



Universidad de Oviedo

ESPECTROSCOPIA ATOMICA BASADA EN PROCESOS DE ABLACION LASER: APLICACION A LA CARACTERIZACION DE GEMAS

TRABAJO FIN DE GRADO

JOSE IGNACIO MENENDEZ MENENDEZ

TUTORES:
JORGE PISONERO CASTRO
ANA MENDEZ VICENTE

INDICE

| | |
|--|----|
| INTRODUCCION | 3 |
| El láser | 4 |
| Funcionamiento del láser | 5 |
| Láseres de ablación | 6 |
| Ablación láser de la muestra -LA-..... | 8 |
| Cámara de ablación..... | 10 |
| Plasma de acoplamiento inductivo -ICP-..... | 11 |
| Ionización de los átomos incidentes | 11 |
| Dispositivo del ICP | 12 |
| Entrada de los iones en el detector | 13 |
| Celda de colisión/reacción | 14 |
| Espectrometría de masas -MS- | 16 |
| Analizador de masas..... | 17 |
| Analizador de masas cuadrupolo | 18 |
| Analizador de masas de sector magnético de enfoque simple y de doble enfoque | 18 |
| Analizador de masas por tiempo de vuelo..... | 20 |
| Detectores..... | 23 |
| Copa de Faraday..... | 23 |
| Multiplicador de electrones | 23 |
| Detector de conversión fotónica..... | 24 |
| Placa multicanal | 25 |
| Sistemas de vacío | 25 |
| Bombas difusoras | 26 |
| Bombas turbomoleculares | 26 |
| Puerta de iones Bradbury-Nielsen | 27 |
| Aplicaciones del ICP-MS | 27 |
| Medioambiental..... | 28 |
| Biomédica..... | 28 |
| Geoquímica | 29 |
| Otros campos | 29 |
| Las Gemas..... | 30 |
| Zafiro | 30 |
| Turmalina | 31 |
| Esmeralda..... | 31 |

| | |
|--|----|
| LA-ICP-MS para el estudio de gemas..... | 32 |
| Otros métodos de análisis de gemas | 33 |
| Comparativa entre LA-ICP-MS, SIMS y LIBS | 34 |
| NIST-610 y NIST-612..... | 35 |
| OBJETIVOS Y MOTIVACIONES..... | 37 |
| EQUIPO EXPERIMENTAL..... | 37 |
| PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL..... | 39 |
| Obtención de los datos en el laboratorio..... | 39 |
| Tratamiento de los datos | 41 |
| Materiales de referencia estándar: NIST-610 y NIST-612 | 44 |
| Análisis de los espectros de las gemas..... | 45 |
| RESULTADOS | 46 |
| Análisis de la atenuación del equipo..... | 46 |
| Valor de <i>RSF</i> | 47 |
| Esmeraldas | 47 |
| Esmeralda 92342..... | 47 |
| Esmeralda 93294B..... | 49 |
| Zafiros..... | 49 |
| Zafiro 89276 | 50 |
| Zafiro 89948A | 51 |
| Turmalinas..... | 51 |
| Turmalina 96527C | 52 |
| Turmalina 96528C | 53 |
| Turmalina 88503 | 53 |
| CONCLUSIONES | 54 |
| INDICE DE ILUSTRACIONES..... | 55 |
| INDICE DE TABLAS | 56 |
| BIBLIOGRAFIA..... | 57 |

INTRODUCCION

La ablación laser es una técnica experimental que nos permite conocer la composición elemental de distintas gemas al trabajar conjuntamente con instrumentación de espectrometría de masas. Este técnica es denominada LA-ICP-MS (*"Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry"*) y consiste en desprender una parte microscópica de la gema al incidir un láser de elevada fluencia sobre su superficie. Además, nos proporciona una alta resolución espacial, una elevada precisión y exactitud.[1]

En gemología¹, uno de los objetivos en el análisis de muestras, es reducir al máximo el daño a las gemas, ya que las muestras pueden llegar a tener un elevado valor económico y geológico. [1]

LA-ICP-MS nos permite obtener resultados cuantitativos sobre la composición de la muestra tanto de sus componentes principales, como de sus impurezas. Lo que permite analizar la originalidad de la muestra (si es una gema real o una falsificación), además de su origen geográfico (gracias a la detección de elementos minoritarios, cuya presencia es característica de un yacimiento o región en particular).[1]

LA-ICP-MS es una técnica que consta de [1]:

- Ablación laser (LA): sobre la superficie de la muestra se hace incidir un láser pulsado con una densidad superficial de energía lo suficientemente elevada para ablacionar la muestra. Los electrones de valencia, responsables de los enlaces entre átomos, absorben la energía del láser, excitándose y provocando la ruptura de los enlaces atómicos que establecen. Al producirse la ruptura de los enlaces, los átomos implicados se desprenden de la superficie de la muestra, generando un aerosol formado por átomos, iones y moléculas provenientes de la muestra. Aquí es donde se produce el daño a la muestra, ya que se forma un cráter, con un diámetro del orden de las micras, en su superficie.
- Plasma de acoplamiento inductivo (ICP): los detectores empleados en esta técnica trabajan con la relación masa-carga del átomo (m/z). Por ello, se deben ionizar los átomos provenientes de la muestra. Para ello, se genera un plasma, cuyos electrones se hacen chocar inelásticamente con los átomos del aerosol, ionizándolos.

¹ Gemología: ciencia aplicada que estudia todo material utilizado en joyería y coleccionismo, a excepción de los metales, que poseen unas características de rareza, valor y dureza considerables. Esta ciencia abarca principalmente conocimientos de geología (mineralogía y cristalografía), pero además emplea fundamentos de óptica, talla,... [10]

- **Espectrometría de masas (MS):** los iones se hacen pasar al analizador, donde los iones se separan en función de su relación masa-carga. Posteriormente al detector, el cual es capaz de detectar el número de iones que llegan para cada masa atómica. Los datos obtenidos se dan en forma de espectros, donde las intensidades más elevadas (mayor número de partículas detectadas) corresponderán a los elementos más abundantes, y las más tenues a los elementos minoritarios. [1]

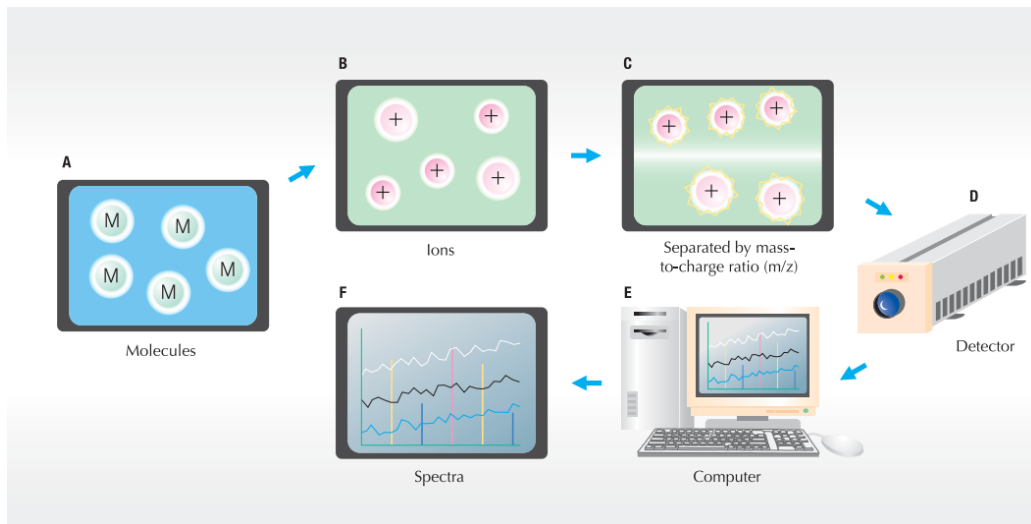


Ilustración 1: Esquema del análisis LA-ICP-MS. a) Por ablación láser obtenemos un aerosol formado por moléculas/átomos de la muestra. b) Por colisión con un plasma, se ionizan los átomos del aerosol. c) El analizador es capaz de separar los iones por su relación m/z . d) Detector recibe impulsos eléctricos cada vez que le llega un ion. e) El sistema informático procesa la información recibida del detector. f) El resultado final es la obtención del espectro de masas. [1]

El láser

El láser es un dispositivo que nos permite obtener luz monocromática, es decir, luz con una determinada longitud de onda. La palabra laser es el acrónimo de “*Light amplification by stimulated emission of radiation*”. [2][4]

El origen del láser está en los estudios de Einstein en “Sobre la teoría cuántica de la radiación”, donde indica que un átomo excitado se puede desexcitar a otro estado, el cual no es el estado inicial de partida, sino uno intermedio, gracias a la emisión de un fotón. El átomo realiza este proceso de dos formas distintas, de forma espontánea o por emisión espontánea. [2][5]

El antecesor del láser se encuentra en el *maser* (acrónimo de “*Microwave amplification by stimulated emission*”), diseñado por Charles Townes, Prokhorov y Bosov. [5]

Funcionamiento del láser

Los átomos que componen el medio activo² del láser se encuentran en un estado fundamental. Para que emitan un fotón, estos deben estar excitados y, posteriormente, decaer a un estado menos energético. Para ello, se excitan los átomos proporcionándoles la energía necesaria a través de una corriente eléctrica, incidiendo fotones, o gracias a reacciones químicas. El átomo excitado se vuelve a desexcitar, emitiendo un fotón, pero esta luz emitida es incoherente. [2][4][5]

Por ello, la base del funcionamiento del láser radica en la emisión estimulada, donde un átomo puede emitir un fotón al decaer a un estado metaestable (intermedio entre el estado excitado y el estado inicial). Debido a la metaestabilidad de este estado, si continua la estimulación del material, llegará un momento en que este estado final se encuentre más poblado que el fundamental. A esta situación se le denomina inversión de población. [2][4][5]

Los átomos en este estado metaestable se pueden desexcitar emitiendo un fotón, que, gracias a la emisión estimulada, provoca la desexcitación de un átomo y la emisión de otro. [2]

Estos fotones emitidos se confinan dentro gracias a la cavidad óptica³, debido a que sus espejos (donde uno de ellos es semiespejado) permiten “almacenar” los fotones hasta conseguir una onda estacionaria. Esta onda puede atravesar la pared semiespejada dando lugar al haz colimado del láser. Además, una variación en el tamaño de la cavidad óptica, es decir, en la distancia entre los espejos, se puede utilizar para obtener distintas longitudes de onda con el mismo laser. [2]

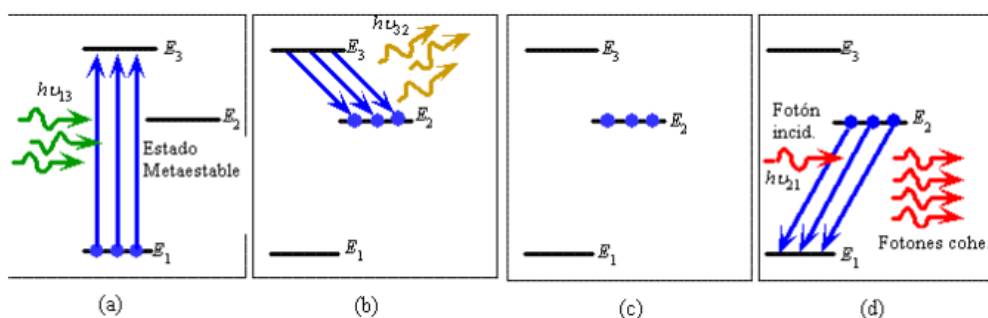


Ilustración 2: a) Excitación inicial de los átomos del medio activo. b) Desexcitación al estado metaestable c) inversión de población d) Desexcitación de los electrones del estado metaestable y la emisión de fotones gracias a la emisión estimulada. [2]

² Medio activo: es el material el cual produce la emisión de fotones. En función de la naturaleza de este material podemos tener distintos tipos de laser: de estado sólido, semiconductor, líquido o gaseoso. [2]

³ Cavidad óptica: Es una caja espejada interiormente, en cuyo interior se encuentra el medio activo. Es un resonador Fabry-Perot y es el encargado de la retroalimentación óptica. [2]

Láseres de ablación

Los láseres utilizados para ablacionar muestras tienen la característica de que se pueden controlar el tiempo que dura el pulso del láser, que puede llegar a ser incluso del orden de fs (femtosegundos). Normalmente, los láseres empleados realizan pulsos de entre ns (nanosegundos) y fs. La forma en la que se controla la duración del pulso varía en función del orden del tiempo de aplicación del haz.

Un método para obtener un láser en pulsos, y no un haz continuo, es impidiendo que los fotones vuelvan a atravesar la cavidad óptica, este método se conoce como *Q-switching*. Este método consiste en impedir que los fotones, generados por la emisión espontánea, oscilen a través del medio activo del láser. De esta forma se consigue que casi todos los átomos se exciten y solo muy pocos permanezcan en su estado fundamental, alcanzando la inversión de población total. Cuando se alcanza este estado, se permite a los fotones oscilar a través del medio óptico de forma que se producen múltiples emisiones estimuladas, generando un haz de corta duración (del orden de nanosegundos) y de elevada intensidad energética. [5][9]

Existen diversas formas de permitir o impedir la oscilación de los fotones a través de medio activo, como, por ejemplo, los moduladores electro-ópticos. Estos dispositivos se basan en el efecto Pockels, donde el índice de refracción de un material varía en función del campo eléctrico aplicado sobre este. [5][9][22]

Los láseres de femtosegundos obtienen el pulso debido al fenómeno *Kerr*⁴. Para poder aplicar este fenómeno se utiliza una lente de un medio ópticamente no lineal que nos permita acortar el pulso mediante este fenómeno óptico (*Kerr-Lens Mode Locking*). La luz interfiere entre sí dentro de la cavidad óptica del láser, dando lugar a ondas estacionarias o modos. Cuando estos modos se mueven en fase, solo en cortos instantes de tiempo producen interferencias constructivas y el resto del tiempo interferencias destructivas. La lente Kerr, permite el paso del haz de luz cuando la interferencia constructiva alcance la lente saturando su capacidad absorbente, permitiendo el paso del haz del láser. Además, nos permite un mayor enfoque del haz. [2][5][24]

Posteriormente se amplifica la intensidad del haz gracias al CPA (Amplificación de pulso gorjeado, *Chirped Pulse Amplification*). En este proceso se dispersa el espectro a través de dos redes de difracción y se ensancha el pulso un factor mil, de esta forma se obtiene un pulso

⁴ Efecto Kerr: variación en el índice de refracción de un material debido al campo eléctrico de una onda electromagnética incidente sobre dicho material.

seguro para amplificar. El pulso se amplifica mediante amplificadores de potencia. Este pulso ya amplificado se hace pasar por dos redes de difracción que contrarrestan el efecto producido por el primer par de redes, obteniéndose así un pulso de elevada energía y de corta duración.[2][5]

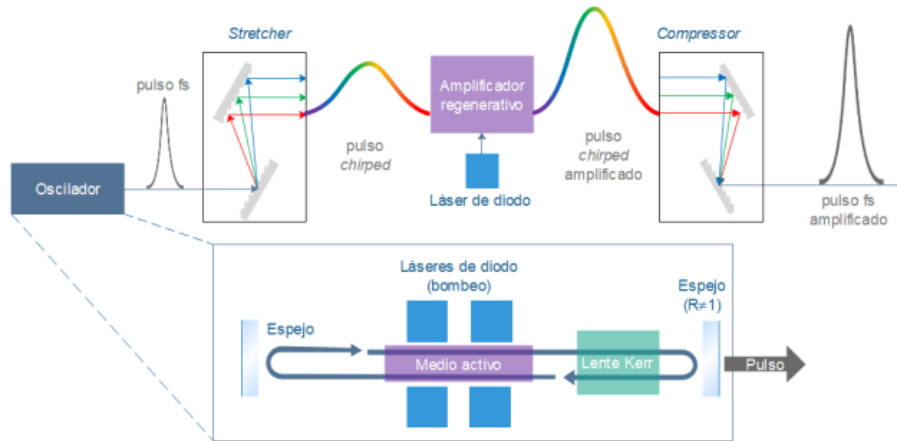


Ilustración 3: Esquema de funcionamiento de un láser de femtosegundos por los métodos Kerr y CPA. [5]

Las características del láser emplearan la cantidad de aerosol obtenido, la distribución de este, el tamaño del cráter sobre la muestra. Los láseres más empleados en LA-ICP-MS se recogen a continuación. [4]

| Láser | Tipo | λ (nm) | Orden del pulso |
|----------------|---------------|-------------------------------|-----------------|
| Rubí | Estado sólido | 694 | Ns |
| Nd-YAG | Estado solido | 1064/532/266/213 ⁵ | Ns |
| ArF | Gas excímero | 193 | Ns |
| KrF | Gas excímero | 248 | Ns |
| Ti-Zafiro | Estado sólido | 800/260/196 ⁶ | Fs |
| F ₂ | Gas excímero | 157 | Ns |
| Yb-KGW | Estado sólido | 1030 ⁶ | Fs |

Tabla 1: Resumen de los principales láseres empleados el LA-ICP-MS. [4]

⁵ Diferentes longitudes de onda en función del armónico, en el orden indicado (1º,2º,4º y 5º armónico) [4]

⁶ Estos láseres no son monocromáticos

Ablación láser de la muestra -LA-

Si se enfoca el láser sobre la muestra a analizar con la irradiancia⁷ suficiente podrá ser capaz de romper los enlaces superficiales, dando lugar a un cráter. Los átomos liberados al romper los enlaces forman el aerosol que posteriormente se transportará hacia el espectrómetro de masas.

La energía que transporta el haz del láser es absorbida por los electrones de valencia, que son los electrones que dan lugar a los enlaces entre los átomos. Estos electrones se excitan dando lugar a que salgan de la red o colisiones con ella (dando lugar a fonones⁸). Al liberarse estos electrones se produce una ionización, dando lugar a átomos con carga positiva que se repelen, rompiendo así los enlaces de la red cristalina. El material ablacionado explota debido a las elevadas energías de repulsión entre los átomos ionizados (explosión de Coulomb), posteriormente se produce un enfriamiento de las partículas liberadas, formándose el aerosol.

[5]

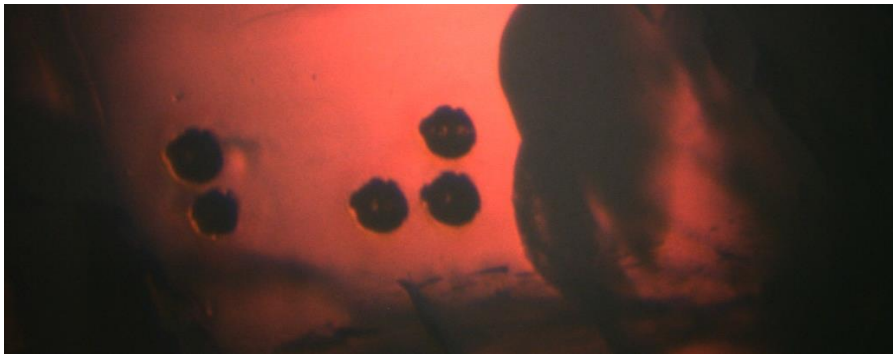


Ilustración 4: Imagen a microscopio de varios "spots", Cráteres generados sobre una muestra de nuestro experimento. (tamaño de los "spots": 40 μm de diámetro)

En esta técnica lo más interesante es obtener un cráter lo más pequeño y simétrico posible, reduciendo el daño a la muestra. En nuestro caso se trabaja con gemas, las cuales poseen un valor económico y geológico considerable, por lo que interesa reducir el tamaño del cráter para reducir el impacto de la ablación. En función de las características del haz, obtendremos cráteres muy distintos. Las características del haz que afectan a la ablación son:

⁷ Irradiancia: energía por unidad de superficie y de tiempo

⁸ Los fonones son modos cuánticos de vibración de una red cristalina. En una red cristalina todos los átomos se encuentran fuertemente enlazados estableciendo una red periódica. En la situación de que un átomo de esta comience a vibrar debido al choque con un electrón, a la incidencia de fotones... este movimiento será transmitido a los átomos más próximos, con los que se encuentra enlazado, y así de forma sucesiva. El sonido, es un ejemplo de fonones en sólidos, un golpe sobre un sólido, como por ejemplo un tren circulando sobre una vía, se transmite por toda la red. Lo que nos permite saber, apoyando el oído sobre la vía, si se encuentra un tren en movimiento, aunque este se encuentre a varios cientos de metros de distancia

- Longitud de onda: es una característica fundamental en la ablación, ya que nos indica la energía de los fotones incidentes, menos longitud de onda mayor energía. Por ello, a menores longitudes de onda, mayor fluencia del haz y mayor tamaño del cráter⁹. Además, un mismo material puede interactuar con un haz de forma distinta dependiendo de la longitud de onda.[4][5]
- Duración del pulso: como ya se ha visto, los láseres utilizados realizan pulsos de nanosegundos o femtosegundos. Los láseres con pulsos del orden de microsegundos pueden provocar en la zona del cráter fenómenos de fundido y redeposición de la muestra. En cambio, los láseres de femtosegundos producen procesos térmicos mínimos (fundido del material, calentamiento de los átomos, grietas en la muestra) y el aerosol al ser generado por la explosión de Coulomb da lugar a un cráter más limpio. Además, las partículas que conforman el aerosol resultante son del orden de nanómetros en el caso de un láser de fs, mientras que en el caso de un láser de ns el tamaño de estas es superior.[4]

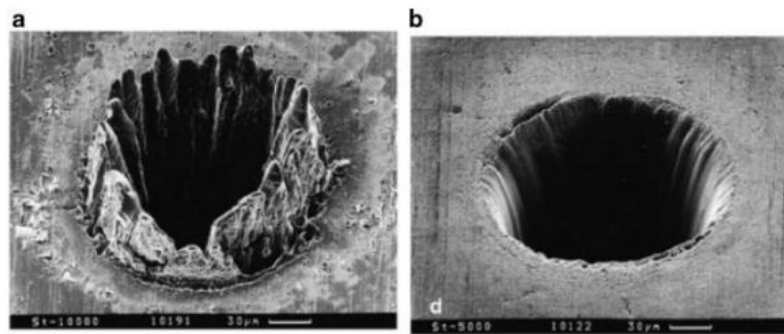


Ilustración 5: a) Cráter producido por una ablación con un láser de nanosegundos. b) cráter formado por un láser de femtosegundos. [4]

- Fluencia: es la energía depositada en la muestra por unidad de superficie. Una mayor fluencia nos dará un cráter de mayor profundidad, ya que la energía que incide por unidad de superficie es mayor, y el haz tiene una mayor capacidad de penetración en la muestra. [4][5]
- Numero de pulsos: cuanto más pulsos se realicen sobre un mismo punto de la muestra mayor será el tamaño del cráter, tanto en profundidad como en diámetro. [5]
- La muestra: la ablación laser es recomendable realizarla sobre superficies perpendiculares al haz, ya que, si no se encuentra en esta posición, la energía que

⁹ Gracias al dispositivo experimental, se puede variar el tamaño del cráter y la energía que porta el haz independientemente de la longitud de onda del láser.

proporciona no es regular sobre toda la zona de acción; sino que será menor la ablación realizada sobre la zona más alejada en comparación a la zona de incidencia más cercana. Además, es interesante realizar el LA sobre una superficie con la menor rugosidad posible.

Cámara de ablación

Las muestras sobre las que se van a realizar la ablación se localizan en una cámara sellada de la cual se extrae todo el aire del interior. Se intercambia el aire del interior por gas de He o Ar debido a que el plasma del ICP no trabaja de forma adecuada con un flujo de aire en su canal central. Además, esta nueva atmosfera de He o Ar permite, a la hora de realizar los pulsos del láser, que el haz no se vea apantallado por moléculas del aire antes de llegar a la superficie de ablación. [4]



Ilustración 6: Muestras depositadas en el interior de la celda de ablación, antes de ser colocada en el dispositivo experimental para su estudio.

Después de extraer todo el aire de la cámara se introduce un gas noble, helio (He) o argón (Ar) que trabajan como gases portadores del aerosol obtenido de la LA. La utilización del He proporciona más ventajas respecto al Ar. En una atmósfera de He, obtenemos partículas del aerosol más pequeñas, debido a que la mayor masa atómica del Ar favorece las colisiones con las partículas del gas obtenido, dando lugar a aglomeraciones en el gas. Además, el He permite una mayor salida del aerosol del cráter debido a su menor densidad, favoreciendo la extracción del gas hacia el analizador de masas. [4]

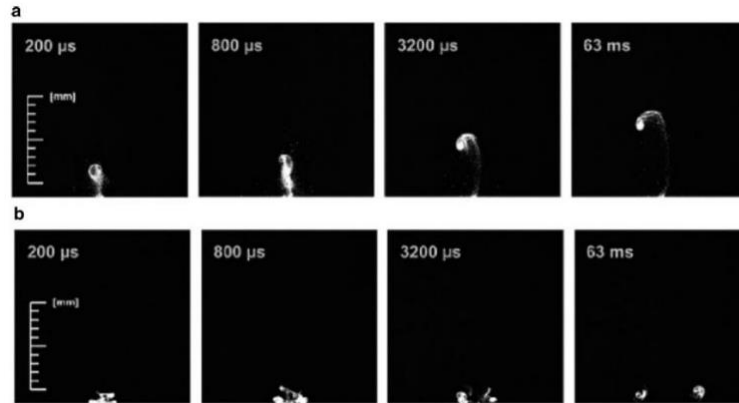


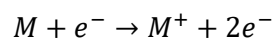
Ilustración 7: a) Extracción del aerosol en una atmósfera de He. b) Extracción en una atmósfera de Ar.[4]

Plasma de acoplamiento inductivo -ICP-

El aerosol obtenido se dirige ahora hacia el espectrómetro de masas, pero antes de que llegue a este debemos ionizar los átomos que lo componen, además de romper los enlaces restantes entre átomos. Para ello se genera un plasma, para que los iones y los electrones que lo componen choquen con los átomos neutros del aerosol, dando lugar a la ionización de estos.

Ionización de los átomos incidentes

Los detectores de masas, como los que se utilizan en este experimento, nos permiten conocer el número de partículas del aerosol para cada masa, gracias a la relación m/z^{10} , es decir, la relación entre la masa del átomo y su carga. Para poder funcionar necesita que los átomos estén cargados, ionizados. Por ello, antes de dirigir las partículas al detector se debe desprender un electrón de los átomos, gracias al choque entre el átomo neutro y un electrón con una energía cinética del orden de los eV. Si se produce este choque, el electrón podrá transmitir una energía al átomo mayor que su energía de ionización, desprendiendo un electrón de este y cargando el átomo. A este proceso se le denomina ionización por impacto electrónico. De forma gráfica: [7]



Estos electrones se pueden obtener gracias a un plasma, en nuestro caso de Ar. Este plasma se obtiene en el laboratorio gracias a unas bobinas por donde circula una corriente eléctrica de elevada frecuencia, generando un campo magnético intenso. El gas de Ar circula por el interior de la bobina y al hacer colisionar estos átomos con electrones (generados al producir una chispa gracias a una sonda) los átomos de Ar se ionizan. El campo magnético impide que se produzcan

¹⁰ Como domina que $z=1$, nos permite identificar el isótopo en función del valor de su masa.

recombinaciones entre los núcleos y los electrones liberados. Al pasar los átomos de la muestra a través de este plasma, colisionan con los electrones del plasma dando lugar a la ionización. Además, este plasma ayuda a romper enlaces entre átomos, para así ionizar exclusivamente átomos.

La ruptura de enlaces entre átomos es un fenómeno importante, ya que, si llegasen moléculas al detector, en el espectro podríamos confundirlas con el átomo que tenga la misma masa que la molécula. Por ejemplo, imaginemos que nos llegan al detector moléculas de O_2^+ cuya masa sería $m = 2m_o = 2 \cdot 16 \text{ uma} = 32 \text{ uma}$, que coincidirá con la masa del Azufre (^{32}S). Esta interferencia entre el átomo y la molécula dependerá también de la resolución del analizador de masas, ya que exactamente la masa del ^{32}S es de 32,064 uma y la masa del O_2^+ es de 31,998. En el caso de tener un analizador de masas cuya resolución es mayor a 0,066 uma, el analizador no sería capaz de diferenciar ambas especies y por ello, sus picos de intensidad se superpondrán en el espectro.

Dispositivo del ICP

Este dispositivo consiste en una antorcha de cuarzo rodeada de una bobina conectada a un generador de radiofrecuencias.

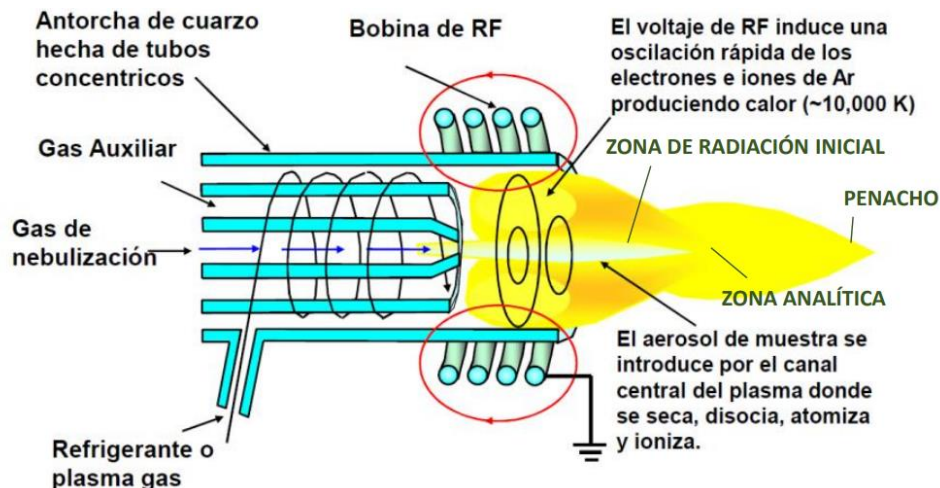


Ilustración 8: Esquema del dispositivo del ICP. [4]

La antorcha se fabrica en cuarzo debido a las elevadas temperaturas a las que se le va a someter, del orden de 10.000K. La bobina nos proporciona un campo magnético muy intenso debido a que por ella circula una corriente de radiofrecuencias oscilante, gracias a un generador de radiofrecuencias de 1500 W de potencia y con una frecuencia de 27,2 MHz aproximadamente.

Esta bobina debido a las altas temperaturas que alcanza posee un sistema de refrigeración, además de estar todo el sistema rodeado de una jaula de Faraday. La jaula de Faraday es una

caja metálica que protege todo aquello que se encuentre en su interior de campos eléctricos externos. En presencia de un campo eléctrico externo, las cargas negativas se desplazan en sentido contrario al campo externo, y con ella, un exceso de carga negativa en un lado de la caja y positiva en el contrario. Esto origina un campo eléctrico de igual intensidad que el externo, pero en sentido opuesto, contrarrestando el campo externo. [4] [14]

Se introduce gas de Ar en la antorcha con un caudal de 15 litros por minuto aproximadamente. El plasma de Ar se genera a través de una chispa provocada por una sonda que libera una nube de electrones. Gracias al campo magnético generado por la bobina, estos electrones son acelerados dando lugar a choques inelásticos con los átomos neutros de Ar, ionizándolos. Estos nuevos electrones liberados durante la ionización también se aceleran e ionizan otros átomos de Ar, manteniéndose así el plasma en condiciones ambientales de presión y temperatura. Esto da lugar a un aumento de la temperatura de hasta 10.000 K, aunque dentro de la llama la temperatura no es uniforme, varía desde 10.000K en el interior del plasma, hasta los 6.000K en la zona más externa.[4][6]

Estos electrones liberados chocan con los átomos del aerosol ionizándolos, además de obtener más electrones que provocan más ionizaciones. Además, en el caso de tener enlaces entre átomos en el aerosol, el plasma también rompe estos enlaces.[4]

La posición de la pluma del plasma con respecto a la entrada del detector es también importante. En la zona más caliente se pueden producir más de una ionización en un átomo. Y como el detector trabaja con la relación m/z , si tenemos especies con distintas ionizaciones ($z = 1, 2, 3, \dots$), podremos obtener interferencias entre isótopos de elementos distintos. Además, si se aleja demasiado, la temperatura disminuirá y se producirán recombinaciones; es decir, los átomos se vuelven neutros al combinarse los electrones libres con los iones. Por ello, se debe colocar a una distancia intermedia, donde solo se tengan átomos ionizados una única vez ($m/z \xrightarrow{z=1} m = m$).

Entrada de los iones en el detector

Los espectrómetros de masas trabajan en alto vacío, pero los iones obtenidos en el plasma se encuentran a presión ambiental. Para ello, después de la ionización se hace circular por una zona de interfase donde, en dos fases, el gas ionizado pasa de presión ambiental a alto vacío.

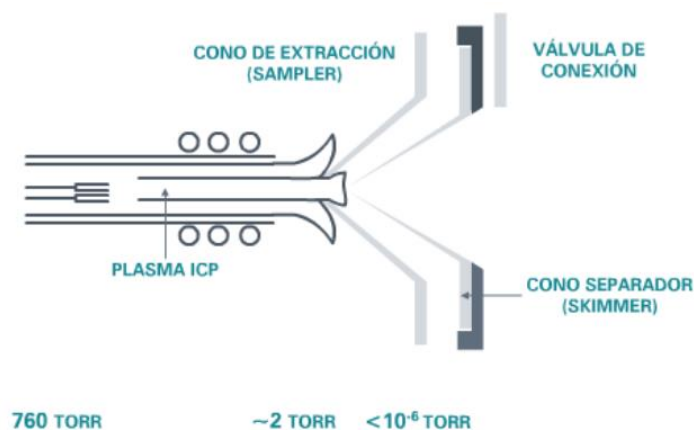


Ilustración 9: Esquema del dispositivo experimental donde se hace pasar los iones de presión atmosférica a alto vacío. [4]

Los iones se hacen pasar por el primer cono de extracción denominado *Sampler*, permitiendo reducir la presión hasta aproximadamente 2 *torr*. A un centímetro aproximadamente se encuentra otro cono, denominado *Skimmer*, que permite conseguir ya el alto vacío, con una presión de $10^{-5} - 10^{-6}$ *torr*. Estas diferencias de presión se consiguen gracias a bombas de vacío conectadas con cada cámara entre los conos. La presión ambiental es de 760 torr, por ello, este sistema es capaz de reducir la presión casi $10^9 - 10^8$ veces. Durante este proceso, además de reducirse la presión, disminuye también la temperatura, debido a que los iones experimentan una expansión adiabática. [4]

El siguiente objetivo es obtener iones con una dirección de movimiento y velocidad adecuadas, para ello se dispone de una serie de lentes iónicas que en conjunto nos permiten obtener los iones deseados: [4]

- Lentes de extracción: aumentan la velocidad de los iones
- Lentes de enfoque: coliman el haz de partículas y eliminan los iones con direcciones arbitrarias.
- Lentes omega: que eliminan los átomos neutros, al aplicar un campo magnético sobre el haz de iones.

Celda de colisión/reacción

Debido a que se pueden producir interferencias espectrales, consecutivamente a la zona de lentes se coloca una celda de colisión (o también denominada celda de reacción). En estas celdas se introduce el denominado gas de colisión (moléculas de H_2 y átomos de He). Las celdas poseen un multipolo, que opera en el orden de las radiofrecuencias, cuya función es enfocar los iones

provenientes del ICP; para posteriormente hacerlos chocar con mayor eficacia contra el gas de colisión.

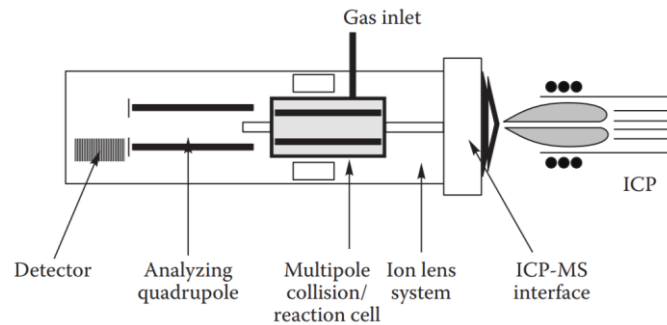
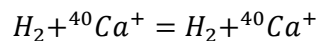
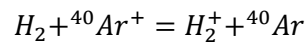


Ilustración 10: Esquema de una celda de colisión/reacción dentro del dispositivo ICP-MS. [6]

Uno de los mecanismos que permiten evitar la interferencia entre distintas especies es la transferencia de carga entre el H_2 y un isótopo, por ejemplo:



En el caso anterior, si no tuviéramos en cuenta la celda de reacción, el isótopo de argón interferiría en la señal del calcio. Pero, de esta forma, podemos obtener argón neutro, el cual al no poseer carga se vuelve invisible para el analizador de masas. Este es un ejemplo de los distintos mecanismos de reacción o colisión que se pueden producir dentro de la celda, que dependerán del gas de colisión, de los iones y del múltiplo utilizado. Otros mecanismos son, por ejemplo: [6]

- Transferencia de protones: el ion que interfiere en el espectro transmite un protón al gas de reacción, dando lugar a un átomo neutro.
- Transferencia de átomos de hidrógeno: se obtiene un ion de masa mayor, debido a que un átomo de hidrógeno se transfiere al ion de interferencia.
- Reacciones de asociación molecular: se forma un ion molecular al unirse un ion de interferencia con un átomo o molécula neutra.
- Fragmentación por colisión: fragmentación de un ion poliatómico debido a múltiples colisiones con el gas de colisión.

Hay analizadores de masas que no poseen una celda de colisión como tal, es decir, no poseen una celda presurizada donde eliminar las interferencias. Estos dispositivos inyectan el gas de reacción directamente en la abertura del cono del Skimmer. [6]

Debido a estos mecanismos se pueden producir otras reacciones y colisiones que pueden llevar a producir más especies que produzcan interferencias. Para discriminar las interferencias espectrales adicionales hay dos formas: [6]

- Mediante mecanismos de colisión con gases no reactivos y discriminación de energía cinética (KED).
- Mediante mecanismos de reacción con gases altamente reactivos y discriminación por filtrado de masa.

El primer método consiste en hacer colisionar los iones con moléculas formadas por átomos de baja masa, como por ejemplo el hidrógeno o el helio. Los iones poliatómicos, causantes de las interferencias, experimentan múltiples colisiones con el gas de colisión, en comparación con los demás iones; debido a su mayor sección eficaz de colisión. Debido a estos, los iones interferenciales pierden energía, mediante las colisiones, y no son capaces de atravesar la barrera de potencial, mientras que el resto de los iones si poseen la energía necesaria para ello. [6]

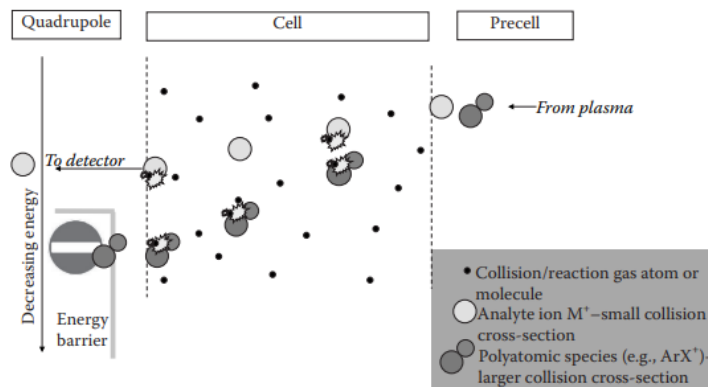


Ilustración 11: Esquema de una celda de colisión donde los iones poliatómicos interferenciales mediante colisiones con gases no reactivos y el método KED. [6]

El otro mecanismo consiste en utilizar un cuadrupolo como un filtro selectivo de paso de banda, el cual a través de campos electromagnéticos permite el paso de iones que únicamente posean masas entre unos valores determinados. [6]

Espectrometría de masas -MS-

La espectrometría de masas es un procedimiento experimental a través del cual podemos obtener la composición de distintas muestras. Obteniendo el número de partículas, para cada valor de masa, que componen la muestra. Es decir, para cada valor de masa atómica, característica de cada isótopo, obtenemos un número de cuentas. De esta forma, podemos

saber la cantidad relativa de cada elemento y conocer así su composición, su fórmula química, la existencia de impurezas... [7]

Este tipo de espectrometría posee utilidad en cualquier campo de investigación tanto física, química, biológica hasta la medicina. Algunos ejemplos donde se aplica este análisis:[7]

- Determinación de abundancia isotópica en residuos nucleares.
- Análisis medioambientales: composición de la atmósfera para comprobar si existe la presencia de alguna determinada partícula de interés, por ejemplo, las partículas radioactivas, que puedan afectar a los seres vivos.
- Determinación de la composición de la atmósfera y el suelo en misiones espaciales

En general, este procedimiento puede ser útil siempre que se quiera saber la composición elemental o molecular de un medio, obtener idea de sus energías de ionización, etc.

Analizador de masas

El analizador de masas es el dispositivo encargado de separar los iones en función de su masa, (concretamente en función de su relación masa-carga), para que así posteriormente, el detector genere pulsos eléctricos en función del número de cuentas recibidas para cada valor de m/z .

Una de las características clave de los analizadores de masa es la resolución. La resolución indica la diferencia de masas que el analizador es capaz de discriminar. Es decir, indica la capacidad de distinguir distintas masas. La resolución se define como: [15]

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

Ecuación 1

Donde m es la masa del primer pico y Δm es la diferencia de masas entre dos consecutivos resueltos. A mayor resolución, mayor capacidad de separar distintos iones. Por ejemplo, una resolución de 4000 nos permite diferenciar como mucho iones con masas 400 uma^{11} y $400,1 \text{ uma}$. A la hora de hablar sobre la resolución de distintos dispositivos se suele indicar por el ancho de un pico al 10% de su altura. [6][15]

Existen tres modelos de analizadores: filtros de masas cuadrupolares, sectores magnéticos de doble enfoque y espectrómetros de masas de tiempo de vuelo.

¹¹ uma: unidad de masa atómica, unidad de masa definida como la 1/12 parte de la masa del átomo neutro carbono 12, equivalente a $1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$.

Analizador de masas cuadrupolo

Los primeros analizadores de masa utilizaban esta tecnología, y hoy en día constituyen el 90% de los dispositivos ICP-MS utilizados en la actualidad. Un cuadrupolo está constituido por cuatro varillas metálicas de acero inoxidable o molibdeno recubierto con cerámica, para así evitar la corrosión. Por estas varillas circula una corriente con una frecuencia de entre 2 y 3 MHz. En las varillas se coloca por pares opuestos corriente continua y corriente alterna. En función de la relación CA/CC (corriente alterna/corriente continua) los iones con una determinada relación masa-carga circulan por el medio de las cuatro varillas hasta alcanzar el detector, donde se obtendrá un pulso eléctrico por ion recibido. Los demás iones, pasarán por los huecos entre las varillas y serán expulsados. Este proceso se va repitiendo para todos los analitos hasta completar todo el espectro. [7][15]

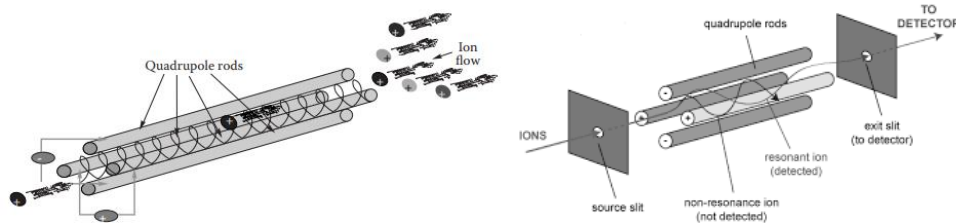


Ilustración 12: Esquema del funcionamiento de un analizador de masas mediante cuadrupolos. Los iones con la relación m/z adecuada (en función de la relación entre CA y CC) llegan al detector, mientras que el resto de los iones no son capaces de alcanzarlo. [6] [15]

Estos detectores poseen resoluciones comprendidas entre el 0,7 y 1.0 uma, un valor de $R = 300$ aproximadamente. [6]

Analizador de masas de sector magnético de enfoque simple y de doble enfoque

Este tipo de analizadores se desarrollaron con el objetivo de poder realizar espectrometría de masas, pero con una resolución mayor en comparación con la dada por los analizadores de cuadrupolo. Poseen valores de resolución que pueden llegar a alcanzar valores de 10.000, más del triple que la resolución de espectrometría por cuadrupolo. Estos dispositivos permitieron detectar con mayor facilidad elementos como el hierro, el potasio o el arsénico. [6]

Después de la ionización, los iones entran en el analizador con una elevada velocidad. A estos iones se les aplica un campo magnético, perpendicular a la dirección de movimiento de los iones. Este campo puede ser generado por un imán o por un electroimán¹². Este campo magnético

¹² Electroimán: imán donde el campo magnético generado es debido a una corriente eléctrica al estar conectado a una fuente de alimentación. Si no circula corriente, no posee campo alguno. Estos sistemas permiten variar el campo magnético generado simplemente controlando la intensidad de la corriente eléctrica.

obliga a los iones a tomar trayectorias circulares, cuyo radio dependerá del campo magnético aplicado y de la relación m/z , por la relación: [16]

$$r = \frac{1}{B} \sqrt{2v \frac{m}{z}}$$

Ecuación 2

Como podemos ver, para un campo magnético constante, considerando que todos los iones tienen velocidades similares, el radio será distinto en función de su m/z (si todos los iones están ionizados en un mismo grado, la diferencia será debida únicamente a sus masas). Así, en función de su radio, se puede conocer el ion detectado. [16]

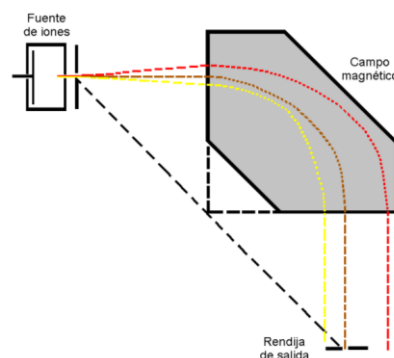


Ilustración 13: Esquema de un analizador por sector magnético de enfoque simple. [16]

Estos dispositivos que poseen un imán o electroimán, se les define como analizadores de enfoque simple. Existen además otros instrumentos, denominados analizadores de doble enfoque, en los cuales, además de generar un campo magnético, se genera un campo eléctrico que trabaja también como deflector. De esta forma se eliminan las aberraciones en las direcciones y en las energías de los iones producidas en los analizadores de enfoque simple. Este deflector electrostático permite a los iones tomar trayectorias curvas. A la salida de este, se coloca una rendija de forma que únicamente los iones con una determinada energía (y por ello, con un determinado radio) la atraviesen, de esta forma se alcanzan las altas resoluciones antes mencionadas. [17]

En función de si el deflector electrostático se coloca antes o después del deflector magnético tenemos dos tipos de analizadores: de geometría directa (deflector electrostático primero) y el de geometría indirecta (el deflector magnético primero). [17]

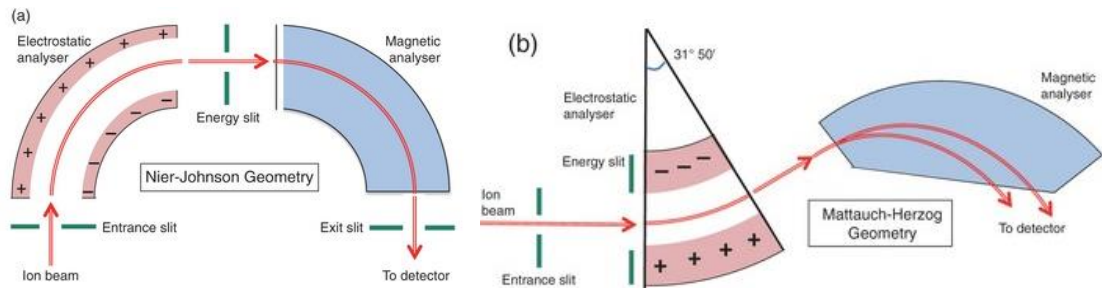


Ilustración 14: Distintos esquemas de analizadores de doble enfoque en geometría directa. [18]

Analizador de masas por tiempo de vuelo

Estos analizadores se basan en que los iones más ligeros tardan un tiempo menor en recorrer la misma distancia que otros iones más pesados, siempre que tengan energías cinéticas muy similares. Por ello, los iones más ligeros llegarán antes al detector, y en función del tiempo que tarden en llegar a este puede reconocer la masa de estos, y así obtenemos un espectro de masas. Las ventajas de estos detectores radican en que: [7]

- Poseen un rango de detección m/z muy amplio, prácticamente ilimitado.
- Su diseño y construcción es relativamente sencillo. Este tipo de analizadores poseen una alta capacidad para detectar elementos en las muestras cuyas concentraciones son mínimas.
- Poseen una alta sensibilidad debido a la alta transmisión de iones.
- Como los demás analizadores, nos permite obtener espectros a través de muestras de iones generados en ablaciones láser.

A los iones se les aplica un campo eléctrico que provoca una aceleración de estos. La energía cinética que en este caso tendrán los iones vendrá dada por el campo eléctrico:

$$T = E_{\text{eléctrica}}$$

Ecuación 3

Y la energía eléctrica dependerá del nivel de ionización del átomo, por ello la carga de este será n veces la carga del electrón (e).

$$T = E_{\text{elec}} = zeU = \frac{1}{2}mv^2$$

Ecuación 4

Donde U es la diferencia de potencia entre los dos extremos de la zona de aceleración.

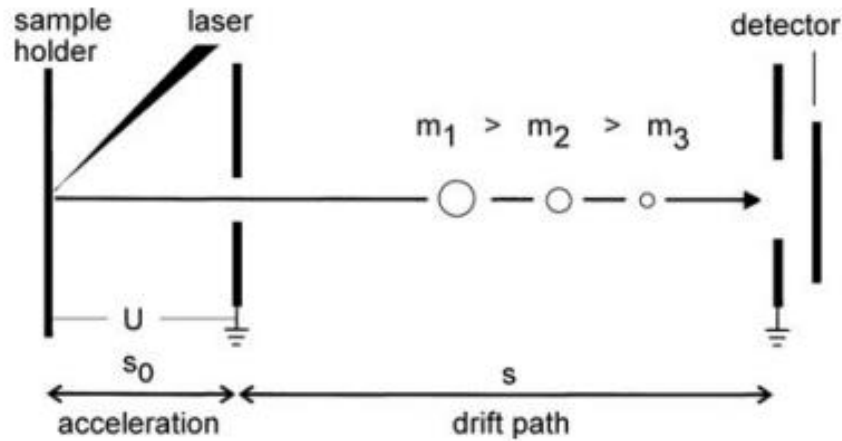


Ilustración 15: Esquema del funcionamiento de un detector de tiempo de vuelo. Los iones se aceleran, debido al campo eléctrico del potencial U , a medida que recorren la distancia s_0 . Posteriormente recorren s a velocidad constante. [6]

Vamos a ver como depende la velocidad en función de la masa y la carga, despejando la velocidad de la ecuación anterior: [7]

$$v = \sqrt{\frac{2zeU}{m}}$$

Ecuación 5

Como podemos ver la velocidad depende de la relación m/z como $v \propto \sqrt{z/m}$, y en el caso de que tengamos una única ionización en el átomo: [7]

$$v \propto \sqrt{m^{-1}}$$

Ecuación 6

De ello se puede deducir que cuanto más pesado sea el ion, se moverá a menor velocidad y por ello, tardará más tiempo en recorrer la distancia s que hay entre el detector y el punto final del recorrido de aceleración. Y por ello, el tiempo que van a tardar las partículas en llegar al detector: [7]

$$t = \frac{s}{v} \rightarrow t = \frac{1}{\sqrt{2eU}} \sqrt{\frac{m}{z}}$$

Ecuación 7

Y como era ya comentado, a mayor masa del ion más tiempo tardará en llegar al detector, permitiéndonos separar los iones en función de su masa atómica; para así obtener un espectro completo. [7]

Existen dos tipos de analizadores de tiempo de vuelo, en función de cómo se disponga el tubo de vuelo¹³, en línea con el haz de iones u ortogonal a este. Estos últimos son los únicos que se siguen empleando en la actualidad. [6]

Como se ha comentado ya, es necesario que todos los iones posean la misma energía cinética inicial antes de entrar en el tubo de vuelo, pero después de la ionización; los iones pueden tener velocidades y direcciones del movimiento muy dispares, con una energía media del paquete de iones de 10 eV por ion. Una de las formas para reducir el efecto de tener diferentes energías en los iones es aplicar potenciales de aceleración elevados, de entre 10 y 30 kV. Pero estos voltajes no mitigan del todo la diferencia de energías inicial, para ello antes del detector se coloca un dispositivo que permite igualar en el tiempo todas las partículas independientemente de su energía inicial. Este dispositivo se denomina reflector o reflectrón. En la siguiente imagen se puede observar el esquema de funcionamiento de un analizador de masas de este tipo. [7]

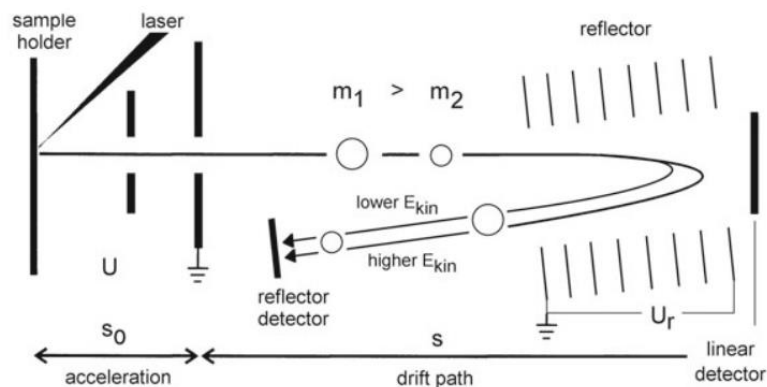


Ilustración 16: esquema de funcionamiento de un analizador de masas por tiempo de vuelo con reflector o reflectrón. [6]

El reflector es un conjunto de electrodos que generan campos eléctricos crecientes, cuyo voltaje provoca el retroceso de los iones y los dirige hacia el detector. Para evitar que ningún ion escape de la acción del reflector, el campo eléctrico que genera, en su punto máximo, es 1,05-1,10 veces el voltaje de aceleración de los iones. [7]

Los iones entran en el reflectrón, y debido al campo eléctrico generado por este, a medida que penetran en él, pierden energía cinética hasta que la energía electrostática se anule con esta.

¹³ Tubo de vuelo: parte del analizador de masas donde los iones son acelerados por un campo eléctrico y posteriormente se les deja circular libremente con una trayectoria rectilínea uniforme.

Cuanta mayor sea la energía cinética del ion, más penetrará en el reflector y, por ende, más tiempo pasara dentro de este. Esto provoca una corrección del tiempo de vuelo y solucionando el problema de las distintas energías iniciales de los iones, además de aumentar considerablemente la resolución del equipo. [7]

Existen dos tipos de analizadores de tiempo de vuelo, en función de cómo se disponga el tubo de vuelo¹⁴, en línea con el haz de iones u ortogonal a este. Estos últimos son los únicos que se siguen empleando en la actualidad. [6] [7]

Detectores

Después de separar los distintos iones se necesita obtener una señal eléctrica, la cual un equipo electrónico sea capaz de procesar y poder así obtener el espectro. Los detectores son los encargados de captar los iones recibidos y proporcionar una señal eléctrica en función del número de iones detectados y de su masa. Al colocar el equipo de forma ortogonal a la dirección del haz de iones impide que las especies neutras alcancen el detector. Además, la construcción ortogonal proporciona una mayor resolución. Posteriormente a generar una señal eléctrica, a partir del impacto de los iones, se transforma en una señal electrónica, obteniendo el espectro final. [6][7][16][17]

Los principales dispositivos de detección se encuentran a continuación:

Copa de Faraday

La copa de Faraday consiste en una placa metálica, el electrodo, la cual transfiere electrones a los iones cuando estos inciden sobre ella, de forma que los iones se neutralizan. La señal se obtiene a través del voltaje con el que se alimenta al electrodo para que este sea capaz de neutralizar a todos los electrones. De esta forma se puede saber el número de iones que llegan al detector. Este detector posee una baja sensibilidad, debido a que las corrientes generadas son muy débiles, además de realizar respuestas lentas. [16][17]

Multiplicador de electrones

El multiplicador de electrones trabaja prácticamente igual que un tubo fotomultiplicador. Los iones alcanzan una placa recubierta por óxidos de tierras raras, denominada dínodo, la cual libera una corriente de electrones en función de la energía cinética de los iones. Los electrones liberados son acelerados bajo un potencial eléctrico hasta que alcanzan una nueva placa, donde se liberan nuevos electrones. Estos electrones son acelerados e inciden sobre una tercera placa y así sucesivamente, dando lugar a una cascada de electrones, multiplicando la señal eléctrica

¹⁴ Tubo de vuelo: parte del analizador de masas donde los iones son acelerados por un campo eléctrico y posteriormente se les deja circular libremente con una trayectoria rectilínea uniforme.

por un factor de entre 10^6 y 10^8 . El principal inconveniente de este detector es que la señal final amplificada y la señal inicial no son proporcionales, por lo que no es un buen instrumento en la necesidad de una exactitud elevada. Pero su ventaja radica en su rapidez de detección, ya que su velocidad de respuesta es de 50 ns. [15][16][17]

En la anterior descripción se ha considerado que el multiplicador de electrones está constituido por distintas placas metálicas, pero estas se pueden sustituir por un tubo metálico continuo, denominado multiplicador de dinodo continuo o *channeltron*. [6][7][17]

Este detector está constituido por un tubo de vidrio curvo en forma de corneta, cuyo interior esta recubierto por óxido de plomo (semiconductor). En la entrada de este dispositivo se aplica un potencial positivo y en el otro extremo un potencial de tierra, de esta forma los electrones liberados son conducidos hacia el interior. En el camino hacia el interior del tubo, los electrones, cada vez con mayor E_c , chocan con las paredes liberando más electrones, provocando las cascadas ya mencionadas. Al final del tubo se encuentra el cono colector conectado al preamplificador. [6][17]

Detector de conversión fotónica

La forma de detección de estos dispositivos se basa en fenómenos de fosforescencia. Los iones inciden sobre un dinodo inicial, liberando una corriente de electrones. Estos electrones son acelerados por un voltaje y son dirigidos hacia una pantalla fosforescente. Esta al recibir el impacto de electrones libera una cascada de fotones que se dirigen hacia un fotomultiplicador, donde la señal se amplifica y se digitaliza. La ventaja de estos detectores es su elevada sensibilidad, su velocidad de respuesta y su duración. Esto último es debido a que el desgaste provocado por los impactos de electrones y fotones es menos abrasivo que el choque directo de iones en el fotomultiplicador. [15][17]

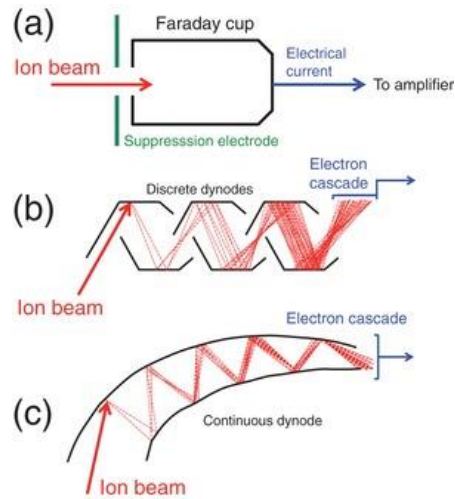


Ilustración 17: Distintos dispositivos de detección de iones: a) Copa de Faraday, b) Multiplicador de electrones, c) Channeltron. [18]

Placa multicanal

Este detector, denominado *Multichannel Plate* o *Channel Electron Multiplier Array*, es un dispositivo constituido por múltiples micromultiplicadores de dinodo continuo o *channeltrons*. Los iones inciden sobre la superficie de los micromultiplicadores o microcanales, produciendo la cascada de electrones en el interior de estos. Cada microcanal posee un diámetro que oscila entre 4 y 25 μm . Estos detectores se utilizan mayoritariamente junto a detectores de tiempo de vuelo. [17] [19]

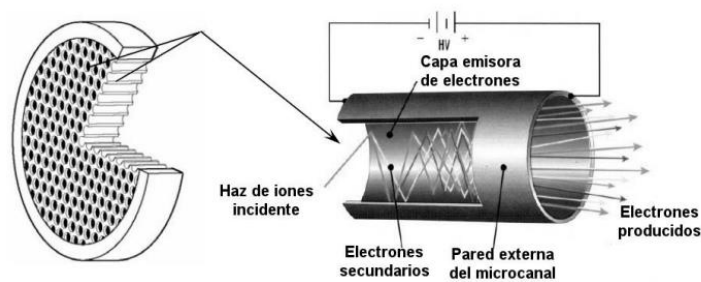


Ilustración 18: Esquema de un detector MCP. [19]

Sistemas de vacío

Todos los analizadores trabajan en vacío, para impedir que el haz de iones choque con átomos que conformen la atmosfera, lo que podría dar lugar a interferencias espectrales e interferencias de los campos eléctricos y magnéticos empleados. Para ello se necesitan bombas de vacío que sean capaces de extraer todo el aire del interior del equipo, alcanzando vacío de 10^{-5} torr. Se necesita de dos bombas de vacío: las bombas rotatorias que hacen un vacío previo y las bombas de alto vacío, que pueden ser bombas difusoras o bombas turbomoleculares.

Bombas difusoras

Las bombas difusoras trabajan con aceite. Este es calentado a través de una placa calefactora eléctrica. El aceite al calentarse se evapora ascendiendo por los tubos concéntricos del interior de la bomba hasta salir en forma de chorro supersónico hacia el interior de las paredes de la bomba. Las paredes de la bomba están refrigeradas por un circuito de agua lo que condensa el aceite haciendo que este descienda por las paredes hasta alcanzar el calefactor y se vuelva a producir el proceso. En el camino desde los tubos interiores hacia la pared de la bomba, el aceite capta las partículas de la atmósfera, de forma que a medida que se repite el proceso va aumentando el vacío dentro de la cámara. A medida que se realiza el proceso, el aceite más volátil (aceite con partículas captadas de la atmósfera) son eliminados por la bomba rotatoria, mientras que las partículas menos volátiles de aceite (aceite más puro) se queda en el interior de la bomba difusora. [17]

Estas bombas presentan un funcionamiento y un mantenimiento sencillo, pero su principal desventaja es que el aceite puede contaminar los resultados, apareciendo trazas de contaminación en el espectro final de la muestra. [16]

Bombas turbomoleculares

Las bombas turbomoleculares poseen una turbina que gira con una velocidad de entre 60.000-90.000 revoluciones por minuto. Las partículas de aire, debido a la fuerza generada por la turbina, se mueven hacia esta. Cuando las partículas chocan con las aspas aumentan su velocidad en la dirección de bombeo. La máxima eficiencia de bombeo se consigue cuando la velocidad de las turbinas es del mismo orden que la velocidad de agitación térmica de las partículas del aire, consiguiendo las condiciones de flujo molecular. [16][17]

Las características de este tipo de bombas son contrarias a las de las bombas difusoras, no presentan contaminaciones en los espectros, pero su costo es mayor y su mantenimiento más complicado.

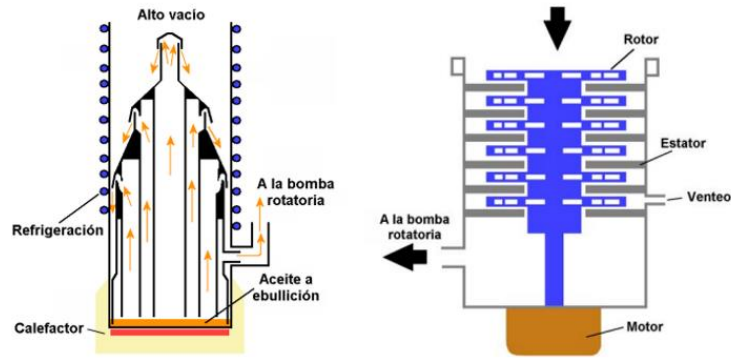


Ilustración 19: Esquema de funcionamiento de las bombas de espectrometría de masas: a) Bomba difusora b) Bomba turbomoleculares. [16]

Puerta de iones Bradbury-Nielsen

En ocasiones, interesa evitar la llegada de determinados iones al detector, ya que puede suceder que para determinadas líneas del espectro el número de iones que alcanzan el detector sea tan elevada que este se sature. Para evitar la llegada de estos iones se utiliza una puerta de iones Bradbury-Nielsen.

Este dispositivo consta de una serie de cables metálicos paralelos transversales al haz de iones. Si estos cables poseen campos opuestos (estadio denominado puerta cerrada) por pares provocan la desviación del haz de iones impidiendo que estos alcancen el detector. En cambio, si el campo en los electrodos es nulo (puerta abierta), no se produce una desviación del haz de iones por lo que estos alcanzan el detector. [23]

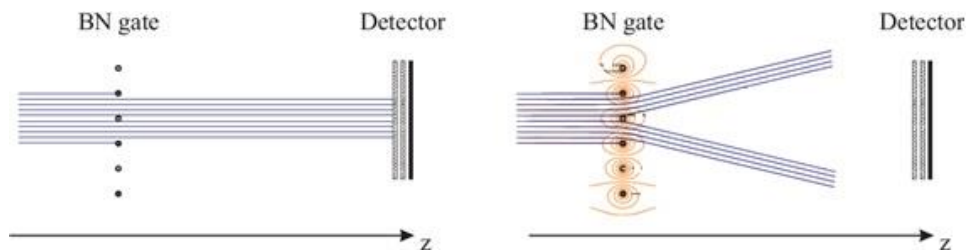


Ilustración 20: Esquema del funcionamiento de una puerta de iones Bradbury-Nielsen: a) Puerta abierta b) Puerta cerrada. [23]

Aplicaciones del ICP-MS

EL sistema ICP-MS posee un gran abanico de campos de aplicación, que están continuamente en ampliación. Además, un único laboratorio que posea un sistema de ICP-MS no tiene por qué estar especializado en un único segmento, sino que puede realizar trabajos de distintas disciplinas; aunque también existen laboratorios implicados en investigación o especializados en

un campo concreto. En el siguiente gráfico se pueden observar las distintas disciplinas donde podemos encontrar aplicaciones para el ICP-MS. [6]

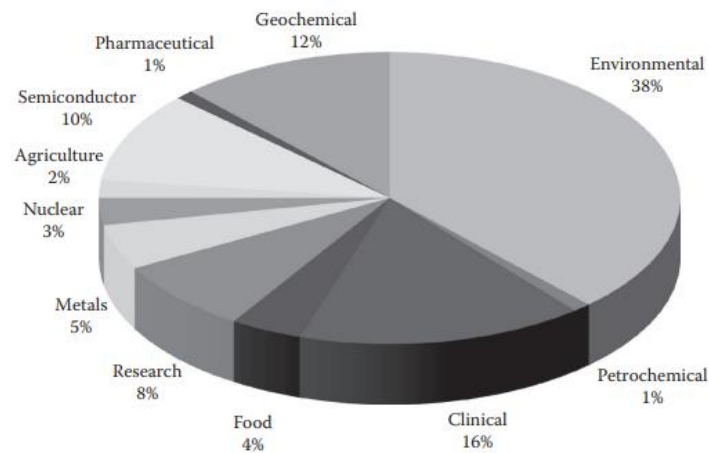


Ilustración 21: Campos de aplicación del ICP-MS. [6]

Ahora, vamos a desglosar brevemente sus aplicaciones en las distintas disciplinas.

Medioambiental

Como se puede observar en el gráfico anterior, su principal aplicación radica en el campo medioambiental. En este campo se busca encontrar trazas de elementos en todo tipo de aguas, potables, residuales, subterráneas... Y también en desechos, lodos, suelos y en la atmósfera que respiramos.

Los elementos que se buscan son contaminantes inorgánicos en el agua, como lo son el aluminio, el magnesio, el hierro, la plata, el zinc y el arsénico; entre otros. Además de observar la presencia de oligoelementos¹⁵ en aguas marinas. [6]

En los sólidos se busca la presencia de metales contaminantes en residuos peligrosos, industriales, suelos y lodos. [6]

En medios gaseosos, se analiza el nivel de contaminación de los gases industriales, por ejemplo, se busca desulfuración de los gases de combustión de centrales eléctricas. [6]

Biomédica

Los subcampos donde el ICP-MS posee una utilidad considerable son la toxicología, patología, nutrición, medicina forense e higiene ocupacional. Donde, en todos ellos, se busca principalmente trazas de oligoelementos.[6] Ejemplos de aplicaciones:

¹⁵ Oligoelementos: Elementos que se encuentran en pequeñas proporciones en los seres vivos, y que su exceso como su falta, puede ser perjudicial o incluso mortal.

- Identificación de sustancias tóxicas en sangre, cuyo origen es debido a la contaminación del entorno industrial y general del individuo.
- Análisis de orina.
- Análisis de tejidos para la búsqueda de enfermedades.
- Correlacionar la cantidad de Pb en sangre con la cantidad de Pb en agua potable.
- Análisis de muestras de cabello para determinar la abundancia de vitaminas y de nutrientes esenciales.

Geoquímica

En geoquímica, se busca analizar la composición de minerales, gemas, la búsqueda de tierras raras... En este campo, una de las principales dificultades que entraña la aplicación del ICP-MS es la búsqueda de una exactitud en las medidas y una sensibilidad muy elevada. Debido a que interesa detectar incluso aquellos elementos cuya presencia es mínima. Las principales aplicaciones son la detección de tierras raras, análisis de muestras de rocas, la prospección geoquímica y estudios de radioisótopos. [6]

En este campos, es donde resulta más interesante utilizar la ablación láser (LA) junto al ICP-MS. Ya que de esta forma se consigue analizar sustancias, cuya detección por medios ópticos resulta desafiante, tales como la calcita, el cuarzo y el vidrio; entre otros. La combinación LA-ICP-MS permite obtener análisis de alta calidad sin interferencias. [6]

Otros campos

- Nuclear: en este segmento, se busca detectar partículas radioactivas en residuos y aguas, así como analizar el impacto medioambiental que genera una central nuclear. Por ejemplo: determinación de radionucleidos en uranio enriquecido y analizar las trazas de uranio en los residuos de vidrio utilizados para el aislamiento de los residuos nucleares. Por el lado medioambiental y médico, se analizan muestras de lodos, tierras... de zonas que han experimentado ataques nucleares y así comprobar la seguridad en esas zonas.[6]
- Semiconductores: junto al segmento geoquímico, es el campo con mayor exigencia sobre esta técnica, debido a la disminución del tamaño de los dispositivos electrónicos y de la inminente necesidad de mejorar sus prestaciones. Por ejemplo, en este campo, su utilidad radica en encontrar trazas mínimas de metales contaminantes sobre las obleas de silicio. [6]

Las Gemas

Las gemas son sustancias naturales e inorgánicas talladas, cuya belleza, durabilidad y rareza les dan un valor geológico y/o económico interesante. Estas piedras en general poseen un origen natural, donde las propias condiciones ambientales en una determinada época han favorecido en la formación de estos materiales con características muy concretas. También pueden fabricarse gemas sintéticas, pero no es una síntesis desde cero del material, sino que consiste en comprimir y calentar polvo o fragmentos de gemas naturales. Las gemas se clasifican generalmente por su composición, siendo la clasificación mineralógica más utilizada la de Strunz¹⁶. Las gemas utilizadas en este experimento son esmeraldas, zafiros y turmalinas. [10]

Zafiro

El zafiro es un óxido simple, es decir, su origen está en la unión del átomo de oxígeno con un elemento metálico. Concretamente, el zafiro, junto al rubí, es un corindón (Al_2O_3). Este óxido en estado puro es incoloro, pero la presencia de impurezas le proporciona color, y en función de la naturaleza de estas, obtenemos sus dos variedades mineralógicas; el rubí y el zafiro. [11]

El zafiro es de color azul variable, debido a la presencia de Fe^{2+} y Ti^{4+} . Los zafiros que únicamente presentan estos dos iones se conocen como Tipo I; mientras que, si presentan únicamente Fe^{2+} , se conocen de Tipo II. Entre nuestras muestras, se encuentra un zafiro de color naranja, denominado zafiro de fantasía (que pueden presentar una gran variedad de colores), debido a la presencia de Fe^{3+} y Cr^{3+} . [11]

Propiedades del zafiro: [11]

- Propiedades físicas: posee una dureza elevada, de valor 9 en la escala de Mohs, además de una elevada densidad, siendo de las gemas con mayor peso específico.
- Los zafiros azules, verdes y amarillos no presentan fluorescencia¹⁷ debido a la abundancia de hierro. El resto de los zafiros pueden presentar fluorescencia roja o anaranjada.

¹⁶ Clasificación de Strunz: es un sistema de organización de los minerales a partir de su composición química. Se clasifican los minerales en 9 grupos en función de si son elementos nativos, sulfuros, sulfosales, halogenuros...

¹⁷ Fluorescencia: capacidad que poseen ciertas sustancias de absorber una determinada radiación electromagnética y, posteriormente, emitir radiación electromagnética con una longitud de onda diferente a la inicial. Por ejemplo, la mayoría de los minerales absorben la luz ultravioleta y posteriormente emiten radiación dentro del rango del visible.

Turmalina

Las turmalinas son ciclosilicatos que contienen boro, aluminio, silicio, cationes y grupos hidroxilo¹⁸. La turmalina se caracteriza por poseer propiedades piroeléctricas¹⁹ y piezoeléctricas²⁰. Debido a su piroelectricidad, si estas gemas están bajo el sol o bajo una fuente de radiación, pueden ser capaces de atraer el polvo. Por ello es recomendable tenerlas cubiertas para evitar su contaminación en el laboratorio, sobre todo en este experimento donde el estudio se realiza sobre su superficie. La turmalina es la gema con mayor gama de colores, incluso una misma piedra puede presentar dos, tres o más colores. [11]

Propiedades de la turmalina: [11]

- Posee una dureza en la escala de Mohs de 7-7,5; no tiene exfoliación y posee un peso específico ²¹de 3,0-3,25.
- Además de la piezoelectricidad y la piroelectricidad, poseen una propiedad denominada pleocroísmo, por la cual, en función de la dirección de la luz incidente, la gema puede experimentar una coloración distinta.
- Fluorescencia: en general, las turmalinas son inertes a la radiación ultravioleta, a excepción de las rubelitas y las dravitas con un poco de hierro.

El origen de las turmalinas es debido al magmatismo granítico con los principales yacimientos en Australia, Brasil, Estados Unidos, centro-sur de África y Sri Lanka. [11]

Esmeralda

La esmeralda es un ciclosilicato de aluminio y berilio, de color verde hierba debido al cromo y/o al vanadio. Su color no es homogéneo, si no que presenta variabilidad en tonalidad por toda su superficie. [11]

Propiedades: [11]

- Posee una dureza de 7,5 en la escala de Mohs, pero poseen una elevada fragilidad. Poseen un peso específico de 2,72.

¹⁸ Grupo hidroxilo: grupo funcional formado por un átomo de oxígeno y otro de hidrógeno.

¹⁹ Piroelectricidad: propiedad que poseen algunos materiales, los cuales al experimentar cambios de temperatura cambian su polarización eléctrica, induciendo un campo eléctrico en su interior.

²⁰ Piezoelectricidad: propiedad de materiales, que, en condiciones de compresión mecánica, adquieren una diferencia de potencial entre las caras de su superficie.

²¹ Peso específico: es el peso de una sustancia por cada unidad de volumen que ocupa: $\gamma = \frac{m \cdot g}{V}$ donde g es la aceleración de la gravedad. Se mide en el SI en $\frac{g}{s^2 m^2}$.

- Poseen un espectro de absorción del cromo (doblete en el rojo), líneas en el rojo, naranja y azul, y absorción parcial en el amarillo, azul y violeta.
- Las esmeraldas pueden llegar a presentar fluorescencia de color rojo oscuro.

El origen de las esmeraldas puede ser hidrotermal o gracias al metamorfismo de rocas metamórficas con cromo o por metamorfismo de contacto con influencias hidrotermales. [11]

Los yacimientos de esmeraldas se pueden encontrar en Latinoamérica, en Colombia y Brasil, en el este africano, en Rusia y en Australia. [11]



Ilustración 22: Ejemplos de gemas: turmalina turquesa, zafiro y esmeralda. ²²

LA-ICP-MS para el estudio de gemas

La aplicación de este procedimiento de análisis de composición ya se ha aplicado en anteriores ocasiones dentro del campo de la gemología, aunque con algún cambio respecto a nuestro equipo experimental. Los análisis de gemas mediante LA-ICP-MS realizados anteriormente se llevaban a cabo con analizadores de masa de cuadrupolo, mientras que nosotros vamos a utilizar un analizador por tiempo de vuelo. Los principales estudios de gemología donde se aplica este procedimiento radican en analizar composiciones, contaminaciones metálicas y presencia de impurezas, y ligado a esto, estudio de su origen geográfico. Esta técnica es capaz de analizar trazas de berilio, que otros procedimientos no son capaces, debido a la baja masa que posee este elemento. Además, también es útil para analizar oligoelementos, cuya aplicación directa es detectar el origen geográfico de la muestra. [20]

²² <https://www.juwelo.es/media/wysiwyg/lexico-de-gemas/Zafiro-AAA-TANZANIAN.jpg>
<https://vivescortadaimport.com/diccionario-minerales/minerales/esmeralda/index.php>

Otros métodos de análisis de gemas

Otros métodos empleados para la caracterización de gemas donde la naturaleza del proceso no produce daño alguno sobre la muestra son el EDXRF (fluorescencia de rayos X de dispersión de energía), SEM-EDS (espectroscopia de rayos X de dispersión de energía para microscopios electrónicos de barrido), EMPA (microsonda electrónica de barrido) y la espectroscopia Raman. El primero de ellos consiste en identificar la composición gracias a la radiación secundaria de rayos X emitidos por la muestra al estar sometida a un haz de rayos X. El SEM/EDS, aplica un haz de electrones y recoge la radiación secundaria de rayos X originada por la interacción electrón-muestra. Mediante el proceso EMPA, a la muestra se le incide con un haz de electrones y se recogen los rayos X característicos emitidos por los distintos elementos que constituyen la muestra. La diferencia entre estos dos últimos métodos radica principalmente en el dispositivo utilizado, el SEM/EDS utiliza un microscopio de barrido y el EMPA utiliza una microsonda electrónica. El efecto Raman consiste en el cambio que experimenta una radiación en su longitud de onda al atravesar una muestra transparente. Este cambio en la longitud de onda es característico de la muestra. [1][20][21]

Estos procedimientos la ventaja que tienen es que no son dañinos para la estructura, no hay procesos de ablación sobre sus superficies, simplemente se basan en la excitación de los átomos que lo conforman. Pero, por otro lado, los métodos EDXRF, SEM-EDS y espectroscopia Raman solo nos dan la composición de las gemas de forma cualitativa. Es decir, mediante estos procedimientos únicamente podemos conocer que átomos conforman su estructura, pero no podemos saber cuál es la cantidad de cada uno. El único proceso que nos da de forma cuantitativa la composición es el EMPA, para átomos entre el berilio y el uranio. [1]

Las técnicas anteriores son procesos que no producen daño alguno sobre la muestra. Las técnicas microdestruktivas que se utilizan son aquellas que emplean láseres como sistemas de ablación, como el proceso aplicado, el LA-ICP-MS, hay otros procedimientos denominados SIMS (espectroscopia de masas de iones secundarios) y LIBS (espectroscopia de plasma inducida por láser). [1]

El SIMS consiste en bombardear con iones altamente energéticos la superficie de la muestra, dando lugar a la emisión de iones, átomos y moléculas que componen su estructura. Estos iones son dirigidos hacia un detector de masas, gracias a un campo eléctrico. El método LIBS, consiste en incidir con un láser de alta potencia sobre la superficie de la muestra y provocar el arrancado de una pequeña parte de su superficie, dando lugar a un plasma de corta duración. Gracias al plasma, se excitan los átomos del aerosol generado en la ablación. Su posterior desexcitación

da lugar a la emisión de fotones. En función de la intensidad de los haces de luz emitidos y su longitud de onda (su energía), podemos conocer el tipo de elementos y en qué cantidad cada uno componen a la muestra.

Comparativa entre LA-ICP-MS, SIMS y LIBS

El método LA-ICP-MS es la técnica que posee una sensibilidad y una precisión mayor en comparación los otros dos procedimientos, lo que la hace muy útil para analizar la localización geográfica del yacimiento donde han sido extraídas. En este proceso, junto a SIMS, se puede controlar el tamaño del cráter generado, siendo posible reducir su diámetro hasta las micras. En cambio, en LIBS se necesitan cráteres de 100 μm al menos. [1]

La desventaja del LA-ICP-MS radica en la interferencia entre masas, como ya hemos visto, se debe obtener antes de que las partículas alcancen el detector el fraccionamiento total de estas. Además, podemos sufrir interferencias en el espectro con el aire de arrastre y de la matriz de la muestra. Otra desventaja de este procedimiento es la falta de sistemas de calibración para obtener la composición cuantitativa de distintas muestras. [1]

Además, la diferencia de costo entre los distintos dispositivos es también notable, un sistema LA-ICP-MS se encuentra entorno a los 400.000\$, superado totalmente por SIMS que puede llegar a superar los 1.000.000\$. En cambio, el sistema LIBS oscila entre 50.000\$ y 90.000\$. [1]

En la siguiente tabla se resumen las principales características y diferencias entre los distintos dispositivos ya mencionados.

| | LA-ICP-MS | LIBS | SIMS |
|------------------------------------|-------------------------------|--|-------------------------------|
| <i>Resolución</i> | Muy alta | alta | Muy alta |
| <i>Coste</i> | >400.000\$ | >50.000\$ | >1.000.000\$ |
| <i>Detección de elementos</i> | Múltiples elementos a la vez | Múltiples elementos a la vez manualmente | Múltiples elementos a la vez |
| <i>Focalización de la ablación</i> | Automática con un microscopio | Manual | Automática con un microscopio |
| <i>Límite de detección</i> | >0,1 ppm | >2 ppm | >0,01 ppm |
| <i>Tamaño del "spot"</i> | 5-160 μm | >100 μm | 1-300 μm |
| <i>Profundidad del cráter</i> | >1 μm | >100 μm | Varios μm |

Tabla 2: Características principales de los métodos de caracterización de muestras LA-ICP-MS, LIBS y SIMS [1]

NIST-610 y NIST-612

Estas dos muestras son materiales de referencia estándar (SRM), es decir, son sustancias de las cuales conocemos su composición con una alta precisión en un número determinado de elementos, certificados por el NIST (*National Institute of Standards and Technology*). Por ello, estos materiales nos sirven para conocer la composición del resto de muestras empleadas, ya que al conocer su composición y al obtener experimentalmente las intensidades espectrales para cada elemento, podemos saber qué relación hay entre una cierta cantidad de elementos dentro de la muestra y su intensidad (detallaremos esto más adelante).

Una unidad de NIST SRM 610 o 612 consta de 4 obleas de 3 milímetros de espesor, con un diámetro de entre 12 y 14 mm. Estas muestras poseen 15 valores de concentraciones elementales certificados, aquellos en los que el NIST indica que hay más exactitud en sus valores de fracción de masa. Estos valores se adjuntan en la siguiente tabla: [12][13]

| ELEMENTO | NIST-610 | | NIST-612 | |
|------------------|---------------------------------|-------|-----------------|--------|
| | Fracción de masa (mg/Kg) | | | |
| ANTIMONIO | 415,3 | ± 3,7 | 34,9 | ± 2,2 |
| ARSÉNICO | 340 | ± 20 | 37,4 | ± 2,2 |
| BARIO | 453 | ± 37 | 38,6 | ± 2,6 |
| CADMIO | 244 | ± 22 | 29,9 | ± 4,2 |
| CROMO | 415 | ± 29 | 35,0 | ± 3,3 |
| HIERRO | 458 | ± 9 | 51 | ± 2 |
| PLOMO | 426 | ± 1 | 38,57 | ± 0,2 |
| MANGANESO | 457 | ± 55 | 37,7 | ± 3,8 |
| NIQUEL | 458,7 | ± 4 | 38,8 | ± 0,2 |
| RUBIDIO | 425,7 | ± 0,8 | 31,4 | ± 0,4 |
| SELENIO | 115,2 | ± 2,2 | 16,1 | ± 1,6 |
| PLATA | 268 | ± 29 | 22,0 | ± 0,3 |
| ESTRONCIO | 515,5 | ± 0,5 | 78,4 | ± 0,2 |
| TORIO | 457,2 | ± 1,2 | 37,79 | ± 0,08 |
| URANIO | 461,5 | ± 1,1 | 37,38 | ± 0,08 |

Tabla 3: Valores de masa certificados por el NIST en el SRM-610 y SRM-612. [12][13]

Existen unos valores de referencia que se dan como la máxima aproximación posible al valor real pero que no se encuentran certificados por el NIST. Debido a que no cumplen con los

criterios correspondientes de error estadístico entre las distintas metodologías de medición, a las distintas fuentes de error que no se han tenido en cuentas, etc. [12][13]

| ELEMENTO | NIST-610 | NIST-612 |
|-----------------|---------------------------------|-----------------|
| | Fracción de masa (mg/Kg) | |
| COBALTO | | 35,5 ± 1,2 |
| COBRE | 444 ± 4 | 37,7 ± 0,9 |
| TALIO | 61,8 ± 2,5 | 15,7 ± 0,3 |
| TITANIO | | 50,1 ± 0,8 |

Tabla 4: Valores de referencia para el NIST-610 y el NIST-612. [12][13]

Además, el NIST proporciona valores de información, los cuales son valores de la fracción de masa de varios elementos, pero sin su valor de incertidumbre, debido a la falta de información. [12][13]

| ELEMENTO | NIST-610 | NIST-612 |
|------------------|---------------------------------|-----------------|
| | Fracción de masa (mg/Kg) | |
| BORO | 351 | 32 |
| CERIO | | 39 |
| COBALTO | 390 | |
| DISPROSIO | | 35 |
| ERBIO | | 39 |
| EUROPIO | | 36 |
| GADOLINIO | | 39 |
| ORO | 25 | 5 |
| LANTANO | | 36 |
| LITIO | 488 | 40 |
| NEODIMIO | | 36 |
| POTASIO | 461 | 64 |
| SAMARIO | | 39 |
| TITANIO | 437 | |
| ITERBIO | | 42 |
| ZINC | 433 | |

Tabla 5: Valores de información en el NIST-610 y el NIST-612. [12][13]

OBJETIVOS Y MOTIVACIONES

Este trabajo de fin de grado consiste en analizar la composición de distintas gemas a través de procesos de ablación láser, exactamente LA-ICP-MS. Los objetivos de análisis son:

- Caracterización de distintas gemas a través de LA-ICP-MS. Las gemas de estudio son: zafiros, turmalinas y esmeraldas.
- Además, los estudios realizados en gemología por experimentación de ablación láser junto con espectroscopia de masas se aplicaban con analizadores de masas de cuadrupolo, mientras que en este trabajo se utiliza un analizador de tipo tiempo de vuelo. Por lo que será interesante analizar las ventajas que nos dará este nuevo analizador en el campo de la gemología.
- Debido a que el analizador es un dispositivo totalmente nuevo, se analiza los problemas que este puede causar en su funcionamiento mientras se tomaban las medidas.
- Además, también estudiaremos los espectros resultantes y explicaremos las discrepancias con el espectro que uno podría esperar. Los espectros esperados tendrán picos de intensidad en los valores exactos de las masas de los elementos presentes en la gema.
- Estudiaremos como el resultado en los espectros de realizar atenuaciones sobre el haz de iones. Las atenuaciones se realizan para poder detectar isotopos cuya elevada abundancia en la muestra pueda llegar a saturar el detector.

EQUIPO EXPERIMENTAL

El equipo experimental empleado forma parte de los servicios científico-técnicos de la Universidad de Oviedo, localizado en el laboratorio de “*Ensayos Medioambientales*” de dicha universidad, en el campus universitario de Mieres. Como ya hemos comentado anteriormente el sistema consta de un láser de femtosegundo y de un espectrómetro de masas de tipo tiempo de vuelo.

En el equipo de ablación láser es un modelo NWRFemto^{UC} de *New Wave Research Division*, perteneciente a ESI (USA). El láser de femtosegundos utilizado es un *Pharos* modelo *PH1-06* de *Light Conversion*. El medio activo de este láser es Yb:KGW, y el bombeo se realiza mediante dos barras de diodos láser. En la siguiente tabla se recogen características del láser.

| | |
|---------------------------------|------------|
| Energía máxima por pulso | 1,5 mJ |
| Frecuencia máxima | 1000 Hz |
| Duración del pulso | <290 fs |
| Perfil del pulso | Gaussiano |
| Polarización | Horizontal |

Tabla 6: características principales del láser de femtosegundo.

El sistema del láser posee una celda de ablación, la cual, gracias a un motor eléctrico, se puede mover en el plano perpendicular a la dirección del haz. Al introducir el gas de arrastre en la celda de ablación se evacua el aire, y así generar una atmósfera únicamente constituida por el gas de arrastre, He. El sistema lleva incorporado una cámara que nos permite observar las muestras y así definir el punto de ablación deseado.

El aerosol generado en la cámara de ablación se dirige hacia el ICP-MS a través de un tubo de poliuretano (tubo de PEEK), gracias al gas de arrastre, el helio.

El dispositivo de espectrometría de masas está constituido por una analizador por tiempo de vuelo y por un detector multicanal MCP. Analizador de masas modelo Vitesse de la compañía *Nu Instruments Ltd.*



Ilustración 23: Dispositivo experimental LA-ICP-MS empleado en el trabajo, indicando las partes principales de este.

Las muestras utilizadas son gemas, exactamente turmalinas, zafiros y esmeraldas; cedidas por el Instituto Gemológico Suizo (SSEF). Además de las muestras NIST-610 y NIST-612, las cuales nos permiten realizar la optimización del equipo en los instantes previos a la toma de datos.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para poder analizar la composición de las gemas, primero se deben obtener los espectros en el laboratorio. Posteriormente, los espectros de masas se tratarán para poder conocer la composición atómica de la muestra.

Obtención de los datos en el laboratorio

Para ello, lo primero que se ha realizado es el encendido del espectrómetro de masa, ya que su encendido tarda 10 minutos aproximadamente. Para ello, se abre el flujo de Ar y se empiezan a generar las radiofrecuencias en la bobina, cuando el sistema informático ve que el dispositivo está listo para funcionar. A través de la sonda genera una chispa, cuya corriente genera el plasma.

Las gemas las localizamos dentro de la cámara de ablación y la situamos en su ranura dentro de la estructura de sujeción del láser. La celda de ablación posee una junta de goma que impide el paso de aire exterior cuando esta se encuentra acoplada al sistema experimental. Posteriormente se introduce el gas de arrastre, He.

Ahora estamos listos para realizar la ablación. El láser posee una cámara con la que podemos observar la superficie de la gema a nivel microscópico. La principal característica de esta cámara es que su punto focal coincide con el del láser. Así podemos seleccionar el punto de la superficie que más nos convenga para realizar la ablación. Una superficie plana, sin rugosidades y lo más perpendicular posible a la dirección del haz. La superficie donde queremos trabajar la podemos escoger gracias a unos motores que posee la celda que nos permiten su movimiento, y así colocar el punto deseado de ablación, en el punto focal del haz.



Ilustración 24: Spots realizados sobre las gemas, de izquierda a derecha: turmalina 88503, zafiro 89276, esmeralda 92342, zafiro 89948A. Tamaño de los cráteres, 40 μm de diámetro.

Las condiciones en las que se realizan las medidas se indican en la tabla 5. Se hacen dos tipos de medidas sobre cada muestra. Una de ellas sin atenuación entre 6-245 uma. La otra medida fue

realizada con una atenuación de, aproximadamente, un factor 35²³, en un rango de 20-245 uma. La atenuación consiste en reducir la intensidad de las señales recibidas. En otras palabras, se reduce el número de partículas que atraviesan el espectrómetro de masas, con el objetivo de que las señales de máxima intensidad no saturen el detector obteniéndose así, datos incorrectos. Para realizar la atenuación, el equipo introduce en el camino de los iones una especie de tamiz que impide el paso de un porcentaje determinado de los iones que conforman el haz inicial.

Cuando se realizan las medidas se puede dar el caso de que para un determinado elemento la intensidad de este sea demasiado intensa y sature el detector, por lo que los datos obtenidos no son los adecuados, por ello, mediante un “*blanking*” se elimina este pico de intensidad. Los “*blanking*” se realizan gracias a la puerta de iones Bradbury-Nielsen. Para conocer la intensidad de estos elementos que se encuentran en abundancia dentro de la muestra se utilizan las atenuaciones, y así, evitar que estos elementos saturen el detector. El sistema de atenuación del haz de iones se encuentra antes del tubo de vuelo y su diseño esta patentado por la empresa *Nu Instruments Ltd*.

Las medidas con atenuación se han realizado sin “*blankings*”, mientras que en las medias sin atenuación si se han realizado “*blankings*”. Los “*blankings*” realizados, y los elementos afectados en paréntesis, son los siguientes:

- Para los NIST son entre 11 y 40,5 uma. (Al, Si)
- Para la turmalina 96528C: 11-40,5 y 51,5-61,5 uma. (Na, Mg, Al, Si, K y Fe, Mn)
- Para la turmalina 69527C: 11-40,5 y 54,2-64,5 uma. (Na, Al, Si, S, K y Mn, Cu)
- Para la turmalina 88503: 11-40,5 y 51,5-61,5 uma. (Na, Al, Si, S, K, Ca y Fe, Mn)
- Para el zafiro 89276: 24,2-29,8 uma. (Al, Si)
- Para el zafiro 89948A: 24,2-29,8 y 54,2-64,5 uma. (Al, Si y Fe, Zn)
- Para la esmeralda 92342: 23,2-28,8 uma. (Mg, Al, Si)
- Para la esmeralda 93294B: 23,2-28,8 y 41,5-52,5 uma. (Mg, Al, Si y Sc, Ti, V, Cr)

²³ La atenuación de un 35% es aproximada, esto quiere decir que debemos calcular la atenuación correspondiente a cada valor de masa atómica.

| | |
|-------------------------------|--------------------------|
| Tamaño del spot | 40 μm |
| Frecuencia de disparos | 100 Hz |
| Nº de disparos | 500 |
| Fluencia | 2 J/cm ² |
| Gas portador (He) | 350 ml |
| Longitud de onda | 257 nm (ultravioleta) |

Tabla 7: Condiciones en las que se han realizado las medidas en el laboratorio.

DIARIO DE LABORATORIO

Mi presencia en el laboratorio se ha reducido a la presencia y aprendizaje del sistema experimental que se ha empleado, debido a que el equipo pertenece a los servicios científico-técnicos de la Universidad de Oviedo. Por ello, únicamente pueden ser manipulado por la técnica de laboratorio, Ana Méndez Vicente.

En el primer día de laboratorio no se han podido realizar medidas, debido a que el detector de masas, durante su encendido, no era capaz de generar el plasma de Ar. Por ello, este día únicamente, se han realizado ablaciones sobre los NIST para poder observar a través de las pantallas del sistema como se produce la ablación.

En el segundo día de laboratorio no se han podido realizar medidas debido a que, en el tiempo de existencia a este, el detector no ha sido capaz de funcionar. Únicamente, gracias a operarios cualificados de forma online, junto a Ana Méndez de forma presencial, fueron capaces de hacer funcionar el detector a última hora.

Las medidas con las que se ha realizado este trabajo fueron tomadas en días posteriores por Ana Méndez. Ya que, en el mismo sistema de laboratorio, se iban a realizar otros trabajos, y no había tiempo para posponer la toma de datos.

Tratamiento de los datos

Los resultados obtenidos son ficheros donde los datos que nos da es el número de partículas detectadas para cada valor de masa atómica. Lo primero que hacemos en cada espectro es etiquetar cada pico de este, a que isótopo corresponde, teniendo en cuenta las siguientes condiciones:

- En los datos obtenidos, no adquirimos picos de una única línea en valores enteros de masa atómica, si no que cada pico posee una anchura. Para la integración de los picos vamos a sumar todos los valores obtenidos en torno al valor concreto de masa. Por ejemplo, en la siguiente ilustración se puede observar la integración realizada sobre cada pico:

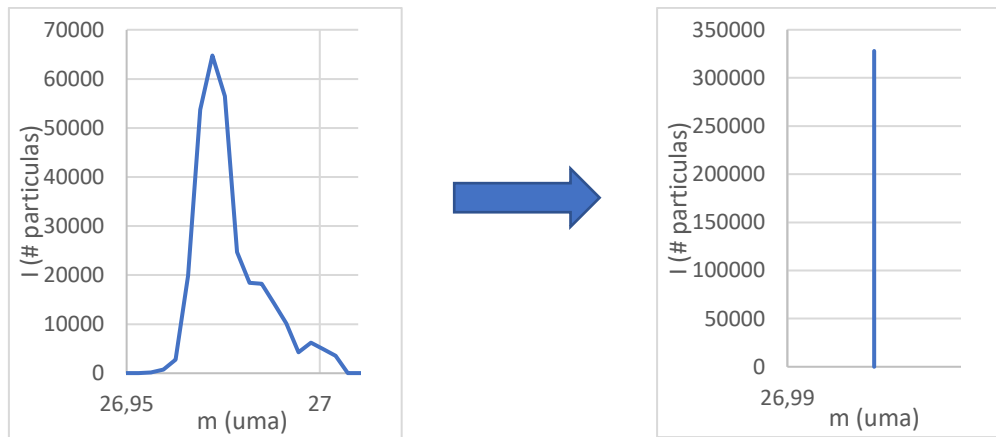


Ilustración 25: integración de los picos de intensidad en el espectro del NIST-610 con una atenuación del 35%.

Esta anchura de los picos es debida a la distribución de velocidades de los iones, ya que las velocidades de estas no son exactamente iguales debido a las limitaciones experimentales que poseemos. Independientemente de la distribución de velocidades, el pico de máxima intensidad coincide con los valores de la masa del isótopo correspondiente. Se puede observar que los picos poseen “una cola” de intensidad para valores mayores de masa. Esto es debido a que los iones que no poseen una velocidad similar poseen velocidades menores que la óptima esperada para que las partículas detectadas coincidan en la masa exacta del ion.

- Además, como podemos observar en la anterior imagen, los picos de intensidad están ligeramente desplazados hacia valores menores que los previstos. Era de esperar, que el máximo del pico, de la campana, coincidiera con el valor exacto entero de masa. Pero en realidad, esta se encuentra, en prácticamente todos los espectros, desplazada hacia valores menores distanciados en torno a 0,02-0,03 uma. Esto es debido a que, aunque se considere que la masa de los isótopos posee valores enteros, esto es incorrecto, posee valores cercanos a números enteros; pero no es exactamente ese valor. En la siguiente ilustración podemos observar un ejemplo. La masa del silicio-29 es de 28,9765 uma, mientras que el máximo de intensidad en el espectro coincide en 28,9664. Es decir, existe, en este caso, una discrepancia del valor obtenido en el espectro del 0,03%.

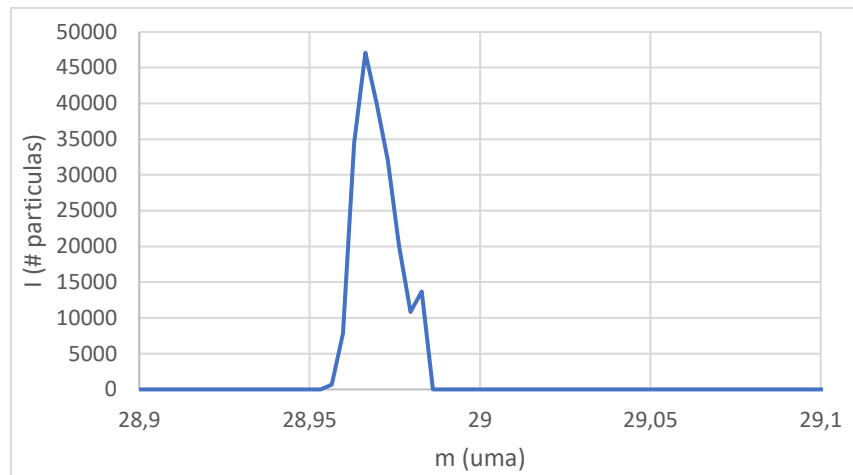


Ilustración 26: Desplazamiento de la traza del silicio 29 en el espectro del turmalina 96527C.

- A medida que aumenta la masa del isótopo se puede observar como el ancho del pico aumenta considerablemente. Se puede observar en la siguiente ilustración.

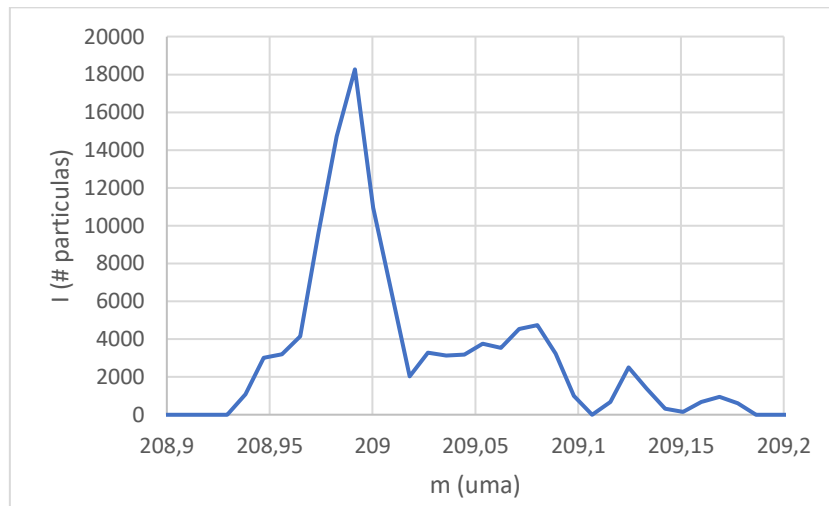


Ilustración 27: Intensidad del Bi en la turmalina 96528C en atenuación 35

Como podemos ver en la anterior ilustración, para valores grandes de masa, la distribución de velocidades es mayor. Por ello, cuanto mayor sea la masa del isótopo la distribución inicial de velocidades de los iones se hace más notable. Esto quiere decir que el analizador al aplicar los campos de aceleración y el reflectrón tienen mayor efectividad para bajas masas que para altas masas.

- Para identificar a que átomos corresponden cada valor de masa detectados se utilizan unas tablas donde se indican las masas posibles para cada átomo. En esta tabla, que se puede encontrar en el libro *Practical Guide to ICP-MS: a tutorial for beginners* ([6]), se indican los isótopos, a que elemento corresponden y su abundancia en la naturaleza.

- A la hora de ir identificando a que elementos corresponden los picos del espectro, es común obtener que para un mismo valor de masa le correspondan dos elementos distintos. Para poder identificar a que elemento corresponde se calcula el porcentaje de abundancia relativa entre los isótopos que juegan un papel en la identificación de un determinado elemento. Si estos porcentajes calculados coinciden con los indicados en la tabla para dicho elemento, los datos obtenidos corresponderán a la presencia de este elemento en las muestras.
- Además, en todos los espectros obtenidos podemos observar una contaminación en las medidas. Esta contaminación es debida al estaño, cuyo origen es desconocido. En un primer momento se pensó que podía ser debido a la masilla adhesiva utilizada para inmovilizar las gemas dentro de la celda de ablación, pero esta idea no está confirmada.

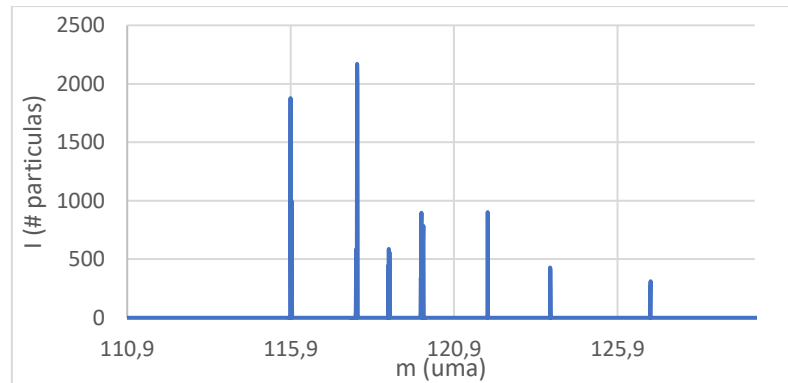


Ilustración 28: Trazas del estaño en la turmalina 88503

Materiales de referencia estándar: NIST-610 y NIST-612

La utilidad de analizar el espectro de esta muestra no radica en conocer su composición, porque está ya la sabemos, si no en utilizar este conocimiento para estudiar las gemas.

Si la toma de medidas se realiza en días distintos, las condiciones del plasma, su posición y las lentes iónicas pueden hacer variar las señales iónicas que llegan al analizador, y en menor medida, afectan también las condiciones externas de presión y temperatura. Por ello, se analizan las intensidades de las líneas obtenidas en el espectro de los NIST; y así, comparándolos con la composición, ya conocida, de estos materiales de referencia podemos obtener un factor de sensibilidad independiente de las matrices de las muestras. Para ello, seguimos el siguiente procedimiento:

- Definimos el siguiente valor, al cual denominamos *RSF* (*Relative Sensitive Factor*), de la siguiente forma:

$$RSF = \frac{I_X/C_X}{I_Y/C_Y}$$

Donde nos relaciona la razón $\frac{I}{C}$ es decir *Intensidad/Concentracion* del elemento X con la razón del elemento Y .

- El *RSF* lo calculamos tomando como estándares internos el silicio o el aluminio, cuyas abundancias en *ppm* (partes por millón) son:

| | NIST-610 | NIST-612 |
|-----------|----------|----------|
| Al | 10800 | 11200 |
| Si | 337180 | 336061 |

Tabla 8: Valores de los estándares internos en el NIST-610 y el NIST-612

- El valor calculado de *RSF*, se considera independiente del tipo de matriz de la muestra, y a partir de este valor, y de conocer las intensidades de cada línea en los espectros podemos conocer la concentración de un elemento cualesquiera en una determinada muestra, si se conoce la concentración del estándar interno de ella.
- Como se han realizado distintas medidas de estas muestras, se calcularán distintos valores del *RSF* y así podemos obtener un único valor teniendo en cuenta la desviación estándar de la media²⁴.

Hay que tener en cuenta que, a la hora de realizar medidas sin atenuación, se han realizado “blankings” para determinados elementos entre los que se encuentra el silicio y el aluminio. Para poder calcular el *RSF* en los datos sin atenuación, debemos estimar el número de partículas que serían detectadas de Si y Al si no se hubiera realizado un “blanking” sobre esos elementos.

Análisis de los espectros de las gemas

Después de haber analizado los espectros de las gemas, hemos obtenido el número de partículas detectadas para cada elemento en cada gema. A partir de los datos obtenidos en el espectro y el *RSF* obtenido a través del NIST-610 y NIST-612, vamos a calcular la concentración de cada elemento. Para ello, tenemos que conocer la concentración de un determinado elemento dentro de las esmeraldas, de los zafiros y de las turmalinas. Los valores ya conocidos son:

| | ESMERALDAS | ZAFIROS |
|-----------|------------|-----------|
| Si | 313515,74 | |
| Al | | 528198,05 |

Tabla 9: Concentraciones conocidas de silicio en esmeraldas y zafiros en *ppm*.

²⁴ Media aritmética: $\bar{x} = \frac{\sum_1^N x_i}{N}$ $\delta\bar{x} = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{N(N-1)}}$

Media ponderada: $\bar{x} = \frac{\sum_1^N x_i \cdot \frac{1}{(\delta x_i)^2}}{\sum_1^N \frac{1}{(\delta x_i)^2}}$ $\delta\bar{x} = \sqrt{\frac{1}{\sum \frac{1}{(\delta x_i)^2}}}$

Por lo tanto, conociendo el valor de RSF y la concentración de Silicio en las esmeraldas y zafiros podemos obtener las concentraciones de todos los elementos detectados de las esmeraldas y zafiros.

El caso de las turmalinas es diferente, ya que no conocemos el valor de la concentración de ningún elemento en ellas. Por ello, su estudio queda limitado a analizar los espectros y ver que elementos se encuentran en ellas.

RESULTADOS

Análisis de la atenuación del equipo

Para conocer cómo se comporta las atenuaciones de los picos del espectro utilizamos los datos obtenidos de los NIST-610 y NIST-612. Como se han realizado varias medidas para estos materiales de referencia, los valores de atenuación mostrados para cada valor de masa, se obtuvieron de los promedios de los valores de atenuación en cada medida realizada.

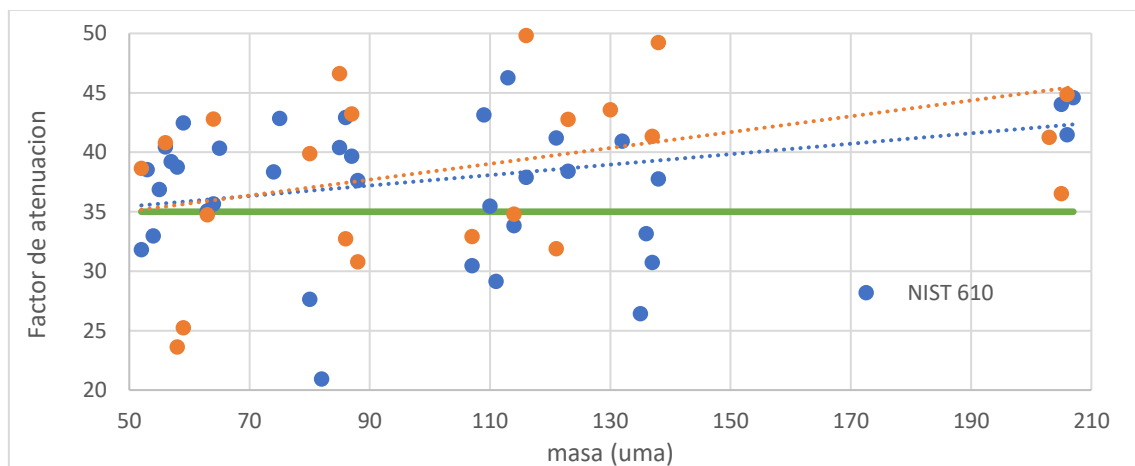


Ilustración 29: Atenuaciones para distintos valores de masa en los NIST-610 y NIST-612.

Como podemos ver en el gráfico anterior, a medida que aumenta la masa aumenta la atenuación en las medidas. Los valores más alejados de la línea de tendencia corresponden a picos de intensidad muy bajos en las medidas con atenuación, incluso hay valores que se han descartado para realizar el gráfico debido a que ciertas masas no aparecen en el espectro con atenuación, pero sí en las medidas sin atenuación. El valor medio obtenido de la atenuación para valores inferiores a 110 uma y superiores a este, ha sido de 36,1 y 40,8, respectivamente, afirmándose el aumento de la atenuación.

Valor de *RSF*

Para calcular el valor del *RSF*, hemos tenido en cuenta la siguiente relación matemática:

$$RSF = \frac{I_x/C_x}{I_{Si}/C_{Si}}$$

Ecuación 8

Es decir, calculamos el *RSF* tomando como estándar interno el silicio y colocando sus valores de intensidad y concentración en el denominador. Como se han tomado varias medidas tanto con atenuación como sin atenuación para el NIST-610 y también para el NIST-612, podemos calcular el promedio del valor obtenido para el *RSF*. Para cada elemento hemos obtenido unos valores de *RSF*:

| ELEMENTO | RSF | ±δRSF | ELEMENTO | RSF | ±δRSF |
|----------|------|-------|----------|------|-------|
| Al | 1,50 | 0,15 | Se | 16 | 2 |
| Si | 1 | 0 | Cd | 12 | 2 |
| Cr | 7,6 | 1,7 | Ba | 21 | 4 |
| Fe | 9,4 | 1,1 | Tl | 8,7 | 1,6 |
| Mn | 8,8 | 1,6 | Ti | 35 | 4 |
| Ni | 2,3 | 0,5 | K | 6,7 | 0,5 |
| Cu | 6 | 1 | Zn | 5,97 | 0,14 |
| As | 1,8 | 0,3 | Au | 9,8 | 0,6 |
| Rb | 15 | 3 | Ce | 19,0 | 1,6 |
| Sr | 14,5 | 1,8 | La | 19,1 | 0,9 |
| Ag | 9 | 2 | Nd | 26,2 | 0,2 |
| Sb | 10 | 2 | Sm | 14,5 | 0,8 |
| Pb | 10 | 2 | Eu | 23,6 | 0,9 |
| Th | 9,0 | 1,6 | Gd | 9,5 | 0,9 |
| U | 14 | 2 | Dy | 11,3 | 0,7 |
| Co | 6,4 | 0,6 | Er | 11 | 3 |

Tabla 10: Valores de RSF obtenidos para cada elemento.

Conociendo los valores de *RSF* para cada elemento, se puede obtener las concentraciones de cada elemento en las gemas.

Esmeraldas

Vamos a analizar las concentraciones de cada elemento y el espectro obtenido para cada esmeralda analizada.

Esmeralda 92342

En la siguiente tabla se encuentran los valores obtenidos para la concentración de cada elemento en esta esmeralda:

| ELEMENTO | Ci (ppm) | ±δCi (ppm) | ELEMENTO | Ci (ppm) | ±δCi (ppm) |
|----------|-----------|------------|----------|----------|------------|
| Al | 1444660 | 141441 | Mn | 1,1 | 0,2 |
| Si* | 313515,74 | - | Ni | 9,7 | 1,9 |
| K | 231 | 18 | Zn | 710 | 17 |
| Ti | 120 | 12 | Se | 0,58 | 0,08 |
| Cr | 4461 | 1002 | Sr | 4,8 | 0,6 |
| Fe | 544 | 65 | Pb | 38,9 | 8,5 |

Tabla 11: Concentración (Ci) de los elementos detectados en la esmeralda 92342. *Valor de referencia

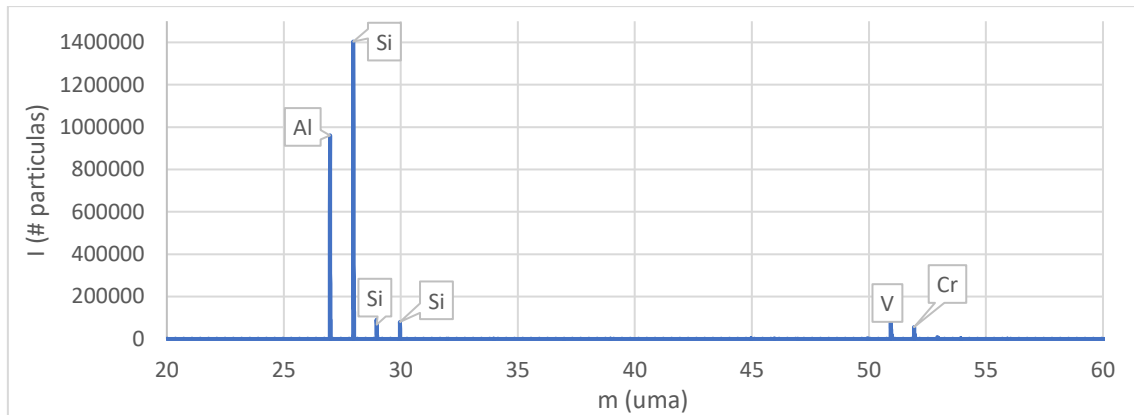


Ilustración 30: Espectro de la esmeralda 92342 con atenuación entre las masas 20-60 uma.

Debido a que las esmeraldas son un tipo de ciclosilicatos de aluminio y berilio, los elementos de mayor concentración son el Si y el Al.

El color de las esmeraldas es verde debido al cromo y/o al vanadio, en esta esmeralda la coloración es debido a ambos elementos, aunque mayoritariamente es debida al vanadio. Para este elemento, el vanadio, no se ha podido calcular la concentración en la esmeralda debido a que este elemento no está certificado en ninguno de los materiales de referencia utilizados. Pero como las intensidades del espectro del vanadio son ocho veces superiores a las del cromo (como se puede observar en el espectro), se puede deducir que la coloración de esta esmeralda es debida principalmente al vanadio.

Esta esmeralda se puede distinguir del berilo verde²⁵, ya que esta no presenta ni cromo ni vanadio. Otras piedras de color verde cotizadas, que no poseen la misma composición química que las esmeraldas o el berilio verde, son la malaquita²⁶ y la variscita²⁷. La malaquita posee en su mayoría cobre, lo cual con el espectro obtenido no concuerda totalmente; y la variscita posee

²⁵ Berilio verde: ciclosilicato de aluminio y silicio cuya característica principal es la ausencia de cromo y vanadio como cromóforo, por ello posee un color verde pálido. [11]

²⁶ Malaquita: es un dihidróxido de carbonato de cobre, mineral de grupo de los carbonatos.

²⁷ Variscita: mineral de fosfato de aluminio dihidratado.

aluminio y fósforo en proporciones iguales, por lo que el espectro obtenido no correspondería con una variscita.

Esmeralda 93294B

Para esta gema, el espectro obtenido es el siguiente:

| ELEMENTO | Ci (ppm) | ±δCi (ppm) | ELEMENTO | Ci (ppm) | ±δCi (ppm) |
|----------|-----------|------------|----------|----------|------------|
| Al | 102796 | 10064 | Co | 5,0 | 0,5 |
| Si* | 313515,74 | - | Ni | 44 | 9 |
| K | 576 | 44 | Cu | 2,3 | 0,4 |
| Ti | 116 | 12 | Zn | 57,9 | 1,4 |
| Cr | 11973 | 2688 | Rb | 353 | 73 |
| Fe | 4778 | 568 | Pb | 0,23 | 0,05 |
| Mn | 15 | 3 | | | |

Tabla 12: Concentración (Ci) de los elementos detectados en la esmeralda 92394B. *Valor de referencia

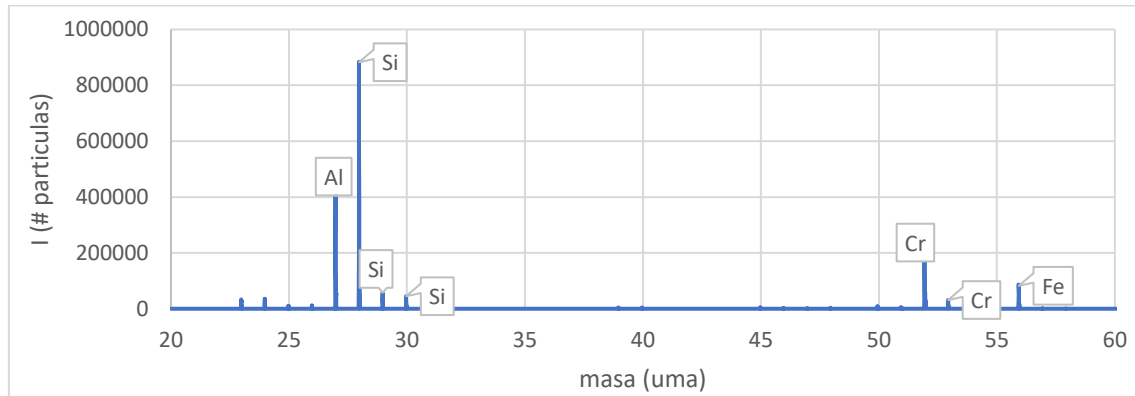


Ilustración 31: Espectro de la esmeralda 92394B con atenuación entre las masas 20-60 uma.

Como podemos ver, los elementos fundamentales de una esmeralda siguen apareciendo con las concentraciones más altas del espectro. A diferencia de la anterior esmeralda, ahora la coloración verde es debida principalmente al cromo, y además, la concentración de hierro en esta gema duplica a la de la anterior. Las esmeraldas con una concentración alta de hierro son características de Zambia.

Zafiros

A partir de las concentraciones que se han obtenido en las dos muestras de zafiros vamos a demostrar su color y el posible yacimiento de donde se han extraído.

Zafiro 89276

| ELEMENTO | Ci (ppm) | ±δCi (ppm) | ELEMENTO | Ci (ppm) | ±δCi (ppm) |
|------------|-----------|------------|-----------|----------|------------|
| Al* | 528198,05 | - | Zn | 0,662 | 0,016 |
| Si | 1387,999 | 0,001 | As | 2,1 | 0,4 |
| Ti | 9,0 | 0,9 | Nd | 0,0391 | 0,0004 |
| Cr | 201 | 45 | Gd | 0,194 | 0,018 |
| Mn | 0,14 | 0,02 | Pb | 0,37 | 0,08 |
| Fe | 1175 | 140 | | | |

Tabla 13: Concentración (Ci) de los elementos detectados en el zafiro 89276. *Valor de referencia

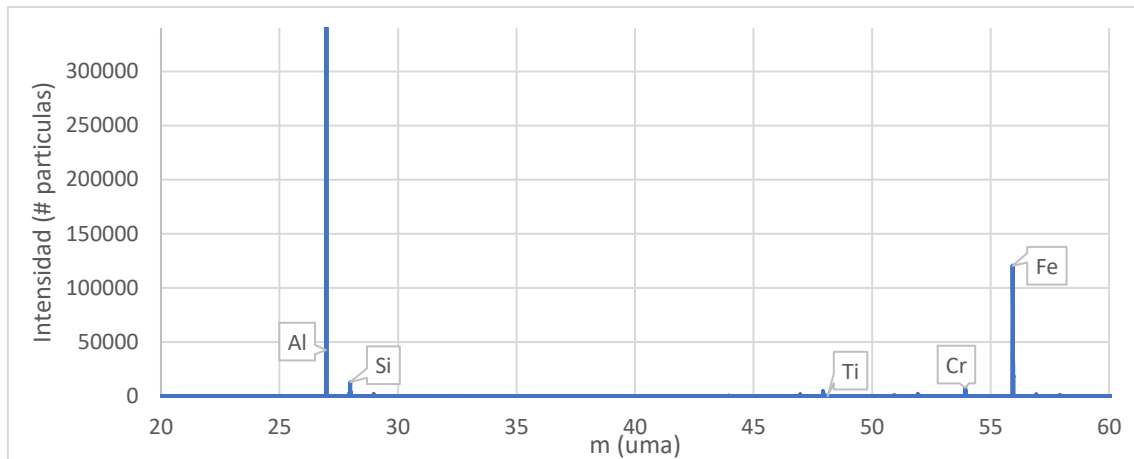


Ilustración 32: Espectro del zafiro 89276 con atenuación entre las masas 20-60 uma.²⁸

Debido a que la formulación principal de los zafiros es óxido de aluminio, pues como era de esperar, el elemento de mayor concentración encontrado es el Al. Pero, además, este óxido en los zafiros va mezclado con óxidos de cromo, hierro y titanio, por ello, son los siguientes elementos de mayor concentración en el zafiro.

El zafiro en si es incoloro, su color es debido a la presencia de cromo, titanio y hierro. La presencia de hierro y cromo en su estructura cristalina da lugar a que esta gema posea un color anaranjado, lo que se conoce como un zafiro de fantasía²⁹. El cromo le da a la gema una tonalidad rosa y el hierro le da un color marrón, la presencia conjunta de estos da lugar al color naranja que presenta.

Los zafiros naranjas se encuentran en Vietnam, en Tailandia y en Sri Lanka. Los zafiros de Sri Lanka naranjas son conocidos como Padparadchas.

²⁸ La intensidad del aluminio es tan intensa en este espectro que en la ilustración aparece cortada, su intensidad alcanza 4500000 partículas. Se ha cortado el espectro del aluminio para poder observar los picos de intensidad de los demás elementos mayoritarios.

²⁹ Los zafiros de fantasía pueden presentar colores entre el amarillo, el verde, el rosa y el naranja.

Zafiro 89948A

| ELEMENTO | Ci (ppm) | $\pm\delta Ci$ (ppm) | ELEMENTO | Ci (ppm) | $\pm\delta Ci$ (ppm) |
|------------|-----------|----------------------|-----------|----------|----------------------|
| Al* | 528198,05 | - | Cu | 0,3 | 0,1 |
| Si | 2891,312 | 0,001 | Rb | 1,4 | 0,3 |
| K | 0,73 | 0,06 | Ba | 0,15 | 0,03 |
| Cr | 164 | 37 | Sm | 0,076 | 0,004 |
| Fe | 4773 | 568 | Gd | 0,11 | 0,01 |
| Zn | 6,6 | 0,2 | Dy | 0,16 | 0,01 |

Tabla 14: Concentración (Ci) de los elementos detectados en el zafiro 89948A. *Valor de referencia

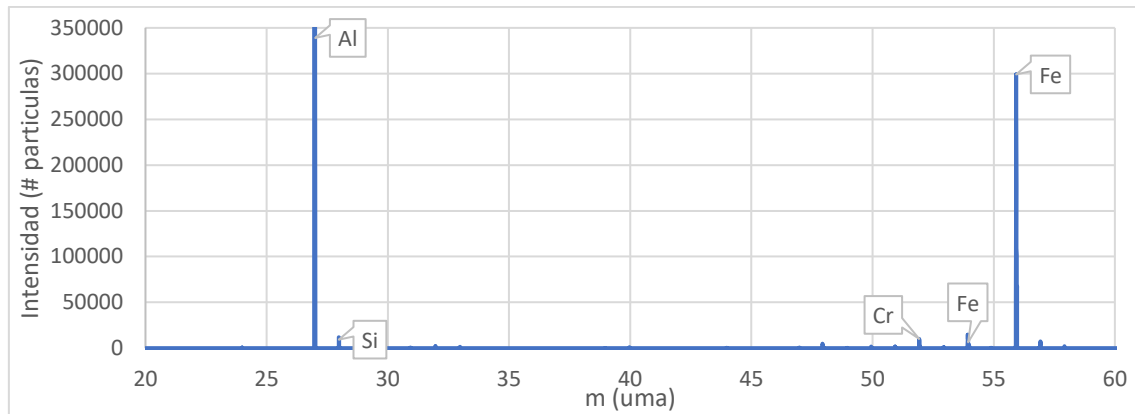


Ilustración 33: Espectro del zafiro 89948A con atenuación entre las masas 20-60 uma.³⁰

Como en el zafiro anterior, el elemento con mayor concentración es el aluminio y, posteriormente Fe, Cr y Ti. Debido a la mayor presencia de titanio y de hierro y a la menor presencia de cromo, este zafiro presenta un color azul intenso. Los principales yacimiento donde se pueden encontrar zafiros de este color se encuentran en Australia y Etiopía.

Turmalinas

Como ya hemos comentado no podemos obtener la concentración de los elementos en la turmalinas debido a la falta de conocimiento de la concentración de un determinado elemento en ellas que podamos tomar de referencia. Pero si analizamos los espectros podemos observar las trazas con mayor intensidad, que corresponderán a los elementos de mayor abundancia, y las de menos intensidad, los de menor abundancia. Estas elemento de poca abundancia serán

³⁰ La intensidad del aluminio es tan intensa en este espectro que en la ilustración aparece cortada. Se ha cortado es espectro del aluminio para poder observar los picos de intensidad de los demás elementos mayoritarios.

Turmalina 96527C

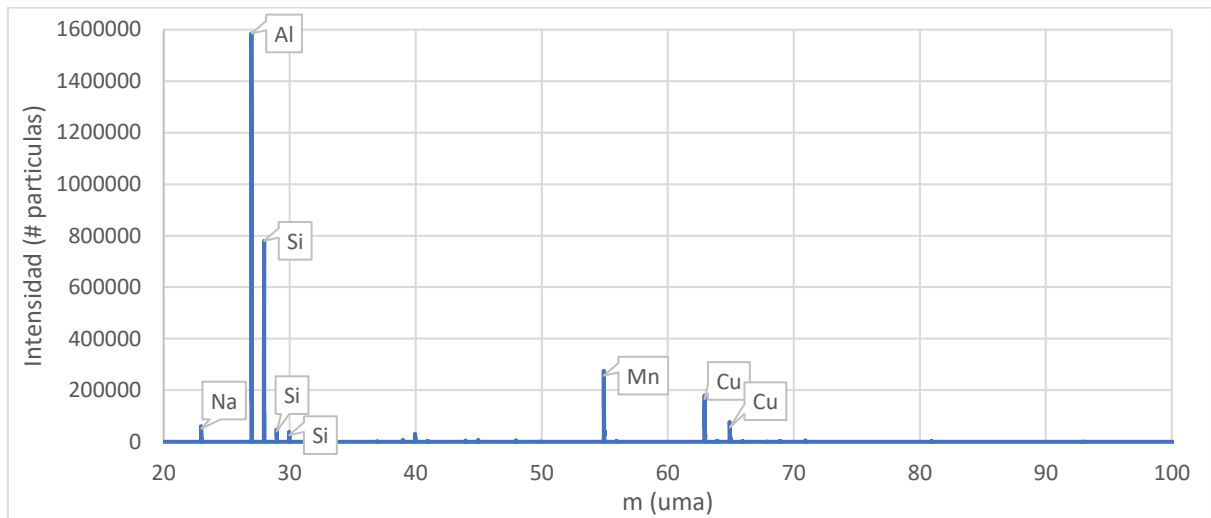


Ilustración 34: Espectro de la turmalina 96527C con atenuación entre las masas 20-100 uma

Después de analizar el espectro con atenuación para esta gema se puede observar que las trazas de mayor intensidad son debidas al aluminio, silicio y manganeso. La composición principal de las turmalinas es oxígeno, hidrogeno (estos dos elementos no son visibles en este espectro), silicio y aluminio. Los dos últimos podemos ver que claramente son elementos mayoritarios en la turmalina, pero llama la atención la elevada concentración de Mn. Las turmalinas que contienen manganeso se denominan Tsilaisita. Los yacimientos principales de Tsilaisita se encuentran en la isla de Madagascar. Existe una variante de este tipo de turmalina denominada fluortsilaisita la cual sustituye un grupo hidroxilo de su fórmula por un átomo de flúor. Pero el flúor posee una masa de 19 uma, por lo que no podemos observar la presencia de este en esta gema. Debido a que la medida con atenuación inicia el espectro en 20 uma, y la medida sin atenuación realiza un “blanking” que incluye al flúor.

Se puede observar que tenemos trazas de metales comunes en las turmalinas como el sodio, el hierro y el cobre, y otros metales como el germanio, el zinc o el galio. Incluso se ha encontrado trazas considerables de plomo, cuya masa dista bastante del resto de elementos mencionados.

Debido a la presencia del manganeso y de cobre, esta gema presenta un color azulado turquesa.

Turmalina 96528C

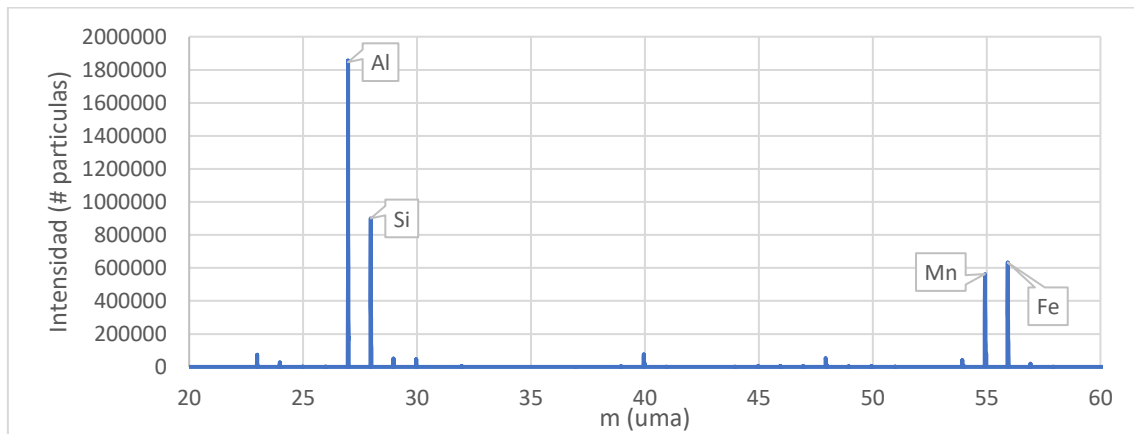


Ilustración 35: Espectro de la turmalina 96528C con atenuación entre las masas 20-60 uma.

Lo primero que nos llama la atención en el espectro de esta turmalina es la mayor presencia de hierro, siendo de las trazas de mayor intensidad del espectro, además, se han detectado elementos no vistos en la anterior turmalina como el magnesio y el vanadio. Posee un color verdoso debido a la elevada presencia de hierro.

Debido a que los elementos con las trazas más intensas son el aluminio, el hierro, el silicio y el manganeso, por ello no podemos deducir exactamente el tipo de turmalina de la que se trata, pero podemos descartar algunos tipos como las cromodravitas o cromoturmalinas, debido a que no existe la presencia de cromo en el espectro.

Turmalina 88503

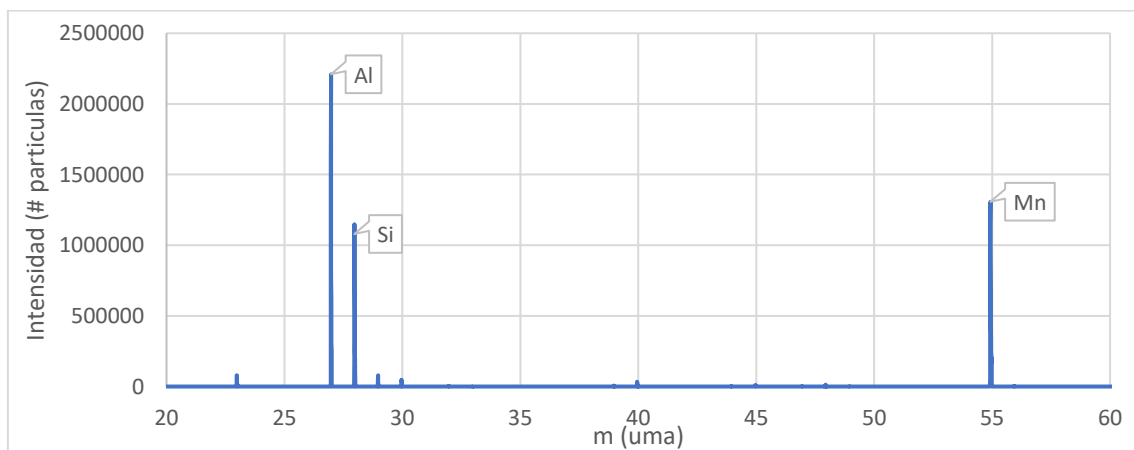


Ilustración 36: Espectro de la turmalina 88503 con atenuación entre las masas 20-60 uma.

Como en la primera Turmalina, los elementos con mayor intensidad en el espectro son el aluminio, el silicio y el manganeso; el hierro apenas tiene presencia en el espectro en comparación con los elementos con mayores intensidades. Por ello, debido a la poca presencia de Fe y a la elevada intensidad del Mn, esta turmalina es una Tsilaisita.

CONCLUSIONES

El sistema LA-ICP-MS es una técnica muy eficaz para analizar la composición de cualquier muestra. Se puede aplicar en cualquier campo del conocimiento, en ciencias de la salud, en geología, ciencias ambientales... y como ha sido en nuestro caso en la gemología.

La capacidad de variar distintos parámetros como el tamaño del cráter generado en la muestra, la fluencia del haz del láser, la atenuación de la medida y los “*blankings*” para masas concretas del espectro, la hacen una técnica muy versátil e ilimitada.

Ya en campo de la gemología, aplicar este procedimiento de ablación láser junto a técnicas de espectrometría de masas, ha permitido obtener las concentraciones de distintos elementos en las gemas. No solo se han observado trazas de los elementos más abundantes, sino también de elementos causantes de las características ópticas de las gemas y de aquellos cuyas concentraciones son muy reducidas. Además, es de extremo interés dañar lo menos posible la muestra, debido a su elevado valor económico y geológico, por lo que la aplicación de esta técnica resulta bastante factible debido a que el máximo daño que se realiza es del orden de las micras.

En este trabajo el cálculo de las concentraciones de los distintos elementos en las gemas se ha visto limitado a los elementos certificados en los materiales de referencia (NIST-610 y NIST-612). En estudios posteriores, se podría utilizar más materiales de referencia ampliando así el espectro de elementos. Por ejemplo, en la esmeralda 92342 conocer la concentración de vanadio ayudaría a conocer de donde procede la coloración de la gema.

Un estudio de interés en gemología es la presencia de berilio en zafiros y rubíes, pero la presencia de este elemento en estas gemas no se ha podido realizar debido a que los espectros obtenidos comenzaban en 6 uma. Para posteriores estudios sería interesante poder analizar la concentración de este elemento en estas gemas por este método, ya que por métodos gemológicos tradicionales existe una elevada dificultad en la detección de Be, debido a su volatilidad.[25]

INDICE DE ILUSTRACIONES

| | |
|---|----|
| Ilustración 1: Esquema del análisis LA-ICP-MS..... | 4 |
| Ilustración 2: a) Excitación inicial de los átomos del medio activo. b) Desexcitación al estado metaestable c) inversión de población d) Desexcitación de los electrones del estado metaestable y la emisión de fotones gracias a la emisión estimulada. | 5 |
| Ilustración 4: Esquema de funcionamiento de un láser de femtosegundos por los métodos Kerr y CPA. | 7 |
| Ilustración 5: Imagen a microscopio de varios "spots", Cráteres generados sobre una muestra de nuestro experimento. | 8 |
| Ilustración 6: a) Cráter producido por una ablación con un láser de nanosegundos. b) cráter formado por un láser de femtosegundos. | 9 |
| Ilustración 7: Muestras depositadas en el interior de la celda de ablación, antes de ser colocada en el dispositivo experimental para su estudio. | 10 |
| Ilustración 8: a) Extracción del aerosol en una atmósfera de He. b) Extracción en una atmósfera de Ar. | 11 |
| Ilustración 9: Esquema del dispositivo del ICP. | 12 |
| Ilustración 10: Esquema del dispositivo experimental donde se hace pasar los iones de presión atmosférica a alto vacío. | 14 |
| Ilustración 11: Esquema de una celda de colisión/reacción dentro del dispositivo ICP-MS. | 15 |
| Ilustración 12: Esquema de una celda de colisión donde los iones poliatómicos interferenciales mediante colisiones con gases no reactivos y el método KED. [6] | 16 |
| Ilustración 13: Esquema del funcionamiento de un analizador de masas mediante cuadrupolos. | 18 |
| Ilustración 14: Esquema de un analizador por sector magnético de enfoque simple. | 19 |
| Ilustración 15: Distintos esquemas de analizadores de doble enfoque en geometría directa... .. | 20 |
| Ilustración 16: Esquema del funcionamiento de un detector de tiempo de vuelo | 21 |
| Ilustración 17: Esquema de funcionamiento de un analizador de masas por tiempo de vuelo con reflector o reflectrón. | 22 |
| Ilustración 18: Distintos dispositivos de detección de iones | 25 |
| Ilustración 19: Esquema de un detector MCP..... | 25 |
| Ilustración 20: Esquema de funcionamiento de las bombas de espectrometría de masas..... | 27 |
| Ilustración 21: Esquema del funcionamiento de una puerta de iones Bradbury-Nielsen | 27 |
| Ilustración 22: Campos de aplicación del ICP-MS. [6] | 28 |
| Ilustración 23: Ejemplos de gemas: turmalina turquesa, zafiro y esmeralda. | 32 |
| Ilustración 24: Dispositivo experimental LA-ICP-MS empleado en el trabajo, indicando las partes principales de este. | 38 |
| Ilustración 25: Spots realizados sobre las gemas, de izquierda a derecha: turmalina 88503, zafiro 89276, esmeralda 92342, zafiro 89948A. | 39 |
| Ilustración 26: integración de los picos de intensidad en el espectro del NIST-610 con una atenuación del 35%. | 42 |
| Ilustración 27: Desplazamiento de la traza del silicio 29 en el espectro del turmalina 96527C. | 43 |
| Ilustración 28: Intensidad del Bi en la turmalina 96528C en atenuación 35 | 43 |
| Ilustración 29: Trazas del estaño en la turmalina 88503 | 44 |
| Ilustración 30: Atenuaciones para distintos valores de masa en los NIST-610 y NIST-612..... | 46 |
| Ilustración 31: Espectro de la esmeralda 92342 con atenuación entre las masas 20-60 uma. ... | 48 |
| Ilustración 32: Espectro de la esmeralda 92394B con atenuación entre las masas 20-60 uma. | 49 |
| Ilustración 33: Espectro del zafiro 89276 con atenuación entre las masas 20-60 uma..... | 50 |

Ilustración 34: Espectro del zafiro 89948A con atenuación entre las masas 20-60 uma. 51
Ilustración 35: Espectro de la turmalina 96527C con atenuación entre las masas 20-100 uma 52
Ilustración 36: Espectro de la turmalina 96528C con atenuación entre las masas 20-60 uma. . 53
Ilustración 37: Espectro de la turmalina 88503 con atenuación entre las masas 20-60 uma. ... 53

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Resumen de los principales láseres empleados el LA-ICP-MS. [4] 7
Tabla 2: Características principales de los métodos de caracterización de muestras LA-ICP-MS,
LIBS y SIMS 34
Tabla 3: Valores de masa certificados por el NIST en el SRM-610 y SRM-612..... 35
Tabla 4: Valores de referencia para el NIST-610 y el NIST-612 36
Tabla 5: Valores de información en el NIST-610 y el NIST-612 36
Tabla 6: características principales del láser de femtosegundo. 38
Tabla 7: Condiciones en las que se han realizado las medidas en el laboratorio. 41
Tabla 8: Valores de los estándares internos en el NIST-610 y el NIST-612 45
Tabla 9: Concentraciones conocidas de silicio en esmeraldas y zafiros en ppm. 45
Tabla 10: Valores de RSF obtenidos para cada elemento. 47
Tabla 11: Concentración (Ci) de los elementos detectados en la esmeralda 92342 48
Tabla 12: Concentración (Ci) de los elementos detectados en la esmeralda 92394B. 49
Tabla 13: Concentración (Ci) de los elementos detectados en el zafiro 89276. 50
Tabla 14: Concentración (Ci) de los elementos detectados en el zafiro 89948A..... 51

BIBLIOGRAFIA

- [1] *Applications of laser ablation–inductively coupled plasma–mass spectrometry (LA-ICP-MS) to gemology*, Ahmadjan Abduriyim y Hiroshi Kitawaki; GEMS & GEMOLOGY, Vol. 42, No. 2, pp. 98–118, 2006 Gemological Institute of America.
- [2] Apuntes asignatura *Fotónica*, *Tema 2: Emisores Ópticos, el láser*. Adrián Fernández Gavela, Grado en Física, curso:2021/2022, Universidad de Oviedo.
- [3] Apuntes asignatura *Fotónica*, *Tema 1: Materiales y procesos Ópticos*. Adrián Fernández Gavela, Grado en Física, curso:2021/2022, Universidad de Oviedo.
- [4] *Desarrollo de estrategias para el análisis con alta resolución en profundidad mediante LA-ICP-MS*, Ana Gutiérrez González, Máster en Ciencias Analíticas y Bioanalíticas, Universidad de Oviedo, 2014.
- [5] *Puesta a punto de un sistema LIBS con láser de femtosegundos. Estudio del potencial analítico usando simple o doble pulso fs/ns*, Cristina Méndez Lopez, Máster en Ciencias Analíticas y Bioanalíticas, Universidad de Oviedo, 2019.
- [6] *Practical Guide to ICP-MS: a tutorial for beginners*, Robert Thomas, CRC Press Taylor & Francis Group, 3ª edición.
- [7] *Mass Spectrometry*, Jürgen H. Gross, Springer, 3ª Edición.
- [8] Apuntes *Física Atómica y Molecular*, *Lección 5: transiciones radiativas entre átomos multieletrónicos*, Nerea Bordel Y Jorge Pisonero Castro, Grado en Física, Universidad de Oviedo, 2022.
- [9] *Laser Systems and their Applications*, Imrana Ashraf, Quaid-I-Azam University Islamabad Pakistan, 2013.
- [10] *Tratado de gemología: Tomo I: parte general.* (Aula virtual del IGE, Curso: Diplomado en gemología [GEM1], Tema: Introducción a la Gemología). Instituto Gemológico de España (IGE).
- [11] *Tratado de gemología, Tomo II: gemología descriptiva.* (Aula virtual del IGE. Curso:GEM2, Temas: Óxidos simples, Ciclosilicatos, ciclosilicatos con anillos hexagonales, ciclosilicatos con anillos hexagonales (cont.), con anillos triangulares y cuadrangulares) Instituto Gemológico de España (IGE).
- [12] *Certificate of Analysis: Standard Reference Material® 610, Trace Elements in Glass.* National Institute of Standards & Technology, NIST. Acceso desde: <https://www.nist.gov/srmors/certificates/610.pdf>
- [13] *Certificate of Analysis: Standard Reference Material® 610, Trace Elements in Glass.* National Institute of Standards & Technology, NIST. Acceso desde: <https://www.nist.gov/srmors/certificates/612.pdf>
- [14] Página web de los profesores Ana Martín Blas y Ana Serrano Fernández de la Universidad Politécnica de Madrid; <https://www2.montes.upm.es/dptos/digfa/cfisica/electro/jaula.html>
- [15] Sociedad española de bioquímica clínica y patología molecular, curso online de cribado neonatal, módulo 1, *TEMA 2: Fundamento de la espectrometría de masas en tándem (MS/MS)*, José María Egea Mellado, Hospital Clínico Universitario Virgen de la Arrixaca. Acceso desde: <https://www.seqc.es/download/tema/6/2963/932076606/998102/cms/tema-02-fundamento-de-la-espectrometria-de-masas-en-tandem.pdf>
- [16] CSIC, Museo Nacional de Ciencias Naturales, repositorio de investigación, cromatografía: espectrometría de masas. Acceso desde:

- https://www.mncn.csic.es/docs/repositorio/es_ES/investigacion/cromatografia/espectrometria_de_masas.pdf
- [17] Repositorio de la Universidad de Alicante:
<https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/8249/4/T5masas.pdf>
- [18] *GGR Biennial Critical Review: Analytical Developments Since 2010*, M. Wiedenbeck, R. Bugoi, M. J. M. Duke, T. J. Dunai. Acceso desde:
https://www.researchgate.net/publication/260553490_GGR_Biennial_Critical_Review_Analytical_Developments_Since_2010
- [19] *Desarrollo de métodos de cuantificación empleando técnicas de análisis directo de sólidos con detección por espectrometría de masas*, Aitor Álvarez Toral, Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, curso:2017
- [20] Página web: www.gemselect.com. Acceso desde:
<https://www.gemselect.com/spanish/other-info/advanced-gem-analysis.php>
- [21] Alter Technology TÜV Nord S.U. Acceso desde: <https://wpo-altertechnology.com/es/sem-eds-analisis-de-material-interno/>
- [22] *Síntesis de nanopartículas de Ag y nanocristales de Sb producidos mediante ablación por láser pulsado en un medio líquido (PLAM)*, María Isabel Mendivil Palma, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2011.
- [23] *A large Bradbury Nielsen ion gate with flexible wire spacing based on photo-etched stainless steel grids and its characterization applying symmetric and asymmetric potentials*, T. Brunne, A.R. Mueller, K. O'Sullivan, M.C. Simon, M. Kossick, S. Ettenauer, A.T. Gallant, E. Mané, D. Bishop, M. Good, G. Gratta, J. Dilling, 2011.
- [24] *A Review of Cavity Design for Kerr Lens Mode-Locked Solid-State Lasers*, Shai Yefet, Avi Pe'er, Centro de nanotecnología de la Universidad de Bar-Ilan, 2013.
- [25] *Métodos analíticos para la determinación de berilio en los corindones tratados*. Juan S. Cózar, Instituto Gemológico Español (IGE)