

ESPECTROGRAFIA DE MASAS POR CHISPA DE RADIOFRECUENCIA PULSADA. FUNDAMENTOS, ASPECTOS INSTRUMENTALES Y ALCANCES.

R.F. Cretella y C.J. Noutary

Dirección de Investigación y Desarrollo - Gerencia de Procesos Químicos - Departamento de Química - C.N.E.A.

PRINCIPIO DE UN ESPECTROGRAFO DE MASAS POR CHISPA DE RADIOFRECUENCIA PULSADA.

En principio un espectrómetro de masas es un instrumento que consta de tres partes fundamentales: (Slide 1).

1°) Una fuente de iones que ioniza la sustancia a analizar, acelera y colima los iones producidos, formando un haz estrecho y de escasa abertura angular.

2°) Un analizador, que separa y focaliza los iones de acuerdo a su relación masa-carga.

3°) Un colector que registra o mide las intensidades de los distintos haces iónicos.

Además un sistema de bombeo mantiene un vacío elevado de modo que el camino libre medio de los iones sea mucho mayor que su máximo recorrido desde la fuente al colector.

El estado (sólido, líquido o gaseoso), la tensión de vapor y la estabilidad térmica de la sustancia a analizar, determinan en cada caso la técnica de ionización a utilizar.

Para el análisis de sólidos la chispa de alta tensión de radiofrecuencia pulsada, en el vacío, permite alcanzar temperaturas locales muy elevadas, de miles de grados centígrados, y lograr la volatilización total, no selectiva, de todos los elementos presentes en la muestra y la ionización en el plasma que se forma resulta entonces poco selectiva. Se obtiene así un haz iónico con gran dispersión de energías, pero bastante representativo de la composición química microscópica de la pequeña cantidad de muestras volatilizada. (Slide 2 y Slide 3).

Un haz de iones monoenergético puede ser separado y focalizado de acuerdo a las relaciones de masa a carga por la acción de un simple campo magnético: es el analizador magnético de simple enfoque en dirección. (Slide 4).

En cambio un campo eléctrico cilíndrico puede separar y focalizar los iones de acuerdo a su energía cinética. (Slide 5).

La separación por relación de masa a carga de un haz iónico no monoenergético exige la combinación de campos eléctricos y magnéticos sucesivos o superpuestos. (Slide 6, Slide 7, Slide 8).

Este último diseño, debido a Mattauch-Herzog, permite el enfoque doble y simultáneo, es decir en dirección y energía, de todos los iones de un amplio rango de relaciones masa - carga. Como el lugar geométrico de los puntos de enfoque es casi una línea recta se puede colocar allí una placa fotográfica plana y obtener así un registro permanente en el cual es posible determinar las relaciones de masa-carga por la posición de las imágenes producidas en la placa y las abundancias por los ennegrecimientos resultantes.

Mediante un monitor se mide la exposición total por la carga recibida por dos plaquitas metálicas en las cuales incide una fracción constante del haz iónico.

Puede observarse que en este esquema de Mattauch-Herzog no existe un foco intermedio entre ambos analizadores; en esa zona se coloca un diafragma limitador de la banda pasante de energías β .

Otro diafragma a la entrada del campo eléctrico limita el ángulo α de abertura del haz.

Este es el analizador ideal para la ionización por chispa y especialmente para la detección por placa fotográfica. (Slide 9).

Si hacia el extremo de masas altas de la placa se coloca una ranura y un colector, se puede medir eléctricamente la intensidad de uno de los haces iónicos separados. Relacionando esta intensidad con la intensidad total medida por el monitor, se puede determinar eléctricamente la fracción de la intensidad total sucesivamente para cada haz que se enfoque sobre la ranura. (Slide 10).

Nuestro espectrógrafo posee en principio la geometría de Mattauch-Herzog con algunas modificaciones de Berry-Robinson que reducen las dos aberraciones más importantes de segundo orden de aquella: β^2 y $\alpha\beta$.

DETECCION FOTOGRAFICA

Como la intensidad de iones producidos por la chispa está sujeta a continuas variaciones de gran amplitud es muy difícil trabajar con valores instantáneos y desde un principio se utilizó la detección por placa fotográfica que integra las corrientes iónicas de todos los nucleidos durante un mismo tiempo.

Además de introducir un mecanismo de amplificación por el proceso de revelado que permite una elevada sensibilidad, brinda un registro permanente, un espectro de masas extenso y una sencilla determinación de masas. (Slide 11).

El rango de masas que puede enfocarse en una placa plana suele ser de 1 a 30 ó aún más, pudiendo cubrirse en una exposición todo el espectro desde la masa 8 hasta la 240, por ejemplo.

Se admite generalmente que con la luz visible son necesarios varios fotones para lograr una imagen latente permanente. Con las elevadas energías con que son acelerados los iones en un espectrógrafo moderno (unos 20 keV) basta la energía de un solo ión.

Los iones más pesados sufren una importante pérdida de energía al atravesar la gelatina; por lo tanto son necesarias placas con escaso recubrimiento de gelatina o sin ella, como las del tipo comunmente utilizado para espectroscopía ultravioleta en la región de Schumann.

Dos características ventajosas en la detección de iones son que, a diferencia de su aplicación a fotones, se cumple la ley de reciprocidad y no existe solarización.

Las placas Ilford Q son prácticamente las únicas utilizadas actualmente; tienen escaso y uniforme recubrimiento de gelatina y las Q 2 un tamaño de grano y sensibilidad convenientes y en general bastante uniforme. La transmitancia de saturación es muy pequeña, menor que el 1%. (Slide 12 a 19)

LA CURVA SENSITOMETRICA

La curva sensitométrica es en principio la representación gráfica de la función biunívoca, monótona, que relaciona la excitación (en este caso el número de iones incidentes en una línea o un elemento unitario de su superficie) con el ennegrecimiento obtenido después del revelado. (Slide 20).

Depende de la emulsión (tamaño del grano, sensibilidad) y del revelado (revelador, temperatura, tiempo).

Esta definición de principio presenta algunas dificultades para su aplicación práctica.

Un espectrógrafo de masas de chispa dispone de un monitor que mide una fracción constante de la carga total que se dirige hacia la placa. Como en el haz existen numerosos iones múltiplemente cargados, el número de iones es inferior al de cargas electrónicas, pero afortunadamente, para una muestra dada existe proporcionalidad si se mantiene relativamente constante las condiciones de la chispa.

Por otra parte las exposiciones débiles necesarias para la medición densitométrica de los elementos más abundantes (matriz) corresponden, en los instrumentos actuales, a cargas del orden de 10^{-14} a 10^{-12} Coulomb, que (en el estado actual de la técnica) son difíciles de medir con precisión.

Esto explica por qué razón se han realizado tantos esfuerzos para lograr métodos de cálculo de la curva sensitométrica, independientes de las indicaciones del monitor.

Uno de los más interesantes es el de la doble línea de Churchill, originalmente desarrollado para espectroscopía óptica, y que permite aprovechar el hecho de que en los materiales con elementos con relaciones isotópicas naturales, éstas son conocidas con bastante exactitud y la homogeneidad isotópica es mucho mejor que la homogeneidad química en las microcantidades que ioniza la chispa. (Slide 21).

Los intentos de varios autores de encontrar una función matemática que represente adecuadamente esta curva han dado lugar a métodos de cálculo engorrosos, con iteraciones, que requieren el uso de computadoras bastante importantes.

Resulta más sencillo efectuar algunas transformaciones de coordenadas que linealizan una parte importante de la curva; varios de estos métodos han sido desarrollados para espectroscopía óptica (transformaciones de Seidel, de Kaiser, etc.).

Por su mayor adaptación a esta técnica, la transformación de Hull desarrollada expresamente para espectrografía de masas, resulta más conveniente y es la más frecuentemente utilizada, especialmente con las adiciones de Woolston para tener en cuenta correcciones por saturación y fondo del espectro. (Slide 22).

Es fácil determinar la altura a que debe medirse el

ancho de los picos para obtener un factor de corrección por diferencias de anchos de picos que con buena aproximación evita tener que recurrir a la integración de los mismos, lo que no puede efectuarse prácticamente sin el uso de microdensitómetros automatizados con salida digital en combinación con computadoras, facilidades que no poseemos.

Si en un gráfico que tiene por ordenadas log Número de Iones relativos o Intensidades Verdaderas y por abscisas logaritmos de exposiciones se marcan los puntos correspondientes a un nucleído en las distintas exposiciones se obtienen rectas a 45° : es el diagrama celidométrico. (Slide 23). Con él se puede comprobar la homogeneidad de la muestra, las relaciones isotópicas, las abundancias de los elementos y por lo tanto verificar si no están interferidos y la precisión obtenida.

En nuestro laboratorio hemos ensayado diversos métodos pero hemos comprobado que con los medios de que disponemos obtenemos los mejores resultados con el método de Churchill complementado con el trazado del diagrama celidométrico.

En estos momentos se trabaja en la elaboración de un programa de cálculo, dentro de la capacidad de nuestra calculadora, que nos permita utilizar la fórmula de Hull en combinación con el trazado del diagrama celidométrico, en forma relativamente sencilla.

Cuando se calcula la composición de una muestra por cualquiera de estos métodos, se obtiene un resultado que suele llamarse "composición aparente". Para obtener la "composición verdadera" es necesario aplicar a cada elemento una corrección específica que se conoce como "factor de sensibilidad relativa" de ese elemento y depende esencialmente de la matriz y en unos pocos casos de alguna impureza.

El factor de sensibilidad relativo debe determinarse analizando con el mismo espectrógrafo un patrón o una referencia de similar composición. A falta de ello pueden ser de cierta utilidad los valores publicados por otros laboratorios que utilicen condiciones operativas, equipos y métodos de cálculo similares.

Los elementos muy abundantes producen haces iónicos de elevada intensidad y al incidir sobre la placa, que es poco conductora, acumulan en esos puntos cargas electrostáticas que dan lugar a potenciales elevados que rechazan o dispersan los nuevos iones. Las relaciones isotópicas y las abundancias resultan erróneas. Es el efecto de no linealidad de la matriz. Sólo es posible corregirlo con el uso de patrones similares. En muchos casos se trata de soslayar la dificultad con el uso de "Standards Internos".

En resumen : es una técnica que brinda rápidamente un panorama cualitativo muy completo, con escasas interferencias. En ausencia de interferencias tiene un límite de detección inferior a un décimo de parte por millón para la mayor parte de los elementos. Utiliza muy pequeña cantidad de muestra, por lo cual ésta tiene que ser muy homogénea o deben analizarse muchas muestras si se requiere significación a nivel macroscópico.

No es una técnica absoluta y necesita el empleo de patrones de alta homogeneidad. En general solo permite una precisión limitada.