiscentes trabajan a presiones considerablemente más altas (100-1000 Pa) lo que permite reducir el tiempo de análisis a unos pocos minutos empleando GD-OES o GD-MS.²⁴⁰ En publicaciones previas, se han caracterizado este tipo de células solares mediante GD-OES²⁴² y, adicionalmente, se ha desarrollado un método para la obtención de perfiles en profundidad cuantitativos mediante GD-OES²⁴³. No obstante, el empleo de la técnica GD-TOFMS permitiría el análisis de las mismas con límites de detección considerablemente menores.

La calibración multimatriz está indicada para poder obtener perfiles en profundidad cuantitativos a partir de perfiles en profundidad cualitativos. Para ello es necesario utilizar una técnica que permita obtener perfiles en profundidad y que no tenga efectos de matriz que impida el uso de matrices de muy distinta naturaleza. Tales requerimientos son cumplidos por las técnicas de descarga luminiscente, como GD-OES y GD-TOFMS, siendo ésta última la que se empleará en la presente Tesis Doctoral.

IV.2.2. OBJETIVOS

Se desarrollará un método para la obtención de perfiles en profundidad cuantitativos para muestras de células solares de capa fina basadas en silicio amorfo con sustrato de acero empleando la técnica PGD-TOFMS. Para ello se empleará la metodología de la calibración multimatriz, ampliamente estudiada en las fuentes de descarga luminiscente que operan con detección óptica.

Se estudiará el efecto de la presencia del hidrógeno en las capas de silicio amorfo sobre los análisis por PGD-TOFMS, ya que el hidrógeno podría modificar las ionizaciones que ocurren en el plasma y por tanto afectar a la intensidad de las señales de los analitos (“efecto del hidrógeno”). Además, la alta concentración de hidrógeno en las capas de silicio amorfo puede ser un obstáculo a la hora de cuantificar debido a la formación de iones poliatómicos con hidrógeno.

Se evaluará el empleo de materiales de referencia para la realización de las curvas de calibrado así como de patrones de laboratorio con y sin hidrógeno. Para los patrones con hidrógeno será necesario determinar la concentración de hidrógeno mediante otra técnica alternativa de análisis (p.e. ICP-MS), dado que no se dispone de patrones de silicio amorfo comerciales. Tales patrones consistirán en capas de silicio amorfo (algunas de ellas dopadas con fósforo o boro) depositadas sobre un sustrato de acero. Estos patrones se emplearán para el calibrado así como para la optimización de las condiciones experimentales y para el estudio de interferencias espectrales.

Se estudiará también la conveniencia de utilizar una precámara de argón en la fuente de GD. La precámara de argón se llenaría de gas, el cual desplazaría al aire, pudiendo disminuir los gases atmosféricos sobre la superficie de la muestra y permitiendo así disminuir los iones poliatómicos interferentes con N y O, formados a partir de los gases presentes en el aire. Adicionalmente, la precámara de argón proporcionaría una atmósfera más estable durante las medidas.

Además, se optimizará para cada uno de los analitos el intervalo de trabajo dentro del perfil de pulso, de manera que se maximice la sensibilidad para cada isótopo sin renunciar a la eliminación de las interferencias poliatómicas.

IV.2.3. RESULTADOS

IV.2.3.1. “Depth Profile Analysis of Amorphous Silicon Thin Film Solar Cells by Pulsed Radiofrequency Glow Discharge Time of Flight Mass Spectrometry”, *Journal of The American Society for Mass Spectrometry* 26 (2014), pp. 305-314.



© American Society for Mass Spectrometry, 2014

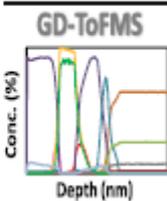
J. Am. Soc. Mass Spectrom. (2014)
DOI: 10.1007/s13361-014-1022-9

RESEARCH ARTICLE

Depth Profile Analysis of Amorphous Silicon Thin Film Solar Cells by Pulsed Radiofrequency Glow Discharge Time of Flight Mass Spectrometry

Aitor Alvarez-Toral,¹ Pascal Sanchez,² Amando Menéndez,² Rosario Pereiro,¹ Alfredo Sanz-Medel,¹ Beatriz Fernández¹

¹Department of Physical and Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Oviedo, Julian Clavería, 8 33006, Oviedo, Spain
²Energy Area (EN) - ITMA Materials Technology (ITMA Foundation), Calafates s/n (Parcela L.3.4), 33417, Avilés, Spain



GD-ToFMS

Abstract. Among the different solar cell technologies, amorphous silicon (a-Si:H) thin film solar cells (TFSCs) are today very promising and, so, TFSCs analytical characterization for quality control issues is increasingly demanding. In this line, depth profile analysis of a-Si:H TFSCs on steel substrate has been investigated by using pulsed radiofrequency glow discharge-time of flight mass spectrometry (rf-PGD-TOFMS). First, to discriminate potential polyatomic interferences for several analytes (e.g., ²⁸Si⁺, ³¹P⁺, and ¹⁶O⁺) appropriate time positions along the GD pulse profile were selected. A multi-matrix calibration approach, using homogeneous certified reference materials without hydrogen as well as coated laboratory-made standards containing hydrogen, was employed for the methodological calibration. Different calibration strategies (in terms of time interval selection on the pulse profile within the afterglow region) have been compared, searching for optimal calibration graphs correlation. Results showed that reliable and fast quantitative depth profile analysis of a-Si:H TFSCs by rf-PGD-TOFMS can be achieved.

Keywords: Pulsed glow discharge, Time of flight mass spectrometry, Multimatrix calibration, Depth profiling, Amorphous silicon thin film solar cells

Received: 28 July 2014/Revised: 6 October 2014/Accepted: 13 October 2014

Introduction

During the last years, the use of solar cells has grown considerably because of their increasingly improved practical characteristics (cost, size, performance, etc.). Despite the fact that crystalline silicon solar cells dominate the market today [1], thin film solar cells (TFSCs) based on hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) also constitute a promising alternative technology [2, 3]. TFSCs analytical characterization is a very important issue to guarantee the required performance and quality. For routine purposes, optical and electrical properties are commonly just measured. However, elemental depth profiling characterization is also important to investigate the thickness of the layers, the presence of interdiffusion processes, as well as the extent of unwanted impurities.

Among the different direct solid analysis techniques, glow discharge (GD)-based instruments are very appropriate for the characterization of thin layered samples because of their good depth resolution (few nanometers), low matrix effects, and high sample throughput (less than 5 min per analysis) [4, 5]. A GD plasma is initiated when applying a high potential (~kV) between two electrodes containing a discharge gas (e.g., Ar). The discharge gas is electrically broken down to form electrons and positive ions, which are accelerated towards the cathode surface (the sample). Release of cathode material into the gas phase (sputtering process) is achieved attributable to the bombardment of the cathode by positive ions and fast atoms with sufficient energy. The use of radiofrequency (rf) to powering the GDs extends the direct analysis to nonconducting materials [6]. Moreover, the application of pulses to the GDs gives rise to

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s13361-014-1022-9) contains supplementary material, which is available to authorized users.

Correspondence to: Rosario Pereiro; e-mail: rmpereiro@uniovi.es, Beatriz Fernández; e-mail: beafer@uniovi.es

**Depth Profile Analysis of Amorphous Silicon Thin Film
Solar Cells by Pulsed Radiofrequency Glow Discharge Time
of Flight Mass Spectrometry**

Running Title: *Depth Profile of a-Si:H TFSCs by rf-PGD-ToFMS*

Aitor Alvarez-Toral¹, Pascal Sanchez², Armando Menéndez², Rosario Pereiro^{1*},
Alfredo Sanz-Medel¹, Beatriz Fernández^{1*}

¹*Department of Physical and Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry; University of
Oviedo; Julian Clavería, 8 33006 Oviedo, Spain*

²*Energy Area (EN) - ITMA Materials Technology (ITMA Foundation);
Calafates s/n (Parcela L.3.4) 33417 Aviles, Spain*

*Corresponding authors: fernandezbeatriz@uniovi.es; mrpereiro@uniovi.es

Author to whom correspondence should be addressed: fernandezbeatriz@uniovi.es

Tel: +34.985103512

ABSTRACT

Among the different solar cell technologies, amorphous silicon (a-Si:H) thin film solar cells (TFSCs) are today very promising and, so, TFSCs analytical characterization for quality control issues is increasingly demanding. In this line, depth profile analysis of a-Si:H TFSCs on steel substrate has been investigated by using pulsed radiofrequency glow discharge-time of flight mass spectrometry (rf-PGD-ToFMS). First, to discriminate potential polyatomic interferences for several analytes (e.g. $^{28}\text{Si}^+$, $^{31}\text{P}^+$ and $^{16}\text{O}^+$) appropriate time positions along the GD pulse profile were selected. A multi-matrix calibration approach, using homogeneous certified reference materials without hydrogen as well as coated laboratory-made standards containing hydrogen, were employed for the methodological calibration. Different calibration strategies (in terms of time interval selection on the pulse profile within the afterglow region) have been compared searching for optimal calibration graphs correlation. Results showed that reliable and fast quantitative depth profile analysis of a-Si:H TFSCs by rf-PGD-ToFMS can be achieved.

KEYWORDS: Pulsed glow discharge; Time of flight mass spectrometry; Multimatrix calibration; Depth profiling; Amorphous silicon thin film solar cells.

Introduction

During the last years, the use of solar cells has grown considerably, due to their increasingly improved practical characteristics (cost, size, performance, etc.). Despite the fact that crystalline silicon solar cells dominate today the market [1], thin film solar cells (TFSCs) based on hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) constitute also a promising alternative technology [2, 3] TFSCs analytical characterisation is a very important issue to guarantee the required performance and quality. For routine purposes, optical and electrical properties are commonly just measured. However, elemental depth profiling characterisation is also important to investigate the thickness of the layers, the presence of interdiffusion processes as well as the extent of unwanted impurities.

Among the different direct solid analysis techniques, glow discharge-based (GD) instruments are very appropriate for the characterization of thin layered samples due to their good depth resolution (few nanometers), low matrix effects and high sample throughput (less than 5 min per analysis)[4, 5]. A GD plasma is initiated when applying a high potential (~kV) between two electrodes containing a discharge gas (e.g. Ar). The discharge gas is electrically broken down to form electrons and positive ions which are accelerated towards the cathode surface (the sample). Release of cathode material into the gas phase (sputtering process) is achieved due to the bombardment of the cathode by positive ions and fast atoms with sufficient energy. The use of radiofrequency (rf) to powering the GDs extends the direct analysis to non-conducting materials [6]. Moreover, the application of pulses to the GDs gives rise to higher analytical sensitivity [7] while reducing the thermal stress in the analysed samples [4]. In pulsed mode, the plasma is a dynamic system as the discharge is switched on and off periodically, thus producing different ionization mechanisms during the pulse period. The maximum sensitivity can be found in the afterglow region, some microseconds after the pulse is off. In general, monoatomic ions are formed in the first microseconds of the afterglow region and polyatomic ions are formed afterwards due to ion recombination.

Typical detection systems for GDs are optical emission spectrometry (OES) and mass spectrometry (MS). In particular, the use of pulsed GD (PGD) in combination with time of flight mass spectrometry (ToFMS) has proved to be a recent promising

approach for the analysis of thin layers [8]. In this vein, it has to be highlighted that the combination of a PGD (generating a dynamic plasma) to ToFMS (fast enough to collect data at different time intervals during the pulse) can allow the reduction or even removal of spectral interferences by integrating a proper pulse interval [7, 9]. Spectral interferences removal is crucial for the quantification of some important analytes, such as $^{28}\text{Si}^+$, which could be interfered by $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ and $^{14}(\text{N})_2^+$.

In the last years, rf-PGD-ToFMS has been successfully tested and applied for the analysis of rather varied materials, such as polymers [10], ultra-low energy implants [11], fluorine-containing tantala layers [12], or even isotopically enriched pellets [13]. Concerning GD applications to photovoltaic materials, GD-OES and GD-MS have been employed for example for the analysis of aluminium doped ZnO films [14], boron implanted and solar grade silicon [15, 16]. In particular, rf-PGD-OES has been recently investigated in our group for depth profiling analysis of a-Si:H TFSCs [17]. In this context, it should be stressed that the presence of hydrogen in a-Si:H thin films could represent a challenge for quantitative analysis due to the so-called “hydrogen effect”: it has been previously reported that the addition of hydrogen to Ar GD could affect the intensity of the analytes and reduces the sputtering rate [18, 19]. We have reported that molecular hydrogen added to the discharge gas seems to play a more critical role than the endogenous hydrogen present in the sample itself (e.g. for samples with hydrogen content in the order of 10% atomic) [20, 21].

In this manuscript, quantitative depth profiling analysis of a-Si:H TFSCs has been investigated for the first time by using rf-PGD-ToFMS. A multi-matrix calibration approach using homogeneous certified reference materials (CRMs) without hydrogen as well as coated laboratory standards with hydrogen were employed for silicon, boron and phosphorous calibrations. Different time positions along the pulse profile were investigated in order to reduce polyatomic interferences for several analytes (e.g. $^{28}\text{Si}^+$, $^{11}\text{B}^+$, $^{31}\text{P}^+$ and $^{16}\text{O}^+$). Additionally, several calibration strategies were studied, using different integrations along the pulse profile afterpeak region.

Experimental

Samples Preparation: TFSCs based on a-Si:H

TFSCs based on hydrogenated amorphous silicon were prepared using 4.5 cm diameter and 1.6 mm thick mirror polished stainless steel ($0.017 \pm 0.001 \mu\text{m}$ average roughness and $0.14 \pm 0.03 \mu\text{m}$ maximum peak-to-valley roughness). Such photovoltaic devices consist on the following stack (from back to front): stainless steel substrate // Al ($280 \pm 10 \text{ nm}$) // Al-doped zinc oxide (AZO) ($270 \pm 10 \text{ nm}$) // n-a-Si:H/intrinsic a-Si:H/p-a-SiC:H ($420 \pm 21 \text{ nm}$) // AZO ($480 \pm 15 \text{ nm}$).

The Al layer was deposited by thermal evaporation (Model Classic 500 – Pfeiffer, Germany) using Al dust with a purity of 99.999%. The AZO layer was sputtered from ceramic $\text{ZnO:Al}_2\text{O}_3$ (2 wt%) target by using a magnetron sputtering-up physical vapour deposition (PVD) system (ATC Orion 8HV - AJA International, USA) at room temperature applying a rf power and pressure of 120 W and 2.2 mtorr, respectively. The amorphous silicon layers were deposited by conventional plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD) in a cluster configuration system (Elettrorava, Model V0714, Italy) which has three separate process chambers for the deposition of intrinsic, n-type and p-type layers in order to avoid cross-contamination. Deposition processes were carried out with a rf forward power of 1.8 W, a fix frequency of 13.56 MHz, and the heating system temperature and pressure during deposition varied from 260-210 °C and 500-900 mtorr, respectively (depending on the layers). Concerning the gas reaction processes, the p-a-SiC:H layer was deposited by mixing SiH_4 (10 sccm), B_2H_6 (12 sccm), H_2 (15 sccm) and CH_4 (10 sccm), the n-a-Si:H layer by mixing SiH_4 (6 sccm), H_2 (30 sccm) and PH_3 (4 sccm), and SiH_4 (20 sccm) was used for the intrinsic a-Si:H layer growth. The different gases have been delivered by Praxair (Spain). The layer thicknesses were determined on cross-sectioned witness samples by using a mechanical step profilometer (Model XP-1, Ambios technology, USA).

Additionally, individual p-a-SiC:H and n-a-Si:H layers were prepared on stainless steel substrate for optimisation of GD experimental conditions and for investigating different time positions along the pulse profile for the accurate

measurement of analytes. For the synthesis of these samples, the same gas flow rates as those used for the complete TFSCs were employed just varying the deposition times.

Standard Materials and Calibration Procedure

Multi-matrix calibrations for the quantification of rf-PGD-ToFMS profiles were carried out using 22 bulk CRMs. Standards based on different matrices, including Fe, Ni, Ti, Al, Zn, Si and Cu, as well as wide ranges of analyte mass fractions were used in the calibration curves: elemental concentrations varied from few $\mu\text{g/g}$ up to high percentages (e.g. 95% Zn, 93% Fe, 86% Al, etc.). Before the analysis by rf-PGD-ToFMS, CRMs were polished using metallographic grinding papers (SiC: 220, 800 and 1200 grit) and afterwards cleaned with ethanol to avoid contamination traces. The shape and depth of the craters were measured by mechanical profilometry. Two profile traces in different directions across the centre of each crater were measured in all cases. Sputtering rates, evaluated as mass loss per unit time during the sputtering, were calculated by measuring the penetration depths per unit time and considering the crater diameter and material density. The mean of three sputtered replicates was always used.

TFSC based on a-Si:H have an important hydrogen content (up to 11 at%). However, the availability of CRMs containing hydrogen is still scarce and, when hydrogen is present, its concentration is low. Therefore, laboratory standards were prepared for hydrogen quantification in a-Si:H TFSC. The synthesis of hydrogen standards was performed by deposition of intrinsic a-Si:H layers onto a stainless steel substrate using different temperatures, from 200 to 400 °C. All the experiments were carried out in the PECVD equipment applying a SiH_4 flow rate of 20 sccm till achieving a-Si:H layers with a thickness in the range of $400\text{-}500\pm 15$ nm. The hydrogen content was then calculated by using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). IR-absorption measurements between 2800 and 400 cm^{-1} wavenumbers using a FTIR Nicolet 6700 spectrometer (Thermo Scientific, USA) in transmittance mode were performed under inert atmosphere. A verification of the equipment was first carried out by means of a mid-IR wavelength standard and accuracy below 5% was found. Then, a background spectrum, using a microelectronic quality Si wafers substrate was carried out. Hydrogen contents achieved for three hydrogen laboratory standards were found to be in the range between 8-13% (at%).

Only few CRMs were available in our lab for boron and phosphorous calibration. Moreover, such standards did not contain hydrogen, as it is the case of boron and phosphorous doped layers (n-a-Si:H and p-a-SiC:H) on the complete TFSC. Thus, several individual p-a-SiC:H and n-a-Si:H layers were grown on stainless steel to prepare laboratory standards for B and P calibrations. Individual p-a-SiC:H and n-a-Si:H layers were grown by PECVD using different B₂H₆ and PH₃ flow rates. In these cases, the process temperature and layer thickness were kept constant at 280 °C and 400±18 nm, respectively. The boron and phosphorous contents were then calculated by using inductively coupled plasma (ICP) either coupled to optical emission or to mass spectrometry (ICP-OES for P analysis and ICP-MS for B analysis). A quadrupole ICP-MS from Agilent Technologies (7500 ce, USA) and an ICP-OES from Varian (Model Vista Pro, USA) were used for the measurements after dissolving the samples using HF:HNO₃ (7:1) for B determination and HF:HNO₃:H₂SO₄ for P determination. Boron and phosphorous containing standards with concentrations in the range of 0-2.7% and 0-9.1%, respectively, were employed for calibration of p-a-SiC:H and n-a-Si:H layers.

It is typically established that analyte ion signal depends upon two rather independent factors in GD sources: the sputtering rate (density of analyte atoms in the plasma) and the ionization efficiency of those atoms (ionization yield). The basic calibration function most commonly used in GDs is of the following form:

$$I_i = R_i q_M C_i + b_i$$

where I_i is the ion intensity of isotope measured of element i , R_i is the ionization yield, q_M is the sputtering rate of the certified reference materials used for calibration (in mass per unit area per second), C_i is the concentration of element i , and b_i is the background signal. The ionization yield is an atom- and instrument-dependent parameter which must be determined independently for each ion and instrument. The approaches developed so far to obtain quantitative compositional depth profiling are based on the assumption that the ionization yield in GDs is essentially a matrix-independent quantity. Thus, calibration curves employed for quantification of multilayered samples by GD sources are in the form of ion signals *versus* the product of concentration and sputtering rate.

Instrumentation

A rf-PGD-ToFMS prototype was used for the experiments. It has a rf-PGD bay unit (provided with a pulsed RF generator, matching box, RF-connector and a mounting system with a pneumatic piston to press the sample against the GD) supplied by Horiba Jobin Yvon (Longjumeau, France). The rf-PGD source is coupled to an orthogonal time-of-flight mass spectrometer (TOFWERK, Switzerland) with a microchannel plate detector [22]. This coupling was performed with a 0.5 mm orifice diameter sampler and a 1.0 mm orifice diameter skimmer, with a separation of 7 mm between them.

The GD source can work in pulsed mode generating pulses with a pulse period from 0.1 ms up to 100 ms and pulse width from 50 μ s up to several milliseconds. The radiofrequency generator operates at 13.56 MHz. The power is supplied from the back side of the sample and a refrigerating disc is used to keep the samples at temperatures lower than 6°C. In our case, 2 ms of pulse width and 4 ms of pulse period have been selected for the measurements. The time-of-flight mass spectrometer was operated with an ion extraction rate of 33 μ s/extraction (there are 33 μ s between the start of an ion extraction and the start of the following one). In order to motorize the beginning of the pulse, a 150 ns delay was employed to ensure a complete acquisition of MS signals between GD pulses. Further details of GD-MS instrument can be found in previous work [7].

A GD chamber (supplied with the device) was used for this work. The GD chamber is made from copper and its design is 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. A flow tube with 2.5 mm inner diameter is inserted from the back of the anode to face the gas flow towards the cathode surface [23]. Such discharge chamber is compatible with an argon pre-chamber that has been used in our experiments [10, 24]. Ar pre-chamber is filled with argon and isolates the GD discharge chamber from external air, preventing micro-leaks that could be the source of polyatomic ions that may interfere with some analytes. The procedure for this 'argon bath' consists on directing an argon flow towards the discharge chamber some seconds before putting the sample in the chamber. The argon displaces the air, thus reducing air species in the discharge

chamber. These air species are further reduced by waiting 15 min before the measurement, while the vacuum pumps remove the remaining air.

Results and Discussion

The optimization of Ar pressure and rf forward power was carried out in preliminary studies to obtain the best depth resolution, while maximizing sensitivity, using individual p-a-SiC:H and n-a-Si:H layers deposited on stainless steel. The optimum conditions were 600 Pa and 90 W, similar to previous experiments [21]. As expected [7, 22], higher analytical signals were obtained in the afterpeak region of the pulse profile, and so the afterpeak will be the only temporal region in the GD pulses shown throughout this results and discussion section.

Interference Removal Studies

As previously mentioned, PGDs in combination with ToFMS can allow the reduction or even removal of spectral interferences by selecting and integrating a proper GD pulse interval. For the analysis of TFSCs, analytes such as phosphorus and silicon are susceptible to be affected by polyatomic interferences. Thus, different time delays along the pulse time profile were investigated for several isotopes of interest in these samples in order to obtain accurate results. Possible spectral interferences in phosphorus detection were first studied. Phosphorus has only one isotope (^{31}P) which can be interfered by the presence of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ and $^{30}\text{Si}^1\text{H}^+$. The pulse profile of $^{31}\text{P}^+$, observed in the afterpeak region for the analysis of an individual n-a-Si:H layer deposited on stainless steel, is shown in Fig. 1a. As can be seen, the pulse profile presents two peaks, being the first one more intense (the second peak shows up just as a shoulder). As collected in Fig. 1b, the $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ signal did not appear in the mass spectra when selecting the maximum position of the afterpeak region for data treatment, but it becomes visible when data were taken at longer times in the afterpeak (Fig. 1c). Therefore, the maximum of the afterpeak was chosen as the optimum region for phosphorus determination. Regarding $^{30}\text{Si}^1\text{H}^+$, a mass resolution close to 4 000 should be required to discriminate $^{31}\text{P}^+$ and $^{30}\text{Si}^1\text{H}^+$. We have measured amorphous silicon layers without phosphorus in order to evaluate such interference. Although no shown in the manuscript, it was found one peak coincident with $^{31}\text{P}^+$ for that sample in the mass

spectrum (when measuring in the maximum of the afterpeak region in the GD pulse profile) whose intensity was a little bit higher than background signal. Such peak could be attributed to trace concentrations of P in the sample or to the $^{30}\text{Si}^1\text{H}^+$ interference which could not be distinguished. Considering the sensitivity of our rf-PGD-ToFMS for P, such signal corresponds to around 80 ppm of P (so, rather close to the expected P detection limit).

Concerning boron dopant, this element has two isotopes: ^{10}B (isotopic abundance: 19.9%) and ^{11}B (isotopic abundance: 80.1%). As shown in Fig. 2a, both isotopes exhibited similar pulse profiles with two maxima in the afterpeak region, being the second one slightly higher. However, the experimental $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ isotope ratio showed values below the theoretical isotopic abundance ratio (marked as a horizontal dashed line in the plot), suggesting the possible formation of $^{10}\text{B}^1\text{H}^+$. In this case, the laboratory standard used for the experiment not only contains boron but also hydrogen, so the formation of $^{10}\text{B}^1\text{H}^+$ polyatomic ion could be attributed to the presence of hydrogen in the sample. To investigate this possibility, boron calibration curves for $^{10}\text{B}^+$ and $^{11}\text{B}^+$ were performed using both CRMs without hydrogen and laboratory standards with hydrogen. Figs. 2b and 2c show respectively the $^{11}\text{B}^+$ and $^{10}\text{B}^+$ calibration curves obtained by rf-PGD-ToFMS, selecting for measurement the earlier maximum in the afterpeak region. For $^{11}\text{B}^+$ calibration (Fig. 2b), laboratory standards containing hydrogen showed higher signals than those expected as compared with CRMs without hydrogen. Therefore, in contrast to phosphorus, it was not possible to select an optimum interval in the afterpeak region able to completely remove polyatomic interference for $^{11}\text{B}^+$. However, such hydrogen containing standards showed the expected signal intensities for $^{10}\text{B}^+$ and a linear calibration curve with a good correlation coefficient was obtained (Fig. 2c).

The pulse profile and mass spectrum of $^{16}\text{O}^+$ were also investigated in detail. The most significant isotope of oxygen is ^{16}O (99.76% isotopic abundance) and it can be interfered by $^{14}\text{N}^1\text{H}_2^+$. The $^{16}\text{O}^+$ pulse profile (Fig. 3a) showed again two peaks in the afterglow region, being the first peak the most intense. As we observed previously for phosphorus, polyatomic interferences can be easily removed selecting the correct interval in the pulse profile. Fig. 3b shows the mass spectrum at m/z 16 obtained by

selecting the first afterpeak maximum position in the pulse profile. In this case, $^{16}\text{O}^+$ can be measured without polyatomic interferences. In contrast, as shown in Fig. 3c, $^{16}\text{O}^+$ cannot be accurately measured without interference from $^{14}\text{N}^{16}\text{H}_2^+$ if the second peak in the pulse profile of Fig. 3a was used for the measurement.

Here, it should be stated that some differences can be observed for the maximum position of the afterpeak in the pulse profiles depending on the isotope measured (e.g. Fig. 2a and 3a). It has been previously shown that maximum signals for sputtered analytes are obtained in the afterglow region. However, the maximum and the shape of the analytical signal depend on the element [23]. On the other hand, although polyatomics due to recombination processes in the GD dynamic plasma are typically produced at the end of the afterglow region, the exact shape depends on the particular polyatomic. Finally, for silicon measurement similar results to those previously reported in experimental works carried out in our group were found [7, 21]. Although several polyatomic interferences can occur for the three Si isotopes (e.g. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$, $^{14}\text{N}_2^{16}\text{H}^+$ and/or $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$, respectively), the correct selection of the temporal region in the pulse profile allows measurement of Si isotopes with greatly reduced interferences. Under the selected GD experimental conditions, the isotopic ratio $^{28}\text{Si}^+ / ^{29}\text{Si}^+$ was 18.1, which corresponds to a 8% deviation from the natural isotope abundance ratios.

Qualitative Depth Profile Analysis of TFSCs

Fig. 4 shows the qualitative depth profile (signal intensity *versus* sputtering time) obtained for the a-Si:H TFSC, after selecting for each isotope the previously optimised position in the pulse profile for integration. As can be seen, it was possible to discriminate the different parts of the TFSC: the first AZO layer, the a-Si:H layers (where we can distinguish between the B doped, the intrinsic a-Si:H, and the P doped films), the second AZO layer, the back Al contact layer and, finally, the substrate. Moreover, oxygen and hydrogen were found to be present in the AZO and a-Si:H layers of the sample, respectively. It should be noted that, as already reported for GD sources, deeper layer interfaces appeared slightly less defined than more superficial layers. Also, it is interesting to highlight that the analysis time necessary to analyse the different coating layers was below 40 s, proving that rf-PGD-ToFMS offers an excellent tool for the fast and direct quality control of TFSC production.

Evaluation of Hydrogen Effect and Calibration Strategies in rf-PGD-ToFMS

Appropriate calibration graphs must be constructed for all the elements present in the samples in order to convert the qualitative depth profiles obtained by rf-PGD-ToFMS into quantitative depth profiles (mass content *versus* depth). A multi-matrix calibration approach [25] using homogeneous CRMs, as well as coated standards has been attempted here. Laboratory standards based on intrinsic a-Si:H layers and individual p-a-SiC:H and n-a-Si:H layers (see Experimental section) were employed, together with bulk CRMs for silicon, hydrogen, boron and phosphorous calibration. Calibration graphs by rf-PGD-ToFMS were obtained plotting the net intensity signals *versus* the product of the mass content of each element in the standard times the measured sputtering rate of the corresponding standard (in $\mu\text{g/s}$).

Table 1 shows the fitting parameters obtained for phosphorus and silicon calibration graphs, using both CRMs without hydrogen and laboratory standards containing hydrogen. Additionally, the boron calibration graph using standards with and without hydrogen can be also seen in Fig. 2c. It has been reported that the addition of molecular hydrogen to Ar GD affects the intensity of the analytes and, therefore, a different trend for the two types of calibration standard could be expected [26]. However, as previously demonstrated, the endogenous hydrogen (a-Si:H layers) does not seem to exhibit such critical influence on ion signal intensities as exogenous hydrogen [21]. As can be seen in Fig. 2c and Table 1_a good correlation was obtained for boron, phosphorus and silicon calibration graphs using the two types of standards. In other words, standards with or without hydrogen can be used in the same calibration curve without algorithm corrections for the analytical application under investigation.

Regarding the other analytes, different calibration strategies were investigated. Such strategies consisted on evaluating the calibration curves by using five different regions of the afterpeak pulse profile for data treatment: the average of the whole afterpeak region, the average of first peak, the average of second peak, the maximum position of the first peak and the maximum position of the second peak. As examples, Table 1 and Fig. S1 collect the different calibration curves obtained for ^{68}Zn and ^{53}Cr . Zinc has five natural isotopes but the two most abundant (^{64}Zn and ^{66}Zn) were found to be not appropriate for rf-PGD-ToFMS measurements since it was observed that the signal intensity saturates easily for samples with high Zn concentration and calibration

curves did not show a linear regression at high concentrations. Thus, ^{68}Zn (19.02% isotopic abundance) was selected for measurements. As it is collected in Table 1, the best calibration strategies were found to be the average of the whole afterpeak region and the average of the first peak, showing in both cases good correlation coefficients.

In the case of chromium, ^{53}Cr was selected for measurements. For this isotope, the selection of the calibration strategy turned out to be more critical than for ^{68}Zn . Fig. S1 in the Supporting Information collects the calibration curves and, as can be seen, the calibration graph obtained by selecting the average of the first peak in the afterpeak region showed the best linear correlation coefficient (Fig. S1b). The comparison between measuring at the maximum of each peak (Figs. S1d and S1e) and the average of the corresponding peak (Figs. S1b and S1c, respectively) showed that calibrations using averaged data provided better correlations. This fact can be attributed to the higher number of data points selected, which allow to minimising the noise. If we compare results for the first peak (Figs. S1b and S1d) with those for the second peak (Fig. S1c and S1e), it is evident that the correlation is better using the first peak data, being also better than the correlation shown in Fig. S1a for the whole afterglow region.

To summarize the work related with this section, the average of the first peak was selected to obtain the calibration curves of Cr, Ni, Mn and Fe by rf-PGD-TOFMS, whereas the whole afterpeak was selected for Zn and Al. Calibrations for B, Si, O and P were carried out by measuring the maximum of the afterpeak. Such strategy was also followed for hydrogen calibration (H_3^+ , whose afterglow region only shows one peak).

Quantitative Depth Profiling of TFSCs

The qualitative depth profiles, directly obtained by rf-PGD-ToFMS, were used to calculate the corresponding elemental concentrations, at each position of the depth profile, by making use of the above worked out calibration equations. Measured intensity signals for each analyte (e.g. B) were used to calculate the corresponding element mass content ([B]), at each position of the depth profile, by making use of the corresponding calibration equation (see Fig. 2c).

Fig. 5 shows the quantitative depth profile obtained by rf-PGD-ToFMS for the TFSC sample under investigation. As can be seen, the thickness for the sum of all the layers is in the order of the expected value (1450 nm) and the identification of the different parts of the photovoltaic device is straightforward. Moreover, dopant elements present in the a-Si:H layer can be also distinguished, even at the low concentration levels existing in these thin films. The values obtained for the depths of the coating layers were similar to the expected nominal depths and Zn, Al, O, H as well as Fe, Cr, Ni and Mn elemental concentrations (expressed as wt%) agreed well with the nominal composition of the materials employed in the synthesis process.

Conclusions

Rf-PGD-ToFMS has been evaluated for the first time here to carry out fast quantitative depth profiling analysis of TFSCs based on a-Si:H. The direct solid analysis of this promising type of samples could present some problems since the amorphous silicon layers contain hydrogen, a light element which could affect the analytical results.

Results showed that rf-PGD-ToFMS is a fast and reliable analytical tool which allows to determine simultaneously thickness and chemical composition of the investigated solar cells. The success of this research warrants further analytical applications of rf-PGD-ToFMS and underpins this technique as routine tool for coated samples with thin layers.

Acknowledgements

Financial support from “Plan Nacional de I+D+I” (Spanish Ministry of Science and Innovation and FEDER Program) through MAT2010-20921-C02-01 is gratefully acknowledged. Aitor Alvarez-Toral acknowledges the FPU Grant associated with the AP2010-3615 project. Finally, we are especially thankful for the contract with Horiba Jobin Yvon for the loan of the GD-ToFMS instrument.

REFERENCES

- [1] Chopra, K.L., Paulson, P.D., Dutta, V.: Thin-film solar cells: an overview. *Prog. Photovoltaics* **12**, 69-92 (2004).
- [2] PV Status Report 2010, Research, Solar cell production and market implementation of photovoltaics, JRC Scientific and Technical Reports, European Commission.
- [3] Scognamiglio A., Rostvik H.N.: Photovoltaics and zero energy buildings: a new opportunity and challenge for design. *Prog. Photovoltaics* **21**, 1319-1336 (2013).
- [4] Pisonero, J., Bordel, N., González de Vega, C., Fernández, B., Pereiro, R., Sanz-Medel, A.: 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**, 5655-5662 (2013).
- [5] Schmitt, S.W., Venzago, C., Hoffmann, B., Sivakov, V., Hofmann, T., Michler, J., Christiansen, S., Gamez, G.: Glow discharge techniques in the chemical analysis of photovoltaic materials. *Prog. Photovoltaics* **22**, 371-382 (2012).
- [6] Winchester, M.R., Payling, R.: Radio-frequency glow discharge spectrometry: A critical review. *Spectrochim. Acta Part B* **59**, 607-666 (2004).
- [7] Lobo, L., Pisonero, J., Bordel, N., Pereiro, R., Tempez, A., Chapon, P., Michler, J., Hohl, M., Sanz-Medel, A.: A comparison of non-pulsed radiofrequency and pulsed radiofrequency glow discharge orthogonal time-of-flight mass spectrometry for analytical purposes. *J. Anal. At. Spectrom.* **24**, 1373-1381 (2009).
- [8] Pereiro, R., Solà-Vázquez, A., Lobo, L., Pisonero, J., Bordel, N., Costa, J.M., Sanz-Medel, A.: Present and future of glow discharge - time of flight mass spectrometry in analytical chemistry. *Spectrochim. Acta Part B* **66**, 399-412 (2011).
- [9] Klingler, J.A., Barshick, C.M., Harrison, W.W.: Factors influencing ion signal profiles in pulsed glow discharge mass spectrometry. *Anal. Chem.* **63**, 2571-257 (1991).
- [10] González de Vega, C., Fernández, B., Bordel, N., Pereiro, R., Sanz-Medel, A.: Challenging identifications of polymer coatings by radiofrequency pulsed glow discharge-time of flight mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **28**, 1054-1060 (2013).
- [11] Lobo, L., Fernández, B., Pereiro, R., Bordel, N., Demenev, E., Giubertoni, D., Bersani, M., Hönicke, P., Beckhoff, B., Sanz-Medel, A.: Quantitative depth profiling of

boron and arsenic ultra-low energy implants by pulsed radiofrequency glow discharge time of flight mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **26**, 542- 549 (2011).

[12] Canelescu, S., Molchan, I.S., Tauziede, C., Tempez, A., Whitby, J.A., Thompson, G.E, Skeldon, P., Chapon, P., Michler, J.: Detection of negative ions in glow discharge mass spectrometry for analysis of solid specimens. *Anal. Bioanal. Chem.* **396**, 2871-2879 (2010).

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

[14] Schmitt, S.W., Gamez, G., Sivakov, V., Schubert, M., Christiansen, S.H., Michler, J.: Chemical and optical characterisation of atomic layer deposition aluminium doped ZnO films for photovoltaics by glow discharge optical emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **26**, 822-827 (2011).

[15] Pisonero, J., Lobo, L., Bordel, N., Tempez, A., Bensaoula, A., Badi, N., Sanz-Medel, A.: Quantitative depth profile analysis of boron implanted silicon by pulsed radiofrequency glow discharge time-of-flight mass spectrometry. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **94**, 1352-1357 (2010).

[16] Putyera, K., Su, K., Liu, C., Hockett, R.S., Wang, L.: Quantitative measurement of boron and phosphorous in solar grade silicon feedstocks by high resolution fast-flow glow discharge mass spectrometry. *Mat. Res. Soc. Symp. P.* **1123**, P01-P08 (2009).

[17] Sanchez, P., Fernández, B., Menéndez, A., Gómez, D., Pereiro, R., Sanz-Medel, A.: A path towards better characterisation of silicon thin film solar cells: depth profile analysis by pulsed radiofrequency glow discharge optimal emission spectrometry. *Prog. Photovoltaics* DOI: 10.1002/pip.2387 (2013).

[18] Hodoroaba, V.D., Steers, E.B.M., Hoffmann, V., Unger, W.E.S., Paatsch, W., Wetzig, K.: Influence of hydrogen on the analytical figures of merit of glow discharge optical emission spectroscopy - Friend or foe?. *J. Anal. At. Spectrom.* **18**, 521-526 (2003).

[19] Martin, A., Menendez, A., Pereiro, R., Bordel, N., Sanz-Medel, A.: Modifying argon glow discharges by hydrogen addition: Effects on analytical characteristics of

optical emission and mass spectrometry detection modes, *Anal. Bioanal. Chem.* **388**, 1573–1582 (2007).

[20] Sanchez, P., Alberts, D., Fernández, B., Menéndez, A., Pereiro, R., Sanz-Medel, A.: Endogenous and exogenous hydrogen influence on amorphous silicon thin films analysis by pulsed radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **714**, 1-7 (2012).

[21] Sanchez, P., Alberts, D., Fernández, B., Menéndez, A., Pereiro, R., Sanz-Medel, A.: Influence of the hydrogen contained in amorphous silicon thin films on a pulsed radiofrequency argon glow discharge coupled to time of flight mass spectrometry. Comparison with the addition of hydrogen as discharge gas. *J. Anal. At. Spectrom.* **27**, 71-79 (2012).

[22] Hohl, M., Kanzari, A., Michler, J., Nelis, T., Fuhrer, K., Gonin, M.: Pulsed r.f.-glow-discharge time-of-flight mass spectrometry for fast surface and interface analysis of conductive and non-conductive materials. *Surf. Interf. Anal.* **38**(4), 292-295 (2006).

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

[24] Lobo, L., Bordel, N., Pereiro, R., Tempez, A., Chapon, P., Sanz-Medel, A.: A purged argon pre-chamber for analytical glow discharge-time of flight mass spectrometry applications. *J. Anal. At. Spectrom.* **26**, 798-803 (2011).

[25] Glow discharge optical emission spectroscopy: a practical guide. Th. Nelis and R. Payling, RSC Analytical Spectroscopy Monographs, The Royal Society of Chemistry, 2003.

[26] Hodoroaba, V.D., Hoffmann, V., Steers, E.B.M., Wetzig, K.: Investigations of the effect of hydrogen in an argon glow discharge. *J. Anal. At. Spectrom.* **15**, 1075-1080 (2000).

TABLES

Table 1. Summary of the fitting parameters (slope, intercept and correlation coefficients) found for ^{31}P , ^{28}Si and ^{68}Zn calibration curves by rf-PGD-ToFMS.

Analyte	Data Treatment	Calibration Curves – Fitting Parameters		
		Slope	Intercept	Correlation Coefficient
^{31}P	Afterpeak maximum	7493.6	31.5	0.949
^{28}Si	Afterpeak maximum	7352.2	20.1	0.935
^{68}Zn	Average signal of the whole afterpeak	860.3	22.7	0.999
^{68}Zn	Average signal of the first peak	1505.3	19.5	0.999
^{68}Zn	Average signal of the second peak	696.3	41.6	0.995
^{68}Zn	Signal at the maximum position of the first peak	2115.3	117.6	0.990
^{68}Zn	Signal at the maximum position of the second peak	1032.1	74.1	0.981

FIGURE CAPTIONS.

Figure 1. Analysis of n-a-Si:H individual layer deposited on stainless steel (5.8% P). a) $^{31}\text{P}^+$ pulse profile in the afterpeak region; b) Mass spectrum at m/z 31 selecting the afterpeak maximum position in the pulse profile (position 1 in Fig. 2a); and c) Mass spectrum at m/z 31 selecting a later interval in the pulse profile (position 2 in Fig. 2a).

Figure 2. Analysis of boron. a) $^{10}\text{B}^+$ and $^{11}\text{B}^+$ pulse profiles and $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ isotope ratio in the afterpeak region for the analysis of p-a-Si:H laboratory standard (1.4% B); b) $^{11}\text{B}^+$ calibration curve obtained by rf-PGD-ToFMS using CRMs without hydrogen (diamonds) and laboratory standards with hydrogen (squares). The first maximum in the afterpeak region (Fig. 3a) was selected for data treatment; and c) $^{10}\text{B}^+$ calibration curve obtained by rf-PGD-ToFMS using CRMs without hydrogen (diamonds) and laboratory standards with hydrogen (squares). The first maximum in the afterpeak region (Fig. 3a) was selected for data treatment.

Figure 3. Analysis of CRM CC650A (32% oxygen). a) $^{16}\text{O}^+$ pulse profile in the afterpeak region; b) Mass spectrum at m/z 16 selecting the afterpeak maximum position in the pulse profile (position 1 in Fig. 4a); and c) Mass spectrum at m/z 16 selecting a later interval in the pulse profile (position 2 in Fig. 4b).

Figure 4. Qualitative depth profile (signal intensity *versus* sputtering time) obtained by rf-PGD-ToFMS for an a-Si:H TFSC deposited on a stainless steel substrate.

Figure 5. Quantitative depth profile (wt% *versus* depth) obtained by rf-PGD-ToFMS for a-Si:H TFSC deposited on a stainless steel substrate.

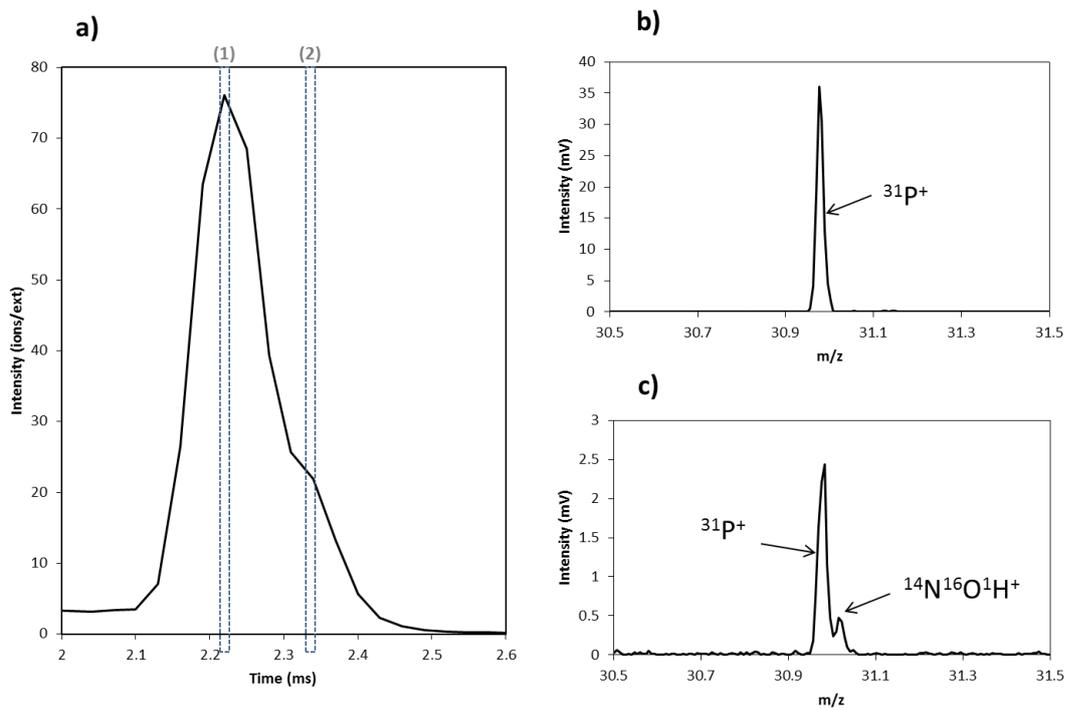


Figure 1

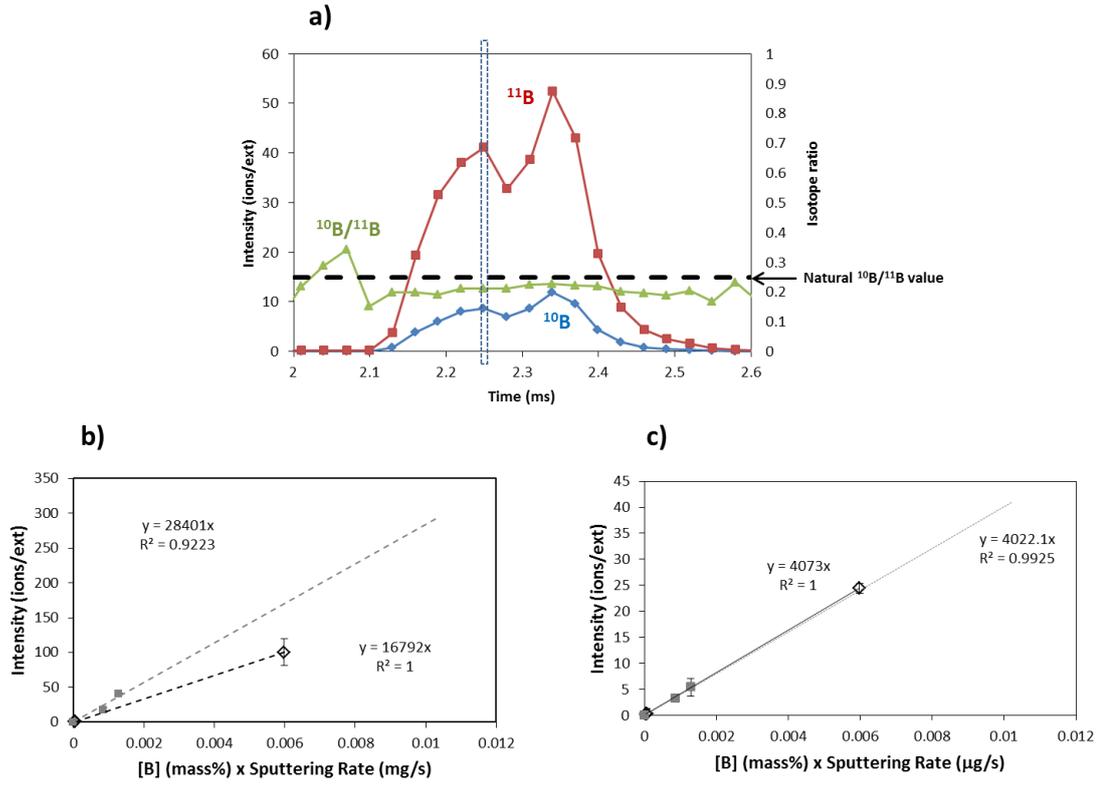


Figure 2

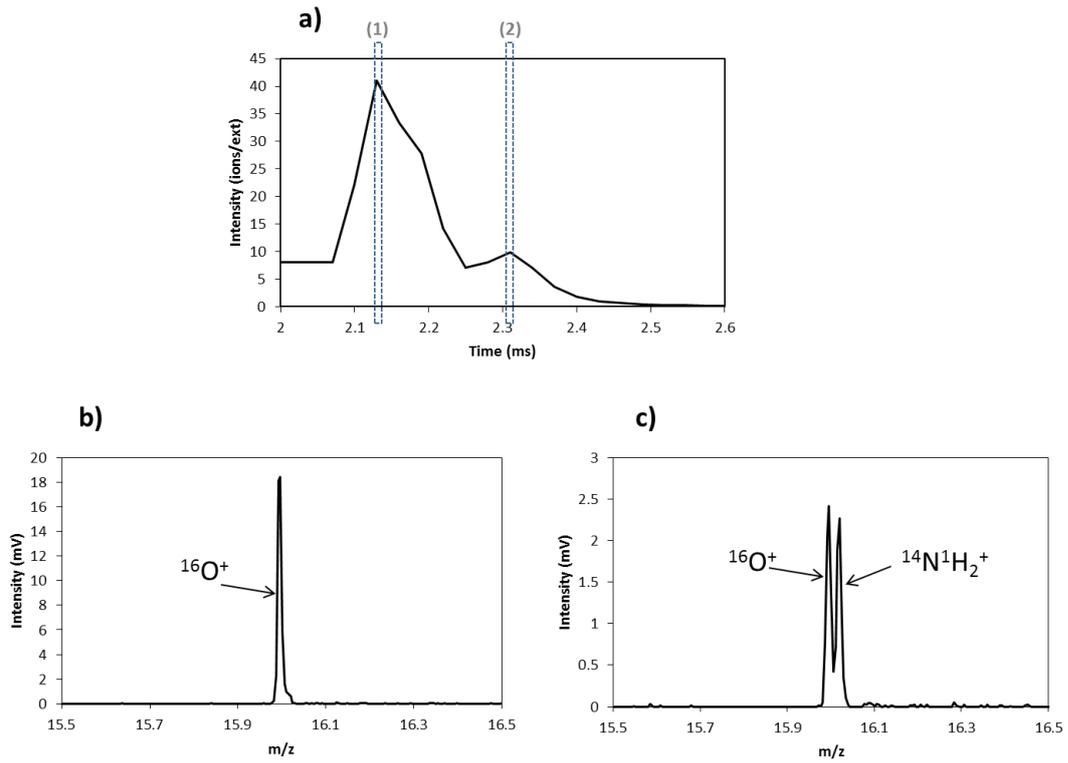


Figure 3

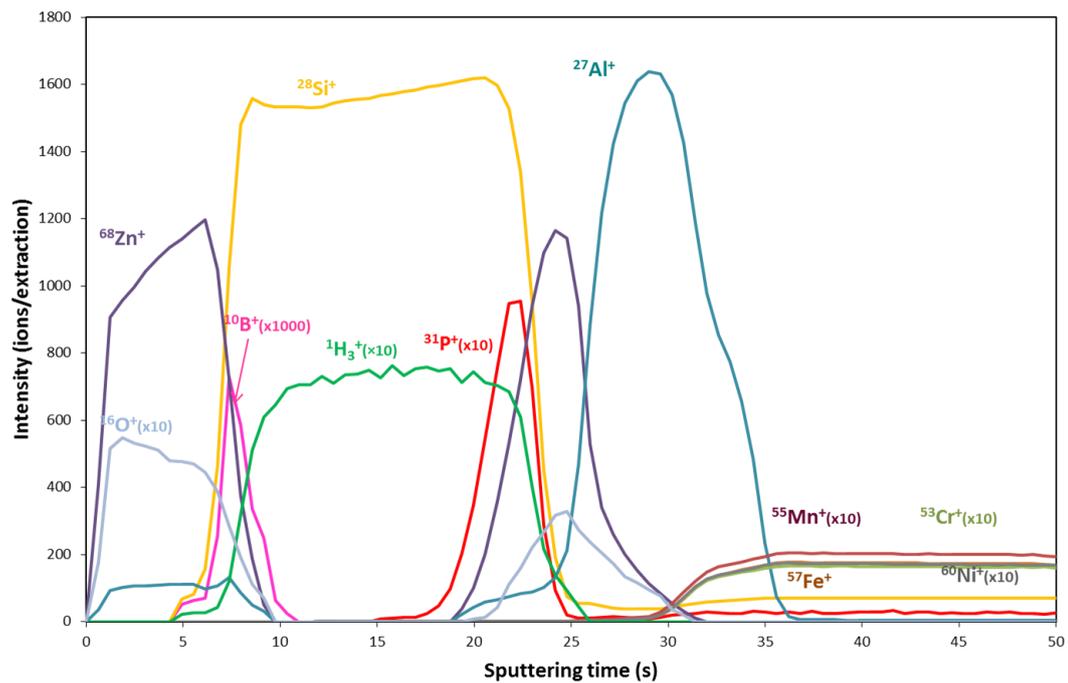


Figure 4

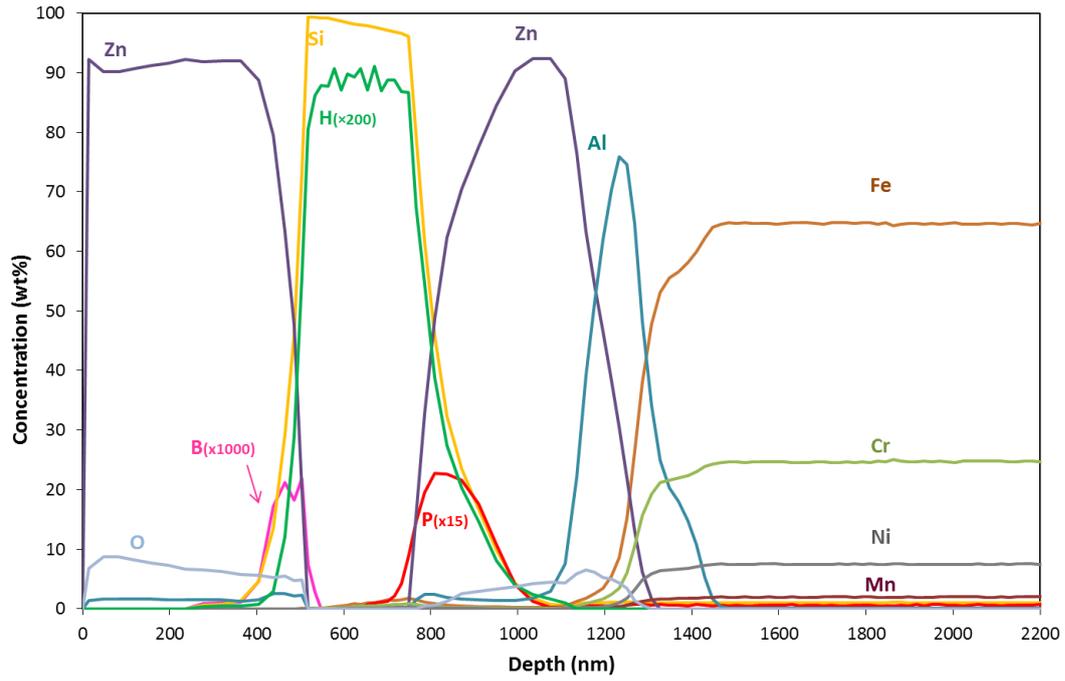


Figure 5

IV.2.4. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

La precámara de argón utilizada para la caracterización de células solares de capa fina basadas en silicio amorfo mediante rf-PGD-TOFMS no elimina por completo la interferencia del ion poliatómico $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ que puede afectar en la determinación de fósforo. Se ha observado que dicha interferencia se puede evitar seleccionando un intervalo apropiado en el perfil de pulso del $^{31}\text{P}^+$ (en concreto, en la región del máximo del afterglow). Asimismo, la precámara de argón tampoco elimina por completo la interferencia del $^{16}\text{O}^+$ causada por el poliatómico $^{14}\text{N}^1\text{H}_2^+$. En este caso también se pueden realizar medidas sin la interferencia seleccionando un intervalo adecuado en el perfil de pulso.

Por otro lado, se ha observado que se forma el ión poliatómico $^{10}\text{B}^1\text{H}^+$, ya que la relación isotópica medida experimentalmente en las células para el $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ tiene un valor menor al valor teórico esperado. Debido a que tal interferencia no ha podido ser resuelta (no se observan dos picos en el espectro de masas para el $^{11}\text{B}^+$ y $^{10}\text{B}^1\text{H}^+$) el isótopo ^{10}B ha sido el seleccionado para analizar el boro presente en las muestras. En este caso, aunque se trata del isótopo minoritario de boro (19,9 %), está libre de interferencias y permite monitorizar la señal de boro en presencia de hidrógeno.

Se ha observado que la presencia de hidrógeno no altera la señal de los otros analitos presentes en las células solares a pesar de lo que se ha observado en estudios previos con fuentes de descarga luminiscente y detección por espectrometría de emisión óptica (denominado “efecto del hidrógeno”). Por lo tanto, se han podido emplear patrones con y sin hidrógeno indistintamente sin la necesidad de ningún algoritmo de corrección matemática de las señales de los diferentes analitos en estudio. Esto concuerda con estudios previos llevados a cabo con un equipo PGD-TOFMS¹⁹⁵. Por otro lado, el hidrógeno presente en el silicio amorfo se ha monitorizado mediante la señal del ión H_3^+ , el cual no tiene interferencias y sólo presenta un pico en el afterglow (se seleccionó el máximo como intervalo óptimo para obtener la máxima sensibilidad).

El silicio tiene 3 isótopos y todos ellos presentan interferencias poliatómicas (el $^{28}\text{Si}^+$ está interferido por $^{14}\text{N}_2^+$ y por $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$; el $^{29}\text{Si}^+$ está interferido por $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$, $^{14}\text{N}_2^1\text{H}^+$ y $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$; y el $^{30}\text{Si}^+$ está interferido por $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$, $^{14}\text{N}_2^1\text{H}_2^+$ y $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^1\text{H}_2^+$). No obstante se consiguió reducir enormemente las interferencias del isótopo $m/z=29$ seleccionando un intervalo adecuado en el perfil de pulso (el valor de la relación isotópica $^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si}$ obtenido seleccionando la zona óptima es muy próximo al valor teórico).

En cuanto a las diferentes formas de pulso observado para los analitos presentes en las células solares, todos los elementos metálicos analizados (excepto el Zn y el Al) presentan 2 picos en la región del afterglow. De entre todos los intervalos seleccionados (todo el afterglow, el primer pico, el segundo pico, el primer máximo y el segundo máximo), el que permitía obtener un calibrado con una mejor regresión lineal corresponde al primer pico del afterglow. Este pico presenta una mayor intensidad que el segundo pico y, por consiguiente, una menor contribución del ruido de fondo. Por el contrario, a pesar de que el primer máximo del afterglow presenta mayor señal que la media del pico entero, se ha observado que es mejor seleccionar la media de la señal porque al comprender más puntos el ruido presente en la señal se promedia. Por la misma razón, en el caso de Zn y el Al, la mejor calibración se obtiene con el promedio de toda la región del afterglow. En algunos analitos en concreto (p.e. $^{53}\text{Cr}^+$) se han observado diferencias importantes en los resultados dependiendo del intervalo seleccionado en el perfil del pulso.

Por último, destacar que se ha empleado una calibración multimatriz para llevar a cabo la cuantificación de las muestras y transformar los perfiles de intensidad de la señal *versus* tiempo de arrancado en concentración *versus* profundidad. Dicha calibración ha permitido obtener perfiles en profundidad cuantitativos de las células solares de capa fina con valores de concentración y profundidad que concuerdan con los valores reales, demostrando la validez del método propuesto.

IV.2.5. BIBLIOGRAFÍA

²³⁴ Pascal Sanchez, Tesis Doctoral “Caracterización de células fotovoltaicas de capa fina basadas en silicio amorfo empleando descargas luminiscentes”, 2012.

²³⁵ Mohammadreza Aghaei, Samira Damanafshan, Mohammad Abyari, Mohammadnoor Imamzai, Mohammad Hossein Pourdadaash, Yasmin Hanum Md Thayoob; “An Overview of Solar Cells Materials Classification”, Proceedings National Graduate Conference 2013 [NatGrad2013].

²³⁶ Mohammad Tawheed Kibria, Akil Ahammed, Saad Mahmud Sony, Faisal Hossain, Shams-Ul-Islam; “A Review: Comparative studies on different generation solar cells technology”, Proceedings of 5th International Conference on Environmental Aspects of Bangladesh [ICEAB 2014].

²³⁷ Daniel Abou-Ras, Tomas Kirchartz, Uwe Rau (eds.), “Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells”, 1ª edición (2011), Wiley-VCH, Weinheim (Alemania), capítulo 1, pp. 3-32. ISBN: 978-3-527-41003-3.

²³⁸ Takashi Masuda, Naoya Sotani, Hiroki Hamada, Yasuo Matsuki, Tatsuya Shimoda; “Fabrication of solution-processed hydrogenated amorphous silicon single-junction solar cells”, *Applied Physics Letters* **100** (2012), 253908.

²³⁹ Fang-Hsing Wang, Hung-Peng Chang, Chih-Chung Tseng, Chia-Cheng Huang, Han-Wen Liu; “Influence of hydrogen plasma treatment on Al-doped ZnO thin films for amorphous silicon thin film solar cells”, *Current Applied Physics* **11** (2011), pp. S12-S16.

²⁴⁰ Daniel Abou-Ras, Tomas Kirchartz, Uwe Rau (eds.), “Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells”, 1ª edición (2011), Wiley-VCH, Weinheim (Alemania), capítulo 16, pp. 411-448. ISBN: 978-3-527-41003-3.

²⁴¹ Pascal Sanchez, Beatriz Fernández, Armando Menéndez, David Gómez, Rosario Pereiro, Alfredo Sanz-Medel; “A path towards a better characterisation of silicon thin-film solar cells: depth profile analysis by pulsed radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **22** (2014), pp. 1195–1320.

²⁴² Pascal Sánchez, Olaya Lorenzo, Armando Menéndez, Jose Luis Menéndez, David Gomez, Rosario Pereiro, Beatriz Fernández; “Characterization of Doped Amorphous Silicon Thin Films through the Investigation of Dopant Elements by Glow Discharge Spectrometry. A Correlation of Conductivity and Bandgap Energy Measurements”, *International Journal of Molecular Sciences* **12** (2011), pp. 2200-2215.

²⁴³ Pascal Sánchez, Beatriz Fernández, Armando Menéndez, Rosario Pereiro Sanz-Medel; "Pulsed radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry for the direct characterisation of photovoltaic thin film silicon solar cells", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **25** (2010), pp. 370-377.

IV.3. Síntesis de Nanopartículas de Silicio Amorfo Amino-Funcionalizadas para la Preparación de Nuevos Patrones para LA-ICP-MS

IV.3.1. INTRODUCCIÓN

Limitaciones para la calibración en LA-ICP-MS

La técnica LA-ICP-MS es una técnica de análisis directo de sólidos cuya presencia en laboratorios analíticos es cada vez más habitual, gracias a las ventajas que presenta (resolución lateral, sensibilidad, etc.). No obstante, una de las mayores limitaciones de esta técnica es que hay ciertas muestras sólidas cuyo análisis no puede llevarse a cabo debido a la ausencia de patrones adecuados. Para el análisis por vía húmeda (esto es, el análisis de muestras líquidas o sólidas a las que se les ha sometido a un proceso de digestión/lixiviación/etc.) existen multitud de patrones para todos los elementos de la tabla periódica, y cuando es necesario, se diluye la muestra líquida de manera que las concentraciones de analitos sean más bajas que la del patrón con mayor concentración. Generalmente, esto no es posible con las técnicas de análisis directo de sólidos (con excepciones tales como la fusión con borato de litio), ya que un proceso de dilución conllevaría un procedimiento de tratamiento de muestra en que se perderían muchas de las ventajas de las técnicas de análisis directo de sólidos, como por ejemplo, la posibilidad de estudiar la distribución de los analitos en las muestras sólidas (resolución espacial).

Un ejemplo de las limitaciones que presenta la técnica LA-ICP-MS sería el análisis cuantitativo de catalizadores de automóvil, también llamados convertidores catalíticos. El análisis de este tipo de muestras empleando técnicas de análisis directo de sólidos (y en particular LA-ICP-MS) presenta serias dificultades, debido a que no existen materiales de referencia con altas concentraciones de elementos del grupo del platino (*Platinum Group Elements*, PGEs). En concreto, los materiales de referencia más empleados en LA-ICP-MS, como los de la serie NIST SRM 61x, tienen unas concentraciones de PGEs inferiores a 5 ppm²⁴⁴, que son, como mínimo, dos órdenes de magnitud inferiores a las concentraciones que se encuentran en los convertidores catalíticos^{245,246}. Por todo ello, es necesario realizar la síntesis de nuevos

patrones, de manera que las concentraciones de estos elementos sean superiores a las de los patrones actualmente disponibles.

Una manera sencilla de obtener patrones con altas concentraciones de elementos de interés sería la adición de iones de estos elementos a un material pulverulento, de manera que los iones quedasen retenidos en la superficie de las partículas del polvo. Para obtener concentraciones muy altas de los elementos de interés, hay que maximizar la cantidad de iones retenidos en la superficie, la cual será mayor cuanto mayor sea el área superficial. El polvo de nanopartículas, debido a su pequeño tamaño de partícula, presenta una elevada área superficial por unidad de masa, por lo que resulta una matriz idónea en la que retener los iones de analito. Adicionalmente, la funcionalización de las mismas con un grupo funcional afín a los iones metálicos de interés permitiría no sólo retener mayor cantidad de iones, sino que la unión con los mismos sea más fuerte, lo que contribuiría a la estabilidad de los patrones. Por último, el polvo sería prensado para producir pastillas sólidas que serán utilizadas como patrones, sobre cuya superficie se realizaría la ablación del material durante las medidas de LA-ICP-MS. El empleo de nanopartículas con una composición definida (cuya síntesis ha sido llevada a cabo mediante distintos métodos) para producir pastillas mediante compactación ha sido descrito en publicaciones previas por otros autores^{247,248}.

Nanopartículas de sílice amorfa

Las nanopartículas de sílice amorfa pueden sintetizarse fácilmente mediante un proceso sol-gel (entre otras alternativas²⁴⁹⁻²⁵¹), además de que pueden sintetizarse en un amplio rango de tamaños^{252,253} y con multitud de formas (esféricas o bastones, macizas o huecas, etc.)²⁵⁴. Este tipo de nanopartículas, son además fácilmente funcionalizables²⁵⁵, de manera que se pueden añadir grupos funcionales afines a los iones metálicos de interés. Por ello, la funcionalización con grupos amino resulta muy conveniente, además de que es posible realizarla de manera sencilla en diversos tipos de

nanopartícula^{255, 256}, e incluso es posible modificar la superficie de las nanopartículas uniendo moléculas al grupo amino²⁵⁵.

Así pues, la finalidad de estas nanopartículas funcionalizadas es la de retener los iones metálicos de los elementos seleccionados, para posteriormente compactar el polvo de nanopartículas para formar pastillas robustas que puedan ser usadas como patrones en LA-ICP-MS.

Metodologías alternativas para el análisis mediante LA-ICP-MS

Los analitos seleccionados en el presente capítulo (Rh, Pd, Pt, La, Ce, Nd, Sr, Ba y Tl) podrían ser determinados en muestras sólidas mediante la técnica LA-ICP-MS empleando metodologías alternativas que no requieran de nuevos patrones sólidos. Al igual que se hizo en un capítulo anterior con muestras de suelos y sedimentos, se podrían determinar mediante una fusión con borato de litio, con adición de patrones enriquecidos isotópicamente para llevar a cabo un IDA y por último la medida de las relaciones isotópicas mediante LA-ICP-MS. Tal metodología sería idónea en cuanto a que las pérdidas de los analitos más volátiles (como los PGEs) durante la fusión con borato de litio no afectarían al análisis por dilución isotópica (las pérdidas por volatilización serían iguales para todos los isótopos de un mismo elemento, y por tanto, las relaciones isotópicas no variarían). Sin embargo, esta metodología tendría un coste muy alto, dado que habría que emplear patrones enriquecidos de muchos elementos, y además algunos de ellos (p.e. PGEs) tienen un coste mucho más alto al tratarse de metales nobles. A lo anterior hay que añadir que el Rh sólo tiene un isótopo estable, por lo que no podría emplearse el IDA.

Dado que no es posible emplear IDA, hay recurrir a las metodologías de calibración tradicionales, para las cuales es necesario emplear patrones adecuados. Como no existen patrones comerciales con concentraciones de PGEs parecidas a las de los convertidores catalíticos, es preciso desarrollar un proceso de síntesis de nuevos patrones que tengan altas concentraciones de

estos elementos. El empleo de “*matrix-matched standards*” es habitual en LA-ICP-MS y en este caso podría llevarse a cabo añadiendo cantidades conocidas de los elementos de interés a una matriz similar a la de la muestra. No obstante, habría que conseguir que los elementos añadidos se distribuyan homogéneamente en la matriz y evitar por completo las posibles pérdidas. También hay que tener en cuenta que debido a diferencias en la composición de las diferentes muestras, (p. e. ciertos componentes minoritarios pueden afectar al color de las muestras), se podrían producir diferencias en la eficiencia de ablación durante las medidas con LA-ICP-MS, las cuales habría que corregir (p.e. empleando un patrón interno).

IV.3.2. OBJETIVOS

Se estudiará la síntesis de nanopartículas de pequeño diámetro de manera que el polvo resultante pueda ser compactado en forma de pastillas prensadas, las cuales han de ser lo suficientemente robustas para poder ser manipuladas con facilidad y puedan emplearse para medidas con LA-ICP-MS.

Se investigará la retención de los iones de los elementos seleccionados en la superficie de las nanopartículas funcionalizadas, de manera que consigan retener la suficiente cantidad de iones como para que la concentración de los elementos añadidos sea más alta que en los patrones que se emplean habitualmente en LA-ICP-MS. Se realizará el análisis químico de las nanopartículas mediante una técnica alternativa a fin de comprobar las concentraciones de los elementos modelo seleccionados en el presente estudio.

Se optimizarán los pasos correspondientes a la síntesis y purificación de las nanopartículas de sílice amorfa funcionalizadas, de manera que el polvo resultante tenga una composición homogénea. Además, la síntesis ha de ser reproducible, de manera que siempre se obtenga polvo de nanopartículas con la misma composición. Para estudiar la homogeneidad del polvo y la reproducibilidad de la síntesis se realizarán estudios empleando la técnica LA-ICP-MS.

En cuanto a los elementos que se pretende añadir a las nanopartículas se han seleccionado 9 elementos como analitos modelo, que pueden agruparse en 4 clases distintas (situadas en posiciones de la tabla periódica alejadas entre sí), las cuales presentan propiedades químicas considerablemente distintas. Los elementos son: 3 PGEs (Rh, Pd y Pt), 3 lantánidos (La, Ce y Nd), 2 metales alcalinotérreos (Sr y Ba) y el Tl. Todos ellos, excepto el Tl, se encuentran presentes en altas concentraciones (>100 ppm) en muestras de catalizadores de automóvil, de manera que los patrones sintetizados podrían ser utilizados para analizar este tipo de muestras. El Tl, sin embargo, no está presente, pero podría añadirse para emplearlo como patrón interno.

IV.3.3. RESULTADOS

IV.3.3.1. “Synthesis of amino-functionalized silica nanoparticles for preparation of new standards for LA-ICP-MS analysis” Journal of Analytical Atomic Spectrometry (2016) Submitted for publication

Journal of Analytical Atomic Spectrometry



JAAS

Synthesis of amino-functionalized silica nanoparticles for preparation of new standards for LA-ICP-MS analysis

Journal:	<i>Journal of Analytical Atomic Spectrometry</i>
Manuscript ID	Draft
Article Type:	Technical Note
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	Alvarez-Toral, Aitor; University of Oviedo, Physical and Analytical Chemistry Fernández, Beatriz; University of Oviedo, MALHERBE, JULIEN; Université de Pau et des Pays de l'Adour Claverie , Fanny; Université de Pau et des Pays de l'Adour Pecheyran, Christophe; Université de Pau et des pays de l'Adour - CNRS, IPREM, LCABIE Pereiro, Rosario; Universidad de Oviedo

SCHOLARONE™
Manuscripts

TECHNICAL NOTE

Synthesis of amino-functionalized silica nanoparticles for preparation of new standards for LA-ICP-MS analysis

Aitor Alvarez-Toral¹, Beatriz Fernández^{1*}, Julien Malherbe², Fanny Claverie²,
Christophe Pecheyran², Rosario Pereiro¹

¹*Department of Physical and Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry; University of Oviedo; Julian Clavería, 8 33006 Oviedo, Spain*

²*Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement, IPREM UMR 5254, CNRS, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2 Avenue du Président Angot, 64053, Pau Cedex 9, France*

*Author to whom correspondence should be addressed

Corresponding author: fernandezbeatriz@uniovi.es

Telephone: +34.985103000 (Ext. 5365)

ABSTRACT

Platinum group elements (PGEs) are particularly interesting analytes in different fields, including environmental samples as well as high cost materials that contain them, such as for example automotive catalysts. This type of solid samples could be analysed by LA-ICP-MS, which allow to significantly reducing the analysis time since the time-consuming processes for sample preparation are not required. There is a considerable demand of standards with high PGEs concentration for quantification purposes, which cannot be carried out easily using LA-ICP-MS because the available standards (i.e. NIST SRM 61x series) do not have high concentration of these analytes. In this paper, a new strategy is proposed for the synthesis of homogeneous standards with Pt, Pd and Rh concentrations that range from $77 \mu\text{g g}^{-1}$ for Pd up to $2035 \mu\text{g g}^{-1}$ for Rh. The proposed strategy is based on the synthesis of monodisperse amino-functionalized amorphous silica nanoparticles, which can retain analyte ions. In addition to Pt, Pd and Rh, other metals were added to the nanoparticles and characterized, including rare earth elements (La, Ce, Nd), alkaline earth metals (Ba, Sr) and Tl. Pressed pellets can be made from the resulting nanopowder without the use of any binder and their stability and homogeneity were successfully evaluated by LA-ICP-MS.

KEYWORDS: Platinum group elements; Laser ablation ICP-MS; Silica nanoparticles; Rare earth elements; Standards.

1. Introduction

Laser ablation - inductively coupled plasma - mass spectrometry (LA-ICP-MS) is a well-known analytical technique that can be applied in a wide range of applications for solid sample analysis¹⁻³. Among the most used solid-state analysis techniques, LA-ICP-MS has a remarkable position due to its excellent lateral resolution and high sensitivity, allowing multi-elemental analysis at trace concentration levels ($< \mu\text{g g}^{-1}$)^{4,5}. Its low sample removal (it is an almost non-destructive technique)⁶ makes LA-ICP-MS a very good alternative to analyse limited amount of samples. Furthermore, it has to be highlighted that it can be easily used for analysis of powdered samples⁷ opposite to other techniques that present some limitations due to vacuum requirements (e.g. glow discharge sources or secondary ion mass spectrometry).

Concerning the quantification, although qualitative and semi-quantitative analysis is almost routine in LA-ICP-MS, the calibration for real quantitative analysis still remains an important challenge for a large variety of samples. Additionally, LA-ICP-MS applications are continuously increasing and, thus, the need of new standards for quantification purposes is becoming more and more important. In some cases, the available standards do not provide a good calibration since the concentrations of the analytes are too low in the standards. In this sense, platinum group elements (PGE) determination can be difficult since the most employed LA-ICP-MS standards (such as NIST SRM 61x series) do not have concentrations of PGE higher than $4 \mu\text{g g}^{-1}$ ^{8,9}. To overcome this limitation, several approaches have been investigated to make standards with higher PGEs concentrations, such as the synthesis of home-made matrix-matched standards using powdered materials with addition to a binder or another matrix^{10,11}. However, proposed methodologies require a pre-existent material to be diluted with the matrix/binder, and materials with high PGEs concentrations are scarce.

Therefore, it would be interesting to search on the preparation of homogeneous standards which analyte concentrations are determined by the amount of the analyte added during the synthesis step. Until recently, the manufacturing of synthetic standards was carried out either by melting and flash cooling powdered materials or by chemical precipitation¹². These methods allow the control of the concentrations of the analytes in

the resulting materials. However, both strategies have major drawbacks: the precipitation method provides materials whose homogeneity is restricted by the particle size distribution of the obtained powder and the melting method cannot provide materials with high concentrations of volatile elements. Another approaches reported in the literature use the addition of a solution (natural abundance or isotopically-enriched isotopes) of the analytes to a powdered standard with the subsequent pelletization or fusion¹³⁻¹⁵. Lately, a different approach for inorganic solid standard synthesis was studied by using nanopowders. In this case, nanopowders can be synthesized by either top-down (from macroscopic materials to nanopowder¹⁶) or bottom-up (from atoms to nanopowder¹²) strategies. In either case, not only composition homogeneity is required, but also a narrow dispersed particle size distribution to obtain good standards.

High purity SiO₂ nanoparticles (NPs) can be synthesized with different particle size and shape¹⁷. Taking into account that monodispersity is also a requirement to obtain standards of good quality, SiO₂ NPs are an interesting alternative because there are many synthesis protocols that produce monodisperse silica nanoparticles¹⁸⁻²⁰. Additionally, these NPs can be easily functionalized and this can be an important advantage for different applications^{21,22}. Thus, the synthesis of new standards for LA-ICP-MS analysis *via* amino-functionalized amorphous silica nanoparticles is here proposed. This method does not require the addition of a binder, thus, avoiding the dilution of the analytes and possible contamination problems. Taking into account that standards with high concentrations of PGEs are still not available in the market, Rh, Pt and Pd have been selected as model analytes for PGEs (these elements are present in automotive catalysts). The addition of Ba, Sr, and the three lanthanides La, Ce and Nd (all of them are usually present in automotive catalysts) was also carried out. Considering that an internal standard could be later of interest for the development of a quantification method by LA-ICP-MS, Tl was also added to the nanoparticles. Considering the different nature of the selected analytes, amino-functionalization seemed adequate for their retention. Different batches of amino-functionalized amorphous silica NPs, with two ranges of analytes concentrations, were synthesised and characterized by electron microscopy and LA-ICP-MS.

2. Experimental

2.1. Reagents and Materials

The nanoparticles were synthesized and purified using the following reagents: TEOS (tetraethyl orthosilicate, 99.999% trace metal basis, Aldrich), absolute ethanol (VWR Chemicals), ammonia solution 2.0 M in ethanol (Sigma-Aldrich), APTES (3-triethoxysilylpropylamine, minimum 98%, Sigma) and hexane (CHROMASOLV for HPLC, $\geq 95\%$, Sigma Aldrich). Rh, Pd, Pt, La, Ce, Nd, Sr, Ba and Tl were added to the nanoparticles as a solution prepared from the following reagents, respectively: $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, Alfa Aesar), $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (~40% Pd basis, Aldrich), $\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$ (8 wt. % in H_2O , Aldrich), LaCl_3 (99.999% trace metals basis, Aldrich), $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99% purity, Alfa Aesar), $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9% trace metal basis, Aldrich), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99.995% trace metals basis, Aldrich), $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (99.999% trace metals basis, Aldrich) and TlNO_3 (99.999% trace metals basis, Aldrich). The following element standards were used for quantification of digested samples by ICP-MS: Ba standard solution 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ in HNO_3 2% from High-Purity Standards; Nd and Gd ICP standards, PlasmaCal, 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ in 4% HNO_3 from SCP Science; Sr, In, Rh, Pd, La, Ce and Tl ICP Standards, Certipur®, 1000 mg L^{-1} in HNO_3 2-3% from Merck, and Pt ICP Standard, Certipur®, 1000 mg L^{-1} in HCl 7% from Merck. For the purification of amino-functionalized nanoparticles, AMICON 50kDa filters were used.

2.2. Instrumentation

The NPs were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) with a JSM-6610LV instrument. Carbon paste was used to stick the nanoparticles on the SEM sample holder. Since the amorphous silica nanoparticles are not electrically conductive, a gold coating was applied to them before SEM measurements.

The digestion of the NPs was carried out in a Milestone ETHOS One Microwave Digestion System, from Microwave Laboratory Systems (Soriso, Italy). ICP-MS measurements for quantitative analysis of the NPs were carried out with an Agilent 7500ce system (quadrupole mass spectrometer) from Agilent Technologies (Tokio,

Japan). Experimental conditions selected for the measurements are summarised in Table 1. The homogeneity and reproducibility studies with the functionalized NPs were done by coupling a Nd:YAG LSX-213 laser ablation system from Teledyne Cetac Technologies Omaha, NE, USA) to the quadrupole ICP-MS. Also, experimental conditions for LA-ICP-MS measurements are collected in Table 1.

The ICP-MS system is tuned with a multi-element tuning solution containing 1 ng g⁻¹ of Li, Y, Ce and Tl for maximum sensitivity and low oxide formation. Additionally, the laser ablation system is daily tuned using a NIST SRM 612 standard for optimum sensitivity, low oxide formation and minimum elemental fractionation.

2.3. Experimental Procedures

Synthesis of amorphous silica nanoparticles.- The first step for the elaboration of the proposed laboratory standards is the synthesis of the amorphous silica NPs²³. It should be remarked that all the processes related to the synthesis of functionalized silica NPs were done working in a fume hood. 348 mL of absolute ethanol was put in a clean glass bottle and 124 mL of the ammonia solution was added to the ethanol along with 8 mL of Milli Q water. The mixture was stirred and the bottle was kept in water at a constant temperature of 25°C before adding the precursor. 20 mL of TEOS were added and the mixture was kept at 25°C for at least 8 h under fast stirring. Once the reaction has finished, the NPs were purified by centrifugation at 5000g for 1 h (an equivalent volume of hexane is added in the centrifugal tubes in order to precipitate the nanoparticles). The NPs were thoroughly purified by washing them twice with hexane. After each washing step, the centrifugation process was carried out and the supernatant hexane was discarded (the NPs are left in the bottom of the tube). After that, the centrifuge tubes were opened in order to get dry nanopowder (taking precautions to avoid dust deposition and any other contamination). Finally, the nanopowder was milled with an agate mortar in order to crush the possible clumps before functionalization.

Functionalization of silica nanoparticles.- The nanoparticles were functionalized by adding 450 µL of APTES to 0.45 g of not functionalized amorphous silica NPs suspended in 30 mL of ethanol (95%), using a glass vial and a magnetic stirrer. Just

before the mixing, the mixture was sonicated for 15 min and, after the addition of APTES, the mixture was stirred at room temperature for at least 8 h. The purification process used for the non-functionalized NPs was carried once again for the amino-functionalized silica nanoparticles (centrifugation and washing steps). These NPs were also dried at room temperature by leaving the nanopowder in the opened centrifuge tubes.

Addition of selected elements to silica NPs.- Rh, Pd, Pt, La, Ce, Nd, Sr, Ba and Tl salts were dissolved in Milli-Q water and individual solutions ($10000 \mu\text{g g}^{-1}$ metal concentration) were prepared, using sonication and slight heating if necessary. The solutions of the chloride salts were mixed and a silver nitrate solution was added in order to precipitate chloride ions, which would cause the precipitation of Tl (a 20% excess of AgNO_3 was added to ensure complete precipitation). The mixture was centrifuged (1000g, 15 min) and the supernatant was separated from the precipitate, which was washed with Milli-Q water twice in order to recover any metal (besides silver) that could be in the precipitate. The other metal solutions were added to the supernatant, obtaining a solution with $250 \mu\text{g g}^{-1}$ of each metal. It should be stated that Pt concentration in the solution can be considerably lower than the expected value due to the chloride precipitation with silver.

The amino-functionalized silica nanoparticles (0.8 g) and the solution with the analytes (10 mL) were mixed and sonicated for 15 minutes. Immediately after the sonication, the NPs were separated from the solution by ultrafiltration, using the AMICON 50kDa filters at 5000g for 1 h. The NPs were transferred then to a vial using absolute ethanol in order to thoroughly draw it from the filters. The resulting nanoparticles were dried at 75°C (the ethanol should not boil for a slow evaporation of the liquid phase) with constant stirring until complete dryness. The agate mortar was used to get a finely divided powder.

Microwave-assisted acid digestion.- In order to determine the analytes concentration in the synthesized standards, the amino-functionalized silica NPs in a powdered form were characterized by conventional nebulization ICP-MS after digestion

using a 2-step microwave-assisted acid digestion protocol¹². In the first step, 10 mL of HCl, 3 mL of HNO₃ and 1 mL of HF were added to 50 mg of NP and the mixture was brought to a microwave with the following program: 10 min ramp from room temperature to 195°C and 30 min at a constant temperature of 195°C (max. power: 450 W). In the second step, 10 mL of a saturated solution of boric acid was added. The microwave program in this second step consisted in a 10 min ramp from room temperature to 150°C (max. power: 300 W). After cooling to room temperature, the resulting acid solutions were diluted with 2% HNO₃. In and Ga were added during the dilution steps to be used as internal standards for ICP-MS analysis.

3. Results and Discussion

The ideal standard preparation process would have the following characteristics: easy and rapid synthesis, highly homogeneous products, low cost and high purity reagents, and the resulting product material should be able to contain several different analytes in a large interval of concentrations. Since the main purpose of our work is to obtain a laboratory standard with a high concentration (compared to those actually available) of selected PGEs (among other elements) which are somewhat volatile elements, high temperature synthesis processes are not recommended. The addition of the analytes to a pure matrix is a good way to obtain solid standards with different analyte concentrations and, one option to reach this goal, is to incorporate the analytes to a powder by chemisorption. In order to maximize the amount of metal elements that can be retained, the surface to volume ratio has to be very high, and that can be accomplished by using functionalized nanoparticles.

Amorphous silica nanoparticles can be easily functionalized in order to improve analyte retention. Monodisperse spherical amorphous silica NPs were chosen as they can be synthesized with a simple sol-gel process (the Stöber method²³).

3.1. Synthesis and Microscopy Characterization of Amorphous Silica NPs

Large size amorphous silica NPs (higher than 100 nm) are easier to synthesize compared to small silica NPs, because the amount of water required for the synthesis is

not so restricted (ammonia can be added as an aqueous solution). However, our experiments showed that pressed pellets made from large size NPs are not sturdy enough for manipulation as they tend to disaggregate. Since pellets have to be prepared for the analysis of powdered samples by LA-ICP-MS, robust and compact pellets are required from the synthesized standards. Thus, it was aimed at synthesizing amorphous silica NPs smaller than 50 nm, which requires the addition of ammonia as a solution in ethanol (the amount of water necessary for the synthesis is very low). Figure 1a shows a SEM image obtained for the synthesized silica NPs. Pellets made from these smaller NPs were found to be much more robust in comparison with larger NPs of 200 nm (results not shown), which is consistent with previous studies reported by Hirata *et al.*¹¹. These NPs with diameters below 50 nm were found to be appropriate for preparing pressed pellets suitable for LA-ICP-MS analysis. It has to be highlighted that the use of small nanoparticles eludes the use of binders, thus avoiding the dilution of the analytes in the binder and eliminating a potential contamination source.

The obtained nanopowders were crushed before functionalization in order to remove the possible clumps and, thus, to maximize the surface that is available for functionalization. The suspension of the NPs in ethanol was sonicated before the functionalization for the same reason. In Figure 1b it can be observed the SEM image obtained after functionalization of silica NPs. As for the non-functionalized, the functionalized NPs have a homogeneous size, with a diameter smaller than 50 nm.

The amino-functionalized amorphous silica NPs were added to vials that contained two solutions of the analytes with different concentration: batch A was prepared by using the original solution, and batch B was prepared by using a diluted solution.

Figure 2 collects a SEM image obtained for the amino-functionalized amorphous silica NPs with the analytes incorporated (batch A with higher concentrations). As can be observed, the addition of the analytes neither affects the size nor the shape of the nanoparticles, as no significant differences are observed between the SEM images of the metal-free NPs (Figures 1a and 1b) and the NPs after the metal addition (Figure 2).

3.2. Analytes Concentration in the Silica NPs

Both batches of metal enriched NPs (prepared using solutions with different analyte concentrations) were digested using the microwave-assisted digestion protocol described in the Experimental Section. Next, they were submitted to quantification by conventional nebulization ICP-MS using In and Gd as internal standards. The concentrations obtained for Pt, Pd, Rh, Ba, Sr, La, Ce, Nd and Tl in two batches are shown in Table 2. Except for Ba, Sr and Tl, it was observed that the higher the analyte concentration in the metals solution, the higher the concentration in the resulting nanopowders. For Ba, Sr and Tl, no significant differences were observed in the NPs concentration using the two different ion metals solutions.

Experimental results clearly indicate that the different analytes vary in their behaviour during the attachment to the silica NPs and can be classified in different groups: Tl and alkaline earth metals (Ba and Sr), whose concentrations are independent from the concentrations in the added solution and have a low metal binding yield (9-15%); Rh, Pd and Pt (PGEs), with a high metal binding yield (45-95%) and concentrations that are heavily dependent from their concentrations in the solution; and lanthanides (La, Ce and Nd), which have an intermediate metal binding yield (20-45%) and whose concentrations are less influenced by their concentration in the solution. This behaviour can be attributed to the different chemical properties of the selected model analytes, in which the affinity of the amino group for the analytes is crucial.

Although it seems difficult to precisely predict the final concentration of the metals in the NP standard, it should be highlighted that the concentrations of Pt and Pd in the amino-functionalized silica NPs were two orders of magnitude higher than the highest concentrations of the same analytes in the NIST SRM 61x series reference materials (Rh concentration was found to be three orders of magnitude higher). Such high concentrations of PGEs were achieved by the chemisorption of the analytes to the NPs. As can be seen in Figure 2, no precipitate can be seen among the nanoparticles.

3.3. Study of Standards Homogeneity by LA-ICP-MS

Once powdered NPs standards with the elements of interest were obtained, pressed pellets were done for evaluation of standards homogeneity by LA-ICP-MS analysis. A 5 mm diameter pellet die was used to press the nanopowders (applying 2 tons for 5 minutes). The ablation strategy selected for the analysis consisted on 5 ablation lines (1.8 mm long) per pellet with a 1 mm separation between lines. Experimental conditions employed for LA-ICP-MS analysis are summarized in Table 1. Figures 3 and 4 collect the ablation profiles obtained for the analysis of NPs standards of batches A and B (high and low concentration levels, respectively). As can be observed, the signals of all the analytes were stable for both standards batches, and no spikes were found on them, showing a homogeneous distribution of the analytes in the synthesized standards. Small signal variations observed in the profile seem to affect all the analytes equally, suggesting that they were not caused by the presence of zones with different analytes concentration in the standard. These variations could be attributed to ablation rate variability in the pressed pellet or signal drift in the ICP-MS. Additionally, Figure 5 shows the profile obtained for $^{103}\text{Rh}^+$, $^{195}\text{Pt}^+$ and $^{105}\text{Pd}^+$ signals normalized with $^{29}\text{Si}^+$ signal (matrix of the standard). A good signal stability of PGEs analytes as well as absence of spikes can be clearly observed in the profile, suggesting the homogeneous distribution of the metals in the amino-functionalized silica NPs.

Homogeneity of the standards was evaluated by calculating the temporal relative standard deviation (tRSD), which is the relative standard deviation of each analyte signal (after spectral skew correction and normalization using $^{29}\text{Si}^+$ signal) during the time interval in which a laser ablation line is made (the tRSD values corresponds to a length of 1.5 mm, first seconds of the LA profile were discarded). Furthermore, intra-pellet homogeneity was evaluated using the RSD of the mean signal of each of the 5 ablation lines made on the same pellet. Finally, the reproducibility of synthesis process was studied by the analysis of different pellets of three synthesis of batch B. This last study was denoted as the inter-pellet RSD. Table 3 collects the numerical values obtained for tRSD, intra- and inter-pellet homogeneity for the NPs standards from batch B (batch A was found to show similar values). Experimental results obtained suggest that amino-functionalized silica nanoparticle standards containing nine different elements (Pt, Pd, Rh, Ba, Sr, La, Ce, Nd and Tl) can be easily synthesized with a good

homogeneity to be used for quantification purposes. tRSD values below 7.3% were obtained and intra- and inter-pellet homogeneity were found to be in the range between 3.5 and 8.0 (except Pt and Tl that showed intra- and inter-pellets RSDs of 9.2 and 9.5, respectively) for the batch of analytes with lower concentrations. Also, it can be stated that the homogeneity found for the amino-functionalized silica nanoparticles is similar to that reported for the synthesis of laboratory standards in other publications²⁴.

4. Conclusions

The method proposed in the present work for the preparation of new standards for LA-ICP-MS analysis is based on the synthesis of amino-functionalized silica nanoparticles (lower than 50 nm). Nine different elements were selected as model analytes: Pt, Pd, Rh (PGEs), Ba, Sr (alkaline earth metals), La, Ce, Nd (lanthanides) of high interest for quality control analysis of automotive catalysts, and Tl. The proposed synthesis strategy was found to produce NPs whose pressed pellets are robust and homogenous to be used for LA-ICP-MS analysis: pellets made from these metal-enriched nanoparticles are sturdy enough for an easy manipulation as they not tend to disaggregate like some proposed standard materials of nanopowders with higher nanoparticle size.

Different concentration levels for the metals were successfully investigated but further studies should be performed to better understand chemisorption process of the analytes in the NPs and, thus, to be able to tune desirable concentration of the analytes in the standard. In this sense, the addition of less number analytes per standard (9 in the present study) could possibly help to increase concentration level of the metals. In any case, concentration of model analytes, particularly Pd, Pt and Rh, obtained in the standards was much higher (up to 3 orders of magnitude higher) compared to that found in the NIST SRM 61x series reference materials (generally employed for quantification purposes by LA-ICP-MS).

Acknowledgements

The authors are grateful for the financial support from the “Plan de Ciencia, Tecnología e Innovación” (PCTI) of Gobierno del Principado de Asturias, European FEDER co-financing, and FICYT managing institution, through the project GRUPIN14-092. Aitor Alvarez-Toral acknowledges the FPU Grant associated with the AP2010-3615 project. Also, Beatriz Fernandez acknowledges her research contract RYC-2014-14985 to the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness through the Ramón y Cajal Program.

References

1. Durrant, S.F., Ward, N.I.; "Recent biological and environmental applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS)", *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, 20, 821-829.
2. Pozebon D., Scheffler G.L., Dressler V.L., Goncalvez M.A.; "Review of the applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) to the analysis of biological samples", *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, 29, 2204-2228.
3. Limbeck, A., Galler, P., Bonta, M., Bauer, G., Nischkauer, W., Vanhaecke, F.; "Recent advances in quantitative LA-ICP-MS analysis: challenges and solutions in the life sciences and environmental chemistry", *Anal. Bioanal. Chem.*, 2015, 407, 6593-6617.
4. Koch, J., Günther, D.; "Review of the State-of-the-Art of Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", *Appl. Spectrosc.*, 2011, 65, 155A-162A.
5. Pisonero, J., Fernández, B., Günther, D.; "Critical revision of GD-MS, LA-ICP-MS and SIMS as inorganic mass spectrometric techniques for direct solid analysis", *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, 24, 1145-1160.
6. Trejos, T., Almirall, J.R.; "Sampling strategies for the analysis of glass fragments by LA-ICP-MS Part I. Micro-homogeneity study of glass and its application to the interpretation of forensic evidence", *Talanta*, 2005, 67, 388-395.
7. Boulyga, S.G., Tibi, M., Heumann, K.G.; "Application of isotope-dilution laser ablation ICP-MS for direct determination of Pu concentrations in soils at pg g⁻¹ levels", *Anal. Bioanal. Chem.*, 2004, 378, 342-347.
8. Shaheen M., Gagnon J.E., Yang Z., Fryer B.J.; "Evaluation of the analytical performance of femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry at 785 nm with glass reference materials", *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, 23, 1610-1621.
9. <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>
10. Resano, M., García-Ruiz, E., McIntosh, K.S., Vanhaecke, F.; "Laser ablation-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry for the determination of platinum group metals and gold in NiS buttons obtained by fire assay of platiniferous ores", *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, 23, 1599-1609.
11. Hirata, J., Takahashi, T., McIntosh, Tanaka, M.; "Determination method of multi elements in ferromanganese samples by LA-ICP-MS", *Anal. Sci.*, 2013, 29, 151-155.
12. Tabersky, D., Luechinger, N.A., Rossier, M., Reuser, E., Hametner, K., Aeschlimann, B., Frick, D.A., Halim, S.C., Thompson, J., Danyushevsky, L., Günther, D.; "Development and characterization of custom-engineered and compacted nanoparticles as calibration materials for quantification using LA-ICP-MS", *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, 29, 955-962.

13. Sergei F. Boulyga, Klaus G. Heumann; "Direct determination of platinum group elements and their distributions in geological and environmental samples at the ng g⁻¹ level using LA-ICP-IDMS", *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, 383, 442-447.
14. Claverie F., Malherbe J., Bier N., Molloy J.L., Long S.E.; "Standard addition method for laser ablation ICPMS using a spinning platform", *Anal. Chem.*, 2013, 85, 3584-3591.
15. Fernández B., Rodríguez-González P., García Alonso J.I., Malherbe J., García-Fonseca S., Pereiro R., Sanz-Medel A.; "On-line double isotope dilution laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for the quantitative analysis of solid materials", *Anal. Chim. Acta*, 2014, 851, 64-71.
16. Garbe-Schönberg, D., Müller, S., "Nano-particulate pressed powder tablets for LA-ICP-MS", *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, 29, 990-1000.
17. Liberman, A., Mendez, N., Trogler, W.C., Kummel, A.C.; "Synthesis and surface functionalization of silica nanoparticles for nanomedicine", *Surface Science Reports*, 2014, 69, 132-158.
18. Park, S.K., Kim, K.D., Kim, H.T.; "Preparation of silica nanoparticles: determination of the optimal synthesis conditions for small and uniform particles", *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 2002, 197, 7-17.
19. Rossi, L.M.; Shi, L., Quina, F.H., Rosenzweig, Z.; "Stöber synthesis of monodispersed luminescent silica nanoparticles for bioanalytical assays", *Langmuir*, 2005, 21, 4277-4280.
20. Suzuki, K., Sato, S., Fujita, M.; "Template synthesis of precisely monodisperse silica nanoparticles within self-assembled organometallic spheres", *Nat. Chem.*, 2010, 2, 25-29.
21. Liang, J., Xue, Z., Xu, J., Zhang, H., Yang, W.; "Highly efficient incorporation of amino-reactive dyes into silica particles by a multi-step approach", *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 2013, 426, 33-38.
22. Zhao, Y., Trewyn, B.G., Slowing, I.I., Lin, V. S.-Y.; "Mesoporous silica nanoparticle-based double drug delivery system for glucose-responsive controlled release of insulin and cyclic AMP", *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 8398-8400.
23. Bogush G.H., Tracy M.A., Zukoski C.F.; "Preparation of monodisperse silica particles: control of size and mass fraction", *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, 104, 95-106.
24. Fernández B., Claverie F., Pécheyran C., Alexis J., Donard O.F.X; "Direct determination of trace elements in powdered samples by in-cell isotope dilution femtosecond laser ablation ICPMS", *Anal. Chem.*, 2008, 80, 6981-6994.

Table 1. Experimental conditions used for the ICP-MS analysis of the digested silica NPs and the LA-ICP-MS measurements of pressed pellets.

Parameter	ICP-MS	LA-ICP-MS
Sample gas flow (Ar)	1100 mL min ⁻¹	700 mL min ⁻¹
Collision cell gas flow (He)	3.9 mL min ⁻¹	3.9 mL min ⁻¹
Replicates per measurement	10	1 (time resolved analysis)
Integration time	0.1 s per point (0.3 s per mass)	0.1 s (0.05 s for ²⁹ Si)
Laser energy	-	5.6 mJ
Laser repetition rate	-	20 Hz
Laser spot size	-	200 μm
Laser scan rate	-	10 μm s ⁻¹
He gas flow rate	-	800 mL min ⁻¹

Table 2. Concentration (mg g^{-1}) of the added analytes in two batches of amino-functionalized silica NPs measured by conventional nebulization ICP-MS.

Element	Batch A ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Batch B ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Rh	2035±53	1193±31
Pd	147±4	77±2
Pt	204±5	104±2
Sr	221±1	214±5
Ba	288±3	278±7
La	326±22	214±19
Ce	739±51	468±42
Nd	1336±92	839±80
Tl	226±5	240±13

Table 3. Temporal relative standard deviation and intra- and inter-pellet relative standard deviation values obtained by LA-ICP-MS for the analysis of pressed pellets of amino-functionalized silica NPs (batch B).

Element	tRSD (%)	Intra-pellet (%)	Inter-pellet (%)
Sr	4.7	6.2	7.8
Ba	7.3	5.6	8.0
Rh	6.1	5.4	4.2
Pd	6.3	7.0	3.5
Pt	7.2	9.2	5.8
La	7.1	7.6	7.2
Ce	7.3	5.0	6.7
Nd	6.8	5.9	5.8
Tl	5.7	8.0	9.5

FIGURE CAPTIONS

Figure 1. SEM images obtained from synthesized amorphous silica nanoparticles. a) Non-functionalized NPs; b) Amino-functionalized NPs before analyte addition.

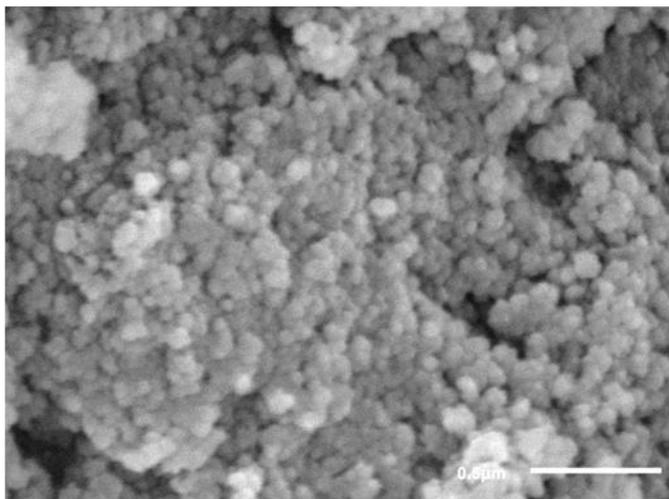
Figure 2. SEM image obtained from amino-functionalized silica nanoparticles after analyte addition (batch A: Pt, Pd, Rh, Ba, Sr, La, Ce, Nd and Tl).

Figure 3. Ablation profile obtained by LA-ICP-MS for of a pressed pellet of NPs standard made from batch A.

Figure 4. Ablation profile obtained by LA-ICP-MS for a pressed pellet of NPs standard from batch B.

Figure 5. Variations of elemental responses of Pd, Pt and Rh relative to Si along a line scan across a standard pellet (batch B) ablated.

a)



b)

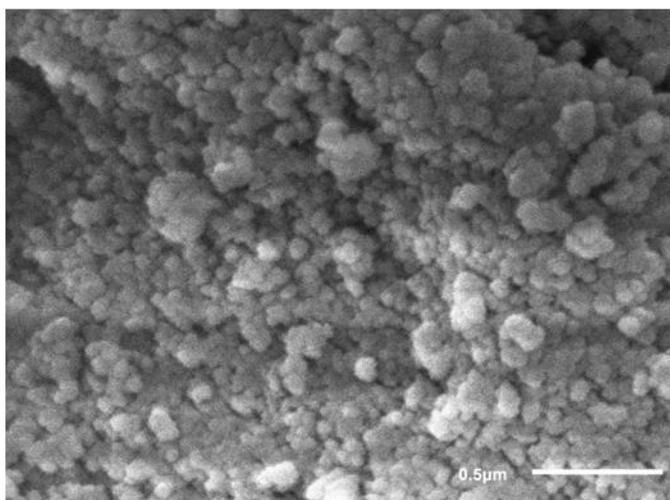


Figure 1

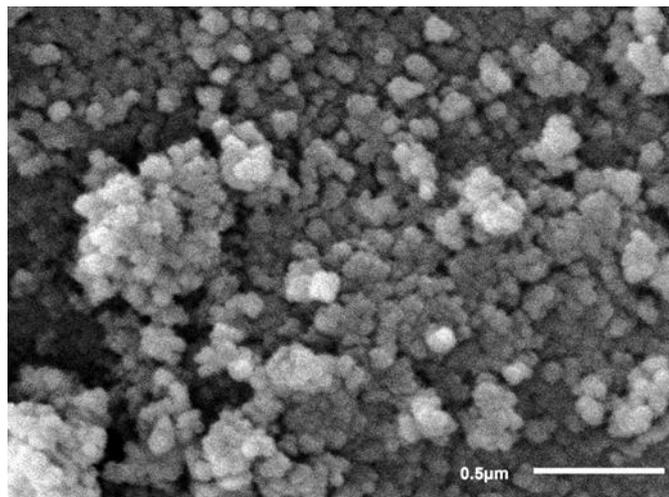


Figure 2

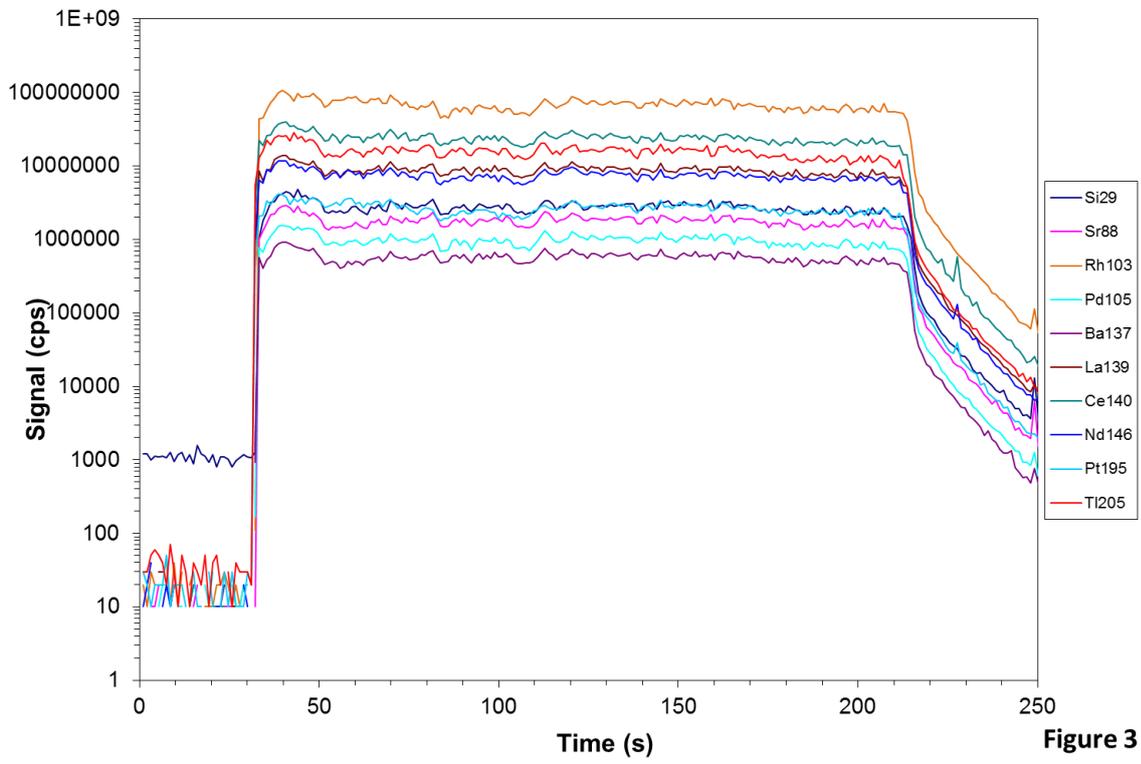
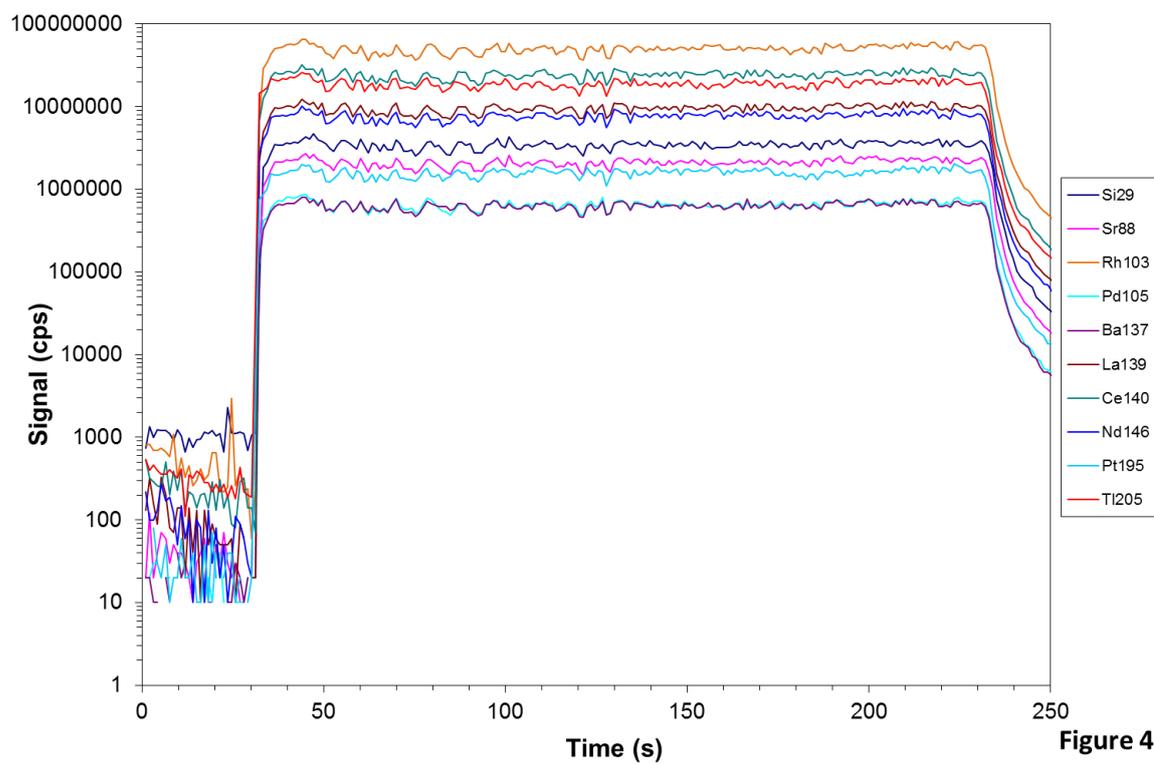


Figure 3



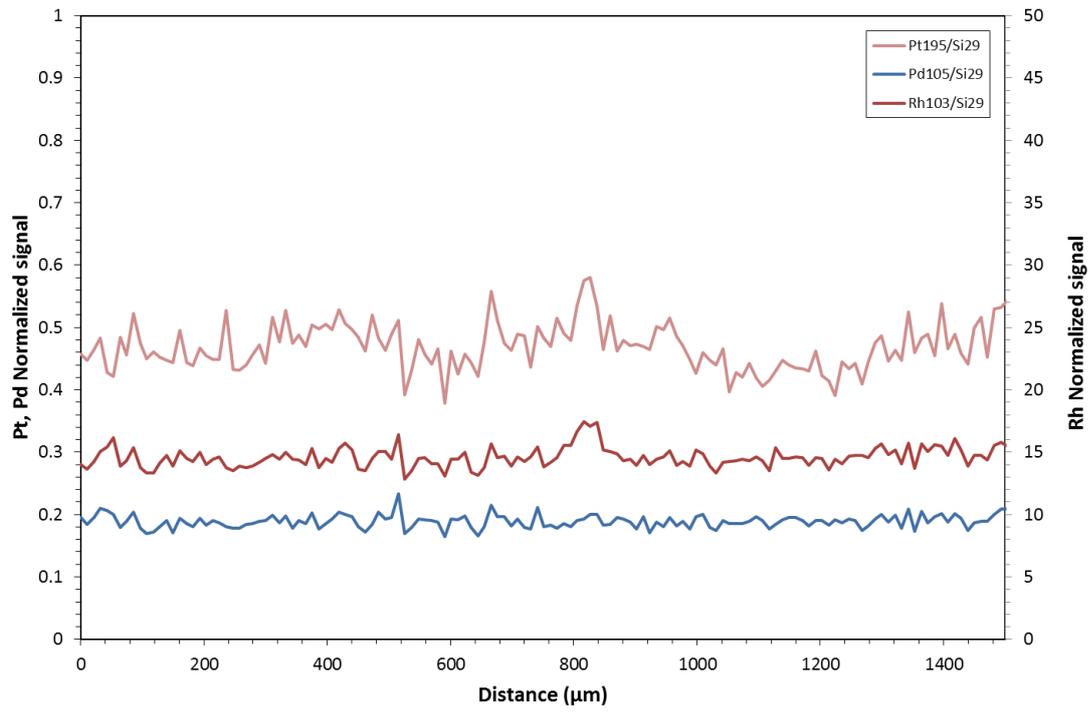


Figure 5

IV.3.4. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Se ha conseguido llevar a cabo la síntesis de un nuevo tipo de patrones que pueden ser empleados para el desarrollo de metodologías de cuantificación con la técnica LA-ICP-MS. Dichos patrones están basados en el empleo de nanopartículas de sílice funcionalizadas con un tamaño alrededor de 50 nm de diámetro a los que se le añaden los elementos de interés en forma de iones. Estos iones son adsorbidos en la superficie de las nanopartículas de sílice amorfa funcionalizadas con grupos amino. En este primer estudio se han seleccionado como analitos modelo ciertos elementos del grupo del platino (Rh, Pd y Pt), ciertos lantánidos (La, Ce y Nd), ciertos metales alcalinotérreos (Sr y Ba), y el Tl.

El tamaño de las nanopartículas es clave para que, tras la compactación del polvo de nanopartículas, el material prensado no se disgregue fácilmente y las pastillas sean lo suficientemente robustas para poder ser manipuladas sin destruirlas. El empleo de nanopartículas de sílice amorfa con un tamaño inferior a 50 nm ha dado como resultado pastillas con las propiedades requeridas y que pueden ser caracterizadas empleando la técnica LA-ICP-MS.

La homogeneidad de los patrones ha sido estudiada mediante la técnica LA-ICP-MS y se ha demostrado que es semejante o incluso mejor, dependiendo del elemento en estudio, a la que presentan otros métodos de producción de materiales pulverulentos. Se ha estudiado la reproducibilidad para diferentes síntesis de nanopartículas así como la homogeneidad de las pastillas de una misma síntesis. La RSD (desviación estándar relativa para la medida de 3 análisis realizados en distintos lugares de las pastillas) correspondiente a la homogeneidad de las pastillas se encuentra en el rango comprendido entre el 4.7 y el 9.2%, mientras que la RSD de la reproducibilidad (desviación estándar relativa para la medida de 3 análisis realizados en pastillas correspondientes a síntesis independientes) se encuentra en el rango comprendido entre el 3.5 y el 9.5%.

La concentración de los distintos analitos en el polvo de nanopartículas sintetizadas se ha calculado mediante la digestión ácida de las mismas y su posterior análisis empleando ICP-MS con nebulización convencional. Se han ensayado varios niveles de concentración de analitos diferentes y se ha observado que las concentraciones de los elementos del grupo del platino, los lantánidos y los metales alcalinotérreos añadidos son lo suficientemente altas como para poder utilizar las pastillas como patrones sólidos en el análisis de convertidores catalíticos mediante la técnica LA-ICP-MS. Cabe resaltar que las concentraciones obtenidas para los elementos del grupo del platino son de 2 a 3 órdenes de magnitud superiores a los presentes en los patrones habitualmente empleados en la cuantificación por LA-ICP-MS (p.e. serie NIST SRM 61x).

IV.3.5. BIBLIOGRAFÍA

²⁴⁴ Mohamed Shaheen, Joel E. Gagnon, Zhaoping Yanga, Brian J. Fryer, "Evaluation of the analytical performance of femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry at 785 nm with glass reference materials", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **23** (2008), pp. 1610-1621.

²⁴⁵ E. S. Beary, P. J. Paulsen; "Development of High-Accuracy ICP Mass Spectrometric Procedures for the Quantification of Pt, Pd, Rh, and Pb in Used Auto Catalysts", *Analytical Chemistry* **67** (1995), pp. 3193-3201.

²⁴⁶ Lorna A. Simpson, Ruth Hearn, Tim Catterick; "The development of a high accuracy method for the analysis of Pd, Pt and Rh in auto catalysts using a multi-collector ICP-MS", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **19** (2004), pp. 1244-1251.

²⁴⁷ Dieter Garbe-Schönberg, Samuel Müller; "Nano-particulate pressed powder tablets for LA-ICP-MS", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **29** (2014), pp. 990-1000.

²⁴⁸ Daniel Tabersky, Norman A. Luechinger, Michael Rossier, Eric Reusser, Kathrin Hametner, Beat Aeschlimann, Daniel A. Frick, Samuel C. Halim, Jay Thompson, Leonid Danyushevsky, Detlef Günther; "Development and characterization of custom-engineered and compacted nanoparticles as calibration materials for quantification using LA-ICP-MS", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **29** (2014), pp. 955-962.

²⁴⁹ V. S. Rimkevich, A. A. Pushkin, I. V. Girenko; "Synthesis and Properties of Amorphous SiO₂ Nanoparticles", *Inorganic Materials* **48** (2012), pp. 355-360.

²⁵⁰ Hamid Khorsand, Nasim Kiayee, Amir Hossein Masoomparast; "Optimization of Amorphous Silica Nanoparticles Synthesis from Rice Straw Ash Using Design of Experiments Technique", *Particulate Science and Technology* **31** (2013), pp. 366-371.

²⁵¹ I. M. Alibe, K. A. Matori, E. Saion, A. M. Alibe, M. H. M. Zaid, E. A. A. Ghapur Engku; "A facile synthesis of amorphous silica nanoparticles by simple thermal treatment route", *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* **11** (2016), pp. 1155-1164.

²⁵² G.H. Bogush, M.A. Tracy, C.F. Zukoski IV; "Preparation of monodisperse silica particles: control of size and mass fraction", *Journal of Non-Crystalline Solids* **104** (1988), pp. 95-106.

²⁵³ Naoki Shimura, Makoto Ogawa; "Preparation of surfactant templated nanoporous silica spherical particles by the Stöber method. Effect of solvent

composition on the particle size”, *Journal of Materials Science* **42** (2007), pp. 5299-5306.

²⁵⁴ Alexander Liberman, Natalie Mendez, William C. Trogler, Andrew C. Kummel; “Synthesis and surface functionalization of silica nanoparticles for nanomedicine”, *Surface Science Reports* **69** (2014), pp. 132-158.

²⁵⁵ Jinglun Liang, Zheng Xue, Jianquan Xu, Jun Li a, Huimao Zhang, Wensheng Yang; “Highly efficient incorporation of amino-reactive dyes into silica particles by a multi-step approach”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **426** (2013), pp. 33-38.

²⁵⁶ Stanislav Čampelj, Darko Makovec, Miha Drofenik; “Functionalization of magnetic nanoparticles with 3-aminopropylsilane”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **321** (2009), pp.1346-1350.

V. CONCLUSIONES

Conclusiones

Las principales conclusiones derivadas de la presente Tesis Doctoral pueden resumirse en los siguientes puntos:

1. La fusión de muestras geológicas (como suelos y sedimentos) con borato de litio da como resultado un material sólido en el que los elementos se distribuyen homogéneamente. Además, las perlas de borato de litio presentan ventajas con respecto a la preparación de pastillas por prensado; mayor robustez lo que confiere una mayor estabilidad de las señales en los perfiles de ablación. Cabe mencionar también que el procedimiento de fusión con borato de litio puede automatizarse, lo cual mejora la reproducibilidad y puede aumentar el número de muestras procesadas por unidad de tiempo.

Adicionalmente, si se añade una disolución de un patrón isotópicamente enriquecido durante el proceso de fusión es posible alcanzar fácilmente el equilibrio isotópico (elemento con abundancias naturales y enriquecido isotópicamente), permitiendo así el análisis por dilución isotópica. En la presente Tesis Doctoral se ha llevado a cabo con éxito la cuantificación de muestras pulverulentas de suelos y sedimentos, empleando el análisis por dilución isotópica en combinación con dos técnicas de análisis directo de sólidos; LA-ICP-MS y GD-TOFMS.

2. En primer lugar las muestras de suelos y sedimentos se han analizado empleando la técnica LA-ICP-MS. En dichos estudios se ha demostrado que los analitos (Sr, Ba, Cr, Zn y Pb) se encuentran homogéneamente distribuidos en las pastillas de borato de litio. La cuantificación de dichos elementos se ha llevado a cabo mediante el análisis por dilución isotópica. Las medidas realizadas mediante LA-ICP-MS han dado como resultado unos valores de concentración de Sr, Ba, Cr, Zn y Pb que son concordantes con los valores certificados de

las muestras originales, demostrando la viabilidad de la metodología propuesta.

3. El análisis de las muestras de suelos y sedimentos en forma de perlas de borato de litio se ha realizado también empleando una fuente de descarga luminiscente pulsada acoplada a un espectrómetro de masas tipo tiempo de vuelo (GD-TOFMS), para el cual se dispone de dos cámaras de descarga con distinto diseño. Para el análisis de sólidos no conductores (como las perlas de borato de litio) mediante GD-TOFMS se ha demostrado que resulta ventajoso el empleo de la cámara de descarga UniOvi con respecto al uso de la cámara GD.1. La cámara tipo UniOvi permite utilizar mayores potencias de radiofrecuencia (que, a su vez, da como resultado una mayor sensibilidad) sin producir un sobrecalentamiento que dañe la muestra. Se han realizado estudios de interferencias utilizando la cámara de UniOvi para el Cu, Zn, Ba y Pb presentes en las muestras de suelos y sedimentos fundidas con borato de litio, ya que las perlas resultantes eran no conductoras, y por tanto la cámara UniOvi era más adecuada. Finalmente, se han cuantificado mediante análisis por dilución isotópica distintos elementos (Cu, Zn, Ba y Pb), encontrándose valores de concentración de acuerdo a los valores certificados.
4. Se ha desarrollado un método de cuantificación de células solares de capa fina basadas en silicio amorfo empleando la técnica GD-TOFMS. Los dispositivos fotovoltaicos ensayados tienen un sustrato conductor de acero. En muestras conductoras, como el acero, no hay problemas de calentamiento tan graves como con muestras no conductoras, y por tanto, las ventajas de la cámara tipo UniOvi son menores. De este modo, la cámara GD.1 ha sido utilizada con éxito con una precámara de argón para reducir la contaminación de gases atmosféricos. El empleo de la precámara de argón, la cual proporciona una atmósfera estable y una menor concentración de gases reactivos (como el O₂) durante las medidas, ha permitido reducir el nivel de fondo de

elementos como el fósforo. Se ha observado una mayor reproducibilidad de las medidas y una disminución de las interferencias poliatómicas utilizando la precámara.

5. Para obtener perfiles de concentración en profundidad de las células solares, se ha empleado una fuente de GD de radiofrecuencia pulsada en combinación con un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo. Este tipo de espectrómetro permite llevar a cabo la detección de las señales con discriminación temporal, registrando las señales de los analitos a lo largo del perfil de pulso. Mediante la selección de un intervalo de tiempo adecuado en la región del “afterglow” (la región del pulso en la que la señal es más alta), no sólo es posible conseguir una señal más intensa, sino que también es posible tomar las señales en un intervalo en el que las interferencias poliatómicas no están presentes o sean mínimas, ya que su evolución temporal es distinta de las de los iones monoatómicos de los analitos. Debido a que cada analito presenta distintos iones poliatómicos interferentes y a que el máximo del perfil de pulso puede variar para cada analito, se ha estudiado de manera individual para cada analito la región de interés para el tratamiento de datos.

Se han realizado estudios de interferencias pormenorizados para elementos de los dispositivos fotovoltaicos tales como el silicio, el fósforo y el boro.

6. Se ha observado que la presencia de hidrógeno en las capas de silicio amorfo de las células solares no afecta directamente a la intensidad de las señales de los analitos en las medidas empleando GD-TOFMS. De este modo se podría decir que no se ha observado el denominado “efecto del hidrógeno” para los niveles de concentración presentes en las células, por debajo del 11% atómico. Sin embargo se puede afirmar que la presencia del hidrógeno sí puede aumentar la presencia de interferentes poliatómicos. Por tanto, es necesaria una correcta

selección de intervalos de tiempo en el perfil de pulso para cada analito con el objetivo de seleccionar aquellas regiones donde las interferencias estén ausentes o sean mínimas. En el caso de que no sea posible eliminar la interferencia, puede optarse por la utilización de la señal de un isótopo alternativo del mismo analito: en el caso del elemento dopante B de las capas tipo p de las células solares, se observó que la señal del $^{11}\text{B}^+$ estaba interferida, posiblemente debida al $^{10}\text{B}^1\text{H}^+$, mientras que la del $^{10}\text{B}^+$ no lo estaba.

7. La metodología de calibración multimatriz ha sido empleada con éxito para la obtención de perfiles en profundidad cuantitativos de células solares de capa fina basadas en silicio amorfo. Para ello se han empleado distintos materiales de referencia certificados, tanto conductores como no conductores, así como patrones de laboratorio de silicio amorfo (sin dopar, dopados con B y dopados con P). Los valores de concentración obtenidos para los analitos presentes en las células solares así como el espesor de las capas son concordantes con los valores esperados, demostrando la viabilidad de la metodología propuesta para el análisis cuantitativo de este tipo de dispositivos fotovoltaicos.
8. En la actualidad existen muestras sólidas, como por ejemplo los catalizadores de automóvil, que no pueden ser analizados mediante la técnica LA-ICP-MS por la ausencia de patrones con concentraciones altas de determinados elementos importantes, como son los PGEs (concretamente Rh, Pd y Pt). La obtención de patrones homogéneos con altas concentraciones de elementos del grupo del platino (PGEs) es posible a partir de nanopartículas funcionalizadas. Cabe también mencionar que es posible añadir elementos metálicos adicionales, de manera que los patrones tengan todos los elementos de interés. El empleo de nanopartículas de sílice amorfa de tamaño menor a 50 nm como material de partida, da como resultado un polvo que al prensarse produce pastillas robustas, adecuadas para su uso en LA-ICP-MS. La

funcionalización de las nanopartículas con grupos amino permite la quimisorción de iones metálicos de los analitos, los cuales pueden añadirse en diferentes concentraciones para obtener patrones con diferentes concentraciones de analitos. Se han seleccionado nueve analitos modelo (Pt, Pd, Rh, Sr, Ba, La, Ce, Nd y Tl) para preparar patrones con concentraciones superiores a $77 \mu\text{g g}^{-1}$ (llegando incluso a concentraciones superiores a $1000 \mu\text{g g}^{-1}$ para Rh y Nd). De este modo se han preparado patrones con concentraciones de Rh, Pd y Pt con concentraciones 2-3 órdenes de magnitud superiores a los patrones utilizados habitualmente en ablación láser (serie NIST SRM 61x).

9. Un material cuya finalidad es la de ser utilizado como patrón sólido ha de tener una composición homogénea. La homogeneidad de los patrones sintetizados ha sido estudiada mediante la técnica LA-ICP-MS, mediante la ablación de líneas en diferentes pastillas (intra- e inter-pastillas). La desviación estándar relativa tanto de la señal a lo largo de una línea de ablación como de la señal media de las líneas es semejante a la de otras publicaciones previas. Adicionalmente, la reproducibilidad del proceso de síntesis ha sido comprobada, ya que la desviación estándar relativa de la señal media de pastillas de distintas síntesis es siempre inferior al 10%.

Conclusions

The main conclusions derived from the present PhD. Thesis can be summarized in the following paragraphs:

1. The lithium borate fusion of geological samples (such as soils and sediments) results in a solid material in which the elements are homogeneously distributed. Besides, the lithium borate pellets show advantages over the preparation of pellets by compaction, such as a higher sturdiness that provides a better signal stability in ablation profiles. It has to be mentioned that the lithium borate fusion procedure can be automated, which provides a better reproducibility and can increase the number of processed samples per time unit.

Additionally, provided that an isotopically enriched standard solution is added during the fusion process, it is possible to achieve the isotope equilibrium (natural abundance and enriched element), allowing the isotope dilution analysis. In the present PhD. Thesis, the quantification of powdered samples of soils and sediments was carried out successfully, using isotope dilution analysis in combination to two direct solid analysis techniques; LA-ICP-MS and GD-TOFMS.

2. First, samples of soils and sediments have been analyzed using LA-ICP-MS technique. The research has demonstrated that the analytes (Sr, Ba, Cr, Zn and Pb) are homogeneously distributed along the lithium borate pellets. The quantitation of the mentioned elements has been carried out by isotope dilution analysis. LA-ICP-MS measurements gave resulting concentrations of Sr, Ba, Cr, Zn and Pb that are in agreement with the certified values of the original samples, which demonstrates the feasibility of the proposed method.
3. The analysis of soils and sediments by lithium borate fusion has also been carried out using a glow discharge ionization source coupled to a

time-of-flight mass spectrometer (GD-TOFMS), for which two different design discharge chambers are available. For the analysis of non-conductor samples (like lithium borate pellets) by GD-TOFMS, it was demonstrated that the use of the UniOvi discharge chamber is advantageous compared to the use of the GD.1 discharge chamber. UniOvi discharge chamber allows the use of higher forward rf-power (which results in a higher sensitivity) without causing overheating that can damage the sample. Interference studies were carried out using the UniOvi discharge chamber for Cu, Zn, Ba and Pb that were present in the lithium borate fused samples of soils and sediments, because lithium borate pellets are non-conductor and, therefore, the UniOvi discharge chamber is more appropriate. Finally, different elements (Cu, Zn, Ba and Pb) were quantified by isotope dilution analysis, whose resulting values were in agreement with the certified values.

4. A quantitative method for the analysis of amorphous silicon thin film solar cells has been developed. The studied photovoltaic devices have a steel substrate. For conductor samples, as steel is, there are no severe overheating problems as non-conductor samples have. Therefore, the advantages of the UniOvi discharge chamber are much less important. For this purpose, GD.1 discharge chamber was successfully employed in combination to an argon pre-chamber, which reduces the contamination caused by gases in the atmosphere. The argon pre-chamber provides a stable atmosphere and a lower concentration of reactive gases (such as O₂) during measurements, which allowed the reduction of signal background of sole elements (such as phosphorus). A higher reproducibility of the measurements caused by the use of the pre-chamber was observed, as well as lower polyatomic interferences.
5. In order to obtain concentration depth profiles of the solar cells, a pulsed radiofrequency GD source coupled to a time-of-flight mass spectrometer was employed. This type of mass spectrometer allows a

time-resolved signal detection, which registers analyte signals during the pulse profile. The adequate selection of an appropriate interval of the pulse profile provides not only higher signal values but also analyte signals with a lower interference contribution in specific pulse intervals, due to the different evolution of monoatomic analytes and polyatomic interferences during the pulse profile. Provided that each analyte have different polyatomic interferences and shows the maximum signal at different pulse intervals, each analyte was investigated independently for the study of the optimum pulse profile interval for data treatment.

Detailed interference studies for the elements that are present in the photovoltaic devices, such as phosphorus and boron.

6. It was observed that the presence of hydrogen in the amorphous silicon layers does not affect directly the signal intensity of the analytes in GD-TOFMS measurements. So, the so-called 'hydrogen effect' was not observed for the concentration levels of the solar cells, below 11% atomic. However, it can be stated that hydrogen presence can increase polyatomic interferences. Therefore, an adequate selection of pulse profile intervals is required in order to minimize the spectral interferences. In the case that the spectral interferences cannot be removed, an alternative isotope of the same analyte can be selected for data treatment. This strategy was used for boron, the dopant of the p-type silicon layers of the solar cells because $^{11}\text{B}^+$ signal was interfered, probably by $^{10}\text{B}^{1}\text{H}^+$, while $^{10}\text{B}^+$ was interference-free.
7. Multi-matrix calibration methodology was successfully employed for the acquisition of quantitative depth profiles of amorphous silicon thin film solar cells. For that purpose, both conductor and non-conductor certified reference materials were used, as well as laboratory standards of amorphous silicon (dopant-less, boron-doped and phosphorus-doped). The obtained concentration values and the layer thicknesses of the analyzed solar cells are close to the expected values, which

demonstrated the suitability of the proposed methodology for the quantitative analysis of these photovoltaic devices.

8. Currently, there are solid samples, such as automotive catalysts, that cannot be analyzed by the LA-ICP-MS technique due to the absence of standards with high concentrations of Platinum Group Elements (particularly Rh, Pd and Pt), which are important in those samples. It is possible to synthesize homogeneous standards with high concentrations of platinum group elements from functionalized nanoparticles. It has to be mentioned that additional elements can be added to the synthesized standards, so that every element of interest is present in the standards. The use of amorphous silica nanoparticles whose size is below 50 nm provides a powder, that can be pressed and result in sturdy pellets, which are appropriate for LA-ICP-MS measurements. Amino-functionalization of the mentioned nanoparticles allows the chemisorption of analyte ions, which can be added in different concentrations in order to obtain standards with different analyte concentrations. Nine metals (Pt, Pd, Rh, Sr, Ba, La, Ce, Nd and Tl) were selected as analyte models for the synthesis of standards with concentrations higher than $77 \mu\text{g g}^{-1}$ (even higher than $1000 \mu\text{g g}^{-1}$ for Rh y Nd). This procedure allowed the synthesis of solid standards with a higher concentration of PGEs (2-3 orders of magnitude higher concentrations of Rh, Pd and Pt) than the standards that are typically used for LA-ICP-MS measurements (NIST SRM 61x series).
9. The materials that are aimed for their use as solid standards must have a homogenous distribution of the analytes, so that measurement results are not dependent on the sampling on the standard surface. The homogeneity of the synthesized standards has been studied by LA-ICP-MS, by performing sequential line ablations (intra- and inter-pellets). The relative standard deviation of the signals of the analytes along the ablation lines and the relative standard deviation of the average signals of the lines in the same pellet is similar to relative standard deviation of

solids prepared in previous publications. Additionally, the reproducibility of the synthesis process has been proved, as the relative standard deviation of the average signal of pellets synthesized apart in the same conditions is always inferior to 10%.

VI. TRABAJOS FUTUROS

En vista a los resultados obtenidos durante la investigación correspondiente a la presente Tesis Doctoral, se recogen las siguientes sugerencias sobre posibles vías de investigación por las que se podrían continuar los distintos avances recogidos en los capítulos correspondientes.

1. Análisis por dilución isotópica de suelos y sedimentos mediante LA-ICP-MS y GD-TOFMS. Han sido cuantificados con éxito varios elementos (Sr, Ba, Cr, Zn y Pb) en muestras de suelos y sedimentos, por lo que el método podría extenderse a otros elementos u otro tipo de muestras pulverulentas (p.e. cenizas volcánicas). También sería conveniente encontrar una vía de mejorar la sensibilidad, sobre todo con la técnica GD-TOFMS, ya que la dilución de los analitos causada por la fusión con borato de litio (1:6) dificulta enormemente la cuantificación de los elementos con menor concentración.

2. Análisis cuantitativo de células solares de capa fina basadas en silicio amorfo mediante GD-TOFMS. Se han obtenido perfiles en profundidad cuantitativos de células solares de capa fina basadas en silicio amorfo con sustrato de acero, empleando para ello la precámara de argón en combinación con la cámara de descarga denominada GD.1. No obstante, es habitual que este tipo de células solares empleen vidrio como sustrato, lo cual implica que las muestras serían no conductoras, al contrario de las que se han analizado hasta el momento. Dado que la cámara UniOvi es, por norma general, la más adecuada para el análisis de muestras no conductoras, sería interesante diseñar una nueva precámara de argón para que se pueda emplear en combinación con la cámara UniOvi. Además, viendo el enorme potencial que ha demostrado la técnica rf-PGD-TOFMS para la caracterización de células solares, sería interesante evaluar las prestaciones de la técnica con otro tipo de dispositivos fotovoltaicos de última generación (p.e. células solares orgánicas o tipo Perovskita). Destacar en este punto que actualmente se dispone de un equipo comercial PGD-TOFMS por lo que se espera además obtener unas mejores prestaciones que las vistas con el prototipo empleado en la presente Tesis Doctoral.

3. Desarrollo de nuevos patrones sólidos para la calibración con LA-ICP-MS. Se han empleado nanopartículas de sílice amorfa funcionalizadas con grupos amino y se les añadieron los siguientes elementos: Sr, Ba, Rh, Pd, Pt, La, Ce, Nd y Tl. Sería una buena idea estudiar la incorporación de otro tipo de elementos valiosos (p.e. Au, Ag, Ir, Os o Re) o volátiles (Hg, Cd o Zn). La incorporación de estos últimos a las nanopartículas serían de especial interés, ya que no se pueden preparar patrones con altas concentraciones de estos elementos mediante fusión. Además, el siguiente paso a llevar a cabo sería aplicar los patrones sintetizados al análisis de muestras reales y materiales de referencia certificados. De este modo se validaría la metodología de cuantificación propuesta.

Por otro lado, se podrían estudiar diferentes estrategias para conseguir una mayor retención de los iones metálicos, ya sea para conseguir concentraciones mayores de los elementos o para añadir elementos adicionales. Una manera con la que se podría llevar a cabo este estudio sería mediante el empleo de nanopartículas de silicio amorfo mesoporosas, las cuales disponen de un área superficial mayor, y por tanto, de una mayor capacidad para retener iones en su superficie.