



Universidad de Oviedo

**MÁSTER EN CIENCIAS ANALÍTICAS Y BIOANALÍTICAS**

**Trabajo Fin de Máster**

Screening de compuestos ignífugos orgánicos en polímeros con  
descarga luminiscente acoplada a espectrometría de masas tipo  
tiempo de vuelo

**Rocío Muñiz Delgado**

**Julio 2015, Oviedo**



**Dña. Lara Lobo Revilla**, Contratada post-doctoral Clarín-Cofund del Departamento de Química Física y Analítica de la Facultad de Química de la Universidad de Oviedo.

**CERTIFICA:**

Que el presente Trabajo, titulado *“Screening de compuestos ignífugos orgánicos en polímeros con descarga luminiscente acoplada a espectrometría de masas tipo tiempo de vuelo”*

ha sido realizado por el alumno Rocío Muñiz Delgado bajo mi dirección, constituyendo su Trabajo Fin de Máster del Máster Internacional en Ciencias Analíticas y Bioanalíticas de la Universidad de Oviedo en el curso académico 2014-15, y cuya presentación autorizo.

Oviedo, 13 de Julio de 2015

Fdo: Lara Lobo Revilla

## Índice

1. Introducción .....	4
1.1 Polímeros.....	4
1.2 Mecanismos de acción de los retardadores de llama .....	7
1.3 Fundamentos de la descarga luminiscente .....	7
1.3.1 Procesos de colisión en las descargas luminiscentes .....	8
1.3.2 Modos de operación de la descarga luminiscente .....	9
1.3.3 Características analíticas de la descarga luminiscente.....	11
1.4 Descarga luminiscente acoplada a espectrometría de masas de tiempo de vuelo	12
1.5 Aplicaciones de la GD-TOFMS al análisis de polímeros .....	14
2. Objetivos .....	15
3. Parte experimental.....	16
3.1 Reactivos .....	16
3.2 Descripción del equipo PP-TOFMS de Horiba Scientific .....	16
3.3 Preparación de las muestras .....	18
4. Resultados y discusión .....	20
4.1 Optimización de las condiciones de análisis con detección en modo negativo .....	20
4.2 Análisis de polímeros.....	23
4.2.1 Comparación entre modo positivo y modo negativo.....	23
4.2.1.1 TBBPA en poliuretano .....	23
4.2.1.2 TCEP en poliuretano.....	25
4.2.1.3 PTFE con poliuretano .....	28
4.2.1.4 PTFE sin poliuretano .....	31
4.2.2 Perfiles de pulso: positivo vs negativo .....	33
4.2.3 Comparación del modo negativo empleando Ar y Ar + O <sub>2</sub> como gases de descarga .....	35
4.2.3.1 TBBPA en poliuretano .....	36
4.2.3.2 TCEP en poliuretano.....	38
4.2.3.3 PTFE con poliuretano .....	40
4.2.3.4 PTFE sin poliuretano .....	41
4.2.4 Perfiles de pulso: negativo vs negativo + O <sub>2</sub> .....	43
4.3 Comparación de sensibilidades .....	45
5. Screening de BFRs .....	46
5.1 Gas de descarga: Ar .....	47
5.2 Gas de descarga: Ar + O <sub>2</sub> .....	48
6. Conclusiones.....	51
7. Bibliografía .....	52

# 1. Introducción

## 1.1 Polímeros

Desde hace cientos de años se han utilizado polímeros naturales procedentes de plantas y animales como la madera, la lana, el cuero, la seda o el caucho. También existen otros polímeros naturales como las proteínas, los enzimas o la celulosa que tienen una gran importancia en los procesos bioquímicos y fisiológicos de plantas y animales. A principios del siglo XX, la investigación científica fue capaz de determinar la estructura molecular de este grupo de materiales y, desde entonces, se han ido desarrollando muchos polímeros sintetizados a partir de pequeñas moléculas orgánicas, que se conocen como polímeros sintéticos y en este grupo se encuentran principalmente, plásticos, cauchos y fibras.

Estos materiales orgánicos poliméricos, ya sean plásticos o fibras, se usan ampliamente en la industria en la fabricación de diferentes productos. Algunos de estos productos están relacionados con el equipamiento eléctrico y electrónico, las espumas de mobiliario o los materiales de construcción entre otros<sup>1,2</sup>. Para reducir la inflamabilidad de estos materiales se emplean aditivos retardadores de llama que suelen contener bromo, cloro o fósforo en sus estructuras. La presencia de estos elementos confiere a los productos propiedades ignífugas, ya sea inhibiendo la ignición o reduciendo la velocidad de combustión<sup>3</sup>.

Actualmente, existe una preocupación creciente con respecto a la toxicidad, la distribución ambiental y el impacto de estos compuestos orgánicos antropogénicos utilizados como retardadores de llama, ya que a lo largo de la vida útil del producto, estos compuestos pueden escaparse del material y pasar al medio ambiente. Se han encontrado retardadores de llama bromados (BFRs) en diferentes concentraciones en aire exterior y doméstico, también en muestras de polvo<sup>4-9</sup>, en agua<sup>10,11</sup> y en suelos y sedimentos<sup>5,6,12-15</sup>. Además, se han observado efectos tóxicos y ecotóxicos de algunos BFRs, incluyendo neurotoxicidad, disrupción endocrina, mutagenicidad y carcinogenicidad<sup>13,14,16-20</sup> pero a pesar de estas observaciones, hay muy poca información disponible sobre los efectos de muchos BFRs en el medio ambiente, la vida salvaje y el hombre y su potencial de biodegradabilidad.

Hasta el año 2004, el PentaBDE (pentabromodifenil éter) era uno de los retardadores de llama más utilizados. Se agregaba a la espuma de poliuretano en muebles y otros productos de consumo, pero debido a preocupaciones con respecto a la persistencia, la bioacumulación y la toxicidad potencial de los difenil éteres polibromados (PBDEs), su uso se prohibió a través del Convenio de Estocolmo sobre COPs (contaminantes orgánicos persistentes) en la Unión Europea y 9 estados de Estados Unidos<sup>4</sup>.

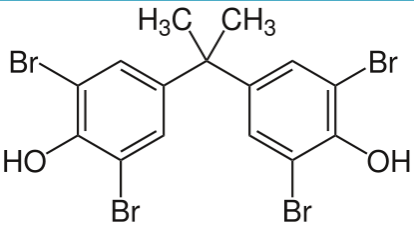
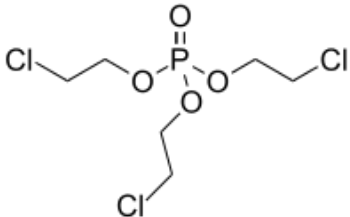
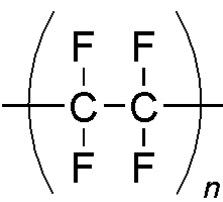
Dentro de los retardadores de llama (FRs), existen más de 175 tipos diferentes<sup>1</sup>, se pueden encontrar compuestos tanto orgánicos como inorgánicos. En el grupo de los orgánicos, los más importantes son los compuestos halogenados y los ésteres de fosfato, mientras que entre los inorgánicos se encuentran compuestos como hidróxido de aluminio, óxidos de antimonio y boratos, aunque también se consideran retardadores de llama inorgánicos compuestos como el fósforo rojo y el polifosfato de amonio<sup>3</sup>.



En general, los retardadores de llama se pueden dividir en compuestos “aditivos” y “reactivos”. Por un lado, los aditivos (como PBDEs, hexabromociclododecano (HBCD) o bifenilos polibromados (PBBs)) son simplemente mezclados con el polímero antes, durante o normalmente, justo después de la polimerización o son incorporados en los productos y por tanto, al estar enlazados al polímero físicamente, se pueden ir escapando gradualmente del mismo; así, estos compuestos pueden pasar al medioambiente y se pueden bioacumular en la sangre, en la leche materna y en tejidos grasos de los animales y del hombre, y se sabe que pueden afectar al desarrollo del sistema nervioso y causar desajustes hormonales. Por el contrario, los reactivos (como TBBPA), se añaden durante el proceso de polimerización y se convierten en parte integral del polímero, es decir, se unen covalentemente al producto y por tanto no son liberados al medioambiente tan fácilmente como los retardadores de llama aditivos. Además, los BFRs reactivos son menos lipofílicos y muestran un metabolismo mucho más rápido debido a sus grupos  $\text{OH}^{-1}$ .

En el presente trabajo se va a trabajar con tres compuestos diferentes y caracterizados por la presencia de un halógeno distinto. El primero de ellos es el Tetrabromobisfenol A (TBBPA), después el Tris 2-cloroetilfosfato (TCEP), y por último el politetrafluoroetileno (PTFE), también conocido como Teflón.

En la Figura 1 se muestra las estructuras de estos compuestos:

Compuesto	Estructura
<b>TBBPA</b>	
<b>TCEP</b>	
<b>PTFE</b>	

**Figura 1:** estructuras de los polímeros que se van a emplear en este estudio.

Como matriz se utilizará un polímero de poliuretano en el que los compuestos seleccionados se encontrarán enlazados covalentemente (TBBPA) o atrapados físicamente (TCEP y PTFE). Los tres compuestos son comúnmente utilizados por sus propiedades ignífugas, pero el TBBPA es uno de los más utilizados, pues se estimó un consumo anual en Europa de 6.200 T en 2004<sup>21</sup>. Actualmente quizás haya disminuido algo el consumo de TBBPA en Europa, pero puede haber dos razones, una de ellas es que se están empezando a utilizar retardadores de llama

alternativos como los retardadores de llama fosforados (PFRs), o que la producción de circuitos impresos y sus componentes se ha trasladado a otras partes del mundo.

El TBBPA se emplea habitualmente como un reactivo retardador de llama en epoxi, ésteres de vinilo y resinas de policarbonato. Su principal aplicación reside en las resinas epoxi de las placas de circuito impreso, llegando a contener hasta un 20% de Br en peso. También se utiliza como retardador de llama en polímeros como poliestirenos, adhesivos, papel y textiles entre otros. En ocasiones se puede combinar con un agente sinérgico como el trióxido de antimonio para conseguir un rendimiento máximo de retardador de llama.

El TCEP, forma parte de los PFRs ya que en su estructura, contiene un átomo de P. Se emplea como un aditivo y al no estar unido covalente al producto final, se puede producir una liberación al medio ambiente. Es un compuesto estable durante una breve exposición a 150°C pero rápidamente se descompone por encima de los 220°C para formar CO, HCl, 2-cloroetano y dicloroetano. En caso de ignición, el fósforo es activo en la fase sólida mientras que a través del cloro, el compuesto presenta un mecanismo de acción en la fase gas<sup>22</sup>. No se considera un compuesto bioacumulativo pero sí peligroso para el medioambiente.

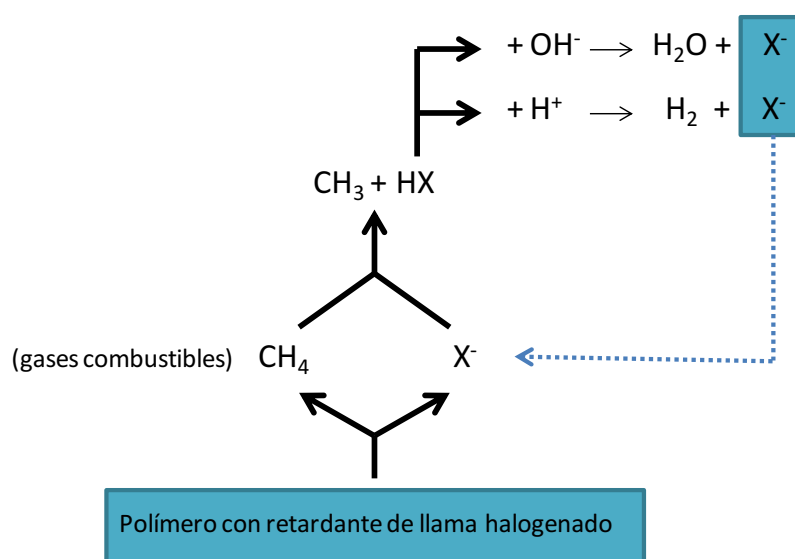
Al igual que el TBBPA, las aplicaciones del TCEP son muy variadas. Principalmente se emplea como retardador de llama junto a otros FRs en espumas de poliuretano, cauchos, textiles o equipos electrónicos entre otros. También se emplea como plastificante en PVC<sup>22</sup>.

Los PFRs, dada su actividad en la fase sólida a la hora de retardar la llama, se han visto como sustitutos de los BFRs<sup>23</sup> ya que además de poder ser añadidos a una gran cantidad de fibras y textiles, también son compatibles con otros procedimientos químicos. Por otra parte, los PFRs no halogenados también podrían sustituir a los halogenados ya que, por ejemplo, se facilitaría así el reciclaje de los circuitos impresos, porque sería más fácil y costaría menos recuperar el cobre de los mismos<sup>22</sup>. Esta sustitución está cada vez más cerca ya que los PFRs no halogenados son menos volátiles y en consecuencia, tienen menos probabilidades de ser liberados al medioambiente.

El PTFE, cuyo nombre comercial es Teflón®, tiene un alto punto de fusión y pertenece a la familia de los polímeros denominados fluorocarburos. Una de sus propiedades más conocidas es la antiadherencia, por eso se fabrican sartenes y todo aquello que requiera estas características, pero además, es un material prácticamente inerte y esto se debe básicamente a la protección de los átomos de flúor sobre la cadena carbonada. Es también un gran aislante eléctrico y un material muy flexible. Uno de los primeros usos que se le dio al PTFE fue como recubrimiento de válvulas y como sellador de tubos en alternativa al hexafluoruro de uranio, que era un material altamente reactivo. Otras aplicaciones que pueden contar con el PTFE son los revestimientos de aviones y cohetes debido a las grandes diferencias de temperatura que puede soportar y en algunos elementos articulados de la industria para eliminar el uso de ciertos lubricantes. También, dado que es un material aislante, se emplea como revestimiento de cables en electrónica o en condensadores.

## 1.2 Mecanismos de acción de los retardadores de llama

En caso de incendio, los materiales sólidos se descomponen por acción del calor en gases inflamables. Los retardadores de llama tienen algunos mecanismos para prevenir los incendios, los más efectivos son las reacciones en la fase gaseosa y las reacciones en la fase sólida. En la fase gas, los retardadores de llama halogenados eliminan los radicales  $H^+$  y  $OH^+$  de los gases inflamables mediante acciones del Br y Cl. Cuando un retardador halogenado se expone a altas temperaturas, libera radicales libres del halógeno ( $X^{\cdot}$ ). Estos radicales reaccionan con los gases combustibles y generan HX, que posteriormente reaccionará con los radicales  $H^+$  y  $OH^+$  para generar agua y radicales de menor energía como  $X^{\cdot}$  que quedan disponibles para empezar un nuevo ciclo<sup>24,25</sup>. Entonces, la eliminación de estos radicales provoca una ralentización del proceso de combustión y reduce la propagación del fuego. La eficacia de estos retardadores de llama dependerá del número de átomos de halógeno presentes en la molécula. En la Figura 2 se muestra un esquema sobre este mecanismo de acción en fase gaseosa:



**Figura 2:** mecanismo de acción de los retardadores de llama halogenados.

Por otra parte, los retardadores de llama no halogenados, al no tener halógenos que capturen los radicales, actúan en la fase sólida. Cuando se calienta el fósforo, éste reacciona dando lugar a una forma polimérica de ácido fosfórico que recubre el material con una capa para protegerlo del oxígeno y evitar así la formación de gases inflamables. Cuando un halógeno y fósforo están presentes en un polímero, como es el caso del TCEP, ambos actúan de manera independiente y por lo tanto, aditiva.

## 1.3 Fundamentos de la descarga luminiscente

Actualmente existen una gran variedad de técnicas que permiten el análisis directo de sólidos sin tener que llevar a cabo un paso previo de pretratamiento o puesta en disolución de la muestra. Esto facilita los análisis ya que se evitan errores o pérdidas durante el tratamiento de la muestra y también abarata los costes al reducir el consumo de algunos productos como disolventes por ejemplo.

En este estudio, dado que va a trabajar con polímeros aislantes, se escogió la técnica de descarga luminiscente de radiofrecuencia acoplada a un espectrómetro de masas (rf-GD-MS). Esta técnica

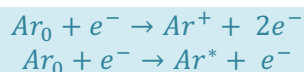
se caracteriza por ser una técnica simple, rápida, sensible y además, puede proporcionar información molecular utilizando el modo pulsado.

El fundamento de la GD se basa en la creación de un plasma de baja presión en una cámara por la que circula un gas, habitualmente argón, y en la que se establece una diferencia de potencial (entre 250 y 2000 V) entre dos electrodos que están en contacto con el gas de descarga. Una vez que se aplica la diferencia de potencial, empieza la descarga, produciendo la ruptura eléctrica del gas de descarga. El gas se ioniza formando electrones e iones cargados positivamente. Normalmente la muestra actúa como cátodo, entonces, esos iones positivos son acelerados hacia la superficie catódica de tal manera que al chocar con la muestra, se produce una transferencia de energía que provoca el arrancado o *sputtering* de la muestra. El arrancado se produce capa a capa y se va formando un cráter uniforme en la superficie del material. Mediante este proceso, se liberan átomos, iones y electrones secundarios de la muestra, cuyas colisiones posteriores en la cámara de descarga producirán excitaciones y nuevas ionizaciones que generarán a su vez fotones e iones, formándose así el plasma a baja presión<sup>26</sup>.

### 1.3.1 Procesos de colisión en las descargas luminiscentes

Ese plasma que se crea gracias a la diferencia de potencial entre dos electrodos está formado por diferentes tipos de partículas entre las cuales se pueden encontrar electrones, iones (tanto de Ar como de la muestra, en estado fundamental o excitado), átomos neutros, moléculas y fotones. Dada la distinta naturaleza de las partículas, pueden tener lugar muchos procesos durante la descarga, y para ello, hay que considerar todos los tipos de colisiones entre las distintas partículas. No obstante, siempre va a haber algunos procesos que sean más probables que otros, modificando los mecanismos complejos en modelos más predecibles. A continuación se van a citar algunos de los procesos que dan lugar a iones positivos.

#### Ionización/excitación por impacto electrónico



Este proceso es el responsable del mantenimiento del plasma de la GD<sup>26,27</sup>.  $Ar_0$  representa un átomo de argón en estado fundamental,  $Ar^+$  el ión argón y  $Ar^*$  el átomo de argón excitado. Esta ionización puede producirse, como su nombre indica, mediante la colisión de electrones con átomos de Ar en estado fundamental (ionización directa) o en estado metaestable (ionización en dos pasos), aunque la colisión con átomos de Ar en estado fundamental es la más probable dada la mayor densidad de éstos átomos<sup>28</sup>.

#### Ionización/excitación Penning



La ionización de Penning es un proceso fotoquímico que produce un ión con carga positiva. En el plasma, se produce cuando un átomo de Ar excitado colisiona con un átomo de la muestra. La energía de los niveles metaestables puede ser suficiente para ionizar el átomo de analito, siempre que su potencial de ionización sea menor que la energía del nivel metaestable<sup>29</sup>. En el modo positivo, normalmente los átomos de Ar metaestable pueden ionizar la mayoría de los elementos en la tabla periódica excepto algunos elementos como H, N, O, F, Cl y Br<sup>30</sup>.  $M_0$  es un átomo de analito en estado fundamental y  $M^+$  ión del analito. Este tipo de ionización fue descubierto en 1927 por F.M.Penning.

**Transferencia simétrica de carga**

Este proceso se trata de una colisión elástica, es decir, la energía cinética de las partículas que colisionan, por ejemplo un ión rápido y un átomo lento, no cambia pero puede transferirse un electrón entre ellas, formándose así un ión lento y un átomo rápido. Habitualmente éste no es un proceso típico de ionización, ya que no se produce un incremento del número de iones, pero sin embargo, es un proceso muy importante en la GD porque es el responsable de la creación de un flujo de átomos rápidos de Ar que bombardean la muestra<sup>31</sup>.

**Transferencia asimétrica de carga**

La colisión entre un átomo del analito y un ión de Ar puede producir la transferencia de un electrón desde el átomo al ión si la diferencia de energía entre el ión y el nivel fundamental o metaestable del átomo es similar a la energía necesaria para producir el ión analito. Este proceso es bastante selectivo ya que sólo unos pocos estados ionizados del analito cumplirán la condición<sup>28</sup>.

En los procesos descritos sólo se ha mencionado la formación de iones positivos, pero también puede tener lugar la formación de iones con carga negativa. Normalmente, los plasmas de argón son muy electropositivos, esto quiere decir que la mayoría de los iones serán positivos y la carga negativa será llevada por electrones. Bajo estas circunstancias, será difícil que se produzca la formación de iones negativos, pero cuando se emplean descargas pulsadas, al final del pulso, la temperatura de estos electrones desciende rápidamente a la par que la densidad de electrones cae. Estos dos efectos propician la formación de iones negativos y su transporte hacia el analizador de masas. Algunos de los mecanismos responsables de la formación de iones negativos en descargas a baja presión son la formación de pares iónicos y la transferencia de carga<sup>30</sup>.

### 1.3.2 Modos de operación de la descarga luminiscente

Gracias a la capacidad de generar átomos e iones a partir de muestras sólidas, los plasmas de descarga luminiscente han ido ganando importancia como fuentes de atomización, excitación e ionización tanto en espectrometría de masas como de emisión óptica (GD-OES)<sup>33</sup>. Tradicionalmente los equipos de GD incorporan fuentes de corriente continua (dc) como sistema de alimentación. En este caso, la muestra que actúa como cátodo ha de ser un material conductor o estar incorporado en una matriz conductora. Dado que a veces se presentan materiales no conductores o aislantes como es el caso de algunos polímeros, se empezaron a utilizar las radiofrecuencias como alternativa a la corriente continua, ya que éstas se pueden aplicar a muestras tanto conductoras como no conductoras<sup>33</sup>. Estos avances ampliaron significativamente la aplicabilidad de las GDs.

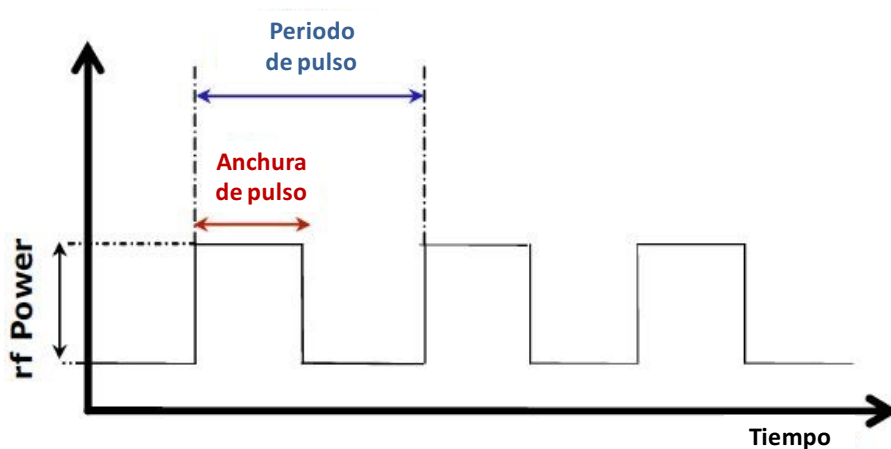
Además, el empleo de pulsos de radiofrecuencias posee ciertas ventajas respecto al uso de corriente continua, ya que se puede controlar el plasma mediante la selección de los distintos parámetros de pulso (la anchura de pulso y la longitud del periodo de pulso). La potencia instantánea, que es la responsable del arrancado y los rendimientos de ionización, se puede elegir independientemente de la potencia media, que es la responsable de la tensión térmica en las muestras. Es decir, variando el ciclo de pulsos aplicados, se podrán analizar muestras térmicamente inestables, como los polímeros por ejemplo, ya que al aplicar potencias más altas, disminuirán los efectos térmicos que tendrían lugar al aplicar dicha potencia en modo continuo.

De esta forma aumentan los procesos de atomización, excitación e ionización, aumentando así las señales y con ello, la sensibilidad<sup>34,35</sup>.

Por otro lado, la GD pulsada (PGD) nos permite obtener información molecular aparte de información elemental<sup>34,36</sup> ya que los distintos procesos de descarga tienen lugar en diferentes momentos dentro de cada pulso y esto nos permite llevar a cabo medidas selectivas si se emplean detectores que permitan seleccionar el tiempo de adquisición (análisis con resolución temporal).

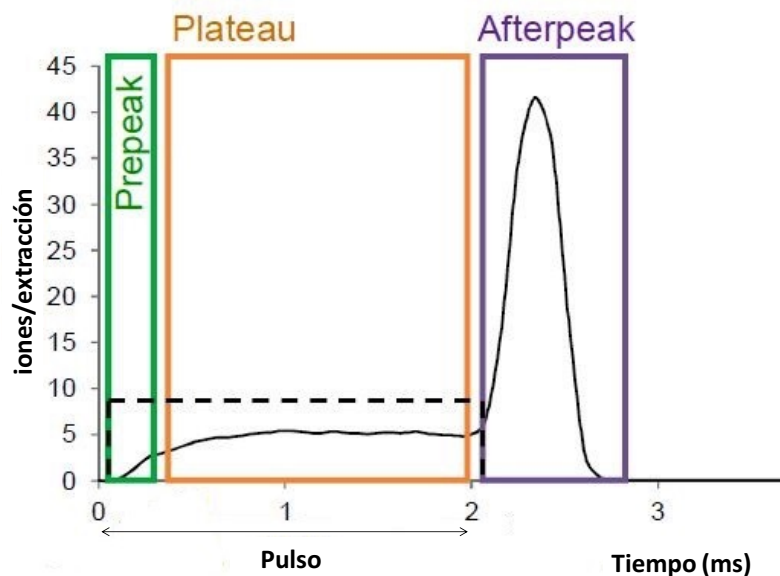
A continuación se describe con más detalle en qué consisten las GDs de radiofrecuencia en modo pulsado, ya que será la que se utilice a lo largo del trabajo para analizar polímeros.

La PGD consiste en aplicar un pulso, de  $\mu$ s o ms, de alto voltaje a la muestra de tal forma que se produzca el arrancado de los átomos de la muestra durante la duración del pulso. Esos átomos entonces, difunden a través de la cámara de descarga, colisionando con otras especies y produciéndose así la excitación e ionización de los mismos. El pulso no se vuelve a aplicar hasta transcurridos unos milisegundos, produciendo de nuevo otro grupo de átomos arrancados, excitados e ionizados. Se obtienen señales analíticas reproducibles al emplear unas condiciones de operación adecuadas ya que se estima que los plasmas individuales formados en cada pulso son estables de la misma forma que los plasmas continuos<sup>37</sup>. En la Figura 3 se muestra un esquema de los pulsos que se aplican a la PGD.



**Figura 3:** esquema de la forma de pulso en el que se muestran los parámetros de anchura y periodo de pulso y la potencia de radiofrecuencia a lo largo del tiempo.

En este modo de operación, con cada pulso, se forma un plasma dinámico en el que se distinguen tres regímenes temporales durante la descarga<sup>38</sup>. En la Figura 4 se muestran estas tres regiones.



**Figura 4:** regímenes temporales de la descarga.

El primer régimen temporal que se encuentra es la zona de *prepeak*, y comprende el periodo de tiempo entre el inicio del pulso hasta que el plasma se estabiliza. Durante este tiempo se produce la ionización del gas de descarga. En esta región predomina el mecanismo de ionización por impacto electrónico<sup>27</sup>.

Una vez que se ha estabilizado el plasma y hasta el final del pulso, se encuentra la región de *plateau*. Esta región se caracteriza porque el plasma alcanza un estado pseudo-estacionario. Los mecanismos de ionización que rigen esta zona son la ionización de Penning y en menor medida, el impacto electrónico y la transferencia asimétrica de carga.

La región que se observa nada más terminar el pulso se denomina *afterpeak* o *afterglow* y se caracteriza por un aumento de la población de átomos de Ar metaestable, que interaccionarán con los átomos de la muestra para ionizarlos, produciendo así un aumento de las señales iónicas en esta región.

Como las tres regiones tienen una naturaleza distinta, cada una de ellas proporcionará un tipo de información. En la zona de *prepeak*, las altas temperaturas de los electrones deberían atomizar e ionizar completamente el analito, proporcionando así información elemental. En el *plateau*, algunos de los iones se fragmentan, dando lugar a información estructural y por último, la información molecular se puede estudiar en la zona del *afterpeak*<sup>27</sup>.

### 1.3.3 Características analíticas de la descarga luminiscente

A lo largo de los últimos años, las aplicaciones analíticas de las GDs han ido en aumento debido a las características que presenta la técnica. Entre algunas de ellas cabe destacar:

- *Permite el análisis de muestras sólidas* (conductoras, semiconductoras o aislantes) así como el análisis de líquidos<sup>39</sup> y gases<sup>40,41</sup>.

- *Bajos efectos de matriz*, ya que no existe una dependencia entre la atomización y la excitación e ionización posteriores. Es decir, los átomos arrancados, pierden la información del material de origen y los efectos de matriz son bajos.
- *Alta sensibilidad y análisis multielemental*: permite la detección multielemental de prácticamente todos los elementos de la tabla periódica con límites de detección en torno a las ppm ( $\mu\text{g/g}$ ) en GD-OES y ppb ( $\text{ng/g}$ ) en GD-MS.
- *Respuesta uniforme del arrancado*: una vez optimizadas las condiciones de análisis, el arrancado de los átomos es uniforme y esto permite que la resolución en profundidad sea del orden de unos pocos nanómetros.
- *Bajo consumo de gas*: los flujos de gas utilizados se encuentran por debajo de 1 L/min, lo que abarata los costes de análisis y mantenimiento del equipo.
- *Flexibilidad en la selección del plasma*: aunque normalmente se trabaja en plasma de argón, se pueden emplear otros gases y mezclas<sup>42,43</sup> de los mismos.
- *Versatilidad en la detección*: empleando GD como fuente espectroscópica y teniendo en cuenta que se generan átomos e iones, se pueden utilizar varios sistemas de detección<sup>34,44,45</sup> por ejemplo: emisión óptica, absorción atómica, fluorescencia atómica o un espectrómetro de masas.

Actualmente, el mayor número de aplicaciones de la descarga luminiscente se lleva a cabo con detección por espectrometría de emisión óptica y por espectrometría de masas. En el siguiente apartado se explicará con más detalle el acoplamiento de una fuente de GD a un analizador de masas de tiempo de vuelo, que será el que se utilice a lo largo de este trabajo.

## 1.4 Descarga luminiscente acoplada a espectrometría de masas de tiempo de vuelo (GD-TOFMS)

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

El analizador de tiempo de vuelo es un espectrómetro de masas que se emplea desde la década de los años 60 pero no fue hasta hace dos décadas cuando el interés en este tipo de analizadores empezó a crecer considerablemente<sup>46</sup>. Este redescubrimiento fue debido al desarrollo de la electrónica digital y la capacidad de procesamiento y almacenamiento de los sistemas informáticos recientes. Este analizador requiere una fuente de ionización por impulsos, como los láseres pulsados (desorción/ionización por laser asistida por una matriz, MALDI) y la PGD.

Mediante el uso de TOFMS se pueden obtener numerosas ventajas. En primer lugar, se obtiene un espectro de masas de todos los iones en un periodo de extracción TOF (es decir, en cada pulso), pues en principio el rango  $m/z$  es ilimitado<sup>46</sup>, sin pérdida de información de la muestra analizada. Estos espectros de masas se pueden obtener en decenas de microsegundos, lo que lo convierte en un analizador importante para la adquisición de señales transitorias rápidas. Y en

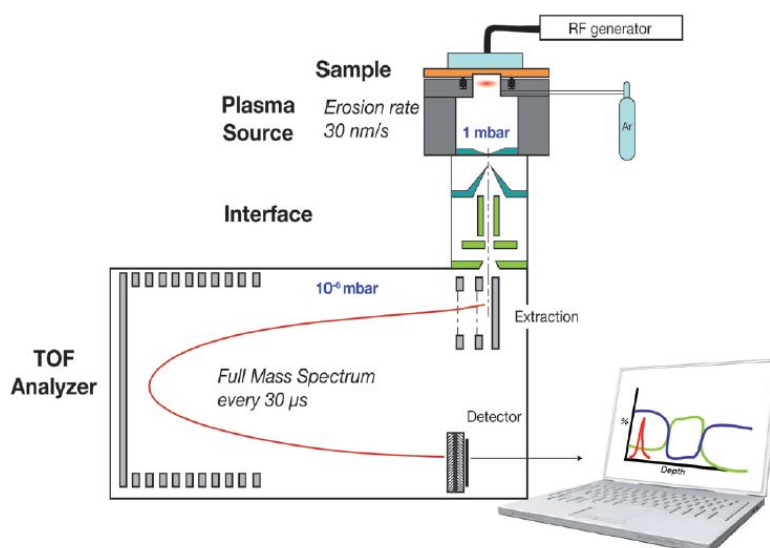


segundo lugar, la transmisión de un analizador TOF es muy alta y esto da lugar a una elevada sensibilidad. Otros analizadores como el cuadrupolo o el sector magnético<sup>38</sup> son secuenciales: primero miden una masa y después otra y así sucesivamente, mientras que en el TOF se registran todas las masas de manera cuasi-simultánea.

El funcionamiento del TOF está basado en el principio de dispersión temporal. Los iones producidos en la fuente de ionización son muestreados simultáneamente, a través de la interfase, hacia una región de extracción donde son acelerados mediante un pulso eléctrico creando paquetes de iones que son enviados hacia el tubo de vuelo. La separación de estos iones en función de su relación masa/carga radica en que, aunque tengan la misma energía cinética al ser acelerados por el mismo pulso, al desplazarse a lo largo del tubo de vuelo se separarán de acuerdo a su velocidad, que dependerá de la masa de cada ion. Es decir, los iones más pequeños llegarán antes al detector que los más grandes ya que su velocidad es mayor.

Hay dos tipos de geometrías para introducir los iones en el TOFMS, axial y ortogonal. En la disposición axial, el tubo de vuelo se coloca de forma coaxial con el haz de iones y en la disposición ortogonal, el haz de iones forma un ángulo recto con respecto al tubo de vuelo. La geometría ortogonal es la que presenta el equipo que se va a utilizar y presenta como ventaja respecto a la geometría axial que reduce la distribución de velocidades medias iniciales de los iones y la distribución de la velocidad de propagación en la dirección del tubo de vuelo, por lo que se espera una mejor resolución de masas. Además, con esta geometría, el estrés térmico sobre muestras gruesas no conductoras disminuye.

En la Figura 5 se muestra un esquema del equipo utilizado:



**Figura 5:** esquema del equipo rf-PGD-TOFMS<sup>47</sup>.

Los detectores permiten cuantificar el número de iones que salen del analizador de masas. El número de iones por unidad de tiempo con una relación  $m/z$  concreta es posteriormente contado mediante la electrónica asociada al detector, de manera que la señal analítica vendrá expresada en cuentas por segundo (cps). Estos detectores han de tener un tiempo de respuesta muy rápido, del orden de los nanosegundos.

Por otro lado, este tipo de analizadores permite análisis con resolución temporal a lo largo de las distintas zonas del pulso y esto, como se había comentando anteriormente, es importante en función del tipo de información que se quiera obtener, ya que se puede obtener información elemental y molecular en un mismo análisis.

### 1.5 Aplicaciones de la GD-TOFMS al análisis de polímeros

Las aplicaciones más importantes de la técnica GD-MS residen en el análisis de metales pero también se pueden analizar materiales semiconductores, aislantes (polímeros), películas, disoluciones y muestras gaseosas<sup>45</sup>.

Actualmente los polímeros están cada vez más presentes en el mundo de los materiales. La industria química ha desarrollado una gran cantidad de polímeros sintéticos para satisfacer las necesidades de una amplia gama de productos, desde los recubrimientos hasta las pinturas, incluyendo las fibras, elastómeros y diferentes tipos de plásticos.

A lo largo de la historia se han empleado distintas técnicas para el análisis de polímeros. Algunas de ellas requieren disolución previa de la muestra<sup>48</sup> y otras son técnicas de análisis directo<sup>4,49</sup>. Las primeras requieren largos tiempos de análisis y pérdida de información espacial, mientras que las técnicas de análisis directo presentan un tiempo de análisis menor al evitar el pretratamiento de la muestra y permiten llevar a cabo un análisis en profundidad.

Las técnicas de espectrometría de masas más empleadas para el análisis de polímeros son la MALDI y la espectrometría de iones secundarios (SIMS)<sup>49,50</sup>. También se han empleado técnicas híbridas que requieren una etapa previa de disolución de la muestra: acoplamiento de una técnica de separación (cromatografía de gases y cromatografía líquida de alta resolución) con un analizador de masas<sup>49</sup>.

La descarga luminiscente acoplada a un detector de espectrometría de masas presenta una ventaja frente al acoplamiento a un detector de espectrometría de emisión óptica. En el segundo caso, el detector, que está constituido por los tubos fotomultiplicadores, restringe la detección a elementos únicamente, tanto metales como no metales, mientras que el analizador de masas registra en cada pulso un espectro de masas completo, pudiendo obtener así información tanto elemental como molecular directamente, además de información isotópica.

Estudios preliminares con un prototipo han demostrado la capacidad de la técnica rf-PGD-TOFMS para el análisis del perfil en profundidad de distintos polímeros<sup>51</sup> así como para la identificación de polímeros que contienen retardadores de llama bromados con detección en modo positivo<sup>52</sup>.

## 2. Objetivos

Los retardadores de llama halogenados se están utilizando a gran escala en productos domésticos y de uso diario como son los equipos electrónicos. Actualmente, el mercado de estos aparatos es muy “volátil”, ya que se renueva cada poco tiempo y los productos dejan de utilizarse en un período de tiempo muy corto, conteniendo estos aditivos que pueden ser peligrosos para el medio ambiente y para el ser humano si se escapan de los productos y se acumulan en el polvo doméstico, la atmósfera o el agua. Por ello, es importante la existencia de una técnica que identifique rápidamente los aditivos presentes en el material para llevar a cabo un correcto reciclaje del mismo y evitar contaminaciones del medio ambiente o exposiciones indeseadas a estos productos. Recientemente se han realizado experimentos preliminares con la técnica rf-PGD-TOFMS (con detección en modo positivo) para el análisis de polímeros de una manera rápida, directa y sencilla. Estas características son importantes ya que abaratan los costes y reducen el tiempo de análisis. Estos estudios y medidas preliminares se habían realizado con un prototipo, pero ahora se dispone del primer instrumento comercial vendido a nivel mundial, por lo que estos experimentos que se realicen a lo largo del trabajo servirán también para caracterizar la nueva instrumentación.

Por todo ello, el objetivo del presente trabajo consiste en evaluar los distintos modos de medida del equipo (positivo y negativo) para conseguir identificar con la mayor sensibilidad posible los retardadores de llama orgánicos. También se estudiará la variación de los espectros de masas de dichos polímeros con la adición de oxígeno molecular al gas de descarga.

Por último, se analizarán 3 retardadores de llama bromados y se buscará en los espectros de masas ciertos patrones de intensidad que los caractericen con el fin de poder distinguirlos entre ellos en caso de analizar una muestra desconocida que se quiera reciclar.

Este objetivo general se llevará a cabo a través de las siguientes etapas:

1. Inicialmente se llevará a cabo una optimización de las condiciones de trabajo mediante la técnica rf-PGD-TOFMS.
2. Posteriormente se medirán 4 polímeros (TBBPA, TCEP y PTFE en poliuretano y una capa de PTFE) tanto en el modo positivo como en el modo negativo para comparar los espectros de masas de ambos modos y calcular la sensibilidad elemental y poliatómica.
3. En tercer lugar se realizará un estudio en modo negativo de las 4 muestras empleando como gas de descarga una mezcla de Ar + O<sub>2</sub>.
4. Por último, se llevará a cabo el screening de los BFRs empleando como gases de descarga tanto Ar como Ar + O<sub>2</sub> para intentar encontrar algún patrón que permita distinguirlos entre ellos.

### 3. Parte experimental

#### 3.1 Reactivos

Para la preparación de los polímeros se emplearon los siguientes estándares:

Bisphenol A (2,2-bis(5-hidroxifenil)propano), phloroglucinol, 3,3',5,5'-tetrabromobisphenol A (TBBPA), decabromodifenileter (Deca-BDE), 1,2,5,6,9,10-hexabromociclododecano (HB CD), politetrafluoroetileno (PTFE) en partículas de una micra de diámetro y Tris 2-cloroetilfosfato (TCEP) procedentes de Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemania). Diisocianato de 4,4'-difenilmetano (DMI) y tetrahidrofurano (THF) procedentes de Merck (Darmstad, Alemania) y Chromanorm (Leuven, Bélgica) respectivamente.

Se utilizaron obleas de silicio ( $525 \pm 25 \mu\text{m}$  espesor) de University Wafer (USA) como soporte de los polímeros. Como gas plasmógeno para los experimentos se empleó argón de alta pureza (99.999% pureza mínima) y una mezcla de Ar con un 4% de  $\text{O}_2$  de Air Liquid (Oviedo, Spain).

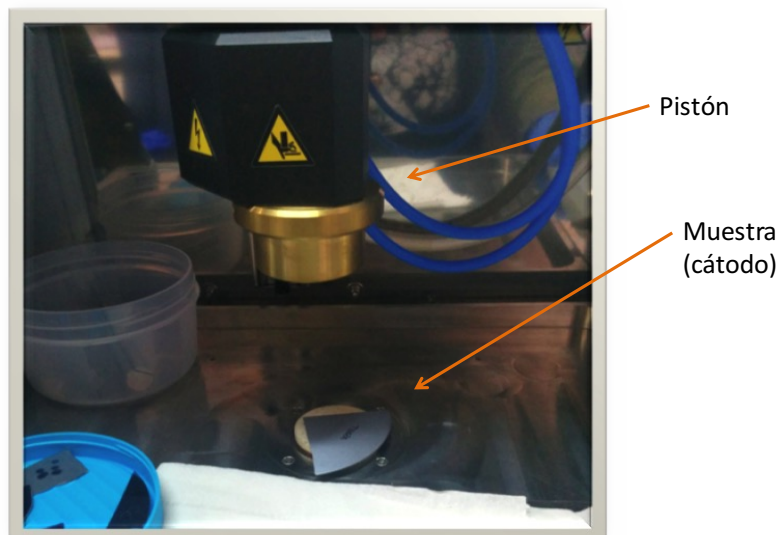
#### 3.2 Descripción del equipo: PP-TOFMS de Horiba Scientific

En la Figura 6 se muestra una fotografía del equipo de nombre comercial PP-TOFMS utilizado para el análisis de polímeros, además con una línea discontinua se muestra la trayectoria que siguen los iones desde su generación hasta su detección.



**Figura 6:** Vista general del equipo PP-TOFMS empleado.

En la Figura 7 se muestra la parte del equipo donde se coloca la muestra horizontalmente, sujeta por un pistón y refrigerada por un circuito cerrado de etanol y agua.



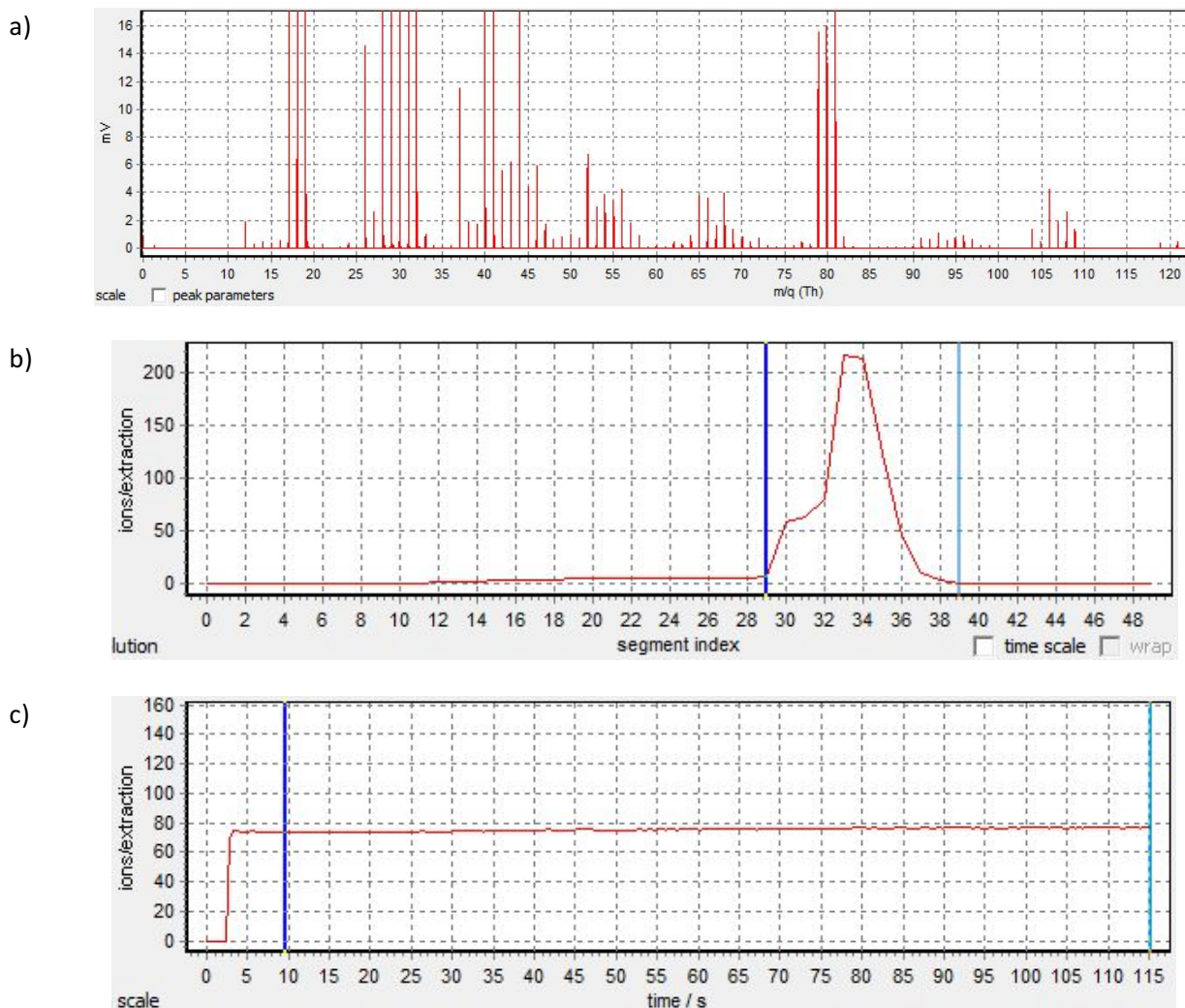
**Figura 7:** colocación de la muestra (cátodo) en el equipo.

El equipo está constituido por una cámara de descarga luminiscente modificada con un tubo de flujo en su interior. En esta cámara es donde tiene lugar la formación del plasma tras aplicar una gran diferencia de potencial entre los dos electrodos. El equipo también consta de un analizador de masas de tipo tiempo de vuelo, en el cual la detección de los iones se realiza de manera ortogonal respecto a la trayectoria inicial de los mismos. Como la detección se realiza a través de un espectrómetro de masas es necesario un entorno de alto vacío para evitar colisiones entre los iones y, para ello, también es necesario que haya una interfase. Los iones generados en la fuente de descarga luminiscente, son extraídos por el cono de muestro (sampler) y seguidamente acelerados por el potencial aplicado al cono de extracción (skimmer). Entre el sampler y el skimmer se produce un gradiente de presiones que provoca la succión del aerosol hacia el cuadrupolo y se pasa de presión atmosférica a baja presión y posteriormente a vacío. Este equipo en concreto tiene un cuadrupolo después de la interfase donde se lleva a cabo el *blanking*, es decir, se eligen hasta 4 masas que den mucha señal para que no saturen el detector y así los analitos pueden tener más señal. Las principales masas elegidas en el *blanking* son el Ar y sus masas 40 y 80 ya que, como es el gas de descarga, estará presente en una concentración elevada.

Posteriormente, estos iones acelerados atraviesan una serie de lentes iónicas que se encargan de focalizar los iones a través de una serie de ranuras para que todos vayan en la misma dirección hacia el detector. Una vez atravesadas las lentes, los iones son desviados de su trayectoria inicial mediante un pulso y entran en el tubo de vuelo. Finalmente los iones llegan al detector, en este caso, un detector con placa de microcanales.

Respecto a los componentes de la cámara de descargas, el ánodo es de cobre y tiene un diámetro interno de 4 mm. En el interior del ánodo se coloca un tubo de flujo para guiar el gas de descarga hacia la muestra y producir así un mejor arrancado de la misma. La muestra, que actúa como cátodo, se coloca sobre el ánodo utilizando una pieza cerámica y una junta tórica entre ambos para conseguir un buen sellado de vacío y evitar al mismo tiempo que haya contacto eléctrico ánodo – cátodo.

El tratamiento de datos se lleva a cabo a través de un software (Tofdaq) en el que para cada análisis, se obtiene información sobre el espectro de masas completo, perfil de pulso y perfil en profundidad. Dependiendo de la zona del pulso que escojamos, obtendremos información elemental o molecular. En la Figura 8 se muestra el tipo de información obtenida a través del software.



**Figura 8:** Ejemplo del tipo de información obtenida mediante un análisis con el equipo PP-TOFMS: a) espectro de masas; b) perfil de pulso; c) perfil en profundidad.

### 3.3 Preparación de las muestras

La preparación de las muestras se lleva a cabo de la misma forma para los tres polímeros con matriz de poliuretano. Esta preparación consiste en disolver en 4 ml de THF los siguientes compuestos: DMI y bisphenol A, que actuarán como monómeros de partida, phloroglucinol, un entrecruzador, y los compuestos correspondientes, es decir, TBBPA, TCEP o PTFE. La concentración final del Br, Cl o F dependerá de la cantidad añadida de monómero. Después de una agitación vigorosa y completa disolución de las sustancias, se deposita la disolución sobre



una oblea de silicio y se deja evaporar el THF a temperatura ambiente, en campana, durante dos días para que el polímero quede depositado sobre la oblea, seco y listo para medir.

Puesto que se añade DMI, los polímeros preparados de esta forma se consideran en presencia de poliuretano, ya que el DMI en presencia de un alcohol como el phloroglucinol, da lugar a la formación de un esqueleto de poliuretano o policarbamato.

Además, el PTFE se preparó sin poliuretano, es decir, únicamente disolviendo PTFE en 3 ml de cloroformo y depositándolo sobre una oblea de silicio.

En la Tabla 1 se resumen las cantidades pesadas de cada uno de los componentes en la preparación de los 4 polímeros.

**Tabla 1:** cantidades pesadas (en gramos) durante la preparación de los polímeros.

Compuesto	TBBPA	TCEP	PTFE cp	PTFE sp
<b>DMI</b>	0.1222	0.0908	0.1014	-
<b>Phloroglucinol</b>	0.0710	0.0736	0.0706	-
<b>Bisphenol A</b>	0.1771	0.1452	0.1503	-
<b>Monómero</b>	0.0465	0.0630	0.0221	0.0413
<b>Peso total</b>	0.4168	0.3726	0.3444	0.0413

Sabiendo el peso molecular de cada polímero y cuántos átomos de Br, Cl o F hay en cada unidad, es posible calcular la concentración del halógeno en el mismo. En la Tabla 2 se muestran las concentraciones de los halógenos en los distintos polímeros preparados.

**Tabla 2:** pesos moleculares y concentraciones de los halógenos y del fósforo en los polímeros preparados.

Polímero	TBBPA	TCEP	PTFE cp	PTFE sp
<b>P<sub>M</sub></b>	543.9	285.5	100.02	100.02
<b>Conc. (% halógeno)</b>	6.5	6.3	4.9	75.1
<b>Conc. (% P)</b>	-	1.8	-	-
<b>Conc. halógeno (ppm)</b>	65000	63000	48700	751000
<b>Conc. P (ppm)</b>	-	18000	-	-

## 4. Resultados y discusión

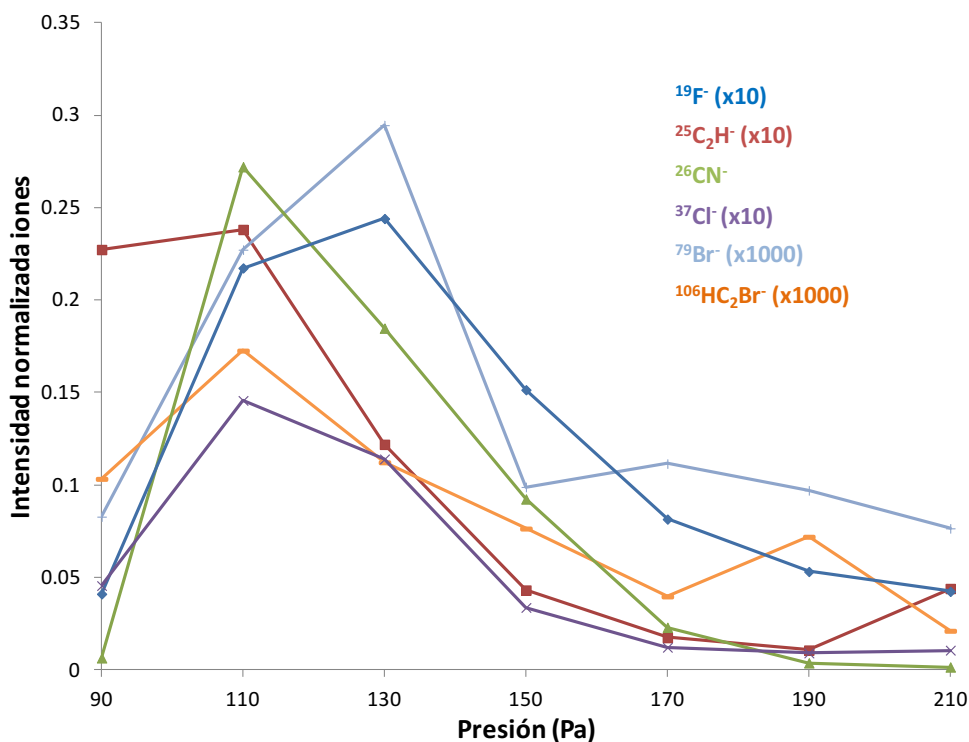
### 4.1 Optimización de las condiciones de análisis con detección en modo negativo

En primer lugar se llevó a cabo la optimización de la presión en la GD del gas de descarga y la potencia de radiofrecuencia aplicada empleando la detección en modo negativo. Para ello se empleó el polímero de poliuretano que contiene TBBPA. Teniendo en cuenta la naturaleza de la sustancia, se escogieron valores similares a los empleados para el análisis de otros polímeros en estudios anteriores realizados con detección en modo positivo. En ambos estudios se empleó 1 ms de anchura de pulso y 4,06 ms de periodo de pulso.

Se realizó el estudio de la presión llevando a cabo un barrido entre 90 y 210 Pa y con una potencia aplicada de 10 W.

En las representaciones recogidas en este apartado y a lo largo del trabajo, la señal de los iones se obtuvo integrando la señal en la zona del *afterglow*, donde la población de iones negativos es mayor.

En la Figura 9 se muestra cómo varía la señal de algunos de los iones negativos como el  $^{79}\text{Br}^-$  o el  $^{19}\text{F}^-$  y algunos poliatómicos como el  $^{103}\text{HC}_2\text{Br}^-$  en función de la presión. Se observa cómo a medida que aumenta la presión, aumenta la señal hasta alcanzar un máximo a 110 Pa y más adelante, a presiones más elevadas, las intensidades de los iones poliatómicos disminuyen probablemente debido a una mayor fragmentación en el plasma.



**Figura 9:** variación de la intensidad normalizada de los iones frente a la presión en el modo negativo.

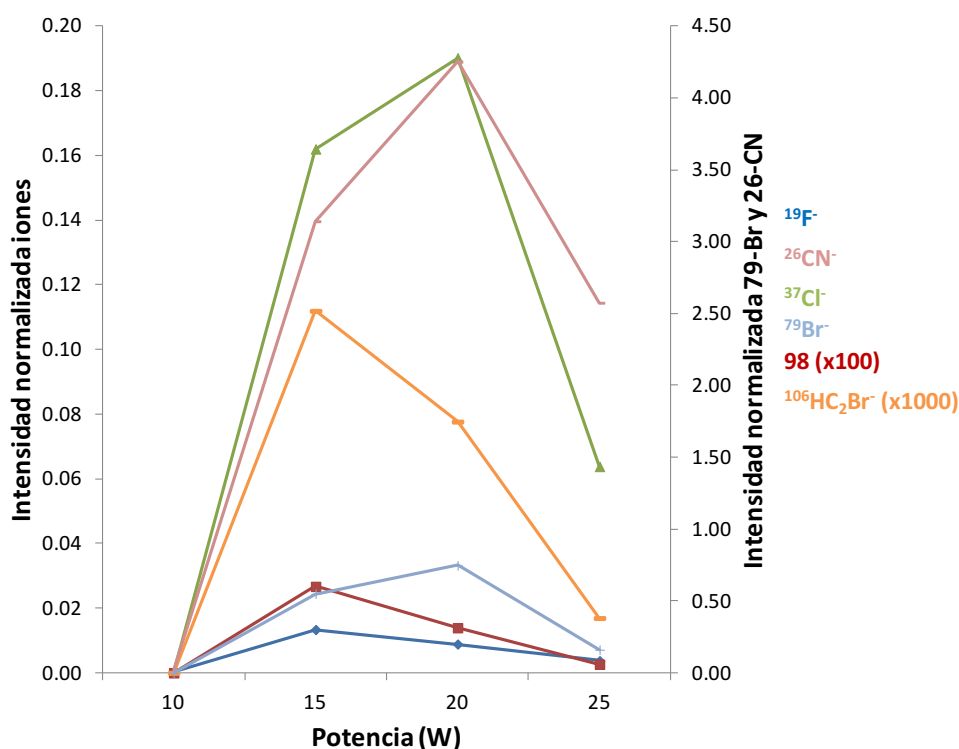
En la Figura 9, se ha representado el efecto de la presión sobre las intensidades normalizadas de las masas 18.99785 m/z ( $\text{F}^-$ ), 25.007276 m/z ( $\text{C}_2\text{H}^-$ ), 26.002525 m/z ( $\text{CN}^-$ ), 36.96535 m/z ( $^{37}\text{Cl}^-$ ),



78.91775 m/z ( $^{79}\text{Br}^-$ ), 105.92360 m/z ( $\text{HC}_2^{81}\text{Br}^-$ ). La normalización se lleva a cabo para que las distintas medidas puedan ser comparables y para ello se divide la intensidad del ión (en cps) entre el TIC (Total Ion Count). Esta normalización además, permite eliminar los posibles efectos de algunos parámetros como la deriva de la señal, la velocidad de arrancado en las distintas medidas, el grosor del polímero o la sensibilidad del equipo, que podría variar de unas medidas a otras si transcurre cierto periodo de tiempo.

La presión óptima escogida para el TBBPA fue de 110 Pa dado que a esa presión aplicada, la mayoría de los iones escogidos para el estudio presentan un máximo de intensidad.

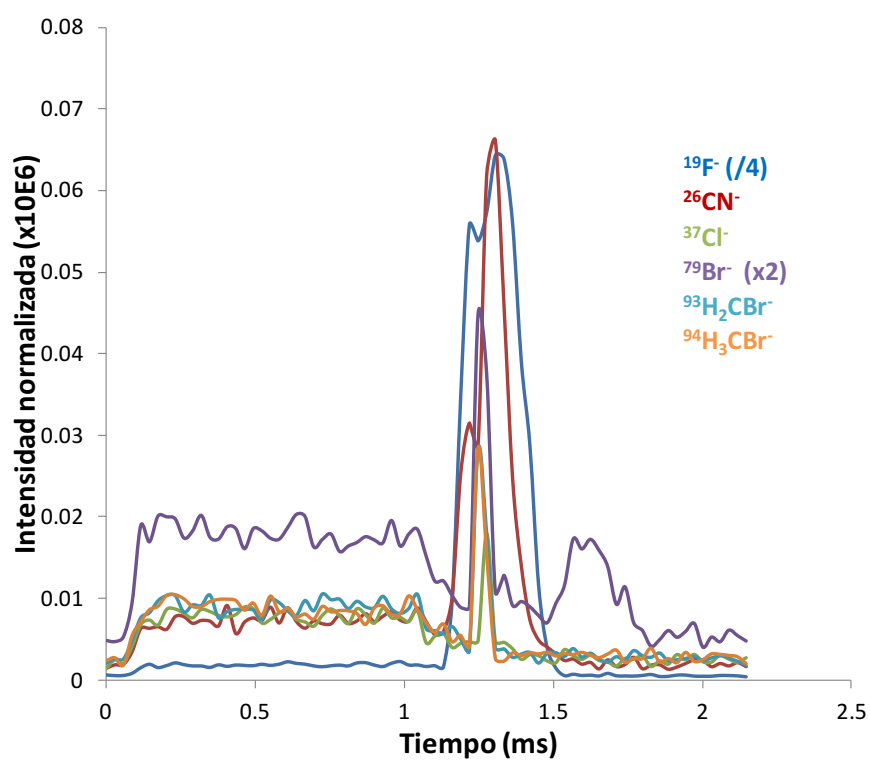
En segundo lugar se realizó el estudio de la potencia, que se muestra en la Figura 10, a 110 Pa de presión y llevando a cabo un barrido entre 10 y 25 W. A la hora de analizar polímeros, es preferible emplear condiciones suaves, por ejemplo, 15 W, ya que se trata de materiales termosensibles que pueden alterar su estructura o forma si el plasma producido es muy intenso.



**Figura 10:** variación de la intensidad de los iones frente a la potencia en el modo negativo.

En este caso se ha representado el efecto de la potencia sobre las intensidades normalizadas de las mismas masas que en el caso de la presión. Se observa en la Figura 10 cómo la intensidad normalizada de los iones, ya sean atómicos o moleculares, aumenta con la potencia hasta llegar a los 15 W en algunos casos como el poliatómico  $\text{HC}_2^{81}\text{Br}$  (m/z 106) o hasta los 20 W para el  $^{37}\text{Cl}$  por ejemplo. Dado que interesa el estudio de la formación de iones poliatómicos para llevar a cabo un *screening* de distintos polímeros y ver cuáles son los poliatómicos característicos de cada uno de ellos, la potencia óptima escogida para el análisis de TBBPA será 15 W.

En la Figura 11 se muestran los perfiles de pulso de algunos iones durante la optimización de las condiciones de análisis.



**Figura 11:** perfiles de pulso de algunos iones durante la optimización.

## 4.2 Análisis de polímeros

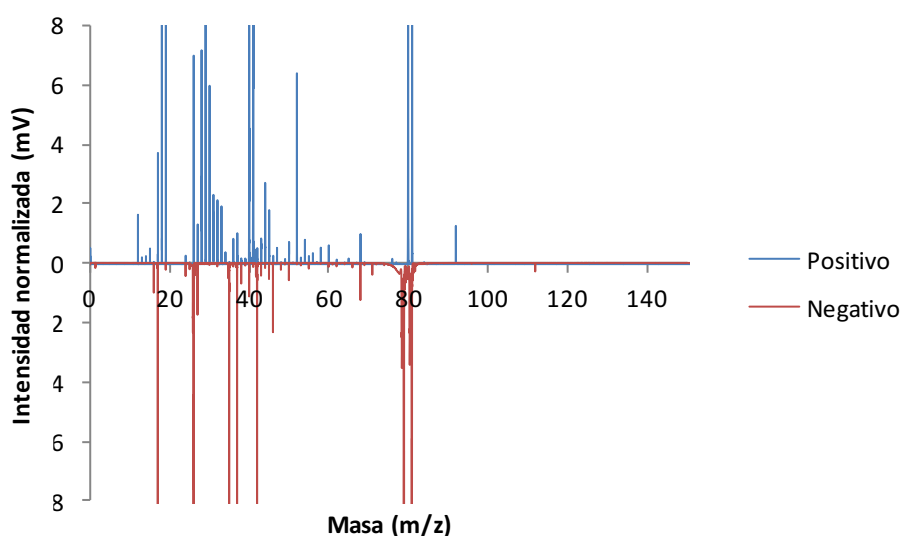
### 4.2.1 Comparación entre modo positivo y modo negativo

Una vez que se han optimizado las condiciones de medida para el TBBPA, se realizan medidas tanto en modo positivo como en modo negativo para comparar las diferencias entre ambos modos ya que los mecanismos de ionización son diferentes. En el modo positivo, los iones de Ar metaestable que participan en el mecanismo principal de ionización del modo positivo tendrán un potencial de ionización más bajo que el potencial de ionización del F, que es el elemento más electronegativo de la tabla periódica, y por ello, no serán capaces de ionizar el F y éste sólo podrá verse en el modo negativo.

Además se realizarán las medidas de los polímeros conteniendo TCEP y PTFE. Se evaluará también la sensibilidad, expresada en intensidad normalizada/ppm para los elementos F, P, Br y Cl y de algunos poliatómicos, expresada en este caso en cps/TIC, o lo que es lo mismo, intensidad normalizada. La sensibilidad elemental se expresa en intensidad normalizada/ppm dado que es posible conocer la concentración de cada halógeno en los polímeros preparados.

#### 4.2.1.1 TBBPA en poliuretano

Se realizaron las medidas empleando las condiciones optimizadas anteriormente, 110 Pa y 15 W con una anchura de pulso de 1 ms y un periodo de pulso de 4 ms. En la Figura 12 se muestran los espectros de masas normalizados obtenidos en el modo positivo y en el modo negativo, éste último al otro lado del eje de masas para una comparación más sencilla de ambos espectros.



**Figura 12:** espectro de masas del TBBPA (cp), 110 Pa 15 W.

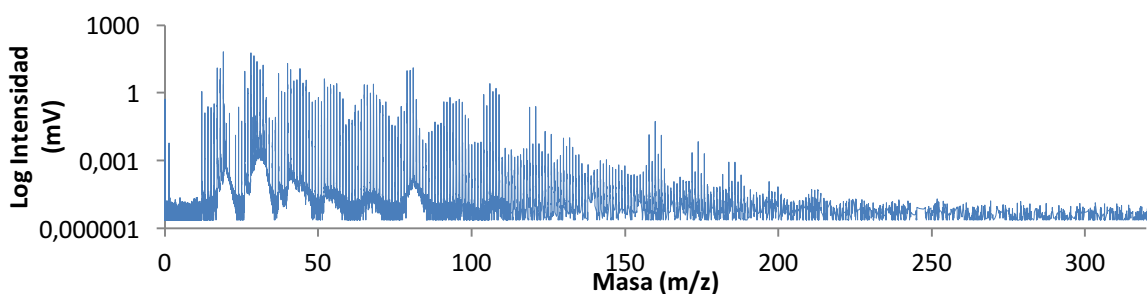
En el modo positivo, los picos que aparecen a  $m/z$  40 y 80 corresponden a las especies  $^{40}\text{Ar}^+$  y  $^{40}\text{Ar}_2^+$ . También se puede observar en las masas 119 y 121 una combinación del  $^{79}\text{Br}$  y el  $^{81}\text{Br}$  con el  $^{40}\text{Ar}$ , dando lugar a la especie  $\text{BrAr}^+$ . Se puede observar también un pico a  $m/z$  17 que se corresponde con la especie  $\text{OH}^+$ , a  $m/z$  18 se encontraría el  $\text{H}_2\text{O}^+$  y a  $m/z$  19 el  $\text{H}_3\text{O}^+$ . En cuanto a poliatómicos de masas inferiores, se puede encontrar a  $m/z$  26 el  $\text{C}_2\text{H}_2^+$  y a  $m/z$  38  $\text{C}_3\text{H}_2^+$ , y entre las masas 90-110 aparecen iones poliatómicos que contienen Br como  $^{93}\text{H}_2\text{CBr}$ ,  $^{96}\text{H}_3\text{CBr}$  y  $^{105}\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}$  entre otros.

Respecto al modo negativo, se observa una reducción en la intensidad de los poliatómicos en general, tanto de masas bajas como de masas más altas. Sin embargo, el uso del modo negativo puede proporcionar una mayor sensibilidad a la hora de medir ciertos elementos como los halógenos, ya que habrá menos interferencias isobáricas y el fondo será menor.

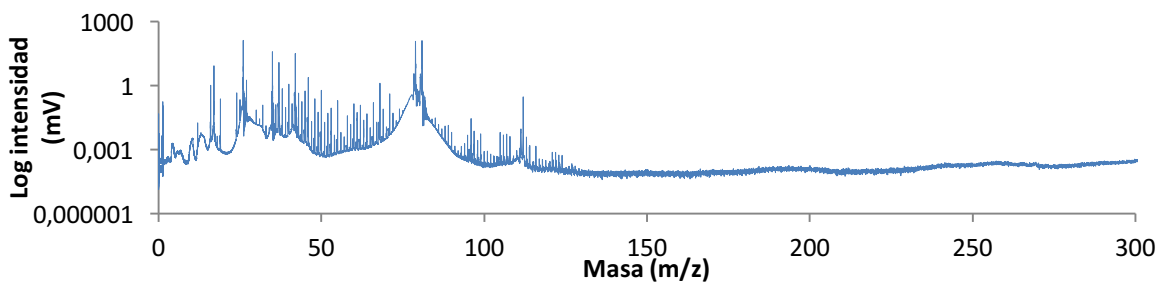
Por otra parte, cabe mencionar que el poliatómico de masa 26 coincidía con la especie  $C_2H_2^+$  (de masa 26.015101) en el modo positivo pero en el modo negativo, el pico parecía pertenecer a la especie  $CN^-$  (de masa 26.002525). Esto posiblemente se deba a que el  $^{14}N$  es más electronegativo y por ello su formación se vea más favorecida al emplear el modo negativo, ya sea por procesos primarios o secundarios como las recombinaciones. Esta situación pareció darse también en otros poliatómicos como por ejemplo  $^{38}C_3H_2^+$ , con una masa de 38.01510 m/z que en el modo negativo parecía ser  $^{38}C_2N^-$ , cuya masa es 38.00074 m/z. También sucedió algo parecido con los poliatómicos  $^{93}H_2CBr^+$  (m/z 92.93339) y  $BrN^-$  (92.917699) o  $H_3CBr^+$  (m/z 93.94122) y  $HBrN^-$  (m/z 93.928687).

Gracias a la identificación de picos a través del software ToFDaq Viewer, aunque simplemente sugiere muchas formas moleculares en función de la masa del pico y un valor de la diferencia entre la masa del pico y la masa real del posible fragmento, es posible distinguir algunos casos como los de estos poliatómicos, aunque la identificación de los espectros de masas es compleja ya que hay muchos elementos y en el plasma pueden ocurrir muchos tipos de reacciones, dando lugar así a especies distintas en los dos modos de medida. Por ello, aunque se hable de fragmentos concretos, hay que destacar que la identificación tiene lugar mediante el ión más probable.

Por otra parte, también es interesante conocer hasta qué masa se pueden formar poliatómicos en los dos modos, para ello, en las Figuras 13 y 14 se muestran los espectros de masas en escala logarítmica de los dos modos.



**Figura 13:** espectro de masas en escala logarítmica del polímero con TBBPA en modo positivo.



**Figura 14:** espectro de masas en escala logarítmica del polímero con TBBPA en modo negativo.

En el modo positivo, se pueden observar poliatómicos hasta masas en torno a 200 m/z, quizás a masas mayores se podría ver alguna especie más pero el fondo es bastante elevado y la sensibilidad no sería muy buena. Por otra parte, en el modo negativo, se observa un fondo mayor y se observan picos de poliatómicos hasta 120-130 m/z.

La evaluación de la sensibilidad se llevó a cabo integrando las áreas de pico del espectro de masas para conocer las cps de cada ión y normalizando estas intensidades con el TIC. En la Tabla 3 se recogen las intensidades normalizadas de distintos iones en el modo positivo y negativo.

**Tabla 3:** intensidades normalizadas de distintos iones en el modo positivo y negativo.

Iones (m/z)	Positivo	Negativo
$^{26}\text{C}_2\text{H}_2^+ / ^{26}\text{CN}^-$	0.0642	0.9737
<b>38.015101</b>	0.0124	0.0042
$^{79}\text{Br}$	0.0742	1.0481
<b>92.933438</b>	0.0048	0.00001
<b>93.941263</b>	0.0022	-
<b>104.933438</b>	0.0019	0.00004
<b>110.907617</b>	0.00003	-

Si se observa la Tabla 3 se puede ver que los iones poliatómicos presentan una mayor sensibilidad en el modo positivo, excepto el  $^{79}\text{Br}$ , como cabía esperar, y el  $\text{C}_2\text{H}_2$  que en el modo negativo es el ión  $\text{CN}^-$ .

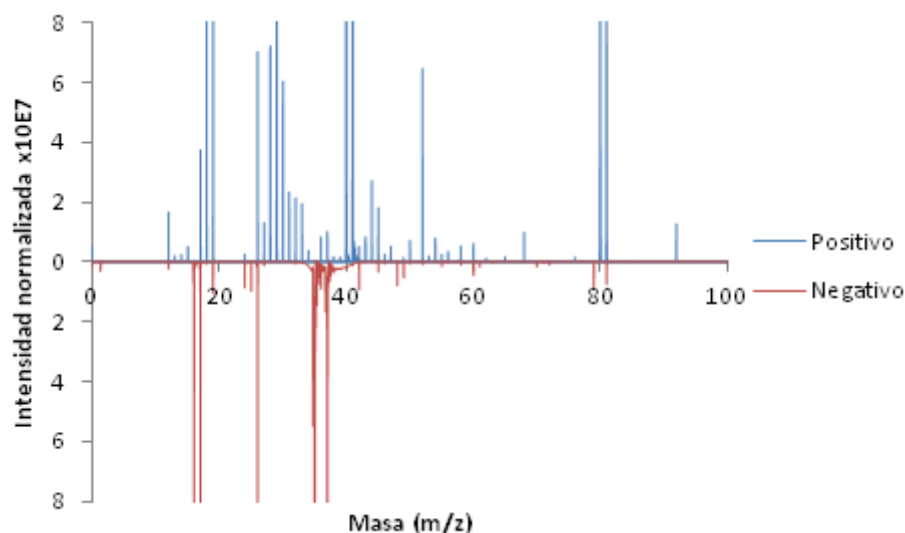
Sabiendo la concentración de Br es de 65000 ppm, la sensibilidad expresada en  $I_N/\text{ppm}$  es de  $1,2\text{E}-6$  en el modo positivo y  $1,6\text{E}-5$  en el modo negativo.

#### 4.2.1.2 TCEP en poliuretano

El polímero conteniendo TCEP se midió inicialmente bajo las condiciones óptimas del TBBPA, 110 Pa y 15 W y se realizaron además otras medidas cambiando la presión a 100 Pa o la potencia a 10 y 20 W para ver si las condiciones óptimas eran distintas al tratarse de una muestra diferente.

Finalmente, con las condiciones óptimas del TBBPA se obtuvieron un mayor número de poliatómicos y además, se observaron intensidades máximas para los poliatómicos comparando con las obtenidas a 110 Pa y 20 W, aunque para uno de los heteroátomos de interés, el  $^{37}\text{Cl}$ , la intensidad era mayor a 20 W que a 15 W, pero dado que interesa estudiar el conjunto de iones formados y la intensidad del  $^{31}\text{P}$  era menor a 20 W, se decidió escoger como condiciones de medida las óptimas del TBBPA, 110 Pa 15 W, tanto en modo positivo como en modo negativo, con una anchura de pulso de 1 ms y un periodo de 4 ms.

A continuación, en la Figura 15, se muestran los espectros de masas normalizados obtenidos en el modo positivo y en el modo negativo.



**Figura 15:** espectro de masas del TCEP (cp).

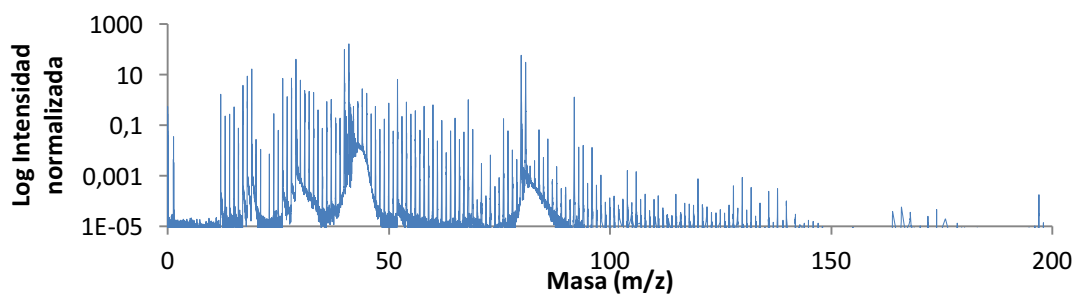
En el caso del TCEP, se observa claramente que en el modo positivo se ven muchos más poliatómicos, como ocurría con el TBBPA. En las muestras que se van a estudiar, dado que se trata de compuestos que contienen halógenos, el modo negativo vuelve a ser el más interesante porque al ionizarse menos especies, se produce un aumento de la selectividad y se eliminan muchas interferencias. Por otra parte, se pueden formar fragmentos de la molécula que contengan halógenos y que puedan proporcionar información estructural adicional.

En el modo negativo se observa claramente cómo han aumentando las señales correspondientes a  $^{35}\text{Cl}$  y  $^{37}\text{Cl}$  frente al modo positivo, en el cual apenas se veían. Por otra parte, la intensidad del pico de  $m/z$  26 ha aumentado un poco frente al modo positivo, aunque ocurre lo mismo que en el caso del TBBPA, parece ser que ese pico corresponde a la especie  $\text{C}_2\text{H}_2^+$  en el modo positivo pero en el modo negativo se corresponde con el ion  $\text{CN}^-$ .

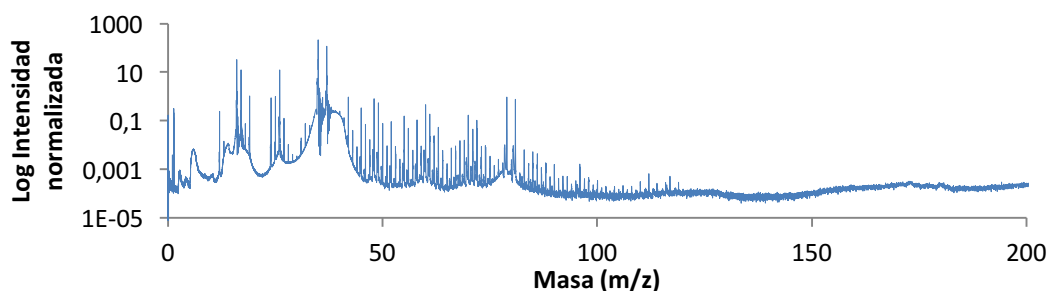
El pico correspondiente al  $^{31}\text{P}$  sin embargo, presenta una mayor intensidad en el modo positivo que en el negativo. La explicación puede residir en que el fósforo es un elemento menos electronegativo que el cloro y el nitrógeno, incluso tiene una electronegatividad menor que el carbono y por eso, se ioniza más fácilmente en el modo positivo y en el negativo apenas se ioniza. Además, en términos de afinidad electrónica, entre el Cl, el O y el C, el P es el que menos afinidad electrónica de los cuatro presenta, lo que explicaría la mayor formación de iones positivos frente a iones negativos en ambos modos. Otros poliatómicos característicos del TCEP que se han encontrado son el  $\text{PO}^-$  a  $m/z$  47 y el  $\text{PO}_2^-$  a  $m/z$  63.

A pesar de que el polímero no contenía Br, los picos pertenecientes a los dos isótopos del Br aparecen a las  $m/z$  79 y 81 y desaparece completamente el  $\text{Ar}_2^+$  a  $m/z$  80 y el  $\text{Ar}_2\text{H}^+$  a  $m/z$  81 que aparecía en el modo positivo. Los picos del Br, aunque la intensidad es bastante baja, pueden deberse a la composición de las juntas tóricas presentes en la cámara de descargas.

Con el fin de comparar la formación de iones poliatómicos en ambos modos, en las Figuras 16 y 17 se representan ambos espectros de masas en escala logarítmica de intensidades.



**Figura 16:** espectro de masas en escala logarítmica del polímero con TCEP en modo positivo.



**Figura 17:** espectro de masas en escala logarítmica del polímero con TCEP en modo negativo.

Si se compara la Figura 16 con la Figura 17, se observa en el modo positivo un mayor número de poliatómicos y además, a masas más bajas, presentan una mayor intensidad que en el modo negativo. En estas condiciones, se detectan poliatómicos a masas mayores en el modo positivo pero esto puede ser debido a procesos de recombinación con el Ar u otros elementos presentes en el plasma. En el modo negativo sin embargo se observa un fondo mayor que en el modo positivo, pero aún así, es posible encontrar poliatómicos en torno a  $m/z$  120.

En la Tabla 4 se muestran las intensidades normalizadas de algunos iones, tanto atómicos como moleculares, en ambos modos.

**Tabla 4:** intensidades normalizadas (cps/TIC) de distintos iones en el modo positivo y negativo.

Iones ( $m/z$ )	Positivo	Negativo
$^{26}\text{C}_2\text{H}_2^+ / ^{26}\text{CN}^-$	0.0389	0.0964
$^{31}\text{P}$	0.0159	0.0002
$^{37}\text{Cl}$	-	0.9454
$^{47}\text{PO}$	0.0036	0.0001
$^{63}\text{PO}_2$	0.0028	0.0007

Si se dividen las intensidades normalizadas entre las ppm de  $^{31}\text{P}$  y  $^{37}\text{Cl}$ , se obtiene la sensibilidad para estos dos elementos expresada en  $I_N/\text{ppm}$ .

**Tabla 5:** sensibilidad expresada en  $I_N/\text{ppm}$  para el  $^{31}\text{P}$  y  $^{37}\text{Cl}$  en ambos modos.

Iones	ppm	Positivo	Negativo
$^{31}\text{P}$	18000	8.8E-7	1.1E-8
$^{37}\text{Cl}$	63000	-	1.5E-5

A pesar de ser el isótopo menos abundante, se elige el ión  $^{37}\text{Cl}^-$  porque en algunas medidas realizadas la señal del  $^{35}\text{Cl}$  era muy elevada y llegaba a saturar el detector, aunque lógicamente se espera que el  $^{35}\text{Cl}$  presente una mayor sensibilidad al ser más abundante. Además, en el modo positivo el  $^{37}\text{Cl}$  no se ve porque está interferido por el ion  $\text{CH}_2^+$ .

Tras el cálculo de las sensibilidades, tanto para iones atómicos como iones moleculares, se observa cómo para el  $^{37}\text{Cl}$ , la sensibilidad aumenta en el modo negativo de una manera notable. Aunque en el modo positivo no se observara, el valor obtenido para el modo negativo es bastante elevado en comparación con los valores del resto de iones. Para el  $^{31}\text{P}$  ocurre lo contrario, y los poliatómicos que contienen P, como el PO y el  $\text{PO}_2$ , presentan una mayor sensibilidad en el modo positivo. En cuanto al ion de  $m/z$  26,  $\text{C}_2\text{H}_2^+$ , la sensibilidad aumenta en el modo negativo pero como se había comentado anteriormente, esto probablemente sea debido a la especie  $\text{CN}^-$ , cuyas masas son relativamente parecidas.

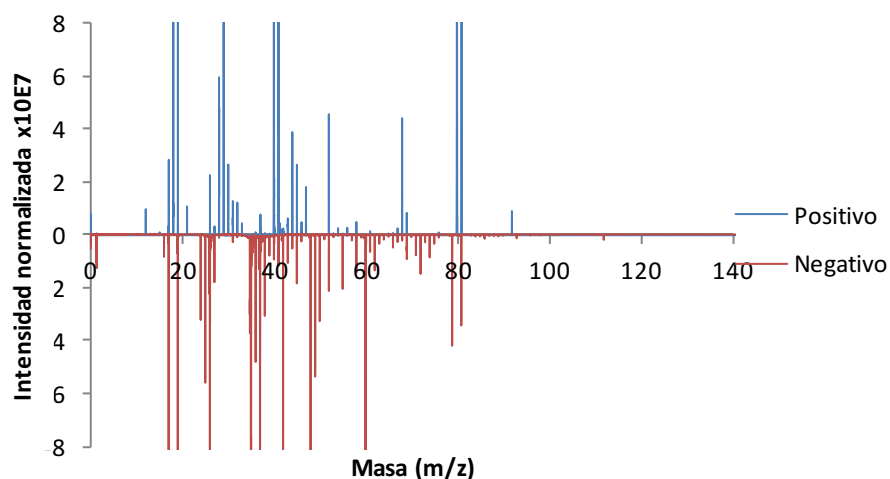
#### 4.2.1.3 PTFE con poliuretano

El polímero de poliuretano que contiene PTFE (PTFE cp) se midió bajo las condiciones óptimas del TBBPA, 110 Pa y 15 W y se realizaron además otras medidas cambiando la presión a 100 Pa y variando la potencia entre 10 y 20 W para ver si las condiciones óptimas eran distintas.

Tras realizar las medidas, bajo las condiciones de 110 Pa y 15 W se observaron mayores intensidades en el modo positivo para algunos poliatómicos frente a las intensidades obtenidas empleando 110 Pa 10 W y 110 Pa 20 W. Sin embargo, en el modo negativo, se obtuvieron intensidades similares tanto en las condiciones optimizadas de 110 Pa 15 W como empleando 100 Pa 15 W. Para el  $^{19}\text{F}$ , la intensidad resultó mayor empleando 100 Pa de presión, y dado que el número y la intensidad de los iones poliatómicos en ambos casos era similar, se escogió 100 Pa 15 W como condiciones de medida en el modo negativo, mientras que para el modo positivo se emplearon 110 Pa 15 W. Ambas condiciones con una anchura de pulso de 1 ms y un periodo de 4 ms.

En la Figura 18 se muestran los espectros de masas normalizados obtenidos en el modo positivo y en el modo negativo.



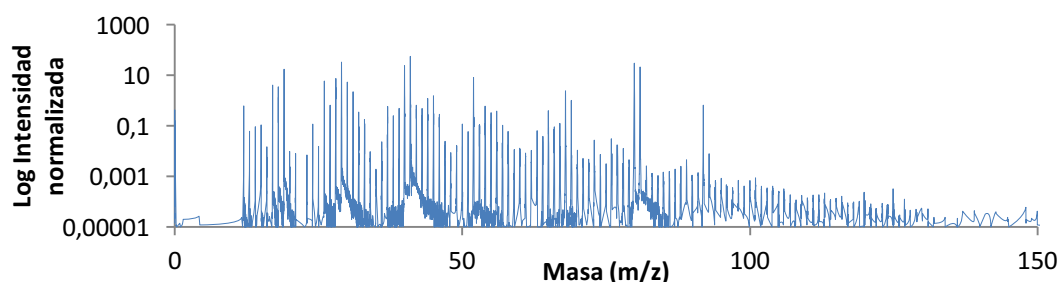


**Figura 18:** espectro de masas del PTFE (cp).

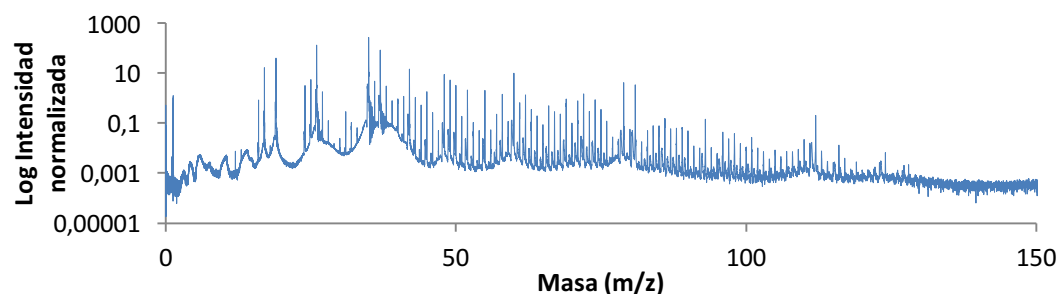
Comparando los dos modos de la Figura 18, se puede observar que en el espectro de masas del modo negativo, aparecen poliatómicos con mayor intensidad que en el modo positivo en las masas intermedias. Además, se observan dos picos a  $m/z$  35 y 37 de elevada intensidad que pertenecen al  $^{35}\text{Cl}^-$  y  $^{37}\text{Cl}^-$ , mientras que en el modo positivo predominan los picos de  $m/z$  40 y 80 correspondientes al  $^{40}\text{Ar}^+$  y  $^{40}\text{Ar}_2^+$  y sus recombinaciones con H,  $\text{ArH}^+$  y  $\text{Ar}_2\text{H}^+$  a  $m/z$  41 y 81 respectivamente. En el modo negativo también se ven los picos correspondientes a los dos isótopos de Br, a  $m/z$  79 y 81. El hecho de que se vean 3 tipos de halógenos en el modo negativo resalta la sensibilidad de este modo de medida frente al modo positivo. Tanto el Cl como el Br son elementos que no están presentes en la muestra, pero sí están presentes en el aire con el que ha estado en contacto la muestra o en la composición de las juntas tóricas empleadas para asegurar la estanqueidad de la cámara de descarga.

En cuanto al  $^{19}\text{F}$ , lógicamente ocurre lo mismo que se había comentando anteriormente en el caso del PTFE sin poliuretano. En el modo positivo no se va a ver el  $^{19}\text{F}$  por dos razones, la más importante es que el plasma no es capaz de excitarlo, pues esos átomos de Ar metaestable no tienen el suficiente potencial de ionización<sup>31</sup>, y por otra parte, la interferencia isobárica a  $m/z$  19 del  $\text{H}_3\text{O}^+$  va a estar ahí en el modo positivo, mientras que en el modo negativo sin embargo, no se observan picos relacionados con esta especie como lo sería a  $m/z$  18, la especie  $\text{H}_2\text{O}^-$ . Se comprobó la formación de  $\text{H}_3\text{O}^-$  en modo negativo en una muestra que no contenía  $^{19}\text{F}$  y en un blanco y se vio que la señal era mínima. Sí se observa un pico a  $m/z$  17, posiblemente de la especie  $\text{OH}^-$ , que dada la electronegatividad del oxígeno, es estable con esa carga negativa y por eso se encuentra en el espectro de masas del modo negativo de la Figura 18.

Respecto a la formación de iones poliatómicos hasta ciertas masas, en las Figuras 19 y 20 se puede observar el espectro de masas en escala logarítmica de ambos modos:



**Figura 19:** espectro de masas del PTFE (cp) en modo positivo, 110 Pa 15 W.



**Figura 20:** espectro de masas del PTFE (cp) en modo negativo, 100 Pa 15 W.

Tanto en el modo positivo como en el negativo se pueden observar iones poliatómicos de hasta  $m/z$  100-110. En el caso del modo negativo, quizás un poco más, pero en el positivo enseguida se confunden las señales con el ruido de fondo y se complica distinguir algún pico.

En la Tabla 6 se recogen las intensidades de algunos poliatómicos.

**Tabla 6:** intensidades normalizadas (cps/TIC) de distintos iones en el modo positivo y negativo.

Iones ( $m/z$ )	Positivo	Negativo
$^{19}\text{F}$	-	0.1998
$^{26}\text{C}_2\text{H}_2^+ / ^{26}\text{CN}^-$	0.01	0.8057
42.997855	-	0.0021
49.996258	-	0.0203
68.994661	-	0.0055
80.994661	-	0.0002
89.00143	5.98E-06	0.0005
92.994661	-	0.0008
111.99361	1.41E-06	-
130.99202	2.37E-06	-

En el caso del PTFE con poliuretano, hay poliatómicos que no se han observado en el modo positivo. En comparación con el PTFE sin poliuretano, la diferencia además de residir en la forma de preparación del polímero, también está en la concentración, pues en este caso hay un 4,8% de F mientras que en el PTFE sin poliuretano, la concentración de este elemento era de un 75,1 %. Esta diferencia explica que se observen menos fragmentos.

Si se dividen las intensidades normalizadas entre las ppm de  $^{19}\text{F}$ , se obtiene la sensibilidad para este elemento expresada en  $I_N/\text{ppm}$ . En la Tabla 7 se recoge la sensibilidad del  $^{19}\text{F}$ .

**Tabla 7:** sensibilidad expresada en  $I_N/\text{ppm}$  para el  $^{19}\text{F}$  en ambos modos.

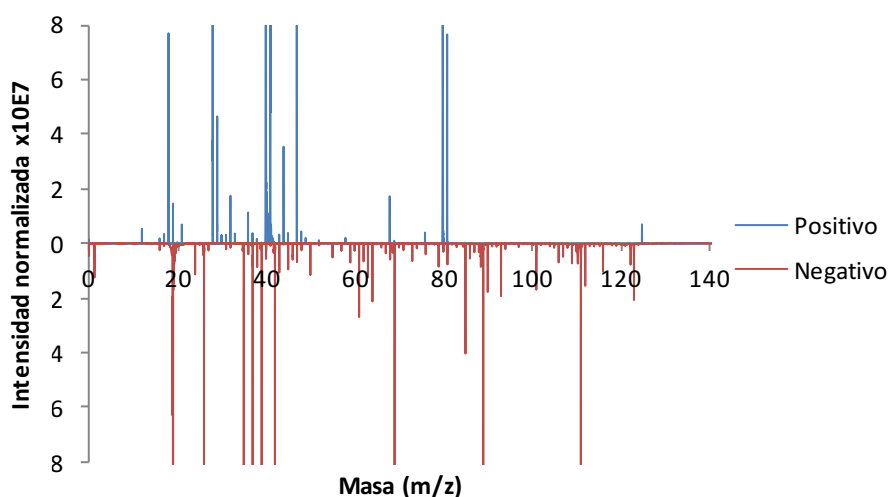
iones	ppm	Positivo	Negativo
$^{19}\text{F}$	48700	-	4.1E-6

Tras el cálculo de las sensibilidades, se observa cómo el  $^{19}\text{F}$  presenta una buena sensibilidad en el modo negativo, expresada en cps/TIC, frente al resto de los poliatómicos, cuya sensibilidad mejora también si se compara el modo positivo con el negativo.

#### 4.2.1.4 PTFE sin poliuretano

El polímero PTFE sin poliuretano (sp) se midió bajo las condiciones óptimas del TBBPA, 110 Pa y 15 W y se realizaron además otras medidas cambiando la presión a 120 Pa y variando la potencia para ver si las condiciones óptimas eran distintas al tratarse de un polímero diferente.

Tras las medidas, con las condiciones 120 Pa y 15 W se observaron mayores intensidades en el modo negativo, aunque el número de iones poliatómicos frente a las condiciones de 110 Pa 15 W era bastante similar. La intensidad del  $^{19}\text{F}$  resultó ser mayor empleando 120 Pa, y dado que es el heteroátomo de interés, se escogieron esas condiciones para el modo negativo. Otros poliatómicos como el  $\text{CF}_4\text{H}$  o el  $\text{C}_2\text{F}$  presentaban mayores intensidades empleando 110 Pa pero la formación de estos iones poliatómicos es un proceso muy complejo, algunos provienen de reacciones sencillas como la simple ruptura de la molécula y otros de recombinaciones y por tanto, un cambio mínimo en las condiciones experimentales puede afectar a todos los iones de distinta manera. Las medidas se realizaron en modo positivo con las condiciones de 110 Pa 15W y en modo negativo, 120 Pa 15W, con una anchura de pulso de 1 ms y un periodo de 4 ms en ambos modos. En la Figura 21 se muestran los espectros de masas normalizados obtenidos en el modo positivo y en el modo negativo.



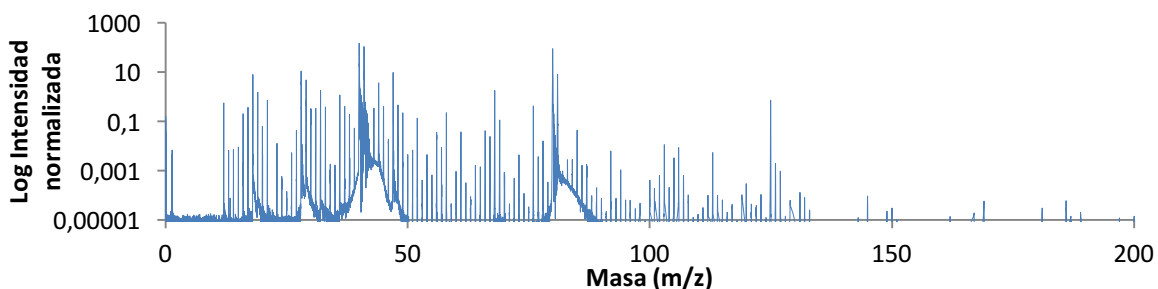
**Figura 21:** espectro de masas del PTFE (sp).

En el espectro de la Figura 21, en el modo positivo, se pueden observar de nuevo los picos correspondientes al  $^{40}\text{Ar}^+$  y al  $^{40}\text{Ar}_2^+$  a  $m/z$  40 y 80, también entre  $m/z$  16 y 19 los picos de las especies  $\text{OH}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$ , siendo el de mayor intensidad el pico de la especie  $\text{H}_2\text{O}^+$ . El pico a  $m/z$  19 interfiere con el  $^{19}\text{F}$ , pero en el modo negativo la señal pertenecerá principalmente al  $^{19}\text{F}^-$ , ya que al tratarse del elemento más electronegativo, será el que se ionice principalmente<sup>31</sup>,

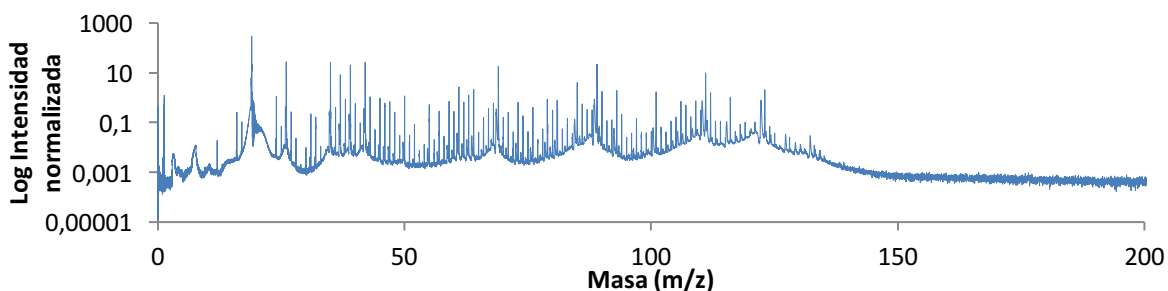
además con un blanco y una muestra que no contenía F se ha comprobado que en el modo negativo apenas se forman las especies  $\text{H}_2\text{O}^-$  y  $\text{H}_3\text{O}^-$ . Otros poliatómicos que se han encontrado en el modo positivo son los siguientes:  $m/z$  26  $\text{C}_2\text{H}_2^+$ ,  $m/z$  43  $\text{C}_2\text{F}^+$ ,  $m/z$  50  $\text{CF}_2^+$ ,  $m/z$  89  $\text{CF}_4\text{H}^+$ ,  $m/z$  93  $\text{C}_3\text{F}_3^+$ ,  $m/z$  112  $\text{C}_3\text{F}_4^+$  y  $m/z$  131  $\text{C}_3\text{F}_5^+$ .

En el modo negativo la señal del  $^{19}\text{F}$  es mucho más elevada, pero se ha truncado el eje y del espectro para poder observar los distintos iones de intensidades mucho más bajas. Si se comparan ambos modos, al contrario de lo que ocurría con el TBBPA (cp) y el TCEP (cp), en el caso del PTFE (sp) se observan más poliatómicos en el modo negativo y algunos de los poliatómicos observados en el modo positivo, presentan ahora una mayor intensidad, como es el caso de  $^{50}\text{CF}_2$  o  $^{69}\text{CF}_3$  por ejemplo. Este aumento en la intensidad puede estar relacionado con la concentración de halógeno presente en el polímero preparado, pues al no haber poliuretano, la concentración de F es más elevada, está en torno al 75%.

En las Figuras 22 y 23 se muestran los espectros de masas con la intensidad representada en forma de logaritmo para observar hasta qué masas se forman iones poliatómicos en ambos modos.



**Figura 22:** espectro de masas del PTFE (sp) en modo positivo, 110 Pa 15W.



**Figura 23:** espectro de masas del PTFE (sp) en modo negativo, 120 Pa 15W.

Observando las Figuras 22 y 23, se pueden observar poliatómicos hasta masas en torno a 130  $m/z$  en ambos modos, aunque el ruido es mayor en el modo negativo.

En la Tabla 8 se recogen las intensidades normalizadas de algunos poliatómicos.

**Tabla 8:** intensidades normalizadas (cps/TIC) de distintos iones en el modo positivo y negativo.

Iones ( $m/z$ )	Positivo	Negativo
$^{19}\text{F}$	-	2.022
$^{26}\text{C}_2\text{H}_2^+ / ^{26}\text{CN}^-$	2.85E-05	0.186
42.997855	2.82E-03	0.007

<b>49.996258</b>	2.14E-05	0.008
<b>68.994661</b>	-	0.130
<b>80.994661</b>	-	0.002
<b>89.00143</b>	1.87E-06	0.171
<b>92.994661</b>	9.15E-07	0.014
<b>111.99361</b>	8.84E-07	-
<b>130.99202</b>	2.00E-06	0.0004

Los iones poliatómicos que contienen flúor, presentan una mayor sensibilidad en el modo negativo y esto está relacionado con que el  $^{19}\text{F}$  sea el elemento más electronegativo de la tabla periódica y en el modo positivo no se ionice o se formen tantos fragmentos como en el modo negativo.

Si se divide la intensidad normalizada entre las ppm de  $^{19}\text{F}$ , se obtiene la sensibilidad para este elemento expresada en  $I_N/\text{ppm}$ . En la Tabla 9 se muestra la sensibilidad elemental del  $^{19}\text{F}$ .

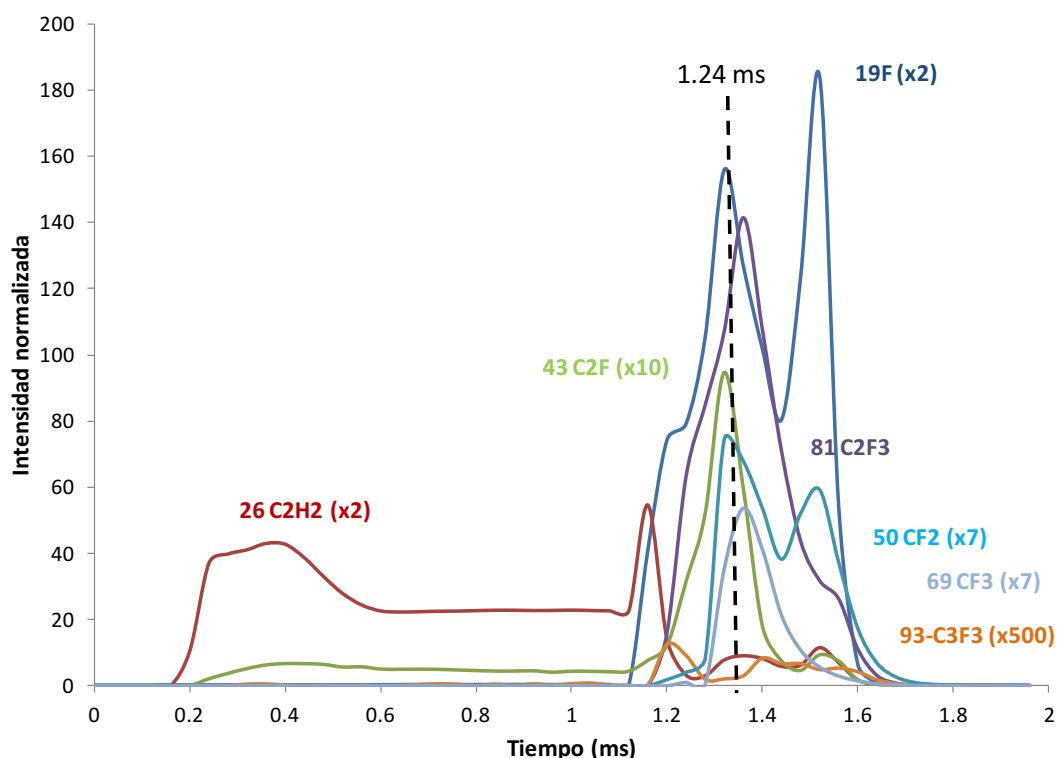
**Tabla 9:** sensibilidad expresada en  $I_N/\text{ppm}$  para el  $^{19}\text{F}$  en ambos modos.

iones	ppm	Positivo	Negativo
<b><math>^{19}\text{F}</math></b>	751000	-	2.7E-6

Tras el cálculo de las sensibilidades, se observa cómo el  $^{19}\text{F}$  presenta una buena sensibilidad en el modo negativo, expresada en cps/TIC, frente al resto de los poliatómicos, cuya sensibilidad mejora también si se compara el modo positivo con el negativo.

#### 4.2.2 Perfiles de pulso: positivo vs negativo

En este apartado se van a comparar los perfiles de pulso de distintos iones, ya sean atómicos o poliatómicos, del PTFE con poliuretano en el modo positivo y negativo. En la Figura 24 se muestran los perfiles de pulso en modo positivo.



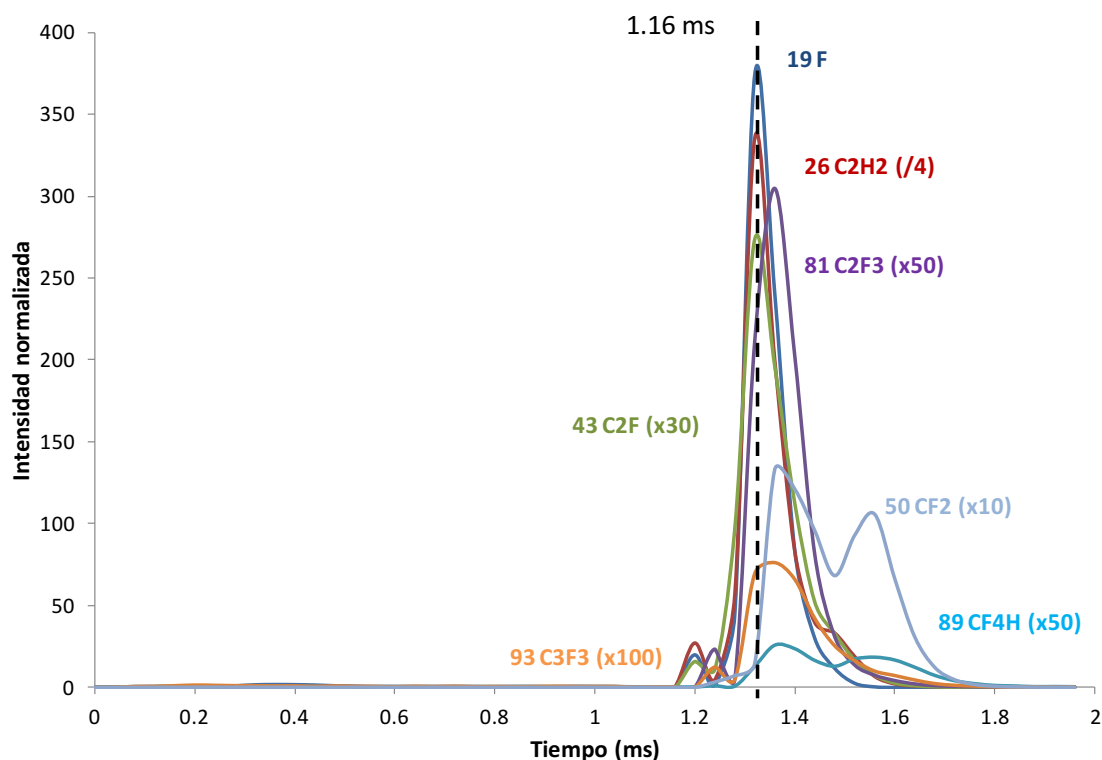
**Figura 24:** perfiles de pulso en modo positivo de distintos iones del PTFE cp.

El pulso tiene una duración de 1 ms y aproximadamente la zona entre 0 y 1 ms se denomina *plateau* y una vez terminado el pulso, la zona se denomina *afterglow* o *afterpeak*. Puede ocurrir que el pulso no finalice justo cuando se alcanza 1 ms sino que, como tiene un tiempo de retardo, finaliza algo más tarde. En este caso, el retardo fue de 0.16 ms, como se puede observar si se tiene en cuenta cuándo empieza a aparecer la señal del ion  $^{26}\text{C}_2\text{H}_2^+$ . Este retardo hay que tenerlo en cuenta a la hora de extrapolar el tiempo de máxima intensidad de formación de iones en el *afterpeak* para poder comparar el modo negativo con el positivo.

Durante el pulso producido aplicando la radiofrecuencia, se puede observar que iones poliatómicos como  $^{26}\text{C}_2\text{H}_2$  o  $^{43}\text{C}_2\text{F}$  presentan un máximo o una cierta intensidad en el caso del  $^{43}\text{C}_2\text{F}$  en la zona de *plateau*. Esto quiere decir que estos fragmentos se forman durante el pulso, mientras que otros iones como el  $^{19}\text{F}$ ,  $^{81}\text{C}_2\text{F}_3$  o  $^{93}\text{C}_3\text{F}_3$ , que apenas presentan intensidad en la zona de *plateau*, alcanzan el máximo en el *afterpeak*.

Otra observación que se puede extraer de la Figura 24 es que algunos poliatómicos llegan antes que otros, ya que, como el eje X representa el tiempo, se puede interpretar la evolución de la formación de los poliatómicos durante y después del pulso.

En la Figura 25 se muestran los perfiles de pulso de estos iones en el modo negativo.



**Figura 25:** perfiles de pulso en modo negativo de distintos iones del PTFE cp.

En el perfil de pulso en modo negativo de la Figura 25 no se observa una zona tan clara de *plateau* para los iones poliatómicos, pero sin embargo sí se puede observar que ahora algunos iones como el  $^{19}\text{F}$  por ejemplo, alcanzan el máximo antes que en el modo positivo (1.16 ms frente a 1.24 ms en el modo positivo).

La distinta forma de las curvas en ambos modos en la zona del *afterglow* sugiere distintos mecanismos de ionización<sup>53</sup>. El empleo de radiofrecuencia en forma de pulsos y no de forma continua presenta unos regímenes temporales caracterizados por distintos procesos de ionización que aportan diferente información sobre los analitos<sup>54</sup>. La mayoría de los análisis que aparecen en la bibliografía se han llevado a cabo empleando el modo positivo, especialmente en plasmas de Ar donde muchos iones son positivos y la carga negativa la llevan los electrones. Como los electrones presentan una mayor movilidad que los iones positivos y en el modo positivo la muestra actúa como cátodo, los electrones migran hacia el ánodo, creando un gradiente de potencial que acelera los iones positivos hacia el orificio que va al espectrómetro de masas y decelera los iones negativos. Esto puede explicar por qué en la Figura 25, el ión  $\text{C}_2\text{H}_2^+$  llega antes al detector que el resto de los iones, que al contener F, no son tan electropositivos como el  $\text{C}_2\text{H}_2^+$  y se ven menos acelerados.

En el caso de las descargas pulsadas, durante el *afterpeak* o *afterglow*, que se sucede nada más terminar el pulso, la temperatura de los electrones cae rápidamente junto con la densidad de electrones y esto permite la formación de iones negativos que pueden ser transportados a través del orificio hacia el analizador de masas. El aumento en la señal de los iones negativos se atribuye principalmente a la finalización del pulso de la descarga<sup>53</sup> ya que en esa etapa no se cree que haya una capa que cubra el ánodo y evite que los iones negativos sean muestreados<sup>42</sup>.

### 4.2.3 Comparación del modo negativo empleando Ar y Ar + O<sub>2</sub> como gases de descarga

Tras realizar una comparación entre las medidas realizadas en modo positivo y modo negativo, se llevó a cabo un estudio para evaluar las diferencias y/o beneficios de emplear como gas de descarga Argón o una mezcla de Argón y Oxígeno.

La bibliografía sugiere que la adición un gas molecular, oxígeno en este caso, a la descarga luminiscente va a producir una disminución de la velocidad de pulverización catódica (*sputtering rate*) y con ello una disminución de las señales de los iones positivos. Por otro lado, al añadir oxígeno al plasma, aumenta la electronegatividad del plasma, es decir, una fracción significativa de la carga negativa es llevada por aniones pesados en lugar de electrones, aumentando así las señales de los iones negativos<sup>42</sup>.

La disminución de los iones positivos, aunque en este estudio sólo se van a comparar los modos negativos, puede explicarse ya que las tasas de recombinación van a aumentar debido a que procesos como  $Ar^+ + O_2 \rightarrow Ar + O_2^+$  siempre pueden tener lugar. Por otra parte, en un estudio realizado<sup>42</sup> se vio que las señales, tanto para los iones positivos como para el fondo, disminuían varios órdenes de magnitud a medida que se aumentaba el %O<sub>2</sub> presente en el gas de descarga debido posiblemente a reacciones que ocurren en la fase gas, ya sean de oxidación o de recombinación, y a la desactivación de Ar\* favorecida por colisiones con el O<sub>2</sub>.

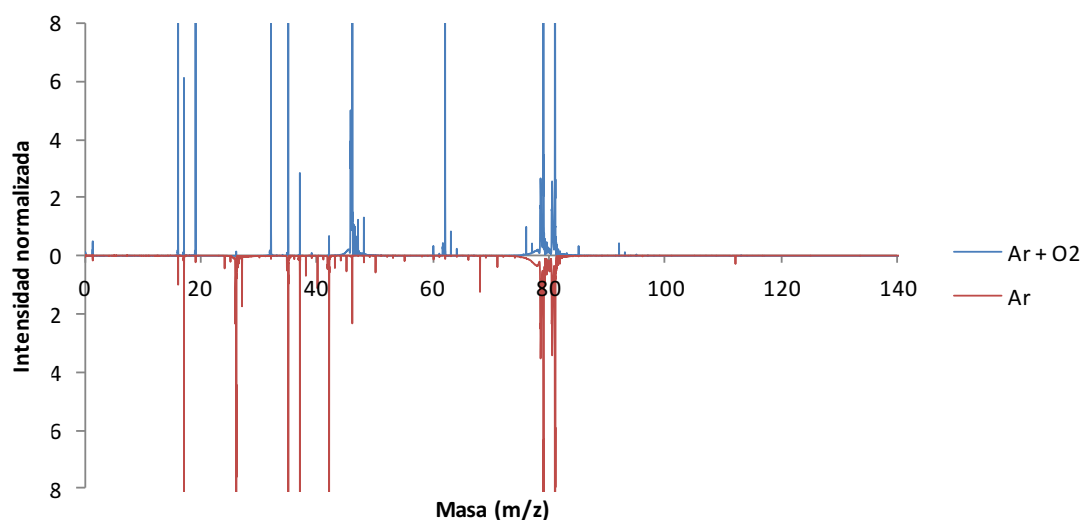
Las siguientes figuras presentan el espectro de masas empleando Ar + O<sub>2</sub> y al otro lado del eje X, los espectros de masas empleando Ar como gas de descarga para una mejor comparación entre ambos.

#### 4.2.3.1 TBBPA en poliuretano

Se realizaron distintas medidas variando la presión (100 y 110 Pa) y la potencia (10, 15 y 20 W). Bajo las condiciones de 100 Pa 10 W, se obtuvieron las señales más elevadas para los poliatómicos entre masas 95 y 120, aunque también el ruido de fondo era ligeramente mayor que empleando 110 Pa 15 W o 110 Pa 20 W. Las señales para el heteroátomo de interés, el Br en este polímero, eran similares en las tres condiciones y dado que se quiere comparar el empleo de Ar + O<sub>2</sub> con el modo negativo empleando Ar, se escogió finalmente 110 Pa y 15 W, con 1 ms de anchura de pulso y 4 ms de periodo de pulso.

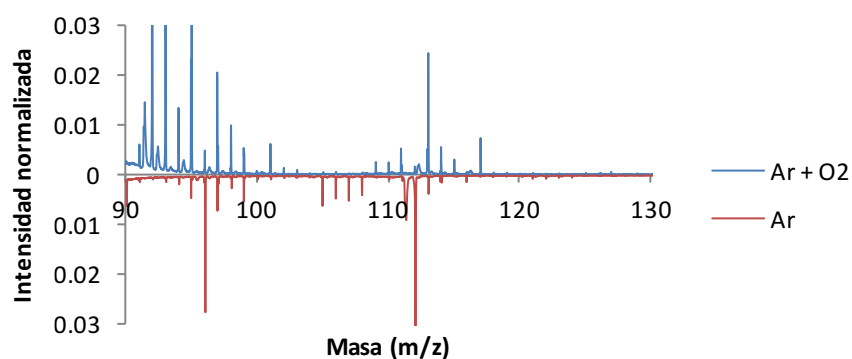
En la Figura 26 se muestran los espectros de masas del modo negativo empleando Ar y Ar + O<sub>2</sub>.





**Figura 26:** espectro de masas normalizado del TBBPA empleando Ar y Ar + O<sub>2</sub> como gas de descarga.

Cuando se emplea Ar + O<sub>2</sub>, en el espectro de la Figura 26 se observan, además de los dos picos correspondientes al Bromo, dos picos de elevada intensidad en las masas  $m/z$  46 y 62, que corresponden respectivamente con las especies NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. También se observan otros halógenos como <sup>19</sup>F, <sup>35</sup>Cl y <sup>37</sup>Cl. Respecto a la zona de los poliatómicos, en la Figura 27 se muestra una zona concreta ampliada:



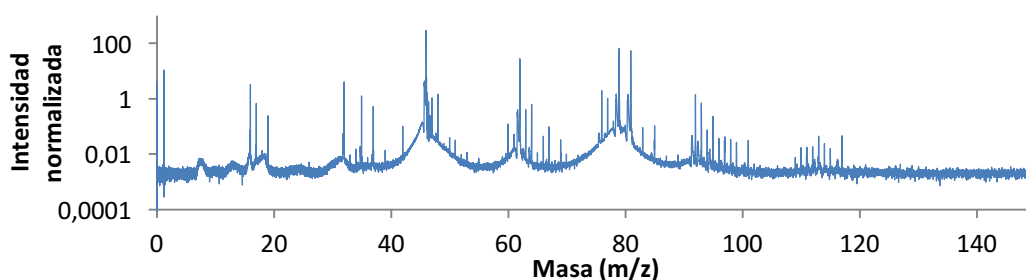
**Figura 27:** espectro de masas del TBBPA en la zona de algunos poliatómicos.

En la zona de masas entre 90 y 130 se pueden observar algunos iones poliatómicos que contienen Br en su estructura. En primer lugar, empleando Ar + O<sub>2</sub> como gas de descarga, se observa un pico a  $m/z$  94.91, y aunque parezca que está solapado con otro, están completamente resueltos y corresponde al ión <sup>79</sup>BrO<sup>-</sup>, observándose a  $m/z$  96.91 el ión <sup>81</sup>BrO<sup>-</sup> y coincidiendo el patrón isotópico que confirma la especie.

Otros dos picos que aparecen a  $m/z$  98.96 y 100.96 se corresponden con las especies BrH<sub>6</sub>N<sup>-</sup> intercambiando el heteroátomo por <sup>79</sup>Br o <sup>81</sup>Br. También se observa la especie BrC<sub>2</sub>H<sub>7</sub><sup>-</sup> en la masa  $m/z$  109.97 y otra especie que en el modo negativo estudiado anteriormente aparecía a  $m/z$  111, el BrO<sub>2</sub>, ahora aparece como BrH<sub>2</sub>NO<sup>-</sup>. Por último, a  $m/z$  127 aparece otro pico que parece ser BrCH<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>, ya que a  $m/z$  129 aparece la misma especie con el <sup>81</sup>Br.

Cuando se emplea Ar como gas de descarga, aparecen poliatómicos de masas similares pero con distintas estructuras, es decir, algunos de los fragmentos observados en el modo negativo procedían de la molécula, como por ejemplo el ión  $^{93}\text{H}_2\text{CBr}$ , pero algunos de los poliatómicos observados durante el empleo de Ar+O<sub>2</sub> presentan una mayor probabilidad de proceder de recombinaciones en el plasma dado que contienen  $^{14}\text{N}$  y  $^{16}\text{O}$ . Además, aparecen iones como NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> que antes no estaban presentes, con lo que se deduce que se forman en el plasma gracias a la presencia de O<sub>2</sub> en el gas de descarga.

En la Figura 28 se muestra el espectro de masas en escala logarítmica para observar la formación de poliatómicos:



**Figura 28:** espectro de masas del TBBPA en escala logarítmica empleando Ar + O<sub>2</sub>.

Como se había observado en el espectro normalizado, se forman iones poliatómicos de hasta m/z 120, aunque se puede observar alguno a m/z mayores como es el caso del BrCH<sub>4</sub>O<sub>2</sub> a m/z 127.

En la Tabla 9 se recoge la sensibilidad de algunos poliatómicos encontrados en el modo negativo empleando Ar y Ar + O<sub>2</sub> como gases de descarga.

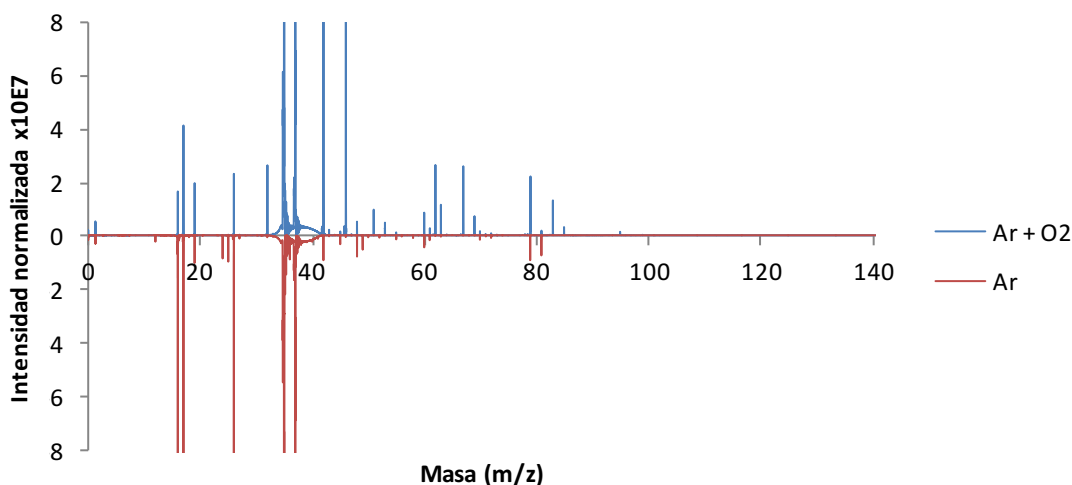
**Tabla 9:** sensibilidad de los iones expresada en cps/TIC empleando Ar + O<sub>2</sub> y Ar.

iones (m/z)	Ar + O <sub>2</sub>	Ar
<b>26.002525</b>	0.0012	0.9737
<b>38.00074</b>	6.38E-05	0.0042
<sup>79</sup> Br	0.716	1.0481
<b>92.933438</b>	-	0.00001
<b>93.941263</b>	-	-
<b>94.912702</b>	1.70E-04	-
<b>100.965765</b>	5.45E-05	-
<b>104.933438</b>	-	0.00004
<b>109.972563</b>	3.02E-05	-
<b>110.931426</b>	5.16E-05	-
<b>126.938917</b>	7.26E-06	-

Sabiendo que la concentración de Br era de un 6.5%, la sensibilidad de este elemento empleando Ar + O<sub>2</sub> como gas de descarga, expresada en I<sub>N</sub>/ppm, es 1.1E-5.

#### 4.2.3.2 TCEP en poliuretano

Se realizaron distintas medidas variando la presión (100 y 110 Pa) y la potencia (10, 15 y 20 W) y se escogieron las condiciones de 110 Pa 15 W como las óptimas dado que presentaban una formación de iones poliatómicos a masas más elevadas y además, el heteroátomo de interés en este polímero, el Cl, presentaba una mayor intensidad. El P, al ser más electropositivo, no se observó en ninguno de los espectros. Se emplearon también como en medidas anteriores, 1 ms de anchura de pulso y 4 ms de periodo de pulso. En la Figura 29 se muestra, ampliado, el espectro de masas obtenido:



**Figura 29:** espectro de masas normalizado del TCEP empleando Ar y Ar + O<sub>2</sub>.

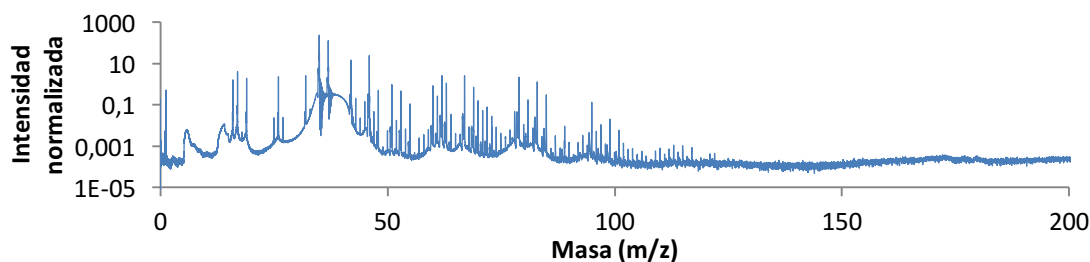
Los picos más intensos del espectro de masas de la Figura 29 se corresponden con los dos isótopos del Cl, de  $m/z$  35 y 37 respectivamente, aunque se ha ampliado la escala para observar otras señales de menor intensidad.

Observando la Figura 29, la primera diferencia que se observa entre el uso de Ar únicamente como gas de descarga o el uso de una mezcla Ar + O<sub>2</sub>, reside en la formación de algunos poliatómicos entre las masas 60 y 100. Como se había comentado anteriormente para el TBBPA, en el caso del TCEP también aparecen picos a  $m/z$  46 y 62 que pueden corresponder de nuevo a los iones NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> o a HNP<sup>-</sup> y HNOP<sup>-</sup> respectivamente. Además, empleando Ar + O<sub>2</sub>, se ha observado la formación de iones poliatómicos como ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> ( $m/z$  83 y 85) y ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> ( $m/z$  99 y 101), que en el modo negativo empleando Ar únicamente no se observaban. Esto nos indica que estas sustancias son producto de recombinaciones en el plasma, de naturaleza más electronegativa al tener oxígeno, y no provienen de la molécula.

Por otro lado, el otro heteroátomo, <sup>31</sup>P, sigue sin observarse en el modo negativo pero algunos poliatómicos que contienen P sí se han podido observar. Es el caso de <sup>63</sup>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>, que aparece en ambos casos, y otros como <sup>79</sup>PO<sub>3</sub><sup>-</sup> y <sup>95</sup>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> que sólo aparecen cuando se emplea Ar + O<sub>2</sub>.

Con el ión <sup>47</sup>PO ocurre algo similar a lo que ocurría con el ión <sup>26</sup>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup> en el modo positivo y el ión <sup>26</sup>CN<sup>-</sup> en el modo negativo. Cuando se emplea Ar + O<sub>2</sub>, el ión de  $m/z$  47 se acerca más a ser H<sub>2</sub>NP<sup>-</sup> que PO<sup>-</sup>. Cabe pensar que la electronegatividad del oxígeno tiene algo que ver en la formación de estos iones ya que, otros iones similares, como el PO<sub>2</sub><sup>-</sup>, PO<sub>3</sub><sup>-</sup> y PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, cuyo contenido en oxígeno es más alto, sí se forman cuando se emplea la mezcla como gas de descarga.

Respecto a la formación de iones poliatómicos, en la Figura 30 se muestra el espectro de masas en escala logarítmica, donde se puede ver que se forman iones poliatómicos de hasta 120 m/z, de la misma forma que ocurría empleando únicamente Ar.



**Figura 30:** espectro de masas del TCEP en escala logarítmica empleando Ar + O<sub>2</sub>.

Se tomaron las áreas de los picos de distintos poliatómicos para compararlas con las del modo negativo empleando Ar y poder así evaluar la sensibilidad de ambos modos de medida. Estas sensibilidades se recogen en la Tabla 10.

**Tabla 10:** sensibilidades (cps/TIC) de distintos iones empleando Ar y Ar + O<sub>2</sub> como gases de descarga.

iones	Ar + O <sub>2</sub>	Ar
<sup>26</sup> CN	0.0160	0.0964
<sup>31</sup> P	-	0.0002
<sup>37</sup> Cl	0.934	0.9454
<sup>47</sup> PO	0.0079	0.0001
<sup>63</sup> PO <sub>2</sub>	0.0003	0.0007

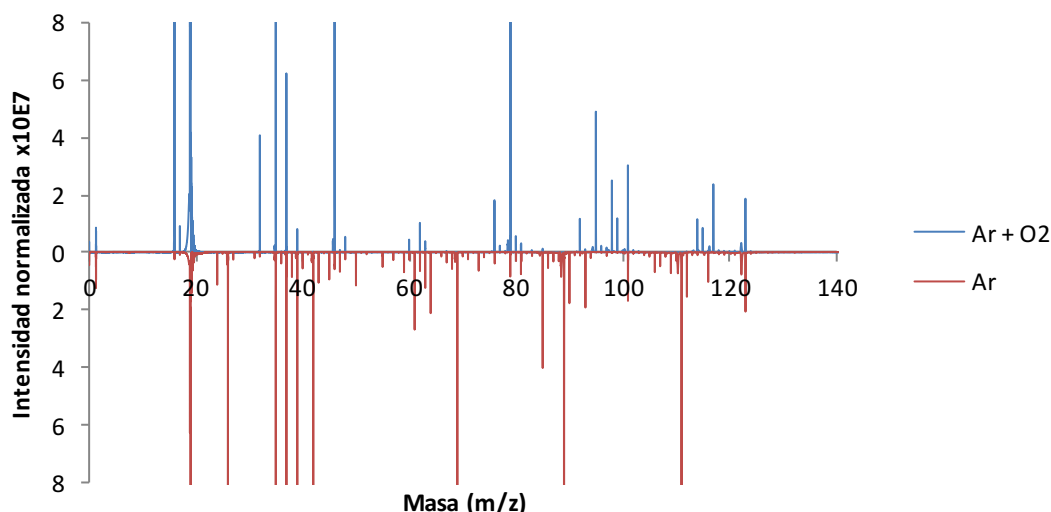
Si se comparan los datos de la Tabla 10, se puede observar una mayor sensibilidad para el <sup>47</sup>PO empleando la mezcla Ar + O<sub>2</sub>, aunque puede estar habiendo interferencias con la especie H<sub>2</sub>NP y que la identificación del fragmento no sea del todo correcta, mientras que para el PO<sub>2</sub>, se observa una sensibilidad mayor, aunque no por mucha diferencia, empleando únicamente Ar. Respecto al <sup>37</sup>Cl, la sensibilidad es similar en ambos casos y por otro lado, para el ión CN<sup>-</sup>, se observa una sensibilidad mayor empleando Ar.

Sabiendo que la concentración de Cl era de un 6.3%, la sensibilidad de este elemento empleando Ar + O<sub>2</sub>, expresada en I<sub>N</sub>/ppm, es 1.48E-05.

#### 4.2.3.3 PTFE con poliuretano

Para el PTFE con poliuretano, se realizaron también medidas variando la presión (100 y 110 Pa) y la potencia (10, 15 y 20 W) para escoger las condiciones óptimas. A pesar de que en el modo negativo empleando Ar se habían escogido como óptimas 100 Pa y 15 W, en este caso, empleando Ar + O<sub>2</sub> resultó que las condiciones 110 Pa 20 W presentaban una mayor formación de iones poliatómicos a masas elevadas y la señal del heteroátomo, <sup>19</sup>F, era más elevada empleando 20 W. Las condiciones finales fueron entonces 110 Pa 20 W con 1 ms de anchura de pulso y 4 ms de periodo de pulso.

En la Figura 31 se muestran los espectros de masas del PTFE empleando Ar y Ar + O<sub>2</sub> como gases de descarga.



**Figura 31:** espectro de masas del PTFE cp empleando Ar y Ar+O<sub>2</sub>.

Observando la Figura 31, se puede decir que empleando Ar se observan poliatómicos a masas más bajas que empleando Ar+O<sub>2</sub>, donde aparecen poliatómicos a masas más elevadas, en torno a m/z 120. Al igual que en el PTFE sp, esos poliatómicos de masas altas proceden de la recombinación de distintas especies en el plasma, pero por otra parte, los iones que se observan en el modo negativo empleando Ar, se observan de nuevo empleando Ar + O<sub>2</sub>. Entre algunos de estos iones, que se recogen en la Tabla 11, están <sup>43</sup>C<sub>2</sub>F<sup>-</sup>, <sup>50</sup>CF<sub>2</sub><sup>-</sup> y <sup>81</sup>C<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>-</sup> entre otros.

En ambos casos se observan los picos pertenecientes al <sup>19</sup>F y a los dos isótopos del Cl y del Br. Por otra parte, empleando la mezcla Ar + O<sub>2</sub>, se vuelven a observar picos que se corresponden con las especies <sup>32</sup>O<sub>2</sub><sup>-</sup>, <sup>46</sup>NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y <sup>62</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

La concentración de F en el PTFE con poliuretano es mucho menor que en la del PTFE sin poliuretano, pues el primero contiene un 4.8%F y el segundo un 75.6%F. Esta diferencia en las concentraciones influye directamente en la formación de los iones poliatómicos dado que el flúor es tan electronegativo, que en presencia de un plasma como el que se forma cuando se emplea Ar + O<sub>2</sub>, muchos de los F de la molécula se ionizarán y darán lugar a recombinaciones, mientras que si la concentración es menor, se conservarán algunos de los fragmentos originales de la molécula.

Respecto a la formación de iones poliatómicos empleando Ar + O<sub>2</sub>, en el caso del PTFE cp se forman poliatómicos hasta m/z en torno a 120.

En la Tabla 11 se evalúa la sensibilidad, expresada en cps/TIC, de algunos iones empleando tanto Ar como Ar + O<sub>2</sub>.

**Tabla 11:** sensibilidad de los iones expresada en cps/TIC empleando Ar + O<sub>2</sub> y Ar.

Iones (m/z)	Ar + O <sub>2</sub>	Ar
<sup>19</sup> F	0.1928	0.1998
<b>26.002525</b>	0.1264	0.8057
<b>42.997855</b>	0.0081	0.0021
<b>49.996258</b>	0.0020	0.0203
<b>68.994661</b>	0.0032	0.0055

<b>80.994661</b>	0.0002	0.0002
<b>89.00143</b>	0.0004	0.0005
<b>92.994661</b>	-	0.0008

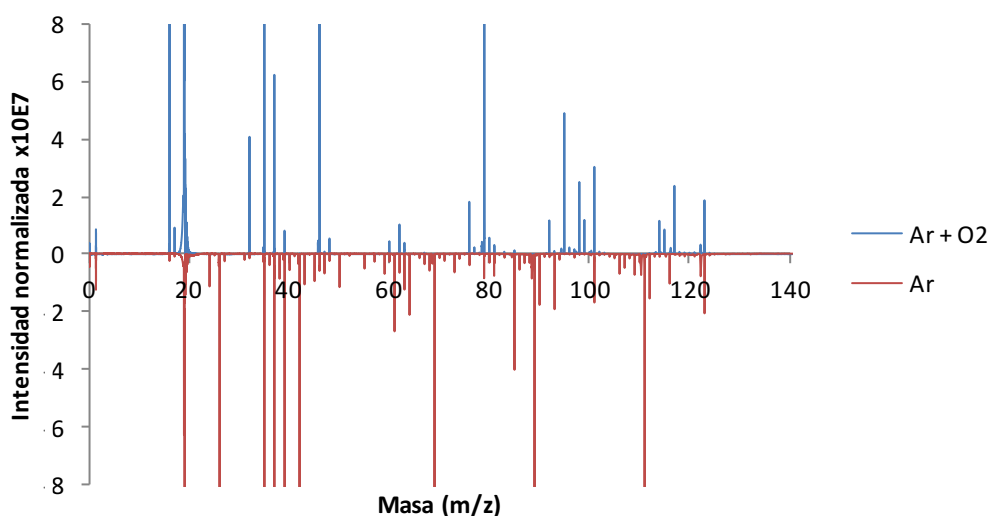
En el caso del PTFE cp, la sensibilidad de algunos iones es bastante similar empleando Ar o Ar + O<sub>2</sub>, pero para otros como <sup>50</sup>CF<sub>2</sub> (m/z 49.996258) o <sup>69</sup>CF<sub>3</sub> (m/z 68.994661), la sensibilidad es mayor empleando Ar únicamente.

Sabiendo que la concentración de F era de un 4.87%, la sensibilidad de este elemento empleando Ar + O<sub>2</sub>, expresada en I<sub>N</sub>/ppm, es 3.95E-06.

#### 4.2.3.4 PTFE sin poliuretano

Para el PTFE sin poliuretano, se realizaron distintas medidas variando presión (100 y 110 Pa) y potencia (10, 15 y 20 W) también para escoger aquellas condiciones donde las intensidades o la formación de poliatómicos fueran mayores. De nuevo, las condiciones optimizadas para el TBBPA, aunque con resultados muy similares para 110 Pa 20 W, fueron las escogidas, 110 Pa 15 W. Estas condiciones presentaron intensidades ligeramente más elevadas que otras condiciones mientras que las señales para el <sup>19</sup>F, resultaron mayores empleando 15 W. Se escogió finalmente 110 Pa y 15 W, con 1 ms de anchura de pulso y 4 ms de periodo de pulso.

En la Figura 32 se muestran los espectros de masas empleando Ar y Ar+O<sub>2</sub>.



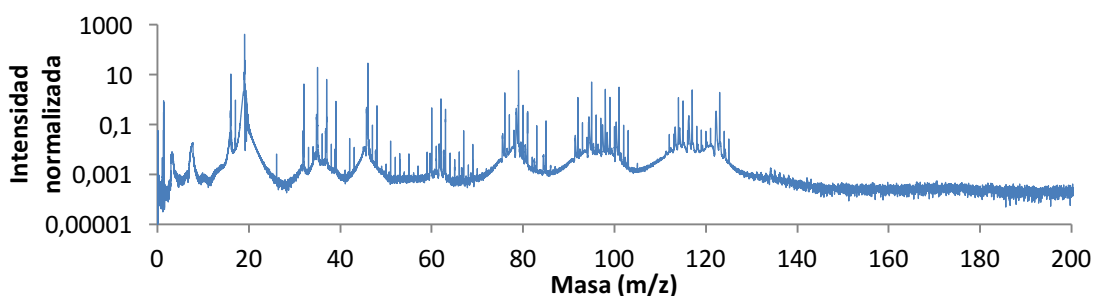
**Figura 32:** espectro de masas normalizado del PTFE sp empleando Ar y Ar+O<sub>2</sub> como gas de descarga.

En la Figura 32, se observa principalmente en ambos casos un pico de elevada intensidad a m/z 19 que corresponde al <sup>19</sup>F, principal heteroátomo del PTFE. También se observan Cl y Br aunque con picos de intensidad muy reducida. De nuevo, empleando Ar + O<sub>2</sub>, se vuelven a observar dos picos a m/z 46 y 62 que se corresponden con las especies NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> respectivamente.

Otros poliatómicos que se veían en el modo negativo empleando Ar como el C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>H o C<sub>3</sub>F<sub>3</sub> no se observan empleando Ar + O<sub>2</sub> pero hay otros que sí observan en ambos modos, como por ejemplo a m/z 43 C<sub>2</sub>F o a m/z 69 CF<sub>3</sub>, cuya estructura proviene directamente de la fragmentación de la molécula, como la mayoría de los iones observados en el modo negativo con Ar. Empleando

Ar + O<sub>2</sub> se observan otros poliatómicos, pero la mayoría de ellos, se han formado mediante procesos de recombinación en el plasma. Algunos de estos son <sup>99</sup>FO<sub>5</sub>, <sup>123</sup>CHNO<sub>6</sub>, <sup>118</sup>F<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, <sup>121</sup>C<sub>4</sub>F<sub>3</sub>O y <sup>123</sup>CHNO<sub>6</sub> entre otros. Como ocurrió en el caso del TCEP con el Cl y el P, en este caso también se observan algunas especies oxidadas debidas a la influencia del oxígeno en la naturaleza del plasma.

Respecto a la formación de iones poliatómicos empleando Ar + O<sub>2</sub>, se observa gracias a la Figura 33 que se forman poliatómicos hasta m/z en torno a 120 e incluso 130, pero si se compara con el modo negativo empleando Ar, se forman menos poliatómicos y los que se forman, son producto de recombinaciones dada la estructura molecular que presentan.



**Figura 33:** espectro de masas en escala logarítmica del PTFE (sp) empleando Ar + O<sub>2</sub>.

En la Tabla 12 se evalúa la sensibilidad, expresada en cps/TIC, de algunos iones empleando tanto Ar como Ar + O<sub>2</sub>.

**Tabla 12:** sensibilidad de los iones expresada en cps/TIC empleando Ar + O<sub>2</sub> y Ar.

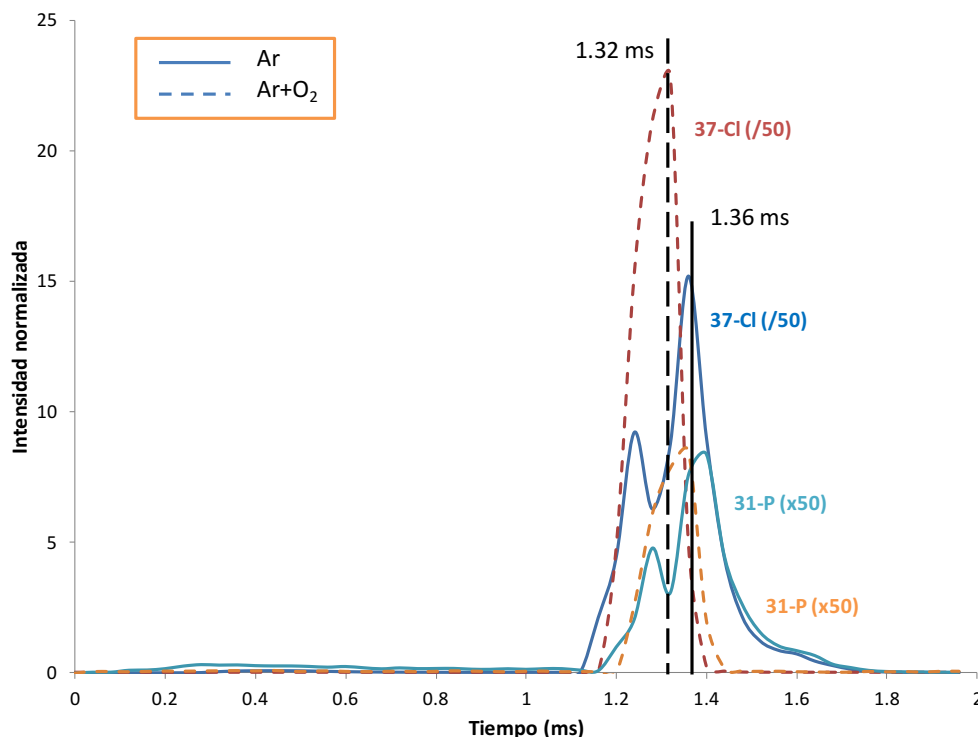
iones (m/z)	Ar + O <sub>2</sub>	Ar
<sup>19</sup> F	2.8183	2.022
26.002525	4.20E-05	0.186
42.997855	0.0001	0.007
45.992218	0.1977	-
49.996258	2.57E-05	0.008
62.987684	0.0025	-
68.99466	2.61E-05	0.130
80.994661	-	0.002
84.989576	0.0010	-
89.00143	-	0.171
92.994661	-	0.014
98.972428	0.0088	-
117.970831	0.0009	-
120.989576	0.0011	-

De los iones que se observan en ambos modos, la mayor sensibilidad aparece cuando se emplea Ar como gas de descarga, excepto para el F, que al ser muy electronegativo, se ioniza más fácilmente en presencia de oxígeno.

Sabiendo que la concentración de F era de un 75.1%, la sensibilidad de este elemento empleando Ar + O<sub>2</sub>, expresada en I<sub>N</sub>/ppm, es 3.75E-5.

#### 4.2.4 Perfiles de pulso: negativo vs negativo + O<sub>2</sub>

En este apartado se van a comentar las diferencias encontradas en los perfiles de pulso de los heteroátomos del TCEP empleando Ar y Ar + O<sub>2</sub>. En la Figura 34 se muestran los perfiles de pulso de los iones <sup>37</sup>Cl y <sup>31</sup>P empleando Ar y Ar+O<sub>2</sub> como gases de descarga.



**Figura 34:** perfiles de pulso en modo negativo de los iones <sup>37</sup>Cl y <sup>31</sup>P del TCEP empleando Ar y Ar+O<sub>2</sub> como gas de descarga.

En la Figura 34, se puede observar cómo la señal del <sup>31</sup>P es similar en ambos casos mientras que la del <sup>37</sup>Cl aumenta cuando se emplea Ar+O<sub>2</sub>. Además de la intensidad de las señales, la forma del pico es diferente; cuando se emplea Ar únicamente, en el pico, que indica la producción de iones después del pulso, se ven dos máximos, mientras que empleando Ar+O<sub>2</sub>, se observa un único pico tanto para el <sup>37</sup>Cl como para el <sup>31</sup>P.

De la misma forma que antes ocurría cuando se comparaba el modo positivo con el negativo, en el caso del empleo de Ar + O<sub>2</sub> los iones alcanzan el máximo antes que si se emplea únicamente Ar. La adición de un gas molecular a un plasma afecta a las propiedades del plasma y aunque hay pocos trabajos publicados, se sabe que esta adición resulta en unos índices de pulverización catódica más bajos debido a la formación de óxidos<sup>42</sup>. También, dada la presencia de ese gas molecular, el plasma puede ser más electronegativo, lo que afectaría al muestreo de los iones desde el plasma y/o su transmisión hacia el espectrómetro de masas. La transmisión se puede ver afectada debido a cambios en el potencial del plasma y a la presencia o ausencia de esa capa en el orificio de entrada<sup>42</sup>. Además, la termalización de los electrones se produce más rápidamente en un gas molecular que en argón, y esto es particularmente importante en el plasma del *afterglow* porque la recombinación entre dos cuerpos sólo es eficiente cuando las temperaturas de los electrones son bajas. Esto explica porqué se ven iones poliatómicos empleando Ar+O<sub>2</sub> que en el modo negativo con Ar no se formaban, aparte de los óxidos, los iones NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> entre otros.



### 4.3 Comparación de sensibilidades

En este apartado se van a comparar las sensibilidades elementales obtenidas para los heteroátomos de interés de cada uno de los polímeros en los tres modos de medida empleados a lo largo del trabajo.

En la Tabla 13 se recogen las intensidades normalizadas, es decir, cps/TIC y  $\times 10^4$ , divididas entre las ppm de cada elemento. Se ha añadido ese factor de  $10^4$  para que los valores sean más fáciles de comparar.

**Tabla 13:** sensibilidades elementales expresadas en NI/ppm.

		Positivo	Negativo	Negativo + O <sub>2</sub>
<b>PTFE sp</b>	<sup>19</sup> F	-	0.2692	0.3766
<b>PTFE cp</b>	<sup>19</sup> F	-	0.4103	0.3959
<b>TCEP</b>	<sup>31</sup> P	0.088	0.0011	-
<b>TCEP</b>	<sup>37</sup> Cl	-	1.5006	1.4825
<b>TBBPA</b>	<sup>79</sup> Br	0.114	1.6125	1.1015

Frente al empleo del modo positivo y el modo negativo para la detección de halógenos no cabe duda de que el modo negativo ha resultado ser el más sensible a estos elementos, pues ni el <sup>19</sup>F ni el <sup>37</sup>Cl se observaron en el modo positivo.

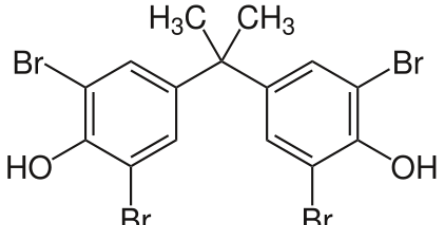
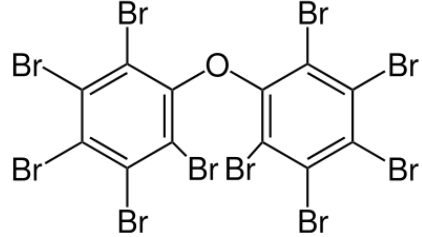
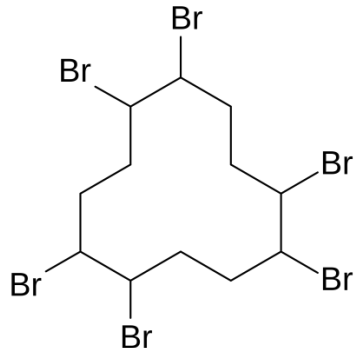
Por otra parte, con la adición de oxígeno se buscaba aumentar las intensidades de las señales, pero dado que se han escogido las condiciones óptimas para observar más poliatómicos, las sensibilidades elementales no han aumentando mucho entre el modo negativo con argón y el modo negativo con argón y oxígeno.

## 5. Screening de BFRs

Dentro de todas las aplicaciones que presenta esta técnica para el análisis directo de sólidos, una de ellas es el *screening* de materiales ignífugos. En la bibliografía aparece un estudio del empleo de descargas luminiscentes pulsadas para el *screening* de revestimientos poliméricos bromados empleando el modo positivo<sup>52</sup>. Como a lo largo de este trabajo se ha visto el potencial de la técnica y la sensibilidad que presenta el modo negativo para medir halógenos, dado que muchos materiales que se utilizan a diario contienen sustancias halogenadas con las características de ser retardadores de llama, resultaría interesante poder discriminar entre distintos tipos de aditivos a través de una técnica rápida, directa y sencilla.

Se prepararon 3 muestras en matriz de poliuretano, cada una de ellas conteniendo un ignífugo distinto, con la misma concentración de Br (27.9%) para evaluar las diferencias en los espectros de masas de cada uno de ellos y ver si podrían distinguirse. Los compuestos preparados fueron el tetrabromobisphenol A (TBBPA), decabromodifenil éter (DecaBDE) y hexabromociclododecano (HBCD). Las estructuras se muestran en la Tabla 14.

**Tabla 14:** estructuras de los compuestos preparados.

Polímero	Estructura
<b>TBBPA</b>	
<b>DecaBDE</b>	
<b>HBCD</b>	

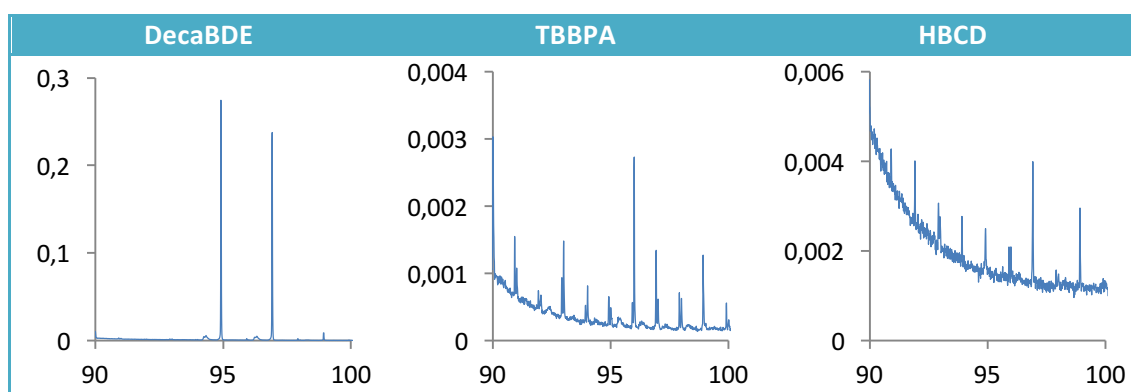
Se realizaron varias medidas con una presión de 110 Pa y variando la potencia entre 10, 15 y 20 W y las condiciones finales escogidas para la comparación de los espectros de masas fueron 110 Pa 15 W y una amplitud de pulso de 1 ms y un periodo de 4 ms. Estas condiciones presentaban señales más estables y picos más intensos que si se empleaban 10 W por ejemplo.

Las medidas se realizaron siempre en modo negativo, empleando Ar como gas de descarga y en segundo lugar, se realizó otro estudio empleando la mezcla Ar + O<sub>2</sub>. Se realizó también la medida de un blanco de poliuretano para ver las señales características de la matriz y poder distinguir aquellas que fueran características de cada polímero y que formaran parte de la huella de identidad.

### 5.1 Gas de descarga: Ar

A continuación se muestran 3 zonas de los espectros de masas de los tres compuestos. En el eje X se representa la masa ( $m/z$ ) y en el eje Y, la intensidad normalizada (cps/TIC/10E7). En la Tabla 15 se representa la zona de masas entre 90 y 100.

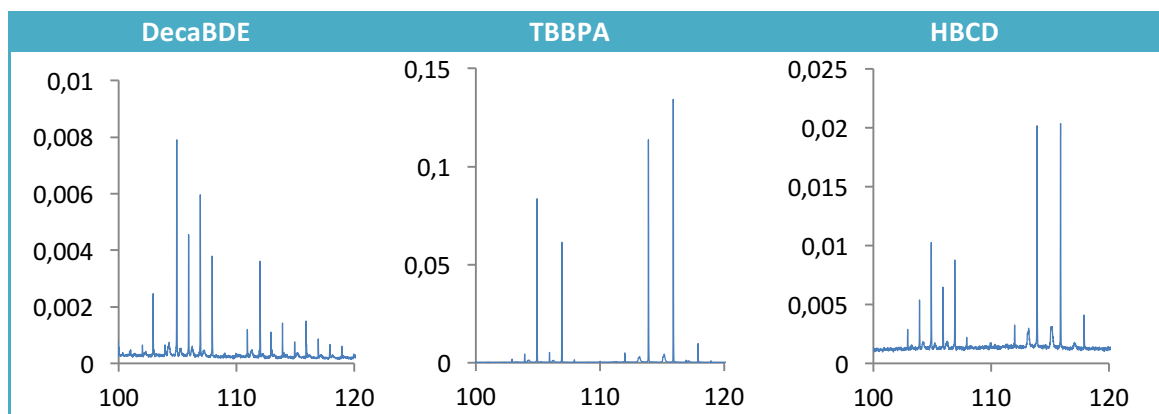
**Tabla 15:** espectros de masas entre 90 y 100  $m/z$  de los tres compuestos empleando Ar.



La primera característica que se observa en la zona de masas entre 90 y 100 para el DecaBDE es la presencia de dos picos a  $m/z$  95 y 97, que se corresponden con la especie  $\text{BrO}^-$ , mientras que en los otros dos polímeros, el TBBPA y el HBCD, aparecen varios picos, los más significativos, con  $m/z$  97 y 99, la especie  $\text{BrH}_2\text{O}^-$ .

En la Tabla 16 se muestra la zona del espectro comprendida entre las masas 100 y 120.

**Tabla 16:** espectros de masas entre 100 y 120  $m/z$  de los tres compuestos empleando Ar.

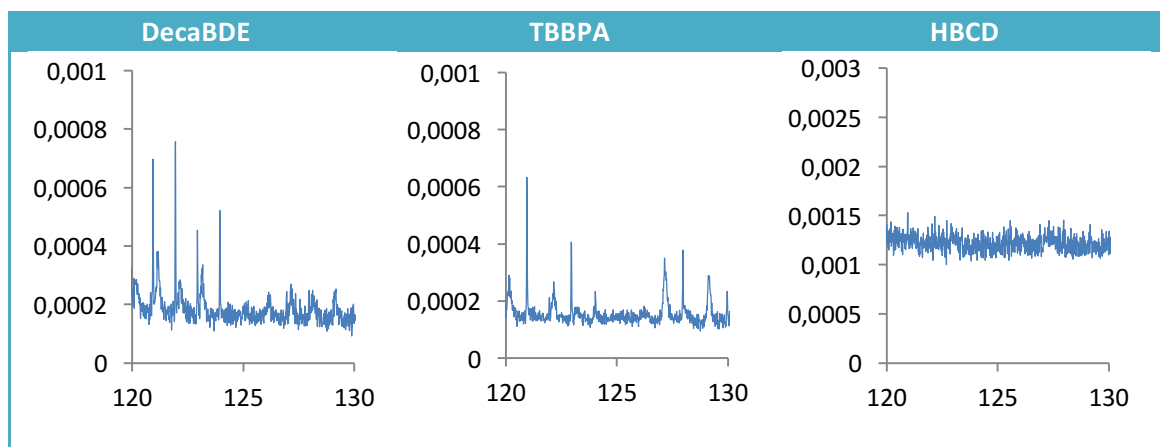


En la zona de masas entre 100 y 120 se encuentran algunas diferencias que pueden servir para distinguir estos polímeros. El DecaBDE, presenta un grupo de picos entre las masas 100 y 110, al igual que el HBCD, pero éste, entre  $m/z$  110 y 120, tiene dos picos de mayor intensidad si se

comparan con los picos más cercanos. En cuanto al TBBPA en la zona de 100-110 m/z, presenta los mismos picos pero hay dos picos en concreto que presentan una intensidad mayor, es decir, el patrón de intensidades es distinto al del DecaBDE y el HBCD. Por otra parte, en la zona de 110-120, el DecaBDE presenta también un grupo de picos, pero todos de similar intensidad, al contrario que el HBCD y el TBBPA.

En la Tabla 17 se muestra la zona del espectro de masas entre 120 y 130 m/z.

**Tabla 17:** espectros de masas entre 120 y 130 m/z de los tres compuestos empleando Ar.



En esta zona del espectro, las señales son más pequeñas y es más difícil observar picos característicos pero, mientras que para el HBCD no aparece ningún pico en esta zona, para el TBBPA y el DecaBDE aparecen varios. Entre m/z 121 y 124, para el DecaBDE, los dos primeros tienen más intensidad que los dos segundos y para el TBBPA, el primero y el tercero, es decir m/z 121 y 123 tienen mayor intensidad que los otros dos. Para el TBBPA, a m/z 128, aparece un pico que no está presente en los otros dos polímeros.

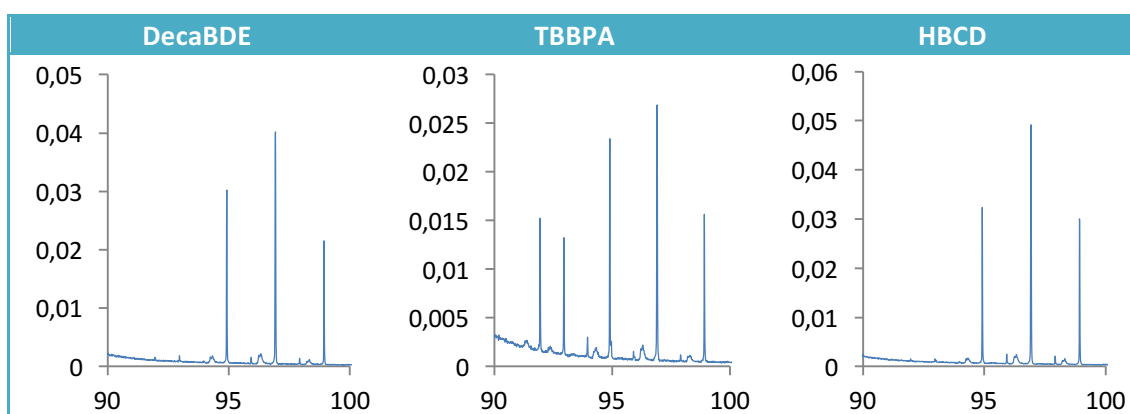
Empleando Ar como gas de descarga, aunque se hayan observado ciertas diferencias en los espectros de masas, sería necesario realizar más medidas para comprobar que el patrón de intensidades se repite y es característico de cada polímero.

## 5.2 Gas de descarga: Ar + O<sub>2</sub>

Además del estudio con Ar, se realizaron unas medidas empleando una mezcla de Ar + O<sub>2</sub> como gas de descarga. Como se vio que con la adición de un gas molecular, las señales de los iones negativos aumentaban, se quiso estudiar si aumentando la sensibilidad los iones poliatómicos era posible distinguir entre los tres compuestos.

A continuación se muestran 3 zonas de los espectros de masas de los tres compuestos. En el eje X se representa la masa (m/z) y en el eje Y, la intensidad normalizada (cps/TIC/10E7). En la Tabla 18 se muestra la zona del espectro comprendida entre las masas 90 y 100.

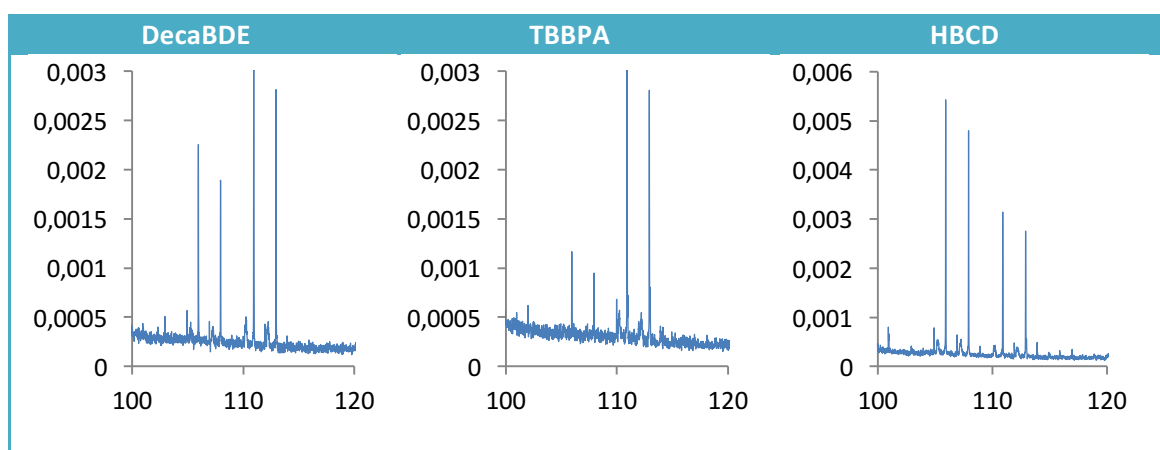
**Tabla 18:** espectros de masas entre 90 y 100 m/z de los tres compuestos.



La zona de masas entre 90 y 100 no presenta diferencias para los tres compuestos, pues los tres presentan los picos a m/z 95, 97 y 99 con el mismo patrón de intensidades.

En la Tabla 19 se representa la zona del espectro entre las masas 100 y 120.

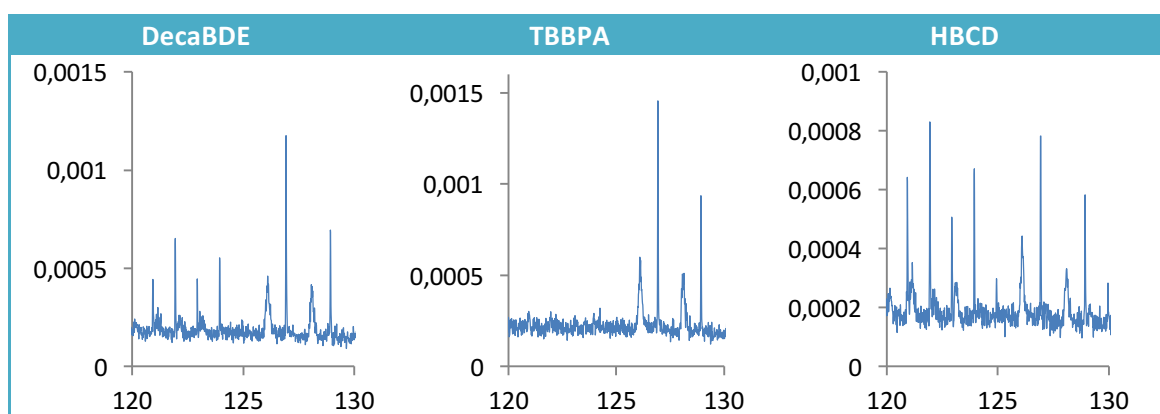
**Tabla 19:** espectros de masas entre 100 y 120 m/z de los tres compuestos.



En la zona de m/z entre 100 y 120, sí se observan algunos patrones de intensidades característicos de cada compuesto. Los 4 picos principales de esta zona en los tres casos son m/z 105.9, 107.9, 110.9 y 112.9. Para el DecaBDE, los picos 110.9 y 112.9 son un poco más intensos que los otros dos, mientras que para el HBCD, los picos 105.9 y 107.9 son los más intensos. El TBBPA presenta la misma tendencia o un patrón similar al del DecaBDE, pero hay más diferencia entre las intensidades de los dos grupos de picos. Entre la zona de 100 y 120 podría distinguirse el HBCD sin problema de los otros dos.

Para ver si se pueden distinguir DecaBDE y TBBPA, se recurre a la zona del espectro entre 120 y 130 m/z representada en la Tabla 20.

**Tabla 20:** espectros de masas entre 120 y 130 m/z de los tres compuestos.



En esta zona, el DecaBDE y el HBCD son parecidos, pero el TBBPA sin embargo, entre la zona de 100-125 m/z no presenta ningún pico. La presencia de los picos a m/z 127 y 129 es común en los 3 compuestos, y puede ser debido a la especie  $\text{BrO}_3^-$ , que teniendo en cuenta que se emplea  $\text{Ar} + \text{O}_2$  como gas de descarga, es habitual que se formen óxidos.

Si se observan los espectros de masas del modo negativo empleando  $\text{Ar} + \text{O}_2$  se puede ver cómo compuestos diferentes presentan los mismos picos en algunas zonas. Cuando se emplea oxígeno, la identificación de los compuestos se complica porque los fragmentos reaccionan con el oxígeno presente en el plasma y por eso aparecen los mismos picos, que no serían más que combinaciones de Br con O, C y H.

## 6. Conclusiones

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

1. Se ha demostrado la capacidad de la técnica rf-PGD-TOFMS con detección en modo negativo para el análisis de polímeros aislantes.
2. Tras optimizar las condiciones de análisis y realizar un estudio con cuatro polímeros diferentes, todos ellos con la característica de contener un halógeno y ser retardadores de llama, se ha visto que empleando el modo negativo la sensibilidad de los halógenos (F, Cl y Br) aumenta considerablemente respecto al empleo del modo positivo.
3. Dado que la mayoría de los estudios de polímeros en la bibliografía emplean la detección en modo positivo, este trabajo sostiene que el modo negativo es adecuado para medir ciertos elementos como los halógenos ya que permite distinguir tanto elementos como iones poliatómicos en concentraciones bajas, sobre todo en el caso del flúor, que en el modo positivo es imposible detectarlo por una interferencia no resuelta y por la alta energía de ionización de este elemento. Sin embargo, el modo negativo permite detectar flúor en un polímero como el PTFE o llevar a cabo un análisis en profundidad de un material que en sus capas contenga flúor.
4. Con la adición de oxígeno al gas de descarga se ha visto que aumentan las sensibilidades de algunos iones poliatómicos pero también aumenta la recombinación de ciertas especies con el oxígeno presente en el plasma. Para evitar estas recombinaciones, se podría realizar un estudio de cómo afectan distintas cantidades de oxígeno al plasma con el fin de encontrar una concentración crítica a partir de la cual se formen estos óxidos.
5. Respecto a la identificación de los BFRs, al tratarse de compuestos muy parecidos parece difícil poder distinguirlos por el espectro de masas, pero lo cierto es que cada compuesto presenta un patrón distinto de intensidades y podrían identificarse bajo las mismas condiciones. Es posible que haya que realizar más estudios para comprobar que el patrón de cada uno se repite y es característico y no depende de otros parámetros.

## 7. Bibliografía

1. O. Segev, A. Kushmaro, A. Brenner . *Environmental Impact of Flame Retardants (Persistence and Biodegradability)*. Int. J. Environ. Res. Public Health 6 (2009) 478-491.
2. N. Kajiwara, Y. Noma, H. Takigami. *Brominated and organophosphate flame retardants in selected consumer products on the Japanese market in 2008*. Journal of Hazardous Materials 192 (2011) 1250– 1259.
3. L. Nollet. *Chromatographic analysis of the environment*. CRC 2006 3<sup>rd</sup> edition. Cap. 31.
4. H.M. Stapleton et al. *Identification of Flame Retardants in Polyurethane Foam Collected from Baby Products*. Environ. Sci. Technol. 45 (2011) 5323-5331.
5. C.A De Wit, M. Alaei, D.C.G. Muir. *Levels and trends of brominated flame retardants in the Arctic*. Chemosphere 64 (2006) 209-233.
6. R.J. Law, D. Herzke, S. Harrad, S. Morris, P. Bersuder, C.R. Allchin. *Levels and trends of HBCD and BDEs in the European and Asian environments with some information for other BFRs*. Chemosphere 73 (2008) 223-241.
7. A. Sjödin, H. Carlsson, K. Thuresson, S. Sjölin, Å. Bergman, C. Östman. *Flame retardants in indoor air at an electronics recycling plant and at other work environment*. Environ. Sci. Technol. 35 (2001) 448-454.
8. H.M. Stapleton, N.G. Dodder, J.H. Offenberg, M.M. Schantz, S.A. Wise. *Polybrominated diphenyl ethers in house dust and clothes dryer lint*. Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 925-931.
9. D. Muenhor, S. Harrad, N. Ali, A. Covaci. *Brominated flame retardants (BFRs) in air and dust from electronic waste storage facilities in Thailand*. Environ. Int. 36 (2010) 690-698.
10. I. Watanabe, S.I. Sakai. *Environmental release and behavior of brominated flame retardants*. Environ. Int. 29 (2003) 665-682.
11. M. Remberger, J. Sternbeck, A. Palm, L. Kaj, K. Strömberg, E. Brorström-Luden. *The environmental occurrence of hexabromocyclododecane in Sweden*. Chemosphere 54 (2004) 9-21.
12. R.C. Hale, M.J. La Guardia, E. Harvey, M.O. Gaylor, T.M. Mainor. *Brominated flame retardant concentration and trends in abiotic media*. Chemosphere 64 (2006) 181-186.
13. C.A. De Wit. *An overview of brominated flame retardants in the environment*. Chemosphere 2002, 46, 583-624.
14. J. De Boer, P.G. Wester, A. Van der Horst, P.E.G. Leonards. *Polybrominated diphenyl ethers in influents, suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant and effluents and biota from Netherlands*. Environ. Pollut. 122 (2003) 63-74.
15. T. Kupper, L.F. De Alencastro, R. Gatsigazi, R. Furrer, D. Grandjean, J. Tarradellas. *Concentrations and specific loads of brominated flame retardants in sewage sludge*. Chemosphere 71 (2008) 1173-1180.
16. L.S. Birnbaum, D.F. Staskal. *Brominated flame retardants: cause for concern?* Environ. Health Perspect. 112 (2004) 9-17.
17. M. Alaei, P. Arias, A. Sjödin, Å. Bergman. *An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release*. Environ. Int. 29 (2003) 683-689.
18. S. Janssen. *Brominated flame retardants rising levels of concern*. Health Care With Out Harm (HCWH): Arlington, VA, USA, 2005.
19. F.A. Simonsen, M. Stavnsbjerg, L.M. Møller, T. Madsen. *Brominated flame retardants: Toxicity and ecotoxicity*. Environment project No.568. Danish Environmental Protection Agency: København, Denmark, 2000.
20. P.O. Darnerud. *Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife*. Environ. Int. 29 (2003) 841-853.



21. *Draft EU Risk Assessment of 2,2',6,6'-TETRABROMO-4,4'-ISOPROPYLIDENE DIPHENOL (TETRABROMOBISPHENOL-A)*. Final Environmental Draft of June 2007. Wallingford, United Kingdom. 2008.
22. I. van der Veen, J. de Boer. *Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis*. Chemosphere 88 (2012) 1119–1153.
23. G.L. Wei, D.Q. Li, M.N. Zhuo, Y.S. Liao, Z.Y. Xie, T.L. Guo, J.J. Li, S.Y. Zhang, Z.Q. Liang. *Organophosphorus flame retardants and plasticizers: Sources, occurrence, toxicity and human exposure*. Environmental Pollution 196 (2015) 29–46.
24. J. Troitzsch. *Plastics Flammability Handbook*. Macmillan Publishing Co. (1983).
25. T. A. Osswald, G. Menges. *Materials Science of Polymers for Engineers*, Hanser 3rd edition.
26. R.K. Marcus, J.A.C. Broekaert. *Glow discharge plasmas in analytical spectroscopy*. John Wiley and Sons, Ltd. 2003.
27. V. Majidi, M. Moser, C. Lewis, W. Hang, F. L. King. *Explicit chemical speciation by microsecond pulsed glow discharge time-of-flight mass spectrometry: concurrent acquisition of structural, molecular and elemental information*. J. Anal. At. Spectrom. 15 (2000) 19–25.
28. A. Bogaerts, R. Gijbels. *Description of the argon-excited levels in a radio-frequency and direct current glow discharge*. Spectrochim. Acta Part B, 55 (2000) 263–278.
29. A. Bogaerts, R. Gijbels. *Modeling of metaestable argon atoms in a direct-current glow discharge*. Phys. Rev. A, 52 (1995) 3743–3751.
30. S. Berry. *The theory of Penning ionization*. Radiation research 59 (1974) 367–375.
31. S. Canulescu, I. S. Molchan, C. Tauziede, A. Tempez, J. A. Whitby, G. E. Thompson, P. Skeldon, P. Chapon, J. Michler. *Detection of negative ions in glow discharge mass spectrometry for analysis of solid specimens*. Anal. Bioanal. Chem. 396 (2010) 2871–2879.
32. A. Bogaerts, R. Gijbels. *Fundamental aspect and applications of glow discharge spectrometric techniques*. Spectrochim. Acta, Part B, 53 (1998) 1–42.
33. L. Lobo, J. Pisonero, N. Bordel, R. Pereiro, A. Tempez, P. Chapon, J. Michler, M. Hohl, A. Sanz-Medel. *A comparison of non-pulsed radiofrequency and pulsed radiofrequency glow discharge orthogonal time-of-flight mass spectrometry for analytical purposes*. J. Anal. At. Spectrom. 24 (2009) 1373–1381.
34. A. Bogaerts, R. Gijbels, G. P. Jackson. *Modeling of a millisecond pulsed glow discharge: Investigation of the afterpeak*. J. Anal. At. Spectrom. 18 (2003) 533–548.
35. G. P. Jackson, F. L. King. *Bulk plasma properties in the pulsed glow discharge*. Spectrochimica Acta Part B 58 (2003) 1417–1433.
36. M. Hohl, A. Kanzari, J. Michler, T. Nelis, K. Fuhrer, M. Gonin. *Pulsed r.f.-glow discharge time of flight mass spectrometry for fast surface and interface analysis of conductive and non-conductive materials*. Surf. Interface Anal. 38 (2006) 292–295.
37. Ph. Belenguer, M. Ganciu, Ph. Guillot, Th. Nelis. *Pulsed glow discharges for analytical applications*. Spectrochim. Acta, Part B, 64 (2009) 623–641.
38. R. Pereiro, A. Solà-Vázquez, L. Lobo, J. Pisonero, N. Bordel, J.M. Costa, A. Sanz-Medel. *Present and future of glow discharge - Time of flight mass spectrometry in analytical chemistry*. Spectrochimica Acta Part B 66 (2011) 399–412.
39. M.V. Balarama Krishna, R.K. Marcus. *Role of cathode identity in liquid chromatography particle beam glow discharge mass spectrometry*. Spectrochim. Acta Part B, 63 (2008) 673–684.
40. C. Gonzalez Gago, J. Pisonero, R. Pereiro, N. Bordel, P. Mazon Ramos and A. Sanz-Medel. *Evaluation of a glow discharge chamber coupled to time of flight mass spectrometry for the analysis of small gas volumes and bubbles in glass*. J. Anal. At. Spectrom. 25 (2010) 1612–1617.
41. C.G. Gago, R. Pereiro, N. Bordel, P.M. Ramos, A. Tempez, A. Sanz-Medel. *Analysis of small bubbles in glass by glow discharge-Time-of-flight mass spectrometry*. Anal. Chim. Acta, 652 (2009) 272–277.

42. S. Mushtaq, J.C. Pickering, E.B.M. Steers, P. Horvath, J.A. Whitby, J. Michler. *The role of oxygen in analytical glow discharges: GD-OES and GD-ToF-MS studies*. J. Anal. At. Spectrom. 26 (2011) 1746-1755.
43. A. Bogaerts. *Effects of oxygen addition to argon glow discharges: A hybrid Monte Carlo-fluid modeling investigation*. Spectrochimica Acta Part B 64 (2009) 1266–1279.
44. M.R. Winchester, R. Payling. *Radio-frequency glow discharge spectrometry: A critical review*. Spectrochimica Acta Part B 59 (2004) 607-666.
45. A. Bogaerts · R. Gijbels. *New developments and applications in GDMS*. J Anal Chem 364 (1999) 367–375.
46. J.H. Gross. *Mass Spectrometry A textbook*. Springer 2004. 113-115.
47. HORIBA Scientific. *Technical Note: Plasma Profiling Time of Flight Mass Spectrometry*. 2011
48. T. Hyötyläinen, K. Hartonen. *Determination of brominated flame retardants in environmental samples*. Trends in analytical chemistry, vol. 21, no. 1 (2002) 13-29.
49. S.D. Hanton. *Mass Spectrometry of Polymers and Polymer Surfaces*. Chem.Rev. 101 (2001) 527-569.
50. P. Konarski, K. Kaczorek, M. Cwil, J. Marks. *SIMS and GDMS depth profile analysis of hard coatings*. Vacuum 82 (2008) 1133-1136.
51. N. Tuccitto, L. Lobo, A. Tempez, I. Delfanti, P. Chapon, S. Canulescu, N. Bordel, J. Michler, A. Licciardello. *Pulsed radiofrequency glow discharge time-of-flight mass spectrometry for molecular depth profiling of polymer-based films*. Rapid Commun. Mass Spectrom. 23 (2009) 549-556.
52. C. González-de Vega, L. Lobo, B. Fernández, N. Bordel, R. Pereiro, A. Sanz-Medel. *Pulsed glow discharge time of flight mass spectrometry for the screening of polymer-based coatings containing brominated flame retardants*. J. Anal. At. Spectrom. 27 (2012) 318-326.
53. S. Canulescu, J. Whitby, K. Fuhrer, M. Hohl, M. Gonin, T. Horvath, J. Michler. *Potential analytical applications of negative ions from a pulsed radiofrequency glow discharge in argon*. J. Anal. At. Spectrom. 24 (2009) 178-180.
54. G. Lotito, D. Günther. *Negative ion laser ablation glow discharge-time of flight mass spectrometry of organic molecules*. International Journal of Mass Spectrometry 315 (2012) 60-65.

### Páginas web

1'. Retardadores de llama bromados. Consultada el 16/06/2015.  
[http://aesan.msssi.gob.es/AESAN/web/cadena\\_alimentaria/subdetalle/org\\_bfr.shtml](http://aesan.msssi.gob.es/AESAN/web/cadena_alimentaria/subdetalle/org_bfr.shtml)