

Universidad de Sevilla

Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear

***Optimización y acoplamiento de un sistema de
reacción octopolar y un sistema de muestreo
discreto de sólidos por ablación láser para análisis
multielemental por ICP-MS.***

Tesis

Para obtener el título de
Doctora por la Universidad de Sevilla

Presentada por:

Ana Calleja López

Dirigida por:

Dr. D. Guillermo Manjón Collado

Dr. D. José Luis Más Balbuena

Tutorada por

Dr. D. José Miguel Arias Carrasco

Sevilla, 2017

A mis padres y mis hermanos.

A Amjad.

Agradecimientos.

A mis directores: Dr. Guillermo Manjón y Dr. José Luis Más, por embarcarse en este proyecto, a pesar de la incertidumbre y el esfuerzo que supone empezar de cero con una técnica nueva. Por las correcciones contrarreloj.

A mis tutores que, en intervalos diferentes, se han prestado a hacer de enlace con el Departamento de FAMN para que este trabajo pudiera presentarse: Dr. Manuel García León y Dr. José Miguel Arias Carrasco.

A las distintas personas que, desde la Dirección de CITIUS han dado su visto bueno para que se llevaran a cabo los experimentos que se recogen en esta tesis.

A mis compañeros del SGI Radioisótopos, por ser el mejor equipo que se pueda desear para trabajar día a día, y porque, en cualquier caso 'la culpa es de Ana': Santi, María, PP+, Jorge y Pepe chico. A Juan Mantero.

A lo largo del tiempo que ha durado esta tesis, han sido muchos los amigos que han aportado su granito de arena, cada uno a su manera.

A mis amigos del barrio: Almu, Ale, Javi. Juntos en las buenas y en las malas, os quiero mucho, chicos. A Juan y Migue, ¿ya han pasado más de 20 años desde que os conocí?. A Maite, aunque perdimos el contacto tras el insti, ha sido una gran suerte volver a coincidir contigo.

A mis compis de piso, que han sido muchos: Marina, Vane, Piolina (y Negrito Jr.), Antonio, Sr. Alcalde, Mara, Giu, Mattia y Abel. Habéis sido una segunda familia.

A Isa y Sara. Aunque nos conocemos desde hace poco más de dos años, habéis sido un apoyo fundamental.

A Carmen Vera, por escucharme, por apoyarme, por confiar en mí.

A Jesús y a Oli, por muchos más veranos con vosotros.

A María Saénz. Por animarme siempre, ya sea en Sevilla o en Caracas.

A Katie, Marina, Sam y Maldev. Qué suerte coincidir con vosotros en Sevilla.

A Anna María: gracias por tanto. El mejor recuerdo de Girona es el cariño que nos diste.

A Fernando, por cuidarme siempre.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: Introducción.....	11
CAPÍTULO 2: Generalidades de ICP-MS/MS de líquidos.....	15
2.1 Principios básicos.....	16
2.1.1 Introducción.....	16
2.1.2 El sistema de introducción de muestras líquidas.....	16
2.1.3 La cámara de aerosoles.....	17
2.1.4 La antorcha y la fuente de radiofrecuencia.....	18
2.1.5 La interfase.....	20
2.1.6 Estructura general del instrumento.....	21
2.1.7 El detector.....	22
2.2 Limitaciones de las medidas rutinarias.....	24
2.2.1 Interferencias no espectroscópicas.....	24
2.2.1.1 Sólidos disueltos.....	24
2.2.1.2 Efectos de matriz.....	24
2.2.1.3 Efecto memoria.....	28
2.2.2 Soluciones típicas a las interferencias no espectroscópicas.....	29
2.2.2.1 Dilución.....	29
2.2.2.2 Uso del patrón interno.....	29
2.2.3 Interferencias espectroscópicas.....	30
2.2.3.1 Solapamientos isobáricos.....	30
2.2.3.2 Iones poliatómicos.....	30
2.2.3.3 Iones de óxidos refractarios.....	31
2.2.3.4 Iones con carga 2+.....	32
2.2.4 Soluciones típicas a las interferencias espectroscópicas.....	32
2.2.4.1 Isótopos alternativos.....	32
2.2.4.2 Ecuaciones de corrección.....	32
2.2.4.3 Optimización instrumental.....	34
2.2.5 Otras limitaciones.....	35
2.2.5.1 Solventes prohibidos y adaptación de matrices.....	35
2.3 La celda de colisión/reacción.....	36
2.3.1 Introducción.....	36
2.3.2 Características generales.....	37
2.3.2.1 Algunos conceptos.....	37
2.3.2.2 Lente Cell Entrance.....	39
2.3.2.3 El octopolo.....	40
2.3.2.4 La lente Cell Exit.....	43
2.3.3 El modo colisión.....	43
2.3.3.1 Introducción.....	43
2.3.3.2 Transferencia de energía.....	43
2.3.3.3 Fragmentación por colisión.....	44
2.3.3.4 Enfoque por colisiones.....	46
2.3.3.5 Discriminación por la energía cinética.....	46
2.3.3.6 Gases de colisión.....	48
2.3.4 El modo reacción.....	48

2.3.4.1	Introducción.....	48
2.3.4.2	Tipos de reacción.....	49
2.3.4.3	Termodinámica de reacciones.....	50
2.3.4.4	Cinética de reacciones.....	51
2.3.4.5	Especificidad de las reacciones en condiciones cuasi-térmicas.....	54
2.3.4.6	Contribución del campo RF a la energía de reacción.....	55
2.3.4.7	Química secundaria.....	56
2.3.4.8	Modo MS/MS.....	56
2.3.4.9	Gases de reacción.....	58
CAPÍTULO 3: Aplicaciones de la ORS en modos hidrógeno y helio.....		61
3.1 Algunos ejemplos de eliminación de interferencias con la ORS.....		62
3.1.1	Objetivos.....	62
3.1.2	Diseño del experimento.....	62
3.1.3	Resultados.....	63
3.1.3.1	Hierro.....	64
3.1.3.2	Selenio.....	83
3.1.3.3	Vanadio.....	103
3.1.4	Conclusiones.....	110
CAPÍTULO 4: Fundamentos de ablación láser.....		113
4.1. Fundamentos de láseres.....		114
4.1.1.	introducción.....	114
4.1.2.	Emisión espontánea y emisión estimulada de fotones.....	114
4.1.3.	Inversión de la población.....	115
4.1.4.	Amplificación de la luz en dispositivos láser.....	116
4.1.5.	Propiedades de la luz láser.....	117
4.2. El láser de Nd:YAG.....		118
4.2.1.	Generalidades.....	118
4.2.2.	Generación de armónicos.....	119
4.2.3.	Control y atenuación de la energía del láser.....	120
4.3. Interacción láser-materia en la técnica de ablación láser.....		120
4.3.1.	El proceso de ablación.....	120
4.3.1.1.	Fases del proceso de ablación.....	121
4.3.1.2.	Procesos que interfieren con la ablación.....	122
4.3.1.3.	Interacción entre el aerosol y el gas de la celda.....	124
4.3.2.	Características del aerosol generado.....	124
4.3.2.1.	Origen de las partículas del aerosol: ablación y evacuación del material del cráter.....	124
4.3.2.2.	Distribución de tamaño de partícula.....	125
4.3.2.3.	Composición y distribución espacial del aerosol.....	127
4.3.3.	Energía del pulso.....	128
4.3.4.	Duración del pulso.....	128
4.3.5.	Tamaño y geometría del cráter.....	129
4.3.6.	La celda de ablación.....	131
4.3.7.	Transporte del aerosol al ICP-MS.....	132
4.3.8.	Ionización del aerosol en el ICP-MS.....	132

CAPÍTULO 5: Generalidades de LA-ICP-MS.....	135
5.1 Descripción del LSX-213 de CETAC. Acoplamiento al ICP-MS.	136
5.1.1 El LSX-213 G2+ de CETAC.	136
5.1.2 Acoplamiento LA-ICP-MS.	137
5.2 Posibilidades y limitaciones de LA-ICP-MS.....	138
5.2.1 Ventajas y desventajas frente a la nebulización de líquidos.....	138
5.2.2 Fraccionamiento elemental.	140
5.2.2.1 Definición.	140
5.2.2.2 Origen.	140
5.2.2.2.1 Interacción láser-muestra.	141
5.2.2.2.2 Transporte del aerosol.	143
5.2.2.2.3 Fraccionamiento debido al ICP-MS.	143
5.2.2.2.4 Fraccionamiento debido a la muestra.	144
5.2.2.2.5 Índice de fraccionamiento y cociente U/Th.....	145
5.2.3 Efecto de carga másica (<i>mass load</i>).	146
5.2.4 Tipos de análisis.	147
5.2.4.1 Análisis de mayoritarios.....	147
5.2.4.2 Perfil en profundidad.	148
5.2.4.3 Mapas superficiales.	148
5.2.5 Estrategias de muestreo.	148
5.3 Estrategias para el pre-tratamiento de muestras sólidas.	150
5.3.1 Muestras pulverizadas.	150
5.3.1.1 Pastillas por prensado.....	150
5.3.1.2 Fusión alcalina.	150
5.3.1.3 Mezcla con otros medios.	151
5.3.2 Muestras macizas.....	151
5.4 Aplicaciones de LA-ICP-MS.....	151
5.4.1 Aplicaciones medioambientales.	151
5.4.1.1 Anillos en troncos de árboles.	151
5.4.1.2 Corteza de árbol.....	153
5.4.1.3 Conchas marinas.....	153
5.4.1.4 Corales.	153
5.4.1.5 Otolitos de peces.....	154
5.4.2 Aplicaciones geológicas.....	154
5.4.2.1 Datación por U y Pb.	154
5.4.2.2 Análisis de inclusiones.....	155
5.4.3 Muestras arqueológicas.....	155
5.4.3.1 Vidrios.	155
5.4.3.2 Obsidianas.	156
5.4.3.3 Cerámicas.	156
5.4.3.4 Restos humanos.....	157
5.4.3.5 Minerales.	158
5.4.3.6 Pigmentos.	158
5.4.3.7 Metales.	159
5.4.4 Muestras biológicas.	159
5.4.4.1 Dientes.....	159
5.4.4.2 Pelo.	160

5.4.4.3 <i>Fármacos para quimioterapia.</i>	160
5.4.5 Muestras de interés forense.	161
5.4.5.1 <i>Tinta y papel.</i>	161
5.4.5.2 <i>Vidrios.</i>	161
5.4.5.3 <i>Pinturas.</i>	162
5.4.5.4 <i>Gemas.</i>	163
CAPÍTULO 6: Análisis de muestras de vidrio por ICP-MS/MS.....	165
6.1 Optimización del LA-ICP-MS.....	166
6.1.1 Objetivo general.....	166
6.1.1.1 <i>Estabilidad del proceso.</i>	167
6.1.1.2 <i>Fraccionamiento elemental.</i>	168
6.1.1.3 <i>Niveles de óxidos y especies con carga 2+.</i>	168
6.1.2 Diseño experimental.....	169
6.1.3 Fluencia y <i>spot size</i>	171
6.1.3.1 <i>Desarrollo experimental.</i>	171
6.1.3.2 <i>Resultados.</i>	171
6.1.3.3 <i>Resumen y conclusiones.</i>	177
6.1.2 Frecuencia de disparo y velocidad de traslación.....	177
6.1.2.1 <i>Desarrollo experimental.</i>	177
6.1.2.2 <i>Resultados.</i>	178
6.1.2.3 <i>Resumen y conclusiones.</i>	182
6.1.3 Profundidad de muestreo y potencia de RF.....	183
6.1.3.1 <i>Desarrollo experimental.</i>	183
6.1.3.2 <i>Resultados</i>	184
6.1.3.3 <i>Resumen y conclusiones.</i>	189
6.1.4 Enfoque del láser.....	189
6.1.4.1 <i>Desarrollo experimental.</i>	189
6.1.4.2 <i>Resultados.</i>	191
6.1.4.3 <i>Resumen y conclusiones.</i>	195
6.1.5 Características de la muestra.....	195
6.1.5.1 <i>Desarrollo experimental.</i>	195
6.1.5.2 <i>Resultados.</i>	196
6.1.5.3 <i>Resumen y conclusiones.</i>	201
6.2 Análisis cuantitativo de vidrios por LA-ICP-MS.....	201
6.2.1 Introducción y objetivo general.....	201
6.2.2 Tratamiento de datos.....	202
6.2.3 Vidrios de igual matriz.....	204
6.2.3.1 <i>Análisis del 612 usando como patrón el 610.</i>	204
6.2.3.2 <i>Análisis del 614 usando como patrón el 612.</i>	205
6.2.4 Vidrios de diferente matriz.....	205
6.2.4.1 <i>Análisis de 1830, 1831 y 1411 usando como patrón el 612.</i>	209
6.3 Resumen y conclusiones.....	211
CAPÍTULO 7. Resumen y conclusiones.....	213
Bibliografía.....	217

Anexos.

Anexo 1. Resultados	237
A.1. Resultados de la optimización	237
A.1.1 Primera parte: fluencia y <i>spot size</i>	237
A.1.1.1 Estabilidad del proceso de ablación y transporte del aerosol.....	237
A.1.1.2. Fraccionamiento elemental.....	243
A.1.1.3. Niveles de óxidos y especies doblemente ionizadas.....	249
A.1.2. Segunda parte: frecuencia de disparo y velocidad de traslación.....	251
A.1.2.1. Estabilidad del proceso de ablación y transporte del aerosol.....	251
A.1.2.2. Fraccionamiento elemental.....	255
A.1.2.3. Niveles de óxidos y especies doblemente ionizadas.....	259
A.1.3. Tercera parte: profundidad de muestreo y potencia de RF.....	260
A.1.3.1. Estabilidad del proceso de ablación y transporte del aerosol.....	260
A.1.3.2. Fraccionamiento elemental.....	264
A.1.3.3. Niveles de óxidos y especies doblemente ionizadas.....	268
A.1.4. Cuarta parte: enfoque del láser.....	269
A.1.4.1. Estabilidad del proceso de ablación y transporte del aerosol.....	269
A.1.4.2. Fraccionamiento elemental.....	274
A.1.4.3. Niveles de óxidos y especies doblemente ionizadas.....	278
A.1.5. Quinta parte: características de la muestra.....	279
A.1.5.1. Estabilidad del proceso de ablación y transporte del aerosol.....	279
A.1.5.2. Fraccionamiento elemental.....	283
A.1.5.3. Niveles de óxidos y especies doblemente ionizadas.....	288
A.2. Resultados del análisis cuantitativo	289
A.2.1. Vidrios de igual matriz.....	289
A.2.2.1. Análisis del vidrio 612 usando como patrón el 610.....	289
A.2.2.2. Análisis del vidrio 614 usando como patrón el 612.....	289
A.2.2. Vidrios de diferente matriz.....	290
A.2.2.1. Comprobación de las figuras de mérito.....	290
A.2.2.2. Análisis del vidrio 1830 usando como patrón el 612.....	298
A.2.2.3. Análisis del vidrio 1831 usando como patrón el 612.....	299
A.2.2.4. Análisis del vidrio 1411 usando como patrón el 612.....	299
Anexo 2. Glosario	301

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.

1. Introducción.

El análisis de elementos traza constituye una disciplina técnica imprescindible en al menos 11 de las 26 áreas temáticas consideradas por la ANEP (Ciencias de la Tierra, Física y Ciencias del Espacio, Química, Biomedicina, Agricultura, etc.). Asimismo, también representa una línea de trabajo alrededor de la cual se desarrolla una ingente actividad económica: desde la caracterización de residuos a la valoración del riesgo toxicológico de aguas y alimentos, desde la caracterización de la pureza de materiales hasta la industria farmacológica, desde la industria energética al control del tráfico de armamento, etc.

Este hecho ha llevado al desarrollo de nuevos sistemas de análisis elemental que han ido progresando en robustez, sensibilidad y facilidad de manejo, y con los que se pretende, en cierta medida, competir tanto con sistemas que requieren grandes infraestructuras y ofrecen grandes prestaciones (NAA, PIXE, PIGE, RBS) como con sistemas rutinarios sencillos pero de prestaciones muy limitadas (fotoespectrometría UV/Vis, AAS, etc.). Uno de los sistemas experimentales que ha evolucionado más rápidamente a lo largo de los últimos 30 años es el espectrómetro de masas (MS) convencional.

Entre los MS destaca el ICP-MS (por *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*). Es un instrumento diseñado para el análisis rápido de isótopos a nivel de traza y ultratrazas en el rango de las 2-260 uma. Los primeros equipos de MS se empezaron a fabricar en la década de los 1980, y la relación coste/eficacia los ha hecho lo suficientemente populares como para que en la actualidad haya más de 200 equipos de estas características instalados sólo en territorio del estado español, tanto en organismos de investigación como en empresas públicas y privadas.

Se trata de una técnica compleja, no exenta de dificultades que hacen que la interpretación de los resultados no sea sencilla, en gran cantidad de ocasiones, y que dependa de la experiencia del analista y su grado de conocimiento respecto de la técnica que está aplicando. Buena parte de los problemas inherentes a la técnica deben ser abordados desde un profundo conocimiento del equipo usado, y la experiencia y la literatura científica al respecto muestran que existe un conjunto de soluciones analíticas capaces de responder a algunos de estos problemas.

El Grupo de Investigación "Física Nuclear Aplicada" (RNM-138) en el seno del cual se desarrolla este trabajo, tiene una experiencia de unos 30 años en la puesta a punto de metodologías destinadas a la cuantificación de elementos traza en todo tipo de muestras, tanto para isótopos radiactivos como para elementos estables.

El trabajo que describe esta memoria ha pretendido aportar nuevas metodologías usando para ello un conjunto de técnicas específicas no utilizadas con anterioridad en la Universidad de Sevilla, como son: 1) el empleo de un sistema de reacción octopolar (ORS) para la reducción/eliminación de interferencias isobáricas por medio de flujo gaseoso con hidrógeno, helio, oxígeno, amoníaco o una mezcla de algunos de ellos y 2) la exploración de las capacidades de un nuevo sistema de muestreo de sólidos basado en un láser de Nd:YAG de 213 nm de longitud de onda (LA). Para ello se usa un equipo de ICP-MS/MS que opera desde 2015 en el Servicio de Radioisótopos del Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS), al que se acopla el sistema de ablación láser. Esta tesis ha pretendido también poner de manifiesto la versatilidad de la técnica de ICP-MS/MS,

mostrando algunas de sus posibilidades, tanto en el análisis de líquidos - el de mayor antigüedad, como en el análisis directo de sólidos.

Se describen, a continuación, los capítulos de esta memoria. El análisis de muestras líquidas por ICP-MS es una técnica analítica bien establecida, que cuenta desde hace años con métodos estandarizados de trabajo. Sus límites y debilidades están ampliamente documentados, y las estrategias para tratar de superarlos son el objetivo de gran parte de la comunidad científica dedicada a esta técnica analítica. Algunas de dichas estrategias se recogen en el capítulo 2, junto a la enumeración de los principales puntos débiles. Uno de los más relevantes avances es la introducción de celdas de reacción/colisión. El instrumento con el que se desarrolla este trabajo dispone de una celda octopolar, que se describe en el capítulo 2.

Los dos modos principales de funcionamiento, colisión y reacción, son el resultado de años de estudio de la cinética de las reacciones y de las colisiones entre moléculas en el entorno singular de la celda octopolar. Se presenta un breve repaso de los conceptos básicos para comprender ambos fenómenos, que sirve de base imprescindible para el estudio posterior de tres casos prácticos: la eliminación de las principales interferencias que recaen sobre distintos isótopos de hierro, selenio y vanadio (capítulo 3). Se eligen estos tres elementos porque los interferentes poliatómicos que intervienen están constituidos por especies atómicas abundantes en el plasma durante una medida, y afectan a un amplio abanico de isótopos de otros elementos.

Recientemente, la Universidad de Sevilla ha adquirido, por primera vez, un equipo de ablación láser, con el objetivo de acoplarlo al ICP-MS/MS y ampliar la oferta analítica del SGI Radioisótopos. Este instrumento se asimila conceptualmente a un *nebulizador de sólidos*, pues permite la generación de un aerosol a partir del sólido, y su análisis por ICP-MS/MS sin necesidad de digestión de la muestra por microondas. Esta tesis es la primera dedicada a la técnica de LA-ICP-MS/MS en la Universidad de Sevilla, por lo que, en el capítulo 4 se presenta una breve introducción a los fundamentos de láseres, poniendo énfasis en el láser de Nd:YAG de 213 nm. La interacción láser-materia se aborda en detalle, para describir los fenómenos que entran en juego en esta técnica, así como sus limitaciones.

En el capítulo 5 se describe el instrumento con cierta profundidad, y, al igual que en el caso de la técnica de ICP-MS/MS de líquidos, se describen las ventajas y desventajas del acoplamiento LA-ICP-MS/MS. Los campos de aplicación de la técnica son muchos, y se enmarcan en muy variadas disciplinas: Geología, Arqueología, Medio Ambiente, Medicina, Biología y Ciencias Forenses, entre otras.

La versatilidad de LA-ICP-MS/MS se debe al numeroso conjunto de parámetros (energía del pulso láser, frecuencia de disparo, tamaño del área irradiada, flujos de los distintos gases, etc.) cuyos valores pueden adaptarse a cada matriz concreta. En contrapartida, la optimización del instrumento es un proceso laborioso. La segunda parte de esta memoria recoge un ejemplo de posible proceso de optimización de un equipo de LA acoplado a ICP-MS/MS, el primero del que se tiene constancia en la Universidad de Sevilla. Al tratarse del primer contacto con la técnica, se ha considerado pertinente optar por un material como el vidrio. Es un sólido homogéneo, macizo (no granular), fácil de conservar sin que varíen sus propiedades, de manejo sencillo, y del que existe variedad de materiales de referencia, certificados en su contenido en compuestos mayoritarios y elementos minoritarios, o bien han sido objeto de múltiples estudios. Además, las aplicaciones prácticas del análisis de este tipo de material son bien conocidas, sobre todo en la Ciencias Forenses.

El capítulo 6 recoge los aspectos prácticos de la segunda parte de la memoria. Se trata del diseño y realización práctica del citado método de optimización de variables, cuya finalidad es lograr unas condiciones instrumentales adecuadas (tanto como lo permita el equipo) para abordar el análisis cuantitativo de una muestra desconocida. Como ya se ha mencionado, el proceso se pone a prueba empleando materiales certificados, que permitan conocer hasta qué punto el objetivo marcado se cumple. Se considerará que el objetivo ha sido alcanzado si, al realizar el análisis cuantitativo de un conjunto de elementos en vidrio certificado, los resultados arrojados por el método coinciden con los valores certificados. El análisis cuantitativo se realiza sobre tres tipos de vidrios: 610, 612, 614, 1830, 1831 y 1411, todos adquiridos al NIST. El patrón es, en todos los casos, un vidrio de la serie 61X. El análisis cuantitativo se separa en tres etapas. En la primera, muestra y patrón presentan matrices de composición nominal idéntica, las parejas (patrón, muestra) son: (612, 610) y (614, 612). En la segunda etapa, la matriz de la muestra es ligeramente distinta a la del patrón: (612, 1830) y (612, 1831). En la tercera etapa, las matrices son significativamente diferentes: (612, 1411). En cada una de las tres etapas, la dificultad del análisis aumenta. El objetivo es explorar hasta dónde es posible cuantificar una muestra con un patrón de matriz no idéntica.

Lograr la cuantificación correcta de algunas concentraciones elementales en un vidrio certificado ha sido el principal objetivo de esta tesis, que pretende abrir las puertas a un conjunto amplio y diverso de aplicaciones. Este trabajo ha establecido unas directrices básicas para adaptar el equipo de LA-ICP-MS/MS a las necesidades analíticas tanto de los grupos de investigación de la Universidad de Sevilla, como de otras universidades andaluzas y de los distintos sectores productivos del entorno.

CAPÍTULO 2: GENERALIDADES DE ICP-MS/MS DE LÍQUIDOS.

2.1 Principios básicos.

2.1.1 Introducción.

La técnica de ICP-MS/MS se enmarca dentro de las técnicas de espectrometría de masas, entre las que cabe destacar: ICP-MS, MALDI-TOF-MS¹, SIMS², ICP-SF-MS³, MC-ICP-MS⁴. En el caso de la técnica ICP-MS, pueden describirse por separado los dos bloques que la componen.

Por un lado, ICP (del inglés Inductively Coupled Plasma, en castellano plasma por acoplamiento inductivo) corresponde a una fuente de iones. Este plasma se genera a partir de un flujo de gas Ar al que se cede la energía necesaria para mantener la ionización de sus átomos. Esta energía se transmite a través de un circuito inductivo. Este tipo de fuente de plasma es común a otros instrumentos, como el ICP-AES⁵.

Por otro lado, las siglas MS (*Mass Spectrometry*, espectrometría de masas) indican que se trata de una técnica de espectrometría de masas, y que no trabaja con emisión o absorción de energía como es el caso de las técnicas GFAAS⁶, FIAAS⁷, FAAS⁸. En el caso del ICP-MS/MS, dos cuadrupolos, en lugar de uno, hacen de filtro de masas antes del detector.

En la técnica de ICP-MS para análisis de líquidos, la muestra que se va a analizar se transforma en un aerosol mediante un nebulizador. La cámara de aerosoles tiene como función permitir el paso sólo de aquellas gotas cuya masa sea menor que una crítica, que alcanzarán la antorcha. Las gotas atraviesan la llama de plasma por un canal en el eje de la misma. Durante su recorrido, dichas gotas se vaporizan, atomizan e ionizan, de forma que una corriente de iones y especies neutras abandona la antorcha y entra en la interfase. La interfase está constituida por dos conos: *sampler cone* y *skimmer cone*. Tras ellos, comienza la etapa de vacío de la técnica. En esta etapa, el haz de iones atraviesa una serie de lentes de extracción y enfoque hasta llegar al primer filtro de masas cuadrupolar. A su salida se encuentra (en el instrumento empleado para este trabajo, un ICP-MS/MS 8800 de Agilent Technologies®) una celda de reacción octopolar, que da paso al segundo filtro de masas cuadrupolar, y finalmente, al detector. En la figura 2.1 se muestra un esquema del instrumento (Bolea-Fernández, et al. 2017).

2.1.2 El sistema de introducción de muestras líquidas.

El instrumento está equipado con un nebulizador C400d de Savillex (Savillex Corp., MN, USA). Este nebulizador está fabricado en PFA (perfluoroalcoxi), por lo que presenta resistencia a muchos compuestos comúnmente utilizados en el pretratamiento de muestras para análisis por ICP-MS. Aspira cada muestra con una tasa de 350-400 µL/min, por lo que permite realizar análisis típicos con menos de 5 mL de muestra. Por su diseño, admite disoluciones con una presencia de sólidos totales disueltos (TDS) de hasta un 15%. Se trata, pues, de un nebulizador

¹ Ver Glosario.

² Ver Glosario.

³ Ver Glosario.

⁴ Ver Glosario.

⁵ Ver Glosario.

⁶ Ver Glosario.

⁷ Ver Glosario.

⁸ Ver Glosario.

versátil para uso general. Un esquema del dispositivo, lo ofrece el propio fabricante en su página web (ver figura 2.2).

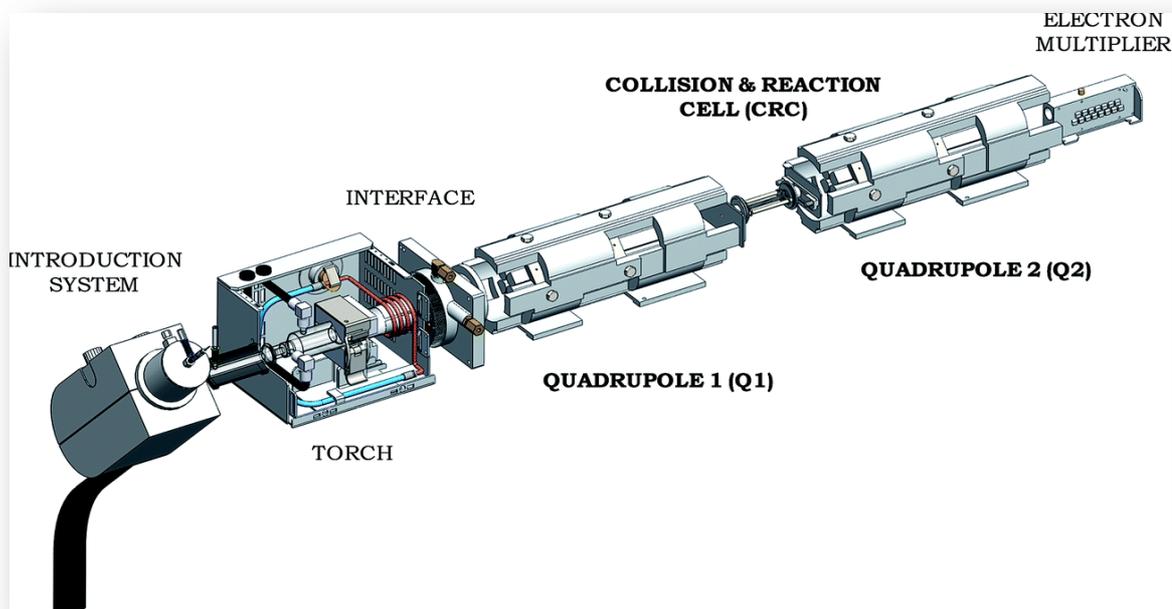


Figura 2.1. Esquema del ICP-MS/MS 8800 de Agilent Technologies® (Bolea-Fernández, et al. 2017).

2.1.3 La cámara de aerosoles.

Independientemente del tipo de nebulizador, el aerosol obtenido es introducido en la *cámara de aerosoles*, en inglés *spray chamber*. Como se muestra en la figura 2.3, se trata de un recinto cilíndrico de cuarzo, con un extremo abierto y dos salidas. En el extremo abierto encaja el *endcap* o tapadera, en la cual se encuentra firmemente alojado el nebulizador. Una de las salidas es el drenaje – cuya función se describe a continuación - y la otra continúa hasta la siguiente etapa, la antorcha.

En el nebulizador se genera un aerosol de la muestra con una distribución de diámetro de gota aproximadamente lognormal⁹ (Hill 1999). El intervalo de tiempo en que las gotas son sometidas a las altas temperaturas del plasma es de pocos milisegundos (Jarvis, Gray and Houk 1996). Como consecuencia, sólo las de menor masa tienen alta probabilidad de ser totalmente dissociadas. Las gotas con mayor masa deben eliminarse del aerosol con anterioridad a su llegada al plasma de la antorcha. Ésta es precisamente la finalidad de la cámara de aerosoles.

El canal que comunica la antorcha con la cámara se encuentra a menor presión que la propia cámara. Éste es el elemento discriminante del tamaño de gota: si bien todas ellas viajan por el cilindro central adquiriendo cierta velocidad, la energía cinética es mayor en las gotas más pesadas. Gotas por debajo de una determinada masa son capaces de curvar sus trayectorias rectilíneas para seguir el cambio en la presión; no así aquellas cuya masa sea mayor, pues la

⁹ La distribución es aproximadamente lognormal en nebulizadores neumáticos. La distribución de tamaño de gota está influida por el mecanismo de generación del aerosol.

cantidad de movimiento las mantiene en su trayectoria inicial hasta chocar contra el extremo cerrado de la cámara, por el que resbalan para ser recogidas en el tubo de drenaje. Este diseño se denomina *Scott spray chamber*.

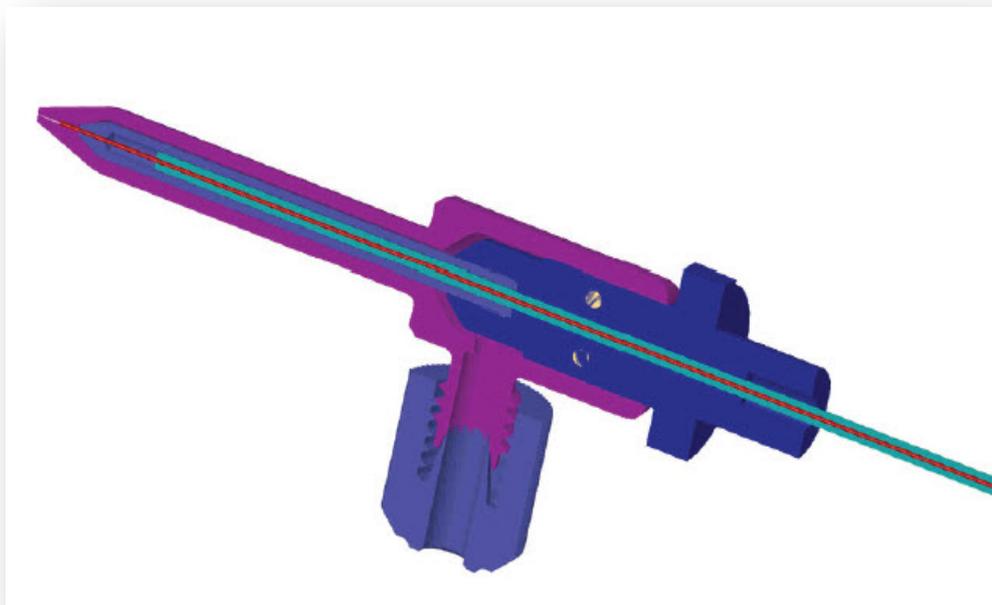


Figura 2.2. Esquema de nebulizador C400d de Savillex.

La cámara de aerosoles se mantiene a una temperatura constante de 2°C para muestras acuosas (puede variarse para el análisis de muestras orgánicas). Si no se mantuviera a baja temperatura parte del solvente entraría en la antorcha en forma de vapor, añadiéndose al que entra en forma de aerosol. Esta carga adicional de solvente genera un aumento de la población de iones H^+ , O^+ y N^+ , y con ellos la concentración de interferentes poliatómicos que afectan negativamente a la medida.

2.1.4 La antorcha y la fuente de radiofrecuencia.

El plasma se genera en el extremo de un conjunto de cilindros concéntricos que recibe el nombre de antorcha. La estructura más común, y también la disponible en este equipo, consta de 3 cilindros de cuarzo. En el interior del cilindro más externo se alojan otros dos cilindros, de longitud algo menor que la del tubo externo (ver figura 2.4).

A través del tubo central se introduce la muestra en forma de aerosol que es arrastrado por el flujo del gas portador (*carrier gas*). En el espacio anular exterior circula una corriente llamada, en inglés, *plasma gas*, que describe una trayectoria helicoidal (ver figura 2.5). Este es el flujo que alimenta el plasma, y su valor está fijo en 15 L/min. En el espacio anular interior fluye la corriente del gas auxiliar (en inglés *auxiliary gas*), cuya finalidad es alejar el plasma caliente de la punta del tubo por donde se introduce la muestra, evitando así dañar el cuarzo. Existe además un cuarto flujo de Ar, denominado, en inglés, *makeup gas*, que se introduce en el mismo espacio anular que el *plasma gas*, pero que acompaña a la muestra desde el nebulizador y es empleado para complementar el flujo principal bajo ciertas condiciones de

medida (*plasma frío*). Los valores de estos flujos son variables que se pueden modificar para la optimización de las condiciones de medida.

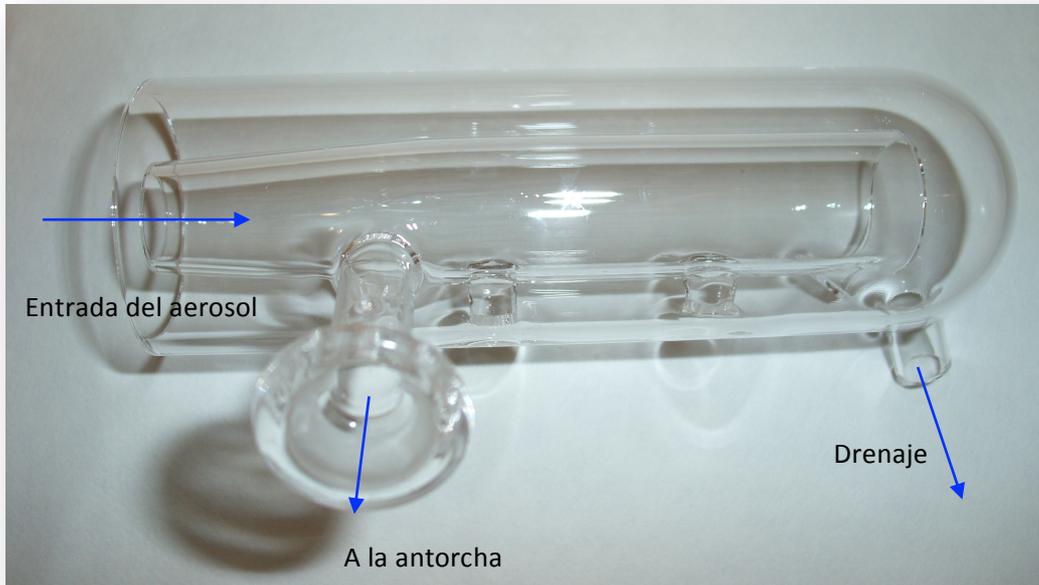


Figura 2.3. Cámara de aerosoles tipo Scott. Las gotas de masa pequeña van a la antorcha, mientras que las gotas de masa grande salen por el dispositivo de drenaje.

En el extremo de la antorcha se encuentra el solenoide de inducción, que da tres vueltas alrededor del cilindro exterior. En el proceso de generación del plasma se aplica un campo magnético de radiofrecuencia cuyo eje coincide con el del solenoide. En este equipo, como es práctica habitual, el solenoide de inducción se mantiene refrigerado con un circuito de agua mantenido por una bomba dotada de un termostato con recirculación de agua (*chiller*). En el encendido del plasma, un cable fino (*tesla coil*) *siembra* electrones en el volumen de gas que ocupa la antorcha. Los electrones comenzarán a realizar un movimiento de precesión en torno al eje del campo magnético, dando lugar a una corriente de la misma frecuencia que el campo, cuya función es encender el plasma. A consecuencia de la colisión entre electrones y átomos ionizados de Ar con otros neutros, se crea el plasma.

A causa del *efecto skin* el plasma sólo se forma en una región anular concéntrica con el eje de la antorcha, región que recibe el nombre de *zona de inducción*. Por el centro de dicha región, cuya temperatura es de unos 10000 K, atraviesa el flujo del *carrier gas* – arrastrando en su seno el aerosol de la muestra, formando un canal. Ambas zonas se encuentran bien diferenciadas, de tal forma que la composición química de la muestra no afecta decisivamente al equilibrio del plasma. Las gotas del aerosol se calientan por radiación y conducción, pasando a fase vapor. Posteriormente las moléculas se fragmentan y los átomos constituyentes se ionizan.



Figura 2.4. Antorcha estándar.

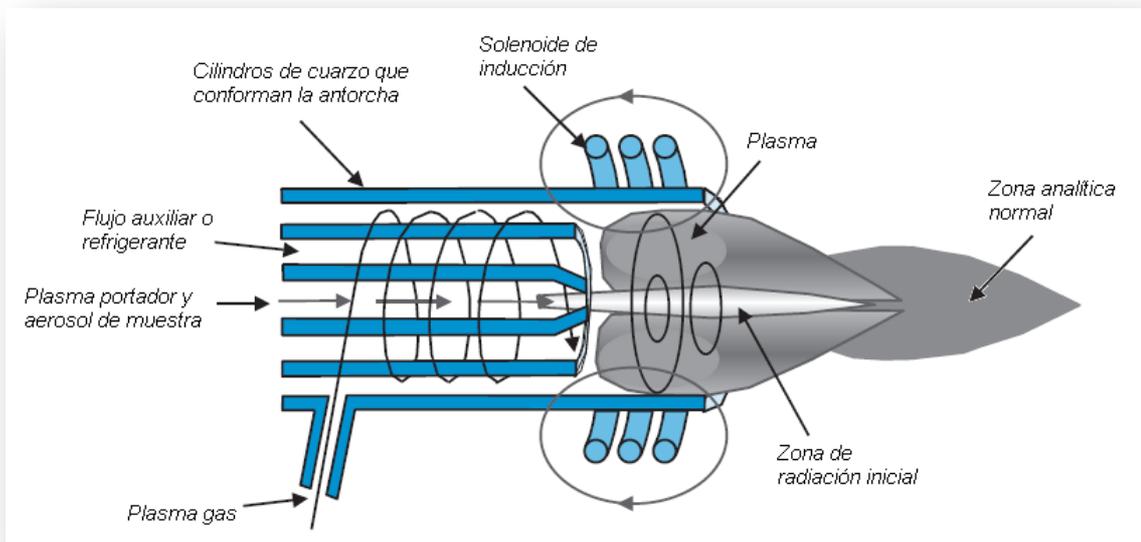


Figura 2.5. Flujos de Ar en la antorcha y formación del plasma.

2.1.5 La interfase.

Existe una diferencia de presión entre la antorcha (aproximadamente igual a la atmosférica de unos 100 kPa) y el filtro de masas (a baja presión). Entre estas dos partes se encuentra una cámara a presión intermedia llamada *interfase*.

A la entrada y a la salida de esta cámara se encuentran el *sampler* y el *skimmer* antes mencionados. El *sampler* separa una zona de presión atmosférica de otra a una presión

intermedia entre 200 y 490 Pa. El *skimmer* comunica las zonas de presión intermedia y baja; en esta última la presión se encuentra en el intervalo de 1×10^{-4} a 2×10^{-3} Pa. La finalidad de los conos es separar dos zonas a muy distinta presión sin que se rompan las condiciones de vacío en las que trabaja el filtro de masas. El parámetro *sampling depth* representa la distancia entre la antorcha y el orificio del *sampler*. Su valor se puede modificar, y de esta manera se puede seleccionar qué parte del plasma pasará a la siguiente etapa.

El diámetro de cada cono ha demostrado ser un parámetro crucial a la hora de minimizar la formación de óxidos refractarios, responsables destacados del fenómeno de interferencia en la señal de los analitos de interés. El diámetro del *sampler* es 1,0 mm y el del *skimmer* es 0,4 mm; valores mayores han probado dar lugar a una notable presencia de óxidos e iones poliatómicos en el haz que llega al detector (Jarvis, Gray and Houk 1996).

Cuando el haz de iones atraviesa la interfase, las partículas que lo forman adquieren energía cinética por dos vías. Jarvis y sus colaboradores (Jarvis, Gray and Houk 1996) describen cómo, al atravesar el *sampler*, el plasma sufre una expansión supersónica por la que los iones alcanzan una velocidad uniforme que es la velocidad límite de los átomos de Ar en el mismo proceso. Por otro lado está la contribución del potencial del plasma: el plasma contiene el mismo número de cationes que de electrones libres y es eléctricamente neutro, pero la movilidad de los electrones es mucho mayor que la de los iones. Cuando una superficie como el cono *sampler* se introduce en el plasma, la alta movilidad de los electrones induce la formación de una vaina electrónica alrededor del mismo, adquiriendo un potencial negativo que repele a los primeros y atrae a los segundos. Como el *sampler* es un conductor conectado a tierra, el plasma pierde continuamente más electrones que cationes, quedando a potencial positivo, llamado *potencial del plasma*. La diferencia de potencial entre la zona donde se generan los iones y el cono *sampler* constituye la segunda fuente de energía cinética en la interfase.

2.1.6 Estructura general del instrumento.

En la estructura del espectrómetro de masas se distingue un conjunto de lentes de iones con diferentes funciones. Las lentes de extracción (del inglés *extraction lens*) aceleran los iones que atraviesan el *skimmer* para conducirlos hacia las lentes que los enfocan y los conducen al primer cuadrupolo (*Omega lens* y *Omega Bias*). Este grupo de lentes y su disposición espacial se esquematizan en la figura 2.6. A la entrada y a la salida del primer cuadrupolo, una serie de lentes modifican la velocidad de los iones y los enfocan antes de que alcancen la celda de colisión/reacción (ver figura 2.7).

La lente *Q1 Entrance* recibe el haz tal y como sale de la lente *Omega Bias*. Junto con la lente *Q1 Prefilter Bias*, se encuentra a la entrada del primer cuadrupolo. Simétricamente y situadas a la salida, se encuentran *Q1 Postfilter Bias* y *Q1 Exit*, que sirven de enlace entre el primer cuadrupolo y la celda de colisión/reacción.

La celda de colisión/reacción está compuesta por una pareja de cuadrupolos formando un octopolo, y se denomina brevemente ORS (del término inglés *Octupole Reaction System*). Cuenta con lentes a la entrada y la salida, para modular la velocidad de los iones y optimizar la eficiencia de los procesos de colisión o reacción que ocurren en su interior. La celda de reacción se describe en detalle en la sección 2.3. Tras la ORS se encuentra el segundo cuadrupolo, que actúa de filtro de masas, y cuyos voltajes se ajustan de manera automática en función del valor del m/z que se quiera dejar pasar en cada momento. La función de la lente

Plate Bias es enfocar el haz a la salida del segundo cuadrupolo y antes de inyectarlo en el detector.

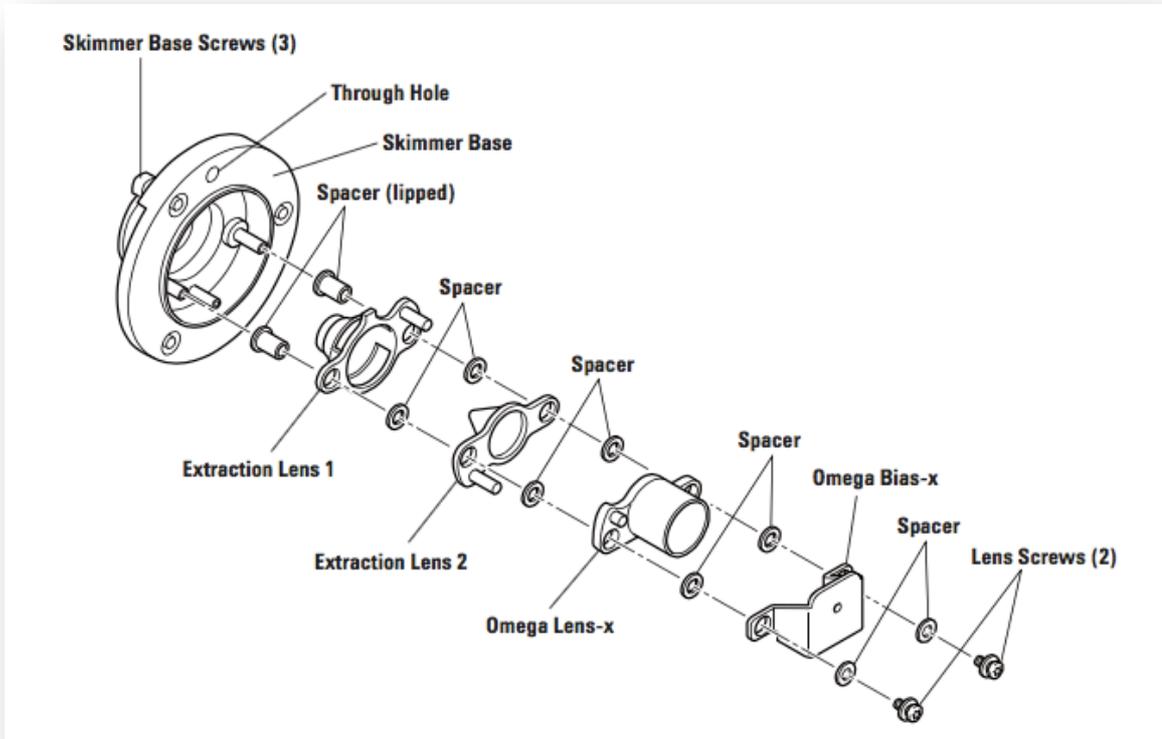


Figura 2.6. Lentes tipo x en el ICP-MS/MS 8800 de Agilent Technologies®.

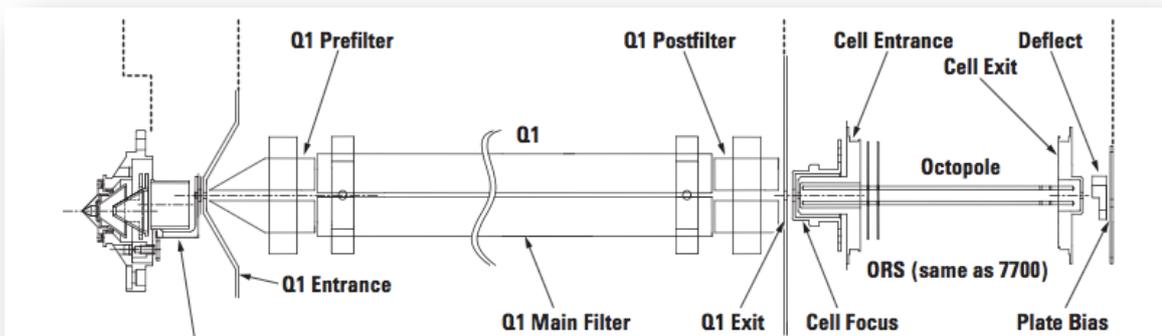


Figura 2.7. Esquema del primer cuadrupolo, la celda de colisión/reacción y sus lentes asociadas.

2.1.7 El detector.

El detector (representado esquemáticamente en la figura 2.8) está constituido por un multiplicador de electrones y, asociado a él, un conjunto de circuitos electrónicos cuya función se describe a continuación.

El multiplicador de electrones, o colector, es un conjunto discreto de dínodos cuya superficie podría estar cubierta por una película de un compuesto semiconductor de óxido de plomo – pues esto es lo habitual - cuya composición exacta no viene reflejada en los manuales y es exclusiva de cada fabricante concreto. El ion incide sobre la superficie del primer dínodo y, como consecuencia, ésta emite electrones. Entre el primer dínodo y el último existe una diferencia de potencial que obliga a los electrones a moverse de un dínodo al siguiente acercándose a la zona de potencial positivo, provocando nuevas colisiones que a su vez dan lugar a la emisión de nuevos electrones. El resultado del proceso es un pulso electrónico por cada ion que incida sobre la pared del primer dínodo.

La señal recogida en el colector pasa a través de un preamplificador que multiplica la señal por un factor 10^6 . En esta señal va incluido el ruido electrónico, que es eliminado por el discriminador, situado tras el preamplificador. La señal que llega al discriminador está constituida por pulsos de diferentes alturas, y sólo aquellos cuya altura supere un cierto voltaje pasarán, en forma de pulso ideal, al contador. Esto es lo que se llama el modo 'pulso' de medida.

Si la concentración del elemento que se desea medir es muy grande, la tasa de recuento puede crecer hasta varios millones de cuentas por segundo (CPS), que de llegar a los dínodos, provocaría un acortamiento notable de su vida útil. Por esta razón existe un segundo modo de análisis, el llamado modo *analog*, en el cual la corriente electrónica no llega hasta el final del multiplicador, sino que es recogida en un punto intermedio. La señal pasa por un amplificador logarítmico, que convierte la corriente en voltaje, al cual le halla posteriormente el logaritmo. Seguidamente el voltaje logarítmico es procesado por un circuito convertidor analógico/digital (A/D) y un acumulador cuya acción sobre la señal no queda especificada en el manual. La señal resultante se convierte al modo pulso, y para ello es esencial un parámetro, el llamado *P/A factor* que se debe ajustar en cada nueva sintonización del equipo y que corrige el efecto de haber cortado la cascada de electrones a mitad del recorrido.

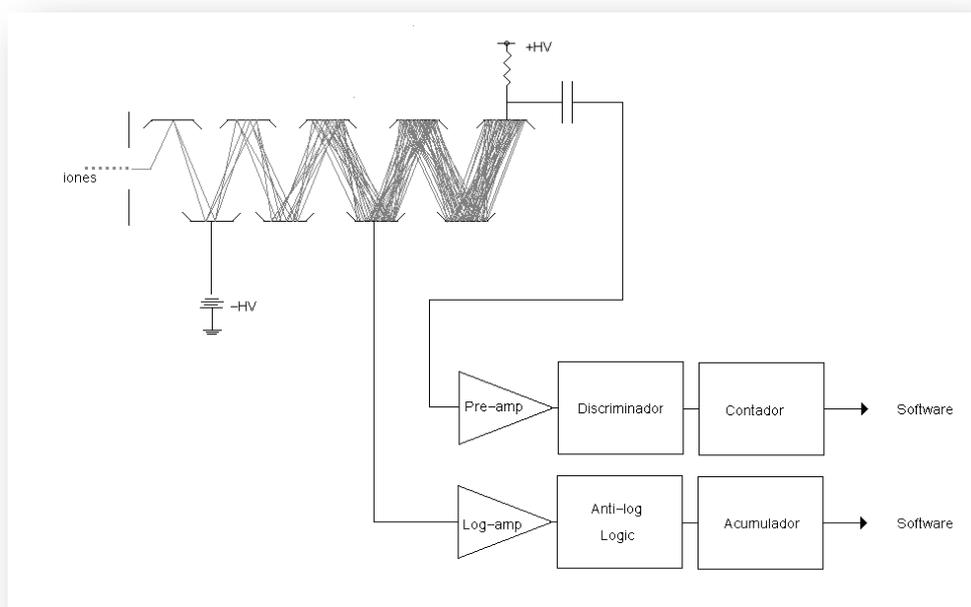


Figura 2.8. Representación esquemática del detector.

Si se selecciona el modo *Auto* para el multiplicador de electrones, es el propio equipo el que pasa de modo pulso a modo *analog* cuando la señal supera el nivel considerado seguro para el detector. Las señales muy altas, que no pueden medirse ni siquiera en el modo *analog* son automáticamente ignoradas por el equipo y el valor concreto de ese m/z no se registra.

2.2 Limitaciones de las medidas rutinarias.

Los factores que pueden influir negativamente en la medida por ICP-MS se han separado (Jarvis, Gray and Houk 1996) en dos grupos: interferencias *espectroscópicas* y *no espectroscópicas*. A su vez, el primer grupo se compone de 4 subgrupos: solapamientos isobáricos, iones poliatómicos, iones de óxidos refractarios e iones doblemente cargados. El segundo grupo abarca los sólidos disueltos y los efectos de matriz. A continuación se describe cada uno de estos conceptos.

2.2.1 Interferencias no espectroscópicas.

2.2.1.1 Sólidos disueltos.

La presencia de una alta concentración de sales en disolución en la matriz de la muestra dificulta o impide la medida porque van progresivamente acumulándose en los orificios de los conos, disminuyendo la sección que tiene que atravesar el haz. Este decrecimiento modifica las condiciones de equilibrio del plasma durante el proceso de extracción (Montaser and Golightly 1992), alterando la sensibilidad, ya que para una misma concentración del analito en la muestra, la corriente de iones iría continuamente disminuyendo y con ella la respuesta instrumental. Usualmente se emplea el término inglés *Total Dissolved Solids* (en adelante TDS) para referirse a aquellas sales que se encuentran en disolución en la matriz de la muestra y que no pueden separarse de ésta por filtrado con un filtro de diámetro de poro de 0,45 μm (Creed, Brokoff and Martin 1994).

Métodos normalizados de trabajo para ICP-MS, como el EPA 200.8 recomiendan que el TDS de las muestras no supere el 0,2 % (m/V). El objetivo es reducir la contribución del contenido en sales a la deriva¹⁰ en la señal.

2.2.1.2 Efectos de matriz.

Los llamados *efectos de matriz* se refieren a la influencia que los elementos mayoritarios de la muestra (*elementos de matriz*) pueden tener sobre los valores de concentración obtenidos para los elementos minoritarios. Los efectos de matriz se han clasificado en *supresión* y *aumento* de la respuesta instrumental.

Varios autores (Jarvis, Gray and Houk 1996), (Montaser and Golightly 1992), coinciden en la descripción de los rasgos generales de los efectos de matriz: los analitos ligeros y de menor grado de ionización en el plasma se ven más notablemente afectados que los pesados y con mayor grado de ionización¹¹; la mayoría de elementos en alta concentración causan efectos de

¹⁰ Ver Glosario.

¹¹ Ver Glosario.

matriz, si bien aquellos con grado de ionización cercano a 1 tienen efectos más severos que los elementos con grado de ionización mucho menor que 1. Una elección adecuada de los parámetros que controlan la medida (potencia del plasma, voltajes de las lentes, flujo de *carrier*, etc) permite reducir sensiblemente la influencia de los efectos no deseados. No existe el mismo grado de acuerdo acerca de dónde se generan estos efectos; algunos autores sitúan el origen del problema en la interfase, durante la expansión del plasma y otros señalan a la óptica de iones como responsable.

Hay que distinguir entre efectos de supresión o aumento de la respuesta y otros efectos que pueden tener consecuencias similares. Entre estos efectos se encuentran las acumulaciones de sales en los orificios de los conos. Conforme se van formando depósitos, el haz de iones que supera la interfase es paulatinamente menor; la respuesta disminuye, pero no por supresión de la señal. Estos mismos depósitos pueden liberarse incontroladamente, dejando pasar un mayor flujo de iones, provocando variaciones erráticas de la señal que tampoco deben confundirse con supresión o aumento. Finalmente, una matriz compleja y rica en distintas especies químicas conlleva inestabilidad en el plasma y un incremento de la incertidumbre asociada a la medida¹² que podría llegar a confundirse con efectos de matriz cuando en realidad se trata de poca precisión (Jarvis, Gray and Houk 1996).

Existe evidencia de casos de aumento de la respuesta bajo ciertas condiciones (Beauchemin, McLaren and Herman 1987), (Thomson and Houk 1987), si bien son mucho más numerosos los casos de supresión registrados. (Fraser and Beauchemin 2000) enumeran 3 posibles causas: cambios en el equilibrio del proceso de ionización de las especies de la muestra, efectos de carga espacial y difusión ambipolar.

2.2.1.2.1 Cambios en el equilibrio de ionización:

Una de las causas posibles de la supresión de la respuesta instrumental es que la propia reacción de ionización (ecuación 2.1) esté inhibida por la presencia de elementos mayoritarios de la matriz de la muestra. Fraser y Beauchemin (Fraser and Beauchemin 2000) hacen una descripción teórica y una comprobación experimental de este efecto.



Ecuación 2.1. Equilibrio de ionización.

Un elemento con bajo potencial de primera ionización (como por ejemplo el Na, $IP= 5,14$ eV), presentará un equilibrio de ionización desplazado hacia la especie ionizada. La existencia de una alta concentración de este tipo de analitos en la matriz contribuye al aumento de la densidad electrónica del plasma en el momento en el que la muestra atraviesa la antorcha. Si bien el incremento de la densidad electrónica total del plasma es despreciable, ha podido comprobarse (Hanselman, et al. 1994) que sí existe un aumento significativo a lo largo del eje del plasma, por donde viaja el aerosol de la muestra. Este incremento de la densidad electrónica podría causar cambios en el equilibrio de ionización de los analitos, favoreciendo la recombinación de las especies ionizadas para devolverlas a la forma atómica neutra. Este efecto podría ser aún más acentuado a pequeñas distancias desde el solenoide de inducción,

¹² Cada medida de un m/z concreto se compone en realidad de varios barridos del mismo m/z (muchas veces 3). El valor de tasa de recuento dado por el equipo es el valor medio y su error es la desviación estándar (SD). Es habitual emplear la desviación estándar relativa a la tasa de recuento (RSD).

donde la temperatura del plasma es menor. Hay evidencia de la correlación entre el primer potencial de ionización del elemento de matriz y la severidad de la supresión de la ionización de los analitos (independientemente del primer potencial de ionización de éstos) (Fraser and Beauchemin 2000).

El problema del cambio en el equilibrio de ionización no es, hoy en día, un tema bien entendido. Varios autores ofrecen datos acerca de la influencia de elementos mayoritarios en los minoritarios para un amplio abanico de concentraciones. Un ejemplo ilustrativo del efecto es el que expone Douglas (Douglas 1985): una solución de 2000 mg/L de Na, Mg, Al, K, Ca, Fe o U produce supresión en el rango 10-20% en las señales de varios elementos a 100 ng/mL. A pesar de ser éste un buen ejemplo del comportamiento general, debe resaltarse que el porcentaje de supresión depende de 4 factores: el elemento mayoritario, el analito afectado y sus respectivas concentraciones.

2.2.1.2.2 Efectos de carga espacial

Tanner (S. Tanner 1992) define los efectos de matriz como la distinta transmisión de un analito entre dos matrices, una pobre y otra rica en sales. Los efectos de carga espacial encajan en esta definición. En la literatura (Gillson, et al. 1988), se encuentra un ejemplo representativo. Bajo ciertas condiciones de medida se aspiran dos matrices diferentes; agua destilada y una disolución 0,04 M de U. La concentración aproximada de carga positiva en el plasma¹³ en el primer caso es de unos 1×10^{15} iones/cm³, mientras que la contribución de la disolución 0.04 M a la densidad de carga positiva en el plasma es del 1%, es decir, unos 1×10^{13} iones/cm³. No es de esperar que el U en esta concentración perturbe la densidad de iones ni el equilibrio de ionización en el plasma. No obstante, la medida de la corriente que atraviesa el *skimmer* demuestra que la nebulización de una disolución 0,04 M de un mayoritario puede causar un incremento en la corriente total de iones que supera la interfase. Para las condiciones del experimento, la corriente de Ar⁺ que se calcula debe atravesar el *skimmer* es de 1500 μ A, pero el flujo detectado mediante un colector en la base del citado cono¹⁴ es de 6 μ A; menos del 1% de los iones Ar⁺ pasan tras el *skimmer*. Si se aspira la disolución de U al 0,04 M, aunque sólo el 1% de los iones en el plasma es de U⁺, el flujo de iones de U⁺ a la altura del colector se estima en 15 μ A. Experimentalmente se obtiene una corriente de 20 μ A, de donde se deduce que existe un flujo de 14 μ A de U⁺. La conclusión es que apenas hay efecto de atenuación de la corriente de U⁺.

Esta discriminación en masas puede explicarse postulando que existe una dependencia de las características del haz de iones que atraviesa el *skimmer* con la densidad de carga propia del haz. Si la concentración de carga es grande al atravesar el *skimmer*, la repulsión mutua no permite que los iones sean enfocados para dar lugar a una nube densa en torno al eje de las lentes. El efecto de repulsión depende de la masa y la energía de los iones: los de mayor masa (y mayor energía) serán mejor enfocados que los de menor masa (y consecuentemente, menor energía). La base para postular esta hipótesis del sesgo de masas en el *skimmer* debe buscarse en el siguiente cálculo:

¹³ Para realizar la estimación se ha tenido en cuenta que en el nebulizador se pierde la mayoría del volumen de muestra. En este caso la eficiencia del nebulizador empleado es del 1% según el autor del artículo.

¹⁴ Empleando para ello un colector de iones 2,5 cm detrás de la base del *skimmer*.

Una pieza cilíndrica de diámetro D y longitud L es capaz de enfocar correctamente una intensidad máxima que viene dada por la ecuación 2.2 (Gillson, et al. 1988):

$$I_{m\acute{a}x} = 0.9 \left(\frac{m}{z} \right)^{1/2} V^{3/2} \left(\frac{D}{L} \right)^2$$

Ecuación 2.2: Intensidad máxima transmitida.

donde m es la masa del ion, z la carga, V la energía en eV, D el diámetro de la lente, L su longitud y $I_{m\acute{a}x}$ se mide en μA .

No existe una expresión que describa exactamente la máxima intensidad enfocada por un cono similar al *skimmer*, por lo que se toma la ecuación 2.2 como una aproximación. Para ello se acepta un valor de 0,5 para D/L y una energía de 3 eV para los iones de Ar^+ . Con estos valores, la intensidad máxima correctamente enfocada es de 6 μA .

Existen otras manifestaciones de los efectos de carga espacial aparte de la descrita dentro del *skimmer*. Varios autores (Montaser and Golightly 1992), (S. Tanner 1992), simulan el efecto que puede tener una corriente de pocos μA sobre un haz de iones de diferentes m/z . Aunque las geometrías empleadas por estos autores no coinciden exactamente con la del equipo empleado, los resultados obtenidos son orientativos. Los efectos esperados son:

- Desenfoque del haz en el espacio entre el *skimmer* y la primera lente de extracción.
- Desenfoque dentro del sistema de lentes.

Ambos efectos son más severos para analitos ligeros que pesados, a la vez que es más notable el efecto provocado por iones pesados que por iones ligeros. Montaser y Golightly (Montaser and Golightly 1992) apuntan que esto se debe a la dependencia de la energía cinética con la masa. Tanner (S. Tanner 1992) hace una descripción más detallada y señala dos fases.

Desde que atraviesan el *skimmer* hasta que penetran en la primera lente de extracción, son los iones pesados los que tienen mayor energía cinética. Esta energía la adquieren durante la expansión adiabática del gas a la salida del *skimmer*. Si bien todos los iones alcanzan la misma velocidad media en esta fase, los más pesados obtendrán una mayor energía cinética. Existe una región entre el *skimmer* y la primera lente en la cual el voltaje es cercano a cero; en ella el haz se abre y se producen pérdidas en la transmisión, que serán mayores para aquellos iones con menor energía cinética.

Una vez en las lentes, la energía cinética del ion aumenta como consecuencia de los potenciales aplicados. La energía así obtenida puede superar ampliamente la inicial que dependía de la masa. La velocidad del ion es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa; por tanto, iones más pesados se moverán a menor velocidad dentro del conjunto de las lentes de extracción, lo que implica una mayor densidad de carga espacial.

Si un elemento de matriz tiene masa grande, su gran energía cinética inicial contribuye positivamente en su enfoque y a que permanezca cerca del eje, entrando en las lentes con pocas pérdidas. Una vez aquí, su velocidad será menor que la de un ion ligero. Estos dos efectos contribuyen a aumentar la densidad de iones pesados y los efectos de carga espacial. Los ligeros sufrirán un efecto de enfoque pobre y la transmisión será menor.

2.2.1.2.3 Difusión ambipolar

Como es sabido, en un plasma existen partículas neutras, positivamente cargadas y electrones libres. En esta mezcla de especies tienen lugar procesos de difusión ambipolar. En la literatura (Gurnett and Bhattacharjee 2005) se encuentra ampliamente descrito este efecto. En un plasma no sometido a campo eléctrico, la velocidad de difusión de los electrones es mayor que la de los iones a causa de la menor masa y mayor velocidad de los primeros. Durante el proceso de difusión de los electrones se va generando una polarización en el seno del plasma que da lugar a un campo eléctrico. La presencia de este campo va a reducir el flujo electrónico y aumentar el iónico. El equilibrio se alcanza cuando las velocidades de difusión de ambas especies se igualan. De esta forma es la velocidad de difusión de los iones la que controla la difusión de los electrones.

McDaniel (McDaniel 1973) establece que la difusión ambipolar es significativa cuando la densidad numérica de iones es mayor que 10^8 cm^{-3} , como es el caso del plasma en una fuente de ICP. Al igual que Hobbs y Olesik (Hobbs and Olesik 1991), McDaniel afirma que la difusión ambipolar es independiente de la masa del elemento que cause los efectos de matriz. En un modelo para la difusión en gases contenidos en geometría cilíndrica (la más cercana a la de una antorcha de ICP), el mismo autor llega a la siguiente ecuación – simplificada según se especifica en el artículo - para describir la dependencia de la densidad numérica de iones con r y z (distancia radial y altura a lo largo del eje de la antorcha respectivamente):

$$n(z, r) = G \cdot J_0\left(2.405 \left(\frac{r}{r_0}\right)\right) \times \cos(\pi \cdot z / H)$$

Ecuación 2.3: Densidad iónica en la antorcha.

donde G es una constante, J_0 es una función de Bessel de tipo uno y orden cero, r_0 el radio de la antorcha y H la longitud de la misma.

En presencia de elementos de matriz, la densidad numérica de iones en el plasma crece; si se observa la distribución de iones a una altura fija a lo largo del eje ($z = \text{cte}$), r debe crecer para que la igualdad anterior siga cumpliéndose. La interpretación es sencilla: en presencia de difusión ambipolar es de esperar un ensanchamiento de la nube de iones dentro del volumen de la antorcha. Este efecto debería ser más evidente para especies doblemente cargadas, ya que la movilidad iónica depende de la carga.

Fraser y Beauchemin (Fraser and Beauchemin 2000) señalan que el orden de magnitud relativo de los 3 efectos no es el mismo; sino que podrían ordenarse de mayor a menor importancia como: efectos de carga espacial, cambios en el equilibrio de ionización y difusión ambipolar.

2.2.1.3 Efecto memoria.

El efecto memoria es una forma de contaminación. Se produce cuando es posible detectar en una muestra concentración de un elemento que se encuentra ausente del volumen analizado. Algunos elementos, como el Hg, presentan cierta tendencia a quedar adheridos a las paredes internas de los tubos por los que viaja la muestra. De esta forma, el elemento puede ser arrastrado por disoluciones analizadas minutos después de aquella que causó la

contaminación de los tubos. Es práctica habitual hacer pasar una solución de lavado por todo el circuito del sistema entre muestras consecutivas, durante varios segundos. Este intervalo debe ser suficiente como para asegurar la disminución de la señal de todos los elementos que se desean analizar hasta niveles no detectables.

2.2.2 Soluciones típicas a las interferencias no espectroscópicas.

Las estrategias para minimizar los efectos negativos de un valor alto de TDS son normalmente dos:

2.2.2.1 Dilución.

En lugar de analizarse directamente, una alícuota de la muestra se diluye en una proporción conocida (llamada factor de dilución, FD); de esta forma se disminuye el TDS acorde al FD. El límite de detección (LD) obtenido al analizar la muestra diluida debe ser multiplicado por el mismo factor para obtener el límite de detección que corresponde a la muestra sin diluir. Matrices con altos TDS, como suelos, necesitarían muy altas diluciones y los LD serían correspondientemente afectados.

El análisis multielemental es una de las ventajas principales de la técnica empleada en este estudio, que permite conocer en segundos la concentración de un amplio rango de elementos. En el trabajo de rutina es usual que los distintos elementos se encuentren en rangos de concentración muy diferentes para una misma muestra, desde las centenas de $\mu\text{g}/\text{mL}$ hasta las décimas de ng/mL . Si bien la reducción del TDS de la muestra por dilución es una herramienta útil a la hora de determinar los elementos mayoritarios (pocos $\mu\text{g}/\text{mL}$), la determinación simultánea de minoritarios y trazas (ng/mL a pg/mL) se ve dificultada o incluso impedida por una dilución alta, pues su concentración ya de por sí baja se reduce nuevamente, con el consiguiente riesgo de quedar por debajo del LD. Para superar este obstáculo pueden hacerse 2 diluciones distintas para mayoritarios y minoritarios, pero el trabajo efectivo se duplica, perdiéndose en parte la característica de la rapidez del análisis. Cabe indicar que la dilución directa es un método razonable en aquellas muestras en las que la concentración del analito bajo estudio no vaya a quedar, tras la dilución, por debajo del límite de detección estimado.

2.2.2.2 Uso del patrón interno.

Si el TDS de la muestra está por debajo del 0,2 % la deriva puede corregirse con la adición de un patrón interno a todas y cada una de las alícuotas que se van a analizar, ya sean muestra, patrón o blanco. El IS (por *Internal Standard*) debe ser un elemento que no exista en la muestra a concentración apreciable y debe tener una masa y un potencial de primera ionización similares al del elemento bajo estudio. Con estas exigencias se busca que los iones de ambas especies (el IS y el elemento estudiado) tengan un nivel de ionización similar en el plasma, y un comportamiento parecido ante las lentes de iones y el analizador. Para medidas multielementales se emplean varios de estos patrones internos. En el análisis de datos se toma como referencia el que mejor se ajuste al elemento concreto y la tasa de recuento de uno se corrige por el otro.

2.2.3 Interferencias espectroscópicas.

Existe interferencia cuando en un mismo m/z confluyen dos o más iones, siendo uno de ellos de interés para la medida en proceso. Se clasifican según su naturaleza: solapamientos isobáricos, iones poliatómicos, óxidos refractarios e iones con carga doble.

2.2.3.1 Solapamientos isobáricos.

Se llama *solapamiento isobárico* a la concurrencia de dos isótopos de distintos elementos en un mismo m/z . Estrictamente no es necesario que los dos isótopos tengan la misma masa; basta con que la diferencia entre ellas sea menor que la resolución del instrumento. Tradicionalmente se han considerado solapamientos entre isótopos estables, aunque para algunas aplicaciones concretas sería conveniente tener en cuenta la existencia de isótopos radiactivos de largo período de semidesintegración. La mayor parte de los elementos tiene al menos un isótopo libre de interferencias, a excepción hecha del In. Como regla general, los isótopos de masa impar están libres de solapamientos isobáricos directos.

Como los solapamientos entre isótopos de distintos elementos son predecibles y las abundancias isotópicas relativas son constantes en una gran mayoría de tipos de muestras, es posible desarrollar estrategias para corregir el efecto de estas interferencias con ecuaciones de corrección, según se explica más adelante.

Ciertos solapamientos merecen una descripción más detallada. Elementos como el Ca o el K son especialmente difíciles de medir con la técnica de ICP-MS, pues los isótopos más abundantes de estas especies sufren solapamiento isobárico directo o indirecto con el Ar, que es la especie más abundante en el haz de iones que llega al analizador de masas. Xe y Kr pueden aparecer como impurezas en el Ar. De ellos, el Kr solapa con los 3 isótopos más abundantes del Se, mientras que siete de los nueve isótopos del Xe coinciden con algún isótopo del Te o el Ba. La matriz más adecuada para esta técnica es el HNO_3 diluido, pues su espectro es muy similar al del agua desionizada y permite poner en disolución a la mayoría de metales. En contrapartida, es imposible determinar la concentración de N en las muestras. La importancia de los solapamientos directos entre isótopos está influida por la concentración relativa de los mismos. Un elemento de matriz (mayoritario) puede impedir la medida de un analito minoritario en ciertas masas, pero la contribución de un elemento ultratraza a otro de concentración superior podrá ser corregida por alguna de las técnicas descritas en la siguiente sección.

2.2.3.2 Iones poliatómicos.

Se suele emplear el Ar como gas para generar el plasma, por varias razones, entre ellas su naturaleza de gas noble y por tanto un carácter más inerte que el de otro tipo de especies químicas. A pesar de esta cualidad, el Ar participa en la formación de un gran número de agregados poliatómicos que constituyen una de las principales fuentes de interferencias indirectas en el ICP-MS. Pueden clasificarse los iones poliatómicos atendiendo a la procedencia de las especies químicas que los conforman.

Los agregados poliatómicos pueden estar constituidos por especies químicas pertenecientes a la matriz ácida y el gas del plasma. Estas son moléculas muy abundantes y las interferencias que generan son importantes hasta el punto de suponer una dificultad real en la

determinación correcta de algunos analitos como $^{28}\text{Si}^+$ (N_2^+), $^{31}\text{P}^+$ (NOH^+), $^{32}\text{S}^+$ (O_2^+), $^{56}\text{Fe}^+$ (ArO^+) y $^{80}\text{Se}^+$ (Ar_2^+).

Los elementos mayoritarios o *elementos de matriz* también contribuyen a la formación de agregados poliatómicos al combinarse entre sí o con N, O, H o Ar. De forma general, entre los mayoritarios se pueden nombrar: Ca, Mg, Cl, S, K, C, P, Fe y Na, aunque estrictamente los mayoritarios deben establecerse para cada familia de muestras. Entre los principales interferentes cabe citar: ClO^+ ($^{51}\text{V}^+$), ArCl^+ ($^{75}\text{As}^+$ y $^{77}\text{Se}^+$), ArC^+ ($^{52}\text{Cr}^+$), KO^+ ($^{55}\text{Mn}^+$) y NaAr^+ ($^{63}\text{Cu}^+$). De entre estas interferencias, algunas son especialmente problemáticas, pues afectan a especies monoisotópicas como el Mn o el As.

El caso del V es singular: aunque presenta dos isótopos ^{50}V y ^{51}V , el segundo – interferido – es el que tiene una abundancia relativa mayor (99,76%). El ^{50}V tiene una pequeñísima abundancia (0,24 %) y además sufre la interferencia severa del poliatómico SO^+ . Otro elemento conflictivo es el Se, que con 6 isótopos presenta muchas dificultades para su medida. Su primer potencial de ionización es de los más altos (9,75 eV) y como consecuencia sólo el 35% de los átomos se ioniza en el plasma. Todos ellos están interferidos por algún poliatómico en el que participa el Cl y otro mayoritario, o por el dímero (Ar_2) $^+$. El isótopo con $m/z = 82$ amu sufre interferencia directa con el Kr, del que ya se ha dicho que es una impureza común en el Ar que alimenta el plasma. Esta circunstancia ha dificultado la medida de V y Se en matrices con alta concentración de cloro, como el agua de mar.

La formación de agregados moleculares es una de las limitaciones a la hora de elegir qué ácido inorgánico puede usarse en el pretratamiento de las muestras.

2.2.3.3. Iones de óxidos refractarios.

Los óxidos refractarios provienen de dos fuentes: disociación incompleta en la muestra o formación en el plasma. Como resultado se obtiene un interferente a 16, 32 ó 48 amu por encima del pico del elemento que lo origina.

Aquellos elementos cuya energía de enlace en el óxido es mayor, presentan normalmente una proporción más elevada. Suele emplearse como figura de mérito el cociente entre la tasa de recuento del óxido y del elemento, MO^+/M^+ . Según algunos autores (Jarvis, Gray and Houk 1996), el nivel de óxidos rara vez supera el 1,5% - se entiende, después de optimizado el equipo, pues las condiciones de operación del plasma, tales como la potencia del generador de RF o el flujo el *carrier*, influyen notablemente en este parámetro.

El oxígeno que participa en estos interferentes es introducido en el plasma en forma de vapor o como constituyente del propio aerosol de la muestra. El agua disminuye la temperatura del plasma, pues parte de su energía se dedica a disociar las moléculas. El resultado es un cambio significativo en las condiciones de equilibrio del plasma en presencia de muestra y un crecimiento del cociente MO^+/M^+ . Para conocer el comportamiento de un dispositivo de ICP-

MS frente a la formación de óxidos suele utilizarse la razón de tasas de recuento $\dot{N}_{156}/\dot{N}_{140}$, donde 140 amu corresponde al $^{140}\text{Ce}^+$ y 156 amu a su monóxido $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$. Este elemento es de los que presentan un porcentaje mayor de formación de óxidos y establece una cota superior que debe minimizarse mediante la optimización de los parámetros instrumentales.

2.2.3.4 Iones con carga 2+.

La mayoría de las especies químicas tienen alta probabilidad de sufrir una sola ionización en la fuente de plasma de ICP, pero algunas pueden perder dos electrones. La proporción de iones tipo M^{2+} va a depender (Jarvis, Gray and Houk 1996) de dos factores: el potencial de segunda ionización y las condiciones de equilibrio del plasma. Aquellas especies cuyo potencial de segunda ionización sea menor que el de primera ionización del Ar presentarán este fenómeno con mayor probabilidad. Estos elementos son habitualmente alcalinos, metales de transición y tierras raras. El flujo del *carrier* afecta a la formación de iones doblemente cargados; cuando el flujo es pequeño la temperatura del plasma aumenta y el equilibrio se desplaza hacia una mayor formación de especies con doble carga.

Son dos las consecuencias de su formación: por un lado está la pérdida de respuesta del ion simple, pero la más importante es la generación de nuevas interferencias, situadas a la mitad de la masa de la especie neutra. No son muchos los elementos afectados por este tipo de solapamiento.

Durante la optimización de los parámetros instrumentales que debe realizarse previamente a toda medida (sintonización), la presencia de iones M^{2+} se controla a través del cociente M^{2+}/M^+ . También en esta ocasión la especie de referencia es el Ce y el cociente es 70/140, donde 70 amu corresponde al ion $^{140}\text{Ce}^{2+}$.

2.2.4 Soluciones típicas a las interferencias espectroscópicas.

2.2.4.1 Isótopos alternativos.

Esta es una estrategia válida cuando se busca evitar solapamientos isobáricos directos entre elementos, aunque también puede usarse frente a los mayoritarios debidos a la matriz ácida de la muestra, al Ar del plasma, a los agregados que de ellos se derivan y a los elementos de matriz. Todos ellos son interferentes conocidos *a priori* o predecibles una vez estudiados los resultados de un análisis semicuantitativo¹⁵. Con la información arrojada por este análisis preliminar se pueden descartar los isótopos interferidos y elegir otros para la medida de los analitos. Habitualmente, estos isótopos alternativos tienen menor abundancia isotópica y no suelen elegirse como primera opción. La consecuencia de esta baja abundancia es que la tasa de recuento será igualmente menor y la probabilidad de que la medida quede por debajo del límite de detección es mayor. Además, la incertidumbre asociada a la medida es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la tasa de recuento, así, a menor número de cuentas por segundo, mayor incertidumbre asociada.

2.2.4.2 Ecuaciones de corrección.

Si se emplean *ecuaciones de corrección* es necesario que el elemento interferente tenga al menos un isótopo sin solapamiento isobárico. En la figura 2.8 se muestra cómo el elemento interferente B (en amarillo) solapa con el de interés A (en azul).

¹⁵ Un análisis semicuantitativo se realiza a un grupo representativo del conjunto total de las muestras y su finalidad es conocer cuáles son elementos mayoritarios, cuales minoritarios y el orden de magnitud de las respectivas concentraciones.

La técnica de las ecuaciones de corrección consiste en restar la tasa de recuento debida al interferente de la tasa de recuento total en el m/z de conflicto.

Para ello, la contribución del isótopo interferente se deduce de la tasa de recuento del isótopo no interferido (m_4 en la gráfica) y de las abundancias isotópicas relativas.

La contribución neta a m_3 es:

$$\dot{m}_3 = \dot{A}_3 + \dot{B}_3$$

Ecuación 2.4: Contribución neta a \dot{m}_3

Donde \dot{A}_3 y \dot{B}_3 son las tasas de recuento de A y B en la masa m_3 . Las tasas de recuento de B en las masas m_3 y m_4 (\dot{B}_3 y \dot{B}_4) están relacionadas mediante sus abundancias isotópicas relativas (γ_{B3} y γ_{B4} , respectivamente).

$$\frac{\dot{B}_3}{\gamma_{B3}} = \frac{\dot{B}_4}{\gamma_{B4}}$$

Ecuación 2.5: Abundancias isotópicas relativas.

El parámetro que interesa es la tasa de recuento debida únicamente al analito A en el m/z interferido, esto es \dot{A}_3 , que se puede despejar de las ecuaciones 2.4 y 2.5:

$$\dot{A}_3 = \dot{m}_3 - \dot{B}_4 \left(\frac{\gamma_{B3}}{\gamma_{B4}} \right)$$

Ecuación 2.6: Solapamiento isobárico

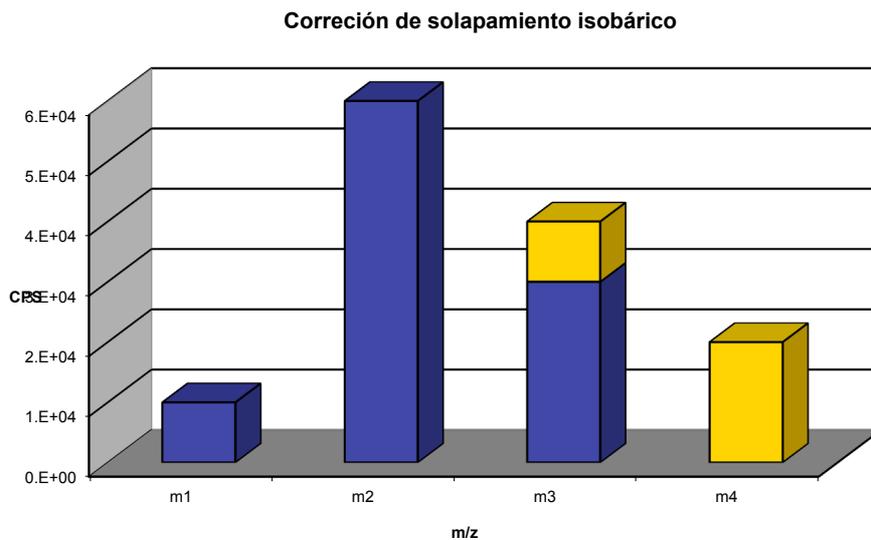


Figura 2.9. Ejemplo de solapamiento isobárico. Dos elementos (en azul el elemento A y en amarillo el elemento B) tienen isótopos de masa m_3 .

Esta técnica de corrección tiene algunas limitaciones que han de descartarse al aplicarla en cada familia particular de muestras.

La primera de las limitaciones se encuentra cuando el elemento interferente tiene una contribución a la masa en conflicto varios órdenes de magnitud por encima de la del elemento de interés. En este caso, si las incertidumbres relativas de las tasas de recuento son del mismo orden de magnitud (como suele ser el caso), la incertidumbre absoluta de la tasa de recuento calculada para el elemento de interés puede estar órdenes de magnitud por encima de la tasa de recuento obtenida con esos mismos cálculos.

En la ecuación 2.4 la variable a calcular sería \dot{A}_3 :

$$\dot{A}_3 = \dot{m}_3 - \dot{B}_3$$

Ecuación 2.7: Cálculo de la contribución del elemento A a la masa m_3

Si en una muestra la contribución de \dot{B}_3 es la predominante en el pico m_3 , de tal forma que $\dot{A}_3 \ll \dot{B}_3$ y $\dot{m}_3 \approx \dot{B}_3$ y las incertidumbres relativas son pequeñas y del mismo orden de magnitud en \dot{B}_3 y \dot{m}_3 (como suele ser el caso), es sencillo entender por qué este tipo de correcciones no son aplicables.

Supóngase los siguientes valores para los parámetros dados: $\dot{A}_3 = 1 \times 10^2 \text{CPS}$, $\dot{B}_3 = 1 \times 10^6 \text{CPS}$, $\dot{m}_3 = 1 \times 10^2 \text{CPS}$ y $\Delta \dot{B}_3 \approx \Delta \dot{m}_3 \approx 1\%$. El cálculo de incertidumbres aplicado a la ecuación 2.7 resulta en:

$$\Delta \dot{A}_3 = \left[(\Delta \dot{B}_3)^2 + (\Delta \dot{m}_3)^2 \right]^{1/2} \approx \Delta \dot{B}_3 \approx 1 \times 10^4 \text{CPS}$$

mientras que el valor de \dot{A}_3 sería aproximadamente:

$$\dot{A}_3 = \dot{m}_3 - \dot{B}_3 \approx 1 \times 10^2 \pm 1 \times 10^4 \text{CPS}$$

Resulta claro que esta estrategia no puede usarse para corregir el solapamiento de un elemento mayoritario sobre un minoritario.

Otra situación que debe estudiarse detenidamente antes de optar por las ecuaciones de corrección se produce cuando existen interferencias poliatómicas que afectan al isótopo elegido para hacer la corrección. Un ejemplo sería la interferencia del ^{58}Fe al ^{58}Ni . Si se elige el ^{56}Fe para calcular algebraicamente la contribución del ^{58}Fe a $m/z = 58$ amu y no se tiene en cuenta la existencia del poliatómico ArO^+ en $m/z=56$ amu, la corrección será incorrecta.

2.2.4.3 Optimización instrumental.

Como ya se ha mencionado en secciones anteriores, la formación de agregados poliatómicos es sensible a las condiciones del plasma. Previamente a toda medida se realiza una optimización de la respuesta instrumental (sintonización). El objetivo es maximizar la transmisión de iones elementales en un determinado intervalo de masas y minimizar la de especies interferentes.

Para llevar a cabo este proceso se introduce en el equipo una disolución con varios analitos en concentración conocida y repartidos en todo el rango de masas (típicamente Li, Y, Co, Ce y Tl).

Se varía cada parámetro para observar la respuesta de los iones de distinta masa. El Ce se utiliza además para el control de óxidos, hidruros e iones M^{++} , pues tiene una tendencia mayor que muchos otros elementos a formar estos compuestos.

Es una treintena de parámetros los que influyen en la respuesta instrumental (Agilent Technologies 2013). La variación secuencial de los valores de estos parámetros permite llevar la sensibilidad y el nivel de interferentes a valores convenientes para cada aplicación particular. Algunos autores (Mas 2002) describen métodos sistemáticos de optimización.

A lo largo de esta sección se han descrito las estrategias habituales para paliar los efectos de las interferencias espectroscópicas en la determinación de concentraciones elementales. Desde hace algunos años se está desarrollando otra técnica que se suma a las ya citadas. Se trata de hacer atravesar el haz de iones por el interior de una cámara que contiene una lente (hexa- u octopolar) y uno o más gases. Este conjunto recibe diferentes nombres según la casa comercial y en el modelo 8800 de Agilent Technologies® se denomina *Octupole Reaction System*, en adelante ORS, aunque en la literatura se pueden encontrar con el tratamiento de *celda de reacción/colisión*. La filosofía es minimizar en lo posible la presencia de interferentes, haciéndolos reaccionar o fragmentándolos por colisión con el gas seleccionado. Este tipo de dispositivo será ampliamente descrito en la sección 2.3.

2.2.5 Otras limitaciones.

2.2.5.1 Solventes prohibidos y adaptación de matrices.

A diferencia de otras técnicas analíticas como ICP-OES, existe un amplio abanico de reactivos desaconsejados en el pretratamiento de las muestras que vayan a ser analizadas por ICP-MS. Las razones principales para rechazar determinados reactivos son tres. Todos los reactivos distintos de HNO_3 o H_2O_2 fomentan la generación de poliatómicos interferentes. Ácidos y bases fuertes, como el H_2SO_4 atacan partes esenciales del instrumento. Los disolventes orgánicos dan lugar a depósitos de grafito formado a partir del carbono de las moléculas orgánicas. Sólo es aceptable el uso de orgánicos si se dispone de un flujo adicional de oxígeno en el *carrier* (Jarvis, Gray and Houk 1996), pues la combinación del oxígeno con el carbono de la matriz origina CO_2 , que no dará lugar a la formación de depósitos. Se describen brevemente los factores a favor y en contra del empleo de algunos de los reactivos más comunes en el trabajo analítico.

El HCl es un agente reductor indicado para digerir metales y óxidos, pero puede originar interferencias en V, Cr, As y Se. A la vez, altas concentraciones de HCl pueden atacar la superficie de los conos de la interfase. Si bien es posible eliminar el HCl por evaporación, este proceso conlleva riesgo de pérdida de elementos volátiles como el As y el Sb.

El HF se emplea en la digestión total de muestras que contengan silicatos, como suelos y rocas. Ataca a las piezas de cuarzo y a los conos de Ni, por lo tanto se requiere un sistema específico para introducirlo en el equipo. La principal interferencia debida al HF es ArF que afecta al Co de forma despreciable.

Es habitual emplear H_2O_2 como agente oxidante fuerte para el tratamiento de materia orgánica. Los poliatómicos que se puedan generar de él son los mismos que los detectados para el agua desionizada y por ello es muy conveniente para el ICP-MS.

El H_2SO_4 se emplea conjuntamente con otros ácidos para la digestión de materia orgánica y de naturaleza geológica. El S presente da lugar a SO^+ , $(\text{SO}_2)^+$ y $(\text{S}_2)^+$, que interfieren con Ti, Zn, V y Cr. No puede eliminarse fácilmente por evaporación a causa de su alta temperatura de ebullición (338°C).

Por sus constituyentes, el NH_4OH es un reactivo aceptable para ICP-MS, ya que los poliatómicos que se forman son similares a los provocados por el agua.

La estrategia habitual para superar el problema de una matriz química inadecuada suele ser la adaptación de matrices. Adaptar la matriz de la muestra equivale a transferir los analitos desde el disolvente inicial a otro compatible con la técnica de medida. Una forma habitual de hacer la transferencia es la evaporación a sequedad. Este procedimiento presenta una contraindicación importante como es la pérdida incontrolada de concentración de las especies bajo estudio.

2.3 La celda de colisión/reacción.

2.3.1 Introducción.

La introducción en espectrometría de masas de la celda de reacción se produce en 1978 en un trabajo de Yost y Enke (Yost and Enke 1978), si bien no se enmarca en la espectrometría atómica con ICP, sino en lo que actualmente se denomina *Espectrometría de Masas en Tandem (TMS, de Tandem Mass Spectrometry)* aplicada a moléculas orgánicas. El montaje descrito por los autores consiste en un cuadrupolo con fuente de RF situado entre dos cuadrupolos analizadores. Se trata de una celda de reacción de confinamiento bidimensional. Los iones de la muestra son emitidos desde la fuente y atraviesan el primer filtro cuadrupolar. A continuación se introducen en la celda de reacción con energía controlada. La colisión entre las moléculas del gas que encierra la celda y los iones de la fuente produce la fragmentación de los segundos. Los fragmentos son analizados en el tercer cuadrupolo. La finalidad de este proceso es conocer la composición de los iones procedentes de la fuente a través del espectro arrojado por el tercer cuadrupolo. Este proceso de fragmentación es conocido como CID (*Collision Induced Dissociation*).

No tardó en reconocerse la posible utilidad de la celda para fomentar las reacciones ion-molécula (junto con CID) con fines analíticos (Morris, Thibault and Boyd 1993), si bien las dos nuevas herramientas se aplicaron únicamente en espectrometría de compuestos orgánicos hasta 1989, cuando Douglas (Douglas 1989) trató de aplicarla en TMS para paliar solapamientos isobáricos en iones atómicos. El objetivo de realizar el nuevo acoplamiento entre ICP y celda de reacción era eliminar - empleando CID - iones poliatómicos que causan interferencias severas en ciertas especies químicas. Se pudo observar que tanto las respuestas de interferentes como de analitos decrecían en la misma medida. La explicación de este fenómeno reside (en parte) en la existencia de reacciones de transferencia de carga entre los iones y los átomos neutros del Ar empleado como gas de colisión. Parecía improbable que CID fuera a procurar mejora en el parámetro señal/fondo. Por otro lado, con el mismo experimento pudo comprobarse que ciertos iones atómicos se oxidan rápidamente a monóxido en presencia de oxígeno, mientras que el óxido no formaba dióxido en proporciones altas. La conclusión del trabajo fue cauta, señalándose que en ciertos casos las reacciones ion-molécula podrían ayudar a solucionar solapamientos hasta entonces difíciles de tratar (Douglas 1989). Poco después se publica el trabajo de Rowan y Houk (Rowan and Houk 1989) en el que se recoge el

acoplamiento de una fuente de ICP con una celda de reacción de cuadrupolo y un analizador de masas.

Si bien en los trabajos descritos la celda de reacción está constituida por un cuadrupolo asociado a una fuente de RF, la elección de multipolos de mayor orden para el estudio de las reacciones ion-molécula dista de ser una técnica reciente.

Parte del interés suscitado por las celdas de colisión/reacción en la actualidad se debe al trabajo de Koppenaal y su grupo (Barinaga and Koppenaal 1994), (Koppenaal and Barinaga 1994), (Eiden, Barinaga and Koppenaal 1996), (Eiden, Barinaga and Koppenaal 1997). En 1996 dicho autor empleó H como gas de reacción para eliminar el Ar^+ del espectro de masas, objetivo que llevó a cabo con éxito, logrando reducir en seis órdenes de magnitud la señal de Ar^+ respecto de la esperada, mientras que los elementos de interés sufrían pérdidas mínimas en la respuesta instrumental (Eiden, Barinaga and Koppenaal, [Eiden et al., 1996] 1996).

Este es el objetivo de las diferentes versiones de celda de reacción y/o colisión que se incluyen en equipos de ICP-MS en la actualidad: tratar de minimizar solapamientos isobáricos difíciles de paliar con las técnicas descritas en la sección 2.2.3 y que suponen un obstáculo para el análisis correcto de varios elementos.

2.3.2 Características generales.

En esta sección se describe cada uno de los elementos que componen la celda de reacción/colisión del modelo 8800 de Agilent Technologies®, a la que en adelante se hará referencia como ORS (del inglés *Octupole Reaction System*).

2.3.2.1 Algunos conceptos.

Es necesario introducir un reducido número de conceptos que serán utilizados posteriormente para describir las características generales de la ORS (Tanner, Baranov and Bandura 2002):

Condición térmica: estado en el cual un conjunto de partículas tiene una distribución de energía de Maxwell-Boltzmann correspondiente a la misma temperatura en todos los grados de libertad. Este conjunto puede ser adiabático o estar en equilibrio con las paredes del recipiente que las contiene.

Condición no térmica: es un estado en el cual un conjunto de partículas tiene una distribución de energía que no es de Maxwell-Boltzmann en uno o más grados de libertad. Puede ser un conjunto no adiabático o no estar en equilibrio con las paredes del recipiente que las contiene.

Proceso térmico: es una reacción que se da en condiciones térmicas; el proceso es exotérmico y, o bien no hay fuentes externas de energía o bien son irrelevantes.

Proceso no térmico: reacción que ocurre cuando los reactivos no están en equilibrio entre sí o no están aislados de forma adiabática de las paredes del recipiente que lo contiene, las cuales no están a su vez en equilibrio con los reactivos.

Termalizar¹⁶ (un sistema): Se refiere al acto de convertir un conjunto no térmico de partículas en uno térmico, usualmente por redistribución espontánea de energía. En el caso de un haz de iones inyectado en un multipolo que contiene un gas, puede conseguirse cierto nivel de termalización por colisiones múltiples con un gas que se encuentre en condición térmica.

Parámetros a y q: Parámetros característicos de la solución de las ecuaciones de Mathieu, que describen la trayectoria de partículas cargadas en el interior de un multipolo formado por barras homogéneamente distribuidas alrededor de su trayectoria axial. Consideremos un multipolo cuyas barras se encuentran distribuidas en el espacio según se muestra en la figura 2.10. Las superficies internas se encuentran circunscritas a una circunferencia de radio r_0 . En el caso más general el multipolo estará alimentado por una fuente de tensión que le suministre una señal alterna (radiofrecuencia) de amplitud V_{RF} y frecuencia angular ω . Entre pares de polos suele mantenerse una diferencia de potencial en continua V_{DC} .

Es habitual encontrar en la literatura los parámetros a y q en el estudio de las trayectorias de partículas cargadas a través de celdas multipolares:

$$a = 2n(n-1) \frac{eV_{DC}}{m\omega^2 r_0^2}$$

Ecuación 2.8



Figura 2.10. Esquema básico del octopolo.

$$q = n(n-1) \frac{eV_{RF}}{m\omega^2 r_0^2}$$

Ecuación 2.9

¹⁶ El término termalizar es una traducción del inglés thermalize. Asimismo, el término aceptación proviene del inglés acceptance. Aunque se encuentran en la literatura científica no están reconocidos por la RAE. Se emplean en este contexto por congruencia con el resto de las publicaciones del mismo campo.

donde n es el orden del multipolo (número de pares de polos), e es la carga del electrón y m la masa del ion.

Región de estabilidad: es la región del espacio de fases (a, q) que permite la transmisión de iones a través de un campo multipolar infinitamente largo. Las partículas cargadas dentro de este espacio tienen trayectorias estables.

Aceptancia: referida a un multipolo describe el recinto del espacio de fases (posición, velocidad) en coordenadas cilíndricas ($r, dr/dt$) para el cual un ion con trayectoria estable dentro del volumen del multipolo tiene un desplazamiento radial menor que r_0 . Está directamente relacionada con la eficiencia de transmisión del multipolo.

La ORS se encuentra situada entre los dos cuadrupolos (ver figura 2.6) y consta de:

- Lente Cell Focus
- Lente Cell Entrance
- Octupolo
- Lente Cell Exit

Los parámetros relevantes para la operación de este dispositivo son: los voltajes de las lentes, el voltaje *offset* de las barras del octupolo (*OctP Bias*), la amplitud de la señal de RF (*OctP RF*) y los flujos de He, H u otros gases que pueden ser introducidos en la celda.

El dispositivo de la ORS ofrece varios modos de operación, según cuál sea el gas que se introduce en la celda: ausencia de gas (*Standard Mode*), colisión con helio (*Collision Mode*) y reacción con hidrógeno u otro gas (*Reaction Mode*). En modo estándar los iones deben igualmente atravesar la celda, que no pierde su acción de enfoque sobre el haz. Los parámetros de la ORS toman distintos valores en cada uno de los modos citados, ya que cada una de las formas de operación de la celda tiene una finalidad diferenciada dentro del objetivo común de eliminar las interferencias poliatómicas.

2.3.2.2 Lente *Cell Entrance*.

Para todo modo de operación, la celda recibe el haz que sale del primer cuadrupolo, Q1, y que es enfocado por la lente *Cell Focus*, a fin de optimizar su transmisión. La función de la lente *Cell Entrance* es controlar la energía de los iones que atravesarán el octupolo. Este control se hace necesario por dos razones fundamentales:

1. Los distintos voltajes aplicados a las barras del octupolo dan lugar a campos eléctricos que no se limitan al interior del dispositivo, tal y como sería deseable. A consecuencia de la longitud finita de las barras, los campos generados en el interior llevan asociados campos irregulares a la entrada y la salida del multipolo, que se denominan *campos marginales* o *fringing fields*. La dependencia con z (ver figura 2.10) de V_{RF} y V_{DC} es como $1/z^2$ fuera del octupolo (Tanner, Baranov and Bandura 2002). Por tanto, los parámetros a y q dependen de la posición del ion cuando se encuentra fuera de la celda. Los valores de V_{RF} y V_{DC} que proporcionan estabilidad a las trayectorias de las partículas en el interior de la celda no tendrán el mismo efecto – en general – para el exterior de la misma; los campos marginales

tienen un efecto desestabilizador en la trayectoria de las partículas, que podrían quedar fuera de la zona de aceptación, llegando a colisionar contra las propias barras que constituyen el octopolo en lugar de ser transmitidas (Tanner, Baranov and Bandura 2002).

Para que estos campos marginales expulsen al ion entrante fuera de la zona de aceptación es necesario que la partícula sufra algunos ciclos de la señal de RF (Tanner, Baranov and Bandura 2002) y este efecto puede evitarse controlando la velocidad (y por tanto energía cinética) de la partícula a la entrada del octopolo. La lente *Cell Entrance* tiene un voltaje negativo fijo (en modo estándar) que acelera al ion, disminuye el efecto desestabilizador de los campos marginales y mejora la transmisión del dispositivo.

2. Según interese trabajar en modo reacción o colisión, la distribución de energía cinética de los iones en el interior la celda convendrá que sea cuasi-térmica o no térmica respectivamente, según se detalla en las secciones 2.3 y 2.4. El modelo 8800 de Agilent Technologies® permite realizar análisis en uno u otro modo según se elija un gas reactivo o uno inerte como el He. Sin embargo, la distinción entre los dos modos de trabajo va más allá de la elección del gas. Bandura (Bandura, Baranov and Tanner 2001) señala que, en una celda de colisión, las condiciones necesarias son: baja presión del gas (aproximadamente 0,1 mTorr (Tanner and Baranov 1999)) y energía cinética de los iones entre 20 y 100 eV, (Tanner and Baranov 1999). De esta manera se fomentan las colisiones poco frecuentes pero de alta energía, que favorecen la fragmentación de los iones poliatómicos interferentes. La fragmentación únicamente se da en aquellas moléculas cuya energía de enlace es comparable a la energía máxima en el sistema de referencia del centro de masas, SRCM, ver ecuación 2.25. Por otro lado, si el octopolo debe funcionar en régimen de celda de reacción, es conveniente una alta presión del gas y pequeña energía cinética para los iones del haz. Bajo estas condiciones se producen muchas colisiones entre iones y moléculas del gas, incrementándose la probabilidad de reacción. Resulta conveniente que en el modo reacción se procure una condición cuasi-térmica, pues dicho estado proporciona cierta selectividad para las reacciones permitidas y prohibidas (de acuerdo a las características cinéticas y termodinámicas de cada reacción). Afirma Bandura (Bandura, Baranov and Tanner 2001) que en la celda se ha alcanzado un estado térmico cuando las distribuciones de energía de los iones de los analitos y de los productos de reacción son indistinguibles. El establecimiento de una condición térmica puede comprometer la transmisión del haz en la celda, por lo que resulta más adecuado tratar de conseguir una condición cuasi-térmica, en la cual la energía total de los iones es del orden de 0,1 eV (Tanner, Baranov and Bandura 2002). Debe advertirse que el equipo empleado en este trabajo no está diseñado para obtener datos acerca de la energía de los iones en el interior de la celda, y que la existencia de un estado térmico o cuasi-térmico no puede comprobarse experimentalmente.

2.3.2.3 El octopolo.

La ORS tiene como bloque central un octopolo, si bien no es ésta la única opción para celdas de colisión/reacción; distintas casas comerciales incorporan multipolos de órdenes menores: cuadrupolos y hexapolos.

Como apunta Tanner (Tanner, Baranov and Bandura 2002) en un multipolo de orden n las trayectorias de un ion de masa m y carga e dependen del voltaje aplicado a los polos, que en el caso general tendrá la forma:

$$\phi_0 = V_{DC} - V_{RF} \cos(\omega t)$$

Ecuación 2.10

El potencial en el espacio entre las barras viene dado, en coordenadas cartesianas, por:

$$\phi = \phi_0 (x^2 + y^2)^{n/2} \frac{1}{r_0^n} \cos \left[n \cdot a \cdot \tan \left(\frac{y}{x} \right) \right]$$

Ecuación 2.11

Las ecuaciones de movimiento determinan la trayectoria del ion:

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = \frac{e}{m} E_x$$

Ecuación 2.12

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = \frac{e}{m} E_y$$

Ecuación 2.13

donde E_x y E_y se obtienen como el gradiente del potencial ϕ :

$$E_x = - \frac{\partial}{\partial x} \phi$$

Ecuación 2.14

$$E_y = - \frac{\partial}{\partial y} \phi$$

Ecuación 2.15

donde:

$$\frac{\partial}{\partial x} \phi = \phi_0 n \left[\frac{(x^2 + y^2)^{1/2}}{r_0} \right]^n \cdot \frac{x \cdot \cos \left(n \cdot a \cdot \tan \left(\frac{y}{x} \right) \right) + y \cdot \sin \left(n \cdot a \cdot \tan \left(\frac{y}{x} \right) \right)}{(x^2 + y^2)}$$

Ecuación 2.16

$$\frac{\partial}{\partial y} \phi = \phi_0 \cdot n \left[\frac{(x^2 + y^2)^{1/2}}{r_0} \right]^n \cdot \frac{-y \cdot \cos\left(n \cdot a \cdot \tan\left(\frac{y}{x}\right)\right) + x \cdot \sin\left(n \cdot a \cdot \tan\left(\frac{y}{x}\right)\right)}{(x^2 + y^2)}$$

Ecuación 2.17

ω es la frecuencia angular del campo de RF, n es el orden del multipolo, r_0 es el radio de la circunferencia en torno a la cual se distribuyen los polos (ver figura 2.10) y a es uno de los parámetros de Mathieu.

En un cuadrupolo ($n = 2$), las trayectorias en las direcciones x e y normales al eje de simetría son independientes entre sí, ya que:

$$\frac{d}{dx} \phi = \frac{2\phi_0}{r_0^2} x$$

Ecuación 2.18

$$\frac{d}{dy} \phi = -\frac{2\phi_0}{r_0^2} y$$

Ecuación 2.19

y las ecuaciones de movimiento se encuentran desacopladas

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + [a \pm 2q \cdot \cos 2(\xi - \xi_0)] u = 0$$

Ecuación 2.20

$$\frac{\partial^2 z}{\partial \xi^2} = 0$$

Ecuación 2.21

donde $u = x, y$, $\xi = \frac{1}{2}(\omega \cdot t)$ y ξ_0 es la fase inicial del campo de radiofrecuencia.

Como consecuencia de esta característica, el diagrama de estabilidad en el espacio (a, q) es independiente de las coordenadas (x, y) que definen la posición del ion. La región de estabilidad tiene fronteras perfectamente definidas: un ion de m/z dado sólo puede tener

trayectoria estable o inestable, razón por la cual estos multipolos son adecuados para la construcción de filtros de masas.

En multipolos de mayor orden ($n = 3$ hexapolo, $n = 4$ octopolo) los movimientos en x e y están acoplados y la región de estabilidad no tiene fronteras bien definidas: un ion puede tener trayectoria estable, parcialmente estable o inestable. A diferencia de los cuadrupolos, no son buenos filtros de masas. Además existe un diagrama de estabilidad para cada posición del ion a la entrada del multipolo. Según Tanner et al. (Tanner, Baranov and Bandura 2002) la región de estabilidad en el espacio (a, q) de un hexa- u octopolo es mayor que la de los cuadrupolos; iones de un rango de masas más amplio son simultáneamente estables, es decir, su *paso de banda* es mayor. Esta característica de los multipolos de orden superior a $n=2$ los hace adecuados para ser presurizados con gases de colisión o de reacción. Tras cada colisión, el ion debe estar dentro de las regiones de aceptación y estabilidad para atravesar la longitud del multipolo. Con estos objetivos resulta más conveniente emplear hexapolos (u octopolos) que cuadrupolos.

2.3.2.4 La lente *Cell Exit*.

Como consecuencia de la interacción con las moléculas del gas, los iones que abandonan el octopolo han perdido una fracción de su energía cinética. A la salida de la ORS se encuentra situada la lente *Cell Exit*, cuya función es regular la energía con la que los iones entran en el analizador. Tiene un papel destacado en la discriminación por la energía cinética KED, tal y como se explica en la sección 2.3.3.

2.3.3 El modo colisión.

2.3.3.1 Introducción.

El objetivo del modo colisión es impedir que los iones poliatómicos alcancen el detector. Son dos los fenómenos que, en modo colisión, (Tye, et al. 2002) contribuyen a disminuir la presencia de iones poliatómicos en el haz que llega al detector: fragmentación por colisión (CID) y discriminación por energía cinética (KED). Se describe a continuación el fundamento teórico de estos fenómenos, basado en los mecanismos de transferencia de energía. Igualmente se describen otros efectos observados en presencia de gases de colisión, que comienzan a usarse con finalidad analítica en ICP-MS, como la focalización por colisiones. Finalmente se discute qué condiciones favorecen CID dentro de la ORS del equipo empleado.

2.3.3.2 Transferencia de energía.

En el interior de la celda de colisión coexisten iones del haz generado en la fuente de ICP-MS y moléculas neutras del gas de colisión. Los primeros tienen una velocidad muy superior a las segundas, por lo que considerar a éstas como estáticas resulta una buena aproximación. Las colisiones entre partículas pueden ser de dos tipos: elásticas o inelásticas. Consideremos las colisiones entre un ion del haz, de masa m_1 y energía cinética inicial E_1 , y una molécula neutra del gas, de masa m_2 y energía inicial $E_2=0$.

En una colisión elástica no reactiva no hay transferencia de energía a grados de libertad internos, como son los niveles vibracionales, rotacionales o electrónicos. La energía de cada partícula tras la colisión viene dada, en el sistema de referencia del laboratorio (SRL) por:

$$E_1' = E_1 \left[\frac{m_1^2 + m_2^2}{(m_1 + m_2)^2} \right]$$

Ecuación 2.22

$$E_2' = E_1 - E_1'$$

Ecuación 2.23

En cada colisión, el ion pierde energía proporcionalmente a la masa reducida de las dos partículas. Este efecto se denomina *atenuación de la energía cinética (kinetic energy damping)*. Valores crecientes de m_2/m_1 incrementan la pérdida de energía. Por el contrario, si el neutro tiene una masa mucho menor que la del ion, la transferencia de energía será pequeña. Cuanto mayor sea la masa del neutro respecto de la de la partícula cargada, más energía perderá la segunda y más eficiente será la atenuación de energía en la celda. Colisiones consecutivas reducen la energía del ion hasta el límite térmico ($< 0,1$ eV) (Tanner, Baranov and Bandura 2002), en el cual la partícula tiene un movimiento aleatorio dentro la celda. Este fenómeno se denomina *termalización*¹⁷ de la energía del ion. La termalización total del haz a su paso por la celda comprometería la transmisión de la misma.

Al trabajar en el modo reacción resulta beneficioso alcanzar un estado previo a la termalización total, denominada estado *cuasi-térmico*. En la sección dedicada al modo reacción se trata más ampliamente este tema. En el modo colisión no se persigue siquiera el estado cuasi-térmico. Lo que se pretende es fomentar colisiones entre iones poliatómicos y átomos del gas de colisión en las cuales el ion pierda gran parte de su energía. En cada colisión el ion poliatómico cederá parte de su energía, pero no se debe olvidar que los iones de los analitos sufrirán el mismo proceso. La efectividad del modo colisión se basa en la diferencia entre secciones eficaces de colisión de ambos tipos de iones. Un poliatómico es siempre más voluminoso que el analito de su misma masa. Consecuentemente su sección eficaz de colisión es mayor. Como se comentó anteriormente, a la salida de la celda es posible separar ambos tipos de partículas de acuerdo a sus diferentes distribuciones de energía cinética.

2.3.3.3 Fragmentación por colisión.

En presencia de un gas en la celda, los iones del haz pueden sufrir colisiones tanto elásticas como inelásticas. Si el gas no es inerte, las reacciones químicas pueden ocupar un lugar destacado. En la sección anterior se han desarrollado algunos de los conceptos esenciales asociados a las colisiones elásticas y se han descrito efectos que son de utilidad para la eliminación de interferentes poliatómicos. En la presente sección se hará lo propio con las colisiones inelásticas no reactivas (Tanner, Baranov and Bandura 2002), (Bandura, Baranov and Tanner 2001).

¹⁷ Al igual que termalizar, este término y sus derivados no están aceptados por la RAE, pero se emplean aquí por homogeneidad con el resto de la literatura.

En este segundo tipo de interacción entre iones y átomos neutros del gas sí hay transferencia de energía a grados de libertad internos, si bien colisiones posteriores pueden transformar esta energía en energía cinética de traslación. Si la energía acumulada en un nivel vibracional¹⁸ es suficiente, el enlace se rompe y la molécula se fragmenta. Es el fenómeno denominado *fragmentación inducida por colisión*, o CID (Collision Induced Dissociation). La fragmentación puede darse tras una o varias colisiones. En el primer caso la energía de las partículas involucradas puede repartirse entre los distintos grados de libertad internos y no sólo en el vibracional, por lo tanto es de esperar que sean más probables para energías de colisión sensiblemente superiores a la energía del enlace. En el segundo caso la fragmentación se produce cuando la energía acumulada en un mismo nivel vibracional tras un choque es suficiente para romper el enlace. Ambos tipos de fragmentación se ven favorecidos bajo condiciones en las cuales los iones sufran menos de una colisión por cada ciclo de la señal de radiofrecuencia, ya que de esta manera acumulan mayor energía entre colisiones. En términos de parámetros de la celda conviene bajas presiones del gas¹⁹ para una frecuencia de RF dada.

Las ecuaciones 2.22 y 2.23 describen la energía de las partículas tras la colisión, vista en el sistema de referencia del laboratorio (SRL), sin embargo es más conveniente expresar estas magnitudes en el sistema de referencia del centro de masa (SRCM) para obtener información útil al propósito de este trabajo.

Como en la sección anterior, se considera al átomo neutro como estacionario, de masa m_2 y el ion de masa m_1 y energía inicial E_1 . La energía del centro de masas es:

$$E_{CM} = E_1 \left[\frac{m_1}{m_1 + m_2} \right]$$

Ecuación 2.24

La máxima energía que puede transferirse a grados internos de libertad en una colisión es la energía del ion vista desde el SRCM:

$$E_{m\acute{a}x} = E_1 - E_{CM} = E_1 \left[\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right]$$

Ecuación 2.25

La celda de colisión/reacción disponible se asemeja a una trampa de iones bidimensional en el sentido de que es capaz de acotar las trayectorias de los iones en dos grados de libertad (distancia radial al eje y ángulo polar), pero no impide el movimiento a lo largo del eje de la celda (eje z). La posibilidad de que los iones escapen de la celda limita la capacidad de controlar el tiempo que permanecen en su interior, aspecto que reduce la eficiencia de una celda bidimensional con respecto a la celda de confinamiento tridimensional. De la ecuación 2.25 se deduce que, para fomentar la fragmentación por colisión simple es conveniente que el

¹⁸ Este término no está aceptado por la RAE, pero se emplea aquí por homogeneidad con el resto de la literatura.

¹⁹ El programa de control del instrumento permite controlar el caudal que entra en la celda. Caudales crecientes provocan mayores presiones en el interior de la celda.

neutro tenga una masa tan grande como sea posible. Desafortunadamente esta condición también hace máximas las pérdidas por dispersión.

2.3.3.4 Enfoque por colisiones.

En condiciones habituales de operación de las celdas de reacción, los iones deben ser acelerados previamente a su entrada en el octopolo, pues deben vencer el flujo de gas que abandona la celda por el orificio de entrada de las partículas. En cada colisión con un átomo neutro, el ion pierde una fracción de su energía cinética y su energía total disminuye. La primera fase de la amortiguación de la energía de los iones es la transformación –por colisiones – de la energía axial en radial. La excitación radial puede llevar a los iones a colisionar contra las barras del multipolo, empeorando con ello la transmisión del haz. En las celdas en las que se aplica un campo con componente de radiofrecuencia los iones sufren una fuerza restauradora (Tanner, Baranov and Bandura 2002) que los devuelve al espacio en torno al eje del multipolo. El proceso de transferencia de energía entre los modos axial y radial continúa hasta que ambos modos alcanzan el equilibrio. La energía axial puede llegar a relajar hasta valores cuasi-térmicos (0,1 eV), no así la energía radial, que continúa siendo excitada por el campo de RF.

El enfoque por colisiones está estrechamente relacionado con la amortiguación de la energía y la termalización anteriormente descritas. Las colisiones que inicialmente incrementan la energía radial acaban por relajar los dos modos, radial y axial, disminuyendo la energía total del ion, que finalmente será desplazado hacia el mínimo del pozo de potencial generado en el interior del multipolo, localizado cerca del eje de simetría (Tanner, Baranov and Bandura 2002).

Para flujos crecientes del gas neutro el efecto del enfoque por colisiones se ve sobrepasado por las pérdidas dispersivas.

2.3.3.5 Discriminación por la energía cinética.

El equipo disponible para el presente estudio dispone de una guía de iones octopolar, a diferencia otros dispositivos de ICP-MS, que emplean hexapolos y cuadrupolos.

No se ha encontrado una descripción detallada de los fenómenos que tienen lugar en el interior de la ORS en el modo colisión, por lo que a continuación se ofrece una hipótesis que deriva de la información recogida de la literatura (McCurdy, Woods and Potter 2006), (Tanner, Baranov and Bandura 2002).

A la entrada de la celda se encuentra la lente *Cell Entrance* ya descrita en la sección 2.3.2.2, que permite regular la energía cinética inicial. La velocidad debe ser aquella que procure una solución de compromiso entre dos necesidades opuestas: por un lado debe ser suficientemente alta como para minimizar el efecto desestabilizador de los campos marginales, pero suficientemente baja como para que los iones sufran un número conveniente de ciclos de la señal de RF en el interior del octopolo, y con ello una cantidad suficiente de colisiones con los átomos del gas.

El diámetro interno del octopolo del instrumento empleado es pequeño²⁰ y como consecuencia también lo son los orificios de entrada y salida del gas en la celda, aspecto que permite trabajar a presiones que son mayores que las obtenidas con cuadrupolos o hexapolos (McCurdy, Woods and Potter 2006) aún con pequeños flujos de gas (0-10 mL/min). La finalidad es fomentar las colisiones entre iones y átomos neutros. A medida que el haz progresa en la celda los iones experimentan colisiones con los átomos neutros y ven amortiguada su energía cinética axial, pero no tanto como para llegar a una condición térmica. En estas condiciones de alta energía de interacción (mayor que 1 eV) la colisión puede entenderse como un choque de esferas duras (Bandura, Baranov and Tanner 2001). La sección eficaz será proporcional al cuadrado de la suma de los radios atómicos y/o moleculares de las partículas en la colisión. Todo poliatómico de una masa dada tiene un volumen mayor que el analito de esa misma masa y consecuentemente, la sección eficaz de colisión con un átomo de He será mayor para un poliatómico que para un ion de un analito. Al final del recorrido en la celda, los interferentes presentarán una distribución de energía cinética diferenciada (y de valor medio menor) que la de los iones elementales. En la figura 2.11 se muestra un esquema conceptual.

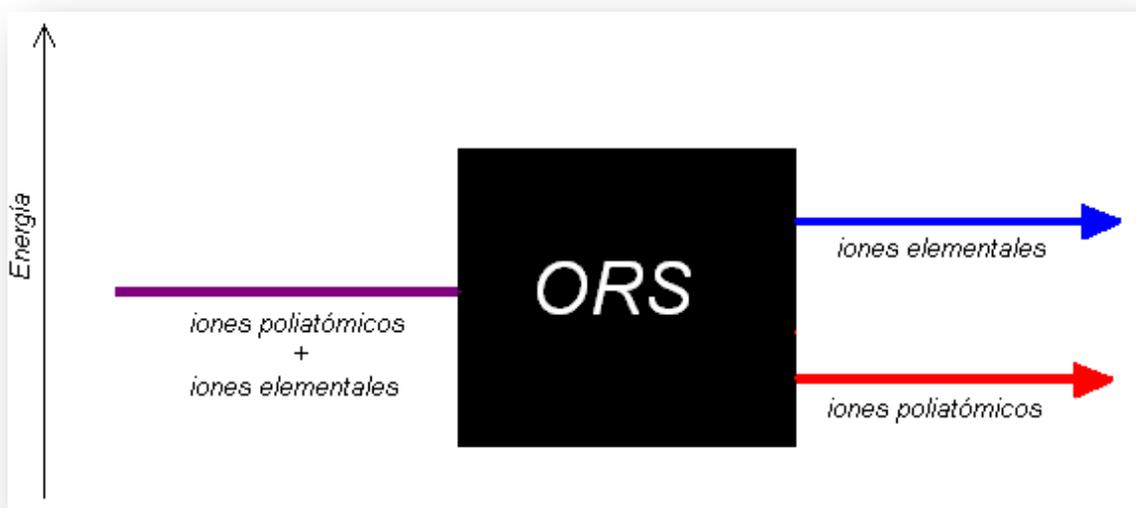


Figura 2.11. Esquema de la segregación por energía de poliatómicos e iones elementales.

A la salida de la celda existe una segunda lente ya descrita, *Cell Exit*, cuyo objetivo es regular la energía de las partículas emergentes de la ORS, ya sea acelerándolas o frenándolas según las necesidades analíticas y las características del haz en cada caso particular.

Entre la salida de la ORS y la entrada del segundo cuadrupolo se encuentra la lente *Plate Bias*. La función de esta lente es volver a enfocar los iones tras la ORS. Tras superar la lente *Plate Bias* los iones llegan al cuadrupolo Q2, cuyo voltaje de *offset* depende del atribuido al *offset* del octopolo. Durante la sintonización del instrumento, siempre previa a todo análisis, se optimizan los valores de los parámetros que controlan la ORS, los voltajes de las lentes y los voltajes de *offset* para maximizar la sensibilidad y minimizar el nivel de poliatómicos que llegan al detector.

²⁰ El diámetro interno del octopolo es de aproximadamente 50 mm, Agilent Technologies® parece indicar que el diámetro interno típico de dispositivos similares toma valores mayores.

2.3.3.6 Gases de colisión.

En el modo colisión se trata de paliar solapamientos isobáricos empleando los fenómenos descritos en las secciones anteriores (CID y KED). La elección del gas de colisión debe basarse en las características de ambos fenómenos y el objetivo debe ser doble: minimizar los aspectos perjudiciales para la medida y optimizar los efectos positivos tanto de CID como de KED.

El gas elegido debe ser inerte, ya que de lo contrario podría dar lugar a nuevas interferencias como consecuencia de reacciones con los iones del haz. Gases pesados dan valores mayores para la energía máxima transmitida a grados internos de libertad, y esto sería deseable para eliminar iones poliatómicos mediante CID si dicha condición no maximizara, simultáneamente, las pérdidas por dispersión de iones de analitos. Si desea emplearse la discriminación por la energía cinética (KED), también sería preferible un gas pesado que haga máxima la pérdida de energía de las especies poliatómicas en cada colisión. De nuevo debe tenerse presente que los iones de interés tienen cierta probabilidad de sufrir colisiones, perder parte de su energía cinética axial (a lo largo del eje de la celda) y comprometer la transmisión del haz a través del multipolo. Además, un gas neutro muy pesado llevaría al sistema completo a una condición térmica tras un reducido número de colisiones. Esta situación no es la óptima en el modo colisión, pues dificulta la discriminación a la salida de la celda. Un gas cuyas moléculas sean poliatómicas puede acumular energía tras varias colisiones en grados internos de libertad, restando eficiencia a la fragmentación tras la colisión simple entre un ion poliatómico y una molécula del gas.

El gas disponible en el modelo 8800 de Agilent Technologies® para el modo colisión es He. Se trata de un gas noble – inerte – que no reacciona con las especies químicas presentes en la matriz de la muestra ni con los iones de interés, evitándose simultáneamente las pérdidas en la respuesta instrumental y la generación de nuevas interferencias. La molécula de He no puede almacenar energía en grados de libertad internos porque es monoatómica. Esta característica es deseable cuando se trata de eliminar interferentes mediante CID en una celda con confinamiento bidimensional de los iones. Su masa es menor que la de cualquier elemento objeto de estudio. Las pérdidas de señal debidas a dispersión son mínimas gracias a esta característica. La energía máxima que puede transferirse a grados de libertad internos de un poliatómico será menor que en el caso de usar gases más pesados, lo que hace del He un gas poco eficiente para CID. Por el mismo motivo, la amortiguación de la energía cinética axial de los poliatómicos requerirá más colisiones con He que usando otro gas.

2.3.4 El modo reacción.

2.3.4.1 Introducción.

El objetivo del modo reacción en el modelo 8800 de Agilent Technologies® es suprimir las interferencias espectroscópicas causadas por aquellos iones poliatómicos que sean susceptibles de reaccionar con hidrógeno u otros gases como el amoníaco o el oxígeno.

Independientemente del gas, existen ciertos factores que afectan a la eficiencia de reacción²¹: la termodinámica y la cinética de la reacción y el número y energía de las colisiones ion-neutro (Bandura, Baranov and Tanner 2001).

²¹ A nivel microscópico se define la eficiencia de una reacción ion-molécula como la fracción de colisiones que da lugar a reacción (ver [Bandura et al., 2001]).

Si se alcanza una condición térmica en la ORS una reacción exotérmica transcurrirá según su cinética particular, pero una endotérmica no tendrá lugar – salvo condiciones especiales que se estudiarán en mayor profundidad posteriormente (ver sección 2.3.4.3). El carácter exotérmico es condición necesaria, pero no suficiente, para que una reacción pueda ser empleada con éxito en la ORS. Si la velocidad de reacción es pequeña, la utilidad se ve reducida. Otro parámetro importante es el número y energía de las colisiones. Ambas características dependen de la presión del gas en la celda. Bandura (Bandura, Baranov and Tanner 2001) afirma que la dependencia del número y energía de las colisiones con la presión del gas no es lineal a bajas presiones, sino que parece existir un primer paso que involucra la amortiguación de la energía cinética del ion (Tanner et al. estiman la energía cinética del ion a la entrada de la celda en unos 20 eV (Tanner, Baranov and Bandura 2002)). Cuando ha alcanzado valores por debajo de 1 eV el número de colisiones depende de forma aproximadamente lineal con la presión.

En condiciones no térmicas la energía axial de los iones debe incluirse en los cálculos termodinámicos que señalan a una reacción como endotérmica o exotérmica y este cálculo no es inmediato. Lo habitual en este tipo de dispositivos es llevar al conjunto de iones y moléculas del gas a un estado cuasi-térmico (procurando altas presiones del gas de reacción en el interior de la celda o incluyendo cierta presión parcial de un gas inerte como el He que procure la termalización de los iones del haz), en el cual la energía axial de los iones contribuye, pero poco, a la energía de reacción, por lo que es posible emplear los datos de la cinética y la termodinámica del equilibrio térmico como aproximación útil al objetivo analítico. Lo mismo sucede con los valores de la constante de reacción; lejos del equilibrio térmico sería erróneo emplearlos, pero en estado cuasi-térmico son útiles como aproximación al comportamiento real.

Como se mencionó en secciones anteriores, no es conveniente llevar al conjunto de iones y moléculas del gas hasta un estado térmico completo que comprometería la transmisión de la celda. El estado cuasi-térmico proporciona otra ventaja adicional, que es la capacidad de discriminar por KED aquellas interferencias generadas en la propia celda. Cuando se emplea H para eliminar por reacción ciertas moléculas, pueden generarse nuevos interferentes no deseados. Éstos tienen una energía cinética muy inferior a la de los iones del haz, aún cuando éste se haya llevado a un estado cuasi-térmico; de esta manera puede evitarse que los interferentes así formados lleguen al detector.

2.3.4.2 Tipos de reacción.

Las reacciones que pueden tener lugar en la celda de reacción se han clasificado (Tanner, Baranov and Bandura 2002) en:

Reacciones de transferencia de carga: $A^+ + B \rightarrow B^+ + A$, se encuentran entre las reacciones más ampliamente utilizadas y más abundantes en las celdas de reacción para ICP-MS en las que se emplean algunos gases como el NH_3 , si bien no ha sido posible encontrar ningún ejemplo con H.

Las reacciones que implican la transferencia de una partícula pequeña son las siguientes (Tanner, Baranov and Bandura 2002):

Transferencia de un protón: $AH^+ + B \rightarrow BH^+ + A$

Transferencia de un átomo de Hidrógeno: $A^+ + BH \rightarrow AH^+ + B$

Transferencia de un ion hidruro: $A^+ + BH \rightarrow B^+ + AH$

Se denominan reacciones de condensación a aquellas que implican la transferencia de una partícula distinta del Hidrógeno. Entre ella cabe destacar:

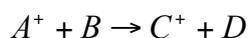
Reacciones de oxidación: $A^+ + BO \rightarrow AO^+ + B$ son reacciones selectivas y cuya velocidad de reacción es alta. Son reacciones muy sensibles a la estabilidad termodinámica de los productos, tanto del óxido como del neutro (Tanner, Baranov and Bandura 2002). Este tipo de reacción es beneficioso si se fomenta de manera controlada, pero puede resultar perjudicial si la oxidación afecta a especies de interés para el análisis, pues disminuye la respuesta instrumental para ese elemento concreto y da lugar a nuevos interferentes poliatómicos (ver sección 2.2).

Reacciones de asociación (clustering): $A^+ + B \rightarrow A \cdot B^+$. Los productos de estos procesos pueden generar solapamientos isobáricos. Según Tanner (Tanner, Baranov and Bandura 2002) este tipo de reacciones se han observado en presencia de agua, que se halla en cierta concentración en los gases que alimentan las celdas de reacción.

2.3.4.3 Termodinámica de reacciones.

La entalpía H_f , es una función de estado que se define para un sistema en condiciones de equilibrio dadas. La entalpía de formación de una especie X a temperatura T se define como la cantidad de calor necesario para producir X a partir de sus componentes en condiciones estándar, $\Delta H_f(X)$. Se define condición estándar de un elemento como el estado de agregación normal a presión atmosférica y temperatura dada. El calor de formación a 298 K en estado estándar se define como cero.

En la ORS tienen lugar reacciones químicas que pueden representarse como:



Ecuación 2.25. Reacción bimolecular.

Se denomina *entalpía de reacción* a la diferencia de entalpía de productos y reactivos:

$$\Delta H_r = \Delta H_f(C^+) + \Delta H_f(D) - \Delta H_f(A^+) - \Delta H_f(B)$$

Ecuación 2.26. Entalpía de reacción.

Si esta magnitud es negativa la reacción es exotérmica; durante la reacción se libera energía al medio, que puede almacenarse en grados internos de libertad. Si por el contrario es positiva la reacción no tendrá lugar salvo en presencia de una fuente adicional de energía (energía cinética axial del ion, energía suministrada por el generador de RF, etc.). Estrictamente, la energía de reacción viene dada por el incremento de la energía libre, que involucra el

incremento de entropía en el proceso. A efectos prácticos se desprecia el término de entropía por tener un valor presumiblemente despreciable en procesos en los que se intercambia una partícula pequeña, como es el caso de las reacciones descritas en la sección anterior. No existe relación entre la termodinámica y la cinética de una reacción química salvo en un aspecto: si es exotérmica una reacción de transferencia de una partícula pequeña, habitualmente sucede con alta probabilidad y es relativamente rápida. La razón es que dichas reacciones no presentan, por lo general, energías de activación grandes.

2.3.4.4 Cinética de reacciones.

2.3.4.4.1 Introducción.

En presencia del gas de reacción, en la ORS tienen lugar colisiones ion-molécula que se pueden clasificar en reactivas o no reactivas. Las no reactivas tienen como resultado el intercambio de energía sin modificar la naturaleza química de las partículas. Las colisiones reactivas conllevan intercambio de masa y energía cuyo resultado es la transformación de las especies reaccionantes en productos de diferente naturaleza.

A nivel microscópico, la eficiencia de una reacción ion-molécula es la fracción de colisiones que dan lugar a reacción y se ha definido (Bandura, Baranov and Tanner 2001) como el cociente de la constante de velocidad de reacción a la constante de velocidad de colisión. Una reacción ion-molécula tendrá lugar si el ion se encuentra dentro de un área alrededor de la molécula (sección eficaz); la expresión matemática de este parámetro depende de las características de la colisión reactiva.

En este trabajo se tratan en cierta profundidad las reacciones bimoleculares como las enumeradas en la sección 2.3.4.2 Si bien éstas se encuentran entre las más abundantes no son las únicas que tienen lugar en las celdas de reacción. Una reacción bimolecular entre un ion y una partícula neutra viene descrita por la ecuación 2.25.

Consideremos a continuación el modelo que describe la cinética de tales reacciones, a fin de relacionarlas con los parámetros característicos del sistema instrumental que nos ocupa. La velocidad de reacción de A^+ tiene la forma:

$$\frac{d[A^+]}{dt} = -k[A^+][B]$$

Ecuación 2.27. Velocidad de reacción.

donde t es el tiempo de reacción y k la constante de velocidad, cuyas unidades suelen elegirse como $cm^3 molecula^{-1} s^{-1}$. En una celda de reacción, t no es independiente de la concentración $[B]$ del gas de reacción, pero bajo condiciones térmicas y cuasi-térmicas es una aproximación aceptable. Bajo condiciones de pocas colisiones, como se busca en el Modo He, el tiempo de reacción depende de la concentración del gas (presión en la celda) y por tanto del flujo seleccionado.

Para este tipo de reacciones, la expresión de k viene dada por:

$$k = \int P(v)v\sigma(v)dv$$

Ecuación 2.28. Expresión general para la constante de velocidad.

donde v es la velocidad relativa, $P(v)$ es la probabilidad (eficiencia) de que ocurra la reacción a una velocidad determinada y $\sigma(v)$ es la sección eficaz, función igualmente de la velocidad relativa.

En condiciones de operación típicas del modo reacción, la energía del ion es del orden de 0,1 eV, estado cuasi-térmico. En esta situación la colisión no se ajusta al modelo de esferas duras, sino al *modelo de Langevin* (Bandura, Baranov and Tanner 2001). Para energías de interacción menores que 1 eV el ion afecta a la distribución de carga del neutro (que se supone sin momento dipolar por conveniencia: la molécula H_2 no tiene) generando un momento dipolar inducido. La magnitud del momento dipolar es proporcional a la polarizabilidad α de la especie neutra. La interacción entre el ion y el momento dipolar inducido aumenta la sección eficaz por encima de aquella del modelo de esferas duras.

La constante de velocidad puede simplificarse para estados cuasi-térmicos; si además se considera el modelo de Langevin, la ecuación 2.28 quedaría:

$$k_L \approx \sigma_L \cdot v$$

Ecuación 2.29. Constante de velocidad para estados cuasi-térmicos.

Donde k_L representa la velocidad máxima para una reacción bimolecular entre un ion y un neutro sin momento bipolar permanente bajo condiciones cuasi-térmicas. La razón k/k_L es considerada generalmente como una medida de la eficiencia de reacción y describe la fracción de colisiones que dan lugar a reacción.

2.3.4.4.2 Perfil de reacción bimolecular en estado cuasi-térmico.

Si el neutro B está presente en una concentración suficientemente alta y se trabaja en un estado cuasi-térmico, el tiempo de reacción t puede considerarse independiente de [B]. Bajo estas condiciones puede integrarse la ecuación 2.27 para dar una expresión de la dependencia de $[A^+]$ con [B]:

$$[A^+] = [A^+]_0 \exp(-k \cdot t[B])$$

Ecuación 2.30. Dependencia de $[A^+]$ con [B].

Donde $-k \cdot t[B]$ representa el número promedio de colisiones reactivas y por tanto la ecuación 2.30 indica que la concentración de A^+ depende exponencialmente del número de colisiones reactivas.

Tomando logaritmos:

$$\ln[A^+] = \ln[A^+]_0 - k \cdot t[B]$$

Ecuación 2.31. Dependencia de $[A^+]$ con $[B]$.

donde $[A^+]_0$ es la concentración del poliatómico cuando $[B]=0$.

Si A^+ es la especie poliatómica interferente y B es el gas de reacción, $[A^+]$ será proporcional a la respuesta instrumental y $[B]$ a la presión y flujo del gas en la celda. En escala semilogarítmica la representación gráfica tendrá la forma teórica de la figura 2.12.

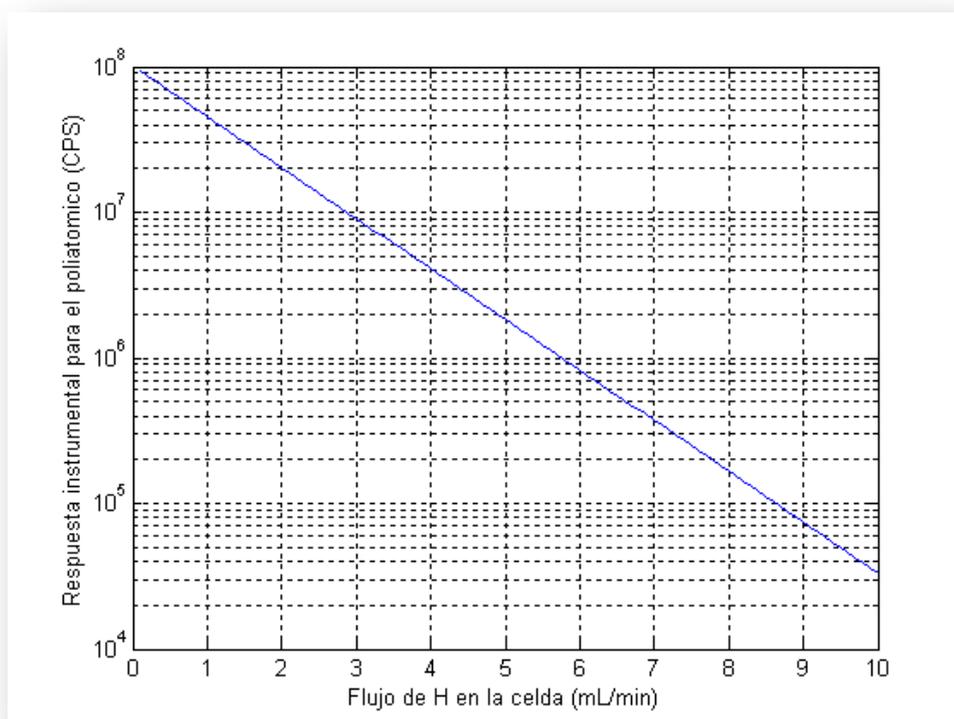


Figura 2.12. Dependencia teórica de la respuesta instrumental de un poliatómico con el flujo de H

Si bien éste es el aspecto que se espera para el caso ideal, en el caso real hay ciertos factores que deben tenerse en cuenta a la hora de interpretar los resultados experimentales, y son:

Termalización: A su entrada en la ORS, el ion tiene una energía axial mayor que la energía radial. En cada colisión con el gas de colisión/reacción el ion cede parte de su energía, que se ve amortiguada. Inicialmente se produce un aumento de la energía radial simultáneamente a la disminución de la energía axial. En ausencia de un campo de radiofrecuencia existiría cierta probabilidad de pérdida de señal por colisión de los iones con las barras del multipolo, pero en presencia del campo el ion sufre una fuerza recuperadora que devuelve la trayectoria al eje del multipolo. La transferencia de energía entre los modos radial y axial continúa hasta que los dos modos se acercan al equilibrio. Para un tiempo suficientemente largo la energía axial debería relajar completamente hacia un estado térmico, pero la energía radial continúa recibiendo la contribución de la señal de RF.

Enfoque por colisiones: Es una consecuencia natural del proceso de termalización. Las colisiones con las moléculas del gas causan inicialmente un aumento en la magnitud de los desplazamientos radiales pero finalmente los iones se ven forzados a permanecer próximos al eje cuando las energías radial y axial se ven amortiguadas conjuntamente. Este efecto puede optimizarse para incrementar la respuesta instrumental en un factor entre 2 y 5 (Tanner, Baranov and Bandura 2002), contribuyéndose a mejorar los límites de detección (por aumento de la estadística de recuento). Este efecto puede observarse a bajos flujos en los perfiles de reacción, donde se localiza un ligero incremento de la tasa de recuento que desaparece para flujos mayores (ver (Tanner, Baranov and Bandura 2002) y (Bandura, Baranov and Tanner 2001)).

Aumento de la sección eficaz de colisión: De nuevo consecuencia del proceso de termalización de los iones del haz. Al reducirse la velocidad axial se aumenta la sección eficaz, que antes de alcanzarse el estado cuasi-térmico (durante las primeras colisiones) sí es función de v . Estrictamente hablando, en las primeras colisiones el modelo adecuado sería el de colisión de esferas duras, en el cual el ion no es capaz de modificar la distribución de carga del neutro y generar un dipolo inducido. En el estado cuasi-térmico σ pasa a ser independiente de v . Durante cierto intervalo temporal existirá un estado intermedio en el cual se produzca el mencionado incremento de la sección eficaz, el número de colisiones reactivas y consecuentemente la eficiencia de reacción. Como consecuencia de una mayor probabilidad de reacción, el poliatómico mostrará una respuesta decreciente.

Dispersión: El decrecimiento de la respuesta instrumental para una especie química en presencia de un gas reactivo no es siempre consecuencia de una reacción química. La dispersión por colisiones puede imitar el comportamiento de una reacción poco eficiente. Deben distinguirse tres componentes dentro del amplio concepto de la dispersión, si bien la principal es la dispersión simple por la colisión entre el ion y el neutro, de tal manera que el ion se ve expulsado fuera de la zona de aceptación del multipolo. Para comprobar si el efecto observado es debido a reacción o a dispersión puede controlarse el comportamiento de otra especie química con igual m/z pero cuya reactividad sea menor o inexistente. Si el segundo y el primer ion tienen perfiles de reacción similares puede sospecharse que el comportamiento del analito estudiado ofrece indicios de dispersión.

Contaminación residual: La existencia de contaminación en el equipo o en la muestra aspirada podría sospecharse si la gráfica muestra – para flujos crecientes - una asíntota horizontal distinta de cero.

Presencia de varias especies químicas: La presencia de más de una especie química en el haz podría generar curvas con más de una asíntota, como ocurre en la figura 2.13. Esta característica puede deberse a presencia de contaminación como ya se ha comentado o a existencia de otras especies químicas en concentraciones mayores. Cada una de las especies presentes reaccionaría de manera distinta con el H sumando una recta de pendiente diferente, complicando la apariencia del perfil de reacción.

2.3.4.5 Especificidad de las reacciones en condiciones cuasi-térmicas.

La situación óptima para la eliminación de un solapamiento isobárico de un poliatómico con un ion elemental por reacción con un gas es aquella en la que el poliatómico reacciona rápidamente con el gas (la pendiente de su perfil de reacción es grande) pero el analito o no reacciona o lo hace muy lentamente. Una condición adicional es que no se generen nuevas

interferencias por reacción en la celda y si tienen lugar, que sean convenientemente retenidas dentro de la celda por discriminación por la energía cinética, KED.

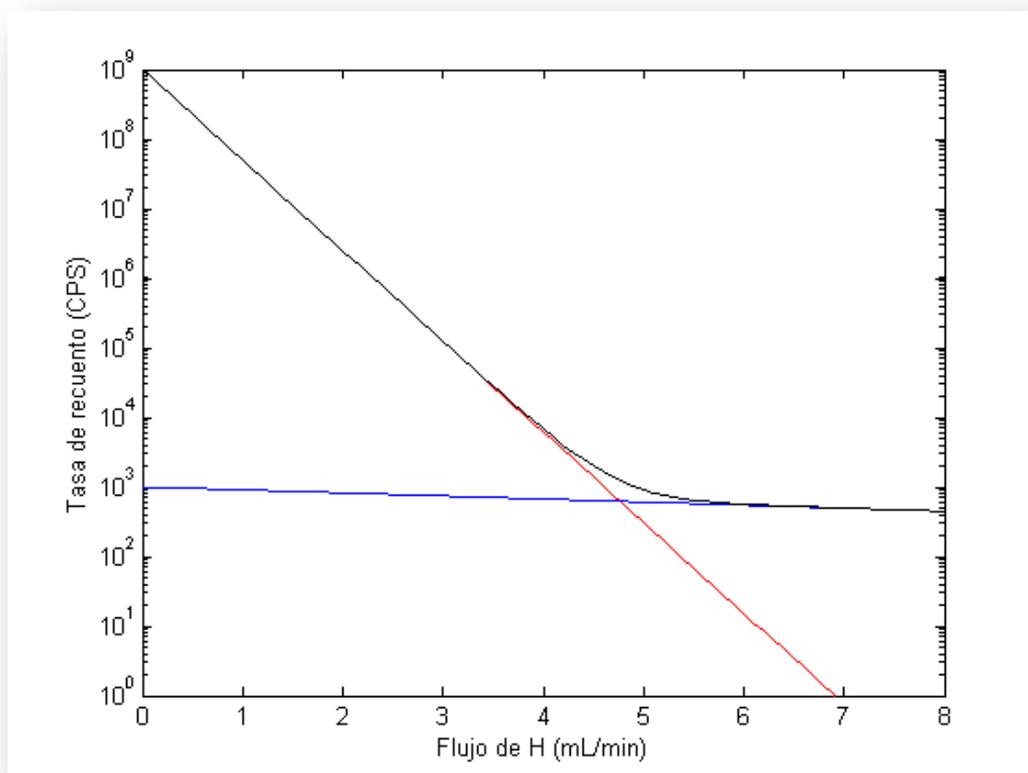


Figura 2.13. Perfil bimolecular con posible contaminación.

En el análisis multielemental son muchos, tanto los analitos de interés como los iones poliatómicos que interfieren con ellos. En la práctica y para medidas de rutina resulta inviable el empleo de varios gases de reacción. Debe tenerse presente que en las determinaciones de rutina de un laboratorio es muy habitual analizar en una misma secuencia de medidas muestras de muy distinta naturaleza, en las cuales los elementos mayoritarios y sus concentraciones no son fijos. Los elementos que deben determinarse tampoco son los mismos en todas las muestras, como tampoco lo son sus concentraciones. Con esta premisa puede deducirse que el operador debe elegir un gas que elimine satisfactoriamente una amplia gama de interferentes, procurando no enmascarar los valores de concentración de las especies bajo estudio.

2.3.4.6 Contribución del campo RF a la energía de reacción.

A la entrada de la celda los iones tienen una energía axial grande fruto de las aceleraciones que ha sufrido previamente. No es ésta la única fuente de energía que puede propiciar la ocurrencia de reacciones que serían endotérmicas en una situación de equilibrio térmico o cuasi-térmico. El campo de radiofrecuencia aplicado a las barras del multipolo genera un incremento de la energía radial de las partículas cargadas que contribuye a la energía total en el estado de pseudo-equilibrio, que se alcanza tras varias colisiones.

La energía del ion en el estado de pseudo-equilibrio depende de varios factores: los parámetros a y q de operación del octopolo y del número de colisiones por ciclo de la señal de RF. El número de colisiones por ciclo de la señal de radiofrecuencia depende a su vez de la presión del gas en la celda (y por tanto del caudal entrante), de la frecuencia de la señal y de su amplitud. Para condiciones típicas de operación la energía total en el estado de pseudo-equilibrio es del orden de 0,1 eV.

2.3.4.7 Química secundaria.

Desde las primeras aplicaciones de la celda de reacción a la espectrometría atómica de masas se hizo evidente que la presencia de un gas de reacción podía dar lugar a nuevas interferencias por reacción con las partículas del haz y del volumen residual de gas del plasma que llega hasta la celda. Estos nuevos iones son susceptibles de generar interferencias con iones de interés. Si en el interior de la celda existe un estado no térmico, aparece una diferencia entre la energía axial de los iones de los analitos (que adquirieron energía cinética en la expansión en la interfase) y los iones producidos en la celda. Es posible emplear KED para resolver en cierto grado los analitos de la fuente de sus interferentes generados por reacción en la celda, de ahí la presencia de una barrera de potencial a la salida de la celda. El grado de resolución de ambas especies depende de la diferencia en las distribuciones de energía cinética axial. Para que KED alcance su máxima efectividad deben darse pocas colisiones, situación que disminuye la eficiencia de reacción. Debe alcanzarse una situación de compromiso entre ambas tendencias opuestas.

2.3.4.8 Modo MS/MS.

El modelo 8800 de Agilent Technologies® permite trabajar en configuración *single quad* o en tándem (MS/MS). La configuración tándem es idónea para eliminar interferencias por solapamiento isobárico en elementos o isótopos determinados, ya que permite ganar especificidad en las reacciones que tienen lugar en la ORS. Pero no todas las interferencias requieren del uso de esta configuración para su eliminación. Puede optarse por el uso de un gas de colisión, o de reacción en configuración *single quad*. No debe olvidarse que, en la configuración MS/MS la sensibilidad se ve reducida respecto al modo *single quad*.

Cuando un cuadrupolo actúa de filtro de masas, recibe un haz constituido por iones de distinta masa (m) y carga (z). Si se desea determinar la concentración de un elemento con una relación $\mu = m/z$ concreta, el instrumento fija los voltajes del cuadrupolo en unos valores tales que sólo los iones con $m/z = \mu$ describan una trayectoria estable al atravesarlo. Los demás iones impactarán contra las barras del cuadrupolo a consecuencia de su trayectoria inestable.

En la configuración *single quad*, el primer cuadrupolo (Q1) actúa como guía de iones, y Q2 es el filtro de masas, que discrimina las especies que se transmiten y las que se eliminan del haz. Esta configuración es equivalente a la que ofrece un ICP-MS de cuadrupolo simple.

En el modo MS/MS se seleccionan parejas de masas (μ_1, μ_2). El cuadrupolo Q1 deja pasar las especies con μ_1 y, simultáneamente, el cuadrupolo Q2 permite que se transmitan los iones con μ_2 . Los m/z μ_1 y μ_2 pueden ser iguales o distintos, y en función de ello, se distinguen dos modos de análisis: *on-mass* y *mass-shift*.

2.3.4.8.1 Modo On-Mass.

En el modo *on-mass*, los dos cuadrupolos están sintonizados para transmitir la misma masa, μ_1 . Q1 deja pasar las especies con $m/z = \mu_1$, tanto analito como interferente. En la ORS ambas especies entran en contacto con el gas de reacción, pero sólo el interferente reacciona y el producto que abandona la celda tiene un m/z distinto, μ_3 . El producto de reacción es rechazado por Q2, que sólo transmite μ_1 . Como Q1 ha rechazado todas las especies con m/z distinto de μ_1 , no se pueden formar nuevos interferentes en la celda.

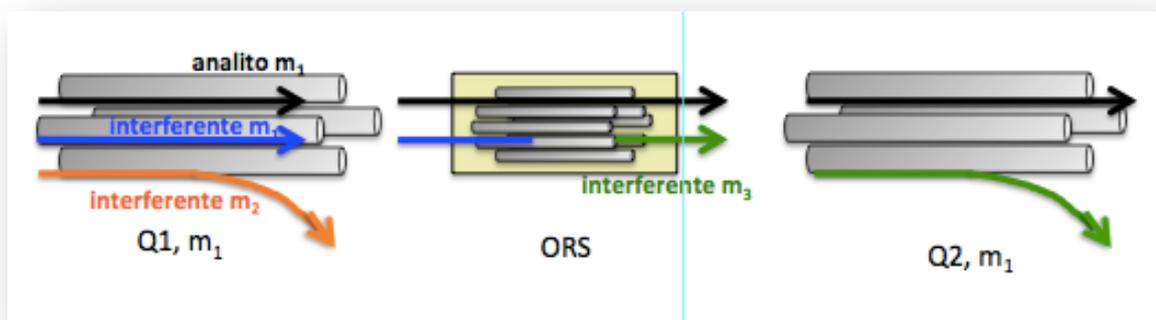


Figura 2.14. Papel de cada cuadrupolo en configuración *on-mass*.

El fabricante describe algunas de las aplicaciones desarrolladas en sus instalaciones para el modo *on-mass*. Entre ellas se encuentra la determinación de V en HCl 20%. El V es un elemento con un solo isótopo estable, de masa 51 amu. En presencia de cloro, como es el caso de esta aplicación, resulta problemático determinar vanadio, pues el poliatómico $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ coincide en $m/z = 51$ amu. Esta especie reacciona con NH_3 para dar ClO neutro y NH_3^+ (cuyo m/z no es 51 amu). Ambas especies son rechazadas por Q2 y no llegan al detector.

Cuadrupolo	Q1	ORS	Q2
Masa transmitida/Gas ORS	$m/z=51$	NH_3	$m/z=51$
Analito	$^{51}\text{V}^+$	$^{51}\text{V}^+$ (no reacciona)	$^{51}\text{V}^+$
Interferente de igual m/z	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow$ $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O} + \text{NH}_3^+$	NH_3^+ , $m/z \neq 51$ $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$, neutro (rechazados)

Tabla 2.1. Ejemplo de determinación de V en configuración *on-mass*.

2.3.4.8.2 Modo Mass-Shift.

En el modo *mass-shift*, los cuadrupolos están sintonizados para transmitir masas diferentes. A la ORS llegan tanto el analito como el interferente, con igual m/z . La celda alberga un gas con el que sólo reacciona el analito (X), y no el interferente. La reacción $X^+ + M \rightarrow XM^+$ desplaza el m/z inicial del analito, μ_1 , a un valor final μ_3 a consecuencia de la combinación del analito (X^+) con otra especie (M). Esta reacción debe estar termodinámicamente permitida y ser despreciable para el interferente, que alcanzará Q2 con su m/z inicial. A Q2 llegan, por lo

tanto, el analito combinado con otra especie (XM^+) y con μ_3 , y el interferente sin modificar, μ_1 . Como Q2 está sintonizado para transmitir μ_3 , sólo el analito desplazado alcanza el detector.

El fabricante describe algunas de las aplicaciones desarrolladas en sus instalaciones para el modo *mass-shift*, y entre ellas se encuentra la determinación de As en presencia de Cl, Ca y Zr. Estos elementos, o combinaciones de ellos, originan interferencias que se eliminan empleando oxígeno como gas de reacción. El As^+ , junto con algunos poliatómicos (de $m/z=75$ amu) y el $^{91}Zr^+$ entran en Q1, que está sintonizado para transmitir sólo $m/z=75$ amu y rechazar el resto. En la ORS entran tanto los poliatómicos como el As^+ . La reacción del As con el O está favorecida y traslada el $^{75}As^+$ de $m/z=75$ amu hasta $m/z=91$ amu (correspondiente a AsO^+). Los interferentes poliatómicos no reaccionan con el oxígeno y llegan a Q2 con $m/z=75$ amu. El cuadrupolo Q2 está sintonizado para transmitir sólo $m/z=91$ amu, por lo que permite al ion AsO^+ alcanzar el detector, pero rechaza los poliatómicos. El Zr⁺ ya fue eliminado del haz por Q1 y tampoco llega al detector.

Cuadrupolo	Q1	ORS	Q2
Masa transmitida/Gas ORS	$m/z=75$	O_2	$m/z=91$
Analito	$^{75}As^+$	$^{75}As^+ + ^{16}O_2 \rightarrow ^{75}As^{16}O^+$	$^{75}As^{16}O^+$ (transmitido)
Interferente de igual m/z	$^{40}Ar^{35}Cl^+$ $^{40}Ca^{35}Cl^+$	$^{40}Ar^{35}Cl^+$ $^{40}Ca^{35}Cl^+$ (no reaccionan)	$^{40}Ar^{35}Cl^+$ $^{40}Ca^{35}Cl^+$ (rechazados)
Interferente de distinto m/z	$^{91}Zr^+$ (rechazado)	-	-

Tabla 2.2. Ejemplo de determinación de V en configuración *mass-shift*.

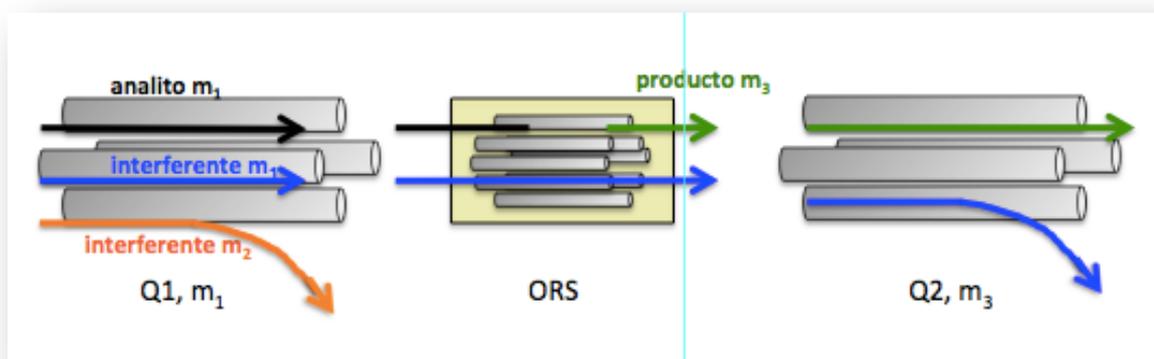


Figura 2.15. Papel de cada cuadrupolo en configuración *mass-shift*.

2.3.4.9 Gases de reacción.

En el modo reacción el objetivo es generar condiciones favorables para que tengan lugar determinadas reacciones en la celda, eliminando solapamientos isobáricos con las especies objeto del análisis. Si bien sólo interesan aquellos procesos que eliminen interferentes por reacción, no debe obviarse la posibilidad de generación de nuevos interferentes. Debe hacerse

notar que resulta más sencillo escoger el gas de reacción para eliminar un interferente concreto de un elemento en particular, que para un análisis multielemental.

El gas debe reaccionar con el interferente, pero no con el elemento interferido. En el caso ideal, la reacción entre el neutro (molécula del gas) y el ion poliatómico debe ser exotérmica y la reacción entre el analito y el neutro, endotérmica (ver sección 2.3.4.3). Si las reacciones del gas disponible con interferente e interferido son ambas exotérmicas puede acudir a las características cinéticas de los procesos y seleccionar aquel gas que reaccione rápidamente con el ion poliatómico, pero lentamente con el monoatómico estudiado.

Otro factor a tener en cuenta es la formación de nuevos interferentes como productos de las reacciones entre los iones poliatómicos y el gas. Existen casos, como del Fe, en los cuales la eliminación de un solapamiento ($^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ en $^{56}\text{Fe}^+$) por reacción (con H) genera interferencia en otro isótopo de interés ($^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ en $^{57}\text{Fe}^+$). Para que esta característica no invalide el uso de gas elegido, el nuevo interferente deberá poder eliminarse por reacción con el mismo gas. El caso del Fe puede resolverse empleando H como gas de reacción, pero la complejidad del problema crece en análisis multielementales para los que sólo se dispone de un único gas de reacción.

En secciones anteriores se ha descrito el efecto que la termalización ejerce sobre la sección eficaz de colisión. Un gas cuyas moléculas estén compuestas por varios átomos posee más grados de libertad que un gas monoatómico y por tanto absorbe más eficazmente la energía en una colisión, amortiguando la energía de los iones en menos colisiones que un gas monoatómico. Una característica que podría verse como positiva puede llevar a la termalización completa de los iones y reducir la capacidad de la celda para transmitir el haz.

La masa de la molécula neutra tiene también un papel destacado en la termalización. Atendiendo a la ecuación 2.25, a mayor masa del neutro mayor será la energía máxima que puede transmitirse a grados internos de libertad y mas eficientemente será amortiguada la energía de los iones poliatómicos. No debe olvidarse que a mayor masa del neutro también se hacen máximas las pérdidas por dispersión (Bandura, Baranov and Tanner 2001).

Distintas casas comerciales incluyen en sus instrumentos muy diferentes gases de reacción, así en la literatura pueden encontrarse estudios sobre la idoneidad de muchas especies como gas de reacción: CO, NH₃, H₂, O₂, etc. (Bandura, Baranov and Tanner 2001), (Du and Houk 2000), (Eiden, Barinaga and Koppenaal, [Eiden et al., 1996] 1996), (Koyanagi, et al. 2000), (Feldmann, Jakubowski and Stuewer 1999a).

El instrumento empleado en el presente trabajo dispone de O, H o NH₃ como gases de reacción.

2.3.4.9.1 Hidrógeno.

Es eficaz en la eliminación de iones poliatómicos en los que participa el Ar (como ArO⁺, ArOH⁺, Ar⁺, Ar₂⁺) y otros elementos mayoritarios (N₂⁺, CN⁺, CO⁺, CC⁺, ArN⁺, ArC⁺, ArCl⁺) (Koyanagi, et al. 2000), (Arnold, Harvey and Weiss 2008), (Feldmann, Jakubowski and Stuewer 1999a) (Anicich 1993), (Feldmann, Jakubowski and Stuewer 1999b). Además es inerte frente a la reacción con muchas especies típicamente estudiadas por espectrometría de masas con fuente de plasma, como Si, V, Mn, Pb, Y, Sb, Th, I, Mg, Al, K, Ca, Sc, Cr, Fe, Ni, Co, Zn, Cu, Ga, As, Se, Rb, Sr, Ag, Cd, In, Cs, Ba, Tl, Bi, U (Eiden, Barinaga and Koppenaal, [Eiden et al., 1996] 1996), (Eiden, Barinaga

and Koppenaal 1997), (Anicich 1993). Algunas especies interferentes, como el ClO^+ son, sin embargo inertes frente a la reacción con H (Koyanagi, et al. 2000).

Se trata de un elemento cuyas moléculas son biatómicas y por tanto tienen grados de libertad internos que le confieren la capacidad de *termalizar* la energía de los iones del haz más eficientemente que gases monoatómicos, pero a su vez su masa es mucho menor que la de otros gases empleados con el mismo fin. Por esta razón algunos autores combinan el H con He. El gas noble, inerte, se emplea como *buffer gas*, cuya finalidad no es otra que procurar cierta amortiguación adicional de la energía de los iones para fomentar las reacciones de los interferentes poliatómicos con el H (Feldmann, Jakubowski and Stuewer 1999a), (Eiden, Barinaga and Koppenaal, [Eiden et al., 1996] 1996), (Du and Houk 2000).

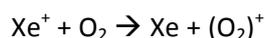
2.3.4.9.2 Oxígeno.

Una de las características que hacen interesante al oxígeno como gas de reacción es, obviamente, su poder oxidante, es decir, su capacidad para ceder un átomo de O a otra especie. Sin embargo, se emplea en la ORS porque es capaz de producir otros fenómenos que resultan útiles a la hora de eliminar interferencias. Entre las aplicaciones recogidas en la literatura, se pueden mencionar:

Reacciones de oxidación: $\text{Ti}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}^+ + \text{O}$

Reacciones de transferencia de carga: $(\text{SO}_2)^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + (\text{O}_2)^+$

Un ejemplo de reacción de oxidación ya se ha descrito en la sección 2.3.4.8.2, dedicada a la configuración *mass-shift*. Un ejemplo de reacción de transferencia de carga es el que describen Shikamori y sus colaboradores (Agilent Technologies 2012), en el que determinan el cociente $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ en el material de referencia NIST 3231 Level 1. La presencia de Xe como impureza en el flujo de Ar que alimenta la antorcha del ICP-MS genera solapamiento isobárico con el ^{129}I , dificultando la determinación correcta del cociente. Los autores eligen el oxígeno como gas de reacción para eliminar la interferencia mediante la reacción de transferencia de carga:



2.3.4.9.3 Amoníaco.

El amoníaco se emplea en muchos casos para fomentar las reacciones de transferencia de carga. Este es el caso de la aplicación que describen Kuwabara y su equipo (Agilent Technologies 2012), en la que determinan Rh en una matriz de Pb. Este caso es particularmente complejo por la presencia de iones $^{206}\text{Pb}^{++}$, que confluyen en $m/z=103$ amu junto con los iones $^{103}\text{Rh}^+$. Los autores evitan el solapamiento introduciendo NH_3 en la ORS. La reacción $\text{Pb}^{2+} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Pb}^+ + (\text{NH}_3)^+$ es exotérmica, mientras que la reacción $\text{Rh}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Rh} + (\text{NH}_3)^+$ es endotérmica. La primera reacción tendrá lugar en la celda, a diferencia de la segunda, que tendrá lugar en un pequeño porcentaje de las colisiones entre los reactivos.

Lemos Batista y su equipo (Lemos Batista, et al. 2009) emplean NH_3 para eliminar con éxito múltiples interferencias en un conjunto de elementos. Particularmente, estudian el flujo óptimo para evitar el solapamiento de $^{35}\text{Cl}^{16}\text{OH}^+$, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ y $^{34}\text{S}^{18}\text{O}^+$ sobre $^{52}\text{Cr}^+$, de $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$ sobre $^{63}\text{Cu}^+$, de $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ sobre $^{51}\text{V}^+$ y de $(^{32}\text{S}_2)^+$ sobre $^{64}\text{Zn}^+$.

CAPÍTULO 3: APLICACIONES DE LA ORS EN MODOS HIDRÓGENO Y HELIO.

3.1 Algunos ejemplos de eliminación de interferencias con la ORS.

3.1.1 Objetivos.

El equipo de ICP-MS empleado dispone de una celda de reacción/colisión con tres modos de trabajo: reacción, colisión y modo mixto (gas de reacción + helio). Cada uno de los tres constituye una herramienta para minimizar los solapamientos isobáricos. El modo reacción se aconseja para eliminar interferentes por reacciones más o menos específicas. El modo reacción con hidrógeno es eficaz en la eliminación de iones poliatómicos en los que participa el Ar (como ArO^+ , ArOH^+ , Ar^+ , Ar_2^+) y otros elementos mayoritarios (N_2^+ , CN^+ , CO^+ , CC^+ , ArN^+ , ArC^+ , ArCl^+), ver sección 3.1.4.9. Los modos reacción con oxígeno o amoníaco son más específicos que el caso del hidrógeno. El modo colisión es menos específico y se aconseja para reducir la presencia de poliatómicos de muy variada naturaleza (McCurdy, Woods and Potter 2006). El modo mixto no se nombra explícitamente en el manual, si bien es una combinación de los dos anteriores, es decir, se añade un pequeño flujo de helio al del gas reactivo.

El objetivo de esta sección es obtener evidencia experimental de la acción de cada uno de los tres modos (reacción con hidrógeno, colisión con helio y mixto) sobre un conjunto de iones poliatómicos que interfieren en algunos de los elementos más problemáticos en las medidas de rutina: Fe, Se y V, y a partir de la información recopilada tener una base sólida para elegir cuál de los 3 modos resulta más adecuado para la determinación correcta de cada uno de ellos. Si bien son muchos más los solapamientos existentes y hay otros dos gases disponibles el estudio se limita a los 3 mencionados por cuestiones de extensión de la presente sección. Se elige el hidrógeno por ser el de aplicación más extendida y carácter más universal, si se atiende a la información ofrecida por el fabricante y a la literatura consultada.

3.1.2 Diseño del experimento.

El experimento tiene 3 partes, una por cada elemento. En cada parte se analizan, consecutivamente, dos disoluciones. Una se denomina *blanco* y la otra, *patrón*. Ambas tienen como matriz HNO_3 1%, en la que habrá disueltos ciertos elementos en diferentes concentraciones.

En el blanco deben estar presentes aquellas especies químicas que puedan dar lugar a poliatómicos interferentes, ya sea por sí mismos o en combinación con los elementos mayoritarios del plasma y/o de la matriz. La concentración de estos elementos es de 100 $\mu\text{g/mL}$. El patrón está formado por la misma disolución que el blanco, a la que se le ha añadido una concentración determinada (1 ng/mL) del elemento que sufre las interferencias. Se han elegido estas concentraciones por dos razones:

1. Muchas especies mayoritarias se pueden encontrar en concentraciones de un orden de magnitud de 100 $\mu\text{g/mL}$ tras diluir la muestra convenientemente antes de introducirla en el equipo. Además, los patrones monoelementales de los que se dispone tienen una concentración de 1000 $\mu\text{g/mL}$, por lo que no resulta viable trabajar con concentraciones mayores.
2. Los elementos de interés suelen medirse en el rango de 0 a 250 ng/mL . Una concentración de 1 ng/mL no presenta – por lo general - problemas por baja tasa de recuento, pero entra

dentro del rango en el que las interferencias resultan problemáticas. Concentraciones mayores podrían no mostrar una variación relativa manifiesta en presencia de interferencias. Concentraciones menores introducirían problemas asociados a bajas tasas de recuento, que no son el objeto de estudio del presente experimento.

Cada una de las partes se realiza tres veces, una en cada modo de la ORS. En todos ellos se registra la respuesta instrumental de blanco y patrón para flujo variable del gas que entra en la celda. Flujos crecientes dan lugar a presiones progresivamente mayores en el interior de la ORS. A lo largo de todo el experimento se registra la respuesta de un conjunto de m/z que se detallan en cada parte. En todos los casos se emplea 1 pico por m/z y el tiempo de integración es 0.1 s.

Modo reacción: El H es el gas elegido para este modo de trabajo. Durante el experimento se varía el flujo del gas entre 0 y 7 mL/min. La finalidad es fomentar las reacciones entre iones poliatómicos y las moléculas H₂.

Modo colisión: El gas disponible es el He, cuyo flujo máximo es 10 mL/min, aunque sólo se alcanzarán 7 mL/min por homogeneidad con el modo reacción. La eliminación de solapamientos se realiza por disociación de las moléculas (CID) o por discriminación por energía cinética (KED).

Modo mixto: De forma similar al modo reacción, se varía el flujo de H en el rango disponible, pero se añade un flujo constante de 2 mL/min de He, generándose una presión parcial de este gas en la ORS. La presencia de átomos de He, inerte, procura cierta amortiguación de la energía cinética axial de los iones poliatómicos (y monoatómicos a la par), de forma que la velocidad relativa de éstos y las moléculas H disminuye, causando un incremento de la sección eficaz de reacción de la especie reactivas. El resultado neto es un mayor porcentaje de colisiones con resultado de reacción.

Interferido	Blanco	Patrón
Fe	HNO ₃ 1%	1 ng/mL Fe en HNO ₃ 1%
Se	HNO ₃ 1%	1 ng/mL Se en HNO ₃ 1%
V	100 µg/mL Cl en HNO ₃ 1%	1 ng/mL V en 100 µg/mL Cl

Tabla 3.1. Esquema de las fases del experimento.

3.1.3 Resultados.

El análisis de resultados se realiza en tres partes.

Inicialmente se estudia la respuesta del blanco para cada m/z de interés. Mientras se introduce el blanco se incrementa progresivamente el flujo del gas He o H y se observa cómo varía el nivel del interferente. En algunos casos será de interés identificar qué procesos están teniendo lugar en el interior de la celda de reacción/colisión con el fin de fomentar un tipo u otro de procesos en futuras sintonizaciones del instrumento.

El segundo paso es conocer cómo afecta la presencia de las interferencias ya estudiadas a los cocientes isotópicos de cada elemento. Para llevar a cabo esta parte se aspira la misma solución de HNO₃ al 1% más los elementos que originan los iones poliatómicos, pero se realiza un dopado con 1 ng/mL del elemento bajo estudio. Los cocientes isotópicos son indicadores

clave de la presencia de interferencias. Si el valor experimental difiere del teórico no se puede afirmar nada sobre los datos de concentración arrojados por un análisis. De la representación gráfica de los cocientes isotópicos se puede deducir qué flujo de gas procura una eliminación satisfactoria de los solapamientos entre el elemento y el interferente.

El tercer y último paso es conocer cómo afecta la presencia del gas de reacción o colisión a la sensibilidad del instrumento para cada elemento. *A priori* no es posible descartar que se produzca reacción del elemento estudiado con el gas de reacción, o que la respuesta disminuya hasta valores despreciables a consecuencia de fenómenos dispersivos. Lo habitual es que la respuesta disminuya y es necesario encontrar un valor de compromiso para el flujo del gas: suficientemente grande como para eliminar las interferencias pero sin afectar decisivamente a la sensibilidad. Para hacer el estudio de la sensibilidad se representa la señal del patrón a la cual se le ha restado la respuesta del blanco. Una forma de cuantificar la bondad de la eliminación del solapamiento es representando el parámetro dado por la ecuación 3.1, al que se denomina ϵ a lo largo del presente capítulo.

$$\epsilon = \frac{(\dot{N} - \dot{B})}{\dot{B}}$$

Ecuación 3.1. Definición de ϵ .

donde \dot{N} representa la tasa de recuento de un elemento dado mientras se aspira la solución patrón que lo contiene, y \dot{B} la tasa de recuento para el mismo elemento, pero cuando la solución que se está analizando es el blanco. Así, $(\dot{N} - \dot{B})$ pretende representar la tasa de recuento del elemento en la solución patrón tras restársele la respuesta del blanco (que vendría a reflejar la respuesta del equipo al elemento solo, en ausencia de los iones poliatómicos interferentes, y la variación de dicha respuesta con flujos de gas variables).

- Si $\epsilon < 1$, la tasa de recuento del blanco es mayor que la tasa de recuento debida únicamente al elemento. No sería posible distinguir el blanco de una solución patrón de 1 ng/mL de analito.
- Si $\epsilon > 1$, la respuesta instrumental debida al elemento es mayor que la respuesta al blanco, sería posible distinguir el patrón de 1 ng/mL del blanco.

De la comparación del valor de ϵ para flujo cero (ausencia de gas) y flujo no nulo, puede obtenerse información cuantitativa sobre la utilidad del modo estudiado para la eliminación de interferencias sobre cada m/z concreto. A partir del estudio de los tres puntos descritos puede decidirse si un modo de trabajo es conveniente para la determinación de cada elemento particular.

3.1.3.1 Hierro.

La disolución del blanco es HNO₃ 1% y la del patrón es 1 ng/mL de Fe. En la tabla 3.2 se muestran los poliatómicos que solapan en cada masa estudiada. El Fe tiene cuatro isótopos (de masas 56, 57, 54 y 58 amu), pero sólo interesan los dos primeros. Los otros sufren solapamientos con isótopos del Cr (⁵⁴Cr) o el Ni (⁵⁸Ni), por lo que no entran dentro de los isótopos elegidos *a priori*. Es conveniente supervisar la masa 52 amu aunque no corresponda a

ningún isótopo del Fe. En esta masa recae cierta tasa de recuento correspondiente al ArO^+ , al igual que en 56 amu. Los perfiles de $m/z = 52$ y 56 deberían ser similares.

m/z	52	56	57
iones	$^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	$^{40}\text{Ar}^{17}\text{O}^+$
poliatómicos			$^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}^+$
Isótopos de Fe		$^{56}\text{Fe}^+$ (91,75%)	$^{57}\text{Fe}^+$ (2,119%)

Tabla 3.2. Iones elementales y poliatómicos en cada m/z .

Es de esperar que los niveles más altos del óxido se encuentren en $m/z = 56$ amu, siendo las otras dos contribuciones menores en varios órdenes de magnitud. En $m/z = 57$ amu confluye además el poliatómico $^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}^+$, que puede formarse en el plasma o en la ORS por reacción con el hidrógeno que ocupa la celda.

Según varios autores (Koyanagi, et al. 2000), (Feldmann, Jakubowski and Stuewer 1999b), (Eiden, Barinaga and Koppenaal, [Eiden et al., 1996] 1996), (Arnold, Harvey and Weiss 2008) es factible eliminar el ArO^+ por reacción con hidrógeno. Adicionalmente, McCurdy y su grupo o han publicado datos acerca de la viabilidad del uso de gas He con el mismo fin (McCurdy, Woods and Potter 2006).

3.1.3.1.1 Modo Hidrógeno.

Formación del interferente. Estudio de los blancos

Inicialmente se analiza sólo HNO_3 1% para comprobar la eficiencia del modo H en la eliminación de los poliatómicos. Las respuestas en $m/z = 52$ y 56 amu corresponden al agregado ArO^+ . La figura 3.1 refleja la respuesta de estos m/z ante una presión creciente de H. De esta representación es posible obtener información acerca la eficacia del modo H para eliminar el ArO^+ .

En ausencia de H (flujo cero) y hasta 0,7 mL/min, la respuesta se mantiene aproximadamente constante, para luego sufrir una caída abrupta seguida de otra suave. El escalón en torno a 0,7 mL/min podría marcar la presión crítica, a partir de la cual la reacción de iones ArO^+ con moléculas H_2 empieza a ser notable.

Para que ocurra reacción entre el ion poliatómico y la molécula neutra H_2 es condición necesaria que se dé una colisión entre ambas partículas, no obstante, debe recordarse que la probabilidad de que tenga lugar una reacción viene influida por la velocidad relativa de las partículas (ver sección 3.3.4). El número y la energía de las colisiones dependen de la presión del gas en la celda (Bandura, Baranov and Tanner 2001). La dependencia no es lineal a bajas presiones porque inicialmente debe tener lugar la amortiguación de la energía; una vez las energías de interacción quedan por debajo de aproximadamente 1 eV, el número de colisiones depende linealmente de la presión (Bandura, Baranov and Tanner 2001) y por extensión la caída de la respuesta instrumental obedece a un patrón exponencial (ver sección 3.1.4.4. Cinética de reacciones).

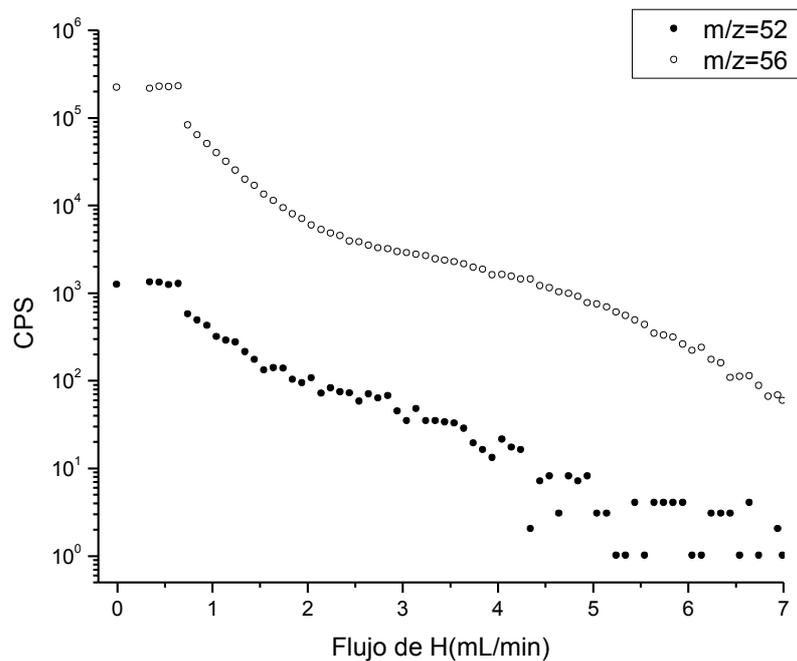


Figura 3.1. Respuesta de $m/z = 52, 56$ amu, aspirando blanco, para flujos crecientes de H .

Los datos experimentales para las dos masas se han ajustado por funciones del tipo:

$$y = A_1 e^{-(x/t_1)} + A_2 e^{-(x/t_2)} + y_0$$

Ecuación 3.2

Donde y representa la tasa de recuento y x indica el caudal del gas, en mL/min.

La elección de la forma matemática de la ecuación 3.2 viene justificada por los dos procesos que se espera tengan lugar en la ORS a la vista de los datos encontrados en la literatura: reacción del poliatómico y dispersión por colisiones. El segundo fenómeno puede confundirse con una reacción lenta (ver sección 3.3.4) y por tanto se espera que, de existir dispersión, ésta se refleje en una exponencial decreciente. El ajuste de las dos nubes de puntos arroja los siguientes parámetros:

m/z	56	52
A_1 (CPS)	8900 ± 200	3400 ± 800
A_2 (CPS)	$(54,2 \pm 0,9) \cdot 10^4$	300 ± 100
t_1 (mL/min)	$4,3 \pm 0,7$	$0,4 \pm 0,1$
t_2 (mL/min)	$0,379 \pm 0,003$	$1,5 \pm 0,3$
y_0 (CPS)	-1900 ± 500	-5 ± 4
r^2	0,9982	0,99255

Tabla 3.3. Valores de los coeficientes para el ajuste de los puntos de la figura 3.1 por la ecuación 3.2.

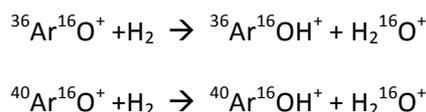
De los coeficientes de correlación se aprecia la bondad de los ajustes propuestos.

En cinética de reacciones puede resultar más sencillo trabajar con la representación en escala semilogarítmica de la ecuación 2.30, cuya pendiente es proporcional a $k \cdot t$ (ecuación 2.31, ver sección 2.3.4.4, dedicada a la cinética de reacciones, capítulo 2). Una pendiente grande en valor absoluto indica que la reacción es eficiente²². Una pendiente pequeña puede ser consecuencia de una reacción ineficiente o de dispersión por colisiones. El inverso de los coeficientes t_1 y t_2 (que denominaremos s_1 y s_2) da la pendiente de las rectas que resultarían de la representación por separado y en escala semilogarítmica de cada una de las componentes exponenciales de la ecuación 3.2:

m/z	56	52
s_1 (mL/min) ⁻¹	0,23±0,04	3±1
s_2 (mL/min) ⁻¹	2,64±0,02	0,7±0,1

Tabla 3.4. Coeficientes s_1 y s_2 de las reacciones representadas por la ecuación 3.3.

Los parámetros $s_2(56)$ y $s_1(52)$ son muy próximos, característica que induce a considerar que esta coincidencia es debida a una misma reacción, que podría ser la representada por la ecuación 3.3.



Ecuación 3.3.

$s_1(56)$ y $s_2(52)$ podrían ser consecuencia de procesos dispersivos sufridos por el poliatómico ArO^+ en $m/z = 56$ y 52 amu, respectivamente. A la vista de los resultados, podrían construirse hipótesis acerca de los fenómenos que dominan en distintos rangos del caudal de H: en torno a 0,4 mL/min sería dominante la eliminación del interferente por reacción, mientras que a partir de 4,3 mL/min comenzaría a ser notable la dispersión de los iones poliatómicos en $m/z = 56$ amu (1,5 mL/min para $m/z = 52$ amu).

En $m/z = 57$ amu se encuentra un isótopo del Fe con una abundancia relativa del 2,12 %, por lo que es interesante comprobar la viabilidad de su determinación correcta en alguno de los modos de trabajo de la ORS (con la finalidad de emplearlo como isótopo alternativo). En este m/z confluyen $^{40}\text{Ar}^{17}\text{O}^+$ y $^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}^+$. La probabilidad de formación del primero es menor que la existente para el mismo poliatómico en $m/z = 56$ amu, según se observa en la base de datos del software MassHunter. La presencia de $^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}^+$ se debe a la reacción dada por la ecuación 3.3, aunque su concentración decrece a consecuencia de la reacción dada por la ecuación 3.4 (Arnold, Harvey and Weiss 2008):



Ecuación 3.4

²² Una reacción es eficiente si razón entre el número de colisiones que dan lugar a reacción y el número de colisiones totales es cercano a 1 (Bandura, Baranov and Tanner 2001).

Se trata de un caso complejo en el que convergen varias especies químicas, en el que unas se crean y otras reaccionan y dejan de contribuir a la respuesta instrumental. El perfil de reacción para el blanco se muestra en la figura 3.2.

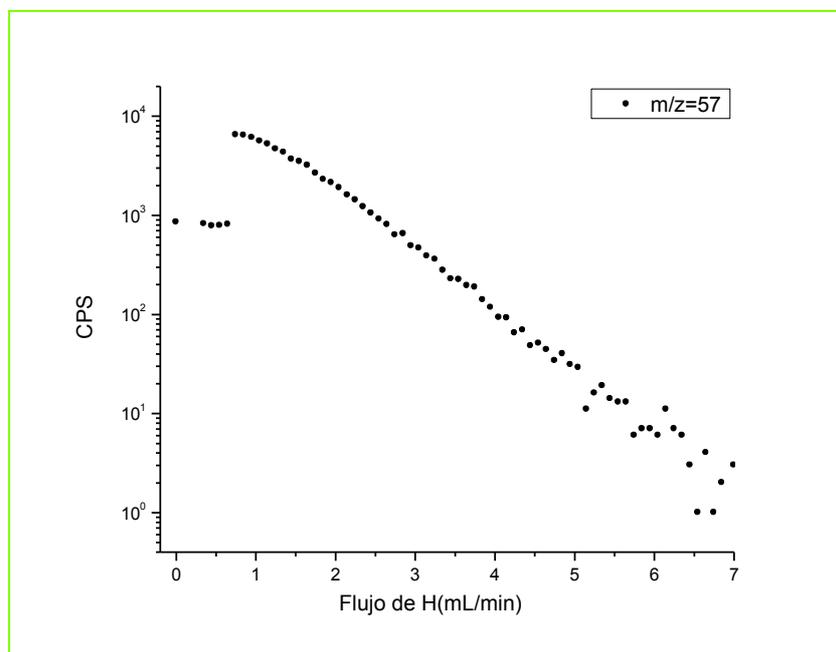


Figura 3.2. Respuesta de $m/z = 57$ amu, aspirando blanco, para flujos crecientes de H.

En ella se observa un incremento de la respuesta en un orden de magnitud en torno a 1 mL/min de flujo de H, seguida de un decrecimiento exponencial. El crecimiento abrupto en torno a 1 mL/min puede deberse a la formación de $^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}^+$ según la ecuación 3.3, mientras que el posterior decrecimiento será resultado de la reacción del propio $^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}^+$ con H según la ecuación 3.4 y la reacción del $^{40}\text{Ar}^{17}\text{O}^+$ según la ecuación 3.3. El ajuste de la nube de puntos (figura 3.2) – descartando el crecimiento inicial entre 0 y 1 mL/min – por una exponencial simple (ecuación 3.5):

$$y = y_0 + Ae^{-x/t}$$

Ecuación 3.5.

permite obtener los siguientes parámetros:

m/z	52
A (CPS)	18600 ± 500
t (mL/min)	$0,896 \pm 0,018$
y_0 (CPS)	-60 ± 20
r^2	0,9961

Tabla 3.5. Valores de los coeficientes para el ajuste de los puntos de la figura 3.2 por la ecuación 3.5.

De donde:

m/z	52
s (mL/min) ⁻¹	1,12±0,02

Tabla 3.6. Coeficiente s de la reacción.

El ajuste por una expresión del tipo de la ecuación 3.2 no es mejor, de lo se deduce que existe un proceso dominante, que podría ser la eliminación de ⁴⁰Ar¹⁶OH⁺ por reacción con H.

Cocientes de las tasas de recuento.

Con el objetivo de disponer de una variable adicional que permita establecer qué flujo es el óptimo para la determinación de Fe se analiza una disolución de 1 ng/mL del elemento en HNO₃ al 1%. En presencia de esta disolución la señal detectada debe ser consecuencia tanto del óxido ArO⁺ como del monoatómico Fe⁺, de tal forma que cuanto más se aproxime el cociente isotópico 56/57 al valor teórico, menor será la magnitud de las contribuciones de los interferentes a las tasas de recuento estudiadas. El valor experimental del cociente 56/57 es indicativo de la severidad de las interferencias sobre cada isótopo del Fe.

Se observa en la figura 3.3 cómo el cociente 56/57 se aproxima al valor teórico de 43,3 para flujos mayores que 5 mL/min.

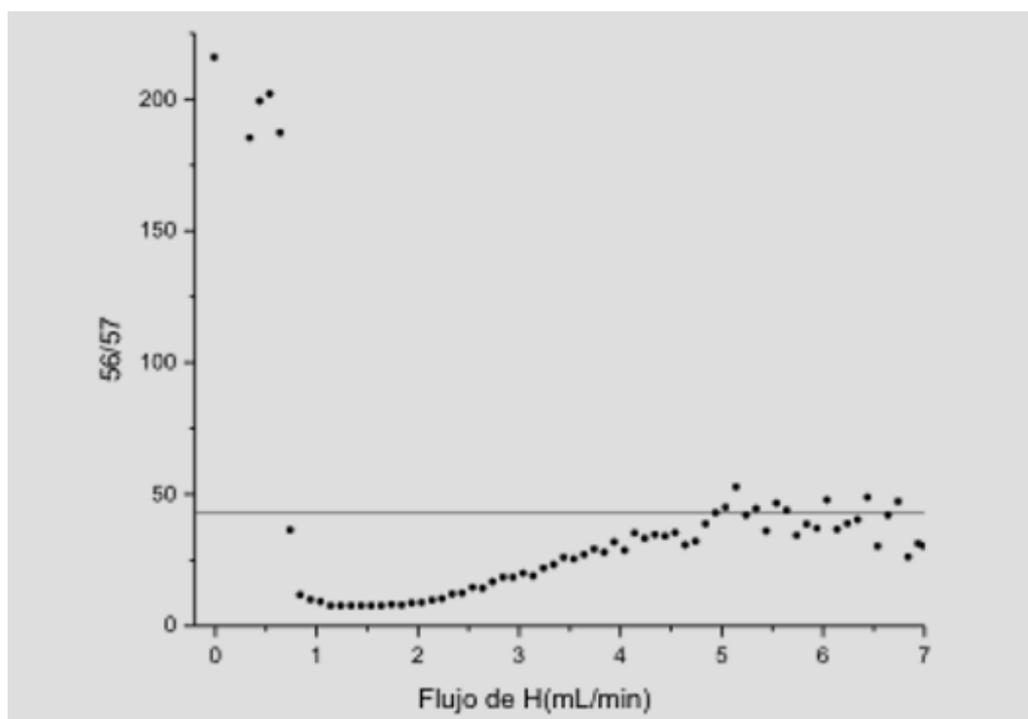


Figura 3.3. Variación del cociente isotópico 56/57 experimental con flujo de H creciente. Analizando patrón de Fe en HNO₃ 1%.

Sensibilidad al analito

Para obtener información acerca de la sensibilidad instrumental al Fe para cada flujo de H se representa, para m/z = 56 y 57 amu, la respuesta del patrón tras restarle el blanco.

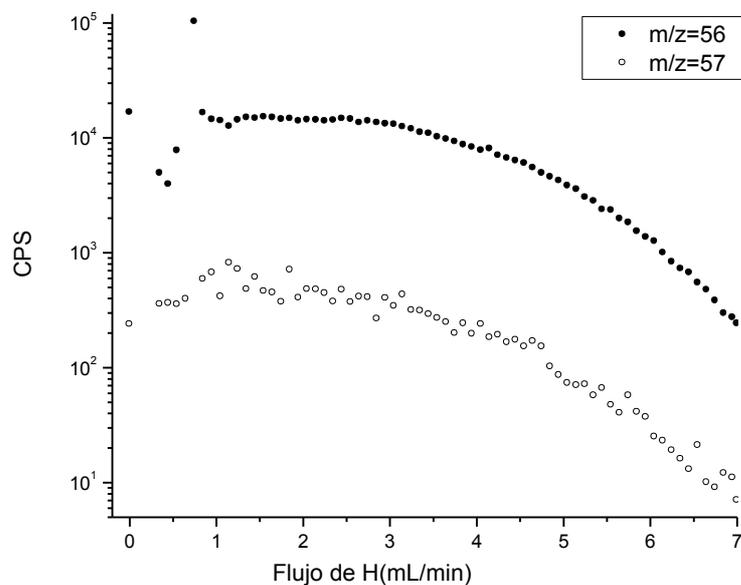


Figura 3.4. Respuesta del patrón corregido por el blanco para $m/z=56$ y 57 amu.

Pueden apreciarse dos intervalos en los cuales las tendencias de los datos experimentales son diferentes (ver figura 3.4). Por debajo de 3 mL/min la respuesta instrumental permanece dentro del rango $1,3 \times 10^4$ - $1,5 \times 10^4$ CPS. Es posible que todos estos valores sean compatibles con un valor constante. Para afirmarlo sería necesario conocer el rango de incertidumbre, pero no se dispone de esta información, ya que el programa de análisis de datos del instrumento no facilita este dato en el modo empleado para la realización de estos experimentos. Se dispone del valor de la incertidumbre relativa que presentaron las señales de los distintos elementos durante la sintonización del instrumento, previamente a la realización de los experimentos. El error relativo medio de las respuestas de los monoatómicos en las masas 7, 59, 89, 140 y 205 fue del 3%. Si se calcula el valor promedio de los puntos experimentales para $m/z = 56$ amu entre 1,25 y 3 mL/min y a este valor se le aplica un intervalo de incertidumbre del 3%, se encuentra que sólo 4 de 15 puntos experimentales quedan fuera de estos rangos de incertidumbre (ver figura 3.5). Sería factible considerar que la respuesta instrumental es prácticamente constante entre 1,25 y 3 mL/min. Para flujos menores que 1,25 mL/min la respuesta es inestable, pero se desconoce la causa.

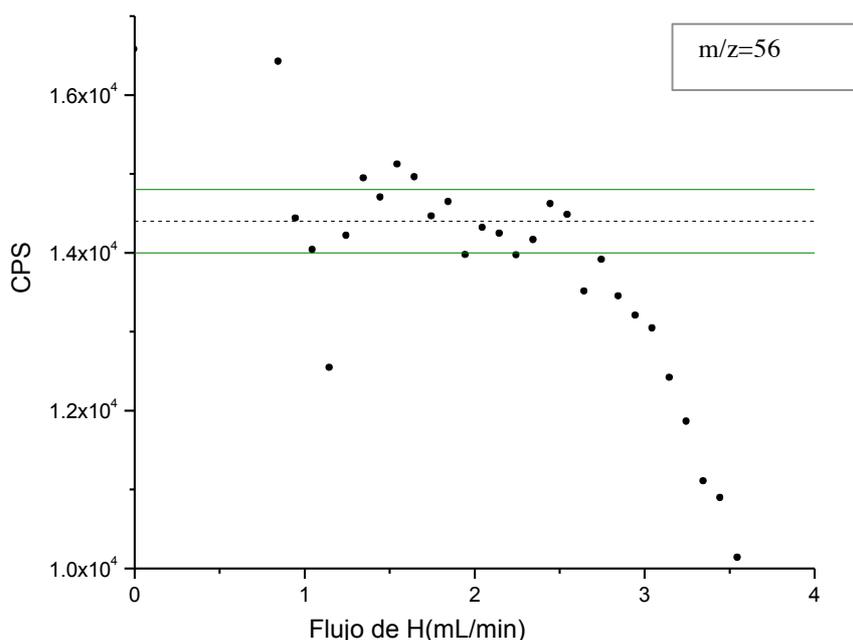


Figura 3.5. Detalle de la respuesta de $m/z = 56$ amu para bajos flujos de H. Patrón corregido por blanco.

Para flujos entre 3,5 y 7 mL/min parece ponerse de manifiesto fenómenos de dispersión. Se realiza un ajuste exponencial (según la ecuación 3.5) de los puntos experimentales de $m/z= 56$ y 57 en este rango de flujos.

Se obtienen los siguientes parámetros de la tabla 3.7. Al igual que en el caso anterior resulta conveniente conocer el inverso de $t(56)$ y $t(57)$ para obtener información acerca del carácter dispersivo o reactivo de los fenómenos que están teniendo lugar en la celda en el rango 3,5 – 7 mL/min.

Aunque no se ha encontrado un criterio para discernir un proceso reactivo de uno dispersivo en función del valor de s , los valores dados por la ecuación 3.5 (ver tabla 3.8) son cercanos a los que se asocian a procesos dispersivos en la tabla 3.4.

m/z	56	57
A (CPS)	61000±3000	2900±700
t (mL/min)	2,7±0,2	1,8±0,2
y_0 (CPS)	-4700±600	-50±20
r^2	0,9964	0,9633

Tabla 3.7. Valores de los coeficientes para el ajuste de los puntos de la figura 3.5 entre los flujos 3,5 y 7 mL/min por la ecuación 3.5.

m/z	56	57
s (mL/min) ⁻¹	0,370 ± 0,027	0,556 ± 0,062

Tabla 3.8. Coeficiente s de la reacción.

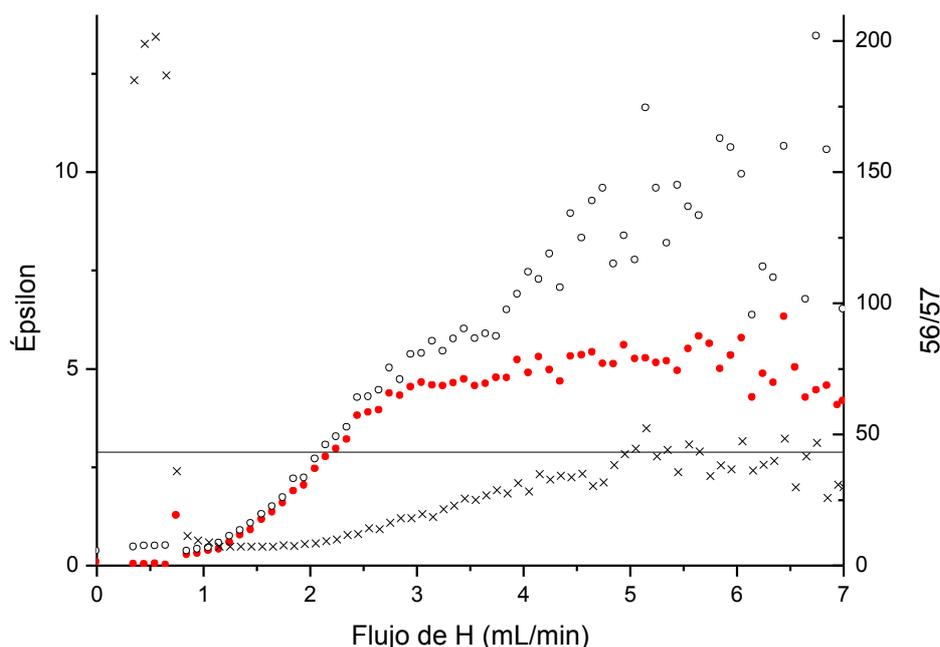


Figura 3.6. Representación gráfica de la variación de $\epsilon(56)$ (círculo rojo), $\epsilon(57)$ (círculo vacío) y el cociente isotópico 56/57 (x). La línea horizontal corresponde al valor teórico del cociente 56/57.

En la figura 3.6 se muestran: el parámetro ϵ para $m/z = 56$ y 57 amu (escala de ordenadas a la izquierda de la gráfica) y el cociente de tasas de recuento 56/57 (escala de ordenadas a la derecha de la gráfica). Para flujos de H mayores que 5 mL/min, el cociente de tasas de recuento coincide con el esperado en ausencia de interferencias (indicado con la línea horizontal); para caudales menores queda reflejado el efecto de los interferentes en 56 y 57 amu. Para un caudal de H de 3 mL/min se alcanza un valor para $\epsilon(56)$, que sólo crece, aparentemente, a flujos mayores, como consecuencia de la dispersión de los puntos experimentales (resultado, a su vez, de una tasa de recuento baja). Este máximo se mantiene en torno a 4 para flujos mayores (hasta 7 mL/min). El valor de $\epsilon(57)$ crece paralelamente a $\epsilon(56)$ desde 0 mL/min hasta alcanzar un valor de 5 entre los flujos 3 y 4 mL/min. La elección óptima sería analizar el Fe en su isótopo de masa 56 amu empleando un caudal de 5 mL/min de H. En estas condiciones, el cociente de tasas de recuento 56/57 coincide con el esperado, $\epsilon(56) = 5$ y la respuesta al Fe es de unas 3000 CPS.

3.1.3.1.2 Modo Helio.

Formación del interferente. Estudio de los blancos.

Para estudiar la viabilidad de la eliminación del ArO^+ con He se aspira HNO_3 1% y se controla la respuesta instrumental en las masas 52, 56 y 57 amu, que se representa en la figura 3.7.

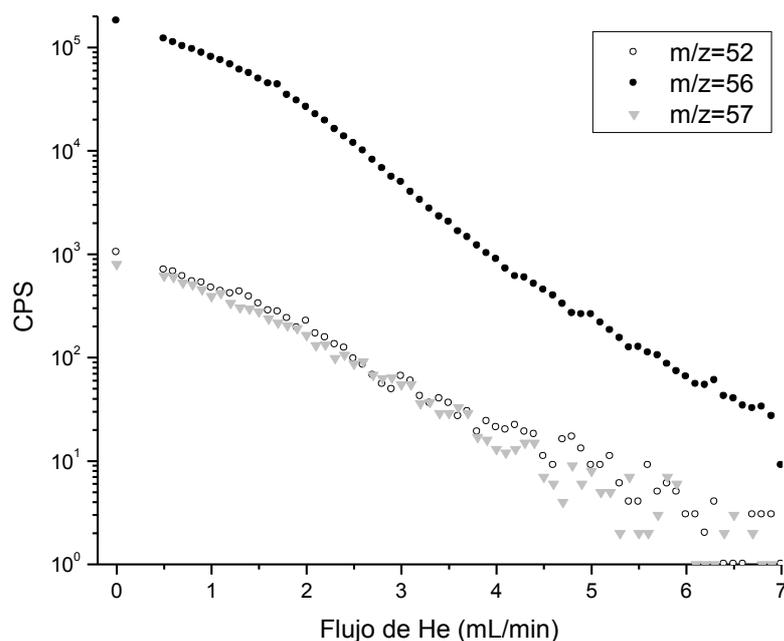


Figura 3.7. Respuesta de $m/z=52$, 56 y 57 amu analizando blanco, para flujos crecientes de He.

Debido al carácter inerte del gas He no se espera que se dé reacción alguna con el ArO^+ , aunque sí dispersión. En base a estas hipótesis, los tres conjuntos de puntos experimentales tratan de ajustarse por una exponencial decreciente del tipo de la ecuación 3.5.

Los parámetros arrojados por el ajuste para 52 y 56 amu son:

m/z	56	52
A (CPS)	215000 ± 4000	1160 ± 20
t (mL/min)	$0,98 \pm 0,02$	$1,12 \pm 0,02$
y_0 (CPS)	-1100 ± 300	-4 ± 2
r^2	0,9920	0,9916

Tabla 3.9. Parámetros del ajuste de la respuesta del blanco ($m/z=56$, 52 amu) por la ecuación 3.5

Para obtener información del carácter reactivo o dispersivo de los procesos que tienen lugar en la celda en presencia de He se calcula el parámetro s (ver tabla 3.10)

m/z	56	52
s (mL/min) ⁻¹	$1,02 \pm 0,02$	$0,89 \pm 0,02$

Tabla 3.10. Coeficiente s de la dispersión de ArO^+ por He, en el blanco.

Si se realiza un ajuste por una expresión como la ecuación 3.2, no se obtienen mejores resultados. Este hecho apoya la hipótesis de la existencia de un proceso dominante, y que a la luz de los valores numéricos dados en la tabla 3.10, y por analogía con lo establecido en el apartado anterior, podría ser dispersión.

Los valores obtenidos están entre los encontrados para la reacción con el H y aquellos que se asociaron a dispersión. Dado que la finalidad del modo He es separar las distribuciones de

energía cinética axial de especies mono- y poliatómicas por colisión, podría entenderse que los parámetros en la tabla 3.10 reflejan precisamente una dispersión eficiente del poliatómico ArO^+ . Resulta notable que ambos parámetros tengan valores cercanos, tal y como sería de esperar si se tratara de la dispersión de partículas similares (según la hipótesis debe ser la misma).

En $m/z = 57$ amu confluyen las señales de $^{40}\text{Ar}^{17}\text{O}^+$ y $^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}^+$, ambos formados en el plasma por reacción con el H y el O presentes en la matriz química de la muestra.

Los perfiles de $m/z = 52$ y 57 amu solapan prácticamente en todos los flujos (ver figura 3.7), por lo que se puede hacer la hipótesis de que sobre ambos poliatómicos está teniendo lugar el mismo proceso. Como en $m/z = 52$ amu no convergen cuentas de ArOH^+ , es de esperar que tampoco las haya en $m/z = 57$ amu, y que en ambos perfiles el proceso dominante sea de naturaleza dispersiva. Por tanto la nube de puntos experimentales debe ajustarse por una exponencial decreciente como la ecuación 3.5.

Los parámetros resultantes del ajuste son los que se muestran en la tabla 3.11.

m/z	57
A (CPS)	1040±10
t (mL/min)	1,08±0,02
y_0 (CPS)	-3±1
r^2	0,9958

Tabla 3.11. Parámetros del ajuste de la respuesta del blanco ($m/z=57$ amu) por la ecuación 3.5.

De donde:

m/z	57
s (mL/min) ⁻¹	0,370±0,027

Tabla 3.12. Coeficiente s de la dispersión de ArO^+ por He, en el blanco.

Este valor es próximo a $s(56)$ y $s(52)$; esta característica apoya la hipótesis de que en las tres masas se está produciendo el mismo proceso y que en $m/z = 57$ amu la contribución mayoritaria es la del $^{40}\text{Ar}^{17}\text{O}^+$, siendo las otras despreciables.

Nótese que para flujo nulo de He la respuesta en $m/z = 57$ amu es de unas 1000 CPS, cifra que coincide con la respuesta en el mismo m/z en modo H en ausencia de flujo (ver figura 3.3). En el modo reacción la respuesta crece entre 0 y 1 mL/min hasta las 10000 CPS aproximadamente, para luego decrecer a partir de este valor. En el modo colisión, sin embargo, dicho crecimiento de la respuesta no se produce, y la tasa de recuento comienza a decrecer desde el valor de 1000 CPS. Esta diferencia apoya la hipótesis de la reacción del $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ con H para dar $^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}^+$ en modo H.

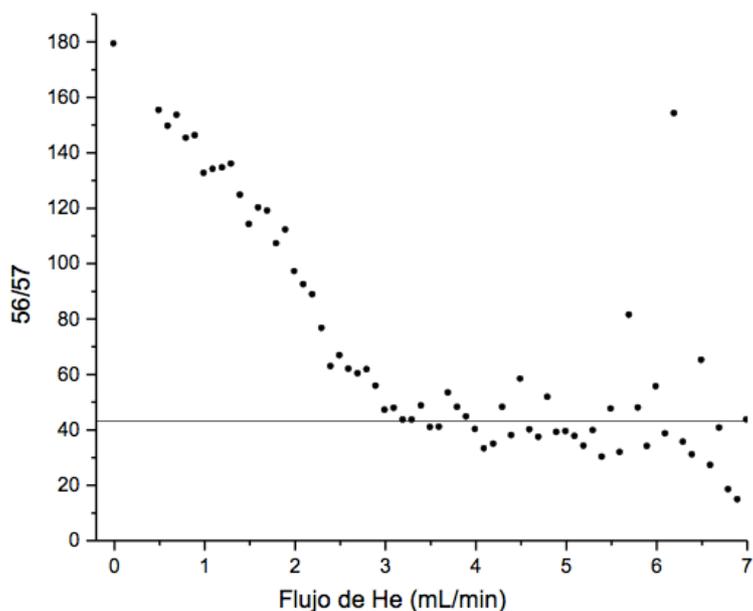


Figura 3.8. Variación del cociente isotópico 56/57 experimental con el flujo de He creciente, analizando 1ppb Fe. La línea horizontal corresponde al cociente teórico 56/57.

Cocientes de las tasas de recuento.

La representación del cociente de las señales en $m/z = 56$ y 57 amu cuando se aspira el patrón de Fe y se varía el flujo de He proporciona información acerca de qué rango de flujos resulta más adecuado para la determinación del Fe: de la figura 3.8 se deduce que, a partir de 3 mL/min el cociente experimental se aproxima al esperado si no hubiera interferencias.

Sensibilidad al analito.

En la figura 3.9 se representa la respuesta del patrón corregido por el blanco para $m/z = 56$ y 57 amu. Entre 0,5 y 2 mL/min la respuesta de los dos isótopos parece mantenerse aproximadamente constante, para comenzar a mostrar una tendencia decreciente a partir de 3 mL/min. Dado que no se espera reacción del Fe^+ con el He ni con el H que pueda aportar la matriz química de la muestra (Anicich 1993), trata de ajustarse la respuesta de $^{56}\text{Fe}^+$ en el patrón corregido por el blanco por una exponencial simple (ver tabla 3.13), del tipo de la ecuación 3.5 (entre los caudales 2,5 y 7 mL/min).

m/z	56
A (CPS)	21700±500
t (mL/min)	3,1±0,3
y_0 (CPS)	-9200±700
r^2	0,9755

Tabla 3.13. Parámetros del ajuste de la respuesta del patrón corregido por blanco ($m/z=56$ amu) por la ecuación 3.5.

El parámetro s toma el valor:

m/z	56
s (mL/min) ⁻¹	0,32±0,03

Tabla 3.14. Coeficiente s de la dispersión de ⁵⁶Fe⁺ por He, en el patrón corregido por blanco.

A la vista del valor de $s(56)$ puede considerarse que el proceso reflejado en la figura 3.9 es dispersión. La sensibilidad decrece continuamente con el flujo de He. En $m/z = 57$ amu se observa un comportamiento paralelo.

Flujos mayores que 3 mL/min procuran valores para el cociente 56/57 que coinciden con el esperado en ausencia de interferencias. En ambas masas la sensibilidad refleja una caída pronunciada a partir de los 3 mL/min. Estas observaciones llevan a considerar cómo flujos óptimos los del intervalo 3-4 mL/min para el modo colisión.

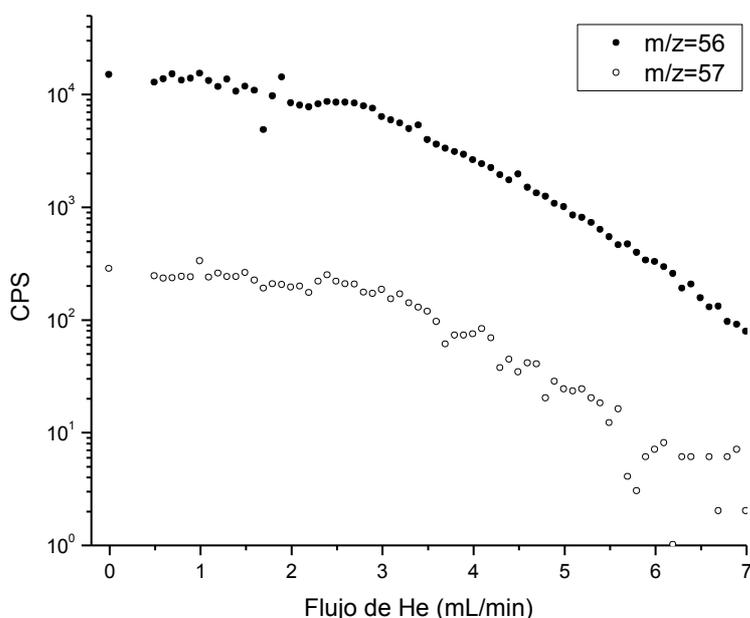


Figura 3.9. Respuesta del patrón 1 ppb Fe corregido por el blanco, $m/z = 56$ y 57 amu.

En la figura 3.10 se muestra la variación de los parámetros $\epsilon(56)$ y $\epsilon(57)$ con el caudal de He. El valor de ϵ crece continuamente para los dos m/z , pero existe un valor para el cual la dispersión de los puntos empieza a ser significativa (4,5 mL/min para $m/z = 56$ y 3,5 mL/min para $m/z = 57$ amu).

A 3,5 mL/min el cociente de tasas de recuento 56/57 coincide con el esperado en ausencia de interferencias, $\epsilon(56)$ es aproximadamente 2 y la respuesta debida al Fe⁺ está alrededor de las 3000 CPS. La dispersión de los puntos hace desaconsejable la elección de flujos mayores que 4 mL/min. Por otro lado, aunque ϵ tome valores crecientes para caudales por encima de 4 mL/min, la respuesta del elemento debe mantenerse cercana a 5000 CPS, que son las especificaciones mínimas exigibles a fin de garantizar una estadística de recuento razonable.

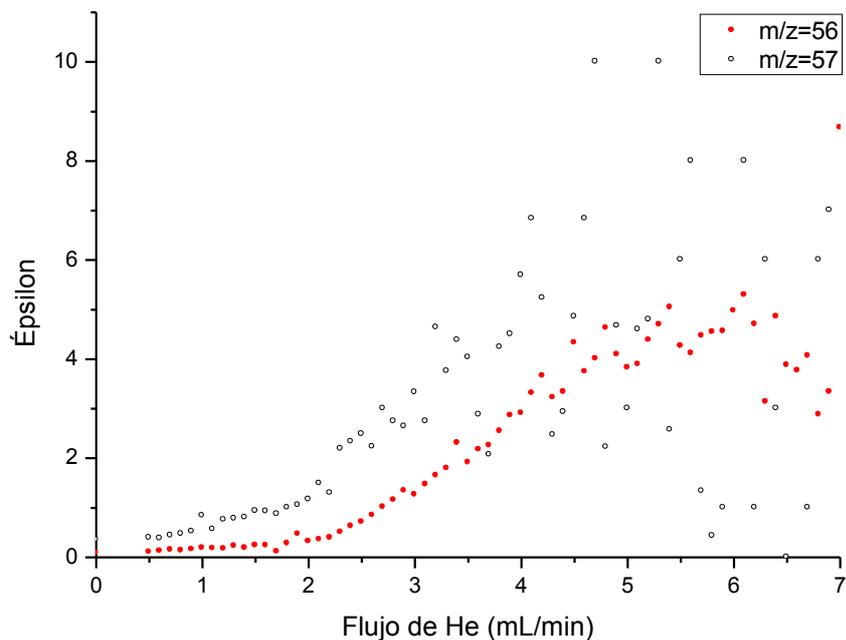


Figura 3.10. Representación gráfica de la variación de $\epsilon(56)$ y $\epsilon(57)$ modo He.

3.1.3.1.3 Modo mixto.

Formación del interferente. Estudio de los blancos.

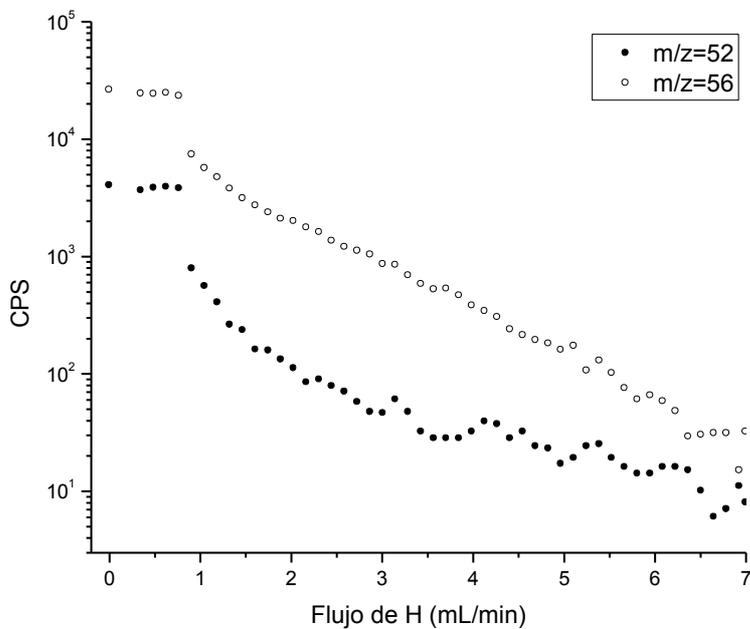


Figura 3.11. Respuesta de $m/z = 52, 56$ amu, analizando blanco, para flujos crecientes de H, modo mixto (He a 2 mL/min).

El comportamiento debe ser similar para $m/z = 52$ y 56 ya que los iones poliatómicos coinciden (y por tanto la reactividad frente al H) y las masas son muy parecidas entre sí (como también se espera que lo sea la sección eficaz de colisión con las moléculas del gas neutro). Al igual que en el modo H, se aprecia un cambio brusco de la respuesta para un flujo concreto; para valores mayores el decrecimiento no presenta discontinuidades (ver figura 3.11)

Se espera que haya reacción de los interferentes con el gas y dispersión para presiones altas. El ajuste por una suma de exponenciales resulta:

m/z	56	52
A_1 (CPS)	18500±600	20000±700
A_2 (CPS)	100000±40000	400±100
t_1 (mL/min)	1,358±0,058	0,261±0,029
t_2 (mL/min)	0,262±0,029	1,30±0,22
y_0 (CPS)	-50±20	11±4
r^2	0,99893	0,99438

Tabla 3.15. Valores de los coeficientes para el ajuste de los puntos de la figura 3.11 por la ecuación 3.2.

Calculando los parámetros s:

m/z	56	52
s_1 (mL/min) ⁻¹	3,8±0,4	3,8±0,4
s_2 (mL/min) ⁻¹	0,736±0,031	0,77±0,13

Tabla 3.16. Coeficientes s_1 y s_2 de los ajustes de la tabla 3.17.

Los valores coinciden dos a dos dentro de los márgenes de incertidumbre, lo que indica que en ambas masas tienen lugar procesos similares. $s_2(56)$ y $s_2(52)$ probablemente correspondan a procesos dispersivos, mientras que $s_1(56)$ y $s_1(52)$ se relacionarían con la reacción del ion poliatómico ArO^+ .

En este punto es conveniente comparar los valores de los parámetros s obtenidos para $m/z = 52$ y 56 amu en los modos H y mixto. La diferencia en las respuestas observadas será consecuencia de la pequeña presión parcial de He existente en la celda en el segundo modo (tabla 3.17):

	s_2			s_1	
Dispersión	52	56	Reacción	52	56
H	0,7±0,1	0,23±0,04	H	3±1	2,64±0,02
Mixto	0,77±0,13	0,736±0,031	mixto	3,8±0,4	3,8±0,4

Tabla 3.17. Resumen de valores de s_1 y s_2 en los modos reacción y mixto para $m/z=52$ y 56 amu.

En dicha tabla se agrupan los valores de s según se estime que representan dispersión o reacción. En la dispersión, se aprecia que el parámetro toma valores mayores en modo mixto, que resulta comprensible, pues la adición de 2 mL/min de He incrementa la presión total de gas en la celda con respecto al mismo flujo de H en el modo reacción. Lo que se espera – y lo

que se encuentra - es que la dispersión de iones poliatómicos se produce de forma más eficiente en modo mixto, la respuesta decrece más rápidamente, y la pendiente s es mayor en valor absoluto. En la reacción se aprecia un efecto similar. Las pendientes de los perfiles de reacción se hacen mayores en presencia de gas He, aun a flujos pequeños como 2 mL/min. La explicación del fenómeno físico se ha descrito anteriormente: la presencia de átomos de He, inertes, procuran cierta amortiguación de la energía cinética axial de los iones poliatómicos (y monoatómicos a la par), de forma que la velocidad relativa de éstos y las moléculas de H_2 disminuye, causando un incremento de la sección eficaz de reacción de la especie reactivas. El resultado neto es un mayor porcentaje de colisiones con resultado de reacción y un decrecimiento más rápido de la señal del poliatómico que causa el solapamiento isobárico (el monoatómico es inerte ante el H en el caso concreto del Fe, y por ello no se verá sensiblemente afectado por la presencia del He adicional).

$m/z = 57$ amu recibe cuentas del Fe, pero la contribución es menor que la correspondiente a $m/z = 56$ amu. No obstante, no debe descuidarse la tasa de eliminación de poliatómico en $m/z = 57$ amu, pues participa en el cociente $56/57$, parámetro esencial para comprobar el nivel de eliminación de solapamientos isobáricos y con éste la bondad de los datos obtenidos para el Fe determinado usando la masa 56 amu.

La figura 3.12 muestra la evolución de la señal producida por el blanco de HNO_3 1% en $m/z = 57$ amu para flujos crecientes de H y 2 mL/min de He. En torno a 0,8 mL/min se produce una pérdida abrupta de respuesta, de unas 7000 CPS – que representa aproximadamente el 80% de la señal inicial. Este escalón posiblemente corresponda a la reacción de los poliatómicos $^{40}Ar^{17}O^+$ o $^{40}Ar^{16}OH^+$ con el H de la ORS. Entre 1 y 7 mL/min se registra una caída mas suave en la que a su vez se aprecian dos zonas.

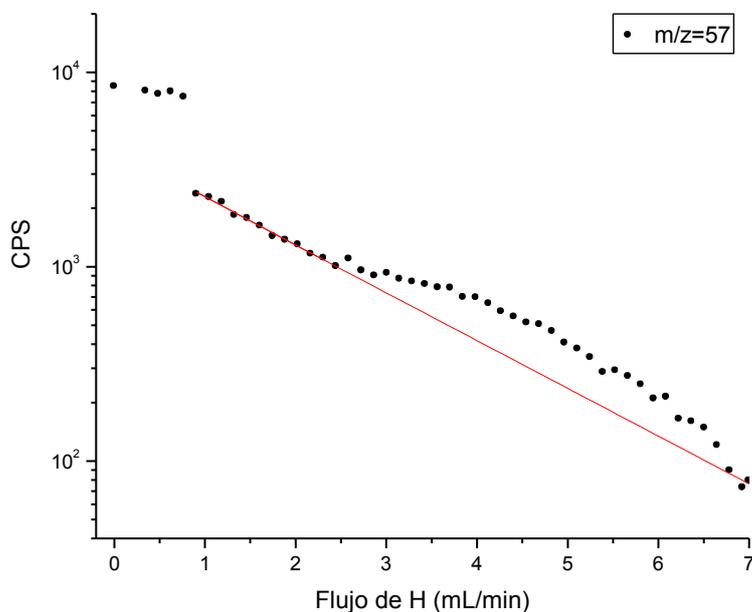


Figura 3.12 Respuesta de $m/z = 57$ aspirando blanco, para flujos crecientes de H, modo mixto (He a 2 mL/min). En rojo, curva de tendencia para los puntos entre 1 y 2,5 mL/min, extrapolada a todo el rango del eje x para poner de manifiesto la existencia de otra componente entre los 2,5 y 7 mL/min de H.

En torno a 3 mL/min se puede apreciar que la tendencia al decrecimiento parece frenarse ligeramente; la nube de puntos no responde estrictamente a una caída exponencial, sino que parece existir otra componente.

Para poder realizar hipótesis acerca de la naturaleza del proceso responsable del decrecimiento de la respuesta entre 1 y 2,5 mL/min se ajusta la nube de puntos por una expresión exponencial sencilla como la ecuación 3.5 y se obtienen los siguientes valores:

m/z	57
A (CPS)	4000±200
t (mL/min)	2±1
y ₀ (CPS)	0±500
r ²	0,98888

Tabla 3.18. Parámetros del ajuste de la respuesta del blanco (m/z=57 amu) por la ecuación 3.5.

El parámetro s(57) resultante parece indicar que el proceso es dispersivo.

m/z	57
s ₁ (mL/min) ⁻¹	0,5±0,3

Tabla 3.19. Coeficiente s de la dispersión de m/z=57 amu por H, en el blanco.

Se desconoce el fenómeno responsable del comportamiento observado entre 3 y 7 mL/min.

Cocientes de las tasas de recuento.

Análogamente a como se ha hecho para los dos modos anteriores, se representa la evolución del cociente de tasas de recuento 56/57 para decidir cuál es el valor del flujo de H más adecuado para la eliminación de las interferencias (ver figura 3.13).

Contrariamente a lo que sucedía en el modo H, flujos crecientes del gas no dan valores experimentales que se acerquen progresivamente al valor de 43,3, sino al contrario, se alejan de él. El motivo de este comportamiento no se conoce, pero posiblemente se trate del mismo proceso responsable de la desviación observada para m/z = 57 amu a partir de 3 mL/min en la figura 3.12.

A la vista del comportamiento del cociente 56/57, debe descartarse la posibilidad de emplear el modo mixto para la determinación del Fe; de los tres modos estudiados es el único que no ofrece valores aceptables para el cociente 56/57.

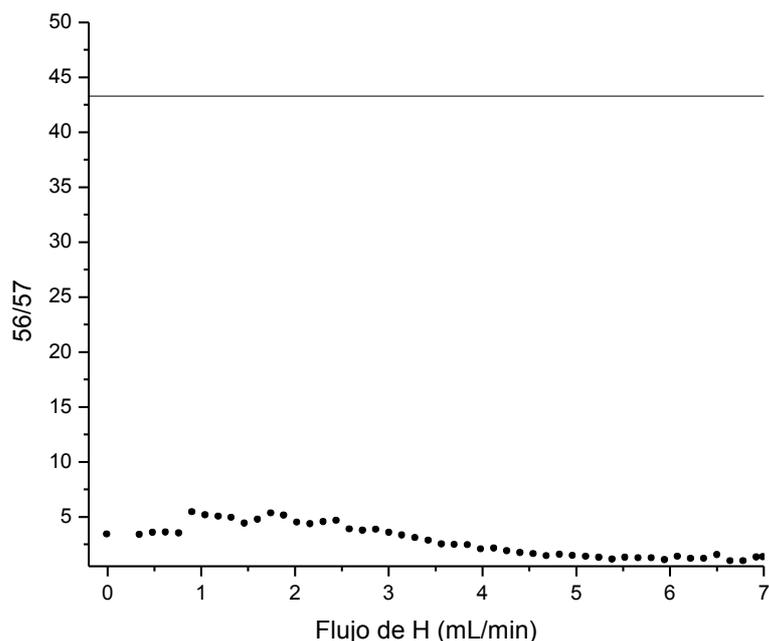


Figura 3.13. Variación del cociente isotópico 56/57 experimental con flujo de H creciente, modo mixto (He a 2 mL/min). Analizando 1ppb Fe en HNO₃ 1%. La línea horizontal corresponde al valor teórico del cociente 56/57.

3.1.3.1.4 Comparación de los modos y conclusiones.

Es interesante comparar los resultados obtenidos en los modos He e H ya que se puede obtener información acerca de cuál de los dos es más adecuado para las medidas de Fe.

De la comparación de la respuesta obtenida de los blancos con H y He (figura 3.14) se observa que, para flujos menores que 3 mL/min, el H es más eficiente en la eliminación del ArO⁺, mientras que para flujos mayores la eliminación con He parece más efectiva.

Para m/z = 57 amu (ver figura 3.15) se observa cómo, en presencia de H, la formación de poliatómicos es mayor (la tasa de recuento para 0,5 mL/min de H es aproximadamente un orden de magnitud mayor que para el mismo caudal de He, pero las condiciones de trabajo del equipo eran similares). Este comportamiento parece natural si se considera la hipótesis de la formación de ArOH⁺ a partir de ArO⁺ en presencia de H aún a bajas presiones. Para caudales mayores, el propio ArOH⁺ reacciona según la ecuación 3.4, haciendo decrecer la respuesta instrumental en m/z = 57 amu.

De la representación del cociente 56/57 en ambos modos (figura 3.16) se concluye que el He requiere menor flujo que el H para dar valores experimentales del cociente que sean próximos al teórico, pero al mismo tiempo la dispersión de esos valores experimentales es mucho mayor para el gas de colisión. El modo reacción ofrece valores más cercanos al teórico y con menos dispersión, aunque para ello precisan mayores caudales.

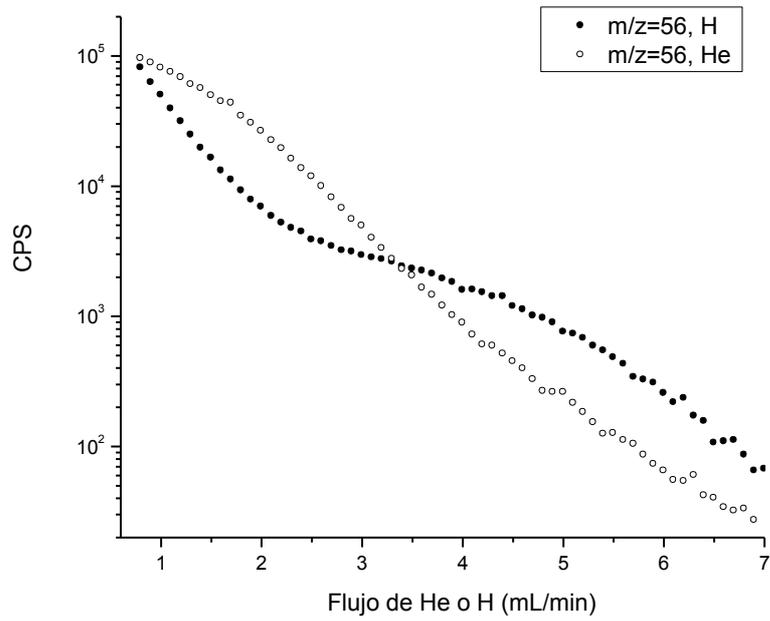


Figura 3.14. Respuesta en $m/z=56$ para flujo variable, solución de HNO_3 1%. Comparación de los modos He e H.

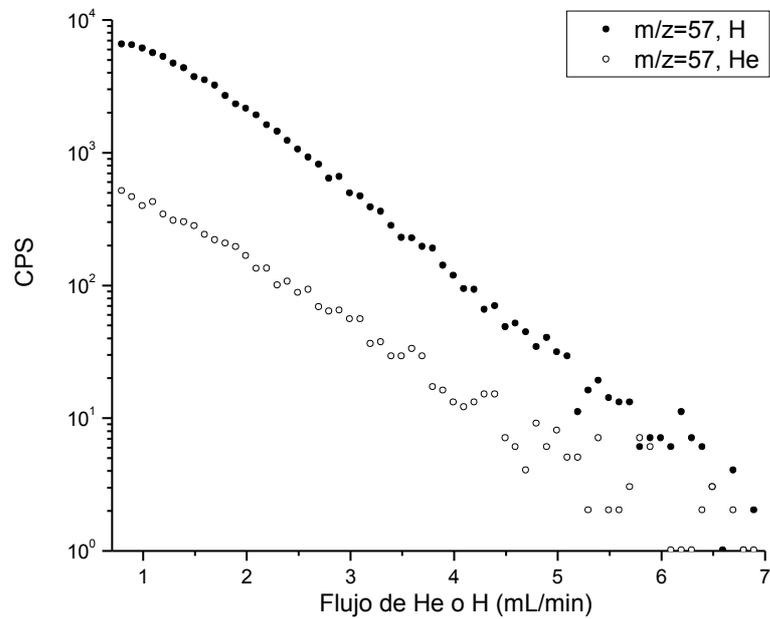


Figura 3.15. Respuesta en $m/z = 57$ para flujo variable, aspirando blanco. Comparación de los modos H y He.

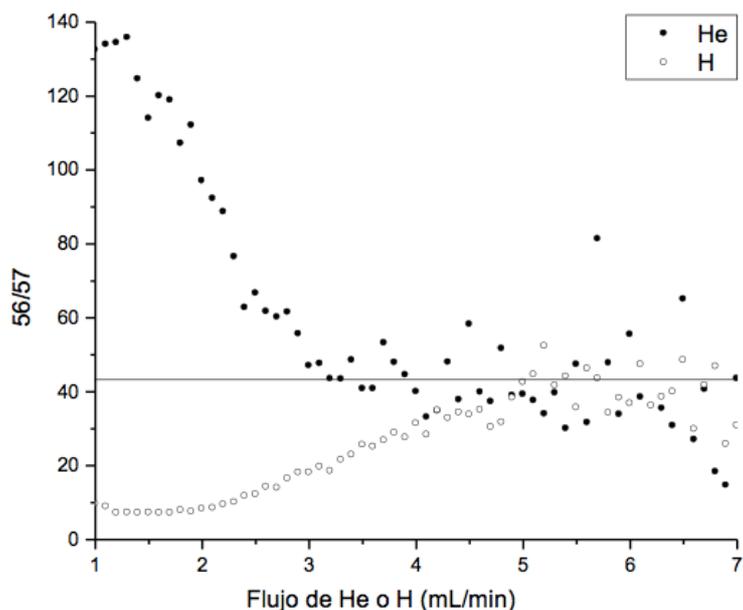


Figura 3.16. Cociente isotópico 56/57 para flujo variable, aspirando blanco. Comparación de los modos H y He.

Si se comparan las condiciones que se consideran óptimas en las secciones dedicadas a los modos H y He (ver tabla 3.20):

Modo	H	He
Caudal (mL/min)	5	3,5
$\epsilon(56)$	5	2
56/57	aprox. 43,3	aprox. 43,3
tasa de recuento (CPS)	3000	3000

Tabla 3.20. Comparación de los modos H y He para el Fe.

Puede concluirse que el modo reacción es más eficiente para la eliminación de los interferentes que afectan al Fe.

3.1.3.2 Selenio.

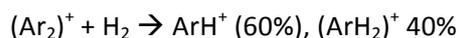
El objetivo de esta sección es conocer la incidencia del dímero Ar_2^+ y del Kr^+ sobre 4 isótopos del Se ($m/z = 76, 78, 80$ y 82 amu). La problemática de la determinación del Se fue planteada en la sección 2.2.3. Como en el caso del Fe, cada una de las masas interferidas se verá afectada en distinta medida (ver tabla 3.21).

El factor limitante para la formación del dímero en las masas 76 y 78 amu es la abundancia relativa de ^{36}Ar y ^{38}Ar . Se da la circunstancia de que la mayor contribución del $ArAr^+$ se registra en $m/z = 80$ amu, isótopo a su vez más abundante del elemento. Un caso favorable se encuentra en $m/z = 78$ amu, pues una interferencia menor solapa con ^{78}Se cuya abundancia isotópica es apreciable. Algo similar sucede en $m/z = 76$ amu.

m/z	76	78	80	82
Iones poliatómicos	$^{36}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$	$^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$	$^{82}\text{Kr}^+$ (11,58%)
		$^{78}\text{Kr}^+$ (0,35%)	$^{80}\text{Kr}^+$ (2,28%)	
Isótopos de Se	^{76}Se (9,37%)	^{78}Se (23,77%)	^{80}Se (49,61%)	^{82}Se (8,73%)

Tabla 3.21. Iones elementales y poliatómicos en cada m/z.

Varios autores han tratado este solapamiento por reacción con H (Bandura, Baranov and Tanner 2001), (Koyanagi, et al. 2000), (Feldmann, Jakubowski and Stuewer 1999a), (Eiden, Barinaga and Koppelaar, [Eiden et al., 1996] 1996) con buenos resultados. La reacción es la siguiente (Koyanagi, et al. 2000):



Ecuación 3.6.

Existe solapamiento isobárico directo con distintos isótopos del Kr, que es una impureza habitual del gas Ar que se emplea en los equipos de ICP-MS. La eliminación del solapamiento con Kr^+ por reacción con H también se recoge en la literatura (Eiden, Barinaga and Koppelaar 1997):



Ecuación 3.7

Este solapamiento adquiere importancia en $m/z = 82$ amu.

La utilidad del H quedaría muy reducida si el monoatómico interferido reaccionara con él; a este respecto afirma Eiden (Eiden, Barinaga and Koppelaar 1997) que el Se no reacciona con el H.

Por otro lado, Agilent Technologies® muestra resultados (McCurdy, Woods and Potter 2006) en los cuales se aprecia la efectividad del modo He en la ORS para la eliminación del solapamiento por colisión con gas He.

3.1.3.2.1 Modo Hidrógeno.

Formación del interferente. Estudio de los blancos.

Cuando se aspira la solución blanco de HNO_3 al 1%, las respuestas en $m/z = 76, 78$ y 80 amu indican el nivel de formación de poliatómicos que pueden enmascarar los valores reales de concentración de Se en una muestra problema. En $m/z = 82$ amu se manifestará la presencia o ausencia de Kr^+ , que también se encuentra en $m/z = 78$ y 80 amu, pero con menor probabilidad.

En la figura 3.17 se representa la respuesta de $m/z = 76, 78$ y 80 amu. Las tres presentan características comunes. Entre 0 y 0,8 mL/min la tasa de recuento se mantiene igual que en ausencia de hidrógeno. En 0,8 mL/min se produce una disminución abrupta, para flujos mayores continúa la tendencia al decrecimiento hasta alcanzarse valores en torno a 40 CPS. A partir de este punto se observa una notable dispersión en los puntos experimentales.

En ausencia de H en la celda, las tasas de recuento se encuentran en proporciones similares a las señaladas en la tabla 3.22 como abundancias relativas de los distintos isótopos del Ar²³. Esta similitud confirma en cierto grado la hipótesis de que el ion poliatómico (Ar₂)⁺ es el interferente mayoritario en los m/z estudiados.

La caída repentina de la señal podría corresponder a la reacción eficiente del (Ar₂)⁺ con H. En los tres casos la caída supone la pérdida de más del 60% de la señal inicial.

El ajuste de los puntos experimentales se limita a las zonas donde la dispersión de los puntos no impida apreciar la existencia de una tendencia concreta, y en la figura 3.17 comienza a hacerse notable la dispersión en torno a las 40 CPS.

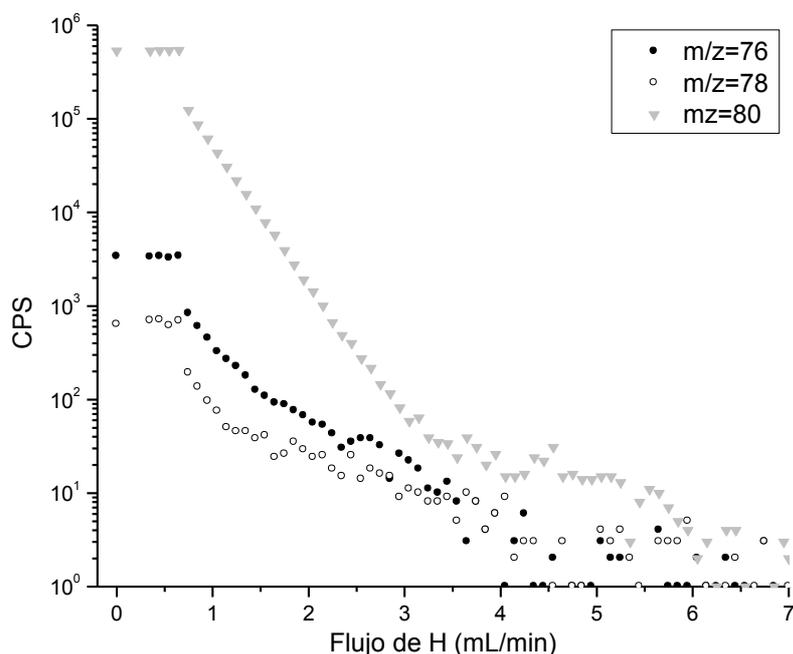


Figura 3.17. Respuesta en m/z = 76, 78 y 80 amu para flujo de H variable, analizando blanco.

m/z	76	78	80
Isótopo limitante	³⁶ Ar	³⁸ Ar	⁴⁰ Ar
Abundancia relativa (%)	0,337	0,063	99,6
Abundancia relativa de la tasa de recuento	0,64%	0,11%	99,6%

Tabla 3.22. Comparación de las abundancias relativas de los isótopos del Se con las tasas de recuento.

Se ajustan por una expresión como la dada por la ecuación 3.5.

²³ Los cálculos se hacen suponiendo que la tasa de recuento en m/z = 80 correspondan al 99,6% de la tasa de recuento total debida al (Ar₂)⁺.

m/z	76	78	80
A (CPS)	8400±600	3000±1000	(1670±9)x10 ³
t (mL/min)	0,32±0,01	0,28±0,05	0,288±0,001
y ₀ (CPS)	49±5	0±20	70±40
r ²	0,99787	0,998	0,99998

Tabla 3.23. Valores de los coeficientes para el ajuste de los puntos de la figura 3.17 por la ecuación 3.5.

Los parámetros s toman los siguientes valores:

m/z	76	78	80
s (mL/min) ⁻¹	3,1±0,1	4±1	3,47±0,01

Tabla 3.24. Coeficientes s de las reacciones.

Son valores parecidos entre sí, lo que podría indicar que efectivamente el proceso dominante es la reacción del (Ar₂)⁺ con H.

El ajuste por una expresión del tipo de la ecuación 3.2 da los mismos resultados; podría entenderse que la componente dispersiva, de existir, es despreciable. Esta hipótesis, que se desprende del ajuste matemático de los puntos experimentales, tiene una posible interpretación química. Si la reacción del ion poliatómico es eficiente, es decir, ocurre con alta probabilidad en cada colisión, la concentración se ve rápidamente reducida, y el número de iones que sufren dispersión es pequeño.

En m/z = 82 amu se espera que exista cierta tasa de recuento debida al isótopo de masa 82 amu del Kr. Con la representación de la respuesta instrumental al aspirar blanco (figura 3.18) se pretende conocer la extensión de dicho solapamiento y la efectividad del modo reacción para eliminarlo.

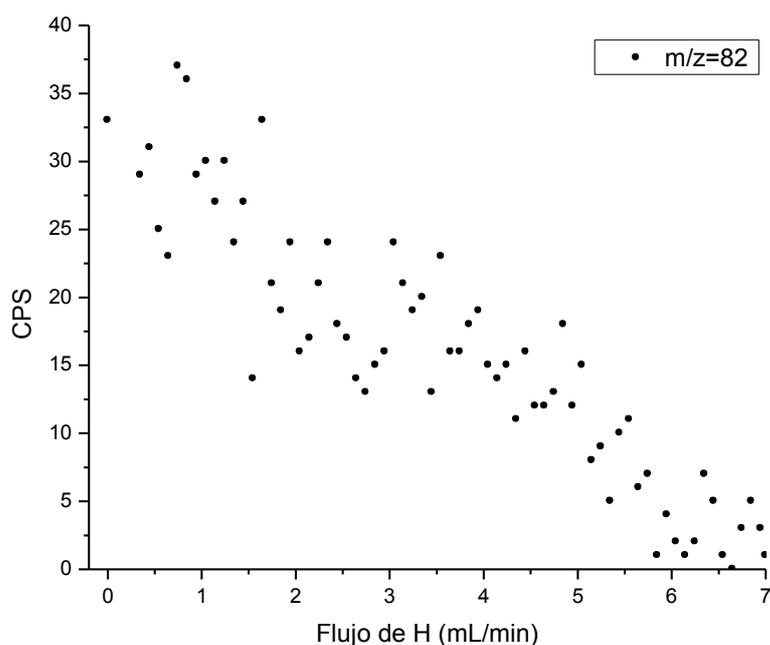


Figura 3.18. Respuesta en m/z = 82 amu para flujo de H variable, analizando blanco.

La dispersión de los puntos es evidente y resulta inviable realizar un ajuste. Se observa una tendencia al decrecimiento conforme el flujo de H crece, pero no es posible realizar esta aseveración en ausencia de las barras de error. La tasa de recuento es menor que 40 CPS para el isótopo más problemático del Kr. Es de suponer que la contribución a los otros m/z sea menor, de acuerdo a las abundancias relativas.

Cocientes de las tasas de recuento.

En la presente sección se estudian los cocientes que se consideran relevantes para la determinación del Se en análisis multielementales: 80/82, 78/76, 80/78, 80/76, 78/82 y 76/82.

En las figuras 3.19 a 3.21 la línea continua corresponde al valor esperado de las tasas de recuento en ausencia de interferentes para aquél cociente representado por círculos negros (•) y la discontinua al cociente representado por círculos blancos (o).

Se observan características comunes a todas las gráficas: los cocientes son inicialmente muy distintos de los teóricos – entre 1 y 4 órdenes de magnitud – pero convergen rápidamente al valor teórico cuando se introduce gas H en la celda. En torno a 3 mL/min el cociente experimental coincide con el teórico, pero a flujos mayores comienza a manifestarse dispersión en los valores como consecuencia de la baja tasa de recuento. Obsérvese que el valor del caudal es similar al obtenido en la prueba análoga con el Fe.

El efecto de la baja tasa de recuento es más patente en aquellos isótopos menos abundantes, como los de 82 y 76 amu. Debe controlarse la influencia de la reducción de la tasa de recuento sobre la sensibilidad del instrumento. Para ello se representa la respuesta del patrón corregida por el blanco para los distintos isótopos (figura 3.22)

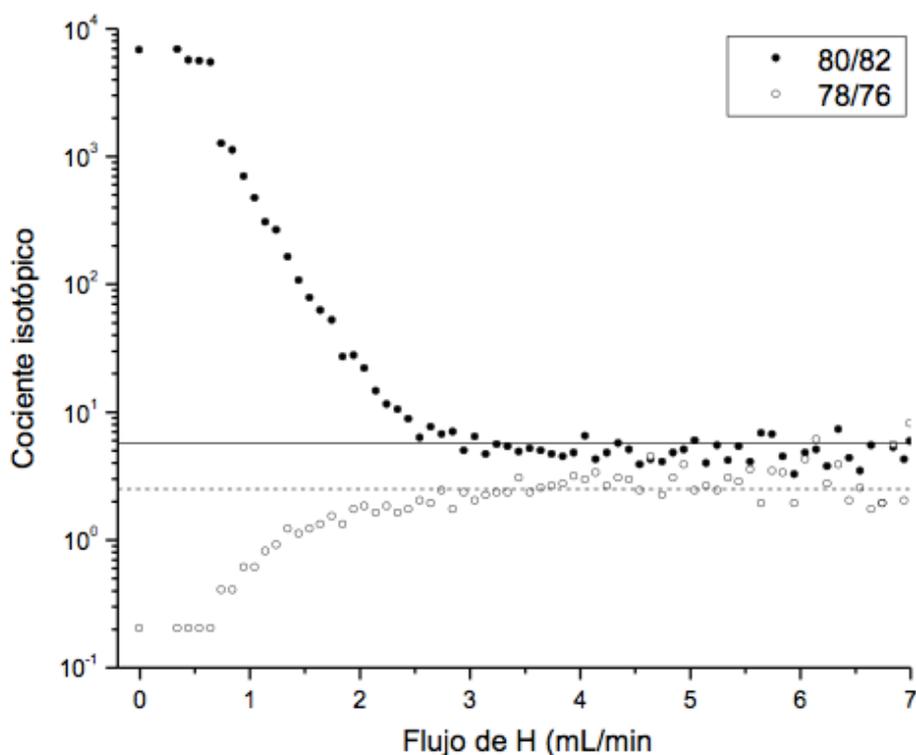


Figura 3.19. Cociente isotópico 80/82 y 78/76 para flujo de H variable, aspirando 1 ppb Se.

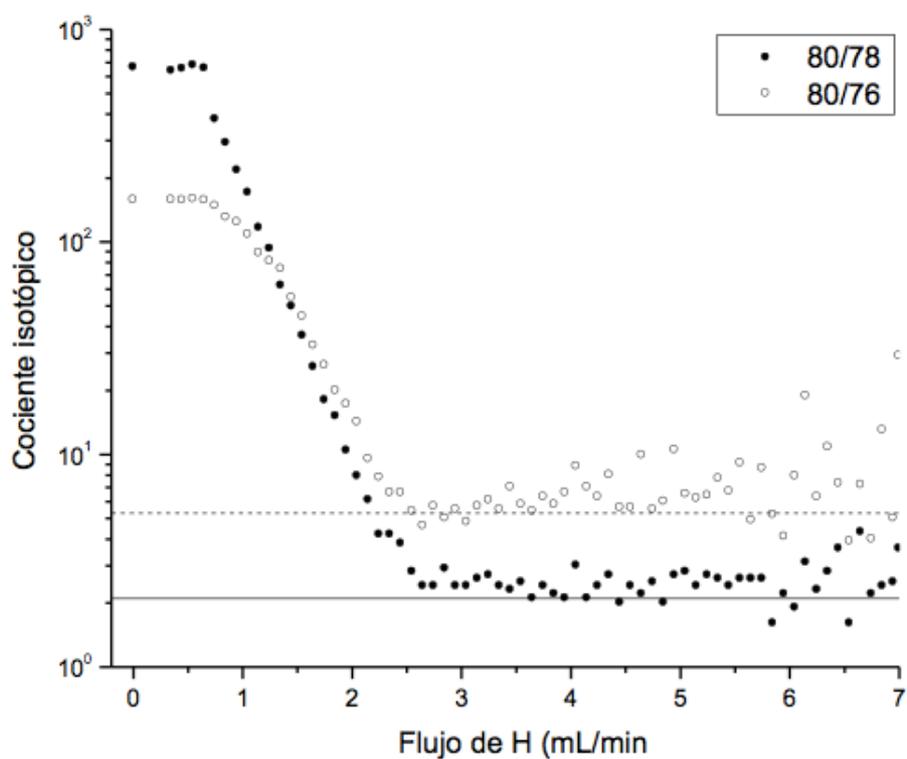


Figura 3.20. Cociente isotópico 80/78 y 80/76 para flujo de H variable, aspirando 1 ppb Se.

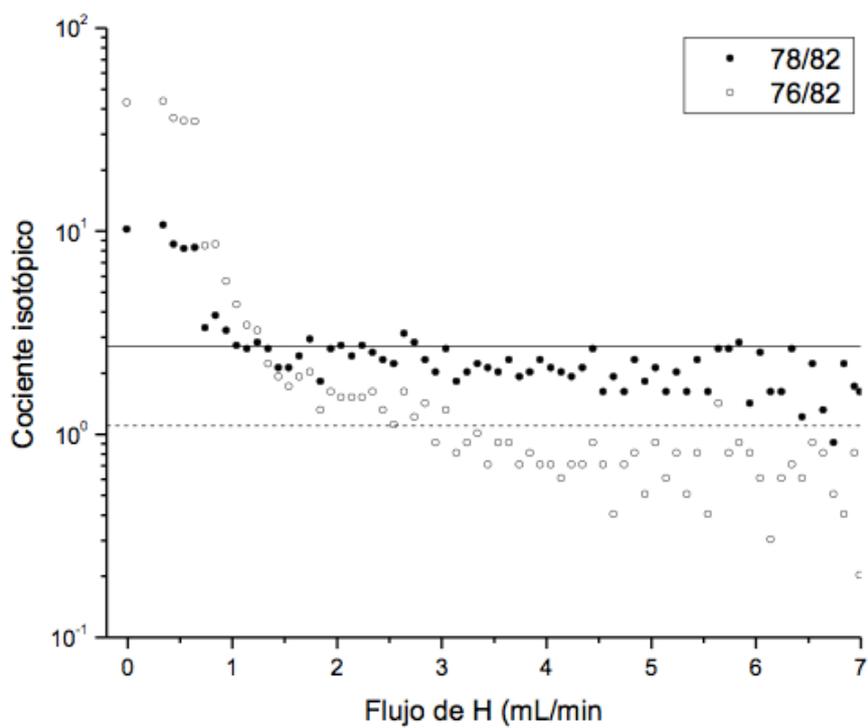


Figura 3.21. Cociente isotópico 78/82 y 76/82 para flujo de H variable, analizando 1 ppb Se.

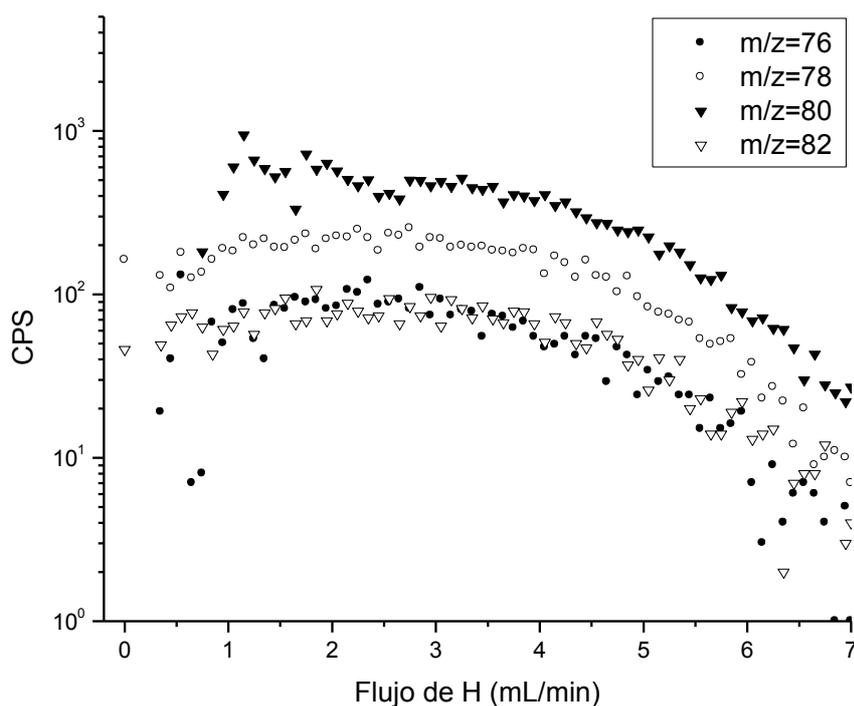


Figura 3.22. Diferencia de respuestas en $m/z = 76, 78, 80$ y 82 (patrón 1 ppb Se corregido por el blanco) para flujo de H variable.

Sensibilidad al analito.

Los 4 isótopos presentan el mismo comportamiento ante el flujo creciente de H: hasta 4 mL/min la sensibilidad se mantiene aproximadamente constante y decrece a partir de este valor. El de mayor respuesta es el ^{80}Se , seguido del ^{78}Se .

Para decidir qué isótopo es más adecuado para la determinación del Se en modo H, se comparan los parámetros recogidos en la tabla 3.25, obtenidos de las figuras 3.22 y 3.23. Es condición necesaria que el caudal de H sea mayor que 3 mL/min, para que los cocientes isotópicos presenten cifras cercanas al valor teórico esperado (ver figuras 3.19 a 3.21). Se ha optado por mantener el valor mínimo aceptable del caudal de H para no disminuir más la respuesta instrumental debida al elemento, ya de por sí baja.

m/z	Caudal de H (mL/min)	ϵ	Tasa de recuento (CPS)
76	3	2,5	70
78	3	20	200
80	3	5	400

Tabla 3.25. Comparación de los isótopos de 76, 78 y 80 amu.

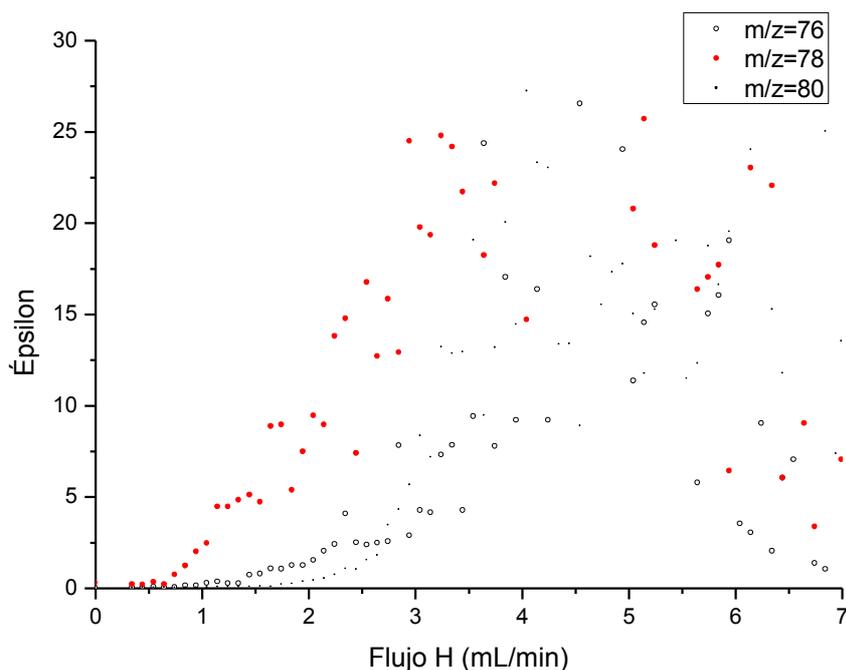


Figura 3.23. Representación gráfica de la variación de $\epsilon(78)$, $\epsilon(80)$ y $\epsilon(76)$.

Una elección razonable es emplear el isótopo ^{78}Se . Es el que presenta mayor diferencia entre el blanco y la respuesta del patrón corregido, hasta 4 veces más que el ^{80}Se . La razón de esta diferencia probablemente sea la distinta probabilidad de formación de los interferentes sobre uno y otro m/z. La probabilidad de formación del $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ es del 99,6%, siendo del 0,063% para $^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$. Es posible encontrar un rango de flujos para el cual m/z = 78 amu quede libre de solapamientos isobáricos, aunque m/z = 80 amu continúe interferido, no en vano, en la figura 3.20 se observa cómo los datos experimentales obtenidos para 80/78 y 80/76 siempre quedan por encima del valor teórico. En la figura 3.19, por el contrario, se refleja cómo el cociente 78/76 se ajusta fielmente al valor esperado en ausencia de interferencias.

La reducida tasa de recuento que se encuentra para los isótopos del Se se debe al elevado potencial de primera ionización de esta especie química: 9,75 eV.

De todo lo dicho anteriormente se deduce que el modo reacción es útil para eliminar las interferencias que recaen sobre los isótopos de Se cuando se emplean flujos de H entre 3 y 4 mL/min: flujos menores no garantizan que las concentraciones encontradas sean correspondientes al Se y flujos mayores incrementan la incertidumbre asociada a la medida a causa de la reducción de la tasa de recuento.

3.1.3.2.2 Modo Helio.

Formación del interferente. Estudio de los blancos.

En la figura 3.24 se observa que las respuestas de los 4 m/z correspondientes a los isótopos del Se tienen el mismo comportamiento cualitativo. Entre 0 y 1,5 mL/min la señal se mantiene constante y disminuye a partir de ese valor. Todas las respuestas llegan a cero para algún valor del flujo de He, es decir, el modo colisión es capaz de eliminar totalmente el poliatómico ArAr^+ .

Se ajusta cada curva por una exponencial decreciente (ver ecuación 3.5) en el intervalo en el cual la caída exponencial se hace más clara. Los parámetros obtenidos son:

m/z	76	78	80	82
A (CPS)	$(33\pm 3)\times 10^3$	$(6\pm 1)\times 10^3$	$(4,5\pm 0,3)\times 10^7$	130 ± 20
t (mL/min)	$0,61\pm 0,02$	$0,65\pm 0,04$	$(4,17\pm 0,03)\times 10^{-1}$	$1,5\pm 0,1$
y_0 (CPS)	-50 ± 10	-17 ± 6	-300 ± 70	-2 ± 1
r^2	0,99754	0,99108	0,99958	0,95422

Tabla 3.26. Valores de los coeficientes para el ajuste de los puntos de la figura 3.24 por la ecuación 3.5.

Los parámetros s toman los valores:

m/z	76	78	80	82
s (mL/min) ⁻¹	$1,5\pm 0,1$	$1,6\pm 0,1$	$2,40\pm 0,02$	$0,67\pm 0,04$

Tabla 3.27. Coeficientes s de las reacciones.

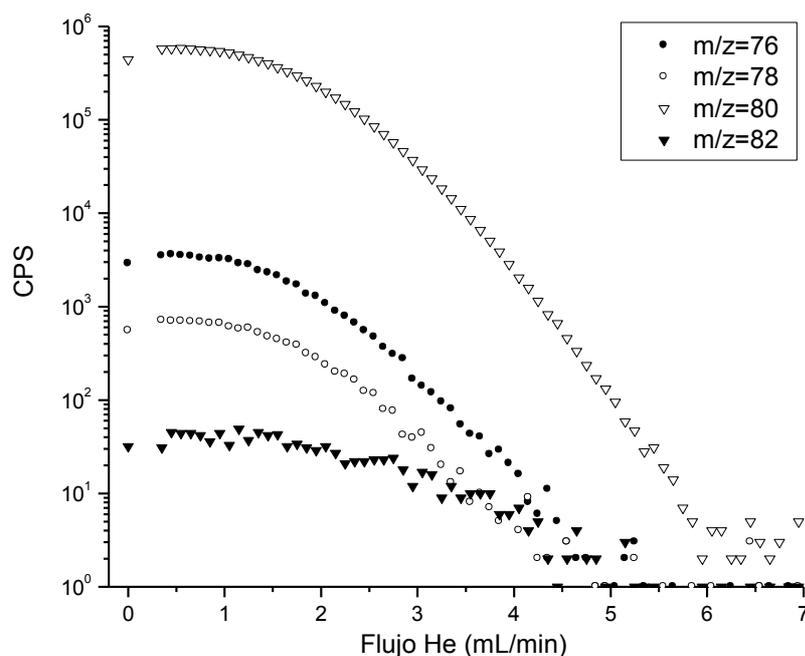


Figura 3.24. Respuesta en m/z = 76, 78, 80 y 82 amu para flujo de He variable, analizando blanco.

El ajuste por una expresión como la indicada por la ecuación 3.2 en el mismo rango no ofrece mejores resultados.

Aunque los valores de s sean cercanos a los encontrados para procesos reactivos, sólo se espera que existan procesos dispersivos, que a la vista de los valores obtenidos son procesos muy eficientes.

La gráfica correspondiente a $m/z = 82$ amu presenta diferencias con respecto a las otras tres: la respuesta se mantiene en un valor cercano al inicial para flujos en los que las otras curvas han decrecido al menos un orden de magnitud.

Estas características distintivas pueden deberse al hecho de que el interferente es en este caso un isótopo del Kr. En el rango de energía en el cual es válido el modelo de esferas duras, la sección eficaz de colisión de un ion con la molécula de He es proporcional al cuadrado de su radio. Para energías algo menores (estado cuasi-térmico) comienza a ser válido el modelo de Langevin, en el cual la sección eficaz de colisión aumenta como consecuencia de la interacción entre la carga iónica y el dipolo inducido en la partícula neutra. El dímero ArAr^+ (cada uno de cuyos átomos tiene un radio del orden de 98 pm) es presumiblemente más voluminoso que el ion Kr^+ (cuyo radio iónico es de aproximadamente 112 pm) y la sección eficaz de colisión del dímero será correspondientemente mayor. Una molécula de ArAr^+ sufrirá más colisiones con He que un ion Kr^+ . La interferencia originada por el monoatómico será más persistente, serán necesarias mayores presiones de He para producir una disminución notable de la señal del gas noble. Esto es lo que aparentemente se observa en la figura 3.24, en la cual la respuesta en $m/z = 82$ amu, debida al Kr^+ , comienza a decrecer de forma clara para flujos mayores que los otros.

Cocientes de las tasas de recuento.

La representación gráfica de los cocientes 80/78, 80/76, 80/82, 78/76, 78/82 y 76/82 (figuras 3.25 a 3.27) muestra características comunes. El modo colisión no permite llevar los cocientes experimentales cerca del valor esperado en ausencia de interferencias, si no es para valores muy altos del flujo de He, para los cuales la tasa de recuento es tan baja que la dispersión de los valores obtenidos recomienda evitar el uso de este modo para la determinación de Se.

En las figuras 3.25 a 3.27 la línea corresponde al valor del cociente en ausencia de interferencias, el trazo continuo sería el del cociente representado por círculos negros (\bullet) y la discontinua al cociente representado por círculos blancos (\circ).

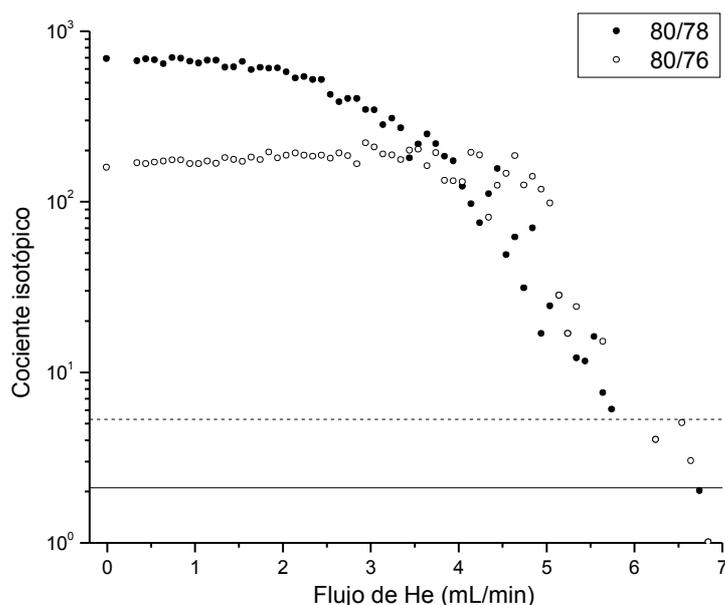


Figura 3.25. Cociente isotópico 80/78 y 80/76 para flujo de He variable, analizando 1 ppb Se.

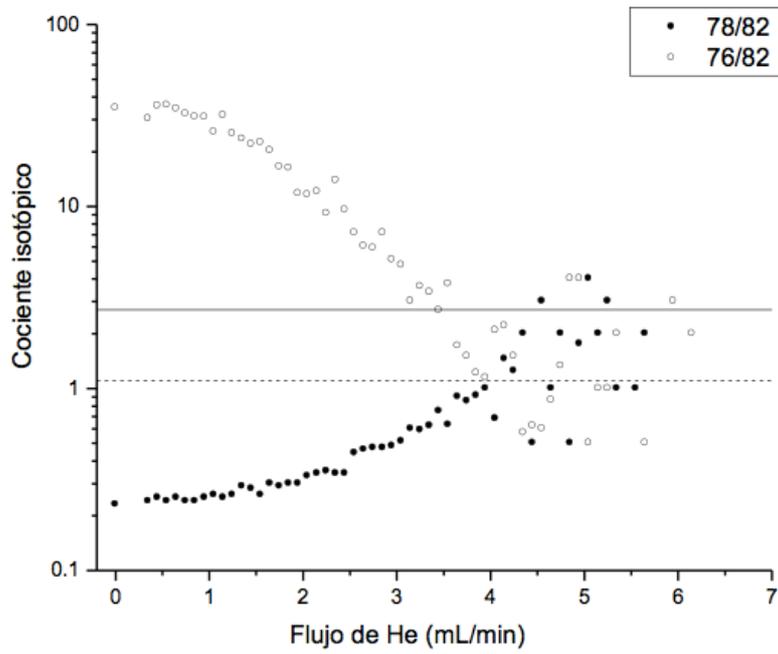


Figura 3.26. Cociente isotópico 78/82 y 76/82 para flujo de He variable, analizando 1 ppb Se.

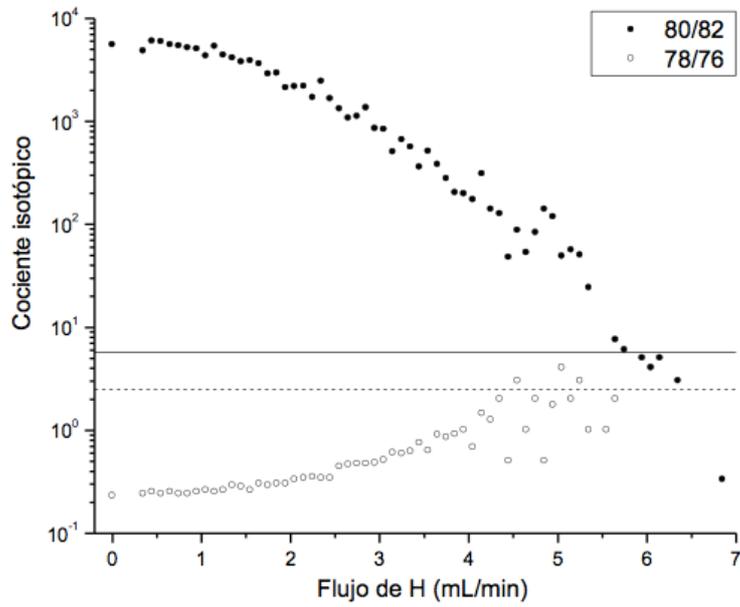


Figura 3.27. Cociente isotópico 80/82 y 78/76 para flujo de He variable, analizando 1 ppb Se.

Sensibilidad al analito.

En las figuras 3.28 a 3.30 se observa cómo la sensibilidad muestra valores muy dispersos para flujos bajos, mientras que para valores mayores $\text{He} \geq 4 \text{ mL/min}$ cae rápidamente a cero.

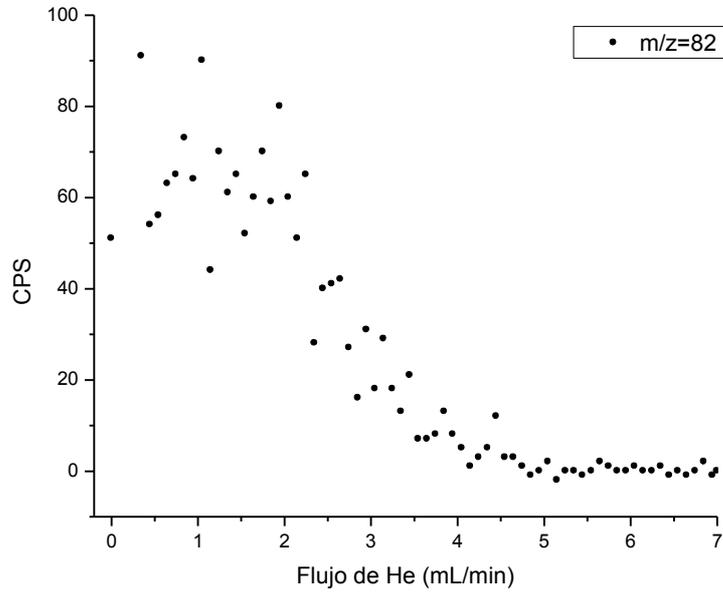


Figura 3.28. Respuesta del patrón corregido por el blanco para $m/z = 82$ amu, flujo de He variable.

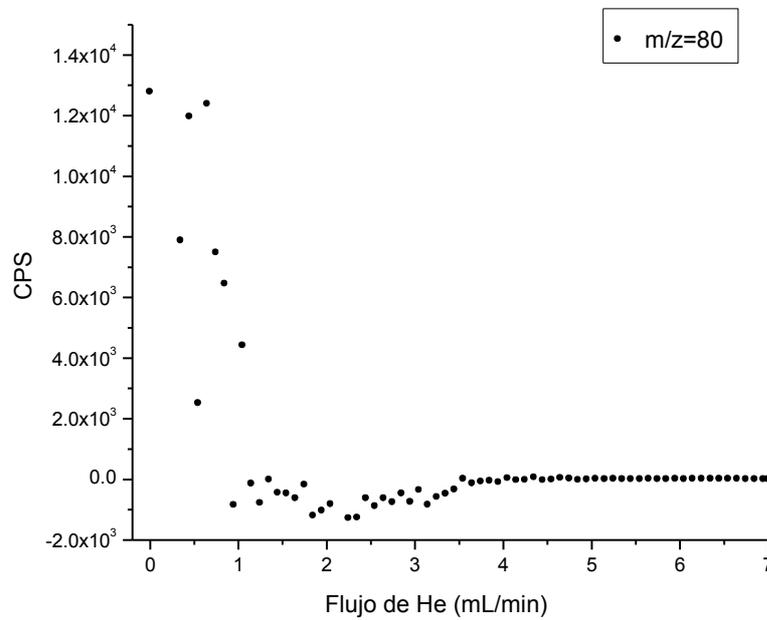


Figura 3.29. Respuesta del patrón corregido por el blanco para $m/z = 80$ amu, flujo de He variable.

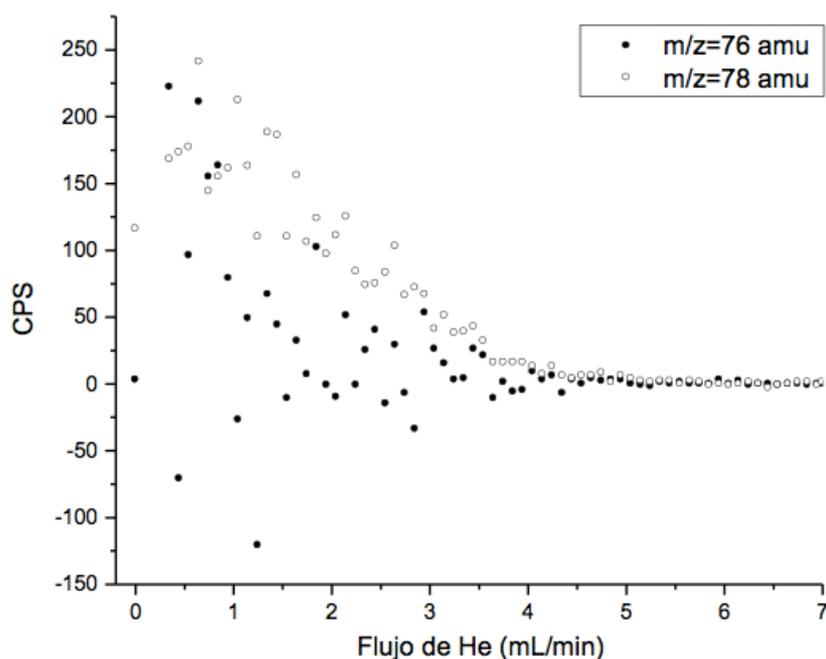


Figura 3.30. Diferencia de respuestas en $m/z = 76, 78$ (patrón 1 ng/mL Se – blanco) para flujo de He variable.

No parece que el modo He sea adecuado para la determinación correcta del Se. El intervalo de flujos de gas para el cual los cocientes isotópicos toman valores correctos no solapa con el intervalo en el que la sensibilidad al analito es suficiente para su determinación a concentraciones en torno a 1 ng/mL..

3.1.3.2.3 Modo mixto.

Formación del interferente. Estudio de los blancos.

En la figura 3.31 se observa un comportamiento cualitativamente similar al de la figura 3.17 del modo H: la respuesta se mantiene constante durante un intervalo de flujos entre 0 y 1 mL/min y para flujos mayores disminuye, inicialmente de forma brusca y después suavemente. Posiblemente la caída abrupta sea consecuencia de la reacción del ion poliatómico con el H, y la disminución suave se deba a dispersión de los interferentes que no han reaccionado. En $m/z = 76$ y 78 amu las tasas de recuento son pequeñas, y la dispersión de los puntos experimentales, notable.

Se realiza un ajuste de exponencial sencilla en todo el intervalo de caudales. El ajuste por una doble exponencial no arroja valores significativamente diferentes, de lo que se deduce que existe un proceso dominante, que debe ser la reacción.

m/z	76	78	80
A (CPS)	$(3\pm 5)\times 10^{10}$	$(5\pm 2)\times 10^3$	$(8\pm 1)\times 10^7$
t (mL/min)	$(4,6\pm 0,4)\times 10^{-2}$	$0,22\pm 0,03$	$0,101\pm 0,002$
y_0 (CPS)	39 ± 5	27 ± 4	200 ± 200
r^2	0,9876	0,88261	0,99967

Tabla 3.28. Valores de los coeficientes para el ajuste de los puntos de la figura 3.30 por la ecuación 3.5.

De donde:

m/z	76	78	80
s (mL/min) ⁻¹	25±3	5±1	9,9±0,2

Tabla 3.29. Coeficientes s de las reacciones.

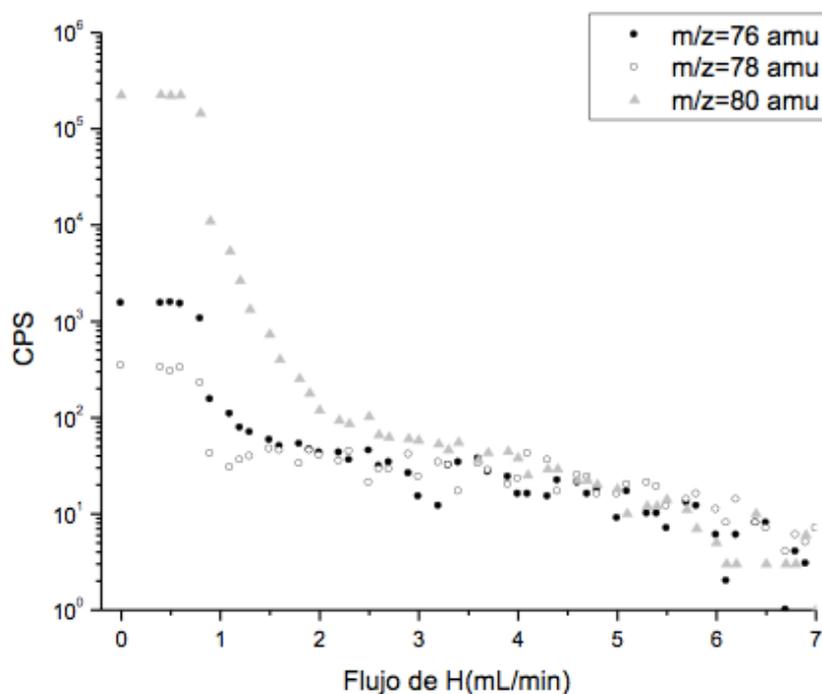


Figura 3.31. Respuesta en m/z= 76, 78 y 80 en modo mixto para flujo de H variable, analizando blanco.

Cocientes de las tasas de recuento.

Los tres cocientes presentan las mismas características (figuras 3.32 y 3.33). Inicialmente el valor experimental difiere del teórico en varios órdenes de magnitud, pero para flujos de unos 2 mL/min llega a coincidir con éste. Si se incrementa la presión de H en la celda la tasa de recuento de cada m/z decrece; la consecuencia natural es una mayor dispersión de los cocientes isotópicos experimentales. La dispersión observada a partir de 4-5 mL/min de H hace desaconsejable la elección de tales flujos.

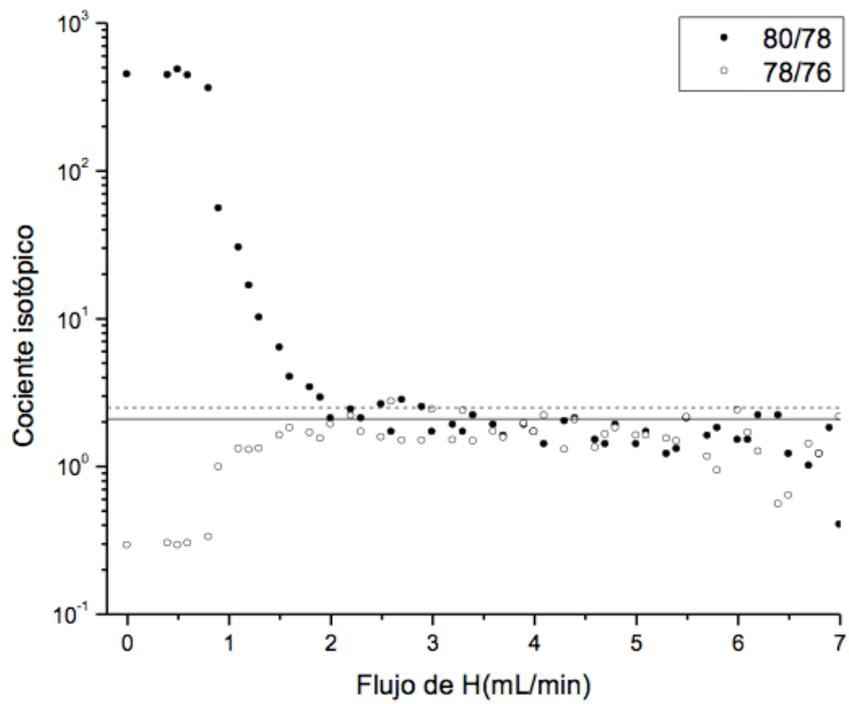


Figura 3.32. Cocientes isotópicos 80/78 y 78/76 para flujo de H variable, analizando 1 ppb Se.

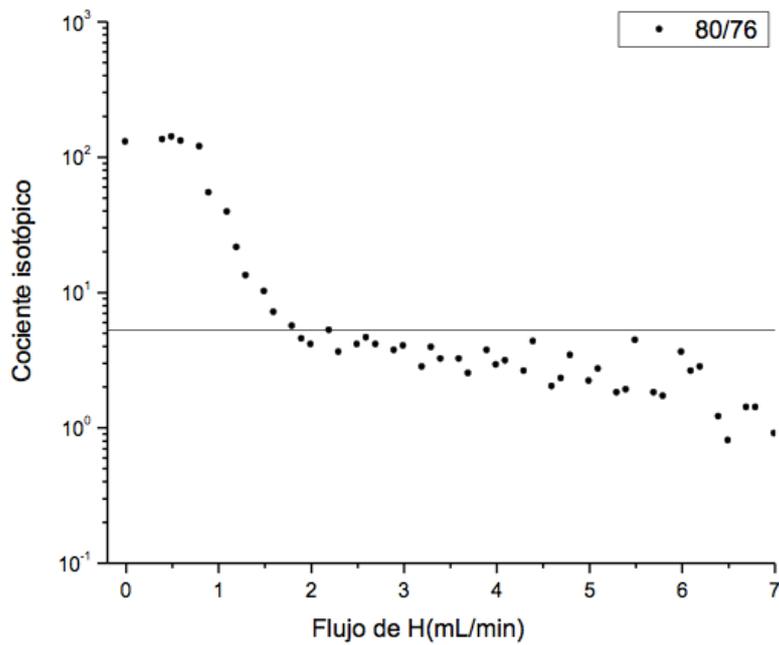


Figura 3.33. Cociente isotópico 80/76 para flujo de H variable, analizando 1 ppb Se.

Sensibilidad al analito.

En la figura 3.34 se representa la respuesta del patrón corregida por el blanco para los isótopos ^{80}Se , ^{78}Se y ^{76}Se ; se ha omitido el ^{82}Se por su pequeña respuesta y gran dispersión de los puntos experimentales. La sensibilidad es mayor para $m/z = 80$ amu, que es el isótopo más

abundante. Los otros isótopos presentan una tasa de recuento menor y con apreciable dispersión.

Paralelamente a lo que ocurre en el modo H, la sensibilidad inicial cae abruptamente en torno a 1 mL/min. Este escalón es menos pronunciado para los otros dos isótopos. Las tres componentes muestran comportamientos paralelos.

Se ajustan por una exponencial decreciente los puntos experimentales entre 1 y 4,5 mL/min, obteniéndose los siguientes resultados (ver tabla 3.30):

m/z	80
A (CPS)	1800±500
t (mL/min)	0,8±0,2
y ₀ (CPS)	80±30
s (mL/min) ⁻¹	1,3±0,3
r ²	0,84396

Tabla 3.30. Valores de los coeficientes para el ajuste de los puntos De m/z= 80 amu de la figura 3.34 por la ecuación 3.5.

La presencia de dispersión se traduce en un ajuste más pobre que el obtenido para otros casos estudiados anteriormente en este capítulo. El valor del parámetro s indica que el proceso responsable de la disminución de la sensibilidad en el m/z = 80 amu puede ser dispersión. Esta interpretación se basa en la información hallada en la literatura acerca de la reactividad del Se con el H, que es pequeña o inexistente. Para los otros m/z el análisis es paralelo.

Los 3 cocientes representados alcanzan valores cercanos a los teóricos para flujos entre 2 y 3 mL/min. Valores menores que este intervalo no garantizan una eliminación suficiente de los solapamientos, y valores mayores se traducen en mayor dispersión de los puntos y menor sensibilidad al Se⁺, por lo cual se ha elegido como caudal óptimo 2,5 mL/min. De la tabla 3.31 se puede deducir que el isótopo más indicado para la determinación del Se en modo mixto es el ⁷⁸Se.

m/z	Caudal de H (mL/min)	ε	Tasa de recuento (CPS)
76	2,5	0,5	20
78	2,5	2	200
80	2,5	1,5	200

Tabla 3.31. Resumen del modo mixto.

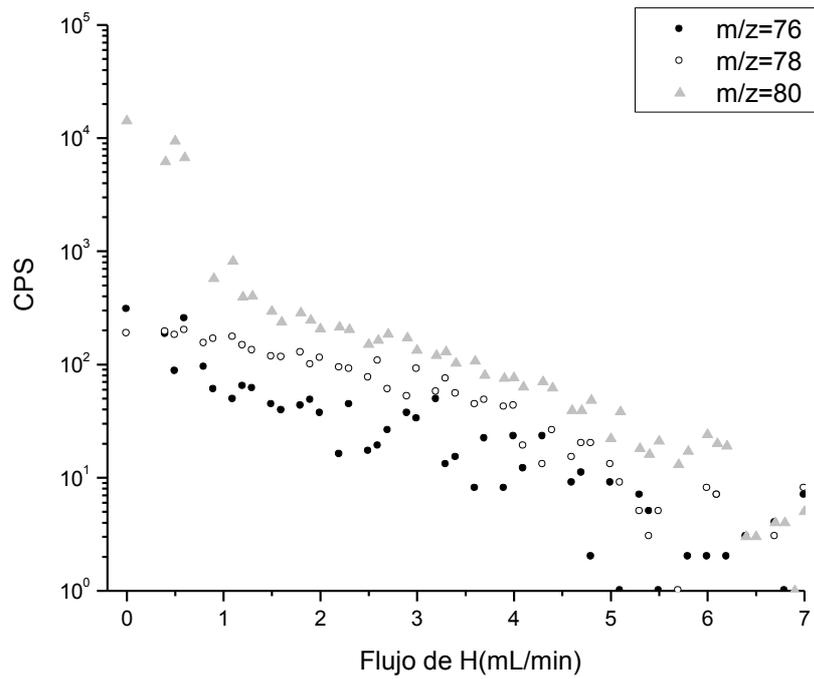


Figura 3.34. Diferencia de respuestas en $m/z = 76, 78$ y 80 amu (patrón 1 ng/mL Se, corregido por blanco) para flujo de H variable.

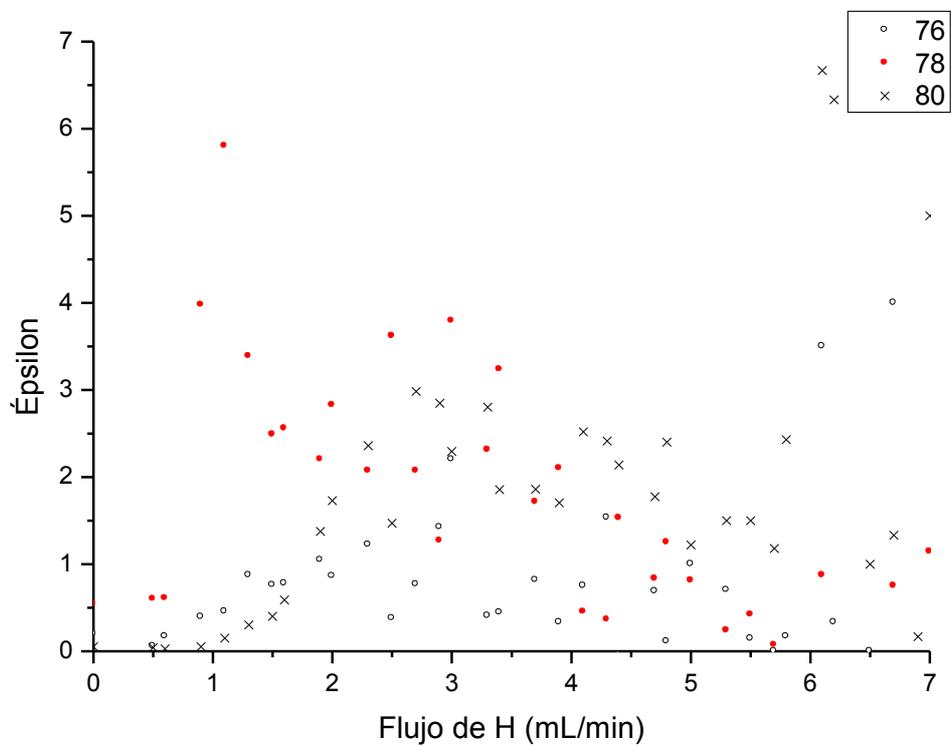


Figura 3.35. Representación gráfica de la variación de ϵ (78) (●), ϵ (80) (x) y ϵ (76) (○)

3.1.3.2.4 Comparación de los modos y conclusiones.

Como se ha observado, el modo He no es útil para conseguir una determinación correcta de concentraciones de Se porque sólo se obtienen valores correctos de los cocientes isotópicos para flujos muy altos de He, para los cuales la estadística de recuento es muy pobre. Para tales flujos la sensibilidad a los iones de Se es insuficiente. Por tanto se comparan sólo los resultados de los modos H y mixto. En esta comparación se mostrarán sólo los datos correspondientes a $m/z = 80, 78$ amu.

Se observa en la figura 3.36 que la pendiente del perfil de reacción entre 0 y 2 mL/min es ligeramente mayor en modo mixto que para el modo H para los dos isótopos. La hipótesis realizada es que este decrecimiento inicial corresponde a la reacción rápida del poliatómico ArAr^+ . La diferencia observada puede explicarse como una consecuencia de la disminución de la energía cinética axial de los iones y el incremento de la sección eficaz de reacción con las moléculas de H. El predominio de los fenómenos reactivos deja paso a la manifestación de procesos dispersivos, y esta transición ocurre a flujos menores en el modo mixto que en el H. No resulta extraño, pues debe tenerse en cuenta que en el modo mixto existe siempre una presión parcial de He consecuencia de un flujo constante de 2 mL/min. A partir de 3 mL/min los puntos experimentales de ambos modos solapan, característica que parece indicar que a altos flujos, el fenómeno dominante es el mismo: dispersión.

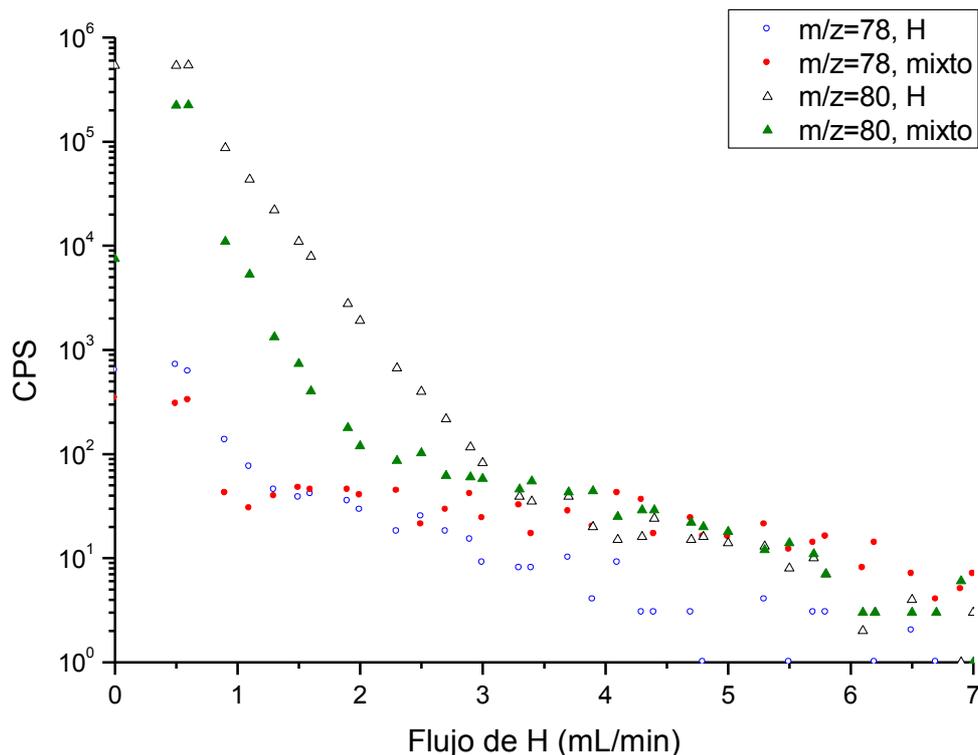


Figura 3.36. Respuesta de $m/z = 78$ y 80 amu, analizando blanco. Modos H y mixto.

Comparando la variación del cociente 80/78 (figura 3.37) se observa que en el modo mixto los valores experimentales se acercan ligeramente más rápido al valor teórico: un flujo de 2 mL/min sería aceptable para el modo mixto, mientras que en el modo H sería necesario inyectar 3 mL/min para obtener resultados similares. En ninguno de los dos casos es

recomendable emplear flujos mayores que los mencionados, pues el efecto de la dispersión se hace patente para valores más allá de 3 mL/min.

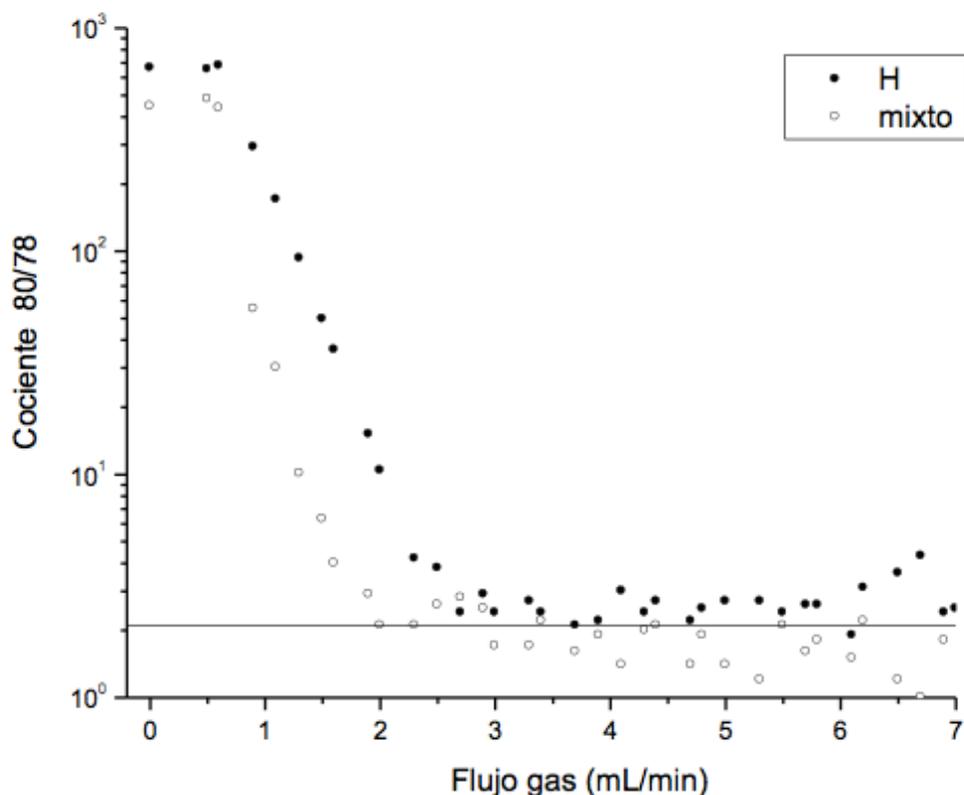


Figura 3.37. Cociente isotópico 80/78 para flujo de H variable, analizando 1 ppb Se.

En las figuras 3.38 y 3.39 se puede apreciar la diferencia entre la sensibilidad al $^{80}\text{Se}^+$ y $^{78}\text{Se}^+$ obtenida para los dos modos. La respuesta en modo H es en ambos casos mayor que la obtenida en modo mixto, y además se mantiene aproximadamente constante en un intervalo mayor del caudal de H. Asimismo se aprecia una mayor dispersión de los puntos experimentales en modo mixto, consecuencia, probablemente, de la existencia de una presión parcial de He.

De las comparaciones realizadas entre modos se deduce que, si bien en ambos casos pueden alcanzarse valores correctos para los cocientes isotópicos, en el modo H la eliminación de los interferentes se lleva a cabo con menor pérdida de sensibilidad del elemento. El modo preferente será, pues, el modo reacción (ver tabla 3.32).

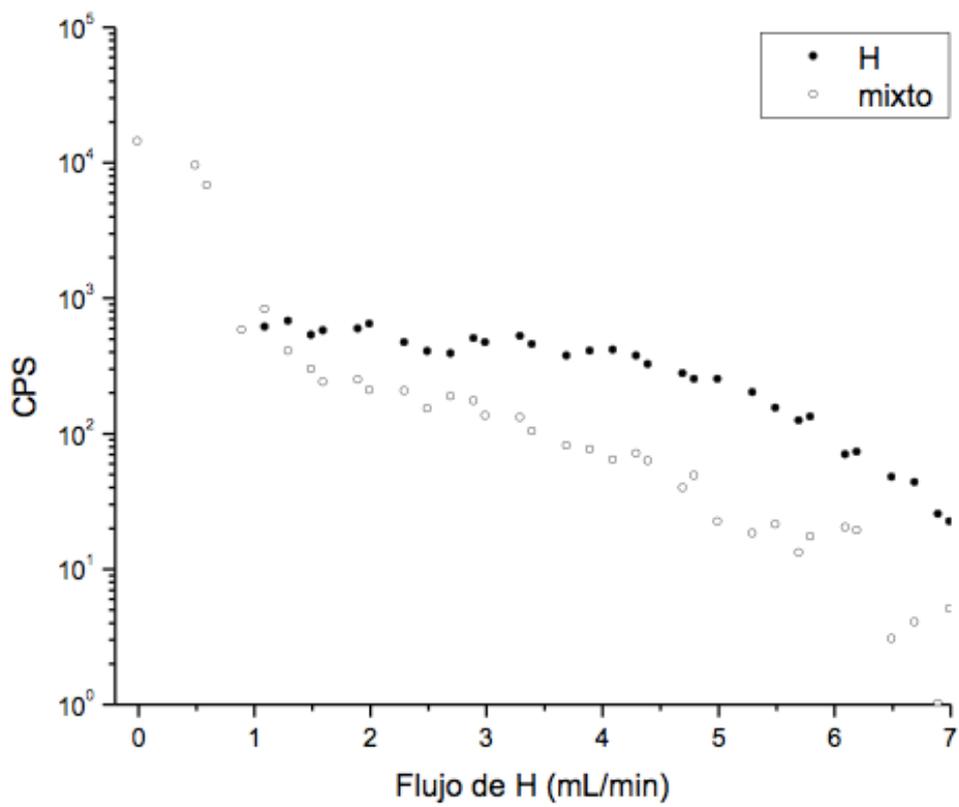


Figura 3.38. Diferencia de respuesta en $m/z = 80$ amu (patrón 1 ppb Se corregido por blanco), para flujo de H variable.

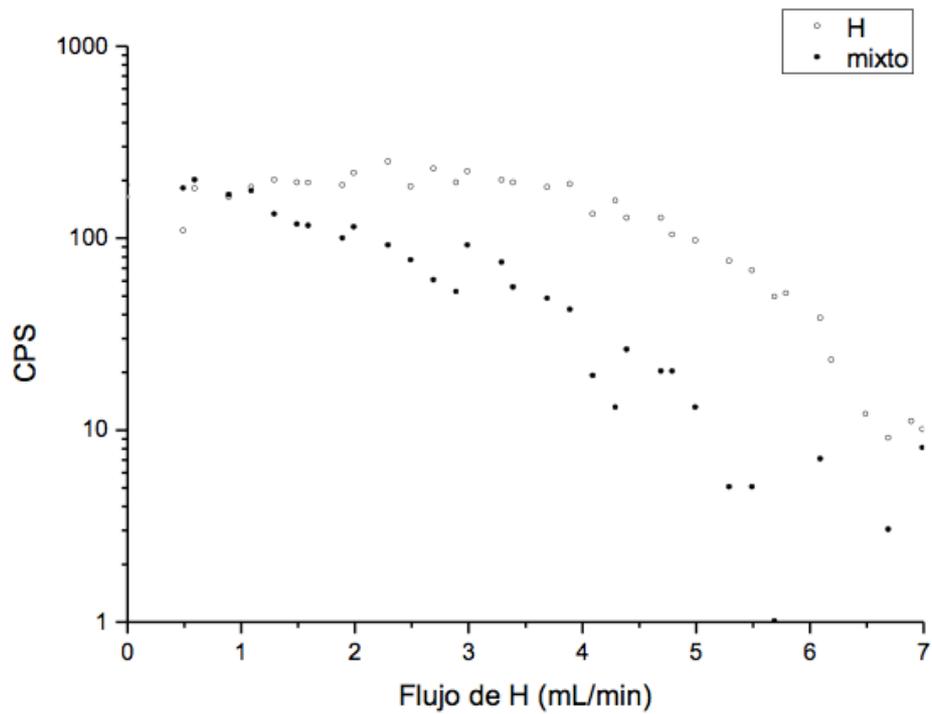


Figura 3.39. Diferencia de respuesta en $m/z = 78$ (patrón 1 ppb Se corregido por blanco), para flujo de H variable.

Modo	H	mixto
Caudal H (mL/min)	3	2,5
$\epsilon(78)$	20	2
$\epsilon(80)$	5	1,5
80/78	2,1	2,1
tasa de recuento en 78 (CPS)	200	200
tasa de recuento en 80 (CPS)	400	200

Tabla 3.32. Resumen de los modos H y mixto.

3.1.3.3 Vanadio.

El caso del V merece una atención especial. Se trata de un elemento con dos isótopos de abundancias relativas muy diferentes; 0,250% (^{50}V) y 99,75% (^{51}V). A efectos prácticos es habitual trabajar como si se tratara de una especie monoisotópica.

En muestras cuya matriz sea rica en Cl (como es el caso del agua de mar o fluidos y tejidos de naturaleza biológica), la determinación de V se complica por la formación de ClO^+ . Se trata de un óxido y por ello puede conocerse - de forma aproximada - el porcentaje de átomos de Cl que darán lugar a óxido. En el transcurso de la sintonización del instrumento, realizado con anterioridad a toda medida, se introduce Ce, elemento que presenta un alto nivel de formación de óxidos, si se compara con el resto de especies de la tabla periódica. El isótopo más abundante del Ce tiene masa 140 amu, con lo que en $m/z = 156$ amu se espera encontrar señal de su monóxido CeO^+ . La razón 156/140 se emplea como cota superior al porcentaje de formación de óxidos que puede presentar el resto de elementos. El mencionado ClO^+ genera solapamiento isobárico con el $^{50}\text{V}^+$ y con $^{53}\text{Cr}^+$. Si bien en este trabajo se estudia sólo el caso del V, puntualmente interesará conocer la respuesta en $m/z = 53$ amu.

Aparte del CeO^+ existen otros iones moleculares cuyas masas convergen en los m/z de interés para esta sección del trabajo experimental (Tabla 3.33).

En el presente experimento se ha querido conocer el efecto que una concentración de 100 $\mu\text{g/mL}$ de Cl tiene sobre 1 ng/mL de V. Debe notarse que la diferencia entre las dos concentraciones es de 5 órdenes de magnitud. En la tabla 3.33 se reflejan las abundancias relativas de los isótopos de V. Otro poliatómico cuya contribución puede ser problemática en presencia de matrices ricas en Cl es el cloruro NCl^+ .

m/z	50	51	53
Iones poliatómicos		$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$
			$^{36}\text{Ar}^{16}\text{OH}^+$
	$^{15}\text{N}^{35}\text{Cl}^+$	$^{14}\text{N}^{37}\text{Cl}^+$	
	$^{14}\text{N}^{36}\text{Ar}^+$		
Isótopos del V	$^{50}\text{V}^+$ (0,25%)	$^{51}\text{V}^+$ (99,75%)	

Tabla 3.33. Iones elementales y poliatómicos en cada m/z .

Según Koyanagi (Koyanagi, et al. 2000) el ClO^+ no reacciona con H, por lo tanto es de esperar que el modo colisión sea más eficiente que el modo reacción o el modo mixto. De los otros interferentes se desconoce si son reactivos o inertes respecto al H.

Debido a la marcada diferencia entre las abundancias isotópicas relativas de ^{51}V y ^{50}V , resulta inviable el estudio del cociente isotópico 51/50 para la determinación de la utilidad de cada modo para la eliminación de los interferentes. El patrón empleado tiene una concentración de 1 ng/mL, de la cual, sólo un 0,25% corresponde a ^{50}V (equivalente a aproximadamente, 2,5 pg/mL). Concentraciones tan bajas se traducen en reducidas tasas de recuento y grandes incertidumbres relativas (RSD). La estrategia habitual para minimizar la incertidumbre es aumentar el tiempo de recuento, pero en el modo empleado para este trabajo no es posible modificar el tiempo de recuento, que está fijo en 0,1 s. El estudio del cociente 51/50 carece de utilidad en estas condiciones y será omitido del análisis de resultados.

3.1.3.3.1 Modo Hidrógeno.

Formación del interferente. Estudio de los blancos.

Las masas que deben recibir contribución del ClO^+ son 51 y 53 amu. En la primera masa convergen adicionalmente cuentas de NCl^+ y en la última existe contribución del ArOH^+ de magnitud no conocida.

La respuesta en $m/z = 51$ amu al aspirar blanco (100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Cl en 1% HNO_3) es la esperada a la vista de los antecedentes encontrados en la literatura (Koyanagi, et al. 2000). La señal varía suavemente entre 0 y 7 mL/min (ver figura 3.40). En torno a 5,5 mL/min se registra un ligero incremento de la tasa de recuento, seguido de una nueva bajada. Este mínimo remonte podría deberse a la formación de ArNH^+ a partir de la reacción con H del ArN^+ de masa 50 amu; esta hipótesis se deriva de evidencias experimentales encontradas por Feldmann (Feldmann, Jakubowski and Stuewer 1999b) sobre la reactividad del ArN^+ con H. El ajuste de los puntos experimentales en $m/z = 51$ amu por una exponencial simple arroja los parámetros recogidos en la tabla 3.34:

m/z	51
A (CPS)	770±90
t (mL/min)	5±1
y_0 (CPS)	300±100
s (mL/min) ⁻¹	0,20±0,04
r^2	0,9230

Tabla 3.34.

Los resultados obtenidos parecen corroborar lo publicado anteriormente; el ClO^+ no reacciona con H y su eliminación total no se consigue en el rango de flujos del que se dispone en el instrumento empleado para este trabajo. Por otro lado tampoco puede afirmarse nada sobre la reactividad del NCl^+ .

La respuesta para $m/z = 53$ amu tiene un comportamiento diferente al de $m/z = 51$ amu, posiblemente debido a la formación de ArOH^+ por reacción del ArO^+ (de masa 52 amu) con el H de la celda y la posterior desaparición del ArOH^+ por reacción con H (ver sección 3.1.3.1). Otra componente que contribuiría al crecimiento inicial puede ser el enfoque por colisiones (ver sección 2.3.3.4).

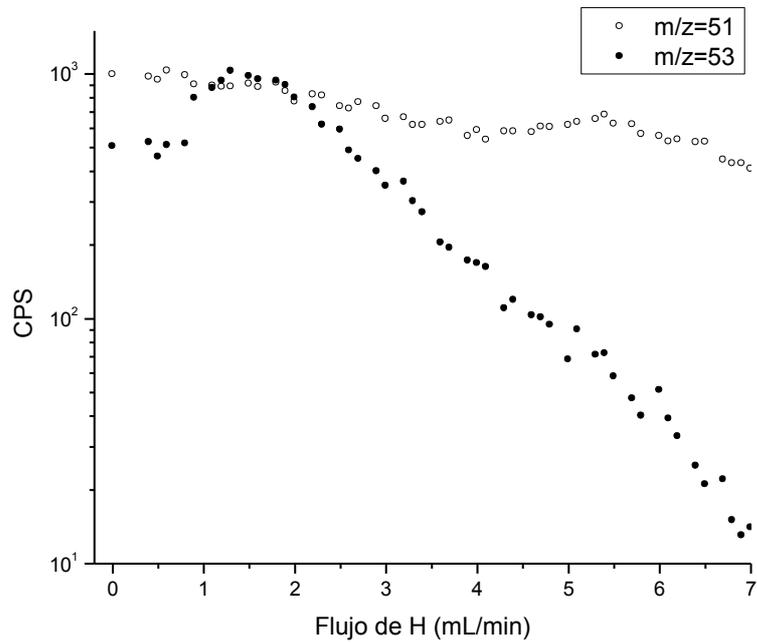


Figura 3.40. Respuesta en $m/z = 51$ y 53 amu para flujo de H variable, aspirando blanco.

Sensibilidad al analito.

La respuesta debida al analito se presenta en la figura 3.41. Entre 0 y 2,5 mL/min la tasa de recuento se mantiene constante, pero a partir de 2,5 mL/min decrece. El ajuste por una exponencial simple arroja los parámetros recogidos en la tabla 3.35.

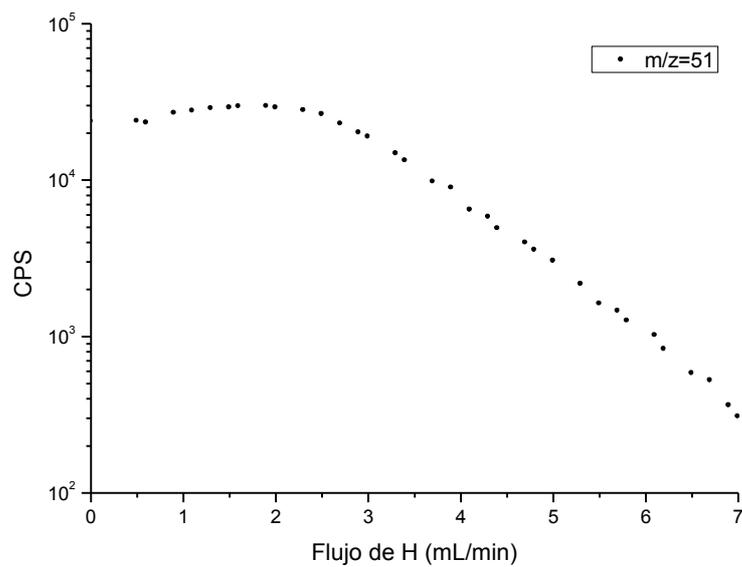


Figura 3.41. Diferencia de respuesta en $m/z = 51$ amu (patrón 1 ppb V corregido por blanco) para flujo de H variable.

m/z	51
A (CPS)	$(200\pm 10)\times 10^3$
t (mL/min)	$1,28\pm 0,04$
y_0 (CPS)	-800 ± 200
s (mL/min) ⁻¹	$0,78\pm 0,02$
r ²	0,99703

Tabla 3.35.

El proceso responsable de la disminución de la respuesta del ⁵¹V es, a juzgar por los resultados de la tabla 3.35, dispersión.

Del estudio de la dependencia de $\epsilon(51)$ con el caudal de H, se observa un comportamiento diferente a los otros elementos estudiados. El parámetro presenta un máximo en torno a 2 mL/min y decrece para caudales mayores (ver figura 3.42). Éste probablemente se deba al máximo de sensibilidad del analito y la ausencia de efecto del H sobre el nivel de poliatómicos. Sin embargo no puede interpretarse como una condición óptima para la medida de V en modo reacción, sino como indicador de la incapacidad del gas para eliminar eficientemente el ion ClO^+ .

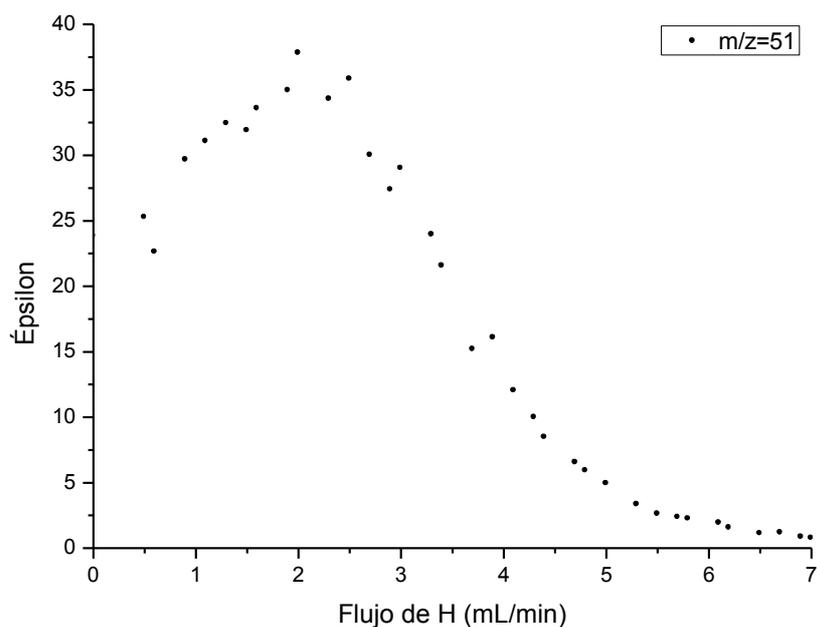


Figura 3.42. Representación gráfica de la variación de $\epsilon(51)$ (\bullet), modo H.

3.1.3.3.2 Modo Helio.

Formación del interferente. Estudio de los blancos.

Las gráficas representadas en la figura 3.43 muestran un decrecimiento similar para las 3 masas estudiadas, aunque los poliatómicos que convergen en cada una de ellas son diferentes. Estos comportamientos tan parecidos resultan coherentes si se considera que son consecuencia de la dispersión de los iones moleculares por colisión con átomos de He. Un

factor relevante del comportamiento de un ion en una colisión con la molécula neutra del gas noble es la masa del ion, pues de ella depende la cantidad de energía transferida (ver sección 3.1.3). Se realiza un ajuste por una exponencial decreciente para cada m/z y se obtienen los parámetros mostrados en la tabla 3.36.

m/z	50	51	53
A (CPS)	260±10	3800±40	790±20
t (mL/min)	2,9±0,4	2,8±0,1	2,2±0,1
y_0 (CPS)	0±10	-200±50	40±10
s (mL/min) ⁻¹	0,34±0,05	0,36±0,01	0,45±0,02
r^2	0,9619	0,9959	0,9904

Tabla 3.36.

A efectos prácticos puede concluirse que el modo He es capaz de disminuir la presencia de iones moleculares que causan solapamiento con los isótopos del V, independientemente de la naturaleza de dichos iones. La eliminación del interferente en $m/z = 50$ amu parece factible en el rango de 0 a 7 mL/min de He. No ocurre lo mismo en $m/z = 51$ amu, en este caso la tasa de recuento a 7 mL/min es distinta de cero. Parece lógico considerar la opción de estudiar la posibilidad de extender el rango del flujo de He mas allá de 7 mL/min, hasta el máximo permitido por el instrumento, 10 mL/min. En el intervalo por estudiar podría darse la eliminación total del solapamiento en $m/z = 51$ amu y sería una opción que se podría considerar para la determinación de V, si bien habría que realizar un estudio del efecto de tan altos flujos de He sobre la sensibilidad al V.

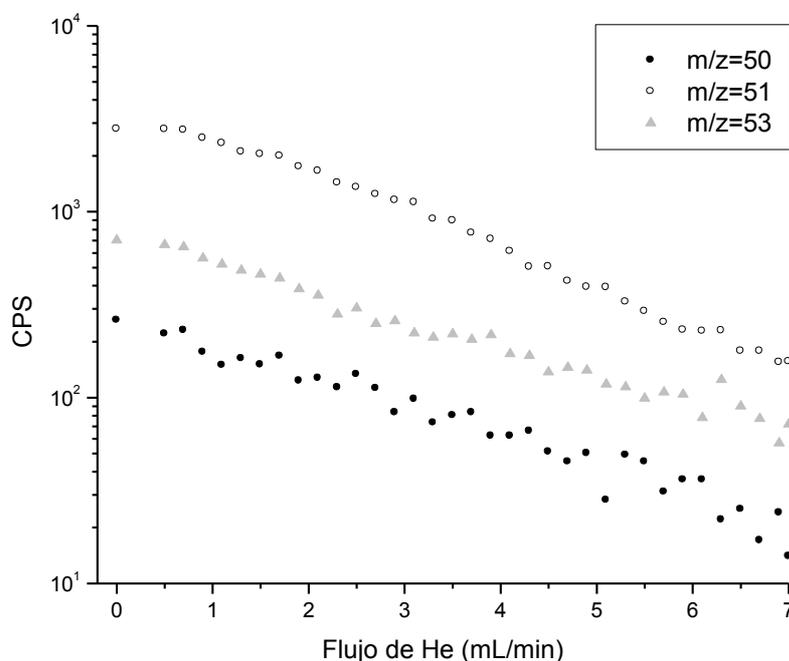


Figura 3.43. Respuesta en $m/z = 50, 51$ y 53 para flujo de He variable, aspirando blanco.

Sensibilidad al analito.

Tanto el nivel de respuesta de los interferentes en el blanco como la sensibilidad al V decrecen exponencialmente con el flujo de He (ver figura 3.44). Como la causa de la pérdida de respuesta es la dispersión, cabe pensar que la tendencia se va a mantener para flujos mayores, hasta 10 mL/min, máximo flujo disponible para el He. Esta tendencia lleva a considerar que para flujos mayores de 7 mL/min podría alcanzarse un nivel de eliminación de los poliatómicos suficiente para obtener valores del cociente 51/50 próximos al teórico. No debe olvidarse que la sensibilidad decrece a un ritmo similar al de la respuesta del blanco.

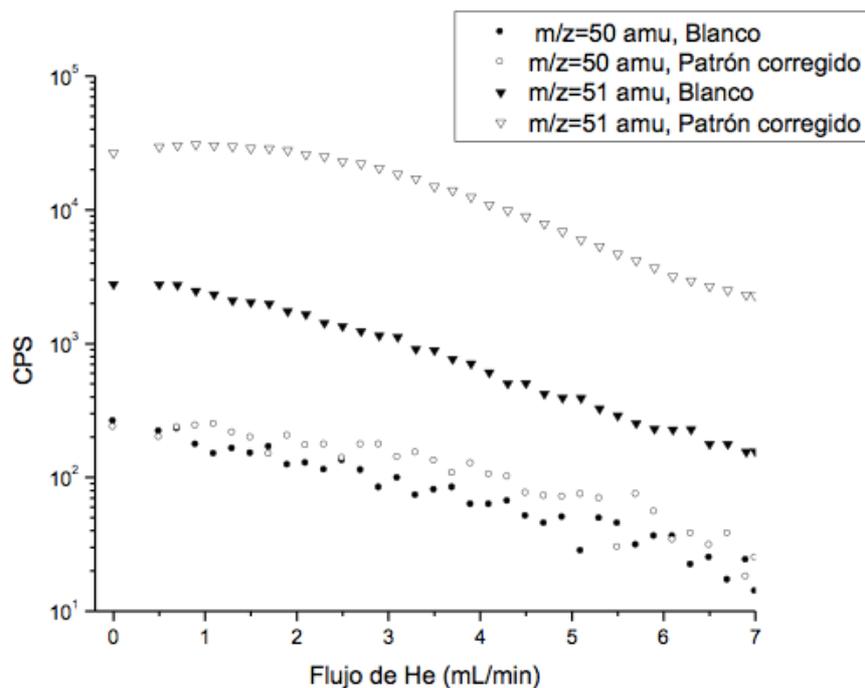


Figura 3.44. Respuesta del blanco y del patrón corregido para las masas 50 y 51 amu.

En la figura 3.45 se muestra la evolución del parámetro $\epsilon(51)$ con caudales crecientes de He. A diferencia de lo que ocurre en el modo H, el modo He es capaz de reducir la presencia del ion ClO^+ , pero paralelamente se pierde respuesta de la especie monoatómica. La gráfica de la figura 3.45 muestra un máximo, correspondiente al flujo óptimo (alrededor de 4 mL/min) para la determinación de V. Para caudales entre 0 y 3 mL/min se aprecia cómo la eliminación del ion poliatómico es mayor que la pérdida de sensibilidad del monoatómico (éste es un claro ejemplo del objetivo del modo colisión). Para flujos mayores, la dispersión comienza a reflejarse también en la especie monoatómica. Nótese cómo, para todos los valores del caudal de He, la sensibilidad al analito es mucho mayor que la respuesta del blanco. Este es el comportamiento perseguido con el modo He. Un valor adecuado para el caudal de He es 4 mL/min, para el cual $\epsilon(51)$ toma un valor en torno a 18.

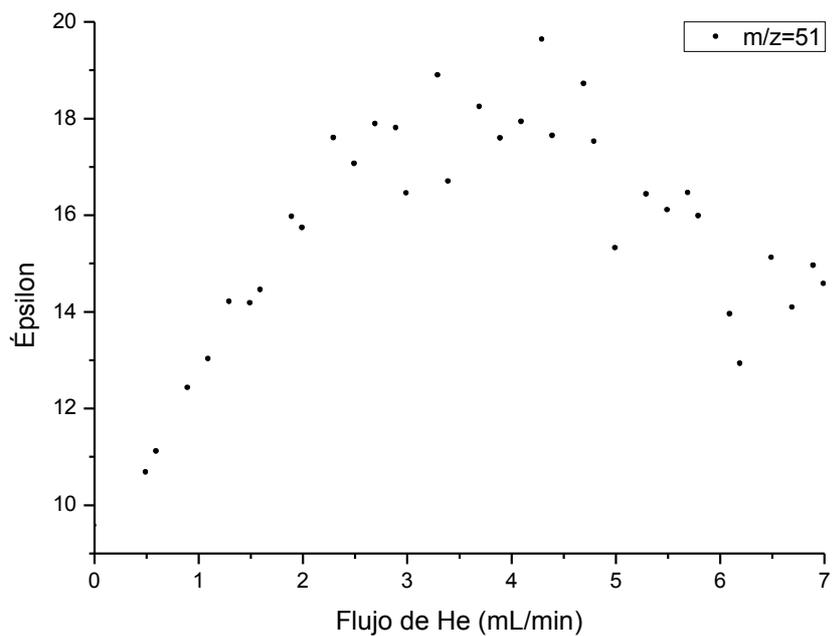


Figura 3.45. Representación gráfica de la variación de ϵ (51) con el flujo de He

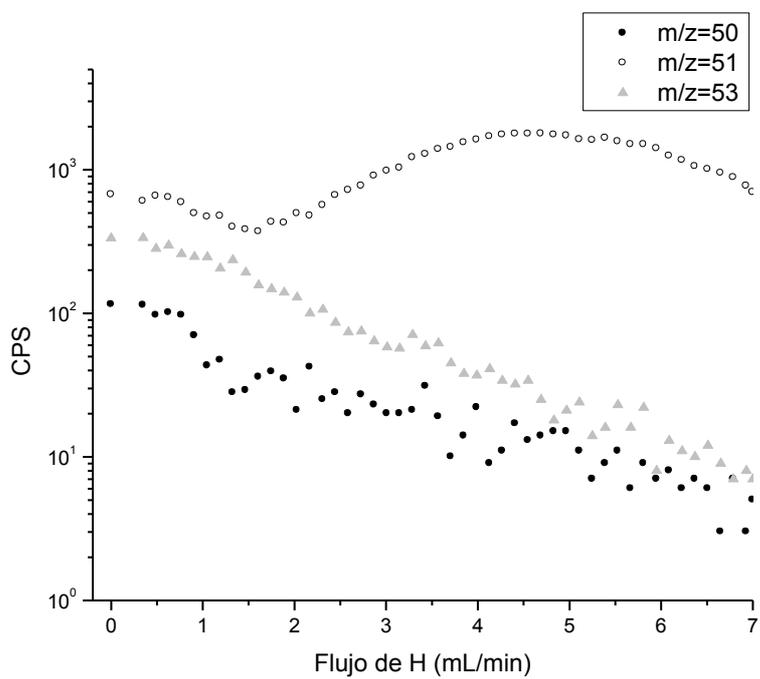


Figura 3.46. Respuesta en $m/z= 50, 51$ y 53 para flujo de He variable, aspirando blanco.

3.1.3.3.3 Modo mixto.

Formación del interferente. Estudio de los blancos.

Tanto $m/z = 53$ amu como $m/z = 51$ amu reciben contribución de ClO^+ , pero sus respuestas son diferentes (ver figura 3.46). En el modo H se registraba un pequeño crecimiento de la señal de $m/z = 51$ amu con el máximo en torno a 5,5 mL/min; en el modo mixto se observa el mismo comportamiento, pero con el pico notablemente mayor y el máximo para flujos algo menores, en torno a 4,5 mL/min. Este comportamiento podría entenderse como un incremento de la eficiencia de la reacción del ArN^+ con H debido a la presencia de He, que amortiguaría la energía axial de los iones de ArN^+ , favoreciendo la reacción con el gas de la celda, tal y como se explica en la sección 3.1.4.4.

Los poliatómicos que convergen en 53 amu tienen un comportamiento cualitativamente semejante al registrado en ausencia de He, salvo por la ausencia del crecimiento inicial. Es posible que la presión parcial de He producida por el flujo de 2 mL/min que está siempre entrando en la ORS en modo mixto sea suficiente como para causar enfoque de los iones por colisión con los propios átomos de He aún en ausencia de H. De esta forma no debería observarse el crecimiento inicial, pues estaría presente desde 0 mL/min de H.

En el modo mixto se reproduce parcialmente el comportamiento encontrado en el modo H, pero aparecen características que desaconsejan su empleo para paliar la presencia del ion ClO^+ .

3.1.3.3.4 Comparación de los modos y conclusiones.

Los resultados experimentales no hacen sino confirmar el comportamiento descrito por la bibliografía consultada: el modo H no es capaz de eliminar satisfactoriamente el ClO^+ . De este experimento puede concluirse además que la presencia de H en la celda da lugar a poliatómicos que interfieren con las masas 50 y 51 amu. El modo He ofrece mejores resultados, por lo que será el modo elegido en la determinación del V.

3.1.4 Conclusiones.

El conjunto de experimentos desarrollado en esta sección ha permitido localizar por lo tanto un conjunto de condiciones concretas de funcionamiento de la ORS para el análisis de Fe, V y Mn, que se resume en la tabla 3.37.

Analito	V	Fe	Se
Modo óptimo	He	H	H
Rango óptimo de caudal de He/H (mL/min)	3 – 5	4,5 – 5,5	2,5 – 4,5
ϵ en modo He/H	18	5	2
ϵ en modo estándar	9	0,1	0.5

Tabla 3.37.

Resulta obvio que no todos los elementos interferidos pueden analizarse en el mismo modo. Aquellas especies químicas que en modo estándar no sufren solapamientos isobáricos se analizan en ausencia de gas H/He. Para paliar los niveles de interferentes, algunos elementos (como el V del presente estudio) requieren ser analizados en modo He, y otros (como Fe y Se),

en modo H. Como regla general, aquellos iones poliatómicos originados por la combinación de especies presentes en la matriz química de la muestra (H, N, O) con el Ar del plasma deben eliminarse en modo H.

De los resultados recogidos en la tabla 3.37 se deduce que puede encontrarse un flujo de H adecuado para tratar de paliar las interferencias existentes sobre el Fe y el Se. Ambas especies se encuentran entre las de difícil determinación, y son representativas de la formación de interferencias sobre otros elementos, como Cr (ArO^+ , ArOH^+) o el Co (ArOH^+). Es de esperar que la optimización de la respuesta de Fe y Se procure condiciones adecuadas para el análisis correcto de distintas especies.

El caso del modo He es de aplicación menos específica, pues su efectividad no depende de la naturaleza química del interferente o interferido, sino de su tamaño relativo. Por este motivo, el valor del caudal de gas He adecuado para la eliminación de solapamientos puede deducirse tras el control de la eliminación de unos pocos iones poliatómicos en el rango de masas que interese estudiar.

En el análisis multielemental cada uno de los analitos sufre uno o varios solapamientos por especies de muy diversa naturaleza, y su eliminación puede requerir la presencia de los dos tipos de gas. Resultaría inviable acometer, para cada uno de los elementos que se pretende determinar, un estudio tan pormenorizado como el descrito en el presente capítulo. No en vano, la aplicación informática disponible para la optimización de los flujos de gas, sólo permitía el control simultáneo de únicamente tres m/z . Los tres m/z seleccionados deben ser representativos de las especies que podrían formarse durante el proceso de análisis y dificultar la obtención de resultados correctos. Para hacer previsiones realistas debe tenerse en cuenta la concentración de elementos mayoritarios presentes en la muestra (información que aporta el análisis semicuantitativo).

CAPÍTULO 4: FUNDAMENTOS DE ABLACIÓN LÁSER.

4.1. Fundamentos de láseres.

4.1.1. introducción.

El término L.A.S.E.R. es el acrónimo de la expresión inglesa *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, y fue desarrollado en la década de 1960. Por otro lado, la palabra ‘ablación’ proviene del latín ‘ablatio’ y significa “acción y efecto de separar cortando y llevarse o quitar una parte”. La técnica de la ablación láser consiste, pues, en emplear un haz láser para separar una fracción de un sólido. La irradiación de un área pequeña (de algunas micras de diámetro) con un láser de varios mJ de energía causa la sublimación de una capa fina del sólido, que abandona la superficie en forma de aerosol. De esta forma, el láser actúa como una cuchilla que desprende – separa, una pequeña porción de la muestra. En este trabajo, el láser se acopla a un espectrómetro de masas con fuente de plasma (ICP-MS), haciendo las veces de *nebulizador* que permite el análisis directo de sólidos sin necesidad de digestión previa, pues el aerosol se arrastra con una corriente de He (denominada *gas de barrido* o *sweep gas*) hasta la antorcha del ICP-MS.

La primera publicación de resultados obtenidos con la técnica de LA-ICP-MS se debe a Alan Gray y data de 1985. Desde entonces, la técnica ha experimentado mejoras en las diferentes partes que componen un instrumento típico de ablación láser. La longitud de onda ha pasado del infrarrojo (1064 nm) al ultravioleta (157 nm), la duración del pulso del láser ha ido disminuyendo: en los inicios de la técnica el pulso era del orden de varios ns y, aunque muchos modelos actuales mantienen esta característica, han aparecido instrumentos de fs (2002) y en la actualidad empiezan a comercializarse láseres de ps. También el medio en el que se genera el láser presenta hoy en día una mayor variedad, pues si Gray hizo sus primeros trabajos con un láser de rubí, actualmente existen otros de Nd:YAG, Ti:Zafiro y un buen número de láseres gaseosos de excímero²⁴: ArF, KrF, XeCl, F₂. El tipo de superficie que puede ser estudiada también se ha ampliado, siendo posible hoy en día, el análisis por ablación de líquidos.

4.1.2. Emisión espontánea y emisión estimulada de fotones.

El fenómeno físico en el que se basan los láseres es la emisión estimulada. La emisión estimulada presenta cualidades que la diferencian de la emisión espontánea. Estas cualidades son la razón última de la utilización de los láseres como herramienta para la generación de un aerosol sólido que posteriormente pueda ser analizado por espectrometría atómica ICP-MS u otras técnicas analíticas.

Tras la absorción de un fotón por parte de un átomo (o por parte de un ion, o una molécula), uno de los electrones de las capas más externas se excita, y pasa de un estado inicial *0* a un estado final *1*, siendo la diferencia de energía entre ellos igual a la energía del fotón absorbido. El tiempo que el electrón permanece en el estado excitado es del orden de 10^{-6} s, y posteriormente decae al estado inicial *0*, con la emisión espontánea de un fotón. El fenómeno de la absorción se clasifica dentro de los fenómenos resonantes, pues la energía del fotón absorbido debe ser igual a la diferencia de energía entre los dos niveles *0* y *1*. Es decir, sólo serán absorbidos aquellos fotones cuya energía coincida con la de una transición electrónica existente. De manera similar, los fotones emitidos tendrán una energía igual a la diferencia de energía entre dos niveles dados de un átomo. Además, los fotones resultantes de una emisión

²⁴ Ver Glosario.

espontánea son emitidos en direcciones arbitrarias, por lo que no presentan polarización. Los fotones no están en fase, pues se emiten aleatoriamente en el tiempo, y como consecuencia, no presentan coherencia de fase. Finalmente, no se trata, en general, de una emisión monocromática, pues son muchas las transiciones permitidas entre los distintos niveles atómicos. No es posible obtener amplificación de la luz con emisiones espontáneas. En el mejor de los casos, por cada fotón absorbido, se obtendrá otro fotón emitido (ver figura 4.1).

Existe cierta probabilidad de que un fotón interactúe con uno de los átomos que se encuentran en el estado excitado y que el resultado de esta interacción sea el retorno del átomo al estado fundamental en el que se encontraba inicialmente. Se trata del fenómeno de la emisión estimulada, en la que la incidencia de un fotón de la energía adecuada resulta en la emisión de dos fotones. Los dos fotones emitidos presentan características particulares: la frecuencia del fotón emitido coincide con la del fotón incidente; ambos están en fase, es decir, la radiación generada por este proceso es coherente y el fotón emitido viaja en la misma dirección que el incidente.

Estas características de la emisión estimulada son las que pueden dar lugar a amplificación de la luz. Igual que la absorción, se trata de un proceso resonante: para que ocurra, la energía del fotón incidente tiene que coincidir con la diferencia entre los dos niveles electrónicos. La probabilidad de emisión estimulada es igual a la probabilidad de emisión espontánea. La ocurrencia de uno u otro va a depender del estado inicial del átomo con el que interactúa el fotón incidente. Sin embargo, el fenómeno de la emisión espontánea no es tan frecuente como el de la absorción, pues en un sistema en equilibrio termodinámico, la población de átomos en el estado fundamental 0 es mucho mayor que la de átomos en el estado excitado 1. Si para una determinada aplicación tecnológica interesa que la relación entre ambas poblaciones sea opuesta a la descrita, debe generarse una *inversión de la población*, condición necesaria para que se produzca la amplificación de la luz y la generación de un láser.

4.1.3. Inversión de la población.

La elección de un material en el que se pueda generar una inversión de la población es esencial para el diseño de un láser. El primer material empleado fue rubí sintético. El rubí está constituido por alúmina (Al_2O_3), un óxido de aluminio en el que algunos iones de Al^{3+} han sido sustituidos por Cr^{3+} . Son los iones de cromo los que posibilitan la sustentación de la inversión de la población. En este material, la inversión de la población se realiza iluminando el cristal con luz intensa proveniente de una lámpara de xenón. La luz de las zonas verde y azul del espectro es absorbida por los iones de cromo (transmitiendo la luz roja, que confiere su color característico al rubí). Electrones de los iones Cr^{3+} pasan del estado fundamental a la banda de niveles F. La transición desde el nivel F a uno de los estados metaestables E es rápida y no radiativa. En una transición no radiativa no se produce la emisión de un fotón; la energía es disipada en forma de calor²⁵. Los estados metaestables se caracterizan por una vida media notablemente mayor que la de otros estados; del orden de 4 ms. Este valor elevado de la vida media es el que propicia la generación de la inversión de la población. A su vez, la existencia de una inversión de la población facilita que la proporción de fenómenos de emisión estimulada supere a la absorción, produciéndose la amplificación de la luz.

²⁵ Esta emisión calienta el cristal de Nd:YAG, favoreciendo la migración de los átomos de Cr^{3+} . Esta migración resultaría en una pérdida de la funcionalidad del cristal para generar emisión láser, razón por la cual el equipo de ablación láser va conectada a una enfriadora.

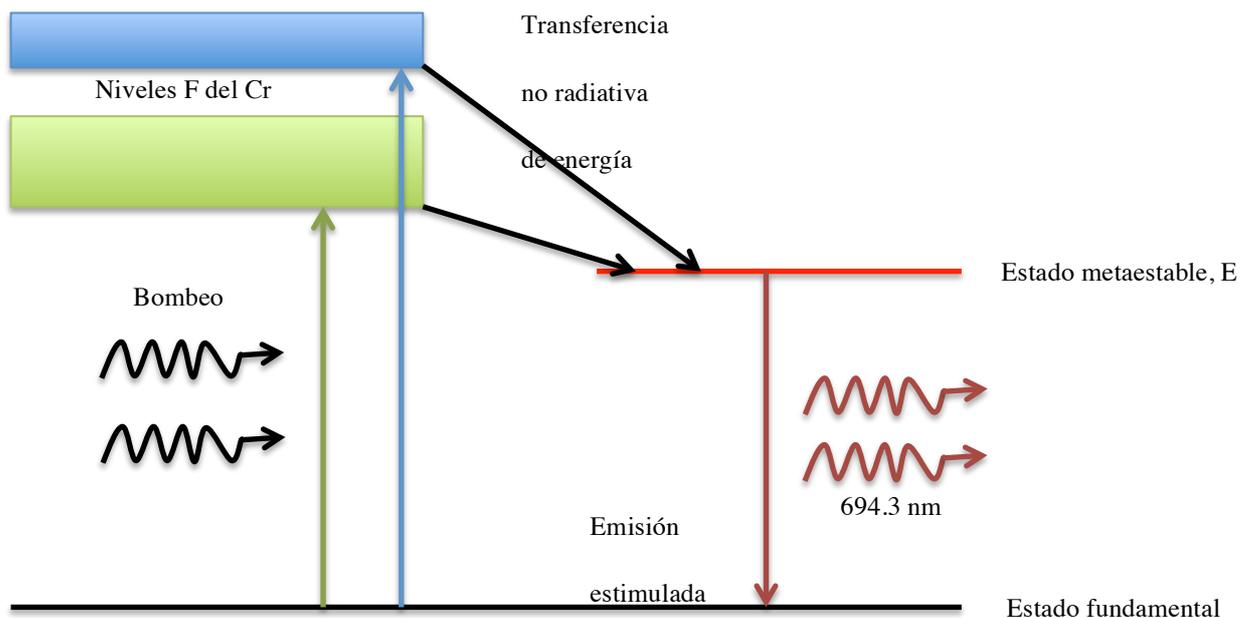


Figura 4.1. Inversión de la población y emisión estimulada.

4.1.4. Amplificación de la luz en dispositivos láser.

En el diseño de un láser es esencial el medio amplificador de la luz; un volumen de material capaz de aumentar la intensidad de la luz que lo atraviesa. Este medio puede ser un sólido, un líquido o un gas, y en cualquiera de los tres casos, sus átomos, moléculas o iones deben ser capaces de almacenar energía que será posteriormente emitida en forma de luz. El factor en el que se aumenta la intensidad de la luz se denomina *ganancia*. La ganancia no es una constante para cada medio particular, sino que depende de la longitud de onda de la luz incidente, su intensidad, la longitud del medio amplificador y la energía acumulada en el mismo.

La energía que la luz incidente absorbe del medio amplificador debe ser previamente suministrada al medio. Este proceso se denomina *bombeo*. Existen diferentes vías para conferir energía al medio amplificador. Si el medio es un sólido, éste se ilumina con una luz intensa de características determinadas. Los átomos e iones del medio absorben esta luz y son excitados a niveles de mayor energía. Un ejemplo de irradiación es la producida con lámparas de xenón, situadas a ambos lados del medio amplificador. La lámpara emite un pulso de luz blanca de gran intensidad, que será parcialmente absorbida por el medio amplificador. El conjunto de lámparas de xenón se encuentra rodeado de superficies metálicas que actúan como espejos, de manera que se transmita la mayor fracción posible de la luz al medio, minimizando las pérdidas. Esta forma de transmisión de energía al medio amplificador se conoce como *bombeo óptico*. La fuente puede ser también otro láser. Algunos tipos de láseres, que en sus diseños iniciales recibían la energía de lámparas de xenón, son actualmente bombeados por láseres de diodo. Los láseres de diodo se bombean haciendo pasar una corriente eléctrica a través de la unión entre los semiconductores. Existen otros métodos para aportar energía al medio amplificador

Aunque los medios amplificadores se usan en la generación de láseres, un dispositivo como el descrito hasta ahora no sería suficiente para generar un haz láser. El medio amplificador debe

además encontrarse ubicado entre dos espejos, según la configuración que se esquematiza en la figura 4.2.

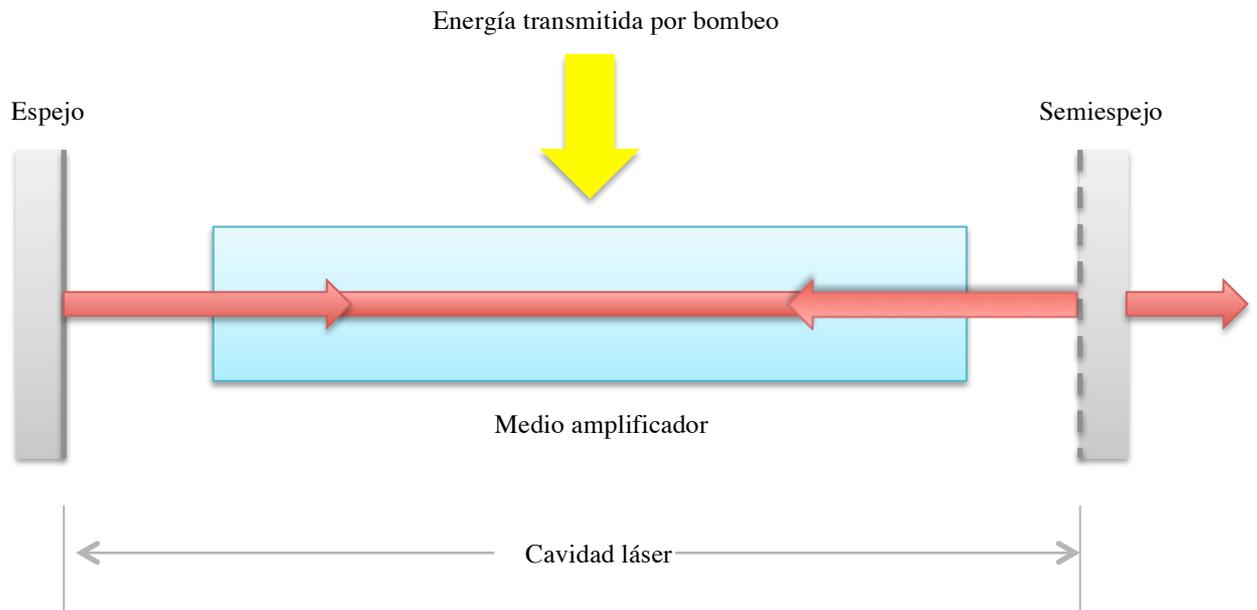


Figura 4.2. Esquema de la cavidad láser

La función de los espejos es procurar una retroalimentación positiva, es decir, lograr redireccionar hacia el medio amplificador parte de la luz que se escapa de él. De esta manera se logra un mayor grado de amplificación de la luz. Los espejos empleados en el diseño de dispositivos láser no reflejan todas las longitudes de onda en la misma proporción; su reflectividad se ajusta en función de la longitud de onda del láser, y son transparentes a otras longitudes de onda. Este tipo de amplificadores con retroalimentación positiva se conocen como *osciladores*.

El espacio entre los espejos se denomina *cavidad láser*. En este espacio, el haz experimenta múltiples reflexiones, y resulta amplificado en cada una de ellas. Uno de los espejos refleja casi la totalidad de la luz incidente. El otro espejo refleja entre el 20% y el 98% de la luz incidente en función del tipo de láser. La luz que no se refleja es transmitida por el espejo, y constituye la emisión láser del dispositivo en su conjunto.

Tras iniciarse el proceso de bombeo del medio amplificador, la emisión espontánea provoca la aparición de un haz disperso de luz de baja intensidad en el interior del medio amplificador. Conforme el haz inicial atraviesa el medio amplificador en repetidas ocasiones, va aumentando su intensidad. Cuando el número de fotones producidos por emisión estimulada supera a los fotones producidos aleatoriamente, la ganancia del sistema sobrepasa las pérdidas, y puede sostenerse la emisión láser. En ausencia de los espejos descritos anteriormente, este proceso de oscilación no ocurriría.

4.1.5. Propiedades de la luz láser.

Se pueden enumerar tres propiedades principales que distinguen a la radiación láser de la luz natural: direccionalidad, monocromaticidad y coherencia.

Direccionalidad: La radiación que abandona la cavidad resonante presenta una divergencia pequeña. Únicamente la luz que viaja en una dirección paralela al eje de la cavidad puede experimentar múltiples reflexiones y atravesar varias veces el medio amplificador. Los rayos cuya dirección no sea paralela describen una trayectoria en zig-zag, para finalmente abandonar la cavidad resonante.

Monocromaticidad: El haz láser emitido presenta una marcada pureza cromática. Es decir, la luz emitida tiene la mayor intensidad en una determinada longitud de onda. Esta propiedad es consecuencia del carácter resonante del proceso de amplificación de la luz en el medio. Sólo un estrecho margen de longitudes de onda sufre amplificación. Sólo aquellas radiaciones que cumplan que la longitud de la cavidad es un número entero de veces la mitad de la longitud de onda será amplificada por el paso múltiple a través de la cavidad resonante.

Coherencia: se divide en coherencia espacial y temporal.

- **Coherencia espacial:** Dados dos puntos cualesquiera del frente de ondas, en un tiempo t_0 la diferencia de fase de la onda en cada uno de esos puntos es k . Si para cualquier tiempo t la diferencia de fase de las ondas en cada uno de esos puntos se mantiene, puede afirmarse que existe coherencia entre esos dos puntos. Si la propiedad puede extenderse a todo el espacio, se habla de coherencia espacial.
- **Coherencia temporal:** Sean dos puntos A y B aleatorios a lo largo de la dirección de propagación de la onda. Si la diferencia de fase de las ondas entre estos dos puntos se mantiene constante en el tiempo, puede afirmarse que el campo presenta coherencia temporal.

4.2. El láser de Nd:YAG.

4.2.1. Generalidades.

En un láser de Nd:YAG, el medio amplificador es una barra de sección circular constituida por un monocristal de YAG (del término inglés *yttrium-aluminum garnet*), un óxido de itrio y aluminio de fórmula $Y_3Al_5O_{12}$ dopado con iones de neodimio. En un cristal dopado con átomos de Nd, la emisión láser tendrá el máximo de intensidad en una longitud de onda cercana a 1 μm . Los materiales que comúnmente se dopan con Nd son vidrio y YAG.

El equipo de ablación empleado en este trabajo alberga un cristal de Nd:YAG, cuyo máximo de intensidad se encuentra en 1064 nm. Este material es un sistema de 4 niveles y presenta otras emisiones láser a 0.94 y 1.32 μm , originadas por transiciones desde el mismo nivel superior responsable de la emisión de 1064 nm, pero de ganancia menor. En la figura 4.3. se representa el esquema de 4 niveles que origina la emisión principal del Nd:YAG. El nivel superior tiene una vida media relativamente larga de 230 μs , por lo que la inversión de la población puede crecer bastante durante un ciclo de bombeo.

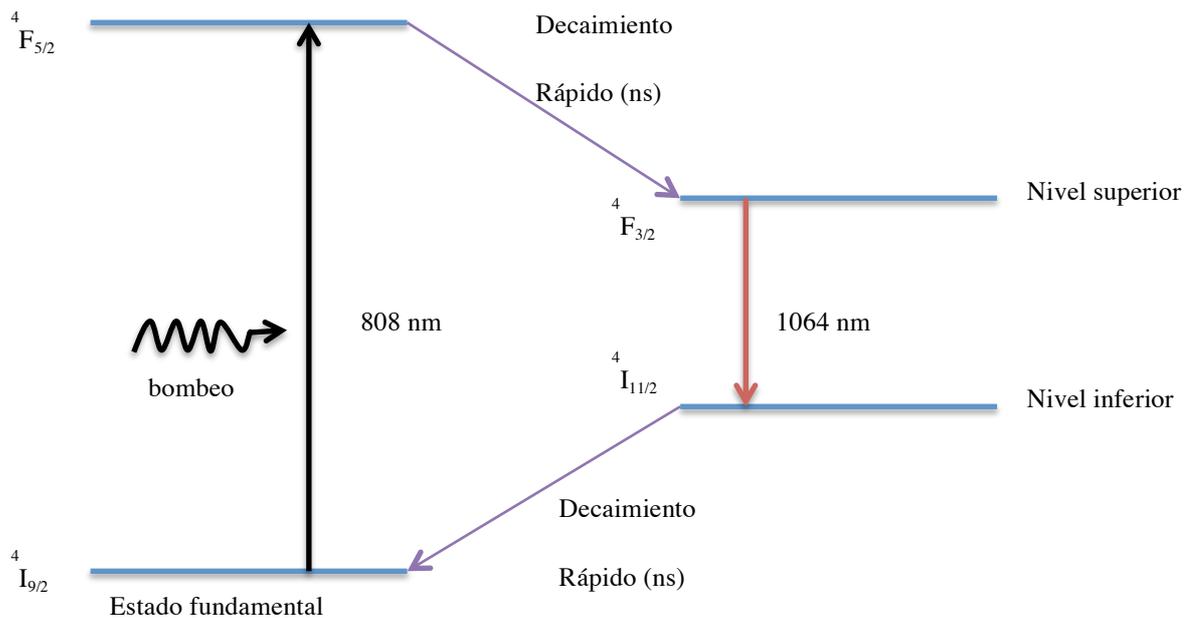


Figura 4.3. Esquema de 4 niveles del Nd:YAG

El cristal de YAG presenta una combinación de características favorable para albergar impurezas de Nd³⁺. Su conductividad térmica facilita la dispersión eficiente del calor residual generado durante el proceso de bombeo, por lo que pueden obtenerse láseres con frecuencia de disparo de hasta 100 Hz. Puede hacerse crecer hasta formar cristales de gran tamaño (longitud máxima de 0.1 m y diámetro máximo 12 mm) manteniendo unas buenas propiedades ópticas. La concentración típica de Nd³⁺ es del 0.725% en peso, que corresponde aproximadamente a 1,4x10²⁶ átomos por metro cúbico.

4.2.2. Generación de armónicos.

Un láser de Nd:YAG es capaz de producir un tren de pulsos de alta intensidad, de frecuencia típica entre 1 y 20 Hz en su emisión de 1064 nm en el infrarrojo. No obstante, la eficiencia de acoplamiento de la energía en este rango de frecuencias es pequeña para muchos materiales, en los que es habitual que el proceso de ablación se produzca de forma catastrófica (a consecuencia de la explosión de fase, ver el glosario). Para generar un láser en el ultravioleta a partir de la emisión principal del láser de Nd:YAG, el haz debe ser transformado según un proceso denominado generación de armónicos. En este proceso se emplean cristales no-lineales. Cuando una radiación electromagnética intensa atraviesa un cristal no-lineal, algunos dipolos vibran en frecuencias mayores que aquella de la radiación incidente. Así, estos generadores de armónicos son denominados algunas veces modificadores de frecuencia. Estos cristales se emplean para duplicar la frecuencia de la luz láser incidente, y originan, en el caso de los láseres de Nd:YAG, el segundo y cuarto armónicos (523 y 266 nm, respectivamente) o, en un proceso denominado mezcla de suma de frecuencias, el tercer (355 nm) y el quinto (213 nm) armónicos (mezclando el haz de la frecuencia fundamental con el segundo armónico, o el segundo y tercer armónicos, respectivamente). Varios materiales se usan para la fabricación de generadores de armónicos. Muchos de ellos son cristales dieléctricos, como el KH₂PO₄ (KDP) y KD₂PO₄ (KD*P), típicamente utilizados como duplicadores de frecuencia, y β-BaB₂O₄

(BBO), empleado para la mezcla de suma de frecuencias. Estos materiales son higroscópicos, sensibles al ángulo de entrada del haz, de alto coste y su efecto depende de la temperatura. Para que la generación de armónicos sea efectiva, el haz debe propagarse por el cristal a lo largo de un único eje respecto al eje cristalográfico. La eficiencia de conversión es menor del 50%. El haz láser resultante de la generación de armónicos es una mezcla de todas las longitudes de onda generadas, además de la longitud de onda fundamental del láser. Por tanto, es necesario separar la longitud de onda deseada de las demás. El proceso se lleva a cabo con filtros o elementos dispersivos, y se denomina separación de armónicos.

4.2.3. Control y atenuación de la energía del láser.

Muchos sistemas de ablación láser son capaces de generar pulsos con energías mayores que la necesaria para producir ablación en la mayoría de los materiales (0,01 a 2 mJ) a pesar de la pérdida de energía asociada a la generación de armónicos. La respuesta de los distintos materiales a la ablación es variable, y dependiente de las propiedades físicas de los materiales, así como de las del pulso incidente. Para lograr la ablación controlada de un material concreto, la energía del pulso debe ser correctamente ajustada. Por tanto, uno de los principales dispositivos de un sistema de ablación láser debe ser un atenuador y controlador de la energía del láser.

Algunos sistemas de ablación láser emplean atenuadores que aprovechan la polarización lineal de la luz láser. Un atenuador podría consistir en una lámina de media onda (típicamente realizadas en cuarzo) y un polarizador. El polarizador sólo permite la transmisión de la luz que oscile a lo largo de su eje de polarización, impidiendo la transmisión de la luz polarizada lineal según la dirección ortogonal al eje de polarización. Si se sitúa una lámina retardadora delante del polarizador, la dirección de polarización de la luz que incida sobre el polarizador puede ser rotada, de forma que el polarizador dejará pasar mayor o menor intensidad a través de su eje de transmisión.

4.3. Interacción láser-materia en la técnica de ablación láser.

4.3.1. El proceso de ablación.

El proceso de la ablación por un láser ocurre cuando un material es irradiado con un pulso de luz láser de suficiente densidad de potencia (irradiancia, expresada en W/cm^2) o densidad de energía (fluencia, expresada en J/cm^2), denominada umbral de ablación, que depende del material. La consecuencia es un rápido calentamiento local de la muestra. Como resultado de este calentamiento se produce la eyección violenta de átomos, iones, especies moleculares y sus fragmentos (ablación), junto con la vaporización de parte del material irradiado (evaporación térmica).

Varios parámetros influyen sobre la fracción de energía que se transfiere desde el láser a la muestra. Entre ellos cabe destacar: la potencia del láser, su longitud de onda, la duración del pulso, las propiedades ópticas (absorción y reflexión de energía a la longitud de onda del láser), térmicas y mecánicas de la muestra, la morfología de la superficie y el gas que rodea la muestra, así como la presión de dicho gas en la celda.

4.3.1.1. Fases del proceso de ablación.

No se conoce el proceso de ablación en profundidad, sin embargo, se han podido establecer 5 etapas que se suceden secuencialmente para intensidades crecientes del láser (Montero 2000). Cada etapa se separa de la precedente por un valor umbral de irradiancia. Cada uno de los valores umbrales depende del material estudiado.

El primer valor umbral se denomina *umbral de ablación*. Para valores inferiores de la irradiancia, el láser es capaz de arrancar átomos e iones individuales de la superficie de la muestra, pero resulta insuficiente masa para un análisis de concentraciones.

Cuando un fotón del haz láser incide sobre la superficie de la muestra, la energía del fotón es absorbida por los electrones libres y ligados. Aquellos electrones con energía suficiente, son emitidos desde la superficie, o difundidos a profundidades mayores (García, Lindner and Niemax 2009); la distancia típica de penetración es del orden de 100 nm. Cuando la irradiancia supera el umbral, una cantidad notable de masa se separa de la muestra. El mecanismo de ablación en láseres de ultravioleta es doble: fusión y vaporización. Los electrones excitados por el láser cederán parte de su energía a la red cristalina por colisión con los fonones que la recorren. A consecuencia de esta transferencia de energía, la zona irradiada aumenta su temperatura, y se produce una fusión y vaporización local. Como la presión ejercida por el material vaporizado es habitualmente mayor que la del gas en la celda, se formará una columna de vapor del material (en inglés, *plume*) que se aleja de la superficie e interacciona con el gas de la celda, generando ondas de choque. Si la energía del fotón incidente es mayor que la energía de enlace de los átomos del sólido, la radiación electromagnética puede romper enlaces y provocar la eyección de átomos e iones como resultado de un proceso no térmico (ablación).

Para valores crecientes de la irradiancia, se observa una reducción en la eficiencia de ablación (segundo umbral). Los electrones emitidos desde la superficie pueden llegar a ionizar átomos de la columna de gas. El gas ionizado de la columna interacciona con el láser en los últimos instantes del pulso, absorbiendo una fracción de su energía (*plasma shielding*). Tanto el proceso de formación de la columna de gas como su posterior ionización ocurren en la escala temporal de ns. Es factible suponer que este proceso es despreciable en láseres cuya duración del pulso sea menor que 1 ns, no así en el LSX-213 G2+, en el que un pulso individual tiene una duración menor que 5 ns, según especificaciones técnicas. Este apantallamiento depende también de la longitud de onda. La energía de un láser penetra mejor en el plasma cuanto menor sea su longitud de onda, disminuyendo el apantallamiento. Según lo encontrado por algunos autores (Mao, Ciocan and Russo 1998), el fraccionamiento elemental podría reducirse cuando la intensidad del láser aumenta.

La tercera transición se encuentra para irradiancias crecientes. Esta transición se caracteriza por una transformación abrupta de las características locales de la muestra, que pasa de líquido sobrecalentado a mezcla de vapor y pequeñas gotitas de líquido que son eyectadas violentamente desde la superficie. Se ha sugerido que el principal mecanismo de ablación en esta transición es la denominada *explosión de fase, o ebullición explosiva*. La escala de tiempo en la que tiene lugar este proceso de eyección de gotitas es de decenas de μ s. Los cráteres originados en la muestra durante esta etapa son significativamente más profundos que los generados a irradiancias menores.

La última transición está marcada por la formación de un plasma de electrones. Su acción sobre la muestra podría aumentar la ionización en la superficie de la muestra, causando una reducción del fraccionamiento elemental.

4.3.1.2. Procesos que interfieren con la ablación.

La densidad de energía depositada en un volumen dado de un material depende de la fluencia del haz láser, de la absorción de energía por parte del material a la longitud de onda del láser, de los procesos de pérdida de energía en el material y de aquéllos que dificultan la absorción de la energía incidente.

4.3.1.2.1. Plasma breakdown.

La ruptura (*breakdown*, en inglés) de un gas, inducida por un láser, es la generación de un gas ionizado o plasma durante un pulso láser, o casi al final del mismo. La cascada de electrones que da lugar al plasma está originada por los fotones del láser.

El proceso comienza cuando un pulso láser incide sobre una pequeña región de un sólido. En el área irradiada se produce un aumento brusco de la temperatura. Si el campo eléctrico del láser cerca del punto focal (el láser está enfocado sobre la superficie) es mayor que el que mantiene a los electrones ligados al núcleo, se desencadena la ruptura del gas, con la ionización de sus átomos. Esta ruptura se produce en cascada, porque la densidad creciente del plasma absorbe mucha energía del láser. Inicialmente, los electrones primarios y secundarios se producen por varios mecanismos, tales como la ionización por colisión múltiple con fotones y la absorción por Bremsstrahlung inverso, que se describe en la sección siguiente.

Para que se produzca la ionización por colisión múltiple con fotones, el átomo debe absorber suficientes fotones durante la vida media del estado excitado como para llevar al átomo desde el estado inicial al nivel de ionización o energías mayores. Si se generan suficientes átomos ionizados puede hacerse visible un destello. Para que se produzca una cascada de ionización es necesaria la presencia de algunos electrones iniciales en el gas. Estos electrones pueden originarse por un proceso de ionización por múltiples fotones en el gas, por la presencia de polvo (restos del aerosol producido por el pulso anterior) o por procesos que generen electrones a temperatura ambiente. Estos electrones ganan energía al absorber fotones del láser y por colisiones elásticas con átomos neutros. Una vez acumulada una energía un poco mayor que el potencial de ionización del gas, el electrón podría ionizar átomos por colisión inelástica, dando lugar a 2 electrones de baja energía. Estos, a su vez, están disponibles para continuar con el proceso.

Los parámetros que mas influyen sobre la ruptura del gas y la generación de un plasma son: la duración del pulso láser, el flujo del gas de barrido (*sweep gas*) y la frecuencia de disparo. Un pulso corto (por ejemplo, 100 fs) deposita directamente su energía en la muestra, mientras que un pulso más largo puede llegar a calentar la columna de gas que se expande. A altas fluencias, este calentamiento es tan efectivo que la densidad de electrones en el plasma puede ser suficiente para hacer al plasma opaco al láser, reduciendo la interacción entre el láser y el sólido. Si la frecuencia de disparo es muy alta, no habrá tiempo suficiente entre dos pulsos consecutivos para eliminar completamente el aerosol generado. Los restos de aerosol pueden suministrar electrones adicionales a la columna de gas y facilitar la ruptura del gas de la columna.

4.3.1.2.2. *Bremsstrahlung inverso y plasma shielding.*

Cuando una partícula cargada en movimiento varía su aceleración, emite energía, denominada *radiación de frenado*, o *Bremsstrahlung*. El proceso contrario es conocido como *Bremsstrahlung inverso*, y se define a veces como la absorción de un fotón por parte de un electrón en presencia de un campo eléctrico. Esta definición genérica debe enmarcarse en el complejo sistema formado por un láser y un sólido durante el proceso de ablación.

La interacción de un láser de alta intensidad con un sólido hace aumentar inicialmente la temperatura de la muestra, de forma que la transferencia de materia a través de la superficie llega a ser significativa (se da la vaporización). El gas caliente de la muestra se sitúa por encima de la superficie ablacionada, y absorbe parte de la energía del láser. Inicialmente, esta absorción ocurre por dos procesos. En el comienzo del proceso, la absorción de energía ocurre por *Bremsstrahlung inverso* electrón-neutrón, pero cuando se ha generado un número suficiente de electrones, el mecanismo dominante pasa a ser *Bremsstrahlung inverso* electrón-ion. El segundo mecanismo es la fotoionización de especies excitadas y, para láseres de intensidad (fluencia) suficiente, ionización por múltiples fotones de átomos excitados o en el estado fundamental.

El plasma producido se expande contra vacío o el gas que ocupe la celda de ablación, y los electrones presentes en el plasma modifican la propagación de la radiación láser. A altas fluencias, la eficiencia del calentamiento por *Bremsstrahlung inverso* puede ser tan alta que el plasma llegue a apantallar la superficie, dificultando que la energía del láser llegue a la muestra. Este efecto se denomina *plasma shielding*, y podría causar pérdidas de hasta el 50% de la energía del haz incidente.

4.3.1.2.3. *Evaporación térmica.*

Dependiendo de la duración del pulso y las propiedades térmicas del material, se producirá una mayor o menor proporción de fusión del sólido en el cráter. La fusión no sólo desplaza los átomos de su posición original (una desventaja para análisis en los que se desea conocer la distribución de los diferentes elementos en la muestra o en estudios de perfiles en profundidad), sino que además es una fuente de evaporación fraccionada de elementos volátiles, aislados y temporalmente separados del proceso de ablación y la formación de partículas. Debido a las diferencias en el calor latente de vaporización de las diferentes especies químicas, la evaporación térmica podría inducir fraccionamiento. Los elementos evaporados térmicamente tienden a formar cúmulos (*clusters*) muy pequeños, que pueden perderse por difusión y deposición en las paredes de los tubos (García, Lindner and Niemax 2009). Los autores pudieron constatar la disminución de la concentración de elementos volátiles analizando el material fundido expulsado de un cráter producido por un láser de ns en una muestra de latón (Lindner, Koch and Niemax 2005). El cociente Cu/Zn en el material era de 1,54, mientras que alcanzaba valores cercanos a 2 en el material fundido, debido a la evaporación preferente del elemento más volátil, el Zn.

En general, los problemas asociados a la fusión del sólido aparecen cuando el tiempo de interacción entre el láser y el material es largo y el punto de fusión de la muestra es bajo. Para evitar en lo posible este tipo de problema, es aconsejable emplear láseres de pulsos cortos, (láseres de fs), pues el tiempo de interacción con la muestra es menor que el tiempo de

acoplamiento fonón-electrón. Por otro lado, la fluencia debe mantenerse baja si sólo se dispone de láseres de ns (como en el caso de esta tesis). En el caso de análisis de mayoritarios la fluencia debe reducirse desenfocando el haz láser. Es recomendable situar el foco del haz por debajo de la superficie de la muestra, para minimizar la probabilidad de ruptura del plasma y apantallamiento en la columna de gas. En el interior del material podría perderse una fracción adicional de la energía del láser como consecuencia de la conductividad térmica del material, así como por radiación. El total de la energía disponible para producir la vaporización de la muestra viene determinada por la capacidad calorífica del sustrato y su calor latente de fusión. La optimización del proceso de ablación debería minimizar la proporción de material fundido y maximizar la proporción de energía láser traducida en vaporización de la muestra.

4.3.1.3. Interacción entre el aerosol y el gas de la celda.

Una vez que el pulso láser interacciona con la muestra y genera un aerosol, este aerosol se expande contra el gas que ocupe la celda de ablación. La forma que adquiere el aerosol en su expansión contra el gas es similar a un hongo nuclear resultante de la explosión de una bomba atómica a nivel del suelo (García, Lindner and Niemax 2009). Este patrón de distribución del aerosol resulta favorable para la optimización del LA-ICP-MS, pues la pérdida de partículas por re-deposición cerca del cráter es pequeña. Existe, sin embargo, otro patrón de propagación diferente, que sí puede causar grandes pérdidas de partículas. En este caso, la propagación de materia es más horizontal que vertical respecto a la superficie de la muestra, por lo que se favorece la re-deposición de partículas. Esta propagación horizontal ocurre cuando se produce la ruptura del plasma.

El gas que ocupa la celda tiene un impacto notable sobre la eficiencia de la técnica, pues determina la expansión máxima del aerosol tras la ablación a la vez que influye en el proceso de transporte de las partículas. Además, resulta más probable la ocurrencia de ruptura del gas, con el subsiguiente plasma shielding y la expansión modificada de materia si se presuriza la celda con gases cuya energía de (primera) ionización sea baja. Por este motivo, es preferible emplear He antes que Ar en la celda de ablación ($IP_{He}=24.59$ eV, $IP_{Ar}=15.76$ eV).

4.3.2. Características del aerosol generado.

4.3.2.1. Origen de las partículas del aerosol: ablación y evacuación del material del cráter.

Kuhn y Günther (Kuhn and Günther 2005) señalan dos mecanismos como principales en la formación de partículas en el proceso de ablación láser de un sólido.

Durante la ablación, una fracción de la muestra se vaporiza. Esta fracción condensa en la columna de gas (*plume*) hasta formar partículas de varios nm de diámetro. Los modelos derivados de las teorías de nucleación predicen la formación de partículas de algunos nm (Callies, et al. 1998), decenas de nm (Kar and Mazumder 1994), e incluso centenas de nm (Gnedovets, Gusarov and Smurov 2000), dependiendo del gas que ocupe la celda y la presión del mismo.

Experimentalmente se han observado condensados de partículas de Si entre 1 y 10 nm, generadas por un láser de KrF en condiciones de vacío (Geohegan, et al. 1998). Otros autores encuentran partículas de vidrio con diámetros entre 20 y 50 nm (Zheng, et al. 1996) trabajando con un láser de 351 nm de XeF en vacío. Varios autores describen la formación de aglomerados

constituidos por partículas de varios nm de diámetro, pero no se conoce el lugar donde ocurre dicha aglomeración.

La formación de aglomerados es un proceso altamente probable cuando la densidad numérica de partículas sobrepasa un cierto valor (Geohegan, et al. 1998). La densidad numérica de partículas alcanza un máximo inmediatamente después de la condensación y antes de la dilución con el *sweep gas*²⁶. Es razonable, pues, suponer que la formación de aglomerados comienza en la celda de ablación inmediatamente después de la formación de partículas por ablación, y que las partículas primarias se mantienen unidas por fuerzas de van der Waals (Bandyopadhyaya, Lall and Friedlander 2004), (Tsantilis and Pratsinis 2004).

Otro posible origen de partículas de la muestra es la existencia de material fundido dentro del cráter de ablación. La presión ejercida sobre el material fundido por el gas en retroceso (a consecuencia de la expansión de la columna de gas), es la causa de la aparición de estas partículas. Su tamaño depende de varios factores, tales como: la viscosidad y el espesor de la capa de material fundido y su temperatura, pero también va a depender de la relación de aspecto del cráter. Se observan partículas de varias micras de diámetro en torno a cráteres poco profundos y con gruesas capas de material fundido, mientras que su número disminuye significativamente para cráteres más profundos. El efecto de salpicadura puede venir acompañado de la formación de estructuras en forma de chimenea sobre el cráter de ablación. Conforme aumenta la velocidad a la que la energía láser causa la vaporización del material, menor es la proporción de material fundido, que es considerada una de las principales causas del fraccionamiento elemental.

4.3.2.2. Distribución de tamaño de partícula

La distribución de tamaño de partícula del aerosol es consecuencia, en primer lugar, de la compleja interacción entre el láser y la muestra, y en segundo lugar, de la interacción entre la columna de gas de la muestra y el propio gas que presuriza la celda. En la primera se generan las partículas más simples, y en la segunda los aglomerados.

Algunos de los parámetros que más influyen sobre la distribución de tamaño de partícula son la irradiancia (o la fluencia), el diámetro del spot (*spot size*), la longitud de onda del láser y las propiedades de la muestra (Jeong, Borisov, et al. 1999). Así pues, no existe un caso general para la distribución de tamaño de partícula de un aerosol generado por ablación láser, ni siquiera para un mismo tipo de muestra. Este parámetro es uno de los que mayor influencia tiene sobre el fraccionamiento elemental, y por ello ha sido estudiado para multitud de casos particulares. Para este trabajo es relevante la información obtenida en el caso de los vidrios. (González, Liu, et al. 2007) estudian la distribución de tamaño de partícula producida por un láser de Nd:YAG de 266 nm y 4 ns de duración del pulso sobre los vidrios NIST 610, 612, 614 y 616. La moda en todos los casos es 150 nm, pero las formas de las distribuciones son ligeramente diferentes en cada vidrio.

(Jeong, Borisov, et al. 1999) estudian la variación de la distribución de tamaño de partícula con la irradiancia de un láser de Nd:YAG de 266 nm en el caso de un vidrio cuya composición es parecida a los de la serie 61X del NIST. Según los autores, la distribución cambia cuando crece la irradiancia. El número de partículas de gran tamaño decrece respecto a las de menor tamaño cuando la irradiancia aumenta hasta 0,4-0,5 GW/cm². Para valores mayores, la

²⁶ Ver el glosario.

distribución se mantiene sin cambios y el número total de partículas crece. Varios autores consideran este umbral de 0,4-0,5 GW/cm² como el valor a partir del cual aparece *plasma shielding* para varios materiales (Mao, Chan and Shannon, et al. 1993), (Mao, Chan and Caetano, et al. 1996) (Mao and Russo 1997), y podría ser el valor que separa dos formas distintas de generación de partículas.

En el mismo estudio, los autores encuentran que el aumento del *spot size* no provoca un cambio en la distribución de tamaño de partícula, pero sí se generan más partículas. El experimento lo realizan a energía constante, es decir, a mayor *spot size* la fluencia decrece. Con el *spot* creciente y la fluencia decreciente, el número total de partículas aumenta, por lo que se deduce que es mayor el impacto del *spot size*.

Guillong y su equipo (Guillong, Horn and Günther 2003) analizan los vidrios 610, 612 y 614 con tres láseres cuya única diferencia es la longitud de onda, que varía entre 266, 213 y 193 nm. Comparan la distribución de tamaño de partícula obtenida por la ablación de cada uno de estos tres vidrios, de composición distinta en los elementos minoritarios (que conlleva diferente transparencia de cada uno de ellos en el espectro visible, ver figura 4.4) pero idéntica en los mayoritarios. Los autores encuentran que la distribución de tamaño de partícula para el 610 es similar para 193 y 213 nm, aunque el láser de 213 nm genera un mayor número de partículas con diámetros entre 0,1 y 0,5 μm . La cota superior del diámetro de partícula es, para este vidrio, 0,35 μm para el láser de 193 nm y 0,5 μm para el de 213 nm. Para el láser de 266 nm, la distribución es muy distinta de las otras dos, y presenta una mayor fracción de partículas de gran tamaño (diámetro mayor que 0,5 μm) a expensas de disminuir las de pequeño tamaño (diámetro inferior a 0,15 μm). En el caso de los vidrios 612 y 614, más transparentes, las distribuciones obtenidas por los láseres de 213 y 266 nm son prácticamente indistinguibles y muy diferentes de la obtenida con el de 193 nm. Las dos primeras presentan una alta fracción de partículas con diámetro mayor que 100 nm, que se encuentra prácticamente ausente en el caso de usar el láser de 193 nm.

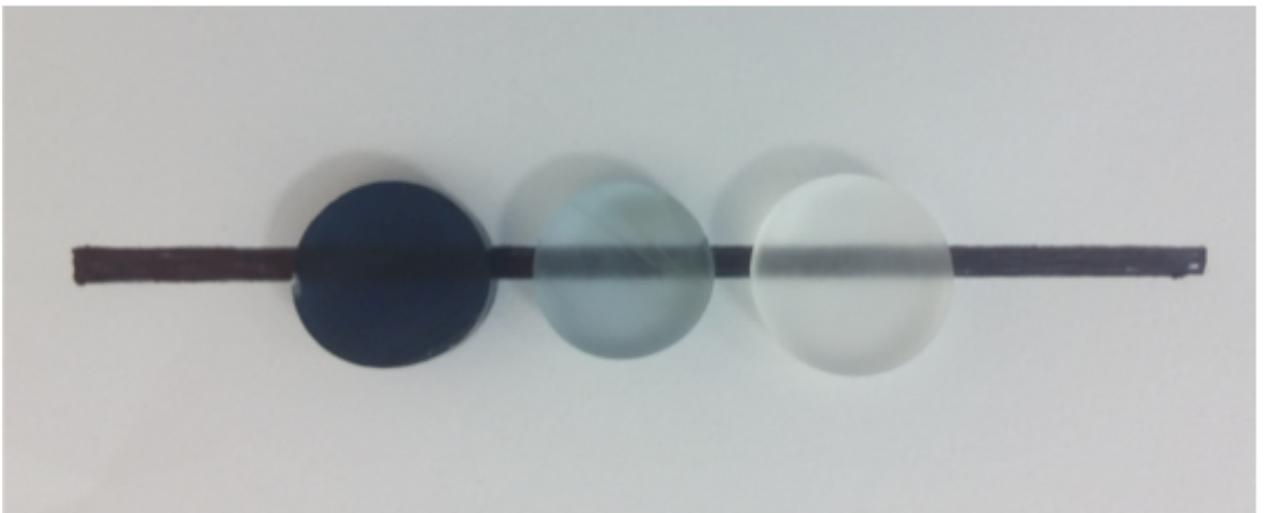


Figura 4.4. Transparencia de los vidrios NIST 610, 612 y 614.

4.3.2.3. Composición y distribución espacial del aerosol.

Según observan García y su equipo, (García, Lindner and Niemax 2009), la composición elemental de las partículas producidas durante la ablación, depende del tamaño de partícula. Los autores analizan muestras de latón, y estudian la composición de las partículas que se depositan a diferentes distancias de la celda, a lo largo del tubo que transporta el aerosol hasta el ICP-MS. Analizan la composición de las partículas que van paulatinamente depositándose en las paredes del tubo y encuentran que las primeras y más pesadas presentan una composición distinta a la de aquéllas que, siendo más ligeras, se depositan en los últimos tramos del tubo. Las diferencias halladas en la razones elementales se hacen aún más evidentes para muestras de vidrio (Koch, Lindner, et al. 2005).

Kosler y colaboradores (Kosler, Wiedenbeck, et al. 2005) estudian por HRTEM²⁷ la composición elemental y de fases de las partículas generadas por un láser de Nd:YAG de 266 nm al incidir sobre el vidrio 612. Encuentran dos tipos de partículas. Las de mayor tamaño son esféricas u ovaladas, con diámetro entre 0,5 y 2 μm . Las partículas esféricas/ovaladas son amorfas, y entre ellas se observa una variación en la composición de mayoritarios, que además de no ser valores precisos, tampoco son exactos, pues difieren de la composición certificada. Las partículas de menor tamaño (diámetro de varios nm) también son amorfas a la escala del haz de electrones, pero su composición de mayoritarios es semejante a los valores esperados.

Fase	Esperado (% m/m)	Partículas gruesas (%, m/m)	Partículas finas (ϕ varios nm) (%, m/m)
SiO ₂	72	53-78	71,7
Al ₂ O ₃	2	2,4-5,5	2,2
CaO	12	15-41	11,6
Na ₂ O	14	0,7-7,3	14,5

Tabla 4.1. Composición de mayoritarios de los vidrios 61X y las halladas en (Kosler, Wiedenbeck, et al. 2005).

Se denomina *manto de eyección* (del inglés *eyecta blanket*) a un delgado depósito circular de partículas en torno al cráter de ablación, cuyo diámetro varía entre 200 y 400 μm . El espesor es mayor cerca del cráter, pero no supera los 2 μm , excepto en la zona más próxima al cráter, en la que las partículas se mezclan con las capas de material fundido. En dicha zona, el manto de eyección puede elevarse varias decenas de μm sobre el nivel de la superficie de la muestra. La geometría puede verse afectada por la dinámica del gas durante la ablación, pero habitualmente mantiene una estructura fija. Esta estructura consiste en un depósito de las partículas más grandes (aproximadamente 5 μm de diámetro) en la zona más cercana, y de las partículas más pequeñas (con tamaños sub-micra o de algunos nm) en la zona del manto más alejada del cráter.

En el caso del vidrio 610, los autores analizan la variación de los cocientes de U, Th y Pb respecto al Si en un círculo en torno al cráter de 600 μm de diámetro. Los cocientes de los tres elementos concuerdan con los valores esperados en la zona más cercana al cráter (donde se depositan las partículas de mayor tamaño), pero los valores aumentan por encima del valor esperado en un factor que varía entre 2 y 5 a una distancia de unos 350 μm . Vuelven a bajar a

²⁷ Ver Glosario.

valores semejantes a los promedios en zonas más alejadas, en torno a los 660 μm . Encuentran también variaciones significativas en los cocientes Pb/U y Pb/Th, que disminuyen su valor en un factor 3 conforme aumenta la distancia desde el centro del cráter. El cociente U/Th se mantiene constante a lo largo de todo el recorrido diametral a través del manto de eyección.

El fenómeno detrás de estas variaciones en la composición de las partículas del aerosol y el manto de eyección es el *fraccionamiento elemental*, que se describe ampliamente en el capítulo 5.

4.3.3. Energía del pulso.

La energía del pulso determina, en última instancia, la cantidad de material sólido que puede llevarse a fase vapor, para posteriormente formar un aerosol. La ablación sólo ocurre si la fluencia es suficientemente alta. El umbral de ablación depende del material, de la longitud de onda del láser y de la duración del pulso, y se encuentra entre los 100 mJ/cm^2 y varias decenas de J/cm^2 . Para alcanzar estos valores de fluencia se enfoca el haz láser (cuya energía es de varios mJ) sobre una superficie circular de 5 a 200 μm de diámetro). Cuando el haz láser atraviesa una apertura circular de diámetro variable, la densidad de energía que llega a la superficie del sólido es constante.

Existen dos tipos de perfil energético para el láser: perfil plano y perfil gaussiano. En el primer caso la intensidad del láser se mantiene constante en todo el radio del haz, mientras que en el segundo caso la intensidad varía con el radio, según una gaussiana. Cuando la energía del haz es homogénea, el cráter formado se caracteriza por un fondo plano y uniforme. En los láseres con perfil energético gaussiano, tanto la densidad de energía como el tamaño del cráter dependen de la distancia entre la superficie de la muestra y el punto focal del sistema que controla el láser. El coeficiente de absorción a la longitud de onda del láser tiene influencia sobre la cantidad de energía que puede depositarse en un volumen dado de la muestra. Una mayor absorción de energía conduce a un mayor incremento de temperatura de la muestra. Cuanto mayor sea la absorbancia del material a la longitud de onda del láser, mayor será la energía transferida a un volumen situado cerca de la superficie. Esto conduce a una mayor proporción de muestra vaporizada que de material en estado líquido, lo que finalmente reduce la abundancia en el aerosol de aquellas partículas cuyo diámetro es del orden de la micra. Los láseres cuya longitud de onda se encuentra en el ultravioleta, originan menor variabilidad en la absorción de energía para diferentes materiales.

4.3.4. Duración del pulso.

La ablación de un sólido está constituida por varios procesos que ocurren en escalas de tiempo diferentes. En la escala de sub-picosegundos dominan las interacciones entre los fotones del láser y los electrones del sólido, que dan lugar a un rápido aumento de la temperatura de los electrones, y como consecuencia, a la emisión de algunos de ellos. Tras varias centenas de femtosegundos (fs) se forma el plasma de la muestra, y al mismo tiempo los electrones excitados transfieren parte de su energía a la red cristalina del sólido, calentando el material. Transcurridos algunos nanosegundos tras el inicio del pulso, comienza a evaporarse parte del material.

Actualmente, los láseres más ampliamente utilizados en los equipos de ablación láser son los láseres de ns; y en este caso, la duración de la irradiación es suficientemente larga como para que el láser interactúe con todas las fases de transformación que se suceden en la muestra durante el calentamiento, y también con el plasma de la muestra que se forma sobre el cráter de ablación. Por tanto, una fracción significativa del haz incidente queda apantallado, y no logra alcanzar la superficie de la muestra como consecuencia del calentamiento de los electrones del plasma, mientras que la energía depositada en el interior del cráter es rápidamente disipada hacia el resto de la muestra por conducción. Este efecto limita la energía disponible para causar la evaporación del material, a la vez que propicia el incremento de la fracción del material fundido, y por tanto, susceptible de ser expulsado fuera del cráter.

4.3.5. Tamaño y geometría del cráter.

Cuando un pulso del láser incide sobre la superficie de la muestra, la energía se transmite a una zona reducida del sólido, de la que se retira una cierta cantidad de masa. Con la sucesión de pulsos se va erosionando la muestra y se forma un cráter, cuya morfología y características dependen tanto del láser como de la muestra. Por lo general puede describirse un cráter como un pozo más o menos profundo, cuyas paredes pueden ser paralelas o no, y que a menudo presenta una estructura en forma de 'corona' o 'salpicadura' alrededor de la entrada. Esta estructura está formada por material que, tras ser fundido por la energía del láser, es expulsado del cráter por el gas en retroceso. Un rápido enfriamiento da lugar a la formación de esta estructura. La profundidad típica de un cráter es de algunas centenas de micras.

Borisov y sus colaboradores (Borisov, Mao and Russo 2000) encuentran que la morfología y estructura de las paredes del cráter dependen de ciertos parámetros del láser, tales como el área irradiada (*spot size*) y la energía que alcanza la superficie de la muestra. Los autores hacen incidir un láser de 266 nm y perfil energético gaussiano sobre el vidrio 610 para distintas irradiancias. En todos los casos, el cráter presenta una geometría cónica, con paredes que se estrechan conforme aumenta la profundidad (ver figura 4.5). El cráter resultante del valor mayor de irradiancia ($2,6 \text{ GW/cm}^2$) presenta un reborde o salpicadura pronunciado. A cierta profundidad las paredes aparecen lisas y con abundantes fracturas. Los autores observaron claros indicios de formación de partículas a consecuencia de las fracturas. El fondo del cráter se muestra estrecho y presenta un alto número de partículas sueltas. Si bien la forma cónica del cráter se observa para diferentes valores de la irradiancia, la microestructura de las paredes sí cambia con este parámetro. Para valores menores ($1,2 \text{ GW/cm}^2$) se observa una disminución del material depositado en torno a la boca del cráter; a profundidades medias las paredes son lisas y sin fracturas apreciables, y el número de partículas depositadas en el fondo es menor. Los autores observaron partículas de gran tamaño ($\sim 10 \mu\text{m}$) a lo largo de las paredes del cráter.

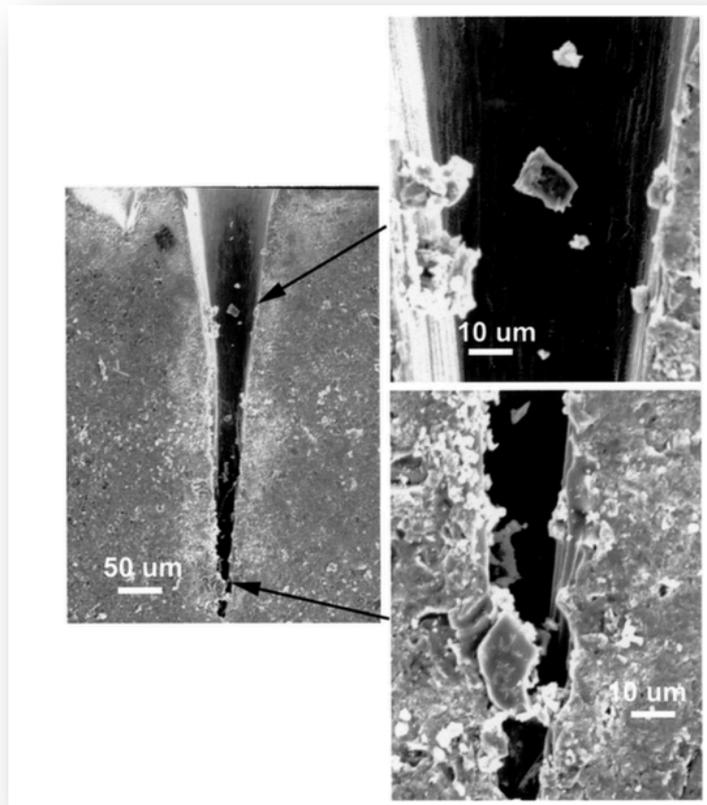


Figura 4.5. (Izq.) Geometría típica de un cráter de ablación.
 (Dcha.) Detalle de las paredes (arriba) y el fondo (abajo).
 (Borisov, Mao and Russo 2000)

La forma del cráter está influida por la energía del láser, tal y como describen Mank y Mason (Mank and Mason 1999). Si bien la forma cónica es siempre apreciable, las paredes se mantienen paralelas hasta mayor profundidad conforme la energía del láser crece.

Holá et al. (Holá, et al. 2010) estudian la dependencia de distintos parámetros del cráter con las características del material. Para ello someten a 3 materiales distintos (acero, carburo de tungsteno y vidrio) a ablación en idénticas condiciones y comparan la geometría y propiedades de los cráteres generados, que resultan ser significativamente diferentes (ver figura 4.6).

La relación de aspecto del cráter es el cociente entre la profundidad y el diámetro en la superficie de la muestra. Se ha observado (Borisov, Mao and Russo 2000), (Mank and Mason 1999) que la composición del aerosol deja de conservar la estequiometría original del sólido cuando la razón de aspecto es mayor que 6. Este efecto se engloba dentro del denominado fraccionamiento elemental, cuyo origen es múltiple. Se desconoce el mecanismo exacto detrás de este fenómeno. Una hipótesis señala que el plasma de la muestra que se genera sobre el cráter tiene un papel activo en la retirada de muestra (Eggins, Kinsley and Shelley 1998). Este plasma podría absorber parte de la energía del láser, reduciendo la cantidad de energía que alcanza realmente la superficie de la muestra durante la ablación (R. Russo 1995). Borisov y su equipo estudian la irradiancia efectiva que recibe la muestra a medida que la profundidad del cráter aumenta. Según los autores, al ir estrechándose el cono, la irradiancia efectiva es menor

que la real. La aparición de fraccionamiento podría deberse a que la irradiancia efectiva²⁸ en cráteres profundos llega a ser menor que el umbral de ablación para el material, en cuyo caso, la retirada de muestra se produce principalmente por procesos térmicos, que originan fraccionamiento, tal y como describen Liu et al. (Liu, et al. 2000).

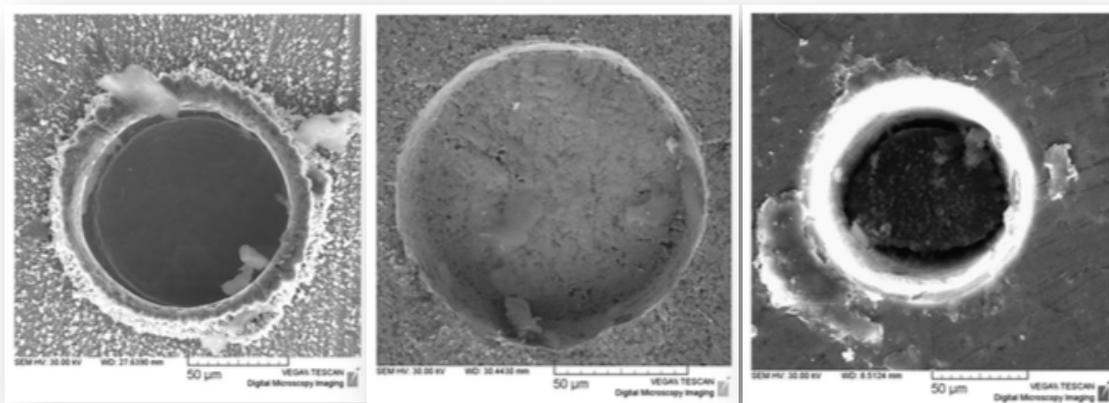


Figura 4.6. Cráter de ablación en tres materiales distintos: acero (izquierda), carburo de tungsteno (centro) y vidrio (derecha), obtenidos con las mismas condiciones instrumentales. (Holá, et al. 2010).

La irradiación de baja fluencia de las paredes en ligera pendiente del cráter podría causar una liberación preferente de especies volátiles, que podría verse favorecida por el calentamiento provocado por el plasma de la muestra inducido por el láser. Además, es probable que la transferencia de partículas grandes al flujo de gas portador (*sweep gas*), sea menos eficiente para cráteres cuya razón de aspecto sea grande.

4.3.6. La celda de ablación.

La celda de ablación es una cámara herméticamente cerrada y presurizada con un gas inerte (que suele ser Ar o He), en la que el proceso de ablación del sólido tiene lugar en ausencia de aire. Posteriormente, el aerosol generado es transportado hasta el ICP-MS mediante un tubo flexible. La eficiencia de transporte no está sensiblemente influida por el volumen de la celda. Una característica importante del sistema de transporte es la dispersión del aerosol. Dependiendo de la menor o mayor dispersión del aerosol, la respuesta en el ICP-MS a un pulso láser puede ser corta o extenderse varios segundos. La dispersión del aerosol es una consecuencia de distintos factores, como el volumen de la celda de ablación, su geometría, el flujo del gas portador y la existencia de flujo laminar o turbulento. La dispersión del aerosol da lugar a señales poco definidas que pueden durar varios segundos, con presencia de colas (en los extremos del pulso) y bajas intensidades. La dispersión resulta mayor para celdas de mayor volumen, valores pequeños del flujo de gas portador, y especialmente cuando se dan condiciones de flujo turbulento en el interior de la celda. El volumen de los tubos que transportan en aerosol desde la celda hasta el ICP-MS tiene una influencia sobre la dispersión que es notablemente menor que aquella del volumen de la celda (Bleiner and Günther 2001).

²⁸ Definida en (Borisov, Mao and Russo 2000), ver glosario.

El argón es el gas más comúnmente empleado como gas portador en los equipos de ICP-MS, y por este motivo fue inicialmente elegido como gas de transporte del aerosol hasta la antorcha. La elección de He como gas de transporte (*sweep gas*) resultó en un aumento de la sensibilidad, a la vez que se reducía la cantidad de material depositado en torno al cráter y el fraccionamiento elemental. Estos efectos parecen explicarse por el cambio de la distribución de tamaño de partícula del aerosol de la muestra. La conductividad térmica del He es 10 veces mayor que la del Ar, y su densidad es menor, por lo que el material evaporado se enfría más rápidamente y se diluye en un factor mayor como consecuencia de una mayor expansión de la columna de vapor generada. Adicionalmente, la onda de choque que sufre el material fundido es menos pronunciada en un gas de menor densidad. Estos procesos podrían explicar la reducción de la abundancia de partículas solidificadas en el aerosol de la muestra cuyo diámetro es del orden de la micra, cuando se emplea He en lugar de Ar como *sweep gas*.

4.3.7. Transporte del aerosol al ICP-MS.

El transporte del aerosol es un proceso de crucial importancia en el análisis por LA-ICP-MS. Tal y como se describe en la sección 4.3.2, la composición de las partículas que componen el aerosol de la muestra depende del tamaño de la partícula, y por tanto, la pérdida de partículas durante el transporte hasta el ICP-MS repercutirá sobre el análisis.

Existen varios mecanismos que participan en el proceso de transporte de partículas en un flujo de gas (García, Lindner and Niemax 2009). En primer lugar, la *fricción* (entre las partículas del aerosol y las del gas) mueve las partículas en la dirección del flujo de gas. Pero también existen otros fenómenos que dan como resultado la pérdida de partículas, tales como la *difusión* y las fuerzas *inerciales* y *gravitacional*. La difusión juega un papel importante para partículas cuyo diámetro es menor que el recorrido libre medio de los átomos del gas que presuriza la celda. A temperatura ambiente y presión atmosférica, el recorrido libre medio del He es de aproximadamente 200 nm, siendo de unos 72 nm para el Ar. Cuanto menor sea el diámetro de la partícula, más pronunciado será el efecto de la difusión. La fuerza gravitatoria presenta efectos notables para partículas cuyo diámetro sea del orden del μm , y causa la re-deposición de las partículas durante el transporte, especialmente si el tubo se encuentra dispuesto horizontalmente. Las pérdidas gravitacionales son menores cuando el tubo se orienta verticalmente y el flujo del gas es hacia arriba (en contra de la gravedad), porque la fuerza de fricción puede llegar a superar el efecto gravitatorio. Las fuerzas inerciales tienen un efecto notable cuando existen codos en el tubo de transporte. Estas fuerzas pueden superar los efectos de la gravedad, pero su efecto depende de la disposición de los tubos y el valor de los flujos.

4.3.8. Ionización del aerosol en el ICP-MS.

La vaporización, atomización e ionización del aerosol en el ICP-MS depende en las propiedades físicas del plasma: la temperatura del gas (T_{gas}), la densidad numérica de electrones (n_e) y la temperatura electrónica del gas (T_e) (Houk and Praphairaksit 2001), (Wilson, Vickers and Hieftje 1987). La temperatura del gas parece tener especial relevancia en la vaporización y atomización de las partículas del aerosol. También afecta a la difusión de los iones en el ICP-MS y a la energía cinética de los iones que atraviesan la interfase formada por los conos. Por otro lado, n_e y T_e determinan el grado de ionización, una vez que se han formado átomos libres a partir del aerosol de la muestra. T_{gas} , T_e y n_e dependen de la potencia de radiofrecuencia (RF)

aplicada al plasma, los distintos flujos de gas en la antorcha y la profundidad de muestreo. No es fácil predecir cómo afecta el cambio en una de estas variables a la respuesta del ICP.

Un aumento de la temperatura del gas procura un inicio temprano de la vaporización del aerosol, que tiene que recorrer una distancia menor en la antorcha antes de resultar vaporizado. A su vez, la dispersión de los iones en la coordenada radial será mayor cuando crezca T_{gas} , y el número de iones que atraviesan el orificio del *skimmer* y alcanzan las lentes de iones queda reducido. Otra consecuencia del aumento de T_{gas} es una mayor energía cinética de los iones tras la expansión del plasma contra vacío en la interfase, alterando la eficiencia de la óptica de iones, cuyos voltajes se optimizan para la transmisión a una T_{gas} determinada. Es difícil conocer la magnitud de estos efectos, y parece razonable asumir que la ganancia de sensibilidad obtenida de una mejor vaporización será en parte compensada por la difusión radial y la reducción de la transmisión en la óptica de iones.

Para la atomización del aerosol y la disociación de los iones moleculares, el parámetro más relevante es la temperatura en el canal central de la antorcha del ICP-MS, y, finalmente, justo delante de la entrada del cono *sampler* (Houk and Praphairaksit 2001).

La situación es más compleja cuando se usa helio como gas portador para la ablación. El flujo de helio se suma al de argón en el canal central de la antorcha del ICP-MS. La presencia de helio en la celda de ablación (en torno al 6-7% del flujo de Ar del *plasma gas* de la antorcha) resulta en una mayor proporción de partículas de pequeño diámetro en el aerosol. Aunque la adición de helio supone un aumento de la masa que el plasma debe vaporizar/atomizar/ionizar, la mayor conductividad térmica de este gas parece incrementar la temperatura neta del gas en el canal central de plasma de la antorcha del ICP-MS (Sesi, et al. 1994). La presencia de helio afectará también a la expansión del plasma en la interfase; cabe esperar que la expansión del haz se reduzca debido a la menor masa y sección eficaz de colisión de la mezcla respecto del argón. La presencia de helio podría afectar también a la transmisión de los iones a través de las lentes, pues su energía cinética será modificada a consecuencia de las colisiones con las moléculas del gas, y esta modificación será diferente en presencia de la mezcla de gases.

La influencia del helio sobre la antorcha y las lentes debe tenerse en cuenta durante el acoplamiento del sistema de ablación láser al ICP-MS.

En el caso ideal, todas las partículas generadas por ablación y transportadas al ICP-MS deberían ser completamente ionizadas y no deberían afectar a los parámetros del plasma en la entrada del *sampler*. La consecuencia de una atomización incompleta es que la temperatura de ionización va a depender de la matriz de la muestra. Sin embargo, aún cuando todas las partículas son atomizadas, la temperatura de ionización puede verse localmente afectada si entran muchas de ellas simultáneamente en la antorcha. Algunos autores (Guillong and Günther 2002), (Aeschliman, Bajic, et al., High-speed digital photographic study of an inductively coupled plasma during laser ablation: comparison of dried solution aerosols from a microconcentric nebulizer and solid particles from laser ablation 2003) ponen de manifiesto que las partículas de gran tamaño que son atomizadas de forma incompleta son un origen probable de errores sistemáticos en los análisis por LA-ICP-MS. Si la respuesta del ICP-MS presenta variaciones bruscas y frecuentes debe sospecharse que su origen es la entrada en la antorcha de partículas de gran tamaño.

CAPÍTULO 5: GENERALIDADES DE LA- ICP-MS.

5.1 Descripción del LSX-213 de CETAC. Acoplamiento al ICP-MS.

5.1.1 El LSX-213 G2+ de CETAC.

El equipo de ablación láser (LA) empleado a lo largo de este trabajo es el LSX-213 G2+ de CETAC, que será brevemente descrito. El instrumento consta básicamente de un generador láser y un microscopio óptico para observar la muestra, todo ello controlado por software, tal y como se esquematiza en la figura 5.1.

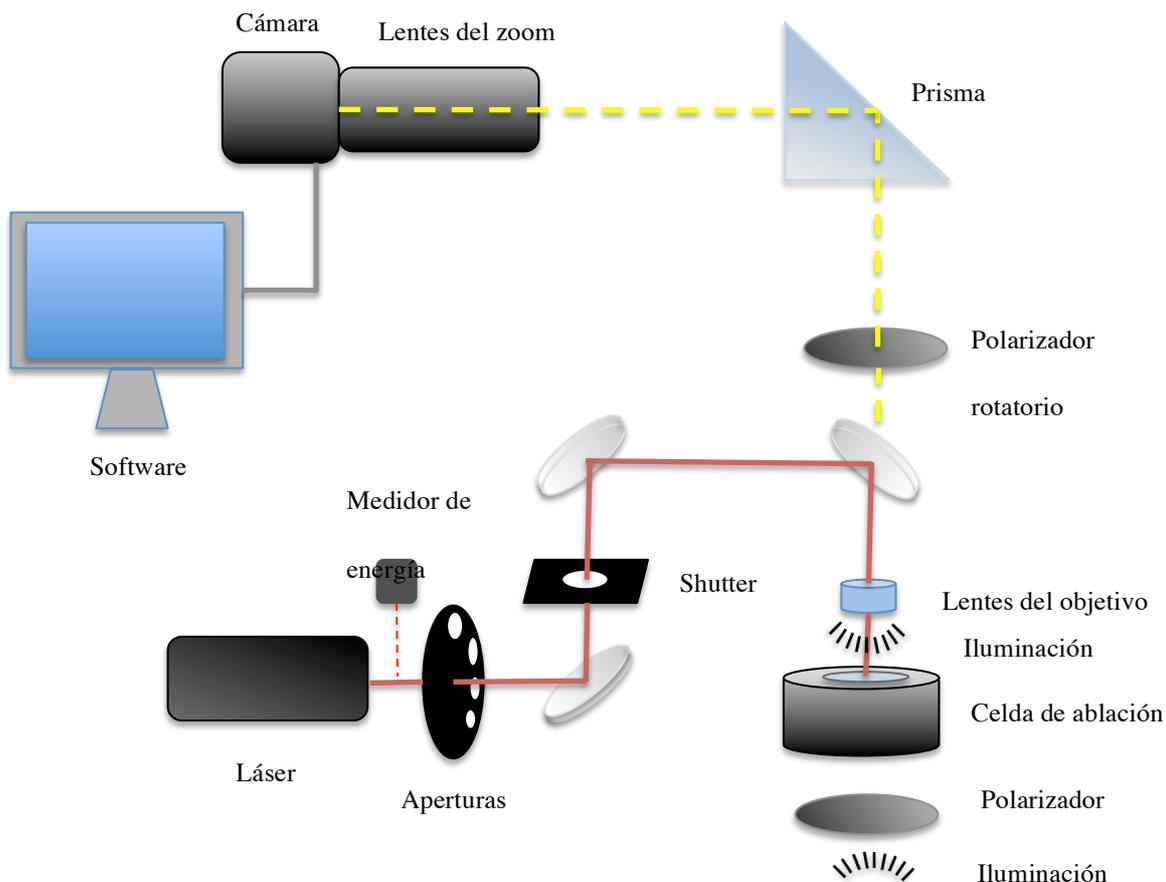


Figura 5.1. Esquema del LSX-213 G2+ de CETAC.

El láser tiene una longitud de onda de 213 nm, está generado por un cristal de Nd:YAG y su perfil energético es plano. La energía máxima en el equipo empleado en este trabajo es de 3.6 mJ por pulso, y la duración típica es menor que 5 ns. Una vez generado, el haz atraviesa un selector de aperturas, que permite elegir el diámetro entre un grupo de valores predeterminados, desde 4 a 200 μm . La puerta (*shutter*) permanece cerrada siempre que no se desee hacer incidir el láser sobre la muestra, y se abre al inicio de cada análisis. Ya esté el *shutter* abierto o cerrado, el láser está siempre activo. De esta forma se garantiza una buena estabilidad del haz, evitándose procesos de calentamiento y enfriamiento sucesivos del cristal. Las lentes del objetivo enfocan de nuevo el haz justo antes de incidir sobre la muestra, que se encuentra en el interior de la celda de ablación. La celda recibe un flujo continuo de He, que arrastra el aerosol hasta la antorcha del ICP-MS, por lo que se denomina *sweep gas* (gas de barrido). En la base del instrumento se dispone de una lámpara y un polarizador. El sistema

óptico está diseñado para ver el interior de la celda de ablación. Tanto el láser como la cámara están sincronizados en su enfoque, de forma que, al enfocar la imagen en un punto, el láser lo estará igualmente. Un conjunto de lentes ofrecen la herramienta de un potente zoom que facilita el proceso del enfoque correcto del haz. El software DigiLaz permite controlar todos los parámetros del sistema.

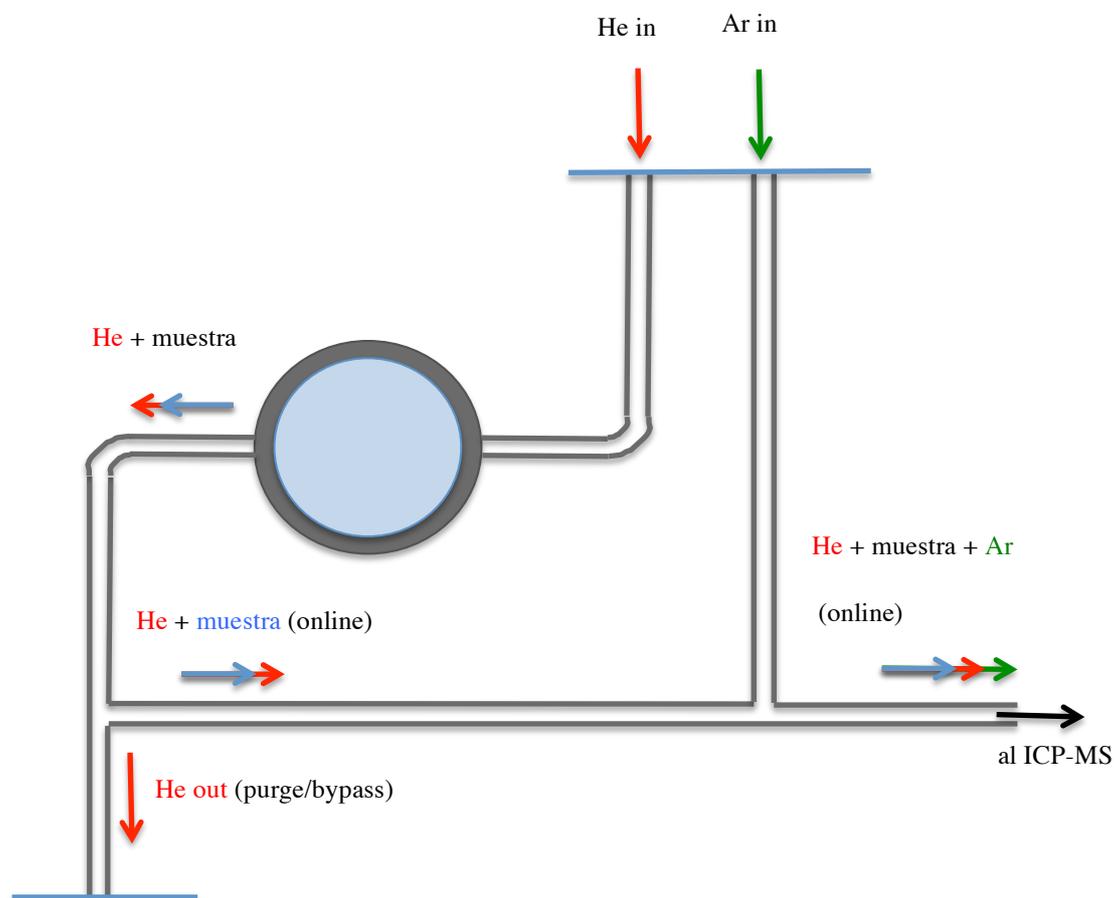


Figura 5.2. Conexiones y flujos de gases en los 3 modos

5.1.2 Acoplamiento LA-ICP-MS.

El acoplamiento de ambos instrumentos (LA e ICP-MS) está facilitado por la compatibilidad del software del ICP-MS con el equipo de ablación láser como sistema de introducción de muestras. La conexión mecánica también resulta sencilla. Se retira la cámara de aerosoles del ICP-MS y se une el tubo de salida del aerosol al conector de la antorcha del ICP-MS. La salida de Ar correspondiente al *carrier gas* del nebulizador será la que alimente al flujo de Ar del instrumento de ablación láser. Existe una comunicación electrónica directa entre el LSX-213 G2+ y el MassHunter por la cual el primer software emite una señal de disparo (*trigger*) que le indica al ICP-MS que el láser está incidiendo sobre la muestra, es decir, hay un análisis en curso y debe comenzar a registrar datos.

Al cambiar una muestra, es necesario abrir la celda de ablación, por lo que entraría aire en el circuito de canalización del He, que alcanzaría el plasma del ICP-MS, afectando a su estabilidad, e incluso pudiendo extinguirlo si no es robusto. Para evitar este inconveniente, el

circuito de gases (He, Ar) puede adoptar 3 configuraciones: *online*, *bypass* y purga, ilustrados en la figura 5.2.

En el modo *online* la celda está cerrada y el He que entra en ella vuelve a salir, ya arrastrando la muestra consigo, para llevarla al ICP-MS. En modo *bypass*, a la salida de la celda se mezcla el aire que entra (cuando está abierta) con el He que sigue llegando²⁹. El flujo que llega al tubo de salida se desvía y sale del equipo sin alcanzar la antorcha. En su lugar se introduce Ar, que es el componente principal del plasma y mantiene su estabilidad. En el modo purga el tubo que sale de la celda se va llenando progresivamente de He y desplazando el aire.

5.2 Posibilidades y limitaciones de LA-ICP-MS.

5.2.1 Ventajas y desventajas frente a la nebulización de líquidos.

El acoplamiento de un sistema de ablación láser (LA) a un equipo de ICP-MS conlleva una serie de ventajas e inconvenientes respecto a la introducción de muestra más frecuente, que es la nebulización de la muestra en forma líquida.

Entre las ventajas, Alamilla-Orellana et al. (Alamilla-Orellana, González-Gálvez, et al. 2013) destacan:

- La reducción del tiempo total del ensayo (pretratamiento y análisis), pues la etapa del pretratamiento se reduce en tiempo o se elimina por completo en los casos más favorables. El tiempo dedicado al análisis de patrones también es menor que en el caso de líquidos, pues suele usarse un solo patrón.
- Algunos elementos son químicamente inertes (Zr, Hf, Ta, Nb, Ti, Th, U), por lo que ponerlos y mantenerlos en disolución puede ser difícil. Esta dificultad se elimina con la técnica de ablación láser.
- Cuando se analizan elementos en concentraciones muy pequeñas (ppb, ppt), cualquier mínima contaminación puede enmascarar un resultado. En el caso de la ablación con láser, se reduce al mínimo (o se elimina completamente) la contaminación proveniente de los reactivos y el material volumétrico. Por otro lado, al introducirse la muestra en una celda hermética cuyo volumen está ocupado por He de alta pureza, la muestra no se contamina con las partículas que existen en suspensión en el ambiente. Las pérdidas (sobretudo de elementos que forman especies volátiles) durante la digestión ácida se eliminan.
- Si una muestra sólida debe digerirse para ser analizada en forma de disolución, la cantidad de masa requerida es del orden 0,1 – 0,5 g. La cantidad de masa que se consume en un análisis por LA-ICP-MS es de pocos µg.
- Se reduce el riesgo de accidentes asociado al manejo de ácidos peligrosos, como el HF, necesario para digerir vidrios y otras matrices con alto contenido en silicatos.

²⁹ El equipo de LA pasa a modo *bypass* de forma automática cuando la posición de la celda alcanza un determinado punto. Para cambiar una muestra es obligatorio hacer pasar a la celda por dicho punto, de forma que el software activa la configuración *bypass* automáticamente.

- La técnica permite el análisis promedio de la muestra (eligiendo un tamaño de *spot size* grande) o de zonas pequeñas de características particulares a la del resto de la muestra, así como la realización de mapas superficiales de concentración.
- El rango de respuesta lineal característico del ICP-MS se mantiene al acoplarle un sistema de ablación láser, por lo que es posible analizar en un mismo muestreo mayoritarios y minoritarios.
- Es posible hacer análisis de cocientes isotópicos directamente sobre el sólido. No en vano, es habitual que las tasas de recuento de cada elemento se refieran y corrijan por un patrón interno, por lo que el análisis cuantitativo lleva incluido un análisis de razones isotópicas.
- En condiciones de *plasma seco*, es decir, en ausencia de disolvente, la variedad y cantidad de especies poliatómicas interferentes se reducen.

Los mismos autores, señalan una serie de desventajas:

- Al contrario que en caso del análisis de líquidos, para el análisis directo de sólidos es necesaria la optimización de los parámetros del equipo de ablación láser para cada matriz particular. No existen valores óptimos universales de energía, fluencia, frecuencia de disparo, que permitan analizar todos los tipos de muestra. En ICP-MS de líquidos existe es aconsejable que la muestra esté diluida en la misma matriz que los patrones, pero pequeñas diferencias entre ambas matrices no impiden realizar un análisis correcto.
- Al igual que en el caso de los líquidos, es aconsejable corregir la respuesta por un patrón interno. En el caso de los sólidos, este patrón interno tiene la finalidad añadida de compensar las pequeñas variaciones de masa arrancada en cada pulso del láser. En ablación láser, el patrón interno debe ser un elemento presente en la muestra sólida, cuya concentración sea conocida y esté homogéneamente repartida en la muestra. Con estas premisas no existen muchas opciones, o puede no ser posible realizar esta corrección en absoluto.
- El análisis cuantitativo sufre algunas limitaciones:
 - existen pocos materiales certificados o patrones para calibración; la variedad de matrices es escasa.
 - las estrategias de dilución de la muestra no es inmediata. Algunos fabricantes ofrecen dispositivos que permiten diluir el aerosol justo a la entrada de la antorcha usando un flujo adicional de gas. Aunque constituye un avance, sus posibilidades son limitadas. Esta dificultad para modificar las concentraciones de los elementos que se van a analizar, resta versatilidad a la técnica.
 - alguna estrategias de calibración, como la adición de patrones o la dilución isotópica requieren de equipos adicionales que permitan unir el flujo del aerosol sólido con uno de patrón líquido nebulizado, si bien algunos autores han realizado este montaje de introducción dual de muestra y patrón, con resultados distintos en cuanto a precisión

(Horn, Rudnick and McDonough 2000), (Cromwell and Arrowsmith 1995), (Falk, et al. 1998), (Thomson, Chenery and Brett 1989). Sin embargo, con esta configuración se perdería la ventaja de la disminución de interferencias isobáricas por iones poliatómicos, pues el plasma perdería la condición de *plasma seco*.

- La respuesta instrumental varía, no sólo a consecuencia de la deriva intrínseca del ICP-MS, sino de parámetros asociados al láser, tales como la posición de la muestra en la celda o el desenfoque del haz (conforme el cráter se ha haciendo más profundo, o en muestras que no son planas).
- La precisión y la exactitud se deterioran a consecuencia del fraccionamiento elemental. Este fenómeno es muy importante en LA-ICP-MS, pues constituye una de las principales limitaciones de la técnica. Este fenómeno se describe en la sección siguiente.
- Las muestras sólidas que están constituidas por material granulado (cenizas, aerosoles sólidos, suelos) deben llevarse a una forma compatible con LA-ICP-MS, ya sea formando pastillas por presión (usualmente denominadas con el término inglés *pellet*), mezclándolas con un fundente (fusión) o con otro vehículo más adecuado a la aplicación concreta. Algunas técnicas se desarrollan en la sección 5.3.
- Parte del aerosol sólido se deposita en el tubo que lo lleva desde la celda de ablación hasta la antorcha (Koch, Feldmann, et al. 2002).
- Si el patrón y la muestra tienen diferente matriz química (que suele ocurrir), la eficiencia de ionización del plasma no será igual en ambos casos, debido a la distinta energía que el plasma consume en *romper* la matriz en uno u otro caso. La energía restante, que se destina a ionizar los átomos, y con ello la respuesta instrumental, dependerá de la matriz. A este fenómeno se le denomina *efecto de carga másica*, traducción del término inglés *mass load effect*, que se amplía en este capítulo.
- La pequeña cantidad de muestra que llega al ICP-MS dificulta la determinación de aquellos elementos que se encuentran en concentraciones bajas (ppt).

5.2.2 Fraccionamiento elemental.

5.2.2.1 Definición.

Ya desde los primeros años de existencia de la técnica de LA-ICP-MS, se observó que la respuesta instrumental para diferentes elementos no correspondía con la composición de la muestra original. Este fenómeno pasó a denominarse *fraccionamiento elemental*. El fraccionamiento puede originarse en el proceso de ablación de la muestra por el láser, en el transporte del aerosol al ICP-MS o durante la atomización e ionización en la antorcha del ICP-MS (Hattendorf, Latkoczy and Günther 2003).

5.2.2.2 Origen.

En el caso ideal, el proceso de análisis de un sólido por LA-ICP-MS seguiría el siguiente esquema:

- El pulso láser retira parte de la muestra de la superficie, generando un aerosol de partículas cuya estequiometría es idéntica a la de la muestra. La muestra no ve alteradas sus propiedades fisicoquímicas por la interacción con el láser. Ninguna fracción del aerosol generado se vuelve a depositar sobre la superficie de la muestra. Para que se conserve la estequiometría, el proceso de ablación debe transcurrir con un calentamiento mínimo de la muestra (ver capítulo 4).
- La ablación genera partículas que son transportadas por el flujo del *sweep gas* y el *carrier gas* sin producirse pérdidas en la celda, los tubos de transporte o el inyector del ICP-MS, hasta entrar en la antorcha.
- Las partículas son completamente atomizadas e ionizadas en el ICP sin afectar a los parámetros del plasma.

En el caso real, cada una de estas tres etapas presenta desviaciones frente a la idealidad, desviaciones que dan como resultado valores de concentración medidos distintos de los realmente presentes en la muestra.

El concepto clave para entender cómo se origina el fraccionamiento elemental es el de distribución de tamaño de partícula. El aerosol generado por el láser está compuesto por partículas de diferente diámetro. Las más grandes (diámetro mayor que 150-200 nm) no se atomizan completamente en el plasma de la antorcha, sólo las especies más volátiles llegan a ionizarse (Kuhn, Guillong and Günther 2004).

5.2.2.2.1 Interacción láser-muestra.

La composición, estequiometría y distribución de tamaño de las partículas que componen el aerosol son los factores con mayor influencia sobre el fraccionamiento elemental.

Kosler y su equipo (Kosler, Wiedenbeck, et al. 2005) encuentran dos tipos bien diferenciados de partículas al analizar el aerosol generado por un láser de 266 nm en el vidrio NIST 612. El primer tipo de partícula es esférica u ovalada, con diámetro entre 0,5 y 2 μm ³⁰. Su microestructura no es cristalina, sino amorfa, y la composición promedio de los mayoritarios no coincide con la de la muestra original. El segundo tipo de partícula es de diámetro mucho menor (algunos nm) y se encuentran formando aglomerados de hasta 2 μm de diámetro. Su composición es muy próxima a la muestra original.

Cabe la hipótesis de que existen, al menos, 2 procesos distintos de generación de partículas, tal y como proponen diferentes autores (Trejos and Almirall 2004). Uno de ellos sería la ablación mecánica, es decir, la ruptura de enlaces por acción directa de los fotones del láser. El otro sería la evaporación térmica. En el primer caso todos los átomos se desprenderían por igual, independientemente de su volatilidad. En el segundo caso, las especies más volátiles se desprenderían antes que las más refractarias, de forma que el aerosol estaría enriquecido en unas especies (quedando el sólido empobrecido en ellas) y se perderían la estequiometría y la composición originales en ambas partes.

³⁰ *Las características de las partículas del aerosol dependen tanto de la naturaleza de la muestra como de las propiedades del láser. Aquí se cita el caso del vidrio NIST, por ser la muestra que se analizará posteriormente (ver capítulo 6).*

Un cambio en la composición relativa del sólido (en torno al cráter) es lo que observan Kosler y su equipo (Kosler, Wiedenbeck, et al. 2005) al analizar con SIMS (espectrometría de masas de iones secundarios, del término inglés *secondary ion mass spectrometry*) el manto de eyección (del término inglés *ejecta blanket*), que es una acumulación de partículas en torno a la boca del cráter. Los autores estudian la evolución de diferentes cocientes isotópicos ($^{208}\text{Pb}/^{30}\text{Si}$, $^{238}\text{U}/^{30}\text{Si}$, $^{232}\text{Th}/^{30}\text{Si}$) en el material depositado conforme aumenta la distancia radial desde el centro del cráter, tal y como se observa en la figura 5.3.

Hattendorf et al. (Hattendorf, Latkoczy and Günther 2003) explican el fenómeno de la variación local de la composición/estequiometría como una consecuencia natural de la incidencia del pulso láser. Según los autores, la energía absorbida por la muestra puede no sólo provocar la volatilización preferente de algunas especies, sino que añade la difusión dentro del propio sólido.

La geometría del cráter (cuando se opta por el análisis de un solo punto) tiene una influencia crucial sobre la aparición del fraccionamiento elemental. Se denomina *razón de aspecto* de un cráter a la relación profundidad/diámetro, y si es mucho mayor que 1, comienza a manifestarse el fraccionamiento. Aunque no se conoce el mecanismo responsable de este efecto, algunos autores (Borisov, Mao and Russo 2000) señalan como responsable a la formación de un plasma de la muestra en el interior del cráter (ver capítulo 4). Este plasma podría participar en la evaporación térmica (fraccionada) y también reducir la fracción de energía del láser que alcanza la muestra en el interior del cráter.

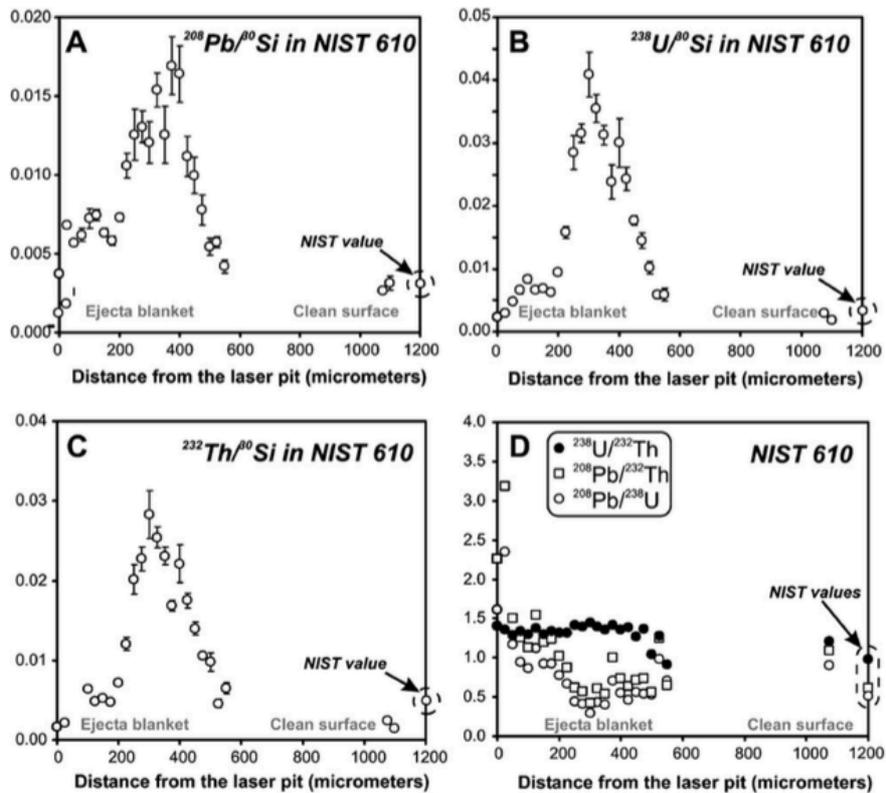


Figura 5.3. Variación de la composición del manto de eyección (Kosler, Wiedenbeck, et al. 2005)

5.2.2.2.2 Transporte del aerosol.

La eficiencia del proceso de transporte del aerosol desde la celda de ablación hasta la antorcha del ICP-MS se estima en un 5-10% del material desprendido por ablación (Hattendorf, Latkoczy and Günther 2003), dependiendo del gas de transporte y la longitud de onda del láser³¹. Esta baja eficiencia es una limitación para la técnica de LA-ICP-MS, porque el 90% de la muestra no llega a ser analizada.

El pequeño porcentaje de aerosol que sí alcanza la antorcha no está exento de fraccionamiento, pues el proceso de transporte parece añadir una componente más a este fenómeno. Según Russo et al., (R. Russo, X. Mao, et al. 2002) puede producirse fraccionamiento durante el transporte del aerosol por la condensación selectiva de especies en las paredes de los tubos o por la nucleación selectiva de especies en partículas de distinto tamaño (Fryer, Jackson and Logerich 1995), (Goodall, Johnson and Wood 1995), (Figg, Cross and Brink 1998). Tanto la eficiencia de transporte como la composición química dependen del tamaño de partícula.

A juicio de Russo y su equipo, las partículas de mayor diámetro halladas en el aerosol provienen de la evacuación de una parte del sólido fundido por la energía del láser. La composición del sólido fundido puede ser muy diferente de aquella de la muestra original, tal y como encuentran Outridge et al. (Outridge, Doherty and Gregoire 1996).

Como ya se ha mencionado en secciones anteriores, las partículas de mayor diámetro no conservan la estequiometría. Este hecho, sumado a los diferentes mecanismos de pérdida de partículas podría introducir un cierto sesgo en el tamaño de las partículas que alcanzan la antorcha, y con ello, la composición y estequiometría finalmente detectadas.

Koch et al., (Koch, Feldmann, et al. 2002) comprueban que la razón Cu/Zn medida en partículas depositadas a lo largo del tubo de transporte se mantiene siempre por debajo del valor esperado en la muestra original. Esto significa que el aerosol depositado en los tubos está enriquecido en Zn. La evaporación preferente y la recombinación no estequiométrica en el plasma de la antorcha podrían ser los fenómenos responsables.

Los mismos autores analizan acero y no detectan mucha desviación de la estequiometría del aerosol respecto a la de la muestra original. Esta característica se mantiene para todo el aerosol, independientemente de dónde haya sido depositado. Cabe destacar que todos los componentes del acero tienen puntos de ebullición similares, fenómenos que, presumiblemente, estaría detrás de la uniformidad encontrada, según los autores. Parece pues, que la composición de la muestra es un factor con gran impacto sobre el fraccionamiento elemental durante el transporte del aerosol.

5.2.2.2.3 Fraccionamiento debido al ICP-MS.

Un resultado fiable en LA-ICP-MS depende de la cantidad de aerosol generado, su composición y estequiometría, así como del grado de vaporización, atomización e ionización del aerosol en la antorcha, y finalmente, de la transmisión de los iones a través del conjunto de lentes.

³¹ *La fracción restante se deposita en las paredes de la celda de ablación, en el tubo de transporte del LA al ICP-MS e incluso en el conector cilíndrico que sirve de adaptador entre la antorcha y el tubo por el que el aerosol sale del equipo de LA (observado durante los análisis que se recogen en el capítulo 6)*

La vaporización, atomización e ionización del aerosol de la muestra en el ICP-MS depende de ciertas propiedades físicas del plasma: la temperatura cinética del gas (T_{gas}), la densidad numérica de electrones (n_e) y la temperatura de los electrones (T_e). T_{gas} es la variable que parece tener más influencia sobre la vaporización y atomización de las partículas del aerosol. Asimismo, afecta a la tasa de difusión en el ICP y a la energía cinética de los iones que atraviesan la interfase (y las lentes). Por otro lado, T_e y n_e determinan el grado de ionización una vez que se han formado átomos libres a partir del aerosol de la muestra. T_{gas} , T_e y n_e dependen de la potencia de radiofrecuencia aplicada al plasma, los flujos de los distintos gases en la antorcha y la profundidad de muestreo (Lehn, et al. 2002). (Günther and Heinrich 1999) encuentran que, si bien la eficiencia de vaporización, atomización e ionización de las partículas en la antorcha del ICP-MS depende de la temperatura local en el plasma, diferentes cargas máscas de muestra afectan a la temperatura del plasma y con ello a la eficiencia de ionización, especialmente de especies cuya energía de primera ionización es elevada (efecto de carga máscica). La cantidad de muestra que llega al plasma por unidad de tiempo puede variarse modificando la frecuencia de disparo y el *spot size*, mencionados en la sección anterior.

Son muchos los estudios que describen la influencia de los parámetros instrumentales en el fraccionamiento elemental. (Wang, Hattendorf and Günther 2006) observan una respuesta instrumental diferente en varios analitos para condiciones instrumentales distintas de un mismo instrumento. (Günther 2002) encuentran respuestas diferentes al introducir un mismo aerosol en ICP-MS distintos. Incluso se ha podido observar fraccionamiento cuando el aerosol generado mantiene la estequiometría original del sólido (Rodushkin, et al. 2002), (Günther and Hattendorf 2005), (Wang, Hattendorf and Ramseier, et al. 2004). Estos resultados se atribuyen a una vaporización /atomización/ionización incompleta de las partículas de mayor diámetro en el plasma.

Particularmente, en el caso de los vidrios de silicato, el aerosol generado puede contener una gran proporción de partículas refractarias y sus aglomerados, cuyos diámetros sean mayores que 150-200 nm. Estas partículas no son completamente atomizadas para unas condiciones de trabajo típicas de un ICP-MS. Cuando el aerosol está formado principalmente por partículas de diámetro menor que 150-200 nm, se obtiene una mayor sensibilidad, pues son estas partículas las que pueden atomizarse con mayor eficiencia. Puede aumentarse la eficiencia de atomización hasta cierto punto aplicando al plasma mayores potencias de RF y reduciendo el flujo del *carrier gas*, de forma que T_{gas} crece en el canal central de la antorcha. Como efecto no deseado, el aumento de la temperatura provoca una mayor dispersión de los átomos e iones de la muestra fuera de la región abarcada por la interfase entre los conos del ICP-MS (Wang, Hattendorf and Günther 2006).

Algunos autores (Rodushkin, et al. 2002) encuentran que la sensibilidad a distintos elementos depende también del proceso de extracción de iones en la interfase entre el *sampler* y el *skimmer*. Durante este proceso, la energía cinética de los iones extraídos cambia.

5.2.2.2.4 Fraccionamiento debido a la muestra.

En muestras no metálicas, la tasa de ablación³² y la distribución de tamaño de partícula están estrechamente relacionadas: a mayor tasa de ablación, mayor será el diámetro medio de las partículas (Hattendorf, Latkoczy and Günther 2003). El enlace entre la tasa de ablación y la

³² Ver el glosario.

distribución de tamaño de partícula es la profundidad de penetración del láser en la muestra. Cuando la profundidad de penetración es pequeña, la energía del láser se distribuye en un volumen menor que si la profundidad fuera grande. De esta forma, la densidad de energía por unidad de volumen de la muestra es mayor cuando la profundidad de penetración es pequeña. Esta energía se transforma en energía química, que se invierte en romper enlaces. Cuanto mayor sea el número de enlaces que se rompe en la unidad de volumen, mayor será la fracción resultante de partículas de diámetro menor de 200 nm (más fácilmente ionizadas en el plasma del ICP-MS).

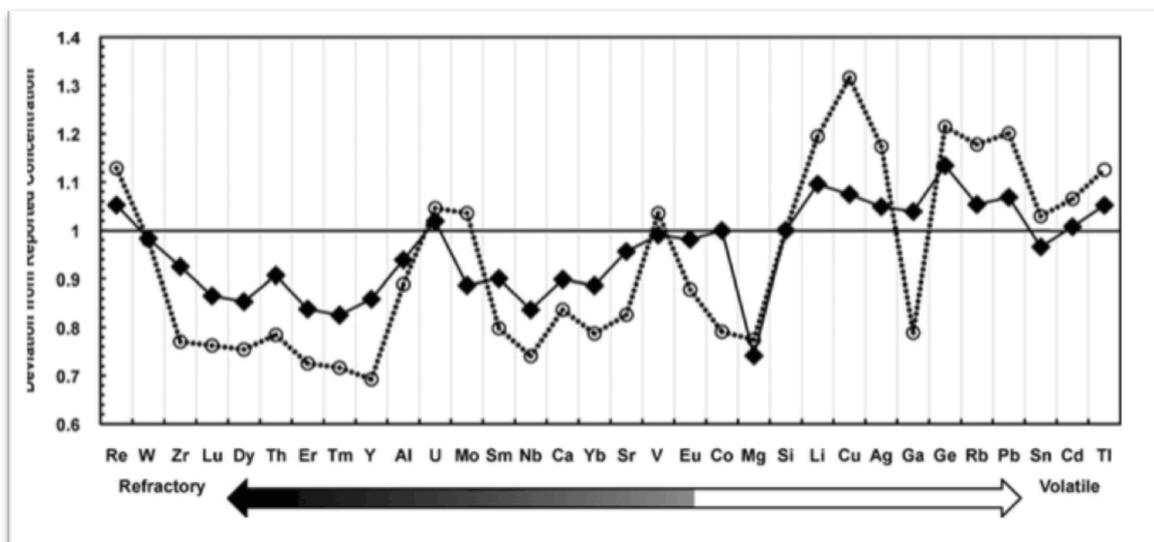


Figura 5.4. Desviación de la concentración relativa a la concentración para el SRM 612 (rombos negros) y SRM 614 (círculos blancos). Extraído de (Gaboardi and Humayun 2009).

La distribución de tamaño de partícula originada por un mismo láser de 213 nm es distinta para muestras (vidrios de la serie NIST61X) que, aunque tengan la misma composición de mayoritarios (matriz) difieren en la concentración de los minoritarios. Tal es el caso que describen Gaboardi y Humayun (Gaboardi and Humayun 2009). Según estos autores, gran parte de la energía del láser de esta longitud de onda llega a transmitirse hasta grandes profundidades en el vidrio, generando un aerosol con mayor proporción de partículas de gran diámetro, que no son totalmente ionizadas en el plasma. Comparan las concentraciones obtenidas para los vidrios NIST612 (azul claro translúcido) y 614 (incolore transparente). Se comprueba que la diferencia entre la concentración teórica y la encontrada es mayor en el vidrio más transparente que en el translúcido, y que esta diferencia es más notable para los elementos refractarios que para los volátiles (ver figura 5.4).

5.2.2.2.5 Índice de fraccionamiento y cociente U/Th.

Para registrar la existencia de fraccionamiento elemental, se emplean dos figuras de mérito: la razón U/Th y el índice de fraccionamiento. Durante la optimización del equipo de LA-ICP-MS antes de un análisis, es posible elegir aquellas condiciones instrumentales que minimicen el fraccionamiento, sirviéndose de estos dos parámetros. Una vez realizado el análisis, sin embargo, no es posible corregir el efecto de fraccionamiento en base al valor de FI(X, IS) o del cociente U/Th.

Para calcular el índice de fraccionamiento (abreviado FI, del inglés *fractionation index*), se divide el intervalo de ablación en dos partes de igual duración, t_1 y t_2 :

$$FI = \frac{\left[\frac{I_X}{I_{IS}} \right]_{t_2}}{\left[\frac{I_X}{I_{IS}} \right]_{t_1}}$$

Ecuación 5.1

I_X es el área integrada en t_1 (o t_2 , según el caso) de la señal (en CPS) del isótopo X. I_{IS} sería la magnitud análoga para el patrón interno. Así, las cuentas del isótopo en la segunda mitad, normalizadas a las cuentas del patrón interno en la segunda mitad, se dividen por las cuentas del isótopo en la primera mitad, normalizadas a las cuentas del patrón interno en el mismo intervalo. En el caso ideal el FI debería tomar un valor cercano a 1, lo que significa que no se han producido cambios en la señal I_X/I_{IS} en el intervalo de ablación.

La razón $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ es de uso extendido en aquellos estudios en los que se calibre el LA-ICP-MS con los patrones de vidrio de la serie NIST 61X. La razón es que ambos elementos se encuentran en concentraciones muy parecidas en estos patrones (*ver Tabla 5.1*), sus masas atómicas son cercanas y el potencial de primera ionización es similar (6,2 eV para el U y 6,3 eV para el Th). Sin embargo, su comportamiento frente al fraccionamiento es distinto.

Vidrio NIST	[U], $\mu\text{g/g}$	[Th], $\mu\text{g/g}$
610	462	457
612	38	38
614	0,8	0,8

Tabla 5.1. Concentraciones aproximadas de U y Th en algunos vidrios de la serie NIST 61X

Para minimizar el fraccionamiento se varían los distintos parámetros de ICP-MS y del equipo de LA hasta encontrar la configuración que proporcione valores más cercanos a 1 tanto del FI como del cociente U/Th. Aunque ambas figuras de mérito describen la presencia o ausencia de fraccionamiento, no tienen por qué coincidir, tal y como explican Trejos y Almirall (Trejos and Almirall 2004), según los cuales, la estimación del fraccionamiento conforme al cociente U/Th puede no coincidir con la del FI. Ambos son modelos matemáticos que se aproximan con distinta estrategia a la cuantificación del fenómeno, y cada uno de estos modelos se basa en fundamentos diferentes. El cociente U/Th se fundamenta en el comportamiento esperado para dos elementos con potencial de ionización similar, y por ello el cociente es un buen indicador de los procesos en el plasma. Por otro lado, el índice de fraccionamiento es una medida de la variación de cocientes elementales a lo largo del tiempo, y describe la cantidad de partículas que son transportadas, vaporizadas e ionizadas en el plasma.

5.2.3 Efecto de carga másica (*mass load*).

Los efectos de matriz cuyo origen es la carga másica del plasma se manifiestan como la dependencia de la respuesta instrumental para una misma especie analito de la matriz en la

que se encuentra³³. El aerosol que llega a la antorcha está formado, en su mayoría, por moléculas de la matriz. Una parte de la energía del plasma se invierte en romper las partículas, y posteriormente las moléculas de la matriz. Una fracción menor se emplea en ionizar las especies atomizadas, que serán detectadas posteriormente. La energía empleada en cada uno de los dos procesos parece depender de la naturaleza de la muestra. Czas et al., (Czas, et al. 2012) estudian la respuesta de una serie de elementos de diferente naturaleza, según la clasificación geoquímica de Goldschmidt³⁴ referida al patrón interno Ca, X/Ca, en función del área irradiada por el láser. A mayor área, más cantidad de matriz llega al plasma. Los autores encuentran dependencia de los cocientes con el *spot size* en el caso de los elementos volátiles de los grupos calcófilo (Zn) y siderófilo (Pb) Zn/Ca y Pb/Ca en los vidrios con matriz de silicato NIST 610, 612 y en los vidrios geológicos BAM-S005-B, GSD-1G y GSE-1G. Por el contrario, las variaciones de los cocientes X/Ca para los elementos litófilos (refractarios y volátiles) Sr, Ba y Rb son menores que el 2% para ambos tipos de vidrios. Resultados similares obtuvieron Jochum et al. (Jochum, et al. 2012) en matriz de carbonato.

Kroslakova y Günther (Kroslakova and Günther 2007) estudian los efectos de carga másica en el vidrio NIST 610. Registran la concentración obtenida para TiO₂, Al₂O₃, Co, Cu, Zn, Cd, Pb, Th y U para diferentes *spot size* (30, 60, 80 y 120 μm). Los valores de las concentraciones varían notablemente respecto a los valores certificados, pero no todos en igual magnitud. Al, Ti y Th se desvían desde -3 (carga másica alta) hasta +2% (carga másica baja), rango que es sensiblemente menor que los de Cu (-6, +9%), Zn (-8, +16%), Cd (-6, +12%), Pb (-5, +10%) y U (-5, +5%). Los autores estiman que este efecto no puede explicarse como fraccionamiento derivado de la profundidad del cráter, pues la relación de aspecto varía desde 1,25 hasta <5. Es evidente la influencia de los efectos de carga másica sobre la exactitud de un análisis. El tamaño del área irradiada (*spot size*) juega un papel importante a la hora de modular dichos efectos. En la sección 5.2.2.2.5 se menciona que la optimización de las condiciones instrumentales puede minimizar el fraccionamiento elemental. De igual forma, pueden reducirse los efectos de carga másica modificando determinados parámetros, entre los que se encuentra el *spot size* (ver el capítulo 6).

5.2.4 Tipos de análisis.

5.2.4.1 Análisis de mayoritarios.

La masa de muestra que alcanza el ICP-MS tras cada pulso láser es del orden de varios ng. Teniendo en cuenta que las muestras sólidas no pueden considerarse homogéneas a priori, sería necesario un número muy elevado de pulsos (varios millones) para lograr retirar varios mg de muestra, que es la masa comúnmente requerida en otras técnicas (como ICP-MS de líquidos o XRF³⁵) en un análisis de mayoritarios. Por tanto, parece razonable que deban analizarse diferentes regiones de una muestra problema para conocer y promediar las posibles variaciones de concentración de los distintos elementos en la muestra. Si se sospecha de la existencia de gradientes de concentración en una muestra, sería conveniente hacer el análisis siguiendo dicho gradiente si su dirección puede ser determinada de alguna forma. Un análisis de mayoritarios puede llevarse a cabo siguiendo un patrón geométrico de varios puntos individuales, barridos lineales o de cualquier otra geometría arbitraria sugerida por las características de la muestra. Cualquier análisis de tipo barrido será más propenso a efectos de

³³ Los efectos por carga másica del plasma son semejantes a los efectos de matriz en ICP-MS de líquidos.

³⁴ Ver el glosario.

³⁵ Fluorescencia de rayos X, del término inglés X-ray fluorescence.

contaminación potencial respecto a otro tipo de geometrías. El análisis de un solo punto es el tipo de geometría que con mayor probabilidad dé lugar a fraccionamiento elemental cuando se hace incidir un gran número de pulsos. Para obtener valores de concentración de mayoritarios cercanos al valor real, con incertidumbres similares a las obtenidas por nebulización de líquidos, es necesario un tiempo de muestreo similar, hecho que podría reducir la razón coste/efectividad de la técnica.

5.2.4.2 Perfil en profundidad.

El análisis de perfiles en profundidad para la determinación del grosor de capas se realiza comparando el número de pulsos con la tasa de ablación del material. La aplicación de pulsos de baja energía aumenta la resolución espacial en profundidad, pero reduce la sensibilidad de la medida, pues la cantidad de masa retirada por ablación en cada pulso es pequeña. La resolución en profundidad de esta aproximación depende de la tasa de ablación por cada pulso y de la distribución de energía del haz láser. La forma cóncava del cráter obtenido con un haz de perfil energético gaussiano lleva a extraer material de varias profundidades desde el fondo del cráter hasta la superficie de la muestra, limitando notablemente la resolución que se pueda obtener con esta técnica. Por el contrario, un perfil energético plano resulta en una tasa de ablación constante en todo el cráter y una geometría que puede considerarse cilíndrica salvo para cráteres muy profundos. Aunque no se elimina completamente la ablación de las paredes del cráter, sí se reduce notablemente, aumentando así la resolución.

5.2.4.3 Mapas superficiales.

La realización de un mapa superficial (mono o bidimensional) supone conocer la distribución de diferentes elementos en la capa más superficial de la muestra, o en secciones delgadas de algunas micras de espesor. Un mapa superficial puede obtenerse por un barrido cuasi-continuo, cuando la ablación sigue patrones lineales y la frecuencia de los pulsos es alta. Alternativamente, pueden analizarse puntos discretos distribuidos convenientemente en la muestra. La segunda estrategia proporciona información más fiable acerca de la composición real de cada punto de la muestra. Cuando el análisis se hace en forma de barrido continuo, la dispersión del aerosol, originada durante el transporte, propicia la mezcla de los aerosoles generados en instantes diferentes del barrido continuo. Así, el perfil temporal de concentraciones en el aerosol queda difuminado respecto a la composición real de cada punto de la muestra. Una posible estrategia para solucionar este problema sería elegir una frecuencia para el pulso tal que la nube generada por el primer pulso se haya disipado antes de que el segundo pulso incida sobre la muestra; pero el tiempo de análisis se alargaría demasiado cuando la superficie que se quiere analizar sea extensa. Para la mayoría de aplicaciones, la opción escogida es la de aumentar la frecuencia de los pulsos (5-10 Hz) y bajar la velocidad de traslación de la muestra bajo el haz (5-50 $\mu\text{m/s}$). De esta forma, los pulsos se encuentran muy próximos temporalmente, y los cráteres generados son bastante profundos.

5.2.5 Estrategias de muestreo.

Las estrategias de muestreo son diversas, pero se basan en dos: la ablación de un punto fijo (*single spot*) con enfoque activo (se cambia la distancia de enfoque del láser conforme el cráter se desarrolla) o sin él y el barrido (*scanning* o *raster*). Dependiendo del tipo de muestra y del objetivo analítico, será conveniente una u otra estrategia. El muestreo de un solo punto

permite alcanzar una alta resolución espacial si el diámetro del *spot* es pequeño; pero a cambio, el fraccionamiento podría interferir en la medida cuando la razón de aspecto del cráter supere la unidad.

El muestreo de un solo punto presenta un máximo inicial, seguido de una etapa más estable de la señal, consecuencia del acondicionamiento de la muestra tras los primeros pulsos del láser. Este cambio en el comportamiento a lo largo del tiempo se ha relacionado con cambios en la distribución de tamaño de partícula durante la formación del cráter (Jeong, Borisov, et al. 1999), (Guillong and Günther 2002), (Borisov, Mao and Russo 2000). Generalmente, los primeros segundos de la respuesta no pueden usarse para el análisis; la integración de la señal debe realizarse tras el período de pre-ablación.

La estrategia del barrido implica desplazar la muestra a velocidad constante bajo el haz láser. Según (González, et al. 2004), esta estrategia ha demostrado ser efectiva reduciendo las variaciones temporales de intensidad debidas al desarrollo del cráter. La respuesta estable en el tiempo y una tasa de ablación constante son características deseables para la optimización de los parámetros del ICP-MS. La respuesta instrumental produce una señal estacionaria a los pocos segundos, especialmente si se trata de una superficie previamente ya sometida a ablación. Sin embargo, es posible que este tipo de muestreo no sea el que procure una mayor sensibilidad y estabilidad de la respuesta instrumental, necesarias para un análisis cuantitativo.

En el caso de los vidrios, ambas serían, en principio, formas aceptables de muestreo, por ser el vidrio un material homogéneo a la escala del diámetro del haz láser (4 – 200 μm). Sin embargo, varios autores (Wang, Hattendorf and Ramseier, et al. 2004), (Guillong and Günther 2002), desaconsejan el barrido, pues se ha observado que la fracción de partículas de diámetro mayor que 150 nm se mantiene en valores altos de forma continua. Un aerosol con estas características dificultaría la calibración sin patrones de igual matriz que la muestra, que es, precisamente, uno de los objetivos de esta tesis. Adicionalmente, González y su equipo (González, et al. 2004), encuentran que la estrategia del *single spot* arroja resultados más precisos y exactos que el barrido; según los autores, las diferencias se deben al proceso de muestreo por el láser, principalmente al acondicionamiento de la superficie de la muestra por los diferentes pulsos del láser durante el intervalo de pre-ablación.

El capítulo 6 se dedica a la sintonización (*tuning*) de un instrumento de LA como sistema de introducción de muestras en un ICP-MS, y al análisis de un conjunto de materiales de referencia.

El objetivo de la primera parte es optimizar secuencialmente un grupo de parámetros, tanto del LA como del ICP-MS, de forma análoga a como se procedería durante la sintonización de un ICP-MS para análisis de líquidos. Durante el procedimiento de la optimización se pretende conocer de qué forma afecta cada parámetro instrumental a la respuesta del ICP-MS, por lo que es deseable minimizar la influencia del fraccionamiento debido a la razón de aspecto del cráter y las derivas de la señal asociadas al crecimiento en profundidad del mismo. La estrategia del barrido lineal evita ambas derivas, independientemente de la duración del análisis, y procura una respuesta estable durante más tiempo que el *single spot*. De esta forma, al eliminar la deriva consecuencia de la formación de un cráter de profundidad creciente, resulta más sencillo apreciar los cambios en la señal debidos a la variación de cada parámetro.

Aunque la presencia de partículas con diámetro mayor que 150 nm dificulta el análisis correcto de muestras cuya matriz sea diferente de la de los patrones, uno de los objetivos de esta tesis

es averiguar hasta qué punto es posible alcanzar condiciones instrumentales que faciliten la obtención de resultados exactos y precisos en el caso de matrices no coordinadas (*non matrix-matched*) en muestra y patrón. A efectos prácticos, obtener esta información resulta de utilidad cuando se dispone de un número reducido de patrones diferentes, como suele ocurrir en este campo. En futuros trabajos, sería deseable abordar el mismo procedimiento de sintonización y análisis de materiales certificados, y comparar la exactitud y precisión de los resultados obtenidos por cada método.

Por otro lado, teniendo en cuenta el efecto favorable de la pre-ablación sobre los resultados recogidos en (González, et al. 2004) se incluye en los análisis una etapa de acondicionamiento previo, en la que se barre la zona a analizar en las mismas condiciones de la medida, pero descartando los resultados.

5.3 Estrategias para el pre-tratamiento de muestras sólidas.

5.3.1 Muestras pulverizadas.

5.3.1.1 Pastillas por prensado.

La estrategia de hacer pastillas por prensado facilita el análisis de muestras pulverizadas por LA-ICP-MS. Es una técnica sencilla, rápida y de bajo coste. La muestra se seca, mezcla y prensa en un intervalo de tiempo de alrededor de 40 minutos. Para el prensado se requiere la adición de un material aglutinante si las características de la muestra dificultan el proceso. Una vez formada la pastilla, ésta puede reutilizarse múltiples veces si se guarda en un lugar seco y limpio. Para que las pastillas así obtenidas sean útiles, debe garantizarse la homogeneidad de la distribución de los elementos, tanto como sea técnicamente posible (Bauer and Limbeck 2015). Stankova et al. emplean 200 mg de aglomerante de celulosa para prensar 200 mg de cenizas volantes³⁶, y obtienen pastillas de 14 mm de diámetro y 2 mm de espesor (Stankova, et al. 2010). Coedo et al. (Coedo, Padilla and Dorado 2005) analizan aerosoles sólidos procedentes de emisiones de chimenea de industrias siderúrgicas. A falta de materiales certificados con dicha matriz, fabrican los propios moliendo y homogeneizando una mezcla 1:1 de ZnO y Fe₂O₃, que trazan con diferentes concentraciones de patrones líquidos con los elementos de su interés.

5.3.1.2 Fusión alcalina.

La fusión alcalina es adecuada para el pre-tratamiento de muestras de naturaleza mineral, tales como la circonita. Helal y su equipo (Helal, et al. 2002) determinan metales pesados y tierras raras a niveles de traza en circonita por LA-ICP-MS. Los granos del mineral son separados de muestras de arena del mar Mediterráneo. Los autores mezclan 100 mg de granos molidos con 750 mg de fundente (90% Li₂B₄O₇, 10% LiBO₂) y 50 mg de Fe₂O₃ (para aumentar la absorción de los fotones del láser UV por parte de la muestra). El polvo homogéneo se funde en un horno tipo mufla en crisoles de Pt-Au. La mezcla se somete a dos etapas de calentamiento de 7 minutos a 1050 °C. En la segunda parte del calentamiento la muestra se

³⁶ Las **cenizas volantes** son los residuos sólidos que se obtienen por precipitación electrostática o por captación mecánica de los polvos que acompañan a los gases de combustión de los quemadores de centrales termoeléctricas alimentadas por carbones pulverizados

invierte respecto a su posición inicial. Se obtienen pastillas de 18 mm de diámetro y aproximadamente 1 mm de espesor.

5.3.1.3 Mezcla con otros medios.

Una de las matrices más extendidas, dentro de las minoritarias, son los geles. Fitzpatrick et al. (Fitzpatrick, et al. 2007) estudian la posibilidad de fabricar patrones de Se para LA-ICP-MS a partir de xerogeles. Los autores optan por una mezcla de ortosilicato de tetraetilo ($(C_2H_5O)_4Si$, metanol, ácido nítrico y agua en proporción molar 5:1:50:35. El ortosilicato de tetraetilo y el metanol se añaden a la muestra en último lugar. Para obtener patrones de distintos niveles de Se (y S como patrón interno) incluyen diferentes volúmenes de patrones certificados, cuidando de no sobrepasar un valor del 3% para la suma de concentraciones S+Se, que resultaría en la precipitación incontrolada de ambos. La solución obtenida de la combinación de todos los compuestos se agita durante 30 s y se vierte en moldes, que son posteriormente sellados con parafilm, al que se practican una serie de orificios para facilitar la evaporación del líquido. Se dejan evaporar hasta peso constante, proceso en el cual la mezcla va adquiriendo consistencia de gel. Finalmente, una parte se lleva a un crisol de porcelana y se calienta a 600 °C durante 24 h en un horno.

5.3.2 Muestras macizas.

Las muestras macizas requieren poco pre-tratamiento, que se reduce a la eliminación de la contaminación superficial. El protocolo descrito por Alamilla-Orellana et al. (Alamilla-Orellana, González-Gálvez, et al. 2013) será el elegido para tratar los vidrios analizados en este trabajo. En la figura 5.5 se muestra un esquema de las distintas etapas. El primer paso, el pulido de la superficie con lija de 3600 (tamaño de grano 8 μm) se sustituye la lija del 3600 por una del 1200, pues no se encontró la primera. Como consecuencia, la superficie pulida no resulta perfectamente plana. Se espera que la etapa de pre-ablación homogenice la zona que se va a analizar, por lo que el cambio introducido no impide el análisis, si bien no es la situación óptima.

5.4 Aplicaciones de LA-ICP-MS.

5.4.1 Aplicaciones medioambientales.

5.4.1.1 Anillos en troncos de árboles.

Las diferencias en la composición de algunos elementos en los anillos del tronco pueden usarse para conocer cambios en las condiciones climatológicas, en la composición química del suelo en el que crece el árbol y la evolución de la contaminación local. La técnica de LA-ICP-MS resulta idónea para esta aplicación, gracias a la resolución espacial que ofrece (el *spot size* es del orden de las decenas de micras) y la sensibilidad del ICP-MS, que se traduce en límites de detección suficientes para este tipo de muestra.

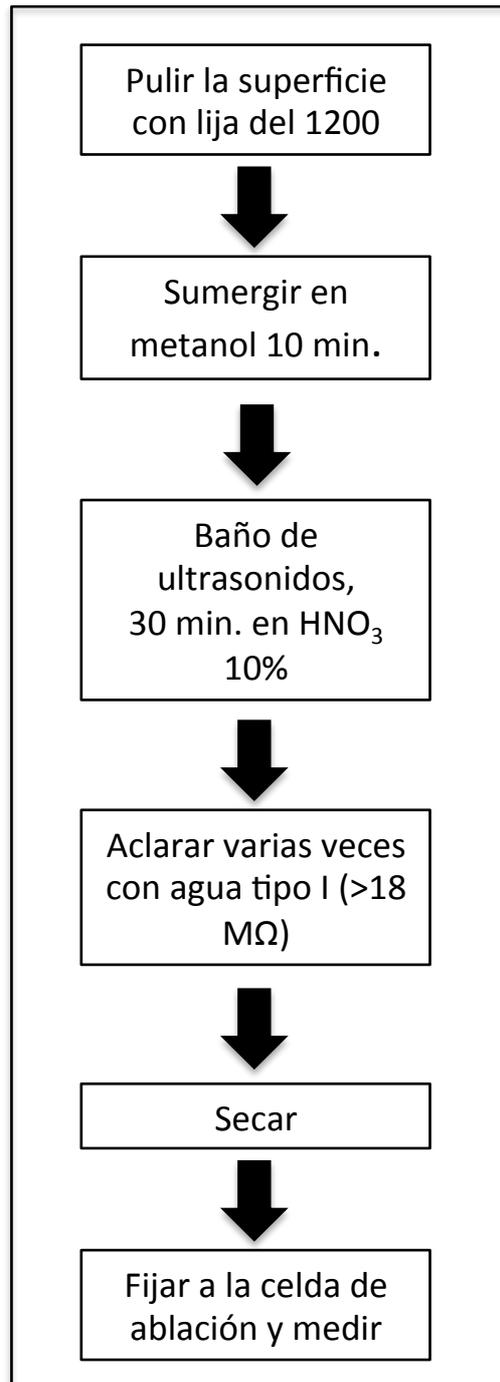


Figura 5.5. Protocolo de limpieza de muestras sólidas macizas, sugerido por Alamilla-Orellana et al. (Alamilla-Orellana, González-Gálvez, et al. 2013).

Watmough y su equipo (Watmough, Hutchinson and Evans 1998) realizaron un análisis cuantitativo multielemental (11 elementos) en anillos de tronco de arce rojo americano. Los autores encontraron diferencias significativas en las concentraciones de especímenes que habían crecido en suelos contaminados en el entorno de una incineradora con respecto a otros situados en áreas con suelos no contaminados.

Schongberg et al. (Garbe-Shonberg, Reimann and Pavlov 1997) analizaron anillos de troncos correspondientes a pinos y abedules de Rusia y Noruega y trataron de relacionar la composición química de los anillos con la historia de la contaminación en ambas zonas.

Otros estudios en torno a anillos de troncos de árboles son: (Watmough, Hutchinson and Evans 1998), (Prohaska, Stadlbauer, et al. 1998).

5.4.1.2 Corteza de árbol.

Algunas áreas de la corteza de los árboles acumulan metales provenientes de ambientes contaminados, y por tanto son testigos del grado de contaminación de la región en la que se encuentran. Narewski et al. determinan Al, Ca, Cd, Ce, Cr, Cu, Fe, Mn, P, Pb, S, Ti y Zn usando LA-ICP-MS (Narewski, et al. 2000). Concluyeron que las principales fuentes de estos elementos eran de naturaleza antropogénica.

5.4.1.3 Conchas marinas.

Tanto los episodios de contaminación como los cambios medioambientales quedan reflejados en la composición química de las conchas marinas. Raith y su equipo (Raith, et al. 1996) analizaron las paredes internas y externas de una serie de conchas. Las variaciones de la concentración de ciertos elementos entre bandas de crecimiento encontradas por los autores son consecuencia de varios episodios de contaminación a lo largo de varios años. Van der Putten et al. (van der Putten, et al. 1999) observaron variaciones espaciales en las concentraciones de Mg, Mn, Sr, Ba y Pb en la capa de calcita de las conchas de *Mytilus edulis*.

5.4.1.4 Corales.

Las variaciones de algunos parámetros del agua de mar se reflejan en cambios en la concentración de algunos elementos (entre ellos: B, Mg, Sr y U) en los esqueletos de los corales. A medida que el coral crece, va formando un esqueleto externo calcáreo en el que se aprecian zonas de acumulación de distintos elementos. Las variaciones en la concentración se asocian a cambios en factores como la temperatura superficial del agua con las estaciones (Sinclair, Kinsley and McCulloch 1998), (Fallen, et al. 1999). La formación de la capa calcárea también parece estar afectada por la temperatura, la luz, el movimiento de las aguas y la contaminación (Vago, Gill and Collingwood 1997).

El pretratamiento de las muestras de coral puede variar en complejidad. Fallen y su equipo (Fallen, et al. 1999) parten de una muestra de coral, de la que separan una pequeña lámina de 7 mm de espesor. Esta lámina es sometida a un procedimiento de limpieza con H₂O₂ 50%, para eliminar la materia orgánica residual. La lámina ya tratada se introduce en el baño de ultrasonidos para retirar los restos del reactivo y se seca en estufa a 40 °C. Para obtener un patrón de matriz semejante a la de la muestra, mezclan polvo de coral con sílice en proporción 1:1. La mezcla se homogeniza y se calienta a 1650 °C para formar un vidrio de composición CaSiO₃, denominado *wollastonita*.

5.4.1.5 Otolitos de peces.

Se denomina otolito a una estructura ósea que se encuentra en el oído del pez y que participa tanto en el sentido del oído como en el mantenimiento del equilibrio. Esta pequeña pieza ósea está formada principalmente por CaCO_3 , y crece proporcionalmente a la longitud de pez, presentando una estructura de anillos concéntricos. Junto con el carbonato cálcico, el otolito acumula metales en su estructura. La concentración de estos metales en cada anillo depende de factores como las propiedades químicas del agua donde vive el pez en cada etapa de su vida, y de su temperatura (Elsdon, et al. 2008), (Engstedt, et al. 2010). En el caso de peces que migran del agua dulce al mar y viceversa, estas transiciones también quedan registradas en la estructura del otolito (Koenigs, et al. 2015) .

Cameron et al. (Cameron, et al. 2016) estudian cómo cambia el valor de las concentraciones de Sr y Ba respecto al Ca, con el fin de deducir el lugar origen de un espécimen, así como sus hábitos migratorios. El Sr es más abundante en el agua de mar que en la de río, por lo que, cada vez que el pez pasa del agua dulce al agua de mar, este tránsito quedará reflejado en su otolito como un aumento del cociente Sr/Ca. Análogamente, el Ba es más abundante en el agua dulce que en el medio marino, por lo que un aumento en el cociente Ba/Ca puede interpretarse como un cambio de medio del pez, desde el mar al río. Los autores analizan varios otolitos de *Macquaria novemaculeata* desde el núcleo hasta el extremo (del inicio hasta el final de la vida del pez) para determinar si se trata de un espécimen salvaje o criado en cautividad. Para el análisis emplean un láser de excímero de 193 nm, optan por el Ca como patrón interno.

Otros estudios de otolitos son: (Fowler, Hamer and Kemp 2017), (Fairclough, et al. 2011), (Fowler, et al. 2016).

5.4.2 Aplicaciones geológicas.

5.4.2.1 Datación por U y Pb.

La datación por cocientes isotópicos de uranio y plomo (Elburg 2012) se aplica a zircones que se formaron hace varios millones de años; concretamente en una franja de 1 a 4500 millones de años. El método se basa en las cadenas de desintegración del ^{238}U y ^{235}U , cuyos hijos estables son, respectivamente el ^{206}Pb y el ^{207}Pb . Durante el proceso de cristalización el Pb es expulsado de la red cristalina del mineral, por lo que el plomo que exista es radiogénico, salvo contaminación posterior.

En la práctica, esta técnica implica la determinación de los cocientes $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ y $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ en un mineral que resulta difícil de atacar químicamente. La técnica de LA-ICP-MS simplifica la etapa de preparación de la muestra, que en muchos casos puede reducirse a un lavado con ácido nítrico diluido, con lo que se minimiza la probabilidad de contaminación de la muestra y el tiempo total de la datación. Otra ventaja frente al análisis del mineral post-digestión es la resolución espacial que permite esta técnica. Con la elección de un tamaño de *spot* pequeño (del orden de algunas micras de diámetro) es posible obtener información local, y no promediada. El punto débil de esta técnica es el fraccionamiento elemental, que puede ser muy perjudicial para la correcta determinación de los cocientes $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ y $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ y que se deriva precisamente del diámetro del cráter, concretamente de la razón de aspecto. Si la razón de la profundidad al diámetro del cráter es mayor que 1, puede ser notable el efecto perjudicial del fraccionamiento elemental (Horn, Rudnick and McDonough 2000). Un *spot size*

pequeño tiene tanto ventajas como inconvenientes en esta técnica, y es necesario alcanzar un valor de compromiso entre dos tendencias opuestas. Una vez minimizado el fraccionamiento derivado de la interacción láser-materia, debe tratarse el originado en el propio ICP-MS, que habitualmente transmite con más eficiencia los iones pesados que los ligeros. Para poner de manifiesto este tipo de fraccionamiento y corregirlo, se puede introducir en la antorcha del ICP-MS, conjuntamente con el aerosol sólido, una solución que contenga concentraciones conocidas de Tl y ^{233}U . Se asume que el fraccionamiento que sufran los cocientes $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ y $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ será igual que el que refleje el cociente $^{205}\text{Tl}/^{233}\text{U}$ (Kosler, Fonneland, et al. 2002).

Algunos estudios sobre datación por este método son: (Schaltegger, Schmitt and Horstwood 2015), (Martínez Dopico, et al. 2017), (Zhu, et al. 2017).

5.4.2.2 Análisis de inclusiones.

Una inclusión fluida es el término que designa al fenómeno en el cual una cierta cantidad de un material en estado líquido queda atrapada en el interior de un mineral. En algunos casos particulares, inclusiones microscópicas proporcionan indicios acerca de la composición de los fluidos asociados con el transporte de material a gran escala en el interior de la tierra. Estas inclusiones son, generalmente, de tamaño muy pequeño (10^{-11} - 10^{-9} g) (Günther, Audetat, et al. 1998), por lo que resulta difícil obtener información sobre su composición. En un alto porcentaje de los casos, un mismo mineral puede presentar inclusiones de diferente origen, por lo que la técnica de LA-ICP-MS podría aportar información más detallada que otras técnicas analíticas. Se han podido obtener resultados cuantitativos del análisis de inclusiones fluidas sintéticas (Moissette, Sheperd and Chenery 1996), (Sheperd and Chenery 1995).

Otros estudios sobre inclusiones fluidas en minerales son: (Audetat, Günther and Heinrich 1998), (Ghazi and Shuttleworth 2000).

5.4.3 Muestras arqueológicas.

5.4.3.1 Vidrios.

La producción de piezas de vidrio tiene sus orígenes en el siglo XVI a.C. (Edad del Bronce), y se localiza en los territorios de la actual Siria y el norte de Irak. Las principales materias primas empleadas eran: silicio (habitualmente cantos de cuarzo sacados de la arena), cenizas vegetales (como fuente de álcali) y, opcionalmente, colorantes. Usualmente se añadía CaO en forma de cal, obteniéndose el denominado vidrio común. La fabricación de objetos de vidrio no se generalizó hasta el siglo XVII, cuando se desarrollaron procesos industriales para la obtención de vidrio y, por tanto, los hallazgos de piezas arqueológicas de este material son raros.

En el caso del vidrio (y de las obsidias, descrito más adelante), es factible realizar análisis cuantitativos usando como material de referencia los vidrios de la serie 61X, del NIST. El análisis de vidrios tiene como objetivo, en un alto porcentaje de casos de estudio, averiguar el fabricante (De Raedt, et al. 2001), (Shortland, Rogers and Eremin 2007), (Smit, et al. 2005) aunque también – y en menor proporción, investigar el origen de los colorantes empleados (Shortland 2002)).

Shortland y su equipo (Shortland, Rogers and Eremin 2007), (Shortland 2002) se especializaron en la caracterización de vidrios de la Edad de Bronce. En un primer estudio analizaron el origen de vidrios egipcios, así como el uso de colorantes y sustancias para opacificar del siglo II a.C. Investigaron el antimonato de plomo y el calcio, dos sustancias para opacificar que confieren al vidrio un tono amarillento y blancuzco, respectivamente. Estas sustancias se encuentran formando pequeñas partículas (de aproximadamente 5 μm de diámetro, en el caso del antimonato de calcio) distribuidas en la matriz del vidrio de forma más o menos homogénea. El análisis de los componentes mayoritarios permitió concluir que la tecnología de fabricación de ambos compuestos era diferente. El análisis de la composición de minoritarios situaba el origen del plomo en la mina Gebel Zeit, en la costa egipcia del Mar Rojo, y no fue suficiente para adjudicar un origen inequívoco para el antimonio. Dadas las dimensiones de las partículas de las sustancias para opacificar (5 μm) y el tamaño del *spot size* típico (4-200 μm) la técnica del LA-ICP-MS permitió analizar separadamente las sustancias para opacificar de la matriz de vidrio.

Otros estudios de vidrios en Arqueología son: (Schultheis, et al. 2004), (Gratuze, Blet-Lemarquand and Barrandon 2001).

5.4.3.2 Obsidianas.

El mineral de obsidiana se forma durante la solidificación del magma volcánico (vidrios volcánicos). Se trata de un material homogéneo caracterizado por la existencia de inclusiones y sus colores varían desde el verde al gris al negro, siendo este último el más común.

Su dureza y la propiedad de formar bordes afilados cuando se fracturan hicieron de esta roca el material más ampliamente utilizado para fabricar herramientas antes de la aparición de la metalurgia.

El estudio de obsidianas de diferentes distritos arqueológicos tiene como objetivo establecer el origen de las herramientas halladas en dichos distritos. Esta información resulta muy útil a la hora de reconstruir rutas de comercio, contacto entre culturas, la historia de los asentamientos humanos, la especialización de las herramientas y la transición de la caza a la agricultura (Tykot 2002). Esta información es difícilmente accesible con otras técnicas distintas de la ablación láser (Giussani, Monticelli and Rampazzi 2009).

5.4.3.3 Cerámicas.

El estudio de cerámicas halladas en diferentes sitios arqueológicos combina hipótesis referentes al estilo de la pieza y el conocimiento de la composición química y mineralógica de la misma. Es razonable asumir que los artesanos de cada zona particular empleaban las materias primas locales, por lo que la composición química de una pieza puede aportar información sobre el origen de la arcilla, y en algunos casos, inferir interacciones entre distintas poblaciones, o migraciones. La composición superficial ofrece información acerca de la decoración de las piezas y las modificaciones (*leaching*, enriquecimiento en ciertos elementos) sufridas (Giussani, Monticelli and Rampazzi 2009).

La técnica de LA-ICP-MS resulta idónea para este tipo de muestras tan heterogéneas, pues permite el análisis de zonas que se pueden presentar sin pigmentar, con pigmentos o con aditivos para modificar sus propiedades mecánicas. El sencillo pre-tratamiento de las muestras

ha propiciado la creación de bases de datos arqueológicas útiles en las labores de clasificación de piezas y la atribución de un origen (Habicht-Mauche, et al. 2002). Las hipótesis que se derivan de la composición química se contrastan con otras basadas en criterios estilísticos.

La preparación de la muestra es sencilla y no requiere mucho tiempo. Habitualmente consiste en una limpieza con agua desionizada (Speakman and Neff 2002) o ácido nítrico diluido (Habicht-Mauche, et al. 2002), (Resano, Pérez-Arategui, et al. 2005), aunque algunos autores optan por realizar un procedimiento de limpieza eliminando la capa más superficial con el propio láser. Posteriormente, un pequeño trozo de la muestra se fija a la celda de ablación con masilla.

Beck y Neff (Beck and Neff 2007) realizaron un estudio de restos cerámicos y arcillas en estado bruto en el que trataban de vincular objetos cerámicos con el posible origen de su materia prima, con el fin de proponer hipótesis sobre el intercambio comercial entre distintas localizaciones arqueológicas en Arizona entre los años 700 y 1150 d.C. Para los análisis emplearon un LA-TOF-ICP-MS³⁷, y los resultados obtenidos sugieren que las poblaciones estudiadas se desplazaban entre el desierto y la costa en busca de materias primas de arcilla. Fitzpatrick y sus colaboradores analizan cerámicas de la isla de Okinawa, en el mar de China (6500 A.P.), y logran distinguir las procedencias asignándolas a tres talleres locales distintos (Fitzpatrick, et al. 2006). Para ello, estudian la concentración relativa de Lu y Nd en las muestras, aparte de realizar otros tipos de análisis.

Otros estudios sobre cerámicas son: (Cochrane and Neff 2006), (Mallory-Greenough, et al. 1999), (Cecil and Neff 2006), (Duwe and Neff 2007).

5.4.3.4 Restos humanos.

El análisis de la composición elemental de muestras de huesos, dientes y pelo permite obtener información sobre la vida cotidiana en el pasado. La composición del esmalte dental de los dientes de leche puede reflejar la exposición del individuo a metales durante la infancia, pues se forman en los primeros 10-12 años de vida. El pelo almacena información acerca de la exposición a metales tóxicos, y la composición de los huesos está influida por el tipo de dieta (vegetariana o con predominio de la carne), mientras que ciertos isótopos (de Pb y Sr) pueden ofrecer información acerca de los desplazamientos de individuos, pues las razones isotópicas de algunos isótopos de estos elementos dependen del entorno geológico.

Budd y su equipo (Budd, et al. 1998) analizan la distribución de plomo en dientes para estudiar los flujos migratorios entre diferentes puntos geográficos en Reino Unido entre la Prehistoria y la Edad Media. Los resultados semi-cuantitativos obtenidos por LA-ICP-MS fueron posteriormente confirmados por ID-TIMS (*isotopic dilution-thermal ionization mass spectrometry*, análisis por TIMS³⁸ de muestras a las que se les aplica la técnica de dilución isotópica).

Staldbauer y colaboradores (Staldbauer, et al. 2007) analizaron un cráneo, un pequeño trozo de esmalte dental y varios pelos que se encontraban conservados en el Stiftung Museum de Salzburgo (Austria) y que supuestamente pertenecían a Mozart, para verificar la autenticidad

³⁷ Las siglas TOF corresponden a la técnica *Time Of Flight*, que se traduce como 'detector de tiempo de vuelo'.

³⁸ TIMS se traduce como 'ionización térmica acoplada a espectrometría de masas'.

de los objetos y esclarecer las circunstancias de la prematura muerte del compositor. Se realizaron pruebas de ADN a los supuestos restos de Mozart y se compararon con otros hallados en la tumba familiar, pero los resultados no permitieron establecer vínculo entre las muestras, por lo que se estudió el contenido en Pb, Cr, Hg, As y Sb. Se comparó la composición del pelo de Mozart con la de coetáneos, y en ambos casos se hallaron niveles altos de Pb, así como en los huesos. Sin embargo, la concentración de Sb en el esmalte dental del compositor era mucho mayor que en los otros dientes estudiados, posiblemente como consecuencia de una exposición elevada a este metal en su infancia.

Otros estudios del mismo campo son: (Prohaska, Latkoczy, et al. 2002), (Simonetti, Buzon and Creaser 2008), (Cucina, Dudgeon and Neff 2007).

5.4.3.5 Minerales.

Existen al menos dos artículos dedicados al estudio de muestras minerales.

Ulens y sus colaboradores (Ulens, et al. 1994) tratan de establecer un método que permita discernir si una pieza de mármol es antigua o reciente. Para ello se basan en el desgaste y las modificaciones sufridas por las capas más externas de la misma. Emplean un equipo de LA-ICP-MS para realizar el análisis de un perfil en profundidad de muestras obtenidas en diferentes minas de Grecia, Turquía e Italia. Estudian la evolución de la concentración de algunos elementos (Mg, Al, Mn, Fe, Zn, Sr, Ba, La y Pb) y comparan los resultados con los de piezas arqueológicas de edad contrastada.

El equipo de Insoll analiza cuentas de cornalina, una variedad de cuarzo de color rojizo-anaranjado, del período 2500-200 a.C. Este tipo de cuentas se fabricaba (y se fabrica actualmente) en Gujarat (India) y se hacían llegar hasta el norte de África (Gao y Timbuktú eran los principales destinos) a través de distintas rutas comerciales. Sin embargo, también se han encontrado indicios de cierta producción local. Los autores tratan de establecer un criterio que permita diferenciar las cuentas africanas de las producidas en Gujarat. Para ello estudian 18 elementos, así como cocientes isotópicos de plomo en diferentes muestras, tanto antiguas como modernas, obtenidas en ambas localizaciones (Insoll, et al. 2004).

5.4.3.6 Pigmentos.

Una de las principales aplicaciones de la técnica LA-ICP-MS en Arte es la caracterización de pigmentos para detectar falsificaciones. Cada artista maneja un abanico de pigmentos de su preferencia, cuya composición depende del fabricante y el origen de las materias primas. La determinación del perfil elemental de los pigmentos empleados en una obra concreta puede ayudar a diferenciar una pieza original de una copia.

Smith et al. (Smith, et al. 2005) se marcan como objetivo establecer un criterio de autentificación de pinturas que mejorara el criterio tradicional basado en la compatibilidad del cuadro con el período histórico o el estilo del pintor. Los autores analizaron distintas combinaciones de lienzo, pigmento, aglutinante y masonita³⁹ y compararon estos resultados con los obtenidos tras el análisis de pinturas no datadas del museo Art Gallery of Western

³⁹ *La masonita es un tipo de tablero de fibras de madera altamente comprimida y sometida a vapor, empleada como soporte para la pintura.*

Australia. Los autores pudieron encontrar diferencias en las concentraciones relativas de determinados isótopos entre los pigmentos analizados.

Un objetivo similar se establece en el trabajo de Green y Watling, que estudian el origen geográfico de pigmentos ocre empleados en obras de arte contemporáneas y autóctonas de Australia (Green and Watling 2007). Cada uno de los pigmentos estudiados presenta un perfil particular de elementos y sus concentraciones: en particular, ^{45}Sc , ^{82}Se , ^{85}Rb , ^{108}Pd , ^{178}Hf , ^{232}Th y ^{238}U fueron los elementos más relevantes para la diferenciación de los pigmentos.

Otros trabajos en el ámbito del análisis de pigmentos son: (Arnold , et al. 2007) y (Resano, García-Ruiz, et al. 2007).

5.4.3.7 Metales.

El estudio de piezas arqueológicas metálicas compuestas por oro, plata, hierro y aleaciones de cobre, entre otros materiales, sirve para obtener información acerca de la tecnología para la fabricación de herramientas, la proveniencia de los minerales usados y las rutas para su intercambio comercial, la evolución en el uso de metales o para verificar la autenticidad de los objetos.

Gondonneau y Guerra (Gondonneau and Guerra 2002) estudiaron la circulación de oro y plata en el mundo árabe, para lo cual analizaron 234 dinares acuñados por diferentes dinastías árabes en cecas situadas en Oriente Medio, Sicilia y el norte de África. La determinación de As, Ga, Pb, Pd, Pt, Sb, Sn y Zn por LA-ICP-MS en monedas de oro dio valiosa información histórica a los autores. Por ejemplo, la determinación de las concentraciones de Pt, Pd, Sn, Zn y Sb llevó a los autores a establecer que, a mediados del siglo VIII se produjo un cambio en el origen del oro como materia prima para la fabricación de monedas. Este resultado fue confirmado por el estudio de la razón Au/Ag en varios *dirhams* (monedas de plata).

Otros estudios sobre metales en Arqueología incluyen: (Sarah, Gratuze and Barrandon 2007), (Vlachou-Mogine, Stern and McDonnell 2007), (Junk 2001), (Devos, et al. 2000).

5.4.4 Muestras biológicas.

5.4.4.1 Dientes.

La composición de los dientes, tanto de leche como definitivos, depende de distintos factores, tales como la presencia o ausencia de ciertos minerales en la dieta, el agua, la contaminación del entorno, la presencia de empastes en las piezas dentales o la exposición prenatal a tóxicos. Estos factores están relacionados con el desarrollo de enfermedades.

Hánc et al. (Hánc, Olszewska and Baralkiewicz 2013) estudian la transferencia de La, Sr, Ba y Al desde un empaste del cual forman parte hacia el interior del diente. Estos metales no participan en ningún proceso metabólico, y por tanto son potencialmente tóxicos si llegan al torrente sanguíneo y se acumulan en los diferentes órganos y tejidos. Los autores emplean la técnica de LA-ICP-MS para analizar una sección longitudinal de dientes tratados con diferentes tipos de empaste y estudian la migración de estos elementos desde el tejido más externo (esmalte) al más interno (dentina).

Otros estudios realizados en dientes son: (Modabbernia, et al. 2016), (Sheperd, Dirks, et al. 2016), (Sajnóg, et al. 2016).

5.4.4.2 Pelo.

El estudio de muestras biológicas tales como pelo, uñas y otros tejidos, es de importancia en áreas como Medicina, Arqueología y Nutrición. El conocimiento de la concentración de ciertos metales en este tipo de muestras permite detectar carencias de oligoelementos, esenciales para el normal funcionamiento de distintos órganos (Fe, Cu, Zn...) y el exceso de metales tóxicos (Pb, Hg,...).

Aunque no existen materiales certificados para pelo, Kumtabtim et al. (Kumtabtim, et al. 2011) describen un procedimiento para la fabricación en el laboratorio de patrones no certificados a partir de pelo pulverizado.

La utilización de un instrumento de ablación láser como sistema de introducción de la muestra en el ICP-MS presenta, en el caso del pelo (entre otros) algunas ventajas frente al método más común de digestión y análisis por ICP-MS de líquidos. En primer lugar, la preparación de la muestra es casi inexistente, y en cualquier caso es más rápida y económica que la digestión por microondas con reactivos de calidad para análisis de ultra-trazas. En segundo lugar, el análisis directo permite conocer la distribución espacial de los diferentes metales a lo largo de toda la muestra. Esta distribución puede ser indicativa de episodios de carencias de oligoelementos o de exposición a tóxicos, que pueden estar asociados a la aparición de enfermedades.

Existe gran cantidad de publicaciones que describen estudios realizados sobre pelo para la determinación de metales en pelo por LA-ICP-MS, entre las que cabe destacar: (Pozebon, et al. 2008), (Dressler, et al. 2010), (Staldbauer, Prohaska, et al. 2005), (Legrand, et al. 2004), (Sela, et al. 2007), (Steely, et al. 2007).

5.4.4.3 Fármacos para quimioterapia.

Entre las aplicaciones más extendidas en el ámbito clínico está el estudio de la distribución de metales en diferentes órganos a consecuencia de la administración de fármacos, como los empleados en quimioterapia. Uno de los primeros agentes desarrollados en este último campo fue el *cis*-diaminodicloroplatino (II) (o *cis*-platino, como se suele denominar), recientemente autorizado para el tratamiento de distintos tipos de cáncer (Rabik and Dolan 2007), (Wang and Lippard 2005), (Oh, et al. 2014). Este fármaco presenta varios efectos secundarios que limitan la dosis que se puede administrar, entre ellos nefrotoxicidad por acumulación de platino.

Van Acker et al. (Van Acker, et al. 2016) estudian la distribución del *cis*-platino en riñones de monos expuestos al fármaco durante 4 días. Los órganos son tratados hasta obtener cortes en parafina de 5 μm de grosor. No existen materiales cuya concentración de Pt esté certificada en esta matriz, por lo que los autores emplean gelatina trazada con distintas concentraciones de Pt e In como patrón interno. Emplean un sistema de ablación láser de excímero para hacer un mapa superficial de la distribución de Pt en cada corte del órgano.

Otros estudios de fármacos para quimioterapia son: (Egger, Theiner, et al. 2014), (Egger, Kornauth, et al. 2015), (Gholap, et al. 2012) y (Köppen, et al. 2015).

5.4.5 Muestras de interés forense.

5.4.5.1 Tinta y papel.

El análisis de tinta y papel en criminología y estudios forenses encuentra su campo de aplicación en el ámbito de la falsificación de documentos, notas de amenaza, en las solicitudes escritas de rescate por un secuestro o en la verificación e identificación de firmas. La técnica de LA-ICP-MS permite un análisis poco destructivo de la muestra, de forma que puedan realizarse otros estudios sobre la misma sin alteraciones apreciables. Tanto el papel como la tinta son medios homogéneos a escala del diámetro del láser, existen elementos que pueden elegirse como patrón interno (^{13}C , ^{88}Sr), y aunque no se comercializan materiales certificados en estas matrices, es sencillo fabricarlos en el laboratorio (Trejos, Flores and Almirall 2010).

El objetivo puede ser muy diverso: desde determinar la autenticidad de una serie de documentos, identificar el origen de una tinta o papel, comparar tintas y papeles de diferentes documentos, establecer si existe un origen común para diferentes papeles y tintas, discriminar entre tintas de diferente origen, determinar qué impresora se usó para imprimir un documento o la datación de documentos (McGaw, Szymanski and Smith 2009).

Van Es y su equipo (van Es, de Koeijer and van der Peijl 2009) evaluaron la idoneidad de las técnicas XRF, LA-ICP-MA e IRMS para la discriminación de papel de una serie de documentos. Para los análisis estudiaron la razón de diferentes isótopos al ^{88}Sr , que se encuentra uniformemente distribuido en las hojas de papel y en una concentración similar. Los autores concluyeron que la combinación de las tres técnicas era preferible a la utilización de LA-ICP-MS de manera aislada.

Otros estudios relativos al análisis de tinta y papel son (Szyrkowska, et al. 2010) y (Alamilla, Calcerrada, et al. 2013).

5.4.5.2 Vidrios.

El vidrio es un material de uso extendido, y por tanto, es fácil encontrarlo en nuestro entorno en forma de espejos, pantallas de dispositivos móviles, objetos decorativos, joyería, ventanas y puertas de edificios y de coches o en los faros de estos últimos. Son muchos los delitos que involucran vidrios: allanamientos de viviendas, accidentes de tráfico, asaltos en la calle con robo de objetos personales (dispositivos móviles, joyas). Su fragilidad y tendencia a generar fragmentos pequeños facilita que alguno de ellos quede adherido a la ropa del sospechoso, y que pueda ser recuperado y analizado mucho tiempo después, pues sus características no cambian.

Para relacionar un fragmento hallado en el sospechoso con algún vidrio del lugar donde se produjo el delito, se analizan parámetros ópticos y físicos, tales como el índice de refracción, el color, la densidad y el grosor (Trejos and Almirall 2005b). El avance de las técnicas de fabricación de vidrio ha llevado a la homogeneización de las propiedades físico-químicas de los mismos, dificultando la tarea de diferenciar vidrios en base a estas características (Trejos, Montero and Almirall 2003).

La técnica LA-ICP-MS encuentra en los vidrios una de sus principales áreas de aplicación (Figg and Kahr 1997), (Watling, Lynch and Herring 1997). Esta técnica permite analizar muestras tan

pequeñas como de hasta 0,1-1 mm, que es el tamaño típico de los fragmentos en lo que puede llegar a romperse un vidrio (Trejos and Almirall 2005a).

Alamilla-Orellana et al. (Alamilla-Orellana, González-Gálvez, et al. 2013) señalan al menos 3 razones por las que resulta conveniente analizar vidrios por LA-ICP-MS:

- en el caso del vidrio flotado, de los más comunes, la heterogeneidad de la concentración de los elementos traza es suficientemente pequeña como para hacer viable la discriminación de vidrios distintos (Latkoczy, et al. 2005), (Gao, et al. 2002).
- el alto contenido en Si de estos materiales hace del ^{29}Si un patrón interno apropiado.
- la disponibilidad de material certificado en esta matriz, facilita la cuantificación de distintos elementos (Trejos and Almirall 2005b).

En un estudio reciente, Seyfang y su equipo (Seyfang, et al. 2015) emplean LA-ICP-MS conjuntamente con otras técnicas (determinación de índice de refracción IR, XRF y SEM-EDS) para caracterizar los vidrios de distintos dispositivos electrónicos portátiles. Debido al elevado número de usuarios de este tipo de aparatos, es probable que alguno de ellos se encuentre asociado a un robo (del propio dispositivo o de otra índole) en el cual fragmentos de la pantalla hayan quedado adheridos a la ropa del sospechoso del delito, o de la ropa de la víctima.

Los autores caracterizan el vidrio de la pantalla de distintos dispositivos de varios fabricantes, y concluyen que el tipo de vidrio empleado en las pantallas es fácilmente distinguible de otros tipos de vidrios más comunes, en base a su índice de refracción y su composición química. La concentración de Al, Zr y Fe es fundamental para discriminar entre dispositivos de distintos fabricantes.

Otros estudios sobre vidrios son: (Trejos and Almirall 2004), (Naes, et al. 2008), (May and Watling 2009) y (Aeschliman, Bajic, et al. 2004).

5.4.5.3 Pinturas.

El interés del análisis de pinturas en las prácticas forenses radica en la presencia de estos materiales en actos delictivos tales como robos, colisión de vehículos en los que el infractor se da a la fuga, homicidios, falsificación de obras de arte o lesiones. Una de las principales causas de muerte a nivel mundial son los accidentes de tráfico, y por ello, un elevado porcentaje de las muestras de pintura analizadas, son de pintura para vehículos. Su análisis puede esclarecer las circunstancias de un accidente o un robo.

Son dos los objetivos principales a la hora de analizar pintura de un vehículo involucrado en un delito o un accidente:

- comparar la pintura recogida del lugar del siniestro con la del vehículo sospechoso y,
- comparar la composición química de las distintas capas que habitualmente conforman la pintura con una base de datos de pinturas de distintos fabricantes para conocer el modelo de la misma.

En el primer caso, basta con obtener información cualitativa, pero en el segundo caso es necesario hacer un análisis cuantitativo de las concentraciones. La técnica de LA-ICP-MS permite conocer las concentraciones de mayoritarios, minoritarios y trazas para cada una de las capas.

Deconinck et al., (Deconinck, et al. 2006) estudian muestras de pintura formadas por 4 capas cada una. Comparando la distribución de Al, Ti, Cu, Ba y Pb en cada una de las capas son capaces de discernir pinturas diferentes. Para establecer una correspondencia entre la pintura y el fabricante/modelo, es necesario un análisis multielemental.

El análisis multielemental de pinturas es complejo debido a los múltiples solapamientos isobáricos que se pueden producir gracias a la compleja matriz de cada una de las capas. Aunque algunas de ellas están formadas por compuestos orgánicos, pueden presentar altas concentraciones de otros inorgánicos, tales como el caolín ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), el talco ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), la barita (BaSO_4) y pigmentos ricos en hierro. Aunque un cierto porcentaje de las moléculas poliatómicas que se pueden generar son susceptibles de eliminarse usando una celda de colisión-reacción, los autores optan por un análisis con un ICP-SF-MS, que se adapta mejor a las condiciones de reducida masa disponible para los análisis.

Otros estudios sobre pintura son: (Hobbs and Almirall 2003) y (Ghazi and Millette 2004).

5.4.5.4 Gemas.

El corindón (Al_2O_3) tiene dos variedades que son consideradas piedras preciosas: el corindón rojo o rubí, y todas las otras tonalidades, que se denominan zafiros. Las impurezas en estos minerales son indicativas de su origen (Guillong and Günther 2001).

Ambas gemas pueden recibir un tratamiento térmico para intensificar su color; se trata de un procedimiento aceptado por el mercado, y ya existen métodos que permiten distinguir las piezas naturales de las tratadas y las sintéticas. Otros tratamientos implican la adición de Be al zafiro para darle la apariencia del *zafiro padparadscha*, la variedad más cara. Estas modificaciones no siempre se especifican al vender las gemas tratadas, por lo que se comete un fraude.

Guillong y su equipo (Guillong and Günther 2001) hicieron un estudio comparativo de las técnicas comúnmente usadas en el análisis de gemas (microscopía óptica y XRF) con LA-ICP-MS para asignar origen a zafiros de diferentes localizaciones geográficas. Registraron las concentraciones de 7 elementos en un total de 20 pulsos, consumiendo un promedio de 55 ng de muestra para caracterizar cada una de las 25 muestras. Además de ser poco destructiva, tal y como se deduce de la ínfima cantidad de muestra analizada, la técnica de LA-ICP-MS es más adecuada que las otras por su alta sensibilidad y la capacidad de determinar elementos inaccesibles a XRF.

Otros estudios sobre gemas son: (Resano, Vanhaecke, et al. 2003), (Dalpé, et al. 2010) y (Watling, Herbert, et al. 1995).

CAPÍTULO 6: ANÁLISIS DE MUESTRAS DE VIDRIO POR LA-ICP-MS/MS.

6.1 Optimización del LA-ICP-MS.

6.1.1 Objetivo general.

El objetivo de este experimento de optimización es establecer unas condiciones instrumentales óptimas para realizar el análisis por ablación láser de un conjunto de vidrios certificados con el mínimo fraccionamiento elemental. Una vez encontradas unas condiciones instrumentales adecuadas, se comprueba que es posible obtener buenos resultados, y para ello se analiza un conjunto de materiales certificados en matriz de vidrio.

Se estudian tres aspectos esenciales de la técnica de LA-ICP-MS: la estabilidad del proceso de ablación y transporte del aerosol, el fraccionamiento elemental, y la presencia de especies perjudiciales para el análisis: óxidos e iones con carga +2⁴⁰. En estas tres categorías se engloban las figuras de mérito que, con más frecuencia, se emplean en la literatura como indicadores de unas condiciones de medida óptimas:

- referentes a la estabilidad del proceso de ablación y transporte del aerosol:
 - estabilidad de la respuesta instrumental (medida en CPS) de un elemento (X) respecto a otro, elegido como patrón interno (IS).
 - la estabilidad de la respuesta Ca/Si, medida como el cociente de respuestas 42/29.
- referentes al fraccionamiento:
 - el índice de fraccionamiento de una serie de elementos representativos respecto al patrón interno (IS).
 - el valor del cociente U/Th, medido como la relación de las señales (en CPS) 238/232.
- referentes al ICP-MS:
 - el nivel de óxidos, representado por los óxidos de Th, y medido como el cociente de las tasas de recuento (en CPS) de las respuestas 248/232.
 - el nivel de especies con carga 2+, representado por la razón de las señales 21/42, siendo 21 la razón masa/carga del catión Ca²⁺.

La descripción de cada uno de estos 6 parámetros se amplía en las secciones siguientes.

La optimización del equipo de LA-ICP-MS se lleva a cabo siguiendo un método de control de variables que consta de 5 etapas. En cada una de ellas se trabaja con una o dos variables, a las que se hace tomar valores dentro del rango de trabajo típico. Las variables que se estudian son independientes entre sí. Se registra la respuesta del equipo para las seis figuras de mérito descritas, y en función de ellas se eligen los valores óptimos de las variables estudiadas. Se fijan los parámetros en el valor óptimo (que se queda fijo para el resto del experimento) y se pasa a la parte siguiente. En el caso de variar dos parámetros, ambos tienen efectos similares sobre una o más figuras de mérito. La variación de un parámetro puede tener efectos en la

⁴⁰ Se generan inevitablemente, aunque su porcentaje se puede regular con la sintonización.

interacción láser-muestra, en el transporte del aerosol y en la interacción aerosol-plasma. Estos distintos efectos pueden traducirse en tendencias contrapuestas en la respuesta instrumental.

Un ejemplo es la influencia de la variación del *spot size*. Al aumentar la superficie irradiada en la muestra, se observa un mayor número de cuentas, que se puede entender como la consecuencia lógica de aumentar la superficie de la que se generan partículas, y a mayor respuesta, más estabilidad de la señal. Al mismo tiempo, el aumento del *spot size* y la cantidad de aerosol que llega al plasma en la unidad de tiempo, supone una perturbación en las condiciones del plasma de la antorcha, que se manifiesta como una disminución en la estabilidad de la respuesta y en su magnitud (*mass load effects*). Ambos efectos tienen el mismo origen y son opuestos. No es nuestro objetivo estudiar cual de ellos prevalece, sino obtener una visión global del efecto de la variación de cada parámetro sobre la respuesta y cómo aprovechar ese efecto para optimizar las condiciones de medida. Pretender dar una explicación exhaustiva de la influencia de cada parámetro en la respuesta instrumental queda fuera del ámbito de desarrollo de este trabajo.

Para alcanzar el objetivo general propuesto, el aerosol generado por el láser debe ser representativo de la muestra original, y a su vez, debe ser transportado hasta la antorcha del ICP-MS sin que por se modifiquen sus características. Este aerosol debe resultar vaporizado, atomizado e ionizado de la manera mas completa posible por el plasma del ICP-MS y el haz generado ha de alcanzar el analizador del ICP con las mínimas perturbaciones. En la literatura puede encontrarse evidencia de la viabilidad de este objetivo; Pearce et al. (Pearce, et al. 1997), recogen los valores de concentración publicados en la literatura para más de 40 elementos en los vidrios NIST 610 y 612. Los valores reflejados se diferencian de los valores certificados en un máximo del 3.1% para Be, K y Fe, y en 1.6% para la mayoría de elementos.

6.1.1.1 Estabilidad del proceso.

Para que la determinación de la concentración arroje resultados precisos, es necesario que el proceso de ablación sea constante y homogéneo. Guillong et al. (Guillong, Horn and Günther 2003) estudian la estabilidad del cociente $^{42}\text{Ca}^+ / ^{29}\text{Si}^+$ en los vidrios de la serie NIST 61X. Ambos elementos forman parte de la matriz de los vidrios, y sus concentraciones son iguales para toda la serie, salvo perturbaciones debidas al proceso de fabricación: 12% CaO y 72% SiO₂. En ausencia de perturbaciones durante la ablación de la muestra y el transporte del aerosol, las fluctuaciones de la respuesta 42/29 deberían ser mínimas, y por tanto se espera que la RSD⁴¹ a lo largo de toda la línea analizada sea del orden de las obtenidas por otros autores bajo condiciones similares. Una RSD anormalmente grande podría ser consecuencia de la existencia de una distribución heterogénea de algún elemento a nivel local, en el proceso de ablación (energía del láser no constante) o en el transporte (obturación de los tubos, variación del flujo del *carrier gas*).

La estabilidad del proceso de ablación y transporte queda reflejada en una señal 42/29 cuya desviación estándar relativa al promedio es pequeña. En cada configuración se realizan tres barridos (A, B y C), tal y como se detalla más adelante (ver sección 6.1.2), y de cada uno determina la RSD: RSD_A, RSD_B y RSD_C. Para comprar la estabilidad en las distintas configuraciones, se calcula el promedio y la desviación estándar (factor de cobertura k=1) de RSD_A, RSD_B y RSD_C: <RSD> y SD.

⁴¹ RSD, desviación estándar relativa, del término inglés *relative standard deviation*. Ver glosario.

Paralelamente a este análisis, se ha realizado un estudio de la estabilidad de la respuesta de los cocientes X/IS , donde X es un elemento representativo, medido en uno de sus isótopos ($X=7Li, 9Be, 55Mn, 60Ni, 133Cs, 139La$ y $208Pb$) e IS es el patrón interno ($IS=29Si$ y $42Ca$). Estos elementos cubren la escala de masas y de energía de primera ionización (desde 5.4 eV para el Li hasta 9.3 eV para el Be). Con este estudio se pretende conocer la estabilidad de la respuesta en intervalos de una duración típica de 100 s. La estabilidad de la respuesta es esencial para una correcta determinación de concentraciones elementales. La elección de $29Si$ y $42Ca$ como candidatos a patrón interno se basa en la concentración constante de ambos elementos en la serie NIST61X y en los antecedentes encontrados en la literatura (Hu, et al. 2011), (Weis, et al. 2011), (Trejos and Almirall 2004) (González, et al. 2004), (D'Oriano, et al. 2008), (Guillong and Günther 2002), (Kroslakova and Günther 2007), (Guillong, Horn and Günther 2003), (Li, et al. 2015), (Czas, et al. 2012). Este parámetro será representado con la forma abreviada X/IS .

6.1.1.2 Fraccionamiento elemental.

Ante la sospecha de la existencia de fraccionamiento (es decir, en el caso general), es estrategia común corregir la respuesta del elemento de interés por un patrón interno cuyo fraccionamiento sea parecido. En las matrices de vidrios con alto contenido en silicatos, Ca y Si se emplean habitualmente (uno de ellos o los dos), porque forman parte de la matriz. El objetivo del uso de varios IS es elegir, en un análisis multielemental, aquél cuyo fraccionamiento sea más cercano al de la especie elegida. A lo largo de cada etapa de la optimización se estudia el índice de fraccionamiento de 10 elementos (Li, Be, Mn, Ni, Cs, La, Tl, Pb, Th, y U) respecto al Ca o al Si. En la primera parte se elige el más adecuado de los dos. Este parámetro será representado con la forma abreviada $FI(X, IS)^{42}$.

El cociente $^{238}U^+/^{232}Th^+$ es aceptado por varios autores (Wang, Hattendorf and Günther 2006), (Hattendorf, Latkoczy and Günther 2003), (Li, et al. 2015), (Alamilla, Calcerrada, et al. 2013) como un buen indicador del grado de atomización fraccionada. Este cociente debería reflejar la razón de concentraciones molares en el aerosol en ausencia de fraccionamiento, debido a que tanto la masa atómica como el potencial de primera ionización son similares en ambas especies. Este parámetro será representado con la forma abreviada U^+/Th^+ .

La capacidad de determinar el índice de fraccionamiento permite identificar aquella configuración que lo minimice, antes de la realización de un análisis, pero no corregir su efecto.

6.1.1.3 Niveles de óxidos y especies con carga 2+.

6.1.1.3.1 Iones con carga 2+.

Algunas especies pueden sufrir una doble ionización en el plasma de la antorcha del ICP-MS, dando lugar a solapamientos isobáricos. Al igual que en ICP-MS de líquidos, se elige una especie propensa a sufrir esta doble ionización y se emplea para estimar el nivel de iones $2+$, midiendo el cociente X^{2+}/X^+ . En la literatura se han encontrado varias especies elegidas como representativas: Ba^{2+}/Ba^+ (Berends-Montero, et al. 2006), Ca^{2+}/Ca^+ (Alamilla, Calcerrada, et al. 2013), (Weis, et al. 2011). Tanto Ba como Ca se encuentran presentes en los vidrios de la serie

⁴² Definido en la ecuación 5.1

NIST61X. La concentración del Ba es distinta en cada vidrio (NIST610: 453 µg/g, NIST612: 35,8 µg/g, NIST614: 3,2 µg/g y NIST616: 2,31 µg/g), mientras que la concentración de Ca es prácticamente constante por formar parte de la matriz del vidrio (CaO, 12% en todos los casos). Se elige el cociente $^{42}\text{Ca}^{2+}/^{42}\text{Ca}^+$ para estimar la presencia de óxidos. El valor típico de este parámetro, según se encuentra en la literatura, es de <1% para la serie NIST61X y unas condiciones de medida estándar. Este parámetro será representado con la forma abreviada $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}^+$.

6.1.1.3.2 Óxidos.

El nivel de óxidos que se puede esperar en LA-ICP-MS es menor que en el caso de la nebulización de líquidos: la ausencia de disolvente y la atmósfera de He en la celda de ablación, limitan la entrada de oxígeno en la antorcha. Sin embargo, no se debe olvidar que el plasma de la antorcha está en contacto con el aire a presión atmosférica.

El parámetro más ampliamente utilizado para conocer y modificar el porcentaje de óxidos cuando se trabaja con los vidrios NIST61X es el cociente $^{232}\text{Th}^{16}\text{O}^+/^{232}\text{Th}^+$ (Li, et al. 2015), (Kroslakova and Günther 2007), (Weis, et al. 2011), (Alamilla, Calcerrada, et al. 2013), (Hu, et al. 2011)), aunque algunos autores (Berends-Montero, et al. 2006) estudian el cociente $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+/^{140}\text{Ce}^+$ si los patrones de vidrio son otros (como los vidrios FGS1 y FGS2, distribuidos por la red NITE-CRIME⁴³ y fabricados por Schott Glas en Alemania). La concentración de Th en los vidrios de la serie NIST61X no es constante, pues no se trata de un elemento de matriz, sino que ha sido añadido durante la fabricación del vidrio: NIST610: 457,2 µg/g, NIST612: 37,79 µg/g, NIST614: 0,748 µg/g. Los niveles típicos encontrados de ThO^+/Th^+ oscilan entre 1 y 0,3%. Este parámetro será representado con la forma abreviada ThO^+/Th^+ .

6.1.2 Diseño experimental.

La secuencia de optimizaciones se realiza con el vidrio NIST612, pues, de toda la serie NIST61X, éste presenta concentraciones medias. En la última parte de la optimización se estudia la respuesta a la ablación de 3 vidrios de la serie.

A lo largo del experimento se realiza una optimización secuencial de uno o dos parámetros, manteniendo fijos los demás. No se estudian todas las variables de cada uno de los dos instrumentos; algunos valores se mantienen fijos por distintos motivos, o se omiten por ser extremadamente complejo, como es el caso del ajuste de los voltajes de las lentes del ICP-MS. En primer lugar se analiza la influencia de los parámetros del instrumento de ablación láser, para pasar a continuación al ICP-MS, y finalmente abordar el efecto de la naturaleza de la muestra. Este orden se incumple al estudiar, en penúltimo lugar, el enfoque del láser. La razón para estudiar el enfoque del láser casi al final es la relevancia relativa de cada uno de los parámetros. Se espera una menor variabilidad de la respuesta al cambiar el enfoque que la fluencia, el *spot size*, la frecuencia de disparo o la velocidad de traslación.

⁴³ 'Natural Isotopes and Trace Elements in Criminalistics and Environmental Forensics' es una red de instituciones que llevó a cabo una serie de ejercicios interlaboratorio para validar los resultados obtenidos por las diferentes combinaciones de instrumentación de ablación láser y espectrometría atómica existentes a nivel europeo. Se analizaron tres vidrios (FGS1, FGS2 y NIST612), y los resultados fueron publicados en (Latkoczy, et al. 2005).

Como ya se ha mencionado, la composición, estequiometría y distribución de tamaño de partícula son las características del aerosol que determinan el grado de fraccionamiento elemental. Los parámetros del láser con mayor influencia sobre la estequiometría de las partículas de aerosol son la fluencia, la duración del pulso y la longitud de onda (Koch, von Bohlen, et al. 2004), (Guillong and Günther 2002), (Günther, Frischknecht, et al. 1997), (Kuhn and Günther 2004) estos últimos fijos en el presente estudio. La fluencia, junto con el área de la muestra sobre la que incide el láser (*spot size*), son los parámetros optimizados en la primera parte. Otros dos factores relevantes y relacionados entre sí son la frecuencia de disparo y la velocidad de traslación de la muestra (en aquéllos casos en los que la estrategia de muestreo requiera, como en el barrido lineal o el *raster*⁴⁴). De ellos depende la cantidad de masa por unidad de tiempo que alcanza la antorcha. De este factor depende en parte la estabilidad de la energía del plasma dedicada a la ionización de los átomos del aerosol, y con ella, la estabilidad e intensidad de la respuesta del ICP-MS a cada especie. Ambos parámetros se estudian conjuntamente en la segunda parte. Aún si el aerosol mantiene la estequiometría del sólido, se han observado respuestas distintas para diferentes configuraciones de los parámetros del ICP-MS (Rodushkin, et al. 2002), (Günther and Hattendorf 2005), (Wang, Hattendorf and Ramseier, et al. 2004), de lo que se deduce que los parámetros principales relativos a la antorcha (*carrier gas*, profundidad de muestreo, potencia RF) deben ser optimizados, que constituye la tercera parte del experimento. En este equipo particular, el flujo del *sweep gas* hace el papel de *carrier gas* que entra en la antorcha del ICP-MS llevando consigo el aerosol de la muestra. Este parámetro está fijo en 0,9 mL/min (un valor menor disminuye la sensibilidad, y si es mayor, extingue el plasma de la antorcha).

Entre el final de una parte y el inicio de la siguiente las muestras se someten al protocolo de preparación descrito en (Alamilla-Orellana, González-Gálvez, et al. 2013) con alguna modificación: se pule la superficie con una lija de *mesh* 1200 y se sumerge en metanol 10 minutos; posteriormente se somete la muestra a un baño de ultrasonidos durante 30 minutos en un vaso con HNO₃ 10%. Transcurrido ese tiempo, se aclara con abundante agua desionizada tipo I y se deja secar al aire en una zona libre de contaminación. Este procedimiento asegura que la superficie que se va a analizar sea lisa y esté libre de restos de la masilla que se emplea para fijarla a la celda durante cada análisis.

Antes de cada análisis se registra la señal del fondo (*gas blank*) durante 30 s (el láser está encendido, pero no incide sobre la muestra porque el *shutter* está cerrado; el *sweep gas* entra en la antorcha sin llevar consigo aerosol de la muestra). En cada configuración se realizan 4 análisis del tipo barrido de una sola línea. El primero no se incluye en el análisis de los datos, pues su finalidad es eliminar las impurezas que no se hayan eliminado durante el pre-tratamiento; se denomina pre-ablación (P). Según algunos autores (Jeong, Borisov, et al. 1999) la respuesta instrumental para el primer pulso es muy distinta a la de pulsos sucesivos, que son similares entre sí. De los 3 barridos⁴⁵ (A, B y C) se recogen datos durante 210 s de los que luego se selecciona un tramo de 100 s en la zona de respuesta estable tras el *gas blank* y se calcula el promedio y la desviación estándar. Al final de cada análisis parcial (A, B, C) se deja un intervalo de 5 s para que el *sweep gas* arrastre los restos del aerosol y no contaminen el *gas blank* del barrido siguiente.

⁴⁴ Ver glosario

⁴⁵ De igual forma que en el análisis de líquidos por ICP-MS se hace un mínimo de 3 réplicas, en este trabajo se hacen 3 barridos consecutivos de la misma línea para trabajar con el conjunto de datos mínimo que permita calcular un promedio y una desviación estándar.

Durante el intervalo completo de los 210 s, el ICP-MS está adquiriendo datos en modo TRA (*Time Resolved Analysis*), es decir, de forma continua. Los m/z elegidos son: 7, 9, 21, 27, 29, 42, 55, 60, 133, 139, 205, 232 y 238, correspondientes a las especies Li, Be, Ca²⁺, Al, Si, Ca, Mn, Ni, Cs, La, Tl, Th y U. La información de cada barrido individual se almacena como una muestra.

6.1.3 Fluencia y *spot size*.

6.1.3.1 Desarrollo experimental.

En esta primera parte, se estudian distintas fluencias (correspondientes al 20, 40, 60, 80 y 100% de la energía máxima del láser) para un grupo de 3 valores del *spot size* (40, 100 y 200 μm) y se escogen los valores que proporcionen mejores resultados. El valor de la fluencia lo calcula el software DigiLaz G2 de forma automática una vez fijados los parámetros de energía y *spot size*. Aunque se varíe la energía, la magnitud que se utiliza para comprar las distintas configuraciones es la fluencia. Este parámetro facilita la comparación de resultados obtenidos con láseres de energías diferentes, y de uso extendido en la literatura. El software del instrumento de LA proporciona automáticamente y en tiempo real el valor de fluencia para cada valor de energía y *spot size*.

En la tabla 6.1 se resumen los parámetros que se mantienen fijos y aquéllos que se varían en la primera parte:

Condiciones instrumentales parte 1			
Parámetros fijos		Parámetros variables	
Muestra	612		
LA			
Frecuencia de disparo (Hz)	10	Energía (%)	20, 40, 60, 80, 100
Velocidad de traslación ($\mu\text{m/s}$)	20	<i>Spot size</i> (μm)	40, 100, 200
Defocus (μm)	0		
ICP-MS			
Profundidad de muestreo (mm)	8		
Potencia RF (W)	1550		

Tabla 6.1. Parámetros fijos y variables de la primera parte.

6.1.3.2 Resultados.

6.1.3.2.1 Estabilidad de la respuesta.

Estabilidad del cociente Ca⁺/Si⁺.

En la figura 6.1 se aprecia cómo, para cada *spot size*, las <RSD> correspondientes a cada valor de fluencia son iguales dentro del rango de incertidumbre de 1 desviación estándar (1SD). Si se comparan los valores de <RSD> para distintos *spot size*, se encuentra una tendencia: a mayor *spot*, más estable la respuesta 42/29. Se deduce que el *spot size* tiene una influencia más notable que la fluencia sobre la estabilidad del proceso de ablación. El valor de spot de 200 μm es que proporciona valores más pequeños de <RSD>.

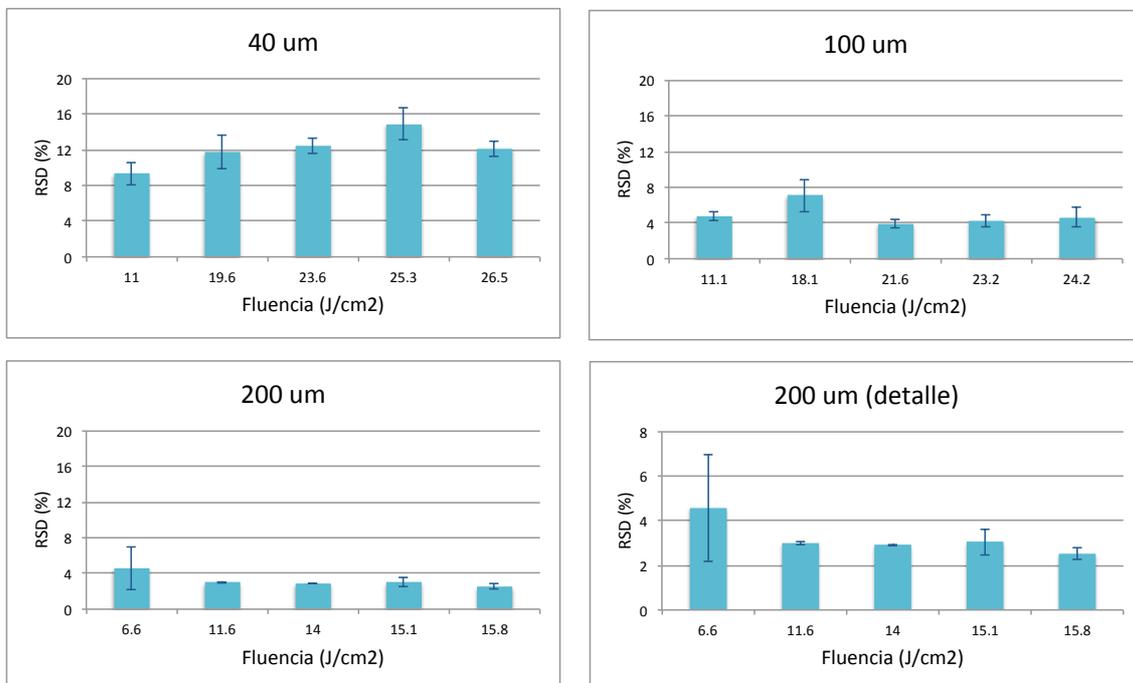
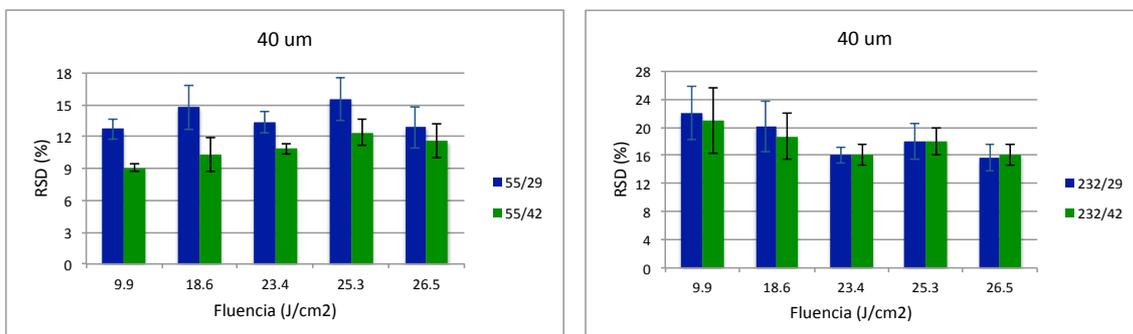


Figura 6.1. Valores de <RSD> para la fluencia correspondiente a cada configuración.

Estabilidad de los cocientes X/IS.

Tal y como se aprecia en las distintas gráficas de la figura 6.2, no parece existir una tendencia general con la fluencia, para ningún *spot size*. Se representan los resultados para el ⁵⁵Mn y el ²³²Th, como ejemplos. Los resultados obtenidos para los demás elementos pueden consultarse en el Anexo. Los valores de <RSD> obtenidos para el Ca son iguales (dentro del intervalo de incertidumbre) o menores que para el Si en casi todos los casos estudiados.



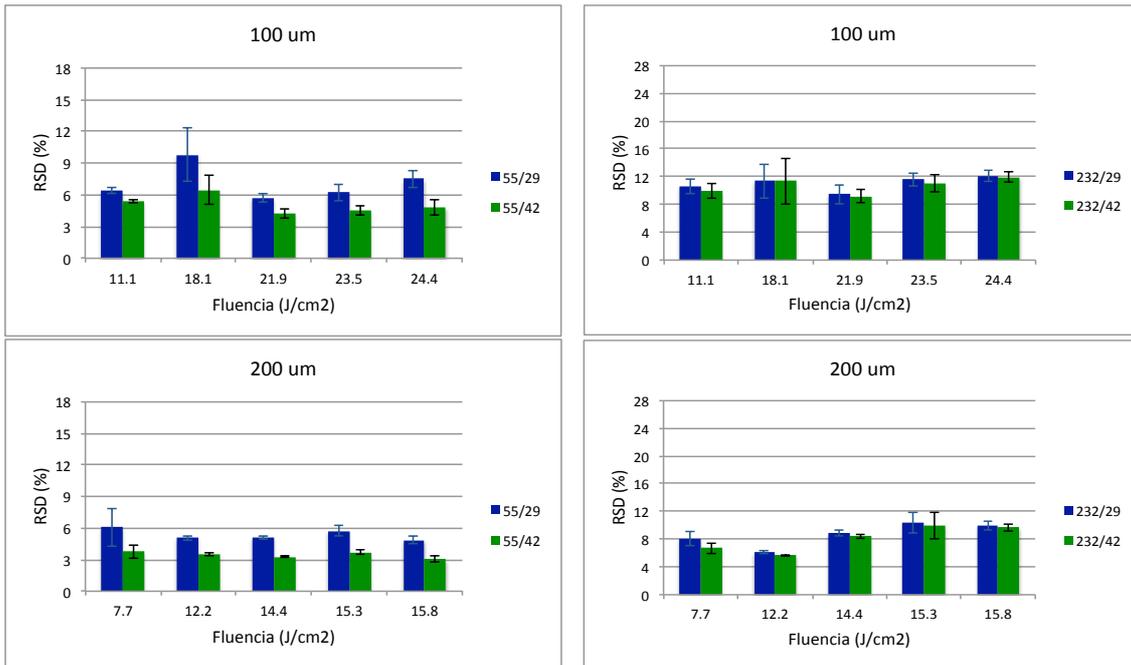


Figura 6.2. Estabilidad de 55/IS y 232/IS para distintas fluencias y spot size: 40 (arriba), 100 (medio) y 200 μm (abajo).

6.1.3.2.2 Fraccionamiento elemental.

Índice de fraccionamiento.

En las gráficas 6.3, 6.4 y 6.5 se muestra la variación de FI (X, Ca) y FI (X, Si) con los dos parámetros para ⁵⁵Mn y ²³²Th; los resultados correspondientes a los otros elementos pueden consultarse en el Anexo. Se igualan las escalas para facilitar la comparación entre gráficas.

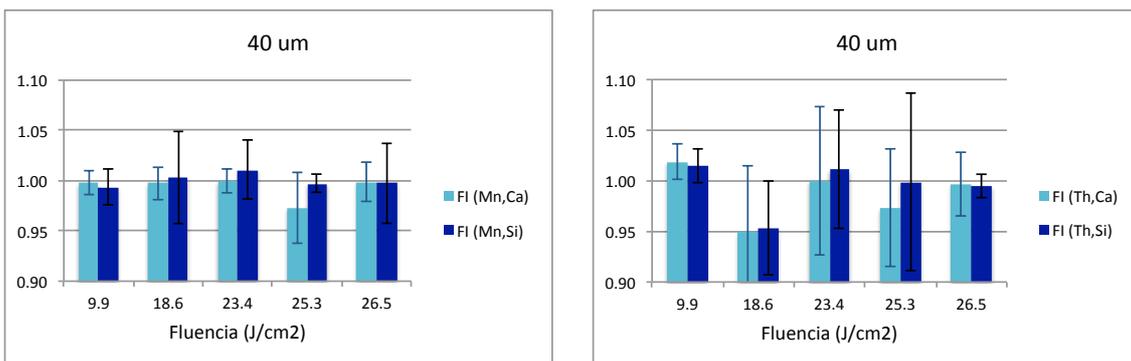


Figura 6.3. Índice de fraccionamiento para spot size = 40 μm para distintas fluencias (J/cm²).

Para un *spot size* fijo, la variación de la fluencia no presenta un efecto apreciable sobre el valor del índice de fraccionamiento, no se aprecia ninguna tendencia en los resultados. Se observa cómo disminuye la dispersión de los valores de FI (X, IS) para valores crecientes del *spot size*: para 40 μm los valores de FI (X, IS) en muchos casos se alejan de 1 más de lo que lo hacen para 200 μm, tal y como se aprecia en el Th. El caso del ²⁰⁵Tl para 100 μm es anómalo (ver Anexo), y se desconoce si se trata de un *outlier* o si existe una heterogeneidad de la concentración local en el vidrio en la zona donde se trazaron las líneas de 200 μm (ver figura 6.6). La incertidumbre

de FI (X, IS) es la desviación estándar de los valores obtenidos en los 3 barridos consecutivos. Esta incertidumbre decrece cuando el spot toma valores cada vez mayores.

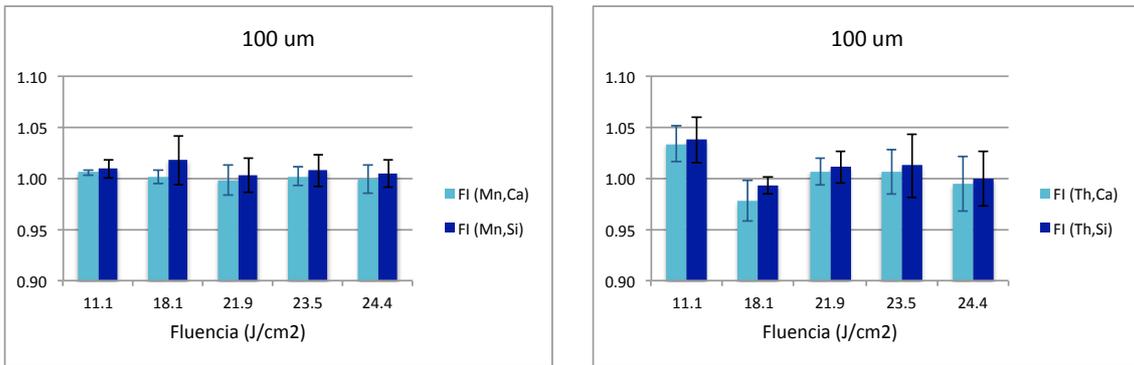


Figura 6.4. Índice de fraccionamiento para spot size = 100 µm para distintas fluencias (J/cm²).

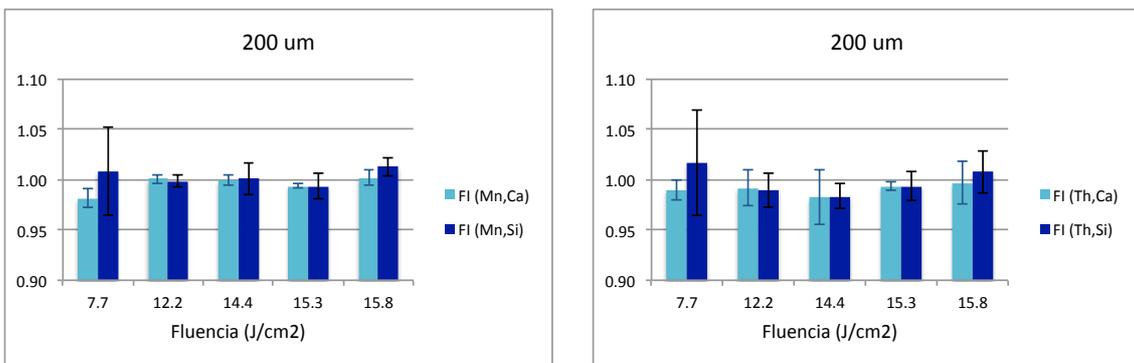


Figura 6.5. Índice de fraccionamiento para spot size = 200 µm para distintas fluencias (J/cm²).

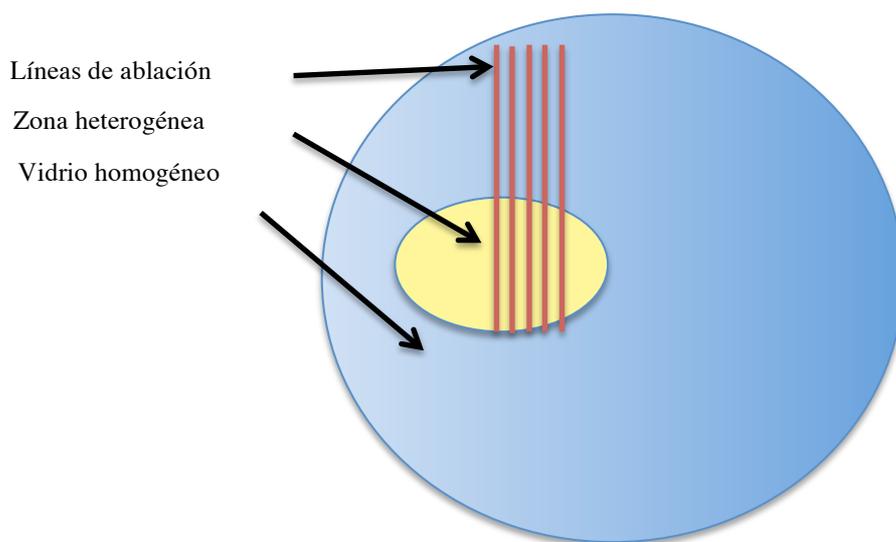


Figura 6.6. Hipótesis sobre la heterogeneidad de la distribución del FI en el NIST 610.

Cociente U^+/Th^+ .

El estudio sistemático de la variación del parámetro U^+/Th^+ revela la existencia de fraccionamiento para todos los *spot size*, independientemente del valor de la fluencia. Además, no existen diferencias significativas entre los valores del parámetro en ninguno de los 15 casos estudiados, tal y como se observa en la figura 6.7.

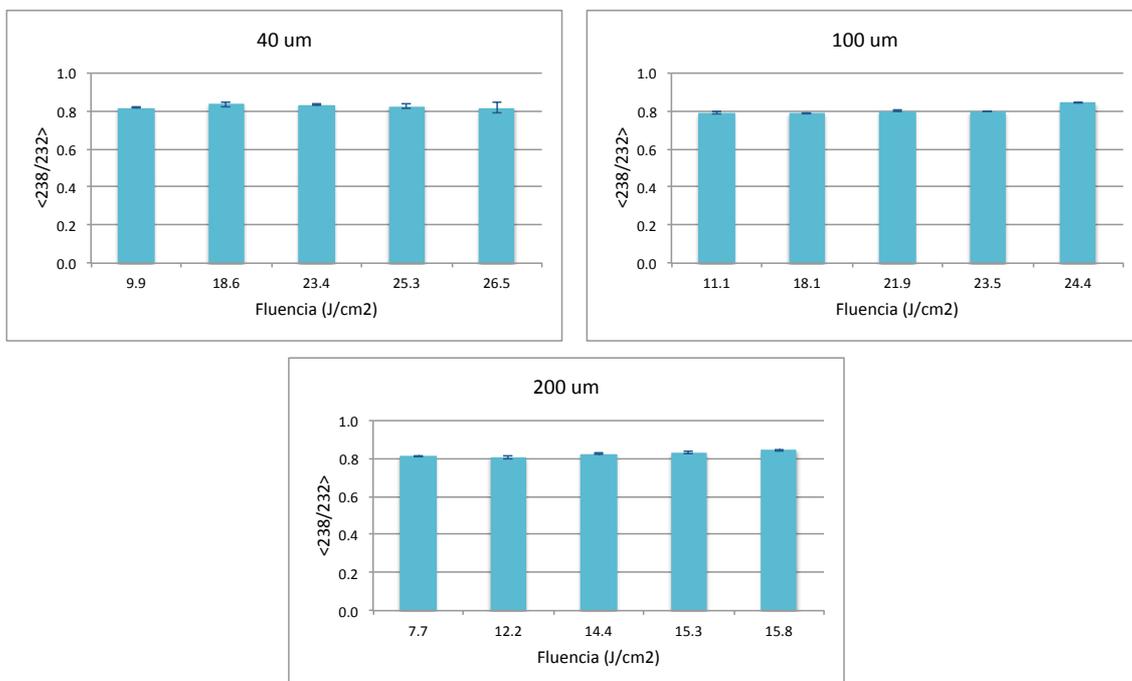


Figura 6.7. Fraccionamiento elemental según el cociente $^{238}U^+/^{232}Th^+$.

6.1.1.2.3 Óxidos e iones con carga 2+.

Iones con carga 2+.

La existencia de especies que pierden dos electrones en el plasma sí parece tener cierta influencia del *spot size*, y no tanto de la fluencia. La figura 6.8 muestra que los valores de 21/42 para un *spot size* de 40 μm son mayores que para 100 μm y los de éste son mayores que los de 200 μm. Es notable la diferencia entre los resultados obtenidos para 40 y 100 μm, y no tanto entre los resultados correspondientes a 100 y 200 μm. Para un valor fijo de *spot size*, la presencia de iones con carga 2+ se reduce cuando la fluencia crece. Esta tendencia es muy evidente para 40 μm, apreciable para 100 μm y suave para 200 μm. Estos resultados indican que el valor óptimo para el diámetro del haz láser es 200 μm, y que, cuanto mayor sea la fluencia, menor será la presencia de estas especies.

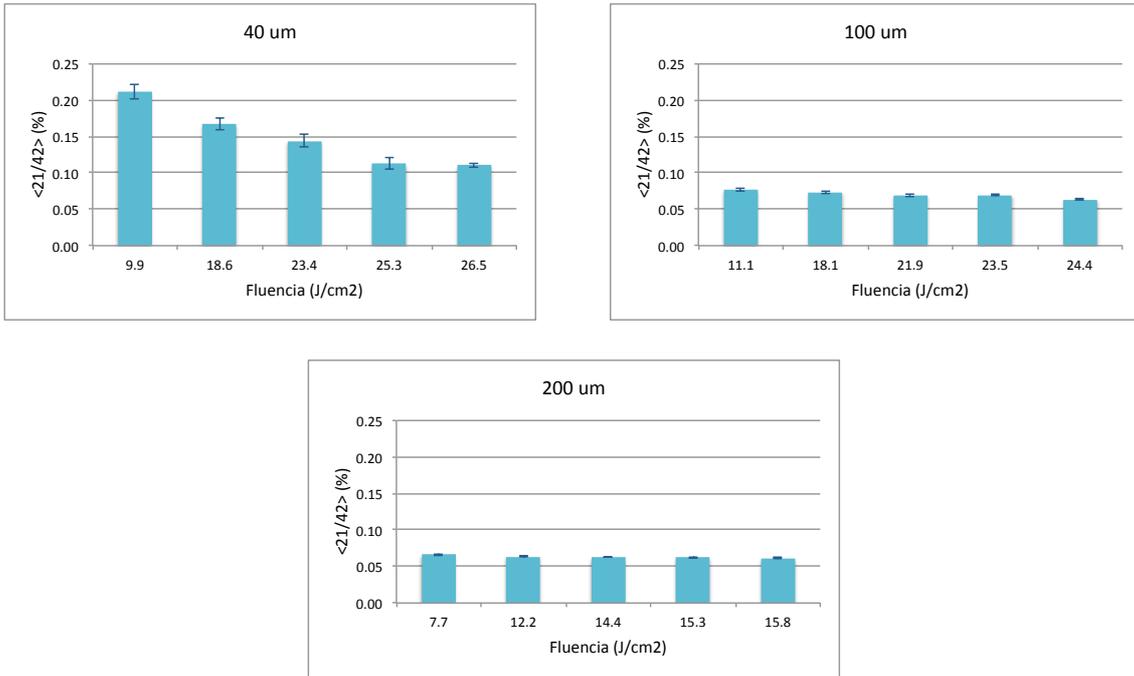


Figura 6.8. Estimación del nivel de iones con carga 2+ según el cociente $^{21}\text{Ca}^{2+}/^{42}\text{Ca}^+$.

Óxidos.

En la figura 6.9 se muestra la fracción de óxidos $^{232}\text{ThO}^+$ acorde al cociente 248/232. La presencia de óxidos no parece ser sensible a la fluencia ni al *spot size* en el vidrio 612; la variación del nivel de óxidos para diferentes *spot size* no sigue un patrón creciente o decreciente con la fluencia. En cualquier caso, el nivel de óxidos se mantiene muy por debajo del valor típico para ICP-MS de líquidos, que es el 1%.

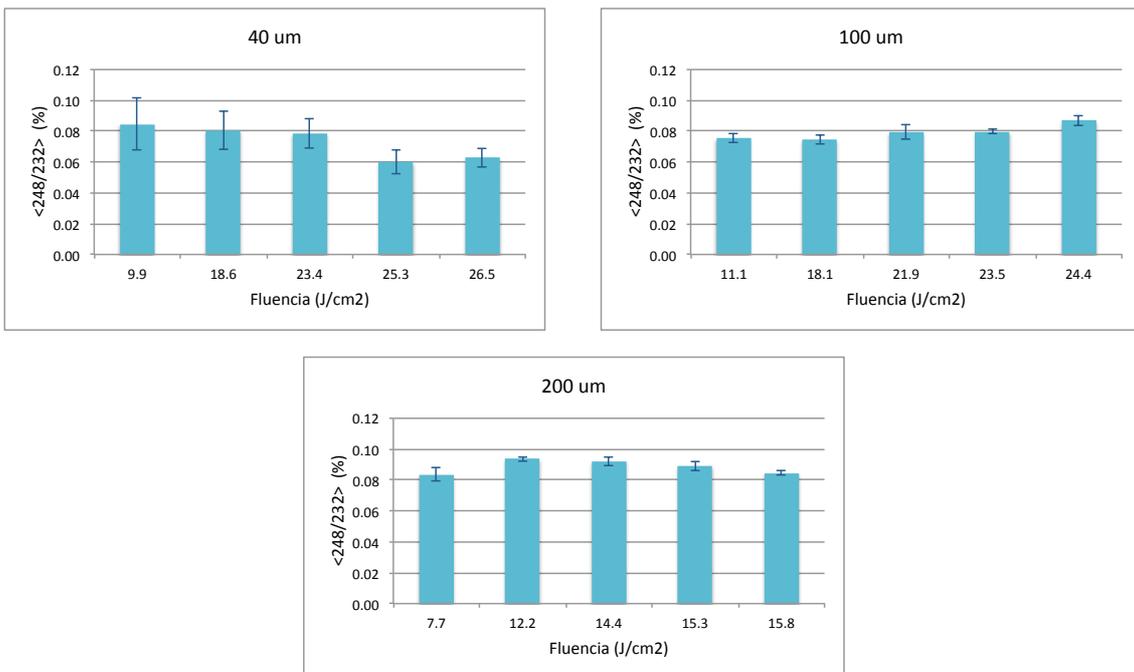


Figura 6.9. Nivel de óxidos según el cociente $^{232}\text{Th}^{16}\text{O}^+ / ^{232}\text{Th}^+$.

6.1.3.3 Resumen y conclusiones.

En la tabla 6.2 se resumen los valores óptimos para las figuras de mérito estudiadas. Se escoge en esta primera parte un patrón interno, tomando como referencia los resultados obtenidos para los parámetros X/IS y FI (X, IS). En los dos casos, los resultados correspondientes a Ca y Si son parecidos en general. En aquellos casos en los que los resultados se diferencian (teniendo en cuenta las incertidumbres), son mejores X/Ca y FI (X, Ca) que sus homólogos referidos al Si. El *spot size* óptimo es 200 μm , pero la elección no es sencilla en el caso de la fluencia. De los tres parámetros que sí son relevantes, Ca^+/Si^+ y FI (X, Ca) parece deducirse que debe elegirse un valor de fluencia entre 12,2 y 14,4 J/cm^2 , mientras que una fluencia mayor procuraría una menor formación de iones con carga 2+. Visto que la proporción de estos interferentes es más que aceptablemente baja para todas las fluencias estudiadas, se da prioridad a los otros dos parámetros y se escoge como óptima una fluencia aproximada de 14 J/cm^2 .

	Fluencia(J/cm^2)	<i>Spot size</i> (μm)
Ca^+/Si^+	14,4	200
X/IS	-	200
FI (X, Ca)	12,2-14,4	200
U^+/Th^+	-	-
Carga 2+	La mayor posible	200
Óxidos	-	-

Tabla 6.2. Resumen de valores óptimos para la primera parte.

6.1.2 Frecuencia de disparo y velocidad de traslación.

6.1.2.1 Desarrollo experimental.

En esta segunda parte, se estudian dos parámetros: la frecuencia a la que se disparan los pulsos del láser y la velocidad de traslación de la muestra bajo el haz. Manteniendo fija la velocidad de traslación en el valor más bajo (0,5 $\mu\text{m}/\text{s}$) se hacen barridos lineales para cada una de las frecuencias (5, 10 y 20 Hz). A continuación, se varía la velocidad al siguiente valor (5 $\mu\text{m}/\text{s}$) y se repite el procedimiento. Finalmente, se realiza todo el proceso para 50 $\mu\text{m}/\text{s}$. En total se analizan 9 líneas de ablación.

En la tabla 6.3 se resumen los parámetros que se mantienen fijos y aquéllos que se varían en la segunda parte:

Condiciones instrumentales parte 2			
Parámetros fijos		Parámetros variables	
Muestra	612		
LA			
<i>Spot size</i> (μm)	200	Frecuencia disparo (Hz)	5, 10, 20
Energía (%)	60	Velocidad de traslación ($\mu\text{m}/\text{s}$)	0.5, 5, 50
Defocus (μm)	0		
ICP-MS			
Profundidad de muestreo (mm)	8		
Potencia RF (W)	1550		

Tabla 6.3. Parámetros fijos y variables de la segunda parte.

6.1.2.2 Resultados.

6.1.2.2.1 Estabilidad de la respuesta.

Estabilidad del cociente Ca^+/Si^+ .

En la figura 6.10 se muestra la RSD de la señal 42/29 para distintas frecuencias de disparo y velocidades de traslación. No parece existir una tendencia en la estabilidad de la señal 42/29, ni para frecuencia constante ni para velocidad constante. Se deduce que ninguno de estos parámetros tiene una influencia notable sobre el proceso de ablación, que es robusto en cualquiera de las 9 configuraciones, dado que la $\langle \text{RSD} \rangle$ no presenta grandes variaciones y es siempre menor que el 3%. En los casos en los que la velocidad de traslación es 0.5 o 5 $\mu\text{m/s}$, las $\langle \text{RSD} \rangle$ son iguales dentro de los intervalos de incertidumbre. Sólo para 50 $\mu\text{m/s}$ los valores de $\langle \text{RSD} \rangle$ son diferentes.

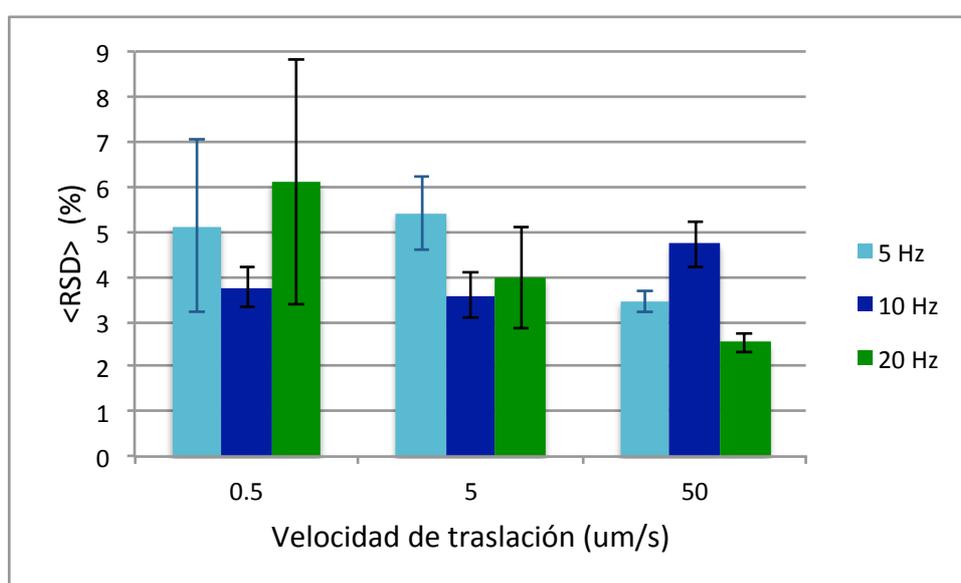


Figura 6.10. RSD(%) de la señal $^{42}\text{Ca}^+ / ^{29}\text{Si}^+$ para distintas frecuencias de disparo y velocidades de traslación.

Estabilidad de los cocientes X/IS.

En la figura 6.11 se representa la $\langle \text{RSD} \rangle \pm \text{SD}$ de las señales promedio Mn/Ca y Th/Ca para las 9 configuraciones.

En el caso de la menor velocidad de traslación, se observa cómo la $\langle \text{RSD} \rangle$ de las respuestas X/IS alcanza el máximo para el mayor valor de la frecuencia, tal y como se observa para el Mn, aunque en la mayoría de los casos, las $\langle \text{RSD} \rangle$ solapan en sus intervalos de incertidumbre. Teniendo en cuenta que el *spot size* es de 200 μm , una velocidad de traslación de 0,5 $\mu\text{m/s}$ durante los 210 s que dura el barrido, daría lugar a un recorrido equivalente al radio del círculo irradiado. Es decir, este es un caso límite en el que la línea barrida es en la práctica casi un único punto, un cráter. En este caso, a mayor frecuencia, mayor será la velocidad de crecimiento y la profundidad final del cráter, aumentando la razón de aspecto. Como ya se comentó en la sección 4.3.5, en los cráteres cuya razón de aspecto es mayor que 6 se dan procesos térmicos que originan fraccionamiento, e incluso el aerosol puede quedar atrapado en el interior. Estos procesos podrían explicar el comportamiento registrado para 0,5 $\mu\text{m/s}$.

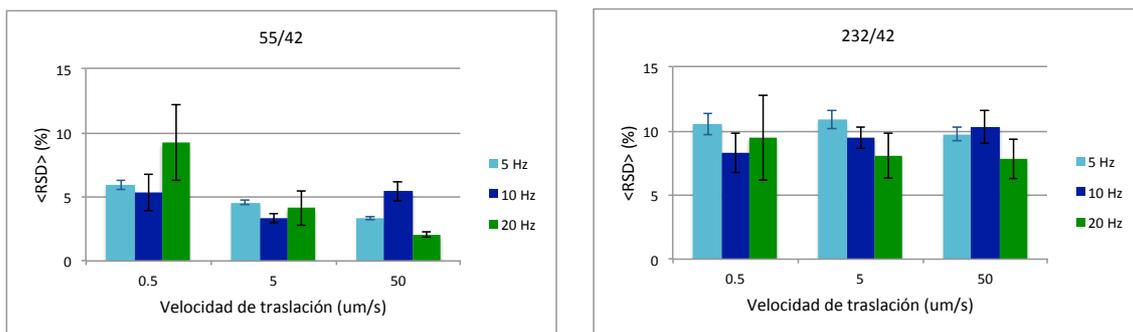


Figura 6.11. Estabilidad de la respuesta Mn/Ca y Th/Ca para las 9 configuraciones.

En el extremo opuesto está el caso en el que la velocidad de traslación es 50 $\mu\text{m/s}$, y en el que el solapamiento entre pulsos es mínimo. No se observa un comportamiento común a todos los elementos, ni una tendencia para valores crecientes de la frecuencia de disparo. Sí se aprecia en la mayoría de los elementos que la <RSD> menor se obtiene para 20 Hz. Estas dos observaciones se aplican también en el caso intermedio de 5 $\mu\text{m/s}$, para la mayoría de elementos.

Si se agrupan los resultados por la frecuencia de disparo, se observa cómo, para la mayoría de elementos, la pareja de valores 20 Hz y 50 $\mu\text{m/s}$ es la que exhibe una <RSD> menor para la mayoría de los elementos estudiados. El valor <RSD> para todos los X/Ca es, en general, menor cuanto mayor sea la velocidad de traslación. Se observa la misma tendencia en la SD. Se deduce, pues, que en una línea analizada por ablación la respuesta es más estable, y dicha estabilidad se mantiene si se realizan varios barridos.

6.1.2.2.2. Fraccionamiento elemental.

Índice de fraccionamiento.

En las figuras 6.12, 6.13 se representa el valor de índice de fraccionamiento FI (X, Ca) para ^{55}Mn y ^{232}Th . Se observa cómo, conforme crece la velocidad de traslación, los valores del índice de fraccionamiento son más cercanos a 1 y la incertidumbre disminuye. Esta tendencia se aprecia en muchos de los otros casos estudiados (ver Anexo). Queda patente la existencia de fraccionamiento elemental en el caso en el que la velocidad es 0,5 $\mu\text{m/s}$, que apoya la hipótesis establecida en el punto anterior sobre el efecto de la razón de aspecto y su influencia en la respuesta.

Por otro lado, cabe destacar que la frecuencia de disparo tiene un efecto notable sobre el índice de fraccionamiento a velocidades bajas, para las que la línea analizada es casi un punto. Pero para velocidades suficientemente altas, la frecuencia de disparo pierde relevancia, tal y como se observa en las figuras para 5 y 50 $\mu\text{m/s}$, en las cuales el efecto de la variación de la frecuencia es despreciable, y los valores de FI (X, Ca) son muy cercanos a 1.

Estos resultados señalan como óptima una velocidad entre 5 y 50 $\mu\text{m/s}$. En el caso de este parámetro, existe un factor limitante, que es la superficie de la muestra. Si la muestra es pequeña, resulta conveniente usar una velocidad que permita obtener respuesta en un intervalo temporal suficiente, aunque ello signifique reducir la velocidad de traslación por debajo de la óptima.

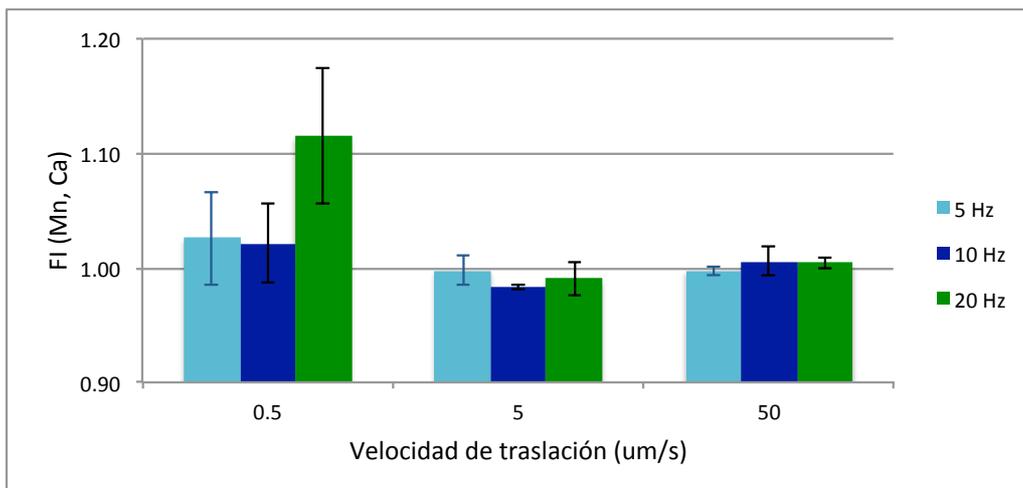


Figura 6.12. FI (Mn, Ca) para distintas velocidades de traslación y frecuencias de disparo.

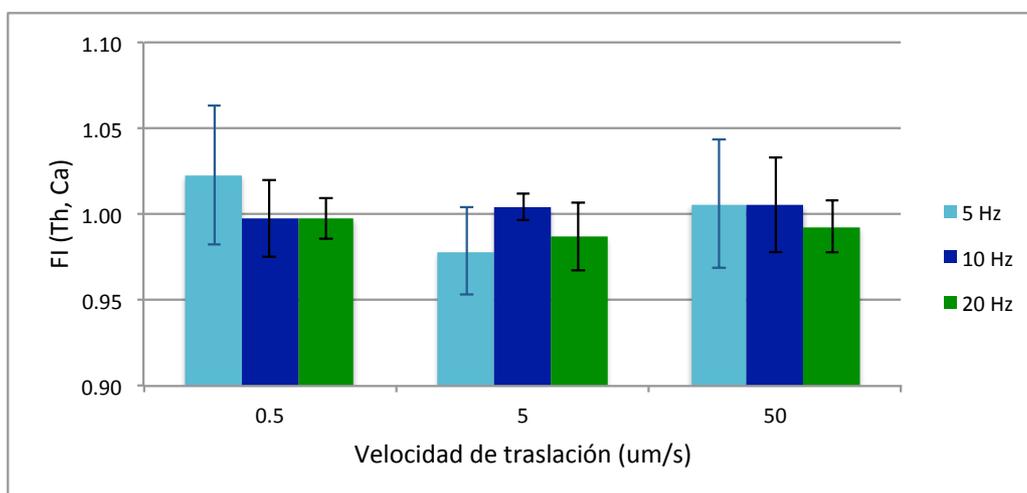


Figura 6.13. FI (Th, Ca) para distintas velocidades de traslación y frecuencias de disparo.

Cociente U^+/Th^+ .

En la figura 6.14 se recoge el valor promedio de cociente 238/232 en cada una de las configuraciones estudiadas. La tendencia es clara: a mayor frecuencia y velocidad, menor fraccionamiento. El efecto de la velocidad de traslación sobre el fraccionamiento parece ser mayor que el de la frecuencia. Para el caso menos favorable del valor de la frecuencia (5 Hz), la diferencia de los valores del cociente 238/232 para el menor y el mayor valor de la velocidad es del 26%. Por otro lado, para el caso menos favorable del valor de la velocidad de traslación (0,5 $\mu\text{m/s}$) la diferencia de los valores del cociente 238/232 para el menor y el mayor valor de la frecuencia es del 7%.

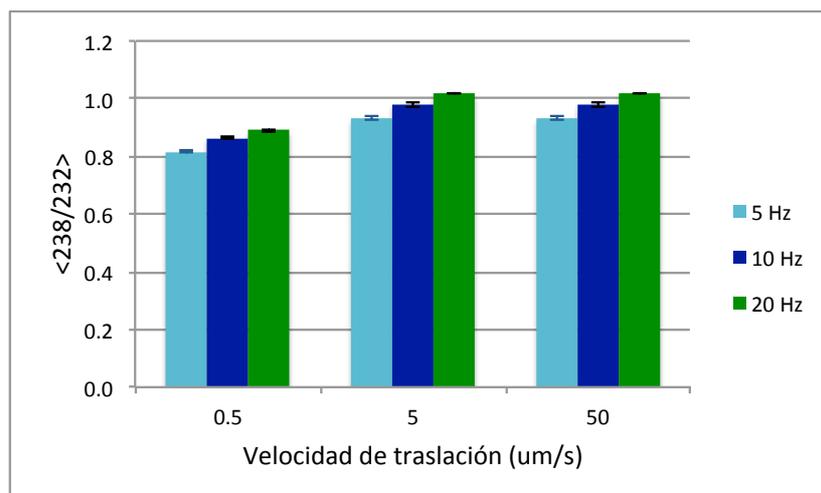


Figura 6.14. Fraccionamiento elemental según el cociente $^{238}\text{U}^+ / ^{232}\text{Th}^+$.

6.1.2.2.3 Óxidos e iones con carga 2+.

Iones con carga 2+.

En la figura 6.15 se recoge el valor estimado del porcentaje de iones con carga 2+, tomando como referencia catión $^{42}\text{Ca}^{2+}$, en las 9 configuraciones estudiadas. El nivel de iones con carga 2+ se mantiene por debajo del 0,1% en la mayoría de los casos, por lo que, en general, no se trata de un factor problemático en el caso del análisis de vidrios (podría serlo en otras matrices con mayor contenido en oxígeno). Existe, no obstante, una tendencia identificable en los resultados obtenidos: la formación (o supervivencia) de especies doblemente cargadas, se reduce cuando aumentan la velocidad de traslación y la frecuencia de disparo. Esta tendencia debe comprobarse para cada matriz particular, pero en el caso de los vidrios, indican que las condiciones óptimas son 20 Hz y 50 $\mu\text{m/s}$.

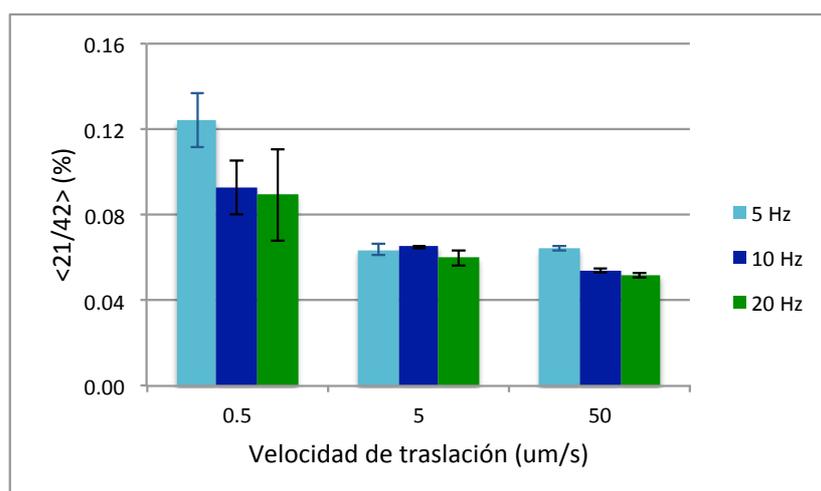


Tabla 6.15. Estimación del nivel de iones con carga 2+ según el cociente $^{21}\text{Ca}^{2+} / ^{42}\text{Ca}^+$.

Óxidos.

En la figura 6.16 se puede encontrar el valor estimado del porcentaje de óxidos, tomando como referencia el óxido $^{232}\text{Th}^{16}\text{O}^+$. En el caso de los óxidos, el nivel encontrado es

sensiblemente menor que el típico de ICP-MS de líquidos (en torno al 1%). La tendencia general es idéntica a la observada para los iones de carga 2+, si bien es menos pronunciada en este caso.

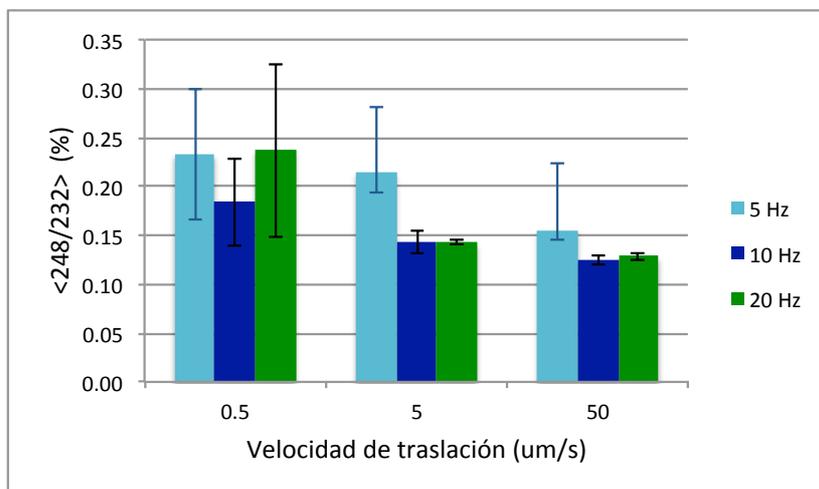


Figura 6.16. Estimación del nivel de óxidos según el cociente $^{248}\text{Th}^{16}\text{O}^+ / ^{232}\text{Th}^+$.

6.1.2.3 Resumen y conclusiones.

En la tabla 6.4 se muestra un resumen de los valores considerados óptimos para las distintas figuras de mérito consideradas.

Especial atención merece el efecto de la velocidad de traslación sobre el fraccionamiento elemental. Para velocidades pequeñas, puede ocurrir que la línea barrida se confunda con un solo punto, con lo que la razón de aspecto del cráter juega un papel esencial en la existencia de fraccionamiento elemental. Salvo necesidades puntuales, deben evitarse las velocidades bajas, y en caso necesario, se debe elegir una frecuencia de disparo baja, para minimizar en lo posible dicho fenómeno. Aunque la velocidad de desplazamiento tiene una influencia notable sobre todos los parámetros estudiados, y todos mejoran cuando este parámetro crece, puede existir limitación en aquellos casos en los que la muestra sea pequeña. En ausencia de restricciones importantes, debe optarse por una velocidad de traslación y una frecuencia tan altas como sea posible. En el presente estudio, los valores óptimos son 20 Hz y 50 μm/s.

	Frecuencia de disparo (Hz)	Velocidad de traslación (μm/s)
Ca/Si	-	-
X/IS	20	50
FI (X, Ca)	-	50
U/Th	20	50
Carga 2+	20	50
Óxidos	20	50

Tabla 6.4. Resumen de valores óptimos para la segunda parte.

En las etapas siguientes, sin embargo, no se adopta una velocidad de traslación de 50 μm/s, sino de 20 μm/s, debido a la reducida superficie de la muestra de vidrio 612.

6.1.3 Profundidad de muestreo y potencia de RF.

6.1.3.1 Desarrollo experimental.

Esta etapa es la primera en la que se estudian parámetros del ICP-MS, relacionados con el efecto de la antorcha de plasma. El resto de parámetros se optimiza empleando patrones líquidos antes de conectar el equipo de ablación láser, y no se aborda en este estudio. Sin embargo, es lógico pensar que las características de un aerosol sólido sean muy distintas de las de uno líquido, y que por tanto el comportamiento en el plasma de la antorcha del ICP-MS sí merezca una optimización detallada, en lugar de mantener los valores derivados de la optimización convencional con patrones líquidos.

Se estudian 4 valores de la potencia de radiofrecuencia (RF) que se transmite al plasma: 1400, 1450, 1500 y 1550 W. Existe una relación directa entre este parámetro y la temperatura del plasma. Para cada valor de potencia se varía la distancia entre la antorcha y el cono *sampler*. Esta distancia se denomina *profundidad de muestreo* (traducción del término inglés *sampling depth*). Se eligen 4 valores, que barren el intervalo habitual de trabajo: 5, 6, 7 y 8 mm (ver figura 6.17).

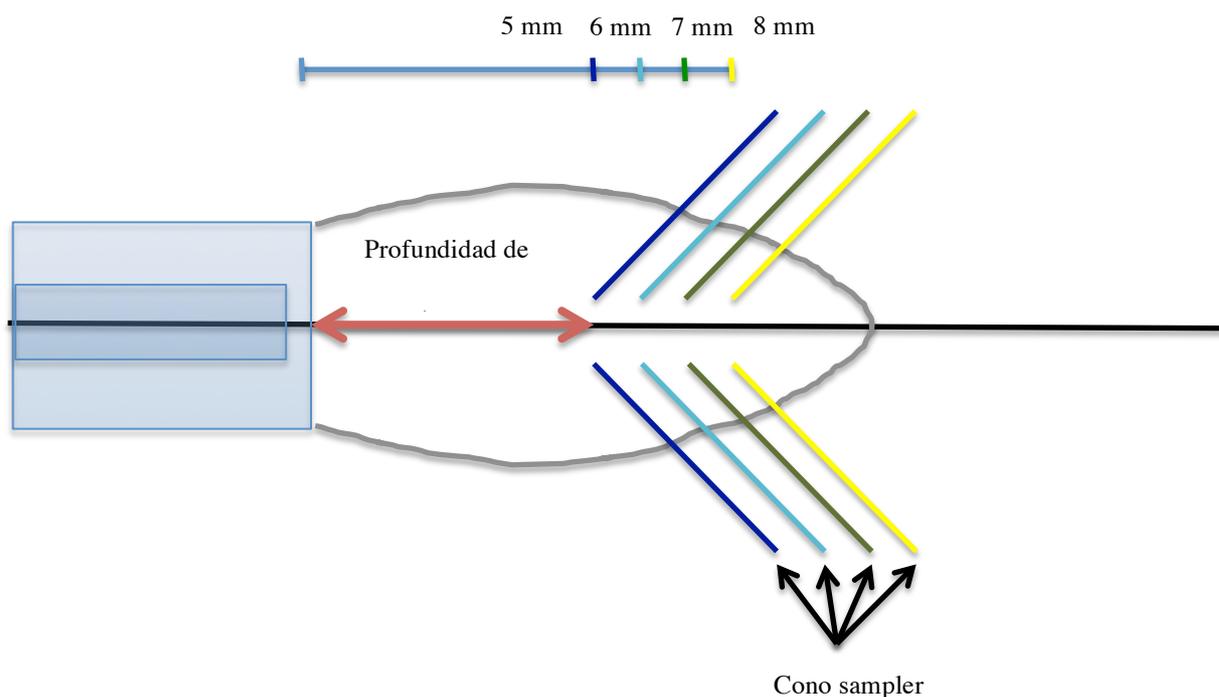


Figura 6.17. Variación de la profundidad de muestreo en la tercera parte de la optimización.

En la tabla 6.5 se resumen los parámetros que se mantienen fijos y aquéllos que se varían en la tercera parte:

Condiciones instrumentales parte 3	
Parámetros fijos	Parámetros variables
Muestra	612
LA	

Spot size (μm)	200	
Energía (%)	60	
Frecuencia disparo (Hz)	20	
Velocidad de traslación ($\mu\text{m/s}$)	20	
Defocus (μm)	0	
ICP-MS		
	Profundidad de muestreo (mm)	5, 6, 7, 8
	Potencia RF (W)	1400, 1450, 1500, 1550

Tabla 6.5. Parámetros fijos y variables de la tercera parte.

Tanto la potencia RF como la profundidad de muestreo tienen influencia directa sobre el perfil de temperaturas que atraviesa la muestra en el canal central del plasma. A mayor potencia, mayor temperatura, y la profundidad de muestreo determina qué zona de la llama se analiza. La composición del haz de iones que alcance el detector está estrechamente relacionada con estas dos características.

6.1.3.2 Resultados

6.1.3.2.1 Estabilidad de la respuesta.

Estabilidad del cociente $^{42}\text{Ca}/^{29}\text{Si}$.

Como se observa en la figura 6.18, no se aprecia ninguna tendencia en la estabilidad de la señal 42/29; la RSD se mantiene por debajo del 3% (salvo en un caso) al igual que sucede en la primera y segunda parte de este experimento. Se deduce que, ni la potencia aplicada al plasma ni la profundidad de muestreo afectan decisivamente a la estabilidad de ninguna de las dos respuestas.

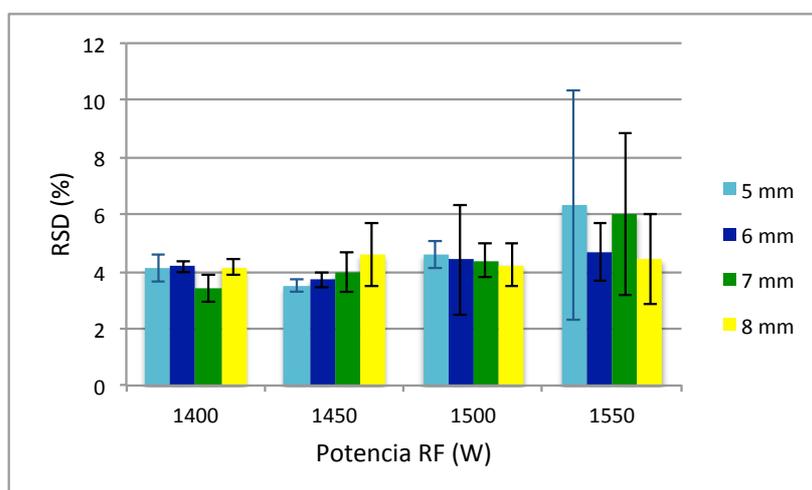


Figura 6.18. $\langle \text{RSD} \rangle \pm \text{SD}$ de la señal 42/29 para distintas potencias y varias profundidades de muestreo.

Las energías de ionización de ambos elementos (6,11 eV para el Ca y 8,15 eV para el Si) están muy por debajo de la del Ar (15,76 eV), por lo que no sorprende este resultado: si la temperatura del plasma es capaz de ionizar átomos de Ar, también estarán en forma iónica los átomos de Si y Ca que lleguen a la antorcha. Estos dos elementos son buenos indicadores de

las posibles anomalías que se produzcan durante el proceso de ablación: todos los átomos de Si y Ca que el láser arranque de la muestra serán ionizados en el plasma, y por tanto, la antorcha de ICP no introduce variaciones significativas en la estabilidad de ambas señales. De esto se deduce que, las variaciones de la respuesta instrumental de 42/29 tienen su origen en la interacción láser-materia o en el transporte del aerosol. Si los elementos empleados para controlar la estabilidad de la ablación no fueran completamente ionizados en el plasma, las irregularidades del proceso de ablación podrían quedar enmascaradas y pasar desapercibidas, afectando negativamente a la calidad de los análisis.

En resumen, no se aprecia una tendencia en la estabilidad del cociente 42/29, y la mayoría de resultados quedan por debajo del 3%, que es aceptable para una medida. El valor mínimo de RSD se alcanza para 7 mm y 1400 W.

Estabilidad de los cocientes X/IS.

Las figuras 6.19 a 6.21 muestran las $\langle \text{RSD} \rangle$ de las respuestas 55/42, 133/42 y 232/42 para distintos valores de la profundidad de muestreo, manteniendo fija la potencia de RF. Los resultados obtenidos para los demás elementos pueden consultarse en el Anexo. Como se observa, la señal más estable se registra, en la mayoría de los casos, para 1400 W. En algunos de ellos, las $\langle \text{RSD} \rangle$ correspondientes a 1400 W no se pueden distinguir de las correspondientes a 1450 W, pues sus intervalos de incertidumbre solapan. El mínimo de $\langle \text{RSD} \rangle$, es decir, la mayor estabilidad se alcanza, en muchos casos, para una profundidad de muestreo de 7mm y 1400 W de potencia RF.

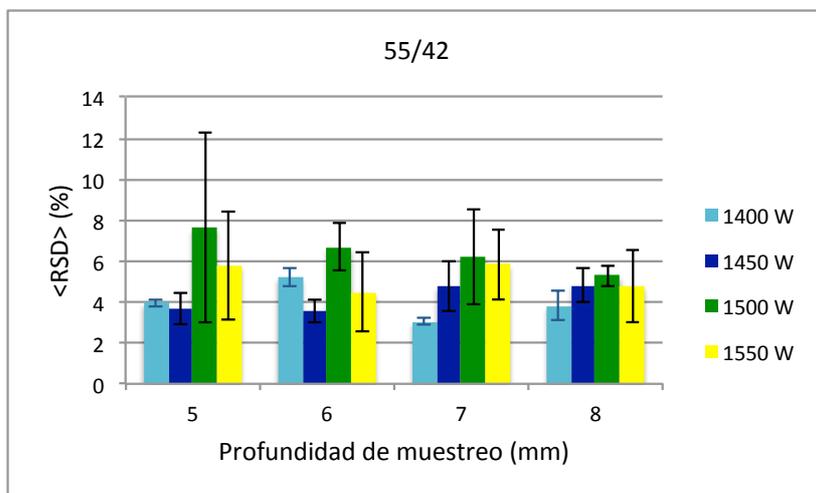


Figura 6.19. $\langle \text{RSD} \rangle \pm \text{SD}$ de 55/42 para distintas potencias de RF y profundidades de muestreo.

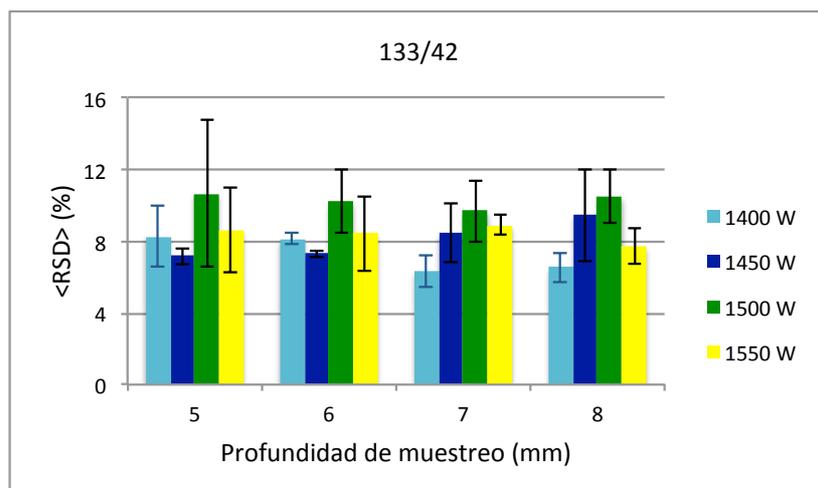


Figura 6.20. $\langle RSD \rangle \pm SD$ de 133/42 para distintas potencias de RF y profundidades de muestreo.

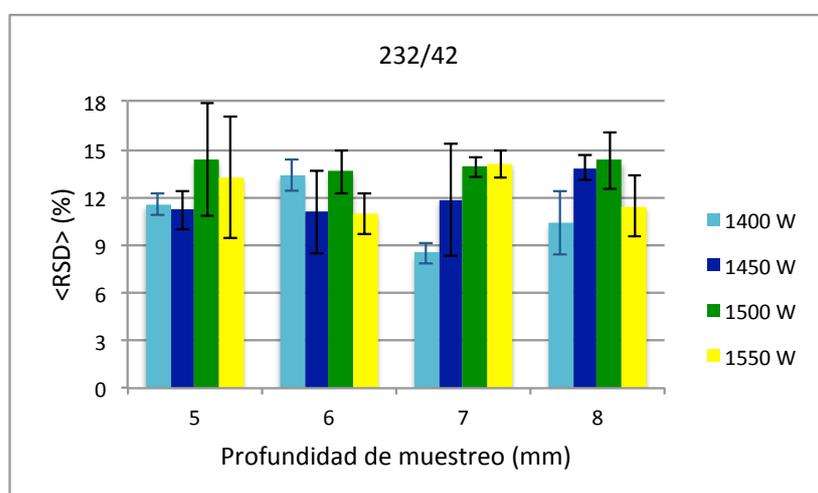


Figura 6.21. $\langle RSD \rangle \pm SD$ de 232/42 para distintas potencias de RF y profundidades de muestreo. y potencia de RF.

6.1.3.2.2 Fraccionamiento elemental.

Índice de fraccionamiento.

Si se representa el valor de FI (Mn, Ca) $\pm SD$ y FI (Th, Ca) $\pm SD$ para cada configuración (figuras 6.22 y 6.23), se observa que los resultados para 8 mm son los más cercanos a 1 y con menor SD para la mayoría de elementos, independientemente del valor de la potencia. Entre todos ellos, es 1400 W el que presenta mejores valores del índice de fraccionamiento, que es igual a 1 para todos los elementos. Acorde a estos resultados, los valores óptimos serían 8 mm y 1400 W.

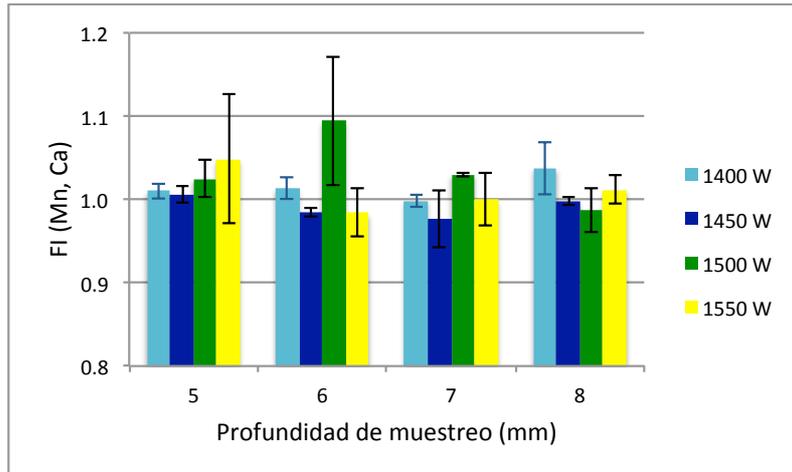


Figura 6.22. Índice de fraccionamiento para profundidad de muestreo 5 mm y varias potencias de RF.

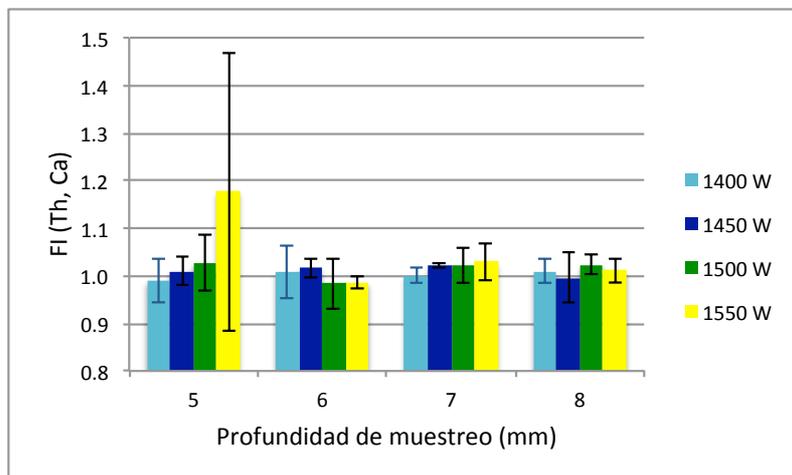


Figura 6.23. Índice de fraccionamiento para profundidad de muestreo 6 mm y varias potencias de RF.

Cociente U^+/Th^+ .

En la figura 6.24 quedan recogidos los valores de cociente 238/232 para las 16 configuraciones según el valor de la potencia y la profundidad de muestreo. Aunque para todas las condiciones ensayadas el cociente 238/232 indica que el fraccionamiento es leve, el valor más cercano a 1 se obtiene para una potencia de 1450 W y una profundidad de 6 mm.

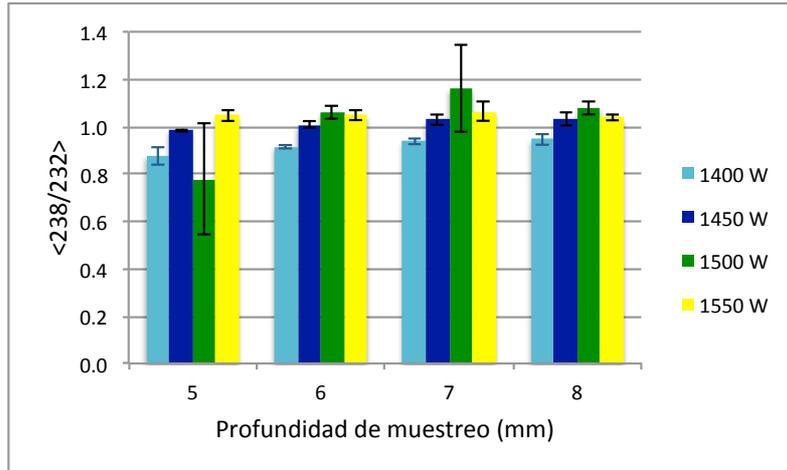


Figura 6.24. $\langle 238/232 \rangle \pm SD$ para distintas potencias de RF y profundidades de muestreo.

6.1.3.2.3 Óxidos e iones con carga 2+.

Iones con carga 2+.

En la figura 6.25 se muestran los valores de cociente 21/42 para las 16 configuraciones. En la mayoría de las configuraciones estudiadas el porcentaje de iones con carga doble es menor que el 0,1%, por lo que casi cualquier combinación de valores sería aceptable. El menor valor para este parámetro se obtiene para una potencia de 1550 W y 8 mm de profundidad de muestreo. La tendencia general es que, a mayor potencia y mayor distancia de la antorcha a la interfase, menor es la presencia de iones de carga +2.

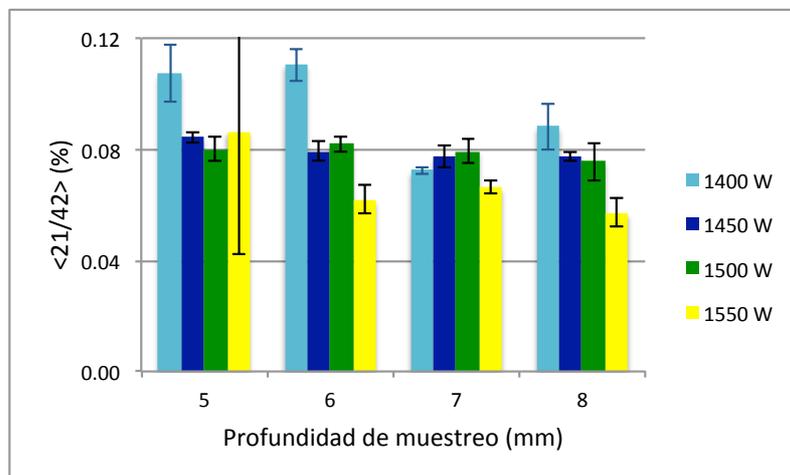


Figura 6.25. $\langle 21/42 \rangle \pm SD$ para distintas potencias de RF y profundidades de muestreo.

Óxidos.

En la figura 6.26 se representa el nivel de óxidos para cada valor de la potencia, variando la profundidad de muestreo. Cada grupo de columnas es un barrido a lo largo del eje de la antorcha, desde la distancia mínima de 5 mm (antorcha cerca del cono *sampler*) hasta 8 mm. A lo largo de este eje, la temperatura del plasma varía, y esta temperatura depende a su vez de la potencia suministrada al plasma. Lo que se observa en la gráfica es que el máximo para los óxidos se va desplazando conforme aumenta la potencia aplicada al plasma. El nivel mínimo de

óxidos se obtiene para 1550 W con profundidad de muestreo mayor que 8 mm. En la figura 6.22 se esquematiza cómo el vértice del cono *sampler* va barriendo longitudinalmente el eje de la antorcha.

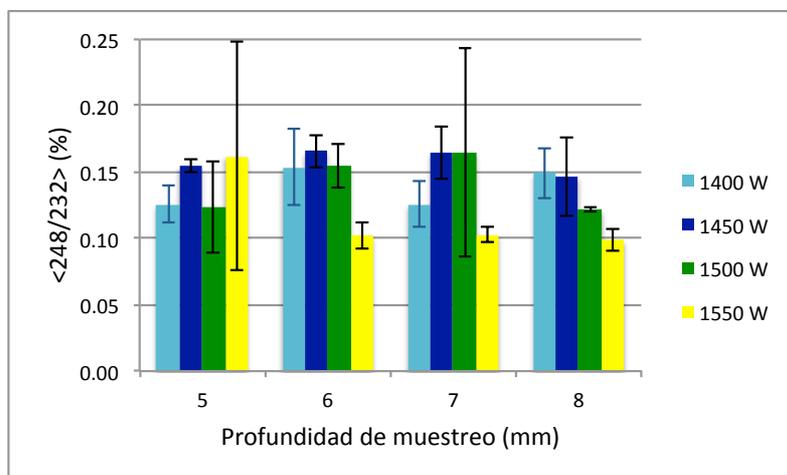


Figura 6.26. $\langle^{248/232}\rangle \pm SD$ para distintas potencias de RF y profundidades de muestreo.

6.1.3.3 Resumen y conclusiones.

En la tabla 6.6 se presenta un resumen de los valores óptimos acorde a cada parámetro estudiado.

Parámetro	Profundidad de muestreo (mm)	Potencia RF (W)
Ca ⁺ /Si ⁺	7	1400
X/IS	7	1400
FI (X, Ca)	8	1400
U ⁺ /Th ⁺	6	1450
Carga 2+	8	1550
Óxidos	>5	1550

Tabla 6.6. Resumen de valores óptimos para la tercera parte.

No todos los parámetros estudiados tienen la misma importancia a la hora de escoger los valores óptimos para los parámetros estudiados. Se consideran muy relevantes los que aportan información sobre el fraccionamiento y la estabilidad de la respuesta X/IS. Los niveles de óxidos e iones con carga 2+ son suficientemente bajos para cualquier configuración que se elija. Como solución de compromiso se adopta 7 mm y 1450 W como valores óptimos para la profundidad de muestreo y la potencia de RF, respectivamente.

6.1.4 Enfoque del láser.

6.1.4.1 Desarrollo experimental.

En la cuarta parte se estudia la dependencia de los diferentes parámetros con el *defocus* del haz láser. Se denomina *defocus* a la distancia desde el punto donde se enfoca el láser hasta la

superficie de la muestra, y se mide en μm . Una vez enfocado el láser sobre la superficie de la muestra, el software permite cambiar este valor en un rango amplio. Los valores elegidos barren una longitud total de 0,5 mm en saltos de 100 μm . El punto de partida es la superficie de la muestra, 0 micras, pues es donde permite enfocar fácilmente el microscopio óptico asociado al instrumento. Se estima que la profundidad aproximada del surco generado tras 4 barridos (C), es de unos 100 μm en orden de magnitud (Borisov, Mao and Russo 2000), por lo que el segundo valor elegido para el *defocus* es -100 μm , es decir, justo por debajo del fondo del cráter. El tercer punto es -200 μm , en principio una zona no afectada directamente por el láser. Se eligen 3 puntos sobre la superficie de la muestra con fines exploratorios (100, 200 y 300 μm), pues se desconoce *a priori* qué efectos puede tener enfocar el láser por encima de la muestra a diferentes distancias.

En la tabla 6.7 se resumen los parámetros que se mantienen fijos y aquéllos que se varían en la cuarta parte:

Condiciones instrumentales parte 4		
Parámetros fijos		Parámetros variables
Muestra	612	
LA		
Spot size (μm)	200	
Energía (%)	60	
Frecuencia disparo (Hz)	20	
Velocidad de traslación ($\mu\text{m}/\text{s}$)	20	
	Defocus (μm)	-200, -100, 0, 100, 200, 300
ICP-MS		
Profundidad de muestreo (mm)	7	
Potencia RF (W)	1450	

Tabla 6.7. Parámetros fijos y variables de la cuarta parte.

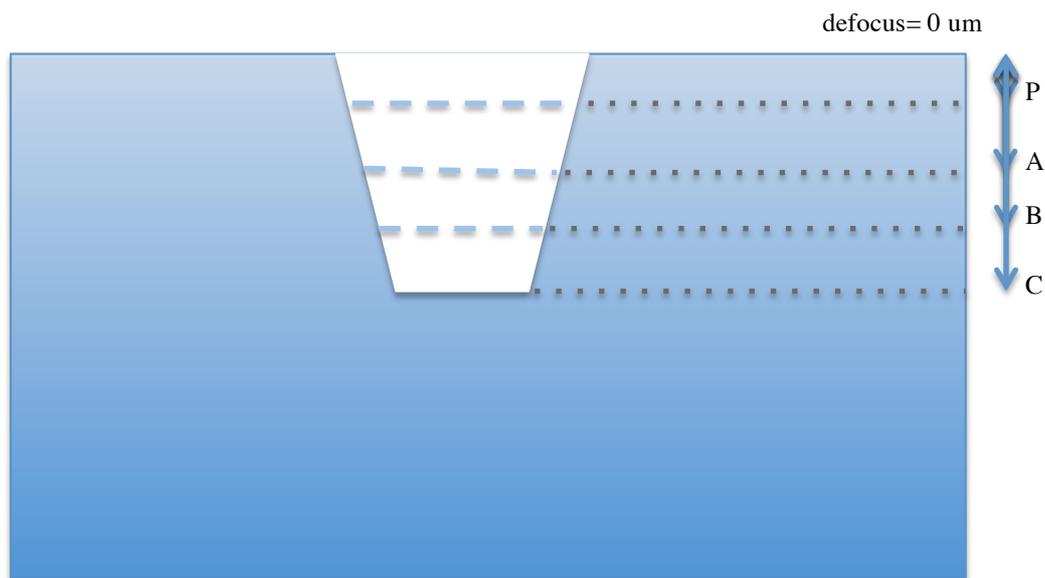


Figura 6.27. Variación de la distancia entre el punto de enfoque y la superficie en la que incide el láser, a lo largo de los 4 barridos P, A, B y C.

Como se hacen 4 barridos, la distancia entre el punto de enfoque y el punto en el que incide el láser va cambiando a lo largo de cada etapa individual (ver figura 6.27, por lo que los resultados obtenidos en esta cuarta parte deben tomarse como orientativos. Por otro lado, en la práctica nuestro equipo no permite un enfoque automático, y este método sería el seguido en la práctica de rutina.

6.1.4.2 Resultados.

6.1.4.2.1 Estabilidad de la respuesta.

Estabilidad del cociente Ca^+/Si^+ .

De acuerdo con los resultados de la figura 6.28. la estabilidad del el proceso de ablación está poco influido por el valor del defocus. La mayor estabilidad se obtiene para $-100\ \mu\text{m}$, aunque la RSD es indistinguible de la correspondiente a $0\ \mu\text{m}$.

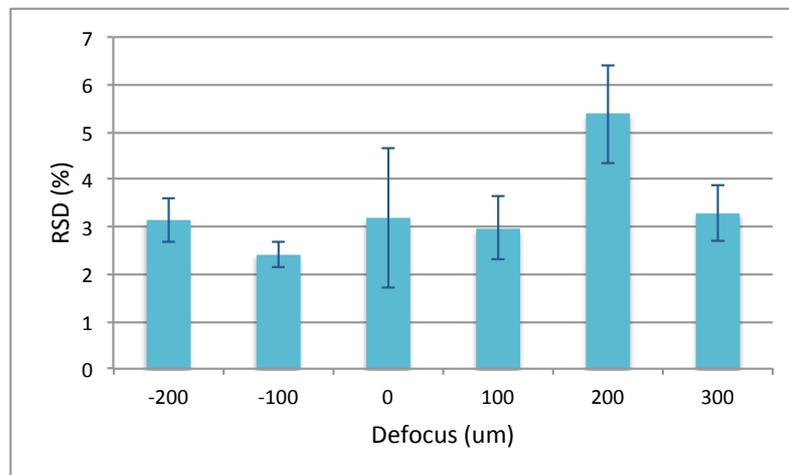


Figura 6.28. $\langle \text{RSD} \rangle \pm \text{SD}$ de la señal 42/29 para distintos valores de defocus.

Estabilidad de los cocientes X/IS.

En las figuras 6.29 y 6.30 se muestran los valores de los cocientes 55/42 y 232/42 para cada uno de los 6 *defocus* analizados. Los valores 0 y $300\ \mu\text{m}$ exhiben los resultados de mayor estabilidad (menor RSD) en el conjunto de los elementos estudiados. Para muchos de los elementos analizados, los resultados de 0 y $-100\ \mu\text{m}$ coinciden si se consideran los intervalos de incertidumbre.

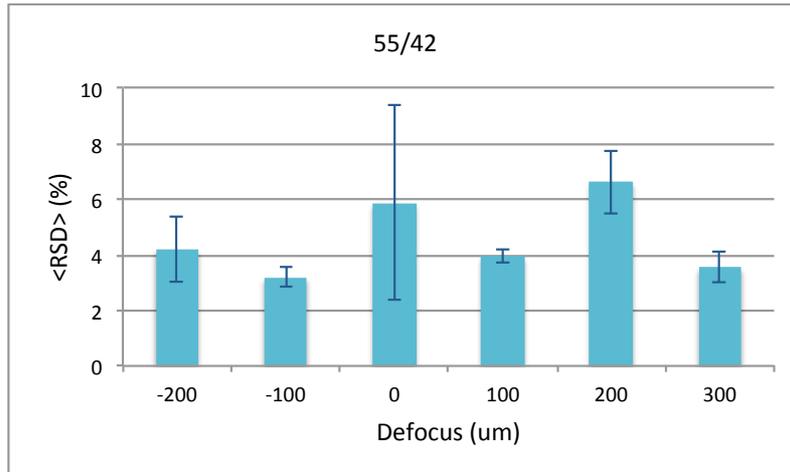


Figura 6.29. <RSD> ± SD de 55/42 para distintos valores de defocus.

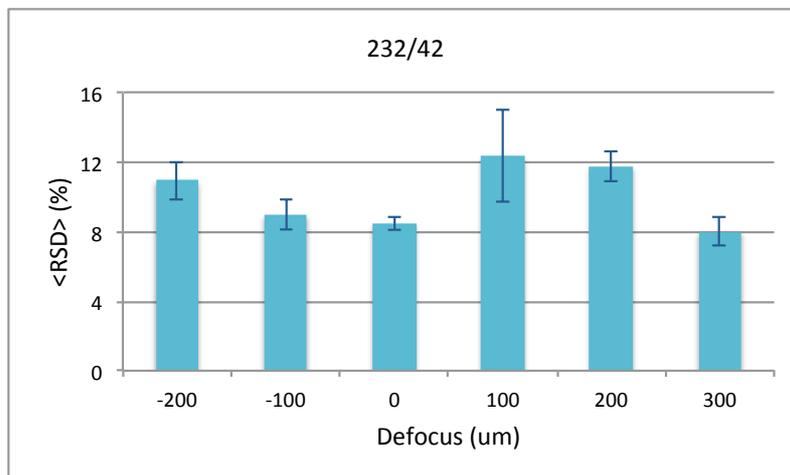


Figura 6.30. <RSD> ± SD de 232/42 para distintos valores de defocus.

6.1.4.2.2 Fraccionamiento elemental.

Índice de fraccionamiento.

En las figuras 6.31 y 6.32 se representan los valores del índice de fraccionamiento FI (Mn, Ca) y FI (Th, Ca) según el valor del parámetro *defocus*. Paralelamente a lo que se observa para el Mn y el Th, el resto de elementos presentan índices de fraccionamiento muy cercanos a 1, con pequeñas desviaciones para algunos valores de defocus, pero que abarcan el valor FI (X, IS)=1 dentro de su intervalo de incertidumbre. Por lo general, el valor de 300 μm es el que más se aleja de 1.

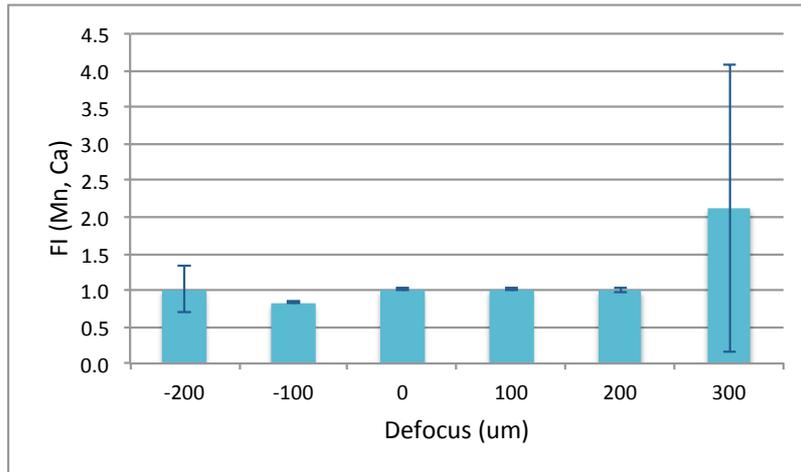


Figura 6.31. FI (Mn, Ca) \pm SD para distintos valores de defocus.

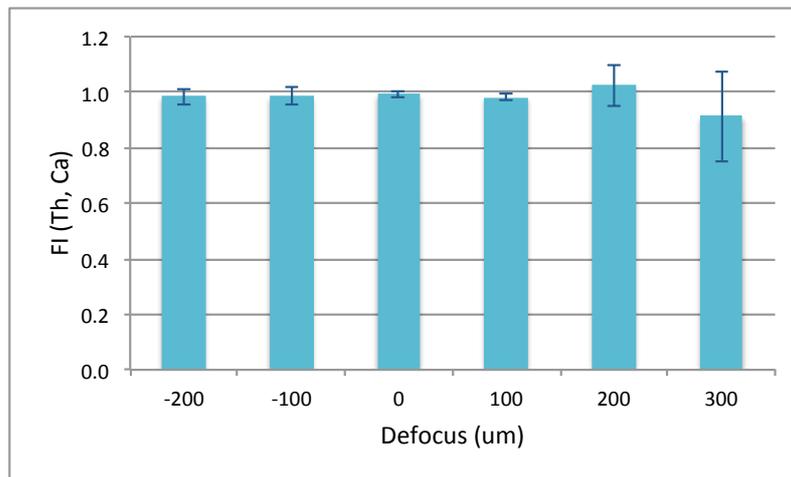


Figura 6.32. FI (Th, Ca) \pm SD para distintos valores de defocus.

Cociente U^+/Th^+ .

En la figura 6.33 se recoge el valor de cociente $\langle 238/232 \rangle$ para cada valor del *defocus*. No se aprecia una tendencia clara con la variación del parámetro, y en todos los casos el fraccionamiento es pequeño, aunque en ningún caso se alcanza el valor unitario (ausencia de fraccionamiento).

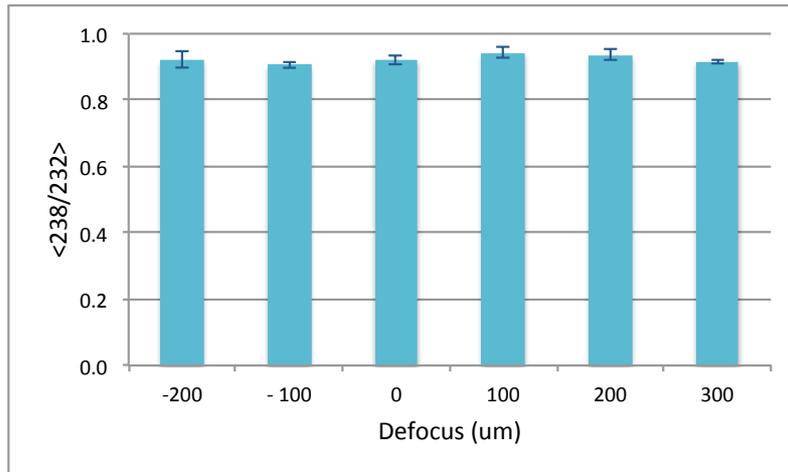


Figura 6.33. $\langle 238/232 \rangle \pm SD$ para distintos valores de defocus.

6.1.4.2.3 Óxidos e iones con carga 2+.

Iones con carga 2+.

La figura 6.34 muestra los valores del cociente 21/42. La formación de iones con carga 2+ es muy limitada en todas las configuraciones y alcanza un mínimo para un defocus de 100 μm sobre la superficie. Este valor mínimo coincide con el resultado obtenido para 0 μm , teniendo en cuenta el intervalo de incertidumbre de 1 SD.

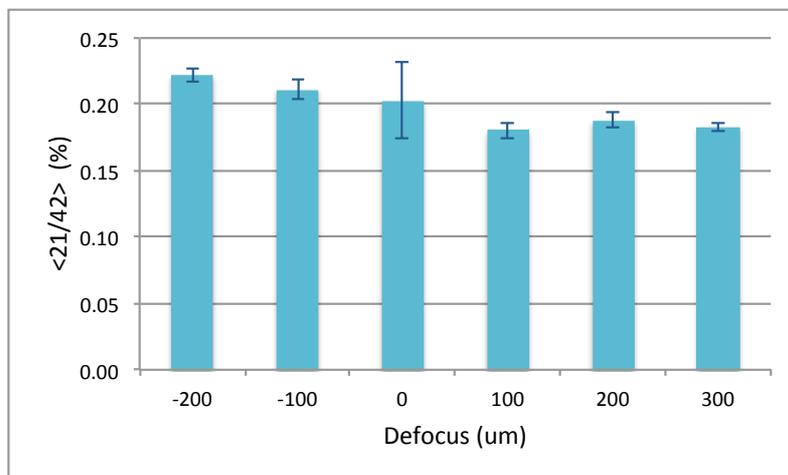


Figura 6.34. $\langle 21/42 \rangle \pm SD$ para distintos valores de defocus.

Óxidos.

La fracción de óxidos, representada en la figura 6.35 por el cociente 248/232, es mínima con el láser enfocado directamente sobre la superficie de la muestra. Al enfocarse por encima o por debajo, esta fracción crece, pero de manera más acentuada si es por debajo, es decir, en el interior de la muestra.

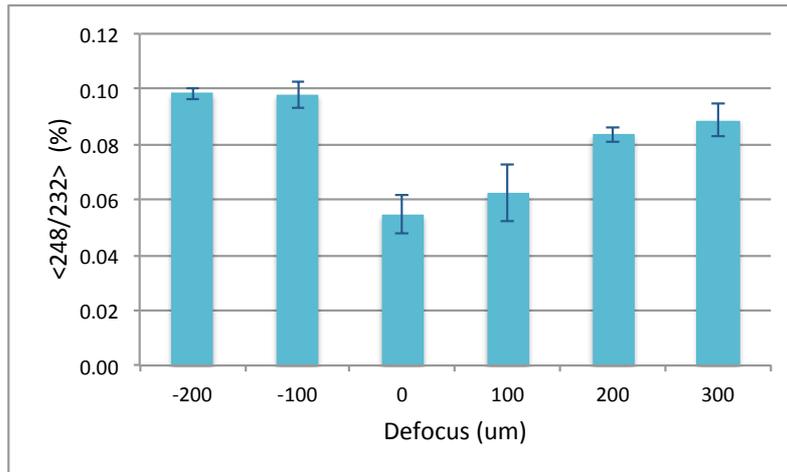


Figura 6.35. $\langle 248/232 \rangle \pm SD$ para distintos valores de defocus.

6.1.4.3 Resumen y conclusiones.

Los parámetros que miden la estabilidad señalan como valor óptimo 0 ó -100 μm . El fraccionamiento medido por el índice de fraccionamiento no presenta una clara tendencia y se mantienen en torno a 1, salvo para los valores obtenidos para 300 μm , que se distancian de 1 en la mayoría de los elementos. No ocurre lo mismo con el fraccionamiento descrito por el parámetro U^+/Th^+ , que no alcanza el valor unitario. Si bien el valor 100 μm es el de fraccionamiento menor, el cambio de este parámetro es mínimo a lo largo de 500 μm de variación del *defocus*, por lo que se deduce que la influencia de este parámetro en el fraccionamiento U^+/Th^+ es leve y no decisiva. El enfoque sobre la superficie procura niveles mínimos para los óxidos, y muy cercanos al mínimo en el caso de iones con carga 2+. En el caso de estos cationes, el mínimo se establece para 100 μm , pero el valor alcanzado no se distingue del correspondiente a 0 μm .

En la tabla 6.8 se resumen los resultados de la optimización del *defocus*. El valor óptimo para el conjunto de las figuras de mérito oscila entre -100 y 100 μm . A la vista de los resultados, la solución de compromiso es enfocar el haz en la superficie de la muestra, es decir, 0 μm .

Parámetro	Defocus (μm)
Ca^+/Si^+	-100
X/IS	0
FI (X, Ca)	0
U^+/Th^+	100
Carga 2+	100
Óxidos	0

Tabla 6.8. Resumen de valores óptimos para la cuarta parte.

6.1.5 Características de la muestra.

6.1.5.1 Desarrollo experimental.

En la quinta parte se estudia la influencia de las características de la muestra sobre los distintos parámetros y los fenómenos que cuantifican (estabilidad, fraccionamiento, óxidos y especies con carga 2+). Este paso es la antesala del análisis cuantitativo y es un paso esencial para asegurar aquellas condiciones instrumentales que procuren las mayores garantías para un análisis cuantitativo correcto.

El fraccionamiento es un factor crucial a la hora de emplear un material como patrón para análisis de concentraciones. El elemento que se va a determinar debe fraccionar de igual manera en el patrón y en la muestra. Las diferencias en la matriz de la muestra y el patrón pueden causar que un mismo elemento se comporte de manera diferente frente al fraccionamiento. Los vidrios 610, 612 y 614 presentan pequeñas diferencias en su matriz, aunque la composición nominal de las especies mayoritarias es la misma. El objetivo de esta parte es averiguar si las condiciones instrumentales óptimas para el 612 son adecuadas para emplear este vidrio como patrón para la determinación cuantitativa de concentraciones de una serie de elementos en vidrios cuya matriz es parecida (pero no idéntica). Para ello, el fraccionamiento elemental debe ser semejante en los tres vidrios, y el resto de parámetros deben ofrecer valores aceptables.

En la tabla 6.9 se resumen los parámetros que se mantienen fijos y aquéllos que se varían en la quinta parte:

Condiciones instrumentales parte 5		
Parámetros fijos		Parámetros variables
		Muestra 610, 612, 614
LA		
Spot size (µm)	200	
Energía (%)	60	
Frecuencia disparo (Hz)	20	
Velocidad de traslación (µm/s)	20	
Defocus (mm)	0	
ICP-MS		
Profundidad de muestreo (mm)	7	
Potencia RF (W)	1450	

Tabla 6.9. Parámetros fijos y variables de la quinta parte.

6.1.5.2 Resultados.

6.1.5.2.1 Estabilidad de la respuesta.

Estabilidad del cociente Ca^+/Si^+ .

En la figura 6.36 se representa la RSD de la señal 42/29 obtenida con las mismas condiciones instrumentales para los tres vidrios.

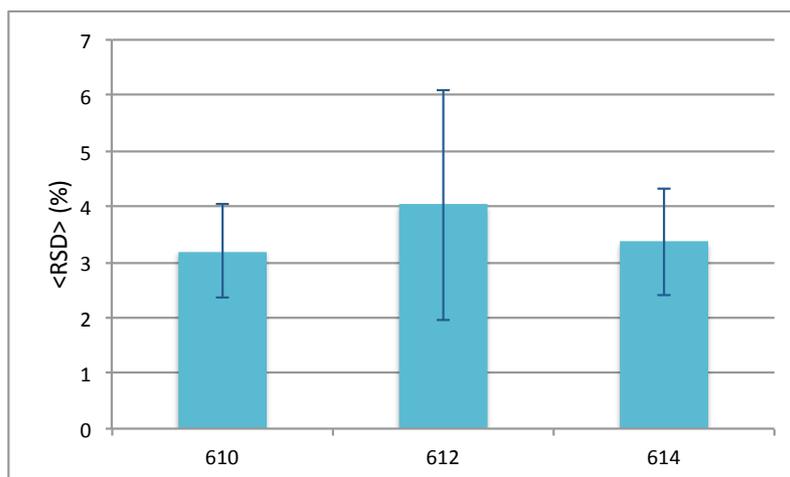


Figura 6.36. <RSD> ± SD de la señal 42/29 para distintos vidrios.

Concentración (µg/g)	610	612	614
Li	453±17 ²	40,24±1,21 ²	1,74 ³
Be	452±12 ²	34,8±0,8 ²	0,76 ³
Mn	485±10 ¹	39,6±0,8 ¹	1,37 ³
Ni	458,7±4 ¹	38,8±0,2 ¹	0,95 ¹
Cs	369±7 ²	40,51±1,13 ²	-
La	436±4 ²	38,6±2,2 ⁴	0,83±0,02 ¹
Tl	61,8±2,5 ¹	15,7±0,3 ¹	0,269±0,005 ¹
Pb	426±1 ¹	38,6±0,2 ¹	2,32±0,04 ¹
Th	457,2±1,2 ¹	37,79±0,08 ¹	0,748±0,006 ¹
U	461,5±1,1 ¹	37,38±0,08 ¹	0,823±0,002 ¹

Tabla 6.10. Concentraciones de los distintos elementos en los vidrios. ⁽¹⁾ Según el certificado; algunos valores están certificado, otros son valores de referencia o meramente informativos. ⁽²⁾ (Pearce, et al. 1997). ⁽³⁾ (Flem, et al. 2002). ⁽⁴⁾ (Berends-Montero, et al. 2006).

La estabilidad de la respuesta 42/29 de los tres vidrios coincide dentro de los intervalos de incertidumbre. No se observa una tendencia clara con la variación de la transparencia de las muestras.

Estabilidad de los cocientes X/IS.

En las figuras 6.37 y 6.38 se recoge la <RSD> de las señales X/IS correspondientes a Mn y Th en cada uno de los 3 vidrios. La estabilidad de la señal X/IS depende en este caso de la concentración relativa del elemento y el patrón interno. En los 3 vidrios la concentración (nominal) de Ca es la misma, pero la de los elementos estudiados no. Esta puede ser la razón de que, en muchos casos, la RSD de la señal X/IS sea más estable en el vidrio 610, y la estabilidad vaya decreciendo en el 612 y 614, conforme crece la transparencia. La tabla 6.10 recoge las concentraciones de la mayoría de los elementos (a excepción del Cs en el 614), obtenidas de diferentes fuentes. Como se puede apreciar, las concentraciones van decreciendo en sentido 610>612>614, al igual que la estabilidad.

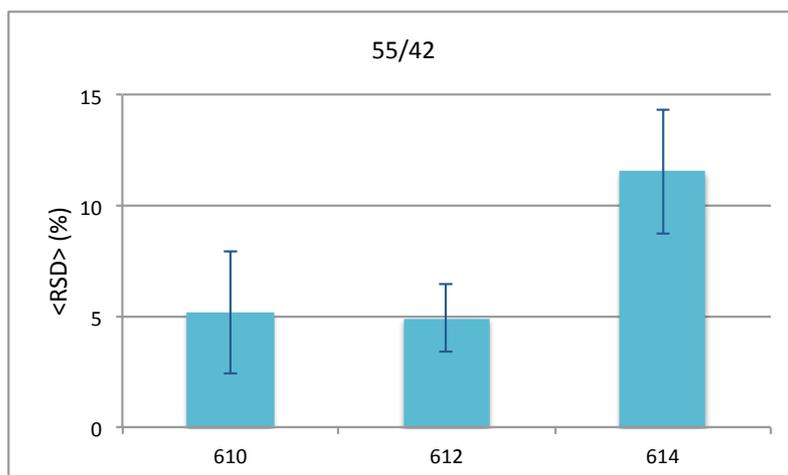


Figura 6.37. <RSD> ± SD de 55/42 para distintos vidrios.

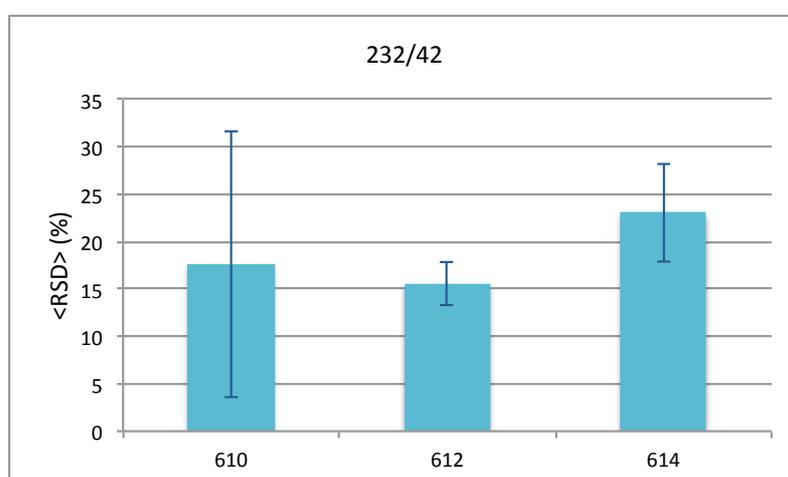


Figura 6.38. <RSD> ± SD de 232/42 para distintos vidrios.

6.1.5.2.2 Fraccionamiento elemental.

Índice de fraccionamiento.

Los índices de fraccionamiento de la mayoría de los elementos respecto al Ca toman los valores más cercanos a 1 para los vidrios 610 y 612. Es notable la diferencia entre estas dos muestras y el 614, tal y como ocurre en los casos del Mn y el Th (ver figuras 6.39) y 6.40. La incertidumbre de FI (X, Ca) es mayor para el vidrio 614, en muchos casos. Aunque los valores del parámetro son iguales para los 3 vidrios dentro de los intervalos de incertidumbre, los valores promedio de FI (X, Ca) son más parecidos entre sí para los vidrio 610 y 612, y a su vez ambos se diferencian del valor para el 614.

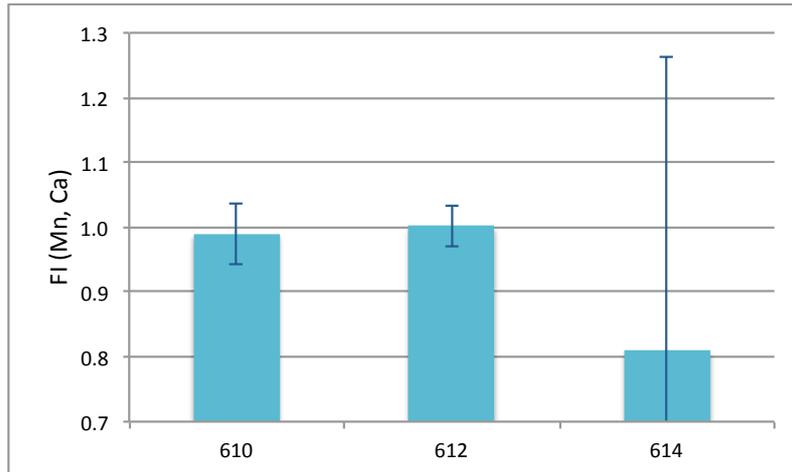


Figura 6.39. FI (Mn, Ca) \pm SD para distintos vidrios.

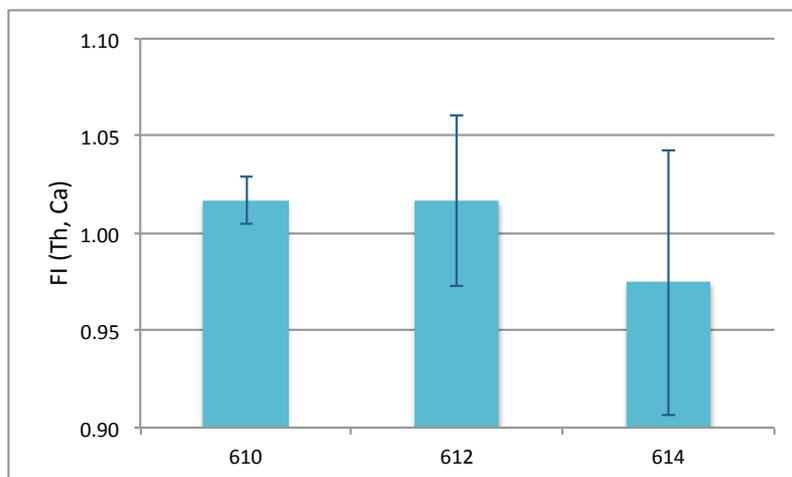


Figura 6.40. FI (Th, Ca) \pm SD para distintos vidrios.

Cociente U^+/Th^+ .

Las condiciones encontradas como óptimas para el 612 provocan un cierto fraccionamiento según el cociente U/Th en los otros dos vidrios. En este caso, sí puede apreciarse una tendencia con el aumento de la transparencia del material (ver figura 6.41). Los resultados no coinciden dentro de sus intervalos de incertidumbre.

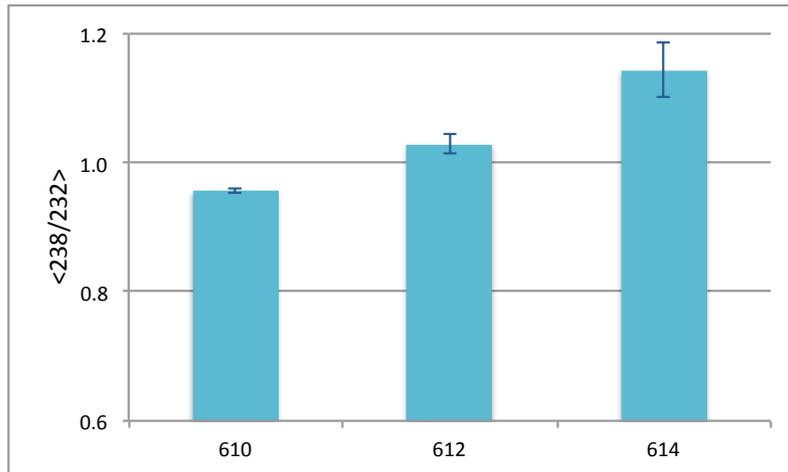


Figura 6.41. $\langle 238/232 \rangle \pm SD$ para distintos vidrios.

6.1.5.2.3 Óxidos e iones con carga 2+.

Iones con carga 2+.

No se observa ninguna tendencia en el nivel de iones con carga 2+ conforme varía la transparencia del vidrio, tal y como se observa en la figura 6.42. Los niveles hallados son similares para los vidrios 610 y 614, y ambos difieren del correspondiente al 612.

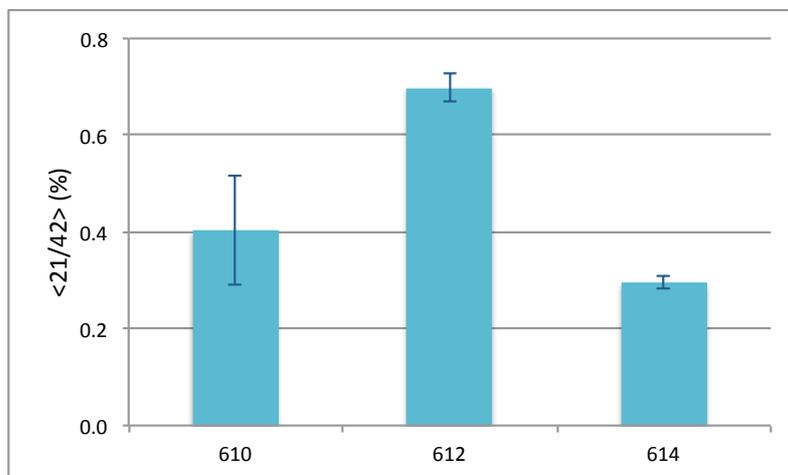


Figura 6.42. $\langle 21/42 \rangle \pm SD$ para distintos vidrios.

Óxidos.

Aunque el nivel de óxidos es menor para el 610 que para los otros dos vidrios (ver figura 6.43), en los tres casos el porcentaje entra dentro del rango habitual, por lo que estas condiciones instrumentales se consideran adecuadas para el análisis de los tres vidrios.

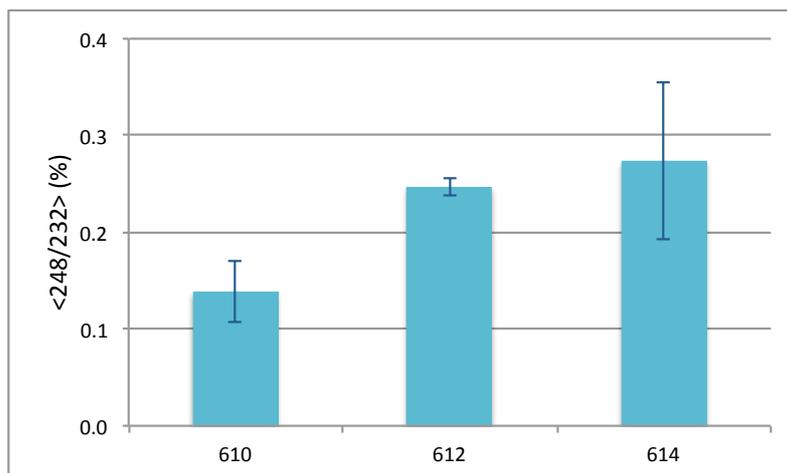


Figura 6.43. $\langle 248/232 \rangle \pm SD$ para distintos vidrios.

6.1.5.3 Resumen y conclusiones.

En esta etapa no existen valores óptimos, sino que se ha tratado de discernir si las condiciones halladas como más adecuadas para el vidrio 612 permiten analizar los vidrios 610 y 614 de la misma serie en condiciones semejantes. El fenómeno que se va a controlar en esta etapa es el fraccionamiento elemental. Si los elementos de interés fraccionan de la misma manera en matrices ligeramente diferentes, se puede abordar con ciertas garantías el análisis cuantitativo de dichos elementos, tomando como patrón interno el Ca. Lo que se ha encontrado es que, según el FI (X, Ca) los elementos de interés fraccionan de forma similar en los vidrios 610 y 612, siendo ligeramente distinto el caso del 614. Por otro lado, las condiciones halladas como óptimas para el vidrio 612 procuran un valor del cociente 238/232 muy cercano a 1 (ausencia de fraccionamiento), mientras que difieren de 1 en los otros vidrios. Este hecho puede ser debido a que las condiciones elegidas no sean las óptimas o, particularmente en el caso del 614, a que las concentraciones de ambos elementos no sean tan cercanas como en el caso del 612. Sin embargo, el fraccionamiento indicado por ambos factores (U^+/Th^+ y FI) parecen mostrar que dicho fraccionamiento es poco importante en estas condiciones. El resto de los parámetros (estabilidad, óxidos e iones con carga 2+) se encuentran dentro de los rangos típicos y se dan por válidos.

6.2 Análisis cuantitativo de vidrios por LA-ICP-MS.

6.2.1 Introducción y objetivo general.

En esta segunda parte del capítulo se realiza un análisis de cinco vidrios con una calibración de un único punto. Tal y como apuntan Arroyo et al. (Arroyo, et al. 2009), el análisis de concentraciones con calibración de un solo punto es una estrategia simple y válida para el análisis de rutina. En el presente trabajo se emplea este tipo de calibración como primera aproximación y para ajustarse al limitado número de patrones disponibles.

En una primera determinación se estudian dos vidrios de la serie 61X, y se emplea como patrón otro vidrio de la misma serie: para el análisis del 612 se calibra con el 610, y para el análisis del 614 se calibra con el 612. El objetivo de esta primera parte es hacer una primera

aproximación a una determinación cuantitativa de un conjunto de metales en vidrios cuando las matrices del patrón y la muestra coinciden.

En la segunda determinación, se analizan tres vidrios cuya matriz no coincide con la del patrón. El patrón es el 612 por la similitud de las concentraciones, y las muestras son los materiales certificados 1830, 1831 y 1411. En la sección 6.2.4 se dan detalles acerca de la composición de la matriz para cada uno de ellos, así como las concentraciones de algunos elementos.

6.2.2 Tratamiento de datos.

Para el cálculo de las concentraciones a partir de la calibración con un solo punto se emplea la expresión recogida en (Alamilla-Orellana, González-Gálvez, et al. 2013):

$$[X]_m = [X]_p \cdot \frac{\left[\frac{\dot{X}}{IS}\right]_m [IS]_m}{\left[\frac{\dot{X}}{IS}\right]_p [IS]_p}$$

Ecuación 6.1

donde:

- $[X]_m$ es la concentración del elemento X en la muestra,
- $[X]_p$ es la concentración del elemento X en el patrón,
- $\left[\frac{\dot{X}}{IS}\right]_m$ es la tasa de recuento promedio del elemento X en el intervalo elegido, dividido entre la tasa de recuento promedio del IS en el mismo intervalo, medido en la muestra,
- $\left[\frac{\dot{X}}{IS}\right]_p$ es la tasa de recuento promedio del elemento X en el intervalo elegido, dividido entre la tasa de recuento promedio del IS en el mismo intervalo, medido en el patrón,
- $[IS]_m$ es la concentración del patrón interno en la muestra, y
- $[IS]_p$ es la concentración del patrón interno en el patrón.

Las magnitudes $[X]_p$, $\left[\frac{\dot{X}}{IS}\right]_m$ y $\left[\frac{\dot{X}}{IS}\right]_p$ tienen una incertidumbre asociada: $\Delta[X]_p$, $\Delta\left[\frac{\dot{X}}{IS}\right]_m$ y $\Delta\left[\frac{\dot{X}}{IS}\right]_p$ respectivamente. La propagación cuadrática de errores, aplicada a la expresión [6.1] arroja la siguiente ecuación para la incertidumbre de la concentración del elemento X en la muestra, $\Delta[X]_m$:

$$\Delta[X]_m = \frac{[IS]_m}{[IS]_p} \left(\frac{IS}{\dot{X}}\right)_p^2 \sqrt{\left[A \cdot \Delta[X]_p^2 + B \cdot \Delta\left(\frac{\dot{X}}{IS}\right)_m^2 + C \cdot \Delta\left(\frac{\dot{X}}{IS}\right)_p^2\right]}$$

Ecuación 6.2

donde:

$$A = \left(\frac{\dot{X}}{IS}\right)_m^2 \left(\frac{\dot{X}}{IS}\right)_p^2$$

Ecuación 6.3

$$B = \left(\frac{\dot{X}}{IS}\right)_p^2 [X]_p^2$$

Ecuación 6.4

$$C = [X]_p^2 \left(\frac{\dot{X}}{IS}\right)_m^2$$

Ecuación 6.5

En ningún caso se toma en consideración la incertidumbre del IS, pues se deriva de la concentración de CaO en los vidrios, y en los certificados sólo consta el valor nominal.

Las concentraciones obtenidas de la aplicación de estas expresiones se comparan con las concentraciones certificadas o encontradas en la literatura de los diferentes elementos en cada uno de los vidrios. Estas concentraciones se encuentran en la tabla 6.10 para los vidrios 61X, y en la tabla 6.11 para los demás. Del 1411 no se han encontrado valores para las concentraciones de los elementos que se estudian, por lo que el vidrio 1411 constituye una buena aproximación a una muestra problema, pues si bien se desconocen las concentraciones de los elementos de interés, sí se dispone de información acerca de la concentración del IS elegido y de los compuestos que conforman la matriz del vidrio. Las concentraciones encontradas por LA-ICP-MS pueden ser comparadas con las obtenidas de la digestión y análisis por ICP-MS de líquidos, o con otras técnicas como XRF⁴⁶ de líquidos o de sólidos. Este tipo de comparaciones serían una forma de iniciar la recopilación de datos de diferentes fuentes que, en el caso de los vidrios 610, 612 y 614, entre otros, han permitido confeccionar exhaustivas tablas de datos de concentraciones de decenas de elementos en estos vidrios.

Concentración (µg/g)	1830	1831
Li		
Be		
Mn	10,1±0,6	13,6±0,9
Ni		
Cs		
La	1,6±0,1	2,6±0,2

⁴⁶ Fluorescencia de rayos X, del término inglés X-Ray Fluorescence.

Tl		
Pb		1,9±0,2
Th		
U		

Tabla 6.11. Concentraciones de algunos elementos en los vidrios 183X (Berends-Montero, et al. 2006).

6.2.3 Vidrios de igual matriz.

Los vidrios de la serie 61X tienen la misma matriz, cuya composición es: 72% SiO₂, 12% CaO y 2% Al₂O₃. En el apartado 6.1.5 se pudo comprobar cómo los tres vidrios de esta serie estudiados responden de forma similar a la ablación en las condiciones elegidas, y que el fraccionamiento presenta valores cercanos en los tres casos. Se aborda ahora la calibración de dos de los vidrios, empleando como patrón aquél cuya concentraciones sean superiores.

6.2.3.1 Análisis del 612 usando como patrón el 610.

Las concentraciones y recuperaciones obtenidas se recogen en la tabla 6.12.

Elemento	Valores certificados		Valores obtenidos		Recuperación (%)
	Concentración (µg/g)	Incertidumbre (µg/g)	Concentración (µg/g)	Incertidumbre (µg/g)	
Li	40,24	1,21	40	4	99
Be	34,3	0,8	36	3	105
Mn	39,6	0,8	41	2	104
Ni	38,8	0,2	60	80	155
Cs	40,51	1,13	36	3	89
La	38,6	2,2	24	2	62
Tl	15,7	0,3	21	3	134
Pb	38,6	0,2	49	8	127
Th	37,79	0,08	27	3	71
U	37,38	0,08	30	6	80

Tabla 6.12. Valores obtenidos para las concentraciones en el 612, usando como patrón el 610, y las recuperaciones relativas a los valores certificados.

6.2.3.2 Análisis del 614 usando como patrón el 612.

Las concentraciones y recuperaciones obtenidas se recogen en la tabla 6.13.

Elemento	Valores certificados		Valores obtenidos		Recuperación (%)
	Concentración (µg/g)	Incertidumbre (µg/g)	Concentración (µg/g)	Incertidumbre (µg/g)	
Li	1,74	-	4	1	241
Be	0,76	-	1	2	166
Mn	1,37	-	5	6	375
Ni	0,95	-	10	20	1161
Cs	-	-	2,4	0,2	-
La	0,83	0,02	1,1	0,6	131
Tl	0,269	0,005	0,370	0,065	138
Pb	2,32	0,04	3,1	0,4	135
Th	0,748	0,006	1,0	0,2	139
U	0,823	0,002	1,1	0,2	137

Tabla 6.13. Valores obtenidos para las concentraciones en el vidrio 614, usando como patrón el 612, y las recuperaciones relativas a los valores certificados.

Los resultados de la primera parte se obtienen calibrando con un patrón cuyas concentraciones son unas 10 veces mayores que las de la muestra. En la segunda parte hay dos órdenes de magnitud de diferencia entre las concentraciones de patrón y muestra. Las recuperaciones en el primer caso son notablemente mejores que en el segundo. De estos resultados se deduce que es esencial que el patrón y la muestra tengan concentraciones en el mismo orden de magnitud. A pesar de la notable diferencia en los órdenes de magnitud de las concentraciones de muestra y patrón en el segundo caso, los valores obtenidos son próximos a los certificados en 6 de 9 casos.

6.2.4 Vidrios de diferente matriz.

En esta segunda etapa se pretende explorar los límites de la calibración de un solo punto introduciendo diferencias entre la matriz del patrón y la de la muestra, mientras que se mantienen las concentraciones en el mismo orden. Se analizan los vidrios 1830, 1831 y 1411 usando como patrón el 612. Las matrices de estos 4 vidrios certificados son distintas, tal y como se puede apreciar en las tablas 6.14 y 6.15.

Componente	Concentración (% m/m)			
	612	1830	1831	1411
SiO ₂	72	73,7	73,08	58,04
Na ₂ O	14	13,75	13,32	10,14
CaO	12	8,56	8,2	2,18
Al ₂ O ₃	2	0,12	1,21	5,68

Tabla 6.14. Composición de mayoritarios de los vidrios 612, 1830, 1831 y 1411, según sus certificados.

Antes de comenzar con la calibración debe comprobarse que los elementos elegidos responden a la ablación de igual forma en los 4 vidrios. Se estudian algunas de las figuras de mérito de la optimización, y se comparan sus valores. El estudio de ciertos parámetros no aportaría la información deseada en el caso de los vidrios 1830, 1831 y 1411. La determinación del cociente U^+/Th^+ no tendría por qué indicar fraccionamiento, ya que se desconoce la concentración de U y Th en estos vidrios (si es que están presentes en el material) y si son iguales o distintas. Algo similar puede decirse del cociente 248/232, representante del nivel de óxidos.

Estabilidad del cociente Ca^+/Si^+ .

Según se observa en la figura 6.44, la respuesta 42/29 es más estable en los vidrios 1830, 1831 y 1411 que en el 612. La mayor estabilidad no es consecuencia de una concentración mayor de Ca o Si, ni siquiera de un mayor valor del cociente 42/29. Las concentraciones de Ca y Si son mayores en el 612, y la razón entre ellas también (ver tabla 6.15). Se deduce, por tanto, que las condiciones instrumentales resultan en procesos de ablación más estables para los vidrios 1830, 1831 y 1411.

	612	1830	1831	1411
[Ca]	$8,58 \times 10^4$	$6,12 \times 10^4$	$5,86 \times 10^4$	$1,56 \times 10^4$
[Si]	$3,37 \times 10^5$	$3,42 \times 10^5$	$3,42 \times 10^5$	$2,71 \times 10^5$
[Ca]/[Si]	0,25	0,18	0,17	0,06

Tabla 6.15. Concentración de Ca y Si (en $\mu g/g$) y su cociente, en los distintos vidrios.

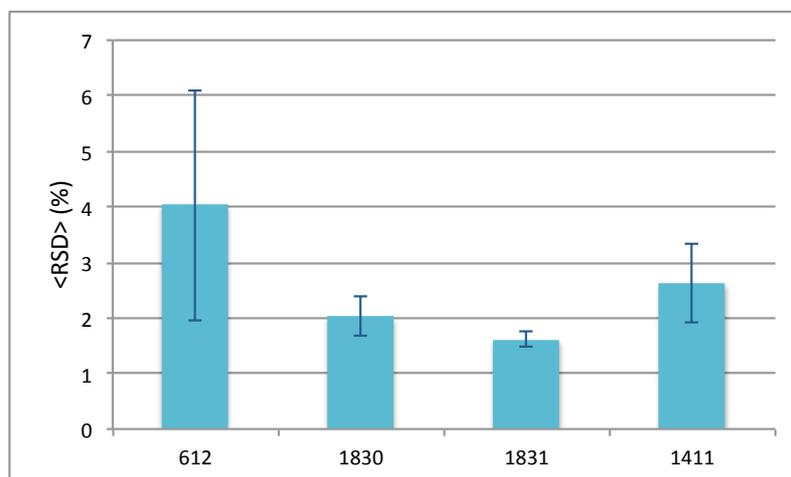


Figura 6.44. <RSD> ± SD de la señal 42/29 para distintos vidrios.

Estabilidad de los cocientes X/IS.

En las figuras 6.45 y 6.46 se representan los valores de <RSD> ± SD para X/IS correspondiente a Mn y Th, a modo de ejemplo; el resto de resultados pueden consultarse en el Anexo.

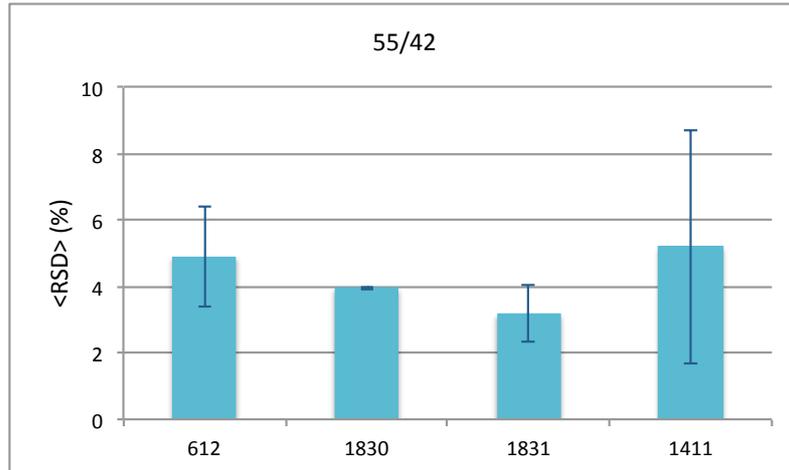


Figura 6.45. <RSD> ± SD de 55/42 para distintos vidrios.

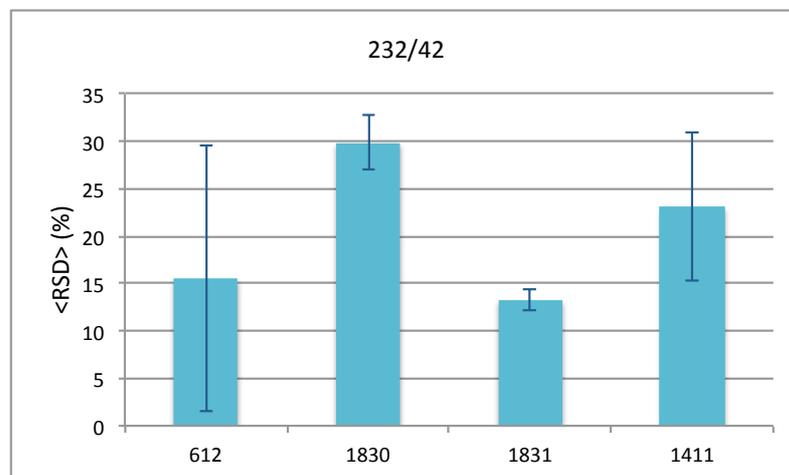


Figura 6.46. <RSD> ± SD de 232/42 para distintos vidrios.

Salvo los casos del Be y el La, las <RSD> son similares en los 4 vidrios. Resulta difícil asignar un origen a las diferencias de estabilidad, pues entran en juego varios parámetros: concentración del elemento X, concentración del IS y el fraccionamiento. Una dificultad adicional es que se desconoce la concentración de la mayoría de los elementos en los vidrios problema (salvo casos puntuales). Esta situación es la que se presenta durante el análisis de una muestra real. Se espera que aquellos elementos cuya estabilidad X/IS sea similar en los diferentes vidrios, presenten concentraciones en el mismo orden de magnitud.

Índice de fraccionamiento.

Las figuras 6.47 y 6.48 muestran los índices de fraccionamiento para Mn y Th en los 3 vidrios problema junto con el correspondiente valor para el 612.

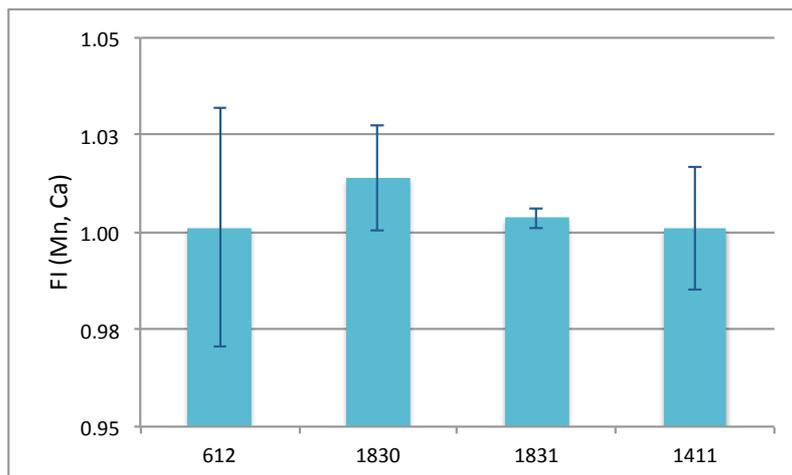


Figura 6.47. FI (Mn, Ca) \pm SD para distintos vidrios.

La mayor parte de los FI (X, Ca) en los 3 vidrios problema se encuentran dentro del rango 0,95-1,05 y resultan indistinguibles de los valores obtenidos para el 612, de manera semejante a lo que puede observarse para el Mn y el Th. El fraccionamiento descrito por FI (X, Ca) es semejante para los 4 vidrios.

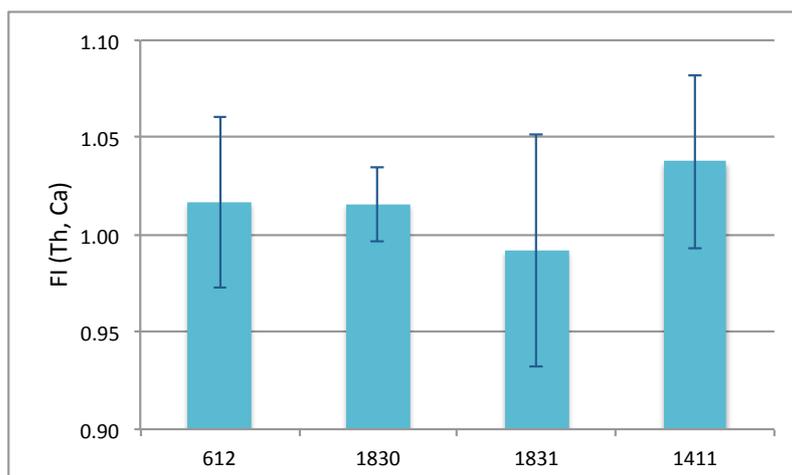


Figura 6.48. FI (Th, Ca) \pm SD para distintos vidrios.

Iones con carga 2+.

En la figura 6.49 se representa el valor de cociente 21/42 para los vidrios 1830, 1831 y 1411. El valor encontrado previamente para el 612 se recoge en la misma figura para facilitar la comparación. Aunque la concentración de Ca en los vidrios es diferente (ver tabla 6.15), no parece existir correlación entre la concentración de Ca y la formación de iones con carga 2+; es decir, el nivel representado por el cociente 21/42 no recibe influencia notable de la concentración de Ca, y es razonable pensar que, aún en los vidrios 1830, 1831 y 1411 representa el nivel aproximado de estas especies. El 612 exhibe una mayor fracción de iones con carga 2+ que los demás materiales, por lo que las condiciones instrumentales son aceptables para ellos y no requieren de modificación antes del análisis cuantitativo.

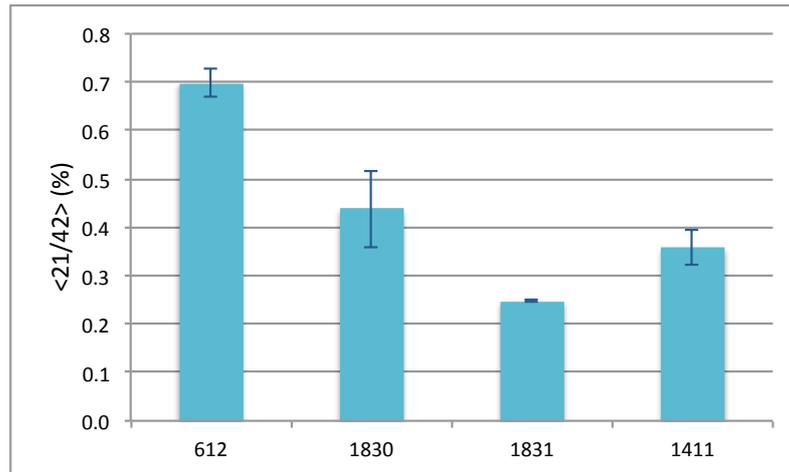


Figura 6.49. $\langle 21/42 \rangle \pm SD$ para distintos vidrios.

6.2.4.1 Análisis de 1830, 1831 y 1411 usando como patrón el 612.

En las tablas 6.16 a 6.18 se recogen los valores obtenidos para las concentraciones de los diferentes elementos estudiados.

1830			
Elemento	Concentración ($\mu\text{g/g}$)	Incertidumbre ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)
Li	5	1	10
Be	0,13	0,06	47
Mn	12,1	0,5	4
Ni	20	30	141
Cs	3,2	0,3	8
La	2	4	187
Tl	0,148	0,036	24
Pb	1,5	0,2	13
Th	0,255	0,053	21
U	0,299	0,057	19

Tabla 6.16. Concentraciones obtenidas para el 1830 usando como patrón el 612.

1831			
Elemento	Concentración ($\mu\text{g/g}$)	Incertidumbre ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)
Li	7,0	0,6	9
Be	0,118	0,045	38
Mn	14,1	0,6	4
Ni	10	10	141
Cs	1,8	0,2	9

La	2,6	0,6	22
Tl	0,084	0,017	20
Pb	1,9	0,2	12
Th	0,685	0,084	12
U	0,25	0,12	47

Tabla 6.17. Concentraciones obtenidas para el 1831 usando como patrón el 612.

1411			
Elemento	Concentración (µg/g)	Incertidumbre (µg/g)	RSD (%)
Li	7,0	0,7	10
Be	0,39	0,12	30
Mn	12,4	0,5	4
Ni	5	7	141
Cs	1,8	0,2	9
La	4	3	74
Tl	0,293	0,043	15
Pb	27	4	13
Th	0,78	0,12	15
U	0,330	0,087	26

Tabla 6.18. Concentraciones obtenidas para el 1411 usando como patrón el 612.

Se dispone de poca información acerca de estos vidrios. Berends-Montero et al., (Berends-Montero, et al. 2006) recogen algunos valores de 1830 y 1831 (ver tabla 6.22), pero no se ha encontrado ningún dato correspondiente al 1411.

Para aquéllos elementos cuya concentración se puede comparar con (Berends-Montero, et al. 2006), las recuperaciones son aceptables (ver tabla 6.30).

Elemento/vidrio	Concentración (µg/g)		Recuperación (%)
	Este trabajo	(Berends-Montero, et al. 2006)	
Mn, 1830	12,1±0,5	10,1±0,6	120
Mn, 1831	14,1±0,6	13,6±0,9	104
La, 1830	2±4	1,6±0,1	125
La, 1831	2,6±0,6	2,6±0,2	100
Pb, 1831	1,9±0,2	1,9±0,2	100

Tabla 6.30. Recuperación de algunas concentraciones respecto a valores encontrados por (Berends-Montero, et al. 2006).

6.3 Resumen y conclusiones.

En el presente capítulo se ha realizado un ejercicio de optimización del equipo de LA-ICP-MS y el análisis cuantitativo de vidrios de dificultad creciente con calibración de un solo punto. Se han estudiado 7 parámetros instrumentales en 4 etapas. En cada etapa se ha determinado el valor óptimo de una pareja de estos parámetros (o de uno solo), en base a su influencia sobre 6 figuras de mérito que aportan información sobre la estabilidad de la respuesta instrumental, el fraccionamiento elemental y la presencia de especies interferentes comunes. Una vez finalizada la optimización, que se ha realizado con un vidrio de referencia de composición bien conocida, se ha calibrado el instrumento con el mismo vidrio y se ha determinado la concentración de varios elementos en otros dos vidrios de referencia, cuya matriz es igual a la del patrón. Como se mencionó en los capítulos 4 y 5, el fraccionamiento elemental es un fenómeno con gran influencia sobre la exactitud de los análisis por LA-ICP-MS, y es aconsejable que muestra y patrón tengan la misma matriz, pues el fraccionamiento elemental depende, en gran medida, de la matriz en la que se desee determinar la concentración de un elemento. El objetivo del siguiente paso ha sido extender las posibilidades de la optimización y la calibración, abordando la determinación de la concentración del mismo conjunto de elementos en dos vidrios de referencia (1830, 1831) cuya matriz y transparencia no son exactamente iguales a la del patrón. Se han comparado las concentraciones obtenidas con las publicadas por otros autores. De la comparación se deduce que aún si existen diferencias en las concentraciones relativas de los componentes mayoritarios, es posible determinar las concentraciones de algunos elementos. El último paso ha sido abordar el análisis cuantitativo de un vidrio certificado sólo en sus componentes mayoritarios, pero del que se desconoce el perfil de minoritarios.

Del trabajo realizado se obtienen dos aportes clave:

1. Se ha diseñado un método de optimización que contiene 6 marcadores que dan información sobre algunas características importantes de un ensayo de LA-ICP-MS/MS. La optimización secuencial de los 6 marcadores puede aplicarse a cualquier material susceptible de ser analizado por LA-ICP-MS/MS. Al finalizar el proceso, el instrumento se encuentra en una configuración adecuada para la determinación cuantitativa de concentraciones elementales. En este trabajo se ha elegido el vidrio, por ser un material idóneo para ablación láser: es macizo, homogéneo, fácil de manejar y conservar y existen varios materiales certificados con esta matriz. Pero el método no está limitado a vidrios, sino que pretende ser aplicado a distintos materiales que puedan ser objeto de análisis en el futuro.
2. Las condiciones instrumentales que han resultado óptimas de acuerdo al estudio realizado serán las que se empleen en futuros análisis de vidrios. Aunque la matriz vidrio puede presentar modificaciones en su composición de mayoritarios, las condiciones determinadas en este trabajo son un punto de partida sobre el que realizar un ajuste fino.

CAPÍTULO 7: RESUMEN Y CONCLUSIONES.

7. Resumen y conclusiones.

En el presente capítulo se resume el trabajo realizado a lo largo de esta tesis y sus conclusiones principales, así como las líneas de trabajo futuro.

1. En la primera parte, se ha descrito en profundidad un equipo de ICP-MS/MS en su aplicación al análisis de líquidos, así como sus limitaciones. Una de ellas, quizás la de más impacto sobre la exactitud de los resultados, es la presencia de interferencias isobáricas, ya sea por solapamiento entre isótopos de distintos elementos, o por iones poliatómicos. Se han estudiado tres casos que se consideran representativos: hierro, selenio y vanadio. Los interferentes que afectan a los isótopos de estos elementos (a los más usados, al menos) están constituidos por átomos de especies muy abundantes en el plasma, en el aire o en los reactivos más habitualmente utilizados en ICP-MS: Ar, Kr, Cl, N, O e H. De los 4 gases disponibles en el instrumento, se han elegido dos: hidrógeno y helio. El helio es el único gas inerte y se emplea en el modo colisión. El hidrógeno es el gas reactivo del que se han encontrado más referencias en la literatura, y resulta interesante por su amplio espectro de acción. Se estudia un caso intermedio, denominado *mixto*, en el que, al flujo variable de hidrógeno se añade un pequeño caudal de helio, de valor constante.

En el caso del hierro se descarta el modo mixto, pues no se ha encontrado ningún valor del flujo de H que, sumado a los 2 mL/min de He, resulte en un cociente de las tasas de recuento 56/57 cercano a la razón isotópica que se encontraría en ausencia de interferencias. Tanto el modo H como el He son capaces de eliminar las interferencias que recaen sobre los m/z estudiados; en el caso del He 3.5 mL/min es el flujo óptimo; cuando se usa H, el valor es algo mayor: 5 mL/min. Entre ambas opciones existe una diferencia que hace más recomendable el modo H: la relación señal/ruido ϵ . La configuración más favorable es medir el Fe m/z=56 amu, en modo H con un caudal en torno a 5 mL/min.

En el caso del selenio se descarta el modo He por la baja sensibilidad al analito cuando se establece el flujo de gas necesario para eliminar las interferencias. Tanto el modo H como el mixto procuran valores aceptables para los cocientes de los m/z 76, 78 y 80, además, para caudales semejantes de hidrógeno: 3 mL/min en modo reacción y 2.5 mL/min en modo mixto. De nuevo, es la relación señal/ruido la que señala la mejor de las dos opciones, favoreciendo al modo reacción con m/z=78 amu sobre el mixto.

Finalmente, el caso del vanadio es mejor resuelto empleando He. La presencia de H en la celda no sólo es ineficaz para eliminar las interferencias que convergen en m/z=51 amu, sino que contribuye a la generación de nuevos iones poliatómicos que recaen en el único isótopo de utilidad práctica para determinar el V. El rango de valores óptimos de He en este caso es de 3 a 5 mL/min.

2. En la segunda parte se describe el acoplamiento de un equipo de ablación láser al ICP-MS/MS, para permitir el análisis directo de sólidos. Se describen los principales fenómenos que intervienen en la interacción láser-materia y los aspectos prácticos del acoplamiento de los dos instrumentos. Paralelamente a lo que ya se hizo en el análisis de líquidos, se describen las principales fortalezas y debilidades de la técnica.

Se propone un procedimiento para minimizar la influencia de las limitaciones sobre el análisis de muestras de vidrio. Se proponen 6 figuras de mérito que dan información acerca de la

estabilidad del proceso de análisis, el fraccionamiento elemental y la presencia de óxidos y especies con carga 2+.

El control de la estabilidad abarca desde la interacción láser-materia hasta la deriva instrumental en el ICP-MS/MS. Aunque es imposible separar las distintas fuentes de inestabilidad de la respuesta instrumental, se eligen dos figuras de mérito que están influidas de forma decisiva por los procesos de generación y transporte del aerosol, por lo que se espera que describan principalmente el efecto de estas dos etapas.

El origen del fraccionamiento tampoco se limita a una única etapa; se han identificado posibles causas en las tres fases en las que se divide habitualmente un análisis por LA-ICP-MS: generación del aerosol, transporte hasta el ICP-MS y medida en el propio espectrómetro. Las dos figuras de mérito propuestas en este trabajo son de uso extendido en la literatura. El cociente U/Th se emplea sólo en aquellos vidrios en los que las concentraciones de U y Th sean similares. Este parámetro comenzó a usarse porque los primeros vidrios certificados disponibles, los de la serie 61X del NIST, cumplían esta condición. Se eligen U y Th porque tanto sus masas atómicas como sus potenciales de primera ionización son parecidos. Debido a estas dos características del U y el Th, su comportamiento frente a la ionización en el plasma del ICP-MS y las lentes de iones es semejante. El fraccionamiento reflejado por este parámetro tendrá su origen más probable fuera del ICP-MS/MS. Aunque existe un fraccionamiento cuyo origen es la interacción del haz de iones con las lentes, y de los iones entre sí (como los efectos de carga espacial⁴⁷) éste está mejor estudiado y controlado que el debido a la etapa de ablación.

De manera análoga a como se hace en ICP-MS de líquidos, es habitual en el caso del análisis de sólidos, controlar y minimizar la presencia de óxidos y especies con carga 2+.

La optimización consta de 5 partes. En cada una de ellas se optimiza uno o dos parámetros, manteniendo los demás fijos. Al parámetro que se estudia se le asignan valores dentro del rango de trabajo habitual y en cada una de las configuraciones resultantes se registran los valores de las 6 figuras de mérito. Tras la comparación de todas ellas, se elige un valor como el óptimo, que queda fijo para el resto del procedimiento. Al finalizar todo el procedimiento el equipo se encuentra en la configuración más adecuada para analizar vidrios cuya matriz sea parecida a la del material certificado que se ha empleado para la optimización.

Para comprobar que efectivamente la configuración encontrada es adecuada para lograr la determinación correcta de la concentración de una serie de elementos, se analizan dos vidrios de la serie 61X, usando como patrón otro vidrio de la serie. De los resultados obtenidos se deduce que es posible realizar un análisis cualitativo de las concentraciones de diferentes elementos en los vidrios, aún si el orden de magnitud de las concentraciones de dichos elementos no coincide en muestra y patrón. Si se pretende realizar un análisis cuantitativo, es esencial que ambas concentraciones sean próximas. Esta circunstancia no siempre se da en LA-ICP-MS/MS.

En numerosas aplicaciones no se dispone de un material certificado cuya matriz coincida exactamente con la de la muestra problema. Se pretende explorar hasta qué punto es válida la configuración optimizada con un vidrio para cuantificar concentraciones en otros vidrios de matriz ligeramente diferente. Para comprobarlo se analizan los vidrios 1830 y 1831 usando como patrón el 612. La matriz de los vidrios 1830 y 1831 difiere de la del 612 en las

⁴⁷ [Ver el glosario.](#)

concentraciones relativas de los componentes mayoritarios, pero los componentes coinciden. Los resultados obtenidos para aquéllos elementos cuya concentración se ha hallado en la literatura, coinciden con los derivados del análisis. Se concluye que, si las matrices de patrón y muestra coinciden en sus componentes mayoritarios pero no en sus concentraciones relativas, es posible abordar un análisis cuantitativo con ciertas garantías.

El último paso es el análisis de una muestra certificada sólo en sus componentes mayoritarios, pero de la que se desconoce la composición de minoritarios, el vidrio 1411. Este sería un caso intermedio entre una muestra conocida y otra completamente desconocida. Del certificado se obtiene la concentración del IS, que, en el caso de una muestra real debería determinarse por otras técnicas. Este último paso enlaza con el trabajo futuro.

3. El trabajo aquí descrito tiene una continuación natural con varias líneas.

Una de ellas es la determinación de las concentraciones de los mismos elementos ya estudiados para el vidrio 1411, por otras técnicas, con fines comparativos y de validación interna. Sería interesante también para aquellos elementos de los vidrios 1830 y 1831 de los que no se ha encontrado referencia en la literatura. Este trabajo puede quedarse en un estudio local y emplearse para los análisis de rutina, o podría extenderse y sentar las bases de un ejercicio interlaboratorio con el objetivo de caracterizar estos tres vidrios hasta ahora poco utilizados.

Por otro lado, este mismo trabajo de cuantificación debería llevarse a cabo con más un patrón, y comparar la exactitud y precisión obtenida por ambas calibraciones: de uno y varios puntos.

Finalmente, el método de optimización aquí descrito y aplicado a vidrios, puede extenderse a otras muestras de diferente naturaleza. Este es el objetivo global de esta tesis, poner a punto un equipo de ablación láser acoplado a un ICP-MS ya existente previamente, y diseñar un método de optimización de variables que permita analizar un amplio espectro de matrices, que hasta ahora quedaban fuera del abanico de ensayos analíticos ofrecido por la Universidad de Sevilla.

BIBLIOGRAFÍA

Bibliografía

(Aeschliman et al. 2003) Aeschliman, D.B., S.J. Bajic, D.P. Baldwin, y R.S. Houk. «High-speed digital photographic study of an inductively coupled plasma during laser ablation: comparison of dried solution aerosols from a microconcentric nebulizer and solid particles from laser ablation.» *J. Anal. At. Spectrom.* 18, nº 9 (2003): 1008-1014.

(Aeschliman, Bajic et al. 2004) Aeschliman, D.B., S.J. Bajic, D.P. Baldwin, y R.S. Houk. «Multivariate pattern matching of trace elements in solids by laser ablation inductively coupled plasma-mass spectroscopy: source attribution and preliminary diagnosis of fractionation.» *Anal. Chem.* 76, nº 11 (2004): 3119-3125.

(Agilent Technologies 2012) Agilent Technologies. «Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-MS Winter Plasma Conference (Posters Compendium).» Agilent Technologies, 2012.

(Agilent Technologies 2013) *Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-MS. MassHunter Workstation Usar Guide, Rev. A.* Agilent Technologies, 2013.

(Alamilla, et al. 2013) Alamilla, F., M. Calcerrada, C. García-Ruiz, y M. Torre. «Forensic discrimination of blue ballpoint pens on documents by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry and multivariate analysis.» *Forensic Sci. Internat.* 228 (2013): 1-7.

(Alamilla-Orellana, et al. 2013) Alamilla-Orellana, F., C. González-Gálvez, M. Torre-Roldán, y C. García-Ruiz. «Applications of laser-ablation-inductively-coupled plasma-mass spectrometry in chemical analysis of forensic evidence.» *Tr. Anal. Chem.* 42 (2013): 1-33.

(Anicich 1993) Anicich, V.G. «Evaluated bimolecular ion-molecule gas phase kinetics of positive ions for use in modelling planetary atmospheres, cometary comae and interstellar clouds.» *J. Phys. Chem. Ref. Data* 22 (1993): 1469.

(Arnold, et al. 2007) Arnold, D.E., H. Neff, M.D. Glascock, y R.J. Speakman. «Sourcing the palygorskite used in Maya Blue: a pilot study comparing the results of INAA and LA-ICP-MS.» *Lat. Am. Antiq.* 18, nº 1 (2007): 44-58.

(Arnold, Harvey and Weiss 2008) Arnold, T., J.N. Harvey, y D.J. Weiss. «An experimental and theoretical investigation into the use of H for the simultaneous removal of ArO⁺ and ArOH⁺ isobaric interferences during Fe isotope ratio analysis with collision cell based multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry.» *Spectrochim. Acta Part B* 63 (2008): 666-672.

(Arroyo, et al. 2009) Arroyo, L., T. Trejos, P.R. Gardinali, y J.R. Almirall. «Optimization and validation of a laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry method for the routine analysis of soils and sediments.» *Spectrochimica Acta Part B* 64 (2009): 16-25.

(Audetat, Günther and Heinrich 1998) Audetat, A., D. Günther, y C.A. Heinrich. «Formation of a magmatic-hydrothermal ore deposit: insights with LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions.» 279, nº 5359 (1998): 2091-2094.

(Bandura, Baranov and Tanner 2001) Bandura, D.R., V.I. Baranov, y S.D. Tanner. «Reaction chemistry and collisional processes in multipole devices for resolving isobaric interferences in ICP-MS.» *Fresenius' J. Anal. Chem.* 370 (2001): 454-470.

(Bandyopadhyaya, Lall and Friedlander 2004) Bandyopadhyaya, R., A.A. Lall, y S.K. Friedlander. «Aerosol dynamics and the synthesis of fine solid particles.» 139, nº 3 (2004): 193-199.

(Barinaga and Koppenaal 1994) Barinaga, C.J., y D.W. Koppenaal. «Ion trap mass spectrometry with an inductively coupled plasma source.» *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 8 (1994): 71-76.

(Bauer and Limbeck 2015) Bauer, G., y A. Limbeck. «Quantitative analysis of trace elements in environmental powders with laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry using non-sample-corresponding reference materials for signal evaluation.» *Spectrochim. Acta Part B* 113 (2015): 63-69.

(Beauchemin, McLaren and Herman 1987) Beauchemin, D., J.W. McLaren, y S.S. Herman. «Study of the effects of concomitant elements in inductively coupled plasma mass spectrometry .» *Spectrochim. Acta Part B* 42 (1987): 467-490.

(Beck and Neff 2007) Beck, M.E., y H. Neff. «Hohokam and Patayan interaction in southwestern Arizona: evidence from ceramic compositional analyses.» *J. Archaeol. Sci.* 34, nº 2 (2007): 289-300.

(Berends-Montero, et al. 2006) Berends-Montero, S., W. Wiarda, P. de Joode, y G. van der Peijl. «Forensic analysis of float glass using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS): validation of a method.» *J. Anal. At. Spectrom.* (The Royal Society of Chemistry) 21 (2006): 1185-1193.

(Bleiner and Günther 2001) Bleiner, D., y D. Günther. «Theoretical description and experimental observation of aerosol processes in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry.» *J. Anal. At. Spectrom.* 16 (2001): 449-456.

(Bolea-Fernández, et al. 2017) Bolea-Fernández, E., L. Balcaen, M. Resano, y F. Vanhaecke. «Overcoming spectral overlap via inductively coupled plasma- tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS). A tutorial review.» *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017.

(Borisov, Mao and Russo 2000) Borisov, Oleg V., Xianglei Mao, y Richard E. Russo. «Effects of crater development on fractionation and signal intensity during laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry.» *Spectrochimica Acta Part B* (Elsevier) 2000, nº 55 (2000): 1693-1704.

(Budd, et al. 1998) Budd, P., J. Montgomery, A. Cox, P. Krause, B. Barreiro, y R.G. Thomas. «The distribution of lead within ancient and modern human teeth: Implications for long-term and historical exposure monitoring.» *Sci. Total Environ.* 220, nº 2-3 (1998): 121-136.

(Callies, et al. 1998) Callies, G., H. Schittenhelm, P. Berger, y H. Hugel. «Modeling the expansion of laser-evaporated matter in argon, helium and nitrogen and the condensation of clusters.» *Appl. Surf. Sci.*, nº 129 (1998): 134-141.

(Cameron, et al. 2016) Cameron, L., L. Baumgartner, G. Butler, D. Bucher, y D.-C. Lou. «Using otolith microchemistry to differentiate between stocked and unstocked Australian bass (*Perca latipes*).» *Fisheries Res.* 183 (2016): 86-91.

(Cecil and Neff 2006) Cecil, L.G., y H. Neff. «Postclassic Maya slips and paints and their relationship to socio-political groups in El Petén, Guatemala.» *J. Archaeol. Sci.* 33, nº 10 (2006): 1482-1491.

(Cochrane and Neff 2006) Cochrane, E.E., y H. Neff. «Investigating compositional diversity among Fijian ceramics with laser ablation- inductively coupled plasma- mass spectrometry (LA-ICP-MS): implications for interaction studies on geologically similar islands.» 33, nº 3 (2006): 378-390.

(Coedo, Padilla and Dorado 2005) Coedo, A.G., I. Padilla, y M.T. Dorado. «Determination of minor elements in steelmaking flue dusts using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry.» *Talanta* 67 (2005): 136-143.

(Creed, Brokoff and Martin 1994) Creed, J. T., C. A. Brockhoff, y T. D. Martin. «Method 200.8, Determination of trace elements in waters and wastes by inductively coupled plasma mass spectrometry, Revisión 5.4.» Environmental monitoring systems laboratory, Office of research and development, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati (Ohio), 1994.

(Cromwell and Arrowsmith 1995) Cromwell, E.F., y P. Arrowsmith. «Semiquantitative analysis with laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry.» *Anal. Chem.* 67 (1995): 131-138.

(Cucina, Dudgeon and Neff 2007) Cucina, A., J. Dudgeon, y H. Neff. «Methodological strategy for the analysis of human dental enamel by LA-ICP-MS.» *J. Archaeol. Sci.* 34, nº 11 (2007): 1884-1888.

(Czas, et al. 2012) J. Czas, K.P. Jochum, B. Stoll, U. Weis, Q.C. Yang, D.E. Jacob y M.O. Andreae. «Investigation of matrix effects in 193 nm laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry analysis using reference glasses of different transparencies.» *Spectrochim. Acta B At. Spectrosc.*, nº 78 (2012): 20-28.

(Dalpé, et al. 2010) Dalpé, C., P. Hudon, D.J. Ballantyne, D. Williams, y D. Marcotte. «Trace element of rough diamond by LA-ICP-MS: A case of source discrimination?.» *J. Forensic Sci.* 55, nº 6 (2010): 1443-1456.

(De Raedt, et al. 2001) De Raedt, J., K. Janssens, J. Veeckman, L. Vincze, B. Vekemans, y T.E. Jeffries. «Trace analysis for distinguishing between Venetian and façon-de-Venise glass vessels of the 16th and 17th century.» *J. Anal. At. Spectrom.* 16, nº 9 (2001): 1012-1017.

(Deconinck, et al. 2006) Deconinck, I., C. Latkoczy, D. Günther, F. Govaert, y F. Vanhaecke. «Capabilities of laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry for (trace) analysis of car paints for forensic purposes.» *J. Anal. at. Spectrosc.* 21 (2006): 279-287.

(Devos, et al. 2000) Devos, W., M. Senn-Luder, C. Moor, y C. Salter. «Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for spatially resolved trace analysis of early-medieval archaeological iron finds.» *Fresenius' J. Anal. Chem.* 366, nº 8 (2000): 873-880.

(D'Oriano, et al. 2008) D'Oriano, C., S. Da Pelo, F. Podda, y F. Cioni. «Laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS): setting operating conditions and instrumental performance.» *Periodico di Mineralogia* 77, nº 3 (2008): 65-74.

(Douglas 1985) Douglas, D.J. *SSC Workshop on applications of ICP-MS*. Toronto, 1985.

(Douglas 1989) Douglas, D.J. «Some current perspectives on ICP-MS .» *Can. J. Spectrosc.* 34 (1989): 38-49.

(Dressler, et al. 2010) Dressler, V.L., D. Pozebon, M.F. Mesko, U. Kumtabtim, B.J. Wu, y S. Becker. «Biomonitoring of essential and toxic metals in single hair using on-line solution-based calibration in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry.» *Talanta* 82 (2010): 1770-1777.

(Du and Houk 2000) Du, Z., y R.S. Houk. «Attenuation of metal oxide ions in inductively coupled plasma mass spectrometry with hydrogen in a hexapole collision cell.» *J. Anal. At. Spectrom.* 15 (2000): 383-388.

(Duwe and Neff 2007) Duwe, S., y H. Neff. «Glaze and slip pigment analyses of Pueblo IV period ceramics from east-central Arizona using time of flight-laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry.» *J. Archaeol. Sci.* 34, nº 3 (2007): 403-414.

(Egger, Kornauth, et al. 2015) Egger, A.E., y otros. «Extravasation of Pt-based chemotherapeutics - bioimaging of their distribution in resectates using laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS).» *Metallomics* 7 (2015): 508-515.

(Egger, Theiner, et al. 2014) Egger, A.E., y otros. «Quantitative bioimaging by LA-ICP-MS: a methodological study on the distribution of Pt and Ru in viscera originating from cisplatin and KP1339-treated mice.» *Metallomics* 6 (2014): 1616-1625.

(Eggins, Kinsley and Shelley 1998) Eggins, S.M., L.P.J. Kinsley, y J.M.G. Shelley. «Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP-MS.» *Appl. Surf. Sci.* 127-129 (1998): 278-286.

(Eiden, Barinaga and Koppelaar 1996) Eiden, G. C., C. J. Barinaga, y D. W. Koppelaar. «Selective removal of plasma matrix ions in plasma source mass spectrometry.» *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, nº 11 (1996): 317-322.

(Eiden, Barinaga and Koppelaar 1997) Eiden, G.C., C.J. Barinaga, y D.W. Koppelaar. «Beneficial ion/molecule reactions in elemental mass spectrometry.» *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 11 (1997): 37-42.

(Elburg 2012) Elburg, M.A. «Geochronological dating.» En *Isotopic analysis. Fundamentals and applications using ICP-MS.*, editado por F. Vanhaecke y P. Degryse. Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2012.

(Elsdon, et al. 2008) Elsdon, T.S., y otros. «Otolith chemistry to describe movements and life-history parameters of fishes: hypothesis, assumptions, limitations and interferences.» *Oceanography Mar. Biol.: An Annual Rev.* 46 (2008): 297-330.

- (Engstedt, et al. 2010) Engstedt, O., P. Stenroth, P. Larsson, L. Ljunggren, y M. Elfman. «Assessment of natal origin of pike (*Esox lucius*) in the Baltic Sea using Sr:Ca in otoliths.» *Environ. Biol. Fishes* 89, nº 3-4 (2010): 547-555.
- (Fairclough, et al. 2011) Fairclough, D.V., y otros. «Rapid and cost-effective assessment of connectivity among assemblages of *Choerodon rubescens* (Labridae), using laser ablation ICP-MS of sagittal otoliths.» *J. Exp. Marine Biol. Ecol.* 403, nº 1-2 (2011): 46-53.
- (Falk, et al. 1998) Falk, H.F., B. Hattendorf, K. KrengelRothensee, N. Wieberneit, y S.L. Dannen. «Calibration of laser ablation ICP-MS. Can we use synthetic standards with pneumatic nebulization?.» *Fres. J. Anal. Chem.* 361 (1998): 468-472.
- (Fallen, et al. 1999) Fallen, S., M.T. McCulloch, R. van Woesik, y D.J. Sinclair. «Corals and their latitudinal limits: laser ablation trace element systematics in *Porites* from Shirigai bay, Japan.» *Earth Planet. Sci. Lett.* 172, nº 3-4 (1999): 221-238.
- (Feldmann, Jakubowski and Stuewer 1999a) Feldmann, I., N. Jakubowski, y D. Stuewer. «Application of a hexapole collision and reaction cell in ICP-MS Part I: Instrumental aspects and operational optimization.» *J. Anal. Chem.* 365 (1999): 415-421.
- (Feldmann, Jakubowski and Stuewer 1999b) Feldmann, I., N. Jakubowski, y D. Stuewer. «Application of a hexapole collision and reaction cell in ICP-MS Part I: Analytical figures of merit and first applications.» *J. Anal. Chem.* 365 (1999): 422-428.
- (Figg and Kahr 1997) Figg, D., y M.S. Kahr. «Elemental fractionation of glass using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry.» *Appl. Spectrosc.* 51 (1997): 1185-1192.
- (Figg, Cross and Brink 1998) Figg, D.J., J.B. Cross, y C. Brink. «More investigations into elemental fractionation resulting from laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry on glass samples.» *Appl. Surf. Sci.* 127-129 (1998): 287-291.
- (Fitzpatrick, et al. 2007) Fitzpatrick, A.J., T. Kurtis Kyser, D. Chipley, y D. Beauchemin. «Fabrication of solid calibration standards by a sol-gel process and use in laser ablation ICP-MS.» *J. Anal. At. Spectrom.* 23 (2007): 244-248.
- (Fitzpatrick, et al. 2006) Fitzpatrick, S.M., H. Takamiya, H. Neff, y W. Dickinson. «Compositional analysis of Yayoi-Helan period ceramics from Okinawa: Examining the potential for provenance study.» *Geoarchaeology* 21, nº 8 (2006): 803-822.
- (Flem, et al. 2002) Flem, B., R.B. Larsen, A. Grimstvedt, y J. Mansfeld. «In situ analysis of trace elements in quartz by using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry.» *Chem. Geol.* 182 (2002): 237-247.
- (Fowler, Hamer and Kemp 2017) Fowler, A.J., P.A. Hamer, y J. Kemp. «Age-related otolith chemistry profiles help resolve demographics and meta population structure of a widely-dispersed, coastal fishery species.» *Fisheries Res.* 189 (2017): 77-94.
- (Fowler, et al. 2016) Fowler, A.M., S.S. Smith, D.J. Booth, y J. Stewart. «Partial migration of grey mullet (*Mugil cephalus*) on Australia's east coast revealed by otolith chemistry.» *Marine Environ. Res.* 119 (2016): 238-244.

(Fraser and Beauchemin 2000) Fraser, M.M., y D. Beauchemin. «Effect of concomitant elements on the distribution of ions in inductively coupled plasma - mass spectroscopy. Part I. Elemental ions.» *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000): 1705-1731.

(Fryer, Jackson and Logerich 1995) Fryer, B.J., S.E. Jackson, y H.P. Logerich. «The design, operation and role of the laser-ablation microprobe coupled with an inductively coupled plasma - mass spectrometer (LAM-ICP-MS) in the Earth sciences.» *Can. Mineral.* 33 (1995): 303-312.

(Günther 2002) Günther, D. «Laser-ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry.» *Anal. Bioanal. Chem.* (Springer-Verlag), nº 372 (2002): 31.

(Günther, Audetat, et al. 1998) Günther, D., A. Audetat, R. Frischknecht, y C.A. Heinrich. «Quantitative analysis of major, minor and trace elements in fluid inclusions using laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry.» *J. Anal. At. Spectrom.* 13, nº 4 (1998): 263-270.

(Günther, Frischknecht, et al. 1997) Günther, D., R. Frischknecht, C. Heinrich, y H.J. Kahlert. «Capabilities of an argon fluoride 193 nm excimer laser for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry microanalysis of geological materials.» *J. Anal. At. Spectrom.*, nº 9 (1997): 939-944.

(Günther and Hattendorf 2005) Günther, D., y B. Hattendorf. «Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry.» *Trends Anal. Chem.*, nº 24 (2005): 255-265.

(Günther and Heinrich 1999) Günther, D., y C.A. Heinrich. «Comparison of the ablation behaviour of 266 nm Nd:YAG and 193 nm ArF excimer lasers for LA-ICP-MS analysis.» *J. Anal. At. Spectrom.*, nº 14 (1999): 1369-1374.

(Gaboardi and Humayun 2009) Gaboardi, M., y M. Humayun. «Elemental fractionation during LA-ICP-MS analysis of silicate glasses: implications for matrix-independent standardization.» *J. Anal. At. Spectrom.* 24 (2009): 1188-1197.

(Gao, et al. 2002) S. Gao, X. Liu, H. Yuan, B. Hattendorf, D. Günther, L. Chen, S. Hu. «Determination of forty two major and trace elements in USGS and NIST SRM glasses by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry.» *Geostand. Newslett.* 26, nº 2 (2002): 181-196.

(Garbe-Shonberg, Reimann and Pavlov 1997) Garbe-Shonberg, C.D., C. Reimann, y V.A. Pavlov. «Laser ablation ICP-MS analyses of tree-ring profiles in pine and birch from N Norway and NW Russia - a reliable record of the pollution history of the area?» *Environ. Geol.* 32, nº 1 (1997): 9-16.

(García, Lindner and Niemax 2009) García, C.C., H. Lindner, y K. Niemax. «Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry - current shortcomings, practical suggestions for improving performance, and experiments to guide future development.» *J. Anal. At. Spectrom.* 24 (2009): 14-26.

(Geohegan, et al. 1998) Geohegan, D.B., A.A. Puretzky, B. Duscher, y S.J. Pennycook. «Time-resolved imaging of gas-phase nanoparticle synthesis by laser ablation.» *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998): 2987-2989.

(Ghazi and Millette 2004) Ghazi, A.M., y J.R. Millette. «Environmental forensic application of lead isotopic ratio determination: A case study using laser ablation sector ICP-MS.» *Environ. Forensics* 5, nº 2 (2004): 97-108.

(Ghazi and Shuttleworth 2000) Ghazi, A.M., y S. Shuttleworth. «Trace element determination of single fluid inclusions by laser ablation ICP-MS: applications for halites from sedimentary basins.» *Analyst* 125, nº 1 (2000): 205-210.

(Gholap, et al. 2012) Gholap, D., J. Verhulst, W. Ceelen, y F. Vanhaecke. «Use of pneumatic nebulization and laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to study the distribution and bioavailability of an intraperitoneally administered Pt-containing chemoterapeutic drug.» *Anal. Bioanal. Chem.* 402 (2012): 2121-2129.

(Gillson, et al. 1988) Gillson, G.R., D.J. Douglas, J.E. Fulford, K.W. Halligan, y S.D. Tanner. «Nonspectroscopic interelement interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry .» *Analytical Chemistry* 60 (1988): 1472-1474.

(Giussani, Monticelli and Rampazzi 2009) Giussani, B., D. Monticelli, y L. Rampazzi. «Role of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry in cultural heritage: A review.» 635 (2009): 6-21.

(Gnedovets, Gusarov and Smurov 2000) Gnedovets, A.G., A.V. Gusarov, y I. Smurov. «Submicron particles synthesis by laser evaporation at low power density: a numerical analysis.» *Appl. Surf. Sci.* 154 (2000): 508-513.

(Gondonneau and Guerra 2002) Gondonneau, A., y M.F. Guerra. «The circulation of precious metals in the Arab Empire: the case of the Near and the Middle East.» *Archaeom.* 44, nº 4 (2002): 573-599.

(González, Liu, et al. 2007) González, J., C. Liu, S-B. Wen, X. Mao, y R.E. Russo. «Glass articles produced by laser ablation for ICP-MS measurements.» *Talanta* 73 (2007): 577-582.

(González, et al. 2004) González, J.J., A. Fernández, X. Mao, y R.E. Russo. «Scanning vs. single spot laser ablation (l=213 nm) inductively coupled plasma mass spectrometry.» *Spectrochimica Acta Part B*, nº 59 (2004): 369-374.

(Goodall, Johnson and Wood 1995) Goodall, P., S.G. Johnson, y E. Wood. «Laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry of a uranium-zirconium alloy: ablation properties and analytical behavior.» *Spectrochim. Acta Part B* 50, nº 14 (1995): 1823-1835.

(Gratuze, Blet-Lemarquand and Barrandon 2001) Gratuze, B., M. Blet-Lemarquand, y J.N. Barrandon. «Mass spectrometry with laser sampling: A new tool to characterize archaeological materials.» *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 247, nº 3 (2001): 645-656.

(Green and Watling 2007) Green, R.L., y R.J. Watling. «Trace element fingerprinting of Australian ocher using laser ablation - inductively coupled plasma - mass spectrometry (LA-ICP-

MS) for the provenance establishment and authentication of indigenous art.» *J. Forensic Sci.* 52, nº 4 (2007): 851-859.

(Guillong, Horn and Günther 2003) Guillong, M., I. Horn, y D. Günther. «A comparison of 266 nm, 213 nm and 193 nm produced from a single solid state Nd:YAG laser for laser ablation ICP-MS.» *J. Anal. At. Spectrom.*, nº 18 (2003): 1224-1230.

(Guillong and Günther 2002) Guillong, M., y D. Günther. «Effect of particle size distribution on ICP-induced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry.» *J. Anal. At. Spectrom.*, nº 17 (2002): 831-837.

(Guillong and Günther 2001) Guillong, M., y D. Günther. «Quasi 'non-destructive' laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry fingerprinting of sapphires.» *Spectrochim. Acta Part B* 56, nº 7 (2001): 1219-1231.

(Gurnett and Bhattacharjee 2005) Gurnett, D.A., y A. Bhattacharjee. *Introduction to plasma physics*. Cambridge University Press, 2005.

(Hánc, Olszewska and Baralkiewicz 2013) Hánc, A., A. Olszewska, y D. Baralkiewicz. «Quantitative analysis of elements migration in human teeth with and without filling using LA-ICP-MS.» *Microchem. J.* 110 (2013): 61-69.

(Habicht-Mauche, et al. 2002) Habicht-Mauche, J.A., S.T. Glenn, M.P. Schmidt, R. Franks, H. Milford, y A.R. Flegal. «Stable lead isotope analysis of Rio Grande glaze paints and ores using ICP-MS: A comparison of acid dissolution and laser ablation.» *J. Archaeol. Sci.* 29, nº 9 (2002): 1043-1053.

(Hanselman, et al. 1994) Hanselman, D.S., N.N. Sesi, M. Huang, y G.M. Hieftje. «The effect of sample matrix on electron density, electron temperature and gas temperature in the argon inductively coupled plasma examined by Thomson and Rayleigh scattering.» *Spectrochim. Acta Part B* 49 (1994): 495-526.

(Hattendorf, Latkoczy and Günther 2003) Hattendorf, B., C. Latkoczy, y D. Günther. «Laser Ablation-ICPMS.» *Analytical Chemistry* 75, nº 15 (2003): 341A-347A.

(Helal, et al. 2002) Helal, A.I., y otros. «Trace elements analyses of zircon sample by integration of the LA-ICP-MS, EDS and RBS methods.» *Int. J. Mass Spectrom.* 221 (2002): 2002.

(Hill 1999) Hill, S.J., ed. *Inductively coupled plasma mass spectrometry and its applications*. Sheffield Academic Press, 1999.

(Hobbs and Almirall 2003) Hobbs, A.L., y J.R. Almirall. «Trace elemental analysis of automotive paints by laser ablation-inductively coupled plasma- mass spectrometry (LA-ICP-MS).» *Anal. Bionanal. Chem.* 376, nº 8 (2003): 1265-1271.

(Hobbs and Olesik 1991) Hobbs, S.E., y J.W. Olesik. «Laser excited fluorescence studies of matrix-induced errors in ICP plasma spectrometry: implications for ICP-mass spectrometry.» *Appl. Spectrosc.* 9 (1991): 1395-1407.

(Holá, et al. 2010) Holá, M., V. Konečná, P. Mikuska, J. Kaiser, y V. Kanicky. «Influence of physical properties and chemical composition of sample on formation of aerosol particles

generated by nanosecond laser ablation at 213 nm.» *Spectrochim. Acta Part B* 65 (2010): 51-50.

(Horn, Rudnick and McDonough 2000) Horn, I., R.L. Rudnick, y W.F. McDonough. «Precise elemental and isotope ratio determination by simultaneous solution nebulization and laser ablation -ICP-MS: application to U-Pb geochronology.» *Chem. Geol.* 164, nº 3-4 (2000): 281-301.

(Houk and Praphairaksit 2001) Houk, R.S., y N. Praphairaksit. «Dissociation of polyatomic ions in the inductively coupled plasma.» *Spectrochim. Acta Part B* 56, nº 7 (2001): 1069-1096.

(Hu, et al. 2011) Hu, Z.C., y otros. «Contrasting matrix induced elemental fractionation in NIST SRM and rock glasses during laser ablation ICP-MS analysis at high spatial resolution.» *J. Anal. At. Spectrom.*, nº 26 (2011): 425-430.

(Insoll, et al. 2004) Insoll, T., D.A. Polya, K. Bhan, D. Irving, y K. Jarvis. «Towards an understanding of the carnelian bead trade from Western India to sub-saharan Africa: the application of UV-LA-ICP-MS to carnelian from Gujarat, India, and West Africa.» *J. Archaeol. Sci.* 31, nº 8 (2004): 1161-1173.

(Jarvis, Gray and Houk 1996) Jarvis, K.E., A.L. Gray, y R.S. Houk. *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Blackie Academic & Professional, 1996.

(Jeong, Borisov, et al. 1999) Jeong, S.H., O.V. Borisov, J.H. Yoo, X.L. Mao, y R.E. Russo. «Effects of particle size distribution on inductively coupled plasma mass spectrometry signal intensity during laser ablation of glass samples.» *Anal. Chem* 71 (1999): 5123-5130.

(Jochum, et al. 2012) Jochum, K.P., y otros. «Accurate trace element analysis of speleothems and biogenic calcium carbonates by LA-ICP-MS.» *Chem. Geol.*, nº 318 (2012): 31-44.

(Junk 2001) Junk, S.A. «Ancient artefacts and modern analytical techniques - Usefulness of laser ablation ICP-MS demonstrated with ancient gold coins.» *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B.* 181, nº 1-4 (2001): 723-727.

(Köppen, et al. 2015) Köppen, C., O. Reifschneider, I. Castanheira, M. Sperling, U. Karst, y G. Ciarimboli. «Quantitative imaging of platinum based on laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to investigate toxic side effects of Cisplatin.» *Metallomics* 7 (2015): 1595-1603.

(Kar and Mazumder 1994) Kar, A., y J. Mazumder. «Mathematical model for laser ablation to generate nanoscale and submicrometer-size particles.» *Phys. Rev. E* 49 (1994): 410-419.

(Koch, von Bohlen, et al. 2004) Koch, J., A. von Bohlen, R. Hergenröder, y K. Niemax. «Particle size distributions and compositions of aerosols produced by near-IR femto- and nanosecond laser ablation of brass.» *J. Anal. At. Spectrom.*, nº 19 (2004): 267-272.

(Koch, Lindner, et al. 2005) Koch, J., H. Lindner, A. von Bohlen, R. Hergenröder, y K. Niemax. «Elemental fractionation of dielectric aerosols produced by near-infrared femtosecond laser ablation of silicate glasses.» *J. Anal. At. Spectrom.* 20, nº 9 (2005): 901-906.

(Koch, Feldmann, et al. 2002) Koch, J., I. Feldmann, N. Jakubowski, y K. Niemax. «Elemental analysis of laser ablation aerosol particles deposited in the transport tube to an ICP.» *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002): 975-985.

(Koenigs, et al. 2015) Koenigs, R.P., R.M. Bruch, R.S. Stelzer, y K.K. Kamke. «Validation of otolith ages for walleye (*Sander vitreus*) in the Winnebago System.» *Fish. Res.* 167 (2015): 13-21.

(Koppenaar and Barinaga 1994) Koppenaar, D.W., y C.J. Barinaga. «Performance of an inductively coupled plasma source ion trap mass spectrometer.» *J. Anal. At. Spectrom.* 9 (1994): 1053-1058.

(Kosler, Fonneland, et al. 2002) Kosler, J., H. Fonneland, P. Sylvester, M. Tubrett, y R.B. Pedersen. «U-Pb dating of detrital zircons for sediment provenance studies - a comparison of LA-ICPMS and SIMS techniques.» *Chem. Geol.* 182, nº 2-4 (2002): 605-618.

(Kosler, Wiedenbeck, et al. 2005) Kosler, J., M. Wiedenbeck, R. Wirth, J. Hovorka, P. Sylvester, y J. Miková. «Chemical and phase composition of particles produced by laser ablation of silicate glass and zircon - implications for elemental fractionation during ICP-MS analysis.» *J. Anal. At. Spectrom.* 20, nº 5 (2005): 402-409.

(Koyanagi, et al. 2000) Koyanagi, G.K., V.I. Baranov, S.D. Tanner, y D.K. Bohme. «An inductively coupled plasma/selected-ion flow tube mass spectrometric study of the chemical resolution of isobaric interferences.» *J. Anal. At. Spectrom.* 15 (2000): 1207-1210.

(Kroslakova and Günther 2007) Kroslakova, I., y D. Günther. «Elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry:evidence for mass load induced matrix effects in the ICP during ablation of a silicate glass.» *J. Anal. At. Spectrom.*, nº 22 (2007): 51-62.

(Kuhn, Guillon and Günther 2004) Kuhn, H.R., M. Guillon, y D. Günther. «Size-related vaporisation and ionisation of laser-induced glass particles in the inductively coupled plasma.» *Anal. Bioanal. Chem.* (Springer-Verlag), nº 378 (2004): 1069-1074.

(Kuhn and Günther 2004) Kuhn, H.R., y D. Günther. «Laser ablation ICP-MS: particle size dependent elemental composition studies on filter-collected and online measured aerosols from glass.» *J. Anal. At. Spectrom.*, nº 19 (2004): 1158-1164.

(Kuhn and Günther 2005) Kuhn, H.R., y D. Günther. «The agglomeration state of nanosecond laser-generated aerosol particles entering the ICP.» *Anal. Bioanal. Chem.* (Springer-Verlag), nº 383 (2005): 434-441.

(Kumtabtim, et al. 2011) Kumtabtim, U., A. Matush, S. Ulhoa-Dani, A. Siripinyanond, y J. Sabine Becker. «Biomonitoring for arsenic, toxic and essential metals in single hair strands by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry.» *Int. J. Mass Spectrom.* 307 (2011): 185-191.

(Latkoczy, et al. 2005) C. Latkoczy, S. Becker, M. Dücking, D. Günther, J.A. Hoogewerff, J.R. Almirall, J.A. Buscaglia, A. Dobney, R.D. Koons, S. Montero, G.J.Q. van der Peijl, W.R.S. Stoecklein, T. Trejos, J.R. Watling, V.S. Zdanowicz. «Development and evaluation of a standard

method for the quantitative determination of elements in float glass samples by LA-ICP-MS.» *J. Forensic Sci.* 50, nº 6 (2005): 1-15.

(Legrand, et al. 2004) Legrand, M., R. Lam, M. Jensen-Fontaine, E.D. Salin, y H. Man Chan. «Direct detection of mercury in single human hair strands by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS).» *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004): 1287-1288.

(Lehn, et al. 2002) Lehn, S.A., K.A. Warner, M. Huang, y G.M. Hieftje. «Effect of an inductively coupled plasma mass spectrometry sampler interface on electron temperature, electron number density, gas-kinetic temperature, and analyte emission intensity upstream in the plasma.» *Spectrochim. Acta B*, nº 57 (2002): 1739-1751.

(Lemos Batista, et al. 2009) Lemos Batista, B., J. Lisboa Rodrigues, J. Andrade Nunes, V.C. de Oliveira Souza, y F. Barbosa Jr. «Exploiting dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry (DRC-ICP-MS) for sequential determination of trace elements in blood using a dilute-and-shoot procedure.» *Analytica Chimica Acta* 639 (2009): 13-18.

(Li, et al. 2015) Li, Zhen, y otros. «Accurate determination of elements in silicate glass by nanosecond and femtosecond laser ablation ICP-MS at high spatial resolution.» *Chemical Geology* (Elsevier), nº 400 (2015): 11-23.

(Lindner, Koch and Niemax 2005) Lindner, H., J. Koch, y K. Niemax. «Production of ultrafine particles by nanosecond laser sampling using orthogonal prepulse laser breakdown.» *Anal. Chem.* 77, nº 23 (2005): 7528-7533.

(Liu, et al. 2000) Liu, H.C., O.V. Borisov, X.L. Mao, R.E. Russo, y S. Shuttleworth. «Pb/U fractionation during Nd:YAG 213 nm and 266 nm laser ablation sampling with inductively coupled plasma mass spectrometry.» *Appl. Spectrosc.* 54, nº 10 (2000): 1435-1442.

(Mallory-Greenough, et al. 1999) Mallory-Greenough, L.M., J.D. Greenough, G. Dobosi, y J.V. Owen. «Fingerprinting ancient egyptian quarries: preliminary results using laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry.» *Archaeom.* 41, nº 2 (1999): 227-238.

(Mank and Mason 1999) Mank, A.J.G., y P.D. Mason. «A critical assessment of laser ablation ICP-MS as an analytical tool for depth analysis in silica-based glass samples.» *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999): 1143-1153.

(Mao, Ciocan and Russo 1998) Mao, X.L., A.C. Ciocan, y R.E. Russo. «Preferential vaporization during laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy.» *Appl. Spectrosc.* 52 (1998): 913-918.

(Mao, Chan and Caetano, et al. 1996) Mao, X.L., W.T. Chan, M. Caetano, M.A. Shannon, y R.E. Russo. «Preferential vaporization and plasma shielding during nano-second laser ablation.» *Appl. Srf, Sci.* 96-98 (1996): 126-130.

(Mao, Chan and Shannon, et al. 1993) Mao, X.L., W.T. Chan, M.A. Shannon, y R.E. Russo. «Plasma shielding during picosecond laser sampling of solid materials by ablation in He versus Ar atmosphere.» *J. Appl. Phys.* 74 (1993): 4915-4992.

(Mao and Russo 1997) Mao, X.L., y R.E. Russo. «Observation of plasma shielding by measuring transmitted and reflected laser pulse temporal profiles.» *Appl. Phys. A* 64 (1997): 1-6.

(Martínez Dopico, et al. 2017) Martínez Dopico, C.I., C. Lana, H.S. Moreira, L.F. Cassino, y F.F. Alkmim. «U-Pb ages and Hf isotope data of detrital zircons from the late Neoproterozoic Minas Basin, SE Brazil.» *Precambrian Res.* 291 (2017): 143-161.

(Mas 2002) Mas, J.L. *Detección de ⁹⁹Tc por ICP-MS (Tesis doctoral)*. Universidad de Sevilla, 2002.

(May and Watling 2009) May, C.D., y R.J. Watling. «A comparison of the use of refractive index (RI) and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for the provenance establishment of glass bottles.» *Forensic. Sci. Med. Pathol.* 5, nº 2 (2009): 66-76.

(McCurdy, Woods and Potter 2006) McCurdy, E., G. Woods, y D. Potter. «Unmatched removal of spectral interference in ICP-MS using Agilent Octopole Reaction system with helium collision mode.» Agilent Technologies., 2006.

(McDaniel 1973) McDaniel, E.W. *The mobility and diffusion of ions in gases*. New York: Wiley, 1973.

(McGaw, Szymanski and Smith 2009) McGaw, E.A., D.W. Szymanski, y R.W. Smith. «Determination of trace elemental concentrations in document papers for forensic comparison using inductively coupled plasma-mass spectrometry.» *J. Forensic Sci.* 54, nº 5 (2009): 1163-1170.

(Modabbernia, et al. 2016) A. Modabbernia, E. Velhorst, C. Gennings, L. De Haan, C. Austin, A. Sutherland, J. Mollon, S. Frangou, R. Wright, M. Arora y A. Reichenberg. «Early-life metal exposure and schizophrenia: A proof-of-concept study using novel tooth-matrix biomarkers.» *Eur. Psychiatry* 36 (2016): 1-6.

(Moissette, Sheperd and Chenery 1996) Moissette, A., T.J. Sheperd, y S.R. Chenery. «Calibration strategies for the elemental analysis of individual aqueous fluid inclusions by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry.» *J. Anal. At. Spectrom.* 11, nº 3 (1996): 177-185.

(Montaser and Golightly 1992) Montaser, A., y D.W. Golightly, . *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*. 2ª edición. VCH Publishers inc., 1992.

(Montero 2000) Montero, Shirley. *Trace elemental analysis of glass by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) and laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) (Tesis Doctoral)*. Miami, Florida, 2000.

(Morris, Thibault and Boyd 1993) Morris, M., P. Thibault, y R.K. Boyd. «Low energy ion/molecule products from collisions with ammonia.» *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 7 (1993): 1136-1140.

(Naes, et al. 2008) Naes, B.E., S. Umpiérrez, S. Ryland, C. Barnett, y J.R. Almirall. «A comparison of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, micro X-ray fluorescence spectroscopy, and laser induced breakdown spectroscopy for the discrimination of automotive glass.» *Spectrochim. Acta Part B* 63, nº 10 (2008): 1145-1150.

(Narewski, et al. 2000) Narewski, U., G. Wemer, H. Schulz, y C. Vogt. «Application of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of major, minor and trace elements in bark samples.» *Fres. J. Anal. Chem.* 366, nº 2 (2000): 167-170.

(Oh, et al. 2014) G.S. Oh, G.S., H.J. Kim, A. Shen, S. Bin Lee, D. Khadka, A. Pandit y H.S. So. «Cisplatin-induced kidney disfunction and perspectives on improving treatment strategies.» *Electrolyte Blood Press.* 12 (2014): 55-65.

(Outridge, Doherty and Gregoire 1996) Outridge, P.M., W. Doherty, y D.C. Gregoire. «The formation of trace element-enriched particulates during laser ablation of refractory materials.» *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996): 1451-1462.

(Pearce, et al. 1997) N.J.G Pearce, W.T. Perkins, J.A. Westgate, M.P. Gorton, S.E. Jackson, C.R. Neal y S.P. Chenery. «A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials.» *Geostand. Newslett.* 21, nº 1 (1997): 115- 144.

(Pozebon, et al. 2008) Pozebon, D., V.L. Dressler, A. Matusch, y J.S. Becker. «Monitoring of platinum in a single hair by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) after cisplatin treatment for cancer.» *Int. J. Mass Spectrom.* 272 (2008): 57-62.

(Prohaska, Latkoczy, et al. 2002) Prohaska, T., C. Latkoczy, G. Schultheis, M. Teschler-Nicola, y G. Stingeder. «Investigation of Sr isotope ratios in prehistoric human bones and teeth using laser ablation ICP-MS and ICP-MS after Rb/Sr separation.» *J. Anal. At. Spectrom.* 17, nº 8 (2002): 887-891.

(Prohaska, Stadlbauer, et al. 1998) T. Prohaska, C. Stadlbauer, R. Wimmer, G. Stingeder, C. Latkoczy, E. Hoffmann y H. Stefanowitz. «Investigation of element variability in tree rings of young Norway spruce by laser-ablation- ICP-MS.» *Sci. Tot. Environ.* 219, nº 1 (1998): 29-39.

(Rabik and Dolan 2007) Rabik, C.A., y M.E. Dolan. «Molecular mechanisms of resistance and toxicity associated with platinating agents.» *Cancer Treat. Rev.* 33 (2007): 9-23.

(Raith, et al. 1996) Raith, A., W.T. Perkins, N.J.G. Pearce, y T.E. Jeffries. «Environmental monitoring of shellfish using UV laser ablation ICP-MS.» *Fres. J. Anal. Chem.* 355, nº 7-8 (1996): 789-792.

(Resano, García-Ruiz, et al. 2007) Resano, M., E. García-Ruiz, R. Alloza, M.P. Marzo, P. Vandenabeele, y F. Vanhaecke. «Laser-ablation - inductively coupled plasma mass spectrometry for the characterization of pigments in prehistoric rock art.» *Anal. Chem.* 79, nº 23 (2007): 8947-8955.

(Resano, Vanhaecke, et al. 2003) Resano, M., F. Vanhaecke, D. Hutsebaut, K. de Corte, y L. Moens. «Possibilities of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry for diamond fingerprinting.» *J. Anal. At. Spectrom.* 18, nº 10 (2003): 1238-1243.

(Resano, Pérez-Arantegui, et al. 2005) Resano, M., J. Pérez-Arantegui, E. García-Ruiz, y F. Vanhaecke. «Laser ablation-inductively coupled plas mass spectrometry for the fast and direct characterization of antique glazed ceramics.» *J. Anal. At. Spectrom.* 20 (2005): 508-514.

(Rodushkin, et al. 2002) Rodushkin, I., M.D. Axelsson, D. Malinovsky, y D.C. Baxter. «Analyte- and matrix-dependent elemental response variations in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry.» n° 17 (2002): 1223-1230.

(Rowan and Houk 1989) Rowan, J.T., y R.S. Houk. «Attenuation of polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma spectrometry by gas-phase collisions.» *Appl. Spectrosc.* 43 (1989): 976-980.

(R. Russo, X. Mao, et al. 2002) Russo, R., X. Mao, H. Liu, J. González, y S.S. Mao. «Laser ablation in analytical chemistry - a review.» *Talanta* 57 (2002): 425-451.

(Russo 1995) Russo, R.E. «Laser ablation.» *Appl. Spectrosc.* 49 (1995): A14-A28.

(Sajnog, et al. 2016) Sajnog, A., A. Hanc, K. Makuch, R. Koczorowski, y D. Baralkiewicz. «Study on quantitative analysis of Ti, Al and V in clinical soft tissues after placing the dental implants by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry.» *Spectrochim. Acta Part B* 125 (2016): 1-10.

(Sarah, Gratuze and Barrandon 2007) Sarah, G., B. Gratuze, y J.N. Barrandon. «Application of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for the investigation of ancient silver coins.» *J. Anal. At. Spectrom.* 22, n° 9 (2007): 1163-1167.

(Schaltegger, Schmitt and Horstwood 2015) Schaltegger, U., A.K. Schmitt, y M.S.A. Horstwood. «U-Th-Pb zircon geochronology by ID-TIMS, SIMS and laser ablation ICP-MS: Recipes, interpretations, and opportunities.» *Chem. Geol.* 402 (2015): 89-110.

(Schultheis, et al. 2004) Schultheis, G., T. Prohaska, G. Stingeder, K. Dietrich, D. Jembrih-Simburger, y M. Schreiner. «Characterization of ancient and art nouveau glass samples by Pb isotopic analysis using laser ablation coupled to a magnetic sector field inductively coupled plasma mass spectrometer (LA-ICP-SF-MS).» *J. Anal. At. Spectrom.* 19, n° 7 (2004): 838-843.

(Sela, et al. 2007) Sela, H., Z. Karpas, M. Zoriy, C. Pickhardt, y J.S. Becker. «Monitoring of hair samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS).» *Intl. J. Mass Spectrom.* 261 (2007): 199-207.

(Sesi, et al. 1994) Sesi, N.N., A. Mackenzie, K.E. Shanks, P.Y. Yang, y G.M. Hieftje. «Fundamental studies of mixed-gas inductively coupled plasmas.» *Spectrochim. Acta Part B* 49, n° 12-14 (1994): 1259-1282.

(Seyfang, et al. 2015) Seyfang, K.E., K.E. Redman, R.S. Popella-Filcoff, y K.P. Kirkbride. «Glass fragments from portable electronic devices: implications for forensic examinations.» *Forensic. Sci. Internat.* 257 (2015): 442-452.

(Sheperd, Dirks, et al. 2016) Sheperd, T.J., W. Dirks, N.M.W. Roberts, J.G. Patel, S. Hodgson, T. Plass-Mulloli, P. Walton y R.R. Parrish. «Tracing fetal and childhood exposure to lead using isotope analysis of deciduous teeth.» *Environ. Res.* 146 (2016): 145-153.

(Sheperd and Chenery 1995) Sheperd, T.J., y S.R. Chenery. «Laser ablation ICP-MS elemental analysis of individual fluid inclusions: an evaluation study.» *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, n° 19 (1995): 3997-4007.

(Shortland 2002) Shortland, A.J. «The use and origin of antimonate colorants in early Egyptian glass.» *Archaeom.* 44, nº 4 (2002): 517-530.

(Shortland, Rogers and Eremin 2007) Shortland, A.J., N. Rogers, y K. Eremin. «Trace element discriminants between Egyptian and Mesopotamian Late Bronze Age glasses.» *J. Archaeol. Sci.* 34, nº 5 (2007): 781-789.

(Simonetti, Buzon and Creaser 2008) Simonetti, A., M.R. Buzon, y R.A. Creaser. «In-situ elemental and Sr isotope investigation of human tooth enamel by laser ablation-(MC)-ICP-MS.» *Archaeom.* 50, nº 2 (2008): 371-385.

(Sinclair, Kinsley and McCulloch 1998) Sinclair, D.J., L.P.J. Kinsley, y M.T. McCulloch. «High resolution analysis of trace elements in corals by laser ablation ICP-MS.» *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, nº 11 (1998): 1889-1901.

(Smit, et al. 2005) Smit, Z., K. Janssens, E. Bulska, B. Wagner, M. Kos, y I. Lazar. «Trace element fingerprinting of the façon-de-Venise glass.» *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* 239, nº 1-2 (2005): 94-99.

(Smith, et al. 2005) Smith, K., K. Horton, R.J. Watling, y N. Scoullar. «Detecting art forgeries using LA-ICP-MS incorporating the in-situ application of laser-based collection technology.» *Talanta* 67, nº 2 (2005): 402-413.

(Speakman and Neff 2002) Speakman, R.J., y H. Neff. «Evaluation of painted pottery from the Mesa Verde region using laser ablation-inductively coupled plasma- mass spectrometry (LA_ICP-MS).» *Am. Antiq.* 67, nº 1 (2002): 137-144.

(Staldbauer, Prohaska, et al. 2005) Staldbauer, C., T. Prohaska, C. Reiter, A. Knaus, y G. Stingeder. «Time-resolved monitoring of heavy-metal intoxication in single hair by laser ablation ICP-DRCMS.» *Anal. Bioanal. Chem.* 383 (2005): 500-508.

(Staldbauer, et al. 2007) Staldbauer, C., C. Reiter, B. Patzak, G. Stingeder, y T. Prohaska. «History of individuals of 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.» *Anal. Bioanal. Chem.* 388, nº 3 (2007): 593-602.

(Stankova, et al. 2010) Stankova, A., N. Gilon, L. Dutruch, y V. Kanicky. «Comparison fo LA-ICP-MS and LA-ICP-OES for the analysis of some elements in fly ashes.» *J. Anal. At. Spectrom.* 26 (2010): 443-449.

(Steely, et al. 2007) Steely, S., D. Amarasiriwardena, J. Jones, y J. Yaez. «A rapid aproach for assessment of arsenic exposure by elemental analysis of single strand of hair using laser ablation -inductively coupled plasma-mass spectrometry.» *Microchem. J.* 86 (2007): 235-240.

(Szynkowska, et al. 2010) Szynkowska, M.I., K. Czerski, T. Paryjczak, y A. Parczewski. «Ablative analysis of black and colored toners using LA-ICP-TOF-MS for the forensic discrimination of photocopy and printers and toners.» *Surf. Interface Anal.* 42, nº 5 (2010): 429-437.

(S. Tanner 1992) Tanner, S.D. «Space charge in ICP-MS: calculations and implications.» *Spectrochimica Acta* 47B, nº 6 (1992): 809-823.

(Tanner and Baranov 1999) Tanner, S.D., y V.I. Baranov. «A dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-DRC-MS).» *J. Amer. Soc. Mass Spectrom.* 10 (1999): 1083-1094.

(Tanner, Baranov and Bandura 2002) Tanner, Scott D., Vladimir I. Baranov, y Dmitry R. Bandura. «Reaction and collision cells for ICP-MS: a tutorial review.» *Spectrochimica Acta Part B* (Elsevier) 57 (2002): 1361-1452.

(Thomson and Houk 1987) Thomson, J.J., y R.S. Houk. «A study of internal standardization in inductively coupled plasma mass spectrometry.» *Appl. Spectrosc.* 1 (1987): 801-806.

(Thomson, Chenery and Brett 1989) Thomson, M., S. Chenery, y L. Brett. «Calibration studies in laser ablation microprobe-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.» *J. Anal. At. Spectrom.* 4 (1989): 11-16.

(Trejos, Flores and Almirall 2010) Trejos, T., A. Flores, y J.R. Almirall. «Micro-spectrochemical analysis of document paper and gel inks by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry and laser induced breakdown spectroscopy.» *Spectrochim. Acta Part B* 65, nº 11 (2010): 884-895.

(Trejos, Montero and Almirall 2003) Trejos, T., S. Montero, y J.R. Almirall. «Analysis and comparison of glass fragments by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) and ICP-MS.» *Anal. Bioanal. Chem.* 376, nº 8 (2003): 1255-1264.

(Trejos and Almirall 2004) Trejos, T., y J.R. Almirall. «Effect of fractionation on the forensic elemental analysis of glass using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry.» 76, nº 5 (2004): 1236-1242.

(Trejos and Almirall 2005a) Trejos, T., y J.R. Almirall. «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* 67, nº 2 (2005): 388-395.

(Trejos and Almirall 2005b) Trejos, T., y J.R. Almirall. «Sampling strategies for the analysis of glass fragments by LA-ICP-MS: Part II. Sample size and sample shape considerations.» *Talanta* 67, nº 2 (2005): 396-401.

(Tsantilis and Pratsinis 2004) Tsantilis, S., y S.E. Pratsinis. «Soft- and hard-agglomerate aerosols made at high temperatures.» *Langmuir* 20, nº 14 (2004): 5933-5939.

(Tye, et al. 2002) Tye, C., E. McCurdy, N. Yamada, y G. Woods. «Multi-element analysis of complex samples using collision/reaction cell ICP-MS, without element-specific conditions, cluster ions or analyte loss.» Agilent Technologies., 2002.

(Tykot 2002) Tykot, R.H. «Chemical fingerprinting and source tracing of obsidian: the central Mediterranean trade in black gold.» *Accounts of Chemical Research.* 35, nº 8 (2002): 618-627.

(Ulens, et al. 1994) Ulens, K., L. Moens, R. Dams, S. van Winckel, y L. Vandeveld. «Study of element distributions in weathered marble crusts using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry.» *J. Anal. At. Spectrom.* 9, nº 11 (1994): 1243-1248.

(Vago, Gill and Collingwood 1997) Vago, R., E. Gill, y J.C. Collingwood. «Laser measurements of coral growth.» *Nature* 386, nº 6620 (1997): 30-31.

(Van Acker, et al. 2016) Van Acker, T., J.M. Van Malderen, M. Van Heerden, J. McDuffie, F. Cuyckens, y F. Vanhaecke. «High-resolution laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry imaging of cisplatin-induced nephrotic side effects.» *Anal. Chim. Acta* 945 (2016): 23-30.

(van der Putten, et al. 1999) van der Putten, E., F. Dehairs, L. Andre , y W. Baeyens. «Quantitative in situ microanalysis of minor and trace elements in biogenic calcite using infreared laser ablation - inductively coupled plasma mass spectrometry: a critical evaluation.» *Anal. Chim. Acta* 378, nº 1-3 (1999): 261-272.

(van Es, de Koeijer and van der Peijl 2009) van Es, A., J. de Koeijer, y G. van der Peijl. «Discrimination of document paper by XRF, LA-ICP-MS and IRMS using multivariate statistical techniques.» *Sci. Justice* 49, nº 2 (2009): 120-126.

(Vlachou-Mogine, Stern and McDonnell 2007) Vlachou-Mogine, C., B. Stern, y J.G. McDonnell. «The application of LA-ICP-MS in the examination of the thin plating layers found in late Roman coins.» *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* 265, nº 2 (2007): 558-568.

(Wang and Lippard 2005) Wang, D., y S.J. Lippard. «Cellular processing of platinum anticancer drugs.» *Nat. Rev. Drug Discov.* 4 (2005): 307-320.

(Wang, Hattendorf and Ramseier, et al. 2004) Wang, Z., B. Hattendorf, M. Ramseier, M. Guillon, y D. Günther. «Studies on analyte response for uranium and thorium in dependence of operating parameters in LA-ICP-MS.» *ICP-Inf. Newslett.*, nº 30 (2004): 1042-1046.

(Wang, Hattendorf and Günther 2006) Wang, Z., B. Hattendorf, y D. Günther. «Analyte response in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry.» *J. Am Soc Mass Spectrom* (Elsevier Inc.), nº 17 (2006): 641-651.

(Watling, Lynch and Herring 1997) Watling, R.J., B.F. Lynch, y D. Herring. «Use of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for fingerprinting scene of crime evidence.» *J. Anal. At. Spectrom.* 12, nº 2 (1997): 195-203.

(Watling, Herbert, et al. 1995) Watling, R.J., H.K. Herbert, I.S. Barrios, y A.G. Thomas. «Analysis of diamonds and indicator minerals for diamond exploration by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry.» *Analyst* 120, nº 5 (1995): 1357-1364.

(Watmough, Hutchinson and Evans 1998) Watmough, S.A., T.C. Hutchinson, y R.D. Evans. «Development of solid calibration standards for trace elemental analyses of tree rings by laser ablation inductively coupled plasma - mass spectrometry.» *Environ. Sci. Tech.* 32, nº 14 (1998): 2185-2190.

(Weis, et al. 2011) Weis, P., M. Dücking, P. Watze, S. Menges, y S. Becker. «Establishing a match criterion in forensic comparison analysis of float glass using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry.» *J. Anal. At. Spectrom.*, nº 26 (2011): 1273-1284.

(Wilson, Vickers and Hieftje 1987) Wilson, D.A., G.H. Vickers, y G.M. Hieftje. «Ionization Temperatures in the Inductively Coupled Plasma Determined by Mass Spectrometry.» *Appl. Spectrosc.* 41, nº 5 (1987): 875-880.

(Yost and Enke 1978) Yost, R.A., y C.G. Enke. «Selected ion fragmentation with a tandem quadrupole mass spectrometer.» *J. Amer. Chem. Soc.* 100 (1978): 2274-2275.

(Zheng, et al. 1996) Zheng, J., Q.H. Lou, J.X. Dong, J. Li, y J.R. Wei. «Synthesis of nanometer Nd glass particles by excimer laser ablation and research on its spectrum.» *Opt. Commun.* 132 (1996): 285-288.

(Zhu, et al. 2017) Zhu, C.Y., y otros. «Geochronology and geochemistry of the Yilan greenschists and amphibolites in the Heilongjiang complex, northeastern China and tectonic implications.» *Gondwana Res.* 43 (2017): 213-228.

ANEXOS

ANEXO 1: RESULTADOS

Anexo 1. Resultados.

A.1. Resultados de la optimización.

A.1.1 Primera parte: fluencia y *spot size*.

A.1.1.1 Estabilidad del proceso de ablación y transporte del aerosol.

Estabilidad de la respuesta Ca/Si.

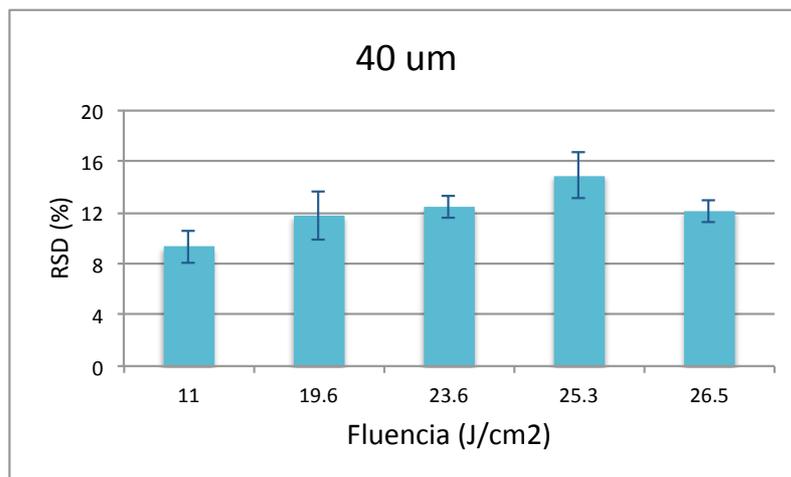


Figura A.1. $\langle RSD \rangle \pm SD$ de la señal 42/29 para spot size 40 μm y distintas fluencias.

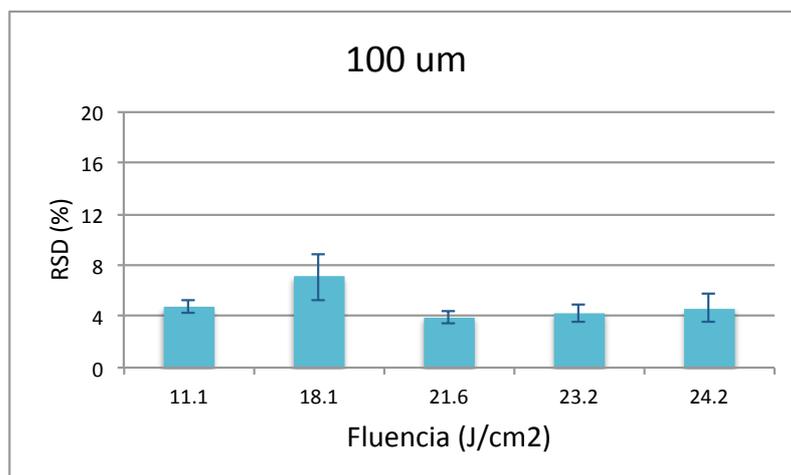


Figura A.2. $\langle RSD \rangle \pm SD$ de la señal 42/29 para spot size 100 μm y distintas fluencias.

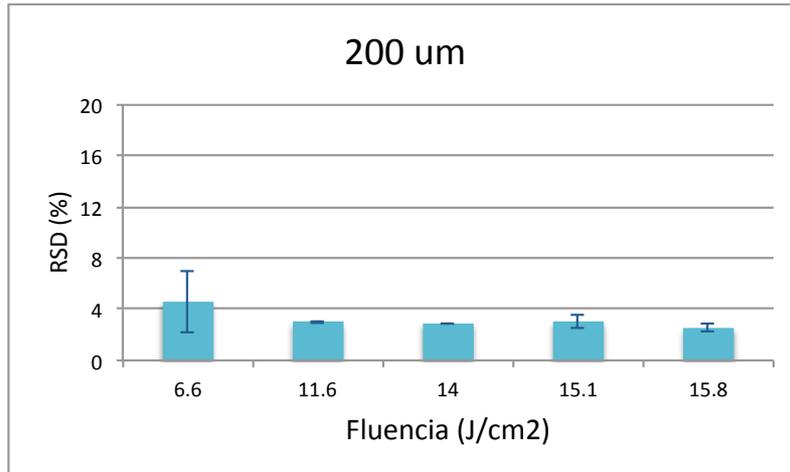


Figura A.3. $\langle RSD \rangle \pm SD$ de la señal 42/29 para spot size 200 μm y distintas fluencias.

Estabilidad de la respuesta X/IS.

Litio.

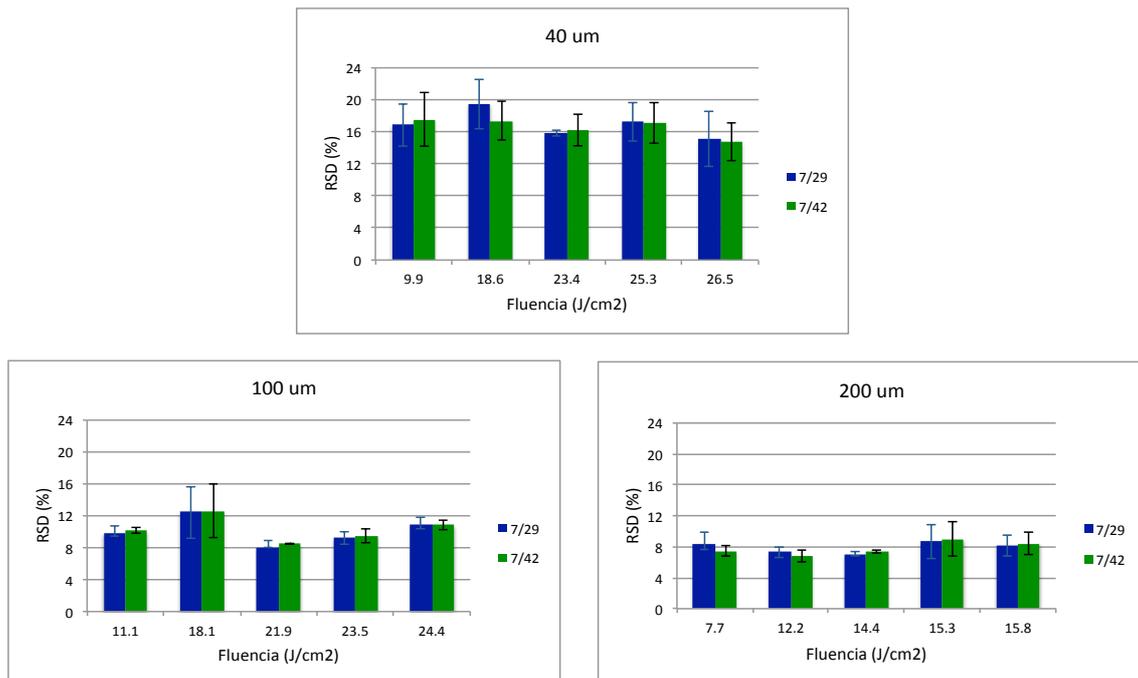


Figura A.4. $\langle RSD \rangle \pm SD$ de las señales 7/IS para distintos spot size y fluencias.

Berilio.

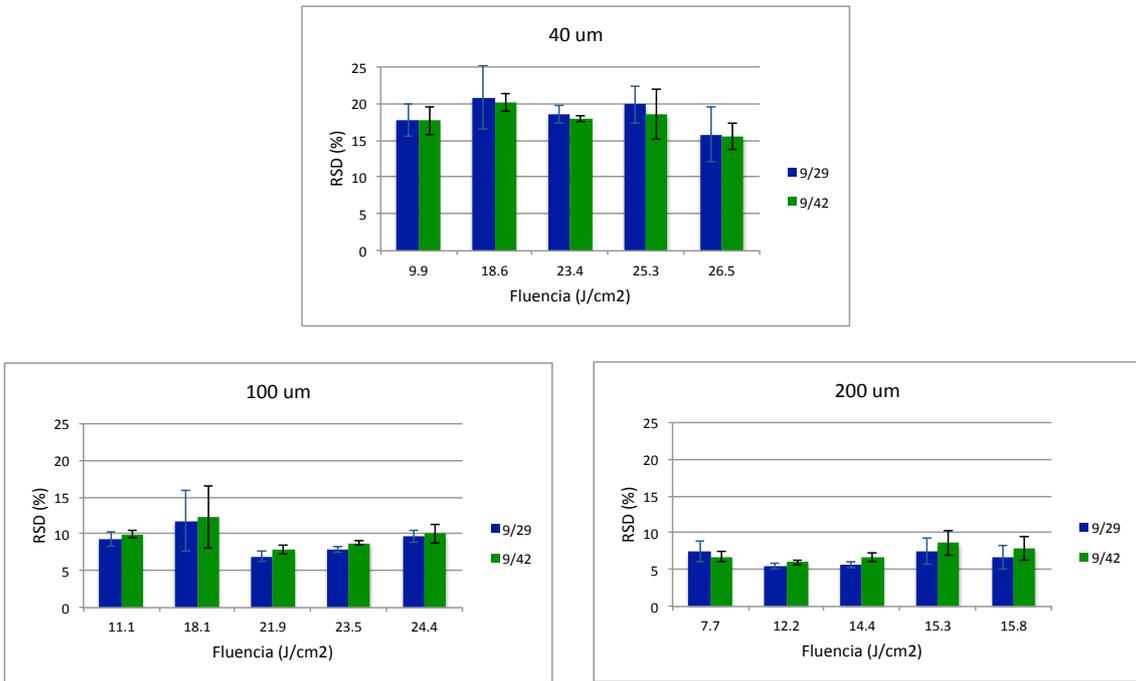


Figura A.5. <RSD>± SD de las señales 9/IS para distintos spot size y fluencias.

Manganeso.

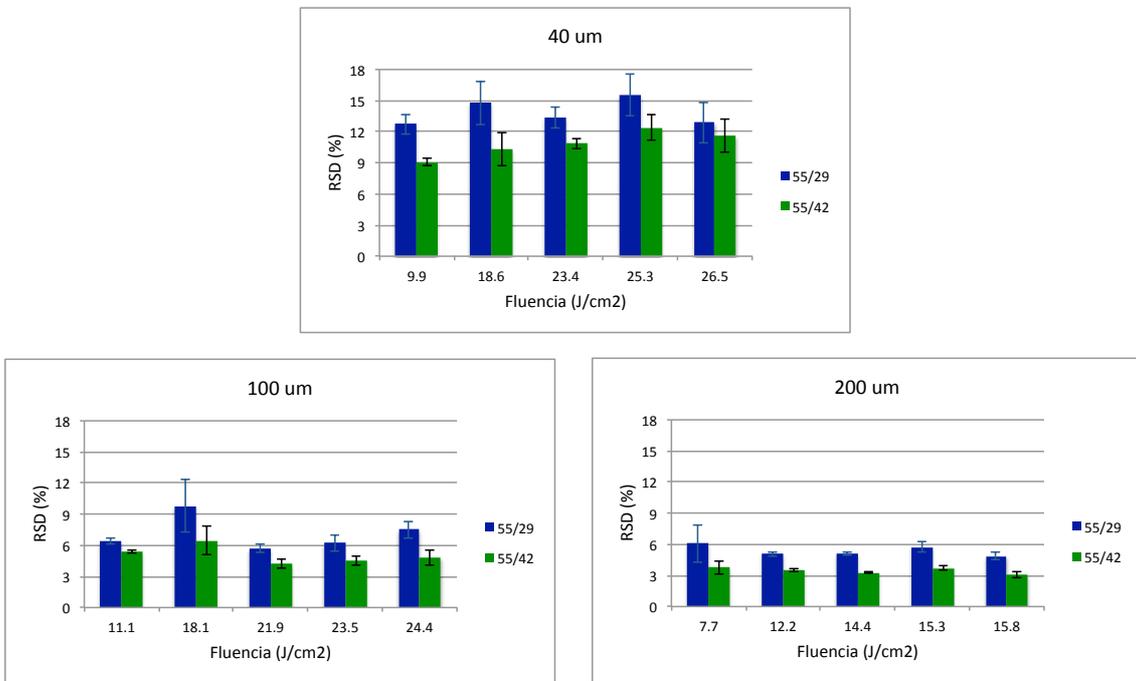


Figura A.6. <RSD>± SD de las señales 55/IS para distintos spot size y fluencias.

Níquel.

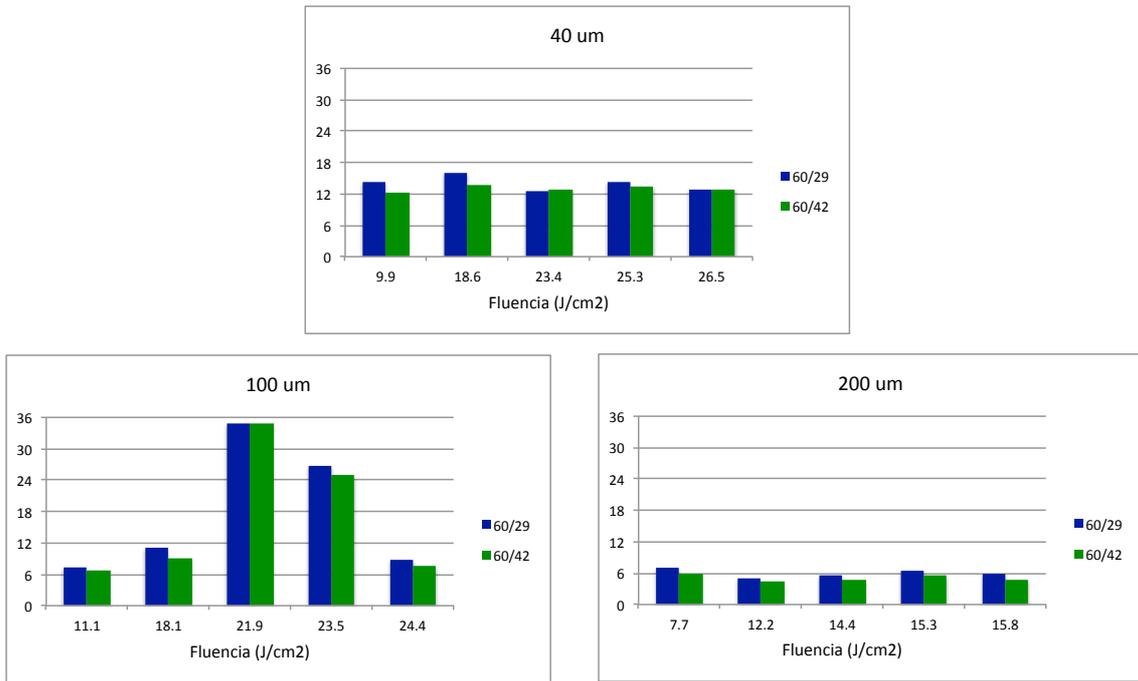


Figura A.7. $\langle RSD \rangle \pm SD$ de las señales 60/IS para distintos spot size y fluencias.

Cesio.

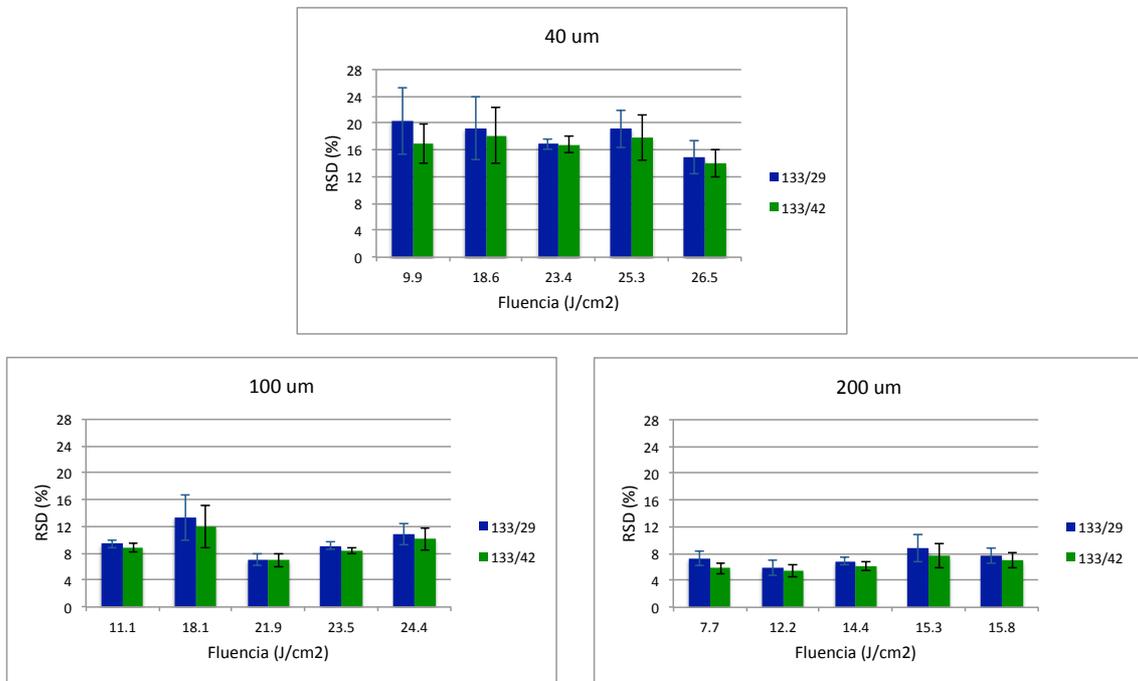


Figura A.8. $\langle RSD \rangle \pm SD$ de las señales 133/IS para distintos spot size y fluencias.

Lantano.

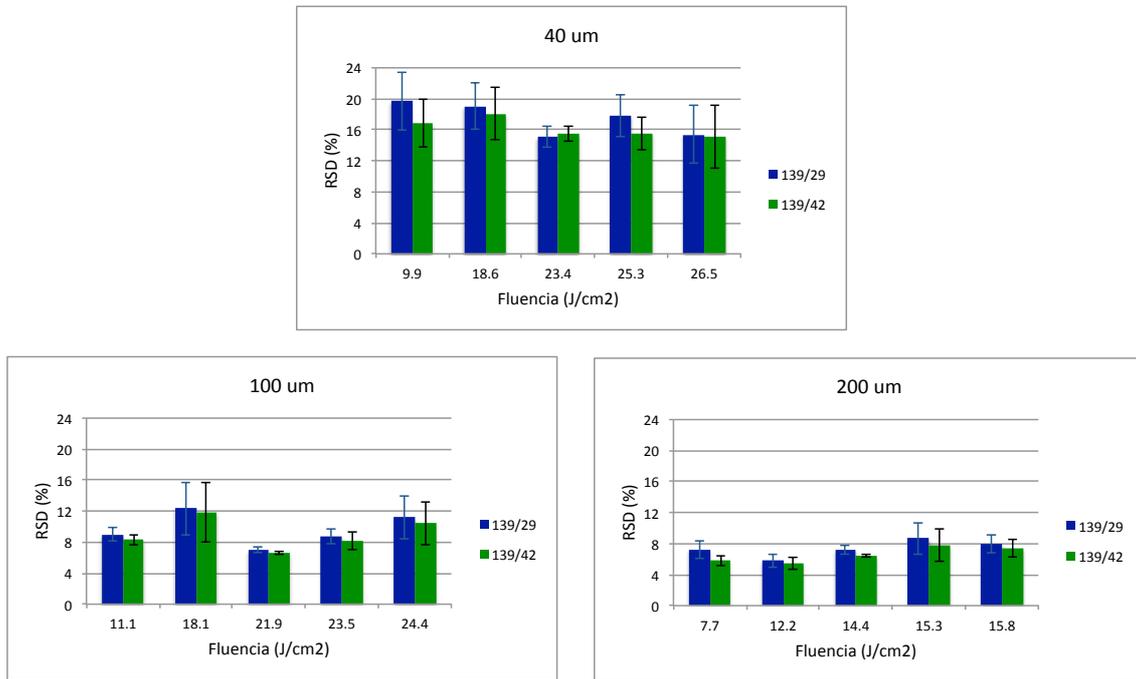


Figura A.9. $\langle RSD \rangle \pm SD$ de las señales 139/IS para distintos spot size y fluencias.

Talio.

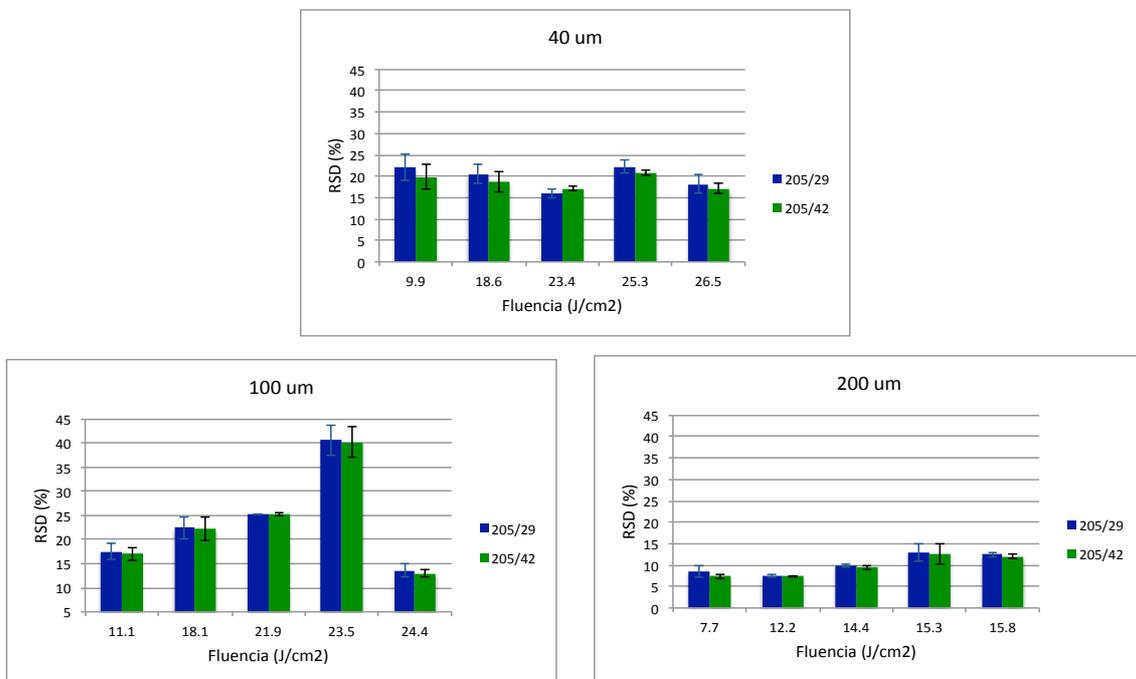


Figura A.10. $\langle RSD \rangle \pm SD$ de las señales 205/IS para distintos spot size y fluencias.

Plomo.

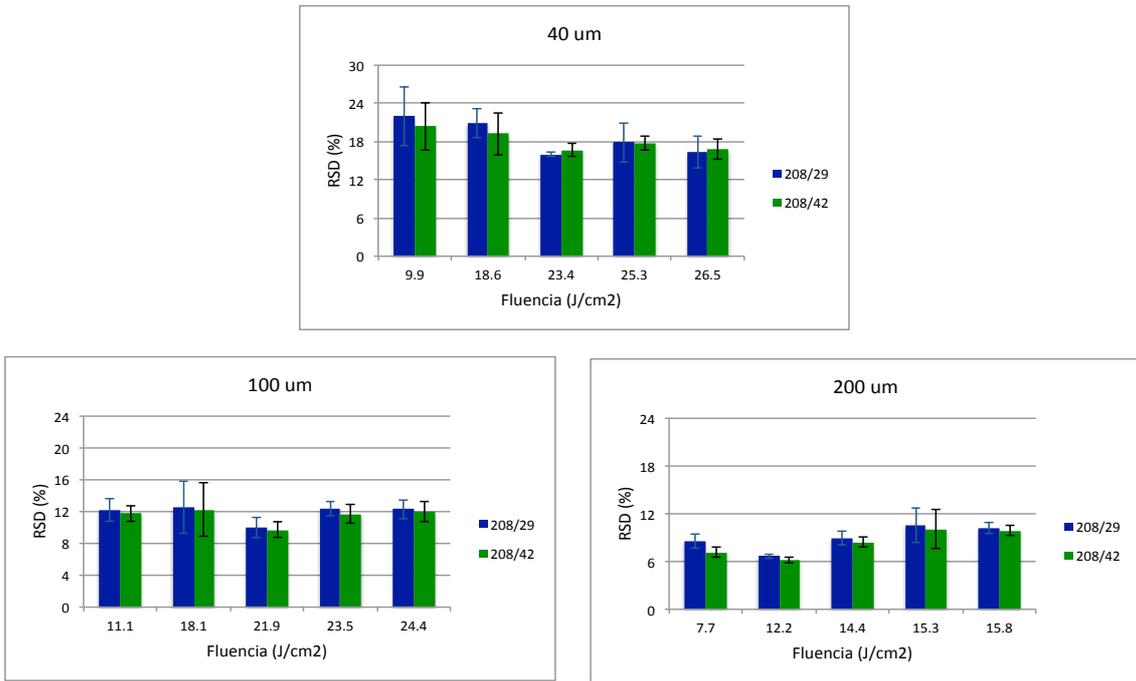


Figura A.11. $\langle RSD \rangle \pm SD$ de las señales 208/IS para distintos spot size y fluencias.

Torio.

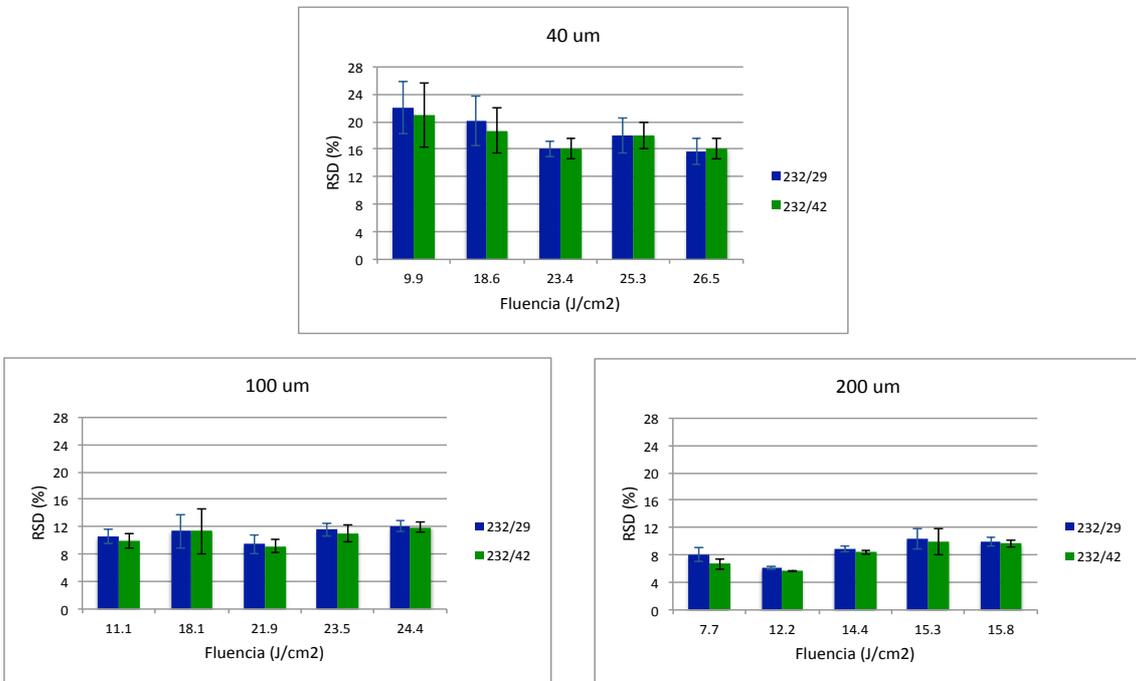


Figura A.12. $\langle RSD \rangle \pm SD$ de las señales 232/IS para distintos spot size y fluencias.

Uranio.

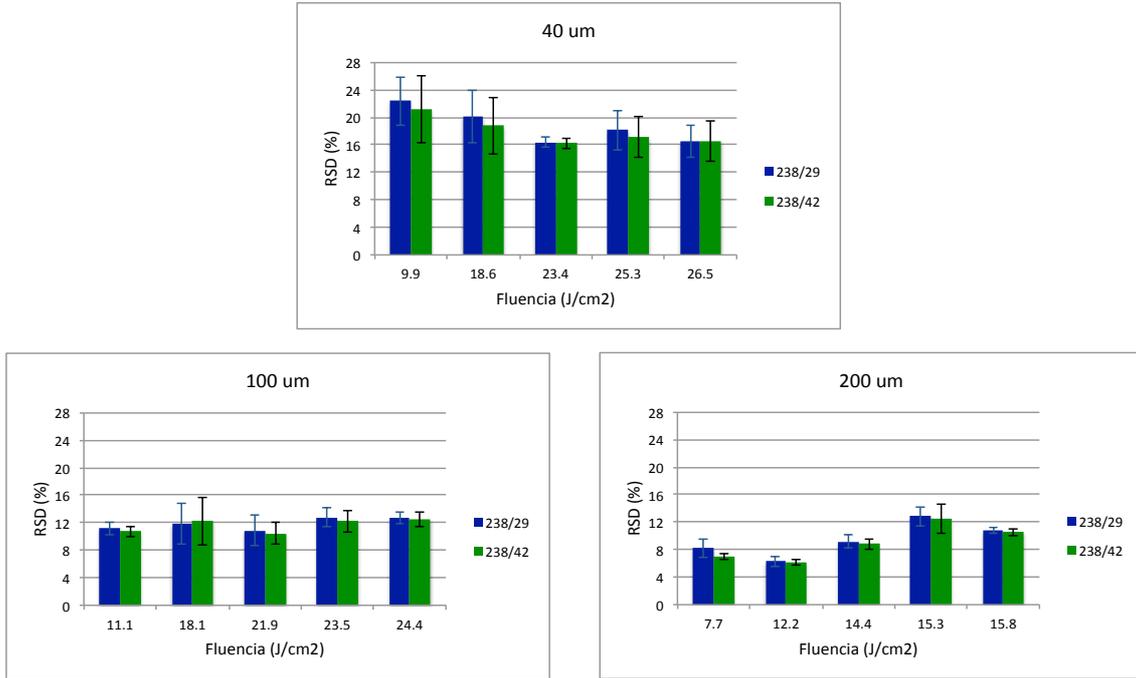


Figura A.13. $\langle RSD \rangle \pm SD$ de las señales 238/IS para distintos spot size y fluencias.

A.1.1.2. Fraccionamiento elemental.

Índice de fraccionamiento.

Litio.

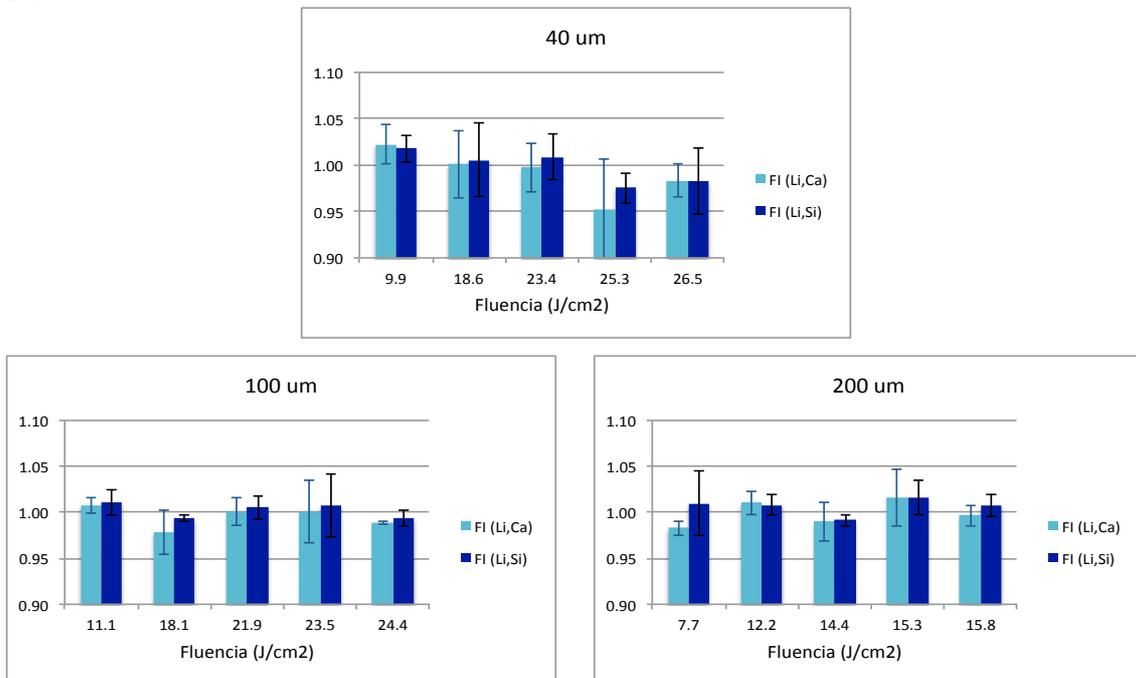


Figura A.14. FI (Be, IS) \pm SD de para distintos spot size y fluencias.

Berilio.

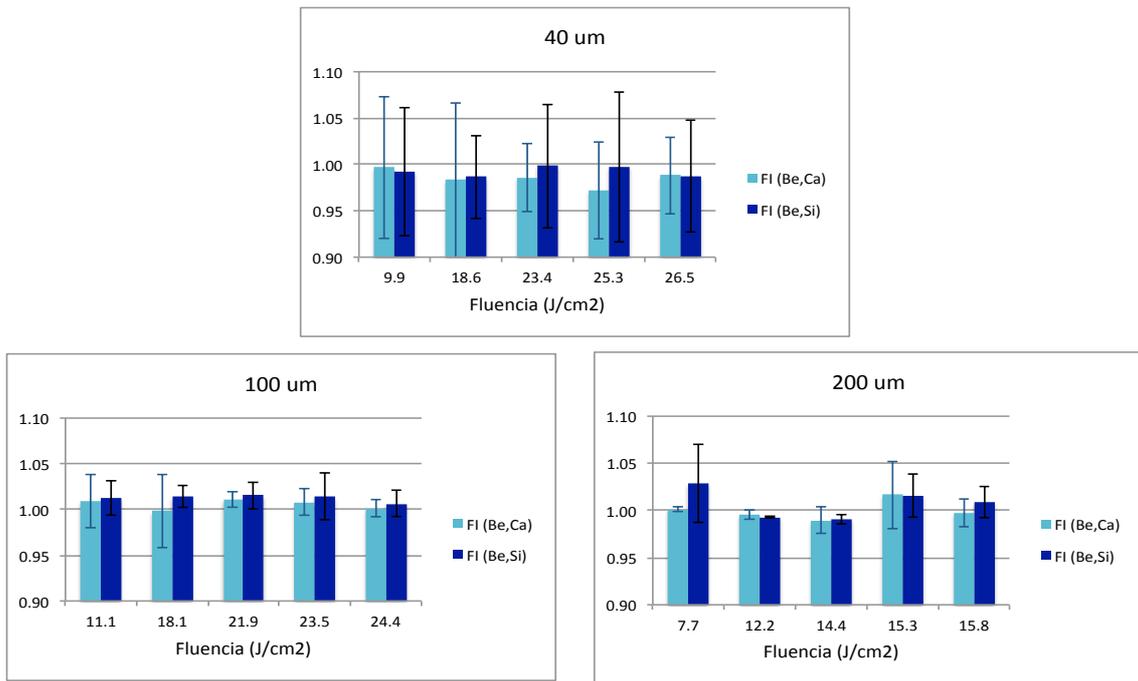


Figura A.15. FI (Be, IS) ± SD para distintos spot size y fluencias.

Manganeso.

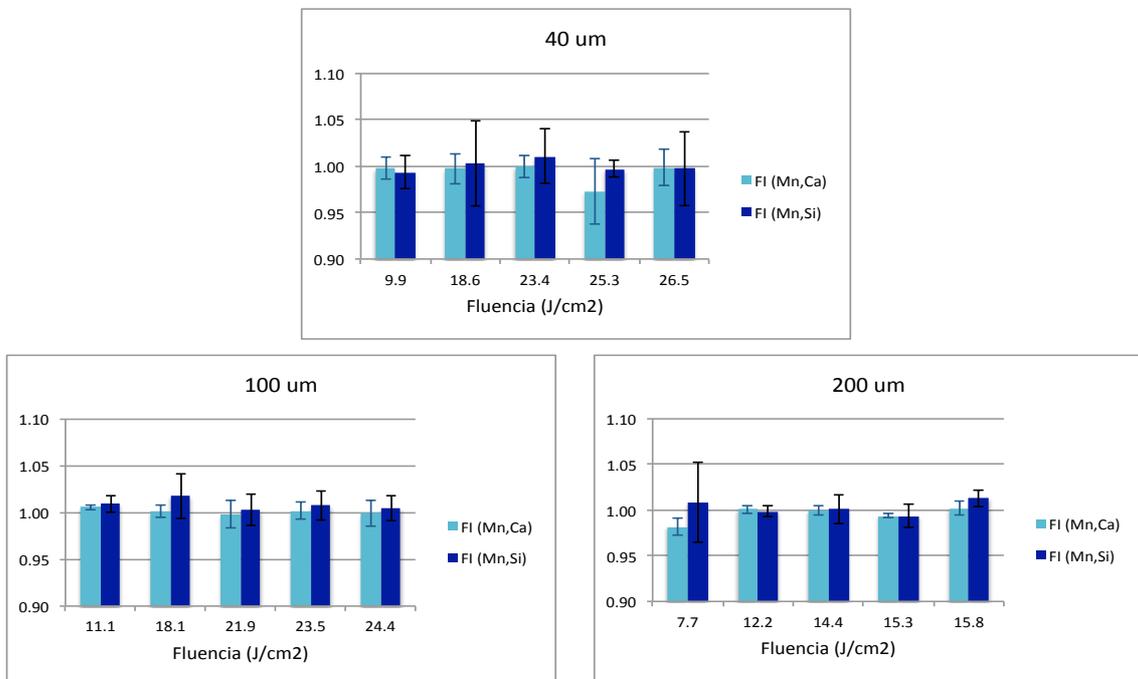


Figura A.16. FI (Mn, IS) ± SD para distintos spot size y fluencias.

Níquel.

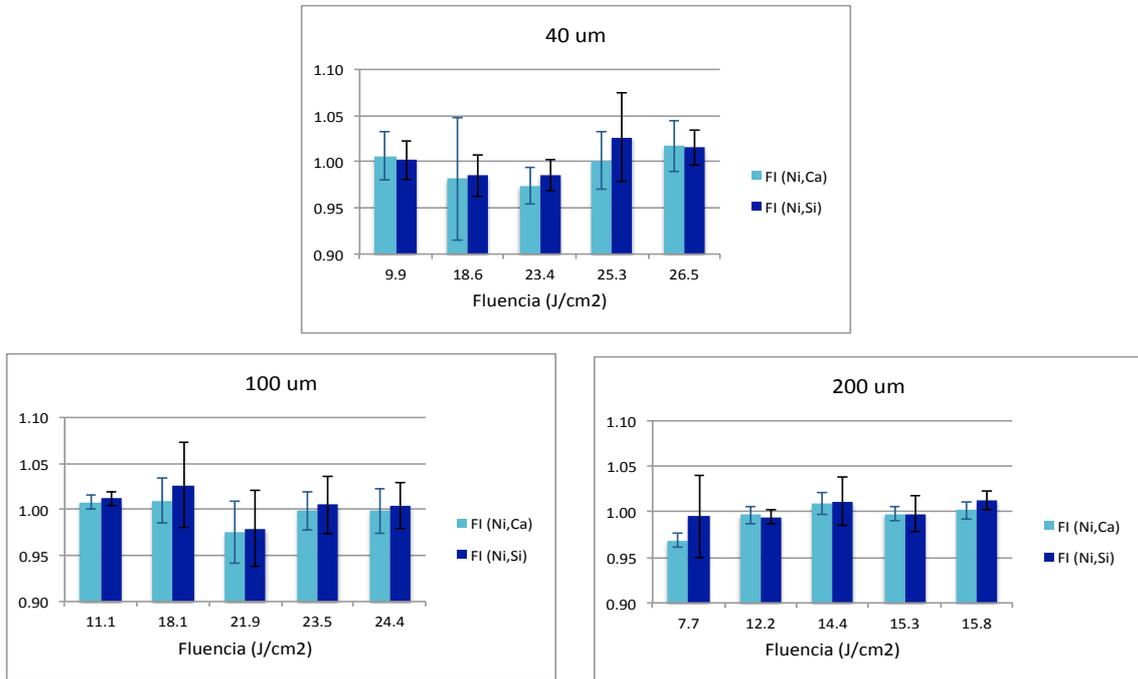


Figura A.17. FI (Ni, IS) \pm SD para distintos spot size y fluencias.

Lantano.

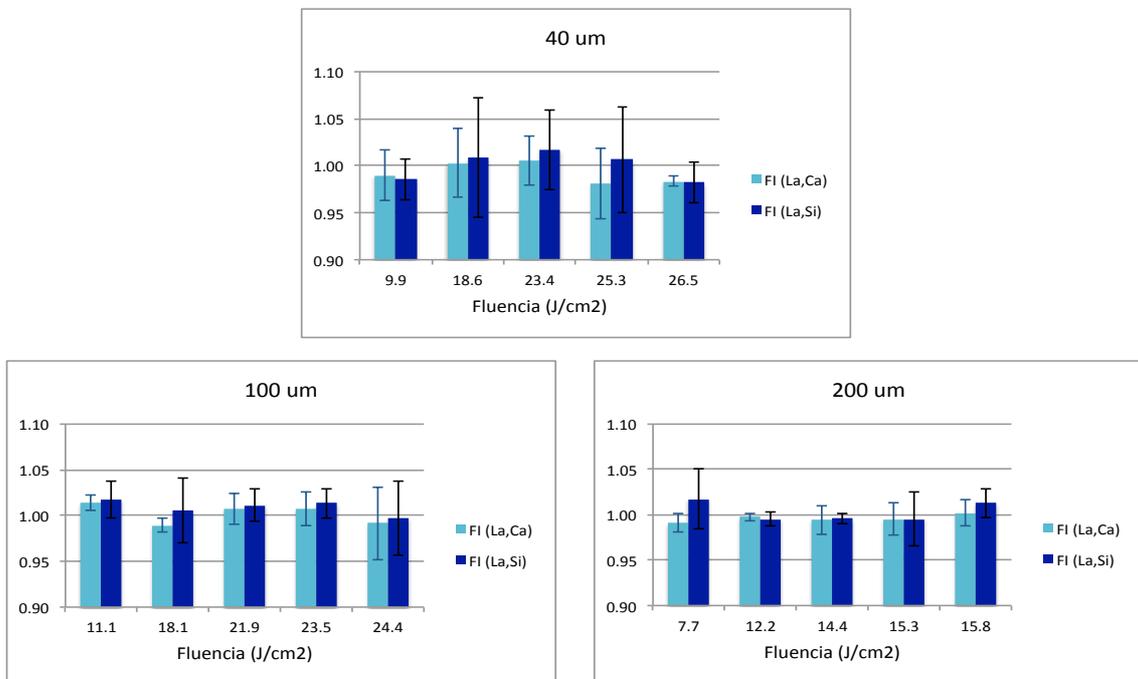


Figura A.18. FI (La, IS) \pm SD para distintos spot size y fluencias.

Talio.

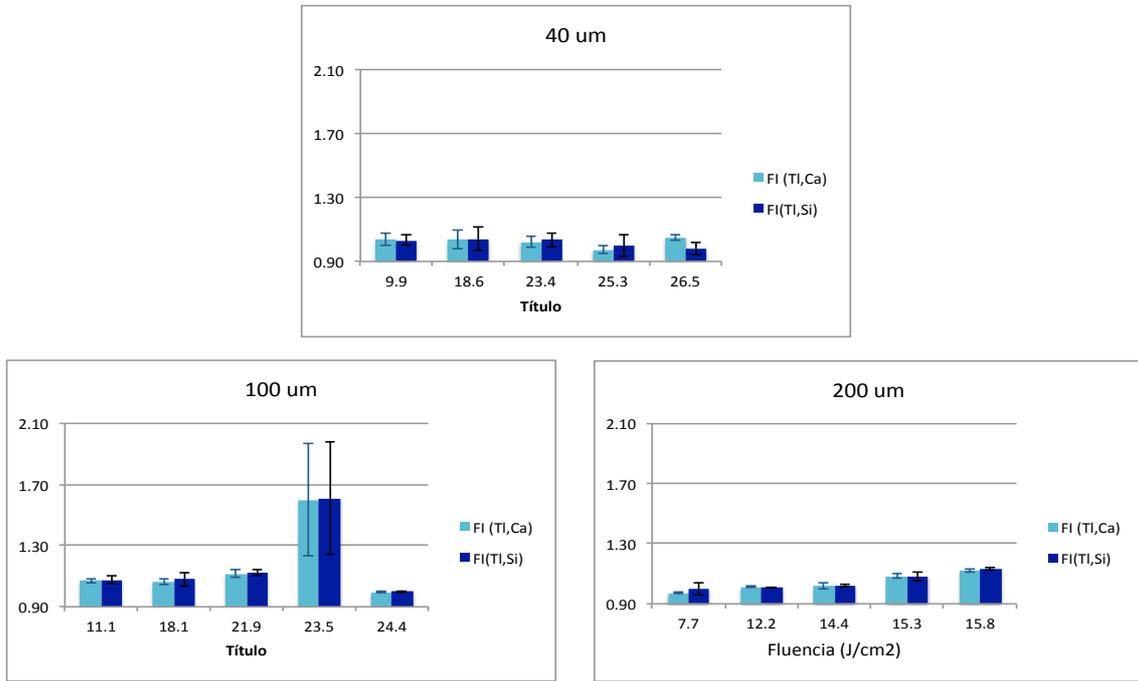


Figura A.19. FI (Tl, IS) \pm SD para distintos spot size y fluencias.

Plomo.

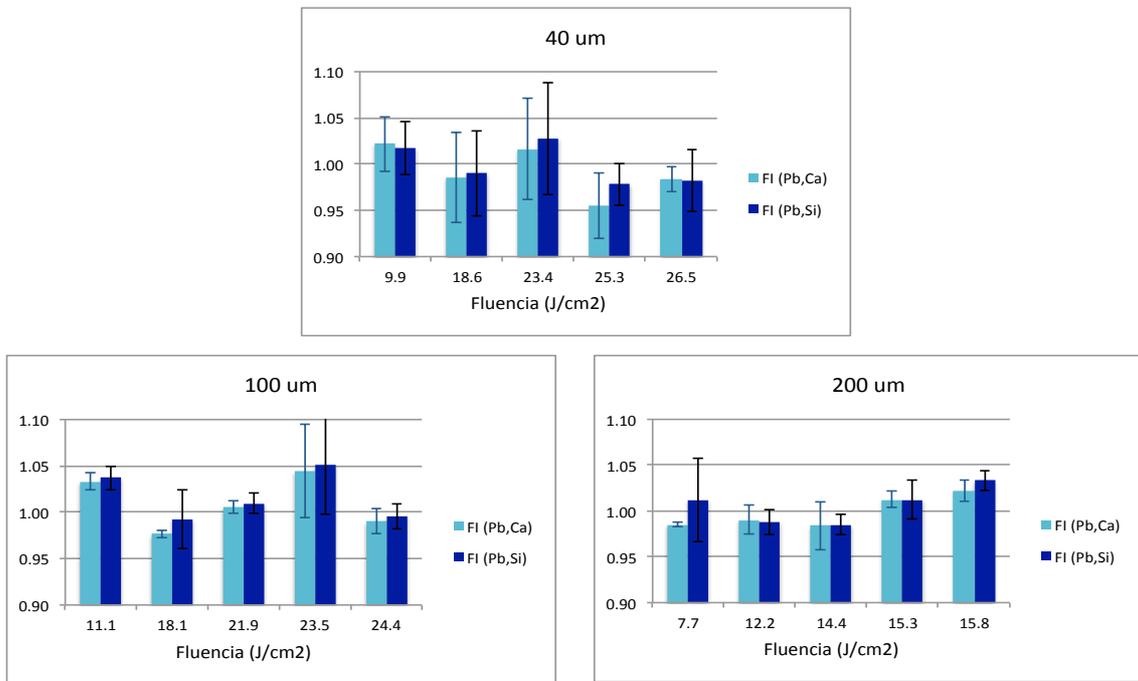


Figura A.20. FI (Pb, IS) \pm SD para distintos spot size y fluencias.

Torio.

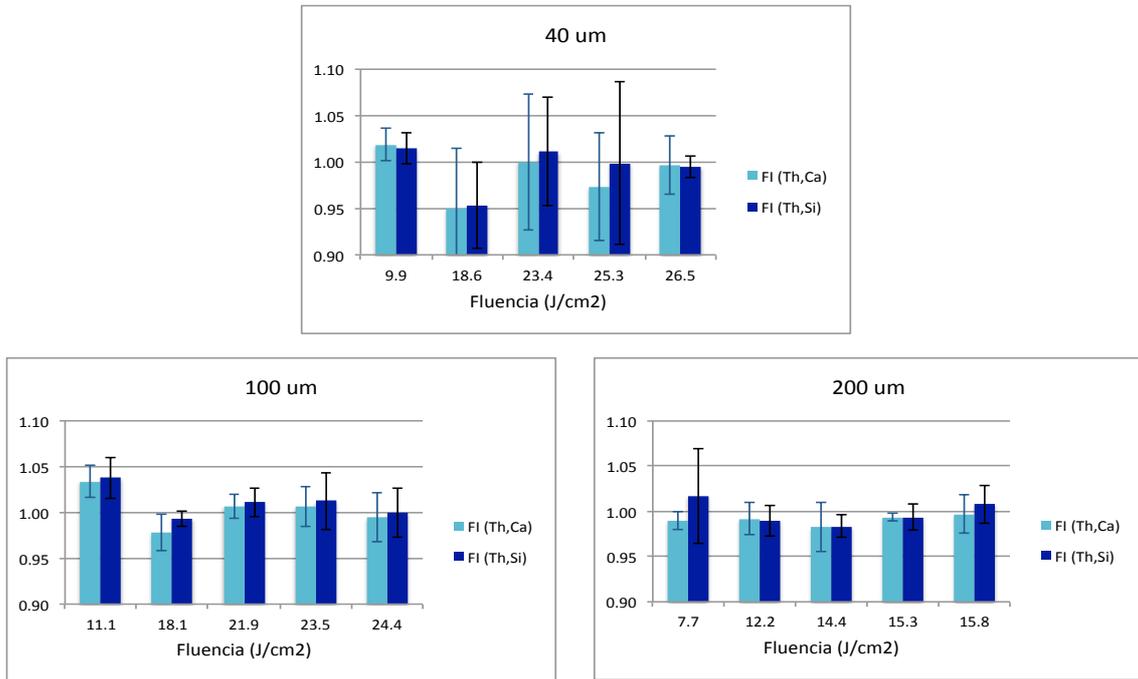


Figura A.21. FI (Th, IS) \pm SD para distintos spot size y fluencias.

Uranio.

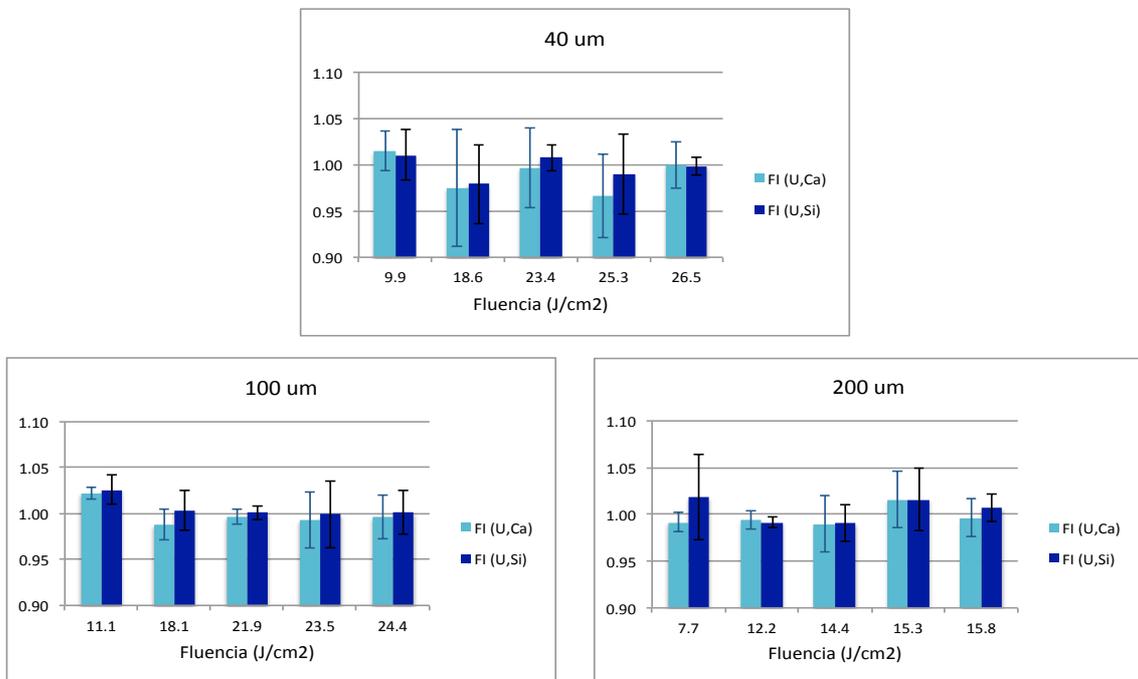


Figura A.22. FI (U, IS) \pm SD para distintos spot size y fluencias.

Fraccionamiento según el cociente U/Th.

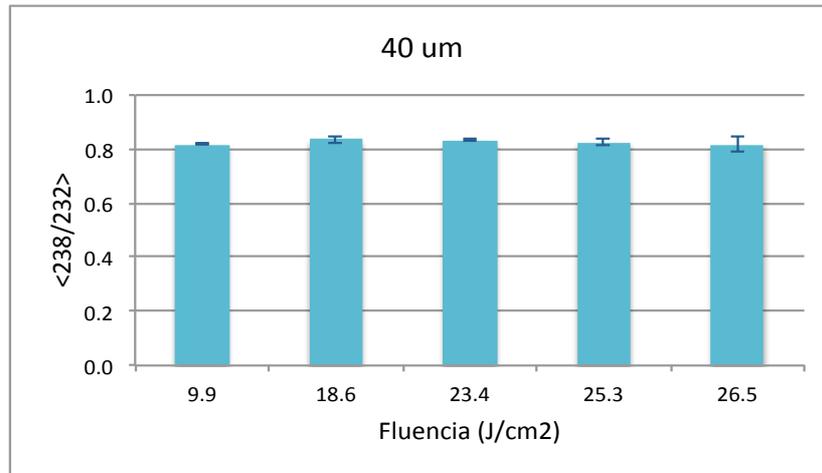


Figura A.23. $\langle^{238}/^{232}\rangle \pm SD$ para un spot size de 40 μm y distintas fluencias.

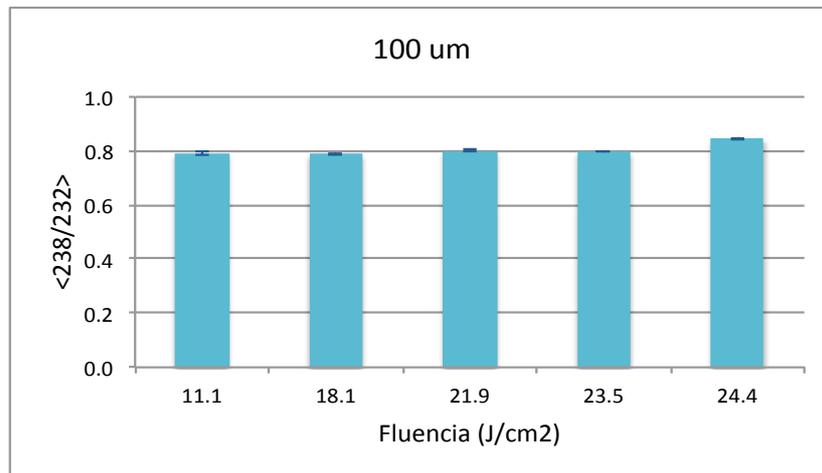


Figura A.24. $\langle^{238}/^{232}\rangle \pm SD$ para un spot size de 100 μm y distintas fluencias.

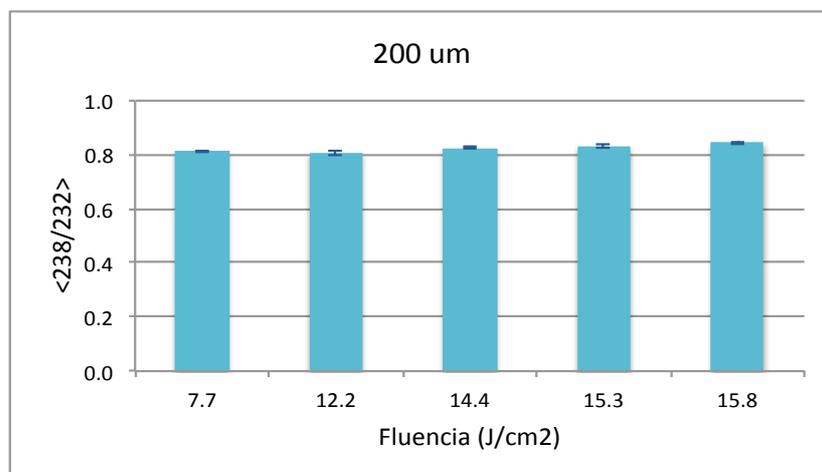


Figura A.25. $\langle^{238}/^{232}\rangle \pm SD$ para un spot size de 200 μm y distintas fluencias.

A.1.1.3. Niveles de óxidos y especies doblemente ionizadas.

Iones de doble carga.

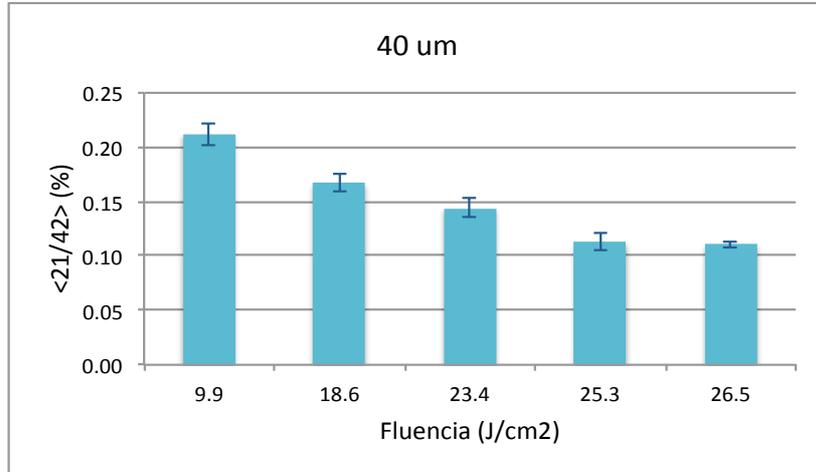


Figura A.26. $\langle 21/42 \rangle \pm SD$ para un spot size de 40 μm y distintas fluencias.

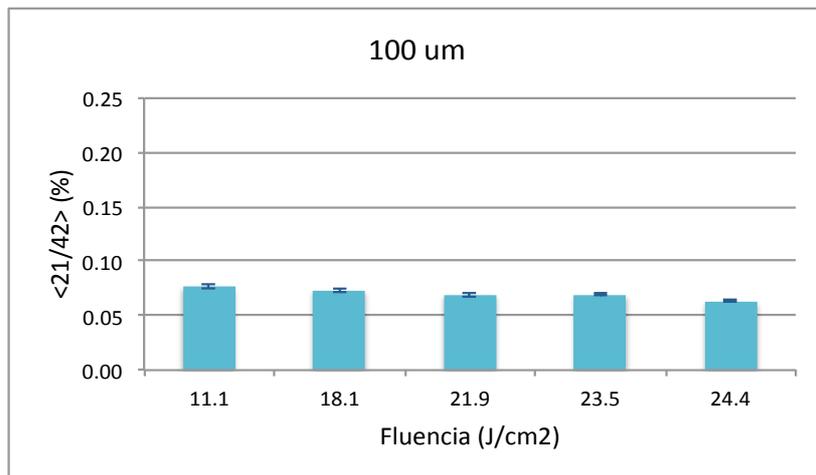


Figura A.27. $\langle 21/42 \rangle \pm SD$ para un spot size de 100 μm y distintas fluencias.

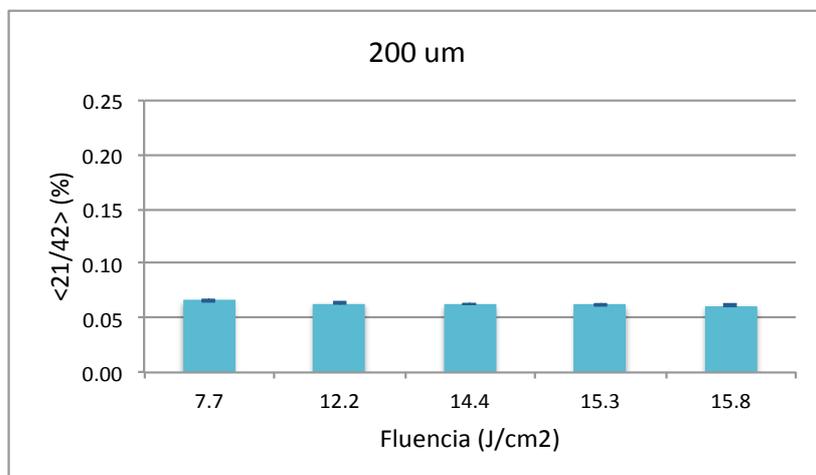


Figura A.28. $\langle 21/42 \rangle \pm SD$ para un spot size de 200 μm y distintas fluencias.

Óxidos.

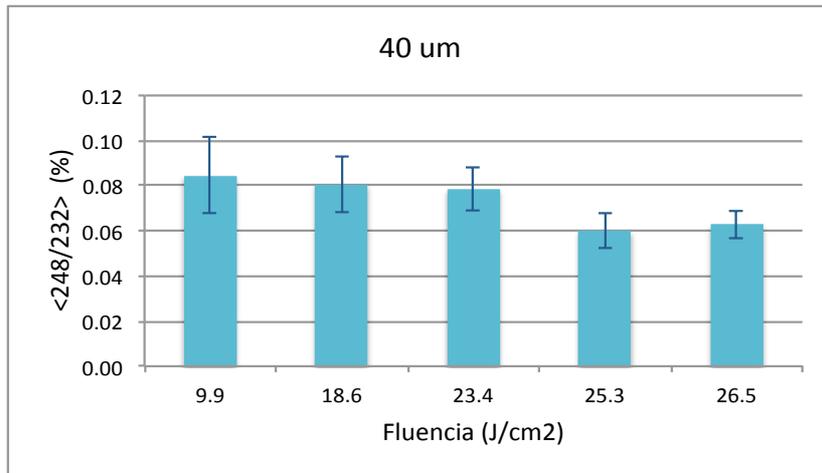


Figura A.29. $\langle 248/232 \rangle \pm SD$ para un spot size de 40 μm y distintas fluencias.

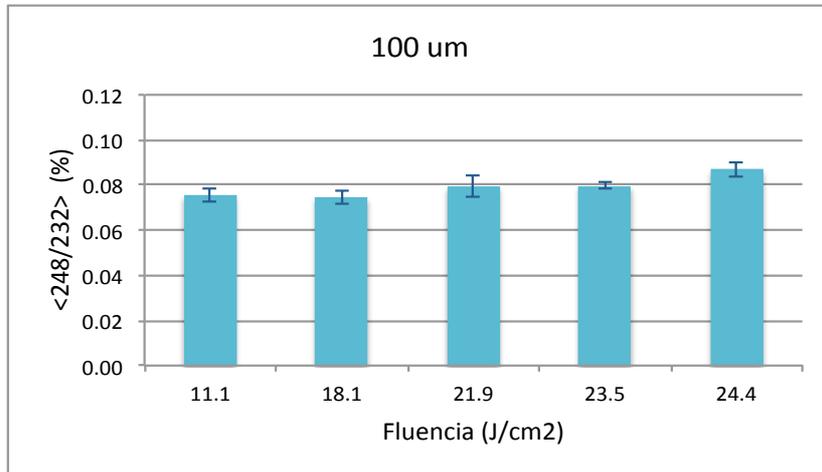


Figura A.30. $\langle 248/232 \rangle \pm SD$ para un spot size de 100 μm y distintas fluencias.

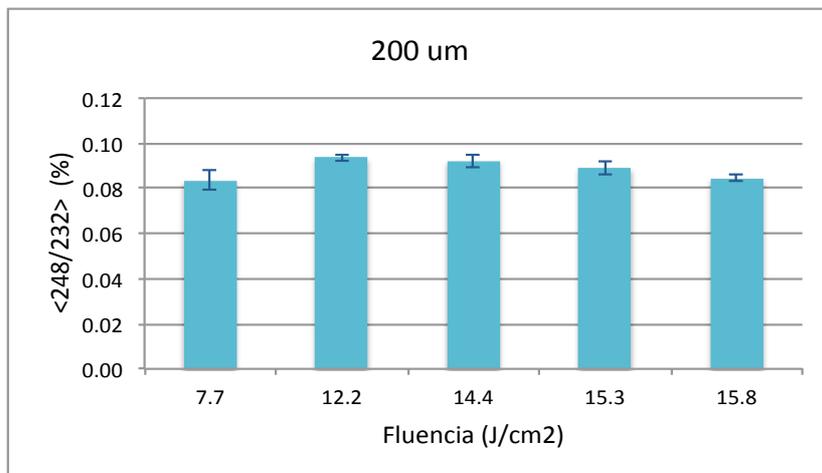


Figura A.31. $\langle 248/232 \rangle \pm SD$ para un spot size de 200 μm y distintas fluencias.

A.1.2. Segunda parte: frecuencia de disparo y velocidad de traslación.

A.1.2.1. Estabilidad del proceso de ablación y transporte del aerosol.

Estabilidad de la respuesta Ca/Si.

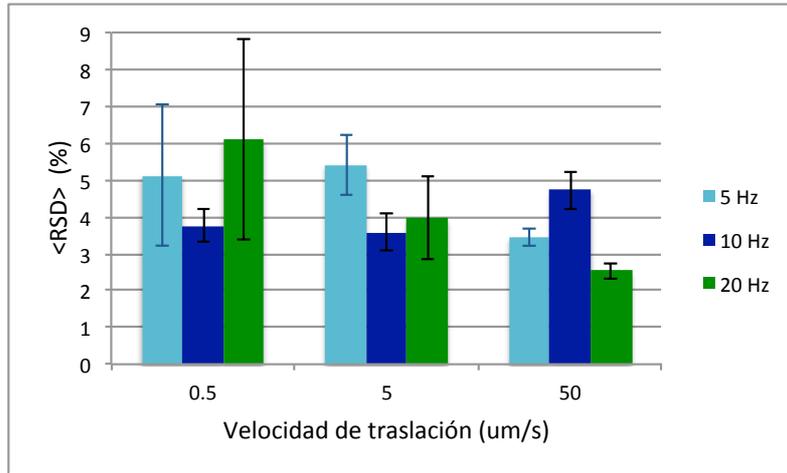


Figura A.32. $\langle \text{RSD} \rangle \pm \text{SD}$ de la señal 42/29 para distintas frecuencias y velocidades de traslación.

Estabilidad de la respuesta X/IS.

Litio.

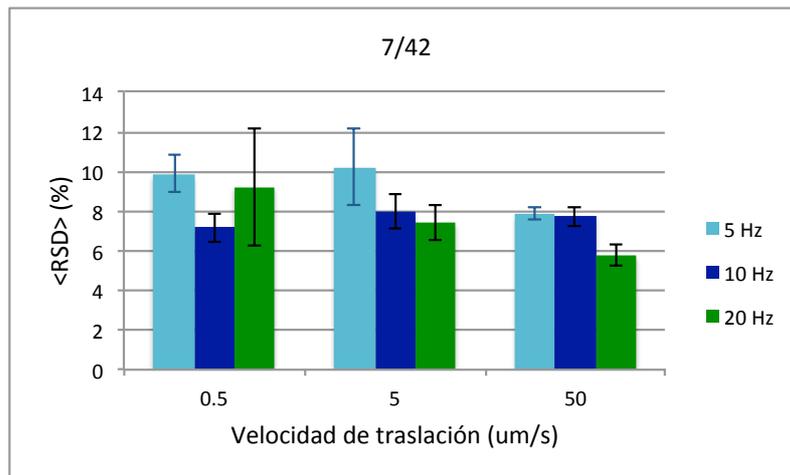


Figura A.33. $\langle \text{RSD} \rangle \pm \text{SD}$ de 7/42 para distintas frecuencias y velocidades de traslación.

Berilio.

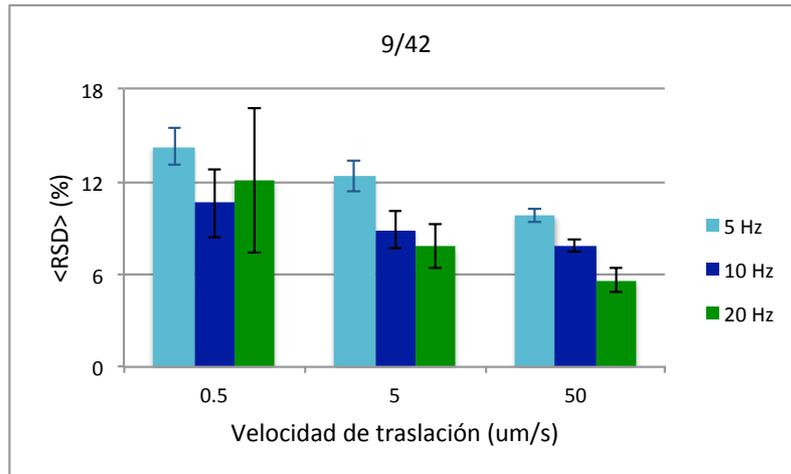


Figura A.33. <RSD> \pm SD de 9/42 para distintas frecuencias y velocidades de traslación.

Manganeso.

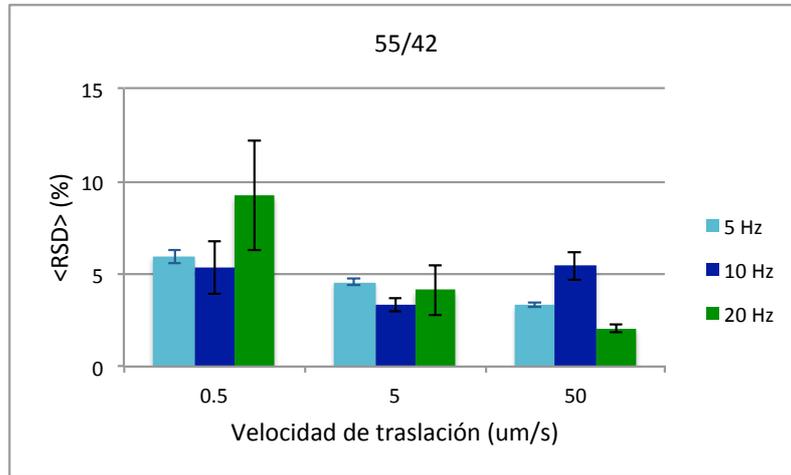


Figura A.34. <RSD> \pm SD de 55/42 para distintas frecuencias y velocidades de traslación.

Níquel.

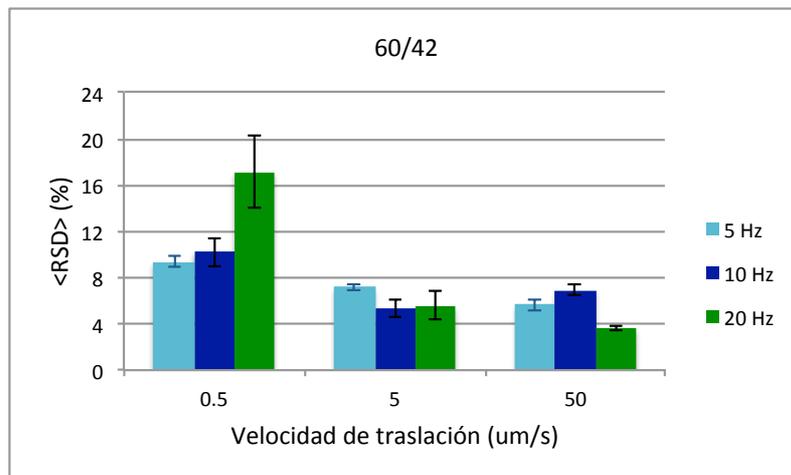


Figura A.35. <RSD> \pm SD de 60/42 para distintas frecuencias y velocidades de traslación.

Cesio.

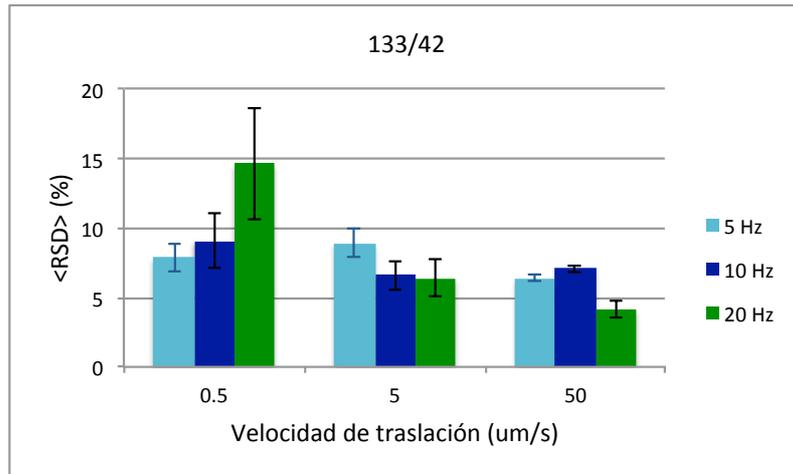


Figura A.36. <RSD> \pm SD de 133/42 para distintas frecuencias y velocidades de traslación.

Lantano.

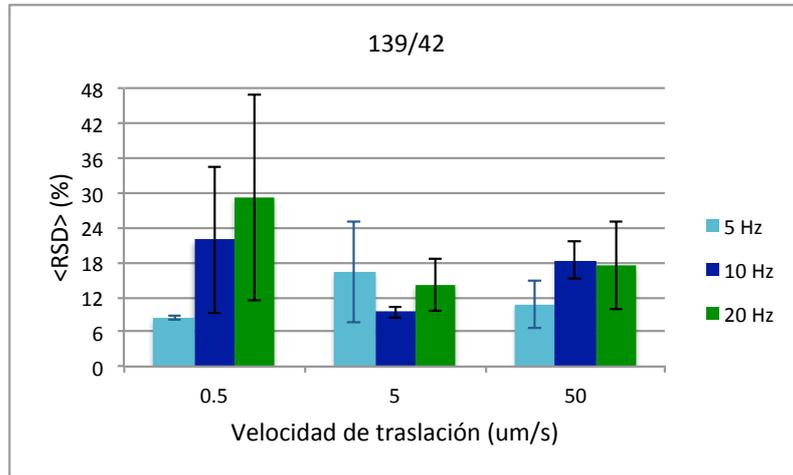


Figura A.37. <RSD> \pm SD de 139/42 para distintas frecuencias y velocidades de traslación.

Talio.

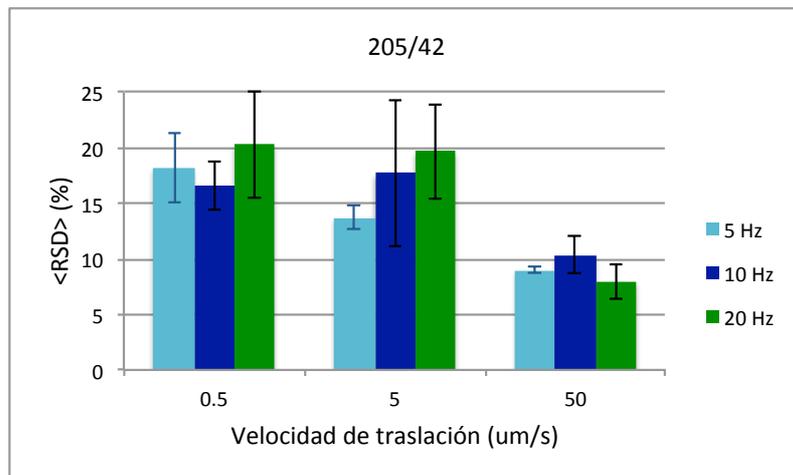


Figura A.38. <RSD> \pm SD de 205/42 para distintas frecuencias y velocidades de traslación.

Plomo.

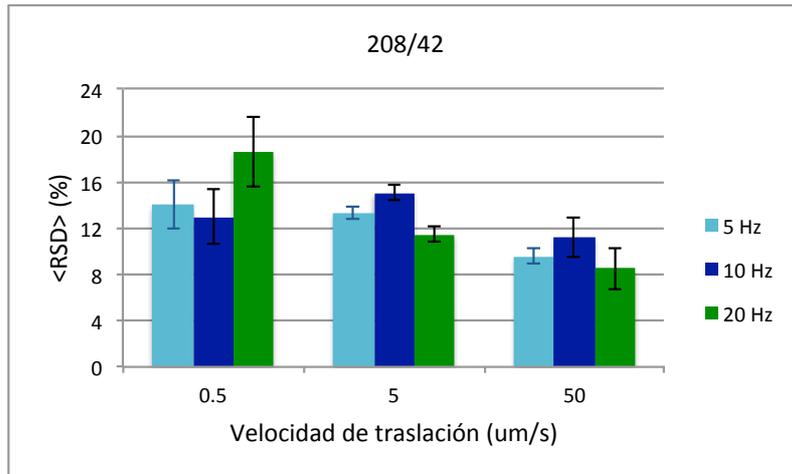


Figura A.39. <RSD> \pm SD de 208/42 para distintas frecuencias y velocidades de traslación.

Torio.

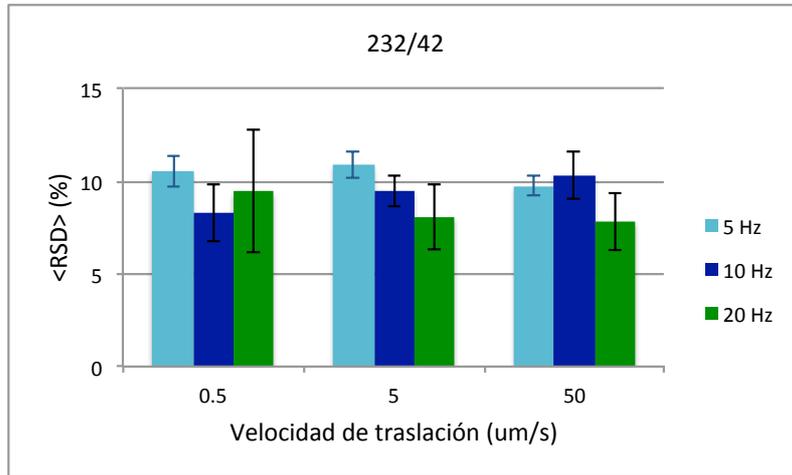


Figura A.40. <RSD> \pm SD de 232/42 para distintas frecuencias y velocidades de traslación.

Uranio.

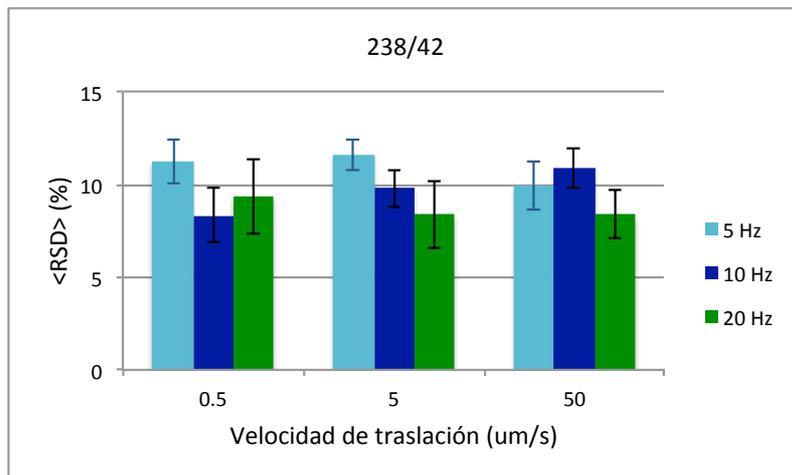


Figura A.41. <RSD> \pm SD de 238/42 para distintas frecuencias y velocidades de traslación.

A.1.2.2. Fraccionamiento elemental.

Índice de fraccionamiento.

Litio.

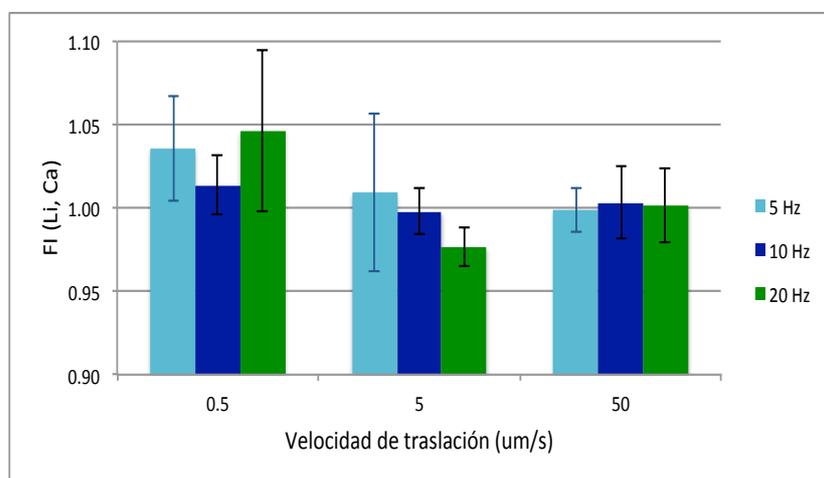


Figura A.42. FI (Li, Ca) \pm SD para distintas frecuencias y velocidades de traslación.

Berilio.

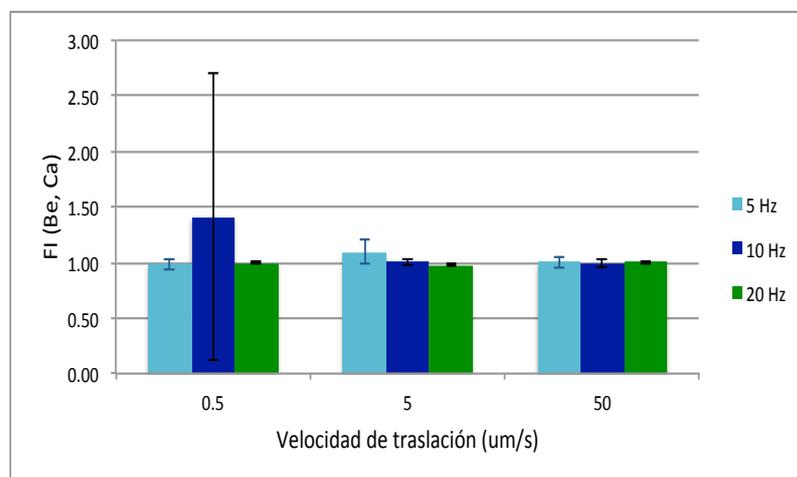


Figura A.43. FI (Be, Ca) \pm SD para distintas frecuencias y velocidades de traslación.

Manganeso.

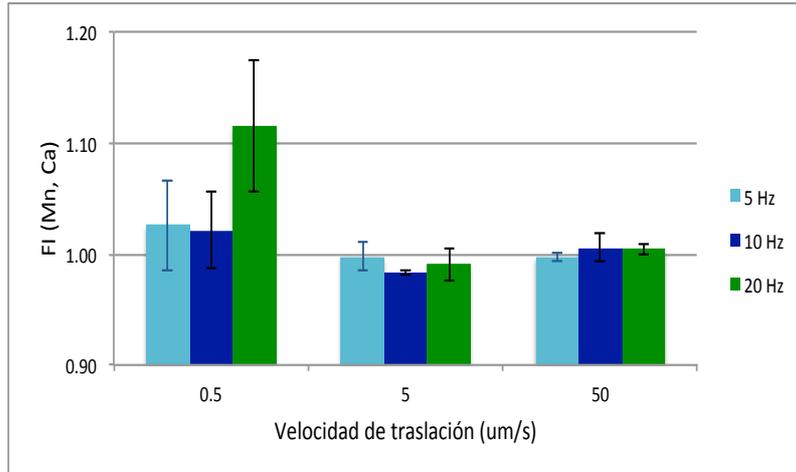


Figura A.44. FI (Mn, Ca) ± SD para distintas frecuencias y velocidades de traslación.

Níquel.

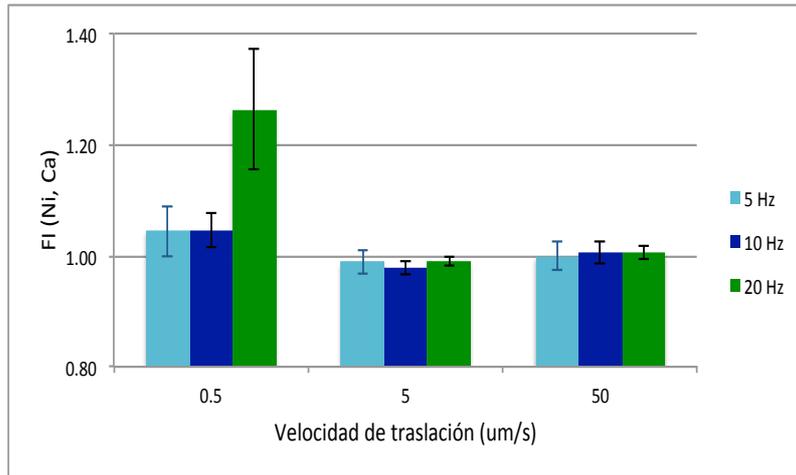


Figura A.45. FI (Ni, Ca) ± SD para distintas frecuencias y velocidades de traslación.

Cesio.

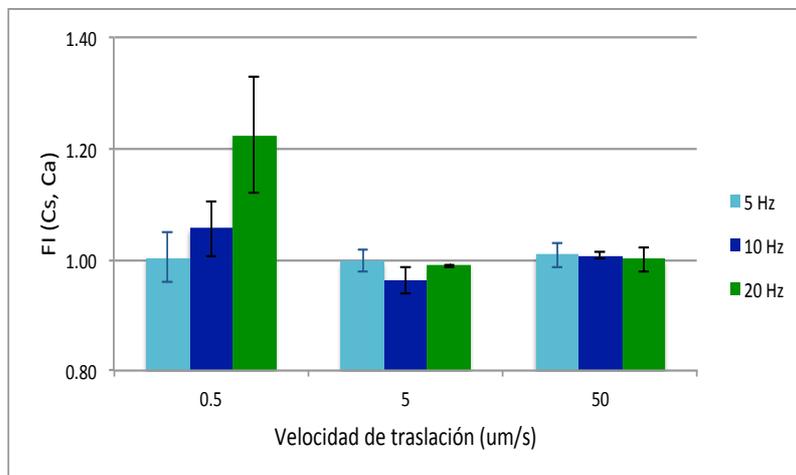


Figura A.46. FI (Cs, Ca) ± SD para distintas frecuencias y velocidades de traslación.

Lantano.

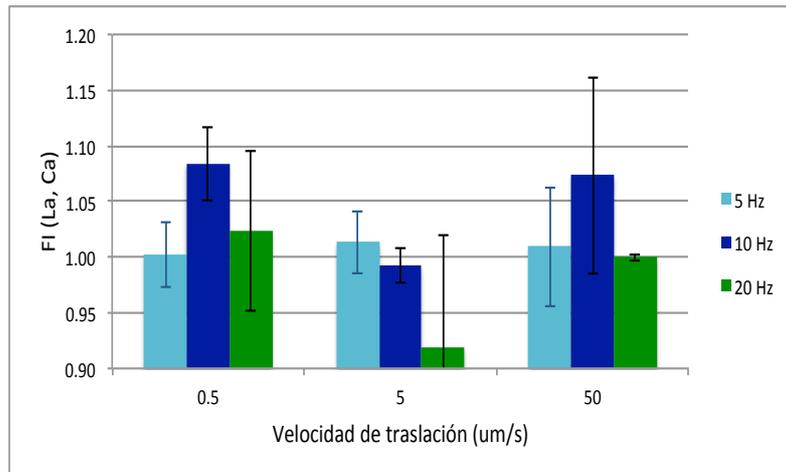


Figura A.47. FI (La, Ca) ± SD para distintas frecuencias y velocidades de traslación.

Talio.

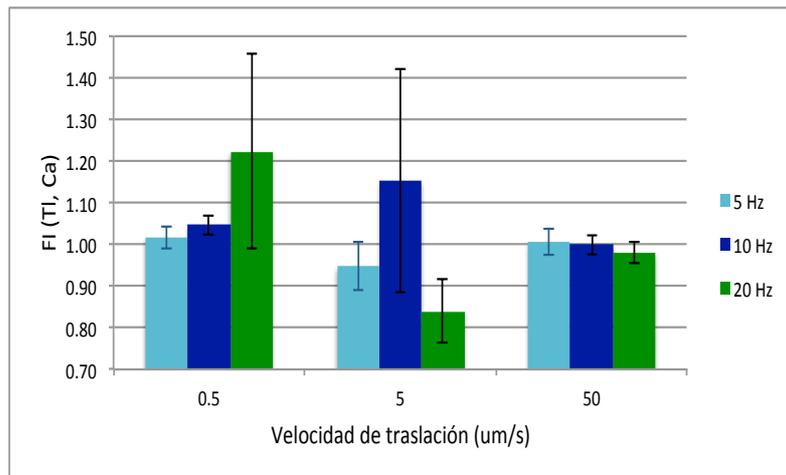


Figura A.48. FI (Tl, Ca) ± SD para distintas frecuencias y velocidades de traslación.

Plomo.

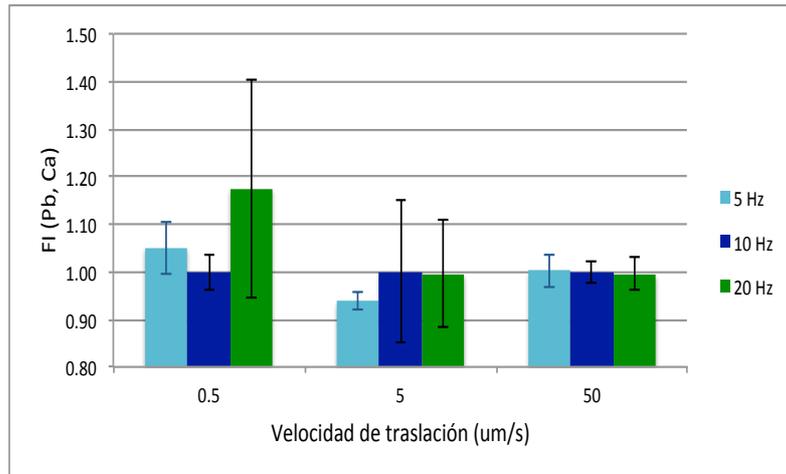


Figura A.49. FI (Pb, Ca) \pm SD para distintas frecuencias y velocidades de traslación.

Torio.

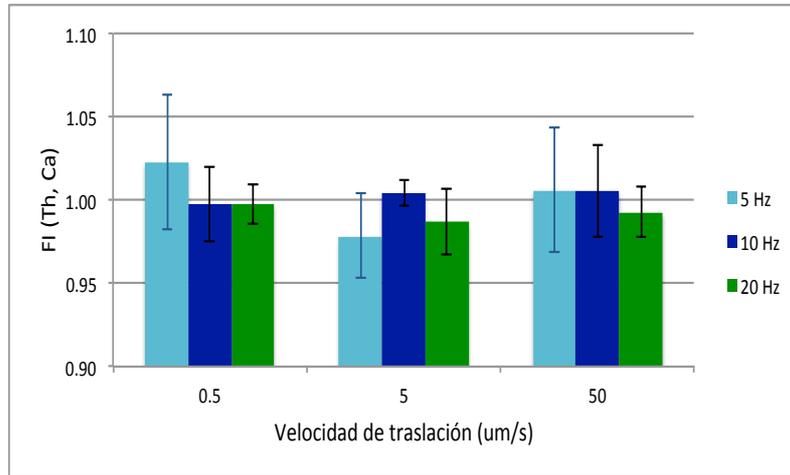


Figura A.50. FI (Th, Ca) \pm SD para distintas frecuencias y velocidades de traslación.

Uranio.

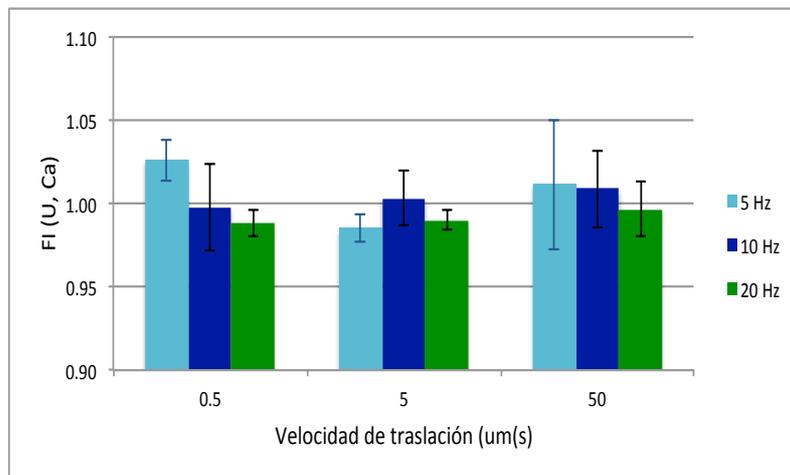


Figura A.51. FI (U, Ca) \pm SD para distintas frecuencias y velocidades de traslación.

Fraccionamiento según el cociente U/Th.

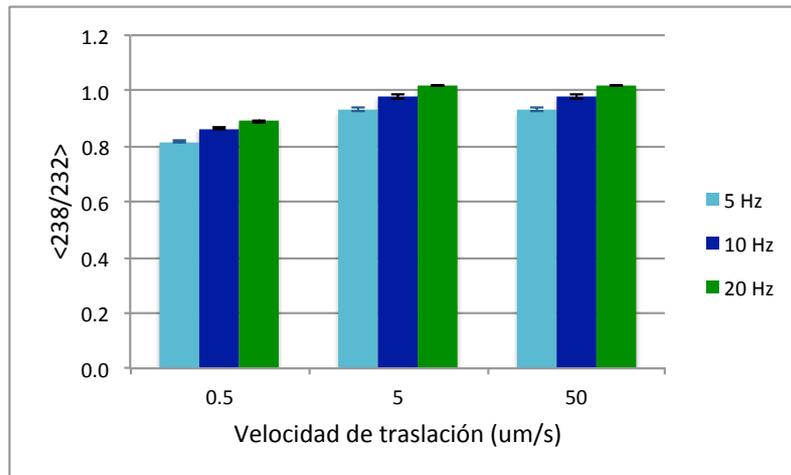


Figura A.52. $\langle^{238}/^{232}\rangle \pm SD$ para distintas frecuencias y velocidades de traslación.

A.1.2.3. Niveles de óxidos y especies doblemente ionizadas.

Iones de doble carga.

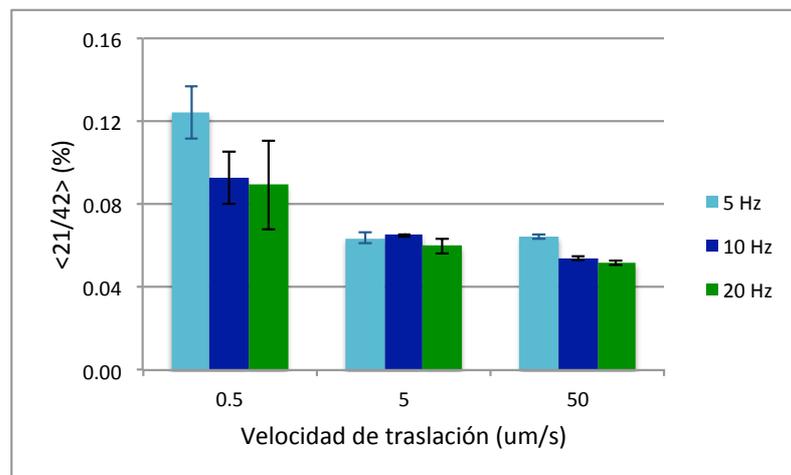


Figura A.53. $\langle^{21}/^{42}\rangle \pm SD$ para distintas frecuencias y velocidades de traslación.

Óxidos.

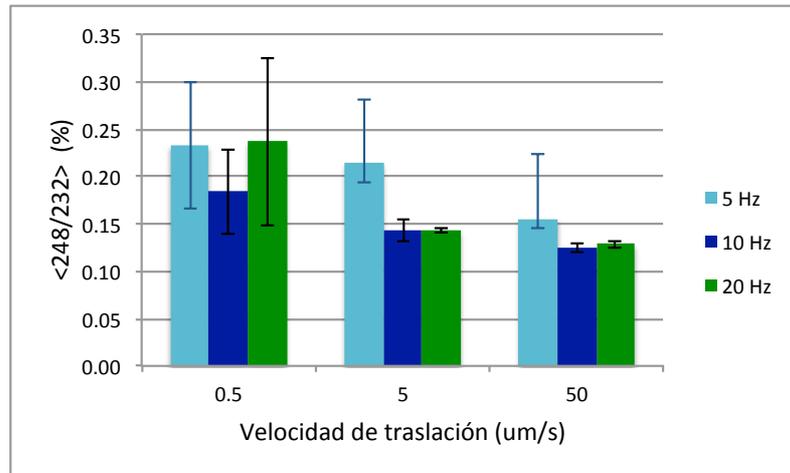


Figura A.54. $\langle 248/232 \rangle \pm SD$ para distintas frecuencias y velocidades de traslación.

A.1.3. Tercera parte: profundidad de muestreo y potencia de RF.

A.1.3.1. Estabilidad del proceso de ablación y transporte del aerosol.

Estabilidad de la respuesta Ca/Si.

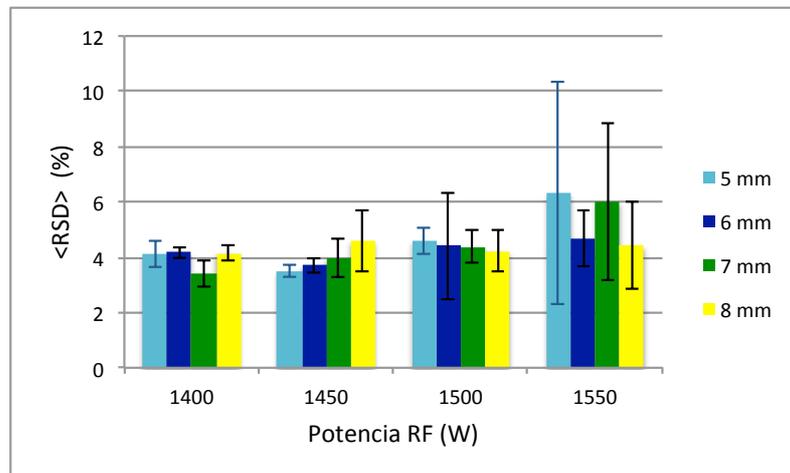


Figura A.55. $\langle RSD \rangle \pm SD$ de la señal 42/29 para distintas potencias RF y profundidades de muestreo.

Estabilidad de la respuesta X/IS.

Litio.

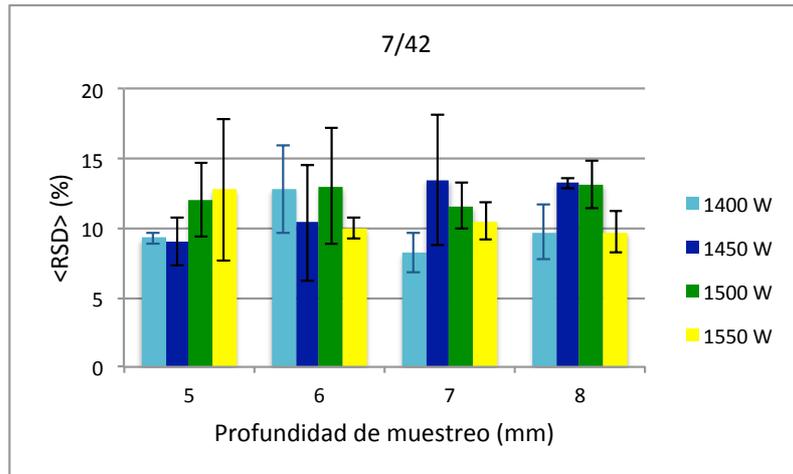


Figura A.56. <RSD> ± SD de 7/42 para distintas potencias de RF y profundidades de muestreo.

Berilio.

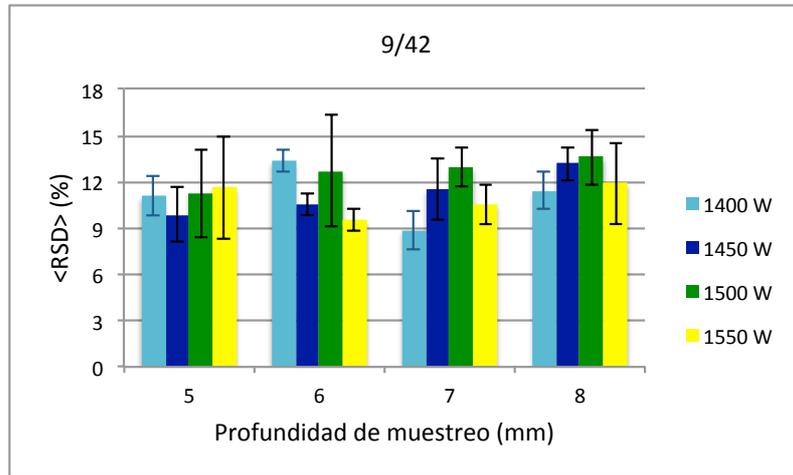


Figura A.57. <RSD> ± SD de 9/42 para distintas potencias de RF y profundidades de muestreo.

Manganeso.

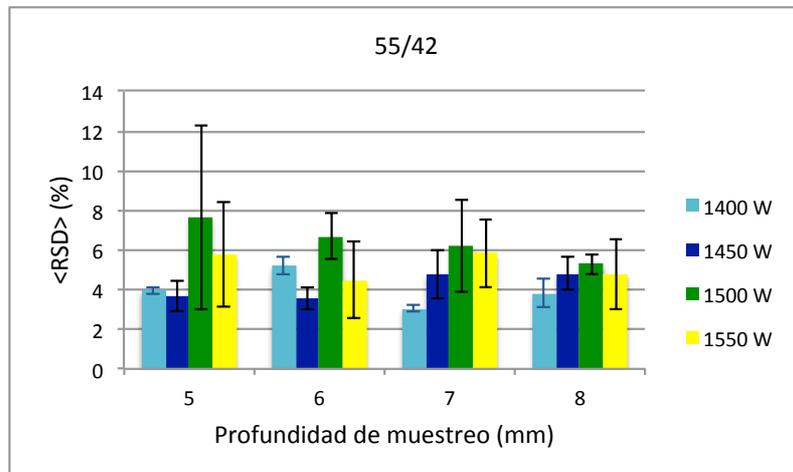


Figura A.58. <RSD> ± SD de 55/42 para distintas potencias de RF y profundidades de muestreo.

Níquel.

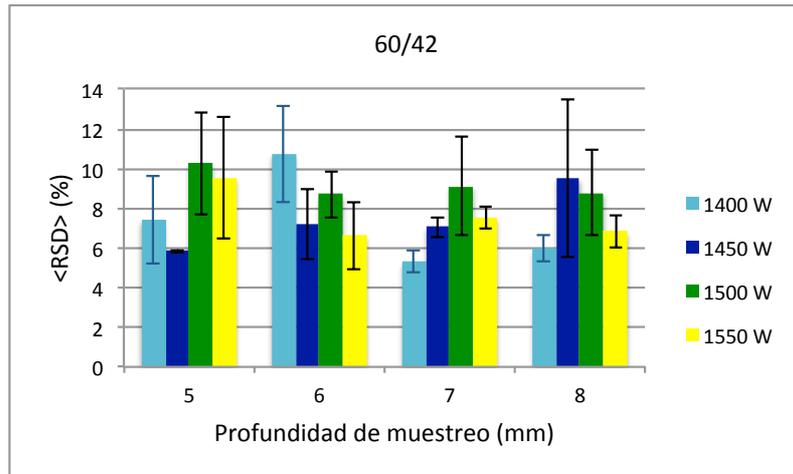


Figura A.59. <RSD> \pm SD de 60/42 para distintas potencias de RF y profundidades de muestreo.

Cesio.

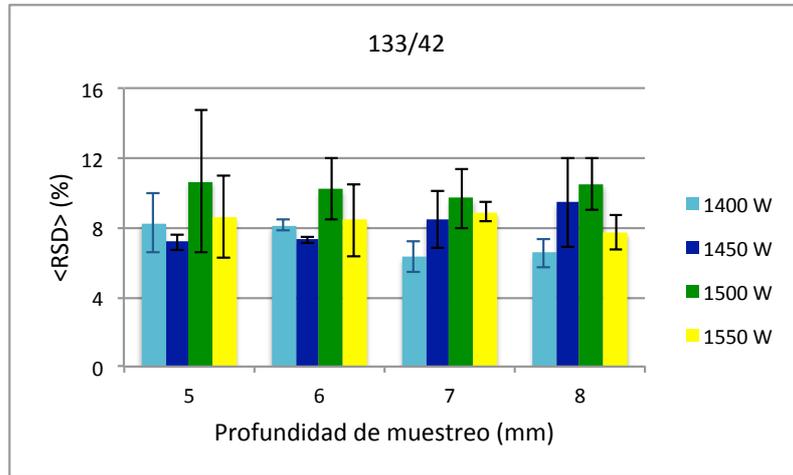


Figura A.60. <RSD> \pm SD de 133/42 para distintas potencias de RF y profundidades de muestreo.

Lantano.

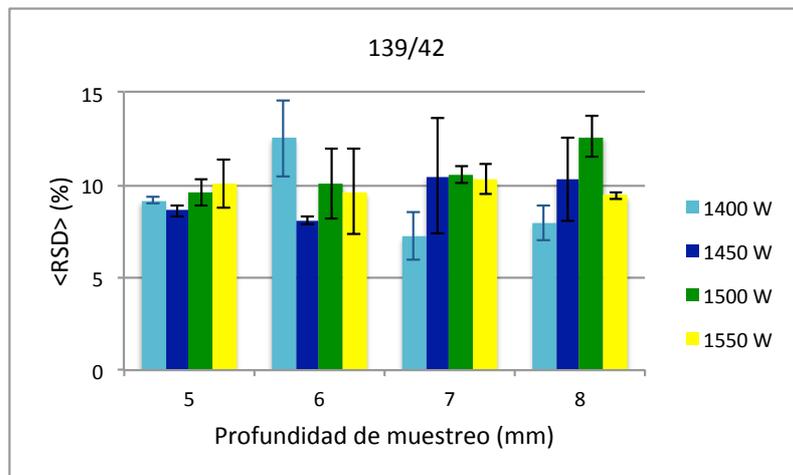


Figura A.61. <RSD> \pm SD de 139/42 para distintas potencias de RF y profundidades de muestreo.

Talio.

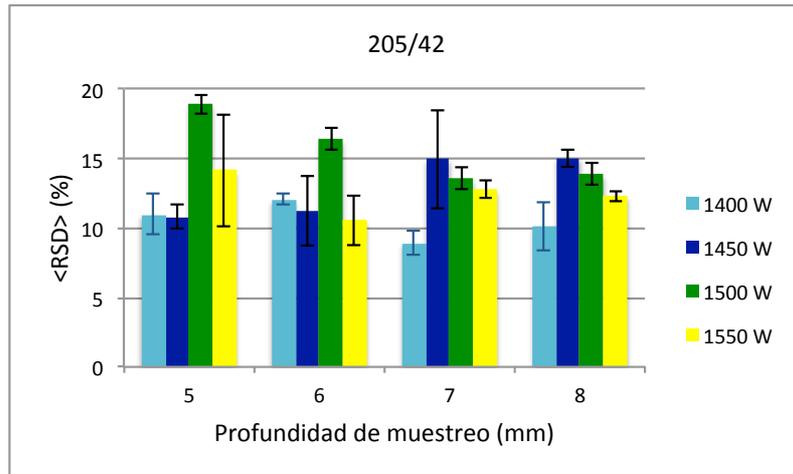


Figura A.62. <RSD> \pm SD de 205/42 para distintas potencias de RF y profundidades de muestreo.

Plomo.

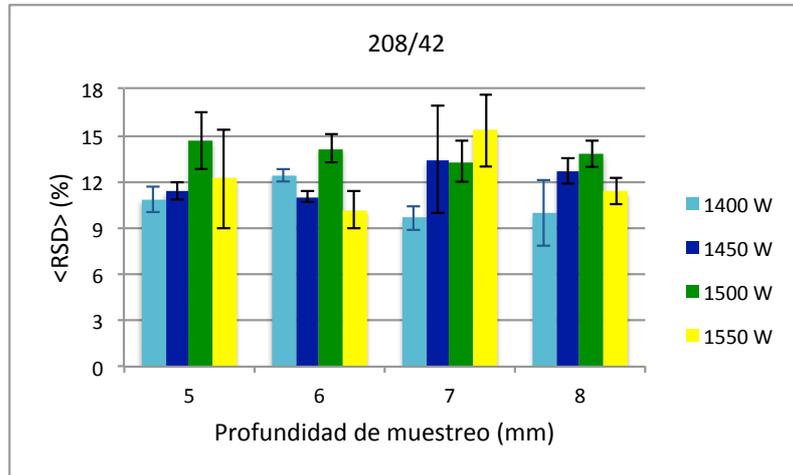


Figura A.63. <RSD> \pm SD de 208/42 para distintas potencias de RF y profundidades de muestreo.

Torio.

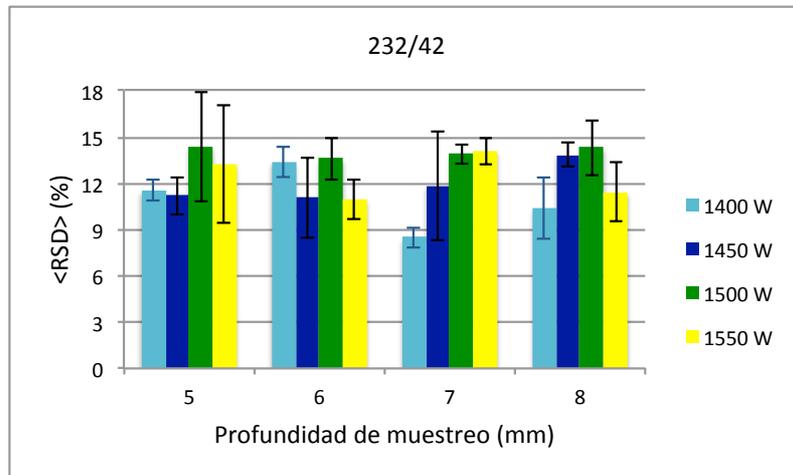


Figura A.64. <RSD> \pm SD de 232/42 para distintas potencias de RF y profundidades de muestreo.

Uranio.

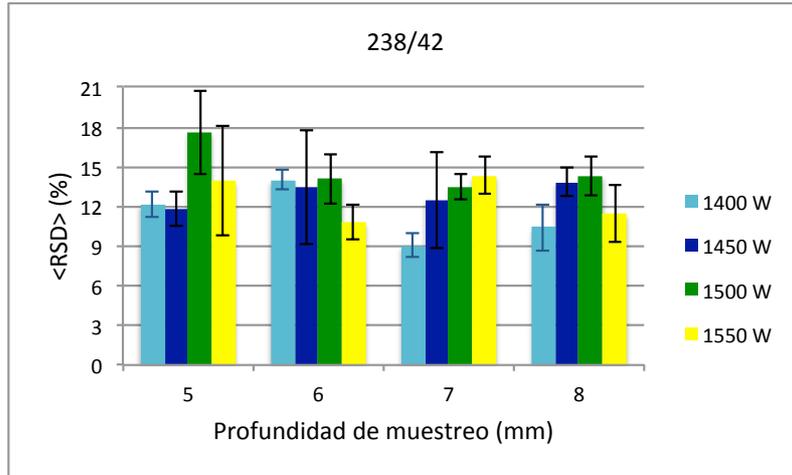


Figura A.65. <RSD> \pm SD de 238/42 para distintas potencias de RF y profundidades de muestreo.

A.1.3.2. Fraccionamiento elemental.

Índice de fraccionamiento.

Litio.

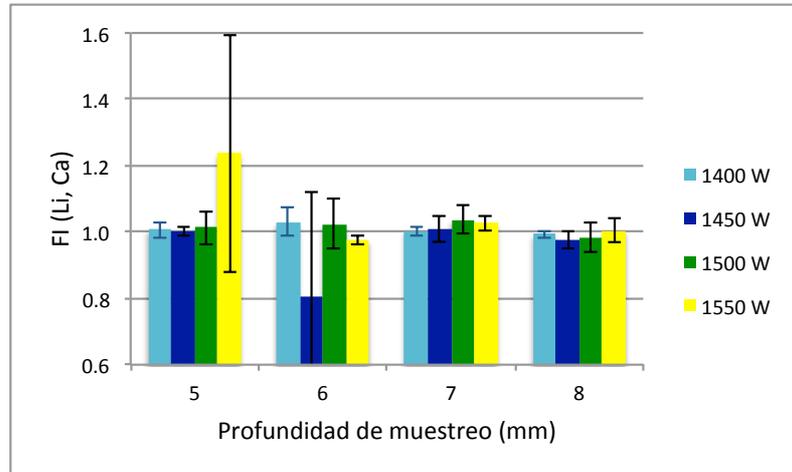


Figura A.66. FI (Li, Ca) \pm SD para distintas potencias de RF y profundidades de muestreo.

Berilio.

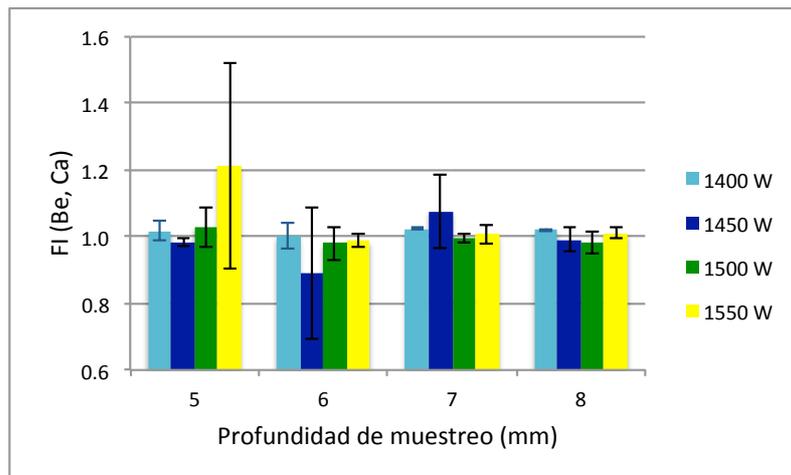


Figura A.67. FI (Be, Ca) \pm SD para distintas potencias de RF y profundidades de muestreo.

Manganeso.

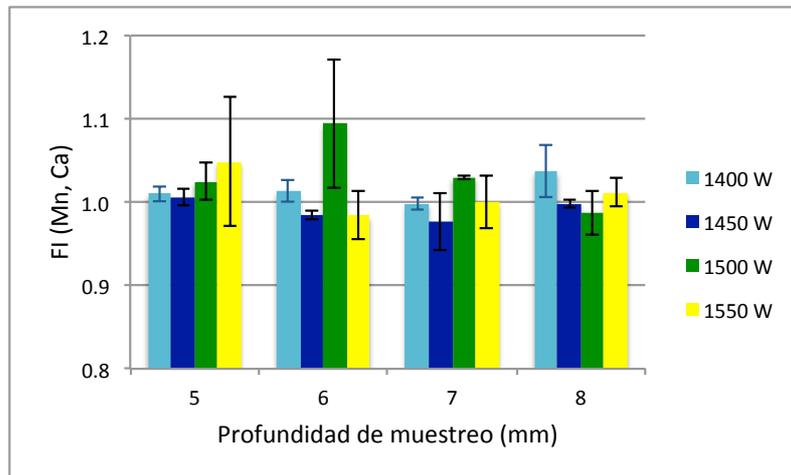


Figura A.68. FI (Mn, Ca) \pm SD para distintas potencias de RF y profundidades de muestreo.

Níquel.

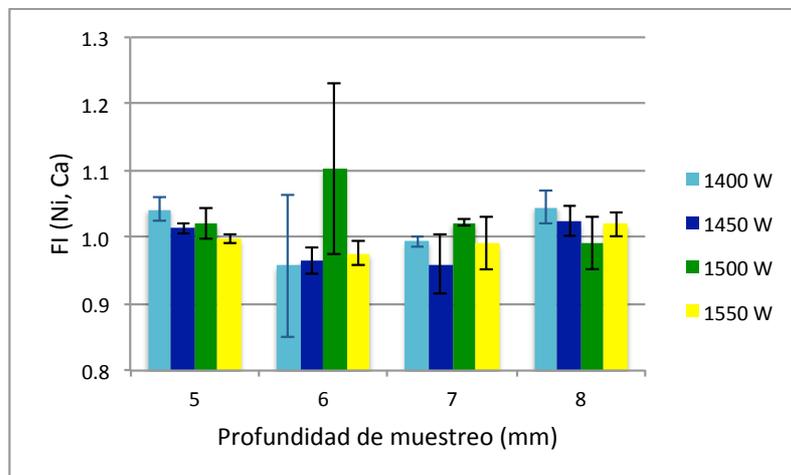


Figura A.69. FI (Ni, Ca) \pm SD para distintas potencias de RF y profundidades de muestreo.

Cesio.

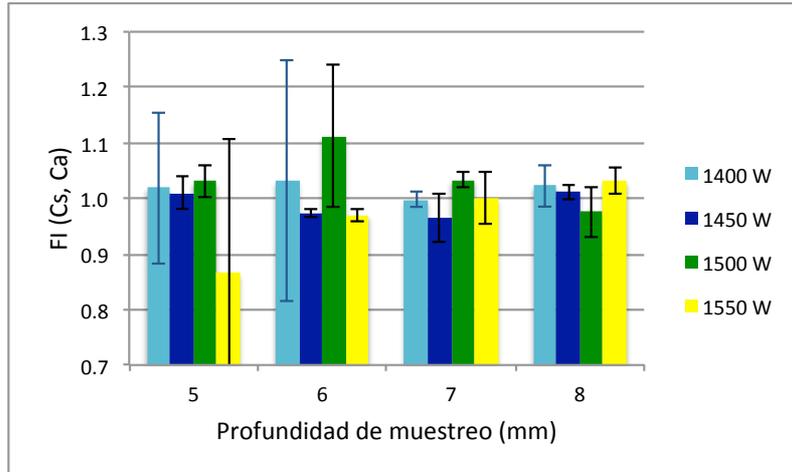


Figura A.70. FI (Cs, Ca) \pm SD para distintas potencias de RF y profundidades de muestreo.

Lantano.

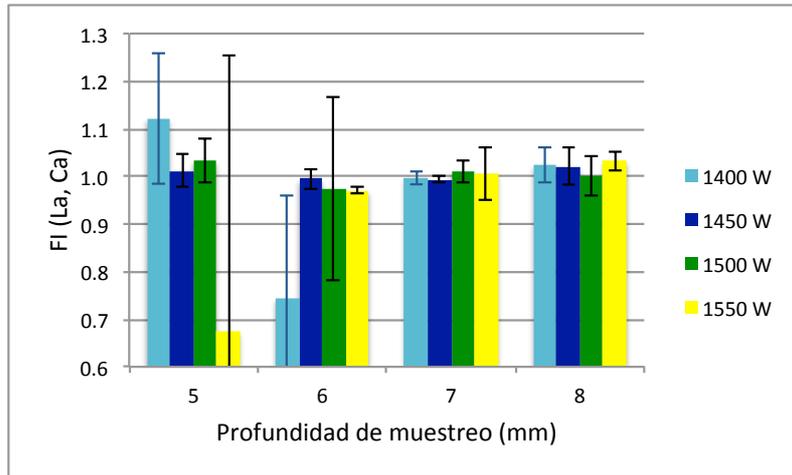


Figura A.71. FI (La, Ca) \pm SD para distintas potencias de RF y profundidades de muestreo.

Talio.

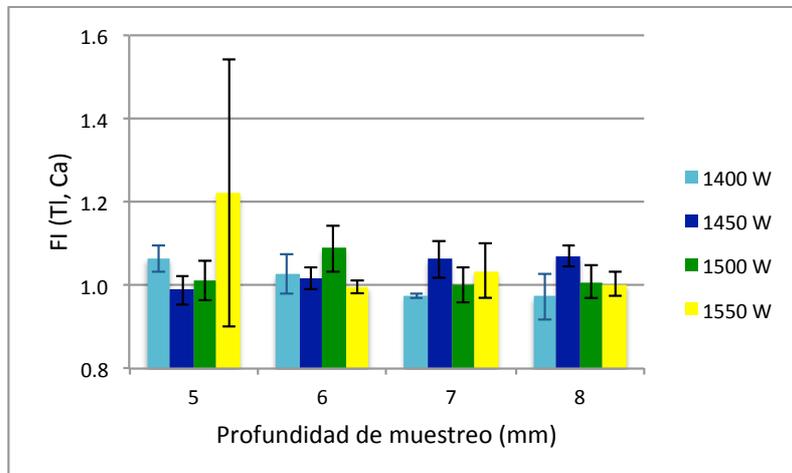


Figura A.72. FI (Tl, Ca) \pm SD para distintas potencias de RF y profundidades de muestreo.

Plomo.

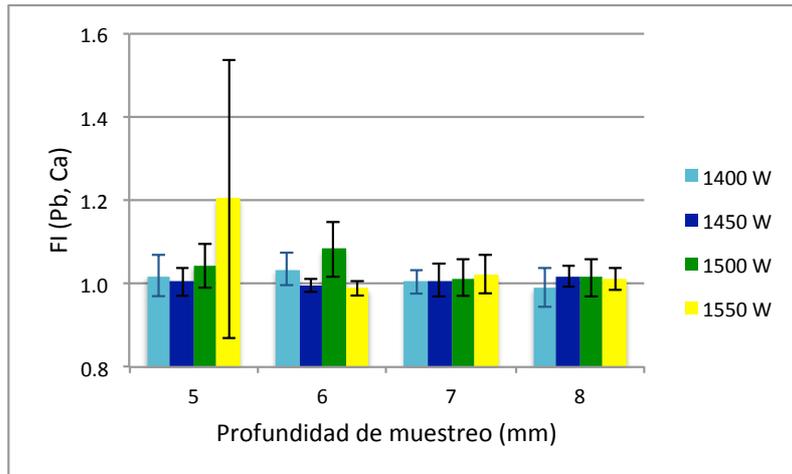


Figura A.73. FI (Pb, Ca) \pm SD para distintas potencias de RF y profundidades de muestreo.

Torio.

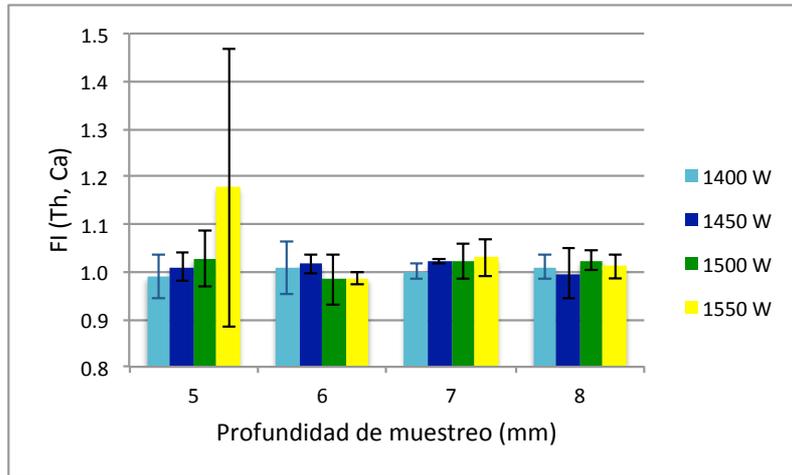


Figura A.74. FI (Th, Ca) \pm SD para distintas potencias de RF y profundidades de muestreo.

Uranio.

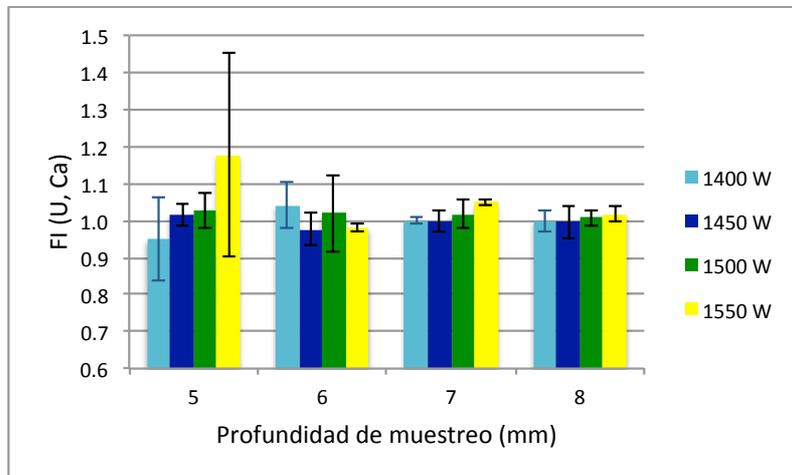


Figura A.75. FI (U, Ca) \pm SD para distintas potencias de RF y profundidades de muestreo.

Fraccionamiento según el cociente U/Th.

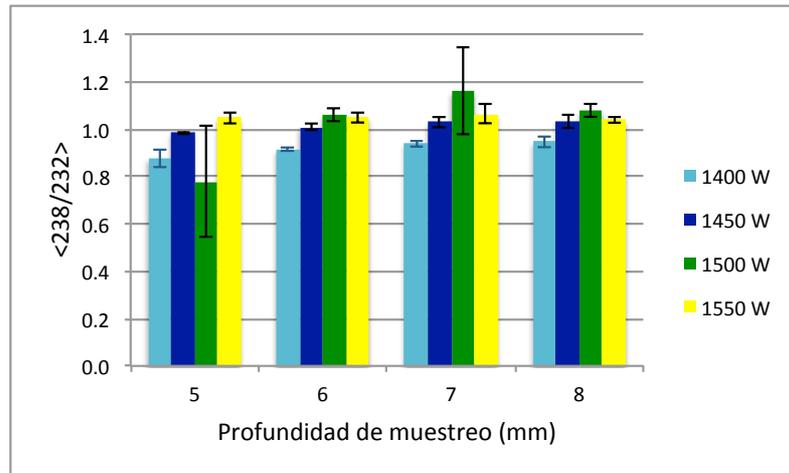


Figura A.76. $\langle 238/232 \rangle \pm SD$ para distintas potencias de RF y profundidades de muestreo.

A.1.3.3. Niveles de óxidos y especies doblemente ionizadas.

Iones de doble carga.

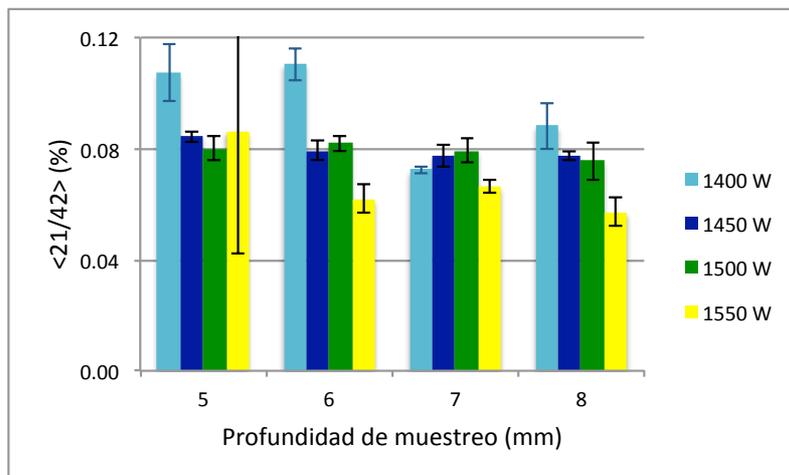


Figura A.77. $\langle 21/42 \rangle \pm SD$ para distintas potencias de RF y profundidades de muestreo.

Óxidos.

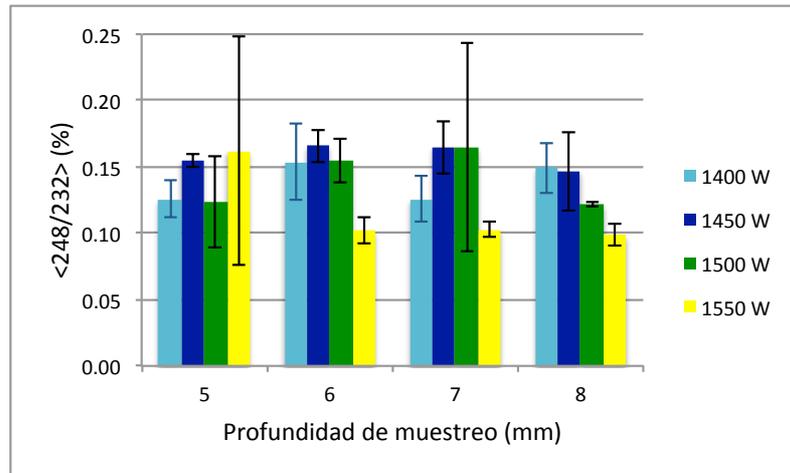


Figura A.78. $\langle 248/232 \rangle \pm SD$ para distintas potencias de RF y profundidades de muestreo.

A.1.4. Cuarta parte: enfoque del láser.

A.1.4.1. Estabilidad del proceso de ablación y transporte del aerosol.

Estabilidad de la respuesta Ca/Si.

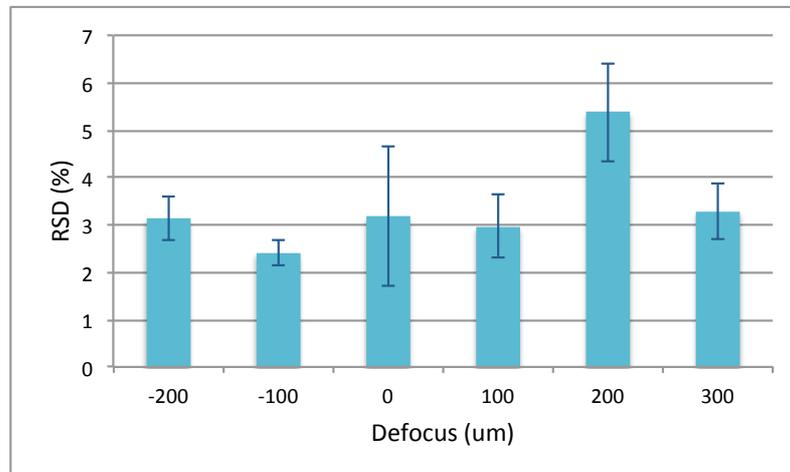


Figura A.79. $\langle RSD \rangle \pm SD$ de la señal 42/29 para distintos valores de defocus.

Estabilidad de la respuesta X/IS.

Litio.

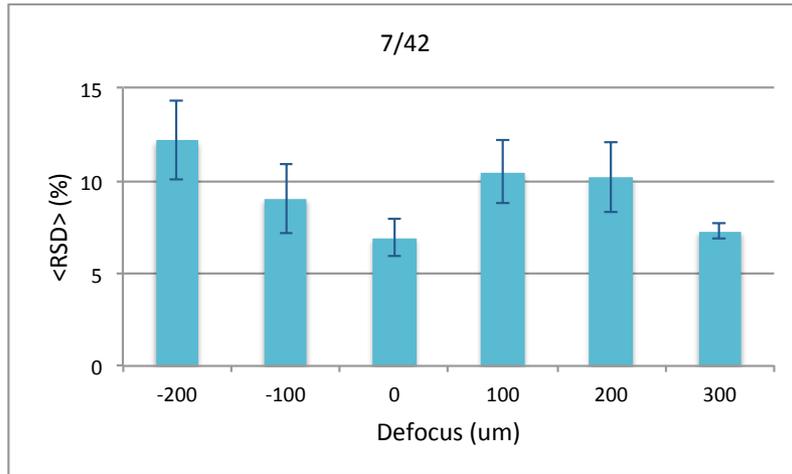


Figura A.80. <RSD> ± SD de 7/42 para distintos valores de defocus.

Berilio.

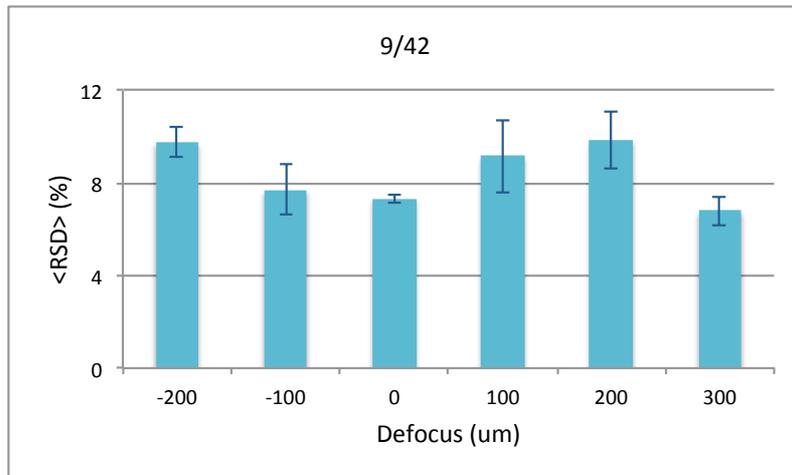


Figura A.81. <RSD> ± SD de 9/42 para distintos valores de defocus.

Manganeso.

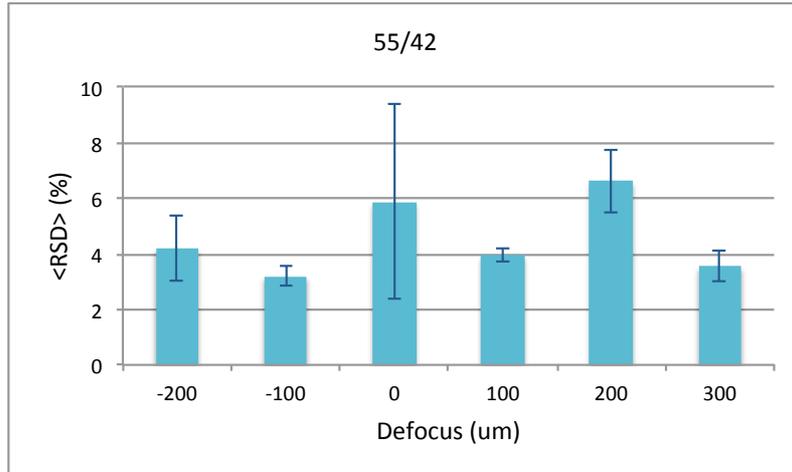


Figura A.82. <RSD> \pm SD de 55/42 para distintos valores de defocus.

Níquel.

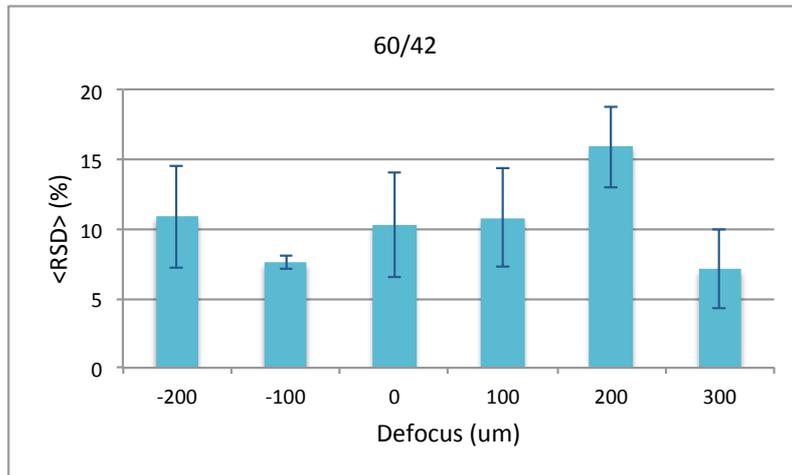


Figura A.83. <RSD> \pm SD de 60/42 para distintos valores de defocus.

Cesio.

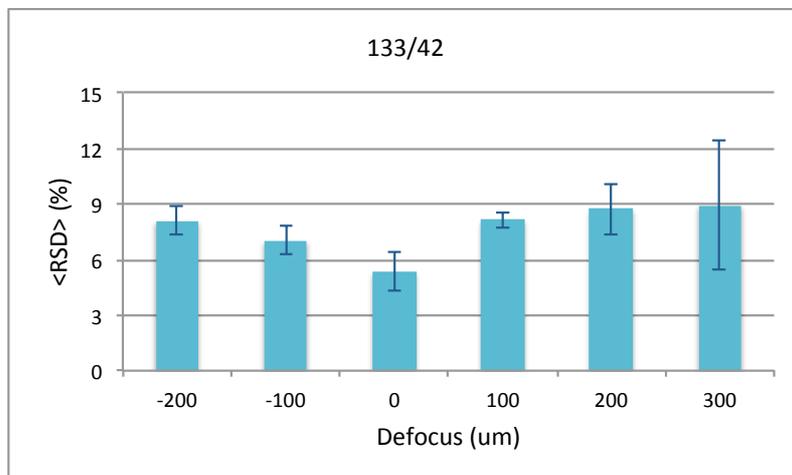


Figura A.84. <RSD> \pm SD de 133/42 para distintos valores de defocus.

Lantano.

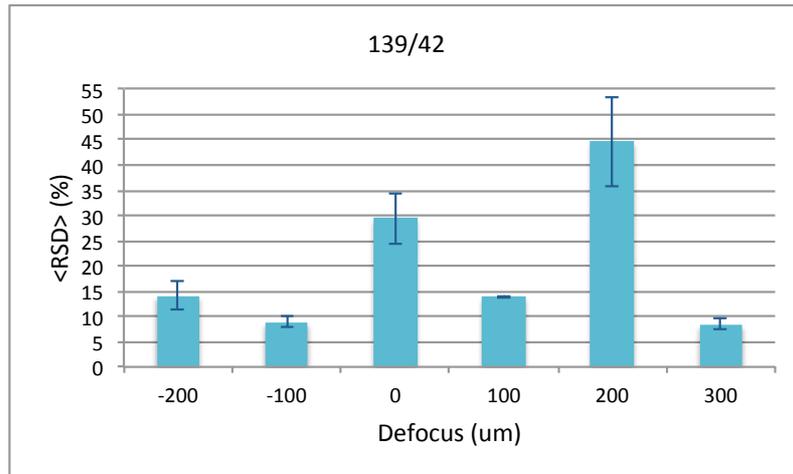


Figura A.85. <RSD> \pm SD de 139/42 para distintos valores de defocus.

Talio.

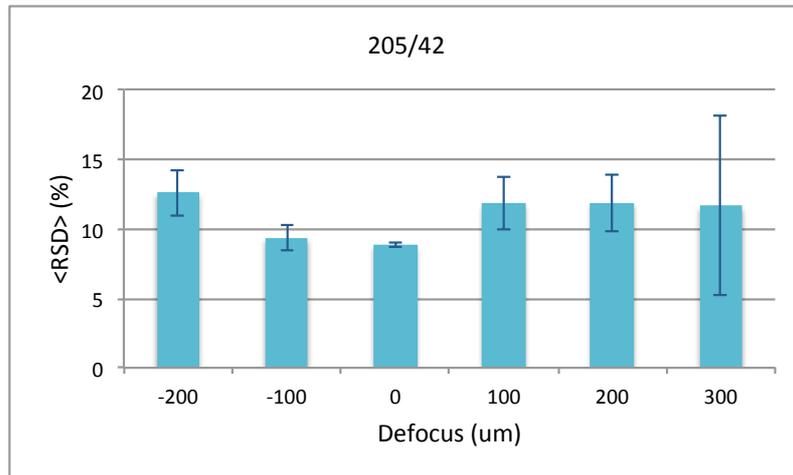


Figura A.85. <RSD> \pm SD de 205/42 para distintos valores de defocus.

Plomo.

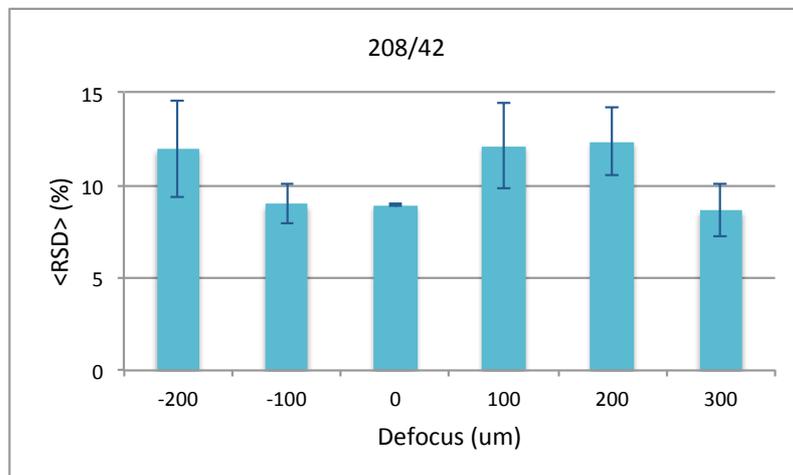


Figura A.86. $\langle \text{RSD} \rangle \pm \text{SD}$ de 208/42 para distintos valores de defocus.

Torio.

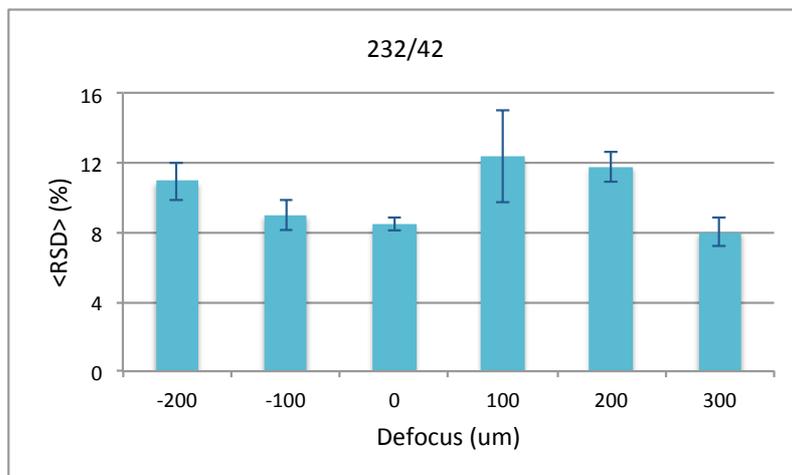


Figura A.87. $\langle \text{RSD} \rangle \pm \text{SD}$ de 232/42 para distintos valores de defocus.

Uranio.

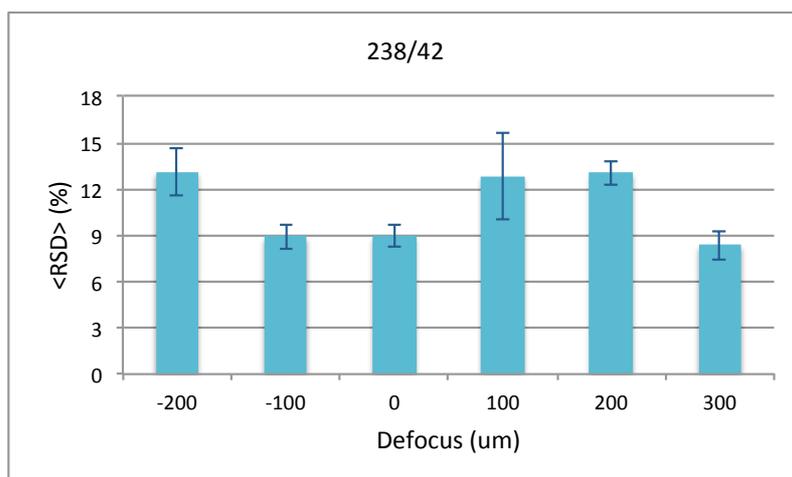


Figura A.88. $\langle \text{RSD} \rangle \pm \text{SD}$ de 238/42 para distintos valores de defocus.

A.1.4.2. Fraccionamiento elemental.

Índice de fraccionamiento.

Litio.

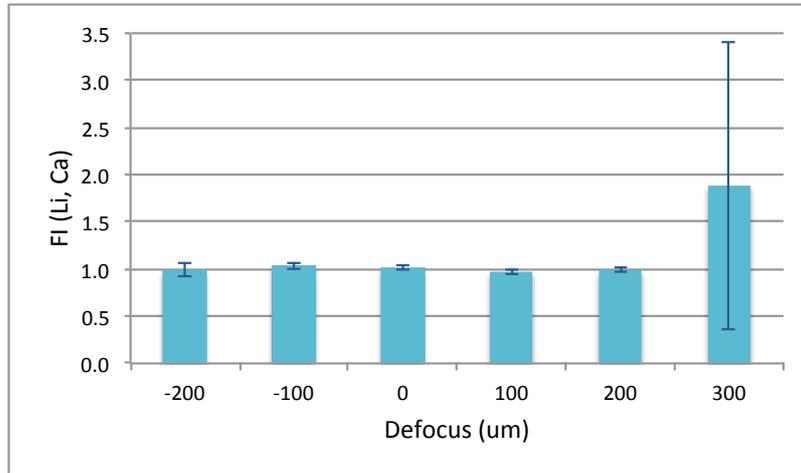


Figura A.89. FI (Li, Ca) \pm SD para distintos valores de defocus.

Berilio.

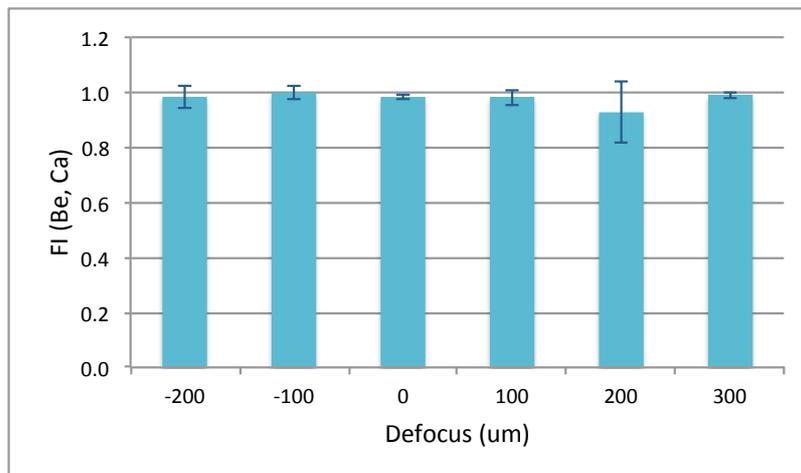


Figura A.90. FI (Be, Ca) \pm SD para distintos valores de defocus.

Manganeso.

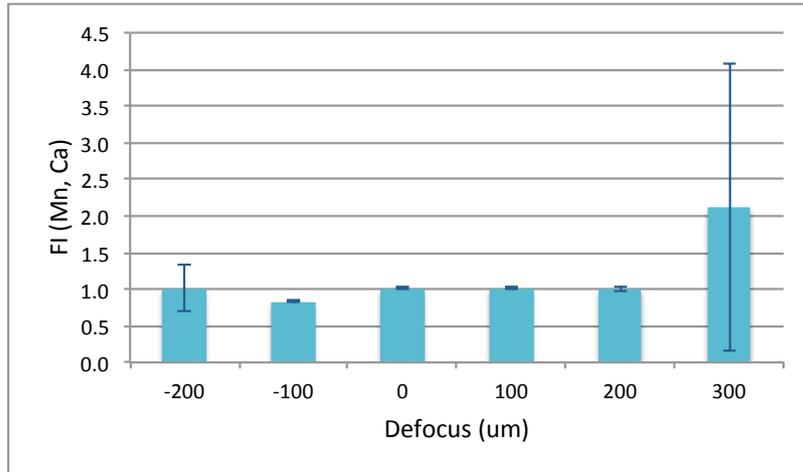


Figura A.91. FI (Mn, Ca) \pm SD para distintos valores de defocus.

Níquel.

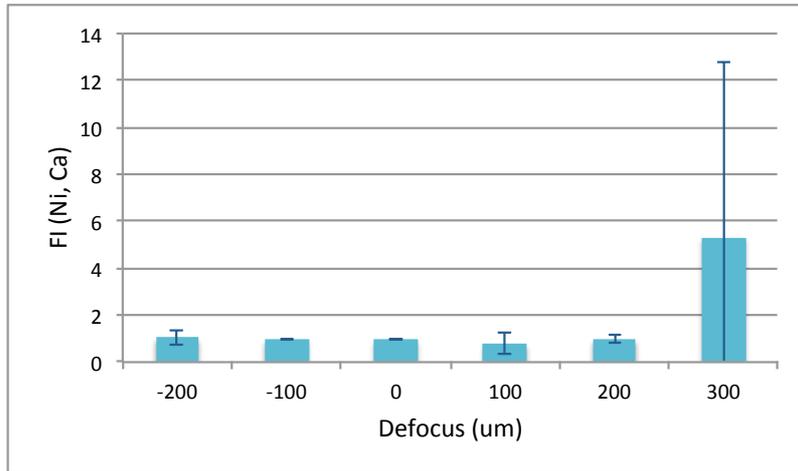


Figura A.92. FI (Ni, Ca) \pm SD para distintos valores de defocus.

Cesio.

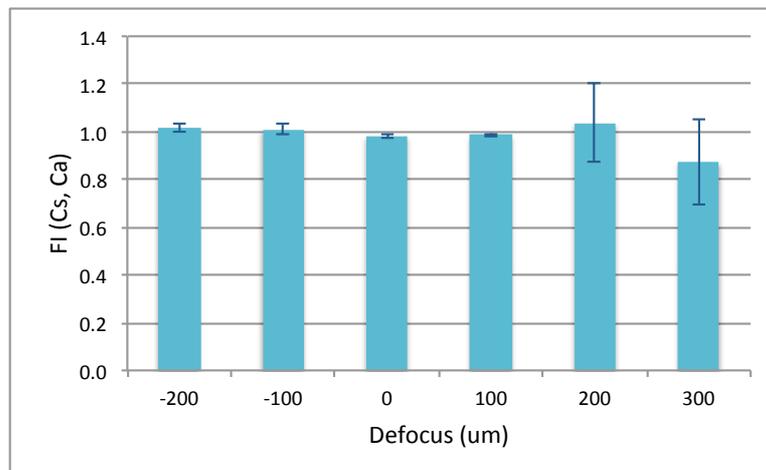


Figura A.93. FI (Cs, Ca) \pm SD para distintos valores de defocus.

Lantano.

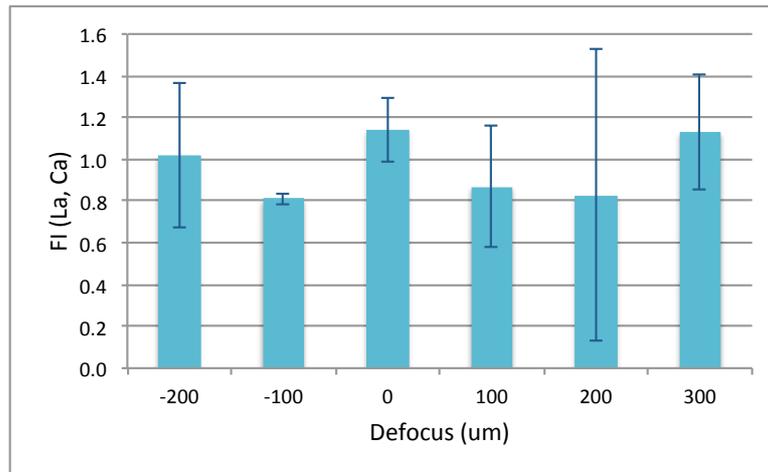


Figura A.94. FI (La, Ca) \pm SD para distintos valores de defocus.

Talio.

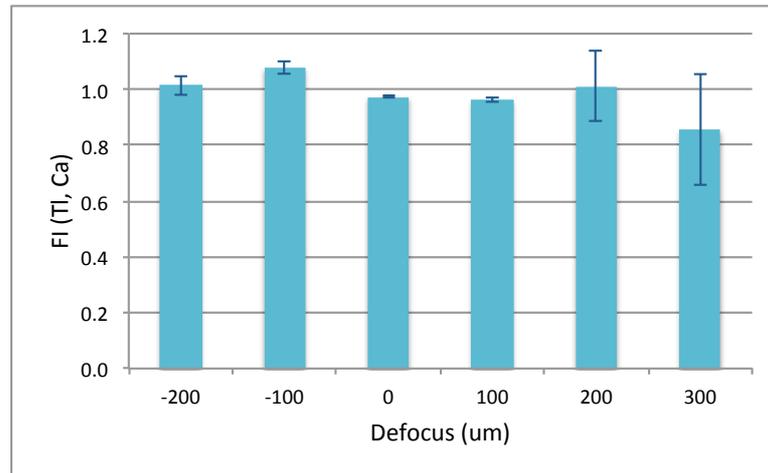


Figura A.95. FI (Tl, Ca) \pm SD para distintos valores de defocus.

Plomo.

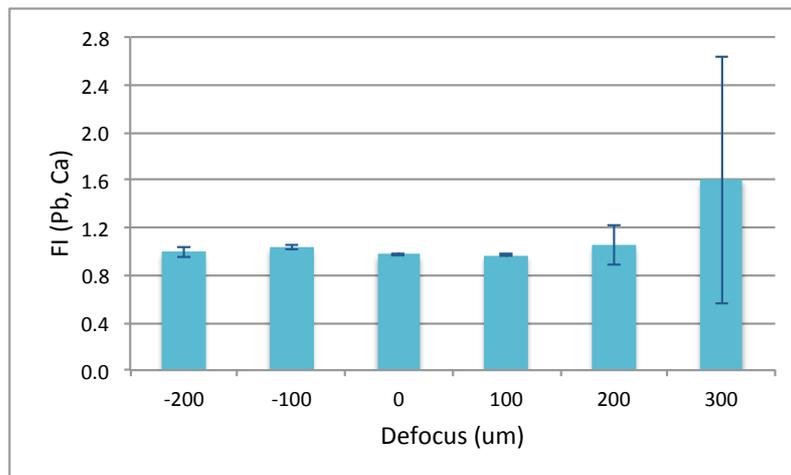


Figura A.96. FI (Pb, Ca) \pm SD para distintos valores de defocus.

Torio.

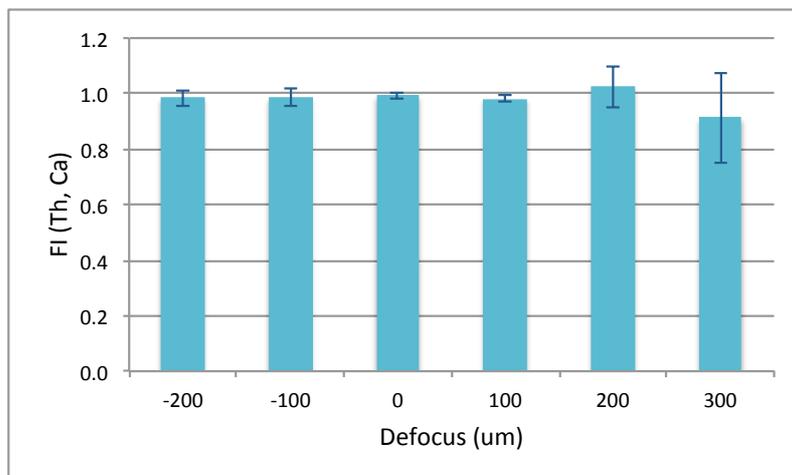


Figura A.97. FI (Th, Ca) \pm SD para distintos valores de defocus.

Uranio.

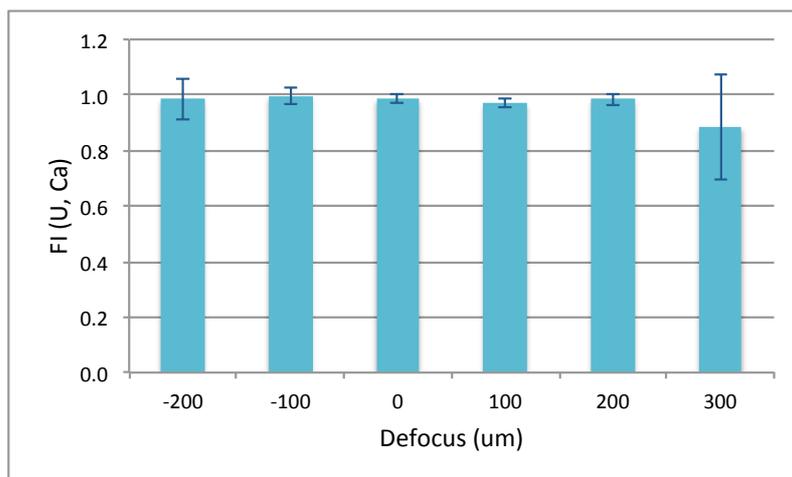


Figura A.98. FI (U, Ca) \pm SD para distintos valores de defocus.

Fraccionamiento según el cociente U/Th.

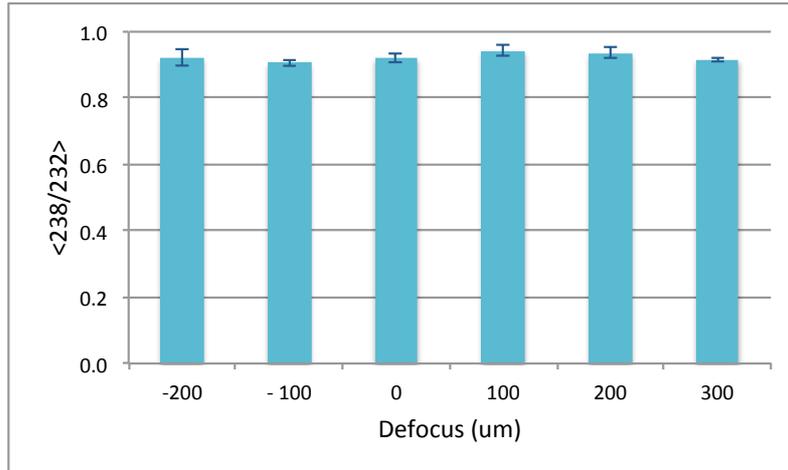


Figura A.99. $\langle 238/232 \rangle \pm SD$ para distintos valores de defocus.

A.1.4.3. Niveles de óxidos y especies doblemente ionizadas.

Iones de doble carga.

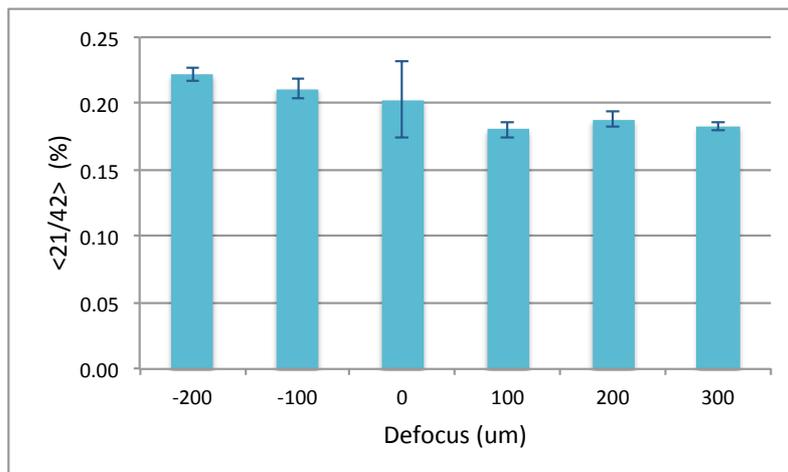


Figura A.100. $\langle 21/42 \rangle \pm SD$ para distintos valores de defocus.

Óxidos.

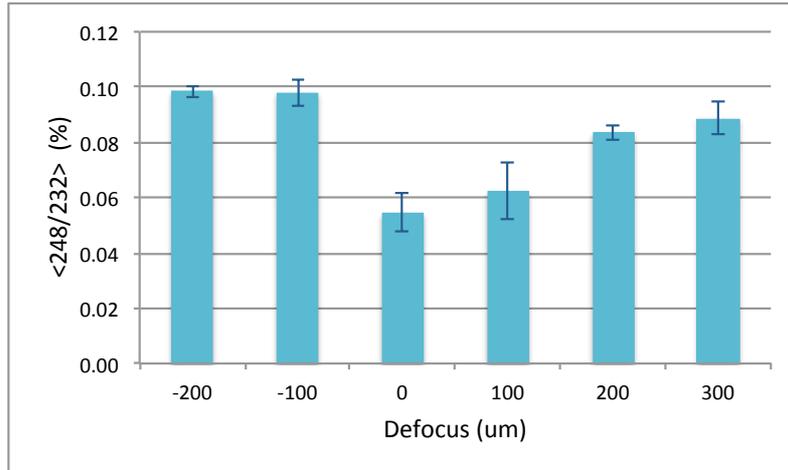


Figura A.101. $\langle 248/232 \rangle \pm SD$ para distintos valores de defocus.

A.1.5. Quinta parte: características de la muestra.

A.1.5.1. Estabilidad del proceso de ablación y transporte del aerosol.

Estabilidad de la respuesta Ca/Si.

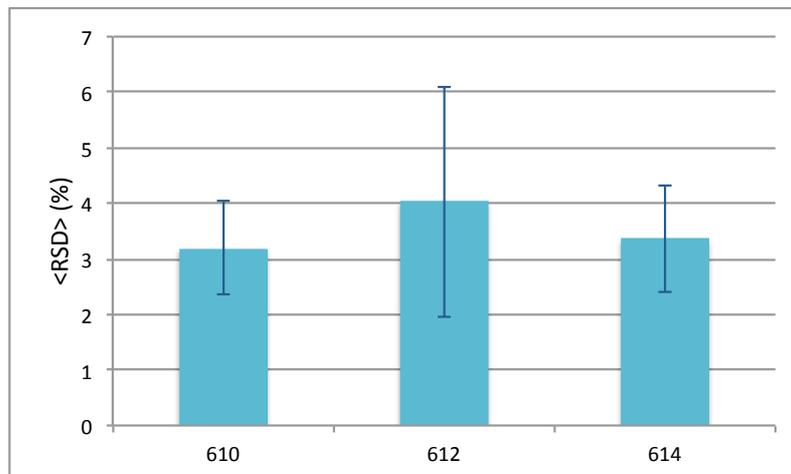


Figura A.102. $\langle RSD \rangle \pm SD$ de la señal 42/29 para distintos vidrios.

Estabilidad de la respuesta X/IS.

Litio.

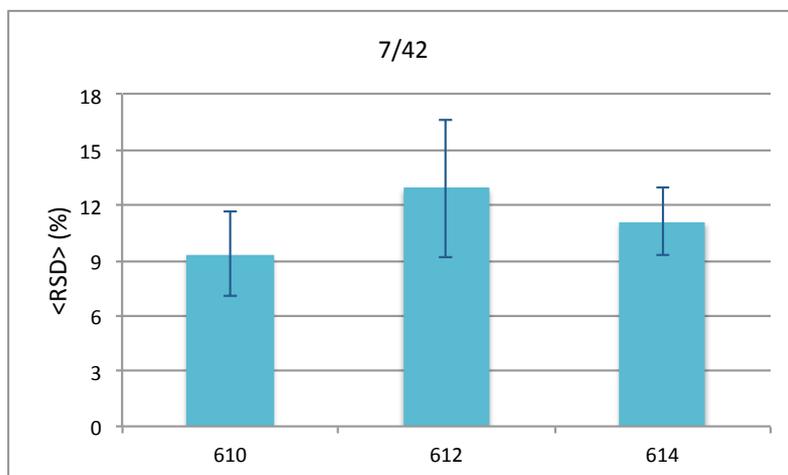


Figura A.103. <RSD> ± SD de 7/42 para distintos vidrios.

Berilio.

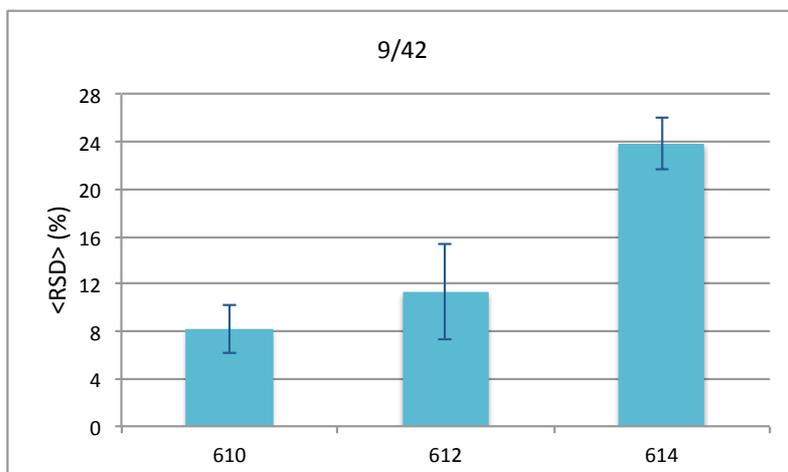


Figura A.104. <RSD> ± SD de 9/42 para distintos vidrios.

Manganeso.

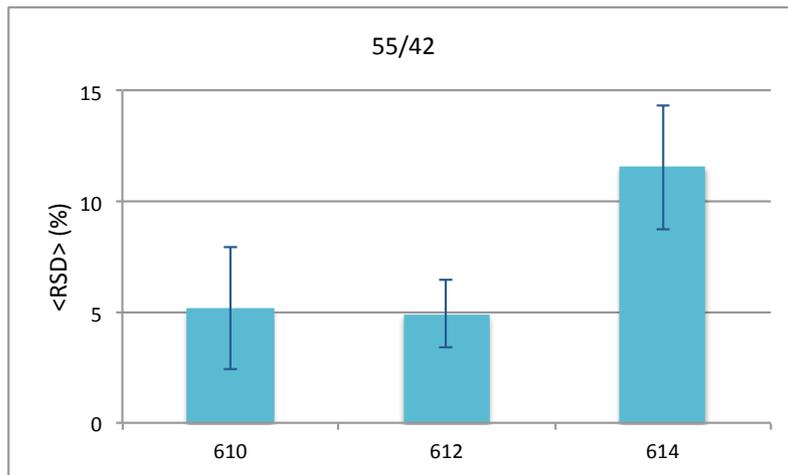


Figura A.105. <RSD> \pm SD de 55/42 para distintos vidrios.

Níquel.

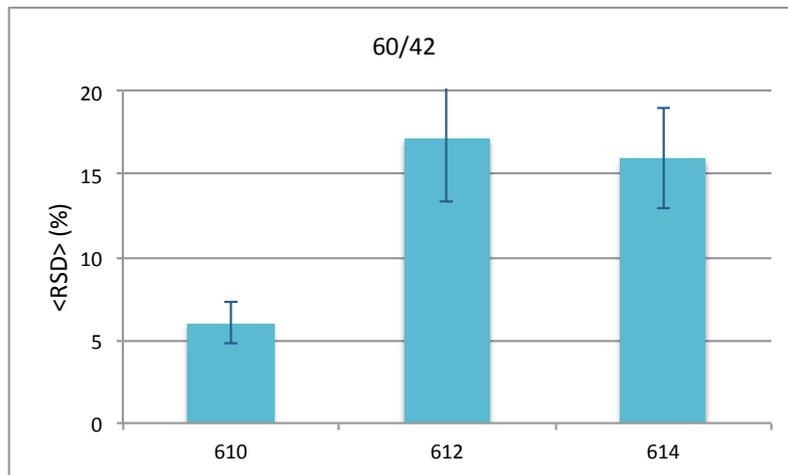


Figura A.106. <RSD> \pm SD de 60/42 para distintos vidrios.

Cesio.

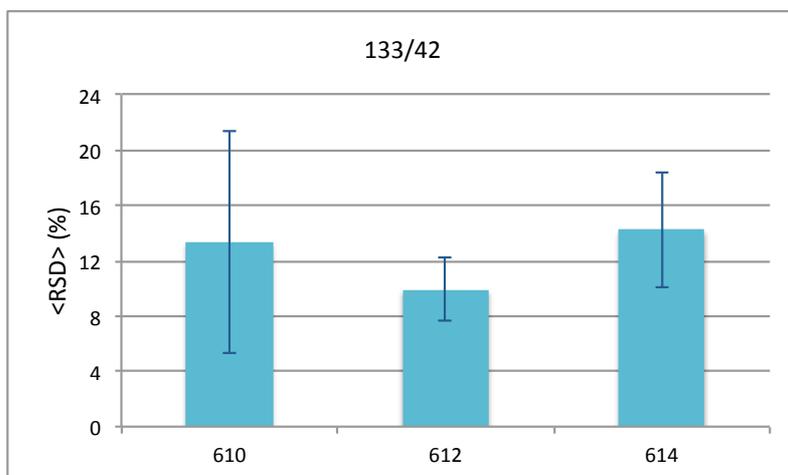


Figura A.107. <RSD> \pm SD de 133/42 para distintos vidrios.

Lantano.

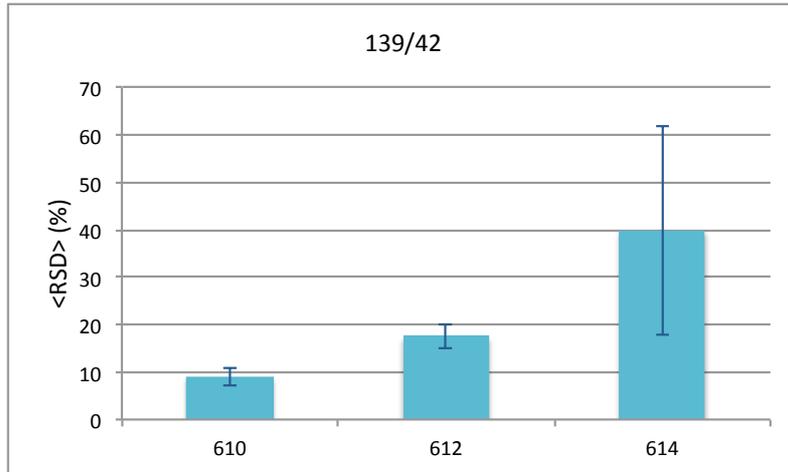


Figura A.108. <RSD> \pm SD de 139/42 para distintos vidrios.

Talio.

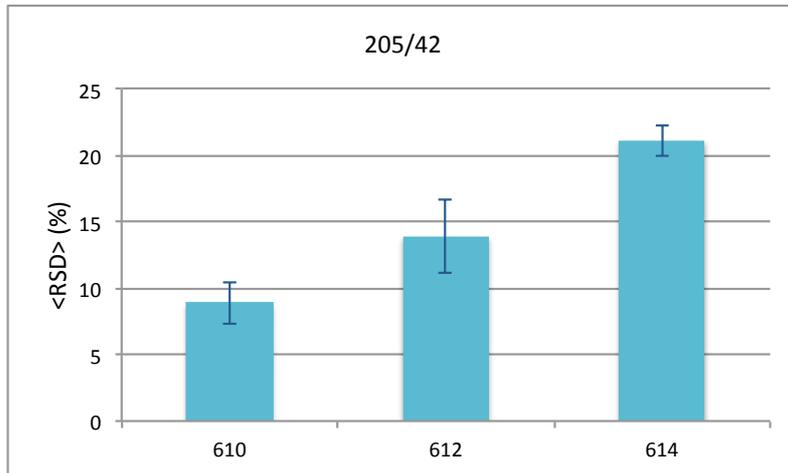


Figura A.109. <RSD> \pm SD de 205/42 para distintos vidrios.

Plomo.

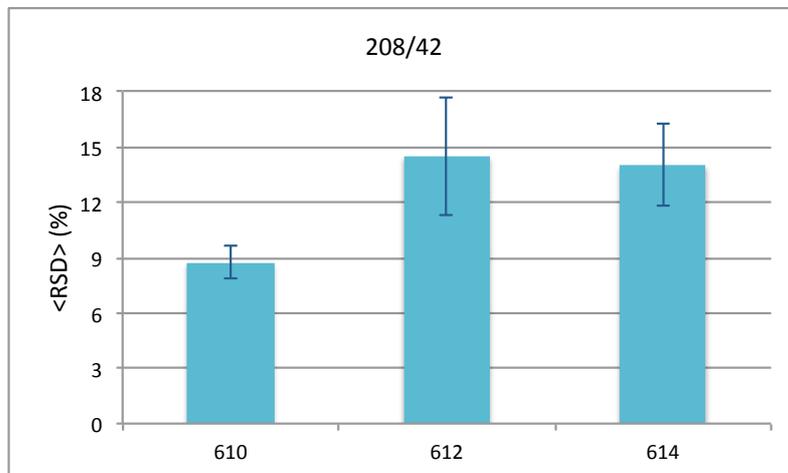


Figura A.110. <RSD> \pm SD de 208/42 para distintos vidrios.

Torio.

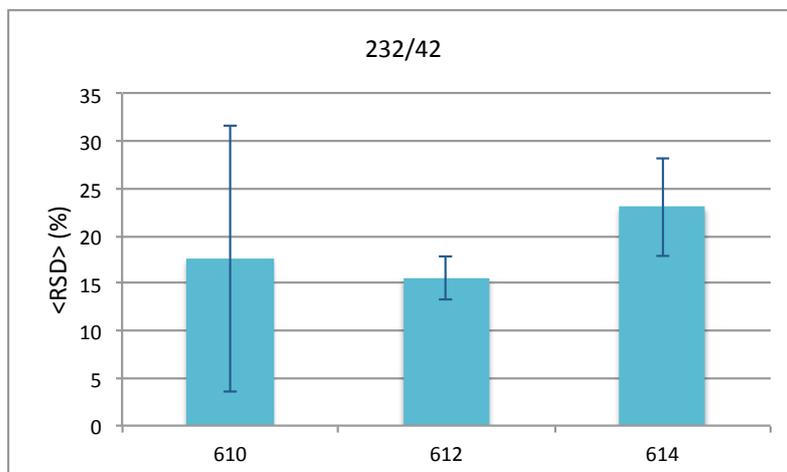


Figura A.111. <RSD> \pm SD de 232/42 para distintos vidrios.

Uranio.

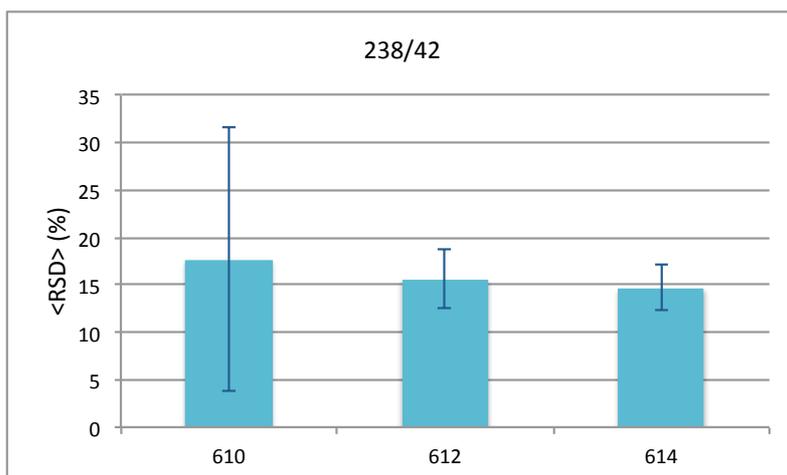


Figura A.112. <RSD> \pm SD de 238/42 para distintos vidrios.

A.1.5.2. Fraccionamiento elemental.

Índice de fraccionamiento.

Litio.

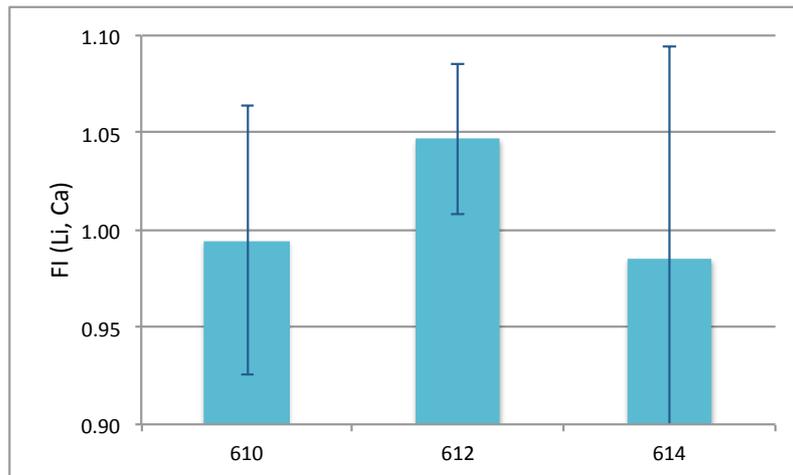


Figura A.113. FI (Li, Ca) \pm SD para distintos vidrios.

Berilio.

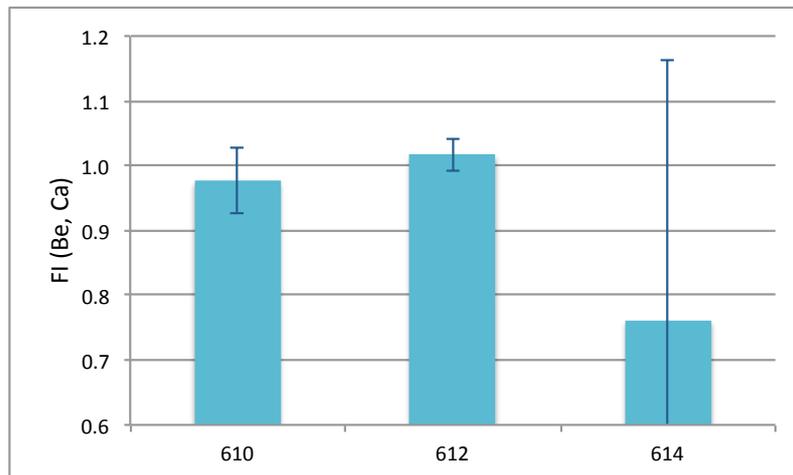


Figura A.114. FI (Be, Ca) \pm SD para distintos vidrios.

Manganeso.

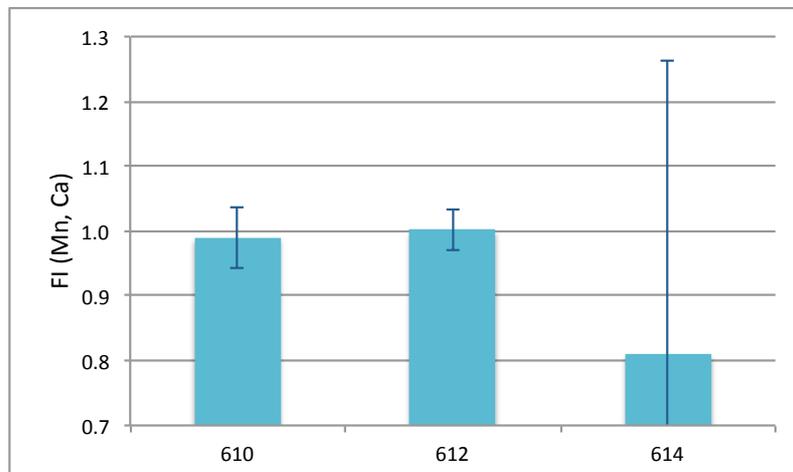


Figura A.115. FI (Mn, Ca) \pm SD para distintos vidrios.

Níquel.

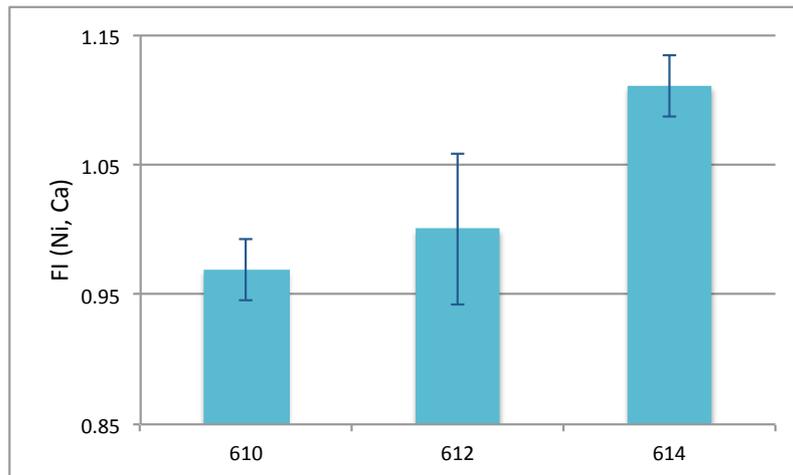


Figura A.116. FI (Ni, Ca) \pm SD para distintos vidrios.

Cesio.

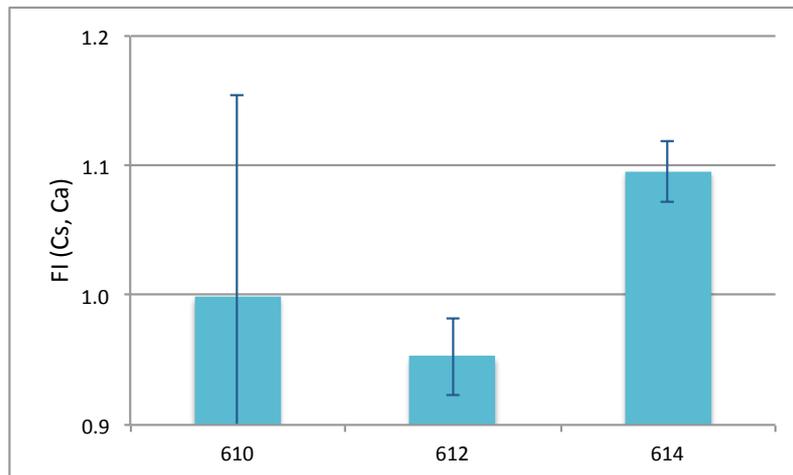


Figura A.117. FI (Cs, Ca) \pm SD para distintos vidrios.

Lantano.

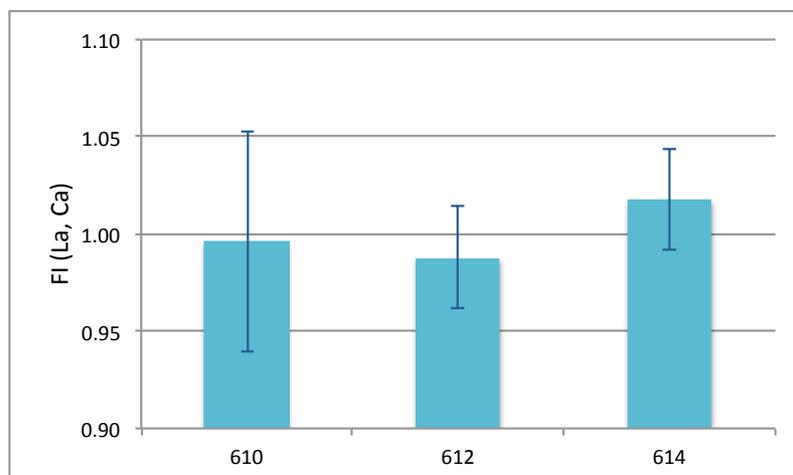


Figura A.118. FI (La, Ca) \pm SD para distintos vidrios.

Talio.

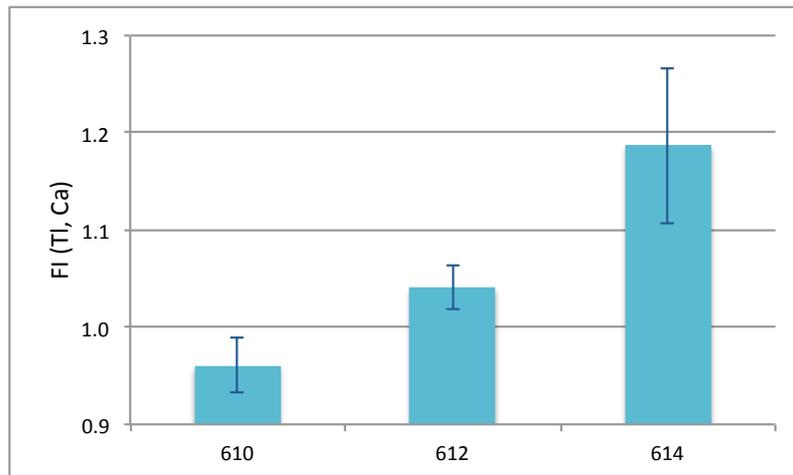


Figura A.119. FI (Tl, Ca) \pm SD para distintos vidrios.

Plomo.

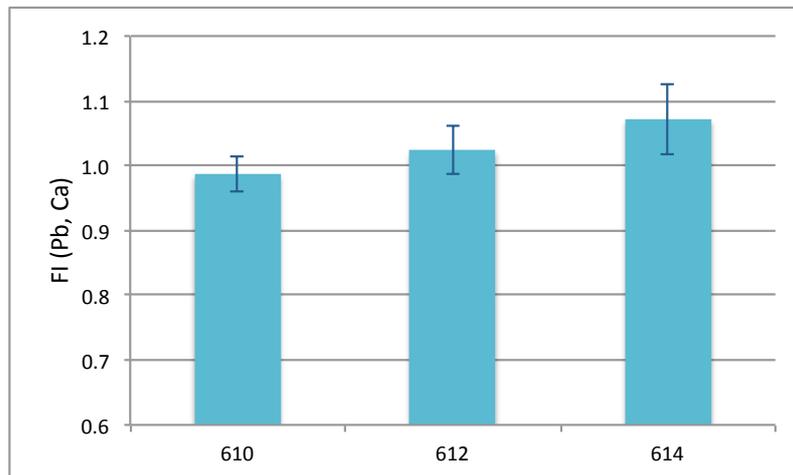


Figura A.120. FI (Pb, Ca) \pm SD para distintos vidrios.

Torio.

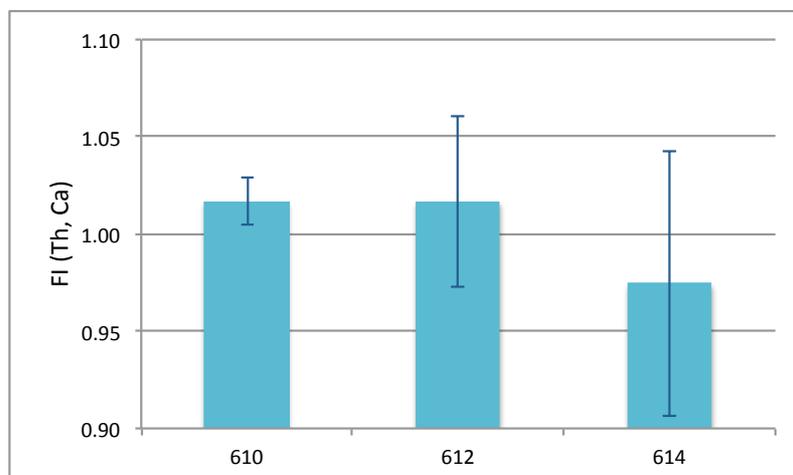


Figura A.121. FI (Th, Ca) \pm SD para distintos vidrios.

Uranio.

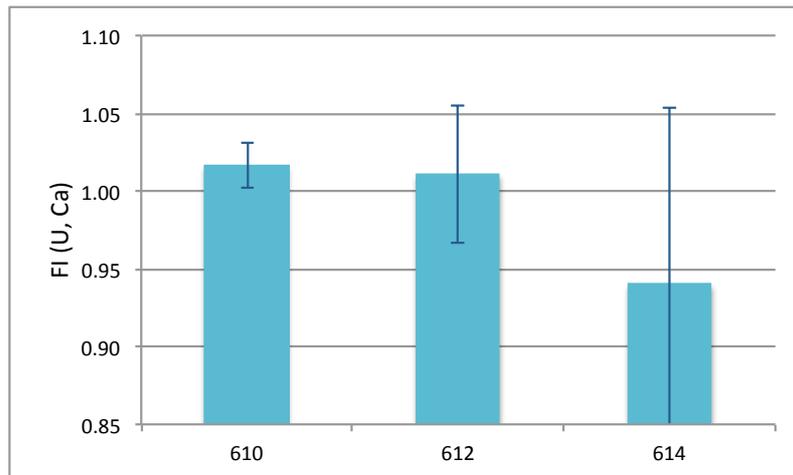


Figura A.122. FI (U, Ca) \pm SD para distintos vidrios.

Fraccionamiento según el cociente U/Th.

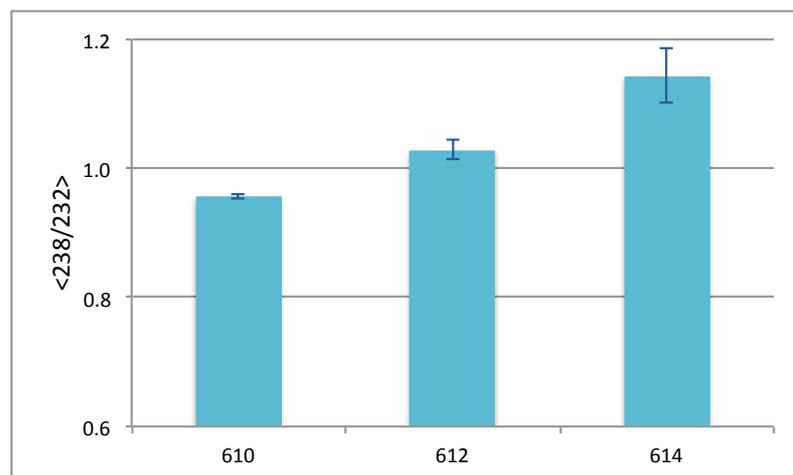


Figura A.123. <238/232> \pm SD para distintos vidrios.

A.1.5.3. Niveles de óxidos y especies doblemente ionizadas.

Iones de doble carga.

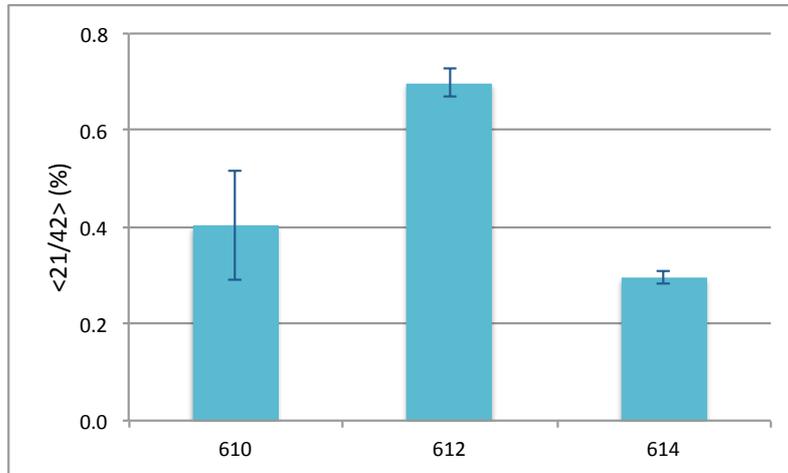


Figura A.124. $\langle 21/42 \rangle \pm SD$ para distintos vidrios.

Óxidos.

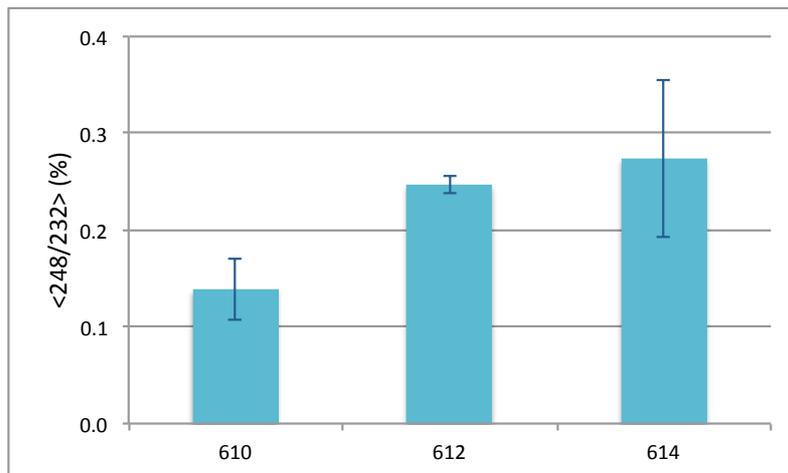


Figura A.125. $\langle 248/232 \rangle \pm SD$ para distintos vidrios.

A.2. Resultados del análisis cuantitativo.

A.2.1. Vidrios de igual matriz.

A.2.2.1. Análisis del vidrio 612 usando como patrón el 610.

Elemento	Valores certificados		Valores obtenidos		Recuperación (%)
	Concentración (µg/g)	Incertidumbre (µg/g)	Concentración (µg/g)	Incertidumbre (µg/g)	
Li	1,74	-	4	1	241
Be	0,76	-	1	2	166
Mn	1,37	-	5	6	375
Ni	0,95	-	10	20	1161
Cs	-	-	2,4	0,2	-
La	0,83	0,02	1,1	0,6	131
Tl	0,269	0,005	0,370	0,065	138
Pb	2,32	0,04	3,1	0,4	135
Th	0,748	0,006	1,0	0,2	139
U	0,823	0,002	1,1	0,2	137

Tabla A.1. Valores obtenidos para las concentraciones en el 612, usando como patrón el 610, y las recuperaciones relativas a los valores certificados.

A.2.2.2. Análisis del vidrio 614 usando como patrón el 612.

Elemento	Valores certificados		Valores obtenidos		Recuperación (%)
	Concentración (µg/g)	Incertidumbre (µg/g)	Concentración (µg/g)	Incertidumbre (µg/g)	
Li	1,74	-	4	1	241
Be	0,76	-	1	2	166
Mn	1,37	-	5	6	375
Ni	0,95	-	10	20	1161
Cs	-	-	2,4	0,2	-
La	0,83	0,02	1,1	0,6	131
Tl	0,269	0,005	0,370	0,065	138
Pb	2,32	0,04	3,1	0,4	135
Th	0,748	0,006	1,0	0,2	139
U	0,823	0,002	1,1	0,2	137

Tabla A.2. Valores obtenidos para las concentraciones en el 614, usando como patrón el 612, y las recuperaciones relativas a los valores certificados.

A.2.2. Vidrios de diferente matriz.

A.2.2.1. Comprobación de las figuras de mérito.

Estabilidad del proceso de ablación y transporte del aerosol.

Estabilidad de la respuesta Ca/Si.

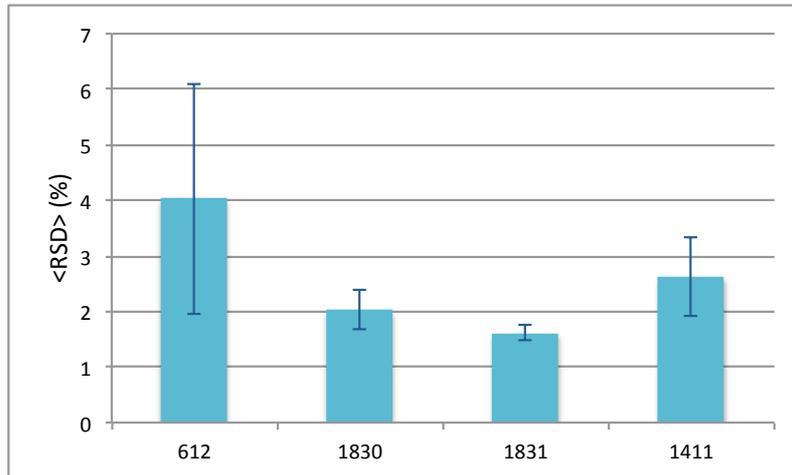


Figura A.126. <RSD> \pm SD de la señal 42/29 para distintos vidrios.

Estabilidad de las respuesta X/IS.

Litio

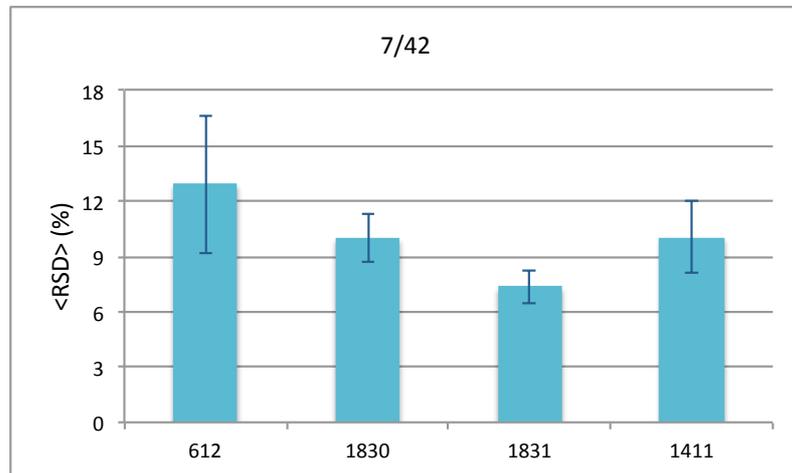


Figura A.127. <RSD> \pm SD de 7/42 para distintos vidrios.

Berilio.

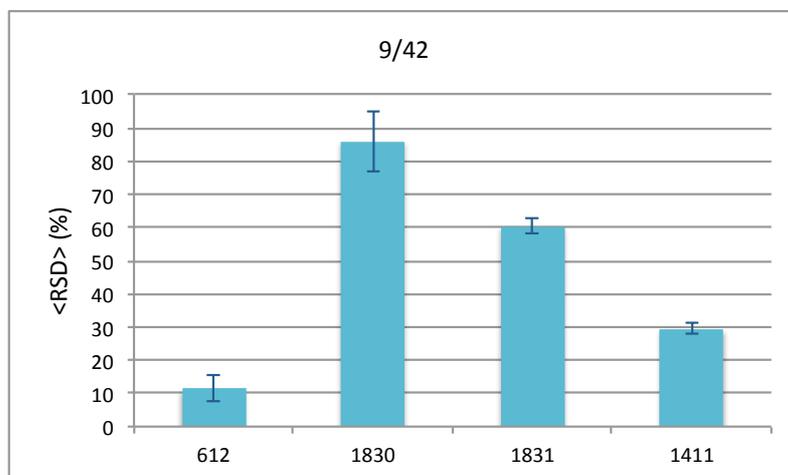


Figura A.128. <RSD> \pm SD de 9/42 para distintos vidrios.

Manganeso.

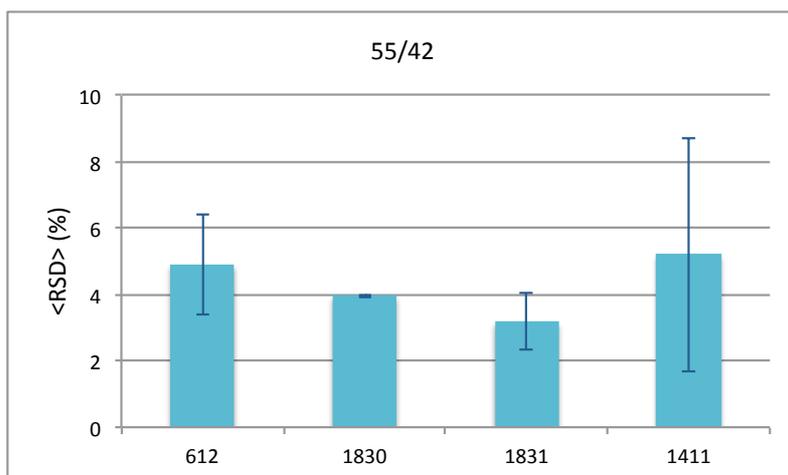


Figura A.129. <RSD> \pm SD de 10/42 para distintos vidrios.

Níquel.

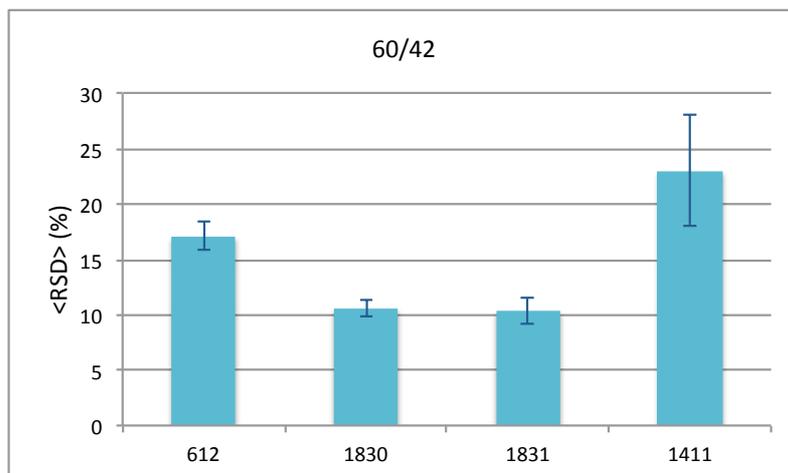


Figura A.130. <RSD> \pm SD de 60/42 para distintos vidrios.

Cesio.

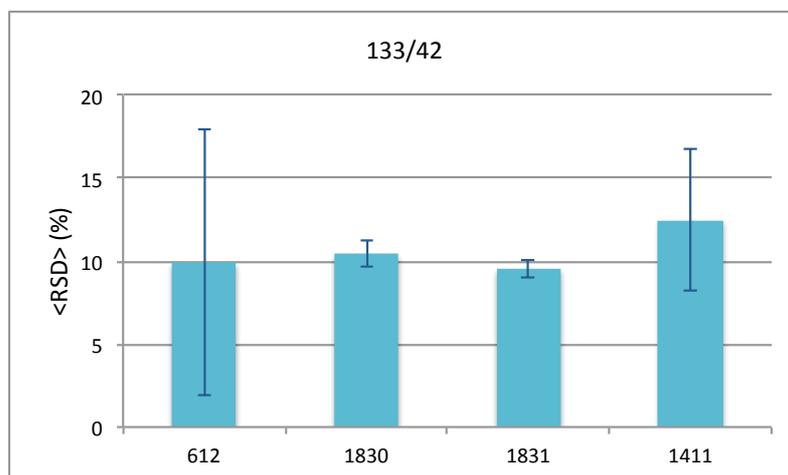


Figura A.131. <RSD> \pm SD de 133/42 para distintos vidrios.

Lantano.

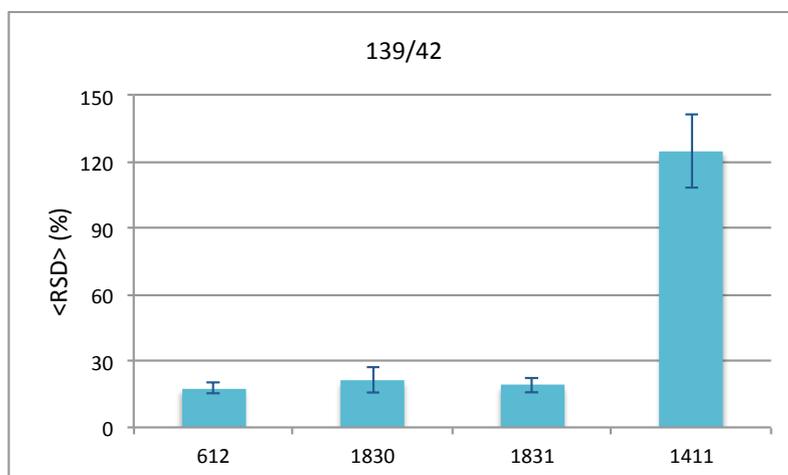


Figura A.132. <RSD> \pm SD de 139/42 para distintos vidrios.

Talio.

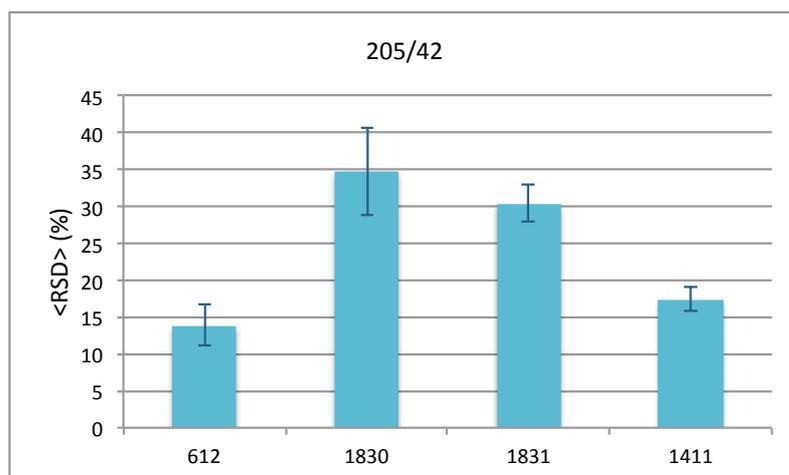


Figura A.133. $\langle RSD \rangle \pm SD$ de 205/42 para distintos vidrios.

Plomo.

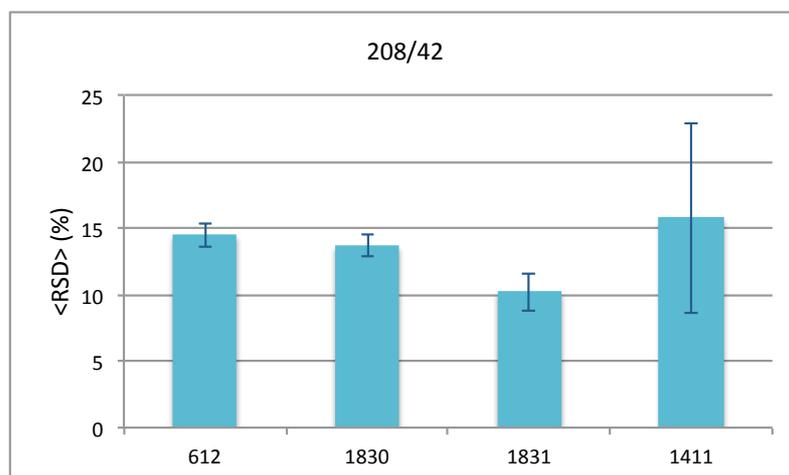


Figura A.134. $\langle RSD \rangle \pm SD$ de 208/42 para distintos vidrios.

Torio.

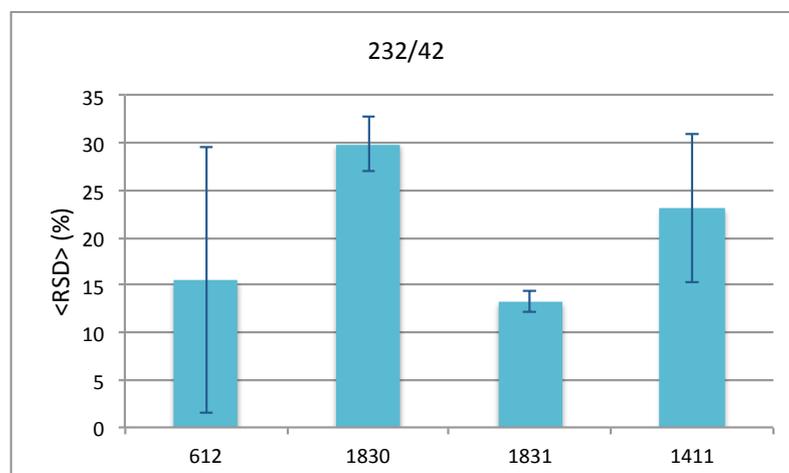


Figura A.135. $\langle RSD \rangle \pm SD$ de 232/42 para distintos vidrios.

Uranio.

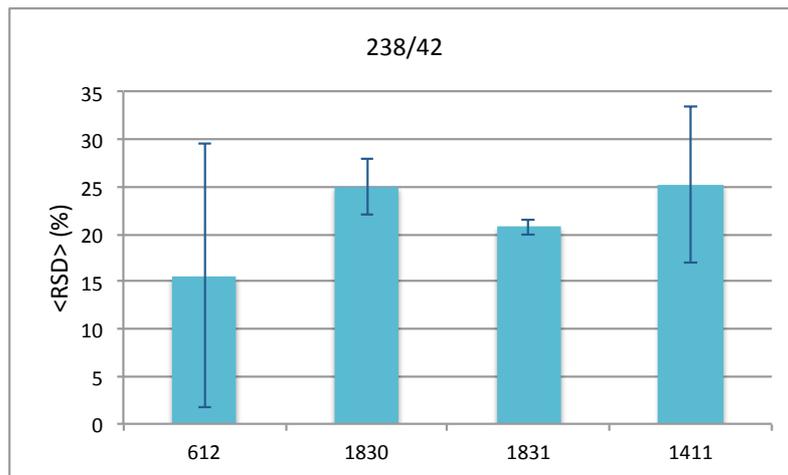


Figura A.136. $\langle RSD \rangle \pm SD$ de 238/42 para distintos vidrios.

Fraccionamiento elemental.

Índice de fraccionamiento.

Litio.

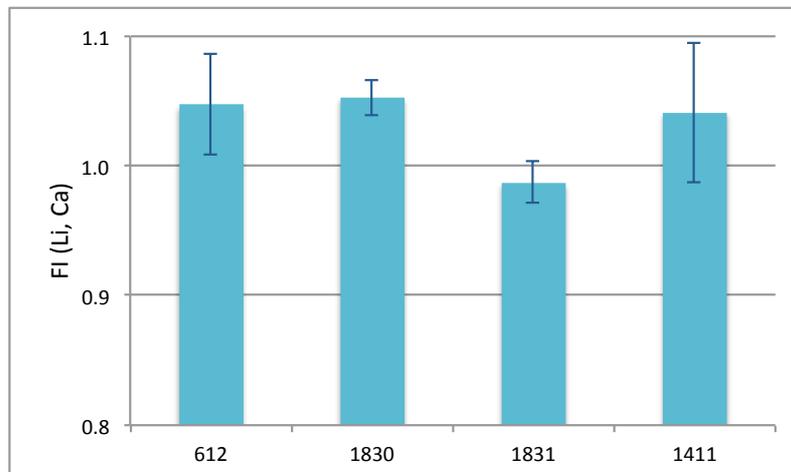


Figura A.137. $FI (Li, Ca) \pm SD$ para distintos vidrios.

Berilio.

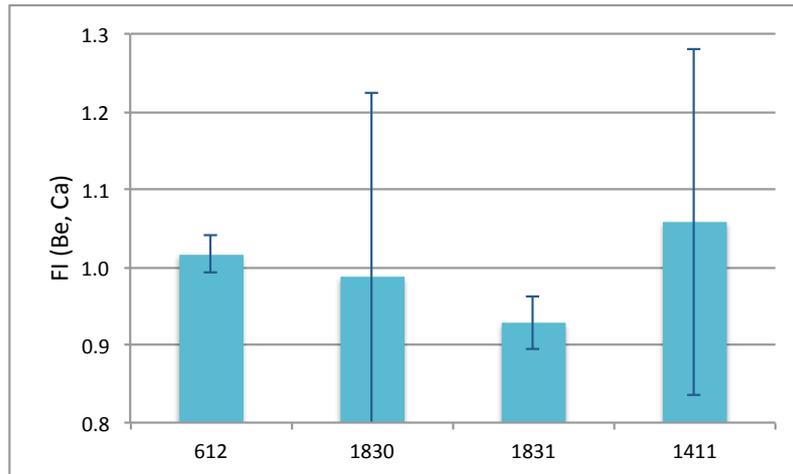


Figura A.138. FI (Be, Ca) ± SD para distintos vidrios.

Manganeso.

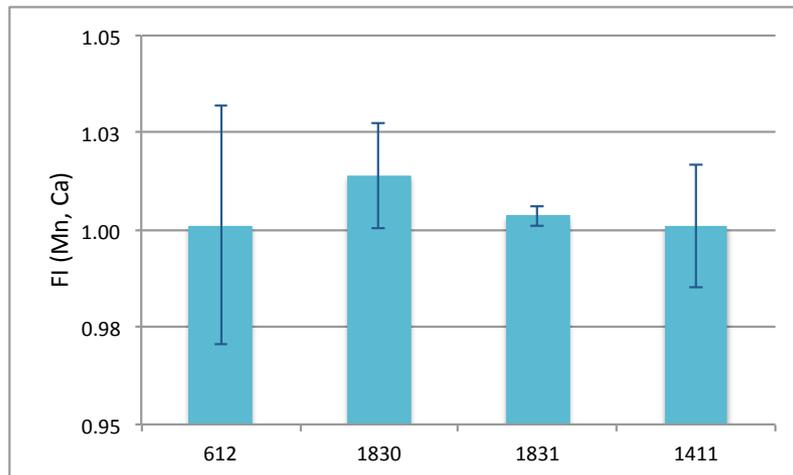


Figura A.139. FI (Mn, Ca) ± SD para distintos vidrios.

Níquel.

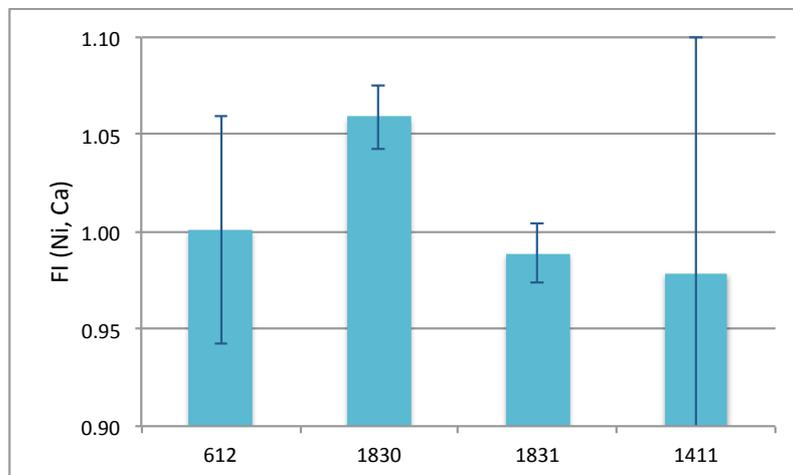


Figura A.140. FI (Ni, Ca) ± SD para distintos vidrios.

Cesio.

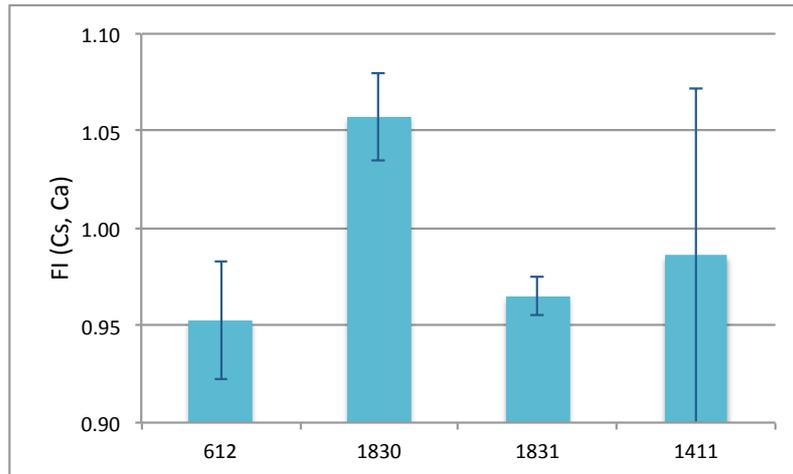


Figura A.141. FI (Cs, Ca) \pm SD para distintos vidrios.

Lantano.

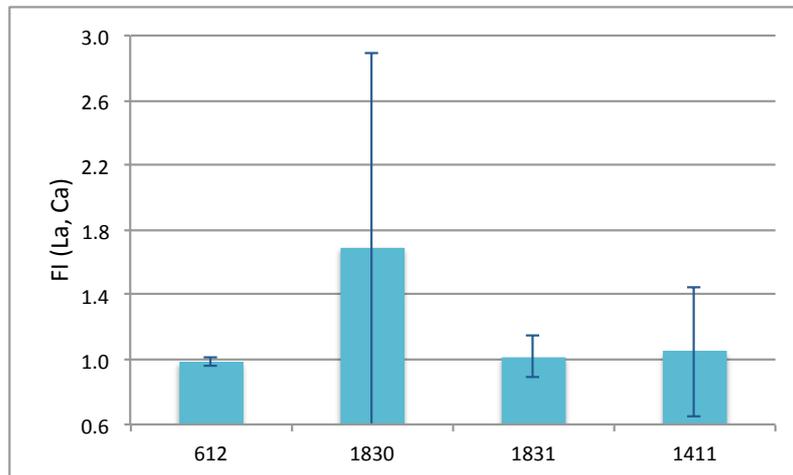


Figura A.142. FI (La, Ca) \pm SD para distintos vidrios.

Talio.

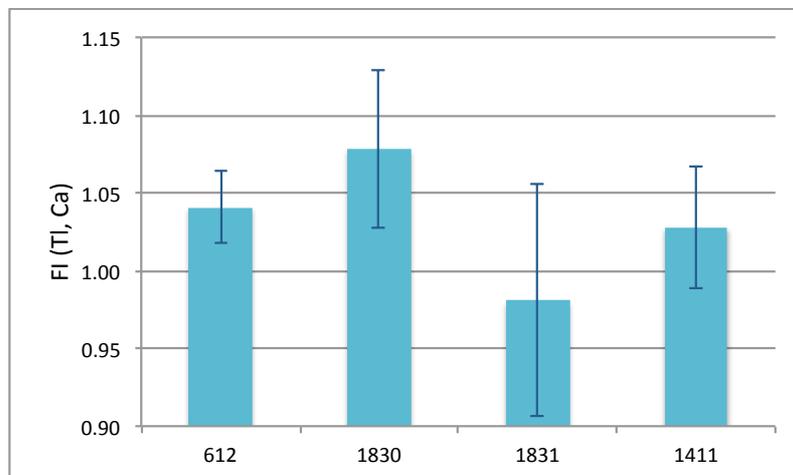


Figura A.143. FI (Tl, Ca) \pm SD para distintos vidrios.

Plomo.

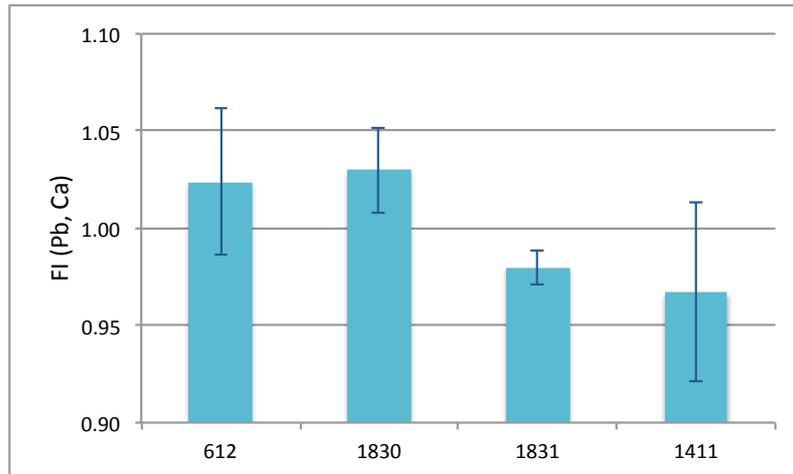


Figura A.144. FI (Pb, Ca) ± SD para distintos vidrios.

Torio.

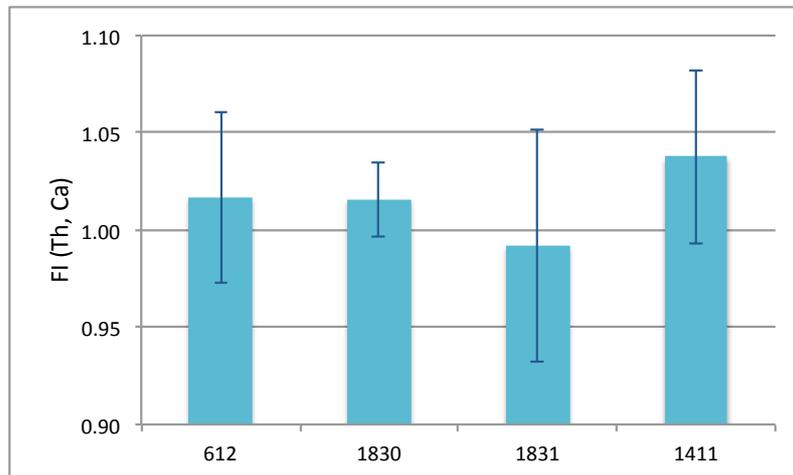


Figura A.145. FI (Th, Ca) ± SD para distintos vidrios.

Uranio.

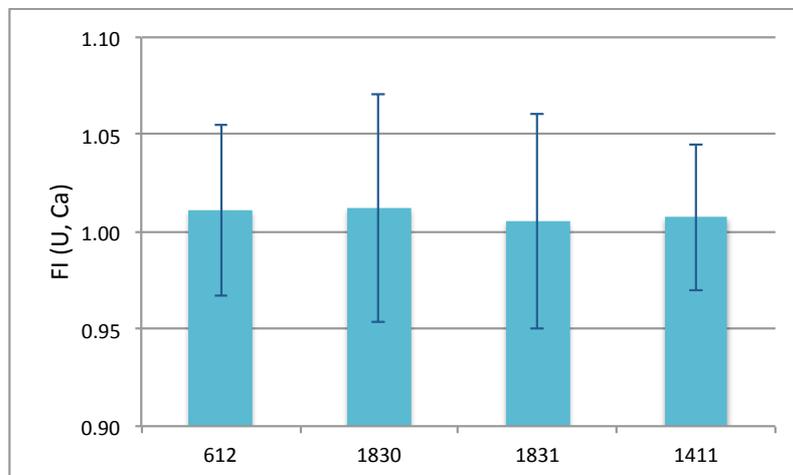


Figura A.146. FI (U, Ca) ± SD para distintos vidrios.

Niveles de especies doblemente ionizadas.

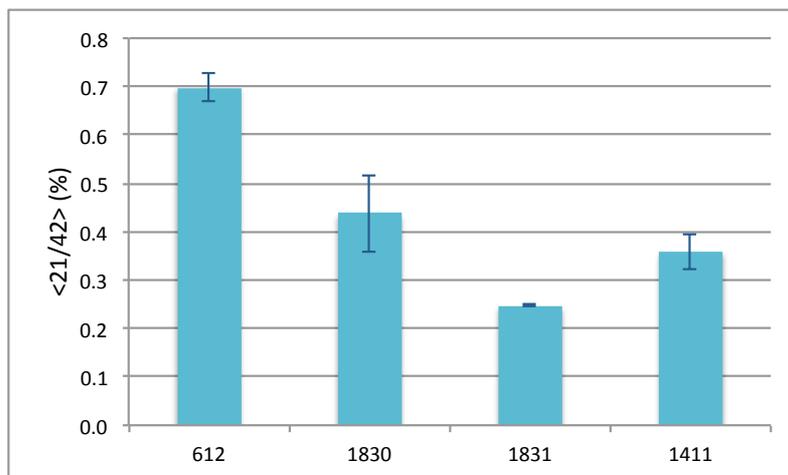


Figura A.147. $\langle 21/42 \rangle \pm SD$ para distintos vidrios.

A.2.2.2. Análisis del vidrio 1830 usando como patrón el 612.

Elemento	1830		
	Concentración ($\mu\text{g/g}$)	Incertidumbre ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)
Li	5	1	10
Be	0,13	0,06	47
Mn	12,1	0,5	4
Ni	20	30	141
Cs	3,2	0,3	8
La	2	4	187
Tl	0,148	0,036	24
Pb	1,5	0,2	13
Th	0,255	0,053	21
U	0,299	0,057	19

Tabla A.3. Concentraciones obtenidas para el 1830 usando como patrón el 612.

A.2.2.3. Análisis del vidrio 1831 usando como patrón el 612.

Elemento	1831		
	Concentración (µg/g)	Incertidumbre (µg/g)	RSD (%)
Li	7,0	0,6	9
Be	0,118	0,045	38
Mn	14,1	0,6	4
Ni	10	10	141
Cs	1,8	0,2	9
La	2,6	0,6	22
Tl	0,084	0,017	20
Pb	1,9	0,2	12
Th	0,685	0,084	12
U	0,25	0,12	47

Tabla A.4. Concentraciones obtenidas para el 1831 usando como patrón el 612.

A.2.2.4. Análisis del vidrio 1411 usando como patrón el 612.

Elemento	1411		
	Concentración (µg/g)	Incertidumbre (µg/g)	RSD (%)
Li	7,0	0,7	10
Be	0,39	0,12	30
Mn	12,4	0,5	4
Ni	5	7	141
Cs	1,8	0,2	9
La	4	3	74
Tl	0,293	0,043	15
Pb	27	4	13
Th	0,78	0,12	15
U	0,330	0,087	26

Tabla A.5. Concentraciones obtenidas para el 1411 usando como patrón el 612.

ANEXO 2: GLOSARIO.

Anexo 2. Glosario.

Absorbancia: Es una medida de la intensidad de la luz de una determinada longitud de onda λ , absorbida por un medio. Su expresión matemática es:

$$A_{\lambda} = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right)$$

donde A_{λ} es la absorbancia, I_0 la intensidad de la luz antes de atravesar el medio e I es la intensidad después de atravesar el medio.

Clasificación geoquímica de Goldschmidt: Es una clasificación de los elementos según sus afinidades químicas. Los litófilos tienen afinidad por los silicatos, los siderófilos por el hierro y los calcófilos por el azufre.

Cráter: Pozo que se va formando en la muestra con la sucesión de pulsos del láser. Cada pulso elimina una pequeña cantidad de masa, de forma que tras varias decenas de pulsos incidiendo sobre el mismo punto se genera un cráter.

Deriva instrumental: Se denomina deriva a la variación continua de la respuesta del equipo.

Dínodo: Cada uno de los electrodos de un tubo fotomultiplicador o, en este caso, de un tubo multiplicador de electrones. Cada dínodo está cargado más positivamente que su predecesor. En el extremo del detector de iones del ICP-MS hay un material sensible a los iones. Cuando recibe un ion emite un electrón, que se dirige al primer dínodo, el cual recibe el impacto del electrón en su superficie, emitiendo en un proceso secundario, a su vez más electrones que se dirigen al siguiente dínodo. Y así sucesivamente hasta llegar al ánodo receptor. De esta forma, son capaces de aumentar la pequeña corriente emitida por el material sensible a iones.

Excímero: Del inglés *excimer*, (**excited dimer**) tecnicismo acuñado con la aparición de láseres gaseosos cuyas moléculas son dímeros, como el ArF.

Explosión de fase: También denominada ebullición explosiva. Si se refiere a la interacción de láseres de ns con sólidos, se produce cuando un pulso láser de gran energía incide sobre la superficie de dicho sólido, de forma que la temperatura crece localmente muy rápido, hasta alcanzar valores cercanos a la temperatura crítica. En el entorno de la temperatura crítica se da la nucleación homogénea, que consiste en la generación espontánea de núcleos de vapor en el seno del sólido. Cuando las burbujas de vapor alcanzan el radio crítico, explotan, dando lugar a una mezcla de pequeñas gotas y una corriente de vapor (ablación catastrófica).

FAAS: Espectrometría de absorción atómica de llama, del término inglés *Flame Atomic Absorption Spectroscopy*.

FIAAS: Espectroscopía de absorción atómica por inyección de flujo, del término inglés *Flow Injection Atomic Absorption Spectroscopy*.

Fraccionamiento elemental: Se denomina fraccionamiento al resultado de un conjunto de fenómenos que tienen lugar durante la generación, transporte y análisis del aerosol, cuya consecuencia es la no conservación de la estequiometría y concentración de los distintos elementos en la muestra original. A lo largo de cada etapa de un análisis, el aerosol se va enriqueciendo en unos elementos, a la vez que se empobrece en otros.

GFAAS: Espectroscopía de absorción atómica con horno de grafito, del término inglés *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy*.

Grado de ionización: referido a los átomos de una misma especie química en la muestra que llega al plasma, es el cociente de átomos ionizados frente al número de átomos totales.

HRTEM: Microscopía de transmisión de alta resolución, del término inglés *High Resolution Transmission Electron Microscopy*.

ICP-AES: Espectrometría de emisión atómica, del término inglés *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*.

ICP-SF-MS: Espectrometría de masas con fuente de plasma y sector magnético, del término inglés *Inductively Coupled Plasma – Sector Field – Mass Spectrometry*.

Interferente poliatómico: es una molécula formada por diferentes átomos presentes en el plasma, o que proceden de la muestra y han sobrevivido a las altas temperaturas de la antorcha del ICP-MS. Su m/z coincide con el de algún isótopo que se desea analizar.

Irradiancia efectiva: Definida en (Borisov, Mao and Russo 2000). Para cráteres muy profundos, de profundidad $D \gg r_0$, formado por la incidencia de un láser de intensidad nominal I_0 y radio r_0 , es:

$$I = I_0 \frac{r_0}{D}$$

La intensidad que llega a las paredes de un cráter muy profundo es menor que la nominal, que llegaría a un cráter poco profundo sin alteraciones.

MALDI-TOF-MS: Desorción/ionización con láser asistido por matriz, acoplado a espectrómetro de masas y a un detector de tiempo de vuelo, del término inglés, *Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time of Flight Mass Spectrometry*.

MC-ICP-MS: Espectrometría de masas con multicolector y fuente de plasma, del término inglés *Inductively Coupled Plasma – Multi Collector – Mass Spectrometry*.

Plasma breakdown: Fenómeno que tiene lugar en el punto donde el láser incide sobre la muestra. El láser vaporiza parte de la muestra, y puede llegar a provocar la ruptura eléctrica del gas, dando lugar a un plasma.

Raster: Estrategia de muestreo en la que se define un patrón de puntos o líneas paralelas que cubren una superficie rectangular de la muestra. La posición del láser es fija, mientras que la celda se desplaza.

RSD: Desviación estándar relativa, del término inglés *relative standard deviation*. Valor de la desviación estándar expresado en porcentaje respecto al valor de la magnitud asociada:

$$RSD (\%) = 100 \frac{SD}{\langle X \rangle}$$

donde SD es la desviación estándar y $\langle X \rangle$ es el promedio del valor de la magnitud.

SIMS: Espectrometría de masas de iones secundarios, del término inglés *Secondary Ion Mass Spectrometry*.

Sweep gas (gas de barrido): flujo de gas que entra en la celda de ablación y que a su salida arrastra el aerosol generado por ablación hasta la antorcha del ICP.

Tasa de ablación: profundidad máxima del cráter que se obtiene de la interacción de la muestra con un único pulso del láser. Depende de la naturaleza de la muestra y de las propiedades del láser. Se expresa en $\mu\text{m}/\text{pulso}$. También puede emplearse este término para expresar la cantidad de masa retirada por un único pulso del láser. En este caso, se expresa en unidades de ng/pulso , o $\mu\text{g}/\text{pulso}$.

TDS: Sólidos totales disueltos, del término inglés *Total Dissolved Solids*. Son las sales que se encuentran en disolución en la matriz de la muestra y que no pueden separarse de ésta por filtrado con un filtro de diámetro de poro de $0,45 \mu\text{m}$ (Creed, Brokoff and Martin 1994).