



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Desarrollo de nebulizadores neumáticos basados en las tecnologías Flow Focusing y Flow Blurring para su uso en técnicas analíticas basadas en plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES e ICP-MS)

Beatriz Almagro Fernández

Tesis

Doctorales

www.eltallerdigital.com

UNIVERSIDAD de ALICANTE



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Universidad de Alicante

Facultad de Ciencias

Departamento Química Analítica, Nutrición y Bromatología



**DESARROLLO DE NEBULIZADORES NEUMÁTICOS BASADOS EN
LAS TECNOLOGÍAS FLOW FOCUSING Y FLOW BLURRING
PARA SU USO EN TÉCNICAS ANALÍTICAS BASADAS EN
PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-OES E ICP-MS)**

TESIS DOCTORAL

BEATRIZ ALMAGRO FERNÁNDEZ

Alicante, Mayo de 2008



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Universidad de Alicante

Facultad de Ciencias

Departamento Química Analítica, Nutrición y Bromatología



**DESARROLLO DE NEBULIZADORES NEUMÁTICOS BASADOS EN
LAS TECNOLOGÍAS FLOW FOCUSING Y FLOW BLURRING
PARA SU USO EN TÉCNICAS ANALÍTICAS BASADAS EN
PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-OES E ICP-MS)**

Memoria para optar al Grado de
Doctora en Química Analítica,
presenta

BEATRIZ ALMAGRO FERNÁNDEZ

Alicante, Mayo de 2008

JOSÉ MARÍA SANTIAGO PÉREZ

Director del Departamento de Química Analítica,
Nutrición y Bromatología de la Facultad de Ciencias
de la Universidad de Alicante,

Certifica que,

BEATRIZ ALMAGRO FERNÁNDEZ ha realizado bajo la dirección de los Catedráticos D. ANTONIO CANALS HERNÁNDEZ y D. ALFONSO M. GAÑÁN CALVO, el trabajo bibliográfico y experimental correspondiente a la obtención del Grado de Doctora sobre el tema: "Desarrollo de nebulizadores neumáticos basados en las tecnologías Flow Focusing y Flow Blurring para su uso en técnicas analíticas basadas en plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES e ICP-MS)".

Alicante, Mayo de 2008

Fdo. Dr. José María Santiago Pérez

Los Catedráticos D. ANTONIO CANALS HERNÁNDEZ y D. ALFONSO M. GAÑÁN CALVO certificamos que BEATRIZ ALMAGRO FERNÁNDEZ ha llevado a cabo bajo nuestra dirección el trabajo bibliográfico y experimental para la obtención del Grado de Doctora sobre el tema: "Desarrollo de nebulizadores neumáticos basados en las tecnologías Flow Focusing y Flow Blurring para su uso en técnicas analíticas basadas en plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES e ICP-MS)".

Alicante, Mayo de 2008



Fdo. D. Antonio Canals Hernández

Fdo. D. Alfonso M. Gañán Calvo



“Probamos el oro en el fuego, distinguimos a nuestros amigos en la adversidad”

Isócrates - Orador ateniense

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento a los Directores de la Tesis, Antonio Canals y Alfonso M. Gañán, por el apoyo, colaboración y confianza que he recibido de ellos. Además de una Tesis, creo que hemos logrado una buena amistad.

A todos mis compañeros del grupo de investigación "Espectroscopía Atómica-Masas y Química Analítica en Condiciones Extremas" quisiera agradecerles todo el apoyo que me han dado. Hay un poquito de todos ellos en este trabajo. Alfredo, gracias por haber estado a mi lado tanto en los momentos buenos como en los malos.

A todos los miembros del Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología, profesores, administración y compañeros con los que he compartido momentos muy entrañables.

Al personal de la Universidad de Sevilla e Ingeniatics, especialmente a Eladio Mendoza, por la colaboración prestada durante el desarrollo de este trabajo.

A mi madre, a mis hermanas, a mi familia "fernandichi" y a mis amigos, quiero darles las gracias por haber estado a mi lado en todo momento. En su compañía las cosas malas se convierten en buenas, la tristeza se transforma en alegría y la soledad no existe.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ÍNDICES

ÍNDICE GENERAL

I. INTRODUCCIÓN	1
I.1. TÉCNICA ANALÍTICAS BASADAS EN PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP)	6
I.1.1. ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ÓPTICA CON PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-OES)	7
I.1.2. ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-MS)	11
I.2. SISTEMAS DE INTRODUCCIÓN DE MUESTRAS LÍQUIDAS EN ICP- OES/MS	15
I.2.1. NEBULIZADORES	17
I.2.1.1. Nebulizador neumático	19
I.2.1.1.1. Nebulizador neumático concéntrico	22
I.2.1.1.2. Nebulizador neumático de alta presión (SBHPPN)	29
I.2.1.1.3. Nebulizador neumático de flujo cruzado	30
I.2.1.1.4. Nebulizador neumático anti-bloqueo (Babington)	32
I.2.1.1.5. Nebulizador neumático de surco en V (V-groove)	34
I.2.1.1.6. Nebulizador neumático cónico (Conespray)	35
I.2.1.1.7. Nebulizador neumático de vidrio fritado	37
I.2.1.1.8. Nebulizador neumático de rejilla	38
I.2.1.1.9. Nebulizador neumático de flujo paralelo	39
I.2.1.2. Nebulizador térmico	42
I.2.1.3. Nebulizador hidráulico	45
I.2.1.4. Nebulizador ultrasónico	47
I.2.1.5. Nebulizador electrostático	49
I.2.1.6. Nebulizador rotatorio	50
I.2.2. MICRONEBULIZADORES	52
I.2.2.1. Micronebulizador neumático	53
I.2.2.1.1. Nebulizador de alta eficiencia	55
I.2.2.1.2. Nebulizador MicroMist	58
I.2.2.1.3. Micronebulizador PFA	59
I.2.2.1.4. Nebulizador microconcéntrico	61
I.2.2.1.5. Nebulizadores concéntricos desmontables	62
I.2.2.1.6. Nebulizador de capilar oscilante	64
I.2.2.1.7. Nebulizador sónico	65

I.2.2.1.8.	Micronebulizador de flujo cruzado de alta eficiencia.....	67
I.2.2.1.9.	Micronebulizador neumático de flujo paralelo	68
I.2.2.2.	Otros micronebulizadores.....	68
I.2.2.3.	Nebulizadores neumáticos concéntricos de inyección directa	70
I.2.3.	CÁMARAS DE NEBULIZACIÓN	77
I.2.3.1.	Fenómenos de transporte	78
I.2.3.2.	Cámara de nebulización de doble paso.....	82
I.2.3.3.	Cámara de nebulización de paso simple	83
I.2.3.4.	Cámara de nebulización de tipo ciclón.....	85
I.2.3.5.	Cámaras de nebulización de volumen interno reducido	88
I.2.4.	SISTEMAS DE DESOLVATACIÓN.....	93
I.3.	TECNOLOGÍAS “FLOW FOCUSING” Y “FLOW BLURRING”	97
I.3.1.	TECNOLOGÍA “FLOW FOCUSING”	97
I.3.1.1.	Mecanismo de nebulización “Flow Focusing”.....	98
I.3.1.2.	Características del aerosol “Flow Focusing”	102
I.3.2.	TECNOLOGÍA “FLOW BLURRING”	108
I.3.2.1.	Mecanismo de nebulización “Flow Blurring”.....	109
I.3.2.2.	Características del aerosol “Flow Blurring”	112
II.	OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.....	115
III.	EXPERIMENTAL.....	121
III.1.	REACTIVOS Y DISOLUCIONES.....	123
III.2.	MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADOS.....	125
III.3.	TRATAMIENTO DE MUESTRAS SÓLIDAS	129
III.3.1.	DIGESTOR DE MICROONDAS NO FOCALIZADO	129
III.3.2.	DIGESTOR DE MICROONDAS FOCALIZADO.....	131
III.4.	SISTEMAS DE INTRODUCCIÓN DE MUESTRAS LÍQUIDAS	135
III.5.	MEDIDA DE LAS DISTRIBUCIONES DE TAMAÑO Y VELOCIDAD DE LAS GOTAS.....	139
III.5.1.	SISTEMA SYMPATEC HELOS	142
III.5.2.	SISTEMA ANALIZADOR DE PARTÍCULAS POR EFECTO DOPPLER.....	143
III.6.	DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE TRANSPORTE DE DISOLUCIÓN AL PLASMA.....	147
III.6.1.	TRANSPORTE DE DISOLVENTE.....	147
III.6.2.	TRANSPORTE DE ANALITO	148

III.7. DETERMINACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ANALÍTICO EN ICP-OES ..	151
III.8. DETERMINACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ANALÍTICO EN ICP-MS	155

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 159

IV.1. DESARROLLO DEL NEBULIZADOR NEUMÁTICO “FLOW FOCUSING” ... 161

IV.1.1. EVALUACIÓN DE LOS DISEÑOS DEL NEBULIZADOR NEUMÁTICO “FLOW FOCUSING” (NNFF)	161
IV.1.2. CARACTERIZACIÓN DEL NEBULIZADOR NEUMÁTICO “FLOW FOCUSING” (NNFF): COMPARACIÓN CON LA NEBULIZACIÓN NEUMÁTICA CONVENCIONAL	167
IV.1.2.1. Caracterización de los aerosoles primarios	169
IV.1.2.2. Caracterización de los aerosoles terciarios	173
IV.1.2.3. Parámetros de transporte	176
IV.1.2.3.1. Transporte de disolvente	176
IV.1.2.3.2. Transporte de analito	177
IV.1.2.4. Comportamiento analítico en ICP-OES	178
IV.1.2.4.1. Sensibilidad	178
IV.1.2.4.2. Precisión.....	182
IV.1.2.4.3. Límites de detección.....	183
IV.1.3. CARACTERIZACIÓN DEL NEBULIZADOR NEUMÁTICO “FLOW FOCUSING” (NNFF): COMPARACIÓN CON LA MICRONEBULIZACIÓN NEUMÁTICA.	186
IV.1.3.1. Caracterización de los aerosoles primarios	187
IV.1.3.2. Caracterización de los aerosoles terciarios	192
IV.1.3.3. Parámetros de transporte	197
IV.1.3.3.1. Transporte de disolvente	198
IV.1.3.3.2. Transporte de analito	198
IV.1.3.4. Comportamiento analítico en ICP-OES	199
IV.1.3.4.1. Sensibilidad	199
IV.1.3.4.2. Precisión.....	202
IV.1.3.4.3. Límites de detección.....	204
IV.1.4. CARACTERIZACIÓN DEL NEBULIZADOR NEUMÁTICO “FLOW FOCUSING” (NNFF): MATRICES DE ELEVADO CONTENIDO SALINO	207
IV.1.4.1. Comportamiento del nebulizador NNFF frente al bloqueo por sales disueltas.....	208
IV.1.4.2. Caracterización de los aerosoles primarios	211
IV.1.4.3. Caracterización de los aerosoles terciarios	214

IV.1.4.4. Comportamiento analítico en ICP-OES	217
IV.1.4.4.1. Sensibilidad	218
IV.1.4.4.2. Precisión.....	224
IV.1.4.4.3. Límites de detección.....	226
IV.1.4.4.4. Evaluación de la estabilidad largo plazo.....	228
IV.2. DESARROLLO DEL NEBULIZADOR “FLOW BLURRING”	233
IV.2.1. NEBULIZACIÓN “FLOW BLURRING” VS “FLOW FOCUSING”	234
IV.2.2. DISEÑOS DEL NEBULIZADOR NEUMÁTICO “FLOW BLURRING” (NFB).....	238
IV.2.3. CARACTERIZACIÓN DEL NEBULIZADOR “FLOW BLURRING” (NFB) EN ICP-OES.....	242
IV.2.3.1. Caracterización de los aerosoles primarios.....	242
IV.2.3.2. Caracterización de los aerosoles terciarios.....	246
IV.2.3.3. Comportamiento analítico en ICP-OES	249
IV.2.3.3.1. Sensibilidad	250
IV.2.3.3.2. Precisión.....	251
IV.2.3.3.3. Límites de detección.....	253
IV.2.3.4. Análisis de materiales de referencia certificados mediante ICP-OES.....	254
IV.2.4. CARACTERIZACIÓN DEL NEBULIZADOR “FLOW BLURRING” (NFB) CON DIFERENTES CÁMARAS DE NEBULIZACIÓN EN ICP-OES	259
IV.2.4.1. Caracterización de los aerosoles primarios.....	261
IV.2.4.2. Evaluación de la geometría de la cámara de nebulización	263
IV.2.4.2.1. Caracterización de los aerosoles terciarios.....	263
IV.2.4.2.2. Transporte de analito	268
IV.2.4.2.3. Comportamiento analítico en ICP-OES	270
IV.2.4.3. Evaluación del volumen interno de la cámara de nebulización ...	276
IV.2.4.3.1. Caracterización de los aerosoles terciarios.....	276
IV.2.4.3.2. Transporte de analito	280
IV.2.4.3.3. Comportamiento analítico en ICP-OES	281
IV.2.4.4. Evaluación del material de la cámara de nebulización.....	286
IV.2.4.4.1. Caracterización de los aerosoles terciarios.....	287
IV.2.4.4.2. Transporte de analito	290
IV.2.4.4.3. Comportamiento analítico en ICP-OES	292
IV.2.4.5. Efecto del tipo de ácido inorgánico sobre el análisis de materiales certificados de referencia mediante ICP-OES.....	299
IV.2.5. CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR DEL NEBULIZADOR “FLOW BLURRING” (NFB) EN ICP-MS.....	302

IV.2.5.1. Sensibilidad	303
IV.2.5.2. Precisión.....	305
IV.2.5.3. Límites de detección.....	306
IV.2.5.4. Evaluación de la estabilidad a largo plazo	307
IV.2.5.5. Análisis de materiales de referencia certificados mediante ICP-MS.....	308
V. CONCLUSIONES	313
VI. TRABAJOS FUTUROS.....	317
VII. BIBLIOGRAFÍA	321
ANEXO	347



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1-1. Antorcha de plasma de acoplamiento inductivo	6
Figura I.1-2. Componentes principales de un ICP-OES típico y su disposición (tomado de la referencia 17)	9
Figura I.1-3. Configuraciones de observación del plasma. a) Radial; b) axial (tomado de la referencia 20)	10
Figura I.1-4. Esquema general de un instrumento ICP-MS (tomado de la referencia 25)	12
Figura I.1-5. Esquema de los procesos de interés que tienen lugar en el plasma de un instrumento ICP-OES e ICP-MS, respectivamente	13
Figura I.2-1. Esquema general de un sistema de introducción de muestras líquidas para técnicas analíticas basadas en ICP	16
Figura I.2-2. Esquema general de un nebulizador neumático concéntrico convencional	22
Figura I.2-3. Vista frontal de la punta de un nebulizador neumático concéntrico	23
Figura I.2-4. Esquema de un nebulizador neumático concéntrico regulable (tomado de la referencia 5) ...	23
Figura I.2-5. Diferentes diseños de nebulizadores concéntricos tipo Meinhard®. (a) Meinhard Tipo A; (b) Meinhard Tipo C; (c) Meinhard Tipo K.....	25
Figura I.2-6. Nebulizador concéntrico convencional Meinhard	26
Figura I.2-7. Esquema general de un nebulizador neumático concéntrico de la casa comercial Glass Expansion.....	26
Figura I.2-8. (a) Nebulizador concéntrico Conikal; (b) nebulizador concéntrico SeaSpray.....	28
Figura I.2-9. Esquema del diseño de la boquilla de Laval	29
Figura I.2-10. Esquema general del nebulizador SBHPPN: 1, Tubo de entrada del gas de nebulización; 2, tubo de aporte de la disolución; 3, rosca metálica superior; 4, cuerpo metálico central; 5, rosca metálica inferior; 6, capilar de plástico; 7, pieza de Teflón; 8, boquilla de vidrio (tomado de la referencia 36)	30
Figura I.2-11. Esquema general de un nebulizador neumático de flujo cruzado	31
Figura I.2-12. Esquema general del nebulizador original de Babington (tomado de la referencia 51)	32
Figura I.2-13. Esquema general del nebulizador neumático de surco en V (tomado de la referencia 51) ..	34
Figura I.2-14. Esquema general de los nebulizadores neumáticos de tipo cónico: (a) cónico de Sharp; (b) cónico lineal y; (c) cónico de Perkin Elmer	36
Figura I.2-15. Esquema general de un nebulizador de vidrio fritado (tomado de la referencia 51)	37
Figura I.2-16. Esquema general de un nebulizador neumático de rejilla (tomado de la referencia 46)	38
Figura I.2-17. Esquema general de un nebulizador neumático de Burgener (tomado de la referencia 46)	39
Figura I.2-18. Diferentes diseños de nebulizadores de flujo paralelo: (a) Burgener de flujo paralelo; (b) Burgener de flujo paralelo mejorado	40
Figura I.2-19. Nebulizador neumático Mira Mist.....	41
Figura I.2-20. Nebulizador neumático Ari Mist.....	41
Figura I.2-21. Esquema de un nebulizador térmico: (a) etapa de precalentamiento; (b) etapa de calentamiento común en un nebulizador térmico (tomado de la referencia 84)	43
Figura I.2-22. Esquema de los Procesos que sufre la muestra líquida en un nebulizador térmico (tomado de la referencia 85)	43
Figura I.2-23. Nebulizador hidráulico de alta presión (tomado de la referencia 46)	46
Figura I.2-24. Esquema general de un nebulizador ultrasónico y de su sistema de desolvatación (tomado de la referencia 46)	47

Figura I.2-25. (a) Esquema del nebulizador electrostático y del mecanismo de formación de gotas (tomado de la referencia 153); (b) cono de Taylor.....	49
Figura I.2-26. Esquema del nebulizador rotatorio desarrollado para ICP (tomado de la referencia 157) ...	50
Figura I.2-27. Esquema de la punta del nebulizador neumático concéntrico: a, diámetro interno del capilar de la muestra; b, diámetro externo del capilar de la muestra; c, diámetro del orificio de salida del gas; d, distancia entre la punta del capilar de la muestra y la punta del nebulizador (retroceso) (tomado referencia 34)	53
Figura I.2-28. Detalle de las puntas de los nebulizadores Meinhard® tipo A y HEN	56
Figura I.2-29. Nebulizador de alta eficiencia, HEN	56
Figura I.2-30. (a) Nebulizador MicroMist, (b) fotografía de la punta de un MicroMist	57
Figura I.2-31. Micronebulizador PFA-50.....	59
Figura I.2-32. Detalle de la punta de un nebulizador microconcéntrico (tomado de la referencia 159)	61
Figura I.2-33. Esquema del nebulizador de capilar concéntrico (tomado de la referencia 218).....	63
Figura I.2-34. Nebulizador de capilar oscilante, OCN (tomado de la referencia 46).....	64
Figura I.2-35. (a) Nebulizador sónico, SSN; (b) nebulizador sónico múltiple, MMSN (tomados de la referencia 159)	66
Figura I.2-36. Micronebulizador de flujo cruzado de alta eficiencia (tomado de la referencia 233)	67
Figura I.2-37. Nebulizador de inyección directa de alta eficiencia, DIHEN	72
Figura I.2-38. Nebulizador de inyección directa Vulkan DIN	75
Figura I.2-39. Fotografía de las puntas de los nebulizadores: (a) Vulkan DIN; (b) DIHEN (tomado de la referencia 296)	76
Figura I.2-40. Cámara de nebulización de doble paso	82
Figura I.2-41. Cámara de nebulización de paso simple	84
Figura I.2-42. Cámara de nebulización de paso simple con bola de impacto.....	84
Figura I.2-43. Cámaras de nebulización ciclónicas de vidrio de diferentes volúmenes internos: (a) 50 mL; (b) 44 mL; (c) 20 mL	85
Figura I.2-44. Cámaras de nebulización ciclónicas con tubo en el interior de vidrio de diferentes volúmenes internos: (a) 50 mL; (b) 44 mL; (c) 20 mL	87
Figura I.2-45. Cámara de nebulización de doble ciclón y tubo en el interior de vidrio	87
Figura I.2-46. Sistema de introducción de muestras de doble nebulizador (tomado de la referencia 361)	91
Figura I.2-47. Sistema de introducción de muestras de modo triple: 1, acople del nebulizador; 2, introducción de la muestra para la generación del vapor; 3, introducción de la disolución reductora; 4, conexión con el inyector de la antorcha y; 5, drenaje (tomado de la referencia 362).....	92
Figura I.3-1. Esquema de la punta de un nebulizador “Flow Focusing” con configuración gas-líquido	99
Figura I.3-2. Características del aerosol Flow Focusing: (a) tamaño de gota en función de We , (b) dispersión del tamaño de gota en función de We (Geometrical Standard Deviation, GSD) (tomado de la referencia 381)	103
Figura I.3-3. Modo de rotura de la vena líquida axisimétrico ($We < We_c \sim 12-15$): a) vista de la microvena líquida cerca del orificio de salida; b) vista de la zona de ruptura de la vena líquida; c) distribución de tamaño de las gotas del aerosol, desviación estándar relativa = 6.7% (tomado de la referencia 390)	104
Figura I.3-4. Modo de rotura de la vena líquida no-axisimétrico ($We > We_c \sim 12-15$): a) vista de la microvena líquida cerca del orificio de salida; b) vista de la zona de ruptura de la vena líquida; c) distribución de tamaño de las gotas del aerosol, desviación estándar relativa = 16.5% (tomado de la referencia 390)	105
Figura I.3-5. Esquema de la geometría de la punta de un dispositivo Flow Blurring	110

Figura I.3-6. (a) Configuración "Flow Focusing", ($\Psi = 1$); (b) configuración "Flow Blurring" ($\Psi = 0.2$) (tomado de la referencia 398)	111
Figura I.3-7. Zonas de interacción líquido-gas: (a) configuración "Flow Focusing"; (b) configuración "Flow Blurring" (tomado de la referencia 399)	112
Figura I.3-8. (a) Aerosol "Flow Focusing"; (b) aerosol "Flow Blurring" (tomado de la referencia 399)	112
Figura I.3-9. Zona de mezclado líquido-gas de la configuración "Flow Blurring" (tomado de la referencia 399)	113
Figura I.3-10. Zonas de mezclado constantes de un nebulizador "Flow Blurring". $H = 0.15 \mu\text{m}$; $D = 0.85 \mu\text{m}$ (tomado de la referencia 399)	114
Figura III.3-1. Esquema de un sistema de microondas cerrado (tomado de la referencia 400)	130
Figura III.3-2. Esquema de un sistema de microondas abierto (tomado de la referencia 400)	132
Figura III.3-3. Esquema del digestor de microondas abierto Star System 2 (tomado de la referencia 402)	132
Figura III.4-1. Nebulizador Agilent (AG)	136
Figura III.4-2. Cámaras de nebulización de Teflón: (a) TraTF50; (b) TwTF50	138
Figura III.4-3. Cámaras de nebulización de Techtron: (a) TraTC44; (b) TwTC44	138
Figura III.5-1. Esquema de un sistema de difracción de Fraunhofer de la luz láser (tomado de la referencia 406)	142
Figura III.5-2. (a) Proyección del patrón de interferencia de la luz dispersada. (b) Señales Doppler desplazadas en fase procedentes de tres detectores diferentes	144
Figura III.6-1. Dispositivo utilizado para determinar S_{tot} y ϵ_s mediante el método directo	148
Figura III.6-2. Dispositivo utilizado para determinar W_{tot} y ϵ_n mediante el método directo	149
Figura III.7-1. Esquema de la óptica del ICP-OES Optima 4300DV (tomado de la referencia 17)	151
Figura III.8-1. Esquema reducido del ICP-MS ELAN DRC II	155
Figura IV.1-1. Diseños del NNFF: a) Primer diseño NNFF; b) segundo diseño NNFF	161
Figura IV.1-2. (a) Tercer diseño del NNFF; (b) detalle de la punta del tercer diseño NNFF	162
Figura IV.1-3. Esquema de la sección transversal del cuarto diseño NNFF formado por tres partes roscadas (1, 2 y 3)	163
Figura IV.1-4. Nebulizador NNFF basado en el cuarto diseño	164
Figura IV.1-5. Nebulizador NNFF basado en el quinto diseño	167
Figura IV.1-6. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles primarios obtenidos con el NNFF a diferentes caudales gaseosos: \blacklozenge , 0.50 L min^{-1} ; \blacksquare , 0.70 L min^{-1} ; \blacktriangle , 1.60 L min^{-1} ($Q_i = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$). Disolvente: agua	170
Figura IV.1-7. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles primarios obtenidos con el NNFF a diferentes caudales líquidos: \blacklozenge , 0.05 mL min^{-1} ; \blacksquare , 0.20 mL min^{-1} ; \blacktriangle , 0.60 mL min^{-1} ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$). Disolvente: agua	170
Figura IV.1-8. Comparación de las pDTG obtenidas con el NNFF y el Ck. \blacklozenge , NNFF ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_i = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$); \blacksquare , Ck ($Q_g = 1.0 \text{ L min}^{-1}$, $Q_i = 2.0 \text{ mL min}^{-1}$). Disolvente: agua	172
Figura IV.1-9. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles terciarios obtenidos con el NNFF a diferentes caudales gaseosos: \blacklozenge , 0.50 L min^{-1} ; \blacksquare , 0.70 L min^{-1} ; \blacktriangle , 1.60 L min^{-1} ($Q_i = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$). Disolvente: agua	173
Figura IV.1-10. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles terciarios obtenidos con el NNFF a diferentes caudales líquidos: \blacklozenge , 0.05 mL min^{-1} ; \blacksquare , 0.20 mL min^{-1} ; \blacktriangle , 0.60 mL min^{-1} ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$). Disolvente: agua	174
Figura IV.1-11. Comparación de las tDTG obtenidas con el NNFF y el Ck. \blacklozenge , NNFF ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_i = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$); \blacksquare , Ck ($Q_g = 1.0 \text{ L min}^{-1}$, $Q_i = 2.0 \text{ mL min}^{-1}$). Disolvente: agua	175

Figura IV.1-12. Valores del transporte de disolvente y eficiencia de transporte de disolvente en función del Q_i para el NNFF: ■, S_{tot} ($mg\ s^{-1}$); ◆, ϵ (%). $Q_g = 0.70\ L\ min^{-1}$. Disolvente: agua	177
Figura IV.1-13. Variación de la intensidad de emisión neta en función del Q_i para el NNFF. Valores normalizados respecto a las intensidades de emisión netas obtenidas a $Q_i = 0.60\ mL\ min^{-1}$ para cada elemento. (a) Radial; (b) axial ($Q_g = 0.70\ L\ min^{-1}$)	179
Figura IV.1-14. Sensibilidad relativa (relación $C_k/NNFF$). ■, Radial; □, axial. NNFF: $Q_g = 0.70\ L\ min^{-1}$; $Q_i = 0.20\ mL\ min^{-1}$. C_k : $Q_g = 1.0\ L\ min^{-1}$; $Q_i = 2.0\ mL\ min^{-1}$	180
Figura IV.1-15. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles primarios obtenidos con el NNFF a diferentes caudales gaseosos: ◆, $0.60\ L\ min^{-1}$; ■, $0.70\ L\ min^{-1}$; ▲, $0.80\ L\ min^{-1}$ ($Q_i = 0.20\ mL\ min^{-1}$). Disolvente: agua	187
Figura IV.1-16. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles primarios obtenidos con el NNFF a diferentes caudales líquidos: ◆, $0.10\ mL\ min^{-1}$; ■, $0.20\ mL\ min^{-1}$; ▲, $0.40\ mL\ min^{-1}$ ($Q_g = 0.70\ L\ min^{-1}$). Disolvente: agua	188
Figura IV.1-17. Comparación de las pDTG obtenidas con el NNFF basado en el diseño cuatro (4-NNFF) y el NNFF basado en el diseño cinco (5-NNFF). ◆, 4-NNFF; ■, 5-NNFF. $Q_g = 0.70\ L\ min^{-1}$, $Q_i = 0.20\ mL\ min^{-1}$. Disolvente: agua	189
Figura IV.1-18. Comparación de las pDTG obtenidas con todos los nebulizadores evaluados. ◆, NNFF; □, HEN; ■, MM; ▲, PFA; △, AM; ◇, MiM. $Q_g = 0.70\ L\ min^{-1}$, $Q_i = 0.20\ mL\ min^{-1}$. Disolvente: agua	190
Figura IV.1-19. Comparación de las pDTG acumuladas obtenidas con todos los nebulizadores evaluados. ◆, NNFF; □, HEN; ■, MM; ▲, PFA; △, AM; ◇, MiM. $Q_g = 0.70\ L\ min^{-1}$, $Q_i = 0.20\ mL\ min^{-1}$. Disolvente: agua	192
Figura IV.1-20. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles terciarios obtenidos con el NNFF a diferentes caudales gaseosos: ◆, $0.60\ L\ min^{-1}$; ■, $0.70\ L\ min^{-1}$; ▲, $0.80\ L\ min^{-1}$ ($Q_i = 0.20\ mL\ min^{-1}$). Disolvente: agua	193
Figura IV.1-21. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles terciarios obtenidos con el NNFF a diferentes caudales líquidos: ◆, $0.10\ mL\ min^{-1}$; ■, $0.20\ mL\ min^{-1}$; ▲, $0.40\ mL\ min^{-1}$ ($Q_g = 0.70\ L\ min^{-1}$). Disolvente: agua	193
Figura IV.1-22. Comparación de las tDTG obtenidas con todos los nebulizadores evaluados. ◆, NNFF; □, HEN; ■, MM; ▲, PFA; △, AM; ◇, MiM. $Q_g = 0.70\ L\ min^{-1}$, $Q_i = 0.20\ mL\ min^{-1}$. Disolvente: agua	195
Figura IV.1-23. Comparación de las tDTG acumuladas obtenidas con todos los nebulizadores evaluados. ◆, NNFF; □, HEN; ■, MM; ▲, PFA; △, AM; ◇, MiM. $Q_g = 0.70\ L\ min^{-1}$, $Q_i = 0.20\ mL\ min^{-1}$. Disolvente: agua	196
Figura IV.1-24. Sensibilidad relativa. (a) Radial; (b) axial. □, HEN/NNFF; ■, MM/NNFF; ▲, PFA/NNFF; △, AM/NNFF; ◇, MiM/NNFF. $Q_g = 0.70\ L\ min^{-1}$; $Q_i = 0.20\ mL\ min^{-1}$	200
Figura IV.1-25. Sensibilidad relativa. (a) Radial; (b) axial. ■, AM/NNFF; □, MiM/NNFF. $Q_g = 0.70\ L\ min^{-1}$; $Q_i = 1.0\ mL\ min^{-1}$	201
Figura IV.1-26. Fotografía del orificio de salida del aerosol visto desde la parte interna de la cavidad de la punta del NNFF. (a) Antes de nebulizar; (b) después de nebulizar. Disolución: 3% NaCl. Tiempo de nebulización: 2 horas. $Q_g = 0.70\ L\ min^{-1}$; $Q_i = 0.20\ mL\ min^{-1}$	209
Figura IV.1-27. Fotografía del capilar de sílice de suministro de muestra del NNFF. (a) Antes de nebulizar; (b) después de nebulizar. Disolución: 3% NaCl. Tiempo de nebulización: 2 horas. $Q_g = 0.70\ L\ min^{-1}$; $Q_i = 0.20\ mL\ min^{-1}$	209
Figura IV.1-28. Fotografía del orificio de salida del aerosol del NNFF. (a) Interior antes de nebulizar; (b) interior después de nebulizar; (c) exterior antes de nebulizar; (d) exterior después de nebulizar. Disolución: 10% NaCl. Tiempo de nebulización: 1 hora. $Q_g = 0.70\ L\ min^{-1}$; $Q_i = 0.20\ mL\ min^{-1}$	210

Figura IV.1-29. Fotografía del capilar de sílice de suministro de muestra del NNFF. (a) Antes de nebulizar; (b) después de nebulizar. Disolución: 10% NaCl. Tiempo de nebulización: 1 hora. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$	211
Figura IV.1-30. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles primarios obtenidos con el NNFF a diferentes concentraciones de NaCl: (a) $Q_l = 0.10 \text{ mL min}^{-1}$; (b) $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$. \blacklozenge , 0% NaCl; \blacksquare , 2% NaCl; \blacktriangle , 5% NaCl; \square , 10% NaCl. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$	212
Figura IV.1-31. Comparación de las pDTG obtenidas con el NNFF y el NSS. (a) 2% NaCl; (b) 5% NaCl. \blacklozenge , NNFF ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$); \blacksquare , NSS ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$)	214
Figura IV.1-32. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles terciarios obtenidos con el NNFF a diferentes concentraciones de NaCl: (a) $Q_l = 0.10 \text{ mL min}^{-1}$; (b) $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$. \blacklozenge , 0% NaCl; \blacksquare , 2% NaCl; \blacktriangle , 5% NaCl; \square , 10% NaCl. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$	215
Figura IV.1-33. Comparación de las tDTG obtenidas con el NNFF y el NSS. (a) 2% NaCl; (b) 5% NaCl. \blacklozenge , NNFF ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$); \blacksquare , NSS ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$)	216
Figura IV.1-34. Sensibilidad relativa (relación 2% NaCl/0% NaCl) obtenida con el NNFF. (a) Radial; (b) axial. \blacksquare , $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$; \square , $Q_l = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$. 0.5 M HNO_3	218
Figura IV.1-35. Sensibilidad relativa (relación 5% NaCl/0% NaCl) obtenida con el NNFF. (a) Radial; (b) axial. \blacksquare , $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$; \square , $Q_l = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$. 0.5 M HNO_3	220
Figura IV.1-36. Sensibilidad relativa (relación NSS/NNFF). (a) 1 mg L^{-1} en 0% NaCl; (b) 1 mg L^{-1} en 2% NaCl; (c) 1 mg L^{-1} en 5% NaCl. \blacksquare , Radial; \square , axial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$. Q_l (NSS) = 1.0 mL min^{-1} ; Q_l (NNFF) = 0.20 mL min^{-1} . 0.5 M HNO_3	221
Figura IV.1-37. Sensibilidad relativa (relación 2% NaCl/ 0% NaCl). (a) NSS; (b) NNFF. \blacksquare , Radial; \square , axial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$. Q_l (NSS) = 1.0 mL min^{-1} ; Q_l (NNFF) = 0.20 mL min^{-1} . 0.5 M HNO_3	223
Figura IV.1-38. Sensibilidad relativa (relación 5% NaCl/0% NaCl). (a) NSS; (b) NNFF. \blacksquare , Radial; \square , axial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$. Q_l (NSS) = 1.0 mL min^{-1} ; Q_l (NNFF) = 0.20 mL min^{-1} . 0.5 M HNO_3	224
Figura IV.1-39. Ensayo de estabilidad a largo plazo del NNFF en ICP-OES. (a) Radial; (b) axial. Disolución: 1 mg L^{-1} multielemental en 2% NaCl y 0.5 M HNO_3 . $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$	229
Figura IV.2-1. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles primarios obtenidos con los nebulizadores NNFF y NFB: \blacklozenge , NNFF-150; \diamond , NNFF-250; \blacksquare , NFB-150; \square , NFB-250. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$. Disolvente: agua	234
Figura IV.2-2. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles primarios obtenidos con el NFB-250 a diferentes caudales líquidos: \blacklozenge , 0.10 mL min^{-1} ; \blacksquare , 0.20 mL min^{-1} ; \blacktriangle , 0.50 mL min^{-1} ; \diamond , 1.0 mL min^{-1} . ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$). Disolvente: agua	237
Figura IV.2-3. Punta de los nebulizadores "Flow Blurring" fabricado en polipropileno: (a) vista lateral; (b) vista frontal. $D = 250 \mu\text{m}$, $H = 50 \mu\text{m}$, $2R_0 = 250 \mu\text{m}$, $L = 125 \mu\text{m}$	239
Figura IV.2-4. Nebulizador "Flow Blurring"	240
Figura IV.2-5. (a) Nebulizador "Flow Blurring" evaluado; (b) último diseño del nebulizador "Flow Blurring"	241
Figura IV.2-6. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles primarios obtenidos con el NFB a diferentes caudales gaseosos: (a) $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$; (b) $Q_l = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$. \blacklozenge , 0.60 L min^{-1} ; \blacksquare , 0.70 L min^{-1} ; \blacktriangle , 0.80 L min^{-1} ; \diamond , 0.90 L min^{-1} ; \square , 1.0 L min^{-1} . Disolvente: agua	243
Figura IV.2-7. Comparación de los aerosoles primarios obtenidos con los nebulizadores evaluados: (a) micronebulizadores: \blacklozenge , NFB; \blacksquare , MM; \blacktriangle , AM; \diamond , AG ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$); (b) nebulizadores convencionales: \blacklozenge , NFB; \blacksquare , Ck; \blacktriangle , MiM ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$). Disolvente: agua	244
Figura IV.2-8. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles terciarios obtenidos con el NFB a diferentes caudales gaseosos: (a) $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$; (b) $Q_l = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$. \blacklozenge , 0.60 L min^{-1} ; \blacksquare , 0.70 L min^{-1} ; \blacktriangle , 0.80 L min^{-1} ; \diamond , 0.90 L min^{-1} ; \square , 1.0 L min^{-1} . Disolvente: agua	246

Figura IV.2-9. Comparación de los aerosoles terciarios obtenidos con los nebulizadores evaluados: (a) micronebulizadores: ◆, NFB; ■, MM; ▲, AM; ◇, AG ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$); (b) nebulizadores convencionales ◆, NFB; ■, Ck; ▲, MiM ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$). Disolvente: agua	248
Figura IV.2-10. Sensibilidad relativa en modo de observación radial. (a) Micronebulizadores ($Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$): ■, MM/NFB; □, AM/NFB; ■, AG/NFB; (b) nebulizadores ($Q_l = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$): ■, Ck/NFB; □, MiM/NFB; ■, Mh/NFB. Q_g óptimo para cada nebulizador	250
Figura IV.2-11. Recuperaciones obtenidas para los elementos medidos en la muestra certificada "hard drinking water" mediante ICP-OES. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$	256
Figura IV.2-12. Recuperaciones obtenidas para los elementos medidos en la muestra certificada "Nass-5 seawater" sin dilución mediante ICP-OES: ■, sin patrón interno; ■, con patrón interno (Y, Be). $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.10 \text{ mL min}^{-1}$	257
Figura IV.2-13. Recuperaciones obtenidas para los elementos medidos en la muestra certificada "Nass-5 seawater" con una dilución 1:10 mediante ICP-OES: ■, sin patrón interno; ■, con patrón interno (Y, Be). $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.10 \text{ mL min}^{-1}$	257
Figura IV.2-14. Recuperaciones obtenidas para los elementos medidos en la muestra certificada sólida "white cabbage" mediante ICP-OES: ■, sin patrón interno; ■, con patrón interno (Y, Be). $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$	258
Figura IV.2-15. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles primarios obtenidos con el NFB: ◆, H_2O ; ■, 2% HNO_3 ; □, 10% HNO_3 ; ▲, 2% H_2SO_4 ; △, 10% H_2SO_4 ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$)	262
Figura IV.2-16. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles terciarios obtenidos con el NFB asociado a diferentes geometrías de cámaras de nebulización: ◆, TraSt50; ■, TwSt50; ▲, SPBI; □, SP ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$). Disolvente: agua	264
Figura IV.2-17. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles terciarios obtenidos con el NFB asociado a diferentes geometrías de cámara de nebulización: (a) TraSt50; (b) TwSt50; (c) SPBI; (d) SP. ◆, H_2O ; ■, 2% HNO_3 ; □, 10% HNO_3 ; ▲, 2% H_2SO_4 ; △, 10% H_2SO_4 ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$)	266
Figura IV.2-18. Intensidad neta relativa para todas las cámaras evaluadas con respecto a la obtenida con el sistema NFB-TraSt50 y la disolución de HNO_3 al 2%. ■, 2% HNO_3 ; □, 2% H_2SO_4 . Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$	272
Figura IV.2-19. Intensidad neta relativa para todas las cámaras evaluadas con respecto a la obtenida con cada sistema y la disolución de ácido correspondiente al 2%. (a) HNO_3 ; (b) H_2SO_4 . ■, 2%; ■, 5%; □, 10%; ■, 15%. Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$	273
Figura IV.2-20. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles terciarios obtenidos con el NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey de diferentes volúmenes internos: ◆, TraSt50; □, TraSt44; △, TraSt20 ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$). Disolvente: agua	277
Figura IV.2-21. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles terciarios obtenidos con el NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey de diferentes volúmenes internos: (a) TraSt50; (b) TraSt44; (c) TraSt20. ◆, H_2O ; ■, 2% HNO_3 ; □, 10% HNO_3 ; ▲, 2% H_2SO_4 ; △, 10% H_2SO_4 ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$)	278
Figura IV.2-22. Intensidad neta relativa para las cámaras Tracey de diferentes volúmenes internos evaluadas con respecto a la obtenida con el sistema NFB-TraSt50 y la disolución de HNO_3 al 2%. ■, 2% HNO_3 ; □, 2% H_2SO_4 . Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$	282
Figura IV.2-23. Intensidad neta relativa para las cámaras Tracey de diferentes volúmenes internos evaluadas con respecto a la obtenida con cada sistema y la disolución de ácido correspondiente al 2%. (a)	

HNO ₃ ; (b) H ₂ SO ₄ . ■, 2%; ■, 5%; □, 10%; ■, 15%. Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. Q _g = 0.70 L min ⁻¹ ; Q _i = 0.20 mL min ⁻¹	283
Figura IV.2-24. Intensidad neta relativa para las cámaras Twister de diferentes volúmenes internos evaluadas con respecto a la obtenida con el sistema NFB-TraSt50 y la disolución de HNO ₃ al 2%. ■, 2% HNO ₃ ; □, 2% H ₂ SO ₄ . Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. Q _g = 0.70 L min ⁻¹ ; Q _i = 0.20 mL min ⁻¹	283
Figura IV.2-25. Intensidad neta relativa para las cámaras Twister de diferentes volúmenes internos evaluadas con respecto a la obtenida con cada sistema y la disolución de ácido correspondiente al 2%. (a) HNO ₃ ; (b) H ₂ SO ₄ . ■, 2%; ■, 5%; □, 10%; ■, 15%. Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. Q _g = 0.70 L min ⁻¹ ; Q _i = 0.20 mL min ⁻¹	284
Figura IV.2-26. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles terciarios obtenidos con el NFB asociado a cámaras de nebulización fabricadas en diferentes materiales: ◆, TraSt50; ◇, TraTF50; △, TraSt44; ▲, TraTF44; ■, TraTC44 (Q _g = 0.70 L min ⁻¹ , Q _i = 0.20 mL min ⁻¹). Disolvente: agua	287
Figura IV.2-27. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles terciarios obtenidos con el NFB asociado a las cámaras: (a) TraSt50; (b) TraTF50; (c) TraSt44; (d) TraTF44; (e) TraTC44. ◆, H ₂ O; ■, 2% HNO ₃ ; □, 10% HNO ₃ ; ▲, 2% H ₂ SO ₄ ; △, 10% H ₂ SO ₄ (Q _g = 0.70 L min ⁻¹ , Q _i = 0.20 mL min ⁻¹)	289
Figura IV.2-28. Intensidad neta relativa para las cámaras Tracey fabricadas en diferentes materiales evaluadas con respecto a la obtenida con el sistema NFB-TraSt50 y la disolución de HNO ₃ al 2%. ■, 2% HNO ₃ ; □, 2% H ₂ SO ₄ . Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. Q _g = 0.70 L min ⁻¹ ; Q _i = 0.20 mL min ⁻¹	292
Figura IV.2-29. Intensidad neta relativa para todas las cámaras Tracey de diferentes materiales evaluadas con respecto a la obtenida con cada sistema y la disolución de ácido correspondiente al 2%. (a) HNO ₃ ; (b) H ₂ SO ₄ . ■, 2%; ■, 5%; □, 10%; ■, 15%. Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. Q _g = 0.70 L min ⁻¹ ; Q _i = 0.20 mL min ⁻¹	293
Figura IV.2-30. Intensidad neta relativa para las cámaras Twister fabricadas en diferentes materiales evaluadas con respecto a la obtenida con el sistema NFB-TraSt50 y la disolución de HNO ₃ al 2%. ■, 2% HNO ₃ ; □, 2% H ₂ SO ₄ . Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. Q _g = 0.70 L min ⁻¹ ; Q _i = 0.20 mL min ⁻¹	294
Figura IV.2-31. Intensidad neta relativa para todas las cámaras Twister de diferentes materiales evaluadas con respecto a la obtenida con cada sistema y la disolución de ácido correspondiente al 2%. (a) HNO ₃ ; (b) H ₂ SO ₄ . ■, 2%; ■, 5%; □, 10%; ■, 15%. Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. Q _g = 0.70 L min ⁻¹ ; Q _i = 0.20 mL min ⁻¹	295
Figura IV.2-32. Recuperaciones obtenidas para los elementos medidos en la muestra certificada "beef liver" mediante ICP-OES: ■, HNO ₃ ; ■, HNO ₃ +H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ . Modo de observación radial. Q _g = 0.70 L min ⁻¹ ; Q _i = 0.20 mL min ⁻¹	300
Figura IV.2-33. Recuperaciones obtenidas para los elementos medidos en la muestra certificada "beef liver" mediante ICP-OES: ■, HNO ₃ ; ■, HNO ₃ +H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ . Modo de observación axial. Q _g = 0.70 L min ⁻¹ ; Q _i = 0.20 mL min ⁻¹	301
Figura IV.2-34. Sensibilidad relativa. (a) Micronebulizadores (Q _i = 0.20 mL min ⁻¹): ■, PFA/NFB; □, AG/NFB; ■, MM/NFB; (b) nebulizadores (Q _i (Mh y MiM) = 1.0 mL min ⁻¹ ; Q _i (NFB) = 0.20 mL min ⁻¹): ■, Mh/NFB; □, MiM/NFB. Q _g y Q _{aux} óptimos para cada nebulizador (Tabla IV-72)	304
Figura IV.2-35. Evaluación de estabilidad a largo plazo del NFB en ICP-MS. Disolución: 1 µg L ⁻¹ multielemental en 2% HNO ₃ . Q _g = 1.01 L min ⁻¹ ; Q _i = 0.20 mL min ⁻¹	307
Figura IV.2-36. Recuperaciones obtenidas para los elementos medidos en la muestra certificada "hard drinking water" mediante ICP-MS. Patrones internos utilizados: Be, Sc, Ge y Rh. Q _g = 1.01 L min ⁻¹ ; Q _i = 0.20 mL min ⁻¹	309

Figura IV.2-37. Recuperaciones obtenidas para los elementos medidos en la muestra certificada “estuarine water” mediante ICP-MS. Patrones internos utilizados: Be, Sc, Ge y Rh. $Q_g = 1.01 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$ 309

Figura IV.2-38. Recuperaciones obtenidas para los elementos medidos en la muestra certificada “Nass-5 seawater” mediante ICP-MS: ■, sin dilución; ■, con dilución 1:10. Patrones internos utilizados: Be, Sc, Ge y Rh. $Q_g = 1.01 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$ 310

Figura IV.2-39. Recuperaciones obtenidas para los elementos medidos en la muestra certificada “white cabbage” mediante ICP-MS. Patrones internos utilizados: Be, Sc, Ge y Rh. $Q_g = 1.01 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$ 311



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I-1. Diferentes tipos de nebulizadores utilizados en espectrometría atómica [4,5].....	18
Tabla I-2. Dimensiones de nebulizadores y micronebulizadores neumáticos [159].....	54
Tabla III-1. Elementos medidos y concentración de los mismos en el material de referencia agua potable dura (LGC6010)	125
Tabla III-2. Elementos medidos y concentración de los mismos en el material de referencia agua de estuario (LGC6016).....	125
Tabla III-3. Elementos medidos y concentración de los mismos en el material de referencia agua de mar (Nass-5).....	126
Tabla III-4. Elementos medidos y concentración de los mismos en el material de referencia repollo blanco (BCR-679)	126
Tabla III-5. Elementos medidos y concentración de los mismos en el material de referencia hígado de vaca (NCS ZC85005).....	127
Tabla III-6. Programa de digestión utilizado con el MSP-1000	131
Tabla III-7. Programa de digestión utilizado con el Star System 2	133
Tabla III-8. Nebulizadores utilizados	135
Tabla III-9. Cámaras de nebulización utilizadas.....	137
Tabla III-10. Parámetros utilizados en la caracterización de aerosoles (tomado de la referencia 404) ...	139
Tabla III-11. Ejemplos de las principales técnicas de medida de tamaños de gota (tomado de la referencia 404)	141
Tabla III-12. Líneas de emisión utilizadas en las medidas con el ICP-OES Optima 4300DV	153
Tabla III-13. Isótopos de cada elemento medidos con el ICP-MS ELAN DRC II (tomado de la referencia 408)	157
Tabla IV-1. Resultados de las pruebas de resistencia química ⁽¹⁾	166
Tabla IV-2. Diámetros característicos de las pDTG obtenidas con el NNFF para diferentes Q_g y Q_l ⁽¹⁾	171
Tabla IV-3. Diámetros característicos de las tDTG obtenidos con el NNFF para diferentes Q_g y Q_l ⁽¹⁾	174
Tabla IV-4. Condiciones instrumentales del ICP-OES	178
Tabla IV-5. Valores de la RSD obtenidos con el NNFF en función del caudal líquido ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$)..	182
Tabla IV-6. Comparación de los valores de la RSD obtenidos para las líneas de emisión evaluadas. NNFF: $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$. Ck: $Q_g = 1.0 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 2.0 \text{ mL min}^{-1}$	183
Tabla IV-7. Valores de los LD obtenidos con el NNFF en función del caudal líquido ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$)...	184
Tabla IV-8. Comparación de los valores de los LD obtenidos para las líneas de emisión evaluadas. NNFF: $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$. Ck: $Q_g = 1.0 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 2.0 \text{ mL min}^{-1}$	185
Tabla IV-9. Diámetros característicos de las pDTG obtenidas con el NNFF para diferentes Q_g y Q_l ⁽¹⁾	188
Tabla IV-10. Valores de los pD_{50} obtenidos para todos los micronebulizadores evaluados ⁽¹⁾	191
Tabla IV-11. Diámetros característicos de las tDTG obtenidas con el NNFF para diferentes Q_g y Q_l ⁽¹⁾	194
Tabla IV-12. Valores de los tD_{50} obtenidos para todos los nebulizadores evaluados ⁽¹⁾	196
Tabla IV-13. Valores de S_{tot} y ϵ_s para todos los nebulizadores evaluados ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$)	198
Tabla IV-14. Valores de W_{tot} y ϵ_n para todos los nebulizadores evaluados ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$)	199
Tabla IV-15. Comparación de los valores de la RSD obtenidos con los nebulizadores evaluados para las líneas de emisión estudiadas en el modo radial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$	202
Tabla IV-16. Comparación de los valores de la RSD obtenidos con los nebulizadores evaluados para las líneas de emisión estudiadas en el modo axial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$	203
Tabla IV-17. Comparación de los valores de la RSD obtenidos con los nebulizadores NNFF, AM y MiM para las líneas de emisión estudiadas. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$	204

Tabla IV-18. Comparación de los LD obtenidos con los nebulizadores evaluados para las líneas de emisión estudiadas en el modo radial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$	205
Tabla IV-19. Comparación de los LD obtenidos con los nebulizadores evaluados para las líneas de emisión estudiadas en el modo axial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$	205
Tabla IV-20. Comparación de los LD obtenidos con los nebulizadores NNFF, AM y MiM para las líneas de emisión estudiadas. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$	206
Tabla IV-21. Diámetros característicos de las pDTG obtenidas con el NNFF para diferentes concentraciones de NaCl. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$	212
Tabla IV-22. Diámetros característicos de las tDTG obtenidas con el NNFF para diferentes concentraciones de NaCl. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$	215
Tabla IV-23. Comparación de los valores de la RSD obtenidos con los nebulizadores evaluados para las líneas de emisión estudiadas. Disolución con matriz del 2% en NaCl. NNFF: $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$. NSS: $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$	225
Tabla IV-24. Comparación de los valores de la RSD obtenidos con los nebulizadores evaluados para las líneas de emisión estudiadas. Disolución con matriz del 5% en NaCl. NNFF: $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$. NSS: $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$	225
Tabla IV-25. Comparación de los LD obtenidos con los nebulizadores evaluados para las líneas de emisión estudiadas. Disolución con matriz del 2% en NaCl. NNFF: $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$. NSS: $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$	226
Tabla IV-26. Comparación de los LD obtenidos con los nebulizadores evaluados para las líneas de emisión estudiadas. Disolución con matriz del 5% en NaCl. NNFF: $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$. NSS: $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$	227
Tabla IV-27. Valores de la RSD obtenidos con el nebulizador NNFF para las líneas de emisión estudiadas. Disolución con matriz del 2% en NaCl. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$	229
Tabla IV-28. Comparación entre las tecnologías "Flow Blurring" y "Flow Focusing" (tomado de la referencia 397)	233
Tabla IV-29. Valores de los pD_{50} obtenidos con los nebulizadores NNFF y NFB a diferentes Q_g y Q_l ⁽¹⁾	235
Tabla IV-30. Valores de los pD_{99} obtenidos con los nebulizadores NNFF y NFB a diferentes Q_g y Q_l ⁽¹⁾	236
Tabla IV-31. Presiones de trabajo de los nebulizadores evaluados para diferentes caudales gaseosos....	237
Tabla IV-32. Resultados de las pruebas de resistencia química ⁽¹⁾	240
Tabla IV-33. Valores de los pD_{50} obtenidos para todos los nebulizadores evaluados ⁽¹⁾	245
Tabla IV-34. Valores de los pD_{99} obtenidos para todos los nebulizadores evaluados ⁽¹⁾	245
Tabla IV-35. Valores de los tD_{50} obtenidos para todos los nebulizadores evaluados ⁽¹⁾	247
Tabla IV-36. Valores de los tD_{99} obtenidos para todos los nebulizadores evaluados ⁽¹⁾	247
Tabla IV-37. Condiciones instrumentales del ICP-OES	249
Tabla IV-38. Comparación de los valores de la RSD obtenidos con los micronebulizadores evaluados para las líneas de emisión estudiadas en el modo de observación radial. $Q_g = \text{óptimo}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$	252
Tabla IV-39. Comparación de los valores de la RSD obtenidos con los nebulizadores evaluados para las líneas de emisión estudiadas en el modo de observación radial. $Q_g = \text{óptimo}$; $Q_l = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$	252
Tabla IV-40. Comparación de los valores de los LD obtenidos con los micronebulizadores evaluados para las líneas de emisión estudiadas en el modo de observación radial. $Q_g = \text{óptimo}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$	253
Tabla IV-41. Comparación de los valores de los LD obtenidos con los nebulizadores evaluados para las líneas de emisión estudiadas en el modo de observación radial. $Q_g = \text{óptimo}$; $Q_l = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$	254
Tabla IV-42. Condiciones instrumentales del ICP-OES	255
Tabla IV-43. Valores de los diámetros medios y la velocidad media de los aerosoles primarios obtenidos con el nebulizador NFB ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$)	263

Tabla IV-44. Valores de los diámetros medios y la velocidad media de los aerosoles terciarios obtenidos con el nebulizador NFB asociado a diferentes geometrías de cámaras de nebulización ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$). Disolvente: agua	265
Tabla IV-45. Valores de los $tD_{3,2}$ obtenidos con el nebulizador NFB asociado a diferentes geometrías de cámara de nebulización ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$)	267
Tabla IV-46. Valores de los $tD_{4,3}$ obtenidos con el nebulizador NFB asociado a diferentes geometrías de cámara de nebulización ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$)	267
Tabla IV-47. Valores de la tV_{media} obtenidos con el nebulizador NFB asociado a diferentes geometrías de cámara de nebulización ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$)	267
Tabla IV-48. Valores de W_{tot} obtenidos con el nebulizador NFB asociado a diferentes geometrías de cámara de nebulización ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$)	269
Tabla IV-49. Condiciones instrumentales del ICP-OES	271
Tabla IV-50. Valores de la RSD obtenidos con el NFB asociado a diferentes geometrías de cámara de nebulización. Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$	275
Tabla IV-51. Valores de los LD obtenidos con el NFB asociado a diferentes geometrías de cámara de nebulización. Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$	276
Tabla IV-52. Valores de los diámetros medios y la velocidad media de los aerosoles terciarios obtenidos con el nebulizador NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey de diferentes volúmenes internos ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$). Disolvente: agua	277
Tabla IV-53. Valores de los $tD_{3,2}$ obtenidos con el nebulizador NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey de diferentes volúmenes internos ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$)	279
Tabla IV-54. Valores de los $tD_{4,3}$ obtenidos con el nebulizador NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey de diferentes volúmenes internos ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$)	279
Tabla IV-55. Valores de la tV_{media} obtenidos con el nebulizador NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey de diferentes volúmenes internos ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$)	279
Tabla IV-56. Valores de W_{tot} obtenidos con el nebulizador NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey de diferentes volúmenes internos ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$)	280
Tabla IV-57. Valores de W_{tot} obtenidos con el nebulizador NFB asociado a las cámaras de nebulización Twister de diferentes volúmenes internos ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$)	281
Tabla IV-58. Valores de la RSD obtenidos con el NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey y Twister de diferentes volúmenes internos. Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$	285
Tabla IV-59. Valores de los LD obtenidos con el NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey y Twister de diferentes volúmenes internos. Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$	286
Tabla IV-60. Valores de los diámetros medios y la velocidad media de los aerosoles terciarios obtenidos con el nebulizador NFB asociado a cámaras de nebulización Tracey fabricadas en diferentes materiales ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$). Disolvente: agua	287
Tabla IV-61. Valores de los $tD_{3,2}$ obtenidos con el nebulizador NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey fabricadas en diferentes materiales ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$)	288
Tabla IV-62. Valores de los $tD_{4,3}$ obtenidos con el nebulizador NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey fabricadas en diferentes materiales ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$)	288
Tabla IV-63. Valores de las tV_{media} obtenidos con el nebulizador NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey fabricadas en diferentes materiales ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$)	288

Tabla IV-64. Valores de W_{tot} obtenidos con el nebulizador NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey fabricadas en diferentes materiales ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$)	291
Tabla IV-65. Valores de W_{tot} obtenidos con el nebulizador NFB asociado a las cámaras de nebulización Twister fabricadas en diferentes materiales ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$)	292
Tabla IV-66. Valores de la RSD obtenidos con el NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey fabricadas en diferentes materiales. Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$	296
Tabla IV-67. Valores de la RSD obtenidos con el NFB asociado a las cámaras de nebulización Twister fabricadas en diferentes materiales. Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$	296
Tabla IV-68. Valores de los LD obtenidos con el NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey fabricadas en diferentes materiales. Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$	297
Tabla IV-69. Valores de los LD obtenidos con el NFB asociado a las cámaras de nebulización Twister fabricadas en diferentes materiales. Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$	297
Tabla IV-70. Condiciones instrumentales del ICP-OES	299
Tabla IV-71. Condiciones instrumentales del ICP-MS ELAN DRC II	302
Tabla IV-72. Valores de los caudales gaseosos de nebulización y auxiliar óptimos para cada nebulizador evaluado	303
Tabla IV-73. Comparación de los valores de RSD obtenidos con los nebulizadores y micronebulizadores evaluados para todos los isótopos estudiados. Q_l (Mh y MiM) = 1.0 mL min^{-1} ; Q_l (PFA, AG, MM y NFB) = 0.20 mL min^{-1} . Q_g y Q_{aux} óptimos para cada nebulizador (Tabla IV-72)	305
Tabla IV-74. Comparación de los LD obtenidos con los nebulizadores y micronebulizadores evaluados para los isótopos estudiados. Q_l (Mh y MiM) = 1.0 mL min^{-1} ; Q_l (PFA, AG, MM y NFB) = 0.20 mL min^{-1} . Q_g y Q_{aux} óptimos para cada nebulizador (Tabla IV-72)	306
Tabla IV-75. Comparación de los valores de RSD obtenidos con los nebulizadores y micronebulizadores evaluados a partir de la prueba de estabilidad a largo plazo para los isótopos estudiados. Q_l (Mh) = 1.0 mL min^{-1} ; Q_l (PFA, MM y NFB) = 0.20 mL min^{-1} . Q_g y Q_{aux} óptimos para cada nebulizador (Tabla IV-72)	308

GLOSARIO DE TÉRMINOS

ΔP	Incremento de presión
a	Radio de la vena líquida
λ_{\max}	Longitud de onda de máxima inestabilidad
η_l	Viscosidad del líquido
γ	Tensión superficial
ρ_l	Densidad del líquido
ρ_g	Densidad del gas
v_l	Velocidad del líquido
v_g	Velocidad del gas
C_0	Velocidad de la onda en ausencia de velocidades de traslación del líquido y del gas
C_l	Velocidad de las ondas situadas en la interfase entre dos fluidos (líquido-gas)
AG	Nebulizador Agilent
AM	Nebulizador Ari Mist
B_0	Número de Bond
C	Concentración de manganeso en las disoluciones preparadas a partir del aerosol capturado
CCN	Nebulizador de capilar concéntrico
CCT	Tecnología de celda de colisión
CE	Electroforesis capilar
CFD	Dinámica de fluidos computacional
Ck	Nebulizador Conikal
C_m	Concentración de manganeso en la disolución nebulizada
cps	Cuentas por segundo
CRI	Interfase de colisión-reacción
d	Diámetro de la gota
D	Diámetro del orificio de salida del nebulizador
d.e.	Diámetro externo
d.i.	Diámetro interno

d ₀	Diámetro mínimo de la vena líquida
D _{3,2}	Media aritmética de la distribución de tamaño de gotas en superficie (Diámetro de Sauter)
D _{4,3}	Media aritmética de la distribución de tamaño de gotas en volumen
D ₅₀	Mediana de la distribución de tamaño de gotas en volumen (diámetro por debajo del cual se encuentra el 50% del volumen del aerosol)
D ₉₉	Diámetro por debajo del cual se encuentra el 99% del volumen del aerosol
DAP	Ftalato de dialilo
d _c	Diámetro de corte de cámara de nebulización
DCN	Nebulizador concéntrico desmontable
d-DIHEN	Nebulizador de alta eficiencia de inyección directa desmontable
DIHEN	Nebulizador de alta eficiencia de inyección directa
DIN	Nebulizador de inyección directa
d _j	Diámetro de la vena líquida
DRC	Celda de reacción dinámica
DTG	Distribución de tamaño de gotas
E _{exc}	Energía de excitación
E _{ion}	Energía de ionización
E _{sum}	Energía total (suma de la energía de ionización y la energía de excitación)
FAAS	Espectrometría de absorción atómica en llama
FB	Flow Blurring
FEP	Etileno-propileno fluorado
FF	Flow Focusing
FI	Inyección en flujo
FI _n	Factor de interferencia ($(I_{\text{neto}}[\% \text{ ácido}]/I_{\text{neto}}[2\% \text{ ácido}]) * 100$)
g	Aceleración de la gravedad
H	Distancia entre la punta del capilar de la muestra y el orificio de salida del nebulizador
HECFMN	Micronebulizador de flujo cruzado de alta eficiencia
HEN	Nebulizador de alta eficiencia
HHPN	Nebulizador hidráulico de alta presión
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficacia

ICP-MS	Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo
ICP-OES	Espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo
I_{neta}	Intensidad neta
JIN	Nebulizador hidráulico de baja presión
L	Espesor de lámina
LB-DIHEN	Nebulizador de alta eficiencia de inyección directa de gran calibre
LC	Cromatografía líquida
LD	Límite de detección
MCN	Nebulizador microconcéntrico
MDMI	Inyector de micropartículas secas y monodispersas
Mh	Nebulizador Meinhard
MiM	Nebulizador Mira Mist
MIP	Plasma de inducción por microondas
MM	Nebulizador MicroMist
MMSN	Nebulizador sónico múltiple
NFB	Nebulizador Flow Blurring
NNFF	Nebulizador neumático Flow Focusing
NSS	Nebulizador Sea Spray
OCN	Nebulizador de capilar oscilante
Oh	Número de Ohnesorge
P	Presión
$pD_{3,2}$	Media aritmética de la distribución de tamaño de gotas en superficie del aerosol primario (Diámetro de Sauter del aerosol primario)
$pD_{4,3}$	Media aritmética de la distribución de tamaño de gotas en volumen del aerosol primario
pD_{50}	Mediana de la distribución de tamaño de gotas en volumen del aerosol primario (diámetro por debajo del cual se encuentra el 50% del volumen del aerosol primario)
pD_{99}	Diámetro por debajo del cual se encuentra el 99% del volumen del aerosol primario
PDPA	Analizador de partículas por efecto Doppler
$pDTG$	Distribución de tamaño de gotas del aerosol primario
PEEK	Polietereterquetonas

PFA	Micronebulizador PFA
P_g	Presión del gas
P_l	Presión del líquido
PTFE	Politetrafluoretileno (Teflón®)
pV_{media}	Velocidad media de las gotas del aerosol primario
Q_0	Caudal líquido mínimo
Q_g	Caudal gaseoso
Q_l	Caudal líquido
Q_{max}	Caudal líquido máximo
R_0	Radio del capilar de suministro de la muestra líquida
RSD	Desviación estándar relativa
SBHPPN	Nebulizador neumático de alta presión
Scott DP	Cámara de nebulización Scott de doble paso
SP	Cámara de nebulización de paso simple
SPBI	Cámara de nebulización de paso simple con bola de impacto
SSN	Nebulizador sónico
S_{tot}	Velocidad de aporte de disolvente al plasma
$tD_{3,2}$	Media aritmética de la distribución de tamaño de gotas en superficie del aerosol terciario (Diámetro de Sauter del aerosol terciario)
$tD_{4,3}$	Media aritmética de la distribución de tamaño de gotas en volumen del aerosol terciario
tD_{50}	Mediana de la distribución de tamaño de gotas en volumen del aerosol terciario (diámetro por debajo del cual se encuentra el 50% del volumen del aerosol terciario)
tD_{99}	Diámetro por debajo del cual se encuentra el 99% del volumen del aerosol terciario
tDTG	Distribución de tamaño de gotas del aerosol terciario
Teflón PFA	Teflón Perfluorocarbono
THF	Tetrahidrofurano
TN	Nebulizador térmico
TraSt20	Cámara de nebulización Tracey (vidrio – 20 mL)
TraSt44	Cámara de nebulización Tracey (vidrio – 44 mL)
TraSt47.5	Cámara de nebulización Tracey (vidrio – 47.5 mL)

TraSt50	Cámara de nebulización Tracey (vidrio – 50 mL)
TraTC44	Cámara de nebulización Twister (Techtron – 44 mL)
TraTF44	Cámara de nebulización Twister (Teflón – 44 mL)
TraTF50	Cámara de nebulización Tracey (Teflón – 50 mL)
tV_{media}	Velocidad media de las gotas del aerosol terciario
TwSt20	Cámara de nebulización Twister (vidrio – 20 mL)
TwSt44	Cámara de nebulización Twister (vidrio – 44 mL)
TwSt50	Cámara de nebulización Twister (vidrio – 50 mL)
TwTC44	Cámara de nebulización Twister (Techtron – 50 mL)
TwTF44	Cámara de nebulización Twister (Teflón – 44 mL)
TwTF50	Cámara de nebulización Twister (Teflón – 50 mL)
USN	Nebulizador ultrasónico
V_{media}	Velocidad media de las gotas del aerosol
Vulkan DIN	Nebulizador de inyección directa Vulkan
We	Número de Weber
We_c	Número de Weber crítico
W_{tot}	Velocidad de aporte de analito al plasma
ϵ_n	Eficiencia de transporte de analito
ϵ_s	Eficiencia de transporte de disolvente



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

I. INTRODUCCIÓN

La *Química Analítica* puede definirse como la ciencia que desarrolla, optimiza y aplica métodos e instrumentos de medida con el objetivo de obtener información sobre la composición y naturaleza química de la materia [1].

La *Espectroscopía* en general estudia la interacción entre la radiación electromagnética y la materia, presentando aplicaciones físicas y químicas.

La *Espectrometría Analítica* tradicional utiliza los procesos físicos de emisión, absorción, fluorescencia o dispersión de la radiación electromagnética para determinar la presencia y la concentración de las especies tanto atómicas como moleculares en un sistema químico, aunque no se basan en los mismos principios. Dentro de este grupo de técnicas también se podría incluir la espectrometría de masas en sus modalidades orgánica e inorgánica [2].

El término *Espectrometría Atómica Analítica* engloba a un conjunto de técnicas analíticas muchas de las cuales son utilizadas para detectar la existencia y/o cuantificar elementos específicos, fundamentalmente metales, en niveles de concentración que los definen como mayoritarios, trazas y ultratrazas en una amplia variedad de muestras (*e.g.*, medioambientales, geológicas, biológicas, clínicas, forenses, etc.).

La *Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma de Acoplamiento Inductivo* ("*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*", ICP-OES) y la *Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo* ("*Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy*", ICP-MS) son técnicas espectroscópicas que pueden ser utilizadas para comprobar la presencia e identificar elementos específicos, aunque su principal aplicación es la determinación de la concentración de elementos o compuestos específicos de elementos en muestras. Ambas son técnicas analíticas elementales, pero no proporcionan información de la forma química en que se encuentran los elementos en las muestras (*i.e.*, especiación). Las muestras son sometidas a un tratamiento destructivo cuyo objetivo es la transformación del elemento en estudio, *analito* (independientemente de su forma química en la muestra), en átomos y/o iones en fase gaseosa. En *Espectrometría de Absorción Atómica en Llama* ("*Flame Atomic Absorption Spectrometry*", FAAS) e ICP-OES los átomos y/o iones en fase gaseosa absorben o emiten radiación electromagnética en ciertas regiones del espectro electromagnético. FAAS e ICP-OES son técnicas multielementales, no obstante FAAS es fundamentalmente secuencial mientras que ICP-OES puede ser simultánea. En ICP-MS, técnica analítica multielemental y fundamentalmente de tipo simultáneo, los analitos son transformados en iones en fase gaseosa, y dichos iones son identificados y cuantificados según su relación masa/carga (m/z) [2,3].

Las muestras normalmente se encuentran en estado líquido, siendo la forma de un aerosol la más sencilla para introducir dichas muestras en medios tales como llamas o plasmas. Por tanto, el comportamiento de un espectrómetro de FAAS e ICP-OES/MS dependerá de una forma crítica de las etapas de generación y transporte del aerosol ya que el comportamiento analítico está directamente influenciado por las características del aerosol generado. Las características generales que debería presentar un aerosol en espectrometría atómica analítica son: ser fino, reproducible/estable, monodisperso y predecible. Para generar un aerosol se utilizan los dispositivos denominados *nebulizadores*, y para su transporte la *cámara de nebulización*. La combinación de ambas formas lo que se denomina "*sistema de introducción de muestras líquidas*".

Nebulización es el proceso mediante el cual una masa líquida se transforma en un aerosol. Un *aerosol* puede definirse como un conjunto de partículas sólidas o de gotas líquidas suspendidas en un gas [4]. Los tamaños de las gotas que forman un aerosol analítico suelen ser muy diversos, sus diámetros varían normalmente dentro de un intervalo comprendido entre 0.001-100 μm aproximadamente. Los nebulizadores son los elementos encargados de generar los aerosoles, y el diámetro de las gotas que genera dependerá de su diseño y dimensiones. Por tanto, puede decirse que los nebulizadores son una parte fundamental del sistema de introducción de muestras líquidas en los equipos de espectrometría atómica [5].

En las técnicas de FAAS e ICP-OES/MS el sistema de introducción de muestras líquidas completo está constituido por un nebulizador, el cual genera el *aerosol primario*, una cámara de nebulización, a la salida de la cual se obtiene el *aerosol terciario* y, por último, un sistema inyector del aerosol en la célula de atomización (mechero en FAAS y tubo inyector de la antorcha en ICP). En ocasiones también se requiere un sistema de eliminación del disolvente, denominado *sistema de desolvatación*. En las técnicas de ICP las cargas de gas y de disolvente son más críticas que en FAAS ya que afectan de manera importante a las condiciones de excitación del plasma e incluso pueden llegar a extinguirlo. Por lo tanto, se necesita trabajar a caudales gaseosos y líquidos mucho menores lo que complica el diseño y la fabricación de los nebulizadores. Además, se estima que el tamaño de las gotas que alcanzan el plasma debe ser menor de 10 μm para que el analito contenido en ellas sea atomizado/excitado/ionizado adecuadamente antes de alcanzar la zona de observación [5]. Lo anterior pone de manifiesto la necesidad de desarrollar nebulizadores que trabajen correctamente en condiciones apropiadas para las técnicas de plasma (*i.e.*, bajos caudales de gas y de muestra) [6]. Esto ha hecho que los nebulizadores utilizados en técnicas de plasma, normalmente de tipo neumático, sean

el resultado de un reescalado (*i.e.*, reducción de las dimensiones) de los utilizados en las técnicas de llama.

La instrumentación en espectrometría atómica analítica ha sufrido en los últimos años un gran avance gracias a los desarrollos en los de componentes ópticos y electrónicos. La instrumentación en ICP-OES, además de reducir su coste, se ha convertido en una técnica mucho más potente con la introducción de perfeccionados y nuevos componentes, como por ejemplo interfases avanzadas que disminuyen los límites de detección, la opción de visualizar el plasma en modo axial lo que proporciona una mayor estabilidad y sensibilidad, monocromadores de alta resolución, detectores en serie multicanales que permiten obtener el espectro de emisión completo en una sola lectura, etc. [7-9]. La técnica ICP-MS también ha evolucionado hacia su simplificación con el fin de obtener instrumentos cada vez más pequeños, automatizados y fáciles de manejar, junto con una reducción en los gastos para su mantenimiento. Se han desarrollado nuevas interfases que permiten el análisis de muestras con matrices complejas sin deteriorar los límites de detección, nuevos sistemas iónicos los cuales reducen las pérdidas del analito a través del equipo y avanzados sistemas de detección que le proporcionan la característica de simultaneidad. Aunque el avance más significativo se ha producido en la identificación y corrección de interferencias fundamentalmente espectrales, mediante programas avanzados o dispositivos instrumentales (*e.g.*, ecuaciones matemáticas, tecnología de celda de colisión, celda de reacción dinámica, interfase colisión-reacción) [8, 10-13].

Común en ambas técnicas (*i.e.*, ICP-OES e ICP-MS) ha sido el desarrollo de fuentes de excitación/ionización cada vez más eficientes y programas informáticos avanzados que permiten la utilización de la información para el control del equipo y tratamiento de datos de una forma más rápida y sencilla. Actualmente, se puede visualizar la respuesta de instrumentos ICP-OES e ICP-MS en tiempo real, lo que proporciona una reducción en el tiempo de optimización de los diferentes elementos en una configuración dada del equipo y facilita la detección de posibles cambios o derivas en la respuesta [8,9].

Sin embargo, y a pesar de todas estas mejoras, el sistema de introducción de muestras sigue siendo el aspecto que ha experimentado un menor avance. Tal es así, que la introducción de muestras está considerada como "el talón de Aquiles de la Espectrometría Atómica" [14] y, en la actualidad, todavía es uno de los factores que limitan la capacidad de análisis de estas técnicas. No obstante, en los últimos años se continúa realizando un gran esfuerzo en el desarrollo de nuevos y más eficientes sistemas de introducción de muestras y en la mejora de los ya existentes [15,16].

I.1. TÉCNICAS ANALÍTICAS BASADAS EN PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP)

Normalmente, la fuente de alimentación más utilizada para generar un plasma analítico es un potente campo de radiofrecuencias que acoplado con un gas (frecuentemente argón) genera el plasma de acoplamiento inductivo (ICP), el cual constituye una de las fuentes de atomización más energéticas. El plasma de acoplamiento inductivo se mantiene sobre una antorcha formada por tres tubos concéntricos a través de los cuales fluye una corriente de argón con un caudal total comprendido entre 11-17 L min⁻¹. Rodeando la parte superior de este tubo se encuentra una bobina de inducción refrigerada por agua o aire, y alimentada por un generador de radiofrecuencias (Figura I.1-1) [17,18].

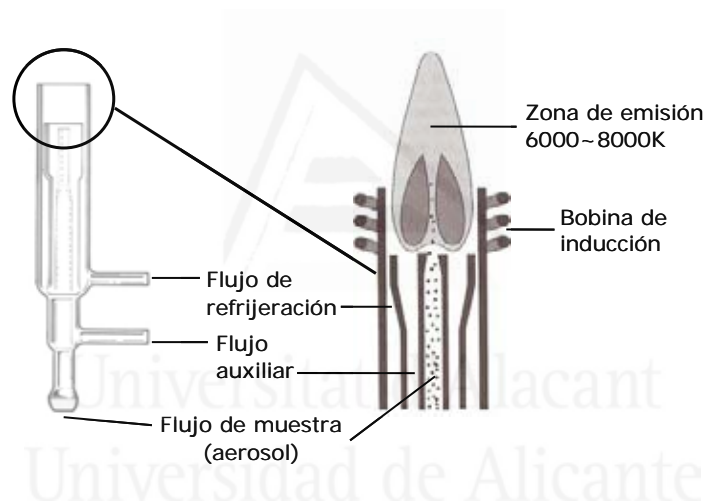


Figura I.1-1. Antorcha de plasma de acoplamiento inductivo.

A través del tubo exterior circula el gas de refrigeración en forma tangencial, cuyo caudal está comprendido entre 10-15 L min⁻¹. Su función es mantener el plasma, y al mismo tiempo centrar el plasma radialmente y enfriar las superficies próximas a éste. Bajo estas condiciones, el plasma presenta una forma anular. A través del tubo interior circula el gas que transporta el aerosol de la muestra. La muestra es nebulizada con esta misma corriente gaseosa, por lo que la misma sirve para generar y transportar el aerosol. El caudal de nebulización/transporte suele ser de 0.5-1.5 L min⁻¹ de Ar. El flujo de argón intermedio, o flujo auxiliar, es opcional y tiene como función posicionar la base del plasma con respecto al tubo externo y al inyector, alargar ligeramente el plasma y diluir el flujo interior de argón en presencia de disolventes orgánicos. El caudal auxiliar suele ser de 0.1-2 L min⁻¹ de Ar [17,18].

I.1.1. ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ÓPTICA CON PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-OES)

El objetivo básico de la espectrometría atómica analítica es identificar elementos y determinar sus concentraciones en diferentes medios. La espectrometría de emisión óptica (OES) es una de las ramas de la espectrometría analítica con la que se obtiene información analítica a partir de un espectro atómico en la región del espectro electromagnético ultravioleta (UV), visible (VIS) e infrarrojo cercano (NIR). La región del ultravioleta de vacío (VUV, 120-185 nm) necesita una atmósfera especial carente de aire (oxígeno); sin embargo, una parte de esta región puede ser utilizada en las técnicas espectroscópicas atómicas purgando adecuadamente (el instrumento ICP-OES Optima 4300-DV, Perkin Elmer, permite medir la línea iónica del aluminio 167.022 nm mediante el uso de una purga de nitrógeno). El espectro atómico en esta región se origina a partir de transiciones energéticas de electrones situados en el orbital externo de átomos y/o iones libres en estado gaseoso.

El proceso global consiste en tres pasos generales: (i) desolvatación, vaporización, atomización y/o ionización de la muestra (disociación en átomos y/o iones libres); (ii) excitación de los átomos o iones libres de los elementos a determinar (analitos) y; (iii) emisión de fotones cuando los átomos o iones vuelven a su estado fundamental. Para que se produzcan estos pasos se debe utilizar una fuente de emisión atómica que suministre suficiente energía. Una fuente de emisión atómica ideal debe presentar las siguientes características [2]:

- ✓ Una extracción completa del analito desde su matriz original con el fin de minimizar las interferencias.
- ✓ Una atomización completa, pero una ionización mínima de todos los elementos cuando se analizan sus líneas atómicas.
- ✓ Una fuente de energía controlable para la excitación, es decir, que permita generar una energía suficiente para producir la excitación de todos los elementos.
- ✓ Un medio químicamente inerte que impida la formación de especies moleculares como óxidos, carburos, etc., ya que pueden afectar a la sensibilidad y a la precisión.
- ✓ Que no emita radiación de fondo (emisión atómica o molecular que puede interferir en la señal analítica).
- ✓ Que pueda ajustarse para manipular diferentes tipos de disolventes (orgánicos y/o inorgánicos)
- ✓ Que se pueda ajustar para manipular sólidos, suspensiones, líquidos o

gases.

- ✓ Bajo coste de adquisición y mantenimiento.
- ✓ Fácil de manejar.

Hoy día la principal fuente de emisión utilizada en espectrometría de emisión atómica es el plasma de acoplamiento inductivo (ICP).

La espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) tiene como base la emisión espontánea de radiación (fotones) de átomos y/o iones excitados cuando vuelven a su estado fundamental. La característica fundamental de este proceso es que cada elemento emite fotones a longitudes de onda específicas, es decir, tiene un espectro de emisión propio. Aunque cada elemento emite fotones a múltiples longitudes de onda, en la técnica ICP-OES normalmente se selecciona una o unas pocas longitudes de onda para un elemento dado. El número total de fotones emitidos a una longitud de onda determinada es directamente proporcional a la concentración de dicho elemento en la muestra. De este modo, seleccionando las longitudes de onda donde emiten los analitos de la muestra en estudio y midiendo sus intensidades se puede identificar y cuantificar la composición del elemento para una muestra dada [18,19].

Si la muestra es líquida, la misma se introduce en el ICP-OES a través de un sistema de introducción de muestras líquidas adecuado. La robustez de la técnica permite el análisis de muestras con diferentes tipos de matrices, desde disoluciones de alto contenido salino hasta ácidos diluidos. Las muestras líquidas y gaseosas se introducen directamente en el instrumento mientras que las muestras sólidas requieren normalmente de una etapa previa de extracción o digestión ácida. La disolución de la muestra se transforma en un aerosol y se introduce directamente en el canal central del plasma. La elevada temperatura del interior del plasma, aproximadamente 10000 K, proporciona energía suficiente para que la muestra sea desolvatada, vaporizada y atomizada en sus correspondientes componentes obteniéndose átomos libres en estado gaseoso. Normalmente se dispone de suficiente energía para que se produzca la ionización total o parcial de los átomos generándose iones libres en estado gaseoso y, en ocasiones, también se producirán procesos de recombinación con otras especies presentes. ICP-OES es una técnica analítica relativa, por lo tanto, para obtener información cuantitativa la respuesta del instrumento debe compararse frente a patrones que contengan concentraciones conocidas de los analitos [18,20].

Los diferentes componentes de un instrumento de ICP-OES típico se muestran en la Figura I.1-2.

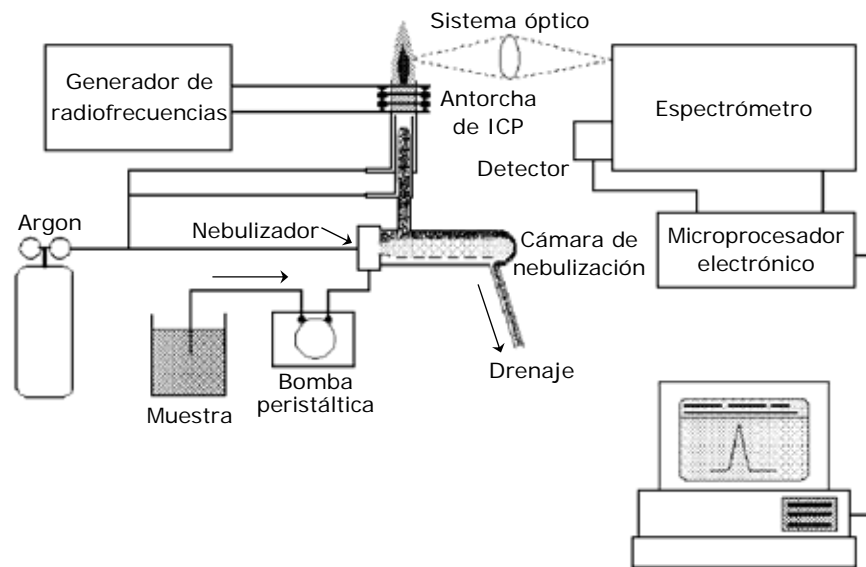


Figura I.1-2. Componentes principales de un ICP-OES típico y su disposición (tomado de la referencia 17).

Las características analíticas de un ICP-OES (sensibilidad, precisión, intervalo lineal, límites de detección, etc.) están directamente relacionadas con la eficiencia del sistema de introducción de muestras líquidas, que a su vez depende de las características del aerosol generado por el nebulizador.

El sistema óptico que recoge y dirige los fotones emitidos puede observar el plasma de dos maneras diferentes, axial o radial. La configuración más común de un ICP-OES es la que observa el plasma en modo radial (Figura I.1-3a). Esto implica que hay una altura de observación óptima del plasma en la que se alcanza una señal de intensidad máxima, con un fondo mínimo y mínimas interferencias; por lo tanto, una práctica muy común es la optimización de este parámetro para obtener el mejor rendimiento del instrumento. Sin embargo, elementos diferentes y líneas analíticas diferentes para el mismo elemento presentan alturas de observación óptimas diferentes, por lo que se debe conseguir una situación de compromiso que proporcione un rendimiento satisfactorio para el conjunto de líneas seleccionadas (*e.g.*, las líneas de emisión de especies atómicas (líneas atómicas) emiten predominantemente a alturas menores que las líneas de emisión de especies iónicas (líneas iónicas). La configuración del plasma en modo axial (Figura I.1-3b) ha ganado popularidad en los últimos tiempos. Presenta la ventaja de no tener que seleccionar una altura óptima ya que la señal analítica del canal central del plasma se adquiere a lo largo de todo el plasma, mejorándose la sensibilidad y los límites de detección. Sin embargo, en esta configuración se reduce el intervalo dinámico y los efectos interferentes debidos a la matriz son más severos, como por ejemplo la autoabsorción. La casa comercial Perkin Elmer ha propuesto para solucionar esta interferencia una corriente de gas que recibe

el nombre de *gas de corte*, la cual elimina la zona fría de la cola de la pluma del plasma donde se produce la autoabsorción. Actualmente existen instrumentos que combinan ambos modos de observación [3,17,20].

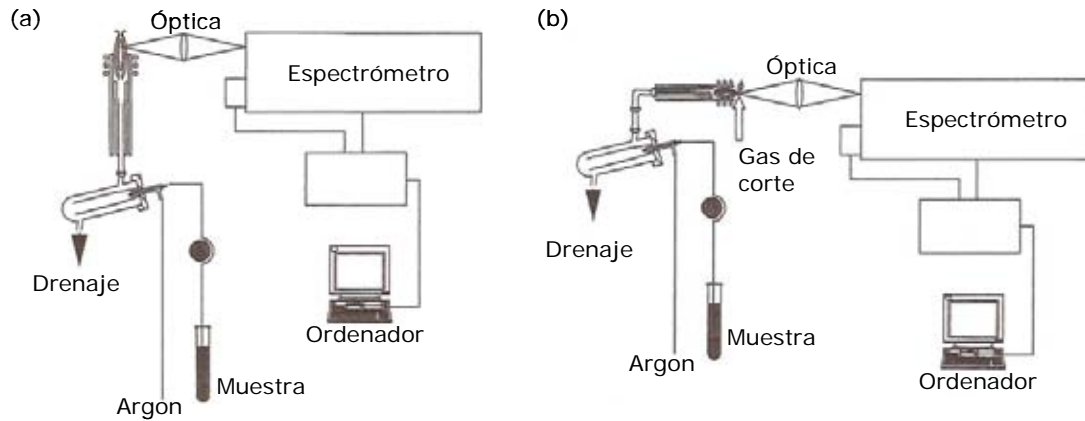


Figura I.1-3. Configuraciones de observación del plasma. a) Radial; b) axial (tomado de la referencia 20).

El haz de fotones procedente del plasma se dirige hacia el espectrómetro el cual está formado por la combinación de un sistema óptico de enfoque, un monocromador o policromador y un detector. Su función es transformar el haz de fotones en un haz de luz bien definido, dispersarlo de acuerdo a sus longitudes de onda y focalizar la luz dispersada hacia el detector, el cual mide la intensidad de emisión a las longitudes de onda seleccionadas. La señal que surge del detector es amplificada, transformada en una señal digital mediante un convertidor analógico-digital, e introducida en un microordenador. Con un programa informático adecuado se puede realizar el tratamiento, cálculo y estudio de los resultados y, finalmente, imprimir un informe [2,17,20].

La técnica ICP-OES puede utilizarse para determinar la concentración de más de 70 elementos desde niveles de $\mu\text{g L}^{-1}$ (*partes por billón*, ppb) hasta mg L^{-1} (*partes por millón*, ppm) en un único análisis, necesitando menos de 2 minutos después de la calibración. Algunos campos de aplicación de la misma son: medioambiente, aguas, agricultura y alimentos, geología, biología y análisis clínicos, nuevos materiales, etc. [3,21,22].

1.1.2. ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-MS)

La espectrometría de masas aporta información tanto cualitativa como cuantitativa acerca de la composición elemental o molecular de la muestra. Hoy día es una de las técnicas analíticas más utilizadas. Un espectrómetro de masas es un instrumento capaz de producir partículas cargadas eléctricamente que posteriormente son separadas de acuerdo a su relación masa/carga (m/z). En la espectrometría de masas orgánica estas partículas están constituidas por iones que corresponden a la molécula completa e iones de los fragmentos procedentes de la molécula original; en su modalidad inorgánica, dichas partículas son átomos ionizados de elementos. Bajo unas condiciones fijas de ionización, un átomo siempre se ioniza de igual forma y una molécula siempre se fragmenta e ioniza del mismo modo, lo cual, tras la separación de los distintos iones y fragmentos iónicos, su identificación y cantidad permite realizar el análisis cualitativo y cuantitativo de un elemento o molécula, respectivamente [23,24].

La característica fundamental de un espectrómetro de ICP-MS se basa en la utilización conjunta de las excelentes características del plasma de acoplamiento inductivo como fuente de generación de iones y del espectrómetro de masas como sistema de detección. Dicha combinación presenta un claro efecto sinérgico ya que utiliza las ventajas de ambas técnicas y elimina sus inconvenientes. El ICP se ha definido como una fuente de iones ideal para espectrometría de masas inorgánica. La alta temperatura del ICP (~ 10000 K) asegura la casi completa descomposición de la muestra en sus componentes atómicos y un alto grado de ionización de la mayoría de los elementos de la Tabla Periódica, formándose principalmente iones cargados con una carga positiva (M^+).

La muestra en estado líquido se introduce en el ICP-MS mediante un sistema de introducción de muestras adecuado y parecido al utilizado en ICP-OES. La diferencia fundamental entre ICP-OES e ICP-MS radica en el tipo de señal que se maneja en cada caso, lo cual hace necesario utilizar interfases y sistemas de detección diferentes para cada tipo de señal. En ICP-OES se muestrea la radiación emitida por átomos e iones excitados, por lo que la interfase de muestreo, formada por lentes o espejos, no necesita estar en contacto físico directo con el plasma. Sin embargo, en ICP-MS, la interfase de muestreo permanece en contacto directo con el plasma ya que los iones son físicamente extraídos del plasma e introducidos en el espectrómetro de masas, el cual se mantiene a una presión extremadamente baja. La extracción de los iones desde un plasma a presión atmosférica y su introducción en el espectrómetro de

masas a una presión aproximada de 10^{-8} mbar se consigue con el uso de una serie de cámaras de vacío diferenciales que proporcionan una disminución paulatina de la presión. El espectrómetro de masas se divide en tres regiones diferenciadas, *i.e.*, tres estados de vacío: interfase, óptica iónica y analizador másico/detector. La interfase de muestreo de un ICP-MS se sitúa en la cámara de expansión, la cual mantiene una presión comprendida entre 1-2 mbar mediante una bomba rotatoria (bombeo mecánico). El conjunto de lentes iónicas enfoca el haz de iones hacia el espectrómetro de masas y está situada en un estado de vacío intermedio que presenta una presión de 10^{-4} mbar aproximadamente. El analizador de masas y el detector se sitúan en la cámara del analizador que mantiene un vacío de $\sim 10^{-8}$ mbar. La presión del segundo y tercer estado de vacío se consigue mediante el uso de bombas turbomoleculares. El haz de iones que atraviesa la óptica iónica contiene los iones de analito y de la matriz, por lo que el analizador o separador de masas tiene la función de seleccionar los iones de una determinada relación masa/carga (m/z) y permitir su paso hacia el detector. Esto se consigue mediante el paso del haz de iones a través de un conjunto de barras (cuatro, seis u ocho) de sección cilíndrica o hiperbólica, alineadas paralelamente entre sí y equidistantes una cierta distancia. La aplicación superpuesta de voltajes variables de corriente continua (DC) y de radiofrecuencia (RF) de igual valor y de signo contrario a cada pareja de barras opuestas filtrará todos los iones de una determinada relación m/z eliminando el resto. El final del proceso consiste en amplificar y contar los iones, transformándolos en una señal eléctrica mediante un detector. Finalmente, la señal eléctrica obtenida es procesada con un sistema de tratamiento de datos apropiado. La Figura I.1-4 muestra un esquema general de un instrumento ICP-MS donde se muestran las diferentes cámaras de vacío y sus componentes [10,23-26].

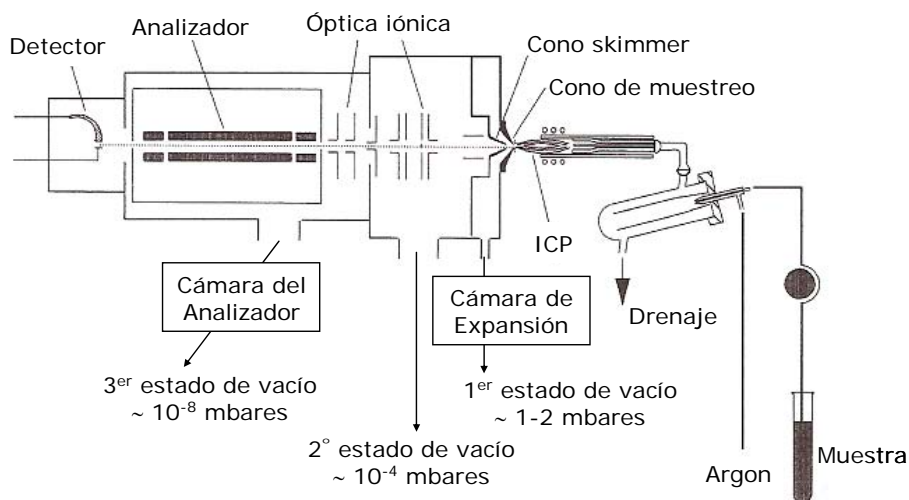


Figura I.1-4. Esquema general de un instrumento ICP-MS (tomado de la referencia 25).

Las características analíticas de un ICP-MS, al igual que en ICP-OES, están directamente relacionadas con la eficiencia del sistema de introducción de muestras líquidas, que a su vez depende de las características del aerosol generado por el nebulizador. El papel de la antorcha del plasma en ICP-MS es diferente comparado con ICP-OES. En ICP-OES el plasma puede estar situado en posición vertical u horizontal y se utiliza con el fin de generar fotones mediante la excitación de un átomo o ion. En cambio, en ICP-MS la antorcha se sitúa horizontalmente y el plasma se utiliza con el objetivo de generar iones cargados positivamente en lugar de fotones (Figura I.1-5). De hecho, los espectrómetros de masas se diseñan para evitar en lo posible que los fotones alcancen el detector ya que aumentarían el ruido de la señal.

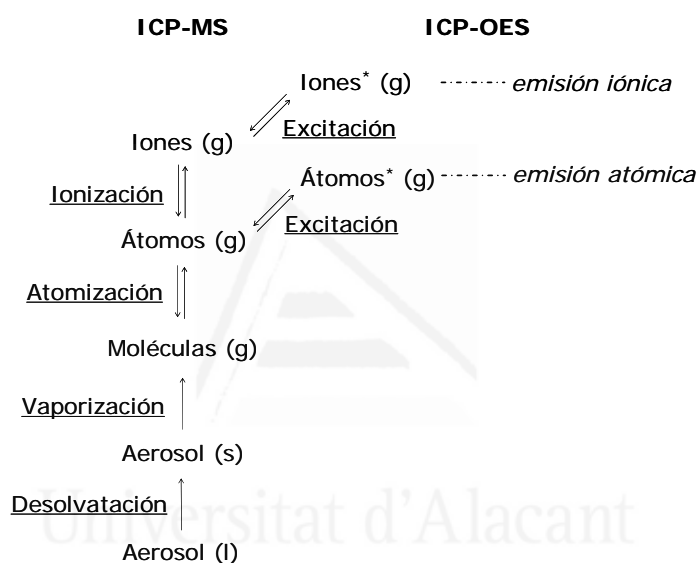


Figura I.1-5. Esquema de los procesos de interés que tienen lugar en el plasma de un instrumento ICP-OES e ICP-MS, respectivamente.

La capacidad de detección de ultratrazas de la técnica ICP-MS es debida a la gran eficiencia para generar, transportar y detectar un número significativo de iones con una determinada relación m/z (isótopos). Además, en los ICP de argón la mayoría de los elementos forman principalmente iones positivos de una sola carga, con lo que se van a obtener espectros de masas sencillos incluso cuando haya un gran número de elementos en la muestra. Sin embargo, la selectividad del analizador másico de baja resolución está severamente comprometida para algunos elementos críticos debido a la formación de interferencias espectrales poliatómicas generadas por el argón, el disolvente o especies presentes en la propia muestra (*e.g.*, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ en la determinación de ^{56}Fe , ^{38}ArH en la determinación de ^{39}K , ^{40}Ar en la determinación de ^{40}Ca , $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$ en la determinación de ^{80}Se , $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ en la determinación de ^{75}As , $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ en la determinación de ^{52}Cr o $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ en la determinación de ^{51}V). Para eliminar,

o al menos minimizar, algunas de estas interferencias se han propuesto las ecuaciones de corrección de interferencias, el modo de plasma frío y la separación de la matriz de los analitos; sin embargo, estos métodos no pueden eliminarlas completamente por lo que se han desarrollado nuevos componentes instrumentales como la *tecnología de celda de colisión* (*Cell Collision Technology, CCT, Thermo Fisher Scientific*), la *celda de reacción dinámica* (*Dynamic Reaction Cell, DRC, Perkin Elmer*) y la *interfase de colisión-reacción* (*Collision Reaction Interface, CRI, Varian*) los cuales eliminan, o al menos reducen, la formación de muchas de estas especies no deseadas antes de entrar en el analizador másico. Las celdas de colisión/reacción se sitúan antes del cuadrupolo, y están formadas por una celda presurizada por un gas de reacción y/o colisión (o una mezcla de éstos, *e.g.*, Helio/Hidrógeno, He/H) en cuyo interior se coloca un multipolo (cuadrupolo, hexapolo u octapolo) que normalmente trabaja solo en modo de radiofrecuencia. El modo de solo-RF no separa los iones como un cuadrupolo normal, pero permite enfocarlos. Los iones extraídos del plasma entran en la interfase y son dirigidos hacia el interior de la CCT/DRC que se encuentra a vacío. Cuando los iones entran, las especies interferentes poliatómicas sufren una serie de colisiones ion-molécula y mecanismos de reacción con el gas de colisión/reacción formándose nuevas especies no interferentes. El resultado es una atenuación significativa de las interferencias causadas por iones poliatómicos mientras la transmisión de los iones del analito no se ve afectada significativamente. Esta explicación es una visualización muy simple y sencilla de los procesos que tienen lugar dentro de una CCT o DRC. En la práctica, también tienen lugar colisiones y reacciones secundarias que pueden dar lugar a la formación de nuevas interferencias. Para evitarlo, estos procesos de colisión/reacción van acompañados de otros fenómenos más complejos como son la discriminación de masas y la discriminación de energía cinética que hacen más efectivas las colisiones/reacciones principales y reducen las secundarias [11,12]. La interfase de colisión-reacción inyecta los gases de colisión y reacción directamente en el plasma a través de las puntas de los conos de la interfase. La CRI elimina y/o reduce las interferencias antes de que los analitos sean introducidos en el sistema iónico. Las condiciones del plasma en la apertura de los conos favorecen los procesos de colisión/reacción, *i.e.*, la gran densidad electrónica y la alta temperatura conducen a un aumento de la frecuencia de colisión-reacción entre los iones interferentes y los gases introducidos. Como resultado la mayoría de las especies de argón son eliminadas en la CRI antes de entrar en el espectrómetro de masas. Los resultados experimentales muestran que la introducción de los gases a través del cono skimmer tiene un mayor efecto de eliminación y/o reducción de interferencias que a través del cono de muestreo [13].

I.2. SISTEMAS DE INTRODUCCIÓN DE MUESTRAS LÍQUIDAS EN ICP-OES/MS

Generalmente las muestras que se introducen en un instrumento de ICP se encuentran en estado líquido, debido fundamentalmente a que se trata de muestras en las que el analito se encuentra distribuido homogéneamente en el medio, son fáciles de manipular, se pueden preparar patrones de calibración y la mayoría de las especies metálicas pueden ponerse en disolución [15]. A partir de esta masa líquida se genera un aerosol de la muestra mediante un nebulizador, el cual es transportado a través de una cámara de nebulización llegando finalmente a la célula de atomización/ionización (*i.e.*, plasma). En ocasiones la muestra puede necesitar un tratamiento previo o presentarse en otros estados físicos. Por lo tanto, uno de los pasos decisivos en el procedimiento de análisis de una muestra será el tratamiento al que se debe someter la misma [27]. El tratamiento previo de la muestra debe asegurar que, después de su aplicación, la misma presentará las características adecuadas para aplicar la técnica de análisis deseada. En este sentido pueden considerarse tres situaciones: (i) disolución de la muestra o extracción del analito de matrices complejas, (ii) digestión parcial o total de muestras para determinar el analito y, (iii) análisis directo de la muestra [28]. Este último caso solo es posible cuando se trata de muestras acuosas o fluidos biológicos. También pueden analizarse directamente sólidos sin necesidad de descomposición mediante ablación con láser.

El camino que recorre la muestra en un sistema de introducción de muestras líquidas convencional para ICP se puede resumir brevemente de la siguiente manera (Figura I.2-1):

La muestra, en este caso en estado líquido, se bombea a un determinado caudal líquido (Q_i) normalmente con una bomba peristáltica hacia un nebulizador, el cual la transformará en un aerosol fino con ayuda de una corriente de argón a elevada velocidad. Las gotitas finas del aerosol se separan de las gotas grandes al pasar a través de una cámara de nebulización. Las gotas de mayor tamaño son eliminadas mediante un sistema de drenaje normalmente controlado por la misma bomba peristáltica utilizada para introducir la muestra. El aerosol formado por las gotas más finas sale de la cámara de nebulización y se transporta hasta la base del plasma a través de un tubo inyector. Las dimensiones del tubo inyector (longitud y diámetro) dependerán del tipo de matriz de la muestra a analizar (orgánica, acuosa o salina). En el breve intervalo de tiempo que las gotas del aerosol se encuentran en el plasma experimentan los procesos de desolvatación, vaporización, atomización, ionización y

excitación. Si se trabaja en la modalidad de emisión se mide la cantidad de fotones emitidos a una determinada longitud de onda, y si se hace en la modalidad de masas los iones introducidos en el espectrómetro de masas son separados según su relación masa/carga (m/z) y medidos.

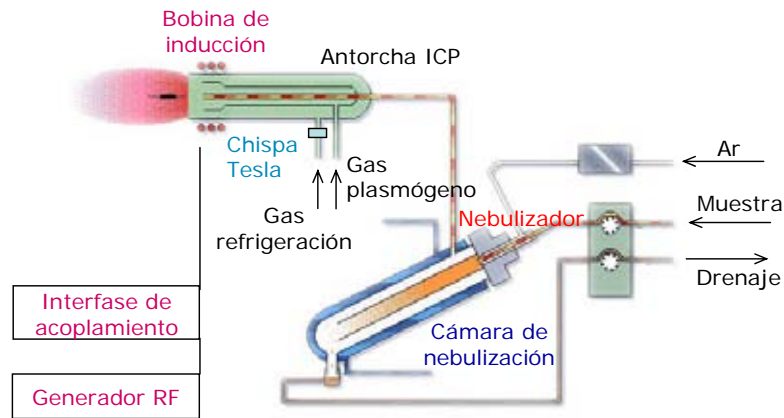


Figura I.2-1. Esquema general de un sistema de introducción de muestras líquidas para técnicas analíticas basadas en ICP.

De forma general, los requisitos que debe cumplir un sistema de introducción de muestras ideal son los siguientes:

- ✓ Transportar la muestra hasta el plasma de forma eficiente.
- ✓ Ser efectivo con todo tipo y cantidad de muestra.
- ✓ Presentar una buena reproducibilidad a corto y largo plazo.
- ✓ Presentar bajos efectos de memoria.
- ✓ Ser adecuado para las diferentes técnicas que se engloban en el término Espectrometría Atómica Analítica.

Actualmente no existe un sistema de introducción de muestras ideal que cumpla todos estos requisitos de forma simultánea. Esto obliga en la práctica a la búsqueda de una solución de compromiso que tenga en cuenta las características concretas del problema analítico planteado. Las consideraciones necesarias a tener en cuenta para una correcta elección del sistema de introducción de muestras son, entre otras: (i) naturaleza de la muestra, (ii) cantidad de muestra disponible, (iii) niveles de concentración del analito a determinar, (iv) técnica analítica a utilizar y, (v) precisión y exactitud requeridas.

I.2.1. NEBULIZADORES

La forma más común de transportar las muestras líquidas hasta el plasma es en forma de un aerosol el cual es generado con un nebulizador. Una de las características más importantes de los aerosoles es su elevada relación superficie-volumen. La importancia de esta propiedad radica en que cuanto mayor sea este cociente, más efectiva será la evaporación del disolvente facilitando la vaporización de la muestra. Esto es debido fundamentalmente a dos razones: (i) la velocidad de evaporación es, en igualdad de las demás condiciones, proporcional a la superficie, por lo tanto es tanto más importante cuanto mayor sea la superficie (*i.e.*, cuanto más pequeño sea el tamaño de gota) y, (ii) la presión de vapor de un líquido aumenta al disminuir el radio de la curvatura de su superficie, por lo que en las gotas pequeñas este efecto es más apreciable (Efecto Kelvin) [29].

El comportamiento de las técnicas espectroscópicas basadas en ICP está intensamente condicionado por la calidad del aerosol generado. La eliminación de las gotas grandes de la corriente gaseosa mejorará el comportamiento del aerosol. Con este fin, después del nebulizador se coloca una cámara de nebulización cuya función es la de separar y desechar las gotas grandes de disolución que se han formado y, en algunos casos, un sistema de desolvatación, con lo que se disminuye el tamaño de las gotas y la carga de disolvente.

Las funciones de un aerosol en Espectrometría Atómica Analítica se pueden resumir en los siguientes puntos:

- ✓ Transformar la muestra líquida en un estado en el que ésta pueda ser eficazmente transportada e introducida en la célula de atomización (llama o plasma).
- ✓ Permitir la rápida evaporación del disolvente en la célula de atomización, lo que se favorece con un aerosol fino y monodisperso.
- ✓ Asegurar que el analito, una vez evaporado el disolvente, se encuentre en forma de partículas lo suficientemente pequeñas como para que sufra su total vaporización, atomización, ionización y/o excitación durante el breve periodo de tiempo que transcurre mientras atraviesa el plasma (tiempo de residencia del analito en el plasma).

Por lo tanto, se puede concluir que un aerosol ideal en espectrometría atómica es aquel que: (i) no produce cambios significativos en las propiedades fundamentales térmicas del plasma (*i.e.*, temperatura del plasma y densidad electrónica), (ii) no afecta a la zona de muestreo óptima en el análisis de diferentes muestras, (iii)

consiste en gotas finas y monodispersas con una velocidad uniforme y, (iv) no contribuye de forma importante a la carga de disolvente en el plasma [15].

Básicamente, el proceso de nebulización consiste en la transformación de un volumen de líquido en un conjunto de gotas suspendidas en un gas. La práctica totalidad de los mecanismos de nebulización se basan en la generación de una inestabilidad sobre la superficie del líquido. Para ello, se aporta una cierta cantidad de energía a la masa líquida la cual es utilizada para vencer las fuerzas de cohesión del líquido (tensión superficial, viscosidad, etc.). Dependiendo de la naturaleza y tipo de energía que se utiliza para generar la inestabilidad hay diferentes mecanismos de nebulización y, por tanto, diferentes tipos de nebulizadores (Tabla I-1).

Tabla I-1. *Diferentes tipos de nebulizadores utilizados en espectrometría atómica [4,5].*

Tipo de nebulizador	Energía	Procedencia de la energía
Neumático	Cinética	Energía cinética procedente de una corriente gaseosa (aire o argón) a elevada velocidad
Térmico	Calor	Energía cinética procedente del vapor del disolvente de la disolución a nebulizar (calentamiento térmico de una corriente líquida seguido de la expansión adiabática del vapor generado)
Hidráulico	Hidráulica	Energía cinética de la vena líquida la cual es obligada a pasar por un orificio
Ultrasónico	Ultrasonidos	Energía ultrasónica de un transductor piezoeléctrico que vibra a frecuencias en la región de los ultrasonidos
Electrostático (electrospray)	Electrostática	Diferencia de potencial aplicada entre un capilar metálico a través del cual se bombea la muestra líquida y un electrodo
Rotatorio	Centrífuga	Superficie horizontal o cóncava capaz de girar a frecuencias elevadas

Los nebulizadores más utilizados para la introducción de muestras líquidas en las técnicas basadas en ICP son los nebulizadores neumáticos debido, fundamentalmente, a su fácil manejo, robustez y bajo coste. Otro sistema también utilizado es el nebulizador ultrasónico. El resto de nebulizadores se han utilizado en menor grado y, en ocasiones, en aplicaciones muy concretas.

I.2.1.1. Nebulizador neumático

En los nebulizadores neumáticos el aerosol se genera como consecuencia de la interacción entre una corriente líquida y otra gaseosa a alta velocidad. La corriente gaseosa transfiere a la líquida parte de su energía cinética utilizándose ésta en la generación de superficie (*aerosol primario*).

Las etapas que suceden cuando una corriente gaseosa interacciona con una corriente líquida son básicamente dos: (i) alteración de la superficie líquida por parte de la corriente gaseosa para formar ondas superficiales y, (ii) posterior crecimiento y ruptura de las ondas creadas para formar las gotas [5].

(i) *Alteración de la superficie líquida.* Suponiendo que la superficie líquida es plana inicialmente, la corriente gaseosa solo ejerce fuerzas tangenciales sobre la misma, lo cual implica que la velocidad de transferencia de energía entre ambas corrientes es pequeña. No obstante, debido a la interacción entre ambas corrientes, la superficie de la vena líquida sufre aceleración y aparecen perturbaciones superficiales en forma de ondas. A pesar de la existencia de fuerzas que tienden a oponerse a la deformación de la superficie líquida debido a la acción de la corriente gaseosa (*i.e.*, la fuerza gravitatoria se opone a la elevación de la superficie, mientras que la curvatura de la superficie resultante produce un exceso de presión debido a la tensión superficial la cual es inversamente proporcional al radio de la curvatura), la energía que posee la corriente gaseosa es suficiente para que se generen ondas de diferente longitud de onda sobre la superficie del líquido.

(ii) *Crecimiento y ruptura de las ondas.* Cuando se han creado estas perturbaciones sobre la superficie líquida, la interacción gas-líquido ya no es únicamente de tipo tangencial, sino que la corriente gaseosa incide también perpendicularmente sobre las ondas. Este hecho favorece enormemente la transferencia de energía desde la corriente gaseosa a la líquida.

La velocidad de las ondas situadas en la interfase entre dos fluidos (líquido-gas), C_l , puede definirse mediante la expresión [5]:

$$C_l^2 = C_0^2 - \frac{\rho_l \rho_g}{(\rho_l + \rho_g)^2} (v_g - v_l)^2 \quad \text{Ecuación I-1}$$

donde ρ_l es la densidad del líquido, ρ_g es la densidad del gas y, v_g y v_l son las velocidades del gas y del líquido, respectivamente. C_0 es la velocidad de la onda en ausencia de velocidades de traslación del líquido y del gas, la cual viene dada por:

$C_0 = 8(\gamma g / \rho_l)^{0.5}$, donde g es la aceleración de la gravedad y γ es la tensión superficial del líquido. Esta velocidad representa la velocidad de la onda situada en la interfase entre dos fluidos que no sufren movimientos de traslación. Dependiendo de la diferencia entre las velocidades del gas y del líquido el valor de C_l obtenido mediante la Ecuación I-1 puede llegar a ser imaginario. Esto significa que, en estas condiciones de velocidad relativa la onda es inestable y tiene lugar la destrucción de la misma para generar las gotas que constituyen el aerosol. La condición de estabilidad de la onda dada por Lamb es:

$$|v_g - v_l| < \frac{1 + \beta}{\beta^{1/2}} \quad \text{Ecuación I-2}$$

donde β es la relación de densidades (ρ_g / ρ_l).

La velocidad relativa expresada en la Ecuación I-2 es, entonces, la velocidad crítica por debajo de la cual no puede tener lugar la nebulización.

El efecto de la viscosidad del disolvente sobre el mecanismo de generación neumática de aerosoles tiene un papel muy importante en el proceso de ruptura de las ondas de menor longitud de onda. Cuanto mayor sea la viscosidad del disolvente mayor será su capacidad de amortiguar las perturbaciones que se generan sobre su superficie, dando lugar a un aumento del tamaño de las gotas que se generan. Teniendo en cuenta el efecto de la viscosidad, la longitud de onda de máxima inestabilidad (λ_{\max}) a partir de la cual se produce la ruptura de la onda viene dada por la ecuación [5]:

$$\lambda_{\max} = 2\pi a \sqrt{2} \left(1 + \frac{\eta_l^2}{8\rho_l a \gamma} \right)^{1/2} \quad \text{Ecuación I-3}$$

donde a es el radio de la vena líquida y η_l es la viscosidad del líquido.

De la ecuación anterior se puede deducir que el efecto de la viscosidad es poco significativo para disolventes de valor bajo de esta propiedad física y/o elevada tensión superficial [5].

La ruptura de la vena líquida mediante la acción de un flujo gaseoso turbulento puede producirse a través de dos mecanismos diferentes [5]:

- a) Si la fuerza de ruptura en la capa límite del líquido excede a la fuerza de la tensión superficial se produce la ruptura directa de la cresta de la onda dando lugar a una niebla formada por gotas muy finas.
- b) La cresta de la onda puede ser arrastrada en forma de finas láminas o ligamentos de líquido que finalmente se rompen de forma similar a una corriente líquida sujeta a fuerzas tangenciales.
- c) Si la aceleración de la cresta de la onda, inducida por la diferencia de presión que la atraviesa, es suficiente, ésta se desintegrará por la llamada "inestabilidad de Taylor".

En los nebulizadores neumáticos concéntricos que generan gotas cercanas a 1 mm de diámetro se ha observado, mediante estudios fotográficos, que la formación de gotas se inicia mediante un mecanismo de oscilación de ligamentos procedentes de la interacción entre la corriente líquida y gaseosa. La inestabilidad y/o movimientos bruscos de estos ligamentos son los que provocan la ruptura de la corriente líquida y por tanto, la generación del aerosol. Los nebulizadores neumáticos que se utilizan en Espectrometría Atómica Analítica generan aerosoles constituidos por gotas de diámetros menores, por lo que resulta complicado extrapolar los resultados anteriores. Aun así, la formación del aerosol parece tener lugar fundamentalmente mediante el mecanismo de laminado de la superficie de la corriente líquida, posterior formación de ligamentos y finalmente ruptura de los mismos [5].

La capacidad del gas para fragmentar la corriente líquida está determinada por la energía cinética del gas por unidad de volumen ($1/2(\rho_g v_g^2)$). Esta magnitud aumenta al aumentar la presión aplicada a la salida del gas en la punta del nebulizador y, por tanto, cuanto mayor sea esta presión más eficiente será el proceso de nebulización. No obstante, la eficiencia en la transferencia de energía a la corriente líquida es muy baja. La mayor parte de la energía cinética correspondiente a la expansión del gas se conserva en forma de energía cinética de la propia corriente gaseosa y de las partículas del aerosol, las cuales han sido aceleradas por dicha corriente gaseosa, o bien se disipa en la corriente turbulenta [5].

Por tanto, se puede concluir que los factores que más afectan al proceso de nebulización neumática, y consecuentemente a la calidad del aerosol generado, son:

- ❖ La geometría y dimensiones del nebulizador. La geometría (concéntrica, perpendicular o paralela) determinará la forma de interactuar las corrientes líquida y gaseosa, y las dimensiones (área de la sección de salida del gas, diámetro interno del capilar de aporte de la muestra, grosor de las paredes

del capilar del líquido) determinarán el diámetro de la vena líquida. Las dimensiones junto con la presión aplicada al líquido determinarán la velocidad de éste (*caudal líquido, Q_l*) y las dimensiones junto con la presión aplicada al gas determinarán la velocidad de la corriente gaseosa (*caudal gaseoso, Q_g*).

- ❖ La velocidad relativa entre el gas y el líquido.
- ❖ La naturaleza y propiedades del gas utilizado en la nebulización.
- ❖ Las propiedades físicas del disolvente a nebulizar. Las propiedades físicas del disolvente que intervienen en el proceso de nebulización neumática son la tensión superficial, la viscosidad y la densidad. La densidad del disolvente apenas tiene influencia sobre el mecanismo de nebulización neumática, sin embargo, la tensión superficial y la viscosidad tienen efectos muy pronunciados sobre la generación del aerosol y, por tanto, sobre sus características.

I.2.1.1.1. Nebulizador neumático concéntrico

La Figura I.2-2 muestra el esquema de un nebulizador neumático concéntrico convencional, pudiéndose observar sus diferentes partes:

- ▶ El conducto por el que se introduce la muestra (entrada de líquido) el cual se acopla a una bomba peristáltica a través de un capilar de diámetro conocido.
- ▶ El conducto por el que se introduce el gas (entrada de gas), normalmente argón.
- ▶ El cuerpo del nebulizador.
- ▶ El capilar concéntrico, dentro del cuerpo, a través del cual se transporta la muestra líquida (capilar de muestra).
- ▶ La punta del nebulizador, donde se genera el aerosol.

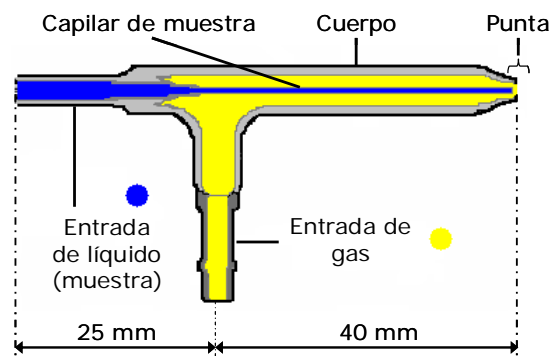


Figura I.2-2. Esquema general de un nebulizador neumático concéntrico convencional.

En los nebulizadores neumáticos concéntricos la conducción de la muestra es concéntrica a la conducción de la corriente gaseosa, siendo la interacción entre ambas corrientes de forma tangencial. La geometría de dicha interacción es anular (Figura I.2-3).

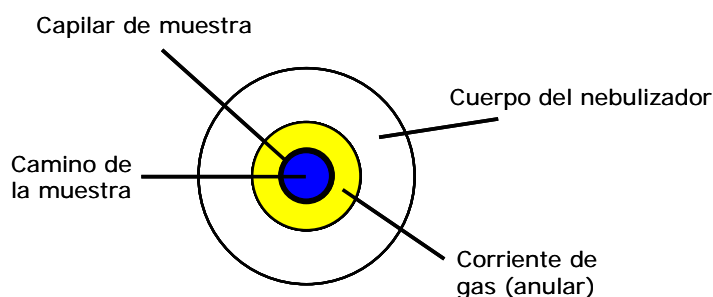


Figura I.2-3. Vista frontal de la punta de un nebulizador neumático concéntrico.

Los nebulizadores más utilizados en espectrometría atómica son los nebulizadores neumáticos concéntricos, los cuales son fáciles de manejar, relativamente baratos y presentan una robustez adecuada. Por su propio principio de funcionamiento (efecto Venturi) la muestra puede ser introducida sin necesidad de bombeo exterior (aspiración libre) [5,30].

Dentro de este grupo de nebulizadores se pueden diferenciar dos tipos: *nebulizador concéntrico regulable* y *nebulizador concéntrico no regulable*. El *nebulizador concéntrico regulable* se utiliza básicamente en equipos FAAS. Su diseño le permite modificar la posición del extremo de salida del capilar que transporta la vena líquida mediante un tornillo (Figura I.2-4). De esta forma se puede modificar el grado de interacción entre las corrientes líquida y gaseosa, y controlar el caudal de aspiración libre de la disolución.

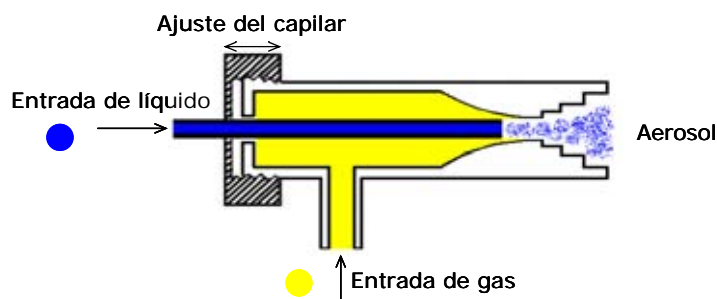


Figura I.2-4. Esquema de un nebulizador neumático concéntrico regulable (tomado de la referencia 5).

En las técnicas analíticas basadas en plasma del tipo ICP el nebulizador comúnmente utilizado es el *nebulizador neumático concéntrico no regulable* (Figura

I.2-2). Su diseño no posee piezas móviles y está formado por una única pieza que suele fabricarse de vidrio. Este tipo de nebulizador puede aspirar la muestra líquida por efecto Venturi (aspiración libre). Actualmente existe una amplia variedad de modelos de este nebulizador para su uso en ICP-OES/MS, entre los que se encuentran los fabricados por Meinhard® Glass Products y Glass Expansion.

Nebulizadores Meinhard (Meinhard® Glass Products) [31]. Son nebulizadores neumáticos concéntricos monolíticos fabricados de vidrio (series-TR) o de cuarzo (series-TQ). La separación anular entre los capilares concéntricos en la punta del nebulizador es de $\sim 20 \mu\text{m}$, el espesor de las paredes del capilar del líquido es de $\sim 60 \mu\text{m}$ y el área anular para el gas de nebulización de $\sim 0.03 \text{ mm}^2$. El diámetro interno del capilar a través del cual se suministra la muestra está comprendido entre 0.22 y 0.32 mm para las series-TR. Estos nebulizadores se suministran pudiendo presentar diferentes configuraciones de punta (*nozzle*) atendiendo a las condiciones de trabajo y a la aplicación a realizar. Conjuntamente se proporcionan criterios funcionales para su uso como el calibrado de la presión de entrada para un caudal de argón fijo (P_c) y el caudal líquido de aspiración libre al mismo caudal de argón (R_a). El intervalo de los flujos de líquido y gas están comprendidos entre 1 y 3 mL min^{-1} de caudal líquido y, 0.7 y 1 L min^{-1} (1.4-2.8 bar) de caudal gaseoso.

- ▶ *Nebulizador tipo A* (Figura I.2-5(a)). En este diseño los extremos de salida de los capilares de la muestra líquida y del gas (cuerpo del nebulizador) se encuentran en el mismo plano y ambos tienen formas agudas. El caudal de argón de referencia de calibración es 1 L min^{-1} . Este tipo de nebulizador se recomienda para aplicaciones generales.
- ▶ *Nebulizador tipo C* (Figura I.2-5(b)). Los extremos de salida de los capilares de la muestra líquida y del gas están redondeados. Además, el capilar de la muestra líquida es más corto quedando el orificio de salida del líquido dentro del cuerpo del nebulizador a una distancia de $\sim 0.5 \text{ mm}$. El caudal de argón de referencia de calibración es 1 L min^{-1} . Este diseño permite nebulizar disoluciones salinas con un mínimo riesgo de bloqueo u obturación.
- ▶ *Nebulizador tipo K* (Figura I.2-5(c)). Es una combinación de los dos diseños anteriores. El capilar de la muestra líquida es más corto quedando el orificio de salida del líquido dentro del cuerpo del nebulizador, como el tipo C, pero los extremos de salida de los capilares de la muestra líquida y del gas tienen formas agudas, como el tipo A. Este tipo de nebulizador se recomienda para caudales gaseosos bajos, siendo el caudal de argón de referencia de calibración 0.7 L min^{-1} .
- ▶ *Nebulizador tipo CK*. Es un modelo reciente y su diseño es una combinación de los tipos C y K. Los extremos de los capilares son redondeados, el capilar del líquido

se encuentra dentro del cuerpo del nebulizador una distancia de ~ 0.5 mm y permite trabajar con caudales gaseosos bajos (caudal de argón de referencia de calibración es 0.7 L min^{-1}). Por lo tanto, este diseño permite trabajar con disoluciones salinas y bajos caudales gaseosos.

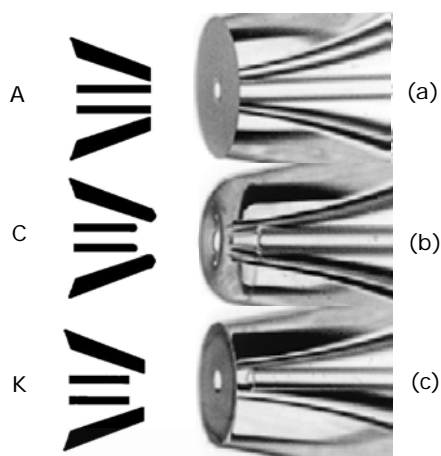


Figura 1.2-5. Diferentes diseños de nebulizadores concéntricos tipo Meinhard®. (a) Meinhard Tipo A; (b) Meinhard Tipo C; (c) Meinhard Tipo K.

Un estudio realizado con 308 nebulizadores concéntricos de los tipos A, C y K, reveló que, (i) los nebulizadores tipo C y K proporcionan mejor precisión (RSD) que los tipo A, lo que puede ser debido a la introducción del capilar del líquido dentro del cuerpo del nebulizador y, (ii) los nebulizadores tipo K presentan una sensibilidad de nebulización (*i.e.*, intensidad de emisión generada por mL min^{-1} de disolución de muestra) mayor que los tipo A y C ya que su geometría permite que el gas de nebulización comience a romper la vena líquida en gotas en la antecámara de la punta del nebulizador gracias a los bordes afilados del capilar que transporta el líquido [32].

La terminología utilizada para denominar a este tipo de nebulizadores es TR-Pc-NRa, donde Pc es la presión nominal del flujo de calibración (expresada en psi); N es el tipo de punta (A, C, K, CK) y Ra es la velocidad de aspiración libre al flujo de argón de calibración ($0.5, 1, 2, 3 \text{ mL min}^{-1}$). No obstante los parámetros físicos indicados en el nombre del nebulizador pueden modificarse y/o optimizarse (dentro de un intervalo pequeño) dependiendo del instrumento, las condiciones instrumentales y el tipo de aplicación. La Figura 1.2-6 muestra un nebulizador concéntrico convencional Meinhard que trabaja con caudales líquidos del orden de mililitros por minuto y cuya denominación es (TR-30-A3).

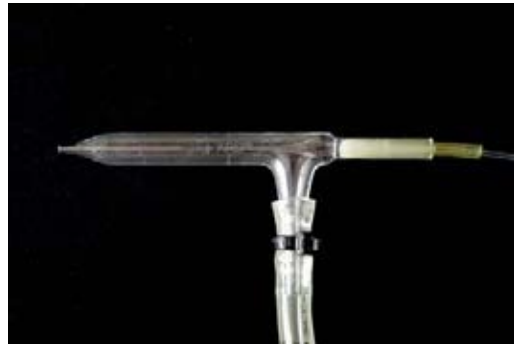


Figura 1.2-6. *Nebulizador concéntrico convencional Meinhard.*

Nebulizadores Glass Expansion (Glass Expansion) [33]. Son nebulizadores neumáticos concéntricos monolíticos fabricados normalmente de vidrio. La diferencia fundamental con respecto al resto de nebulizadores neumáticos concéntricos de vidrio del mercado radica en la fabricación y diseño del capilar interno de la muestra. La mayoría de nebulizadores de otras casas comerciales elaboran el capilar de muestra mediante estiramiento de tubos capilares de vidrio, sin embargo Glass Expansion utiliza el mecanizado *VitriCone* (Figura 1.2-7). Con el diseño *VitriCone* el capilar de muestra se fabrica a partir del mecanizado de un capilar de vidrio grueso de altas prestaciones, siendo más corto que el cuerpo del nebulizador y quedando el orificio de salida dentro de éste. Los beneficios de dicho diseño son: (i) una mayor resistencia al bloqueo gracias a la uniformidad del capilar que previene la formación de depósitos, (ii) una mayor resistencia a la vibración, que puede ser originada por la corriente de argón a alta velocidad, haciendo al nebulizador menos frágil y proporcionando una mejor precisión y, (iii) asegura una mayor reproducibilidad en la fabricación de los nebulizadores.

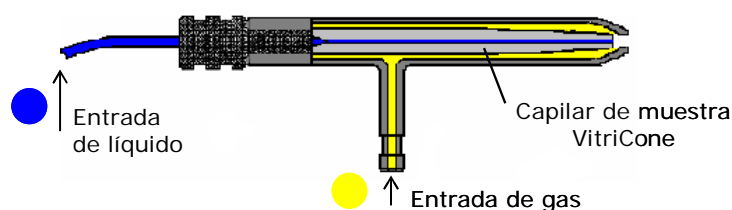


Figura 1.2-7. *Esquema general de un nebulizador neumático concéntrico de la casa comercial Glass Expansion.*

Dependiendo del tipo de aplicación y de las condiciones experimentales requeridas, Glass Expansion oferta una amplia y variada gama de nebulizadores

neumáticos cuyos parámetros físicos están comprendidos entre 1 y 3 mL min⁻¹ de caudal líquido, pudiendo llegar a 5 y 6 mL min⁻¹ para aplicaciones concretas, y entre 0.7 y 1 L min⁻¹ (1.4-2.8 bar) de caudal gaseoso. Algunos tipos de nebulizadores de esta casa para trabajar a flujos líquidos de mL min⁻¹ son:

- ▶ *Conikal* (C). Nebulizador recomendado para aplicaciones acuosas y orgánicas. Sus condiciones de trabajo están comprendidas entre 1 y 3 mL min⁻¹ de caudal líquido y entre 0.7 y 1 L min⁻¹ de caudal gaseoso (1.7-2.8 bar).
- ▶ *SeaSpray* (SS). Recomendado para disoluciones con alto contenido salino permitiendo el análisis de elementos traza. Sus condiciones de trabajo están comprendidas entre 1 y 2 mL min⁻¹ de caudal líquido y entre 0.7 y 1 L min⁻¹ de caudal gaseoso (1.7-2.8 bar).
- ▶ *Slurry* (S). El diámetro interno del capilar de muestra de este nebulizador es aproximadamente un 50% mayor que el de los nebulizadores convencionales; esto lo convierte en un nebulizador apropiado para aplicaciones que requieren la nebulización de slurries o suspensiones. El caudal de aspiración libre medio para este tipo de nebulizador es 6 mL min⁻¹, pero su rendimiento se ve mejorado con parámetros físicos comprendidos entre 1.5 y 2.5 mL min⁻¹ para el caudal líquido y entre 0.7 y 1 L min⁻¹ para el caudal gaseoso (1.7-2.8 bar).
- ▶ *PolyCon* (CP). Está fabricado de poliimida resistente al ácido fluorhídrico (HF) y se recomienda para la industria de semiconductores por su elevada precisión. Además, presenta un buen comportamiento acoplado a sistemas desolvatadores. El caudal de aspiración libre medio para este tipo de nebulizador es 2 mL min⁻¹, aunque también puede trabajar a 5 mL min⁻¹ en el caso de disoluciones con partículas de gran tamaño. El caudal gaseoso está comprendido entre 0.7 y 1 L min⁻¹.
- ▶ *OpalMist PFA* (PFA). Se trata de un nebulizador neumático concéntrico fabricado de PFA. Se recomienda para análisis de elementos traza en disoluciones que contienen HF, álcalis o disolventes orgánicos. El caudal gaseoso está comprendido entre 0.7 y 1 L min⁻¹ y el caudal de aspiración libre medio para este tipo de nebulizador convencional es 2 mL min⁻¹.

Los nebulizadores Glass Expansion se designan mediante un conjunto de parámetros que definen sus condiciones de trabajo, *ARxx-yy-ZZnnnE*, cuyo significado es: AR, argón como gas de trabajo del nebulizador; xx, presión nominal de argón en psi; yy, caudal gaseoso de argón a la presión nominal; ZZ, modelo de nebulizador (e.g., C, Conikal; S, Slurry; SS, SeaSpray; etc.), cuando el nebulizador se suministra con el conector EzyFit (conector entre el capilar de aporte de muestra y el nebulizador) se indica la letra "F" delante del modelo del nebulizador, FZZ (e.g., FC,

FS, FSS, etc.); Q , caudal líquido de aspiración libre a presión nominal; E, indica que el nebulizador se suministra con el conector para argón EzyLok [33]. Al igual que los nebulizadores Meinhard, los parámetros físicos indicados en las características de los nebulizadores de Glass Expansion pueden modificarse para optimizarlos en base al tipo de instrumento, las condiciones experimentales y el tipo de aplicación. La variación de estos parámetros debe estar dentro de un intervalo que asegure el correcto funcionamiento del nebulizador (~30%). La Figura 1.2-8(a) muestra la fotografía de un nebulizador Conikal (Ar35-1-FC1E) y la Figura 1.2-8(b) la de un nebulizador SeaSpray (AR30-07-FSS2E).

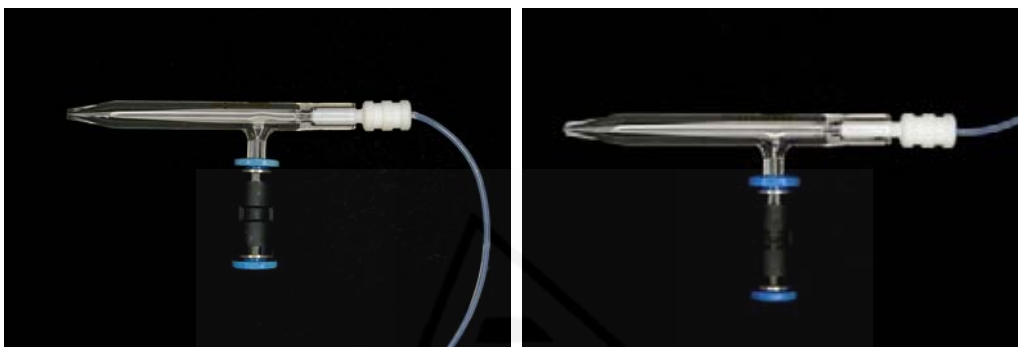


Figura 1.2-8. (a) Nebulizador concéntrico Conikal; (b) nebulizador concéntrico SeaSpray.

A simple vista, observando las Figuras 1.2-8(a) y (b), parece que los nebulizadores SeaSpray y Conikal son iguales, pero la diferencia en sus aplicaciones se basa en las diferentes dimensiones de las partes que los componen. El nebulizador SS tiene, comparado con el nebulizador C, un diámetro interno del capilar de muestra ligeramente mayor, una distancia de retroceso menor del capilar del líquido con respecto al orificio de salida del aerosol y un espesor de la pared del capilar del líquido mucho menor, aproximadamente el 50%. Estas diferencias en las dimensiones hacen que el nebulizador SS sea más adecuado que el C para aplicaciones con disoluciones de alto contenido salino [34].

A pesar de las diferentes geometrías y dimensiones de los nebulizadores diseñados para trabajar con disoluciones de alto contenido salino, en ocasiones, la nebulización de este tipo de disoluciones conduce a un mal funcionamiento y/o a la obturación final del nebulizador debido a la formación de depósitos sólidos en el orificio de salida del aerosol. Con el fin de eliminar este problema se ha desarrollado la punta de nebulizador denominada *boquilla de Laval* (Figura 1.2-9).

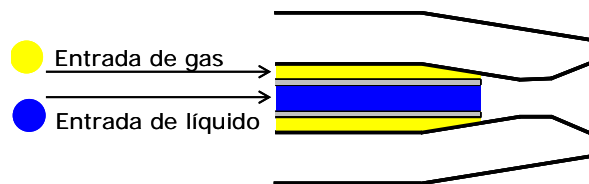


Figura I.2-9. Esquema del diseño de la boquilla de Laval.

La boquilla de Laval es especialmente adecuada para trabajar con disoluciones de elevado contenido salino. Esto se consigue ya que el líquido está en contacto permanente con las paredes de la misma, eliminando la posibilidad de que se genere un depósito sólido salino [5,30]. En el mercado actual se fabrica con este tipo de punta el nebulizador neumático concéntrico denominado "Tyfoon", el cual es suministrado por la casa comercial *e-Pond* [35].

I.2.1.1.2. Nebulizador neumático de alta presión (SBHPPN)

La Figura I.2-10 muestra un esquema general del *nebulizador neumático de alta presión (Single-Bore High-Pressure Pneumatic Nebulizer, SBHPPN)*. Este nebulizador está formado por un cuerpo de piezas metálicas roscadas y en la parte inferior tiene adaptada una boquilla cónica de vidrio de paredes gruesas con un orificio final. El líquido se deposita por bombeo externo en las paredes internas de la boquilla y se desliza hacia el orificio mediante la acción de la gravedad y del gas de nebulización, por lo tanto, al mismo tiempo que la vena líquida es transportada también es laminada ("*prefilming*") y acelerada por la energía de la corriente gaseosa. Cuando ambas corrientes emergen por el orificio de salida tiene lugar la expansión del gas con la consiguiente formación del aerosol [36,37].

Las corrientes líquida y gaseosa interactúan en el interior del nebulizador, haciendo que dicha interacción sea muy eficaz. Como resultado el SBHPPN genera un aerosol primario más fino que otros nebulizadores neumáticos y presenta un comportamiento analítico en ICP-OES (*i.e.*, sensibilidad, precisión, límites de detección) superior tanto con disoluciones acuosas como con disolventes orgánicos o de elevada viscosidad. Además, no se obtura con disoluciones de alto contenido salino [36-40]. El nebulizador SBHPPN también se ha utilizado en estudios realizados en ICP-MS [41], y aunque no se muestran resultados de su rendimiento analítico, los datos indican un comportamiento muy aceptable.

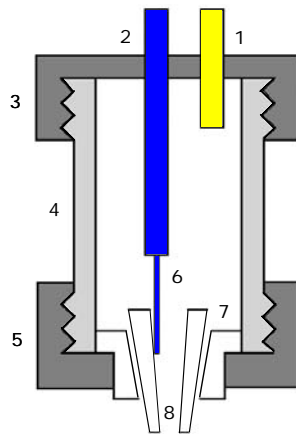


Figura I.2-10. Esquema general del nebulizador SBHPPN: 1, Tubo de entrada del gas de nebulización; 2, tubo de aporte de la disolución; 3, rosca metálica superior; 4, cuerpo metálico central; 5, rosca metálica inferior; 6, capilar de plástico; 7, pieza de Teflón; 8, boquilla de vidrio (tomado de la referencia 36).

Sin embargo, el SBHPPN presenta inconvenientes tales como: manejo complicado, en ocasiones requiere un sistema de desolvatación, falta de reproducibilidad en la fabricación de las boquillas y trabaja a elevadas presiones. El diámetro del orificio de la boquilla varía entre 65 y 110 μm , por lo que las presiones que deben aplicarse a las corrientes líquida y gaseosa son elevadas, ya que ambas emergen por el mismo orificio. Por este motivo, los sistemas de aporte de muestra líquida y gas deben alcanzar altas presiones de trabajo lo que se refleja en un mayor coste y una menor seguridad para el usuario (de hasta 30 bar para un Q_g y un Q_l de unos 0.8 L min^{-1} y 1 mL min^{-1} , respectivamente).

I.2.1.1.3. Nebulizador neumático de flujo cruzado

En este tipo de nebulizadores la interacción entre las corrientes líquida y gaseosa es perpendicular (Figura I.2-11). El capilar que transporta la muestra líquida se coloca verticalmente y el capilar que transporta el gas horizontalmente.

El funcionamiento de un nebulizador de flujo cruzado puede mejorarse optimizando los parámetros que influyen sobre la calidad del aerosol generado, como son: (i) distancia entre capilares, la cual interesa que sea lo menor posible (entre 0.05 y 0.5 mm); (ii) posición relativa entre capilares, la posición óptima es aquella en la que los capilares forman un ángulo de 90° y; (iii) dimensiones de los capilares (*i.e.*, diámetros internos), una disminución de la sección de salida del gas producirá un aumento en la energía cinética disponible y un aumento de la sección de salida del líquido evitaría obturaciones. Sin embargo, la relación desproporcionada entre las

dimensiones de ambas secciones da lugar a una nebulización irregular que produce señales analíticas inestables y un deterioro de los límites de detección [5].

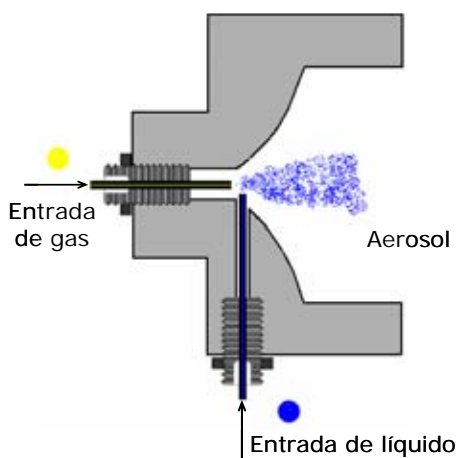


Figura I.2-11. Esquema general de un nebulizador neumático de flujo cruzado.

Con el objetivo de poder optimizar la distancia y posición relativa entre capilares se han fabricado *nebulizadores de flujo cruzado regulables*; en ellos se puede variar la posición de los capilares hasta alcanzar una correcta generación del aerosol. Sin embargo, se trata de un proceso muy tedioso, complejo y lento que además proporciona mala reproducibilidad a largo plazo debido al desajuste paulatino de los capilares. Estos inconvenientes son muy importantes para análisis de rutina por lo que se han intentado solucionar mediante modificaciones en el diseño; sin embargo, este tipo de nebulizador ha terminado siendo reemplazado por los de posicionamiento fijo de los capilares (*nebulizadores de flujo cruzado no regulables*) [42-44]. Como consecuencia del posicionamiento fijo de los capilares estos nebulizadores proporcionan una mayor reproducibilidad (precisión) a corto y largo plazo. La geometría de estos nebulizadores permite la aspiración de la muestra por efecto Venturi al igual que los nebulizadores concéntricos, aunque sus condiciones óptimas también se consiguen mediante bombeo externo [45]. No obstante, tanto en aspiración libre como con bombeo externo la interacción de las corrientes líquida y gaseosa es menos efectiva que en los nebulizadores neumáticos concéntricos, lo que conduce a la generación de aerosoles primarios más gruesos, consecuentemente a menores eficiencias de transporte ($\sim 2\%$) y, finalmente, a peores límites de detección. Algunas ventajas del diseño de flujo cruzado frente al concéntrico son que permite una mayor variedad de materiales para su fabricación (*e.g.*, resistentes a la corrosión), es más robusto y presenta una mayor resistencia a la obturación, aunque ésta igualmente puede producirse ya que la muestra líquida se transporta a través de un capilar con un determinado diámetro [5,46].

El nebulizador de flujo cruzado *MAK*, al cual le dan nombre los apellidos de los investigadores que lo diseñaron (*Meddings-Anderson-Kaiser*), se diseñó con el fin de solucionar los problemas de reproducibilidad a corto y largo plazo de los nebulizadores de flujo cruzado regulables. Está mecanizado sobre un armazón fijo de vidrio y las paredes de los capilares de líquido y gas son más gruesas que un nebulizador convencional para evitar las vibraciones. Si bien el nebulizador *MAK* presenta muy buena precisión ($RSD \leq 0.5\%$) y poca tendencia a la obturación con disoluciones de elevado contenido salino, los principales problemas encontrados son la fragilidad derivada de su diseño y del material de fabricación, junto con las elevadas presiones de trabajo. Un nebulizador *MAK* típico trabaja a unos 13.8 bar dando un caudal gaseoso aproximado de 0.5 L min^{-1} [5,46]. Aun así, el *MAK* se ha utilizado en instrumentos analíticos basados en plasmas de inducción por microondas (*microwave-induced plasma*, MIP) [47,48], donde el caudal gaseoso de nebulización se utilizó al mismo tiempo para mantener el plasma, obteniéndose un buen comportamiento analítico.

I.2.1.1.4. Nebulizador neumático anti-bloqueo (Babington)

El primer nebulizador de este tipo fue patentado por Babington en 1969 [49]. El nebulizador original de Babington está formado por una esfera hueca de vidrio en la que hay taladrado uno o más orificios a través de los cuales sale el gas de nebulización. La muestra líquida se transporta a través de un capilar y se deposita perpendicularmente sobre la superficie de la esfera. El aerosol se genera cuando las láminas líquidas que impregnan la esfera entran en contacto con los orificios de salida del gas. La Figura I.2-12 muestra un esquema general de un nebulizador Babington.

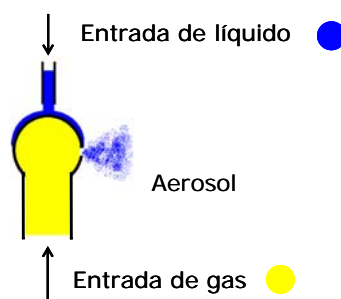


Figura I.2-12. Esquema general del nebulizador original de Babington (tomado de la referencia 51).

Este diseño de nebulizador requiere que la muestra líquida sea introducida mediante bombeo externo porque no presenta efecto Venturi. Este hecho elimina los posibles cambios en el caudal líquido de muestra que pueden surgir por cambios en las propiedades físicas del disolvente. Sin embargo, la formación de la lámina líquida

sobre la esfera sí se va a ver influenciada por el tipo de disolvente dependiendo en mayor grado de la tensión superficial que de la viscosidad. Ya que la muestra no está forzada a pasar a través de capilares estrechos se pueden nebulizar perfectamente disoluciones de alto contenido salino, suspensiones o disoluciones muy viscosas (*e.g.* aceites) [5,46].

El diseño original del nebulizador Babington se ha utilizado fundamentalmente en instrumentos FAAS trabajando con caudales líquidos y gaseosos muy elevados, por lo tanto, para su uso en ICP ha sido necesario modificarlo. Algunos de estos cambios han sido el uso de superficies de impacto en la cámara de nebulización, el uso de extensiones especiales para la punta del nebulizador [50] o la variación de las dimensiones del orificio de salida del gas (la nebulización es tanto más efectiva cuanto menor es la sección de salida de dicho orificio). Con un orificio de salida del gas de 0.1 mm de diámetro se obtiene aproximadamente un caudal gaseoso de 0.6 L min⁻¹ que permite trabajar a un caudal líquido comprendido entre 3 y 5 mL min⁻¹ [51]. Tras varias modificaciones, tanto en sus dimensiones como en su geometría, actualmente se utilizan nebulizadores con otros diseños, *e.g.* nebulizador V-groove, nebulizador conespray y nebulizador de vidrio fritado (ver apartados I.2.1.1.4, I.2.1.1.5 y I.2.1.1.6, respectivamente). Todos estos nebulizadores anti-bloqueo están basados en el mismo principio del modelo Babington, *i.e.*, hacer pasar el gas de nebulización a través de un orificio sobre el que fluye la muestra. La aplicación por excelencia para este tipo de nebulizadores es la nebulización de suspensiones (*slurries*) en técnicas basadas en ICP [52-54].

La ventaja más importante del nebulizador Babington es su capacidad de generar un aerosol a partir de casi cualquier tipo de líquido, independientemente de la viscosidad, tensión superficial o del contenido en sólidos disueltos y/o suspendidos. Además, su comportamiento analítico en términos de sensibilidad y precisión es básicamente equivalente al de los nebulizadores concéntricos y de flujo cruzado. El principal inconveniente que presenta es la gran cantidad de muestra necesaria para generar el aerosol; esto se debe a que la mayor parte del líquido resbala por las paredes de la esfera sin entrar en contacto con los orificios de salida del gas. Otro inconveniente derivado del elevado volumen de muestra es su uso en técnicas acopladas como cromatografía líquida (*liquid chromatography*, LC) y electroforesis capilar (*capillary electrophoresis*, CE) con ICP-MS. Aunque el hecho de que el nebulizador Babington no presente aspiración libre es una ventaja para su uso en estas técnicas, el elevado caudal de muestra necesario para su correcto funcionamiento es un problema ya que se trata de técnicas de separación que trabajan con caudales de muestra bajos [55,56].

I.2.1.1.5. Nebulizador neumático de surco en V (V-groove)

El *nebulizador de surco en V (V-groove)* está basado en el principio de funcionamiento del nebulizador Babington. Fue diseñado por Suddendorf y Boyers en 1978 con el objetivo de reducir el volumen de muestra necesario para la nebulización [57]. Está formado por un bloque de plástico en el que se ha realizado un surco en forma de V con dos perforaciones. El orificio superior es la salida de la muestra líquida y el orificio inferior es la salida de la corriente gaseosa. La Figura I.2-13 muestra un esquema general de un nebulizador neumático de tipo surco en V. La disolución sale por el orificio superior y por acción de la gravedad resbala sobre el fondo del surco inclinado hasta alcanzar el orificio inferior. Cuando la lámina de líquido pasa por encima del orificio de salida del gas interaccionan ambas corrientes y se genera el aerosol.

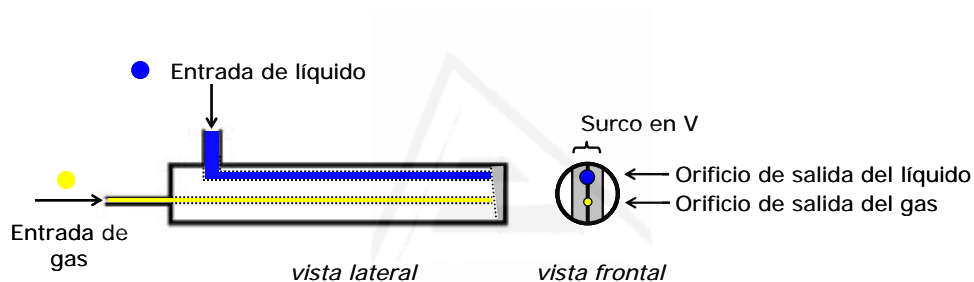


Figura I.2-13. Esquema general del nebulizador neumático de surco en V (tomado de la referencia 51).

La diferencia fundamental entre los diseños que se han fabricado de este tipo de nebulizador es el diámetro del orificio de salida del gas. En el nebulizador V-groove desarrollado por Suddendorf y Boyers este diámetro era de 0.23 mm (trabajando a un Q_g de 1 L min^{-1}) [57] y en el V-groove de Ebdon se reduce a 0.2 mm [52]. Wolcott y Sobel evaluaron un diseño simplificado del modelo original que podía trabajar con un caudal gaseoso comprendido entre $0.4\text{-}1.2 \text{ L min}^{-1}$. En otros diseños el diámetro se reduce hasta 0.1 mm, permitiendo al nebulizador trabajar con caudales gaseosos aun más bajos, de hasta 0.26 L min^{-1} [46,52].

El *nebulizador de máximos sólidos disueltos* o *GMK* es una modificación del nebulizador V-groove. La novedad en este diseño es la introducción de una bola de impacto situada a una distancia fija del orificio de salida del gas donde colisionarán las gotas más gruesas y serán fragmentadas en gotas más pequeñas o eliminadas mediante el drenaje. Permite trabajar con caudales gaseosos comprendidos entre $0.8\text{-}1.2 \text{ L min}^{-1}$ con una presión de gas de $\sim 2.8 \text{ bar}$. Este diseño está disponible comercialmente y presenta un comportamiento analítico similar a los nebulizadores concéntricos y de flujo cruzado aunque con mayores efectos de memoria [46].

Al igual que el nebulizador Babington, los nebulizadores V-groove y GMK pueden nebulizar prácticamente cualquier tipo de disolución con un riesgo mínimo de bloqueo. Tampoco presentan aspiración libre por lo que la muestra debe introducirse mediante bombeo externo eliminando las variaciones en el caudal líquido como consecuencia de variaciones en la viscosidad de la disolución. Además, su diseño sencillo permite que se pueda fabricar en materiales muy diversos que lo hagan resistente a la corrosión (*e.g.*, Ryton, politetrafluoretileno (*polytetrafluoroethylene*, PTFE), etc.). Su principal aplicación es la nebulización de suspensiones para análisis elemental mediante técnicas de ICP, como por ejemplo hojas de plantas [58], cementos [59] y cerámicas [60,61]. Matusiewicz y Golik han utilizado un nebulizador tipo V-groove para el análisis de suspensiones de materiales biológicos mediante MIP-OES [62,63]. Sin embargo, el nebulizador V-groove no es útil como interfase entre la técnica de separación CE y un ICP-MS debido al excesivamente alto caudal líquido necesario junto al gran volumen muerto del nebulizador [64].

Un inconveniente importante del nebulizador V-groove es que se produce la deposición de gotas en las proximidades del orificio de salida del gas. Estas gotas causan inestabilidades debidas a fenómenos de renebulización deteriorando los límites de detección. Al mismo tiempo pueden ocasionar efectos de memoria y contaminaciones entre muestras y/o blancos [5].

1.2.1.1.6. Nebulizador neumático cónico (Conespray)

El nebulizador neumático cónico (*Conespray*) fue desarrollado por Sharp y surge como resultado de una serie de estudios de optimización de nebulizadores ya existentes [65]. La Figura 1.2-14(a) muestra un esquema general del nebulizador Conespray de Sharp. Se considera un nebulizador de tipo Babington porque la muestra líquida fluye libremente sobre el orificio de salida del gas; sin embargo, a diferencia del nebulizador V-groove, la interacción entre la corriente líquida y gaseosa es mucho más efectiva. El nebulizador cónico consiste en un cuerpo de material inerte (*e.g.*, zafiro) donde se ha realizado una hendidura en forma de cono o embudo con un orificio situado en el fondo. La muestra se suministra mediante un capilar colocado en el borde superior del cono, y resbala a lo largo del mismo hasta alcanzar el orificio del fondo donde se va a producir la interacción entre las corrientes líquida y gaseosa. El líquido forma un anillo alrededor del orificio de salida del gas emergiendo de su centro el aerosol.

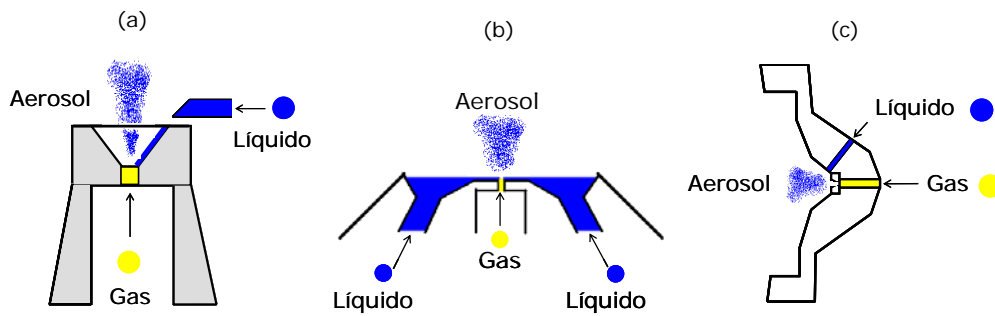


Figura I.2-14. Esquema general de los nebulizadores neumáticos de tipo cónico: (a) cónico de Sharp; (b) cónico lineal y; (c) cónico de Perkin Elmer.

A diferencia del nebulizador V-groove, donde la muestra se aproxima al orificio del gas en una sola dirección mediante una ranura en V, en el Conespray la muestra fluye hacia la salida del gas a través de un embudo en todas las dimensiones haciendo que la interacción sea mucho más efectiva. El resultado es la generación de aerosoles primarios más finos y un comportamiento analítico similar o superior a los nebulizadores concéntricos y de flujo cruzado [5].

Con el fin de eliminar inestabilidades en la generación del aerosol o efectos de memoria por renebulización de gotas depositadas en las paredes del cono, la parte final del embudo es muy estrecha y el diámetro del orificio de salida del gas muy pequeño, entre 70 y 100 μm . Sin embargo, debido a la geometría de la interacción, los efectos de memoria siguen siendo del mismo orden que en los nebulizadores de flujo cruzado o tipo Babington y el diámetro tan pequeño del orificio del gas hace que las presiones del gas de nebulización sean muy elevadas (*i.e.*, 16.6 bar dan un caudal gaseoso aproximado de 0.6 L min^{-1} , esta presión es aproximadamente diez veces la de cualquier nebulizador convencional tipo Meinhard). Por ello, el diseño original del Conespray ha sido modificado para fabricar un nebulizador mucho más comercial. A partir de dos propuestas diferentes surgen dos diseños nuevos: (i) un cambio de geometría da lugar al nebulizador *cónico lineal* (Figura I.2-14(b)), en este diseño la muestra asciende por dos salidas laterales hasta alcanzar el orificio de salida del gas; (ii) el aumento del diámetro del orificio del gas da lugar al nebulizador *cónico de Perkin Elmer* (Figura I.2-14(c)), el cual fue introducido en el mercado en 1991. El diámetro del orificio de salida del gas se aumenta a 216 μm de modo que tan solo se necesitan 2.2 bar para alcanzar un caudal gaseoso de 1 L min^{-1} de argón. Además, su comportamiento analítico es similar al de un nebulizador de flujo cruzado permitiendo trabajar con disoluciones de alto contenido salino y suspensiones. El inconveniente que presenta es el gran volumen de muestra necesario (entre 2 y 3 mL min^{-1}); el flujo

de muestra se reduce comparado con los nebulizadores de tipo Babington, pero es muy superior al necesario en el nebulizador de flujo cruzado [5,46,66].

I.2.1.1.7. Nebulizador neumático de vidrio fritado

Los *nebulizadores de vidrio fritado* (*glass-frit nebulizers*) están formados por una placa circular gruesa de material poroso (vidrio fritado) a través de la cual circula una corriente gaseosa a alta velocidad. La Figura I.2-15 muestra un esquema general de un nebulizador de vidrio fritado. La muestra líquida se deposita sobre la placa mediante bombeo externo ya que este diseño no presenta aspiración libre. Cuando la lámina líquida formada sobre la superficie porosa entra en contacto con la corriente gaseosa, interaccionan y se genera el aerosol. Este principio de nebulización es similar al del nebulizador Babington, aunque puede considerarse como un “multi-Babington” debido a que cada uno de los múltiples orificios de la superficie circular se comporta como un foco de nebulización independiente [5].

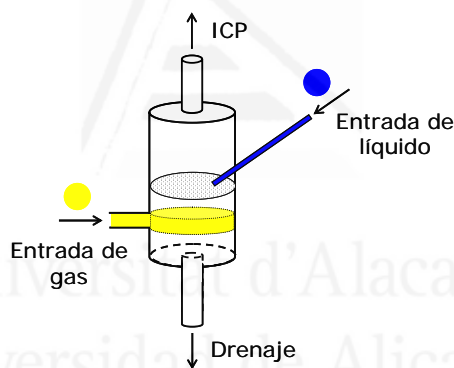


Figura I.2-15. Esquema general de un nebulizador de vidrio fritado (tomado de la referencia 51).

Existen varios diseños para este tipo de nebulizador que presentan características comunes, como que el tamaño de poro óptimo está comprendido entre 4 y 10 μm , y que el diámetro de la placa óptimo, directamente relacionado con el caudal gaseoso requerido, es de unos 18-20 mm. Con este valor se consiguen caudales gaseosos aptos para ICP (1.0-1.4 bar proporcionan un Q_g de 1 L min^{-1} aproximadamente). El caudal líquido se optimiza en base al caudal gaseoso utilizado, y a cada Q_g le corresponde un intervalo de Q_l para el cual la nebulización se produce correctamente. Normalmente, una vez seleccionado el Q_g , el Q_l se fija un 10% por debajo del nivel de saturación de la placa para ese Q_g (*i.e.*, por debajo del Q_l por encima del cual el rendimiento de nebulización disminuye). La mayor parte de la superficie de la placa se utiliza para nebulizar por lo que la eficiencia de este nebulizador es muy alta (> 90%) [67,68].

El volumen de muestra necesario es mucho menor que para los nebulizadores neumáticos convencionales, lo que hace que este tipo de nebulizador pueda trabajar con microcaudales líquidos, es decir, como micronebulizador [69,70]. Sin embargo, presenta problemas importantes que lo hacen poco recomendable: necesita largos tiempos de estabilización y de lavado (entre 2 y 5 minutos) pudiendo presentar importantes efectos de memoria, empeoran los límites de detección con el tiempo, es muy susceptible a la obturación con disoluciones salinas y, con disoluciones de elevada tensión superficial se pueden formar espumas [67-70]. En un intento de solucionar estos problemas surge el *nebulizador de red de tubos capilares de vidrio* (*glass capillary array nebulizer*), el cual es una variante del nebulizador de vidrio fritado. Los poros de la placa se sustituyen por capilares de vidrio consiguiendo reducir los efectos de memoria y los tiempos de lavado, pero también se reduce la sensibilidad, aparecen problemas en el suministro de la muestra y en el análisis de ciertos tipos de muestras, como por ejemplo con muestras biológicas [71].

I.2.1.1.8. Nebulizador neumático de rejilla

El *nebulizador neumático de rejilla* (*Hildebrand nebulizer*) está formado por dos rejillas de platino circulares (de 100 mallas pulgada⁻¹) consecutivas y paralelas, separadas entre sí por una distancia de 2 mm (Figura I.2-16). La muestra se deposita mediante bombeo externo en la parte superior de la primera rejilla e interacciona con la corriente gaseosa que fluye a través de ella generando el aerosol. La segunda rejilla actúa como superficie de impacto reduciendo los pulsos y rompiendo las gotas más gruesas en gotas más finas [5].

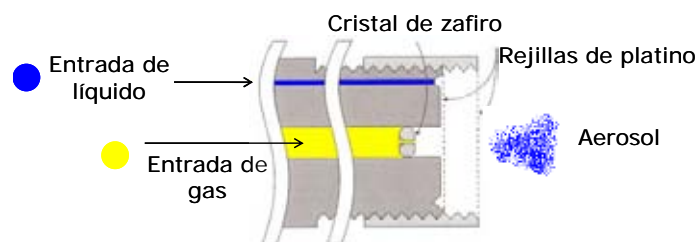


Figura I.2-16. Esquema general de un nebulizador neumático de rejilla (tomado de la referencia 46).

El nebulizador de Hildebrand puede considerarse una combinación entre el nebulizador de vidrio fritado y el de tipo Babington, pero presenta ciertas mejoras como son los menores efectos de memoria y la mayor estabilidad a corto y largo plazo incluso con matrices complejas (*e.g.*, muestras biológicas y disoluciones de elevado contenido salino) tanto en ICP-OES como en ICP-MS [72,73]. Experimentalmente se

ha observado que este nebulizador se comporta analíticamente de forma similar o superior a los nebulizadores concéntricos, de flujo cruzado y V-groove [73,74]. Sin embargo, y debido a su diseño, se mantienen los problemas en los largos tiempos de lavado y en la obturación tras prolongados tiempos de trabajo con disoluciones de elevado contenido salino.

I.2.1.1.9. Nebulizador neumático de flujo paralelo

Los nebulizadores *neumáticos de flujo paralelo* o *nebulizadores de Burgener* fueron introducidos en el mercado en 1995. Su diseño se basa en dos conductos paralelos y juntos a través de los cuales se suministran la muestra líquida y la corriente gaseosa hasta la punta del nebulizador donde se produce la interacción de ambas corrientes y la generación del aerosol [75]. La Figura I.2.-17 muestra un esquema general de un nebulizador de Burgener. Según el fabricante (Burgener Research Inc., Mississauga, Ontario, Canadá), esta configuración permite la fabricación de los nebulizadores sin tener que alcanzar una alineación paralela perfecta entre los capilares que transportan la muestra y el gas. El orificio de salida del capilar del líquido es más grande en la punta del nebulizador reduciendo el problema del bloqueo del nebulizador por partículas (Figuras I.2.17 y I.2.18) [76].

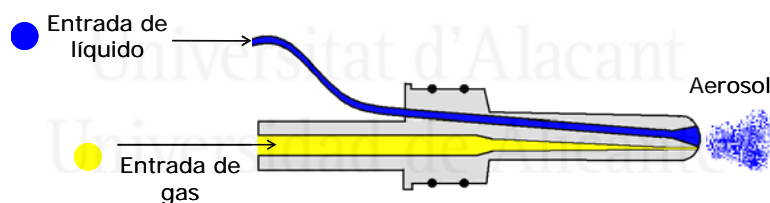


Figura I.2-17. Esquema general de un nebulizador neumático de Burgener (tomado de la referencia 46).

En el año 2003, Burgener presentó un nuevo método de nebulización basado en el perfeccionamiento del diseño de flujo paralelo y lo denominó "*método de flujo paralelo mejorado*" [77]. La diferencia fundamental entre ambas configuraciones, paralela y paralela mejorada, radica en el diseño del orificio de salida del capilar del líquido y el modo de aportar la muestra al orificio de salida del gas. La Figura I.2.18 muestra un esquema general de ambos tipos de puntas. El diseño de la configuración paralela mejorada, Figura I.2.18(b), permite que la muestra interactúe con el gas en la parte central de la corriente gaseosa donde la velocidad del gas es mayor y, por tanto, también es mayor la energía disponible para generar el aerosol. Esto es debido al gradiente de velocidad del gas a través del diámetro del capilar que lo transporta. El flujo de gas central es entre 3 y 10 veces más rápido que el flujo de gas que circula

por la parte exterior de la corriente gaseosa. La energía está relacionada con el cuadrado de la velocidad, de forma que un aumento de velocidad de 3 a 10 veces proporciona un aumento de energía de 9 a 100 veces. Por tanto, el aerosol primario generado por nebulizadores de flujo paralelo mejorado es más fino y de mejor calidad. Como consecuencia, este último diseño ha desplazado al nebulizador de flujo paralelo original [76].

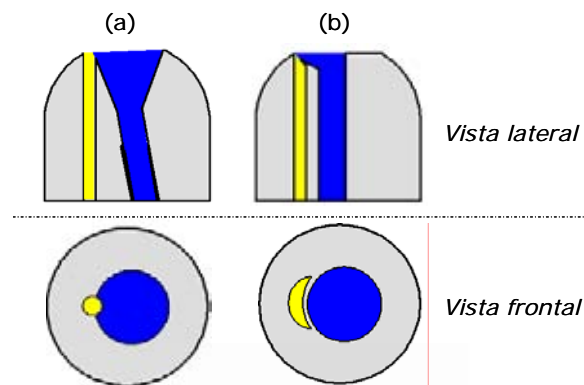


Figura I.2-18. Diferentes diseños de nebulizadores de flujo paralelo: (a) Burgener de flujo paralelo; (b) Burgener de flujo paralelo mejorado.

Actualmente, Burgener ofrece una amplia variedad de nebulizadores de flujo paralelo mejorado para su uso en ICP-OES e ICP-MS [76]. El cuerpo de los nebulizadores está fabricado de Teflón (PTFE, etileno-propileno fluorado (*fluorinated ethylene-propylene*, FEP) y perfluorocarbono (*perfluoroalkoxy*, PFA)) o de polietereterquetonas (*polyetheretherketones*, PEEK), pero en ambos casos los capilares de líquido y gas en el interior del cuerpo del nebulizador siempre son de Teflón. El aporte de la muestra líquida debe hacerse mediante bombeo externo ya que este tipo de nebulizador, debido a su geometría, no presenta efecto Venturi. A continuación se citan algunos nebulizadores Burgener:

- *Nebulizador Mira Mist* (Figura I.2-19). Nebulizador de flujo paralelo mejorado; se fabrica de Teflón o de PEEK y sus parámetros físicos están comprendidos entre 0.2 y 2.5 mL min⁻¹ de caudal líquido, y 0.7 y 1 L min⁻¹ de caudal gaseoso para presiones comprendidas entre 2.5 y 4 bar. El Mira Mist de Teflón puede trabajar con cualquier tipo de disolvente y el Mira Mist de PEEK solo con disoluciones de ácidos diluidos y algunos disolventes orgánicos. Ambos nebulizadores se recomiendan para nebulizar disoluciones salinas aunque pueden obturarse después de horas de trabajo.



Figura I.2-19. Nebulizador neumático Mira Mist.

- *Nebulizador Ari Mist* (Figura I.2-20). Nebulizador de flujo paralelo mejorado; el cuerpo se fabrica de PEEK y sus parámetros físicos están comprendidos entre 0.05 y 1 mL min⁻¹ de caudal líquido, y 0.7 y 1 L min⁻¹ de caudal gaseoso para presiones comprendidas entre 2.5 y 4 bar. Recomendado para disoluciones de ácidos diluidos y algunos disolventes orgánicos. Puede trabajar a caudales líquidos bajos, pero no debe utilizarse para disoluciones de alto contenido salino.



Figura I.2-20. Nebulizador neumático Ari Mist.

- *Nebulizador T 2100*. Nebulizador de flujo paralelo mejorado que se propone con el fin de reemplazar a los nebulizadores *T2002* y *BTN* basados en el método de flujo paralelo original, y que actualmente todavía se comercializan. Fabricado totalmente de Teflón (PTFE) puede trabajar con cualquier tipo de disolvente e incluso con disoluciones de alto contenido salino, aunque puede obturarse después de horas de trabajo. Debido a que el diámetro del capilar de suministro del líquido es menor que el diámetro del orificio donde se genera el aerosol, simplemente reemplazando el capilar de suministro permite solucionar el bloqueo. Sus parámetros físicos están comprendidos entre 0.5 y 3 mL min⁻¹ de caudal líquido y 0.7 y 1 L min⁻¹ de caudal gaseoso para presiones comprendidas entre 2.5 y 4 bar.

Los nebulizadores de Burgener se han utilizado en diferentes aplicaciones como interfase entre sistemas de generación de hidruros (donde se utiliza un nebulizador Burgener modificado) y de microseparación (*e.g.*, CE y *micro high performance liquid chromatography*, μ HPLC) e ICP-MS para la determinación de metales de transición, metales nobles, especies de cadmio y, especies de cobalto en alimentos y complementos alimenticios [78-81]. El nebulizador Mira Mist también se ha evaluado, proporcionando buenos resultados, en el análisis de muestras con matrices complejas (cerveza y suspensiones de partículas con tamaño $< 5 \mu\text{m}$ procedentes de la disolución de café instantáneo y leche) en un sistema de introducción de muestras que permite trabajar en diferentes modos (*Multi Mode Sample Introduction System, MSIS*) (*i.e.*, permite la introducción simultánea o por separado de hidruros y/o del aerosol generado por un nebulizador en un ICP-OES/MS) [82,83].

El principal inconveniente de los nebulizadores de flujo paralelo es la optimización que requieren en su posicionamiento para comprobar cuál es la orientación óptima del capilar del gas con respecto al capilar del líquido y, como consecuencia, la forma y dirección del cono del aerosol. Esta orientación puede afectar a los flujos dentro de la cámara de nebulización, sobre todo cuando se utilizan cámaras de nebulización de tipo ciclón [76]. Yanes y Miller-Ihli han concluido que la posición relativa óptima para ambos capilares cuando el nebulizador de Burgener se acopla a una cámara de nebulización de tipo ciclón es aquella que hace que el cono del aerosol esté orientado hacia el interior de la cámara y en sentido ascendente [81].

1.2.1.2. Nebulizador térmico

En un *nebulizador térmico* (*thermospray nebulizer, TN*) el aerosol se genera mediante el calentamiento de una corriente líquida seguido de la expansión adiabática del vapor del disolvente generado. En sus diseños convencionales, la disolución se transporta a través de un capilar metálico normalmente calentado mediante el paso de una corriente eléctrica a su través. El capilar metálico se calienta y se crea un gradiente decreciente de temperatura hacia el interior de la disolución. A medida que el líquido avanza por el interior del capilar metálico se evapora el disolvente de las zonas más calientes en contacto con el capilar. El disolvente evaporado trata de expandirse en el interior del tubo, pero al no conseguirlo se acelera e interacciona con el líquido remanente generando un aerosol muy fino y caliente [5]. Por tanto, el TN es un nebulizador concéntrico en el cual el gas de nebulización es el propio vapor de

disolvente. La Figura I.2-21 muestra el esquema del nebulizador térmico utilizado por X. Ohua y J.A. Koropchak [84] para realizar análisis de especiación de cromo. En la Figura I.2-22 pueden observarse los procesos que sufre la muestra líquida desde que es introducida en el interior de un nebulizador térmico hasta que se forma el aerosol [85].

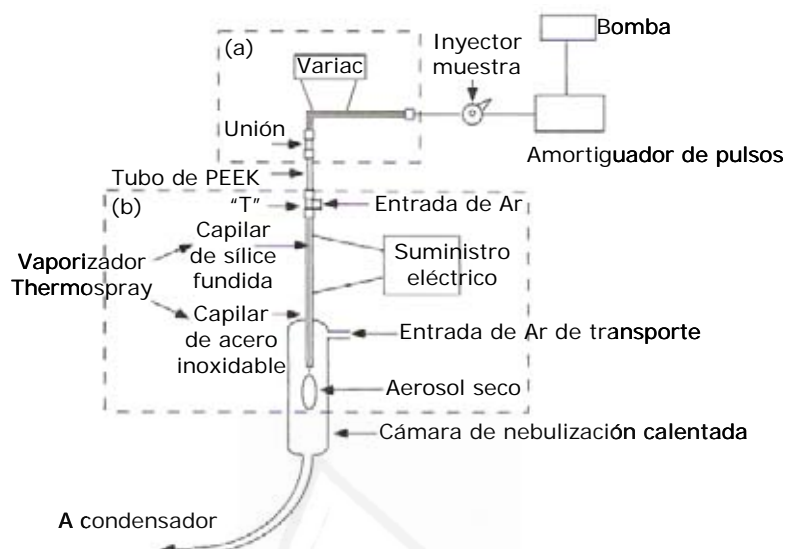


Figura I.2-21. Esquema de un nebulizador térmico: (a) etapa de precalentamiento; (b) etapa de calentamiento común en un nebulizador térmico (tomado de la referencia 84).

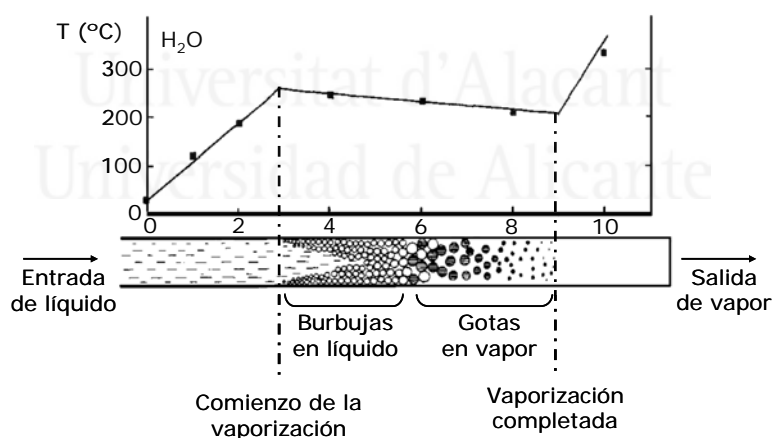


Figura I.2-22. Esquema de los Procesos que sufre la muestra líquida en un nebulizador térmico (tomado de la referencia 85).

Por lo general, el nebulizador térmico se ha utilizado como interfase entre la cromatografía de líquidos y la espectrometría de masas en aplicaciones tales como el análisis de alimentos y la determinación de pesticidas, drogas o sustancias tóxicas [85,86]. No obstante, el nebulizador TN se ha utilizado también como sistema de introducción de muestras líquidas, tanto acuosas como orgánicas, en FAAS [5,87],

ICP-OES e ICP-MS [5,84,88-91] y como interfase en acoplamientos FIA-ICP-OES [92], HPLC-ICP-OES y HPLC-ICP-MS [5,93,94] y MPT-AES (*Microwave Plasma Torch Atomic Emission Spectrometry*) [95]. En todos estos trabajos el sistema de calentamiento de la vena líquida ha sido de tipo convección-conducción; sin embargo, se han realizado estudios donde el capilar se calienta mediante radiación de microondas [96-98].

Los nebulizadores térmicos presentan un transporte de analito y una sensibilidad superiores a los nebulizadores neumáticos convencionales debido a que generan aerosoles primarios más finos y calientes [99]. Pero presentan importantes problemas: (i) se requiere de una bomba de alta presión para suministrar la muestra debido a las altas presiones de trabajo que dependen, a una temperatura dada, del diámetro interno del capilar del líquido, la naturaleza del líquido y del caudal líquido (Ding *et al.* han conseguido utilizar una bomba peristáltica aumentando el diámetro del capilar del líquido, pero surgen problemas de precisión y estabilidad [97]); (ii) la carga de disolvente es muy alta haciendo imprescindible el uso de un sistema de desolvatación sobre todo con disoluciones orgánicas, lo cual aumenta los efectos de memoria [87,100]; (iii) presentan problemas de obturación cuando se trabaja con disoluciones de alto contenido salino; (iv) son caros y de manejo complicado; (v) la nebulización térmica, comparada con la nebulización neumática convencional, es un proceso de alta temperatura y presión; bajo estas condiciones ciertos compuestos pueden descomponerse (*e.g.*, compuestos termolábiles) o presentar una reactividad química diferente a la que presentan en condiciones normales [84,88,91].

Este último punto puede no resultar un inconveniente. Se ha observado que el uso del nebulizador térmico como sistema de introducción de muestras en espectrometría atómica produce efectos de discriminación de valencia para ciertos elementos; la sensibilidad para especies como As (III), Sb (III) y Se (III) son significativamente menores que las de As (v), Sb (V) y Se (V). El mecanismo descrito para tal efecto es que las especies de menor valencia son reducidas a la especie metálica de valencia cero insoluble y no volátil, la cual es atrapada en el vaporizador del nebulizador. La reducción de la sensibilidad de la especie de menor valencia frente a la de mayor valencia a un nivel despreciable hace de este fenómeno un posible método de separación no cromatográfico [91]. Este comportamiento también se ha observado para el cromo. Zhang y Koropchak han desarrollado un método de especiación no cromatográfico para el cromo basado en este fenómeno mediante el control de parámetros tales como la velocidad de la bomba de introducción de la muestra, la temperatura del nebulizador y el pH de las muestras [84,91].

I.2.1.3. Nebulizador hidráulico

En un *nebulizador hidráulico* la corriente líquida se hace pasar, a alta presión, a través de un orificio estrecho generándose una vena líquida a alta velocidad. Sobre la superficie de la vena se generan inestabilidades al pasar el líquido por un estrechamiento, además de la interacción con el gas que la rodea (rozamiento entre el líquido y el gas) y las propias turbulencias del líquido. Cuando dichas inestabilidades (oscilaciones transversales) consiguen vencer las fuerzas de cohesión de la masa líquida se produce la ruptura de la vena y la formación del aerosol. Si en una posición anterior a la distancia de ruptura de la vena líquida se coloca una superficie de impacto, parte de la energía cinética que posee dicha vena se invierte en su ruptura generando el aerosol. Las variables que influyen sobre la nebulización en este diseño son: la geometría y dimensiones del orificio, la distancia entre el orificio y la superficie de impacto y las propiedades físicas de la disolución [5].

El primer nebulizador hidráulico diseñado para uso en Espectrometría Atómica fue el *nebulizador hidráulico de baja presión (jet impact nebulizer, JIN)* [101]. El diámetro interno del orificio variaba entre 20 y 100 μm y la presión de la corriente líquida entre 3 y 6 bar. El JIN generaba aerosoles muy estables obteniéndose límites de detección bajos y eficiencias de transporte similares a las obtenidas con los nebulizadores neumáticos concéntricos y de flujo cruzado convencionales. Sin embargo, era muy propenso a obturarse con disoluciones de elevado contenido salino y requería que el caudal de aporte de disolución fuese muy estable [5,101].

Posteriormente, se desarrolló el *nebulizador hidráulico de alta presión (Hydraulic High-Pressure Nebulizer, HHPN)*. La Figura I.2-23 muestra una fotografía de un nebulizador hidráulico de alta presión. La diferencia principal, comparado con el JIN, es que el diámetro del orificio por el que sale la vena líquida es mucho menor (entre 10 y 30 μm), por lo que la presión necesaria para su funcionamiento es mucho mayor (entre 50 y 400 bar, según el caudal líquido, el diámetro de la boquilla y el disolvente utilizado). Estas presiones hacen que el HHPN necesite una bomba de HPLC para aportar la disolución de forma estable y continua. Los aerosoles primarios generados son mucho más finos y densos que los generados por nebulizadores neumáticos concéntricos convencionales presentando un mejor comportamiento analítico. Además, los efectos de memoria son bajos y se pueden nebulizar disoluciones ácidas y de cierto contenido salino [5,46].

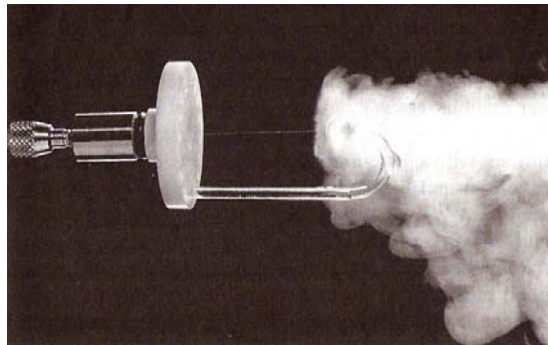


Figura I.2-23. Nebulizador hidráulico de alta presión (tomado de la referencia 46).

El HHPN ha sido ampliamente utilizado en FAAS y como interfase en sistema de acoplamiento HPLC-FAAS y ETA-AAS [5]. Recientemente, Béni *et al.* han desarrollado un nuevo sistema HHPN-FAAS con el que se obtiene un 100% de transporte de muestra [102]. El HHPN también se ha utilizado como sistema de introducción de muestras líquidas en ICP-OES, ICP-MS y MIP-OES, mostrando una sensibilidad muy superior a nebulizadores neumáticos convencionales [5,103-105]. Sin embargo, debido a sus características, su mayor número de aplicaciones se encuentra como sistema de acoplamiento entre técnicas cromatográficas y de preconcentración con técnicas de ICP, fundamentalmente en especiación; por ejemplo, especiación de cromo mediante HPLC-HHPN-MIP-OES [106], preconcentración on-line de elementos de transición y determinación mediante HHPN-ICP-OES [107]). El acoplamiento HPLC-HHPN-ICP-MS es con el que se ha realizado un mayor número de estudios de especiación, por ejemplo de selenio [108-111], de arsénico [112,113] y de cromo [114,115]; junto con aplicaciones a muestras reales, como por ejemplo para el análisis de sedimentos y muestras biológicas [116]. Cuando el HHPN se utiliza en técnicas de ICP es necesario el uso de un sistema de desolvatación debido a la elevada densidad del aerosol generado [106-116].

Los inconvenientes que presenta este tipo de nebulizador son: (i) difícil de trabajar con suspensiones; (ii) nunca se nebuliza la totalidad de la disolución que sale a través del orificio ya que parte se pierde por adhesión a la superficie de impacto, eficiencia de la nebulización < 100%; (iii) el orificio de salida es frágil [103]; (iv) la optimización de la distancia orificio de salida–superficie de impacto es lenta y muy crítica; (v) las elevadas eficiencias de transporte obtenidas hacen que sea necesario utilizar un sistema de desolvatación y, (vi) las presiones de trabajo son muy elevadas necesitando conexiones y medidas de seguridad especiales junto con una bomba de HPLC para poder aportar la muestra.

I.2.1.4. Nebulizador ultrasónico

En un *nebulizador ultrasónico* (*ultrasonic nebulizer, USN*) el aerosol se genera por efecto de la transferencia de energía acústica a la muestra líquida a través de un transductor piezoeléctrico que vibra a su frecuencia característica. La Figura I.2-24 muestra un esquema de un modelo común de un nebulizador ultrasónico provisto de un sistema de desolvatación. El nebulizador está formado por un transductor piezoeléctrico el cual es manejado por un generador de ultrasonidos que trabaja a una frecuencia comprendida entre 200 kHz y 10 MHz. La muestra se transporta hasta la superficie del transductor mediante una bomba peristáltica a un caudal líquido normalmente superior a 1 mL min^{-1} . Cuando la disolución entra en contacto con el transductor se generan ondas longitudinales en el interior de la misma, que crecen en dirección perpendicular a la superficie de la muestra generando ondas capilares (*i.e.*, ondas entre dos fases diferentes, en este caso líquido-argón) en la superficie del líquido. La amplitud de las ondas generadas es suficientemente grande como para romper la lámina de disolución depositada en el transductor y generar el aerosol, el cual es transportado por una corriente auxiliar de argón. A diferencia de los nebulizadores neumáticos, la generación del aerosol en un USN es independiente de la corriente gaseosa [5,46,51].

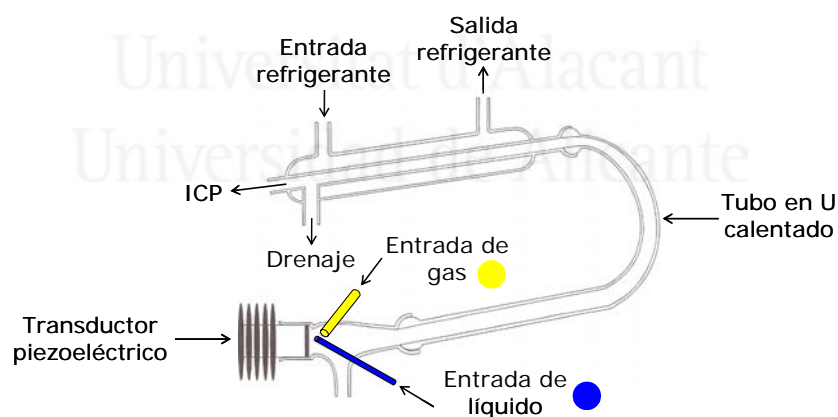


Figura I.2-24. Esquema general de un nebulizador ultrasónico y de su sistema de desolvatación (tomado de la referencia 46).

La eficiencia de transporte de analito de un USN es superior que la de un nebulizador neumático ya que la cantidad de muestra que llega al plasma es mucho mayor; *i.e.*, alrededor de un 20% para caudales líquidos de 1 mL min^{-1} en comparación con el 2-3% obtenido con nebulizadores neumáticos convencionales. Como consecuencia, las sensibilidades que se obtienen con un USN son muy superiores [117,118]. Sin embargo, esto hace imprescindible el uso de un sistema de

desolvatación que elimine la elevada carga de disolvente que pueda llegar al plasma con el fin de evitar su enfriamiento o extinción [119-121].

El USN es un sistema de nebulización muy popular cuando se requiere una gran sensibilidad. Además, al presentar una sensibilidad tan alta, los límites de detección se mejoran considerablemente (*i.e.*, entre 1 y 2 órdenes de magnitud comparados con los nebulizadores neumáticos) [118]. Esto es cierto siempre que se trate de matrices sencillas, ya que con disoluciones con un alto contenido en ácidos (viscosas) o con altos contenidos salinos no se aprecian mejoras significativas en los límites de detección [122,123].

Las desventajas que presenta un USN comparado con un nebulizador neumático son [5,46]: (i) es imprescindible el uso de un sistema de desolvatación; (ii) durante el proceso de desolvatación se pueden perder analitos [124,125]; (iii) proporciona peor precisión (2-3% USN vs 1% neumático), por lo que los límites de detección mejoran en menor proporción que las sensibilidades; (iv) consumen mayores volúmenes de muestra (2-3 mL min⁻¹ USN vs 0.5-1 mL min⁻¹ neumático); (v) necesitan mayores tiempos de lavado (60-90 s USN vs 30 s neumáticos); (vi) el proceso de nebulización está intensamente influenciado por las propiedades físicas de la muestra y; (vii) aunque se ha desarrollado algún diseño de nebulizadores ultrasónicos de bajo coste [126,127] no han conseguido desplazar del mercado a los USN convencionales que tienen un precio muy elevado.

Desboeufs *et al.* han comparado el comportamiento analítico de un USN y el de un nebulizador neumático concéntrico tipo Meinhard en ICP-OES trabajando a 1 mL min⁻¹ de caudal líquido bajo condiciones ultra limpias [128]. Las conclusiones más significativas fueron una mejora en la señal analítica comprendida entre 10-133 veces, un aumento medio en la relación señal/ruido (*signal to background ratio*, SBR) de 86 y valores de RSD menores para el USN (0.65% USN vs 1.20% Meinhard). Los factores de mejora en la señal generalmente dependían del elemento, siendo del mismo orden de magnitud para las diferentes líneas de emisión del mismo elemento. Sin embargo, las RSD de las líneas iónicas eran menores comparadas con las líneas atómicas del mismo elemento. Recientemente Borkowska *et al.* [129] han concluido que cuando se sustituye un nebulizador neumático concéntrico por un USN en un ICP-OES, no solo se modifica el sistema de introducción de muestras, sino también las condiciones térmicas del plasma.

Actualmente, los nebulizadores ultrasónicos se utilizan ampliamente como sistema de introducción de muestras líquidas acuosas y orgánicas en ICP-OES [130-133], ICP-MS [133-137] y MIP-OES [138]. También se utiliza como sistema de acoplamiento entre técnicas cromatográficas y/o de preconcentración en ICP-OES

[139-141], ICP-MS [139,142-145] y MIP-MS [146,147]; y en sistemas FI-ICP-OES [148-150], FI-ICP-MS [151] y CE-ICP-MS [152].

I.2.1.5. Nebulizador electrostático

En un *nebulizador electrostático (electrospray)* el aerosol se genera por el efecto de una diferencia de potencial aplicada entre un capilar metálico fino de diámetro interno comprendido entre 50 y 100 μm , a través del cual se bombea la muestra, y un electrodo situado en el interior de la cámara de nebulización a una distancia comprendida entre 1 y 3 cm de dicho capilar. La Figura I.2-25(a) muestra un esquema del nebulizador electrostático [153]. Cuando el campo eléctrico es suficientemente alto se produce una separación de cargas en el seno de la disolución y el líquido abandona el capilar adoptando la forma del cono de Taylor (Figura I.2-25(b)), el cual termina en un fino ligamento líquido que a cierta distancia del capilar se hace inestable y rompe en gotas pequeñas formando el aerosol. A campos eléctricos muy altos el cono desaparece y el aerosol se forma justo en la salida del capilar [5]. Las gotas del aerosol se repelen debido a que están cargadas con carga de igual signo, lo que reduce el efecto de coalescencia que pueden sufrir en el interior de la cámara de nebulización. Antes de que estas gotas alcancen el plasma a través del inyector, sus cargas deben ser neutralizadas [46].

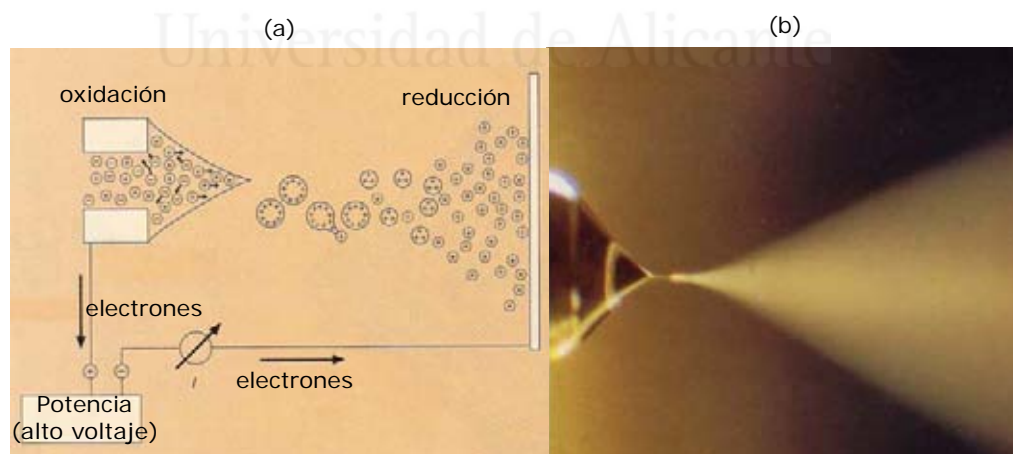


Figura I.2-25. (a) Esquema del nebulizador electrostático y del mecanismo de formación de gotas (tomado de la referencia 153); (b) cono de Taylor.

El nebulizador electrostático genera aerosoles primarios muy finos y monodispersos, pudiendo trabajar con flujos de muestra muy pequeños y disoluciones

muy viscosas. Sin embargo, su funcionamiento es muy dependiente de las propiedades físicas de la muestra nebulizada (concretamente de la conductividad eléctrica de la muestra y el momento dipolar de las moléculas que determina la constante dieléctrica del medio); con frecuencia se producen depósitos de sólidos en la salida del líquido y en las paredes de la cámara de nebulización y su coste es muy elevado [5].

El nebulizador electrostático ha sido ampliamente utilizado como fuente de iones en espectrometría de masas orgánica y en sistemas de acoplamiento LC-MS. También se han realizado estudios para su uso como sistema de introducción de muestras líquidas en ICP-OES [154,155] e ICP-MS [156].

I.2.1.6. Nebulizador rotatorio

Un *nebulizador rotatorio* está formado por una superficie horizontal, plana o cóncava, que gira a una frecuencia elevada. La muestra líquida bombeada y depositada en el centro de dicha superficie es desplazada hacia los bordes del disco cóncavo por efecto de las fuerzas centrífugas generadas por las altas velocidades de giro. La Figura I.2-26 muestra un esquema del nebulizador rotatorio.

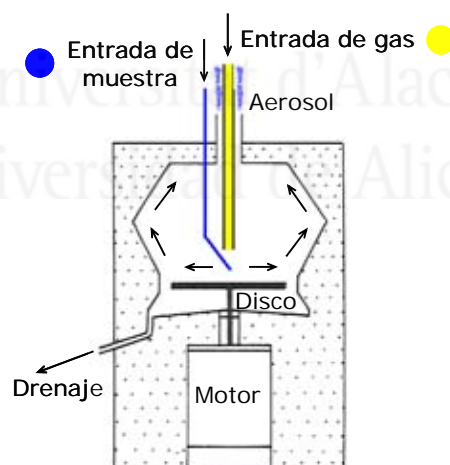


Figura I.2-26. Esquema del nebulizador rotatorio desarrollado para ICP (tomado de la referencia 157).

Cuando el líquido alcanza la zona más exterior de la superficie es expulsado fuera de la superficie generando el aerosol. Dependiendo de la velocidad de giro se han observado tres mecanismos de nebulización diferentes: (i) a frecuencias de giro bajas se produce la formación directa de gotas a partir de la superficie; (ii) a frecuencias de giro medias se producen venas líquidas a partir de las cuales se

desprenden las gotas y; (iii) a frecuencias de giro altas el aerosol se genera a partir de una lámina líquida [5].

Una ventaja evidente de este tipo de nebulizador es que puede trabajar con disoluciones de alto contenido salino y suspensiones. El nebulizador rotatorio desarrollado con fines analíticos por Rademeyer *et al.* [157] produce aerosoles finos y homogéneos, pero comparado con los nebulizadores neumáticos convencionales, la eficiencia de transporte del aerosol al plasma es muy baja (0.5%) y, consecuentemente, su comportamiento analítico insatisfactorio. Los autores lo atribuyen principalmente al diseño de la cámara de nebulización. Posteriormente, Rademeyer rediseñó la cámara de nebulización con el fin de mejorar el comportamiento analítico del nebulizador rotatorio, pero no obtuvo mejoras importantes [158].



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

I.2.2. MICRONEBULIZADORES

En muchas ocasiones la cantidad de muestra disponible constituye un factor limitante. Por ello, en los últimos años, los trabajos de investigación en el sistema de introducción de muestras líquidas en Espectrometría Atómica Analítica de plasma, ICP-OES e ICP-MS, se han dirigido hacia la reducción de los flujos de muestra, es decir, hacia el análisis de micro- y nanomuestras. Algunos de los motivos que explican este hecho son: (i) en algunas aplicaciones (*e.g.*, biológicas, forenses, análisis clínicos, etc.) el volumen de muestra disponible es limitado, pudiendo ser menor de 1 mL; (ii) los sistemas de bajo consumo de muestra proporcionan eficiencias de transporte de analito superiores que los sistemas convencionales; (iii) la utilización de sistemas combinados de separación-detección, y fundamentalmente en sus modalidades miniaturizadas, ha obligado al desarrollo de interfases de bajo consumo de muestra; (iv) diferentes interferencias causadas por el disolvente (*e.g.*, concentración de ácidos inorgánicos en el plasma, interferencias poliatómicas en ICP-MS) pueden ser reducidas trabajando con bajos caudales de muestra y; (v) los residuos tóxicos y radioactivos deben ser minimizados [159].

Normalmente, cuando se analizan muestras líquidas mediante ICP-OES o ICP-MS el nebulizador, acoplado a una cámara de nebulización, trabaja con un caudal de muestra comprendido entre 0.5 y 2 mL min⁻¹. Teniendo en cuenta el tiempo requerido para realizar una lectura de la señal completa (entre 1 y 5 minutos dependiendo del sistema de detección y del número de elementos a determinar) el volumen de muestra requerido varía entre 1 y 10 mL. Además, la eficiencia de transporte de los nebulizadores neumáticos convencionales varía tan solo entre un 1 y un 5%. En el caso del nebulizador ultrasónico la eficiencia de transporte es aproximadamente de un 20%, pero este nebulizador requiere el uso de un sistema de desolvatación lo que puede originar interferencias para ciertas muestras y el caudal líquido requerido normalmente es de 2-2.5 mL min⁻¹ (apartado I.2.1.4). Por tanto, el análisis de pequeños volúmenes de muestra con estos nebulizadores está muy limitado [160,161].

El principal fruto de todas estas investigaciones ha sido el desarrollo de los denominados micronebulizadores, los cuales son nebulizadores capaces de trabajar con un caudal líquido de unos pocos microlitros por minuto. En comparación con los nebulizadores convencionales, cuyos caudales líquidos son del orden de un mililitro por minuto, el diseño de los micronebulizadores ha sido modificado con el fin de permitir trabajar con caudales bajos (< 100-200 µL min⁻¹).

En base al instrumental necesario, junto con el modo y parámetros de funcionamiento, se pueden diferenciar tres sistemas de introducción de muestras utilizados para trabajar con microvolúmenes: (i) micronebulizadores acoplados a una cámara de nebulización, (ii) nebulizadores acoplados a un sistema de desolvatación y, (iii) nebulizadores de inyección directa.

I.2.2.1. Micronebulizador neumático

Los micronebulizadores más comunes son nebulizadores neumáticos concéntricos convencionales a los cuales se les ha reducido sus dimensiones críticas, fundamentalmente las secciones de salida de gas y de líquido (Figura I.2-27) [162]. Esta reducción permite que el micronebulizador trabaje con caudales líquidos de muestra del orden de unos pocos microlitros por minuto, obteniéndose un aerosol primario más fino y un mejor comportamiento analítico que los nebulizadores neumáticos convencionales [161,162]. Este mejor comportamiento es una consecuencia directa de la reducción de las dimensiones debido a que se origina un aumento en la cantidad de energía cinética de la corriente gaseosa disponible para generar el aerosol y, además, de una mejor interacción entre las corrientes líquida y gaseosa.

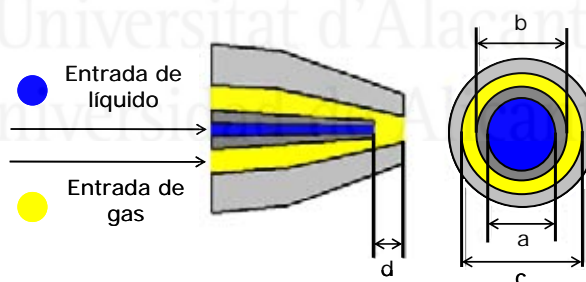


Figura I.2-27. Esquema de la punta del nebulizador neumático concéntrico: *a*, diámetro interno del capilar de la muestra; *b*, diámetro externo del capilar de la muestra; *c*, diámetro del orificio de salida del gas; *d*, distancia entre la punta del capilar de la muestra y la punta del nebulizador (retroceso) (tomado referencia 34).

En la Tabla I-2 se muestran las dimensiones de un conjunto de nebulizadores y micronebulizadores neumáticos. En general, los micronebulizadores concéntricos tienen diámetros internos del capilar de la muestra y secciones de salida del gas menores que los nebulizadores convencionales [159,162]. El grosor de la pared del capilar de la muestra y la distancia de retroceso del capilar del líquido con respecto al orificio de salida del aerosol también son parámetros importantes en la generación del

aerosol; en general, los espesores de las paredes del capilar de la muestra son menores para los micronebulizadores.

Tabla I-2. Dimensiones de nebulizadores y micronebulizadores neumáticos [159].

Nebulizador	Sección salida del gas (mm ²)	d.i. capilar de muestra (μm)	Espesor pared capilar muestra (μm)
<i>Nebulizadores convencionales (caudales líquidos óptimos entre ~0.5-1.0 mL min⁻¹)</i>			
Concéntrico	~0.028	400	60
Flujo cruzado	~0.02	500	200
Flujo paralelo	0.03	425	-
<i>Micronebulizadores (caudales líquidos óptimos entre < 100-200 μL min⁻¹)</i>			
Nebulizador de alta eficiencia (HEN)	0.007-0.008	80-100	30
MicroMist (MM)	0.018	140	50
PFA Micronebulizer (PFA)	0.021	270	
Microconcéntrico (MCN)	0.017	100	30
Flujo paralelo (Burgener)	~0.015	75	-
Sonic-spray (SSN)	0.019	150	50
Capilar oscilante (OCN)	-	50	50
Concéntrico desmontable (DCN)	0.032	95	50

La modificación en las dimensiones de un nebulizador tiene implicaciones muy importantes en el mecanismo de generación del aerosol, en el rendimiento de la nebulización y en las características del aerosol primario, pudiendo repercutir de forma positiva o negativa. Algunas de las implicaciones más importantes, atendiendo a los valores mostrados en la Tabla I-2, son [65,159]:

- (i) Cuando la muestra sale de su capilar en el interior del nebulizador, el corazón de la corriente líquida permanece inalterado hasta una distancia aproximada de cinco veces el diámetro de dicho capilar. Esta distancia es mucho menor para un micronebulizador que para un nebulizador convencional debido a la reducción en el diámetro de dicho capilar, lo que hace que el aerosol se genere en una zona más próxima al orificio de salida del gas donde la energía cinética de la corriente gaseosa disponible es mayor.
- (ii) La distancia fuera del nebulizador a lo largo de la cual la corriente gaseosa todavía es capaz de generar gotas es diferente para nebulizadores convencionales y micronebulizadores, siendo menor esta distancia para éstos últimos. Por tanto, el área de la región de interacción entre la corriente líquida y gaseosa también se modifica y es menor en el caso de

los micronebulizadores. Este hecho es perjudicial desde el punto de vista de la generación de gotas finas.

- (iii) Para un caudal gaseoso dado, cuanto menor es la sección de salida del gas mayor es la cantidad de energía cinética disponible para generar el aerosol. La mayoría de micronebulizadores presentan una sección gaseosa menor que los nebulizadores convencionales, por lo que disponen de una mayor cantidad de energía cinética para la nebulización y, por tanto, generan aerosoles primarios más finos.
- (iv) Los micronebulizadores son mucho más propensos a la obturación que los nebulizadores convencionales debido a sus menores dimensiones. Esto limita su uso con disoluciones de elevado contenido salino, que por efecto de la renebulización pueden formar cristales en el orificio de salida del nebulizador, y con suspensiones, cuyas partículas pueden bloquear el capilar de la muestra o el orificio de salida. Entre las opciones estudiadas para disminuir esta tendencia al bloqueo, la que parece haber dado mejores resultados es el retroceso del capilar del líquido con respecto al orificio de salida del nebulizador.
- (v) Las dimensiones reducidas de los micronebulizadores hacen que se disminuyan o eliminen los volúmenes muertos dentro del nebulizador y, por lo tanto, los efectos de memoria.

En la actualidad se encuentran en el mercado una amplia variedad de micronebulizadores los cuales han sido desarrollados por diferentes casas comerciales y para diferentes fines. La capacidad de los micronebulizadores para realizar análisis con microvolúmenes se ha demostrado tanto en ICP-OES como en ICP-MS. Algunos ejemplos de micronebulizadores neumáticos concéntricos se indican a continuación.

I.2.2.1.1. Nebulizador de alta eficiencia

El micronebulizador de alta eficiencia (*High-Efficiency Nebulizer*, HEN) fue introducido por primera vez en 1992 por la empresa J.E Meinhard Associates, actualmente llamada Meinhard® Glass Products. Su diseño se basa en una disminución de las dimensiones críticas de un nebulizador convencional Meinhard® tipo A; por lo tanto, los extremos de salida de los capilares de la muestra líquida y del gas se encuentran en el mismo plano, no hay retroceso, y ambos tienen formas agudas (Figura I.2-28).

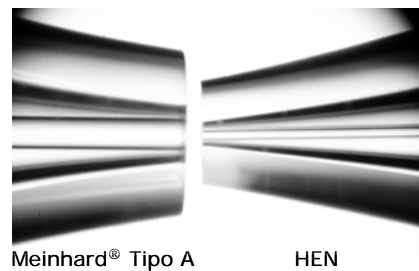


Figura I.2-28. Detalle de las puntas de los nebulizadores Meinhard® tipo A y HEN.

El HEN se suministra con un intervalo de condiciones de operación delimitado, utilizándose para aplicaciones acuosas y orgánicas. Las condiciones de trabajo del conjunto de nebulizadores de este tipo se encuentran comprendidas entre 0.1-0.6 mL min⁻¹ de caudal líquido y 0.7-1 L min⁻¹ de caudal gaseoso (6-12 bar). La Figura I.2-29 muestra una fotografía de un nebulizador HEN (HEN-170-A0.1) [31].



Figura I.2-29. Nebulizador de alta eficiencia, HEN.

Como se ha comentado anteriormente, las dimensiones críticas de diferentes nebulizadores convencionales se han reducido para la fabricación de micronebulizadores. Comparando la reducción de estas dimensiones para diferentes nebulizadores (Tabla I-2) se puede observar como el HEN presenta las menores dimensiones de todos los nebulizadores y micronebulizadores citados (sección de salida del gas ~0.007-0.008 mm², diámetro interno del capilar de líquido ~80-100 μm), además del menor grosor de la pared del capilar de muestra (30 μm). Por lo tanto, la interacción entre la corriente líquida y gaseosa es mucho más eficiente en el caso del HEN, lo que da lugar a un aerosol primario con mejores propiedades (*i.e.*, aerosol primario muy fino y con un alto grado de monodispersión) [163]. El resultado es un comportamiento analítico superior comparado con otros nebulizadores neumáticos, tanto en ICP-OES [70,161,164] como en ICP-MS [165,166], incluso cuando éstos trabajan con caudales líquidos mayores, del orden de los mL min⁻¹. Trabajando con un caudal líquido 20 veces menor, el HEN presenta una eficiencia de

transporte de analito del 20% comparada con el 1.5% y el 2% de un nebulizador neumático de flujo cruzado y neumático concéntrico, respectivamente. El aumento en sensibilidad obtenido en ICP-OES varía entre un factor de 2 y 7 para líneas iónicas y atómicas de media y alta energía. Además, las RSD del blanco son mucho menores por lo que los límites de detección relativos obtenidos con el HEN, a un caudal líquido de 0.05 mL min^{-1} , son similares o menores que los obtenidos con los nebulizadores convencionales trabajando a 1 mL min^{-1} [164].

Estas propiedades han hecho del HEN un sistema de introducción de muestras líquidas muy útil para análisis de micromuestras en ICP-OES e ICP-MS, pero también en técnicas acopladas que trabajan con microvolúmenes. En general, el HEN presenta un comportamiento superior a los sistemas convencionales empleados hasta el momento, *e.g.*, $\mu\text{FI-ICP-MS}$ y $\mu\text{HPLC-ICP-MS}$ (HEN vs nebulizador neumático convencional) [167]; MIP-MS con interfase de reacción química, en este estudio el HEN fue acoplado a una cámara de nebulización calentada y a una membrana de desolvatación (HEN vs thermospray convencional) [168]; ICP-MS de helio, el comportamiento del HEN acoplado a un sistema de desolvatación fue similar al de un USN con un caudal líquido 10 veces menor (HEN vs USN) [169]; CE-ICP-MS (HEN vs nebulizador neumático convencional) [170].

No obstante, una reducción tan marcada en estas dimensiones provoca ciertas limitaciones en el manejo y en las aplicaciones del HEN, como son: (i) el diámetro del capilar de muestra es muy estrecho, por lo que cualquier tipo de muestra, incluso disoluciones acuosas limpias, deben ser filtradas para evitar un posible bloqueo en la punta del micronebulizador; (ii) la sección de salida del gas es muy pequeña, por lo que para alcanzar caudales gaseosos comunes en ICP-OES ($\sim 0.7\text{-}0.8 \text{ L min}^{-1}$) e ICP-MS ($\sim 0.9\text{-}1.0 \text{ L min}^{-1}$) se necesitan presiones de gas argón muy elevadas (entre 8 y 10 bar, aproximadamente). Estas presiones tan elevadas hacen necesario el uso de conexiones especiales para las líneas de gas (ver Figura 1.2-29). Además, un problema añadido es que los ICP actuales utilizan una presión de suministro de argón total próximo a 6 bar, por lo que para poder proporcionar los 8-10 bar que requiere el HEN para su correcto funcionamiento se necesitan líneas adicionales de aporte de gas; (iii) el HEN está constituido por una única pieza de vidrio con capilares concéntricos y muy finos, lo que hace que sea muy frágil rompiéndose fácilmente por un descuido y/o falta de cuidado del operario, o bien por las continuas oscilaciones que sufre el capilar del líquido cada vez que se introduce gas, lo que finalmente conduce a la rotura de dicho capilar.

I.2.2.1.2. Nebulizador MicroMist

El micronebulizador MicroMist (*MicroMist Nebulizer*, MM) ha sido desarrollado por Glass Expansion Nebulizers a partir de un nebulizador neumático concéntrico convencional, tipo Conikal, mediante la reducción en las dimensiones de sus capilares. El MM se suministra con un intervalo de condiciones de operación establecidas, utilizándose para aplicaciones acuosas y orgánicas. Las condiciones de trabajo para el conjunto de nebulizadores de este tipo están comprendidas entre 0.05 y 0.6 mL min⁻¹ de caudal líquido y 0.7 y 1 L min⁻¹ de caudal gaseoso (2-3.5 bar). La Figura I.2-30(a) muestra una fotografía de un micronebulizador MicroMist (AR30-07-FM02E) [33].

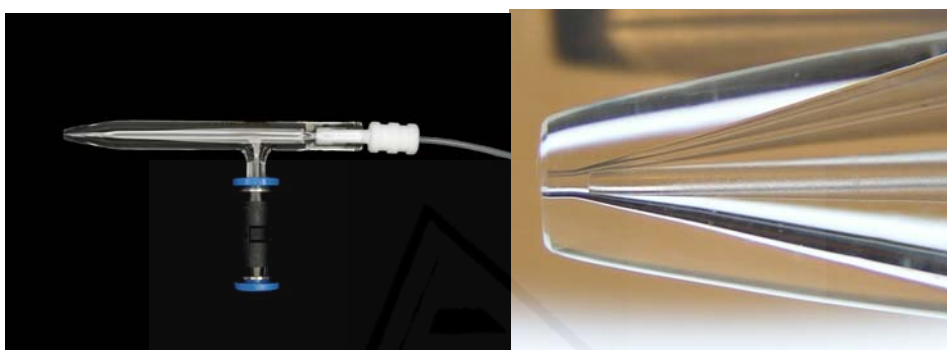


Figura I.2-30. (a) Nebulizador MicroMist, (b) fotografía de la punta de un MicroMist.

El capilar de la muestra líquida es más corto que el cuerpo del nebulizador quedando el orificio de salida del líquido dentro de dicho cuerpo (Figura I.2-30(b)). Este diseño permite nebulizar disoluciones con un cierto grado de salinidad [171,172] disminuyendo el riesgo de bloqueo. Su comportamiento analítico en ICP-OES es superior al de un nebulizador neumático convencional trabajando a microcaudales [161]. En términos de sensibilidad absoluta (*i.e.*, teniendo en cuenta el caudal líquido al que trabaja cada nebulizador), el MM ($Q_l = 0.085 \text{ mL min}^{-1}$) presenta en ICP-MS mayores sensibilidades y similares o menores límites de detección que un nebulizador neumático convencional ($Q_l = 1 \text{ mL min}^{-1}$) y un USN ($Q_l = 2 \text{ mL min}^{-1}$) [171]. Sin embargo, uno de los problemas encontrados con este tipo de nebulizador es la falta de reproducibilidad en las dimensiones de la punta del nebulizador entre varios MM, lo cual hace que micronebulizadores del mismo tipo proporcionen diferentes caudales de aspiración libre, rendimientos de nebulización y propiedades del aerosol [173].

Comparado con el HEN, las dimensiones del MM son mayores por lo que genera aerosoles primarios más gruesos con el consiguiente deterioro en transporte de muestra y en sensibilidad [161,174]. Sin embargo, el MM presenta ciertas ventajas como son: (i) la presión necesaria para un correcto funcionamiento es mucho menor (1-3 bar MM vs 8-10 bar HEN), por lo que no son necesarias uniones especiales y

facilita su uso; (ii) es mecánicamente más robusto debido al diseño VitriCone y; (iii) puede nebulizar disoluciones con cierto grado de salinidad. Una evaluación de ambos micronebulizadores como interfase en CE-ICP-MS ha revelado que el MM presenta un diseño más apropiado que el HEN para su uso como interfase en este tipo de acoplamientos (trabaja a presiones más bajas y no requiere de un sistema auxiliar de argón facilitando el acoplamiento y su manejo). Al mismo tiempo, el MM evaluado presentó mejor reproducibilidad y menores límites de detección [175].

Sin embargo, el micronebulizador MicroMist presenta ciertos inconvenientes: (i) es de vidrio, por lo tanto es frágil y no puede trabajar con disoluciones que contengan HF; (ii) tiende a obturarse con disoluciones de elevado contenido salino o muy viscosas.

Además de interfase en sistemas CE-ICP-MS [176-180], otras aplicaciones del micronebulizador MM son el análisis de muestras biológicas [181] y muestras medioambientales [182] en ICP-MS, y como interfase en sistemas de preconcentración e ICP-MS [183] y HPLC-ICP-MS [184-186].

I.2.2.1.3. Micronebulizador PFA

El micronebulizador PFA (*PFA Micronebulizer*, PFA) ha sido desarrollado por Elemental Scientific Inc. (ESI). Está fabricado en su totalidad de Teflón, lo que lo hace resistente a disoluciones que contienen ácido fluorhídrico. Las condiciones de trabajo que abarca este nebulizador están comprendidas entre 0.02 y 0.4 mL min⁻¹ de caudal líquido y 0.7 y 1 L min⁻¹ de caudal gaseoso (2-3.5 bar) [187]. La Figura I.2-31 muestra una fotografía de un micronebulizador PFA-50 (caudal líquido en modo de aspiración libre de 50 µL min⁻¹).



Figura I.2-31. Micronebulizador PFA-50.

Existen otros modelos de nebulizadores PFA recomendados para otras aplicaciones como disoluciones con alto contenido salino, con ácidos concentrados y para disolventes orgánicos. Los diferentes tipos de nebulizadores PFA son: *PFA-ST*

(mismo diseño y material de fabricación que los micronebulizadores PFA, pero permiten trabajar con un caudal líquido comprendido entre 0.1 y 3 mL min⁻¹ mediante bombeo externo), *PFA-Q* (el capilar de la muestra es de cuarzo y se recomienda cuando el analito presenta efectos de memoria con el plástico), *PFA-HS* (se ha aumentado el diámetro interno del capilar de la muestra, *i.e.*, 300 µm *PFA-HS* vs 250 µm *PFA-ST*, lo que permite nebulizar disoluciones con un elevado contenido salino), *PFA-LS* (genera aerosoles a bajos caudales gaseosos, 0.2-0.3 L min⁻¹, y se recomienda para su uso en ablación por láser), *PFA-LC* (se ha disminuido el diámetro interno del capilar del líquido, *i.e.*, 150 µm *PFA-LC* vs 250 µm *PFA-ST*, y se recomienda para aplicaciones con HPLC) [187].

El diseño de este micronebulizador es similar al de un nebulizador neumático concéntrico, pero al igual que el MicroMist, el capilar de la muestra es más corto quedando el orificio de salida del líquido dentro del cuerpo del nebulizador. La distancia de retroceso del capilar es mayor para el PFA que para el MM, alrededor de 6 mm y 1 mm, respectivamente. El mayor retroceso del capilar del líquido hace que el mecanismo de generación del aerosol sea diferente comparado con los otros micronebulizadores concéntricos. Esto se debe a que la interacción entre la vena líquida y la corriente gaseosa comienza dentro del nebulizador. Mientras la corriente gaseosa fluye a través del cono de la punta del nebulizador, el líquido se deposita en las paredes internas del nebulizador donde comienza la interacción gas-líquido (laminado). El resultado es una mayor interacción entre ambas corrientes y la formación de gotas finas [36-41,159].

Maestre *et al.* [174] han comparado el comportamiento analítico de un nebulizador PFA-ST con el de un HEN y un MM trabajando a microcaudales líquidos en ICP-OES e ICP-MS. El PFA-ST presenta aerosoles primarios ligeramente más gruesos que el HEN pero más finos que el MM, obteniendo la misma tendencia para los parámetros de transporte de analito, sensibilidad y límites de detección. El superior comportamiento del HEN es debido a la menor sección de salida del gas, pero trabaja a presiones mucho mayores (7.5 bar HEN vs 2.4 bar PFA-ST para un Q_g de 0.75 L min⁻¹) necesitando conexiones especiales y una fuente auxiliar de argón a los sistemas de aporte y control de gas del espectrómetro. El comportamiento superior del PFA-ST frente al MM se atribuye a una mayor eficacia en la transferencia de energía de la corriente gaseosa a la vena líquida como consecuencia del efecto de laminado.

Los nebulizadores PFA se han utilizado en diferentes aplicaciones de ICP-MS como en el análisis de muestras biológicas y clínicas [188,189] y aguas de mar [190-192], obteniéndose límites de detección muy satisfactorios gracias a la limpieza de los blancos y a la buena estabilidad que proporcionan. Este comportamiento hace que los

nebulizadores PFA sean muy adecuados para la determinación de relaciones isotópicas, como por ejemplo de plomo [193]. También se ha utilizado como interfase entre sistemas cromatográficos e ICP-MS, pero su comportamiento en términos de estabilidad y dependencia de la matriz (*i.e.*, disolventes orgánicos) fue inferior al de un nebulizador de inyección directa [194] y al de otros micronebulizadores [186,195].

I.2.2.1.4. Nebulizador microconcéntrico

El nebulizador microconcéntrico (*Microconcentric nebulizer*, MCN), suministrado por CETAC Technologies, está fabricado totalmente de material resistente al HF. El MCN puede ir asociado directamente a una cámara de nebulización o a un sistema de desolvatación, dependiendo de la aplicación. CETAC asegura límites de detección para este nebulizador trabajando a $30 \mu\text{L min}^{-1}$ similares a nebulizadores convencionales que trabajan a 1 mL min^{-1} , así como una excelente reproducibilidad en la fabricación de los mismos [196].

El diámetro interno del capilar de la muestra y la sección de salida del gas tienen dimensiones reducidas, por lo que cabe esperar una alta eficacia de nebulización. Sin embargo, y a diferencia de algunos otros nebulizadores ya comentados, la punta del capilar de la muestra se sitúa a una pequeña distancia fuera del cuerpo del nebulizador (Figura I.2-32), por lo que el aerosol se genera fuera del nebulizador donde el gas ha perdido parte de su energía cinética. Por esta razón los aerosoles primarios son ligeramente más gruesos que con otros micronebulizadores como el HEN y el MM (presentando un transporte de analito y una sensibilidad en ICP-OES menores) [161], pero más finos que los generados con los nebulizadores neumáticos concéntricos o de flujo cruzado (presentando un comportamiento analítico superior o similar en ICP-OES e ICP-MS) [161,197,198].



Figura I.2-32. Detalle de la punta de un nebulizador microconcéntrico (tomado de la referencia 159).

El MCN se ha utilizado ampliamente en aplicaciones muy variadas tanto en ICP-OES [197,199,200] como en ICP-MS [198,201-203]. A pesar de los pequeños valores

de sus parámetros críticos, el MCN puede trabajar con disoluciones de elevado contenido salino con menor riesgo de bloqueo que otros micronebulizadores [198,199,204], aunque también llega a obturarse [64,205], y los efectos de la matriz salina (reducción de la señal y la estabilidad de la señal analítica) son más acentuados que en el caso de nebulizadores neumáticos convencionales [199].

Además, el MCN se ha utilizado como interfase entre sistemas cromatográficos e ICP-MS [204,206-208] y electroforesis capilar e ICP-MS [64,176,205,209-212]. Sin embargo, su comportamiento como interfase de acoplamiento entre las diferentes técnicas es inferior que el de otros nebulizadores (*e.g.*, MicroMist [64,176,210]), lo cual es debido fundamentalmente a la falta de estabilidad [209,210]. El ajuste del capilar de muestra con respecto al nebulizador es una variable muy crítica ya que pequeños cambios en su posición dan lugar a modificaciones muy importantes en el comportamiento del nebulizador; además, la punta del capilar se deteriora con el tiempo con el consiguiente deterioro en la generación del aerosol. Ciertos estudios indican que la precisión y los efectos de matriz de la muestra dependen del MCN utilizado [159].

La asociación MCN-sistema de desolvatación también se ha utilizado en diferentes aplicaciones de ICP-MS [213-215]. El MCN con etapa de desolvatación presenta una sensibilidad superior y límites de detección inferiores que el MCN acoplado a una cámara de nebulización [216]. Sin embargo, la respuesta es dependiente de la estructura del analito (*i.e.*, ciertos analitos no pueden ser analizados porque son eliminados por evaporación en la etapa de calentamiento del sistema de desolvatación) [216,217].

I.2.2.1.5. Nebulizadores concéntricos desmontables

El bloqueo del nebulizador es uno de los problemas más frecuentes cuando se analizan disoluciones salinas, suspensiones o simplemente disoluciones no filtradas con micronebulizadores. Con el fin de mitigar este inconveniente se han propuesto micronebulizadores desmontables, en los cuales solo hay que reemplazar la pieza dañada en lugar de todo el nebulizador.

El *nebulizador de capilar concéntrico* (*Concentric capillary nebulizer*, CCN) [218] es un micronebulizador neumático concéntrico desmontable que está formado por un cuerpo de acero inoxidable donde se adapta un tubo de PEEK que contiene el capilar a través del cual se transporta la muestra (Figura I.2-33). El nebulizador mostrado en la Figura I.2-33 se acopla a la cámara de nebulización mediante un

segundo cuerpo de acero; y finalmente, el sistema es sellado con una ferrula de teflón para evitar fugas de gas.

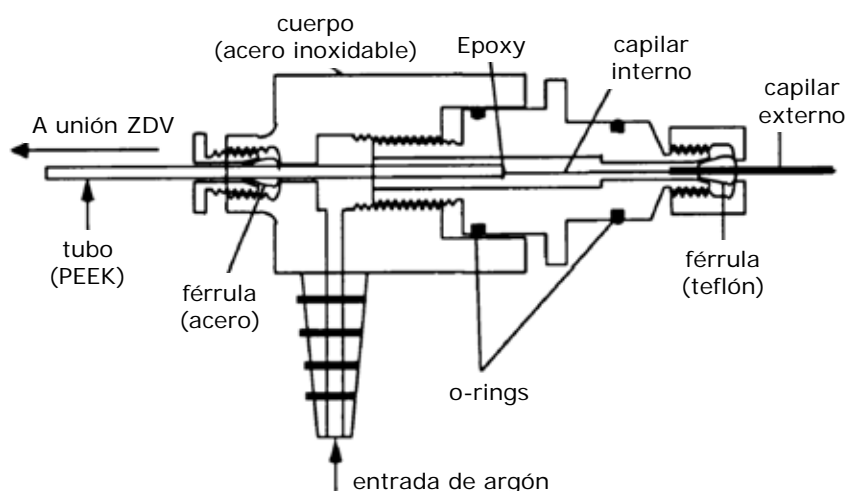


Figura I.2-33. Esquema del nebulizador de capilar concéntrico (tomado de la referencia 218).

El aerosol generado por el CCN muestra una distribución de tamaños de gota del aerosol primario polidisperso y multimodal (*i.e.*, varios máximos a lo largo del intervalo de tamaños de gota). Sin embargo, la distribución del aerosol terciario es prácticamente monodispersa (*i.e.*, con un solo máximo, monomodal), encontrándose la mayoría del aerosol contenido en gotas menores de 10 μm . Trabajando a microcaudales líquidos (50-500 $\mu\text{L min}^{-1}$), con el CCN se obtienen eficiencias de transporte superiores que con nebulizadores concéntricos y de flujo cruzado convencionales trabajando a 1 mL min^{-1} . Los estudios de estabilidad a corto y largo plazo y de límites de detección muestran un comportamiento del CCN similar o superior cuando trabaja al mayor caudal líquido evaluado, 500 $\mu\text{L min}^{-1}$. La nebulización de disoluciones de elevada viscosidad y elevado contenido salino degrada considerablemente el comportamiento analítico del CCN. Así, en el caso de las sales, tras periodos de 40 minutos de nebulización aproximadamente, se produce el bloqueo del nebulizador. Un inconveniente importante del CCN es la alta presión requerida para la nebulización, entre 5.5 y 8.5 bar para caudales gaseosos normalmente utilizados en ICP, por lo que es necesario el uso de una fuente auxiliar de argón a los sistemas de aporte y control de gas del espectrómetro [218].

El *nebulizador concéntrico desmontable* (*Demountable concentric nebulizer*, DCN) [219] es otro micronebulizador neumático concéntrico desmontable cuya punta está construida a partir de una pipeta esterilizada. La muestra se transporta a través de un capilar de sílice fundida cuyo diámetro interno varía entre 95 y 190 μm . Cuanto menor es el diámetro interno del capilar, menor es el tamaño de gota del aerosol primario y mayor el porcentaje en volumen de gotas con diámetro inferior a 10 μm .

Debido a la asimetría del cono del aerosol que genera el DCN, las características del aerosol terciario dependen en gran medida de la cámara de nebulización utilizada. Comparado con un nebulizador neumático de flujo cruzado convencional ($Q_l = 1 \text{ mL min}^{-1}$), el DCN proporciona sensibilidades y límites de detección similares o mejores en ICP-MS tanto a un Q_l de 650 como de $85 \mu\text{L min}^{-1}$. No obstante, trabajando a $85 \mu\text{L min}^{-1}$, la mejora en sensibilidad solo se produce para elementos de masas bajas. La precisión para ambos nebulizadores es generalmente similar variando entre 1 y 2%.

I.2.2.1.6. Nebulizador de capilar oscilante

El nebulizador de capilar oscilante (*Oscillating capillary nebulizer*, OCN) fue desarrollado por Browner *et al.* en 1990 y patentado en 1998 [220]. La Figura I.2-34 muestra un esquema general del OCN. La punta del nebulizador está formada por dos tubos concéntricos de sílice. A través del capilar interno (50 μm d.i., 142 μm d.e.) circula la muestra líquida y a través del capilar externo (250 μm d.i., 440 μm d.e.) la corriente gaseosa.

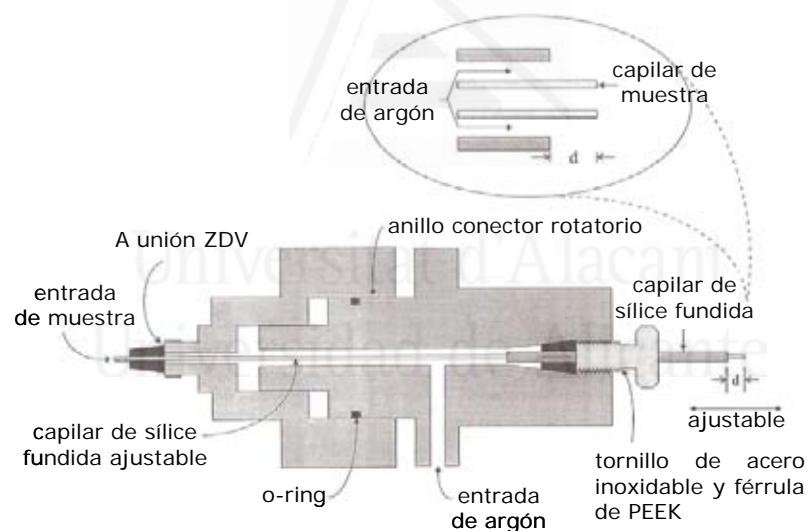


Figura I.2-34. Nebulizador de capilar oscilante, OCN (tomado de la referencia 46).

Aunque los capilares de líquido y gas son concéntricos y el aerosol se genera a partir de la interacción entre ambas corrientes, el mecanismo de nebulización es muy diferente a los nebulizadores neumáticos concéntricos. En el OCN el gas induce la formación de inestabilidades transversales y longitudinales originando la oscilación de la punta del capilar del líquido. La oscilación transversal produce una onda acústica audible con una frecuencia que varía entre 300 y 1400 Hz. Esta frecuencia transversal es controlada por la longitud relativa entre los capilares y el caudal gaseoso, pero es muy baja como para generar la formación de gotas de líquido. La formación del aerosol a partir de la vena líquida se atribuye principalmente a las inestabilidades

longitudinales y a la interacción líquido-gas. El OCN es un nebulizador desmontable y puede trabajar dentro de un intervalo de caudal líquido bastante amplio, entre 1 y 2000 $\mu\text{L min}^{-1}$, normalmente a una presión comprendida entre 8-10 bar dependiendo de las dimensiones del capilar [46,220].

Hoang *et al.* [221] han realizado un estudio de optimización de las dimensiones de los capilares del OCN concluyendo que cuanto menores son los diámetros internos y el grosor de los capilares, más finos son los aerosoles primarios y terciarios. Sin embargo, contrariamente a lo esperado, de todos los diseños OCN evaluados el que proporcionó tamaños de gota tanto del aerosol primario como del terciario más grandes fue el que mostró un mejor comportamiento analítico. Los autores atribuyeron este comportamiento al efecto de la cámara de nebulización; cuanto más grandes son las gotas mayor es su momento y atraviesan la zona turbulenta en el interior de la cámara de forma más efectiva, proporcionando en general una eficiencia de transporte de analito superior. La mayoría de los diseños evaluados presentaron una sensibilidad entre 4 y 8 veces superior a los nebulizadores convencionales concéntricos utilizados en la comparación en ICP-MS. Al mismo tiempo, el OCN que presentaba un comportamiento superior al resto (mayor tamaño de gota) fue comparado con un micronebulizador tipo HEN, obteniéndose con el OCN un transporte de analito y una sensibilidad superior (entre 2.5 y 3 veces).

El nebulizador de capilar oscilante se ha utilizado como interfase entre sistemas cromatográficos e ICP-MS proporcionando un comportamiento similar a nebulizadores neumáticos concéntricos y otros nebulizadores, por ejemplo el HEN [222,223]. Kwon *et al.* [224] han utilizado un nebulizador de dos capilares oscilantes como interfase entre HPLC-MIP-MS. El resultado fue un aumento de la sensibilidad comparado con el OCN de un solo capilar, aunque este aumento dependía del tamaño de la molécula (*i.e.*, para moléculas pequeñas el aumento fue entre 2 y 5 veces, mientras que para las moléculas grandes fue mayor de un orden de magnitud). El OCN también se ha utilizado como interfase de acoplamiento en instrumentos CE-ICP-MS. Kirlew *et al.* [225] han utilizado un OCN con tres capilares de sílice como interfase; sin embargo, la señal fue tan solo el 21% de la obtenida con un nebulizador concéntrico convencional. B'Hymer *et al.* han obtenido resultados satisfactorios con un nebulizador de dos capilares oscilantes [226].

1.2.2.1.7. Nebulizador sónico

El nebulizador sónico (*Sonic spray nebulizer*, SSN) [227] se basa a la técnica de ionización sónica (*sonic-spray ionization*, SSI) inicialmente utilizada para ionizar

compuestos orgánicos en disolución [228]. El SSN consiste en un capilar de sílice (50 μm d.i., 150 μm d.e.) protegido por un capilar de acero el cual se acopla a un cuerpo de polímero mediante una férula (Figura I.2-35(a)). El capilar de sílice se ajusta hasta situarse en el centro del orificio del cuerpo con el fin de asegurar una nebulización eficiente y estable. El gas se introduce en la cavidad del nebulizador y es acelerado hacia el orificio. Al mismo tiempo se introduce la muestra líquida a través del capilar de sílice y ambas corrientes interactúan al final del capilar generando el aerosol [229,230]. El SSN puede trabajar con un microcaudal líquido de hasta 1 $\mu\text{L min}^{-1}$.

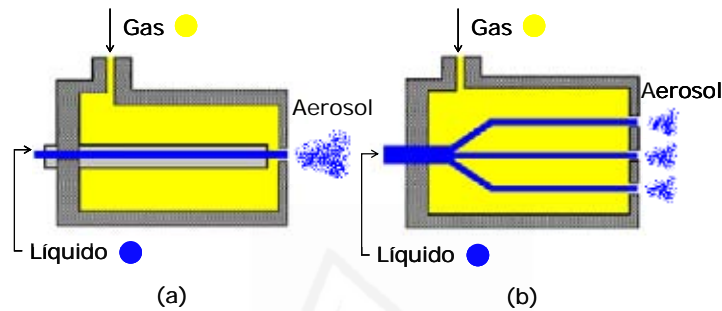


Figura I.2-35. (a) Nebulizador sónico, SSN; (b) nebulizador sónico múltiple, MMSN (tomados de la referencia 159).

En ICP-OES, trabajando con un caudal líquido 10 veces inferior, los límites de detección obtenidos con el SSN son comparables a los obtenidos con un nebulizador concéntrico convencional. Al mismo tiempo, el SSN proporciona una mejora media en la sensibilidad absoluta de aproximadamente 13 veces para todos los elementos estudiados [230]. En MIP-MS, el SSN también presenta un comportamiento analítico superior a los nebulizadores convencionales [229]. Sin embargo, esta técnica es mucho más sensible a la carga de disolvente, por lo que se recomienda el uso de un sistema de desolvatación debido al alto transporte de muestra al plasma obtenido con el SSN [231]. Huang *et al.* [231] han concluido que la mejora en el comportamiento analítico del SSN se debe a un aumento de la eficiencia de nebulización (*i.e.*, del rendimiento del mecanismo de nebulización).

El nebulizador sónico múltiple (*Multimicrospray nebulizer*, MMSN) [232] es una versión mejorada del nebulizador SSN. El MMSN está formado por tres capilares de sílice situados en el mismo cuerpo y cada uno de ellos está centrado con su orificio respectivo (Figura I.2-35b)). Tanto la muestra líquida como el gas se dividen en tres corrientes creando tres puntos de micronebulización. El resultado es un nebulizador mucho más eficiente que el SSN y que los nebulizadores neumáticos concéntricos convencionales.

I.2.2.1.8. Micronebulizador de flujo cruzado de alta eficiencia

Li *et al.* [233] han desarrollado el micronebulizador de flujo cruzado de alta eficiencia (*High-efficiency cross-flow micronebulizer*, HECFMN) a partir del diseño del nebulizador de flujo cruzado convencional con el objetivo de eliminar los inconvenientes que presentan los micronebulizadores neumáticos concéntricos (*e.g.*, bloqueo con disoluciones salinas, fragilidad, alto caudal de aspiración libre lo que deteriora la eficiencia de separación en técnicas como electroforesis capilar o μ HPLC). La Figura I.2-36 muestra el esquema del micronebulizador HECFMN. El capilar de la muestra es de sílice y puede reemplazarse en caso de obturación, ajustándose con mayor facilidad y exactitud que en los nebulizadores convencionales. La principal modificación es una reducción en las dimensiones de los capilares de líquido ($50 \mu\text{m}$ d.i., $150 \mu\text{m}$ d.e.) y de gas ($75 \mu\text{m}$ d.i.).

Comparado con los nebulizadores de flujo cruzado convencionales, el HECFMN genera aerosoles primarios más finos y uniformes con el consecuente aumento en las eficiencias de transporte de analito (24-95%) para caudales líquidos comprendidos entre 5 y $100 \mu\text{L min}^{-1}$. El HECFMN, trabajando a un caudal líquido de $50 \mu\text{L min}^{-1}$, proporciona sensibilidades y límites de detección similares o superiores a los obtenidos con un nebulizador de flujo cruzado convencional trabajando a 1 mL min^{-1} [233].

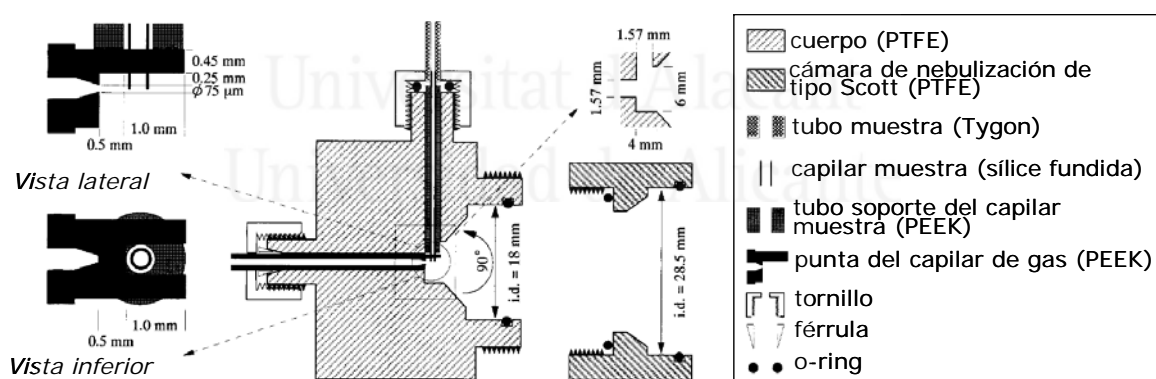


Figura I.2-36. Micronebulizador de flujo cruzado de alta eficiencia (tomado de la referencia 233).

El caudal de aspiración libre de muestra del HECFMN, para un caudal gaseoso de 1 L min^{-1} , es de $8.9 \mu\text{L min}^{-1}$, por lo que este tipo de nebulizador parece muy útil como interfase entre CE y μ HPLC e ICP [233]. Li *et al.* [234] han evaluado el HECFMN como interfase en la asociación CE-ICP-MS. El nebulizador no presenta efecto de succión dentro del intervalo de caudales gaseosos evaluado (0.8 - 1 L min^{-1}) y tiene un volumen muerto de líquido muy pequeño. El resultado son picos de gran simetría y límites de detección menores que los obtenidos con otro micronebulizador tipo HEN.

El principal inconveniente del HECFMN es que para alcanzar caudales gaseosos comprendidos entre 0.8 y 1.2 L min⁻¹ requiere presiones superiores a 11 bar, siendo necesario el uso de conexiones de seguridad para altas presiones y una fuente auxiliar de argón a los sistemas de aporte y control de gas del espectrómetro.

I.2.2.1.9. Micronebulizador neumático de flujo paralelo

El mecanismo de nebulización de los nebulizadores de flujo paralelo ha sido descrito con detalle en el apartado I.2.1.1.9.

Los nebulizadores Mira Mist y Ari Mist pueden trabajar dentro de un amplio intervalo de caudales líquidos, por lo que también pueden ser utilizados como micronebulizadores. Burgener Research Inc. ofrece nebulizadores especialmente diseñados para utilizarlos como interfase en sistemas CE-ICP-MS y LC-ICP-MS. El Mira Mist CE está diseñado para trabajar como interfase en acoplamientos CE-ICP-MS, el intervalo de caudal líquido permitido es de 0.01 a 2.5 mL min⁻¹, pudiendo nebulizar alcoholes a un caudal líquido de hasta 1 µL min⁻¹ y disoluciones con un bajo contenido en sales. El Ari Mist HP está diseñado para trabajar como interfase en acoplamientos de técnicas cromatografías e ICP-MS y el intervalo de caudal líquido permitido se encuentra entre 0.005 y 1 mL min⁻¹, nebulizando disoluciones totalmente libres de sales disueltas. Ambos nebulizadores trabajan con presiones comprendidas entre 6 y 8 bar [76].

El principal inconveniente de este tipo de nebulizadores es que necesitan presiones elevadas (≥ 6 bar) para trabajar correctamente como micronebulizadores. Cuanto menor es el caudal líquido utilizado mayor es la presión necesaria para una correcta nebulización.

El nebulizador Mira Mist se ha utilizado con caudales líquidos inferiores a 0.4 mL min⁻¹ para análisis de muestras de orina y suero humano mediante ICP-MS [235,236] y como interfase en el acoplamiento HPLC-ICP-MS para la determinación de arsénico en alimentos [237]. El nebulizador Ari Mist se ha evaluado como interfase en el acoplamiento LC-ICP-MS [238].

I.2.2.2. Otros micronebulizadores

Junto con los micronebulizadores, algunos de los nebulizadores descritos en el apartado I.2.1. pueden trabajar con microcaudales líquidos, como es el caso del

SBHPPN, el nebulizador tipo Babington, el nebulizador de vidrio fritado y el thermospray [46].

Con el mismo objetivo de reducir el volumen de muestra consumido en el análisis surgen los *sistemas de nebulización con recirculación* [239-243]. Estos sistemas, con nebulización neumática concéntrica o de flujo cruzado, alcanzan sensibilidades, precisiones y límites de detección comparables con el modelo convencional correspondiente. Sin embargo, presentan importantes problemas como son efectos de memoria muy grandes y evaporación del disolvente, lo que produce un enriquecimiento del analito en los drenados. Los efectos de memoria se han intentado solucionar mediante ciclos de lavado más largos [5], y el enriquecimiento del analito mediante la utilización de cámaras de nebulización refrigeradas que reducen la evaporación del disolvente [242] o mediante la selección de un patrón interno adecuado [243].

Tarr *et al.* [244] describieron un micronebulizador ultrasónico que permitía trabajar con caudales comprendidos entre 5 y 10 $\mu\text{L min}^{-1}$ generando aerosoles muy finos, lo que proporcionaba eficiencias de transporte cercanas al 100%. Trabajando a un caudal líquido de 10 $\mu\text{L min}^{-1}$ y sin utilizar sistema de desolvatación obtuvieron límites de detección similares a los obtenidos con un nebulizador neumático trabajando a un caudal líquido de 1 mL min^{-1} .

El inyector de micropartículas secas y monodispersas (*Monodisperse dried microparticulate injector*, MDMI) [245-347] genera gotas individuales con diámetros semejantes que son introducidas en una corriente gaseosa. Las gotas son desolvatadas y transportadas hasta el plasma. Según los autores, el tamaño de las gotas puede modificarse controlando el caudal de la corriente gaseosa y la temperatura de desolvatación. El resultado de la elevada monodispersión y la desolvatación de las gotas es que, en ICP-OES, el intervalo de alturas en el plasma dónde se produce la emisión de los átomos e iones se hace más pequeña que con un nebulizador convencional [246]. En ICP-MS se observa una reducción importante de la formación de óxidos y un aumento de la relación señal/ruido debido a una disminución en la cantidad de disolvente que alcanza el plasma [245].

No obstante, durante los últimos años, ninguno de estos tipos de nebulización ha experimentado un desarrollo y/o perfeccionamiento importante. Las investigaciones parecen estar más dirigidas hacia el desarrollo de nebulizadores que puedan trabajar con caudales de muestra cada vez más pequeños, del orden de los nanolitros minuto^{-1} [248,249], con la finalidad de poder utilizarlos también como interfase entre sistemas de separación y técnicas de detección basadas en ICP (*e.g.*, nebulizador de nanoflujos (*Nanoflow nebulizer*, nDS-200)) [249].

I.2.2.3. Nebulizadores neumáticos concéntricos de inyección directa

En general, los micronebulizadores descritos en los apartados anteriores generan aerosoles primarios mucho más finos que los nebulizadores convencionales. Sin embargo, todos ellos requieren el uso de una interfase de acoplamiento entre el nebulizador y la antorcha, formada por una cámara de nebulización y/o un sistema de desolvatación que elimina las gotas de mayor tamaño que pueden deteriorar las características del plasma. Los principales inconvenientes del uso de esta interfase son: (i) aparecen efectos de memoria, (ii) intensificación de los efectos de matriz en estado estacionario así como de los efectos transitorios, (iii) aumenta el ruido de la señal, (iv) elimina una gran cantidad de analito nebulizado con la consecuente pérdida en sensibilidad, (v) genera residuos, y (vi) aumenta el efecto de ensanchamiento de los picos después de la columna en técnicas de separación acopladas a ICP [159].

Los nebulizadores de inyección directa, los cuales introducen el aerosol primario directamente en la base del plasma, fueron desarrollados para solucionar, o al menos minimizar, los problemas derivados del uso de la cámara de nebulización y/o un sistema de desolvatación. El resultado es una eficiencia de transporte del aerosol del 100% y, en general, sensibilidades y límites de detección similares o mejores que los obtenidos con los nebulizadores convencionales. Los efectos de memoria y el tiempo de respuesta se minimizan debido al pequeño volumen muerto del nebulizador comparado con las cámaras de nebulización. No obstante, los nebulizadores de inyección directa presentan ciertas limitaciones: (i) es imprescindible que generen un aerosol primario muy fino; (ii) necesitan un plasma más energético para reducir el ruido de la señal y los efectos de matriz y; (iii) presentan problemas de obturación.

Actualmente se comercializan un número pequeño de nebulizadores de inyección directa, entre ellos se encuentran: (i) nebulizador de inyección directa (*Direct injector nebulizer*, DIN), CETAC Tecnologías [196]; (ii) nebulizador de alta eficiencia de inyección directa (*Direct injection high efficiency nebulizer*, DIHEN), nebulizador de alta eficiencia de inyección directa de gran calibre (*Large bore direct injection high efficiency nebulizer*, LB-DIHEN), y nebulizador de alta eficiencia de inyección directa desmontable (*Demountable direct injection high efficiency nebulizer*, d-DIHEN), Meinhard® Glass Products [31]; (iii) nebulizador de inyección directa Vulkan, (*Vulkan direct injecton nebulizer*, Vulkan DIN), Glass Expansion [33].

El DIN está formado por un tubo externo de cerámica o acero inoxidable que se acopla directamente a la antorcha; dentro del mismo se sitúa de forma concéntrica el capilar de la muestra (40-60 μm d.i., 120-150 μm d.e., aproximadamente). El aerosol

de mejores características se obtiene con diámetros internos del tubo externo pequeños [250] y con el capilar de la muestra situado 100 μm fuera del tubo externo [251]. La distancia entre la punta del nebulizador y la base del plasma es un parámetro importante, siendo una distancia común 1 mm por debajo del tubo central de la antorcha [251]. El DIN proporciona tamaños de gota medios del aerosol primario más pequeños que los nebulizadores neumáticos convencionales; sin embargo, el aerosol terciario del nebulizador convencional acoplado a una cámara de nebulización es más fino [252,253]. Comparado con el DIN, el efecto del uso de una cámara de nebulización consiste en una disminución del transporte de analito y por lo tanto de la sensibilidad, además de un aumento de los efectos de memoria para elementos como B, I y Hg, y en ocasiones un empeoramiento de la precisión [251,254-257]. Debido a las características de la nebulización de inyección directa (pequeño volumen muerto y ausencia de cámara de nebulización), el DIN se ha utilizado como interfase en sistemas de separación asociados a técnicas de plasma, por ejemplo técnicas cromatográficas con ICP-OES [258] e ICP-MS [208,216,259-261] y CE-ICP-MS [259,262,263], obteniéndose, en general, una reducción en el ensanchamiento de los picos y una mejora en la precisión y en los límites de detección comparado con los sistemas de introducción de muestras líquidas convencionales formados por un nebulizador y una cámara de nebulización. Varios autores han realizado modificaciones en el diseño del DIN con diferentes objetivos. Una de las más interesantes ha sido el uso de capilares modificados como capilares de introducción de muestras del DIN. La superficie interna de los capilares comerciales se modifica químicamente de manera que un modificador aniónico o catiónico fuerte queda unido mediante enlaces covalentes, la pared activada del capilar retiene la especie interferente cuando la muestra lo atraviesa mientras que el analito pasa a través de dicho capilar y es dirigido al plasma [203,264-266]. Sin embargo, el DIN presenta algunas limitaciones entre las que se encuentra el uso de elevadas presiones para la nebulización haciendo necesario el uso de acoples de seguridad especiales, de bombas de alta presión para la introducción de las muestras y, en ocasiones, de un suministro adicional de argón. Esto hace que su montaje y manejo sean más complicados y su coste mayor que el de otros nebulizadores de inyección directa (*e.g.*, DIHEN, Vulkan DIN). Además, puede obturarse con disoluciones de elevado contenido salino.

Con el objetivo de solucionar los problemas del DIN se propuso el DIHEN [267]. Este nebulizador de inyección directa es un nebulizador tipo HEN, fabricado totalmente de vidrio o cuarzo, pero su cuerpo es más alargado (200 mm DIHEN vs 75 mm HEN) y sus dimensiones críticas son ligeramente mayores. La Figura I.2-37 muestra una fotografía de un nebulizador de inyección directa tipo DIHEN (DIHEN-90-A0.1).

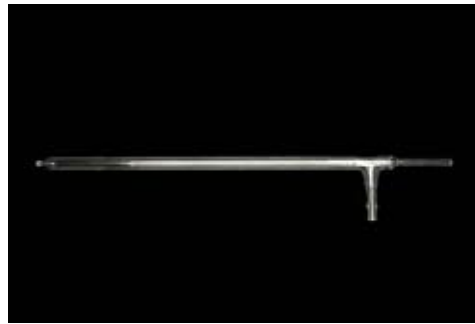


Figura I.2-37. Nebulizador de inyección directa de alta eficiencia, DIHEN.

La punta del DIHEN suele situarse 3 mm hacia el interior del tubo central de la antorcha; comparado con el DIN no necesita presiones tan elevadas, es más fácil de manejar, tiene un coste menor y para caudales líquidos no muy bajos se puede utilizar una bomba peristáltica [267], aunque en inyección directa no es muy recomendable el uso de bomba peristáltica debido al ruido y empeoramiento de la precisión provocados por los pulsos de la misma [268,269]. Cuando el DIHEN trabaja a caudales líquidos muy bajos con una bomba peristáltica (*i.e.*, $5.6 \mu\text{L min}^{-1}$) se produce un fenómeno de intermitencia en la generación del aerosol (ya que no hay cámara de nebulización que lo amortigüe) [270]. Las distribuciones de tamaño de gota del DIHEN son multimodales debido a las oscilaciones del capilar interno que transporta la muestra [159]. Dichas oscilaciones son más marcadas a caudales gaseosos bajos; sin embargo, el comportamiento analítico se ve mejorado comparado con caudales gaseosos elevados. A Q_g bajos las velocidades de las gotas son menores siendo también las distribuciones de velocidades más estrechas. Estos fenómenos favorecen la interacción muestra-plasma (*i.e.*, desolvatación, vaporización, atomización e ionización) y mejora la sensibilidad y la precisión [270]. Sin embargo, el aerosol generado por el DIHEN es más grueso y polidisperso, tanto en tamaño como en velocidad, que el aerosol terciario de un sistema nebulizador-cámara de nebulización [271,272]. Además, el cono del aerosol es relativamente grande favoreciendo la dispersión del aerosol y la creación de gotas satélites [270,272,273]. El resultado es un comportamiento analítico peor al esperado (*i.e.*, deterioro de la señal así como un aumento del ruido y de los efectos de matriz). Este comportamiento negativo no solo se debe a las características del aerosol, sino también a la elevada carga de disolvente que llega al plasma [271,273,274] lo que da lugar, en ICP-MS, a una mayor generación de óxidos comparado con sistemas nebulizador/cámara de nebulización [275-277]. Aun así, trabajando con microcaudales líquidos, caudales gaseosos bajos y potencias del plasma elevadas, el DIHEN proporciona tanto en ICP-OES como en ICP-MS sensibilidades absolutas y límites de detección similares o mejores que con

nebulizadores ultrasónicos a 2 mL min^{-1} [171,278], que con nebulizadores concéntricos o de flujo cruzado convencionales a 1 mL min^{-1} [171,267,275,276,278] y que con micronebulizadores como el HEN [271], el MM [171,274,276,278,279] o el PFA [280] acoplados a una cámara de nebulización. En ICP la precisión a corto plazo del DIHEN es generalmente mejor que la obtenida con sistemas convencionales de introducción de muestras líquidas provistos de cámara de nebulización [276,280,281]. El volumen muerto del DIHEN ($55\text{-}60 \mu\text{L}$) es mayor que en el DIN ($< 1 \mu\text{L}$), pero introduciendo un tubo de Teflón de diámetro interno pequeño se consigue reducir hasta $10\text{-}15 \mu\text{L}$ [275,279,282]. Como resultado de ello se reducen los tiempos de lavado, los tiempos de lectura y los efectos de matriz transitorios cuando se analizan muestras que varían en la composición de la matriz [283]. La principal ventaja del DIHEN es la capacidad de trabajar con un volumen de muestra extremadamente pequeño proporcionando un comportamiento analítico comparable o superior a los sistemas convencionales de introducción de muestras líquidas (*i.e.*, nebulizador/cámara de nebulización). Esto lo hace, junto con la reducción de su volumen muerto, muy útil como interfase para el acoplamiento con ICP-MS de técnicas como cromatografía [194,195,282], CE [284] o voltamperometría de redisolución anódica (*anodic stripping voltammetry*, ASV) [285] las cuales trabajan con micro- y/o nano-caudales. Conjuntamente, el bajo consumo de muestra y la ausencia de residuos lo hacen muy útil en el análisis de muestras difíciles de manejar como disoluciones radioactivas [281], combustibles [286,287] o disolventes de elevado contenido en carbono [288]. Sin embargo, el DIHEN presenta importantes problemas: (i) una fragilidad muy alta, (ii) se bloquea fácilmente [288,289] y; (iii) su comportamiento analítico es inferior al esperado. Además, se han observado comportamientos diferentes dependiendo del DIHEN utilizado, lo cual es debido a variaciones en las dimensiones del capilar interno que transporta la muestra y del área de salida del gas [276,290,291].

Con el fin de solucionar los problemas de bloqueo del DIHEN se desarrolla el nebulizador LB-DIHEN. Este nebulizador está basado en el mismo diseño que el DIHEN, pero se han aumentado las dimensiones del capilar interno y del área de salida del gas, acercándose a los valores de los nebulizadores convencionales [292]. Comparado con el DIHEN, en el LB-DIHEN las áreas de salida del líquido y del gas se han aumentado en 10 y 4 veces, respectivamente. Por lo tanto, la interacción líquido-gas es mucho menos efectiva por lo que el LB-DIHEN genera aerosoles más gruesos y polidispersos que el DIHEN. El aumento del área de salida del gas provoca una disminución en la velocidad de las gotas del aerosol aumentando el tiempo de residencia de las mismas en el plasma. Sin embargo, el aumento del tiempo de residencia en el plasma no es

suficiente para compensar las malas características del aerosol (*i.e.*, grueso y polidisperso). Como consecuencia se ha obtenido un comportamiento analítico en ICP-MS bastante inferior al del DIHEN [292] así como unos efectos de matriz más severos [283]. Por otro lado, cuando se compara con un sistema convencional de introducción de muestras líquidas provisto de nebulizador y cámara de nebulización, la sensibilidad y los límites de detección obtenidos son mejores para el LB-DIHEN [292,293], los efectos de memoria y los tiempos de lavado se reducen gracias al menor volumen muerto del LB-DIHEN [293], pero la precisión sigue siendo peor [292]. La principal aplicación del LB-DIHEN ha sido en el análisis de muestras con un alto contenido salino [294] o suspensiones [295].

Bendahl *et al.* [296] han presentado el primer DIHEN desmontable y lo han utilizado como interfase en CE-ICP-MS. El d-DIHEN se desarrolló para intentar solucionar los problemas de fragilidad del DIHEN convencional y los costes derivados de la misma. El capilar interno a través del cual se transporta la muestra y el cuerpo del nebulizador son piezas móviles acopladas mediante una pieza de PEEK; de este modo, si el cuerpo resulta dañado puede reemplazarse fácilmente. Además, la posición de la punta del capilar de la muestra puede ajustarse con respecto al orificio de salida del cuerpo para optimizar el proceso de nebulización; cuando el capilar de la muestra se extiende entre 0.1-0.2 mm fuera del cuerpo del nebulizador, el aerosol generado es fino y está completamente centrado con el tubo externo de la antorcha [296-298]. Otra modificación importante del d-DIHEN comparado con el DIHEN original es la importante reducción en las dimensiones. El diámetro interno del capilar de muestra se ha reducido de ~80 μm a ~40 μm , el espesor de la pared de dicho capilar de ~30 μm a ~10 μm y la sección de salida del gas de ~0.01 mm^2 a ~0.005 mm^2 [296]. Con ello se consigue una nebulización más eficiente y un comportamiento analítico superior al DIHEN, pero la presión necesaria para mantener el caudal gaseoso óptimo es muy elevada necesitando un suministro adicional de gas para la nebulización. En diseños posteriores del d-DIHEN las dimensiones han sido más parecidas al DIHEN [297-300], aunque todavía se han generado aerosoles con características superiores gracias a la optimización de la posición del capilar de la muestra [300]. En ICP-MS, el d-DIHEN ha proporcionado sensibilidades y límites de detección mejores que el DIHEN y el LB-DIHEN. La precisión a corto plazo del d-DIHEN es similar o ligeramente mejor a la del DIHEN, pero significativamente mejor que la del LB-DIHEN. La superioridad mostrada por el d-DIHEN frente al DIHEN se hace todavía más evidente a caudales líquidos bajos. Además, trabajando a caudales líquidos mayores de 10 $\mu\text{L min}^{-1}$, la formación de óxidos y dobles cargas es menor para el d-DIHEN que para el DIHEN debido a un mayor tiempo de residencia en el

plasma (*i.e.*, gotas con velocidades menores) y a una mayor distancia entra la punta del d-DIHEN y la antorcha (5 mm d-DIHEN vs 1 mm DIHEN) [300]. El d-DIHEN se ha utilizado como interfase para el acoplamiento entre FIA [297-299] y CE [296] con ICP-MS.

Recientemente se ha desarrollado el nebulizador de inyección directa denominado Vulkan DIN (AR50-03-VK005MD), el cual se muestra en la Figura I.2-38 [301-303]. Al igual que ocurre con el DIHEN y el HEN, el Vulkan DIN es una versión alargada del micronebulizador MicroMist.



Figura I.2-38. Nebulizador de inyección directa Vulkan DIN.

Comparado con el DIHEN, el capilar interno de muestra del Vulkan es más grueso y termina en el interior del cuerpo del nebulizador, a unos 0.7-0.8 mm del orificio de salida del aerosol, lo que le confiere una mayor robustez. La Figura I.2-39 muestra una fotografía de las puntas de los nebulizadores Vulkan y DIHEN. El área de salida del gas es mayor en el Vulkan que en el DIHEN, por lo que trabaja a presiones menores y la energía cinética del gas disponible para generar el aerosol es menor. Como consecuencia la eficiencia de nebulización es inferior y se genera un aerosol más grueso y polidisperso en tamaños de gota. Sin embargo, las gotas del aerosol generado por el Vulkan tienen menores velocidades y las distribuciones de velocidades son más estrechas lo que hace que su tiempo de residencia en el plasma sea mayor, hecho que contrarresta parcialmente el efecto negativo del peor tamaño de gota [302,303]. Comparado en ICP-OES con un sistema convencional de introducción de muestras líquidas (nebulizador MCN-cámara de nebulización), el Vulkan proporciona una sensibilidad entre 2 y 3 veces superior para líneas con E_{sum} (*i.e.*, suma de la energía de ionización más energía de excitación) menor de 3 eV. Sin embargo, para líneas con E_{sum} mayor, la sensibilidad es entre 1 y 4 veces inferior [301]. Los autores atribuyen este comportamiento no solo a las características del aerosol y la carga del disolvente al plasma, sino también a una baja transferencia de energía de la zona de inducción al canal central del plasma.

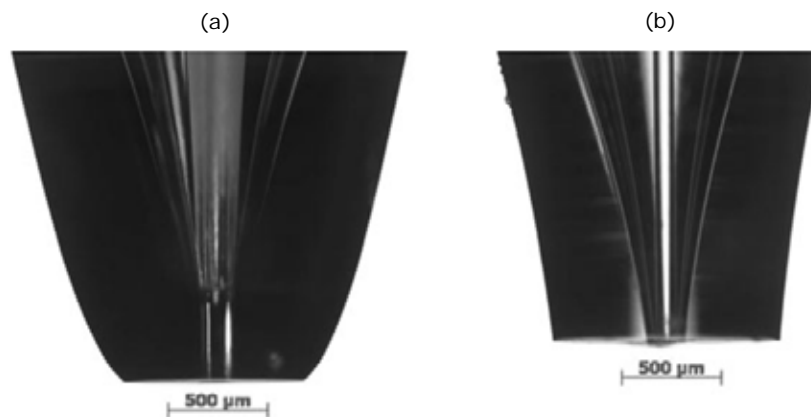


Figura 1.2-39. Fotografía de las puntas de los nebulizadores: (a) Vulkan DIN; (b) DIHEN (tomado de la referencia 296).

A pesar de proporcionar una eficiencia de transporte de analito del 100%, el comportamiento analítico obtenido con la nebulización directa es, en general, inferior al esperado y lejano al comportamiento ideal para los ICP que actualmente se encuentran en el mercado [302]. Este hecho se debe fundamentalmente a una distribución espacial del aerosol deficiente (mal enfocamiento del aerosol en el canal central del plasma) y a la elevada carga de disolvente que llega al plasma.

Para mejorar el comportamiento de los nebulizadores de inyección directa Jorabchi *et al.* [273] han propuesto un aumento del Q_g para mejorar el proceso de nebulización y las características del aerosol, junto con un alargamiento de la antorcha para compensar el aumento de la velocidad de las gotas y poder mantener el tiempo de residencia del analito en el plasma. Otros autores han propuesto la introducción de volúmenes de muestra muy pequeños directamente en el plasma mediante el acoplamiento de un micronebulizador a una antorcha de longitud reducida [304,305]. Con estos sistemas se ha conseguido un aumento en la sensibilidad, pero la precisión y los límites de detección son similares o peores que los obtenidos con los sistemas convencionales o con nebulizadores de inyección directa tanto en ICP-OES [304] como en ICP-MS [305].

De forma general se puede concluir que el potencial de los nebulizadores de inyección directa es muy grande, pero todavía no se ha desarrollado adecuadamente. Para ello, podría optimizarse no solo el diseño del nebulizador, sino también la configuración del generador, de la bobina y de la antorcha con el fin mantener un plasma con las características óptimas para la interacción del aerosol generado con este tipo de nebulizadores con el plasma [301].

I.2.3. CÁMARAS DE NEBULIZACIÓN

La eficiencia de transporte del aerosol se define como el porcentaje de masa de disolución nebulizada que realmente llega al plasma. Para que este porcentaje sea alto, y también para una rápida desolvatación, volatilización y atomización de las gotas del aerosol cuando alcancen el plasma, es necesario que el nebulizador produzca gotas monodispersas y de diámetro lo más pequeño posible. Generalmente la mayoría de los nebulizadores producen aerosoles primarios con una amplia distribución de tamaños de gotas (aerosoles polidispersos) con diámetros desde por debajo de 1 μm hasta 100 μm o superiores. Por ello, tras el nebulizador, el siguiente dispositivo en un sistema de introducción de muestras líquidas es la *cámara de nebulización*, cuya principal finalidad es actuar como un "filtro" adecuando las características del aerosol generado por un nebulizador a los requerimientos de la fuente de atomización [5,46]. La cámara de nebulización se encarga de eliminar las gotas de mayor tamaño e igualar las velocidades de las gotas a la del gas portador eliminando las gotas con velocidades elevadas y haciendo el flujo lo más laminar posible. Por lo tanto, la cámara de nebulización es un filtro de tamaños y velocidades, es decir, un filtro de momentos de las gotas del aerosol [272]. El aerosol que emerge de la cámara de nebulización y es transportado al plasma a través del tubo inyector recibe el nombre de *aerosol terciario*.

Algunos parámetros utilizados para definir las características de una cámara de nebulización son: (i) Diámetro de corte (d_c), es característico de cada cámara y depende de su diseño y volumen interno. Las gotas que presenten un diámetro superior al d_c de la cámara utilizada en el análisis serán eliminadas en los drenados; (ii) Tiempo de estabilización (*washin time*), se define como el intervalo de tiempo transcurrido desde que la muestra comienza a ser introducida hasta que la señal alcanza el 98% de su señal máxima; (iii) Tiempo de lavado (*washout time*), se define como el intervalo de tiempo transcurrido desde que se introduce el blanco o la disolución de lavado hasta que la señal alcanza el 1% de su señal máxima.

Las características que debe reunir una cámara de nebulización ideal son [5]:

- ✓ Transportar la máxima cantidad de analito y mínima de disolvente.
- ✓ Amortiguar las fluctuaciones existentes en la generación del aerosol primario dando lugar a un aerosol terciario estable.
- ✓ Generar un aerosol terciario cuyas gotas puedan ser atomizadas completamente (d_c comprendido entre 1 y 7 μm).
- ✓ Utilizar un flujo gaseoso para transportar el aerosol lo más laminar posible y con pequeños gradientes de velocidad entre gotas (de diferente o igual tamaño) para que de esta manera el analito permanezca un tiempo de

residencia óptimo en el plasma (*i.e.*, que todas las gotas sufran los procesos de desolvatación, vaporización y atomización de forma similar para la misma zona del plasma).

- ✓ Resistente a disoluciones agresivas (ácidas, salinas, orgánicas, etc.).
- ✓ Presentar poco o ningún efecto de memoria.

En base a estas características se han diseñado y evaluado una gran variedad de cámaras de nebulización tanto para ICP-OES como ICP-MS. Atendiendo a sus diseños, se puede establecer una clasificación de dichas cámaras de nebulización (apartados 1.2.3.2., 1.2.3.3., 1.2.3.4.). También se han estudiado diferentes volúmenes internos y una amplia variedad de materiales para su fabricación (*e.g.*, vidrio, polietileno, diferentes tipos de Teflón, Ryton) con el fin de mejorar las características de las cámaras de nebulización como son la resistencia, los tiempos de lavado y los efectos de memoria.

Cuando el aerosol atraviesa las cámaras de nebulización comúnmente utilizadas en técnicas de plasma se puede perder hasta un 98-99% de la muestra nebulizada [306], valores que reflejan la importancia del papel de la cámara de nebulización en un sistema de introducción de muestras líquidas. No obstante, desde la generación del aerosol hasta que éste alcanza la célula de atomización sufre todo un conjunto de procesos denominados *fenómenos de transporte*.

1.2.3.1. Fenómenos de transporte

Como se ha comentado anteriormente, el aerosol generado por el nebulizador se denomina aerosol primario. La distribución de tamaños de gota de dicho aerosol se conoce como *distribución de tamaño de gota primaria* (pDTG). En la misma se muestra alguna de las propiedades del aerosol primario (*e.g.*, número, superficie, volumen) frente al diámetro de las gotas que lo constituyen. Las variaciones sufridas por el aerosol hasta alcanzar el plasma dependerán de la pDTG, así como del diseño y dimensiones del resto de dispositivos del sistema de introducción de muestras líquidas. El aerosol resultante de la cámara de nebulización se denomina aerosol terciario, y de sus características dependerá en gran parte la señal analítica finalmente obtenida [307,308].

Los fenómenos de transporte modifican las características del aerosol primario. Aunque cada proceso actúa de forma diferente, en conjunto, dicha modificación consiste en: (i) una disminución del tamaño medio de gota; (ii) una disminución de las

turbulencias asociadas con el proceso de generación del aerosol; (iii) un equilibrio térmico y de carga y; finalmente, (iv) una reducción del volumen líquido de aerosol introducido en el plasma. De este modo, los aerosoles terciarios presentan características (*e.g.*, *distribución de tamaño de gota terciaria*, tDTG) más compatibles con los requisitos del plasma que las que presentan los aerosoles primarios. El resultado es un aumento de la señal analítica y una mejora en la precisión debido a la menor carga de disolvente que llega al plasma y a una mejora en los procesos de desolvatación, vaporización y atomización de las gotas que contienen el analito. Sin embargo, los fenómenos de transporte pueden mostrar tanto efectos positivos como negativos sobre la señal analítica [309].

A continuación se describen muy brevemente los fenómenos de transporte más importantes en Espectrometría Atómica:

- *Evaporación*: el proceso de evaporación del disolvente comienza desde el mismo instante que se forma el aerosol primario. Este proceso actúa de forma continua e ininterrumpidamente hasta alcanzar la saturación del gas que contiene el aerosol. El efecto de la evaporación es una reducción del tamaño de gota del aerosol sin que se produzcan pérdidas de analito. Esta característica favorece el transporte de analito al plasma. La intensidad de la evaporación y, por tanto, la velocidad con que cambia de tamaño una gota, depende principalmente de las características físicas del disolvente, de los gases utilizados, de la temperatura del medio y del tamaño inicial de las gotas [29,308,310,311].

- *Coalescencia*: el proceso de coalescencia tiene lugar de forma paralela a la evaporación. La coalescencia tiende a formar gotas de mayor tamaño por colisión de gotas de menor tamaño disminuyendo el número de éstas en el seno del aerosol. La aparición de este proceso se debe, fundamentalmente, a la existencia de gradientes de velocidad de las gotas en el seno del gas portador. Estos gradientes de velocidad pueden aparecer como consecuencia de: (i) polidispersión del aerosol, ya que las gotas de mayor tamaño tienen más inercia y se desplazarán a mayor velocidad que las gotas pequeñas las cuales alcanzan antes la velocidad terminal; (ii) el diferente posicionamiento de gotas de igual tamaño dentro del cono del aerosol, debido a que dependiendo de su posición dentro del cono pueden alcanzar velocidades diferentes (iii) un régimen de circulación turbulento. La coalescencia produce un efecto contrario a la evaporación causando un aumento del tamaño medio de gota del aerosol. Como consecuencia, aumenta las pérdidas de aerosol (analito) ya que las gotas de mayor tamaño son drenadas más fácilmente [310-312].

- *Pérdidas inerciales*: es el proceso responsable de las mayores pérdidas y modificaciones en el aerosol [311]. Las pérdidas inerciales tienen lugar

fundamentalmente mediante impactos contra las superficies internas de la cámara de nebulización, debidos a la dificultad que tienen las gotas para modificar su trayectoria (*i.e.*, inercia). Cuando el aerosol entra en la cámara de nebulización se producen importantes cambios en la dirección de la corriente gaseosa que transporta las gotas. Las gotas grandes no pueden adaptarse fácilmente a este cambio de trayectoria y son eliminadas por choques contra las paredes. De este modo, la cámara de nebulización asegura que solamente las gotas pequeñas, y por tanto fácilmente atomizables, permanezcan en la corriente de gas que las conducirá hasta el plasma. En ocasiones se colocan superficies de impacto en el interior de la cámara de nebulización (*i.e.*, superficies planas, esféricas o sistemas de paletas situadas a una distancia dada del nebulizador). Cuando el aerosol alcanza el obstáculo es forzado a bordearlo de forma que el cambio de dirección facilita el proceso de selección. Las gotas por debajo de un determinado diámetro serán capaces de modificar su trayectoria adecuándose a las líneas de gas mientras que las grandes colisionarán con la superficie y serán eliminadas o renebulizadas. Las colisiones conducen fundamentalmente a pérdidas del aerosol; no obstante, la renebulización puede contribuir a incorporar nuevas gotas pequeñas al aerosol, las cuales experimentarán los procesos de pérdidas posteriores correspondientes [310,311,313,314].

- *Pérdidas por gravedad*: las gotas colisionan con las paredes internas inferiores de la cámara de nebulización debido a la acción de la fuerza de gravedad. Parámetros como la velocidad terminal, el tiempo necesario para alcanzar la velocidad terminal, el diámetro de la cámara de nebulización, el tiempo de paso del aerosol a través de dicha cámara y el tamaño de las gotas, determinarán el grado de acción de la fuerza de la gravedad [307,310,313]. Las pérdidas de aerosol debidas a este proceso parecen no ser muy importantes [307,310]; no obstante, Canals *et al.* [311] concluyeron que el efecto del proceso gravitacional es aumentado por factores que tienden a aumentar el tamaño de las gotas del aerosol (*e.g.*, bajos Q_g y altos Q_i). Para condiciones actualmente normales de funcionamiento de un nebulizador en ICP, cabe esperar que las pérdidas del aerosol por gravedad no sean significativas.

- *Pérdidas por turbulencias*: las pérdidas por turbulencias se producen por la interacción entre la corriente gaseosa turbulenta que abandona el nebulizador y que contienen el aerosol primario con el volumen de gas relativamente estancado en el interior de la cámara de nebulización [307,310].

- *Pérdidas centrifugacionales*: cuando la cámara de nebulización obliga al aerosol a describir giros o movimientos en espiral aparecen fuerzas centrífugas. Las gotas que no son capaces de realizar dichos giros y seguir la trayectoria de la corriente gaseosa impactan contra las paredes de la cámara y son eliminadas. Las

cámaras cuyo diseño describe este tipo de movimiento parecen ser más efectivas en la eliminación de gotas de mayor tamaño [307, 313].

El desalojo de la disolución resultante de las gotas eliminadas se realiza mediante el drenaje. Igual de importante es un suministro continuo y constante de la muestra al nebulizador como el desalojo constante del drenaje de la cámara de nebulización. Para tal fin, el drenaje se hace actualmente mediante una bomba peristáltica que puede ser la misma que bombea la muestra hacia el nebulizador. Una velocidad de bombeo para el drenaje demasiado lenta o rápida puede producir inestabilidades en el interior de la cámara de nebulización que aumentarán el ruido empeorando la precisión del análisis [268,269].

En función del diseño de la cámara de nebulización, el cual determinará la dinámica de fluidos en su interior, se puede establecer la siguiente clasificación de las más utilizadas actualmente en espectrometría de plasma:

- ▶ Cámara de nebulización de doble paso
- ▶ Cámara de nebulización de paso simple
- ▶ Cámara de nebulización de tipo ciclón

El plasma es muy sensible a parámetros como el aporte y la naturaleza tanto del gas como del disolvente, fluctuaciones en la introducción del aerosol y tamaño medio de las gotas del aerosol terciario. Los diferentes tipos de cámara de nebulización indicados anteriormente se han fabricado con modificaciones en su diseño, de diversos materiales y con diferentes volúmenes internos, con el fin de mejorar su funcionamiento. Sin embargo, no existe todavía un diseño de cámara de nebulización aceptado universalmente; se puede decir que para cada nebulizador existe un diseño óptimo de cámara de nebulización. La escasez de modelos matemáticos que describan el comportamiento de las cámaras de nebulización ha hecho que su diseño se llevara a cabo normalmente de forma empírica [5]. Recientemente, Schaldach *et al.* [315-318] han simulado el transporte y la modificación del aerosol a través de las cámaras de nebulización de doble paso [315,316] y tipo ciclón [317,318] mediante dinámica de fluidos computacional (*computational fluid dynamics*, CFD). CFD tiene en cuenta los principales fenómenos de transporte que tienen lugar en la cámara de nebulización y permite obtener información que no es accesible experimentalmente (*e.g.*, las líneas del flujo de gas, el movimiento de las gotas y la deposición de las gotas en diferentes partes de las paredes internas de la cámara). Además, CFD puede utilizarse como herramienta para elucidar qué procesos y en qué grado ocurren en el interior de la cámara, lo cual permitiría predecir el comportamiento analítico de la cámara y, por

tanto, optimizar su geometría. Sin embargo, una simulación numérica nunca puede eliminar la necesidad de construir y evaluar experimentalmente los prototipos, pero sí puede reducir considerablemente el número de pruebas requeridas [315-318].

I.2.3.2. Cámara de nebulización de doble paso

La *cámara de nebulización de doble paso, paso inverso* o *tipo Scott* [329] está formada por dos tubos concéntricos de los cuales el exterior está cerrado en su parte final. Sin embargo, el tubo interno tiene su parte final abierta lo que permite separar los dos flujos del aerosol que circulan en sentido opuesto, reduciendo las turbulencias y evitando la condensación del aerosol en el nebulizador. El aerosol debe recorrer el tubo interno, hacer un giro de 180° y recorrer aproximadamente la misma distancia en sentido inverso para ser finalmente introducido en la base del plasma. La Figura I.2-40 muestra una fotografía de una cámara de nebulización de doble paso fabricada de vidrio y de 53 mL de volumen interno.



Figura I.2-40. Cámara de nebulización de doble paso.

Las gotas con diámetro superior al d_c de esta cámara serán eliminadas en primer lugar por impactos contra las paredes del tubo interior (*i.e.*, las gotas de mayor tamaño normalmente situadas en el exterior del cono del aerosol) y posteriormente por impactos inerciales contra la pared final de la cámara de nebulización. Solo las gotas de menor inercia, suficientemente pequeñas y con la velocidad adecuada, serán capaces de seguir las trayectorias del gas y realizar el giro de 180° requerido. El recorrido del aerosol a través de esta cámara es largo, hecho que favorece el proceso de evaporación del disolvente [5]. Al mismo tiempo, cuanto mayor es el tiempo que permanece el aerosol en la cámara de nebulización también serán mayores las pérdidas por gravedad [311,320].

La cámara de doble paso, considerada la cámara convencional de los sistemas de introducción de muestras líquidas [321,322], ha sido ampliamente utilizada en ICP-OES [56,130,132] e ICP-MS [185,202,214,323]. Sin embargo, un inconveniente importante de este diseño son los grandes volúmenes muertos existentes en diferentes partes de su interior, los cuales no son renovados fácilmente por el gas portador del aerosol proporcionando largos tiempos de lavado, elevados efectos de memoria y grandes efectos interferentes [324-327]. Los grandes volúmenes muertos junto con el elevado volumen interno son una gran limitación cuando se utiliza con un micronebulizador [326,327] o como interfase en sistemas de acoplamiento entre técnicas cromatográficas y de electroforesis capilar con ICP-OES/MS [328-332]. Además, se ha deducido mediante CFD que aproximadamente el 90% de la muestra introducida se deposita en el tubo interno de la cámara de forma no selectiva (*i.e.*, se depositan tanto las gotas grandes como las pequeñas) [315], y que para mejorar el comportamiento de la cámara es necesario una modificación en sus parámetros geométricos (*e.g.*, reducción de la longitud y el diámetro del tubo interno) [316].

En los últimos años se han desarrollado y estudiado diferentes modelos de cámaras de nebulización con el fin de solucionar los inconvenientes que presenta la cámara de doble paso [321,322,324,333]. Los modelos de cámara de nebulización de paso simple y ciclón se explican brevemente a continuación.

1.2.3.3. Cámara de nebulización de paso simple

La *cámara de nebulización de paso simple* consiste en una conducción horizontal con forma cilíndrica o cónica a través de la cual se hace pasar el aerosol. La Figura I.2-41 muestra una fotografía de una cámara de nebulización de paso simple cónica fabricada de vidrio y con un volumen interno de 30 mL.

En las cámaras de paso simple la trayectoria del aerosol es mucho menos tortuosa que en las de doble paso. Las colisiones de las gotas contra las paredes internas de la cámara y la gravedad son las principales causas de pérdida del aerosol. El resultado es un transporte de gotas de mayor tamaño al plasma, lo cual puede conducir a un aumento de la señal analítica pero también a una degradación de la estabilidad-precisión de la señal [334] y al deterioro de las características térmicas del plasma como consecuencia de una carga excesiva de disolvente [335]. Por ello, se recomienda utilizar este tipo de cámara acoplada a micronebulizadores o nebulizadores que no necesiten un filtrado importante del aerosol (*i.e.*, que generen aerosoles muy finos) [335-339].



Figura I.2-41. Cámara de nebulización de paso simple.

Cuando se trabaja con nebulizadores convencionales (*e.g.*, el nebulizador convencional tipo Meinhard [329]) es necesario la introducción de una superficie de impacto para que las características del aerosol terciario sean las que requiere el plasma. En el caso particular del HHPN es obligatorio para que dicho nebulizador funcione [5,46] (ver Figura I.2-23). La Figura I.2-42 muestra una fotografía de una cámara de nebulización de paso simple con bola de impacto fabricada de vidrio y de 28 mL de volumen interno.



Figura I.2-42. Cámara de nebulización de paso simple con bola de impacto.

Un parámetro importante en el diseño de cámara de paso simple con bola de impacto es la distancia entre la punta del nebulizador y la bola de impacto, ya que de ella dependerá la capacidad de eliminar gotas de un tamaño determinado [340]. El nebulizador ultrasónico normalmente va acoplado a una cámara de nebulización de paso simple incluso trabajando a caudales líquidos altos, comprendidos entre 1 y 2.5 mL min⁻¹; no obstante, el aerosol se hace circular a través de un sistema de desolvatación antes de ser introducido en el plasma para reducir la carga de disolvente y no deteriorar sus características [341].

Trabajando con caudales de muestra muy bajos ($\leq 20 \mu\text{L min}^{-1}$) la cámara de paso simple puede considerarse como una cavidad de evaporación del disolvente del aerosol previa al plasma. El resultado, comparada con otras cámaras de nebulización,

es una mejora general en el comportamiento analítico y una reducción significativa en los efectos de matriz asociados a disolventes orgánicos y efectos transitorios relacionados con los ácidos inorgánicos [335,342,343]. Este hecho se ve favorecido con la tendencia actual de reducir el volumen interno de la cámara, con lo que también se consigue disminuir el tiempo de lavado y los tiempos de análisis [335]. Estas características hacen que la cámara de paso simple sea muy útil como interfase en sistemas HPLC-ICP-MS [223,328,329], CE-ICP-OES [339] y CE-ICP-MS [332,336].

I.2.3.4. Cámara de nebulización de tipo ciclón

En las cámaras de tipo ciclón (Figura I.2-43) el aerosol se introduce de forma tangencial a la pared de la misma y en su interior adquiere una trayectoria circular descendente. Este movimiento produce una fuerza centrífuga la cual actúa sobre las gotas y tiende a expulsarlas hacia las paredes internas de la cámara. Cuando el aerosol alcanza la base inferior de la cámara, cambia su dirección e inicia una nueva espiral ascendente concéntrica a la anterior hasta que las gotas alcancen la salida de la cámara que conecta con el inyector de la antorcha. Ambas espirales tienen el mismo sentido de giro [5].

En base a este principio se han diseñado multitud de modelos diferentes de cámaras de nebulización de tipo ciclón, como por ejemplo: de cono invertido [310], cilíndrica [344], esférica [65,310], Sturman-Master [345,346], rotatoria ("Rotary") [347,348] o de tipo vórtice [349]. Este último diseño es el más utilizado en la actualidad y se conoce comúnmente como *cámara de nebulización de tipo ciclón* o *ciclónica*. La Figura I.2-43(a) muestra una fotografía de una cámara ciclónica fabricada de vidrio y con un volumen interno de 50 mL.



Figura I.2-43. Cámaras de nebulización ciclónicas de vidrio de diferentes volúmenes internos: (a) 50 mL; (b) 44 mL; (c) 20 mL.

A pesar de la trayectoria circular del aerosol dentro de la cámara de tipo ciclón, el fenómeno dominante en el filtrado de las gotas gruesas son los impactos contra las paredes de la cámara [310]. El estudio teórico-experimental de este modelo de cámara de nebulización realizado por Schaldach *et. al.* [317] mediante CFD concluye que aproximadamente el 36.6% de la muestra es eliminada por impactar contra la pared situada justo enfrente de la punta del nebulizador, el 17.3% por impactar contra las paredes del resto del anillo de la cámara, el 29.5% por impactos contra el cono inferior y el 14.9% por impactos contra el cono superior. Tan solo el 2% de la muestra introducida en la cámara es capaz de atravesarla y alcanzar el plasma. Otra de las conclusiones obtenidas en dicho trabajo es que la cámara ciclónica presenta excelentes características de separación de tamaños de gota favoreciendo la eliminación de gotas con diámetro superior a 10 μm . Sin embargo, la geometría de esta cámara también elimina gotas útiles para el plasma y solo el 4.9% de las gotas generadas por el nebulizador con un diámetro inferior a 10 μm son capaces de atravesar la cámara. Por tanto, para mejorar el comportamiento de este tipo de cámaras sería necesaria una modificación de los parámetros geométricos [317]. Algunos de estos parámetros son: volumen interno y, presencia, posición y número de alerones en el anillo interior de la cámara. La presencia de alerones desvía el flujo recirculatorio propio del ciclón mejorando la eficiencia y reduciendo el tiempo de lavado de la cámara. Mediante CFD se optimizó la posición de un alerón y se evaluó el comportamiento de la cámara en ICP; el resultado fue una mejora de la eficiencia y una reducción del tiempo de lavado tanto para caudales líquidos convencionales como para microcaudales, aunque dicha mejora fue más marcada en el caso del micronebulizador. El diseño con tres alerones proporcionó una menor mejora en la eficiencia, pero consiguió reducir todavía más el tiempo de lavado lo que hace a este modelo muy útil para acoplamientos de técnicas basadas en ICP con técnicas de separación [318].

Actualmente existen en el mercado diferentes modelos de la cámara tipo ciclón en base al volumen interno, al diseño de su interior y al material del que están construidas. Así se dispone de cámaras ciclónicas de vidrio y de diferentes volúmenes internos: 50, 44 y 20 mL (Figura I.2-43); y de cámaras ciclónicas con tubo en el interior fabricadas en vidrio, también con diferentes volúmenes internos: 50, 44 y 20 mL (Figura I.2-44). El tubo central situado en el interior de estas últimas cámaras actúa como un segundo separador de gotas gruesas y el resultado final es una reducción del tamaño de gota medio del aerosol y de la carga de disolvente que llega al plasma [33], como consecuencia también se reduce el transporte de analito y la sensibilidad. Otro diseño de cámara ciclón es la cámara de nebulización con doble

ciclón con tubo en el interior fabricada en vidrio y con un volumen interno de 29 mL (Figura I.2-45). Todas las cámaras citadas tienen un pequeño alerón situado estratégicamente en el anillo interior de la cámara.



Figura I.2-44. Cámaras de nebulización ciclónicas con tubo en el interior de vidrio de diferentes volúmenes internos: (a) 50 mL; (b) 44 mL; (c) 20 mL.



Figura I.2-45. Cámara de nebulización de doble ciclón y tubo en el interior de vidrio.

En la cámara ciclón solo parte del aerosol impacta contra la pared lateral interna de la cámara mientras que el resto es introducido hacia el interior de la cámara donde no hay superficies de impacto. Por tanto, las pérdidas de muestra son menores que con la cámara de doble paso donde el nebulizador está situado dentro de un cilindro y todo el cono del aerosol impacta contra las paredes. Como consecuencia, la cámara de tipo ciclón genera aerosoles terciarios ligeramente más gruesos que la cámara de doble paso [350,351]. No obstante, su eficiencia de transporte es mayor [350,351] obteniéndose un comportamiento analítico superior [331,345,347,350-352], menores efectos interferentes [325,327], menores tiempos de lavado [326], una mayor tolerancia a trabajar con suspensiones [352] y un mejor comportamiento analítico también en técnicas acopladas como HPLC-ICP-OES [330], HPLC-ICP-MS [223,328] o CE-ICP-MS [332].

I.2.3.5. Cámaras de nebulización de volumen interno reducido

Es importante tener en cuenta que el rendimiento de los diferentes modelos de cámaras de nebulización dependerá también del tipo de nebulizador utilizado, de su caudal líquido y de su caudal gaseoso [318,353]. En la actualidad, el análisis de microvolúmenes de muestras líquidas es uno de los objetivos principales de investigación en técnicas de ICP-OES e ICP-MS (apartado I.2.2). Las cámaras de nebulización, al igual que los nebulizadores, han sufrido modificaciones en sus diseños para mejorar su comportamiento cuando se trabaja con microcaudales líquidos. El cambio principal ha sido una reducción de sus dimensiones (*i.e.*, reducción de su volumen interno) con el fin de mantener una buena eficiencia de transporte de aerosol al plasma y reducir los tiempos de lavado y total de análisis [324,326,332,333,343].

La cámara de nebulización de doble paso tiene un volumen interno de aproximadamente 100 mL. Cuando se utiliza acoplada a un micronebulizador, los tiempos de lavado y de análisis son muy largos, los efectos de matriz causados por ácidos y sales son más acusados y, en ocasiones, el comportamiento analítico puede estar por debajo de las especificaciones del instrumento utilizado [326,327]. A pesar de que diferentes estudios han demostrado que este modelo de cámara necesita una modificación en sus dimensiones y en su geometría [316,324] su diseño se ha mantenido inalterado, por lo que en la actualidad se utiliza fundamentalmente con nebulizadores convencionales que trabajan con caudales líquidos del orden de unos pocos mL por minuto. Rivals *et al.* [328] evaluaron una cámara de doble paso de 13 mL de volumen interno, pero las pérdidas de muestra eran muy grandes, y aunque se obtenía buena resolución en un sistema combinado HPLC-ICP-MS, la sensibilidad era muy baja.

La cámara de paso simple convencional presenta un volumen interno, en general, menor al de la cámara de doble paso o de tipo ciclón (30 mL aproximadamente). Su diseño hace que la trayectoria del aerosol sea sencilla permitiendo que este modelo de cámara no necesite cambios importantes para analizar micromuestras satisfactoriamente. Como se ha comentado anteriormente en el apartado I.2.3.3., el uso de cámaras de paso simple de volumen interno reducido aumenta la eficiencia de transporte, reduce los efectos de matriz y disminuye los tiempos de lavado y de análisis. Estas propiedades hacen a este modelo de cámara muy útil como interfase en técnicas acopladas. Actualmente, la miniaturización no solo afecta al sistema de introducción de muestras de las técnicas basadas en ICP sino también a las técnicas de separación acopladas a ellas (*i.e.*, cromatografía y electroforesis capilar). El volumen de muestra utilizado en técnicas de separación

líquida miniaturizadas como son nano-HPLC, μ CE y electrocromatografía capilar, la cual combina las características de la nano-HPLC y la CE, se reduce hasta alcanzar los microlitros y los submicrolitros por minuto. Por lo tanto, las interfases utilizadas para acoplar estas técnicas con un instrumento de ICP requieren un sistema de introducción de muestras de alta eficiencia y consumo total de la (micro)muestra. Estas interfases normalmente están constituidas por un micronebulizador y una cámara de nebulización de paso simple de volumen interno reducido (entre 5 y 8 mL, aproximadamente), la cual permite el transporte total de la muestra al plasma a caudales líquidos menores de $10\text{-}15 \mu\text{L min}^{-1}$ [354]. Mounicou *et al.* [355] han utilizado este tipo de interfase, con una cámara de paso simple de 5 mL, en un sistema SEC-CZE-ICP-MS para la especiación de Se en levaduras. Pröfrock *et al.* [195] emplearon una cámara de paso simple de 4 mL de volumen interno en un sistema capilar- y nano-LC-ICP-MS para el estudio del proceso de fosforilación de proteínas.

La reducción del volumen interno de la cámara de paso simple con bola de impacto en su interior también proporciona una menor dispersión de los picos cromatográficos. Kotrebai *et al.* [329] consiguieron duplicar la resolución obtenida en un sistema de HPLC-ICP-MS con una cámara de doble paso (97 mL) mediante la reducción del volumen interno de una cámara de paso simple desde 34 hasta 14 mL.

Las cámaras de nebulización tipo ciclón convencionales tienen un volumen interno comprendido entre 50 y 40 mL. La reducción de sus dimensiones para trabajar eficientemente a microcaudales líquidos ha dado lugar a la minicámara ciclónica de 20 mL de volumen interno, también llamada Cinnabar (Figura I.2-43(c)) [33]. A pesar de las diferencias en diseño y volumen interno, la cámara Cinnabar proporciona aerosoles terciarios y figuras de mérito (*i.e.*, sensibilidad, precisión, límites de detección) similares a la cámara de doble paso en ICP-OES [351] y ligeramente superiores en ICP-MS [356,357]. Sin embargo, la minicámara Cinnabar presenta tiempos de lavado mucho más cortos y menores efectos de matriz [351,357]. Comparado con otros sistemas de introducción de muestras líquidas utilizados en técnicas atómicas basadas en plasmas (*e.g.*, nebulizador convencional y cámara de doble paso, USN o nebulización directa), el conjunto micronebulizador y minicámara Cinnabar presenta ciertas ventajas como son: (i) resultados analíticos similares y/o superiores trabajando con microvolúmenes de muestra; (ii) más fácil de utilizar y; (iii) un menor coste [171,356]. La reducción en las dimensiones reduce también la dispersión, lo que hace a la minicámara Cinnabar muy útil como interfase en técnicas de HPLC-ICP-MS [328] y CE-ICP-MS [178-180].

La cámara de tipo ciclón con tubo en su interior y un volumen interno de 20 mL recibe el nombre comercial de Twinnabar (Figura I.2-44(c)), y combina las ventajas de

la cámara Cinnabar de bajo volumen interno y de la cámara Twister de baja carga de disolvente [33]. La cámara Twinnabar acoplada a un nebulizador convencional ha sido utilizada en el análisis de elementos traza en combustibles obteniéndose resultados satisfactorios [358].

En el desarrollo y optimización de las cámaras de nebulización, además de su geometría y volumen interno, también se ha estudiado el material de fabricación. Maestre *et al.* [350] evaluaron tres cámaras de nebulización ciclónicas fabricadas en diferentes materiales (vidrio, polipropileno (PP) y PTFE) concluyendo que las cámaras de vidrio y PP generaban aerosoles terciarios más gruesos y un mayor transporte de analito y disolvente que la cámara de PTFE; como consecuencia, las primeras proporcionaron mayores intensidades de emisión en ICP-OES y menores límites de detección. En general, la cámara ciclónica de vidrio presentó un comportamiento analítico superior que la de PP, aunque hay que hacer la salvedad de que sus volúmenes internos se diferenciaban en ~14.5 mL. Las cámaras de nebulización de plástico pueden trabajar con disoluciones de HF; sin embargo, en términos de efectos de memoria parecen ser menos apropiadas que las de vidrio ya que puede haber elementos que queden absorbidos en sus paredes [350].

Recientemente ha surgido el interés por los sistemas de introducción de muestras líquidas basados en la combinación de más de un nebulizador y/o cámara de nebulización.

Huxter *et al.* [359] han desarrollado un método de calibración en "paralelo" que consiste en la introducción de la muestra y el estándar de forma simultánea al plasma mediante el uso de dos sistemas independientes que trabajan en paralelo. Cada sistema está formado por un nebulizador neumático, el que transporta la muestra es de flujo cruzado y el que transporta el estándar de tipo concéntrico. La cámara de nebulización en ambos casos es de doble paso. Los dos sistemas están conectados al inyector de la antorcha mediante un adaptador en forma de "Y". La diferencia fundamental con el método de adición estándar tradicional es que la adición del estándar no se realiza a la muestra, sino en el tubo que transporta los aerosoles al plasma.

Gómez *et al.* [360] han evaluado un sistema de introducción de muestras líquidas provisto de dos nebulizadores para la generación de hidruros volátiles en ICP-OES. El sistema consiste en dos nebulizadores neumáticos (de flujo cruzado y concéntrico convencional) conectados a una cámara de nebulización de doble paso mediante un adaptador en forma de "T". Este sistema proporciona mejores SBRs, LDs y precisiones para la determinación de As, Hg, Sb y Se que nebulizadores convencionales como el ultrasónico o el de flujo cruzado. El nuevo sistema también

permite la determinación de elementos que no forman hidruros volátiles, aunque las figuras de mérito obtenidas son inferiores a las obtenidas con el sistema convencional.

Los beneficios de la calibración en paralelo [359] y del sistema de introducción de muestras con dos nebulizadores [360] se han combinado en una cámara ciclónica modificada la cual permite el uso simultáneo de dos micronebulizadores [361]. La Figura I.2-46 muestra una fotografía del sistema de introducción de muestras de doble nebulizador. Las figuras de mérito obtenidas son similares a las de un micronebulizador acoplado a una cámara de nebulización ciclónica convencional. Así, la sensibilidad y los límites de detección son mejorados mientras que la precisión empeora, probablemente debido a las turbulencias que se producen en el interior de la cámara cuando se mezclan los aerosoles de ambos micronebulizadores. Las interferencias no espectroscópicas, normalmente presentes cuando se trabaja con caudales líquidos bajos, son compensadas utilizando la técnica de calibración en paralelo. Dicho sistema ha sido utilizado con éxito para la determinación de As, Sb y Se mediante generación de hidruros [361].

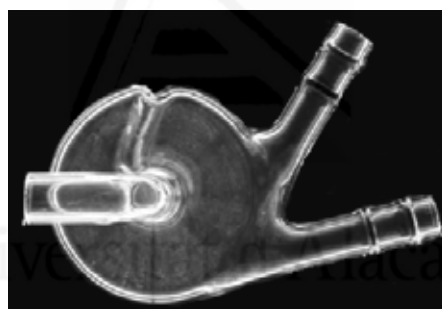


Figura I.2-46. Sistema de introducción de muestras de doble nebulizador (tomado de la referencia 361).

Recientemente Asfaw *et al.* [362] han desarrollado una cámara de nebulización con tres modos de funcionamiento: (i) nebulización, (ii) generación de vapor (hidruros o vapor frío) y, (iii) ambos juntos, modo doble. El sistema consiste en una cámara de nebulización de tipo ciclón fabricada en polipropileno y un nebulizador de flujo paralelo tipo Mira Mist (Figura I.2-47). La cámara ha sido modificada añadiéndole dos aberturas en el cuerpo fabricadas en PEEK. En total hay cinco orificios cada uno destinado a una función diferente: acople del nebulizador (posición 1), introducción de la muestra para la generación del vapor (posición 2), introducción de la disolución reductora (posición 3), conexión con el inyector de la antorcha (posición 4) y drenaje (posición 5). El sistema es resistente al HF y su comportamiento analítico es superior al de un sistema convencional en la determinación de As y Hg en el modo de generación de hidruros y de vapor frío, respectivamente. Para el resto de elementos,

en los modos de nebulización y doble, las figuras de mérito obtenidas son similares al sistema convencional en ICP-OES y ligeramente superiores en ICP-MS [362].

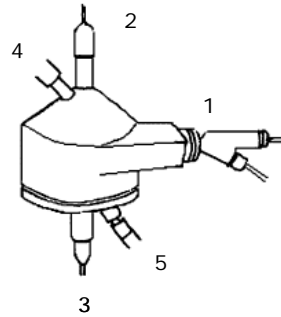


Figura 1.2-47. Sistema de introducción de muestras de modo triple: 1, acople del nebulizador; 2, introducción de la muestra para la generación del vapor; 3, introducción de la disolución reductora; 4, conexión con el inyector de la antorcha y; 5, drenaje (tomado de la referencia 362).

Otro sistema de introducción de muestras líquidas recientemente propuesto para ICP consiste en una asociación en serie de más de una cámara de nebulización. Olofsson *et al.* [363] han evaluado en ICP-MS la configuración en serie de una cámara de nebulización ciclónica acoplada a una de doble paso combinada con calentamiento mediante una lámpara de infrarrojos. El nebulizador utilizado fue un MicroMist. El sistema proporcionó un aumento en sensibilidad de aproximadamente 3 veces, pero los efectos de matriz fueron mucho más pronunciados. Krachler *et al.* [364] han evaluado en ICP-MS un sistema parecido al anterior, pero la cámara ciclónica era de PFA, la cámara de doble paso de PEEK y no utilizaban etapa de calentamiento. El nebulizador utilizado fue un Micronebulizador PFA. El resultado fue un sistema de introducción de muestras resistente al HF que, comparado con el sistema convencional, proporcionaba un aumento en sensibilidad de aproximadamente 3 veces para todo el intervalo de masas, y una mejora importante en la precisión especialmente para intensidades de la señal bajas [364].

I.2.4. SISTEMAS DE DESOLVATACIÓN

Los plasmas de acoplamiento inductivo son poco robustos frente a la carga de disolvente. Este hecho es de vital importancia cuando se utiliza una asociación nebulizador y cámara de nebulización de alta eficiencia. Estos sistemas transportan más analito, pero también más disolvente, lo que puede alterar significativamente las condiciones térmicas del plasma e incluso llegar a extinguirlo. Los sistemas diseñados para reducir la carga de disolvente reciben el nombre de *sistemas de desolvatación*.

Normalmente, los sistemas de desolvatación constan de dos etapas: (i) etapa de calefacción, en la cual se evapora parcial o totalmente el disolvente del aerosol y; (ii) una segunda etapa en la que se produce la eliminación del vapor de disolvente generado. No obstante existen sistemas de una sola etapa donde la eliminación del disolvente se lleva a cabo en una cámara de nebulización termostatazada. Actualmente, estos sistemas se utilizan básicamente en aplicaciones para ICP-MS [365-369].

Los sistemas utilizados para realizar las dos etapas de que consta un sistema convencional de desolvatación se pueden clasificar en [5,46]:

➤ Etapa de calefacción. La calefacción del aerosol se suele realizar en la cámara de nebulización o en una conducción situada justo a la salida de la misma. Esta etapa se puede llevar a cabo de dos formas diferentes:

- ▶ Calefacción indirecta. El aerosol se calienta únicamente mediante mecanismos de conducción-convección. Normalmente se utiliza una cinta o manta calefactora enrollada alrededor de la zona que se desea calentar.
- ▶ Calefacción directa. El aerosol se calienta mediante absorción directa de radiación. Los sistemas de calefacción por radiación utilizados son de radiación infrarroja, ultravioleta-visible y microondas [370-373].

➤ Etapa de eliminación del vapor de disolvente. El vapor de disolvente generado en la etapa de calefacción debe eliminarse por completo. Esta etapa pueda realizarse mediante diferentes mecanismos:

- ▶ Eliminación por condensación. El vapor de disolvente se elimina mediante mecanismos de conducción-convección, es decir, la condensación del disolvente se produce de forma indirecta. El aerosol caliente formado por las partículas secas y el vapor del disolvente se hace circular a través de conducciones a baja temperatura enfriadas externamente. Estos sistemas son los más utilizados en la eliminación de disolvente y existen diferentes diseños: (i) condensadores convencionales de tipo Friedrich, Liebig, etc.; (ii) condensador por efecto Peltier; (iii) condensador criogénico. Estos sistemas de condensación pueden acoplarse para realizar una condensación

en *dos etapas*.

- ▶ Eliminación mediante extracción. El vapor de disolvente se elimina mediante mecanismos de extracción sin necesidad de condensarlo. El sistema más utilizado son las *membranas desolvadoras* donde el disolvente se elimina por permeabilidad a través de una membrana. Tanto la selectividad como el mecanismo por el cual tiene lugar el paso del vapor a través de la membrana dependen del polímero utilizado. Los tipos de membrana comúnmente utilizados son dos [374]: (i) *membranas microporosas*, fabricadas con silicona o teflón (polímeros de configuración microporosa) en las que el vapor del disolvente difunde a través de los microporos de la misma; (b) *membranas selectivas (químicas)*, el polímero más utilizado para su fabricación es un derivado del Teflón y recibe el nombre comercial de Nafión, son membranas sin poros en las que el paso del vapor del disolvente a su través se realiza por un mecanismo de solución-difusión sobre determinados centros activos de la misma. Otro sistema menos utilizado es la *célula de ácido sulfúrico* (la eliminación del vapor de agua se realiza mediante un desecador de ácido sulfúrico concentrado) [374,375].

El sistema de introducción de muestras (nebulizador-desolvador) *Mistral* fue introducido en el mercado por VG Elemental. Este sistema, normalmente utilizado con nebulizadores neumáticos, consiste en una cámara de nebulización calentada por radiación infrarroja y dos etapas de condensación, la primera mediante agua refrigerada y la segunda mediante efecto Peltier [46]. Schrön *et al.* [376] evaluaron el sistema de introducción de muestras *Mistral* para el análisis de aguas de diferente mineralización mediante ICP-OES, obteniendo mejores límites de detección que con un sistema convencional.

El uso de membranas desolvadores en la etapa de eliminación del disolvente no solo mejora el comportamiento analítico del sistema de introducción de muestras tanto en ICP-OES como en ICP-MS, al mismo tiempo reduce los pulsos procedentes de la nebulización [89] y las interferencias tanto en ICP-OES [201,377,378] como en ICP-MS [379]. En la actualidad, existen en el mercado diferentes sistemas de desolvación basados en el uso de membranas. Entre ellos se encuentran el "*High.Efficiency Sample Introduction System* (HESIS) [380], MCN6000 [197,214-217], Aridus [197,218,381,382], APEX-Q [383,384], y el desolvador de doble membrana (*Double Membrane Desolvator*, DMD) [385-387].

Los nebulizadores convencionales que requieren el uso de un sistema de desolvatación son el TN [87-91,95], el HHPN [107-117] y el USN [118-124,131-152]. Otros nebulizadores como el MAK [48] y el de vidrio fritado [69] han sido acoplados a un sistema de desolvatación y evaluados en las técnicas MIP-AAS y He-ICP-MS, respectivamente. En ambos casos, el uso de un sistema de desolvatación resultó ser de gran utilidad ya que se trata de sistemas muy sensibles a la carga de disolvente.

La desolvatación constituye un paso esencial cuando se trabaja con disolventes orgánicos, tanto en ICP-OES como en ICP-MS, sobre todo cuando se utilizan nebulizadores de alta eficiencia y alto consumo. Una solución a este problema puede ser el uso de un micronebulizador acoplado a sistema de desolvatación, ya que con dicha asociación se consigue aumentar la sensibilidad (transporte de analito) y reducir las interferencias aun trabajando con microcaudales. No obstante, la desolvatación podría eliminarse utilizando caudales líquidos menores de $10 \mu\text{L min}^{-1}$ [46].

Hasta el momento se han comentado los beneficios de los sistemas de desolvatación, pero también hay que indicar que presentan importantes problemas como son: (i) su coste elevado; (ii) son más complicados de manejar; (iii) pueden presentar importantes efectos de memoria [87,95,214]; (iv) pueden obturarse cuando se trabaja con disoluciones de elevado contenido salino o gran viscosidad [388] y; (v) puede producirse la descomposición térmica y/o pérdida del analito [125,126,216,217,260].

De todos los mecanismos de nebulización indicados en la Tabla I-1 el más utilizado para la introducción de muestras líquidas en ICP es la nebulización neumática. Este tipo de nebulización no ha dado lugar a los comportamientos analíticos más satisfactorios desde el punto de vista de la sensibilidad y los límites de detección, pero presenta otras ventajas frente al resto de mecanismos que han hecho que la atención de los investigadores haya estado en gran parte centrada en el perfeccionamiento y desarrollo de nebulizadores neumáticos. Como consecuencia, la nebulización neumática es la que presenta el mayor número de diseños diferentes de nebulizadores. De todos los nebulizadores neumáticos descritos en el apartado I.2.1.1. los más utilizados en técnicas analíticas basadas en ICP son los nebulizadores neumáticos concéntricos de vidrio. No obstante, presentan ciertos problemas como son:

✦ *Eficacia de nebulización muy baja*; nebulizan el 100% de la muestra líquida que se bombea, pero las eficiencias de transporte de analito al plasma son muy bajas (normalmente comprendidas entre un 1 y un 5%).

- ▣ *Inestabilidad en la generación del aerosol*; las inestabilidades durante la nebulización producen un deterioro de la precisión de las medidas y pueden ser debidas a: (i) cambios en la velocidad de generación del aerosol debidos a variaciones en el caudal de muestra, procesos de renebulización y cambios en la geometría de la interacción gas-líquido; (ii) cambios en la densidad de gotas del aerosol debidos a turbulencias en la corriente gaseosa [5] y; (iii) vibraciones del capilar de aporte de la muestra debidas a la fragilidad del nebulizador o a la corriente gaseosa.
- ▣ *Intervalo de parámetros físicos reducido*; para funcionar correctamente deben trabajar dentro de intervalos de caudal líquido y gaseoso delimitados los cuales están determinados por su geometría y dimensiones.
- ▣ *Elevado consumo de muestra*; consumen cantidades de muestra relativamente grandes (entre 1 y 3 mL min⁻¹) limitando su aplicación cuando se dispone de volúmenes de muestra pequeños debido a su escasez o elevado coste.
- ▣ *Presiones elevadas*; los nebulizadores neumáticos de alta eficiencia presentan un comportamiento analítico superior al resto, pero necesitan presiones elevadas por lo que requieren conexiones especiales para garantizar la seguridad y en ocasiones un suministro extra de argón para la nebulización. Esto hace que sean más frágiles, más complicados de manejar y tengan un coste superior.
- ▣ *Fragilidad*; normalmente están formados por una única pieza de vidrio con tubos concéntricos muy finos lo que transfiere una gran fragilidad al elemento, además de no poder nebulizar disoluciones que contengan HF.
- ▣ *Problemas de bloqueo*; se bloquean fácilmente cuando se trabaja con disoluciones de elevado contenido salino o muy viscosas.

Actualmente, mediante una selección adecuada de los diferentes componentes de un sistema de introducción de muestras líquidas (*i.e.*, nebulizador, cámara de nebulización y, si se requiere, sistema de desolvatación) se puede analizar casi cualquier tipo de muestra líquida.

No obstante, en base a las respectivas y diferentes limitaciones de cada sistema, se puede concluir que el estado actual de la técnica pone de manifiesto la necesidad de desarrollar, estudiar y evaluar nuevos sistemas de introducción de muestras. Esta necesidad se basa fundamentalmente en el desarrollo de nuevos nebulizadores y/o micronebulizadores.

I.3. TECNOLOGÍAS "FLOW FOCUSING" Y "FLOW BLURRING"

La mayoría de los nebulizadores utilizados en espectrometría atómica analítica provienen de diseños ya empleados en aplicaciones ingenieriles, los llamados *atomizadores* [4]. Para su adaptación a las técnicas atómicas ha sido necesaria una serie de modificaciones en su diseño con el fin de cumplir los requisitos impuestos por la técnica analítica concreta (*e.g.*, caudales líquidos y gaseosos para técnicas de ICP). Los diferentes tipos de nebulizadores (apartado I.2.1.) surgen como resultado de la búsqueda de un nebulizador único y universal, el cual fuera capaz de trabajar eficazmente con cualquier tipo de muestra y en diferentes condiciones de trabajo proporcionando un alto rendimiento analítico. Sin embargo, como se ha comentado anteriormente, cada una de las técnicas de nebulización presenta ciertas limitaciones.

En el presente apartado se introducen dos nuevas tecnologías de nebulización, que al igual que los casos anteriores fueron desarrolladas para aplicaciones ingenieriles. En base a sus exclusivas propiedades y a las buenas características de los aerosoles que generan, estas tecnologías han despertado el interés de analíticos para su uso en técnicas de plasma, donde el rendimiento de los instrumentos depende de manera importante de las características de los aerosoles.

I.3.1. TECNOLOGÍA "FLOW FOCUSING"

La tecnología "*Flow Focusing*" (FF) se basa en el fenómeno de *microenfocamiento capilar* descubierto en 1994 por el Dr. Alfonso Gañán-Calvo (Universidad de Sevilla) y patentado en 1997 [389].

Los dispositivos "*Flow Focusing*" se basan en la formación de una microvena estacionaria de un fluido "enfocado" en el núcleo de una corriente laminar de otro fluido "enfocante" altamente acelerado. La configuración básica de estos dispositivos consiste en un capilar fino perfectamente alineado con un orificio realizado en una lámina delgada. Cuando el fluido sale del capilar es enfocado por otro fluido circundante formando una microvena que atraviesa el orificio sin tocarlo. Bajo ciertas condiciones se consigue una vena fina, estable, reproducible y controlable que rompe produciendo una nebulización monodispersa.

Dependiendo de la naturaleza de ambos fluidos se pueden considerar las siguientes configuraciones "*Flow Focusing*" [390]:

1. *Gas-Líquido*. El fluido enfocado es una corriente líquida y el fluido enfocante es una corriente gaseosa, obteniéndose como resultado la generación de un aerosol (*i.e.*, conjunto de gotas líquidas suspendidas en una corriente gaseosa).
2. *Líquido-Gas*. El fluido enfocado es una corriente gaseosa y el fluido enfocante es una corriente líquida. Como resultado se obtiene la generación de burbujas (*i.e.*, una capa de líquido que rodea a un núcleo esférico de gas).
3. *Líquido-Líquido*. El fluido enfocado es un líquido inmisible con el líquido enfocante. Con esta configuración se obtienen partículas esféricas donde una capa de líquido rodea a núcleos formados por otro líquido inmisible con el anterior.
4. *Compuesta*. En esta configuración se tienen dos corrientes de líquidos inmiscibles entre sí que salen en disposición concéntrica y que son a su vez enfocados por una corriente de gas a presión. De esta forma se generan microcápsulas con paredes de espesor controlable mediante una adecuada selección de la relación de caudales de todas las corrientes.

En los análisis de espectrometría atómica analítica la muestra normalmente se encuentra en estado líquido y se transporta hasta la fuente de atomización en forma de aerosol. Por ello, en el desarrollo de los nebulizadores analíticos "Flow Focusing", para su aplicación en técnicas basadas en ICP, se utilizó la configuración "Flow Focusing" gas-líquido (la muestra líquida se introduce mediante bombeo y, cuando sale del capilar, es enfocada hacia el orificio de la lámina mediante una corriente gaseosa).

I.3.1.1. Mecanismo de nebulización "Flow Focusing"

La Figura I.3-1 muestra un esquema del diseño de la punta de un nebulizador "Flow Focusing" con configuración gas-líquido. Los parámetros indicados se definen como: R_o , radio del capilar de suministro de la muestra líquida; H , distancia entre el capilar de la muestra y la lámina donde se encuentra el orificio de salida de la vena líquida (aerosol); L , espesor de la lámina y; D , diámetro del orificio de salida de la vena líquida (aerosol). El capilar de la muestra está perfectamente alineado con el orificio de la lámina siendo las dimensiones de estos parámetros del orden de cientos de micras.

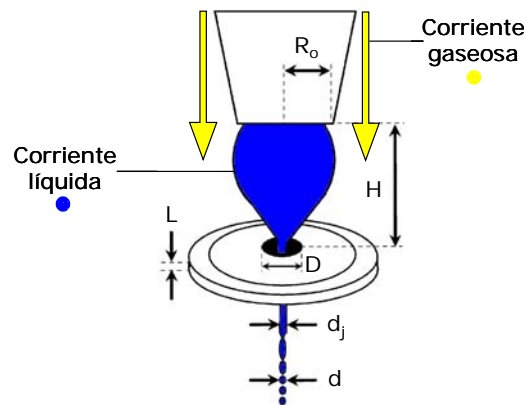


Figura I.3-1. Esquema de la punta de un nebulizador "Flow Focusing" con configuración gas-líquido.

La muestra líquida se introduce mediante bombeo y cuando ésta alcanza la punta del capilar se alarga hacia el orificio de la lámina a través del cual fluye una corriente gaseosa. El líquido desarrolla una forma cuspide a una distancia crítica del orificio cuando la presión aplicada, tanto al líquido como al gas enfocante, a través del orificio supera suficientemente la fuerza de tensión superficial (γ). Bajo estas condiciones, si se suministra un caudal líquido constante y estable, se alcanza un estado estacionario que promueve la formación de una microvena líquida estacionaria de diámetro d_j . Dicha microvena será estable a lo largo de una distancia más allá del orificio, que puede ir entre varias decenas de micras o unos pocos milímetros dependiendo del caudal líquido, de d_j y de los números de Reynols y de Weber de la corriente gaseosa. Finalmente, la vena líquida rompe por inestabilidad capilar generando el aerosol [391].

El mecanismo de nebulización Flow Focusing presenta la ventaja de poder controlar las características del aerosol primario generado, *i.e.*, tamaño y distribución de tamaño de las gotas. Esta propiedad se debe al control que se tiene sobre el diámetro de la microvena líquida generada y su modo de rotura en base a una serie de variables externas fácilmente controlables, como son los parámetros geométricos D y H , y los parámetros físicos Q_l y Q_g (ΔP_g). Para asegurar la correcta formación de la microvena y su posterior patrón regular de rotura se deben cumplir las siguientes condiciones [381,382]:

- ✓ El *número de Bond* (B_o , Ecuación I-4), el cual valora la importancia relativa de la fuerza de gravedad y las fuerzas de tensión superficial, debe ser mucho menor que la unidad. Este hecho se cumple siempre que el parámetro D tenga valores menores a $250 \mu\text{m}$ y permite despreciar los efectos de la fuerza de gravedad sobre el diámetro de la vena líquida (d_j).

$$B_o = \frac{\rho_l g D^2}{\gamma} \ll 1 \quad \text{Ecuación I-4}$$

donde ρ_l es la densidad del líquido, γ es la tensión superficial, g es la fuerza de la gravedad y D es el diámetro del orificio.

- ✓ El *número de Weber* (We , Ecuación I-5), el cual valora la importancia relativa de las fuerzas debidas al incremento de presión (ΔP_g) y la tensión superficial, debe ser mayor que la unidad. Esto asegura que la tensión superficial es despreciable frente a la energía cinética.

$$We = \frac{1/2 \rho_g v_g^2 d_j}{\gamma} \approx \frac{d_j \Delta P_g}{\gamma} \gg 1 \quad \text{Ecuación I-5}$$

donde v_g es la velocidad del gas en el orificio.

Para poder definir la expresión del diámetro de la vena líquida se supone que toda la energía potencial que se introduce en forma de incremento de presión (ΔP_g), y que sufre el gas al atravesar el orificio, se transforma en energía cinética del líquido. Sin embargo, la transformación de energía no es completa ya que parte de la misma se invierte en crear superficie cuando se disminuye el diámetro de la vena líquida al atravesar el orificio (aumento de la relación superficie/volumen). No obstante, dicha suposición es bastante aproximada aunque el número de Weber no sea mucho más grande que la unidad. Además, se debe considerar que tampoco interesan flujos con números de Weber altos ya que aumentan la polidispersión de las gotas el aerosol (apartado I.3.2.)

- ✓ El *número de Ohnesorge* (Oh , Ecuación I-6), el cual valora la importancia relativa de las fuerzas de viscosidad y de tensión superficial, debe ser menor que la unidad. Si se cumple que $We > 1$, la tensión superficial es despreciable frente a la energía cinética. Esta condición es suficiente para establecer que $Oh < 1$ asegurando lo mismo para la viscosidad, *i.e.*, la viscosidad es despreciable frente a la energía cinética.

$$Oh = \frac{\eta_l}{(\rho_l \gamma d_j)^{1/2}} \quad \text{Ecuación I-6}$$

donde η_l es la viscosidad.

- ✓ *Régimen laminar.* El flujo de gas que pasa a través del orificio debe presentar un régimen laminar. La velocidad del gas que circula a través del orificio es muy elevada debido a que el área de dicho orificio es muy pequeña. Para evitar que velocidades tan altas del gas establezcan un régimen turbulento y perturben la vena líquida, se tiene que asegurar que el gas esté sufriendo una intensa aceleración en el orificio y que éste sea suficientemente pequeño.

La fuerza de tensión superficial actúa como resistencia al movimiento, de manera que cuanto más importante es, menos energía se transfiere a la vena líquida. Por lo tanto, existe un límite inferior teórico del número Weber que se alcanza cuando la energía cedida a la vena líquida es compensada por la fuerza de tensión superficial. En este estado, la fuerza de tensión superficial es del mismo orden que la energía cinética del gas y, por tanto, $We = 1$. Aplicando dicha condición se obtiene, para un ΔP_g dado, el *caudal líquido mínimo* (Q_0 , Ecuación I-7) que se puede nebulizar de forma estable y el *diámetro mínimo* de la vena líquida (d_0 , Ecuación I-8) que se alcanza en esas condiciones.

$$Q_0 = \left(\frac{\gamma^4}{\rho_l \Delta P_g^3} \right)^{1/2} = \left(\frac{\gamma d_0^3}{\rho_l} \right)^{1/2} \quad \text{Ecuación I-7}$$

$$We = \frac{d_j \Delta P_g}{\gamma} = 1 \Rightarrow d_0 = \frac{\gamma}{\Delta P_g} \quad \text{Ecuación I-8}$$

Por lo tanto, mientras el caudal líquido suministrado sea superior al caudal líquido mínimo ($Q_l > Q_0$) se puede asegurar que $We > 1$.

La validez de la expresión del diámetro de la vena líquida (d_j) pasa por despreciar el efecto de la fuerza de viscosidad sobre el menisco del líquido frente a la energía cinética que adquiere por causa del gradiente de presión ΔP_g . El término viscoso axial es del orden de $O[\eta_l Q_l / D^2 d_j^2]$, puesto que el parámetro D es la distancia característica asociada con el flujo de gas en la entrada del orificio tanto en

la dirección radial como en la axial. En las situaciones reales, este término es muy pequeño comparado con ΔP_g siempre que $\Delta P_g \gg (\eta_l^2 / D^2 \rho_l)$. Además, si $Q_l \gg Q_0$, se puede asegurar que $We > 1$ y, por tanto, que $Oh < 1$ [390,391]. Esto significa que las fuerzas de tensión superficial y viscosidad son despreciables frente a la energía cinética.

Bajo estas condiciones, el flujo líquido es cuasi-isentrópico (*i.e.*, no hay disipación térmica) al contrario de lo que ocurre con la mayoría de los flujos micrométricos. Por tanto, integrando desde la región de remanso de ambos fluidos hasta la salida, se obtiene una expresión simple del diámetro de la vena líquida:

$$d_j = \left(\frac{8\rho_l}{\pi^2 \Delta P_g} \right)^{1/4} Q_l^{1/2} \quad \text{Ecuación I-9}$$

Para un valor dado de ΔP_g , la expresión de d_j (Ecuación I-9) es independiente de los parámetros geométricos (*e.g.*, D , H , $2R_0$ y L), de la viscosidad del líquido y del gas, y de la tensión superficial en la interfase gas-líquido [390,391].

I.3.1.2. Características del aerosol “Flow Focusing”

Una vez que la vena líquida atraviesa el orificio de salida, la presión del líquido P_l , al igual que la del gas P_g , se vuelve prácticamente constante en la dirección axial. Como consecuencia, el diámetro de la vena líquida permanece constante durante una distancia de unos pocos milímetros hasta el punto dónde rompe por inestabilidad capilar. Como se ha comentado anteriormente, la vena líquida formada muestra un comportamiento robusto siempre que la ΔP_g que sufre el gas sea suficientemente grande comparada con la máxima fuerza de tensión superficial [391].

Cuando la vena líquida se rompe pueden observarse diferentes modos de rotura dependiendo del número de Weber. Aunque los intervalos de los valores de We no están del todo claros, y varían según algunos patrones adicionales, se puede observar que a bajos números de We la fuerza predominante es la tensión superficial. Este hecho provoca que la rotura de la vena líquida se parezca a la rotura de Rayleigh pura. Bajo estas condiciones, la longitud de onda de la rotura en gotas es aproximadamente 4.5 veces el diámetro de la vena líquida ($\sim 4.5 d_j$). Igualando el volumen de un cilindro de diámetro $4.5 d_j$ al de una esfera de diámetro d_g , se

generan gotas de diámetro $d_g = 1.89d_j$. Si se utiliza la expresión que "Flow Focusing" ofrece para el diámetro de la vena líquida en la Ecuación I-8 y se sustituye d_0 , se puede calcular el tamaño de gota generada en el caso teórico de que el modo de rotura de la vena líquida fuera Rayleigh pura [390]:

$$d_j = 0.95We d_0 \Rightarrow d_{Rayleigh} = 1.89d_j = 1.79Wed_0 \quad \text{Ecuación I-10}$$

Como se ha comentado anteriormente, "Flow Focusing" presenta un límite inferior teórico para $We = 1$. Por lo tanto, la nebulización "Flow Focusing" no puede generar aerosoles mediante el modo de rotura de Rayleigh pura. No obstante, hasta valores de We cercanos a 8 la fuerza de tensión superficial es la dominante y experimentalmente se observa que el modo de rotura de la vena líquida genera gotas cuyos diámetros se ajustan con bastante precisión a la rotura de Rayleigh pura. Los aerosoles generados mediante este modo de rotura se caracterizan por una gran monodispersión. La Figura I.3-2 muestra las características del aerosol generado por el mecanismo "Flow Focusing" mediante la representación del tamaño de gota y su dispersión en función del número de Weber [390].

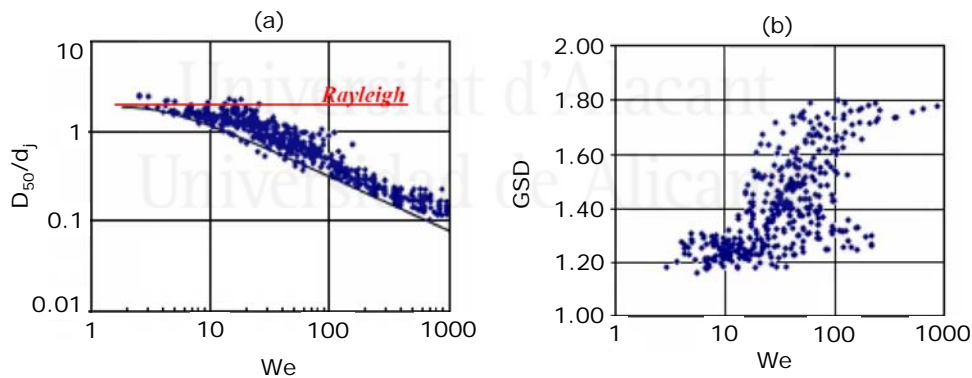


Figura I.3-2. Características del aerosol Flow Focusing: (a) tamaño de gota en función de We , (b) dispersión del tamaño de gota en función de We (Geometrical Standard Deviation, GSD) (tomado de la referencia 381).

Cuando $We > 8$ las fuerzas aerodinámicas de la corriente gaseosa comienzan a tener importancia y transfieren parte de su energía cinética a la vena líquida. Este fenómeno produce una reducción de la longitud de onda de rotura y, por tanto, del tamaño de gota del aerosol generado. Como consecuencia, la predicción de Rayleigh proporciona tamaños de gota mayores a los reales (Figura I.3-2(a)).

En base a la dispersión de los tamaños de gota (Figura I.3-2(b)) se puede fijar un valor crítico del número de Weber el cual determinará el modo de rotura de la vena líquida y las características del aerosol generado. El valor del *número de Weber crítico* (We_c) oscila entre 12 y 15. De modo que [382]:

- Para flujos gaseosos cuyo número de Weber está por debajo del valor crítico ($We < We_c \sim 12-15$) las fuerzas aerodinámicas del gas generan ciertas perturbaciones que provocan un modo de rotura de la vena líquida axisimétrico. La Figura I.3-3 muestra un ejemplo de modo de rotura axisimétrico para un nebulizador "Flow Focusing" cuyos parámetros geométricos son $d_j = 46 \mu\text{m}$, $D = 150 \mu\text{m}$ y $L = 100 \mu\text{m}$; y cuyos parámetros físicos son $\Delta P_g = 4.67 \text{ KPa}$ y $Q_l = 4.9 \mu\text{L s}^{-1}$. El líquido nebulizado es agua. Como consecuencia de la rotura axisimétrica (Figura I.3-3(b)) se obtiene un aerosol primario caracterizado por su elevada monodispersión (Figura I.3-3(c)), siempre y cuando las fluctuaciones del gas no favorezcan la coalescencia de las gotas.

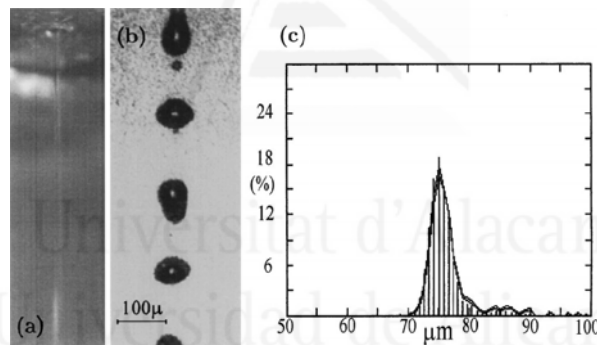


Figura I.3-3. Modo de rotura de la vena líquida axisimétrico ($We < We_c \sim 12-15$): a) vista de la microvena líquida cerca del orificio de salida; b) vista de la zona de ruptura de la vena líquida; c) distribución de tamaño de las gotas del aerosol, desviación estándar relativa = 6.7% (tomado de la referencia 390).

- Para flujos gaseosos cuyo número de Weber está por encima del valor crítico ($We > We_c \sim 12-15$) las perturbaciones generadas por el gas son no-axisimétricas provocando un modo de rotura helicoidal acoplado con el axisimétrico. Se ha observado que para números de Weber comprendidos entre 15 y 20 se produce una etapa de transición entre los modos de rotura axisimétrico y no-axisimétrico, siendo la rotura de la vena líquida totalmente turbulenta para $We > 20$. La Figura I.3-4 muestra un ejemplo de modo de rotura no-axisimétrico para un nebulizador "Flow Focusing" cuyos parámetros geométricos son $d_j = 46 \mu\text{m}$, $D = 150 \mu\text{m}$ y $L = 100 \mu\text{m}$; y

cuyos parámetros físicos son $\Delta P_g = 32.4 \text{ KPa}$ y $Q_l = 8.2 \mu\text{L s}^{-1}$. El líquido nebulizado es agua. El aerosol primario generado a partir del modo de rotura de la vena líquida no-axisimétrico (Figura I.3-4(b)) se caracteriza por una elevada polidispersión (Figura I.3-4(c)).

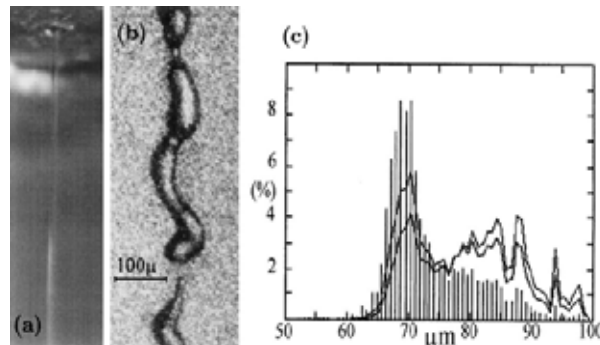


Figura I.3-4. Modo de rotura de la vena líquida no-axisimétrico ($We > We_c \sim 12-15$): a) vista de la microvena líquida cerca del orificio de salida; b) vista de la zona de ruptura de la vena líquida; c) distribución de tamaño de las gotas del aerosol, desviación estándar relativa = 16.5% (tomado de la referencia 390).

El modo de rotura no-axisimétrico genera un aerosol polidisperso, sin embargo, se obtienen tamaños de gota menores que con la rotura axisimétrica. Por tanto, dependiendo del uso que se vaya a dar a la tecnología "Flow Focusing", es conveniente determinar un valor o intervalo de valores para el número Weber. El aerosol ideal para técnicas de espectrometría atómica analítica basadas en ICP se caracteriza por tamaños de gota pequeños y elevada monodispersión. Por ello, es conveniente escoger valores de parámetros físicos y geométricos que favorezcan la formación de venas líquidas de diámetro lo más pequeño posible y que permitan trabajar con números de Weber también pequeños.

La tecnología "Flow Focusing" genera un aerosol primario fino, estable, monodisperso, reproducible y controlable. Todas estas propiedades se consiguen siempre que se realice una selección adecuada de los parámetros geométricos de la punta del nebulizador y de los parámetros físicos de la nebulización. A pesar de que las dimensiones de los parámetros geométricos pueden variar dentro de un intervalo relativamente amplio obteniéndose resultados cualitativamente similares, se deben escoger valores que generen aerosoles primarios con características lo más cercanas a las deseadas.

Selección de los parámetros geométricos [392]. Los parámetros geométricos que tienen mayor influencia en las características del aerosol "Flow Focusing" son el

diámetro del orificio D y la distancia H entre el capilar de muestra y el orificio. Una selección óptima de los parámetros D y H depende del intervalo del diámetro de gota deseado:

$$10d \leq D \leq 30d \quad \text{Ecuación I-11}$$

$$0.5D \leq H \leq 1.5D \quad \text{Ecuación I-12}$$

Selección de los parámetros físicos [392]. El valor de ΔP_g (determinado por la presión aplicada al dispositivo que también fijará el Q_g) dependerá del número de Weber seleccionado, el cual determinará la monodispersión del aerosol y el diámetro de gota deseado (d). Para que la generación de la microvena líquida y su posterior rotura se produzca de un modo estable generando un aerosol monodisperso, es recomendable que las fuerzas dinámicas que actúan sobre la microvena no superen en 10 veces, aproximadamente, la fuerza de tensión superficial. La relación entre ambas fuerzas viene dada por el número de Weber, por lo que se recomienda que $We < 10$. Consecuentemente, para un valor de diámetro de gota d deseado, el valor de ΔP_g máximo que puede aplicarse viene dado por la Ecuación I-13:

$$We = \frac{d \Delta P_g}{\gamma} \leq 10 \Rightarrow \Delta P_g \leq 10 \frac{\gamma}{d} \quad \text{Ecuación I-13}$$

El diámetro de gota en el régimen monodisperso viene dado por la expresión:

$$d \cong 1.3 \left(\frac{\rho_l}{\Delta P_g} \right)^{1/4} Q_l^{1/2} \quad \text{Ecuación I-14}$$

Sustituyendo la Ecuación I-13 en la Ecuación I-14 se deduce que para el diámetro de gota deseado, el caudal líquido óptimo (Q) puede calcularse mediante la expresión:

$$Q \approx 2 \left(\frac{\gamma d^3}{\rho_l} \right)^{1/2} \quad \text{Ecuación I-15}$$

A pesar de los valores que se obtengan de las ecuaciones indicadas, se deben tener en cuenta las consideraciones siguientes [392]:

- Es conveniente trabajar con presiones de gas lo más pequeñas posibles dentro del intervalo fijado para cada aplicación. Presiones supersónicas promueven la formación de ondas de choque en los alrededores del orificio de salida que pueden perturbar la estabilidad de la formación de la vena y de su rotura.

- Siempre que sea posible, se recomienda trabajar con un caudal líquido lo más próximo al mínimo Q_1 para el cual el régimen se mantiene estable (*i.e.*, formación de una vena líquida estable). Este Q_1 mínimo depende de la geometría de la punta del nebulizador, fundamentalmente de la distancia H . El Q_0 puede calcularse a partir de la Ecuación I-7.

- Para obtener una monodispersión elevada es conveniente no superar cierto caudal líquido, el cual viene dado por $Q_{\max} \approx 440Q_0$. Dentro del intervalo de parámetros geométricos previamente establecido, el caudal líquido mínimo para un régimen estable siempre será menor que Q_{\max} .

La tecnología "Flow Focusing" se considera nebulización neumática ya que el aerosol se genera por la interacción entre una corriente líquida y otra gaseosa. No obstante, el mecanismo a través del cual se genera el aerosol difiere del mecanismo neumático que utilizan los nebulizadores descritos en apartados anteriores (Apartado I.2.1.1.). Las características de la nebulización "Flow Focusing" frente a la convencional indican que la fabricación de nebulizadores neumáticos "Flow Focusing" puede significar una mejora importante en el rendimiento analítico de las técnicas espectroscópicas atómicas basadas en ICP. De entre estas propiedades cabe destacar las siguientes:

- ✓ El aerosol está formado por gotas muy finas y presenta una elevada monodispersión, creando la expectativa de altas eficiencias de transporte de aerosol (analito) al plasma.
- ✓ El tamaño de gota y la dispersión del aerosol pueden controlarse utilizando ecuaciones sencillas que fijarán los parámetros geométricos y físicos, por lo que se obtiene un aerosol primario controlable y reproducible.
- ✓ Un nebulizador "Flow Focusing" puede trabajar en un amplio intervalo de caudales líquidos y gaseosos sin riesgo al deterioro o rotura del mismo, y manteniendo la calidad del aerosol generado. Además, cualquier líquido puede ser nebulizado debido a la universalidad del principio de microenfocamiento capilar [391]. El tipo de muestra compatible solo está limitado por la resistencia química del material utilizado en la fabricación del nebulizador.

- ✓ El mecanismo de nebulización "Flow Focusing" se basa en el enfocamiento de una microvena líquida que pasa a través de un orificio de tamaño reducido sin tocar las paredes. Este hecho reduce la posibilidad de que se depositen partículas en la punta del nebulizador, lo que también reduce el riesgo de bloqueo del nebulizador cuando se trabaja con disoluciones de elevado contenido salino o muy viscosas. Además, como no existe contacto entre el líquido y el orificio de la placa, los esfuerzos cortantes ejercidos sobre la muestra son mínimos, de manera que un dispositivo "Flow Focusing" puede aplicarse a muestras que contengan partículas o moléculas frágiles (aplicaciones médicas y biológicas) [390,393].
- ✓ La tecnología "Flow Focusing" en sus múltiples configuraciones presenta un gran número de aplicaciones variadas, como por ejemplo combustión, inhaladores de medicamentos, producción de polvos para sinterización, refrigeración evaporativa (humidificadores) [393-395].
- ✓ La tecnología "Flow Focusing" puede acoplarse con la técnica de Electro spray combinando las ventajas de ambas. El resultado es un procedimiento de nebulización que genera aerosoles ultrafinos [396].

I.3.2. TECNOLOGÍA "FLOW BLURRING"

La tecnología "*Flow Blurring*" (FB) surge a partir de la evolución de la tecnología "Flow Focusing". Al igual que la anterior, "Flow Blurring" fue descubierta por el Dr. Alfonso Gañán-Calvo y desarrollada por su grupo de investigación en la Universidad de Sevilla. Actualmente, la empresa Ingeniatrix Tecnologies S.L. posee la licencia exclusiva para explotarla [397].

La energía aportada en un proceso de nebulización puede ser de diferentes tipos dependiendo de la fuente de la que proceda (ver Tabla I-1.). Desafortunadamente, gran parte de dicha energía se disipa y la eficacia de nebulización siempre es mucho menor de lo esperado. Este fenómeno es muy notorio en nebulización neumática, donde los mecanismos involucrados combinan movimientos turbulentos con superficies libres entre dos fases y una baja homogeneidad espacial del flujo. Desde hace mucho tiempo, uno de los objetivos principales en las investigaciones relacionadas con el fenómeno de la nebulización ha sido conseguir un control de la interacción gas-líquido, ya que una eficacia de nebulización óptima se alcanza con: (i) maximización de la producción de superficie; (ii) minimización de la coalescencia de las gotas del aerosol y; (iii) minimización del

consumo de gas. Como norma general, la eficacia de un buen nebulizador es, más o menos, proporcional a su complejidad (*i.e.*, el aumento de eficacia de nebulización se consigue a costa de aumentar la complejidad en el diseño del nebulizador, de aumentar su tamaño y de aumentar el consumo de argón) [398]. Dos nebulizadores muy eficaces son el nebulizador ultrasónico (Apartado I.2.1.4.) y el nebulizador de alta eficiencia (HEN, Apartado I.2.2.1.1.). El primero es un nebulizador de diseño más complicado y mayor tamaño comparado con los nebulizadores neumáticos normalmente utilizados. El micronebulizador HEN presenta un diseño y unas dimensiones similares a los nebulizadores neumáticos convencionales, pero necesita una presión de argón mucho mayor para trabajar correctamente, entre 8 y 12 bar dependiendo de sus dimensiones.

"Flow Blurring" es una tecnología de nebulización simple, reproducible y robusta, que a pesar de su simplicidad en el mecanismo de nebulización y en el diseño del nebulizador da lugar a una interacción gas-líquido de alta eficacia. Comparada con otras técnicas de nebulización neumáticas, "Flow Blurring" genera aerosoles formados por gotas mucho más finas con el mismo consumo de energía o aerosoles con el mismo tamaño de gota pero con un consumo de energía menor. Por ello, se considera una tecnología de nebulización neumática muy eficaz incluso comparada con la técnica "Flow Focusing". "Flow Blurring" requiere de una geometría particular, pero simple, la cual produce una excelente mezcla turbulenta entre las corrientes líquida y gaseosa generando aerosoles primarios muy finos. El mecanismo "Flow Blurring" proviene de una bifurcación global del flujo líquido-gas en la punta del nebulizador. Dicha bifurcación se desencadena mediante el control de la relación entre dos parámetros geométricos de la punta del nebulizador, H y D, la cual se designa con el símbolo Ψ (H/D) [397,398].

I.3.2.1. Mecanismo de nebulización "Flow Blurring"

La Figura I.3-5 muestra un esquema de la geometría de la punta de un nebulizador "Flow Blurring". Los parámetros D y H se definen de igual manera que con "Flow Focusing". D es el diámetro del orificio de salida del aerosol y H la distancia entre el capilar de suministro de la muestra y la placa donde se sitúa el orificio. La configuración "Flow Blurring" se caracteriza por un capilar de líquido cuyo diámetro interno ($2R_0$) es igual al diámetro del orificio de salida (*i.e.*, $2R_0 = D$). Además, ambas secciones están perfectamente alineadas y separadas por una distancia H. La relación entre H y D define la relación geométrica Ψ ($\Psi = H/D$). El extremo del capilar del

líquido tiene forma aguda, de manera que el espacio entre dicho extremo y el orificio de salida definen un pasillo cilíndrico lateral (*"lateral cylindrical passageway"*, LCP). La superficie del LCP iguala el área del orificio de salida cuando $\Psi = H/D = 0.25$. Como consecuencia, cuando un flujo de masa líquida m_l circula a través del capilar y un flujo de masa gaseosa m_g circula a través del LCP, se forma un aerosol que combina ambas fases y que abandona el nebulizador a través del orificio de salida. La relación de masa gas-líquido (*"gas-to-liquid mass ratio"*, GLR) se define mediante la expresión $GLR = m_g/m_l$ [398].

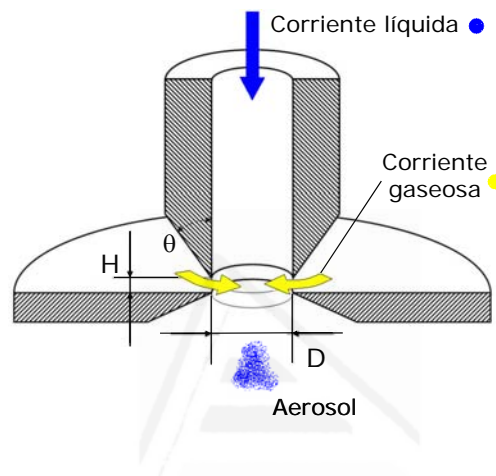


Figura I.3-5. Esquema de la geometría de la punta de un dispositivo *Flow Blurring*.

El extremo del capilar se corta de forma afilada, como se muestra en la Figura I.3-5, para minimizar las fuerzas de fricción del gas entre las paredes del capilar y las paredes del orificio de salida cuando Ψ es pequeño. A partir de la experimentación, se ha observado que los resultados obtenidos con este diseño no dependen del ángulo del borde afilado del capilar (θ) siempre que dicho ángulo esté, aproximadamente, por debajo de 60° [398].

Como ya se ha dicho, la bifurcación del flujo líquido-gas que determina una nebulización en régimen *"Flow Blurring"* o *"Flow Focusing"* se desencadena mediante el control de la relación geométrica Ψ ($\Psi = H/D$). Cuando Ψ disminuye hasta valores cercanos a 0.25 (disminución de H , aumento de D , o ambos) se produce una modificación radial en la configuración del flujo pasando de *"Flow Focusing"* a *"Flow Blurring"*. La Figura I.3-6 muestra los modelos de interacción entre las corrientes líquida y gaseosa para la configuración *"Flow Focusing"* (Figura I.3-6(a)) y la configuración *"Flow Blurring"* (Figura I.3-6(b)). Las flechas negras indican las líneas de flujo de la corriente gaseosa y las flechas grises las líneas de flujo de la corriente líquida.

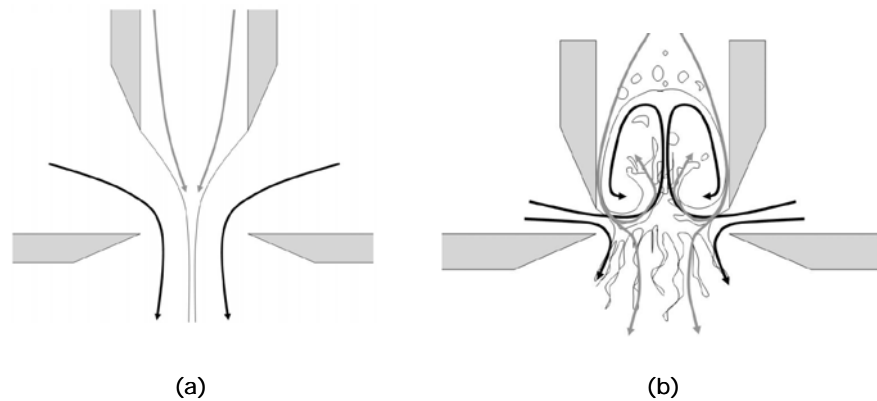


Figura I.3-6. (a) Configuración "Flow Focusing", ($\Psi = 1$); (b) configuración "Flow Blurring" ($\Psi = 0.2$) (tomado de la referencia 398).

Por lo tanto se diferencian dos modelos de interacción:

- Cuando $\Psi > 0.25$ el flujo líquido fluye siguiendo el modelo "Flow Focusing" (Figura I.3-6(a)). En este régimen se genera una microvena líquida la cual romperá mediante el modo axisimétrico generando un aerosol de elevada monodispersión o mediante el modo turbulento no-axisimétrico generando un aerosol polidisperso. El modo de rotura dependerá del número de Weber.
- Cuando Ψ disminuye a valores menores de 0.25 el modelo de flujo en el extremo del capilar del líquido experimenta una bifurcación drástica. El flujo gaseoso se vuelve prácticamente radial (perpendicular al eje de simetría) desarrollándose un punto de estancamiento entre el extremo del capilar y el orificio de salida. Este fenómeno provoca que parte del flujo de gas entre en el capilar ("back-flow") y se mezcle turbulentamente con el líquido entrante (Figura I.3-6(b)). La distribución de tamaños del aerosol generado mediante este modelo estará definida por los parámetros geométricos D y H , el parámetro físico Q_g (presión del gas) y las propiedades del líquido tensión superficial y viscosidad. Para unos valores dados de caudal líquido y energía total aportada (presión, Q_g), y disoluciones de baja viscosidad (casos más comunes), la configuración "Flow Blurring" es capaz de generar entre 5 y 50 veces más superficie que otros nebulizadores neumáticos [398].

La Figura I.3-7 muestra las fotografías de las zonas de interacción líquido-gas para las configuraciones "Flow Focusing" (Figura I.3-7(a)) y "Flow Blurring" (Figura I.3-7(b)), siendo $P = 762$ mBar, $Q_l = 15$ mL min⁻¹, $\gamma = 40.6$ mN m⁻¹, $H_{FB} = 65$ μ m, $D_{FB} = 900$ μ m, $H_{FF} = 1100$ μ m y $D_{FF} = 1100$ μ m.

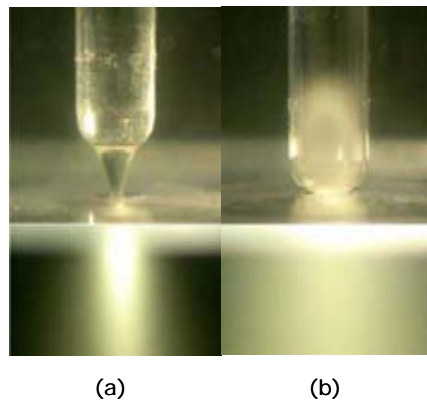


Figura 1.3-7. Zonas de interacción líquido-gas: (a) configuración "Flow Focusing"; (b) configuración "Flow Blurring" (tomado de la referencia 399).

1.3.2.2. Características del aerosol "Flow Blurring"

La configuración "Flow Blurring" proporciona como resultado global un flujo que se organiza el mismo de forma espontánea en función de una única relación geométrica Ψ . Este flujo proporciona una micromezcla de las corrientes líquida y gaseosa de muy alta eficacia, sin elementos activos o pasivos que lo fuercen, antes de la salida a través del orificio. El aerosol primario que se genera está formado por gotas de diámetro muy pequeño y de velocidad baja, siendo el cono del aerosol relativamente ancho. La Figura 1.3-8 muestra las fotografías de los aerosoles generados por la configuración "Flow Focusing" (Figura 1.3-8(a)) y la configuración "Flow Blurring" (Figura 1.3-8(b)) [398].

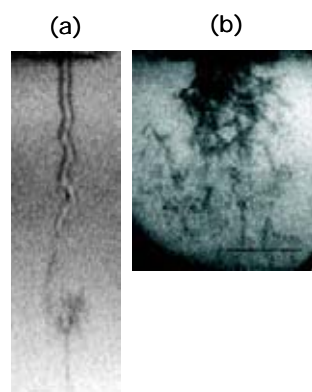


Figura 1.3-8. (a) Aerosol "Flow Focusing"; (b) aerosol "Flow Blurring" (tomado de la referencia 399).

Cuando se nebuliza en el modo "Flow Blurring", la vena líquida que se genera con "Flow Focusing" (Figuras 1.3-7(a) y 1.3-8(a)) desaparece y en su lugar surge una

pluma compuesta por ligamentos líquidos caóticos inestables (Figura I.8-(b)) los cuales emergen de la zona de mezclado. La Figura I.3-9 muestra una fotografía de la zona de mezclado líquido-gas (punta del capilar de suministro del líquido). El grado de interacción entre ambas corrientes determinará la eficacia del mecanismo de nebulización y, por tanto, las características del aerosol primario generado.

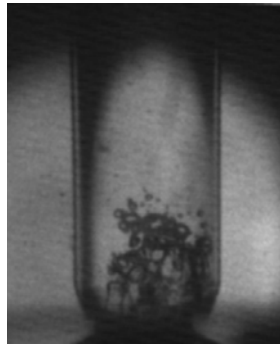


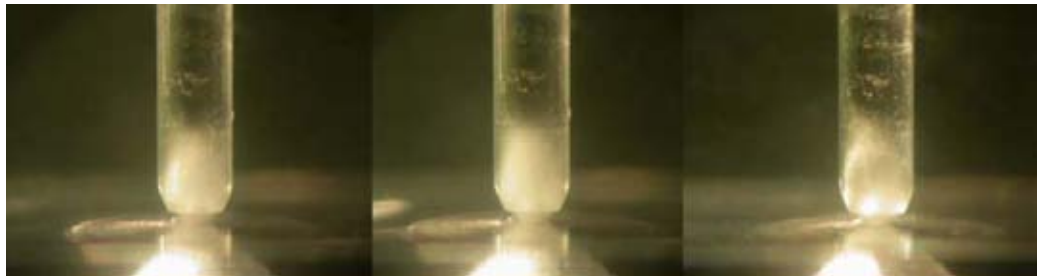
Figura I.3-9. Zona de mezclado líquido-gas de la configuración "Flow Blurring" (tomado de la referencia 399).

La forma de la zona de mezclado y el grado de interacción entre las corrientes líquida y gaseosa, dependerán de los parámetros geométricos de la punta del nebulizador "Flow Blurring" (NFB), de los parámetros físicos y de las propiedades físicas del líquido que se nebuliza. Tras varias pruebas preliminares se pueden adelantar las siguientes conclusiones [399]:

- Al aumentar el caudal líquido se reduce la zona de mezclado (*i.e.*, la distancia que entra el gas dentro del capilar de la muestra disminuye). Por lo tanto, cabe esperar que el grado de interacción también disminuya ya que se dispone de la misma cantidad de energía para nebulizar un mayor volumen de líquido.
- Un aumento de presión P (Q_g), para el mismo tipo de fluido (misma tensión superficial) y para un Q_l fijo, produce un aumento de la zona de mezclado (*i.e.*, el gas entra una distancia mayor dentro del capilar de la muestra). Por tanto, se espera un mayor grado de interacción entre las corrientes ya que se dispone de una cantidad de energía mayor para nebulizar el mismo volumen de líquido.
- Un aumento de la tensión superficial del líquido (γ) que se nebuliza provoca una disminución de la energía que se transfiere desde la corriente gaseosa a la líquida. Como consecuencia, la zona de mezclado se reduce y se espera una reducción del grado de interacción.

No obstante, la variación simultánea de dos de los parámetros indicados puede evitar que se produzcan modificaciones en la zona de mezclado. A partir de la Figura

I.3-10 se puede afirmar que: (i) un aumento de γ se compensa con un aumento de P o una disminución de Q_i ; (ii) un aumento de P se compensa con un aumento de Q_i o un aumento de γ y; (iii) un aumento de Q_i se compensa con un aumento de P o una reducción de γ [399].



$\gamma = 38 \text{ mN m}^{-1}$
 $P = 762 \text{ mBar}$
 $Q_i = 10 \text{ mL min}^{-1}$

$\gamma = 38 \text{ mN m}^{-1}$
 $P = 1580 \text{ mBar}$
 $Q_i = 12 \text{ mL min}^{-1}$

$\gamma = 72 \text{ mN m}^{-1}$
 $P = 1580 \text{ mBar}$
 $Q_i = 10 \text{ mL min}^{-1}$

Figura I.3-10. Zonas de mezclado constantes de un nebulizador "Flow Blurring". $H = 0.15 \mu\text{m}$; $D = 0.85 \mu\text{m}$ (tomado de la referencia 399).

El modelo de ecuaciones relacionado con el comportamiento y las características del aerosol generado por un nebulizador "Flow Blurring" está, actualmente, verificándose. Las ecuaciones del modelo, hasta ahora desarrolladas, pueden consultarse en la referencia con número 398.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

II. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

El trabajo descrito en la presente memoria forma parte de una línea de investigación dirigida al desarrollo, evaluación y comercialización de nebulizadores basados en las novedosas tecnologías de nebulización "Flow Focusing" y "Flow Blurring".

El objetivo general del trabajo de Tesis Doctoral sería: *"Desarrollo de nebulizadores neumáticos basados en las tecnologías Flow Focusing y Flow Blurring para su uso en técnicas analíticas basadas en plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES e ICP-MS)"*.

Para el cumplimiento de este objetivo general se deben considerar los siguientes objetivos particulares, los cuales han determinado el curso del presente trabajo:

1. Desarrollo y construcción de nebulizadores basados en las tecnologías "Flow Focusing" y "Flow Blurring" teniendo en cuenta las características de un nebulizador ideal, como son:
 - 1.1. Generar un aerosol primario lo más fino, monodisperso y reproducible posible formado por gotas con velocidad uniforme.
 - 1.2. Trabajar correctamente en un amplio intervalo de condiciones instrumentales (e.g. caudales líquidos y gaseosos) permitiendo trabajar con pequeñas cantidades de muestra y reactivos.
 - 1.3. Permitir el control de las características del aerosol generado mediante modelos simples.
 - 1.4. Utilizar materiales robustos en su fabricación para aumentar la resistencia del nebulizador.
 - 1.5. Fácil de manejar.
 - 1.6. Ser químicamente inerte y capaz de trabajar con disoluciones orgánicas, acuosas y salinas.
 - 1.7. No ser propenso a obturarse.
 - 1.8. No tener volúmenes muertos.
 - 1.9. No presentar efectos de memoria importantes.
 - 1.10. Bajo coste
2. Caracterización con fines analíticos de los nebulizadores "Flow Focusing" y "Flow Blurring" desarrollados mediante:
 - 2.1. Estudio de los parámetros básicos de los nuevos nebulizadores, e.g., presión requerida para un determinado caudal gaseoso.

- 2.2. Determinación de las distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles primarios y terciarios en función del caudal líquido y caudal gaseoso.
 - 2.3. Determinación mediante métodos directos de los parámetros de transporte de analito y transporte de disolvente a la salida de la cámara de nebulización.
 - 2.4. Estudio del comportamiento analítico (en términos de sensibilidad, precisión y límites de detección) obtenido en ICP-OES e ICP-MS.
3. Estudio del comportamiento de los nuevos nebulizadores con disoluciones de elevado contenido salino.
 4. Estudio del comportamiento de los nuevos nebulizadores con disoluciones de ácidos de diferente naturaleza y en concentración elevada.
 5. Comparación de los dos nebulizadores desarrollados, "Flow Focusing" y "Flow Blurring".
 6. Comparación de los dos nuevos nebulizadores desarrollados con nebulizadores y micronebulizadores ya existentes en el mercado.
 7. Evaluación de diferentes modelos de cámaras de nebulización para seleccionar aquella que resulte óptima para cada tecnología de nebulización.
 8. Evaluación de los nebulizadores desarrollados para su uso en el análisis de materiales de referencia certificados y muestras reales.

Para el cumplimiento de los objetivos anteriormente citados el plan de trabajo seguido fue el siguiente:

1. Para la fabricación de los nebulizadores se evaluó la resistencia química de diferentes materiales con el fin de seleccionar aquél que presentara la mayor resistencia física y química. Al mismo tiempo, se optimizaron la técnica de fabricación y el procedimiento de montaje de los nebulizadores para que el proceso global fuera reproducible, rápido y sencillo. De este

modo, se podría fabricar en serie un elevado número de nebulizadores en un periodo de tiempo razonable.

2. La caracterización con fines analíticos (parámetros básicos, distribuciones de tamaño de gota, parámetros de transporte y comportamiento analítico en técnicas de ICP) se realizó para diferentes condiciones de caudal líquido y caudal gaseoso. Así, los nebulizadores desarrollados fueron evaluados y optimizados para trabajar como nebulizadores convencionales y como micronebulizadores.
3. El estudio del efecto de un elevado contenido salino en las disoluciones a analizar sobre la nebulización y el comportamiento analítico en técnicas de ICP con los prototipos se realizó con disoluciones de NaCl de diferentes concentraciones (2%, 3%, 5% y 10%), y para diferentes condiciones de caudal líquido. Además, los resultados obtenidos se compararon con los del nebulizador Sea Spray, el cual es específico para trabajar con disoluciones de elevado contenido en sales.
4. En el estudio del efecto de la naturaleza del ácido mineral y su concentración sobre la nebulización y el comportamiento analítico de los nebulizadores desarrollados se utilizaron los ácidos nítrico y sulfúrico en diferentes concentraciones (2%, 5%, 10% y 15%). Al mismo tiempo, se evaluaron dichos efectos acoplando el nuevo nebulizador con diferentes cámaras de nebulización.
5. La eficacia de las tecnologías de nebulización "Flow Focusing" y "Flow Blurring" fue comparada utilizando prototipos de ambas técnicas con diferentes valores de los parámetros D y H. Todos los prototipos fueron evaluados para diferentes condiciones de caudal líquido y caudal gaseoso.
6. Para comprobar las ventajas de los nuevos nebulizadores desarrollados, NFFF y NFB fueron comparados con un amplio y variado grupo de nebulizadores y micronebulizadores que actualmente se encuentran en el mercado. Entre ellos se encuentran los nebulizadores Conikal, Sea Spray, Meinhard, Mira Mist y Ari Mist; y los micronebulizadores HEN, MicroMist, Agilent y Micronebulizador PFA.

7. En la búsqueda de la cámara de nebulización óptima para trabajar asociada con el nuevo nebulizador desarrollado se evaluaron las geometrías Tracey, Twister, Scott de doble paso, de paso simple y de paso simple con bola de impacto, los materiales vidrio, Teflón y Techtron y, los volúmenes internos de 50, 44 y 20 mL.

8. Para verificar la validez y el grado de aplicabilidad del nebulizador desarrollado, éste se utilizó en el análisis de materiales de referencia certificados mediante ICP-OES e ICP-MS. Para tal fin, se utilizaron materiales de matrices muy diferentes como aguas potables de elevada dureza, aguas de mar, y muestras sólidas de origen vegetal y animal.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

III. EXPERIMENTAL

III.1. REACTIVOS Y DISOLUCIONES

Los reactivos y disoluciones utilizados en la realización del siguiente trabajo son los siguientes:

- Agua destilada y desionizada ($18.3 \text{ } \Omega\text{s cm}^{-1}$, Servicios Técnicos de investigación, Universidad de Alicante).
- Disoluciones de los ácidos HNO_3 , HCl , H_2SO_4 y HF preparadas a partir de las disoluciones madre de mayor concentración: HNO_3 (65%), HCl (37%), H_2SO_4 (96-98%) y HF (40%) (m/m) (p.a., Merck).
- HNO_3 (65%) (s.p. Merck).
- H_2SO_4 (96%) (s.p. Merck).
- H_2O_2 (35%) (e.p. Scharlau, Barcelona, España).
- Disolución de Mn (500 mg L^{-1}) preparada a partir de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (r.a., Panreac, Barcelona, España).
- Disoluciones de NaCl (2, 3, 5 y 10%, m/v) preparadas por disolución de dicha sal (p.a., Merck) en agua destilada y desionizada y 0.5 M HNO_3 .
- Disolución multielemental para ICP (ICP Multi Element Standard Solution IV CertiPUR[®], Merck, Darmstadt, Alemania). Los elementos presentes en disolución son: Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl y Zn (1000 mg L^{-1}).
- Disoluciones monoelementales para ICP (1000 mg L^{-1} , High Purity Standards, Charleston, SC, USA).
- Acetona (r.a., ACS, ISO, Scharlau).
- Etanol (multisolvent HPLC, ACS ISO UV-VIS, Scharlau).
- Metanol (a.r., Prolabo).
- Acetonitrilo (multisolvent HPLC, ACS ISO UV-VIS, Scharlau).
- Tetrahidrofurano, THF (r.a., ACS, Scharlau).
- NaOH (p.a., Prolabo).

En las experiencias para las que se requería el filtrado de las disoluciones se utilizó un filtro de membrana de nitrocelulosa de $0.45 \text{ } \mu\text{m}$ de diámetro de poro y 25 mm de diámetro (Acrodisc[®] Syringe Filters, Pall Corporation, MI, USA).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

III.2. MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADOS

En el trabajo de investigación realizado se han analizado materiales de referencia certificados con el fin de evaluar el comportamiento de los nebulizadores desarrollados con diferentes muestras reales.

- *Hard drinking water* (LGC6010): agua potable con una dureza alta que contiene elementos cuyas concentraciones corresponden al máximo permitido según la legislación de la Unión Europea (Tabla III-1).

Tabla III-1. Elementos medidos y concentración de los mismos en el material de referencia agua potable dura (LGC6010).

Elemento	Valor certificado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Incertidumbre ($\mu\text{g L}^{-1}$)*
Al	208	19
As	55	5
Ba	116	4
Cr	48	3
Fe	236	6
Mn	48	2
Ni	48	4
Pb	95	3
Sb	11.9	1.2
Se	9.5	0.8
Zn	542	16

*La incertidumbre corresponde a un intervalo de confianza del 95% obtenido a partir de un ejercicio de interlaboratorio excepto para los elementos hierro y plomo los cuales fueron determinados mediante Dilución Isotópica por Espectrometría de Masas (método primario).

- *Estuarine water* (LGC6016): agua recogida en el Estuario Severn (Reino Unido) cerca de una gran área industrial llamada Avonmouth (Tabla III-2).

Tabla III-2. Elementos medidos y concentración de los mismos en el material de referencia agua de estuario (LGC6016).

Elemento	Valor certificado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Incertidumbre ($\mu\text{g L}^{-1}$)*
Cd	101	2
Cu	190	4
Mn	976	31
Ni	186	3
Pb	196	3
Zn	75	2

*La incertidumbre corresponde a un intervalo de confianza del 95% obtenido a partir de las incertidumbres del método analítico combinadas con un ejercicio de interlaboratorio.

- *Seawater* (NRCC-Nass-5): agua de mar recogida en el océano Atlántico Norte a una profundidad de 10 m, 35 Km al sureste de Halifax en Canadá (Tabla III-3).

Tabla III-3. Elementos medidos y concentración de los mismos en el material de referencia agua de mar (Nass-5).

Elemento	Valor certificado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Incertidumbre ($\mu\text{g L}^{-1}$)*
As	1.27	0.12
Cd	0.023	0.003
Co	0.011	0.003
Cr	0.11	0.015
Cu	0.297	0.046
Fe	0.207	0.035
Mn	0.919	0.057
Ni	0.253	0.028
Pb	0.008	0.005
Se	0.018 ^(a)	
Zn	0.102	0.039

*La incertidumbre corresponde a un intervalo de confianza del 95% obtenido a partir de un ejercicio de interlaboratorio.

^(a)Solo valor informativo.

- *White Cabbage* (BCR-679): repollo blanco en polvo que contiene elementos a nivel traza, requiere digestión (Tabla III-4).

Tabla III-4. Elementos medidos y concentración de los mismos en el material de referencia repollo blanco (BCR-679).

Elemento	Valor certificado ($\mu\text{g Kg}$)	Incertidumbre ($\mu\text{g Kg}$)
As	7	3.8
Sb	20.6	1.4
Elemento	Valor certificado (mg Kg)	Incertidumbre (mg Kg)
B	27.7	1.3
Cd	1.66	0.07
Cu	2.89	0.09
Fe	55	1.3
Ni	27	0.6
Sr	11.8	0.4
Zn	79.7	2

*La incertidumbre corresponde a un intervalo de confianza del 95% obtenido a partir de un ejercicio de interlaboratorio.

- *Beef liver* (NCS ZC85005): hígado de vaca en polvo que contiene elementos a nivel traza, requiere digestión (Tabla III-5).

Tabla III-5. Elementos medidos y concentración de los mismos en el material de referencia hígado de vaca (NCS ZC85005).

Elemento	Valor certificado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Incertidumbre ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cu	96.7	5.4
Fe	425	37
Mg	664	40
Mn	9.08	0.93
Zn	165	12

*La incertidumbre corresponde a un intervalo de confianza del 95% obtenido a partir de un ejercicio de interlaboratorio.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

III.3. TRATAMIENTO DE MUESTRAS SÓLIDAS

Por lo general, las técnicas espectrales basadas en plasma de acoplamiento inductivo (*e.g.*, ICP-OES, ICP-MS) requieren que la muestra sea homogénea y esté en estado líquido. El análisis elemental para la mayoría de las muestras (*e.g.*, biológicas, botánicas, geológicas, medioambientales y materiales metalúrgicos) precisa la disolución o digestión de la muestra antes del análisis. Conjuntamente, la disolución-digestión de muestras heterogéneas proporciona homogeneidad a nivel molecular, asegurando el análisis de una muestra homogénea.

En la actualidad, los instrumentos más utilizados para la puesta en disolución de las muestras son los digestores de microondas, los cuales, como su nombre indica, utilizan radiación de microondas para la disolución de la muestra. Esta etapa recibe el nombre de *digestión*. Los motivos por los cuales estos equipos han reemplazado a los métodos tradicionales de calentamiento (donde la disolución ácida de muestras se realiza con placas calientes u hornos de convección que transmiten calor al recipiente que contiene la muestra mediante mecanismos de conducción-convección) son básicamente [400]: (i) un mayor control de las reacciones mediante el control de parámetros como presión y temperatura; (ii) la reducción en el tiempo de digestión de la muestra y; (iii) la obtención de blancos de digestión limpios permitiendo obtener límites de detección menores. La radiación de microondas se transfiere directamente desde la fuente de energía a los reactivos que se encuentran en el recipiente de reacción, por lo que es la propia muestra la que se calienta directamente. Los mecanismos principales a través de los cuales se absorbe la radiación de microondas convirtiéndose en calor son la rotación de dipolos y la conducción iónica. La rotación de dipolos consiste en la alineación de las moléculas de la muestra que poseen momento dipolar permanente o inducido en presencia de un campo eléctrico. Por otro lado, la conducción iónica consiste en la migración de los iones presentes en una disolución al aplicar un campo electromagnético.

III.3.1. DIGESTOR DE MICROONDAS NO FOCALIZADO

La Figura III.3-1 muestra un esquema de un sistema de microondas no focalizado o cerrado. El magnetrón genera la radiación de microondas que es dirigida desde la antena hacia la guía de ondas, la cual está fabricada de un metal reflectante de microondas, que dirige las ondas hacia el interior de la cavidad del digestor. Cuando las microondas entran en la cavidad son dispersadas mediante un dispositivo

adecuado (aspas) para ayudar a una homogenización del campo de microondas dentro de la cavidad. Aun así, dentro de la cavidad se obtiene una distribución no uniforme de las microondas. Para mejorar la homogeneidad del campo de microondas los recipientes que contienen la mezcla de reacción están rotando continuamente. La energía no absorbida por la muestra podría ser reflejada y alcanzar el magnetrón, calentándolo, con lo que podría destruirlo. Para evitar este problema, los instrumentos de microondas disponen de un circulador cuya función es permitir el paso de las microondas a la cavidad y conducir las ondas reflejadas hacia una masa muerta denominada disipador.

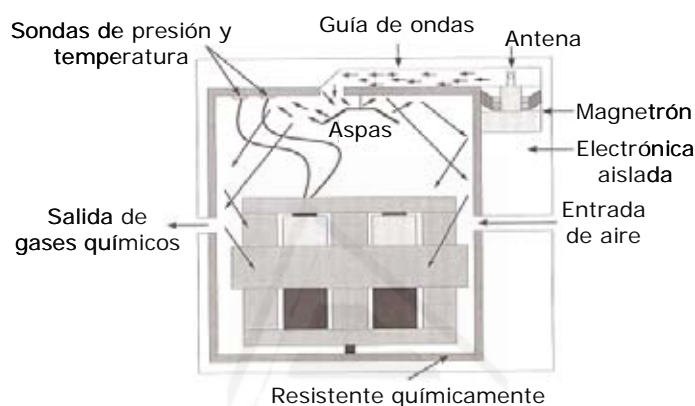


Figura III.3-1. Esquema de un sistema de microondas cerrado (tomado de la referencia 400).

El digestor de microondas cerrado utilizado en este estudio es el *MSP1000* (CEM). Este instrumento puede trabajar a una potencia máxima de 950 ± 50 W y la frecuencia de trabajo es de 2450 MHz. Los parámetros de presión y temperatura se controlan mediante sondas disponibles para tal fin. Los reactores utilizados son de Teflón® ya que este material es transparente a la radiación de microondas y, por tanto, se asegura que la mayor parte de dicha radiación llega a la mezcla de reacción. El carrusel donde se colocan los reactores permite realizar doce digestiones a la vez, pero en este caso solo se han utilizado seis reactores, colocándolos en posiciones alternas para una buena distribución de la energía de microondas. Para evitar sobrepresiones en el interior de los reactores que puedan conducir a explosiones, cada uno de ellos tiene un dispositivo de seguridad que permite liberar los gases. Este dispositivo está formado por una membrana de ruptura que soporta una presión máxima de 13.8 bar. Cuando la presión en el interior del reactor es superior a este valor la membrana se rompe liberando los gases acumulados [401].

La Tabla III-6 muestra el programa de digestión utilizado. Dicho programa está basado en los procedimientos y recomendaciones indicadas por el propio fabricante

[401]. La cantidad de muestra pesada fue de 0.5 g para todas las digestiones (repollo blanco e hígado vacuno) y el ácido inorgánico utilizado fue el ácido nítrico (10 mL de HNO_3 (65%)). El digestor de microondas utilizado permite dividir el programa en diferentes etapas y utilizar diferentes potencias, presiones o temperaturas para cada una de ellas. El tiempo de rampa (t rampa) es el tiempo establecido para alcanzar la presión fijada para cada etapa del método, y el tiempo t es el tiempo durante el cual se mantiene dicha presión antes de finalizar la etapa correspondiente.

Tabla III-6. Programa de digestión utilizado con el MSP-1000.

Etapa	(1)	(2)	(3)
Potencia* (%)	50	75	80
Presión (psi)	50	100	150
t rampa (min)	10	10	10
t (min)	5	5	5

*Potencia expresada como porcentaje de la máxima potencia que es capaz de suministrar el equipo (950W).

III.3.2. DIGESTOR DE MICROONDAS FOCALIZADO

La Figura III.3-2 muestra un esquema de un sistema de microondas focalizado o abierto. En estos instrumentos la digestión de la muestra se realiza a presión atmosférica, focalizando la radiación de microondas en un punto fijo del reactor transparente a dicha radiación. El magnetrón genera la radiación de microondas que es irradiada por la antena hacia la guía de ondas y ésta dirige la energía directamente hacia el reactor que contiene la mezcla de reacción. La parte inferior del reactor está expuesta a la radiación mientras que la parte superior permanece fría para facilitar la condensación; de este modo los reactores están abiertos a la atmósfera, pero el mecanismo de reflujo impide la pérdida del ácido o de los elementos volátiles de la muestra [400].

Algunas de las ventajas que presentan los instrumentos de digestión por microondas abiertos son: (i) se pueden añadir reactivos durante el programa de digestión; (ii) la cantidad de muestra que se puede pesar es mucho mayor que en los digestores cerrados, de hasta 10 g, ya que no existen grandes presiones provocadas por los gases generados durante la digestión (esta característica es especialmente favorable para matrices orgánicas) y; (iii) el microondas abierto es un instrumento muy útil para realizar digestiones con ácido sulfúrico gracias a que la mayoría de los reactores se fabrican de cuarzo y las reacciones se realizan a presión atmosférica. El H_2SO_4 concentrado (96-98%) tiene un punto de ebullición (338°C) mayor que los intervalos de temperatura de trabajo para cualquier material de Teflón® utilizado en la

fabricación de los reactores; por ello, para digestiones con ácido sulfúrico los reactores deben ser de cuarzo [400]. En los digestores de microondas abiertos el control de temperatura se realiza mediante un sensor de infrarrojos situado bajo el reactor.

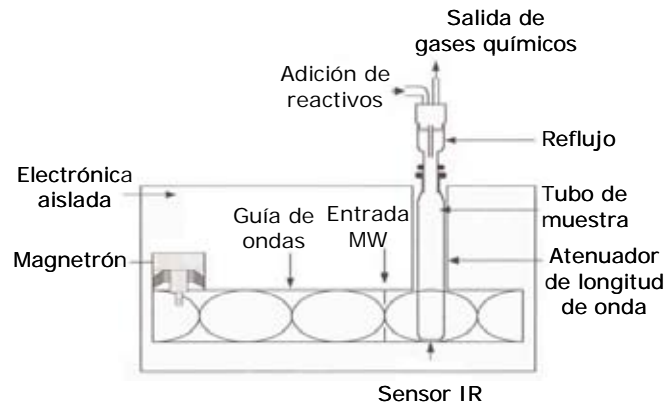


Figura III.3-2. Esquema de un sistema de microondas abierto (tomado de la referencia 400).

La Figura III.3-3 muestra un esquema del digestor de microondas abierto utilizado en este estudio, el *Star System 2* (CEM). Este digestor está compuesto por dos cavidades que pueden trabajar de forma independiente permitiendo la aplicación de programas de digestión individuales. Los reactores utilizados son de cuarzo. Cada digestor tiene su propio control de temperatura, de manera que la energía de microondas se suministra a cada cavidad en base a la necesidad de la muestra. Con una bomba de vacío se extraen los gases ácidos generados en la digestión, los cuales han sido previamente neutralizados para reducir posibles peligros y contaminaciones.

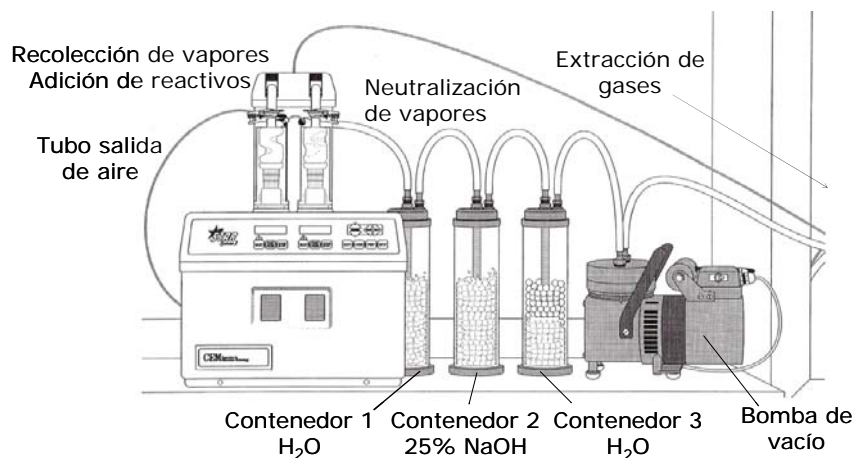


Figura III.3-3. Esquema del digestor de microondas abierto *Star System 2* (tomado de la referencia 402).

La Tabla III-7 muestra el programa de digestión utilizado, el cual está basado en los procedimientos y recomendaciones indicadas por el fabricante [402]. La cantidad de muestra pesada fue de 0.5 g para todas las digestiones (repollo blanco e hígado vacuno). El Star System 2 permite dividir el programa de digestión en etapas, de modo que los volúmenes de los diferentes reactivos utilizados fueron añadidos manualmente en su etapa correspondiente. Los reactivos inicialmente añadidos son 20 mL de HNO₃ (65%) y 2.5 mL de H₂SO₄ (96%). El tiempo de rampa (t rampa) es el tiempo establecido para alcanzar la temperatura fijada para cada etapa del método, y el tiempo t es el tiempo durante el cual se mantiene dicha temperatura antes de finalizar la etapa correspondiente.

Tabla III-7. Programa de digestión utilizado con el Star System 2.

Etapa	t rampa (min)	Temperatura (°C)	Reactivo	t (min)
(1)	20	130	No	0
(2)	10	150	2 mL H ₂ O ₂ (35%)	10



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

III.4. SISTEMAS DE INTRODUCCIÓN DE MUESTRAS LÍQUIDAS

Durante el desarrollo del trabajo experimental se ha utilizado un amplio y variado número de nebulizadores y cámaras de nebulización. En el apartado I.2. "Sistemas de introducción de muestras líquidas en ICP-OES/MS" de la presente memoria se explica con detalle el funcionamiento, las características y las principales aplicaciones de todos los dispositivos utilizados. Por ello, en este apartado del capítulo "III. Experimental", solamente se citan los nebulizadores y cámaras de nebulización ya comentados anteriormente.

La Tabla III-8 recoge todos los nebulizadores y micronebulizadores utilizados en este estudio, indicando la referencia y los parámetros físicos definidos por el fabricante.

Tabla III-8. *Nebulizadores utilizados.*

Nebulizador	Referencia	P en psi (bar)	Q _g (L min ⁻¹)	Caudal de aspiración libre (mL min ⁻¹)
Conikal ⁽¹⁾ (Ck)	AR35-1-FC1T	35 (2.4)	1	1
Sea Spray ⁽¹⁾ (NSS)	AR30-07-FSS2R	30 (2.1)	0.7	2
Meinhard ⁽²⁾ (Mh)	TR-30-A3	30 (2.1)	1	3
HEN ⁽²⁾ (HEN)	HEN-170-A0.1	170 (11.7)	1	0.1
Micro Mist ⁽¹⁾ (MM)	AR30-07-FM02E	30 (2.1)	0.7	0.2
Micronebulizador PFA ⁽³⁾ (PFA)	50-PFA	(a)	(a)	0.05
AriMist ⁽⁴⁾ (AM)	6312	50 (3.4)	1	(b)
MiraMist ⁽⁴⁾ (MIM)	6746	50 (3.4)	1	(c)
Agilent ⁽⁵⁾ (AG)		(a)	(a)	0.2

⁽¹⁾ Glass Expansion (Melbourne, Victoria, Australia).

⁽²⁾ Meinhard Glass Products (Golden, Colorado, USA).

⁽³⁾ Elemental Scientific, ESI (Omaha, Nebraska, USA).

⁽⁴⁾ Burgener Research International (Mississauga, Ontario, Canada).

⁽⁵⁾ Agilent Technologies Inc. (Santa Clara, California, USA).

(a) No indicada por el fabricante.

(b) No tiene aspiración libre. Caudal líquido permitido entre 0.005 mL min⁻¹ y 2 mL min⁻¹.

(c) No tiene aspiración libre. Caudal líquido permitido entre 0.2 mL min⁻¹ y 2.5 mL min⁻¹.

El nebulizador Agilent [403] es un micronebulizador neumático concéntrico fabricado de Teflón[®] y es de los micronebulizadores incorporados más recientemente al mercado. La Figura III.4-1 muestra una fotografía de dicho nebulizador.



Figura III.4-1. *Nebulizador Agilent (AG).*

La muestra líquida se ha suministrado a los nebulizadores mediante dos tipos de bombas diferentes:

- Bomba de jeringa (Precidor, INFORS AG, Bottmingen, Switzerland). Esta bomba se utilizó en los primeros estudios porque aseguraba: (i) estabilidad en el caudal líquido, (ii) eliminación de los pulsos y, (iii) suficiente presión en el capilar del líquido eliminando posibles retrocesos. Las jeringas utilizadas (BD Plastipaks, Becton Dickinson S.A., San Agustín de Guadalix, Madrid, España) tienen un volumen de 50 mL, 5 mL o 2 mL dependiendo del caudal líquido de trabajo requerido. Cuando se utilizaba este tipo de bomba el drenaje de la cámara de nebulización se eliminaba con una bomba peristáltica.
- Bomba peristáltica (Gilson Minipuls 3, Middleton, Wisconsin, USA). Los tubos utilizados para transportar la muestra son de Tygon (ISMATEC SA., Feldeggstrasse, Glattbrugg, Suiza) con 0.25 mm d.i. para $Q_l \leq 0.2 \text{ mL min}^{-1}$ y 0.51 mm d.i. para $Q_l = 1 \text{ mL min}^{-1}$.

El caudal gaseoso de nebulización se ha controlado mediante una válvula de presión (ref. 0.821.302.025, Bosch GmbH, Stuttgart, Alemania) y un manómetro (Digitron modelo 2003P, Sifam Instruments Limited, Torquay, Inglaterra).

Las cámaras de nebulización utilizadas en este estudio se indican en la Tabla III-9, junto con su diseño, material de fabricación, volumen interno y el nombre abreviado utilizado para denominar a cada una de ellas. La mayoría de las cámaras han sido suministradas por la empresa Glass Expansion, por lo que para nombrarlas se ha utilizado la terminología utilizada por esta casa comercial; así, las cámaras de nebulización tipo ciclón reciben el nombre de "*Tracey*" y las de tipo ciclón con tubo en el interior reciben el nombre de "*Twister*".

Tabla III-9. Cámaras de nebulización utilizadas.

Diseño	Material	Volumen interno (mL)	Nombre
Doble paso ⁽¹⁾ (Scott)	Vidrio	53	Scott DP
Paso simple ⁽¹⁾	Vidrio	30	SP
Paso simple con bola de impacto ⁽²⁾	Vidrio	28	SPBI
Ciclón (Tracey) ⁽³⁾	Vidrio	50	TraSt50
Ciclón (Tracey) ⁽¹⁾	Vidrio	47.5	TraSt47.5
Ciclón (Tracey) ⁽³⁾	Vidrio	44	TraSt44
Ciclón (Tracey) ⁽³⁾	Vidrio	20	TraSt20
Ciclón (Tracey) ⁽³⁾	Teflón	50	TraTF50
Ciclón (Tracey) ⁽³⁾	Teflón	44	TraTF44
Ciclón (Tracey) ⁽³⁾	Techtron	44	TraTC44
Ciclón (Twister) ⁽³⁾	Vidrio	50	TwSt50
Ciclón (Twister) ⁽³⁾	Vidrio	44	TwSt44
Ciclón (Twister) ⁽³⁾	Vidrio	20	TwSt20
Ciclón (Twister) ⁽³⁾	Teflón	50	TwTF50
Ciclón (Twister) ⁽³⁾	Teflón	44	TwTF44
Ciclón (Twister) ⁽³⁾	Techtron	44	TwTC44

⁽¹⁾ Fabricada en los talleres de soplado de vidrio de la Universidad de Alicante.

⁽²⁾ Thermo Electron Corporation (Alcobendas, Madrid, España).

⁽³⁾ Glass Expansion (Melbourne, Victoria, Australia).

Las fotografías de las cámaras de vidrio utilizadas en el trabajo experimental pueden observarse en el apartado "I.2.3. Cámaras de nebulización". La Figura III.4-2 muestra un ejemplo de las cámaras ciclónicas fabricadas con Teflón, Tracey de 50 mL (Figura III.4-2(a)) y Twister de 50 mL (Figura III.4-2(b)). La Figura III.4-3 muestra las cámaras ciclónicas fabricadas con Techtron, Tracey de 44 mL (Figura III.4-3(a)) y Twister de 44 mL (Figura III.4-3(b)).

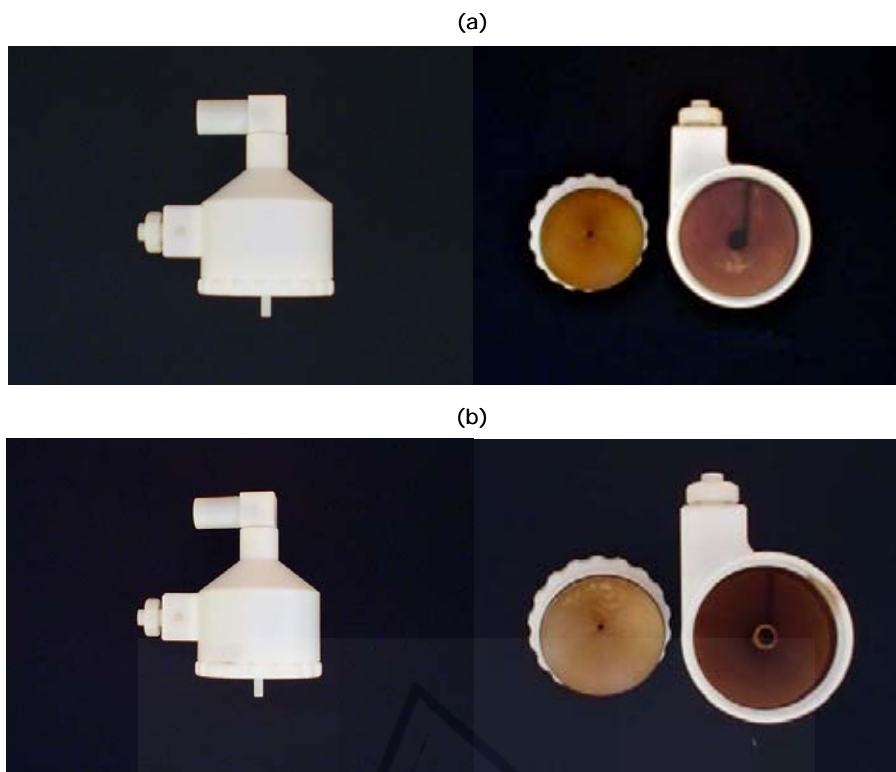


Figura III.4-2. Cámaras de nebulización de Teflón: (a) TraTF50; (b) TwTF50.

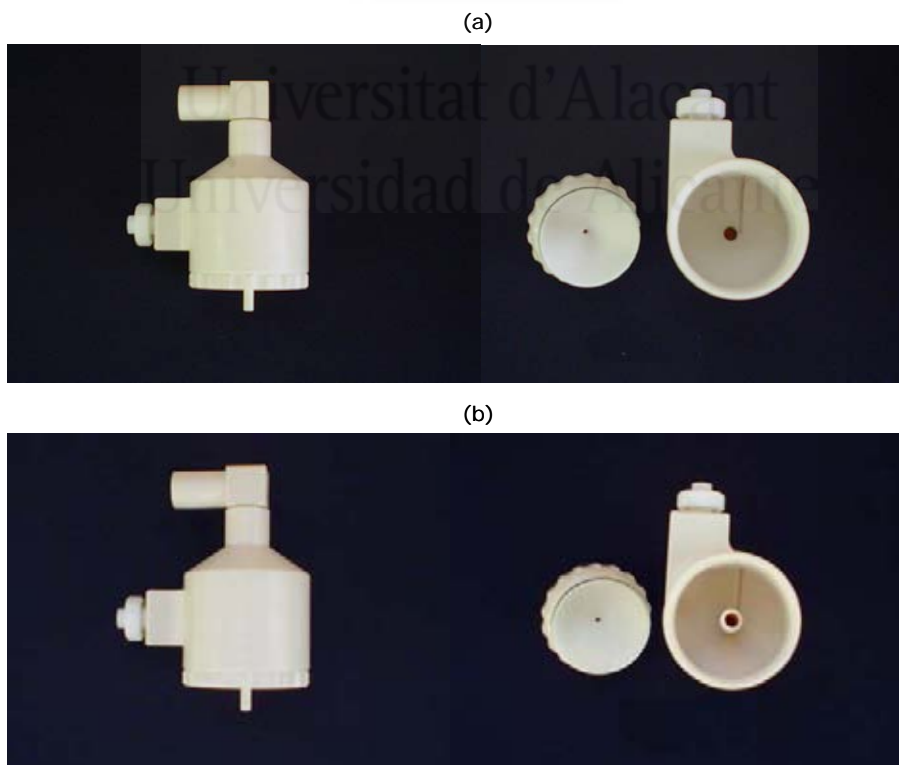


Figura III.4-3. Cámaras de nebulización de Techtron: (a) TraTC44; (b) TwTC44.

III.5. MEDIDA DE LAS DISTRIBUCIONES DE TAMAÑO Y VELOCIDAD DE LAS GOTAS

La generación y el transporte del aerosol hasta el plasma son el resultado de varias etapas relacionadas, de modo que cada una afecta tanto a la magnitud de la señal como a la precisión de la misma. Se han realizado muchos estudios con el fin de mejorar la calidad analítica de un aerosol, pero también para identificar los parámetros más significativos en la caracterización de un aerosol. La Tabla III-10 muestra una lista de algunas de las características más importantes de un aerosol. De entre todas ellas, las distribuciones de tamaño de gota y los diámetros de gota medios son las más importantes a la hora de dictaminar la calidad de un aerosol [15,404].

Tabla III-10. *Parámetros utilizados en la caracterización de aerosoles (tomado de la referencia 404).*

Parámetros
Distribución de tamaño de gota
Diámetro medio de gota (Diámetro medio de Sauter, $D_{3,2}$)
Porcentaje de volumen acumulado por debajo de un cierto tamaño
Span (amplitud) de la distribución
Velocidad media de gota (axial y radial)
Tiempo de llegada de la gota
Correlación entre velocidad y tamaño de gota
Flujo de volumen
Densidad en número de gotas
Estructura espacial del aerosol

Las distribuciones de tamaño de gota pueden relacionarse con el número de partículas o con la masa. Las distribuciones de masa (o volumen) son mucho más apropiadas en la caracterización de aerosoles analíticos porque reflejan la distribución del analito en base al tamaño de las gotas [15,404]. Esta propiedad resulta muy útil en técnicas de ICP ya que se trata de técnicas sensibles a la masa de analito.

Para definir una curva de distribución completa normalmente se utilizan dos parámetros: uno que indica la posición de la distribución (diámetros) y otro que indica la amplitud de la misma (dispersión). Los diámetros "medios" son parámetros muy importantes en la caracterización de aerosoles, y entre ellos se encuentra el diámetro de Sauter (diámetro de gota que representa la relación entre el volumen total del aerosol y su superficie, media aritmética de la distribución en superficie, $D_{3,2}$) y la mediana de la distribución en volumen (diámetro por debajo del cual se encuentra el

50% del volumen del aerosol medido, D_{50}). En los aerosoles generados neumáticamente el valor del $D_{3,2}$ es muy parecido al del D_{50} . No obstante, el D_{50} está directamente relacionado con la señal analítica en técnicas de ICP por lo que resulta más adecuado para evaluar la calidad de un aerosol generado por un nebulizador analítico. El parámetro utilizado para evaluar la dispersión de una curva de distribución suele ser el "Span", el cual indica la dispersión relativa de tamaños de gota de una distribución con respecto a la mediana (D_{50}) de la propiedad medida del aerosol ($\text{Span} = (D_{90,v} - D_{10,v})/D_{50}$) [15,404].

En ocasiones resulta conveniente conocer también el diámetro máximo de gota, en este caso el diámetro D_{99} (diámetro por debajo del cual se encuentra el 99% del volumen del aerosol medido) y el diámetro $D_{4,3}$ (media aritmética de la distribución en volumen) pueden resultar muy útiles.

La distribución de una propiedad acumulada por debajo de un cierto diámetro también puede relacionarse tanto con el número de partículas como con el volumen; sin embargo, al igual que las curvas de distribución, para aerosoles analíticos resultan más útiles en volumen [15].

La caracterización de los aerosoles primarios y terciarios en este trabajo se ha realizado mediante el estudio de las distribuciones de tamaño de gota referidas al volumen y sus diámetros característicos D_{50} y D_{99} cuando se utilizó el instrumento Sympatec Helos (Apartado III.5.1.). Sin embargo, con el analizador de partículas por efecto Doppler (Apartado III.5.2.) la caracterización de los aerosoles se realizó mediante el estudio de las distribuciones de tamaño de gota referidas al número de partículas y sus diámetros característicos $D_{3,2}$ y $D_{4,3}$.

Las técnicas desarrolladas para medir tamaños de partículas (gotas) están basadas en una amplia variedad de principios físicos (Tabla III-11). Sin embargo, normalmente un único instrumento no es capaz de cubrir todas las posibles circunstancias que se puedan presentar. La selección de la técnica de medida debe realizarse cuidadosamente teniendo en consideración el objetivo específico de la medida. Algunos criterios a considerar en dicha selección son: intervalo de tamaño, velocidad de las gotas y de la fase gaseosa, densidad en número de gotas, forma de la gota, precisión y resolución de tamaños, composición química, limitaciones de la atmósfera, etc.

Como muestra la Tabla III-11, las técnicas de medida de aerosoles se pueden clasificar en tres grandes categorías: (i) métodos mecánicos, basados en la recolección y deposición del aerosol seguido del recuento y clasificación de las gotas mediante diferentes métodos, (ii) métodos eléctricos, basados en la detección y análisis de pulsos electrónicos producidos por las gotas y, (iii) métodos ópticos, los cuales a su

vez se diferencian en métodos ópticos de imagen y de no imagen, dependiendo de si necesitan o no necesitan crear una imagen de la gota en el detector. De entre los métodos mecánicos el más utilizado ha sido durante mucho tiempo la “cascada de impactadores” debido a su bajo coste y facilidad de manejo. Sin embargo, los métodos mecánicos junto con los eléctricos son intrusivos en el aerosol y pueden no presentar de forma exacta la naturaleza del mismo. Se ha comprobado que los métodos ópticos resultan de mayor utilidad en aplicaciones relacionadas con la espectrometría de plasma. Estos métodos trabajan midiendo un elevado número de gotas simultáneamente o mediante el recuento y la clasificación por tamaño de gotas individuales en una región muy pequeña dentro del aerosol, pero en todos los casos están basados en la interacción no intrusiva de la luz incidiendo con el aerosol (*i.e.*, no modifican las características físicas del aerosol) [15,404,405].

Tabla III-11. Ejemplos de las principales técnicas de medida de tamaños de gota (tomado de la referencia 404).

Método	Valoración del método			
	Intervalo tamaño (μm)	Detección una gota	Medida velocidad	Intrusión
<i>Métodos mecánicos</i>				
• Recolección mediante placas	3 -	+	-	+
• Microscopía óptica y electrónica	0.0002 -	+	-	+
• Cascada de impactadores	0.3 – 10	-	-	+
<i>Métodos eléctricos</i>				
• Alambre caliente	0.5 – 600	-	+	+
<i>Métodos ópticos de imagen</i>				
• Fotografía de alta velocidad	5 -	+	+	-
• Holografía con pulsos láser de 20 ns	15 -	+	+	-
• Velocimetría de imágenes de partícula	1 -	+	+	-
<i>Métodos ópticos de no imagen</i>				
• Difracción Fraunhofer de la luz láser	1 – 600	-	-	-
• Analizador por efecto Doppler	0.5 – 10000	+	+	-
• Intensidad absoluta de luz dispersada	0.2 - 200	+	+	-
• Analizador de partículas ratiométrico	¿?	+	+	-
• Movilidad eléctrica diferencial	0.003 – 1	-	-	-

Los métodos ópticos más utilizados en la caracterización de aerosoles analíticos son los de no imagen que utilizan la dispersión de la luz, y de entre ellos, los basados en la difracción de Fraunhofer de la luz láser. Actualmente, los analizadores por efecto

Doppler están adquiriendo gran importancia ya que permiten ampliar el intervalo de tamaño de medida y determinar, además, la velocidad de las gotas del aerosol.

III.5.1. SISTEMA SYMPATEC HELOS

En la medida de las curvas de distribución de tamaño de las gotas de los aerosoles primarios y terciarios se ha utilizado el instrumento *Sympatec modelo HELOS* (HELOS, Sympatec GmbH, System-Partikel-Technik, Clausthal-Zellerfeld, Alemania) ubicado en la Escuela Superior de Ingenieros de la Universidad de Sevilla. El Sympatec HELOS es un potente sistema para la determinación de distribuciones de tamaño de partículas de sólidos, suspensiones o aerosoles, basado en la teoría de difracción de Fraunhofer (Figura III.5-1) el cual mide un elevado número de partículas simultáneamente dentro de un volumen del aerosol que depende del diámetro del láser utilizado.

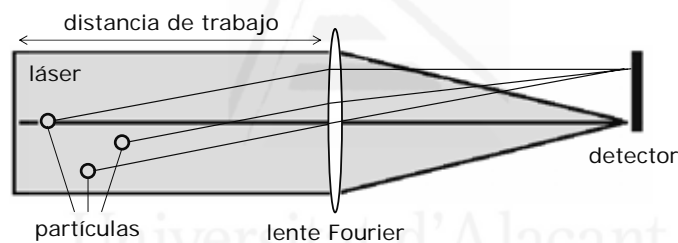


Figura III.5-1. Esquema de un sistema de difracción de Fraunhofer de la luz láser (tomado de la referencia 406).

Cuando el haz de luz láser de una determinada longitud de onda incide sobre un conjunto de gotas de tamaño adecuado a esa longitud de onda, parte de la luz incidente es difractada y se genera una figura de difracción en forma de cono. El ángulo del cono que produce cada partícula es función de su tamaño, siendo dicho ángulo tanto mayor cuanto menor es la partícula. Dependiendo de la distribución de tamaños de las gotas se produce radialmente una figura simétrica en el fotodetector. La densidad de energía disminuye con la distancia desde el centro, y la forma de la curva depende del tamaño y el número de gotas en la zona de medida. El fotodetector multielemental consiste en 31 fotodiodos semicirculares capaces de medir la intensidad y distribución de la luz. La energía luminosa se transfiere mediante un conjunto de lentes basadas en la transformada de Fourier, de manera que la luz difractada por gotas de un mismo diámetro incide sobre el mismo semicírculo detector con independencia de la posición exacta de cada gota dentro del haz. Los datos de las

medidas son procesados por un ordenador que mediante un sistema de ecuaciones calcula la distribución de tamaños de las gotas que ha producido la difracción [405,406].

El intervalo de tamaños de medida del Sympatec HELOS puede adaptarse a los requerimientos mediante el cambio del sistema de lentes y el objetivo. El intervalo total de medida está comprendido entre 0.1 μm y 8750 μm , y se divide en ocho intervalos disponibles muy próximos unos de otros (de R1 a R8). En el presente estudio el intervalo utilizado ha sido el R2 que comprende los diámetros entre 0.45 μm y 87.5 μm [406]. El software utilizado para el cálculo de las curvas de distribución es el *Sympatec Windox 4*, el cual permite tres modos de evaluación: (i) modo de difracción láser de alta resolución (HRLD), basado en la teoría de Fraunhofer y recomendado como modo de evaluación estándar para muchas aplicaciones; (ii) modo de difracción láser, basado en la evaluación tradicional de Fraunhofer para el que el sistema de ecuaciones es lineal y; (iii) modo Mie, el cual resulta muy útil si las propiedades de las partículas requieren y justifican la aplicación de la teoría Mie no lineal. La teoría Fraunhofer es aplicable a partículas con diámetros mayores de 2 μm , proporcionando una buena aproximación para diámetros menores hasta 1 μm . La teoría Mie mejora aún más la sensibilidad para diámetros submicrométricos. Se ha comprobado experimentalmente que para los aerosoles y el intervalo de tamaño estudiados en este trabajo la teoría Mie es más apropiada (gotas esféricas transparentes con $D_{90} < 200 \mu\text{m}$), por tanto éste ha sido el modo de evaluación seleccionado [406].

III.5.2. SISTEMA ANALIZADOR DE PARTÍCULAS POR EFECTO DOPPLER

El analizador de partículas por efecto Doppler (*Phase Doppler Particle Analyzer*, PDPA) permite la medida del tamaño de partículas esféricas. Normalmente se utiliza con aerosoles líquidos aunque también es posible la medida de burbujas y de esferas sólidas. Junto con la información del tamaño se obtiene la velocidad de las partículas o gotas, por lo que en cierto sentido la técnica PDPA es una extensión de la técnica de velocimetría por efecto Doppler (*Laser Doppler Velocimeter*, LDV).

El principio físico de la técnica LDV para medir velocidades se fundamenta en la luz que dispersan las gotas cuando atraviesan un pequeño volumen descrito por la intersección de un número de haces del láser. La intersección entre dos haces del láser (dos haces de la misma longitud de onda para cada componente de la velocidad)

da lugar a un modelo de interferencia (Figura III.5-2(a)) que consiste en una serie de zonas de luz y de oscuridad. Cuando la gota se mueve a través del volumen de medida atravesará zonas de luz y de oscuridad, dispersando esta luz de intensidad variable. El resultado es la proyección de un patrón de interferencia de la intensidad de la luz dispersada con una frecuencia proporcional a la velocidad de las gotas. La distancia entre zonas y el tiempo que tarda la gota en ir de una zona de luz a la siguiente (inversa de la frecuencia) son valores que se conocen, de modo que a partir de la señal de frecuencia medida puede calcularse la velocidad de la gota [407]. Para medir la frecuencia de la luz dispersada y determinar la velocidad de una gota solo se necesita un detector tubo fotomultiplicador (*photomultiplier*, PMT). Sin embargo, para medir el tamaño de gota es necesario por lo menos dos detectores, ya que dicho tamaño es proporcional al desplazamiento de fase entre las señales Doppler de dos detectores diferentes [407]. La Figura III.5-2(b) muestra un ejemplo de señales Doppler desplazadas en fase procedentes de tres detectores diferentes.

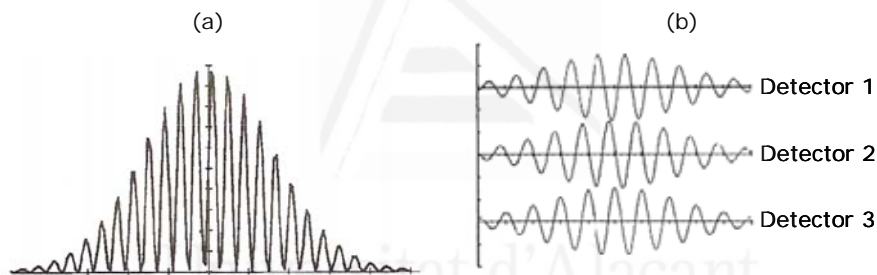


Figura III.5-2. (a) Proyección del patrón de interferencia de la luz dispersada. (b) Señales Doppler desplazadas en fase procedentes de tres detectores diferentes.

El sistema PDPA (TSI Incorporated, Shoreview, Minnesota, USA) utilizado en este estudio utiliza una fuente láser de ion argón capaz de emitir a la longitud de onda correspondiente al color verde, azul o violeta (514.5 nm, 488 nm y 476.5 nm, respectivamente), las cuales se utilizan para medir una, dos o tres componentes de la velocidad de las gotas. En este caso la fuente trabaja en modo multi-línea y las sondas ópticas transmisoras dividen la radiación del láser en cuatro haces (dos verdes y dos azules) permitiendo la determinación de dos componentes de la velocidad (x, y). El volumen de intersección de los haces es de aproximadamente $3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$ y la luz dispersada por las gotas que atraviesan dicho volumen es recogida por una sonda óptica receptora y dirigida hacia los fotodetectores. El instrumento dispone de tres fotodetectores encargados de convertir la señal luminosa en señales eléctricas, las cuales son enviadas al procesador de señales que junto con el software de adquisición

y análisis proporcionan las distribuciones de tamaños y velocidades de las gotas. El uso de tres detectores permite la verificación de las medidas del tamaño y mejora el intervalo dinámico del tamaño [407].



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

III.6. DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE TRANSPORTE DE DISOLUCIÓN AL PLASMA

El aerosol, desde que se genera hasta que alcanza el plasma, sufre toda una serie de fenómenos que modifican sus características [307-314]. Por ello, junto con las distribuciones de tamaño y de velocidad de las gotas de los aerosoles primarios y terciarios y sus parámetros característicos de posición y dispersión, los parámetros más importantes para evaluar la calidad de un sistema de introducción de muestras (nebulizador y cámara de nebulización) y compararlo con otros sistemas son los *parámetros de transporte*. Cuando se evalúa la calidad de un sistema de introducción de muestras en ICP es importante conocer tanto la masa de analito como la de disolvente que es capaz de transportar dicho sistema al plasma.

Los parámetros de transporte de disolvente y de analito junto con las técnicas más utilizadas para determinarlos en espectrometría atómica, las cuales han sido utilizadas en el presente trabajo, se describen a continuación.

III.6.1. TRANSPORTE DE DISOLVENTE

El transporte de disolvente puede evaluarse mediante dos magnitudes: la *velocidad total de aporte de disolvente* al plasma (S_{tot}) que se define como la cantidad de disolvente que llega al plasma por unidad de tiempo y la *eficiencia de transporte de disolvente* (ϵ_s) que se define como la relación entre la cantidad de disolvente que llega al plasma y la nebulizada durante el mismo intervalo de tiempo.

El S_{tot} está compuesto por dos términos, S_{liq} y S_{vap} (Ecuación III-1), que son la velocidad de aporte de disolvente en forma de aerosol (líquido) y la velocidad de aporte de disolvente en forma vapor, respectivamente [405].

$$S_{tot} = S_{liq} + S_{vap} \quad \text{Ecuación III-1}$$

La relación entre S_{tot} y la eficiencia de transporte de disolvente viene dada por la expresión:

$$\epsilon_s = \frac{S_{tot}}{Q_l \rho_l} 100 \quad \text{Ecuación III-2}$$

donde ρ_l es la densidad del disolvente y Q_l el caudal líquido utilizado durante la medida. El S_{tot} suele expresarse en unidades de $\mu\text{g s}^{-1}$ y la ϵ_s en unidades de %.

Las medidas de transporte de disolvente se suelen realizar a la salida de la cámara de nebulización. Para las disoluciones acuosas normalmente se utiliza un *método directo* [306,405].

En la Figura III.6-1 se muestra el dispositivo experimental utilizado para determinar S_{tot} y ϵ_s mediante el método directo. El aerosol terciario que sale de la cámara de nebulización es adsorbido por los cristales de gel de sílice colocados en el interior de un tubo en forma "U" durante un tiempo determinado. La masa de disolvente que ha quedado retenida en el gel de sílice se calcula pesando el tubo antes y después de cada medida y se divide entre el tiempo que ha durado la medida ($S_{tot} = \Delta m \text{ t}^{-1}$). El tiempo de cada medida se fijó en 10 min. Los resultados mostrados en esta memoria son la media de tres replicados, obteniéndose valores de $RSD \leq 3\%$.



Figura III.6-1. Dispositivo utilizado para determinar S_{tot} y ϵ_s mediante el método directo.

III.6.2. TRANSPORTE DE ANALITO

El transporte de analito también puede evaluarse mediante dos magnitudes relacionadas entre si: la *velocidad total de aporte de analito* al plasma (W_{tot}) que se define como la cantidad de analito que llega al plasma por unidad de tiempo y la

eficiencia de transporte de analito (ϵ_n) que se define como la relación entre la cantidad de analito que llega al plasma y la nebulizada durante el mismo intervalo de tiempo.

Las medidas de transporte de analito se realizan mediante un método directo [306] a la salida de la cámara de nebulización. El aerosol terciario se recoge en un filtro de fibra de vidrio de 0.3 mm de tamaño de poro y 47 mm de diámetro (Type A/E, Gelman Sciences, Ann Arbor, MI, USA) el cual está colocado dentro de un portafiltros (portafiltro de policarbonato de 47 mm de diámetro, Filtros Anoa, S.a., Barcelona, España). Con el fin de ayudar al aerosol a alcanzar el filtro, en el tubo de entrada del portafiltros se coloca un embudo que confina el aerosol y en el tubo de salida se conecta una bomba de vacío. Entre el portafiltros y la bomba se coloca un frasco lavador que contiene una disolución de NaOH 1M para evitar que lleguen vapores ácidos al interior de la bomba de vacío. En la Figura III.6-2 se muestra el dispositivo utilizado para determinar W_{tot} y ϵ_n . Se nebuliza durante 10 min una disolución de Mn de concentración 500 mg L^{-1} en 0.5 M HNO_3 . El Mn retenido en el filtro se extrae con HNO_3 caliente al 1% (m/m). Una vez enfriado el extracto se lleva a 50 mL con la misma disolución de HNO_3 al 1%. Finalmente, la concentración de Mn en cada disolución se determina mediante espectrometría de absorción atómica en llama. Los resultados mostrados en este trabajo son la media de tres replicados para cada condición de medida, obteniéndose valores de $\text{RSD} \leq 3\%$.



Figura III.6-2. Dispositivo utilizado para determinar W_{tot} y ϵ_n mediante el método directo.

A partir de los valores de concentración de Mn en cada disolución (C), el volumen de cada disolución y el tiempo de aspiración para cada medida se calcula el valor de W_{tot} ($\mu\text{g min}^{-1}$). La relación entre W_{tot} y ϵ_n viene dada por la expresión [405]:

$$\varepsilon_n = \frac{W_{tot}}{Q_t C_m} 100$$

Ecuación III-3

donde C_m es la concentración de Mn en la disolución nebulizada durante la medida. W_{tot} suele expresarse en unidades de $\mu\text{g min}^{-1}$ y ε_n en unidades de %.

Las eficiencias de transporte de disolvente y de analito se utilizan comúnmente para evaluar y comparar la eficacia de los nebulizadores, pero no proporcionan mucha información acerca de la relación entre el rendimiento del nebulizador y la señal analítica medida. Para ello son mucho más útiles los parámetros S_{tot} y W_{tot} . Los valores de S_{tot} interesa que sean lo más bajos posible para que la carga de disolvente que llega al plasma sea pequeña, mientras que los valores de W_{tot} interesa que sean lo más altos posible para que la cantidad de analito que llega al plasma sea grande. No obstante, los transportes de masa deben relacionarse e interpretarse en base a los tamaños y velocidades de las gotas del aerosol que las contiene, ya que las gotas con diámetros mayores de $\sim 10 \mu\text{m}$ experimentan una incompleta desolvatación-vaporización-atomización-ionización contribuyendo escasamente a la señal y causando fluctuaciones en la misma [404,405].

III.7. DETERMINACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ANALÍTICO EN ICP-OES

El comportamiento analítico de los nebulizadores estudiados en este trabajo se ha evaluado en un instrumento de emisión óptica en plasma de acoplamiento inductivo modelo Optima 4300DV (Perkin Elmer, Norwalk, CT, USA). La Figura III.7-1 muestra un esquema de la óptica de dicho instrumento.

El espectrómetro es de doble visión, pudiendo observar el plasma tanto en modo radial como en axial. La antorcha está colocada horizontalmente de forma que para la visión axial la luz emitida a lo largo del eje del instrumento se dirige directamente hacia la óptica del equipo. En el modo radial una serie de espejos son los encargados de capturar y dirigir la radiación hacia la óptica del espectrómetro. El sistema de introducción de muestras líquidas del equipo (nebulizador tipo Meinhard-cámara de nebulización ciclónica) ha sido reemplazado por los diferentes sistemas evaluados en este trabajo. La antorcha utilizada es desmontable y fabricada en cuarzo, y el inyector es de alúmina con un d.i. de 1.8 mm. La zona fría de la cola de la pluma del plasma se elimina mediante una corriente auxiliar de gas (gas de corte). El generador de radiofrecuencias del instrumento funciona a una frecuencia de libre oscilación de 40 MHz y con una potencia entre 750W y 1500 W. El diseño de libre oscilación permite que la frecuencia de salida real del generador varíe ligeramente cuando las características eléctricas del plasma cambian, permitiendo un acoplamiento mucho más efectivo de la potencia de RF con el plasma [17].

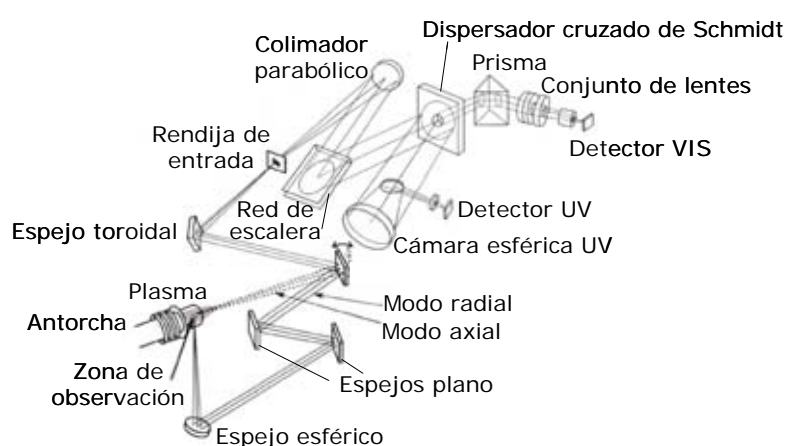


Figura III.7-1. Esquema de la óptica del ICP-OES Optima 4300DV (tomado de la referencia 17).

La óptica está formada por un conjunto de espejos encargados de dirigir la radiación procedente del plasma hasta la rendija de entrada del espectrómetro. El

dispositivo de entrada permite utilizar tres configuraciones de rendija que determinarán la resolución del instrumento (alta, normal o baja) [17].

El modelo Optima 4300 combina un policromador Echelle como sistema dispersivo de la radiación con dos detectores de estado sólido; uno cubre el intervalo de longitudes de onda de la región del UV (de 165 nm a 403 nm) y el otro la región del VIS (de 404 nm a 782 nm). La red de escalera está diseñada para utilizar múltiples órdenes de difracción, los altos en el UV y los bajos en el VIS. El módulo UV está formado por un dispersador cruzado de Schimdt y un conjunto de espejos que conducen la radiación hasta el detector UV. El dispersador cruzado de Schimdt separa la radiación dirigida al detector VIS de la dirigida al UV dejándola pasar a través del orificio situado en el centro del dispositivo. El dispersador es al mismo tiempo una red de difracción que separa los distintos órdenes de las longitudes de onda dispersadas anteriormente. El módulo VIS recibe la radiación que atraviesa el orificio del dispersor cruzado de Smimdt, separando con un prisma los distintos órdenes de las longitudes de onda dispersadas anteriormente y dirigiendo la radiación hacia el detector VIS con un conjunto de lentes [17].

Los detectores que forman parte del ICP-OES Optima 4300DV son detectores de estado sólido formados por un chip de silicio con un área de 13 mm por 19 mm. La superficie está formada por conjuntos de píxeles ("*subarrays*"), definiendo a los píxeles como superficies de silicio fotosensibles. Cada "*subarray*" cubre un intervalo de longitudes de onda que puede variar entre 0.1 nm y 0.4 nm y están colocados en el detector en posiciones x-y estratégicas que corresponden a las posiciones de las longitudes de onda separadas por el sistema de dispersión del equipo. Las líneas de emisión deseadas se detectan por medio de su posición en el chip. El Optima 4300 contiene 235 "*subarrays*" que determinan el intervalo de longitudes de onda del instrumento (de 165 nm a 782 nm). Un "*subarray*" está formado a su vez por tres áreas: (i) área de fotosensibilidad, donde llegan los fotones de la radiación; (ii) área de almacenamiento, donde los fotones se transforman en fotoelectrones y se acumulan en forma de carga eléctrica durante el tiempo de integración y; (iii) área de transferencia, que ayuda a transferir la carga almacenada hacia la electrónica del equipo donde se amplifica y envía para su procesado [17].

Los valores de los parámetros instrumentales del equipo utilizados se indican en cada apartado de resultados con objeto de mostrar cualquier posible modificación entre experiencias diferentes. Las líneas de emisión utilizadas para cada elemento en este estudio se recogen en la Tabla III-12.

Las figuras de mérito utilizadas para estudiar el comportamiento analítico de los diferentes nebulizadores y cámaras de nebulización son: (i) *Sensibilidad* (unidades

de intensidad concentración⁻¹), expresada como la relación entre la intensidad de emisión neta (*i.e.*, intensidad de emisión bruta menos intensidad de emisión del blanco) para una línea de emisión y la concentración del elemento estudiado en la disolución utilizada; (ii) *Precisión (%)*, expresada como la desviación estándar relativa (RSD) de cinco lecturas consecutivas de la señal medida; (iii) *Estabilidad a largo plazo (%)*, expresada como la RSD de la señal medida durante un largo periodo de tiempo; (iv) *Límite de detección* (unidades de concentración), calculado en base al criterio $3s_B$ (*i.e.*, relación entre la desviación estándar del blanco multiplicada por tres y la sensibilidad obtenida para el elemento estudiado en la disolución medida).

Tabla III-12. Líneas de emisión utilizadas en las medidas con el ICP-OES Optima 4300DV.

Tipo de línea	Elemento	Longitud de onda (nm)	E_{ion} (eV)	E_{exc} (eV)	E_{sum}^* (eV)
Líneas blandas	K I	766.460	(4.34)	1.62	1.62
	Na I	589.583	(5.14)	2.10	2.10
	Sr I	460.733	(5.69)	2.69	2.69
	Cu I	327.393	(7.73)	3.82	3.82
	Li I	610.362	(5.39)	3.88	3.88
	Al I	308.215	(5.99)	4.02	4.02
	Mg I	285.213	(7.65)	4.35	4.35
Líneas duras	Be I	265.045	(9.32)	4.68	4.68
	Cd I	228.802	(8.99)	5.42	5.42
	Zn I	213.856	(9.39)	5.80	5.80
	Sb I	206.836	(8.64)	5.99	5.99
	Se I	203.985	(9.75)	6.32	6.32
	As I	193.696	(9.81)	6.40	6.40
	Ba II	455.397	5.21	2.72	7.93
	Sr II	421.546	5.69	2.94	8.63
	Y II	324.228	6.38	4.00	10.38
	Ba II	233.527	5.21	6.01	11.22
	Mg II	280.266	7.65	4.42	12.06
	Mn II	257.610	7.44	4.81	12.25
	Cr II	267.716	6.77	6.16	12.93
	Fe II	238.204	7.87	5.20	13.07
	Co II	238.892	7.86	5.60	13.46
	Ni II	221.647	7.64	6.63	14.27
	Cd II	214.434	8.99	5.78	14.77
Pb II	220.353	7.42	7.37	14.79	
Mg II	279.072	7.65	8.86	16.51	

* E_{sum} (energía total) = energía de ionización (E_{ion}) + energía de excitación (E_{exc})



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

III.8. DETERMINACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ANALÍTICO EN ICP-MS

El instrumento ICP-MS ELAN DRC II (Perkin Elmer, Norwalk, CT, USA) combina las excelentes características del plasma como generador de iones y la eficacia para la eliminación de interferencias espectrales que presenta la celda de reacción dinámica, junto con la naturaleza multielemental y el excelente poder de detección de la espectrometría de masas. La Figura III.8-1 muestra un esquema reducido del ELAN DRC II utilizado en este trabajo.

El sistema de introducción de muestras suministrado por el fabricante está formado por un nebulizador tipo Meinhard y una cámara de nebulización tipo ciclón con tubo en el interior (Twister) fabricada en vidrio, y con un volumen interno de 35 mL. No obstante, este sistema ha sido reemplazado por los diferentes dispositivos evaluados en este trabajo. En el sistema estándar la antorcha es desmontable y todas sus partes son de vidrio, aunque el inyector puede cambiarse por otro fabricado en alúmina. El inyector utilizado en este trabajo tiene un d.i. de 2 mm. El generador de radiofrecuencias del instrumento funciona a una frecuencia de libre oscilación de 40 MHz con una potencia máxima de 1600 W [408].

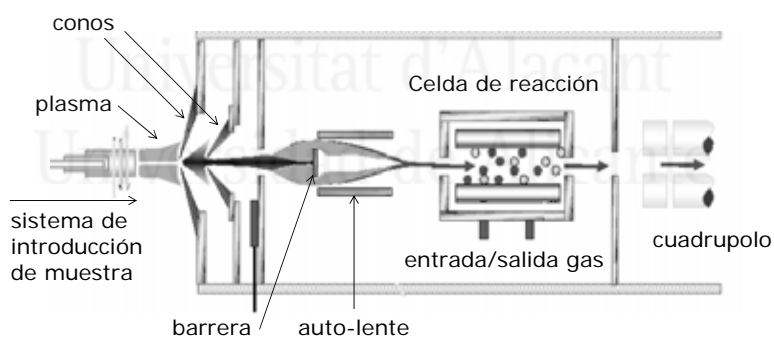


Figura III.8-1. Esquema reducido del ICP-MS ELAN DRC II.

La fuente de iones (el plasma) trabaja a presión atmosférica mientras que el espectrómetro de masas trabaja a una presión de $2 \cdot 10^{-5}$ torr o inferior. La interfase entre el plasma y el espectrómetro está fabricada en aluminio y la componen un cono de muestreo (1.1 mm d.i.) y un cono skimmer (0.9 mm d.i.), ambos fabricados de platino. El diseño de la interfase reduce las descargas eléctricas que pueden producirse en ella y está separada de la región de alto vacío mediante una válvula de entrada.

El sistema óptico está formado por una lente cilíndrica con un voltaje comprendido entre -24 V y +24 V. El modelo ELAN presenta la característica de auto-lente; este diseño permite que la lente iónica sea escaneada de forma sincronizada con el barrido que esté realizando el cuadrupolo. Manejado automáticamente por el software, el sistema auto-lente ajusta dinámicamente la lente iónica con el voltaje óptimo para cada isótopo y para todo el intervalo de masas durante el propio barrido de masas. Esto significa que para cada masa siempre se utiliza la condición óptima para la lente, mejorándose la sensibilidad y la precisión [408].

La celda de reacción dinámica (DRC) está situada en la cámara de alto vacío, entre la lente iónica y el analizador másico. La DRC es un cuadrupolo que está formado por un conjunto de 4 cilindros y a los cuales se les aplica voltajes de radiofrecuencia y corriente continua. La DRC se presuriza con el gas de reacción a una presión adecuada y el tipo de gas se elige en base a la aplicación. En este estudio el gas de reacción del que se dispone es CH₄. La DRC tiene incorporada la tecnología de Campo Axial, la cual consiste en aplicar un campo axial de aceleración lineal en la DRC, que reduce los efectos de matriz, mejora la sensibilidad y aumenta la velocidad de la DRC [408].

El analizador de masas está formado por un cuadrupolo que actúa como un filtro de masas selectivo y permite realizar un barrido de todo el intervalo de masas en un periodo de tiempo muy corto, desde 5 umas hasta 270 umas en milisegundos. La aplicación superpuesta de voltajes variables de corriente continua (DC) y de radiofrecuencia (RF) de igual valor y de signo contrario a cada pareja de barras opuestas permitirá el paso de todos los iones de una determinada relación m/z eliminando el resto [408].

El detector es del tipo dínodos discretos (26 dínodos) y está colocado en la cámara de alto vacío ($2 \cdot 10^{-5}$ torr). Puede trabajar en modo analógico (los primeros 13 dínodos) o contador de pulsos dependiendo del nivel de la señal. El detector se sitúa fuera de eje con respecto al resto de dispositivos del espectrómetro de masas para eliminar las especies no deseadas. Finalmente, la señal es procesada por la electrónica del detector y visualizada y almacenada en el ordenador [408].

Los valores de los parámetros instrumentales del ICP-MS utilizados se indican en el apartado de resultados correspondiente. Los isótopos de cada elemento utilizados en este estudio se recogen en la Tabla III-13.

Las figuras de mérito utilizadas para estudiar el comportamiento analítico de los diferentes nebulizadores y cámaras de nebulización en ICP-MS son las mismas que se han utilizado en el estudio mediante ICP-OES: (i) *Sensibilidad* (unidades de cuentas por segundo (cps) concentración⁻¹), expresada como la relación entre la señal neta

(señal bruta menos señal del blanco) y la concentración del elemento estudiado en la disolución utilizada; (ii) *Precisión (%)*, expresada como la desviación estándar relativa (RSD) de cinco lecturas consecutivas de la señal medida; (iii) *Estabilidad a largo plazo (%)*, expresada como la RSD de la señal medida durante un largo periodo de tiempo; (iv) *Límite de detección* (unidades de concentración), calculado en base al criterio $3S_B$ (*i.e.*, relación entre la desviación estándar del blanco multiplicada por tres y la sensibilidad obtenida para el elemento estudiado en la disolución medida).

Tabla III-13. *Isótopos de cada elemento medidos con el ICP-MS ELAN DRC II (tomado de la referencia 408).*

Elemento	Isótopo	Abundancia natural (%)
Li	7	92.50
B	11	80.10
Mg	24	78.99
Al	27	100
Cr	52	83.789
Cr	53	9.501
Mn	55	100
Co	59	100
Ni	60	26.223
Cu	63	69.17
Cu	65	30.83
Zn	66	27.9
Zn	68	18.8
Ga	69	60.108
As	75	100
Se	82	8.73
Sr	88	82.58
Ag	107	51.839
Cd	111	12.80
Cd	114	28.73
In	115	95.7
Sb	121	57.36
Ba	137	11.23
Ce	140	88.48
Tl	205	70.476
Pb	206	24.1
Pb	207	22.1
Pb	208	52.4
Bi	209	100
U	238	99.2745



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1. DESARROLLO DEL NEBULIZADOR NEUMÁTICO "FLOW FOCUSING"

Como se ha comentado anteriormente, el objetivo principal del presente trabajo de investigación fue el desarrollo y evaluación de nuevos nebulizadores que eliminaran, o al menos redujeran, los problemas que se presentan con los nebulizadores que actualmente se comercializan. Los primeros prototipos desarrollados se basaron en la nueva tecnología de nebulización "Flow Focusing", la cual permite generar aerosoles primarios cuyas características se aproximan a las de un aerosol ideal (*e.g.*, fino, prácticamente monodisperso, reproducible y controlable) y, además, permite trabajar en un amplio intervalo de parámetros físicos (caudal líquido y caudal gaseoso). Este nebulizador recibió el nombre de la tecnología en la que se basa, *Nebulizador Neumático "Flow Focusing"*, NNFF (*Flow Focusing pneumatic nebulizer*, FFPN).

IV.1.1. EVALUACIÓN DE LOS DISEÑOS DEL NEBULIZADOR NEUMÁTICO "FLOW FOCUSING" (NNFF)

La primera tarea a realizar fue encontrar el diseño externo del nebulizador adecuado para que, además de ser robusto y químicamente inerte, fuera posible adaptarlo a las diferentes cámaras de nebulización existentes.

Los primeros diseños del nebulizador NNFF desarrollados se muestran en la Figura IV.1-1. El diseño original (Figura IV.1-1(a)) es el prototipo más pequeño con el que se ha trabajado. El segundo diseño (Figura IV.1-1(b)) es el primer prototipo introducido dentro de un cuerpo de plástico.

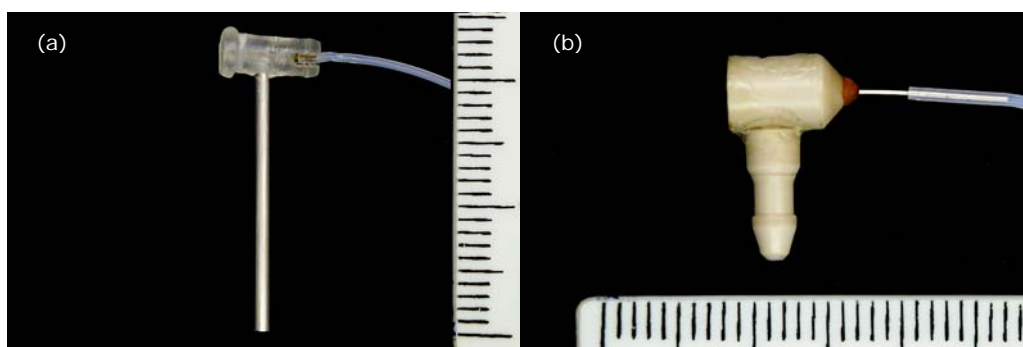


Figura IV.1-1. Diseños del NNFF: a) Primer diseño NNFF; b) segundo diseño NNFF.

Ambos nebulizadores funcionaban correctamente; sin embargo, estaban diseñados para aplicaciones ingenieriles que se alejaban bastante de los requerimientos analíticos, presentando importantes limitaciones para su uso en técnicas de ICP: (i) la punta del nebulizador era de acero inoxidable lo que impedía su uso con disoluciones ácidas y otras disoluciones agresivas por riesgo de corrosión y, por tanto, de contaminación y ; (ii) el acoplamiento del nebulizador con las cámaras de nebulización era muy complicado debido al reducido tamaño de los mismos.

Al no estar pensados para fines analíticos, estos dos diseños iniciales se utilizaron únicamente para estudios fundamentales y para el desarrollo de nuevos prototipos.

El diseño NNFF número tres (Figura IV.1-2) presentaba un formato y unas dimensiones más parecidas a las de los nebulizadores convencionales (6 mm d.e.). La punta estaba fabricada de un material cerámico (SHAPAL-M, nitruro de aluminio) y el cuerpo era de acero inoxidable. La cerámica SHAPAL-M podría considerarse frágil; sin embargo, posee unas características únicas comparada con otras cerámicas como son buena mecanización con herramientas estándar, alta conductividad térmica, alta resistencia mecánica y una pureza muy elevada [409].

El nebulizador se acoplaba fácilmente a la cámara de nebulización, pero cuando se optimizaba la distancia introducida de éste en la cámara de nebulización (la distancia entre la punta de un nebulizador y la pared frontal de la cámara de nebulización es un parámetro muy importante para obtener un buen comportamiento analítico [351]) parte del cuerpo del nebulizador quedaba en el interior de la misma quedando expuesto al aerosol, lo cual producía un deterioro rápido del mismo.



Figura IV.1-2. (a) Tercer diseño del NNFF; (b) detalle de la punta del tercer diseño NNFF.

Para evitar los problemas de acoplamiento del NNFF con cualquier tipo de cámara de nebulización se decidió utilizar en los nuevos diseños la geometría y las dimensiones de los nebulizadores comerciales; por supuesto, manteniendo la geometría interna que caracteriza a la técnica de nebulización "Flow Focusing".

Además, la punta del nebulizador continuó siendo de material cerámico (SHAPAL-M), pero para la fabricación del cuerpo se utilizó una resina denominada DELRIN con el fin de eliminar cualquier riesgo de corrosión.

El DELRIN [410] es una resina acetálica con propiedades similares a los metales (*e.g.*, buena estabilidad dimensional, elevada dureza, rigidez, resistencia, tenacidad y buena resistencia química). Las resinas acetales pueden mecanizarse fácilmente con ciclos cortos y técnicas rápidas de montaje. Por tanto, en base a sus buenas propiedades mecánicas y de mecanizado, y a sus adecuadas propiedades químicas se utilizó para la fabricación del cuerpo de los siguientes prototipos.

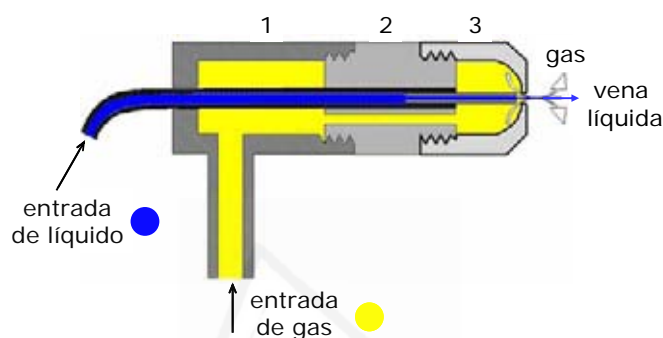


Figura IV.1-3. Esquema de la sección transversal del cuarto diseño NNFF formado por tres partes roscadas (1, 2 y 3).

En la Figura IV.1-3 se muestra el esquema de la sección transversal del cuarto diseño del NNFF. El nebulizador estaba formado por tres partes (1, 2 y 3) unidas entre sí mediante roscas. En el esquema del nebulizador se pueden observar las conducciones para la entrada de la muestra líquida y del gas. La corriente gaseosa entra en el nebulizador mediante un tubo pequeño perpendicular al cuerpo principal del nebulizador y está conectado a la parte número 1 del cuerpo, cruza la parte número 2 a través de un orificio de 0.70 mm de diámetro y pasa a la punta del nebulizador, parte número 3, atravesando finalmente el orificio de salida. El líquido entra en el nebulizador mediante un tubo de Teflón (320 μm d.i., 750 μm d.e.) que está conectado a un tubo de sílice fundida que se encuentra recubierto de poliamida (100 μm d.i., 363 μm d.e.). El capilar de sílice fundida se introduce en el tubo de Teflón quedando perfectamente encajada en el mismo. Este "sistema sílice-teflón", a su vez, se encaja a presión en un orificio de 0.70 mm realizado en la parte número 2 del cuerpo del nebulizador, quedando perfectamente encajado e inmóvil sin necesidad de utilizar ninguna sustancia adhesiva.

Es importante prestar una especial atención a la punta del nebulizador (parte número 3) porque es donde debe formarse la vena líquida que generará el aerosol. Para una correcta nebulización "Flow Focusing", el capilar de sílice fundida a través del

cual se transporta el líquido debe estar perfectamente alineado con el orificio de salida de la placa cerámica. El diámetro del orificio de salida y la distancia entre la punta del capilar de sílice y el orificio, D y H respectivamente, son parámetros que determinarán de forma crítica las características del aerosol generado. Durante el montaje del nebulizador y su alineación, las partes roscadas 2 y 3 del nebulizador permiten fijar la posición inicial para la cual H es cero (*i.e.*, cuando la punta del capilar de sílice toca el orificio). Este punto se determina mirando a través del orificio de salida con una lupa y utilizando un ángulo adecuado. A partir de esta posición cero se puede ajustar el parámetro H siempre hasta distancias donde se pueda observar la punta de la sílice. De esta forma, la vena líquida saldrá del capilar de sílice y será enfocada y acelerada hacia el orificio de salida situado en la placa cerámica. Cuando la vena líquida sale del nebulizador a través del orificio mantiene su integridad hasta una pequeña distancia donde se rompe generando el aerosol primario. La Figura IV.1-4 muestra la fotografía de un nebulizador NNFF fabricado en base al diseño número cuatro y con los materiales que se han descrito. Los parámetros geométricos de estos nebulizadores son $D = 150 \mu\text{m}$, $H = 100 \mu\text{m}$, $R_0 = 50 \mu\text{m}$ y $L = 100 \mu\text{m}$ (Apartado I.3.1.1.).



Figura IV.1-4. *Nebulizador NNFF basado en el cuarto diseño.*

Los resultados que se exponen en los apartados IV.1.2 y IV.1.4 fueron obtenidos con el nebulizador NNFF mostrado en la Figura IV.1-4.

Con este diseño se eliminaron los problemas de ataque químico encontrados con los nebulizadores anteriores. Al mismo tiempo, que la punta del nebulizador fuera roscada al resto del cuerpo se consideraba una gran ventaja ya que, dependiendo de la aplicación concreta, podría cambiarse sencilla y rápidamente por la boquilla más adecuada en lo que a parámetros geométricos o material de fabricación se refiere. No obstante, tras varios días de trabajo con nebulizadores basados en este diseño se observaba que su rendimiento disminuía hasta el punto de llegar a no nebulizar correctamente. Además, en la evaluación del prototipo se apreciaron pérdidas de gas por las uniones roscadas de las tres partes del cuerpo del nebulizador. A partir de los

datos del fabricante, los materiales utilizados en la fabricación de los nebulizadores se consideraban altamente resistentes, pero debido al deterioro de los prototipos se decidió realizar unas pruebas de resistencia química a todos los materiales utilizados en la fabricación de los nebulizadores. Además del DELRIN se incluyeron otros materiales como el PEEK, el ftalato de dialilo (*diallyl phthalate*, DAP) y el PTFE con 25% de grafito.

El PEEK es un material polimérico aromático lineal que ofrece una combinación de altas propiedades mecánicas, resistencia a la temperatura y excelente resistencia química. Por el conjunto de sus características es un material adecuado para aplicaciones que requieren altas prestaciones mecánicas bajo condiciones extremas de temperatura, agresividad química o alta energía radiante. El PEEK se utiliza en toda la industria en general, y más aun en los sectores de alta tecnología como los de la industria aeroespacial, nuclear, química, eléctrica y alimenticia [410].

El DAP en forma de monómero es un éster incoloro líquido que se utiliza como monómero de unión para resinas de poliéster insaturadas o como plastificante polimerizable para muchas resinas. El DAP polimeriza fácilmente aumentando su viscosidad hasta que se transforma en un sólido. El nombre de DAP se utiliza tanto para la forma monomérica como para la polimérica. En su forma parcialmente polimerizada, el DAP se utiliza en la producción de polvos de moldura, resinas fundidas y laminados. El DAP presenta buenas propiedades mecánicas [411].

El PTFE fue descubierto en DuPont por R.J. Plunkett en el año 1941 y actualmente se comercializa por dicha firma bajo la marca (y nombre) Teflon®. El PTFE se considera uno de los polímeros más versátiles dentro de los materiales plásticos. Algunas de sus características más sobresalientes son: alta resistencia a temperaturas elevadas, alta resistencia a la acción de agentes químicos y disolventes, baja adhesividad, altas propiedades dieléctricas, bajo coeficiente de fricción y no es tóxico. El PTFE es prácticamente inerte contra casi todos los elementos y compuestos conocidos; solamente es atacado por metales alcalinos en estado elemental, por trifluoruro de cloro y por flúor elemental a altas temperaturas y presiones. El PTFE es insoluble en casi todos los disolventes hasta temperaturas de 300°C, solo los hidrocarburos fluorados le causan cierta hinchazón (la cual es reversible) y algunos aceites altamente fluorados provocan cierto efecto de disolución a temperaturas mayores de 300°C. Debido a estas propiedades el PTFE es usado en un gran número de productos para aplicaciones en las cuales otros materiales no pueden ser utilizados. Sin embargo, algunas de sus propiedades pueden ser mejoradas o modificadas mediante la adición de aditivos. El PTFE que contiene aditivos es comúnmente llamado *PTFE con cargas*. Los aditivos más usados son: fibra de vidrio, carbón, bronce o grafito, los cuales forman una íntima combinación con el PTFE. El agregado de aditivos al PTFE

mejora o modifica sus propiedades dependiendo de la naturaleza y cantidad del aditivo. En este caso se ha seleccionado el grafito ya que presenta una resistencia química muy alta a medios corrosivos [410].

La prueba de resistencia química realizada consistió en sumergir totalmente el material a evaluar en la disolución correspondiente, a temperatura ambiente y presión atmosférica, durante 48 horas. En la Tabla IV-1 se indican los resultados de las pruebas de resistencia química de los materiales SHAPAL-M, DELRIN, PEEK, DAP y PTFE (Teflón®) con 25% de grafito.

Tabla IV-1. Resultados de las pruebas de resistencia química⁽¹⁾.

Disolución	Material				
	SHAPAL-M	DELRIN	PEEK	DAP	PTFE 25% Grafito
Agua destilada	10	10	10	10	10
25% HNO ₃	10	0 ⁽³⁾	10	10	10
25% HCl	10	0 ⁽⁴⁾	10	10	10
25% H ₂ SO ₄	10	10	10	10	10
25% HF	9 ⁽²⁾	---	10	10	10
Acetona (99%)	10	0 ⁽⁵⁾	10	7 ⁽⁵⁾	10
Etanol (99.9% pureza)	10	0 ⁽⁵⁾	10	10	10
Acetonitrilo	10	---	10	7 ⁽⁵⁾	10
Metanol	10	---	10	10	10
Tetrahidrofurano (THF)	10	---	7 ⁽⁵⁾	10	10

⁽¹⁾ Numeración: de 0 a 10, en orden creciente de validez en base a la resistencia química mostrada.

⁽²⁾ Ligera pérdida de peso.

⁽³⁾ Transcurridas unas 8 h se observan partículas de material en disolución y transcurridas 48 h se deshace y no se puede pesar.

⁽⁴⁾ Pérdida casi total de masa. Se reblandece y se pega en las superficies con las que entra en contacto.

⁽⁵⁾ Aumento de peso. El material absorbe disolvente produciéndose su hinchamiento.

Sorprendentemente el DELRIN presentaba una resistencia química mucho peor de lo esperado por lo que fue eliminado del proceso de fabricación de los nebulizadores NNFF. Los polímeros PEEK y DAP parecen unos buenos sustitutos, pero pensando en futuras aplicaciones donde se puedan utilizar disolventes orgánicos (*e.g.*, interfase entre cromatografía de líquidos e ICP-OES/MS) también fueron rechazados. En base a los resultados mostrados en la Tabla IV-1, el material finalmente seleccionado fue el PTFE con 25% de grafito.

En los siguientes prototipos no solo se modificó el material de fabricación para mejorar la resistencia química, también se introdujeron algunos cambios en el diseño del nebulizador con el fin de mejorar su comportamiento analítico y su robustez

mecánica. Para ello: (i) se eliminaron las piezas roscadas de forma que el cuerpo estaba formado por una sola pieza fabricada de Teflón® con 25 % de grafito; (ii) el orificio de salida del aerosol se situó en una lámina de platino (con espesor de 125 μm) colocada dentro del cuerpo de Teflón® y; (iii) el capilar de sílice fundida se sustituyó por un capilar de platino (150 μm d.i., 400 μm d.e.). La geometría interna de la punta del nebulizador característica de la nebulización FF se mantuvo aunque los parámetros geométricos se modificaron ligeramente: $D = 180 \mu\text{m}$, $H = 70 \mu\text{m}$, $R_0 = 75 \mu\text{m}$ y $L = 125 \mu\text{m}$. La Figura IV.1-5 muestra una fotografía del nebulizador NNFF basado en el que sería el quinto diseño.



Figura IV.1-5. Nebulizador NNFF basado en el quinto diseño.

Los resultados que se exponen en el apartado IV.1-3 fueron obtenidos con el nebulizador NNFF mostrado en la Figura IV.1-5.

IV.1.2. CARACTERIZACIÓN DEL NEBULIZADOR NEUMÁTICO "FLOW FOCUSING" (NNFF): COMPARACIÓN CON LA NEBULIZACIÓN NEUMÁTICA CONVENCIONAL

La intensidad de los procesos de desolvatación, vaporización, atomización e ionización que se producen en el plasma dependen de manera muy importante de la distribución de tamaño de gota del aerosol terciario. Para las técnicas analíticas basadas en ICP el aerosol ideal debe consistir en gotas pequeñas, monodispersas y con velocidad uniforme [15]. Cuando no se cumplen estas condiciones se deteriora la sensibilidad, la precisión y, finalmente, los límites de detección. Por tanto, los principales objetivos de este apartado son: (i) presentar, describir y evaluar los aerosoles generados por la tecnología Flow Focusing adaptada a aplicaciones analíticas mediante los prototipos del nebulizador NNFF y; (ii) comparar las características de los

aerosoles primarios y terciarios, junto con el comportamiento analítico en ICP-OES, del nuevo NNFF frente a un nebulizador neumático convencional tipo Conikal (Ck) que trabaja con caudales líquidos del orden de unos pocos mililitros por minuto. Este tipo de nebulizador neumático convencional es actualmente uno de los más utilizados en instrumentos de ICP-OES e ICP-MS; por tanto, si el NNFF consigue alcanzar y/o superar su rendimiento significaría que se está en la dirección adecuada para lograr el objetivo principal del presente trabajo de investigación.

Para todas las experiencias realizadas en este apartado y todos los nebulizadores evaluados la muestra líquida se ha introducido en el sistema mediante una bomba de jeringa con el fin de asegurar: (i) estabilidad en el aporte de la muestra; (ii) eliminación de los pulsos procedentes de la bomba y; (iii) suficiente presión para vencer la presión que produce la corriente de gas en el interior del NNFF y, de esta forma, eliminar el retroceso de la muestra líquida en el conducto. Las jeringas utilizadas tienen un volumen de 50 mL para el Ck y de 2 mL para el NNFF. Todas las disoluciones fueron previamente filtradas.

El nebulizador neumático "Flow Focusing" utilizado en este apartado está basado en el diseño número tres que se muestra en la Figura IV.1-4. Los parámetros geométricos de dicho nebulizador son $D = 150 \mu\text{m}$, $H = 100 \mu\text{m}$, $R_0 = 50 \mu\text{m}$ y $L = 100 \mu\text{m}$ (Apartado I.3.1.1.). Considerando la nebulización de agua ($\gamma = 0.0728 \text{ n m}^{-1}$, $\rho = 998 \text{ Kg m}^{-3}$) y aplicando las Ecuaciones I.11 y I.12 se obtiene:

- Para $d = 5 \mu\text{m}$: $50 \mu\text{m} \leq D \leq 150 \mu\text{m}$
- Para $d = 15 \mu\text{m}$: $150 \mu\text{m} \leq D \leq 450 \mu\text{m}$
- $75 \mu\text{m} \leq H \leq 225 \mu\text{m}$

Los parámetros geométricos de este nebulizador le permiten generar gotas con diámetros comprendidos entre $5 \mu\text{m}$ y $15 \mu\text{m}$. Sin embargo, los parámetros físicos también influyen sobre el diámetro de las gotas y pueden modificar el intervalo esperado.

Una de las consecuencias de aplicar una tecnología nueva a un campo ya desarrollado es la adaptación del modo de trabajo propio de la nueva tecnología al requerido por los instrumentos del campo ya desarrollados. Los nebulizadores NNFF deben trabajar para ICP-OES a caudales gaseosos comprendidos entre 0.65 L min^{-1} y 0.85 L min^{-1} aproximadamente. La presión de trabajo del NNFF utilizado es de 3.00 bar para alcanzar un caudal gaseoso de 0.70 L min^{-1} , lo cual no es un problema ya que se trata de una presión moderada (ecuación de la recta de calibrado de Q_g (L min^{-1}) vs P (bar): $Q_g = 0.1958P + 0.1023$). Con esta presión y considerando un número de Weber máximo de 15 cuando se utiliza la Ecuación I.13 se obtiene un tamaño de gota de $\sim 3.5 \mu\text{m}$. Por tanto, se pueden esperar diámetros de gota comprendidos entre 3.5

μm y $15 \mu\text{m}$. Para este intervalo de tamaños el caudal líquido debería estar comprendido aproximadamente entre $6.5 \mu\text{L min}^{-1}$ y $60.0 \mu\text{L min}^{-1}$ (calculados a partir de la Ecuación I.15) para trabajar en el modo FF más estable (FF capilar).

Tras estudios previos que han demostrado la viabilidad de su uso, el NNFF se ha utilizado con caudales líquidos superiores a $60 \mu\text{L min}^{-1}$ con el fin de evaluarlo y compararlo con otros nebulizadores neumáticos en ICP. El caudal líquido utilizado ha variado entre 0.05 mL min^{-1} y 1.0 mL min^{-1} . Las propiedades asociadas a la tecnología "Flow Focusing" que la hacen atractiva para técnicas de ICP se mantienen, pero las ecuaciones que nos permitirían controlar el tamaño de gota para condiciones de Q_g y Q_l fijas pierden validez.

IV.1.2.1. Caracterización de los aerosoles primarios

En primer lugar se realizó el estudio de las distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles primarios (pDTG) generados por el nebulizador NNFF. Las medidas se realizaron a una distancia de 1.5 mm desde la punta del nebulizador en el eje central del aerosol. Las variables estudiadas fueron el caudal gaseoso (Q_g) y el caudal líquido (Q_l) ya que son variables que afectan al proceso de nebulización [29].

La Figura IV.1-6 muestra el efecto del Q_g sobre la pDTG; un aumento de Q_g produce una reducción del tamaño de gota y un aumento de la monodispersión. El efecto del Q_l sobre la pDTG se muestra en la Figura IV.1-7. Los aerosoles se vuelven más gruesos y polidispersos cuando se aumenta dicha variable. Estos resultados son los típicos de cualquier nebulizador neumático y dependen de la energía disponible para la nebulización: un aumento de Q_g requiere un aumento de la presión de nebulización por lo que se dispone de más energía cinética para nebulizar la misma masa de líquido aumentándose la eficacia de la nebulización; sin embargo, cuando se aumenta el Q_l se dispone de la misma energía para nebulizar un volumen de líquido mayor por lo que se reduce la eficacia de la nebulización [162,311]. Comparando las Figuras IV.1-6 y IV.1-7 se puede observar como el efecto del Q_g es más acusado que el efecto del Q_l . Al aumentar el Q_g en un factor de 1.4 y 3.2 (de 0.50 L min^{-1} a 0.70 L min^{-1} y 1.60 L min^{-1} , respectivamente) las pDTG se desplazan notablemente hacia la izquierda. Sin embargo, un aumento en Q_l de 4 veces (de 0.05 mL min^{-1} a 0.20 mL min^{-1}) apenas produce variaciones significativas en las pDTG. El aumento de 12 veces (de 0.05 mL min^{-1} a 0.60 mL min^{-1}) si desplaza las pDTG hacia diámetros mayores. Estas observaciones pueden comprobarse mediante el estudio de los parámetros característicos de las DTG (parámetros de posición y de dispersión).

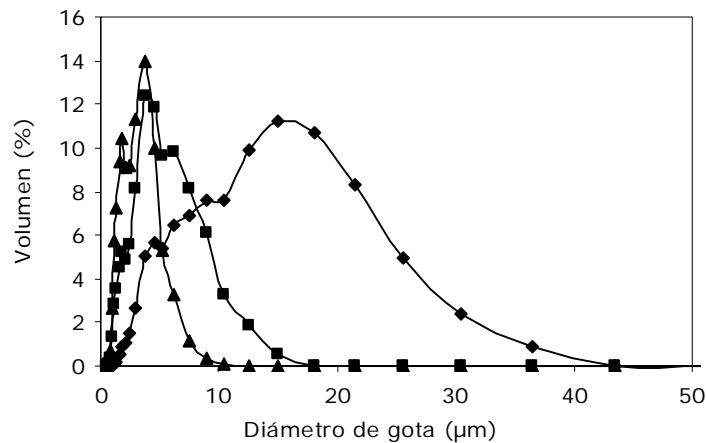


Figura IV.1-6. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles primarios obtenidos con el NNFF a diferentes caudales gaseosos: ◆, 0.50 L min^{-1} ; ■, 0.70 L min^{-1} ; ▲, 1.60 L min^{-1} ($Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$). Disolvente: agua.

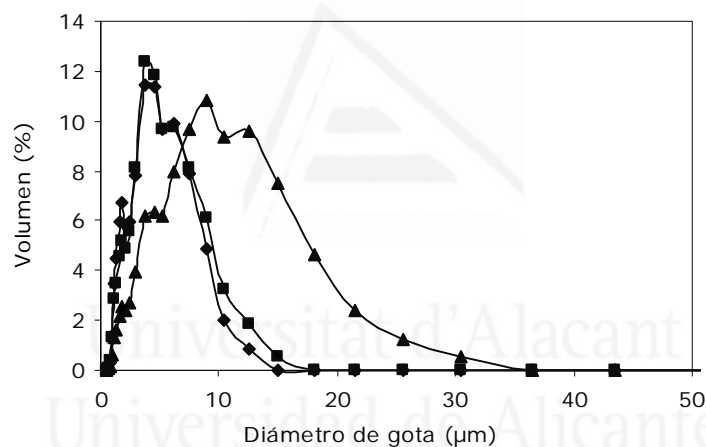


Figura IV.1-7. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles primarios obtenidos con el NNFF a diferentes caudales líquidos: ◆, 0.05 mL min^{-1} ; ■, 0.20 mL min^{-1} ; ▲, 0.60 mL min^{-1} ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$). Disolvente: agua.

Los parámetros característicos estudiados de las pDTG son: (i) el diámetro pD_{50} o mediana de la distribución en volumen del aerosol primario (*i.e.*, el 50% del volumen del aerosol primario medido está contenido en gotas con diámetro inferior al pD_{50}) y; (ii) el diámetro pD_{99} o diámetro máximo (*i.e.*, el 99% del volumen del aerosol primario medido está contenido en gotas con diámetro inferior al pD_{99}).

En la Tabla IV-2 se presentan los diámetros característicos de las pDTG obtenidas con el NNFF para diferentes Q_g y Q_l . Se comprueba como para un Q_g fijo, un aumento de Q_l provoca un aumento en los diámetros (aerosoles más gruesos y polidispersos). Para 0.70 L min^{-1} de Q_g los valores de pD_{50} son $3.53 \mu\text{m}$, $3.82 \mu\text{m}$ y $6.99 \mu\text{m}$ para un Q_l de 0.05 mL min^{-1} , 0.20 mL min^{-1} y 0.60 mL min^{-1} ,

respectivamente. Sin embargo, para un Q_l dado, un aumento de Q_g produce el efecto contrario (aerosoles más finos y monodispersos). Para 0.20 mL min^{-1} de Q_l los valores de pD_{50} son $10.19 \text{ }\mu\text{m}$, $3.82 \text{ }\mu\text{m}$ y $2.32 \text{ }\mu\text{m}$ para un Q_g de 0.50 L min^{-1} , 0.70 L min^{-1} y 1.60 L min^{-1} , respectivamente.

Tabla IV-2. *Diámetros característicos de las pDTG obtenidas con el NNFF para diferentes Q_g y Q_l ⁽¹⁾.*

Q_g (L min^{-1})	Q_l (mL min^{-1})	pD_{50} (μm)	pD_{99} (μm)
0.50	0.05	7.70	15.23
	0.20	10.19	30.29
	0.60	12.16	43.49
0.70	0.05	3.53	10.41
	0.20	3.82	11.97
	0.60	6.99	23.94
1.60	0.05	2.39	11.85
	0.20	2.32	6.80
	0.60	2.74	8.43

⁽¹⁾Disolvente agua.

Como se ha comentado anteriormente, el aerosol ideal debe consistir en gotas pequeñas, monodispersas y con velocidad uniforme. Algunos autores afirman que el diámetro de las gotas no debe ser superior a $10 \text{ }\mu\text{m}$ [320], o por lo menos ser inferior al diámetro de corte de la cámara de nebulización, el cual suele variar alrededor de $15 \text{ }\mu\text{m}$ [117,161]. Se ha prestado especial atención a las características de los aerosoles primarios generados a un Q_g de 0.70 L min^{-1} ya que dicho caudal gaseoso es muy común en ICP-OES (el Q_g óptimo de los nebulizadores suele estar comprendido entre $0.70\text{-}0.80 \text{ L min}^{-1}$). El porcentaje del volumen de aerosol contenido en gotas con diámetro menor a $10 \text{ }\mu\text{m}$ es de 99%, 98% y 74% para los Q_l de 0.05 mL min^{-1} , 0.20 mL min^{-1} y 0.60 mL min^{-1} , respectivamente. Esta tendencia concuerda con los diámetros máximos pD_{99} obtenidos ($10.41 \text{ }\mu\text{m}$, $11.97 \text{ }\mu\text{m}$ y $23.94 \text{ }\mu\text{m}$, respectivamente).

En base a las características del aerosol primario generado por el nuevo nebulizador NNFF cabe esperar un transporte de muestra (analito) elevado y, como consecuencia, un comportamiento analítico bastante bueno. Para confirmar dicha afirmación y evaluar los beneficios del NNFF, las características de su aerosol primario fueron comparadas con las de un nebulizador neumático convencional tipo Conikal (Ck).

En la Figura IV.1-8 se observa a simple vista la clara diferencia que existe entre los aerosoles primarios generados por los nebulizadores NNFF (0.20 mL min^{-1} , 0.70 L min^{-1}) y Ck (2.0 mL min^{-1} , 1.0 L min^{-1}). Antes de comparar las características de los aerosoles conviene indicar que el intervalo de tamaño de gota que es capaz de medir

el instrumento utilizado (Sympatec) no es el más apropiado para el Ck ya que los aerosoles primarios generados por este nebulizador tienen una fracción importante de volumen de aerosol contenido en gotas de diámetro mayor al límite superior de tamaño de gota del instrumento ($87.5 \mu\text{m}$). Aunque este hecho invalida los valores absolutos de los diámetros obtenidos con el Ck (ya que los reales serían mayores que los medidos), las experiencias realizadas pueden utilizarse para comparar las pDTG de los aerosoles generados por los nebulizadores y evaluar las tendencias del tamaño de gota con las variables experimentales. Las condiciones de trabajo para el Ck se han elegido en base a las indicaciones del fabricante (AR35-1-FC1T). Glass Expansion recomienda utilizar el nebulizador a un Q_g de 1.0 L min^{-1} y un Q_l comprendido entre 1 y 3 mL min^{-1} . El Q_l seleccionado para todas las experiencias es de 2.0 mL min^{-1} , porque es el recomendado por las instrucciones del ICP-OES utilizado y al mismo tiempo se obtuvo una buena precisión y sensibilidad en una optimización previa.

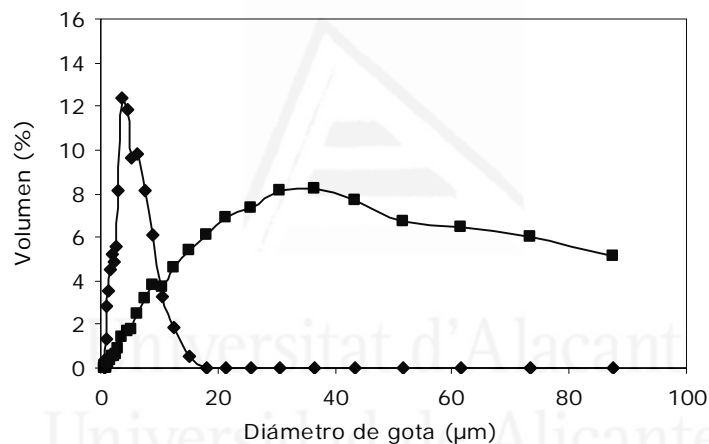


Figura IV.1-8. Comparación de las pDTG obtenidas con el NNFF y el Ck. \blacklozenge , NNFF ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$); \blacksquare , Ck ($Q_g = 1.0 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 2.0 \text{ mL min}^{-1}$). Disolvente: agua.

En la Figura IV.1-8 se observa como el NNFF genera aerosoles primarios mucho más finos y monodispersos que el Ck. El valor de pD_{50} obtenido con el Ck es $24.64 \mu\text{m}$, seis veces mayor al obtenido con el NNFF ($3.82 \mu\text{m}$). El volumen de aerosol contenido en gotas con diámetro menor a $10 \mu\text{m}$ es mucho menor para el Ck que para el NNFF, 22% y 98%, respectivamente. El pD_{99} obtenido con el Ck corresponde al límite superior de medida del instrumento $84.78 \mu\text{m}$.

Como primera conclusión general se puede afirmar que el NNFF genera aerosoles primarios mucho más finos y monodispersos que el Ck. Este hecho podría atribuirse al menor Q_l utilizado, o a que la interacción gas-líquido es mucho más eficaz en la tecnología "Flow Focusing" que en la nebulización neumática convencional. Esta última afirmación debería confirmarse evaluando el NNFF a caudales líquidos elevados.

IV.1.2.2. Caracterización de los aerosoles terciarios

El paso siguiente en el presente estudio es caracterizar los aerosoles terciarios generados por el nebulizador NNFF y compararlos con los generados por el nebulizador Ck. Las distribuciones de tamaño de gota y los diámetros de los aerosoles terciarios van a depender de las características del aerosol primario y del diámetro de corte de la cámara de nebulización utilizada, el cual estará condicionado por el diseño (*i.e.*, geometría y volumen interno) de la cámara en cuestión. La cámara de nebulización utilizada en este estudio es de tipo ciclón, fabricada de vidrio y con un volumen interno de 47.5 mL. Las medidas con el Sympatec se realizaron en la línea central de la salida de la cámara a una distancia de 3.5 mm. Las condiciones de comparación entre ambos nebulizadores son las mismas que en el apartado anterior.

La Figura IV.1-9 muestra las distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles terciarios (tDTG) en función del Q_g obtenidos con el NNFF. La Figura IV.1-10 muestra las tDTG para el mismo nebulizador en función del Q_l . Los aerosoles terciarios son mucho más finos y monodispersos que los primarios. Tanto el aumento de Q_g como el de Q_l producen cambios en las tDTG, aunque son mucho menos pronunciados que los observados en las pDTG. Ambas observaciones son consecuencia directa del efecto de filtrado de la cámara de nebulización, el cual es mucho más significativo a bajos caudales gaseosos y altos caudales líquidos.

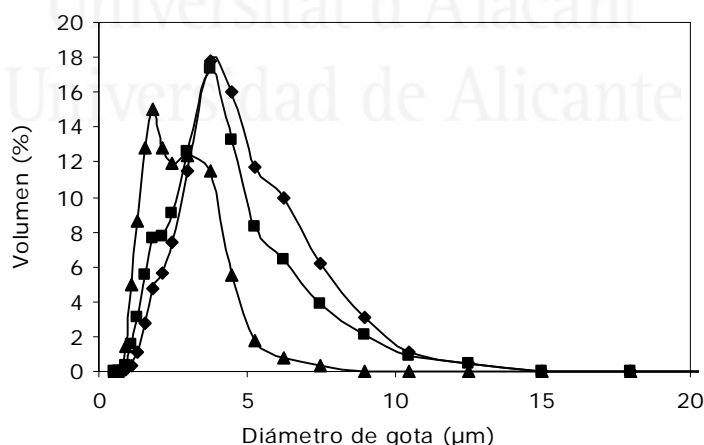


Figura IV.1-9. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles terciarios obtenidos con el NNFF a diferentes caudales gaseosos: ◆, 0.50 L min^{-1} ; ■, 0.70 L min^{-1} ; ▲, 1.60 L min^{-1} ($Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$). Disolvente: agua.

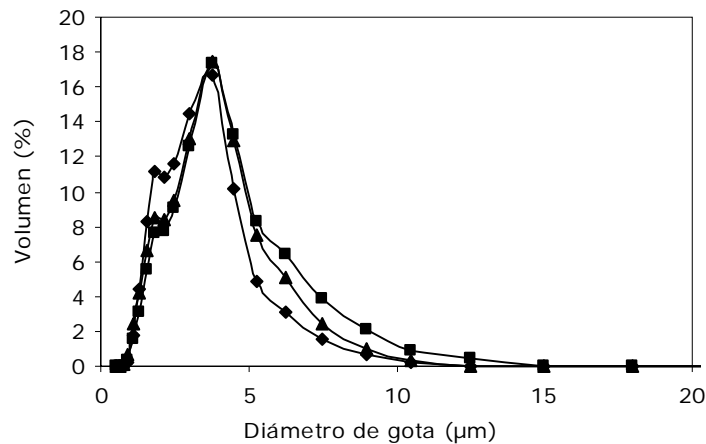


Figura IV.1-10. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles terciarios obtenidos con el NNFF a diferentes caudales líquidos: ◆, 0.05 mL min^{-1} ; ■, 0.20 mL min^{-1} ; ▲, 0.60 mL min^{-1} ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$). Disolvente: agua.

La Tabla IV-3 muestra los diámetros característicos (*i.e.*, mediana tD_{50} de la distribución terciaria en volumen y diámetro máximo de los aerosoles terciarios tD_{99}) de las $tDTG$ obtenidos con el NNFF. Para todas las condiciones evaluadas los tD_{50} varían entre $4.13 \mu\text{m}$ y $2.01 \mu\text{m}$, y los tD_{99} entre $9.66 \mu\text{m}$ y $4.87 \mu\text{m}$. El tD_{99} obtenido para las condiciones 0.50 L min^{-1} y 0.60 mL min^{-1} se ha descartado tras estudiar su $tDTG$ completa ya que se comprobó que este valor tan alto se debe a una o unas pocas gotas satélite de diámetro mucho mayor al resto que falsean la distribución en volumen (tan solo el 2% del volumen total del aerosol se encuentra en gotas con un diámetro comprendido entre $10 \mu\text{m}$ y $30 \mu\text{m}$).

Tabla IV-3. Diámetros característicos de las $tDTG$ obtenidos con el NNFF para diferentes Q_g y Q_l ⁽¹⁾.

Q_g (L min^{-1})	Q_l (mL min^{-1})	tD_{50} (μm)	tD_{99} (μm)
0.50	0.05	3.57	9.04
	0.20	3.69	9.66
	0.60	4.13	20.96
0.70	0.05	2.56	7.47
	0.20	2.87	7.97
	0.60	3.11	9.43
1.60	0.05	2.02	4.87
	0.20	2.01	5.34
	0.60	2.17	6.20

⁽¹⁾Disolvente agua.

Para un Q_g de 0.70 L min^{-1} y todos los Q_l evaluados, cerca del 100% del volumen del aerosol está contenido en gotas de diámetro inferior a $10 \mu\text{m}$. Comparando las Figuras IV.1-7 y IV.1-10 se observa que los aerosoles primarios y

terciarios para caudales líquidos bajos presentan características parecidas. Por tanto, se puede esperar que el efecto de la cámara de nebulización sea mucho menor para estos Q_l , *i.e.*, se eliminen menos gotas, obteniéndose un transporte de muestra mayor y un comportamiento analítico superior.

Los aerosoles terciarios obtenidos con el NNFF y el Ck presentan características muy similares (Figura IV.1-11). En base a las Figuras IV.1-8 y IV.1-11, se puede concluir que el diámetro de corte de la cámara utilizada es de aproximadamente 15 μm .

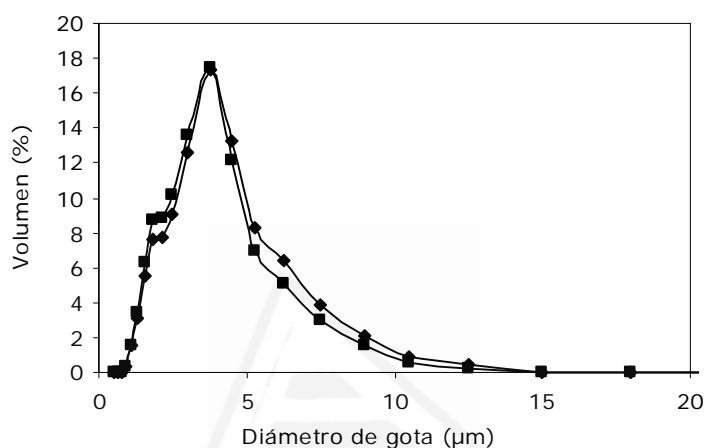


Figura IV.1-11. Comparación de las tDTG obtenidas con el NNFF y el Ck. ◆, NNFF ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$); ■, Ck ($Q_g = 1.0 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 2.0 \text{ mL min}^{-1}$). Disolvente: agua.

Comparando las Figuras IV.1-8 y IV.1-11 se observa la importante acción filtrante de las gotas de mayor diámetro por parte de la cámara de nebulización cuando se utiliza el nebulizador Ck. Los valores de pD_{50} son 24.64 μm y 3.83 μm para el Ck y el NNFF, respectivamente, mientras que los valores de tD_{50} son 2.89 μm para el Ck y 3.11 μm para el NNFF. Para ambos nebulizadores el 99% del aerosol terciario está contenido en gotas de diámetro menor de 10 μm , obteniéndose valores de tD_{99} de 8.86 μm con el Ck y 9.43 μm con el NNFF. Como consecuencia de la mayor intensidad en la acción filtrante de la cámara con el Ck se producen mayores pérdidas de disolución en el interior de la cámara con este nebulizador.

Por tanto, se puede concluir que la tecnología FF genera aerosoles primarios y terciarios que cumplen perfectamente los requisitos para un buen funcionamiento del plasma, sobre todo para Q_l bajos. Además, las características de sus aerosoles son superiores si se comparan con los aerosoles generados por el nebulizador convencional Conikal utilizado en la comparación. Por tanto, se espera que el transporte de muestra al plasma y el comportamiento analítico sea superior para el NNFF incluso trabajando a un caudal líquido diez veces menor.

IV.1.2.3. Parámetros de transporte

Junto con las distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles terciarios, los parámetros más importantes para evaluar la calidad de un sistema de introducción de muestras son los parámetros de transporte tanto de disolvente (S_{tot} , ϵ_s) como de analito (W_{tot} , ϵ_n). La calidad de un sistema de introducción de muestras en ICP estará determinada tanto por la masa de disolvente como por la de analito que es capaz de transportar dicho sistema al plasma. Estos parámetros, junto con las características del aerosol terciario, determinarán el comportamiento analítico del sistema en técnicas basadas en ICP. Todas estas magnitudes están relacionadas e influenciadas por: (i) las características del aerosol primario, *i.e.*, cuanto más fino, monodisperso y de velocidad uniforme sea mejores serán las características del aerosol terciario y menores serán las pérdidas de muestra en la cámara proporcionando mayores valores de los parámetros de transporte; (ii) los fenómenos de transporte, *i.e.*, la intensidad de cada uno de ellos vendrá determinado por la geometría, el material y el volumen interno de la cámara de nebulización utilizada, junto con las dimensiones del inyector que deba atravesar el aerosol hasta alcanzar el plasma y; (iii) la naturaleza de la disolución nebulizada (*i.e.*, acuosa, orgánica, presencia de ácidos minerales, etc.).

Con el NNFF utilizado en este apartado solo se pudo medir el transporte de disolvente debido a que el prototipo fue reduciendo gradualmente su rendimiento de nebulización, observándose un deterioro en las características del aerosol primario. Dicho nebulizador fue reparado, pero no recuperó su rendimiento original. Por consiguiente, las medidas de transporte de analito no se consideran fiables y no se muestran en la presente memoria de investigación.

IV.1.2.3.1. Transporte de disolvente

La Figura IV.1-12 muestra la variación de S_{tot} con Q_l para el nebulizador NNFF ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$). En ella se puede observar que el transporte de disolvente aumenta con el caudal líquido. La eficiencia de transporte de disolvente (ϵ_s) es el parámetro que relaciona la velocidad de aporte de disolvente a la salida del sistema con la velocidad de aporte de disolución al nebulizador. Los valores de ϵ_s para los Q_l estudiados son: 51.5 %, 21.0 % y 9.1% para 0.05 mL min^{-1} , 0.20 mL min^{-1} y 0.60 mL min^{-1} , respectivamente. Por tanto, el efecto neto de un incremento en el caudal líquido consiste en un aumento del transporte de disolvente (del 39% al pasar de 0.05 mL min^{-1} a 0.20 mL min^{-1} y del 24% al pasar de 0.20 mL min^{-1} a 0.60 mL min^{-1}), pero en una importante reducción en la eficiencia de transporte. El comportamiento mostrado

en los valores de ϵ_s concuerda con las características de los aerosoles descritos anteriormente. Así, los aerosoles primarios son más gruesos y polidispersos cuando se aumenta el caudal líquido (Figura IV.1-7) mientras que los aerosoles terciarios son más parecidos (Figura IV.1-10) por lo que el volumen de muestra que se pierde en la cámara de nebulización también aumenta al hacerlo Q_l .

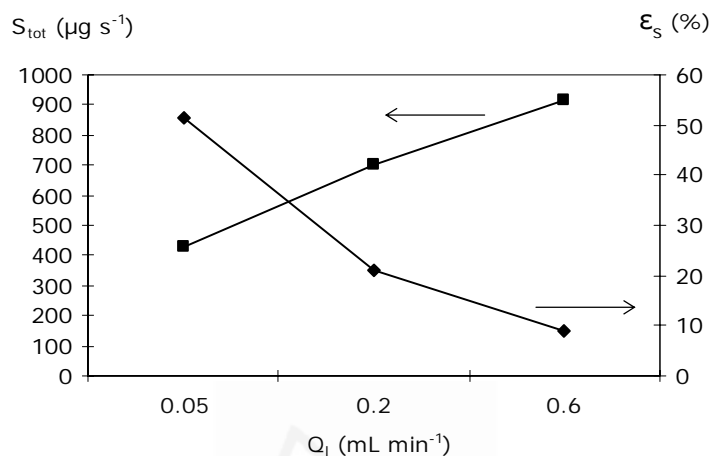


Figura IV.1-12. Valores del transporte de disolvente y eficiencia de transporte de disolvente en función del Q_l para el NNFF: ■, S_{tot} (mg s^{-1}); ◆, ϵ (%). $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$. Disolvente: agua.

El transporte de disolvente obtenido con el NNFF se ha comparado con el del nebulizador neumático Conikal (Ck). El transporte de disolvente, tanto para el NNFF como para el Ck, se ha medido a la salida de la misma cámara de nebulización de tipo ciclón utilizada en las experiencias anteriores. El S_{tot} obtenido con el NNFF a 0.20 mL min^{-1} y 0.70 L min^{-1} es de $698 \mu\text{g s}^{-1}$, dicho parámetro es menor que el obtenido con el Ck a 2.0 mL min^{-1} y 1.0 L min^{-1} cuyo valor es de $918 \mu\text{g s}^{-1}$. No obstante se debe tener en cuenta que el caudal líquido utilizado con el Ck es 10 veces mayor que el utilizado con el NNFF. Sin embargo, la eficiencia de transporte de disolvente (ϵ_s) es mayor para el NNFF (21.0%) en un factor de 7.5 cuando se compara con el Ck (2.8%). Esto significa que la eficiencia de nebulización, y por tanto de transporte, del NNFF es muy superior a la del Ck incluso trabajando a un Q_l diez veces menor.

IV.1.2.3.2. Transporte de analito

Normalmente, la tendencia obtenida para el S_{tot} es la misma que para el transporte de analito W_{tot} [87,96]. Por tanto, aunque las medidas de transporte de analito no se realizaron por los motivos comentados anteriormente, en base a los resultados de S_{tot} obtenidos con el NNFF y admitiendo que se trabaja bajo las mismas condiciones, se podrían esperar los siguientes resultados: (i) los W_{tot} obtenidos con el

NNFF aumentan con el Q_i ; (ii) los valores de ϵ_n obtenidos con el NNFF son superiores a Q_i bajos y; (iii) probablemente los valores de W_{tot} obtenidos con el Ck son mayores que con el NNFF, pero los valores de ϵ_n serán mayores con el NNFF.

A medida que se va completando la caracterización del nuevo nebulizador NNFF va adquiriendo importancia la hipótesis de que la nebulización FF es mucho más eficiente a caudales líquidos bajos, es decir, cuando el NNFF se utiliza como micronebulizador.

IV.1.2.4. Comportamiento analítico en ICP-OES

El conjunto de parámetros característicos estudiados hasta el momento son los que van a determinar el comportamiento analítico en ICP-OES del nebulizador NNFF. Las figuras de mérito utilizadas para evaluar dicho comportamiento son la sensibilidad, la precisión y los límites de detección. La Tabla IV-4 muestra las condiciones de funcionamiento del instrumento ICP-OES utilizadas en este apartado. Las características de las líneas de emisión estudiadas se recogen en la Tabla III-12. La concentración de los analitos en todas las disoluciones utilizadas fue de 1 mg L^{-1} en 0.5 M HNO_3 .

Tabla IV-4. Condiciones instrumentales del ICP-OES.

Condiciones instrumentales	Valor
Caudal plasmógeno (L min^{-1})	15
Caudal intermedio (L min^{-1})	0.2
Caudal de nebulización (L min^{-1})	Variable
Potencia RF (W)	1350
Frecuencia nominal (MHz)	40
Caudal líquido (mL min^{-1})	Variable
Cámara de nebulización	Ciclónica (47.5 mL)
Tiempo de integración (s)	0.1
Tiempo de medida (s)	1
Modo de medida	Radial/Axial
Altura de observación en radial (mm)	$14^{(1)}$

⁽¹⁾Distancia a partir de la parte superior de la bobina.

IV.1.2.4.1. Sensibilidad

En la Figura IV.1-13 se muestra, para el NNFF, el efecto de Q_i sobre la intensidad de emisión neta (I_{neta}) para todos los elementos estudiados y en los modos de medida radial y axial. Para cada línea de emisión, la intensidad neta obtenida con

cada Q_l se ha representado como la intensidad normalizada con respecto al valor obtenido al mayor Q_l , *i.e.*, 0.60 mL min^{-1} . Puede observarse como la intensidad obtenida para todas las líneas es muy similar para cada uno de los caudales líquidos estudiados.

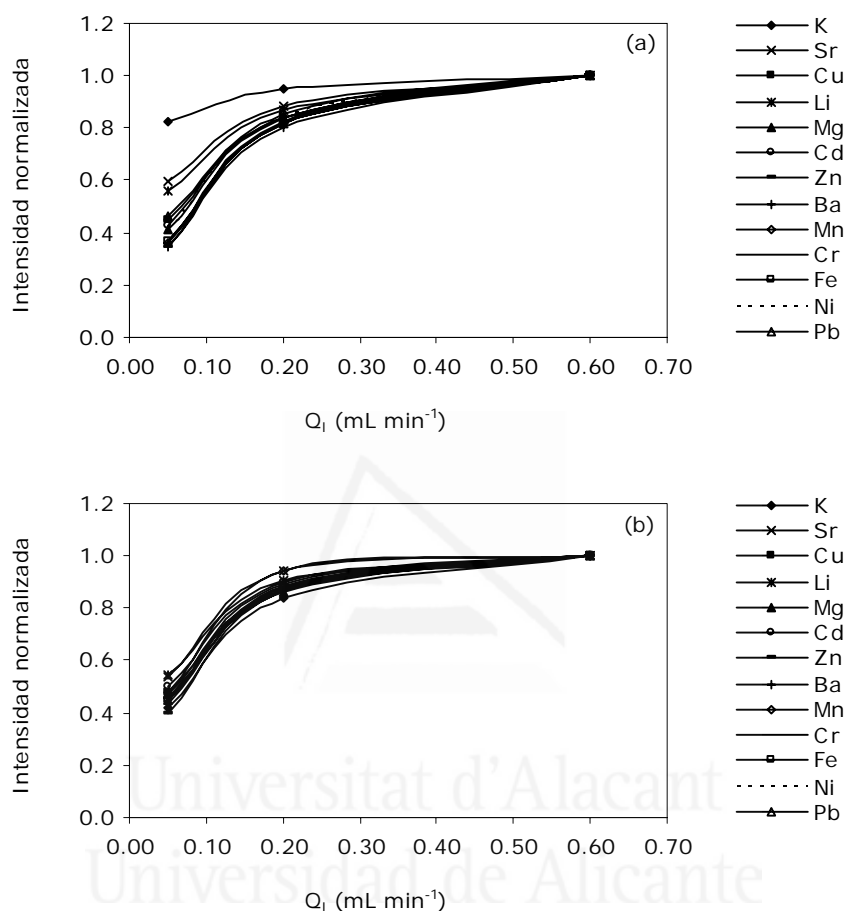


Figura IV.1-13. Variación de la intensidad de emisión neta en función del Q_l para el NNFF. Valores normalizados respecto a las intensidades de emisión netas obtenidas a $Q_l = 0.60 \text{ mL min}^{-1}$ para cada elemento. (a) Radial; (b) axial ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$).

Para todos los elementos estudiados, tanto en radial (Figura IV.1-13 (a)) como en axial (Figura IV.1-13(b)), se obtiene el mismo comportamiento (*i.e.*, un aumento del caudal líquido conduce a un aumento de la I_{neta}). Los comportamientos mostrados en la Figura IV.1-13 son muy parecidos a los mostrados en la Figura IV.1-12 para los valores de S_{tot} , y posiblemente para los valores de W_{tot} . Esto es un claro indicio de que el plasma, al menos en su modalidad óptica, es un detector sensible a la masa de analito. El aumento de la señal es mayor cuando se pasa de 0.05 mL min^{-1} a 0.20 mL min^{-1} , para este incremento de Q_l el porcentaje de aumento medio de la señal para todos los elementos es del 46.6 ± 12.9 en el modo radial y del 47.5 ± 3.7 en el modo

axial. Sin embargo, cuando el Q_i pasa de 0.20 mL min^{-1} a 0.60 mL min^{-1} el aumento de la I_{neta} para todos los elementos es mucho menor; así, el porcentaje de aumento medio de la señal en radial es del 15.5 ± 3.8 y del 11.3 ± 3.0 en axial. Podría decirse que con la nebulización "Flow Focusing" y para un Q_g fijo la intensidad de emisión aumenta con el Q_i hasta alcanzar un máximo.

En el modo axial todos los elementos experimentan un aumento de señal muy parecido. Sin embargo, en modo radial cuando se incrementa el Q_i de 0.05 mL min^{-1} a 0.20 mL min^{-1} el aumento en la intensidad de emisión para el K (12.7%) es mucho menor que para los otros elementos. El Sr y el Li también experimentan un aumento en la señal ligeramente inferior (32.6% y 35.5%, respectivamente).

La sensibilidad del NNFF se ha comparado con el nebulizador convencional Ck. La Figura IV.1-14 muestra la sensibilidad relativa para todas las líneas de emisión estudiadas tanto en modo radial como en axial. La sensibilidad relativa se define como la relación entre el valor de sensibilidad obtenido con el nebulizador Ck y el valor de sensibilidad obtenido con el nebulizador NNFF. Un valor de sensibilidad relativa igual a uno significa que no hay diferencia entre ambos nebulizadores. Para todos los elementos estudiados el NNFF proporciona una sensibilidad superior al Ck con un caudal líquido 10 veces inferior. Este comportamiento se ha observado en ambos modos de observación del plasma. Esta conducta puede atribuirse principalmente a los diferentes valores de eficiencia de transporte obtenidos con cada nebulizador (bajo estas mismas condiciones experimentales los valores de ϵ_s para el Ck y el NNFF son 2.8% y 20.4%, respectivamente).

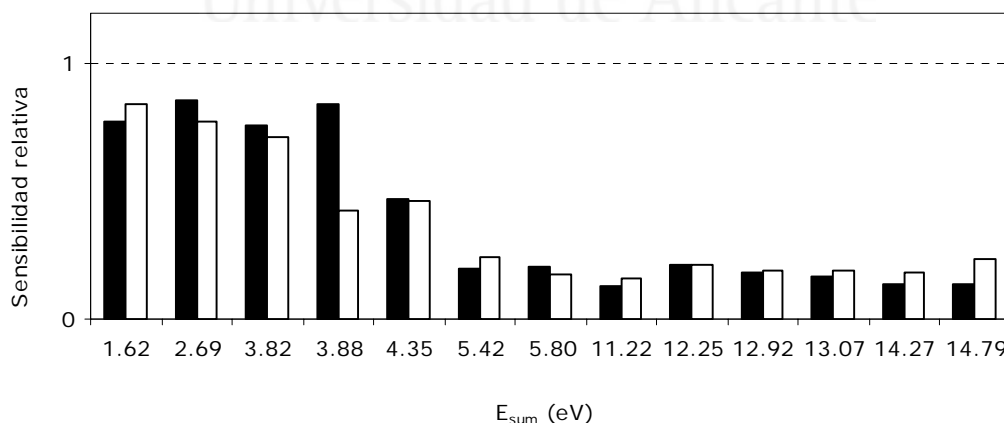


Figura IV.1-14. Sensibilidad relativa (relación Ck/NNFF). ■, Radial; □, axial. NNFF: $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_i = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$. Ck: $Q_g = 1.0 \text{ L min}^{-1}$; $Q_i = 2.0 \text{ mL min}^{-1}$.

El comportamiento observado en ICP-OES también está relacionado con las características de los aerosoles. La reducción tan significativa en el tamaño de gota

que sufre el aerosol primario generado por el Ck cuando pasa a través de la cámara de nebulización se ve reflejada en una importante reducción de la eficiencia de transporte y, como consecuencia, de la señal medida. Sin embargo, el NNFF genera un aerosol primario fino y monodisperso por lo que la pérdida de muestra en la cámara es menor proporcionando una eficiencia de transporte y, finalmente, una señal analítica superiores (Figuras IV.1-8 y IV.1-11).

Si la eficiencia de transporte fuera la única razón del aumento de sensibilidad, ésta debería afectar a todos los elementos del mismo modo. Sin embargo, el NNFF proporciona sensibilidades mucho mayores para las líneas con energías totales (E_{sum}) elevadas y sensibilidades similares para las líneas con E_{sum} menores de 4.35 eV (Figura IV.1-14). Este comportamiento puede estar relacionado con el tipo de línea según la clasificación de líneas duras o blandas. Pueden considerarse líneas blandas todas aquellas líneas atómicas de elementos con un primer potencial de ionización menor de ~ 8 eV. Las líneas duras son todas las líneas iónicas y aquellas líneas atómicas de elementos con un primer potencial de ionización superior a ~ 8 eV [412]. Por lo tanto, todas las líneas con E_{sum} menores que la del Mg (4.35 eV) se clasifican como líneas blandas (líneas atómicas blandas), mientras que las que tienen una E_{sum} mayor son líneas iónicas o líneas atómicas duras (Cd I y Zn I). Las líneas blandas se caracterizan por ser mucho más sensibles a cualquier cambio que experimenta el plasma. Teniendo en cuenta esta clasificación y observando el comportamiento del NNFF mostrado en la Figura IV.1-14, se puede apuntar a que la temperatura del plasma juega un papel muy importante aumentando la eficiencia de ionización [229]. Las líneas K I (1.62 eV), Sr I (2.69 eV), Cu I (3.82 eV), Li I (3.88 eV) y Mg I (4.35 eV) son líneas atómicas blandas. Cuando se trabaja con el nebulizador NNFF el plasma está mucho más caliente y estos elementos se encuentran fundamentalmente ionizados obteniéndose una sensibilidad similar a la del Ck (para el que el plasma está más frío y la eficiencia de ionización es menor). En el caso de las líneas atómicas Cd I y Zn I, éstas pueden verse afectadas por el proceso de disociación del agua en radicales H y OH, cuya energía de enlace H-OH es 5.14 eV y el cual puede modificar las propiedades de las líneas atómicas con energías comprendidas entre 5 eV y 6 eV [413,414]. El resto de líneas son líneas iónicas con energías totales superiores a los 11 eV, por tanto se trata de líneas duras que presentan una mayor robustez ante los cambios que pueda experimentar el plasma. Estas líneas junto con las dos anteriores reflejan como el NNFF, trabajando a un caudal líquido 10 veces inferior, proporciona una sensibilidad mucho mayor que el Ck (el porcentaje de aumento medio en la sensibilidad es del $82.9 \pm 0.3\%$ en radial y del $80.2 \pm 0.3\%$ en axial).

Estos resultados continúan reforzando la idea de que “Flow Focusing” es una buena técnica de micronebulización en aplicaciones analíticas ya que no necesita caudales líquidos elevados para proporcionar una buena sensibilidad, superior a la de un nebulizador neumático convencional.

IV.1.2.4.2. Precisión

La Tabla IV-5 muestra los valores de la RSD (%) obtenidos con el NNFF para todas las líneas de emisión evaluadas en función del Q_l ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$).

Tabla IV-5. Valores de la RSD obtenidos con el NNFF en función del caudal líquido ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$).

E	Longitud de onda (nm)	E_{sum} (eV)	RSD (%)					
			Radial			Axial		
			0.05 mL min ⁻¹	0.20 mL min ⁻¹	0.60 mL min ⁻¹	0.05 mL min ⁻¹	0.20 mL min ⁻¹	0.60 mL min ⁻¹
K I	766.490	1.62	0.2	0.3	0.5	0.6	0.6	0.6
Sr I	460.733	2.69	0.4	0.3	0.3	0.6	0.4	0.5
Cu I	327.393	3.82	1.0	0.1	0.6	0.6	0.6	0.9
Li I	610.362	3.88	0.4	0.2	0.4	0.5	0.3	0.3
Mg I	285.213	4.35	1.5	0.3	1.1	0.8	0.8	1.1
Cd I	228.802	5.42	2.0	0.2	0.9	0.8	0.5	0.4
Zn I	213.856	5.80	1.8	0.8	1.3	0.9	0.5	0.6
Ba II	233.527	11.22	1.9	0.4	1.2	1.0	0.5	0.5
Mn II	257.610	12.25	2.0	0.3	1.2	0.8	0.7	0.5
Cr II	267.716	12.93	1.5	0.3	0.9	0.8	0.5	0.6
Fe II	238.204	13.07	1.6	0.5	0.9	0.9	0.6	0.6
Ni II	221.647	14.27	1.4	0.8	1.4	1.0	0.6	0.6
Pb II	220.353	14.79	1.7	1.2	1.6	0.6	0.4	0.3

En el modo radial los valores medios de RSD son $1.3 \pm 0.6\%$, $0.4 \pm 0.3\%$ y $1.0 \pm 0.4\%$ para 0.05 mL min^{-1} , 0.20 mL min^{-1} y 0.60 mL min^{-1} , respectivamente. Para los tres caudales líquidos se observa como un ligero aumento en los valores de la RSD al aumentar la E_{sum} de la línea. El Q_l más bajo (0.05 mL min^{-1}) es el que presenta una precisión ligeramente inferior al resto. En el modo axial la precisión se ve mejorada para todas las líneas y todos los Q_l evaluados. Los valores medios de RSD son $0.8 \pm 0.2\%$, $0.5 \pm 0.1\%$ y $0.6 \pm 0.2\%$ para 0.05 mL min^{-1} , 0.20 mL min^{-1} y 0.60 mL min^{-1} , respectivamente. Tanto en modo de visión radial como en modo axial el caudal líquido de 0.20 mL min^{-1} es el que presenta una RSD menor para todas las líneas estudiadas (*i.e.*, mejor precisión).

En la Tabla IV-6 se muestran los valores de la RSD (%) obtenidos con el NNFF y el Ck para todas las líneas de emisión utilizadas. En general, tanto en radial como en axial, el NNFF presenta una precisión superior o similar a la del Ck. Los valores medios

de RSD son $1.3 \pm 0.4\%$ para el Ck y $0.4 \pm 0.3\%$ para el NNFF en modo radial, y $0.5 \pm 0.2\%$ para el Ck y $0.5 \pm 0.1\%$ para el NNFF en modo axial. El mayor valor de RSD para ambos nebulizadores se ha obtenido para la línea iónica del Pb (220.353 nm) medida en modo radial.

Tabla IV-6. Comparación de los valores de la RSD obtenidos para las líneas de emisión evaluadas. NNFF: $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$. Ck: $Q_g = 1.0 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 2.0 \text{ mL min}^{-1}$.

Elemento	Longitud de onda (nm)	E_{sum} (eV)	RSD (%)			
			Radial		Axial	
			Ck	NNFF	Ck	NNFF
K I	766.490	1.62	0.3	0.3	0.8	0.6
Sr I	460.733	2.69	0.2	0.3	0.7	0.4
Cu I	327.393	3.82	0.7	0.1	0.6	0.6
Li I	610.362	3.88	0.2	0.2	0.3	0.3
Mg I	285.213	4.35	0.7	0.3	0.4	0.8
Cd I	228.802	5.42	1.4	0.2	0.2	0.5
Zn I	213.856	5.80	1.3	0.8	0.3	0.5
Ba II	233.527	11.22	2.2	0.4	0.3	0.5
Mn II	257.610	12.25	1.0	0.3	0.3	0.7
Cr II	267.716	12.93	1.1	0.3	0.6	0.5
Fe II	238.204	13.07	1.3	0.5	0.4	0.6
Ni II	221.647	14.27	2.7	0.8	0.8	0.6
Pb II	220.353	14.79	3.2	1.2	0.8	0.4

IV.1.2.4.3. Límites de detección

La Tabla IV-7 muestra los valores de los límites de detección (LD) obtenidos con el NNFF para todas las líneas de emisión evaluadas en función del Q_l ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$).

En general, los valores de LD son menores en el modo de observación axial. Tanto en visión radial como en visión axial el caudal líquido que presenta los menores valores de LD es el de 0.20 mL min^{-1} . A un caudal líquido de 0.05 mL min^{-1} se obtienen valores ligeramente mayores y a 0.60 mL min^{-1} los LD obtenidos para algunas líneas son casi el doble. Esto es otra evidencia de que el NNFF funciona mejor a flujos líquidos bajos y en especial a 0.20 mL min^{-1} . Trabajando a 0.05 mL min^{-1} la línea que presenta el peor LD tanto en radial como en axial es la iónica del Pb (220.353 nm), mientras que para los otros dos caudales líquidos la peor línea en modo radial es la atómica del K (766.490 nm) y en modo axial la atómica del Li (610.632 nm).

Tabla IV-7. Valores de los LD obtenidos con el NNFF en función del caudal líquido ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$).

E	Longitud de onda (nm)	E_{sum} (eV)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)					
			Radial			Axial		
			0.05 mL min ⁻¹	0.20 mL min ⁻¹	0.60 mL min ⁻¹	0.05 mL min ⁻¹	0.20 mL min ⁻¹	0.60 mL min ⁻¹
K I	766.490	1.62	67.2	96.9	261.3	9.3	9.8	15.3
Sr I	460.733	2.69	28.2	39.8	109.1	4.7	4.4	7.9
Cu I	327.393	3.82	12.7	6.9	19.2	4.7	3.3	5.8
Li I	610.362	3.88	26.3	26.2	89.7	11.3	12.7	22.3
Mg I	285.213	4.35	5.0	2.8	5.1	2.6	1.5	1.5
Cd I	228.802	5.42	20.0	9.0	11.0	1.5	0.8	1.9
Zn I	213.856	5.80	11.6	7.4	18.7	6.0	3.6	13.3
Ba II	233.527	11.22	11.6	3.8	4.8	1.6	0.8	4.1
Mn II	257.610	12.25	1.1	0.4	0.8	0.4	0.2	0.3
Cr II	267.716	12.93	16.4	4.0	8.7	3.2	2.8	3.6
Fe II	238.204	13.07	11.4	4.2	4.8	3.6	1.3	1.3
Ni II	221.647	14.27	46.8	26.8	31.9	2.7	2.9	5.2
Pb II	220.353	14.79	94.1	51.3	58.8	16.7	8.8	17.2

Los límites de detección obtenidos con el NNFF también se han comparado con los obtenidos con el Ck para todas las líneas de emisión evaluadas (Tabla IV-8). En general, tanto en radial como en axial, el NNFF proporciona límites de detección similares o mejores al nebulizador Ck. Al igual que la sensibilidad relativa (Figura IV.1-14), las líneas duras ($E_{\text{sum}} > 4.35 \text{ eV}$) presentan límites de detección con el NNFF menores que con el Ck en un factor que varía entre 3 y 7 (con un valor medio de 5) en el modo radial y entre 2 y 4 (con un valor medio de 3) en el modo axial. Sin embargo, para las líneas blandas ($E_{\text{sum}} \leq 4.35 \text{ eV}$) los LD son similares para ambos nebulizadores en modo radial y mayores para el NNFF en modo axial.

Hay que resaltar que estos límites de detección se han obtenido con el NNFF trabajando a un caudal líquido 10 veces inferior que el Ck. Considerando esta diferencia se han calculado los límites de detección absolutos ($\text{LD} \cdot Q$) para los elementos estudiados. De este modo, el factor de mejora de los valores de LD absolutos obtenidos con el NNFF aumenta y varía entre 8 y 69 veces en modo radial y entre 2 y 45 veces en modo axial para todas las líneas evaluadas, tanto blandas como duras. Los factores medios de mejora son 35 y 19 para los modos radial y axial, respectivamente. Estas mejoras en los límites de detección para elementos como Zn, Pb, Ni, Cd, Ba, Fe, Mn y Cr constituyen una gran ventaja a la hora de su determinación a nivel de ultratrazas en diferentes muestras, como por ejemplo medioambientales.

Tabla IV-8. Comparación de los valores de los LD obtenidos para las líneas de emisión evaluadas. NNFF: $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$. Ck: $Q_g = 1.0 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 2.0 \text{ mL min}^{-1}$.

Elemento	Longitud de onda (nm)	E_{sum} (eV)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)			
			Radial		Axial	
			Ck	NNFF	Ck	NNFF
K I	766.490	1.62	106.5	96.9	3.2	9.8
Sr I	460.733	2.69	38.6	39.8	1.0	4.4
Cu I	327.393	3.82	5.7	6.9	1.1	3.3
Li I	610.362	3.88	26.3	26.2	6.3	12.7
Mg I	285.213	4.35	3.8	2.8	1.3	1.5
Cd I	228.802	5.42	45.0	9.0	2.8	0.8
Zn I	213.856	5.80	31.8	7.4	5.2	3.6
Ba II	233.527	11.22	25.1	3.8	2.8	0.8
Mn II	257.610	12.25	2.1	0.4	0.5	0.2
Cr II	267.716	12.93	15.1	4.0	3.4	2.8
Fe II	238.204	13.07	12.1	4.2	4.6	1.3
Ni II	221.647	14.27	145.7	26.8	13.1	2.9
Pb II	220.353	14.79	351.4	51.3	22.7	8.8

A partir de este primer apartado de resultados se puede concluir que: (i) la tecnología FF genera aerosoles con características muy próximas a las requeridas por las técnicas basadas en ICP; (ii) el uso del nebulizador NNFF en ICP-OES, trabajando a un caudal líquido un orden de magnitud menor, proporciona un comportamiento analítico superior al conseguido con un nebulizador neumático convencional tipo Ck; (iii) los nebulizadores NNFF son fáciles de manejar y de mantener.

No obstante, y debido al deterioro de los prototipos utilizados en esta fase del desarrollo, también surgen propuestas para mejorar la resistencia y funcionamiento del nuevo NNFF y de esta forma completar su evaluación. Por ello, algunos de los objetivos para los siguientes estudios fueron: (i) cambiar el material de fabricación; (ii) ampliar el número de nebulizadores comerciales en la comparación, incluyendo micronebulizadores; (iii) evaluar el NNFF a caudales líquidos elevados (1.0 mL min^{-1}) y; (iv) evaluar el NNFF con disoluciones de matriz más complicada, como por ejemplo con alto contenido salino.

IV.1.3. CARACTERIZACIÓN DEL NEBULIZADOR NEUMÁTICO “FLOW FOCUSING” (NNFF): COMPARACIÓN CON LA MICRONEBULIZACIÓN NEUMÁTICA

Desde hace algún tiempo la investigación dirigida a sistemas de introducción de muestras líquidas en ICP se ha centrado en el desarrollo y perfeccionamiento de micronebulizadores. Sin embargo, todavía presentan ciertas limitaciones que les impiden su uso como sistemas generales para cualquier aplicación.

Hasta el momento hemos visto como los nebulizadores desarrollados en base a la tecnología “Flow Focusing” presentan un comportamiento analítico muy satisfactorio a caudales de muestra bajos, superando el de un nebulizador neumático convencional que trabaja con caudales líquidos del orden de los mL min^{-1} . Por ello, el objetivo principal de este apartado es evaluar el nebulizador NNFF como micronebulizador, comparando las características de los aerosoles primario y terciario junto con el comportamiento analítico en ICP-OES frente a un grupo representativo de micronebulizadores que actualmente se encuentran en el mercado (HEN, MM, PFA, AM y MiM). Los nebulizadores AM y MiM pueden trabajar dentro de un amplio intervalo de caudales líquidos, desde microlitros hasta mililitros, por lo que también se realizará la evaluación y comparación del comportamiento analítico del NNFF con estos nebulizadores a caudales líquidos convencionales.

Las medidas de los aerosoles primarios y terciarios se han realizado a una distancia de 1.5 mm desde la punta del nebulizador y desde la salida de la cámara de nebulización, respectivamente.

Al igual que en el apartado anterior, para todas las experiencias realizadas y todos los nebulizadores utilizados la muestra líquida se ha introducido en el sistema mediante una bomba de jeringa. El volumen de las jeringas utilizadas es de 5 mL para todos los nebulizadores y caudales líquidos evaluados. Todas las disoluciones fueron previamente filtradas.

El prototipo NNFF que se utiliza en este apartado está basado en el diseño número cinco (Figura IV.1-5), en el que se han introducido algunas modificaciones con respecto al utilizado en el apartado anterior. El material utilizado para la fabricación del cuerpo del nebulizador es PTFE (Teflón®) con un 25% de grafito y el capilar de aporte de muestra, junto con la lamina donde se realiza el orificio de salida del aerosol, son de platino. La geometría interna de la punta del nebulizador se mantiene, pero los parámetros geométricos varían ligeramente: $D = 180 \mu\text{m}$, $H = 70 \mu\text{m}$, $R_0 = 75 \mu\text{m}$ y $L = 125 \mu\text{m}$. Los parámetros D , R_0 y L son ligeramente mayores, y el H ligeramente menor que en el apartado anterior. No obstante, conviene recordar que los

parámetros geométricos más influyentes en las características de los aerosoles "Flow Focusing" son D y H. Con estos parámetros geométricos se espera un intervalo de tamaños de gota similar al del prototipo NNFF utilizado en el apartado anterior. Igualmente, el uso de caudales líquidos superiores al recomendado reduce la fiabilidad/validez de las expresiones características de la tecnología FF para predecir el tamaño de gota (Apartado I.3.1.2).

IV.1.3.1. Caracterización de los aerosoles primarios

En primer lugar se han estudiado las características de los aerosoles primarios generados por el NNFF basado en el quinto diseño. Las Figuras IV.1-15 y IV.1-16 muestran las pDTG en función del caudal gaseoso y el caudal líquido, respectivamente. El comportamiento obtenido es igual al del prototipo utilizado en el apartado anterior y es el esperado para un nebulizador neumático (*i.e.*, un aumento de Q_g produce un aerosol más fino y monodisperso mientras que un aumento de Q_l produce el efecto contrario).

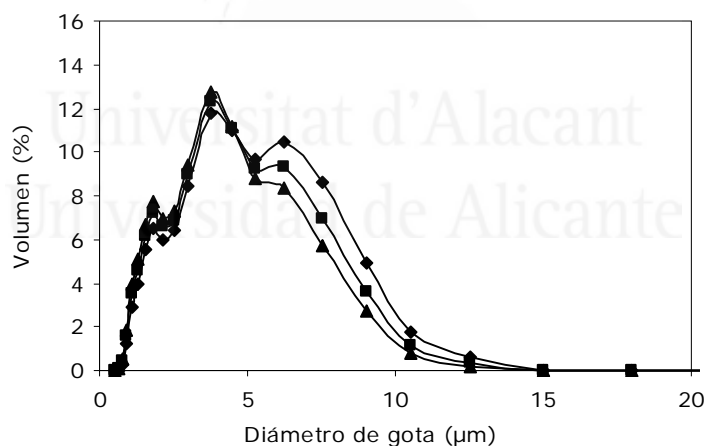


Figura IV.1-15. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles primarios obtenidos con el NNFF a diferentes caudales gaseosos: \blacklozenge , 0.60 L min^{-1} ; \blacksquare , 0.70 L min^{-1} ; \blacktriangle , 0.80 L min^{-1} ($Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$). Disolvente: agua.

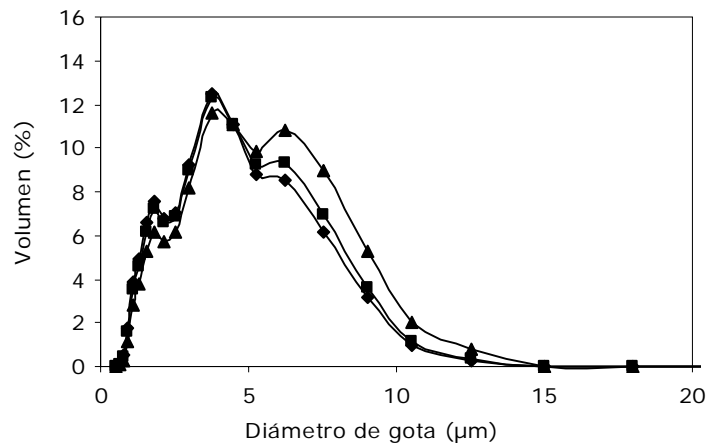


Figura IV.1-16. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles primarios obtenidos con el NNFF a diferentes caudales líquidos: ◆, 0.10 mL min^{-1} ; ■, 0.20 mL min^{-1} ; ▲, 0.40 mL min^{-1} ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$). Disolvente: agua.

La Tabla IV-9 muestra los valores de los diámetros característicos de las pDTG obtenidas para todas las condiciones evaluadas con el NNFF. Para los intervalos de Q_g y Q_l estudiados las características de los aerosoles primarios generados con el NNFF son muy parecidas. Así, todos los valores de pD_{50} están comprendidos entre $2.90 \mu\text{m}$ y $4.11 \mu\text{m}$, mientras que los pD_{99} se encuentran en el intervalo $8.95 \mu\text{m}$ a $11.51 \mu\text{m}$. Este hecho sugiere que pequeñas variaciones en una de estas dos variables (las cuales pueden proceder de la bomba que suministra la muestra o del dispositivo que suministra el argón) no van a producir cambios importantes en las características del aerosol primario que puedan deteriorar el comportamiento analítico del nebulizador (e.g., estabilidad a corto y largo plazo).

Tabla IV-9. Diámetros característicos de las pDTG obtenidas con el NNFF para diferentes Q_g y Q_l ⁽¹⁾.

Q_g (L min^{-1})	Q_l (mL min^{-1})	pD_{50} (μm)	pD_{99} (μm)
0.60	0.10	3.36	9.81
	0.20	3.56	10.15
	0.40	4.11	11.51
0.70	0.10	3.09	9.43
	0.20	3.25	9.69
	0.40	3.67	10.37
0.80	0.10	2.90	8.95
	0.20	3.02	8.96
	0.40	3.43	9.89

⁽¹⁾Disolvente agua.

Para la mayoría de las condiciones evaluadas el porcentaje del volumen de aerosol primario contenido en gotas menores de $10 \mu\text{m}$ es prácticamente del 100%.

Tan solo para tres condiciones el porcentaje es ligeramente menor: (Q_g L min^{-1}/Q_l mL min^{-1}) (0.60/0.20); (0.60/0.40) y (0.7/0.40), condiciones para las cuales el porcentaje del volumen de aerosol contenido en gotas menores de 10 μm es del 99%, 98% y 99%, respectivamente. Los pD_{99} para estas condiciones (10.15 μm , 11.51 μm y 10.37 μm , respectivamente) están por debajo del diámetro de corte estimado (~ 15 μm) para la cámara de nebulización utilizada; por lo tanto, aunque sean mayores que los obtenidos con el resto de condiciones no se espera un efecto filtrante significativo.

En la Figura IV.1-17 se compara las distribuciones completas de tamaño de gota de los aerosoles primarios generados por el NNFF basado en el cuarto diseño (4-NNFF) y el basado en el quinto diseño (5-NNFF). En ella se muestra que ambos diseños del NNFF generan aerosoles muy parecidos. No obstante, el aerosol generado por el 5-NNFF es ligeramente más fino y monodisperso. Los valores de pD_{50} para las mismas condiciones de Q_g (0.70 L min^{-1}) y Q_l (0.20 mL min^{-1}) son 3.82 μm para el 4-NNFF y 3.25 μm para el 5-NNFF. La mayor diferencia se encuentra en los valores del pD_{99} , 11.97 μm para el 4-NNFF y 9.69 μm para el 5-NNFF, lo que se traduce en un porcentaje de volumen de aerosol primario formado por gotas con diámetro menor a 10 μm del 98% y del 100% para el 4-NNFF y el 5-NNFF, respectivamente. Al aumentar el diámetro del orificio de salida (D) de 150 μm a 180 μm se podría esperar un ligero aumento en el tamaño de las gotas; sin embargo, el aerosol primario obtenido por el 5-NNFF (D = 180 μm) es más fino que el obtenido con el 4-NNFF (D = 150 μm).

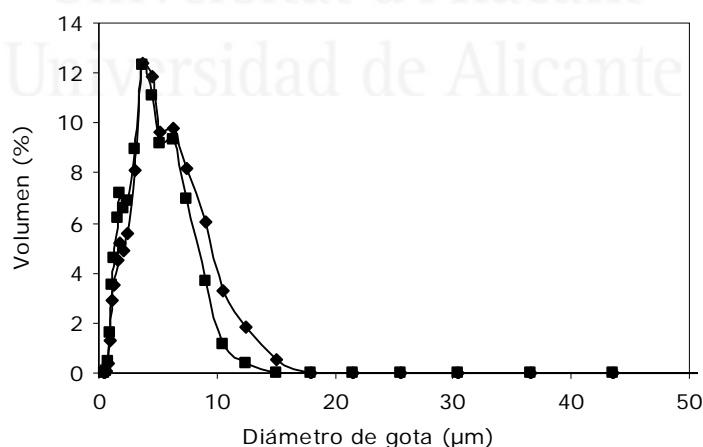


Figura IV.1-17. Comparación de las $pDTG$ obtenidas con el NNFF basado en el diseño cuatro (4-NNFF) y el NNFF basado en el diseño cinco (5-NNFF). ◆, 4-NNFF; ■, 5-NNFF. $Q_g = 0.70$ L min^{-1} , $Q_l = 0.20$ mL min^{-1} . Disolvente: agua.

Las presiones que necesitan ambos nebulizadores para alcanzar un Q_g de 0.70 L min^{-1} son muy parecidas, 3.00 bar para el 4-NNFF y 3.30 bar para el 5-NNFF (la

ecuación de la recta de calibrado de Q_g ($L \text{ min}^{-1}$) vs P (bar) para el 5-NNFF es: $Q_g = 0.1788P + 0.1072$). El siguiente parámetro crítico del nebulizador es H (*i.e.*, distancia entre el capilar de la muestra y el orificio de salida). En base a los resultados obtenidos se podría concluir que la reducción de H de $100 \mu\text{m}$ a $70 \mu\text{m}$ ha tenido una influencia más importante en las características del aerosol que el aumento de D . No obstante, para poder sacar conclusiones y afirmar este efecto es necesario realizar un estudio más exhaustivo.

El aerosol primario del nebulizador NNFF se ha comparado con los generados por un variado grupo de micronebulizadores comerciales: HEN, MM, PFA, AM y MiM. Las variables de Q_g ($0.70 L \text{ min}^{-1}$) y Q_l (0.20 mL min^{-1}) fijadas para la comparación son las mismas para todos los nebulizadores. El objetivo es realizar una comparación del aerosol primario generado por las diferentes configuraciones de nebulización neumática bajo las mismas condiciones. Estas condiciones están, para todos los nebulizadores, dentro del intervalo de trabajo indicado por el fabricante para un correcto funcionamiento. Además, en una evaluación previa realizada en ICP con todos ellos, estas condiciones dieron buenos resultados de sensibilidad y precisión. Las pDTG obtenidas con todos los nebulizadores utilizados en la comparación se muestran en la Figura IV.1-18 y los valores del pD_{50} de estas distribuciones en la Tabla IV-10.

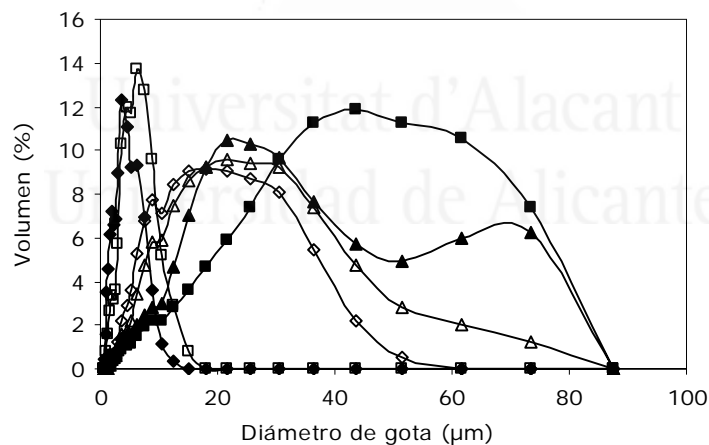


Figura IV.1-18. Comparación de las pDTG obtenidas con todos los nebulizadores evaluados. \blacklozenge , NNFF; \square , HEN; \blacksquare , MM; \blacktriangle , PFA; \triangle , AM; \diamond , MiM. $Q_g = 0.70 L \text{ min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$. Disolvente: agua.

Todos los micronebulizadores neumáticos utilizados en la comparación generan aerosoles primarios gruesos y polidispersos excepto el HEN, el cual se define como un nebulizador de alta eficiencia. Aun así, el NNFF es el nebulizador que genera el aerosol primario más fino y monodisperso. Para todas las condiciones estudiadas los valores de pD_{50} obtenidos con el NNFF son menores que para el resto de nebulizadores. Por ejemplo, los valores de pD_{50} para un Q_g de $0.70 L \text{ min}^{-1}$ y un Q_l de 0.20 mL min^{-1} son

4.92 μm , 31.75 μm , 21.71 μm , 16.84 μm , 13.13 μm y 3.25 μm para el HEN, MM, PFA, AM, MiM y NNFF, respectivamente.

Tabla IV-10. Valores de los pD_{50} obtenidos para todos los micronebulizadores evaluados ⁽¹⁾.

Q_g (L min^{-1})	Q_l (mL min^{-1})	pD_{50} (μm)					
		HEN	MM	PFA	AM	MiM	NNFF
0.60	0.10	5.10	37.96 ⁽²⁾	22.66 ⁽²⁾	(b)	(a)	3.36
	0.20	5.15	44.86 ⁽²⁾	23.48 ⁽²⁾	(b)	14.23	3.56
	0.40	5.51	38.17 ⁽²⁾	32.38 ⁽²⁾	(b)	12.89	4.11
	1.0	(a)	(a)	(a)	(b)	12.52	(c)
0.70	0.10	4.79	32.47 ⁽²⁾	21.23 ⁽²⁾	15.21	(a)	3.09
	0.20	4.92	31.75 ⁽²⁾	21.71 ⁽²⁾	16.84	13.13	3.25
	0.40	5.36	22.04 ⁽²⁾	28.61 ⁽²⁾	15.72	12.09	3.67
	1.0	(a)	(a)	(a)	12.76	11.18	(c)
0.80	0.10	4.60	28.27 ⁽²⁾	24.33 ⁽²⁾	11.15	(a)	2.90
	0.20	4.80	26.79 ⁽²⁾	31.63 ⁽²⁾	10.96	11.99	3.02
	0.40	5.00	21.90 ⁽²⁾	25.40 ⁽²⁾	13.22	11.26	3.43
	1.0	(a)	(a)	(a)	11.51	10.25	(c)

⁽¹⁾Disolvente: agua.

⁽²⁾Aerosoles primarios con un cierto volumen de aerosol por encima del límite superior del instrumento de medida (87.5 μm). Probablemente el valor de pD_{50} real será mayor al indicado en esta tabla.

(a) Condiciones experimentales no recomendadas por el fabricante. (b) El nebulizador no trabaja correctamente. (c) No medido.

Como se ha comentado anteriormente, el comportamiento general en nebulización neumática es un aumento del pD_{50} cuando se aumenta el Q_l , a un Q_g fijo, y una disminución del pD_{50} cuando se aumenta el Q_g , para un Q_l dado. Este comportamiento puede observarse claramente para los nebulizadores HEN Y NNFF. En el caso del MM y el PFA las $pDTGs$ medidas están incompletas ya que parte del volumen del aerosol está contenido en gotas con un diámetro mayor al límite superior del instrumento (87.5 μm). No obstante, los valores mostrados son orientativos y se puede afirmar que generan aerosoles muy polidispersos y formados por gotas gruesas. Los valores de pD_{50} varían entre 21.23 μm y 32.38 μm para el PFA y entre 21.90 μm y 44.86 μm para el MM. Los nebulizadores Burgener AM y MiM se comportan de manera diferente al resto. Los valores de pD_{50} tienden a disminuir cuando, para un Q_g fijo, se aumenta el Q_l . Este comportamiento se debe a que su mecanismo de nebulización (laminado), como consecuencia de su geometría en paralelo, es diferente al de la nebulización concéntrica.

Los valores de pD_{99} (Tabla IV-10) son 12.37 μm , 71.87 μm , 71.59 μm , 63.68 μm , 42.02 μm y 3.25 μm para el HEN, MM, PFA, AM, MiM y NNFF, respectivamente. Por lo tanto, la pérdida de muestra en la cámara de nebulización será mayor para los nebulizadores MM, PFA, AM y MiM seguidos del HEN y del NNFF. Esta tendencia se

puede mostrar de forma más clara comparando las curvas de distribución acumulada de tamaño de gota del aerosol primario obtenidas con los nebulizadores evaluados (Figura IV.1-19). El porcentaje de volumen de aerosol contenido en gotas con diámetros menores de 10 μm es del 100% para el NNFF, y del 96%, 14%, 18%, 28% y 39% para el HEN, MM, PFA, AM y MiM, respectivamente. Estos valores deben de estar íntimamente relacionados con la cantidad de muestra que alcanza finalmente el plasma.

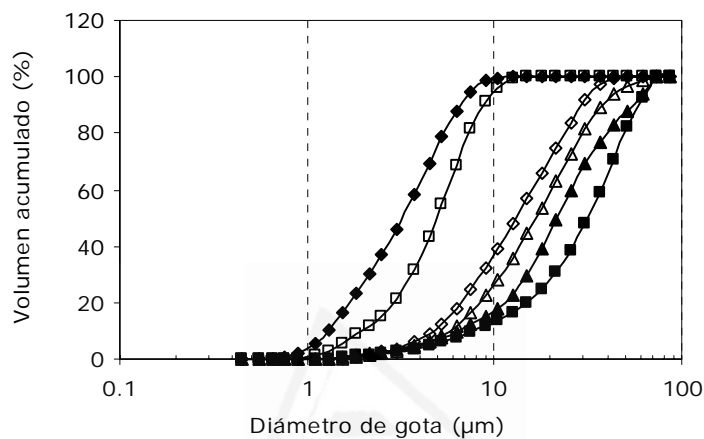


Figura IV.1-19. Comparación de las pDTG acumuladas obtenidas con todos los nebulizadores evaluados. \blacklozenge , NNFF; \square , HEN; \blacksquare , MM; \blacktriangle , PFA; \triangle , AM; \diamond , MiM. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_i = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$. Disolvente: agua.

IV.1.3.2. Caracterización de los aerosoles terciarios

La misma cámara de nebulización se ha utilizado en la evaluación y comparación del NNFF con todos los nebulizadores (ciclónica de vidrio con 47.5 mL de volumen interno). La posición de los nebulizadores dentro de la cámara de nebulización viene determinada por el acople que se proporciona junto con la cámara, el cual fija una posición previamente optimizada por el fabricante. En el caso de los nebulizadores Burgener se recomienda optimizar su posición girándolos sobre ellos mismos ya que son nebulizadores sensibles a su orientación, sobre todo cuando se acoplan a cámaras de nebulización de tipo ciclón [76]. Antes de medir las tDTG se realizó un examen en ICP-OES para determinar la posición del nebulizador que proporcionaba una mayor sensibilidad y precisión para un conjunto de líneas de emisión. Como no se observaron variaciones importantes entre las diferentes posiciones (0° , 45° , 90° , 135° , 180° , 225° y 270°) los nebulizadores se colocaron en la posición de referencia de 0° con el tubo de entrada de gas en posición vertical. Esta posición es la misma para todos los nebulizadores utilizados.

Las tDTG del NNFF en función del Q_g y del Q_l se muestran en las Figuras IV.1-20 y IV.1-21, respectivamente. Los porcentajes del volumen de aerosol contenido en gotas de diámetro inferior a $10\ \mu\text{m}$ están comprendidos entre el 98% y el 99% para las condiciones evaluadas. Estos valores son similares a los obtenidos para los aerosoles primarios.

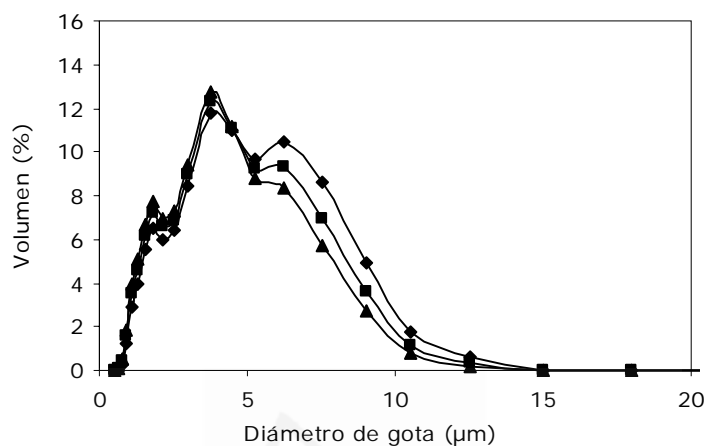


Figura IV.1-20. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles terciarios obtenidos con el NNFF a diferentes caudales gaseosos: \blacklozenge , $0.60\ \text{L}\ \text{min}^{-1}$; \blacksquare , $0.70\ \text{L}\ \text{min}^{-1}$; \blacktriangle , $0.80\ \text{L}\ \text{min}^{-1}$ ($Q_l = 0.20\ \text{mL}\ \text{min}^{-1}$). Disolvente: agua.

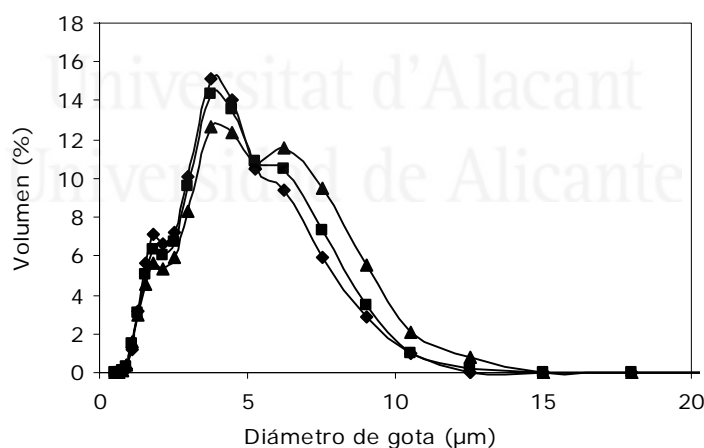


Figura IV.1-21. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles terciarios obtenidos con el NNFF a diferentes caudales líquidos: \blacklozenge , $0.10\ \text{mL}\ \text{min}^{-1}$; \blacksquare , $0.20\ \text{mL}\ \text{min}^{-1}$; \blacktriangle , $0.40\ \text{mL}\ \text{min}^{-1}$ ($Q_g = 0.70\ \text{L}\ \text{min}^{-1}$). Disolvente: agua.

En la Tabla IV-11 se muestra los valores de los diámetros de las DTG de los aerosoles terciarios obtenidos con el NNFF para todas las condiciones evaluadas. Al igual que los aerosoles primarios, los aerosoles terciarios muestran características muy parecidas para todo el intervalo de condiciones. Para las condiciones estudiadas los valores de t_{D50} varían entre $3.22\ \mu\text{m}$ y $4.23\ \mu\text{m}$. Los porcentajes del volumen de

aerosol contenido en gotas de diámetro inferior a 10 μm están comprendidos entre el 98% y el 100% para todas las condiciones evaluadas.

Tabla IV-11. Diámetros característicos de las tDTG obtenidas con el NNFF para diferentes Q_g y Q_l ⁽¹⁾.

Q_g (L min^{-1})	Q_l (mL min^{-1})	tD_{50} (μm)	tD_{99} (μm)
0.60	0.10	3.36	8.96
	0.20	3.81	9.89
	0.40	4.23	10.94
0.70	0.10	3.44	9.03
	0.20	3.59	9.32
	0.40	3.91	10.35
0.80	0.10	3.22	8.79
	0.20	3.37	8.86
	0.40	3.63	9.97

⁽¹⁾Disolvente agua.

Comparando las características de los aerosoles primarios y terciarios del NNFF se observa que las pDTG y tDTG son muy parecidas en tamaño (diámetros) y en monodispersión (Figuras IV.1-15, IV.1-16, IV.1-20 y IV.1-21). Este comportamiento es muy ventajoso ya que se espera que un elevado volumen del aerosol primario atraviese la cámara de nebulización con el consiguiente aumento en la señal. No obstante, se aprecia un comportamiento diferente al esperado y poco común en nebulización neumática. Los valores de los diámetros tD_{50} son ligeramente superiores a los pD_{50} . Por ejemplo, para 0.70 L min^{-1} de Q_g y 0.10 mL min^{-1} , 0.20 mL min^{-1} y 0.40 mL min^{-1} de Q_l , los valores de pD_{50} son 3.09 μm , 3.25 μm y 3.27 μm y los valores de tD_{50} son 3.44 μm , 3.59 μm y 3.91 μm , respectivamente. Normalmente, los aerosoles terciarios presentan diámetros menores a los primarios ya que el efecto de filtrado de la cámara de nebulización elimina las gotas de mayor tamaño reduciendo el diámetro medio del aerosol. El comportamiento contrario observado con el NNFF puede explicarse teniendo en cuenta dos factores: (i) evaporación de las gotas, el fenómeno de evaporación es mucho más pronunciado y se ve favorecido cuanto más pequeñas son las gotas (*i.e.*, si las gotas pequeñas reducen su tamaño por debajo de un cierto valor (límite inferior del Sympatec, 0.45 μm) el instrumento no es capaz de medirlas y el diámetro medio del aerosol aumenta pareciendo un aerosol terciario más grueso) y; (ii) coalescencia de las gotas, el fenómeno de coalescencia se ve favorecido cuanto mayor es la densidad de gotas en un aerosol. El comportamiento anómalo de los pD_{50} y tD_{50} obtenidos con el NNFF puede explicarse en base a estos dos fenómenos ya que el nebulizador genera aerosoles primarios con una elevada densidad de gotas y muy finas. Aun así, los valores de los tD_{99} son menores que los pD_{99} , por lo que el efecto final de la cámara de nebulización es una reducción del tamaño de gota medio del aerosol que la atraviesa. Eso sí, en el caso del NNFF esta reducción es mínima. Los

valores de pD_{99} para 0.10 mL min^{-1} , 0.20 mL min^{-1} y 0.40 mL min^{-1} con un Q_g de 0.70 L min^{-1} son $9.43 \text{ }\mu\text{m}$, $9.69 \text{ }\mu\text{m}$ y $10.37 \text{ }\mu\text{m}$, mientras que los tD_{99} son $9.03 \text{ }\mu\text{m}$, $9.32 \text{ }\mu\text{m}$ y $10.35 \text{ }\mu\text{m}$, respectivamente.

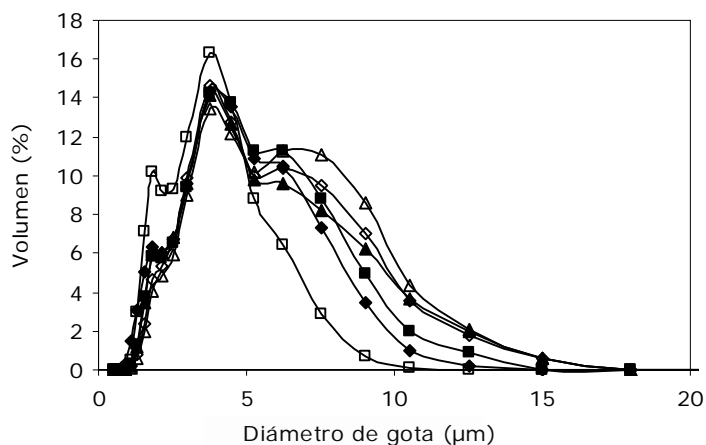


Figura IV.1-22. Comparación de las $tDTG$ obtenidas con todos los nebulizadores evaluados. \blacklozenge , NNFF; \square , HEN; \blacksquare , MM; \blacktriangle , PFA; \triangle , AM; \blacklozenge , MiM. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$. Disolvente: agua.

El efecto de la cámara de nebulización sobre los aerosoles generados con los nebulizadores utilizados en la comparación se muestra en la Figura IV.1-22. Como se esperaba, el efecto filtrante es mucho más marcado para los nebulizadores MM, PFA, AM y MiM, por lo que experimentan un cambio importante en las características de sus aerosoles primarios (Figura IV.1-18). La Tabla IV.1-12 muestra los valores de los diámetros tD_{50} obtenidos para todos los nebulizadores comparados. Los pD_{50} para el MM, PFA, AM y MiM varían entre $44.86 \text{ }\mu\text{m}$ y $10.25 \text{ }\mu\text{m}$; sin embargo, los tD_{50} varían entre $5.37 \text{ }\mu\text{m}$ y $3.32 \text{ }\mu\text{m}$. Además, el aerosol terciario es más monodisperso. A pesar de esta reducción generalizada del tamaño de gota, el aerosol terciario del nebulizador NNFF es más fino y monodisperso que el de la mayoría de los micronebulizadores.

Tabla IV-12. Valores de los tD_{50} obtenidos para todos los nebulizadores evaluados ⁽¹⁾.

Q_g (L min ⁻¹)	Q_l (mL min ⁻¹)	tD_{50} (μm)					
		HEN	MM	PFA	AM	MiM	NNFF
0.6	0.10	3.15	4.26	4.22	(b)	(a)	3.36
	0.20	3.28	4.47	4.26	(b)	4.49	3.81
	0.40	3.44	4.83	4.60	(b)	4.82	4.23
	1.0	(a)	(a)	(a)	(b)	5.37	(c)
0.7	0.10	2.92	3.77	3.97	4.46	(a)	3.44
	0.20	2.95	3.91	3.90	4.38	4.07	3.59
	0.40	3.15	4.12	4.15	4.21	4.26	3.91
	1.0	(a)	(a)	(a)	4.63	4.83	(c)
0.8	0.10	2.74	3.32	3.42	3.65	(a)	3.22
	0.20	2.78	3.50	3.55	3.57	3.72	3.37
	0.40	2.90	3.63	3.81	3.70	3.90	3.63
	1.0	(a)	(a)	(a)	4.22	4.37	(c)

⁽¹⁾Disolvente: agua.

(a) Condiciones experimentales no recomendadas por el fabricante. (b) El nebulizador no trabaja correctamente. (c) No medido.

El porcentaje de volumen del aerosol terciario contenido en gotas de diámetro menor de 10 μm es del 99%, 97%, 97% y 98% para el MM, PFA, AM y MiM, respectivamente (Figura IV.1-23). La intensidad del cambio en las características de los aerosoles primarios y terciarios es un reflejo del volumen de muestra que se elimina en la cámara de nebulización. Si bien se han mejorado las características de los aerosoles de estos micronebulizadores, el volumen de muestra que se drena es mucho mayor, por lo que se espera un transporte de muestra y un comportamiento analítico inferior.

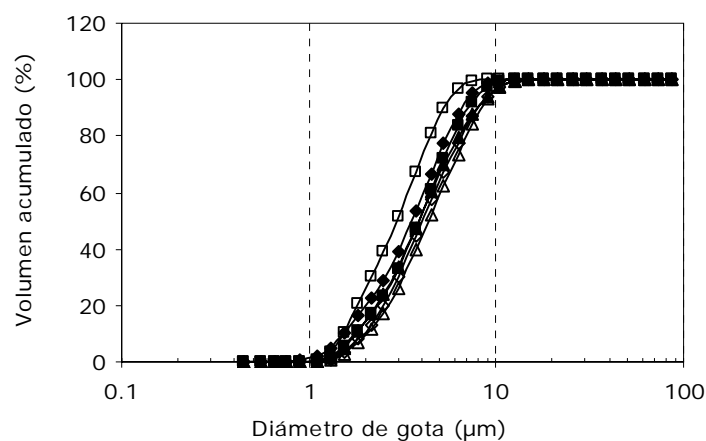


Figura IV.1-23. Comparación de las $tDTG$ acumuladas obtenidas con todos los nebulizadores evaluados. ◆, NNFF; □, HEN; ■, MM; ▲, PFA; △, AM; ◇, MiM. $Q_g = 0.70$ L min⁻¹, $Q_l = 0.20$ mL min⁻¹. Disolvente: agua.

Si se presta una especial atención a la comparación entre los nebulizadores HEN y NNFF se observa que sufren un cambio en las posiciones relativas de sus pDTG y tDTG. El NNFF genera un aerosol primario más fino (Figura IV.1-18) mientras que el HEN proporciona el aerosol terciario más fino (Figura IV.1-22). Si la cámara de nebulización actuara solo como un filtro de tamaños, las tDTG de ambos nebulizadores deberían ser muy similares. Sin embargo, este cambio en las posiciones relativas de las DTGs puede explicarse en base a las diferentes DTG y distribuciones de velocidades de las gotas (DVG) de estos aerosoles; la cámara de nebulización actúa no solo como un filtro de tamaños, sino también como un filtro de velocidades (*i.e.*, la cámara de nebulización actúa como un filtro de momentos eliminando las gotas gruesas y rápidas) [272]. El HEN genera un aerosol primario que antes de chocar contra la pared frontal de la cámara de nebulización está formado por gotas más gruesas que el aerosol primario del NNFF; además, las velocidades medias de los aerosoles a esta distancia son 10.49 m s^{-1} para el HEN y 8.26 m s^{-1} para el NNFF. Por lo tanto, se puede concluir que la cámara de nebulización no tiene un diámetro de corte fijo y que éste va a depender del momento de las gotas que forman el aerosol que atraviesa dicha cámara. El momento de las gotas del aerosol generado por el HEN es mayor que el momento de las gotas del aerosol generado por el NNFF; por ello, el efecto de la cámara es más marcado para el HEN eliminando un mayor volumen de muestra y dando lugar a un aerosol terciario más fino. Para 0.70 L min^{-1} de Q_g y 0.20 mL min^{-1} de Q_l , los valores de pD_{50} y tD_{50} son $4.92 \mu\text{m}$ y $2.95 \mu\text{m}$ para el HEN, y $3.25 \mu\text{m}$ y $3.59 \mu\text{m}$, para el NNFF, respectivamente. Esta reducción en tamaño hace que para ambos nebulizadores el porcentaje de volumen del aerosol terciario contenido en gotas con diámetro inferior a $10 \mu\text{m}$ sea del 100%. Los valores de tD_{99} son $7.40 \mu\text{m}$ para el HEN y $9.32 \mu\text{m}$ para el NNFF.

Dado que el NNFF es el nebulizador que presenta unas menores pérdidas de aerosol en la cámara se puede anticipar que presentará un mayor transporte y, por lo tanto, una sensibilidad superior.

IV.1.3.3. Parámetros de transporte

Los parámetros de transporte del NNFF se han medido, para un caudal gaseoso constante de 0.70 L min^{-1} , a dos caudales líquidos: (i) 0.20 mL min^{-1} , para evaluarlo y compararlo con los micronebulizadores y; (ii) 1.0 mL min^{-1} , para evaluarlo como nebulizador convencional y compararlo con los nebulizadores AM y MiM.

IV.1.3.3.1. Transporte de disolvente

Los valores de S_{tot} y ϵ_s mostrados en la tabla IV-13 confirman las conclusiones obtenidas a partir del estudio de los aerosoles primarios y terciarios. Trabajando como micronebulizador el NNFF proporciona un transporte de disolvente mayor al resto de micronebulizadores evaluados. El orden de los micronebulizadores de mayor a menor valor de S_{tot} es: NNFF » HEN » MM \geq AM \geq PFA \geq MiM.

Tabla IV-13. Valores de S_{tot} y ϵ_s para todos los nebulizadores evaluados ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$).

	S_{tot} ($\mu\text{g s}^{-1}$)		ϵ_s (%)	
	$Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$	$Q_l = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$	$Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$	$Q_l = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$
HEN	479	(a)	14.4	(a)
MM	387	(a)	11.6	(a)
PFA	322	(a)	9.7	(a)
AM	344	811	10.3	4.9
MiM	320	878	9.6	5.3
FFPN	632	697	19.0	4.2

(a) Condiciones experimentales no recomendadas por el fabricante.

Cuando se aumenta el Q_l de 0.20 mL min^{-1} a 1.0 mL min^{-1} el incremento de S_{tot} que experimenta el NNFF es muy pequeño. Un aumento de 5 veces en el Q_l proporciona un aumento en el S_{tot} del 10.3% y una reducción en la ϵ_s del 78.0%. Por lo tanto, no se esperan mejoras importantes en el rendimiento del nebulizador trabajando a Q_l elevados. Sin embargo, en el caso de los nebulizadores AM y MiM el resultado es diferente. El mismo aumento en Q_l proporciona un aumento en S_{tot} del 135.5% para el AM y del 174.6% para el MiM, mientras que la ϵ_s disminuye en un 52.9% para el AM y en un 45.1% para el MiM. Trabajando a un Q_l de 1.0 mL min^{-1} los valores de S_{tot} y ϵ_s son ligeramente superiores para los nebulizadores AM y MiM que para el NNFF.

IV.1.3.3.2. Transporte de analito

Los valores de los parámetros de transporte de analito obtenidos (Tabla IV-14) muestran la misma tendencia que en el caso del disolvente. El NNFF trabajando como micronebulizador es el que proporciona los mayores valores tanto de W_{tot} ($15.8 \mu\text{g min}^{-1}$) como de ϵ_n (21.4%). Sin embargo, como nebulizador convencional presenta menores W_{tot} y ϵ_n que los nebulizadores AM y MiM. Esto supone que la sensibilidad del NNFF será similar o inferior a la de los nebulizadores AM y MiM cuando se trabaja a caudales líquidos altos.

Tabla IV-14. Valores de W_{tot} y ϵ_n para todos los nebulizadores evaluados ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$).

	W_{tot} ($\mu\text{g min}^{-1}$)		ϵ_n (%)	
	$Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$	$Q_l = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$	$Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$	$Q_l = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$
HEN	10.1	(a)	13.6	(a)
MM	7.0	(a)	9.3	(a)
PFA	6.4	(a)	8.7	(a)
AM	5.1	21.3	6.9	5.8
MiM	5.9	20.7	8.0	5.6
FFPN	15.8	13.5	21.4	3.6

(a) Condiciones experimentales no recomendadas por el fabricante.

IV.1.3.4. Comportamiento analítico en ICP-OES

Las condiciones instrumentales del ICP-OES utilizadas en este apartado son las mismas que las indicadas en la Tabla VI-4. Las características de las líneas de emisión estudiadas pueden consultarse en la Tabla III-12. La concentración de los analitos en todas las disoluciones utilizadas fue de 1 mg L^{-1} en 0.5 M HNO_3 .

IV.1.3.4.1. Sensibilidad

En la Figura IV.1-24 se muestra la sensibilidad relativa de los micronebulizadores HEN, MM, PFA, AM y MiM frente al NNFF. Estos resultados confirman todas las suposiciones hechas en los apartados anteriores, es decir, que las buenas características de los aerosoles primarios y terciarios del NNFF hacen que proporcione una sensibilidad superior al resto de los micronebulizadores utilizados en la comparación, tanto en visión radial como en visión axial. Las líneas de emisión Na I (589.583 nm), Ba II (455.397 nm), Sr II (421.546 nm) y Mg II (280.233 nm) no pudieron evaluarse en el modo axial debido a la saturación del detector.

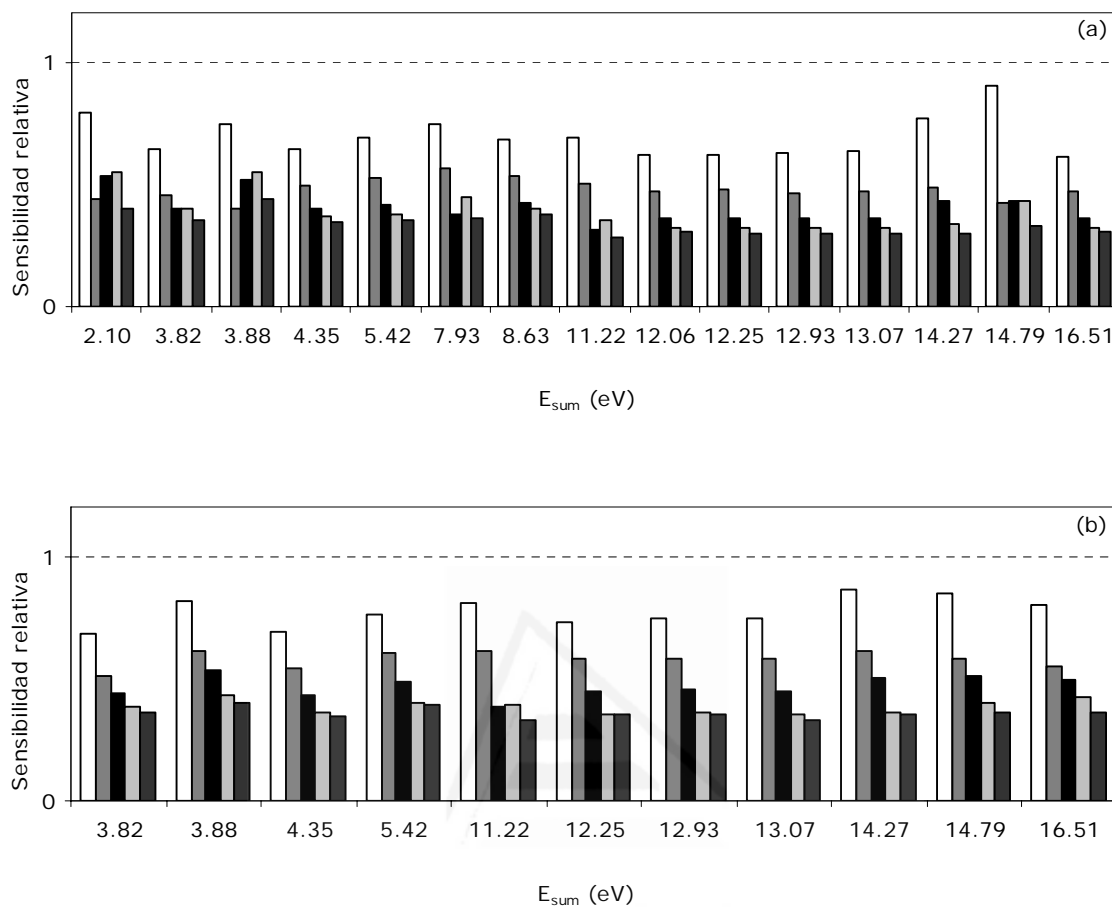


Figura IV.1-24. Sensibilidad relativa. (a) Radial; (b) axial. □, HEN/NNFF; ■, MM/NNFF; ■, PFA/NNFF; ■, AM/NNFF; ■, MiM/NNFF. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

La sensibilidad relativa media para todas las líneas estudiadas es del $69.5 \pm 8.3\%$ para el HEN y mucho menor para el resto de nebulizadores ($49.7 \pm 4.3\%$, $40.3 \pm 6.0\%$ y $38.9 \pm 7.7\%$ para el MM, PFA y AM, respectivamente). El MiM es el nebulizador que presenta la menor sensibilidad relativa media, tan solo un $33.5 \pm 4.5\%$. Para cada nebulizador (tanto en radial como en axial) los valores de sensibilidad relativa son similares para todas las líneas de emisión estudiadas, por lo que la menor sensibilidad observada con respecto al NNFF se atribuye fundamentalmente al menor transporte de analito.

El nebulizador HEN presenta una sensibilidad más cercana al NNFF, pero su uso presenta ciertos inconvenientes ya que trabaja a presiones muy altas ($\sim 7\text{-}8 \text{ bar}$) necesitando conexiones de seguridad especiales y un suministro extra de argón (no se puede acoplar directamente al instrumento de ICP). Las presiones de los

nebulizadores para alcanzar el Q_g de 0.70 L min^{-1} al que se trabaja son de 7.69, 2.15, 2.09, 2.50, 2.44 y 3.31 bar para el HEN, MM, PFA, AM, MiM y NNFF, respectivamente.

Los nebulizadores AM, MiM y NNFF también se han evaluado como nebulizadores convencionales comparando su sensibilidad a un caudal líquido de 1.0 mL min^{-1} (Figura IV.1.-25). Al igual que en el caso anterior, las líneas Na I (589.583 nm), Ba II (455.397 nm), Sr II (421.546 nm) y Mg II (280.233 nm) no pudieron estudiarse en el modo axial debido a la saturación del detector.

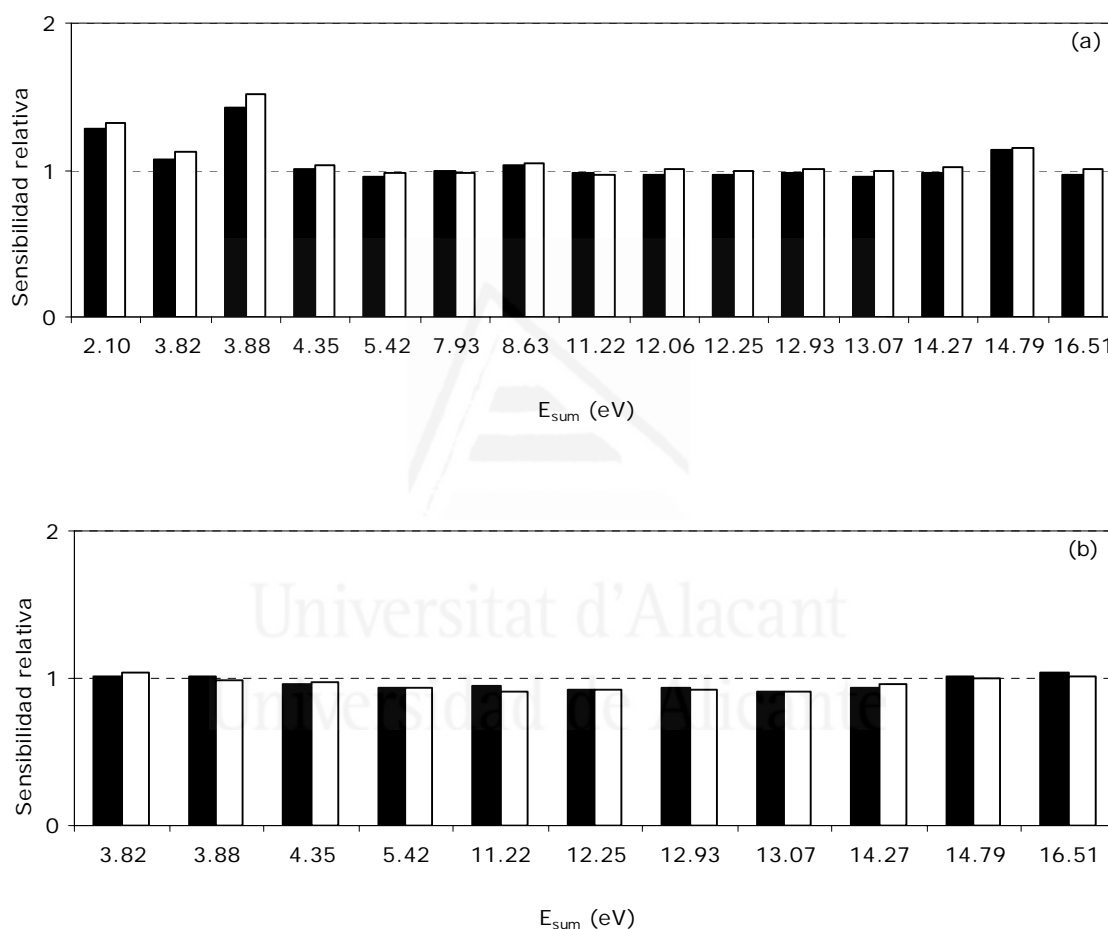


Figura IV.1-25. Sensibilidad relativa. (a) Radial; (b) axial. ■, AM/NNFF; □, MiM/NNFF. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$.

Al aumentar el Q_l , los nebulizadores AM y MiM experimentan un incremento en la sensibilidad muy notable alcanzando la obtenida con el NNFF. Esto sucede para todas las líneas estudiadas y ambos modos de observación. No obstante, hay que indicar que el NNFF proporciona una sensibilidad similar a la de los nebulizadores AM y MiM trabajando a un caudal líquido 5 veces inferior (0.20 mL min^{-1}). Por lo tanto, se

puede afirmar que la eficacia de la tecnología "Flow Focusing" como técnica de nebulización es superior.

Cuanto mayor es el caudal líquido, el NNFF más se aleja del régimen de nebulización laminar "Flow Focusing". Este hecho no provoca un empeoramiento del rendimiento del NNFF, pero tampoco lo mejora.

IV.1.3.4.2. Precisión

En el modo radial y para la mayoría las líneas de emisión estudiadas (Tabla IV-15), el nebulizador NNFF presenta una precisión similar o superior al HEN y bastante superior al resto de micronebulizadores. Los valores medios de RSD para todas las líneas estudiadas en modo radial son $0.7 \pm 0.4\%$, $1.4 \pm 0.6\%$, $1.1 \pm 0.5\%$, $2.1 \pm 0.8\%$, $1.2 \pm 0.5\%$ y $0.8 \pm 0.5\%$ para el HEN, MM, PFA, AM, MiM y NNFF, respectivamente. Para la mayoría de los nebulizadores la peor precisión se obtuvo para la línea iónica del Pb (220.353), con excepción del MM y el AM que fueron las líneas iónicas del Ni (221.647 nm) y del Mg (279.072 nm), respectivamente.

Tabla IV-15. Comparación de los valores de la RSD obtenidos con los nebulizadores evaluados para las líneas de emisión estudiadas en el modo radial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

Elemento	Longitud de onda (nm)	E_{sum} (eV)	RSD (%)					
			Radial					
			HEN	MM	PFA	AM	MiM	NNFF
Na I	589.583	2.10	0.3	0.4	0.3	0.5	0.3	0.2
Cu I	327.393	3.82	0.4	0.7	0.5	1.2	0.6	0.1
Li I	610.362	3.88	0.3	0.4	0.3	0.6	0.4	0.3
Mg I	285.213	4.35	0.7	1.4	0.8	2.0	0.9	0.6
Cd I	228.802	5.42	1.0	1.2	1.7	1.5	2.0	0.5
Ba II	455.397	7.93	0.8	1.5	1.0	2.4	1.1	1.3
Sr II	421.546	8.63	0.8	1.6	1.1	2.6	1.2	0.8
Ba II	233.527	11.22	0.7	2.0	1.5	2.2	1.0	0.9
Mg II	280.266	12.06	1.0	1.8	1.2	3.0	1.5	0.8
Mn II	257.610	12.25	0.9	1.7	1.3	2.9	1.3	0.7
Cr II	267.716	12.93	0.7	1.3	0.9	1.8	0.8	0.4
Fe II	238.204	13.07	0.5	1.4	1.0	2.4	0.9	0.9
Ni II	221.647	14.27	0.5	2.4	1.8	2.7	1.8	1.1
Pb II	220.353	14.79	1.7	1.8	2.2	2.5	2.1	2.0
Mg II	279.072	16.51	0.9	1.8	1.3	3.0	1.4	0.7

Los nebulizadores MM, PFA, AM y MiM mejoran la precisión en el modo axial para todas las líneas estudiadas (Tabla IV-16). En el caso de los nebulizadores HEN y NNFF la precisión es similar en ambos modos de visión. Los valores medios de RSD para todas las líneas estudiadas en el modo axial son $0.7 \pm 0.2\%$, $0.5 \pm 0.1\%$, $0.7 \pm$

0.2%, $0.8 \pm 0.2\%$, $0.7 \pm 0.2\%$ y $0.7 \pm 0.2\%$ para el HEN, MM, PFA, AM, MiM y NNFF, respectivamente.

Tabla IV-16. Comparación de los valores de la RSD obtenidos con los nebulizadores evaluados para las líneas de emisión estudiadas en el modo axial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

Elemento	Longitud de onda (nm)	E_{sum} (eV)	RSD (%)					
			Axial					
			HEN	MM	PFA	AM	MiM	NNFF
Cu I	327.393	3.82	0.6	0.4	0.5	0.6	0.5	0.8
Li I	610.362	3.88	0.5	0.2	0.4	0.3	0.3	0.3
Mg I	285.213	4.35	0.9	0.5	0.8	0.9	0.7	1.1
Cd I	228.802	5.42	0.8	0.5	0.8	0.9	0.8	0.6
Ba II	233.527	11.22	0.9	0.5	1.0	0.9	1.0	1.0
Mn II	257.610	12.25	1.0	0.6	0.9	1.0	0.8	0.9
Cr II	267.716	12.93	0.7	0.4	0.8	1.0	0.8	0.8
Fe II	238.204	13.07	0.8	0.5	0.7	1.1	0.7	0.8
Ni II	221.647	14.27	1.1	0.7	1.1	0.6	0.6	0.8
Pb II	220.353	14.79	0.5	0.3	0.6	0.4	0.6	0.5
Mg II	279.072	16.51	0.3	0.3	0.4	0.6	0.4	0.4

Los valores de RSD obtenidos con el HEN y el NNFF en el modo radial son menores que los obtenidos con el resto de micronebulizadores; sin embargo, en el modo axial son similares. Este hecho podría deberse al mayor transporte de disolvente al plasma que presentan estos nebulizadores (Tabla IV-13) lo cual aumenta la inestabilidad del plasma [118].

La precisión del NNFF también se ha evaluado para un caudal líquido de 1.0 mL min^{-1} y comparado con los nebulizadores AM y MiM (Tabla IV-17). En general, y para ambos modos de observación, los tres nebulizadores presentan una precisión similar entre ellos a caudales líquidos altos. El nebulizador AM mejora su precisión considerablemente al aumentar el caudal líquido y en el modo de visión radial. Los valores medios de las RSD en el modo radial son $1.0 \pm 0.6\%$, $1.1 \pm 0.5\%$ y $0.8 \pm 0.4\%$ para el AM, MiM y NNFF, respectivamente. Y en el modo axial, $0.8 \pm 0.1\%$ para el AM, $0.6 \pm 0.2\%$ para el MiM y $0.8 \pm 0.4\%$ para el NNFF.

Tabla IV-17. Comparación de los valores de la RSD obtenidos con los nebulizadores NNFF, AM y MiM para las líneas de emisión estudiadas. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$.

Elemento	Longitud de onda (nm)	E_{sum} (eV)	RSD (%)					
			Radial			Axial		
			AM	MiM	NNFF	AM	MiM	NNFF
Na I	589.583	2.10	0.9	0.4	0.7	(a)	(a)	(a)
Cu I	327.393	3.82	0.5	0.5	0.5	0.7	0.4	1.1
Li I	610.362	3.88	1.0	0.5	0.9	0.7	0.5	0.4
Mg I	285.213	4.35	0.6	1.0	0.5	1.1	0.7	1.6
Cd I	228.802	5.42	0.9	0.7	0.5	0.8	0.5	0.7
Ba II	455.397	7.93	0.9	2.1	1.3	(a)	(a)	(a)
Sr II	421.546	8.63	0.7	1.1	0.6	(a)	(a)	(a)
Ba II	233.527	11.22	0.6	0.9	0.6	1.0	0.8	1.2
Mg II	280.266	12.06	0.7	1.1	0.7	0.8	0.3	0.6
Mn II	257.610	12.25	0.8	1.1	0.6	(a)	(a)	(a)
Cr II	267.716	12.93	0.8	0.9	0.5	0.8	0.7	0.8
Fe II	238.204	13.07	0.8	1.0	0.6	0.8	0.6	1.0
Ni II	221.647	14.27	2.5	1.1	1.4	0.9	0.8	0.8
Pb II	220.353	14.79	2.5	2.3	1.6	0.9	0.9	0.4
Mg II	279.072	16.51	0.7	1.2	0.7	0.6	0.5	0.4

(a) No medido.

IV.1.3.4.3. Límites de detección

Los valores de los límites de detección obtenidos para todos los micronebulizadores evaluados pueden compararse en la Tabla IV-18 para el modo de observación radial y en la Tabla IV-19 para el modo axial. Bajo las condiciones de trabajo fijadas, tanto en axial como en radial, el NNFF presenta valores de LD menores que los nebulizadores MM, PFA, AM y MiM. Si lo comparamos con el HEN, el NNFF proporciona límites de detección similares o ligeramente menores.

El valor de LD más alto en el modo radial se obtiene para la línea iónica del Pb (220.353 nm) y para todos los micronebulizadores evaluados. No obstante, el LD obtenido para el Pb es aproximadamente la mitad para el HEN y el NNFF comparado con el resto de nebulizadores. El nebulizador NNFF frente al conjunto de los micronebulizadores MM, PFA, AM y MiM, y todas las líneas estudiadas, presenta una mejora media de 3.0 con unos valores mínimo y máximo de 1.0 y 16.1, respectivamente; excepto para la línea Li I (610.362 nm), para la que el NNFF presenta un LD más alto que el MiM.

El LD más alto en el modo axial también se obtiene para la línea Pb II (220.353 nm); excepto para el MiM, que se obtiene para la línea Fe II (238.204 nm). Aun así, el LD del MiM para la línea iónica del Pb es mayor que el obtenido con el resto de

micronebulizadores. En general, el nebulizador MiM es el nebulizador que presenta los peores LD en el modo de observación axial. El factor medio de mejora que presenta el NNFF frente a los nebulizadores MM, PFA y AM es de 2.1, variando entre 1.0 y 4.7; excepto para la línea Mn II (257.610 nm), para la que el NNFF presenta un LD ligeramente mayor que el AM.

Los LD obtenidos para el HEN y el NNFF son en general similares tanto en radial como en axial.

Tabla IV-18. Comparación de los LD obtenidos con los nebulizadores evaluados para las líneas de emisión estudiadas en el modo radial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

Elemento	Longitud de onda (nm)	E_{sum} (eV)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)					
			Radial					
			HEN	MM	PFA	AM	MiM	NNFF
Na I	589.583	2.10	43.0	132.8	71.3	105.7	121.8	47.2
Cu I	327.393	3.82	21.8	32.7	19.1	34.5	18.9	11.2
Li I	610.362	3.88	65.6	153.0	79.0	94.8	33.8	68.9
Mg I	285.213	4.35	5.2	8.0	3.9	8.2	10.9	2.1
Cd I	228.802	5.42	24.8	45.7	41.4	33.7	54.6	19.5
Ba II	455.397	7.93	2.2	3.6	18.4	6.7	8.2	3.1
Sr II	421.546	8.63	0.6	1.3	1.0	1.5	0.6	0.7
Ba II	233.527	11.22	8.8	14.1	26.3	24.0	22.5	8.8
Mg II	280.266	12.06	0.6	0.9	0.8	1.6	4.5	0.5
Mn II	257.610	12.25	1.4	2.2	3.1	2.5	3.4	1.2
Cr II	267.716	12.93	15.9	23.5	21.2	19.9	17.6	9.0
Fe II	238.204	13.07	13.6	17.4	31.4	30.0	21.0	8.7
Ni II	221.647	14.27	55.8	108.9	187.1	148.1	302.5	27.4
Pb II	220.353	14.79	219.4	569.2	453.1	343.2	501.8	215.6
Mg II	279.072	16.51	0.2	0.5	0.3	0.8	4.2	0.3

Tabla IV-19. Comparación de los LD obtenidos con los nebulizadores evaluados para las líneas de emisión estudiadas en el modo axial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

Elemento	Longitud de onda (nm)	E_{sum} (eV)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)					
			Axial					
			HEN	MM	PFA	AM	MiM	NNFF
Cu I	327.393	3.82	8.1	16.7	15.7	9.9	43.4	5.4
Li I	610.362	3.88	13.2	31.4	22.5	19.8	24.3	19.4
Mg I	285.213	4.35	1.5	2.9	2.4	1.9	46.9	1.1
Cd I	228.802	5.42	3.5	3.4	3.8	6.2	8.1	3.1
Ba II	233.527	11.22	2.3	6.6	15.1	6.3	13.7	3.2
Mn II	257.610	12.25	0.6	1.1	0.8	0.5	3.0	0.7
Cr II	267.716	12.93	4.0	9.6	8.8	5.7	10.3	5.1
Fe II	238.204	13.07	7.5	4.3	4.9	4.9	236.7	1.5
Ni II	221.647	14.27	11.6	14.6	15.1	16.2	38.1	9.8
Pb II	220.353	14.79	18.0	47.3	41.6	35.8	71.3	13.6
Mg II	279.072	16.51	22.2	59.0	42.5	45.9	69.0	26.7

La evaluación de los LD para caudales líquidos convencionales (Tabla IV-20) muestra la gran mejora en su funcionamiento que experimentan los nebulizadores AM y MiM al trabajar a flujos líquidos altos. Este hecho es consecuencia de una nebulización más estable y eficaz ya que los nebulizadores con geometría paralela mejoran su comportamiento al trabajar a caudales líquidos altos. El nebulizador MiM es el que experimenta la mayor mejora al aumentar el Q_i ; por ejemplo, los LD obtenidos en el modo radial a 1.0 mL min^{-1} de Q_i varían entre $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$ y $98.3 \mu\text{g L}^{-1}$ para todas las líneas evaluadas (Tabla IV-20), mientras que a 0.20 mL min^{-1} varían entre $0.6 \mu\text{g L}^{-1}$ y $501.8 \mu\text{g L}^{-1}$ (Tabla IV-18).

En el modo radial y trabajando a un Q_i de 1.0 mL min^{-1} , los LD son similares para los tres nebulizadores, siendo el nebulizador MiM el que presenta valores de LD ligeramente menores. Sin embargo, los LD obtenidos con el NNFF en el modo axial siguen siendo mejores para todas las líneas estudiadas. La sensibilidad similar que se observa en la Figura IV.1-25(b) junto con una nebulización más estable (desviación estándar del blanco) puede ser la causa de que el NNFF proporcione mejores LD en axial. Anteriormente se ha comprobado que la tecnología Flow Focusing genera aerosoles con características superiores al AM y MiM para caudales líquidos bajos. De los resultados obtenidos en este apartado se puede suponer que ocurre lo mismo para Q_i altos.

Tabla IV-20. Comparación de los LD obtenidos con los nebulizadores NNFF, AM y MiM para las líneas de emisión estudiadas. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_i = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$.

Elemento	Longitud de onda (nm)	E_{sum} (eV)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)					
			Radial			Axial		
			AM	MiM	NNFF	AM	MiM	NNFF
Na I	589.583	2.10	163.0	78.4	127.7	(a)	(a)	(a)
Cu I	327.393	3.82	38.4	18.0	27.6	18.0	11.0	7.2
Li I	610.362	3.88	197.2	89.3	191.7	56.7	42.6	21.9
Mg I	285.213	4.35	6.9	3.3	4.9	4.2	2.6	1.6
Cd I	228.802	5.42	14.4	15.4	13.0	5.4	4.5	2.9
Ba II	455.397	7.93	2.7	2.4	2.0	(a)	(a)	(a)
Sr II	421.546	8.63	2.0	1.0	1.3	(a)	(a)	(a)
Ba II	233.527	11.22	8.7	4.2	4.6	6.2	4.2	3.5
Mg II	280.266	12.06	0.7	0.3	0.3	(a)	(a)	(a)
Mn II	257.610	12.25	2.0	1.3	1.3	1.4	0.7	0.6
Cr II	267.716	12.93	18.1	7.6	13.6	12.2	7.3	4.1
Fe II	238.204	13.07	13.2	6.8	11.7	6.7	3.7	1.8
Ni II	221.647	14.27	42.4	44.3	60.8	21.0	13.0	6.7
Pb II	220.353	14.79	127.2	98.3	122.0	65.7	42.4	22.0
Mg II	279.072	16.51	0.3	0.2	0.2	74.3	45.9	27.2

(a) No medido.

De los resultados obtenidos en este apartado se puede concluir que: (i) el nebulizador NNFF genera aerosoles primarios y terciarios con características superiores a otros nebulizadores, tanto convencionales como micronebulizadores; (ii) el comportamiento analítico del nebulizador NNFF es superior al de un variado número de micronebulizadores y nebulizadores convencionales que actualmente se comercializan; (iii) el nebulizador NNFF puede considerarse un nebulizador de alta eficiencia que trabaja con una presión moderada y sin necesidad de acoples especiales o un suministro extra de argón como ocurre con el HEN y; (iv) se ha aumentado la resistencia mecánica y química del nebulizador frente a diseños anteriores.

A partir de estas conclusiones surge la idea de ampliar las aplicaciones analíticas de la tecnología "Flow Focusing", *e.g.*, disoluciones con un alto contenido salino, las cuales presentan importantes problemas de bloqueo en los nebulizadores convencionales; nebulización de inyección directa, donde se requiere de un aerosol primario muy fino y monodisperso con velocidades de gota moderadas; o interfase entre técnicas de separación y un ICP, donde interesa que el nebulizador trabaje de forma eficiente a caudales líquidos muy bajos con un flujo de succión mínimo (aspiración libre).

IV.1.4. CARACTERIZACIÓN DEL NEBULIZADOR NEUMÁTICO "FLOW FOCUSING" (NNFF): MATRICES DE ELEVADO CONTENIDO SALINO.

Las aplicaciones de las técnicas basadas en ICP cubren un grupo amplio de tipos de matriz (*e.g.*, medioambientales, geológicas, biológicas, etc. [415]). No obstante, todavía existen ciertas limitaciones para analizar muestras de elevado contenido salino entre las que se encuentran: (i) bloqueos en diferentes partes del sistema de introducción de muestras; (ii) nebulización inestable y; (iii) degradación de las características del plasma. Para intentar solucionar este último inconveniente se recomienda utilizar el modo de observación axial debido a que ofrece altas sensibilidades y bajos límites de detección comparado con el modo radial [416].

Los estudios realizados anteriormente han mostrado que el nebulizador NNFF presenta un comportamiento analítico excelente, tanto en visión radial como en axial, para un amplio conjunto de condiciones experimentales. No obstante, las matrices utilizadas hasta el momento se consideran "sencillas" (agua y disoluciones diluidas de HNO_3). Por ello, el objeto del siguiente trabajo es evaluar el comportamiento del nebulizador NNFF en el análisis de muestras con un elevado contenido salino. En este

estudio se ha utilizado, como comparación, un nebulizador neumático especialmente diseñado para este tipo de muestras (nebulizador "Sea Spray", NSS).

En el trabajo experimental de este apartado se ha utilizado un prototipo NNFF basado en el cuarto diseño (Figuras IV.1-3 y IV.1-4). Este diseño formado por tres piezas permite realizar un estudio más completo del efecto de las sales disueltas sobre el mecanismo de nebulización "Flow Focusing" ya que la punta de cerámica del nebulizador puede separarse del cuerpo lo que permite visualizar la parte interna de la punta del nebulizador y el capilar de sílice que suministra la muestra. De este modo, se puede comprobar si se produce la formación de algún depósito de sal en el interior del nebulizador tras realizar la nebulización.

En todos los casos la sal utilizada ha sido NaCl en diferentes concentraciones. Las muestras se introducen en todas las experiencias y para los dos nebulizadores evaluados mediante una bomba de jeringa. Las jeringas utilizadas tienen un volumen de 50 mL para el NSS y de 5 mL para el NNFF. En este estudio, las disoluciones no fueron filtradas.

Las fotografías del nebulizador NNFF se han realizado con un microscopio electrónico de barrido, HITACHI S-3000N [417].

IV.1.4.1. Comportamiento del nebulizador NNFF frente al bloqueo por sales disueltas

La evaluación de la resistencia al bloqueo por sales disueltas del nebulizador NNFF se ha realizado para dos concentraciones de NaCl, 3% y 10% en 0.5 M HNO₃. Ambas disoluciones se han nebulizado en modo continuo durante un determinado periodo de tiempo, durante el cual también se realizó un seguimiento visual con el fin de poder apreciar cualquier cambio en la nebulización (características del aerosol primario como continuidad en la nebulización, volumen de aerosol y forma del cono del aerosol). Las variables experimentales han sido las mismas en las dos pruebas, un Q_g de 0.70 L min⁻¹ y un Q_l de 0.20 mL min⁻¹. Se ha comprobado que bajo estas condiciones el NNFF funciona correctamente; por lo tanto, cualquier deterioro en el rendimiento del nebulizador será debido únicamente a la matriz salina de la disolución nebulizada.

La Figura IV.1-26 muestra las fotografías de la parte interna del orificio de salida del aerosol y la Figura IV.1-27 las fotografías de la punta del capilar de sílice que transporta la muestra, antes y después de nebulizar la disolución al 3% de NaCl. Tras dos horas de nebulización en continuo no se observó la formación de depósitos de sal

en ninguna de las dos partes del nebulizador. Durante este tiempo tampoco se observó ningún cambio en la generación del aerosol. La continuidad en la nebulización, el volumen de aerosol y la forma del cono permanecieron también constantes a lo largo de todo el ensayo.

La resistencia al bloqueo del nebulizador NNFF se debe a la propia técnica de nebulización en la que está basado. El principio de nebulización de la tecnología "Flow Focusing" consiste en enfocar una vena de líquido muy fina hacia el centro del orificio de salida sin tocar las paredes. Este hecho elimina, o por lo menos reduce, la posibilidad de crear núcleos de crecimiento de depósitos de sal.

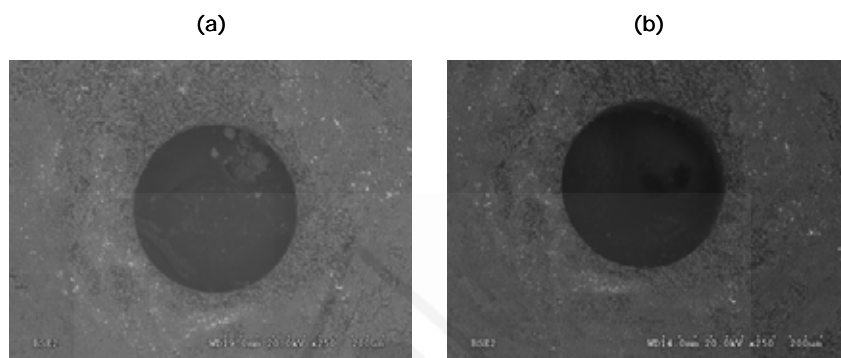


Figura IV.1-26. Fotografía del orificio de salida del aerosol visto desde la parte interna de la cavidad de la punta del NNFF. (a) Antes de nebulizar; (b) después de nebulizar. Disolución: 3% NaCl. Tiempo de nebulización: 2 horas. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

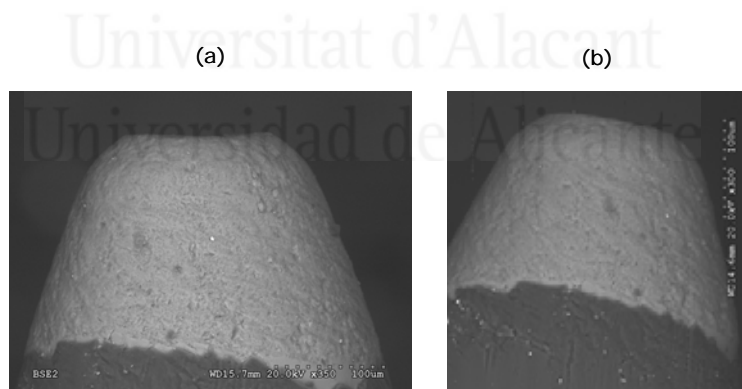


Figura IV.1-27. Fotografía del capilar de sílice de suministro de muestra del NNFF. (a) Antes de nebulizar; (b) después de nebulizar. Disolución: 3% NaCl. Tiempo de nebulización: 2 horas. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

La evaluación con la disolución al 10% de NaCl se detuvo transcurrida 1 hora de nebulización en continuo. Tras 20 min de ensayo se comenzó a observar ciertas inestabilidades. El aerosol comenzaba a generarse de forma intermitente variando su dirección y súbitamente, tras un ligero sonido, volvía a generarse de forma estable. Esta situación se observó hasta el final del ensayo en ciclos de unos 15 min.

Finalmente, el aerosol se generaba con el cono desplazado unos 30° con respecto al eje central del nebulizador, momento en el que se decidió parar la prueba.

La Figura IV.1-28 muestra el orificio de salida del aerosol visto desde el interior y el exterior de la cavidad de la punta del NNFF antes y después de nebulizar la disolución al 10% de NaCl. En la Figura IV.1-28(b) se puede observar claramente el depósito de un pequeño cristal de sal. Los pulsos comentados anteriormente se atribuyen a continuos ciclos de depósito y expulsión de cristales de sal en el orificio. Finalmente, uno de estos cristales se fijó en el orificio provocando que el cono del aerosol se desplazara del eje del nebulizador y que parte del orificio quedara bloqueado. Como consecuencia del desplazamiento del cono del aerosol, en un lado de la parte exterior del orificio de salida se formó un depósito delgado de sal (Figura IV.1-28(d)). El capilar de sílice que transporta la disolución permanece limpio de depósitos salinos durante toda la experiencia (Figura IV.1-29).

Para concentraciones de sal elevadas sería recomendable disminuir el caudal líquido, ya que de esta manera el nebulizador trabajará más cerca del régimen puro "Flow Focusing" laminar. Esto mejoraría el rendimiento de la tecnología FF como mecanismo de nebulización de disoluciones complicadas ya que la vena líquida que atravesaría el orificio de salida sería más delgada y estable.

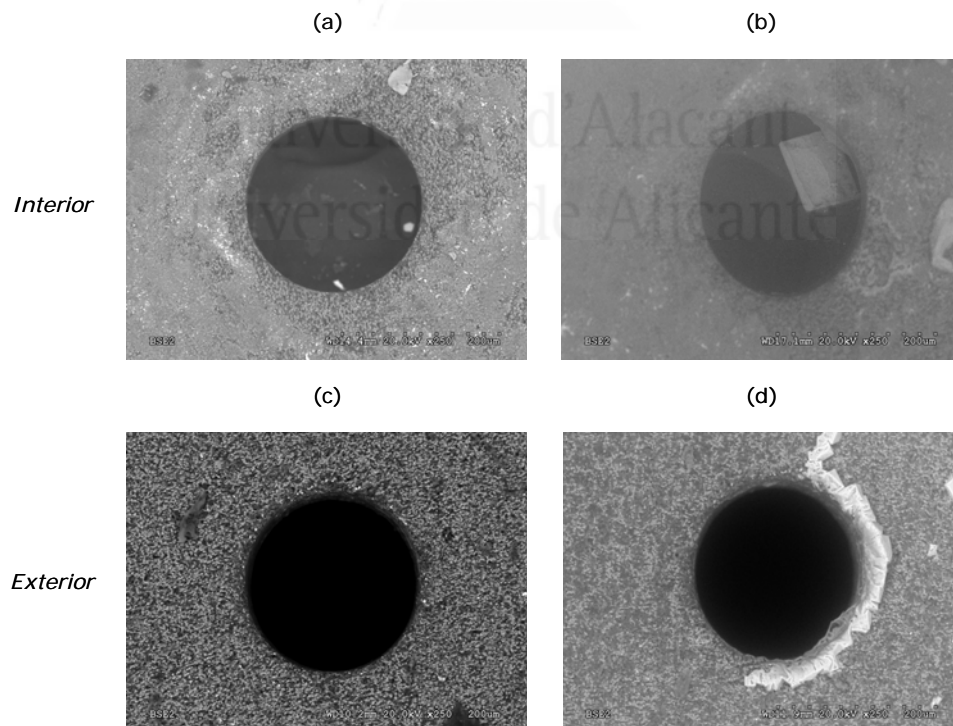


Figura IV.1-28. Fotografía del orificio de salida del aerosol del NNFF. (a) Interior antes de nebulizar; (b) interior después de nebulizar; (c) exterior antes de nebulizar; (d) exterior después de nebulizar. Disolución: 10% NaCl. Tiempo de nebulización: 1 hora. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

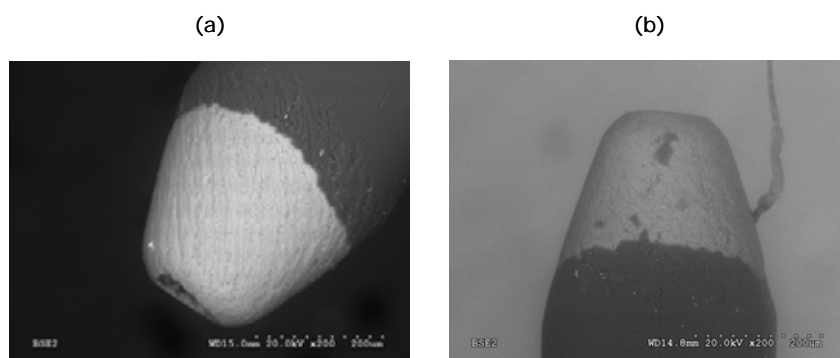


Figura IV.1-29. Fotografía del capilar de sílice de suministro de muestra del NNFF. (a) Antes de nebulizar; (b) después de nebulizar. Disolución: 10% NaCl. Tiempo de nebulización: 1 hora. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

IV.1.4.2. Caracterización de los aerosoles primarios

Para comprobar el efecto que tiene el caudal líquido cuando se nebulizan disoluciones salinas se estudiaron las características de los aerosoles primarios a dos Q_l (0.10 mL min^{-1} y 0.20 mL min^{-1}) para un Q_g constante de 0.70 L min^{-1} cuando se nebulizan tres disoluciones de concentración de NaCl diferentes (2%, 5% y 10% de NaCl en 0.5 M HNO_3). La disolución de concentración 0% NaCl es una disolución de 0.5 M HNO_3 . Todas las medidas se han realizado en el eje central del aerosol a una distancia de 1.5 mm desde la punta del nebulizador.

Las características de los aerosoles primarios generados por el NNFF dependen tanto del caudal líquido como del contenido en sales. La Figura IV.1-30(a) muestra que trabajando a 0.10 mL min^{-1} el aerosol primario no sufre modificaciones importantes hasta una concentración de NaCl del 10%. Los valores de pD_{50} obtenidos son bastante similares entre las disoluciones 0%, 2% y 5% de NaCl (Tabla IV-21), variando entre $3.06\text{-}3.39 \mu\text{m}$, mientras que para un 10% aumenta hasta $8.34 \mu\text{m}$. El porcentaje de volumen del aerosol contenido en gotas con diámetro inferior a $10 \mu\text{m}$ es del 99% hasta una concentración del 5% de NaCl y se reduce hasta un 59% cuando el contenido en NaCl se aumenta al 10%.

Si aumentamos el Q_l a 0.20 mL min^{-1} (Figura IV.1-30(b)) el efecto de la sal comienza a ser apreciable a concentraciones menores (5% NaCl). El aerosol primario se vuelve más grueso y polidisperso cuando se nebuliza la disolución con el 5% de NaCl, hecho que no ocurría a 0.10 mL min^{-1} . Los valores de pD_{50} obtenidos a 0.20 mL min^{-1} son $3.13 \mu\text{m}$ para 0% NaCl y $3.21 \mu\text{m}$ para 2% NaCl, valores muy parecidos a los obtenidos con un Q_l de 0.10 mL min^{-1} . Sin embargo, el pD_{50} aumenta hasta 8.04

μm y $14.51 \mu\text{m}$ con las disoluciones del 5% y 10% de NaCl, respectivamente. Los valores del porcentaje de volumen del aerosol contenido en gotas con diámetro inferior a $10 \mu\text{m}$ son del 99% para las disoluciones de 0% y 2% en NaCl, pero se reduce al 56% y 22% para las disoluciones con un contenido en NaCl del 5% y 10%, respectivamente.

Tabla IV-21. Diámetros característicos de las pDTG obtenidas con el NNFF para diferentes concentraciones de NaCl. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$.

% NaCl	$Q_l = 0.10 \text{ mL min}^{-1}$		$Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$	
	$pD_{50} (\mu\text{m})$	$pD_{99} (\mu\text{m})$	$pD_{50} (\mu\text{m})$	$pD_{99} (\mu\text{m})$
0	3.06	8.98	3.13	8.85
2	3.23	9.00	3.21	8.94
5	3.39	9.39	8.04	40.03
10	8.34	25.72	14.51	28.81

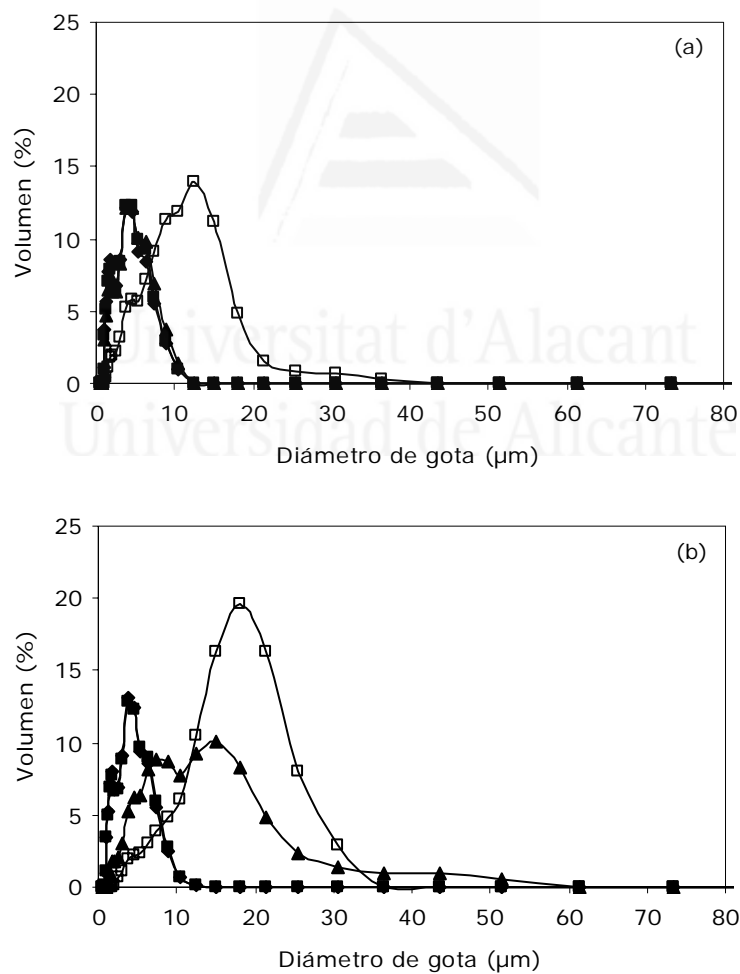


Figura IV.1-30. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles primarios obtenidos con el NNFF a diferentes concentraciones de NaCl: (a) $Q_l = 0.10 \text{ mL min}^{-1}$; (b) $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$. \blacklozenge , 0% NaCl; \blacksquare , 2% NaCl; \blacktriangle , 5% NaCl; \square , 10% NaCl. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$.

Por lo tanto, se podría concluir que para obtener un aerosol lo más fino posible con disoluciones salinas, cuanto más alto sea el contenido salino de la disolución que se quiere nebulizar, menor ha de ser el Q_i que se debe utilizar con el nebulizador NNFF.

Para la evaluación y comparación del NNFF con el nebulizador convencional NSS se han utilizado las disoluciones al 2% y 5% de NaCl. Las variables experimentales se fijan para el NNFF en 0.70 L min^{-1} de Q_g y 0.20 mL min^{-1} de Q_i , y para el NSS en 0.70 L min^{-1} y 1.0 mL min^{-1} , según las indicaciones del fabricante y una optimización previa realizada en ICP-OES para obtener una buena sensibilidad y precisión. Los diámetros de las distribuciones de tamaño de gota obtenidas con el NSS son únicamente orientativos ya que sus pDTG están incompletas al poseer una cantidad importante de volumen del aerosol contenido en gotas de diámetro mayor al límite superior de tamaño de gota capaz de medir el instrumento ($87.5 \mu\text{m}$).

La Figura IV.1-31(a) muestra las pDTG obtenidas con los nebulizadores NNFF y NSS al nebulizar la disolución al 2% de NaCl. El aerosol primario generado por el NNFF es mucho más fino y monodisperso que el generado por el NSS. El valor de pD_{50} obtenido con el NNFF ($3.21 \mu\text{m}$) es aproximadamente 10 veces menor al obtenido con el NSS cuyo valor es de $34.38 \mu\text{m}$. El NSS tan solo tiene un 17% (frente al 99% del NNFF) de volumen del aerosol primario contenido en gotas con un diámetro inferior a $10 \mu\text{m}$.

Cuando se nebuliza la disolución con el 5% de NaCl (Figura IV.1-31(b)) los aerosoles de ambos nebulizadores se vuelven más gruesos y polidispersos. Aun así, el aerosol primario del NNFF presenta claramente mejores características. La forma de las pDTGs, así como los valores de los diámetros obtenidos con el NSS para las disoluciones al 2% y 5%, son muy parecidos debido a que las distribuciones están incompletas y el equipo no es capaz de detectar diferencias entre las medidas. Cuando se nebuliza la disolución con el 5% de NaCl los pD_{50} obtenidos son $33.01 \mu\text{m}$ y $8.04 \mu\text{m}$ para el NSS y el NNFF, respectivamente. El volumen de aerosol contenido en gotas con diámetro inferior a $10 \mu\text{m}$ es 19% y 56% para el NSS y el NNFF, respectivamente.

Comparando las Figuras IV.1-31 y IV.1-8 se observa que el NSS genera aerosoles primarios similares al Ck. Ambos son nebulizadores basados en el mismo diseño, pero en el NSS se han aumentado las dimensiones críticas de la punta para poder trabajar con disoluciones de alto contenido en sales (Apartado I.2.1.1.1.). En el caso del NNFF no es necesario cambiar de nebulizador (*i.e.*, aumento de las dimensiones) para trabajar con muestras de diferente matriz; el mismo diseño con dimensiones similares permite nebulizar muestras sencillas o con elevados contenidos en sales manteniendo prácticamente las características de su aerosol y evitando totalmente el bloqueo.

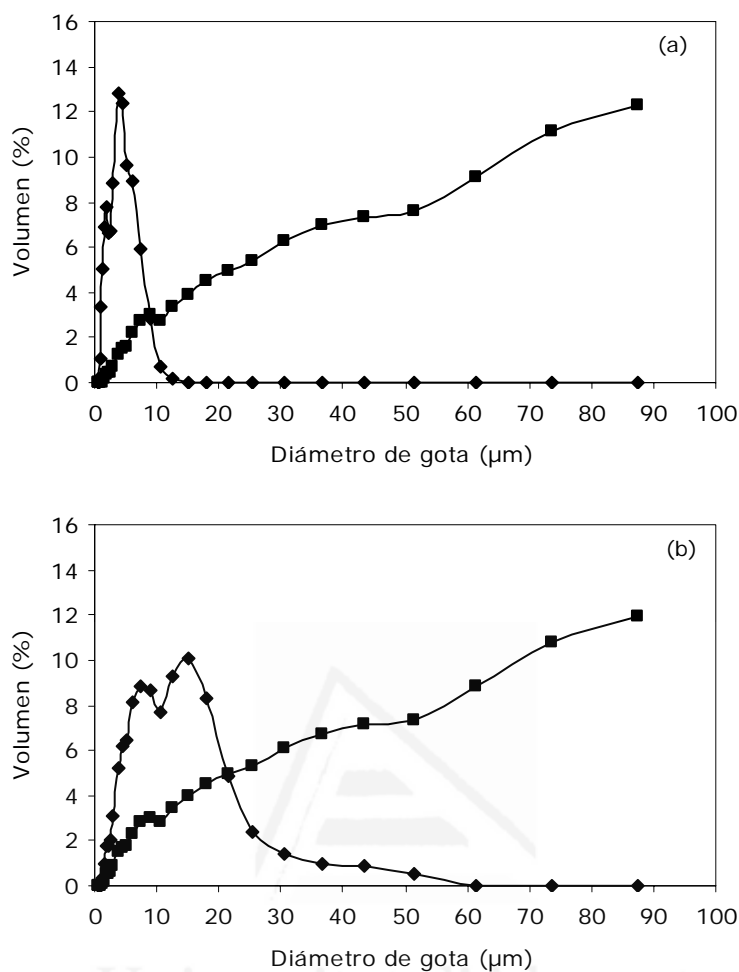


Figura IV.1-31. Comparación de las pDTG obtenidas con el NNFF y el NSS. (a) 2% NaCl; (b) 5% NaCl. ◆, NNFF ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$); ■, NSS ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$).

IV.1.4.3. Caracterización de los aerosoles terciarios

Para medir los aerosoles terciarios del NNFF se ha utilizado la misma cámara de nebulización ciclónica de las experiencias anteriores, fijando una distancia de 1.5 mm desde la salida de la misma. Las tDTG del NNFF a diferentes concentraciones de NaCl y para los caudales líquidos de 0.10 mL min^{-1} y 0.20 mL min^{-1} se muestran en la Figura IV.1-32. Comparando estas figuras con las Figuras IV.1-30(a) y (b), el efecto de la cámara de nebulización es evidente para las concentraciones altas de NaCl y para ambos Q_l . Entre el 97% y el 99% del volumen del aerosol que sale de la cámara está contenido en gotas de diámetro inferior a $10 \mu\text{m}$. Los valores de los diámetros característicos de las tDTG se muestran en la Tabla IV-22.

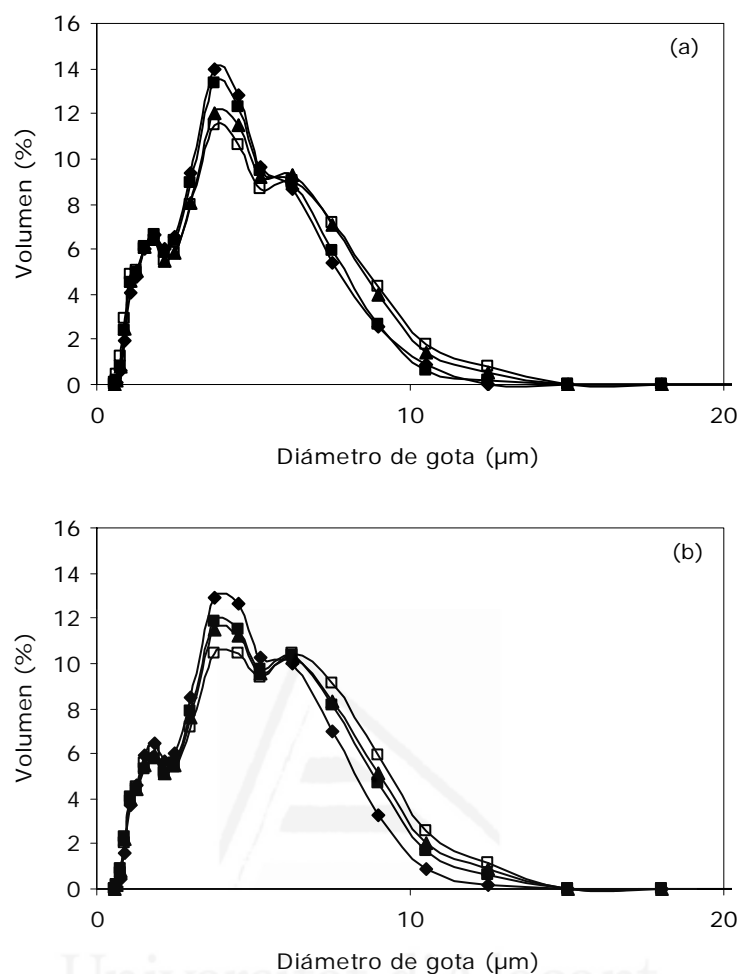


Figura IV.1-32. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles terciarios obtenidos con el NNFF a diferentes concentraciones de NaCl: (a) $Q_i = 0.10 \text{ mL min}^{-1}$; (b) $Q_i = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$. \blacklozenge , 0% NaCl; \blacksquare , 2% NaCl; \blacktriangle , 5% NaCl; \square , 10% NaCl. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$.

Tabla IV-22. Diámetros característicos de las tDTG obtenidas con el NNFF para diferentes concentraciones de NaCl. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$.

% NaCl	$Q_i = 0.10 \text{ mL min}^{-1}$		$Q_i = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$	
	tD ₅₀ (μm)	tD ₉₉ (μm)	tD ₅₀ (μm)	tD ₉₉ (μm)
0	3.21	8.92	3.41	9.10
2	3.19	8.87	3.54	10.16
5	3.31	10.05	3.58	10.41
10	3.24	10.03	3.68	10.80

Los diámetros de los aerosoles terciarios obtenidos con el NNFF a un Q_i de 0.10 mL min^{-1} son similares a los primarios (excepto para 10% de NaCl); sin embargo, a 0.20 mL min^{-1} son ligeramente mayores que los primarios para 0% y 2% de NaCl. No obstante, para aerosoles primarios con valores de pD_{50} muy elevados y pD_{99} mayores al diámetro de corte de la cámara de nebulización ($\sim 15 \text{ μm}$) se observa una

disminución de los diámetros correspondientes a los aerosoles terciarios con respecto a los primarios debido al efecto de filtrado de la cámara. Esto ocurre para los dos flujos líquidos estudiados cuando se nebuliza la disolución del 10% de NaCl y para el flujo líquido de 0.20 mL min^{-1} cuando se nebuliza la disolución con el 5% de NaCl.

La comparación entre las pDTG (Figura IV.1-31) y las tDTG (Figura IV.1-33) obtenidas con el NSS muestra la importante reducción en el tamaño de las gotas que experimenta el aerosol primario cuando atraviesa la cámara de nebulización para las dos concentraciones salinas 2% y 5%. El aerosol primario generado por el NNFF cuando nebuliza la disolución con el 5% de NaCl también sufre importantes modificaciones. Con la disolución de NaCl al 2% (Figura IV.1-33(a)) los diámetros obtenidos con el NSS son $4.48 \mu\text{m}$ el tD_{50} y $13.27 \mu\text{m}$ el tD_{99} , ligeramente superiores a los obtenidos con el NNFF ($3.54 \mu\text{m}$ y $10.16 \mu\text{m}$, respectivamente).

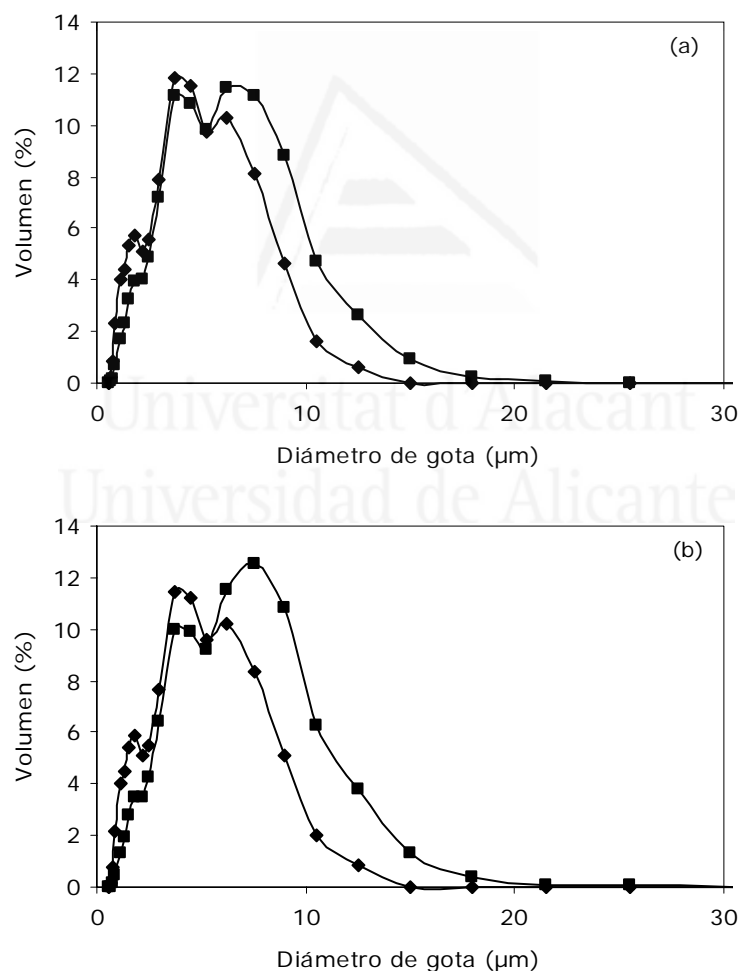


Figura IV.1-33. Comparación de las tDTG obtenidas con el NNFF y el NSS. (a) 2% NaCl; (b) 5% NaCl. \blacklozenge , NNFF ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$); \blacksquare , NSS ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$).

La Figura IV.1-33(b) muestra las tDTG obtenidas con los dos nebulizadores cuando se nebuliza la disolución de NaCl al 5%. Dichas distribuciones son similares a las obtenidas con la disolución al 2%, aunque para el NSS el tD_{50} (4.98 μm) aumenta ligeramente y el tD_{99} (10.05 μm) disminuye como consecuencia del efecto filtrante de la cámara.

El volumen de aerosol terciario contenido en gotas de diámetro inferior a 10 μm aumenta frente a los aerosoles primarios; así, con la disolución de NaCl al 2% estos valores son del 92% y 99% para el NSS y el NNFF, respectivamente, y con la disolución al 5% de NaCl son del 90% para el SNN y 98% para el NNFF.

El aerosol terciario que se obtiene con ambos nebulizadores es mucho más fino y monodisperso que el aerosol primario, pero también es mucho mayor el volumen de muestra que se elimina en la cámara de nebulización debido a su efecto filtrante. Ahora bien, como el volumen drenado es mucho mayor para el NSS se puede esperar que el NNFF presente una sensibilidad en ICP-OES superior incluso trabajando a un caudal líquido cinco veces menor.

IV.1.4.4. Comportamiento analítico en ICP-OES

A pesar de conocer que para el NNFF es conveniente disminuir el caudal líquido para concentraciones salinas elevadas, con el fin de evaluarlo como micronebulizador y como nebulizador convencional, el comportamiento analítico del NNFF con disoluciones salinas se ha estudiado a los caudales líquidos de 0.20 mL min^{-1} y 1.0 mL min^{-1} . Además de las figuras de mérito utilizadas hasta el momento, se realizó una prueba de estabilidad a largo plazo con el nebulizador NNFF para evaluar la resistencia y la estabilidad (precisión) del nebulizador y del plasma si se tuvieran que analizar un gran número de muestras de alto contenido salino (*e.g.*, aguas de mar).

Las condiciones instrumentales del ICP-OES utilizadas en este apartado son las mismas que las indicadas en la Tabla IV-4 con excepción de la potencia RF utilizada que fue de 1300 W y del caudal gaseoso de nebulización y el caudal líquido que se fijaron para el NNFF en 0.70 L min^{-1} y 0.20 mL min^{-1} , respectivamente. Las características de las líneas de emisión utilizadas pueden consultarse en la Tabla III-12. La concentración de los analitos en todas las disoluciones utilizadas fue de 1 mg L^{-1} con matrices del 2% y 5% en NaCl y 0.5 M HNO_3 .

Se ha comprobado que el caudal gaseoso intermedio puede jugar un papel importante en el análisis de muestras salinas. Se ha recomendado aumentar dicho caudal para alejar el plasma del inyector lo que reduce la posibilidad de que se formen

depósitos de sal en la punta del mismo [418]. La optimización del caudal intermedio en términos de sensibilidad y precisión para un gran número de elementos en las disoluciones de NaCl proporcionó como caudal óptimo el mismo que se había utilizado hasta el momento (0.2 L min^{-1}).

IV.1.4.4.1. Sensibilidad

La Figura IV.1-34 muestra el efecto del caudal líquido en radial y en axial cuando se nebuliza la disolución de NaCl al 2% con el NNFF. En esta figura la sensibilidad relativa se define como la relación entre la sensibilidad del NNFF obtenida para una disolución de 1 mg L^{-1} para todos los analitos con matriz al 2% de NaCl y 0.5 M HNO_3 y la sensibilidad obtenida para una disolución de igual concentración para los analitos pero con matriz al 0% de NaCl (*i.e.*, 0.5 M HNO_3). Una sensibilidad relativa igual a uno significa que no hay efecto cuando se nebuliza la disolución salina. La línea Pb II (220.353 nm) no se pudo medir en radial por falta de precisión en las medidas con las disoluciones salinas. Las líneas Mg I (285.213 nm) y Mg II (280.266 nm) no pudieron medirse en axial porque saturaban el detector con las disoluciones salinas.

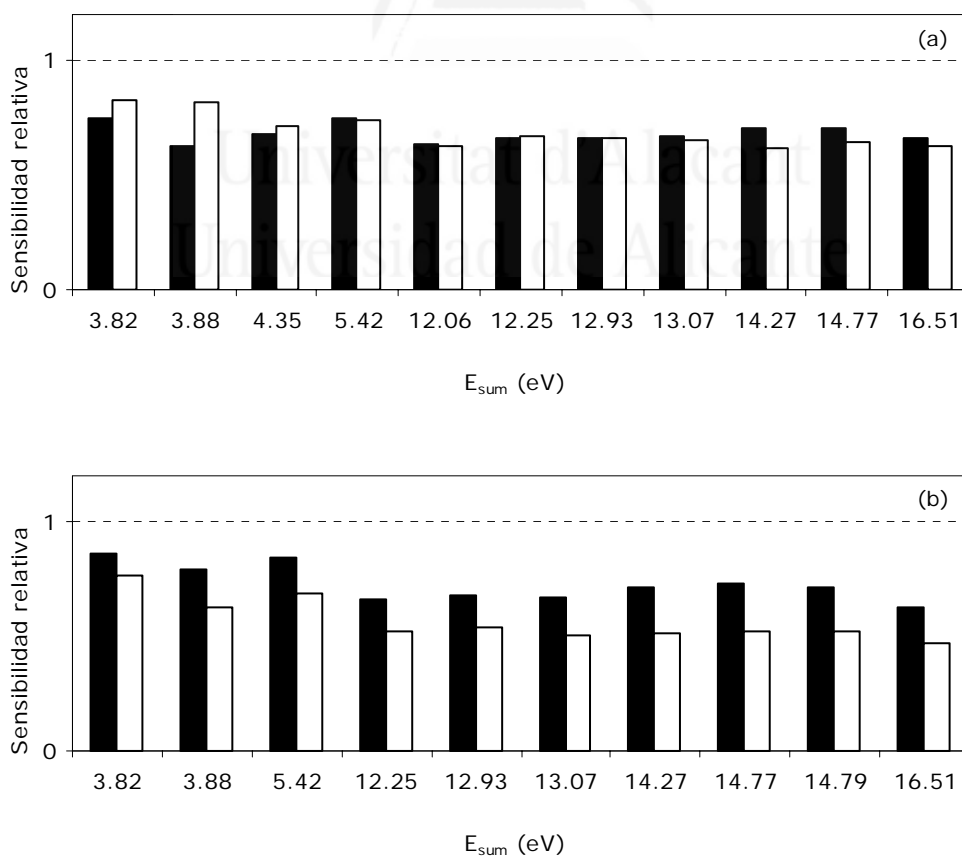


Figura IV.1-34. Sensibilidad relativa (relación 2% NaCl/0% NaCl) obtenida con el NNFF. (a) Radial; (b) axial. ■, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$; □, $Q_l = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$. 0.5 M HNO_3 .

En el modo radial (Figura IV.1-34(a)) la presencia de NaCl en una concentración del 2% afecta casi por igual a la sensibilidad obtenida para ambos Q_l . El factor de reducción medio de la sensibilidad es de un 32% (variando entre 25% y 37%) a 0.20 mL min^{-1} y de un 31% (variando entre 17%-38%) a 1.0 mL min^{-1} . En el modo de observación axial (Figura IV.1-34(b)) se observa que la reducción en sensibilidad es más pronunciada a 1.0 mL min^{-1} . El factor de reducción medio de la sensibilidad en el modo axial es de un 27% (14-38%) a 0.20 mL min^{-1} y de un 43% (24-53%) a 1.0 mL min^{-1} .

Es conocido que los efectos de matriz suelen ser más acusados a caudales líquidos bajos [419] y en el modo de medida axial [420]. La disminución en sensibilidad observada a 1.0 mL min^{-1} en el modo axial puede deberse a dos causas: (i) una mayor carga de sales al plasma con la consecuente disminución en la energía disponible para la excitación del analito; (ii) un menor transporte de analito (en la evaluación de los aerosoles primarios se concluyó que cuanto mayor es el caudal líquido y la concentración de sal, peor es el aerosol generado y mayor el volumen de muestra que se elimina en la cámara) o; (iii) una combinación de las dos causas anteriores.

El efecto del caudal líquido cuando se nebuliza la disolución de NaCl al 5% con el NNFF se muestra en la Figura IV.1-35. Para ambos caudales líquidos la reducción en sensibilidad es mayor que con la concentración del 2% de NaCl tanto en radial (Figura IV.1-35 (a)) como en axial (Figura IV.1-35(b)). El factor de reducción medio de la sensibilidad en visión radial es del 52% (39-58%) y del 64% (55-69%) para los caudales líquidos de 0.20 mL min^{-1} y 1.0 mL min^{-1} , respectivamente. En el modo de observación axial, el factor de reducción medio de la sensibilidad es de un 48% (27-60%) a 0.20 mL min^{-1} y de un 55% (36-66%) a 1.0 mL min^{-1} . La reducción en la sensibilidad es mayor con el Q_l de 1.0 mL min^{-1} que con el de 0.20 mL min^{-1} , tanto en radial como en axial, cuando se nebuliza la disolución 5% NaCl.

Por lo tanto, en base a los resultados observados en la caracterización de aerosoles y en las Figuras IV.1-34 y IV.1-35, se puede concluir que hasta concentraciones del 2% en NaCl el nebulizador NNFF trabaja de forma similar para caudales líquidos comprendidos entre 0.10 mL min^{-1} y 1.0 mL min^{-1} en modo radial. Sin embargo, por encima de esta concentración no es conveniente trabajar con caudales líquidos elevados ni en radial ni en axial.

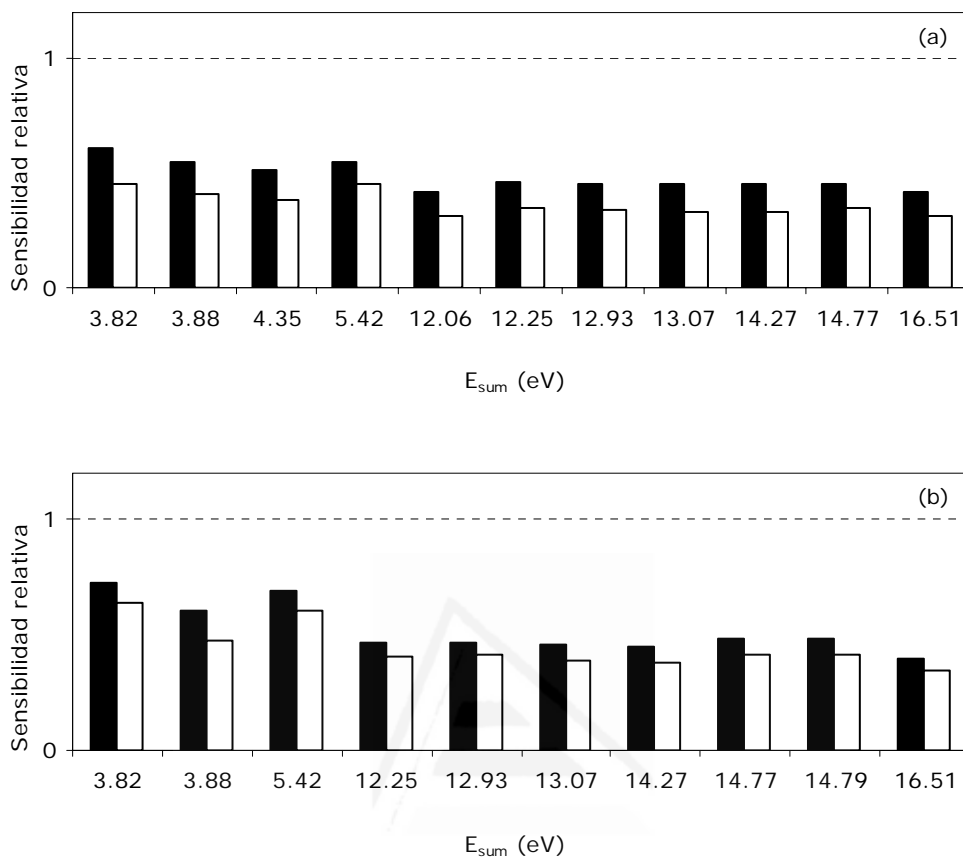


Figura IV.1-35. Sensibilidad relativa (relación 5% NaCl/0% NaCl) obtenida con el NNFF. (a) Radial; (b) axial. ■, $Q_i = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$; □, $Q_i = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$. 0.5 M HNO_3 .

En la Figura IV.1-36 se compara la sensibilidad del NNFF con la del NSS. Las condiciones de trabajo son 0.70 L min^{-1} y 1.0 mL min^{-1} para el NSS y, 0.70 L min^{-1} y 0.20 mL min^{-1} para el NNFF. En este estudio se ha aumentado el número de líneas de emisión, aunque la línea Pb II (220.353 nm) no se ha medido en radial por problemas de precisión, las líneas Mg I (285.213 nm) y Mg II (280.266 nm) no pudieron medirse en axial porque saturaban el detector con las disoluciones salinas y las líneas de los elementos Ba y Sr no se han medido con la disolución del 5% en NaCl porque saturaban el detector.

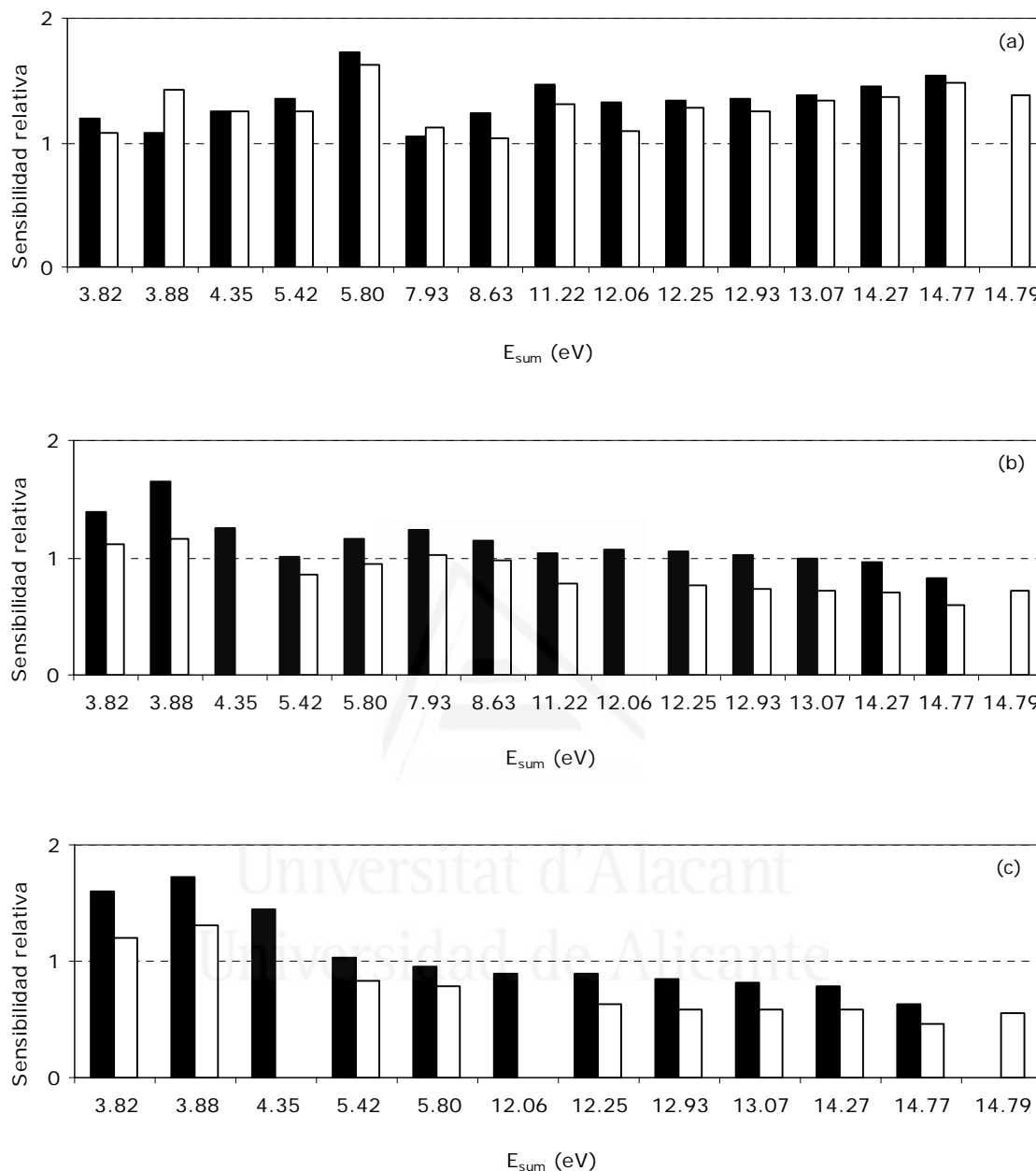


Figura IV.1-36. Sensibilidad relativa (relación NSS/NNFF). (a) 1 mg L^{-1} en 0% NaCl; (b) 1 mg L^{-1} en 2% NaCl; (c) 1 mg L^{-1} en 5% NaCl. ■, Radial; □, axial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$. Q_i (NSS) = 1.0 mL min^{-1} ; Q_i (NNFF) = 0.20 mL min^{-1} . 0.5 M HNO_3 .

La Figura IV.1-36(a) muestra la relación de sensibilidades entre el NSS y el NNFF obtenidas con la disolución de 0% NaCl (0.5 M HNO_3). El NSS presenta una sensibilidad ligeramente superior al NNFF en radial y en axial para todas las líneas estudiadas. No obstante, se debe tener en cuenta que el caudal líquido del NSS es 5 veces mayor; las sensibilidades absolutas (sensibilidad/ Q_i) son mucho mayores para el

NNFF obteniéndose una relación media de sensibilidades absolutas $(\text{sensibilidad}_{\text{NSS}}/1)_{\text{línea}}/(\text{sensibilidad}_{\text{NNFF}}/0.2)_{\text{línea}}$ para todas las líneas estudiadas de 0.27 ± 0.04 en radial y 0.26 ± 0.03 en axial.

El cambio a la disolución con el 2% de NaCl provoca una disminución en la sensibilidad para ambos nebulizadores en los dos modos de visión. La sensibilidad obtenida con el NSS es mayor que la obtenida con el NNFF para las líneas de emisión con baja E_{sum} (Figura IV.1-36(b)). Cuando la E_{sum} aumenta la sensibilidad para los dos nebulizadores cada vez es más parecida hasta que se invierte la tendencia para aquellas líneas que tienen una E_{sum} elevada, para las cuales el NNFF proporciona una sensibilidad superior al NSS. Este comportamiento se observa en ambos modos de visión, pero es más acusado en axial, ya que el NNFF presenta una sensibilidad superior para un mayor número de líneas a excepción de las líneas blandas, *i.e.*, Cu I (327.393 nm, 3.82 eV) y Li I (610.362 nm, 3.88 eV). Nótese que esta tendencia es similar a la observada con el Conikal (Figura IV.1-14).

Este comportamiento se repite y se hace todavía más evidente cuando se nebuliza la disolución con el 5% de NaCl (Figura IV.1-36(c)). La sensibilidad se reduce para ambos nebulizadores, pero en este caso el NNFF proporciona una sensibilidad superior para todas las líneas con E_{sum} mayor de 4.35 eV tanto en visión axial como en radial. Además, este efecto continúa siendo más marcado en visión axial.

A partir de las Figuras IV.1-37 y IV.1-38 puede confirmarse este comportamiento. Estas figuras muestran la sensibilidad relativa para todas las líneas estudiadas cuando se cambia de la disolución con 0% de NaCl a las disoluciones con 2% de NaCl (Figura IV.1-37) y 5% de NaCl (Figura IV.1-38). Para ambas concentraciones salinas se observa que la sensibilidad disminuye con los dos nebulizadores tanto en visión radial como en axial. En el caso del NSS las líneas con mayor E_{sum} son las que sufren la mayor disminución en señal con disoluciones de elevado contenido salino (Figuras IV.1-37(a) y IV.1-38(a)); sin embargo, con el NNFF la disminución en la señal es similar para todas las líneas estudiadas (Figuras IV.1-37(b) y IV.1-38(b)).

En un estudio anterior realizado por J.M. Cano *et al.* [34] observaron un comportamiento del nebulizador NSS similar al observado en el presente trabajo, la señal de emisión dependía del tipo de línea utilizada (atómica o iónica). Cuando se aumentaba la concentración de NaCl la intensidad relativa aumentaba ligeramente para las líneas atómicas mientras para las líneas iónicas disminuía.

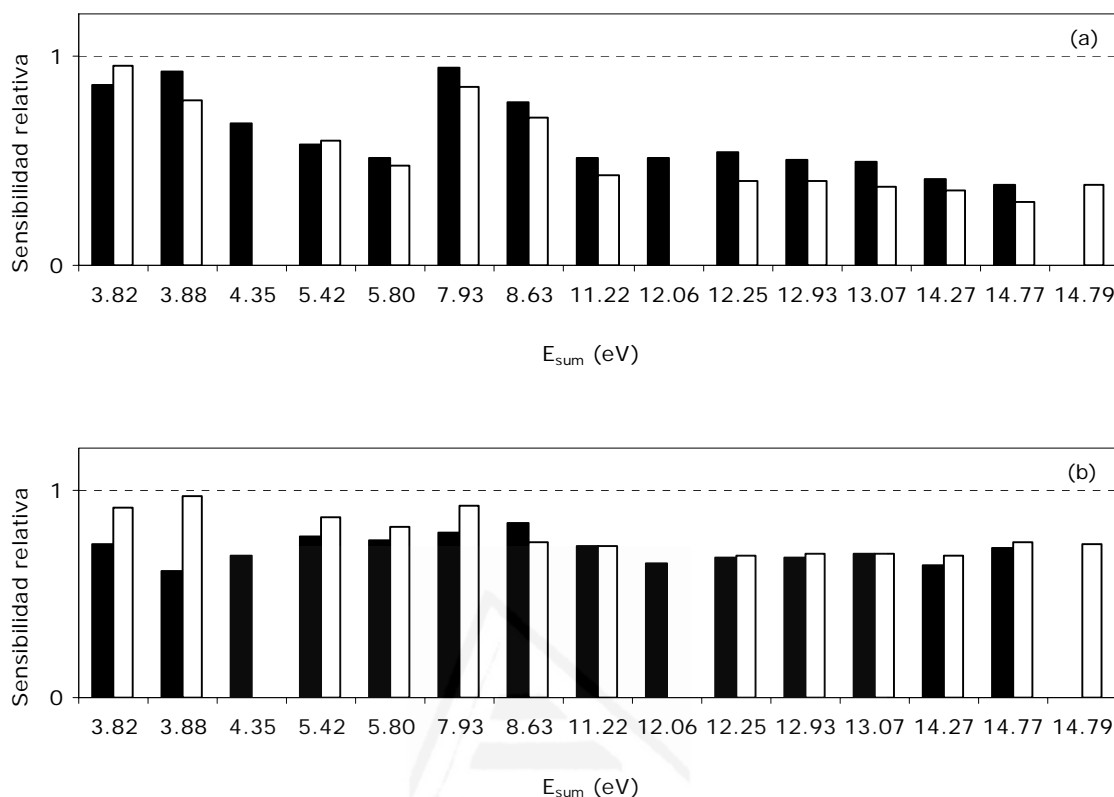


Figura IV.1-37. Sensibilidad relativa (relación 2% NaCl/ 0% NaCl). (a) NSS; (b) NNFF. ■, Radial; □, axial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$. Q_l (NSS) = 1.0 mL min^{-1} ; Q_l (NNFF) = 0.20 mL min^{-1} . 0.5 M HNO_3 .

El factor medio de reducción en la sensibilidad que experimenta el NSS con la disolución del 2% en NaCl es del 38% (6-61%) en radial y del 46% (5-70%) en axial. Para la misma disolución (2% NaCl) los factores medios de reducción en la señal con el NNFF son 29% (16-39%) en radial y 21% (3-32%) en axial.

Con la disolución del 5% en NaCl los factores medios de reducción en sensibilidad con el NSS son 59% (7-80%) en radial y 67% (24-84%) en axial; y con el NNFF estos valores son 51% (42-59%) en radial y 46% (30-57%) en axial.

En general, el rendimiento del nebulizador NNFF se ve menos afectado por disoluciones de elevado contenido salino que el del nebulizador "Sea Spray" tanto en visión radial como en axial. Además, cuando se trabaja con el NNFF todas las líneas de emisión estudiadas se ven afectas de manera muy similar cuando se producen cambios en la matriz de la disolución.

Con el fin de eliminar bloqueos del nebulizador y la degradación de las características del plasma, la mejor elección para analizar muestras de elevado contenido salino sería la configuración axial del ICP con el nebulizador NNFF

trabajando a microcaudales. Probablemente, reduciendo aún más el caudal líquido del NNFF se consiga mejorar su comportamiento analítico incluso para disoluciones con concentraciones salinas mayores.

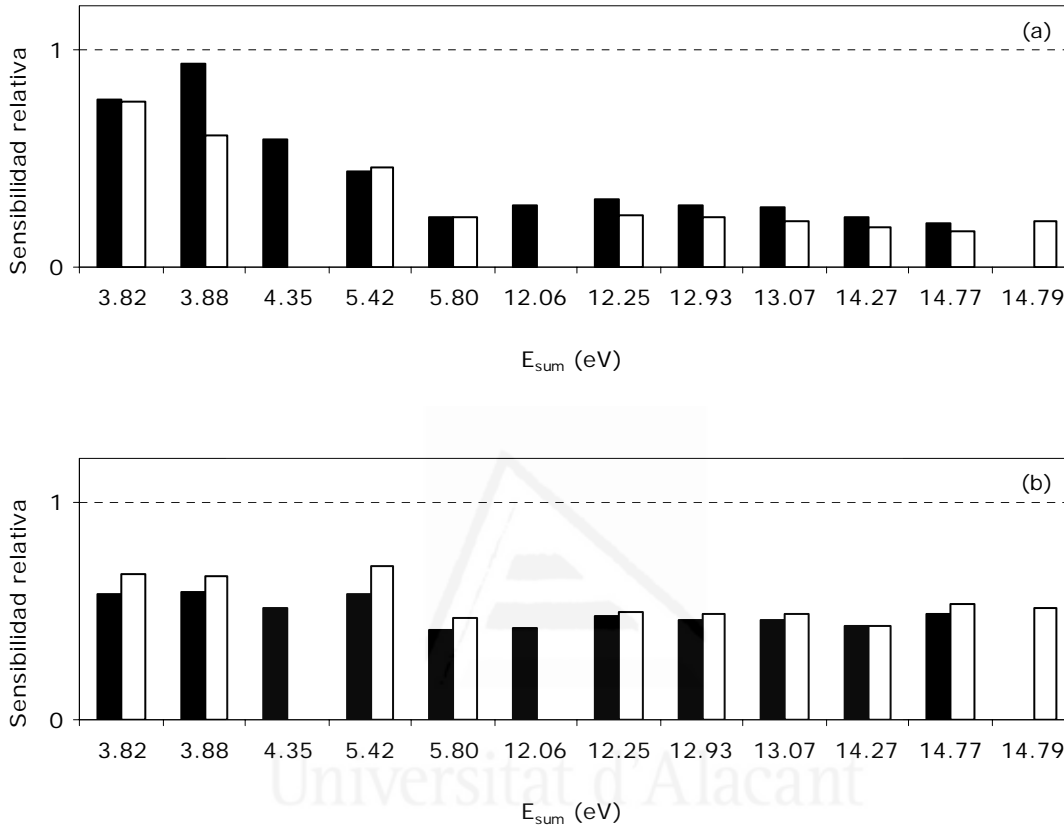


Figura IV.1-38. Sensibilidad relativa (relación 5% NaCl/0% NaCl). (a) NSS; (b) NNFF. ■, Radial; □, axial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$. Q_l (NSS) = 1.0 mL min^{-1} ; Q_l (NNFF) = 0.20 mL min^{-1} . 0.5 M HNO_3 .

IV.1.4.4.2. Precisión

La Tabla IV-23 muestra los valores de RSD obtenidos con los nebulizadores NSS y NNFF para la disolución con el 2% de NaCl. En general, el nebulizador NSS presenta una precisión similar o ligeramente mejor en radial para todas las líneas estudiadas. Los valores medios de RSD en radial son $1.0 \pm 0.8\%$ y $2.0 \pm 0.7\%$ para el NSS y el NNFF, respectivamente. Las RSD más altas se obtuvieron para la línea Cu I (327.393 nm) con el NSS y para la línea Li I (610.362 nm) con el NNFF. La precisión en axial mejora para ambos nebulizadores obteniéndose valores de RSD similares. Los valores medios de RSD son $0.7 \pm 0.5\%$ y $0.6 \pm 0.4\%$ para el NSS y el NNFF, respectivamente. El valor más alto de RSD en visión axial se obtuvo para la línea Pb II (220.353 nm) con los dos nebulizadores.

Tabla IV-23. Comparación de los valores de la RSD obtenidos con los nebulizadores evaluados para las líneas de emisión estudiadas. Disolución con matriz del 2% en NaCl. NNFF: $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$. NSS: $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$.

Elemento	Longitud de onda (nm)	E_{sum} (eV)	RSD (%)			
			Radial		Axial	
			NSS	NNFF	NSS	NNFF
Cu I	327.393	3.82	2.3	2.2	0.4	0.4
Li I	610.362	3.88	2.2	3.8	0.6	0.6
Mg I	285.213	4.35	1.9	1.8	(a)	(a)
Cd I	228.802	5.42	1.7	1.9	0.4	0.5
Zn I	213.857	5.80	0.2	2.5	0.5	0.6
Ba II	455.397	7.93	0.8	2.1	0.7	0.4
Sr II	421.546	8.63	0.9	1.3	0.5	0.3
Ba II	233.527	11.22	0.6	0.9	0.5	0.7
Mg II	280.266	12.06	0.2	1.6	(a)	(a)
Mn II	257.610	12.25	0.3	1.7	0.5	0.4
Cr II	267.716	12.93	0.4	1.2	0.6	0.4
Fe II	238.204	13.07	0.3	1.8	0.5	0.4
Ni II	221.647	14.27	1.3	3.0	1.1	1.0
Cd II	214.434	14.77	1.2	2.0	0.5	0.7
Pb II	220.353	14.79	(a)	(a)	2.2	1.9

(a) No medido.

La Tabla IV-24 muestra los valores de RSD obtenidos con el NSS y el NNFF para la disolución al 5% en NaCl.

Tabla IV-24. Comparación de los valores de la RSD obtenidos con los nebulizadores evaluados para las líneas de emisión estudiadas. Disolución con matriz del 5% en NaCl. NNFF: $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$. NSS: $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$.

Elemento	Longitud de onda (nm)	E_{sum} (eV)	RSD (%)			
			Radial		Axial	
			NSS	NNFF	NSS	NNFF
Cu I	327.393	3.82	0.6	2.5	1.3	1.9
Li I	610.362	3.88	1.0	3.5	1.2	2.3
Mg I	285.213	4.35	0.7	1.2	(a)	(a)
Cd I	228.802	5.42	1.1	0.7	0.4	0.6
Zn I	213.857	5.80	1.7	1.4	0.8	0.7
Mg II	280.266	12.06	1.2	0.7	(a)	(a)
Mn II	257.610	12.25	1.2	0.8	2.1	1.7
Cr II	267.716	12.93	1.1	1.0	2.6	2.0
Fe II	238.204	13.07	1.5	1.3	1.9	2.2
Ni II	221.647	14.27	6.7	9.3	4.4	2.5
Cd II	214.434	14.77	3.5	0.2	3.5	3.4
Pb II	220.353	14.79	(a)	(a)	4.6	3.3

(a) No medido.

Normalmente, un aumento en la concentración de sal provoca el deterioro de la precisión de la señal medida. Los valores de RSD obtenidos con la matriz al 5% de NaCl son similares o ligeramente superiores a los valores obtenidos con la disolución al 2% de NaCl con ambos nebulizadores. Los valores medios de RSD en visión radial son $1.8 \pm 1.8\%$ y $2.1 \pm 2.6\%$ para el NSS y el NNFF, respectivamente. En visión axial los valores medios de RSD son para el NSS $2.3 \pm 1.5\%$ y para el NNFF $2.1 \pm 0.9\%$. Tanto para el NSS como para el NNFF el peor valor de RSD se obtuvo en el modo radial para la línea Ni II (221.647 nm), y en el modo axial para la línea Pb II (220.353 nm) con el NSS y para la línea Cd II (214.434 nm) con el NNFF.

IV.1.4.4.3. Límites de detección

Los valores de los límites de detección obtenidos con los nebulizadores evaluados pueden observarse y compararse en la Tabla IV-25 para una disolución con matriz del 2% en NaCl, y en la Tabla IV-26 para una disolución con matriz del 5% en NaCl.

Tabla IV-25. Comparación de los LD obtenidos con los nebulizadores evaluados para las líneas de emisión estudiadas. Disolución con matriz del 2% en NaCl. NNFF: $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$. NSS: $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$.

Elemento	Longitud de onda (nm)	E_{sum} (eV)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)			
			Radial		Axial	
			NSS	NNFF	NSS	NNFF
Cu I	327.393	3.82	34.0	20.3	10.2	7.8
Li I	610.362	3.88	262.4	187.6	22.9	24.5
Mg I	285.213	4.35	8.2	6.3	(a)	(a)
Cd I	228.802	5.42	32.2	34.4	5.1	4.4
Zn I	213.857	5.80	20.0	17.7	12.1	2.8
Ba II	455.397	7.93	14.7	1.2	5.6	4.7
Sr II	421.546	8.63	1.7	0.8	3.5	2.4
Ba II	233.527	11.22	16.9	16.7	24.8	3.0
Mg II	280.266	12.06	1.2	0.4	(a)	(a)
Mn II	257.610	12.25	2.3	1.4	1.6	0.9
Cr II	267.716	12.93	17.9	15.3	13.9	7.3
Fe II	238.204	13.07	15.2	9.7	8.0	6.9
Ni II	221.647	14.27	112.8	86.8	25.1	9.6
Cd II	214.434	14.77	12.1	15.3	4.3	2.3
Pb II	220.353	14.79	(a)	(a)	74.9	49.1

(a) No medido.

Con la disolución del 2% en NaCl, el NNFF proporciona valores de LD menores que el nebulizador NSS tanto en visión axial como en radial, con excepción del Cd en

radial y el Li en axial. El factor de mejora es muy similar en ambos modos de visión, 2.4 en radial (variando entre 1.0 y 11.9) y 2.4 en axial (variando entre 1.2 y 8.3). En general, para ambos nebulizadores los valores de LD son mejores en el modo de observación axial al igual que ocurría con la sensibilidad y la precisión.

El hecho de que el nebulizador NNFF proporcione una sensibilidad superior al NSS le permite obtener menores límites de detección. No obstante, esta mejora no solo se debe a una mayor sensibilidad, sino también a menores RSD del blanco (2% NaCl). Este comportamiento probablemente se deba a las buenas características de los aerosoles generados por el NNFF (más fino), lo que minimiza el deterioro de las características energéticas del plasma.

Con la matriz del 5% en NaCl (Tabla IV-26) y en el modo de observación radial, el nebulizador NNFF proporciona valores de los límites de detección similares o mayores al NSS excepto para la línea Zn I (213.857 nm) y las de E_{sum} más alta (Ni II y Cd II). En el modo de observación axial, los LD son menores para el NNFF para la mayoría de las líneas estudiadas exceptuando las líneas con E_{sum} más baja (Cu I y Li I). En este caso, los valores de los LD también son menores en el modo axial para ambos nebulizadores.

Tabla IV-26. Comparación de los LD obtenidos con los nebulizadores evaluados para las líneas de emisión estudiadas. Disolución con matriz del 5% en NaCl. NNFF: $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$. NSS: $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$.

Elemento	Longitud de onda (nm)	E_{sum} (eV)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)			
			Radial		Axial	
			NSS	NNFF	NSS	NNFF
Cu I	327.393	3.82	20.2	84.5	11.5	18.9
Li I	610.362	3.88	147.3	618.5	2.6	56.7
Mg I	285.213	4.35	5.2	18.5	(a)	(a)
Cd I	228.802	5.42	40.7	37.6	27.9	5.8
Zn I	213.857	5.80	81.0	28.5	309.8	8.4
Mg II	280.266	12.06	1.4	1.8	(a)	(a)
Mn II	257.610	12.25	2.9	5.4	18.6	1.7
Cr II	267.716	12.93	19.3	35.9	21.2	16.0
Fe II	238.204	13.07	21.8	29.2	23.9	11.5
Ni II	221.647	14.27	237.3	91.8	33.3	28.9
Cd II	214.434	14.77	39.8	30.6	12.6	3.8
Pb II	220.353	14.79	(a)	(a)	18.1	87.8

(a) No medido.

Extrañamente, en visión axial y con la disolución del 5% en NaCl, el nebulizador NSS proporciona un valor de LD para la línea Pb II (220.353 nm) menor que el NNFF. Este resultado no concuerda con la tendencia observada hasta el

momento en el modo axial y para líneas de E_{sum} elevada, donde el NNFF ha presentado en la mayoría de los casos un comportamiento superior al NSS. Para poder estudiar este hecho era necesario repetir las medidas con ambos nebulizadores, hecho que no pudo realizarse ya que el prototipo del nebulizador NNFF estaba deteriorado y no proporcionaba el mismo rendimiento de nebulización.

IV.1.4.4.4. Evaluación de la estabilidad a largo plazo

Se ha realizado un ensayo de estabilidad a largo plazo (42 min) en los modos de observación radial y axial para una disolución multielemental de concentración igual a 1 mg L^{-1} y una matriz del 2% en NaCl y 0.5 M HNO_3 . El ensayo se ha realizado únicamente con el nebulizador NNFF ya que con el NSS el plasma se extinguía a los, aproximadamente, 12 min de funcionamiento. Las condiciones utilizadas son 0.70 L min^{-1} de caudal gaseoso y 0.20 mL min^{-1} de caudal líquido, las cuales resultan bastante apropiadas para el NNFF. Cada 3 min se realizó una medida de 5 replicados (0.1 s de integración, 1 s de lectura). La Figura IV.1-39 muestra el valor medio de la intensidad neta (obtenida mediante la corrección del fondo con dos puntos) de los 5 replicados realizados en cada medida para algunas de las líneas estudiadas. Los valores medios de RSD de todas las medidas realizadas (15 medidas durante 42 min) para todas las líneas de emisión estudiadas pueden observarse en la Tabla IV-27.

Después de 42 min se observa que la señal no sufre degradación en la sensibilidad en ambos modos de observación, radial (Figura IV.1-39(a)) y axial (Figura IV.1-39(b)). Este comportamiento se obtiene para todas las líneas estudiadas. El valor medio de RSD en el modo de observación radial para todas las líneas estudiadas es de $2.4 \pm 0.6\%$, obteniendo la peor RSD para la línea Cd II (214.434 nm). En el modo axial el valor medio de RSD es de $1.7 \pm 0.6\%$ y en este modo de visión es la línea Ba II (233.527 nm) la que presenta peor precisión.

A partir de los resultados obtenidos en la evaluación de los nebulizadores con disoluciones de elevado contenido salino se puede concluir que: (i) el NNFF puede trabajar de forma continua durante largos periodos de tiempo con disoluciones de elevado contenido salino sin mostrar problemas de bloqueo u obturación, ni deteriorarse su comportamiento analítico; (ii) el NNFF presenta un comportamiento analítico superior al NSS trabajando con sales, incluso con un caudal líquido cinco veces inferior.

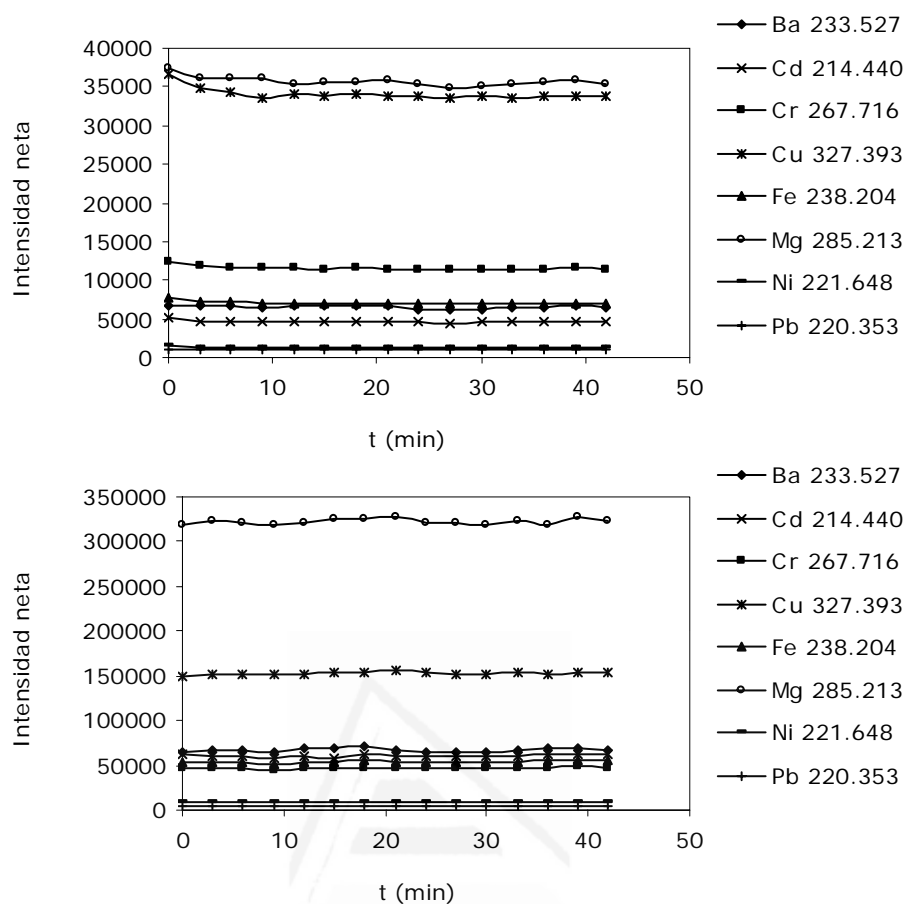


Figura IV.1-39. Ensayo de estabilidad a largo plazo del NNFF en ICP-OES. (a) Radial; (b) axial. Disolución: 1 mg L^{-1} multielemental en 2% NaCl y 0.5 M HNO_3 . $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

Tabla IV-27. Valores de la RSD obtenidos con el nebulizador NNFF para las líneas de emisión estudiadas. Disolución con matriz del 2% en NaCl. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

Elemento	Longitud de onda (nm)	E_{sum} (eV)	RSD (%)	
			Radial	Axial
Cu I	327.393	3.82	2.2	1.2
Li I	610.362	3.88	2.9	1.3
Mg I	285.213	4.35	1.6	(a)
Cd I	228.802	5.42	1.8	1.2
Ba II	455.397	7.93	3.0	1.2
Sr II	421.546	8.63	1.3	1.4
Ba II	233.527	11.22	2.8	3.0
Mg II	280.266	12.06	2.4	(a)
Mn II	257.610	12.25	2.4	1.5
Cr II	267.716	12.93	2.3	1.6
Fe II	238.204	13.07	2.7	1.9
Ni II	221.647	14.27	2.8	1.8
Cd II	214.434	14.77	3.3	2.5
Pb II	220.353	14.79	(a)	1.7

(a) No medido.

Como conclusiones generales del estudio sobre la caracterización de los aerosoles generados por el nuevo nebulizador neumático "Flow Focusing" y su aplicación en ICP-OES se pueden indicar las características de un nebulizador ideal que se han conseguido alcanzar con el NNFF. Estas son:

- ✓ Generar un aerosol primario fino, monodisperso y reproducible.
- ✓ Trabajar correctamente en un amplio intervalo de condiciones instrumentales (e.g. caudales líquidos y gaseosos).
- ✓ Permitir el control de las características del aerosol mediante modelos simples.
- ✓ Fácil de manejar.
- ✓ Permite trabajar durante largos periodos de tiempo sin mostrar problemas de obturación tanto con disoluciones acuosas sencillas como de elevado contenido salino.

El fruto final de todo el trabajo experimental realizado en este apartado ha sido la publicación de tres artículos en una revista científica con un alto índice de impacto en el campo de la espectroscopía analítica, lo cuales se adjuntan en el anexo.

- B. Almagro, A.M. Gañán-Calvo, A. Canals, "Preliminary characterization and fundamental properties of aerosols generated by a flow focusing pneumatic nebulizer", *J. Anal. At. Spectrom.*, 19, 1340–1346 (2004).
- B. Almagro, A.M. Gañán-Calvo, A. Canals, "Flow focusing pneumatic nebulizer in comparison with several micronebulizers in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 21, 770–777 (2006).
- B. Almagro, A.M. Gañán-Calvo, M. Hidalgo, A. Canals, "Behaviour of a flow focusing pneumatic nebulizer with high total dissolved solids solution on radially- and axially-viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 21, 1072–1075 (2006).

También se ha registrado una patente (ver anexo) que contempla a la técnica Flow Focusing y al nebulizador neumático Flow Focusing como: "*Procedimiento y dispositivo para la producción de aerosoles líquidos y su uso en espectrometría analítica (atómica y de masas)*".

Durante el desarrollo y la evaluación con fines analíticos del nebulizador "Flow Focusing" en la Universidad de Alicante, en la Universidad de Sevilla se continuaba estudiando en profundidad la hidrodinámica de la tecnología "Flow Focusing". Como se ha comentado anteriormente, los parámetros D y H son fundamentales en las características de los aerosoles generados en base a dicha tecnología. La variación de estos parámetros, junto con un estudio más exhaustivo de la geometría de la punta del nebulizador, dio lugar al descubrimiento de una nueva tecnología de nebulización denominada "*Flow Blurring*".

Las características que presentaba la tecnología "Flow Blurring" y los aerosoles que se generaban con ella parecían ser todavía más apropiadas que las mostradas por la tecnología "Flow Focusing" para su uso como mecanismo de nebulización en técnicas de ICP. Por ello, en la segunda parte de este trabajo experimental se decidió desarrollar nebulizadores basados en esta nueva tecnología, caracterizar los aerosoles generados con ellos y, finalmente, evaluar sus posibilidades analíticas como sistema de introducción de muestras líquidas en técnicas de ICP. Estos nebulizadores también recibieron el nombre de la tecnología en la que están basados, *Nebulizadores "Flow Blurring"* (NFB).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

IV.2. DESARROLLO DEL NEBULIZADOR NEUMÁTICO "FLOW BLURRING"

La tecnología "Flow Blurring" (FB) se ha desarrollado en la Universidad de Sevilla a partir de la evolución de la tecnología "Flow Focusing". Comparada con otras técnicas de nebulización neumáticas, FB genera aerosoles formados por gotas mucho más finas con el mismo consumo de energía o aerosoles con el mismo tamaño de gota, pero con un menor consumo de energía. "Flow Blurring" puede considerarse una de las técnicas de nebulización neumática más eficaces, incluso comparada con la técnica "Flow Focusing" descrita en el apartado anterior. En su geometría, ambas tecnologías pueden parecer iguales, pero son tremendamente diferentes en comportamiento y rendimiento [397]. La tabla IV-28 muestra una comparación entre FB y FF indicando los puntos en común entre ellas y las diferencias más importantes.

Tabla IV-28. Comparación entre las tecnologías "Flow Blurring" y "Flow Focusing" (tomado de la referencia 397).

FF	vs	FB
Régimen laminar: se crea una vena líquida fina y estable que sale de la punta del nebulizador y se rompe en gotas		Régimen turbulento: no se crea la vena líquida, las corrientes de líquido y gas se mezclan turbulentamente
Aerosol muy monodisperso		Aerosol menos monodisperso
Buena eficacia de nebulización (transferencia de energía)		Superior eficacia de nebulización
Interacción suave entre las corrientes de gas y de líquido		Mezcla muy turbulenta entre las corrientes de gas y de líquido
Útil para la producción de partículas, cápsulas, burbujas, etc.		Útil para aplicaciones donde se requieren gotas de tamaño muy pequeño y/o bajo consumo de energía (gas)
Útil para caudal líquido bajo		Útil para caudal líquido bajo y alto

En apartados anteriores se ha comprobado que los nebulizadores NNFF presentan un comportamiento analítico muy satisfactorio en ICP-OES y superior al de otros nebulizadores neumáticos convencionales y micronebulizadores. Si la nebulización FB es más eficaz que la FF, se puede anticipar que los nebulizadores basados en la tecnología FB presentarán un comportamiento analítico en ICP-OES e ICP-MS mucho mejor. En base al objetivo del presente trabajo de investigación y a las propiedades que presenta la nueva tecnología "Flow Blurring" se decidió continuar la investigación desarrollando y evaluando nebulizadores basados en la tecnología "Flow Blurring" (*Nebulizadores "Flow Blurring", NFB*).

IV.2.1. NEBULIZACIÓN FLOW BLURRING vs FLOW FOCUSING

Las características de los aerosoles primarios determinan en gran medida el transporte y el comportamiento analítico en espectrometría atómica. Para evaluar las beneficiosas mejoras que proporciona la tecnología "Flow Blurring" frente "Flow Focusing" se han comparado las características de los aerosoles generados por nebulizadores NFB y NNFF con diferentes parámetros geométricos (D y H) y parámetros físicos (Q_l y Q_g). En todos los casos las medidas para la caracterización de los aerosoles primarios se realizaron con el instrumento Sympatec a una distancia de 10 mm desde la punta del nebulizador en el eje central del aerosol. La introducción de la muestra se ha realizado con una bomba de jeringa provista de una jeringa de 10 mL de volumen.

Los nebulizadores evaluados en este apartado están fabricados en base al diseño número 5 descrito en el apartado IV.1.1. Los nombres utilizados como referencia y los valores de los parámetros geométricos para cada uno de los prototipos utilizados son:

- NNFF-150: D = 150 μm , H = 100 μm , $2R_0$ = 150 μm , L = 125 μm .
- NNFF-250: D = 250 μm , H = 150 μm , $2R_0$ = 250 μm , L = 125 μm .
- NFB-150: D = 150 μm , H = 30 μm , $2R_0$ = 150 μm , L = 125 μm .
- NFB-250: D = 250 μm , H = 50 μm , $2R_0$ = 250 μm , L = 125 μm .

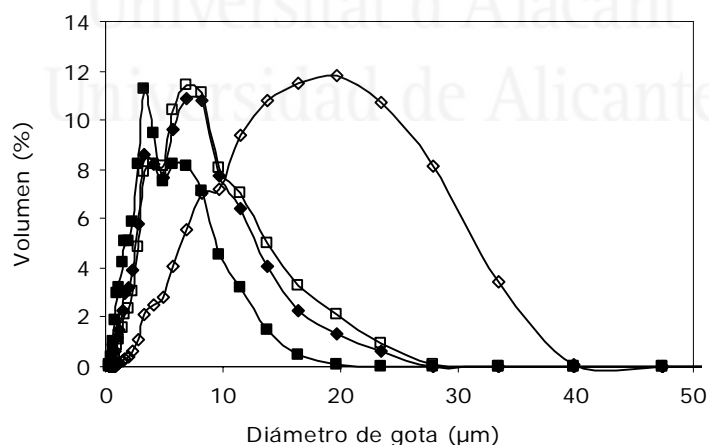


Figura IV.2-1. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles primarios obtenidos con los nebulizadores NNFF y NFB: ◆, NNFF-150; ◇, NNFF-250; ■, NFB-150; □, NFB-250. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$. Disolvente: agua.

La Figura IV.2-1 muestra las distribuciones de tamaño de gota obtenidas con los diferentes nebulizadores NNFF y NFB para un caudal gaseoso de 0.70 L min^{-1} y un caudal líquido de 0.20 mL min^{-1} . Un aumento en el parámetro D (diámetro del orificio

de salida) conduce a la generación de aerosoles primarios más gruesos en el caso de ambas tecnologías. Los valores de los pD_{50} para todos los nebulizadores evaluados y todas las condiciones estudiadas se recogen en la Tabla IV-29. Los valores del diámetro pD_{50} de las distribuciones mostradas en la Figura IV.2-1 son $5.65 \mu\text{m}$ para el NNFF-150 y $13.98 \mu\text{m}$ para el NNFF-250 y, $3.76 \mu\text{m}$ y $6.16 \mu\text{m}$ para los NFB-150 y NFB-250, respectivamente.

Tabla IV-29. Valores de los pD_{50} obtenidos con los nebulizadores NNFF y NFB a diferentes Q_g y Q_l ⁽¹⁾.

Q_g (L min ⁻¹)	Q_l (mL min ⁻¹)	pD_{50} (μm)			
		NNFF-150	NNFF-250	NFB-150	NFB-250
0.60		6.00	20.54	4.03	7.17
0.65		5.83	17.95	3.92	6.59
0.70	0.20	5.65	13.98	3.76	6.16
0.75		5.16	12.15	3.70	5.80
0.80		5.38	11.07	(a)	5.47
	0.10	6.77	13.06	3.57	6.08
	0.20	5.65	13.98	3.76	6.16
0.70	0.40	7.92	13.07	5.71	7.60
	1.0	9.56	12.87	7.51	9.22

⁽¹⁾Disolvente: agua.

(a) No medido debido a la alta presión necesaria (*i.e.*, 6.00 bar).

A partir de las pDTG y sus diámetros característicos se observa que, para un mismo valor del parámetro D, Q_g y Q_l , los nebulizadores basados en la tecnología "Flow Focusing" generan aerosoles primarios más gruesos y monodispersos, mientras que los basados en la tecnología "Flow Blurring" generan aerosoles primarios más finos aunque menos monodispersos. Este comportamiento es más apreciable cuanto mayor es el valor del diámetro D. La diferencia entre los aerosoles generados por ambas tecnologías es una consecuencia directa de la reducción del parámetro H (distancia entre el capilar de suministro de líquido y el orificio de salida del aerosol) [398,399].

Trabajando con $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$ y $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$, el volumen de aerosol primario contenido en gotas de diámetro inferior a $10 \mu\text{m}$ es del 85%, 34%, 95% y 82% para los nebulizadores NNFF-150, NNFF-250, NFB-150 y NFB-250, respectivamente. Un aumento de $100 \mu\text{m}$ en el diámetro D produce una variación en dicho volumen de un 51% entre los NNFF y de un 10 % entre los NFB. En general, un aumento del parámetro D tiene un efecto mucho más marcado en la tecnología FF que en la FB. Los valores de los pD_{99} para los mismos Q_g y Q_l anteriores son $20.59 \mu\text{m}$, $34.89 \mu\text{m}$, $14.13 \mu\text{m}$ y $21.63 \mu\text{m}$ para el NNFF-150, NNFF-250, NFB-150 y NFB-250, respectivamente (Tabla IV.30).

Tabla IV-30. Valores de los pD_{99} obtenidos con los nebulizadores NNFF y NFB a diferentes Q_g y Q_l ⁽¹⁾.

Q_g (L min ⁻¹)	Q_l (mL min ⁻¹)	pD_{99} (μm)			
		NNFF-150	NNFF-250	NFB-150	NFB-250
0.60		20.69	39.95	16.85	25.92
0.65		20.27	39.60	15.57	24.18
0.70	0.20	20.59	34.89	14.13	21.63
0.75		18.75	32.58	14.20	20.59
0.80		19.02	32.28	(a)	18.52
	0.10	21.28	35.09	12.92	20.50
	0.20	20.59	34.89	14.13	21.63
0.70	0.40	25.90	41.43	18.17	25.08
	1.0	31.87	47.09	20.00	27.23

⁽¹⁾Disolvente: agua.

(a) No medido debido a la alta presión necesaria (*i.e.*, 6.00 bar).

El NNFF-250 genera el aerosol con las peores características para su aplicación en técnicas analíticas basadas en ICP, por lo que la fabricación de prototipos con estos parámetros geométricos fue descartada. El nebulizador NFB-150 genera el aerosol primario más fino, pero la presión de trabajo requerida es muy elevada. La Tabla IV.31 muestra las presiones de trabajo de todos los nebulizadores para los caudales gaseosos evaluados y las ecuaciones de las rectas de calibrado de Q_g vs P. Para alcanzar un Q_g de 0.70 L min⁻¹ la presión que necesita cada nebulizador es de 2.58 bar, 0.76 bar, 5.12 bar y 0.99 bar para el NNFF-150, NNFF-250, NFB-150 y NFB-250, respectivamente. El NFB-150 es el que necesita la mayor presión seguido del NNFF-150 y por último del NFB-250. La presión de 5.12 bar para el NFB-150 podría ocasionar problemas al conectar el nebulizador directamente a un espectrómetro de plasma por lo que necesitaría conexiones especiales de seguridad; estos requisitos harían del uso de dicho nebulizador una tarea compleja y de mayor coste, por lo que la fabricación de prototipos NFB-150 también fue descartada.

Estudiando con detalle los resultados obtenidos con los nebulizadores NNFF-150 y NFB-250 se observa que generan aerosoles primarios con características muy parecidas para todas las condiciones de trabajo estudiadas. Las $pDTG$ obtenidas para ambos nebulizadores aparecen prácticamente superpuestas en la Figura IV.2-1, proporcionando un grado de dispersión y unos diámetros característicos muy similares. Por lo tanto, se confirma que la tecnología "Flow Blurring" es mucho más eficaz que la "Flow Focusing" ya que genera aerosoles primarios con similares distribuciones de tamaño de gota, pero con un consumo menor de energía (*i.e.*, el nebulizador NFB-250 con un diámetro D mayor y una presión de gas para la nebulización mucho menor genera aerosoles primarios con características similares al NNFF-150). Además, la

eficacia de nebulización del NFB-250 no solo se observa para un Q_i de 0.20 mL min^{-1} , sino también para un amplio intervalo de caudales líquidos (Figura IV.2-2).

Tabla IV-31. Presiones de trabajo de los nebulizadores evaluados para diferentes caudales gaseosos.

Q_g (L min^{-1})	P (bar)			
	NNFF-150 ^a	NNFF-250 ^b	NFB-150 ^c	NFB-250 ^d
0.60	2.11	0.57	4.23	0.81
0.65	2.34	0.66	4.67	0.90
0.70	2.58	0.76	5.12	0.99
0.75	2.82	0.85	5.56	1.07
0.80	3.05	0.95	6.00	1.16

$$^a Q_g (\text{L min}^{-1}) = 0.2115P (\text{bar}) + 0.1543$$

$$^b Q_g (\text{L min}^{-1}) = 0.5271P (\text{bar}) + 0.3004$$

$$^c Q_g (\text{L min}^{-1}) = 0.1131P (\text{bar}) + 0.1213$$

$$^d Q_g (\text{L min}^{-1}) = 0.5745P (\text{bar}) + 0.1335$$

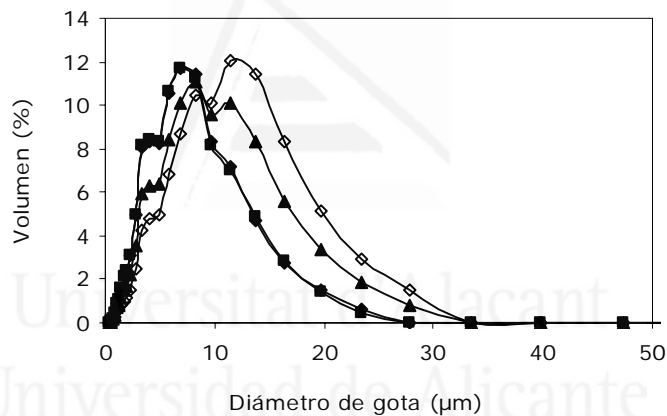


Figura IV.2-2. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles primarios obtenidos con el NFB-250 a diferentes caudales líquidos: \blacklozenge , 0.10 mL min^{-1} ; \blacksquare , 0.20 mL min^{-1} ; \blacktriangle , 0.50 mL min^{-1} ; \blacktriangledown , 1.0 mL min^{-1} . ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$). Disolvente: agua.

En la Figura IV.2-2 se puede observar como un aumento del Q_i , a un Q_g fijo, produce un desplazamiento de las distribuciones de tamaño de gota hacia diámetros mayores. No obstante, este aumento del tamaño medio es muy ligero. En la Tabla IV.29 se han mostrado los valores del pD_{50} y en la Tabla IV-30 los valores del pD_{99} . Los diámetros pD_{50} de las pDTG obtenidas varían tan solo en $\sim 3 \mu\text{m}$ para un aumento del Q_i de un orden de magnitud (de 0.10 mL min^{-1} hasta 1.0 mL min^{-1}). Por tanto, la tecnología "Flow Blurring" es menos sensible al efecto del Q_i que la tecnología "Flow Focusing" (Tabla IV-30).

En el capítulo anterior se ha demostrado que la tecnología "Flow Focusing" proporciona resultados prometedores para su aplicación en técnicas basadas en ICP. Los nebulizadores NNFF presentan un comportamiento analítico superior frente a un grupo representativo de nebulizadores y micronebulizadores que actualmente se comercializan. En base a las propiedades de la tecnología "Flow Blurring" se puede anticipar que los nebulizadores NFB presentarán un rendimiento similar o superior que los NNFF en ICP-OES puesto que: (i) la configuración FB proporciona una interacción gas-líquido más eficaz debido a la reducción del parámetro H, incluso con diámetros D mayores; (ii) el aumento del parámetro D permite nebulizar muestras con matrices difíciles con un menor riesgo al bloqueo y además se reduce el efecto de retroceso de la muestra como consecuencia de la menor presión interna en la punta del nebulizador; (iii) la menor presión de trabajo del NFB-250 reduce el consumo de gas y hace al nebulizador más versátil y seguro y; (iv) los nebulizadores NFB pueden trabajar en un amplio intervalo de caudales gaseosos y líquidos sin cambios en el régimen de nebulización.

IV.2.2. DISEÑOS DEL NEBULIZADOR NEUMÁTICO "FLOW BLURRING" (NFB)

Aunque en la fabricación de los prototipos NNFF y NFB utilizados en la comparación anterior se utilizó el diseño número cinco (cuerpo de Teflón® con 25 % de grafito con placa y capilar de platino), al mismo tiempo se continuaba estudiando nuevos diseños de nebulizador. Si una de las finalidades de este trabajo de investigación era la comercialización de los nuevos nebulizadores desarrollados, el proceso de fabricación de los nebulizadores también debía ser un proceso seguro, reproducible y capaz de alcanzar ciertos niveles de producción previamente fijados.

Hasta este momento, los nebulizadores se fabricaban y montaban manualmente en los laboratorios de la Escuela Superior de Ingenieros (Universidad de Sevilla). Tras los resultados satisfactorios y prometedores obtenidos con ambas tecnologías, y un interés sobre el producto manifestado por diferentes empresas dedicadas a la venta de instrumentos de ICP (fruto de la divulgación científica realizada), se puso en marcha la optimización de un proceso de fabricación en serie. Actualmente, para fabricar las diferentes piezas de los nebulizadores se utiliza la técnica de inyección a alta temperatura de un material polimérico dentro de un molde diseñado con la geometría y las dimensiones de la pieza deseada. El nuevo diseño del nebulizador NFB está formado por dos piezas:

- ▶ *Punta* (Figura IV.2-3). Es la pieza más importante del dispositivo ya que es la responsable de las especiales características hidrodinámicas que presenta la nebulización FB. La punta reemplaza la placa y el capilar de platino del diseño anterior, donde los valores D y H se fijaban manualmente. Ahora, la punta del nebulizador es una sola pieza fabricada con un micromolde y los valores de D y H deseados se alcanzan con mayor exactitud y reproducibilidad.
- ▶ *Cuerpo*. El cuerpo del nebulizador se fabrica con otro molde manteniendo un formato muy parecido al diseño anterior y las mismas dimensiones. Dentro del cuerpo se coloca la punta, la cual se conecta a un tubo de Teflón para la introducción de la muestra. El gas de nebulización se transporta hasta la punta a través de una entrada lateral colocada en el cuerpo y conectada a la fuente de suministro. En la Figura IV.2-4 se muestra un nebulizador NFB montado completamente, en el que puede distinguirse la punta (de color azul) colocada en el interior del cuerpo (blanco).

La configuración geométrica y las dimensiones de la punta del nebulizador NFB se mantienen aproximadamente igual que para los NNFF (excepto los cambios que requiere la propia tecnología FB), pero ahora la punta del nebulizador es una sola pieza de modo que se elimina la posibilidad de variaciones en la distancia H o de que el capilar de la muestra se descentre con respecto al orificio de salida del aerosol. En la Figura IV.2-3(b) puede apreciarse la perfecta alineación entre el capilar de la muestra y el orificio de salida.

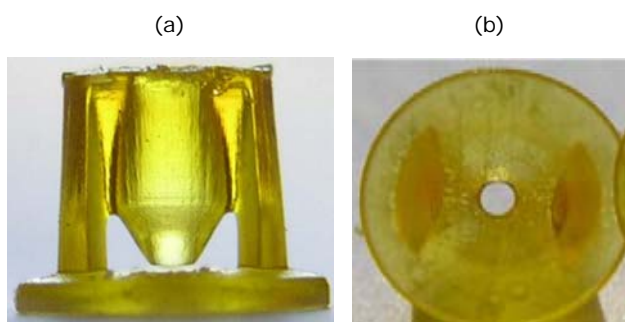


Figura IV.2-3. Punta de los nebulizadores "Flow Blurring" fabricado en polipropileno: (a) vista lateral; (b) vista frontal. $D = 250 \mu\text{m}$, $H = 50 \mu\text{m}$, $2R_0 = 250 \mu\text{m}$, $L = 125 \mu\text{m}$.



Figura IV.2-4. Nebulizador "Flow Blurring".

Durante la fabricación del NFB también se evaluó la resistencia química de diferentes materiales: polipropileno (*polypropilene*, PP), Polivinilideno fluoruro (*Polyvinylidene Difluoride*, PVDF) y el PTFE con 25% de grafito. Aunque el PTFE había sido evaluado previamente se repitió el ensayo. Los resultados se muestran en la Tabla IV-32.

Tabla IV-32. Resultados de las pruebas de resistencia química⁽¹⁾.

Disolvente	Material	PP	PVDF	PTFE 25% grafito
Agua destilada		10	10	10
25% HNO ₃		10 ⁽²⁾	10	10
25% HCl		10	10	10
25% H ₂ SO ₄		10	10	10
25% HF		10 ⁽²⁾	10	10
Acetona (99%)		10	10	10
Etanol (99.9% pureza)		10	10	10
Acetonitrilo		10	10	10
Metanol		10	10	10
Tetrahidrofurano (THF)		10	10	10

⁽⁶⁾ Numeración: de 0 a 10, en orden creciente de validez en base a la resistencia química mostrada.

⁽²⁾ Ligera coloración del material adquiriendo un tono amarillento.

El PP es un polímero de dureza y rigidez elevada que presenta una excelente resistencia al impacto y a los productos químicos corrosivos (*e.g.*, disoluciones acuosas de ácidos inorgánicos, ácidos orgánicos débiles, lejías, alcoholes y algunos aceites). Dicho material se utiliza en distintos procesos industriales debido a sus buenas propiedades eléctricas, químicas y mecánicas [410].

El PVDF es un material similar al PTFE, pero presenta una mayor rigidez y resistencia a la presión. Sin embargo, el comportamiento al deslizamiento y el

comportamiento de aislamiento eléctrico no son tan buenos como el del PTFE. El PVDF ofrece elevadas resistencia y tenacidad, aún con temperaturas bajas, y es auto extinguido. Además, presenta una alta resistencia al cloro y al bromo [410].

El PTFE podría considerarse el material más adecuado para la fabricación de las puntas debido a su alta resistencia química; sin embargo, se considera un polímero termoestable que posee una viscosidad muy alta a temperaturas de hasta 327 °C, por lo que necesita técnicas especiales de transformación para la elaboración de productos semielaborados a partir de los cuales se pueden obtener productos terminados [410]. Esto hace que su uso en técnicas de inyección sea más complicado que el PP. Por todo lo anterior y en base a los resultados mostrados en la Tabla IV-32, además de su facilidad para ser utilizado en la técnica de inyección para la fabricación de las puntas y los cuerpos, el material finalmente seleccionado fue el polipropileno.

La Figura IV.2-5(a) muestra el nebulizador NBF utilizado en toda la sección dedicada a "Flow Blurring". Los parámetros geométricos de dicho nebulizador son: $D = 250 \mu\text{m}$, $H = 50 \mu\text{m}$, $R_0 = 250 \mu\text{m}$ y $L = 125 \mu\text{m}$. Por lo tanto, a partir de aquí y para todas las experiencias indicadas, salvo que se indique lo contrario, los términos nebulizador "Flow Blurring" y NBF hacen referencia a este nebulizador.



Figura IV.2-5. (a) Nebulizador "Flow Blurring" evaluado; (b) último diseño del nebulizador "Flow Blurring".

Recientemente se ha modificado el tipo de unión para las conexiones del líquido y del gas. Hasta el momento estas uniones eran roscadas (Figura IV.2-5(a)), pero se observó que con el uso del nebulizador aparecían diminutas virutas de material negro en el interior del cuerpo del nebulizador. Estas virutas eran arrastradas por la corriente gaseosa hasta la punta del nebulizador y en ocasiones provocaban la obturación del orificio de salida del aerosol. La Figura IV.2-5(b) muestra el último modelo del nebulizador NBF fabricado.

IV.2.3. CARACTERIZACIÓN DEL NEBULIZADOR “FLOW BLURRING” (NFB) EN ICP-OES.

Los principales objetivos de este apartado son: (i) mostrar, describir y evaluar los aerosoles generados por el nebulizador “Flow Blurring” para su aplicación en espectroscopía atómica; (ii) comparar las características de los aerosoles primarios y terciarios generados con el NFB con los obtenidos con un variado grupo de nebulizadores convencionales (Conikal, Ck; Mira Mist, MiM; Meinhard, Mh) y de micronebulizadores (MicroMist, MM; Ari Mist, AM; Agilent, AG) y; (iii) comparar el comportamiento analítico en ICP-OES de todos los nebulizadores mencionados.

En este estudio no se ha incluido el micronebulizador de alta eficiencia (HEN) ya que su uso resulta muy complicado por las altas presiones de trabajo que necesita; además, no puede conectarse directamente al espectrómetro y se necesita filtrar todas las disoluciones para evitar que se bloquee.

La cámara de nebulización utilizada en todo el experimental realizado en este apartado es una cámara ciclónica de vidrio de 50 mL de volumen interno.

Para todas las experiencias realizadas en este apartado y todos los nebulizadores evaluados la muestra líquida se ha introducido en el sistema mediante una bomba peristáltica. Se comprobó experimentalmente que el cambio de bomba de tipo pistón a peristáltica para la introducción de la muestra líquida no afectaba a la nebulización FB. Las disoluciones no han sido filtradas en ninguna experiencia.

IV.2.3.1. Caracterización de los aerosoles primarios

En este apartado se han realizado las siguientes tareas: (i) caracterización de los aerosoles primarios generados por el nebulizador NFB; (ii) estudio de la influencia de las variables caudal líquido y gaseoso sobre las características de los aerosoles primarios del NFB y; (iii) comparación de las características de los aerosoles primario y terciario del NFB con las de diferentes nebulizadores y micronebulizadores que actualmente se comercializan.

Las medidas de las distribuciones de tamaño se realizaron con el instrumento Sympatec en el eje central del aerosol a una distancia de 3 mm desde la punta de cada uno de los nebulizadores y desde la salida de la cámara de nebulización.

La Figura IV.2-6 muestra el efecto del caudal gaseoso sobre las pDTG del NFB para los caudales líquidos de 0.20 mL min^{-1} (Figura IV.2-6(a)) y 1.0 mL min^{-1} (Figura IV.2-6(b)).

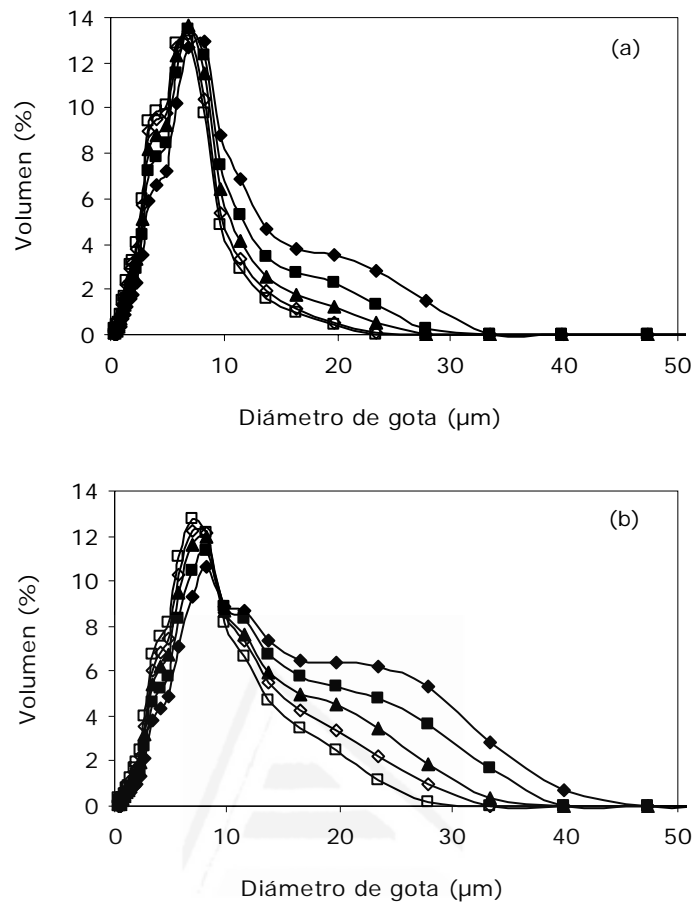


Figura IV.2-6. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles primarios obtenidos con el NFB a diferentes caudales gaseosos: (a) $Q_i = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$; (b) $Q_i = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$. ◆, 0.60 L min^{-1} ; ■, 0.70 L min^{-1} ; ▲, 0.80 L min^{-1} ; ◇, 0.90 L min^{-1} ; □, 1.0 L min^{-1} . Disolvente: agua.

Para ambos Q_i , un aumento del Q_g , a un Q_i fijo, produce una ligera reducción del tamaño medio del aerosol. La reducción de tamaño se produce fundamentalmente para los diámetros de gota más altos; al aumentar el Q_g se observa una disminución en el volumen de aerosol contenido en gotas con diámetro mayor a $\sim 10 \mu\text{m}$ obteniéndose una distribución cada vez más fina y monodispersa. Con el Q_i de 0.20 mL min^{-1} el porcentaje de volumen de aerosol contenido en gotas de diámetro menor a $15 \mu\text{m}$ (diámetro de corte aproximado de la cámara de nebulización utilizada) es aproximadamente del 90%, 95%, 97%, 99% y 99% para los Q_g de 0.60 L min^{-1} , 0.70 L min^{-1} , 0.80 L min^{-1} , 0.90 L min^{-1} y 1.0 L min^{-1} , respectivamente. Con el Q_i de 1.0 mL min^{-1} estos porcentajes son del 75%, 83%, 87%, 91% y 95% para los Q_g de 0.60 L min^{-1} , 0.70 L min^{-1} , 0.80 L min^{-1} , 0.90 L min^{-1} y 1.0 L min^{-1} , respectivamente. Nótese que el nebulizador NFB es capaz de generar aerosoles primarios con características muy satisfactorias para técnicas de ICP con una presiones de nebulización alrededor de tan solo 1 bar (0.81-1.16 bar).

Las características de las pDTG obtenidas con el NFB se han comparado con las de dos grupos de nebulizadores: (i) micronebulizadores MM, AM y AG trabajando a un caudal líquido de 0.20 mL min^{-1} (Figura IV.2-7(a)) y; (ii) nebulizadores convencionales (Ck y MiM) trabajando a un caudal líquido de 1.0 mL min^{-1} (Figura IV.2-7(b)). En las Tablas IV-33 y IV-34 se recogen los valores de los diámetros pD_{50} y pD_{99} , respectivamente, para todos los nebulizadores evaluados.

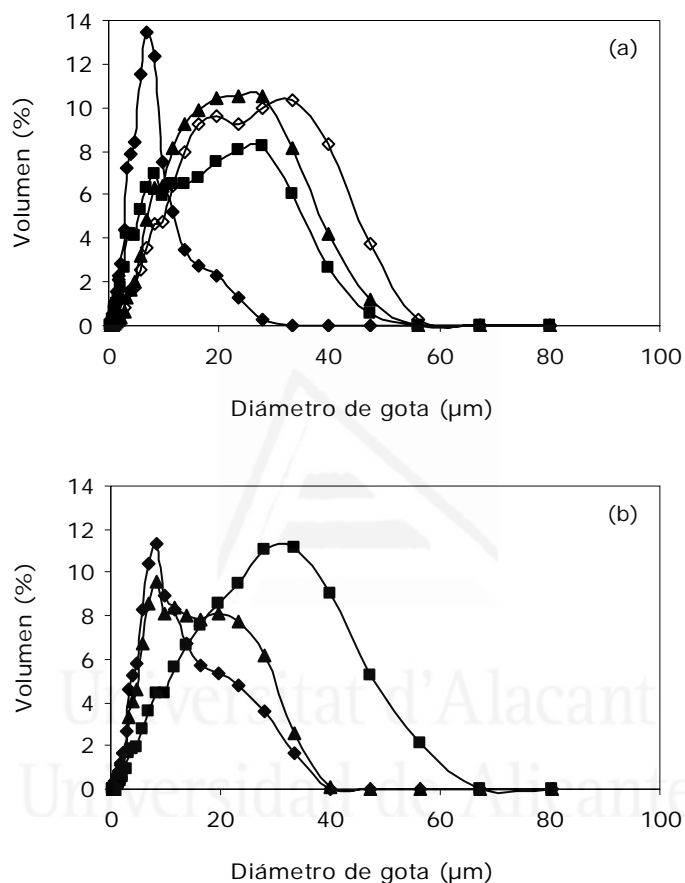


Figura IV.2-7. Comparación de los aerosoles primarios obtenidos con los nebulizadores evaluados: (a) micronebulizadores: \blacklozenge , NFB; \blacksquare , MM; \blacktriangle , AM; \diamond , AG ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$); (b) nebulizadores convencionales: \blacklozenge , NFB; \blacksquare , Ck; \blacktriangle , MiM ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$). Disolvente: agua.

Trabajando como micronebulizador, el NFB genera aerosoles primarios más finos y monodispersos que los micronebulizadores utilizados en la comparación. Los valores de pD_{50} y pD_{99} son significativamente menores que los obtenidos con el MM, AM y AG para todos los Q_g evaluados. Para 0.70 L min^{-1} de Q_g y 0.20 mL min^{-1} de Q_l , el porcentaje de volumen de aerosol contenido en gotas con diámetro menor de $15 \mu\text{m}$ es del 63% para el MM, 50% para el AM, 44% para el AG y 95% para el NFB.

Los aerosoles primarios que genera el NFB cuando trabaja como nebulizador convencional también son más finos y ligeramente más monodispersos que los obtenidos con los nebulizadores Ck y MiM, al mismo Q_i de 1.0 mL min^{-1} y para todos los Q_g evaluados. Para 0.70 L min^{-1} de Q_g y 1.0 mL min^{-1} de Q_i , el porcentaje de volumen de aerosol contenido en gotas con diámetro menor de $15 \mu\text{m}$ es del 40% para el Ck, 71% para el MiM y 83% para el NFB.

Tabla IV-33. Valores de los pD_{50} obtenidos para todos los nebulizadores evaluados ⁽¹⁾.

Q_g (L min^{-1})	pD_{50} (μm)						
	$Q_i = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$				$Q_i = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$		
	MM	AM	AG	NFB	Ck	MiM	NFB
0.60	14.71	(a)	(a)	7.00	31.26	11.66	9.46
0.70	11.43	16.47	18.58	6.12	20.68	10.30	8.35
0.80	10.05	11.20	19.07	5.58	16.90	9.44	7.43
0.90	9.77	9.31	18.83	5.17	13.36	8.84	6.92
1.0	9.45	9.06	21.94	4.98	11.06	8.27	6.41

⁽¹⁾Disolvente: agua.

(a) El nebulizador no trabaja correctamente.

Tabla IV-34. Valores de los pD_{99} obtenidos para todos los nebulizadores evaluados ⁽¹⁾.

Q_g (L min^{-1})	pD_{99} (μm)						
	$Q_i = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$				$Q_i = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$		
	MM	AM	AG	NFB	Ck	MiM	NFB
0.60	48.51	(a)	(a)	25.92	85.63 ⁽²⁾	38.92	35.53
0.70	42.39	44.74	49.51	24.18	56.75	34.38	33.09
0.80	40.17	32.85	49.89	21.63	48.62	33.47	28.53
0.90	39.00	27.56	55.14	20.59	43.39	31.88	25.40
1.0	36.71	25.61	57.70	18.52	40.66	28.98	22.47

⁽¹⁾Disolvente: agua.

⁽²⁾Aerosoles primarios con un cierto volumen de aerosol por encima del límite superior del instrumento de medida ($87.5 \mu\text{m}$). Probablemente el valor de pD_{50} real será mayor al indicado en esta tabla.

(a) El nebulizador no trabaja correctamente.

En base a las características del aerosol primario generado con el nebulizador NFB cabe esperar un transporte de muestra (analito) elevado y, como consecuencia, un comportamiento analítico muy satisfactorio trabajando tanto a caudales líquidos bajos como altos. Al mismo tiempo se puede anticipar que su comportamiento analítico será mejor que el de los micronebulizador y nebulizadores convencionales utilizados en la comparación.

IV.2.3.2. Caracterización de los aerosoles terciarios

Las distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles terciarios obtenidas con el nebulizador NFB a diferentes Q_g pueden observarse en la Figura IV.2-8 para los Q_i de 0.20 mL min^{-1} (Figura IV.2-8(a)) y 1.0 mL min^{-1} (Figura IV.2-8(b)). Comparando los resultados mostrados en esta figura y los mostrados en la Figura IV.2-6 se puede observar que el uso de la cámara de nebulización produce una reducción del tamaño de gota para ambos Q_i y todos los Q_g evaluados. A los dos Q_i estudiados, este efecto es mucho más acusado con el Q_g más bajo (0.60 L min^{-1}) ya que bajo estas condiciones se generan los aerosoles primarios con peores características (Figura IV.2-6).

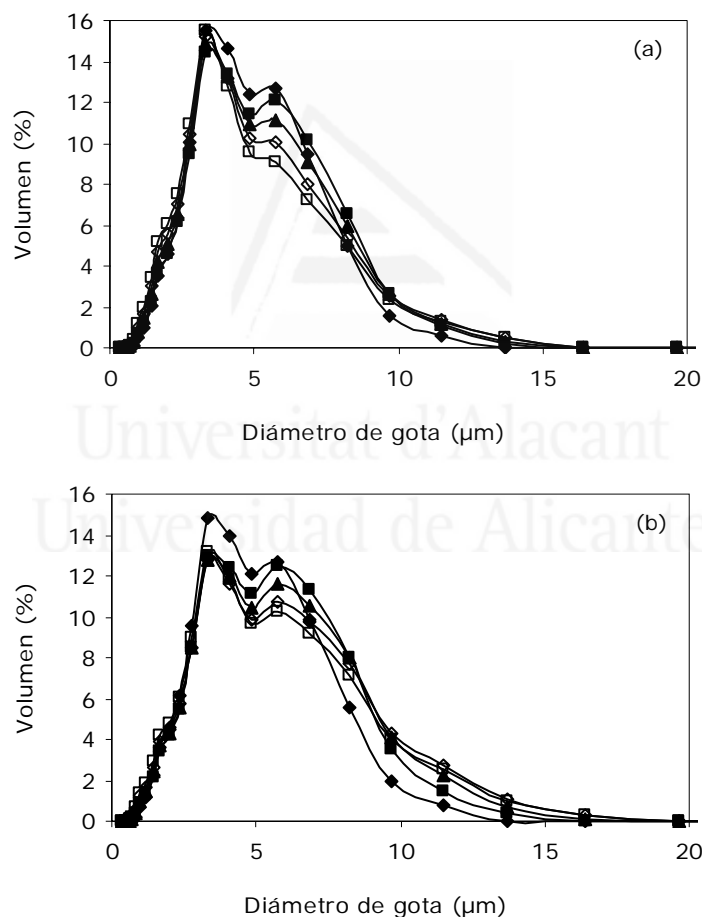


Figura IV.2-8. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles terciarios obtenidos con el NFB a diferentes caudales gaseosos: (a) $Q_i = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$; (b) $Q_i = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$. \blacklozenge , 0.60 L min^{-1} ; \blacksquare , 0.70 L min^{-1} ; \blacktriangle , 0.80 L min^{-1} ; \diamond , 0.90 L min^{-1} ; \square , 1.0 L min^{-1} . Disolvente: agua.

Con el NFB se obtienen valores de tD_{50} (Tabla IV-35) menores que los pD_{50} (Tabla IV-33), hecho que no sucedía con la nebulización FF. No obstante, los pD_{99}

(Tabla IV-34) del NFB están por encima del diámetro de corte de la cámara de nebulización ($\sim 15 \mu\text{m}$), por lo que se produce un mayor filtrado del aerosol primario teniendo como resultado final una mayor disminución del tamaño del aerosol.

Los valores de tD_{50} obtenidos a ambos Q_i son muy similares para todos los Q_g ; a 0.20 mL min^{-1} varían entre $3.64\text{-}4.17 \mu\text{m}$, y a 1.0 mL min^{-1} varían entre $4.11\text{-}4.39 \mu\text{m}$. Los tD_{99} varían entre $10.08\text{-}11.70 \mu\text{m}$ a 0.20 mL min^{-1} y entre $10.30\text{-}13.39 \mu\text{m}$ a 1.0 mL min^{-1} . Para ambos flujos líquidos se observa un ligero aumento en los valores del tD_{99} al hacerlo el Q_g , siendo dicho efecto contrario al esperado. Este hecho puede explicarse en base a la evaporación de las gotas pequeñas; la evaporación es mucho más pronunciada y se ve favorecida cuanto más pequeñas son las gotas del aerosol, lo cual sucede cuando se aumenta el Q_g (*i.e.*, si las gotas pequeñas reducen su tamaño por debajo del límite inferior del Sympatec, el instrumento no es capaz de medirlas y, por consiguiente, el diámetro del aerosol aparentemente aumenta pareciendo un aerosol terciario más grueso).

El porcentaje de volumen de aerosol terciario contenido en gotas menores de $15 \mu\text{m}$ es del 100% para todas las condiciones de Q_i y Q_g evaluadas.

Tabla IV-35. Valores de los tD_{50} obtenidos para todos los nebulizadores evaluados ⁽¹⁾.

Q_g (L min^{-1})	tD_{50} (μm)						
	$Q_i = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$				$Q_i = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$		
	MM	AM	AG	NFB	Ck	MiM	NFB
0.60	4.33	(a)	(a)	4.08	4.85	4.57	4.12
0.70	4.02	4.11	4.23	4.17	4.61	4.55	4.39
0.80	3.62	3.83	3.80	4.00	4.30	4.30	4.35
0.90	3.39	3.61	3.53	3.81	4.00	4.00	4.27
1.0	3.18	3.42	3.37	3.64	3.72	3.70	4.11

⁽¹⁾Disolvente: agua.

(a) El nebulizador no trabaja correctamente.

Tabla IV-36. Valores de los tD_{99} obtenidos para todos los nebulizadores evaluados ⁽¹⁾.

Q_g (L min^{-1})	tD_{99} (μm)						
	$Q_i = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$				$Q_i = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$		
	MM	AM	AG	NFB	Ck	MiM	NFB
0.60	12.26	(a)	(a)	10.08	12.38	12.07	10.30
0.70	12.50	11.89	10.79	10.98	13.27	13.03	11.60
0.80	11.99	12.20	10.39	11.28	13.38	13.13	12.28
0.90	11.49	11.79	10.27	11.70	12.53	12.45	13.39
1.0	10.65	11.16	10.38	11.66	12.42	12.30	13.02

⁽¹⁾Disolvente: agua.

(a) El nebulizador no trabaja correctamente.

El efecto de la cámara de nebulización, para todos los nebulizadores comparados, se muestra en la Figura IV.2-9. Comparando los resultados de la Figura IV.2-7 y IV.2-9, se puede concluir que el grado de acción de dicho efecto sobre la características de los aerosoles sigue el siguiente orden para los micronebulizadores $AG > AM \sim MM > FBN$, mientras que para los nebulizadores el orden sería $Ck > MiM > FBN$. Los valores de tD_{50} (Tabla IV-35) para todos los micronebulizadores comparados están comprendidos entre $3.18 \mu\text{m}$ y $4.33 \mu\text{m}$, y los valores de tD_{99} (Tabla IV-36) entre $10.08 \mu\text{m}$ y $12.50 \mu\text{m}$. Para todos ellos, el volumen de aerosol terciario contenido en gotas menores de $15 \mu\text{m}$ es del 100%. Los tD_{50} de los nebulizadores Ck, MiM y NFB, trabajando a 1.0 mL min^{-1} , están comprendidos entre $3.70 \mu\text{m}$ y $4.85 \mu\text{m}$, y los tD_{99} entre $10.30 \mu\text{m}$ y $13.39 \mu\text{m}$. En este caso el volumen de aerosol contenido en gotas menores de $15 \mu\text{m}$ es también del 100% para todos los nebulizadores.

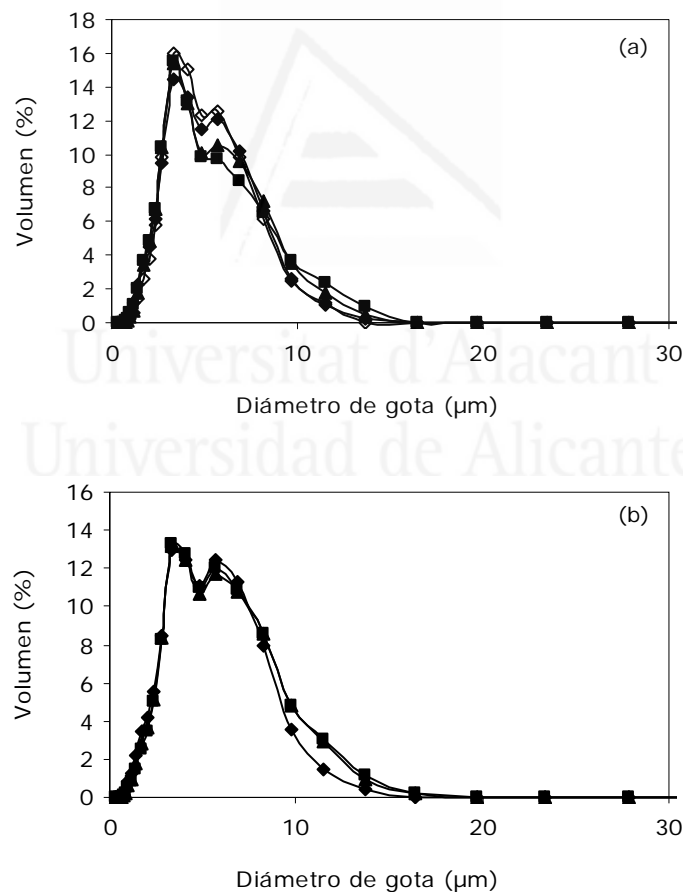


Figura IV.2-9. Comparación de los aerosoles terciarios obtenidos con los nebulizadores evaluados: (a) micronebulizadores: \blacklozenge , NFB; \blacksquare , MM; \blacktriangle , AM; \diamond , AG ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$); (b) nebulizadores convencionales \blacklozenge , NFB; \blacksquare , Ck; \blacktriangle , MiM ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$). Disolvente: agua.

Las características de los aerosoles terciarios obtenidos con los micronebulizadores MM, AM y AG, y con los nebulizadores Ck y MiM (Figura IV.2-9) han mejorado considerablemente comparadas con las de los aerosoles primarios (Figura IV.2-7); no obstante, como consecuencia, el volumen de muestra drenado es mucho mayor, por lo que se espera un transporte y una sensibilidad inferiores a lo obtenido con el nebulizador NFB.

IV.2.3.3. Comportamiento analítico en ICP-OES

La Tabla IV-37 muestra las condiciones de funcionamiento del instrumento ICP-OES utilizadas en este apartado. Las características de las líneas de emisión estudiadas pueden consultarse en la Tabla III-12. La concentración de los analitos en todas las disoluciones utilizadas fue de 1 mg L^{-1} en 0.5 M HNO_3 .

Todos los nebulizadores comparados trabajaron con el suministro de argón del espectrómetro. Cada nebulizador ha trabajado con el caudal de nebulización óptimo obtenido tras una optimización basada en obtener una buena sensibilidad y precisión para un gran número de elementos todos ellos a un nivel de concentración de 1 mg L^{-1} en 0.5 M HNO_3 .

Tabla IV-37. Condiciones instrumentales del ICP-OES.

Condiciones instrumentales	Valor
Caudal plasmógeno (L min^{-1})	15
Caudal intermedio (L min^{-1})	0.2
Caudal de nebulización (L min^{-1})	Óptimo
MM (L min^{-1})	0.75 (2.35) ^a
AM (L min^{-1})	0.70 (2.50) ^a
AG (L min^{-1})	0.80 (1.16) ^a
Ck (L min^{-1})	0.75 (1.57) ^a
MiM (L min^{-1})	0.70 (2.44) ^a
Mh (L min^{-1})	0.75 (1.91) ^a
NFB (L min^{-1})	0.70 (0.99) ^a
Potencia RF (W)	1300
Frecuencia nominal (MHz)	40
Caudal líquido (mL min^{-1})	Variable
Cámara de nebulización	Ciclónica (50 mL)
Tiempo de integración (s)	0.1
Tiempo de medida (s)	1
Modo de medida	Radial/Axial
Altura de observación en radial	14 ⁽¹⁾

^aLos valores entre paréntesis indican las presiones (bar) correspondientes al caudal gaseoso de nebulización óptimo para cada nebulizador.

⁽¹⁾Distancia a partir de la parte superior de la bobina.

En el estudio del comportamiento analítico se ha incluido el nebulizador convencional tipo Meinhard (Mh), el cual forma parte del sistema de introducción de muestras líquidas que se proporciona con el ICP-OES utilizado en este trabajo. La caracterización de los aerosoles primarios y terciarios generados por este nebulizador no pudo realizarse debido a la no disponibilidad del nebulizador para realizar dicho experimental.

IV.2.3.3.1. Sensibilidad

La sensibilidad relativa en el modo de observación radial de los micronebulizadores MM, AM y AG con respecto al NFB, trabajando todos ellos a 0.20 mL min^{-1} de Q_i , se muestra en la Figura IV.2-10(a). Las buenas características de los aerosoles primarios y terciarios generados con el NFB hacen que dicho nebulizador proporcione una sensibilidad superior al resto de los micronebulizadores comparados. La sensibilidad relativa media para todas las líneas estudiadas es aproximadamente de $49 \pm 3\%$, $38 \pm 9\%$ y $25 \pm 6\%$ para el MM, AM y AG, respectivamente.

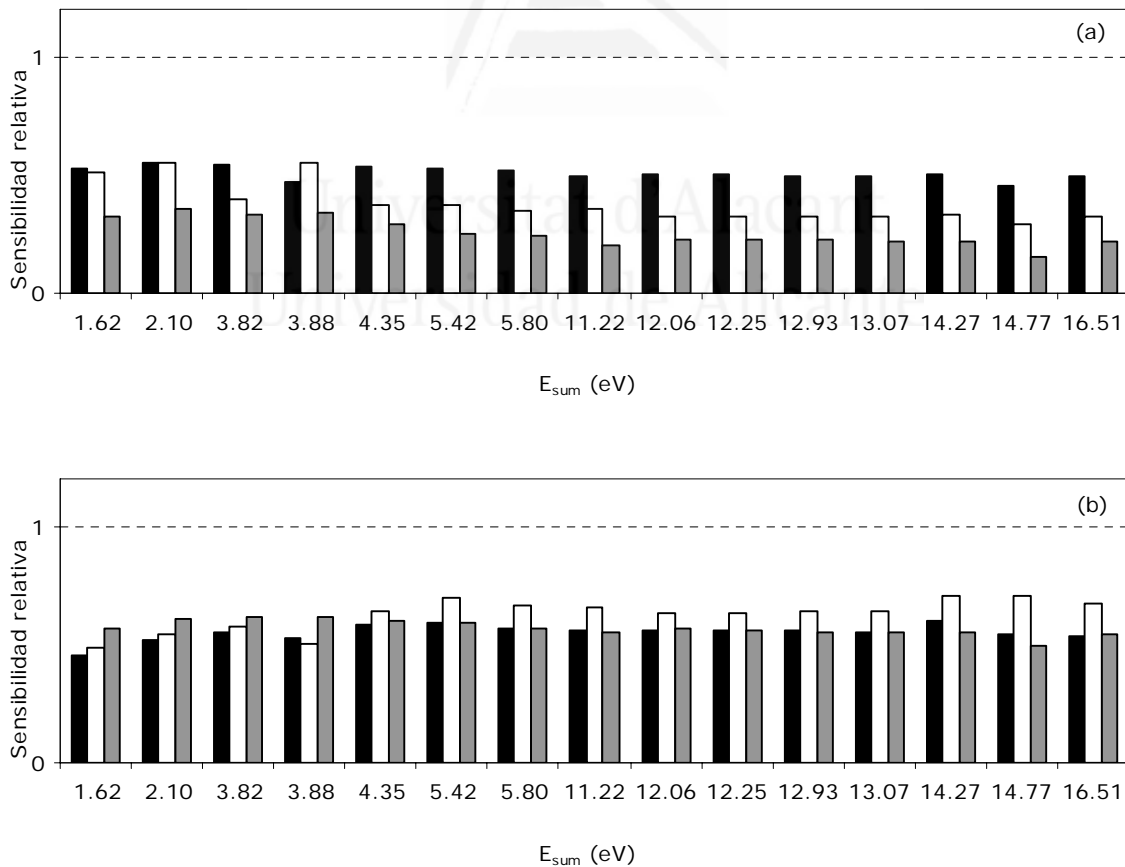


Figura IV.2-10. Sensibilidad relativa en modo de observación radial. (a) Micronebulizadores ($Q_i = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$): ■, MM/NFB; □, AM/NFB; ■, AG/NFB; (b) nebulizadores ($Q_i = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$): ■, CK/NFB; □, MiM/NFB; ■, Mh/NFB. Q_g óptimo para cada nebulizador.

Este comportamiento es muy similar al observado en el modo de visión axial obteniéndose una sensibilidad relativa media para todas las líneas (excepto Mg II 280.266 nm y Na I 589.583 nm porque saturaban el detector) de $55 \pm 2\%$ para el MM, $45 \pm 6\%$ para el AM y $22 \pm 4\%$ para el AG. El modo de visión axial permitió medir la línea de emisión Pb II (220.353 nm); los valores de sensibilidad relativa obtenidos fueron 53%, 44% y 19% para el MM, AM y AG, respectivamente.

Cuando se evalúa el NFB como nebulizador convencional, a 1.0 mL min^{-1} de Q_i , y en el modo de visión radial (Figura IV.2-10(b) se obtiene una sensibilidad superior a los nebulizadores Ck, MiM y Mh. La sensibilidad relativa media para todas las líneas estudiadas es aproximadamente de $55 \pm 3\%$ para el Ck, de $63 \pm 7\%$ para el MiM y de $57 \pm 3\%$ para el Mh. Este comportamiento es muy similar en visión axial. Los valores de sensibilidad relativa obtenidos para la línea de emisión Pb II (220.353 nm) fueron 52% para el Ck, de 59% para el MiM y de 53% para el Mh.

Tanto en el modo de observación radial como en el axial, los valores de sensibilidad relativa para cada nebulizador son similares para todas las líneas de emisión estudiadas, por lo que la mayor sensibilidad del NFB se atribuye fundamentalmente al mayor transporte de analito al plasma.

IV.2.3.3.2. Precisión

En el modo de visión radial y para la mayoría las líneas de emisión estudiadas, el NFB presenta una precisión similar o superior al resto de micronebulizadores evaluados. Los valores de las RSD obtenidos en el modo radial se muestran en la Tabla IV-38. Los valores medios de RSD para todas las líneas estudiadas son $1.5 \pm 0.9\%$, $1.9 \pm 0.9\%$ y $0.8 \pm 0.4\%$ para el MM, AM y NFB, respectivamente. El nebulizador AG presenta unos valores de RSD muy altos para las líneas Ni II (221.647 nm) y Mg II (279.072 nm); su RSD media sin considerar estas líneas es $1.4 \pm 0.8\%$.

En general, todos los micronebulizadores mejoran su precisión en el modo de observación axial. Los micronebulizadores MM, AM y AG son los que experimentan una mayor reducción en sus valores de RSD. Los valores medios de RSD para todas las líneas estudiadas son $0.5 \pm 0.2\%$, $0.7 \pm 0.3\%$ y $1.1 \pm 0.1\%$ para el MM, AM y AG, respectivamente. En el caso del NFB la precisión en visión axial es muy similar a la radial obteniéndose un valor medio de RSD de $1.1 \pm 0.3\%$.

Tabla IV-38. Comparación de los valores de la RSD obtenidos con los micronebulizadores evaluados para las líneas de emisión estudiadas en el modo de observación radial. Q_g = óptimo; Q_l = 0.20 mL min⁻¹.

Elemento	Longitud de onda (nm)	E_{sum} (eV)	RSD (%)			
			MM	AM	AG	NFB
K I	766.490	1.62	2.7	0.2	2.8	1.3
Na I	589.583	2.10	1.6	0.5	0.4	0.8
Cu I	327.393	3.82	1.2	1.2	1.4	0.6
Li I	610.362	3.88	1.1	0.6	1.2	0.5
Mg I	285.213	4.35	0.7	2.0	0.6	0.6
Cd I	228.802	5.42	1.7	1.5	1.6	0.6
Zn I	213.856	5.80	1.5	2.4	2.5	0.7
Ba II	233.527	11.22	1.2	2.2	2.3	0.7
Mg II	280.266	12.06	0.6	3.0	0.5	0.6
Mn II	257.610	12.25	0.7	2.9	0.3	0.8
Cr II	267.716	12.93	1.0	1.8	1.1	0.6
Fe II	238.204	13.07	1.5	2.4	1.8	0.6
Ni II	221.647	14.27	1.9	2.7	8.0	2.2
Cd II	214.434	14.77	1.0	2.7	2.2	0.7
Mg II	279.072	16.51	3.9	3.0	5.9	0.8

Los valores de RSD obtenidos con los nebulizadores convencionales, trabajando todos ellos a 1.0 mL min⁻¹ de Q_l y en modo de visión radial, se recogen en la Tabla IV-39. En general, el NFB presenta una precisión similar o ligeramente superior al resto de nebulizadores convencionales comparados. Los valores medios de RSD para todas las líneas estudiadas en visión radial son $1.4 \pm 0.9\%$, $1.6 \pm 1.1\%$, $0.9 \pm 0.5\%$ y $0.7 \pm 0.5\%$ para el Ck, MiM, Mh y NFB, respectivamente.

Tabla IV-39. Comparación de los valores de la RSD obtenidos con los nebulizadores evaluados para las líneas de emisión estudiadas en el modo de observación radial. Q_g = óptimo; Q_l = 1.0 mL min⁻¹.

Elemento	Longitud de onda (nm)	E_{sum} (eV)	RSD (%)			
			Ck	MiM	Mh	NFB
K I	766.490	1.62	4.1	3.6	1.5	2.2
Na I	589.583	2.10	1.0	1.1	0.5	0.4
Cu I	327.393	3.82	1.0	0.9	0.8	0.5
Li I	610.362	3.88	0.8	1.5	0.6	0.4
Mg I	285.213	4.35	1.0	0.8	0.3	0.7
Cd I	228.802	5.42	1.1	0.5	0.6	0.5
Zn I	213.856	5.80	0.7	1.2	1.2	0.7
Ba II	233.527	11.22	1.1	1.5	1.1	0.6
Mg II	280.266	12.06	1.0	1.0	0.4	0.4
Mn II	257.610	12.25	1.1	1.1	0.4	0.5
Cr II	267.716	12.93	0.8	1.3	0.8	0.7
Fe II	238.204	13.07	1.5	1.0	0.5	0.7
Ni II	221.647	14.27	2.7	4.7	1.7	1.6
Cd II	214.434	14.77	1.5	1.8	1.2	0.4
Mg II	279.072	16.51	1.6	2.5	1.9	0.9

Estos nebulizadores también mejoran su precisión en el modo de visión axial. Los valores medios de RSD para todas las líneas estudiadas en el modo axial son $0.7 \pm 0.4\%$ para el Ck, $0.7 \pm 0.3\%$ para el MiM, $0.9 \pm 0.3\%$ para el Mh y $0.7 \pm 0.4\%$ para el NFB.

IV.2.3.3.3. Límites de detección

En la Tabla IV-40 se muestran los valores de los límites de detección (LD) obtenidos para todas las líneas estudiadas en el modo de visión radial con todos los micronebulizadores comparados. En general, con el nebulizador NFB se obtienen valores de LD menores que con el resto de micronebulizadores. Solo el nebulizador AM presenta límites de detección ligeramente menores para las líneas de los elementos Fe y Mg (excepto la línea de alta energía Mg II (279.072 nm)).

Tabla IV-40. Comparación de los valores de los LD obtenidos con los micronebulizadores evaluados para las líneas de emisión estudiadas en el modo de observación radial. $Q_g = \text{óptimo}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

Elemento	Longitud de onda (nm)	E_{sum} (eV)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)			
			MM	AM	AG	NFB
K I	766.490	1.62	294.5	139.1	145.2	86.9
Na I	589.583	2.10	81.5	37.3	55.4	21.8
Cu I	327.393	3.82	27.3	12.3	20.2	6.9
Li I	610.362	3.88	121.6	50.3	69.4	31.6
Mg I	285.213	4.35	6.6	2.2	5.7	2.5
Cd I	228.802	5.42	34.0	21.9	67.4	16.3
Zn I	213.856	5.80	15.7	12.6	48.1	12.2
Ba II	233.527	11.22	12.6	13.2	53.5	5.7
Mg II	280.266	12.06	1.0	0.3	0.6	0.6
Mn II	257.610	12.25	2.5	1.0	4.5	0.5
Cr II	267.716	12.93	15.7	9.4	21.2	5.5
Fe II	238.204	13.07	13.4	7.6	36.2	9.0
Ni II	221.647	14.27	87.3	36.8	232.3	36.0
Cd II	214.434	14.77	19.6	12.4	51.2	7.1
Mg II	279.072	16.51	67.3	52.1	91.3	18.9

En la Tabla IV-41 se muestran los valores de los límites de detección obtenidos para todas las líneas estudiadas en el modo de visión radial con todos los nebulizadores convencionales evaluados. Los valores de los LD obtenidos con el nebulizador NFB, trabajando a 1.0 mL min^{-1} , son menores que los obtenidos con los nebulizadores MiM y Mh para todas las líneas estudiadas. Con el nebulizador Ck se obtienen valores de los LD ligeramente menores para los elementos K, Li, Fe y Mg (excepto la línea de alta energía Mg II (279.072 nm)).

Tabla IV-41. Comparación de los valores de los LD obtenidos con los nebulizadores evaluados para las líneas de emisión estudiadas en el modo de observación radial. Q_g = óptimo; Q_l = 1.0 mL min⁻¹.

Elemento	Longitud de onda (nm)	E_{sum} (eV)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)			
			Ck	MiM	Mh	NFB
K I	766.490	1.62	118.4	155.3	208.9	132.8
Na I	589.583	2.10	35.7	48.5	43.4	29.0
Cu I	327.393	3.82	11.4	9.2	12.0	5.5
Li I	610.362	3.88	30.4	69.3	58.6	41.4
Mg I	285.213	4.35	1.6	2.6	4.0	1.9
Cd I	228.802	5.42	24.9	27.2	27.2	6.8
Zn I	213.856	5.80	14.0	10.8	16.8	5.9
Ba II	233.527	11.22	14.3	9.7	15.0	3.7
Mg II	280.266	12.06	0.2	0.5	0.7	0.3
Mn II	257.610	12.25	1.9	1.2	0.5	0.1
Cr II	267.716	12.93	7.3	6.8	10.4	6.9
Fe II	238.204	13.07	6.3	6.2	9.9	7.7
Ni II	221.647	14.27	37.8	63.4	58.5	31.5
Cd II	214.434	14.77	4.2	13.2	11.2	3.5
Mg II	279.072	16.51	44.4	44.3	58.8	37.3

A partir de todos los resultados mostrados hasta el momento se puede concluir que: (i) el nebulizador NFB genera aerosoles primarios y terciarios con características superiores a otros nebulizadores convencionales y micronebulizadores comerciales; (ii) el comportamiento analítico en espectrometría de emisión en plasma de acoplamiento inductivo del nebulizador NFB, en términos de sensibilidad, precisión y límites de detección, es superior frente a un variado número de micronebulizadores y nebulizadores comerciales basados en diferentes geometrías de interacción gas-líquido; (iii) el nebulizador NFB presenta un comportamiento similar al nebulizador NNFF pero con una presión de trabajo mucho menor, este hecho confirma que la tecnología "Flow Blurring" es mucho más eficaz que la tecnología "Flow Focusing" y; (iv) se ha mejorado la resistencia mecánica y química del nebulizador junto con la reproducibilidad en su fabricación.

IV.2.3.4. Análisis de materiales de referencia certificados mediante ICP-OES

Como último paso en la evaluación del nuevo nebulizador NFB en ICP-OES se realizó el análisis de materiales de referencia certificados, con el fin de evaluar el comportamiento (*i.e.*, exactitud) del nebulizador desarrollado al analizar muestras reales de diferentes matrices. Para tal fin se utilizaron tres materiales certificados (*i.e.*, "hard drinking water", "Nass-5 seawater" y "white cabbage") representativos de

sendos tipos de muestras, las cuales necesitan tratamientos previos que conducen a disoluciones finales con un contenido en ácidos y/o sales diferente. Debido a la baja concentración de los elementos en todas las muestras (en general, por debajo de 500 $\mu\text{g L}^{-1}$) el modo de observación utilizado fue el axial. Las condiciones instrumentales del ICP-OES utilizadas en la determinación de los analitos para todas las muestras analizadas se indican en la Tabla IV-42.

Tabla IV-42. *Condiciones instrumentales del ICP-OES.*

Condiciones instrumentales	Valor
Caudal plasmógeno (L min^{-1})	15
Caudal intermedio (L min^{-1})	0.2
Caudal de nebulización (L min^{-1})	0.70
Potencia RF (W)	1300
Frecuencia nominal (MHz)	40
Caudal líquido (mL min^{-1})	variable ^a
Cámara de nebulización	Ciclónica (50 mL)
Tiempo de integración (s)	0.1
Tiempo de medida (s)	1
Modo de medida	Axial

^aVariable en función de la naturaleza de la matriz de la muestra.

La construcción de la recta de calibrado para cada una de las muestras analizadas se realizó con disoluciones multielementales acuosas en una matriz de HNO_3 0.5 M.

Las muestras preparadas a partir del material certificado "hard drinking water" fueron introducidas directamente en el ICP-OES sin realizarles ningún tratamiento previo. Las recuperaciones obtenidas para cada uno de los elementos medidos se muestran en la Figura IV.2-11 (los valores de recuperación mostrados en la representación son el promedio de los valores obtenidos a partir de tres alícuotas diferentes y el intervalo de error es su desviación estándar).

En la mayoría de los casos, para este tipo de análisis, es recomendable el uso de un patrón interno. El uso del nebulizador NFB asociado con la cámara de nebulización ciclónica de vidrio de 50 mL de volumen interno permite el análisis directo de los elementos indicados en la Figura IV.2-11 en aguas potables de elevada dureza sin el uso de métodos de corrección. No obstante, las recuperaciones para el Cr y el Pb son ligeramente menores al resto con valores del 92.3% y 92.4%, respectivamente.

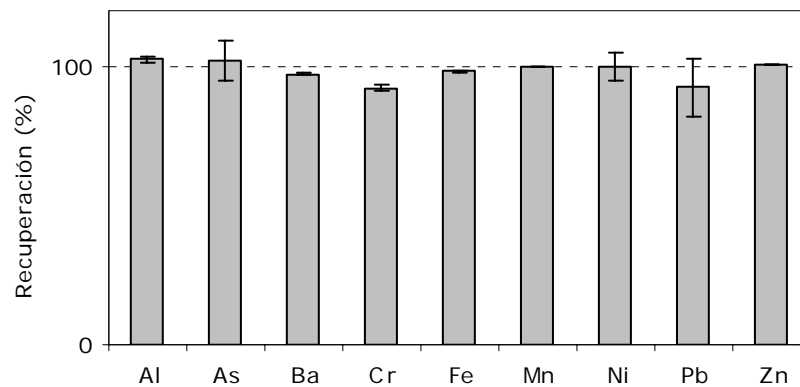


Figura IV.2-11. Recuperaciones obtenidas para los elementos medidos en la muestra certificada "hard drinking water" mediante ICP-OES. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

Con el fin de evaluar el efecto de una matriz salina sobre los porcentajes de recuperación de diferentes analitos se prepararon dos series de muestras a partir del material "Nass-5 seawater": (i) sin dilución; (ii) con una dilución 1:10. Ambas series de muestras fueron fortificadas con $500 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada uno de los analitos ya que las concentraciones originales estaban por debajo de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ para la mayoría de los elementos. Los valores de recuperación mostrados en las Figura IV.2-12 y IV.2-13 son el promedio de los valores obtenidos a partir de tres alícuotas diferentes y el intervalo de error es su desviación estándar.

La Figura IV.2-12 muestra las recuperaciones obtenidas para cada uno de los elementos medidos en la serie de muestras de agua de mar sin diluir. En la misma puede observarse el efecto negativo que provoca la presencia de un alto contenido salino sobre la señal de emisión de todos los analitos medidos, con la excepción del Ni y el Pb. En general, el uso de patrón interno mejora sensiblemente las recuperaciones para todos los elementos medidos. En este caso se utilizaron los elementos Ytrio y Berilio como patrones internos, la línea Y II (324.227 nm) para corregir la señal obtenida de las líneas iónicas utilizadas y la línea Be I (265.045 nm) para corregir la señal de las líneas atómicas utilizadas. El valor medio de las recuperaciones para todos los elementos medidos, excepto el Ni y el Pb, es de $75 \pm 4\%$ sin uso del patrón interno. Utilizando el patrón interno la recuperación media aumenta hasta un $94 \pm 5\%$.

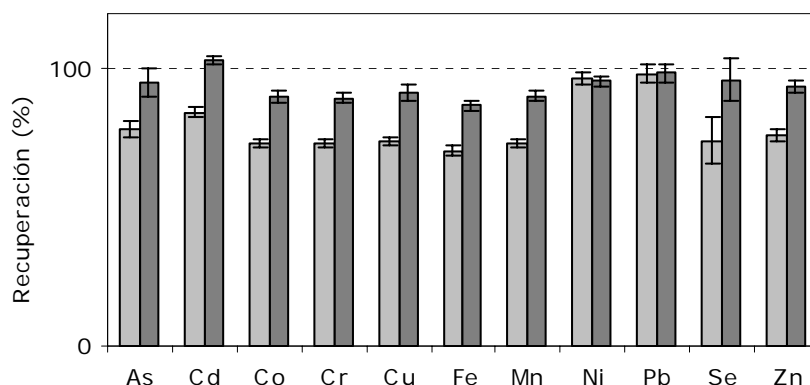


Figura IV.2-12. Recuperaciones obtenidas para los elementos medidos en la muestra certificada "Nass-5 seawater" sin dilución mediante ICP-OES: ■, sin patrón interno; ■, con patrón interno (Y, Be). $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.10 \text{ mL min}^{-1}$.

La Figura IV.2-13 muestra las recuperaciones obtenidas para cada uno de los elementos medidos en la serie de muestras de agua de mar con una dilución 1:10. En esta figura se puede observar que al reducir el contenido en sales el efecto de disminución sobre las recuperaciones de los elementos medidos es mucho menor que cuando no se diluyen las muestras. Sin utilizar el patrón interno el valor medio de las recuperaciones para todos los elementos medidos es del $96 \pm 3\%$ mientras que utilizando el patrón interno (elementos Ytrio y Berilio) la recuperación media es del $97 \pm 2\%$.

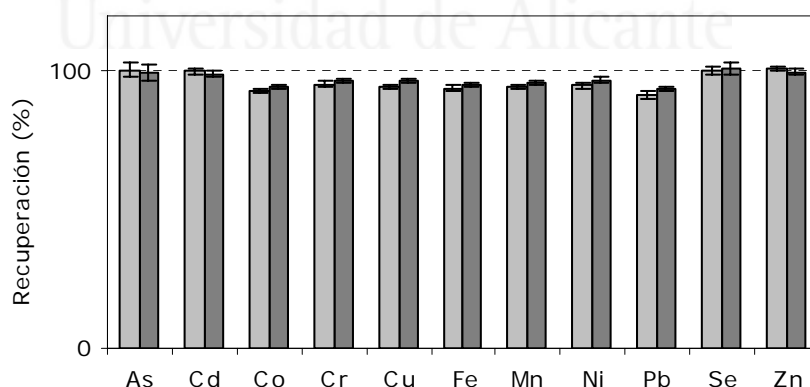


Figura IV.2-13. Recuperaciones obtenidas para los elementos medidos en la muestra certificada "Nass-5 seawater" con una dilución 1:10 mediante ICP-OES: ■, sin patrón interno; ■, con patrón interno (Y, Be). $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.10 \text{ mL min}^{-1}$.

Para el análisis de las dos series de muestras salinas ("Nass-5 seawater" con y sin dilución) se redujo el caudal líquido del nebulizador NFB a 0.10 mL min^{-1} . Con este tipo de muestras el caudal líquido de 0.20 mL min^{-1} hacía que el plasma fuese muy

inestable pudiendo llegar a extinguirse. Este hecho puede deberse a la gran cantidad de muestra que llega al plasma lo que conlleva a que se transporte una gran cantidad de sales. Las partículas sólidas desolvatadas producen gran inestabilidad y el gran consumo energético necesario para su vaporización puede llegar a extinguir el plasma.

Finalmente, del material sólido "white cabbage" se prepararon cinco replicados, cada uno de ellos fue digerido en un reactor diferente (ver apartado III.3.1. Digestor de microondas no focalizado). Después de la digestión y de dejar enfriar los reactores, las muestras fueron transferidas a un matraz aforado y llevadas a un volumen final de 25 mL. Los valores de las recuperaciones obtenidas para los elementos medidos se muestran en la Figura IV.2-14. Los valores mostrados son el promedio de los valores obtenidos con los cinco replicados y el intervalo de error es su desviación estándar. Los elementos As y Sb fueron añadidos a cada una de las muestras en una concentración de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ debido a su baja concentración en las muestras a analizar.

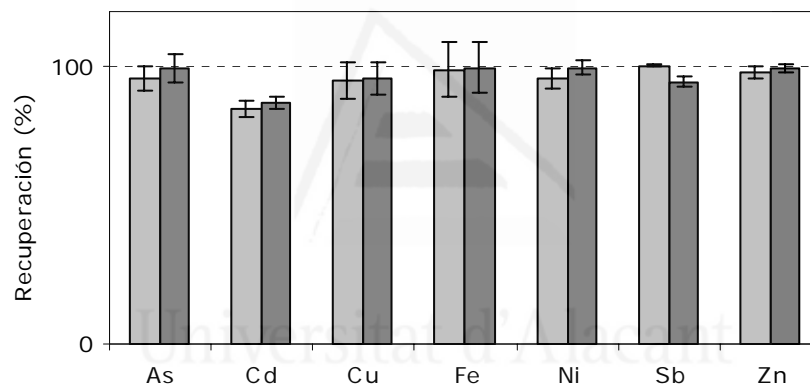


Figura IV.2-14. Recuperaciones obtenidas para los elementos medidos en la muestra certificada sólida "white cabbage" mediante ICP-OES: ■, sin patrón interno; ■, con patrón interno (Y, Be). $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

Normalmente, las muestras líquidas obtenidas tras una digestión ácida suelen tener un contenido en ácido superior al de los patrones acuosos utilizados para construir la recta de calibrado. Sin embargo, las recuperaciones mostradas en la Figura IV.2-14 indican un excelente comportamiento de la asociación NFB y cámara de nebulización ciclónica de 50 mL de volumen interno en ausencia de patrón interno. Las recuperaciones obtenidas para la mayoría de los elementos determinados están muy próximas al 100% sin usar patrón interno. El valor medio de la recuperación obtenido para el Cd es de $85 \pm 3\%$ sin uso de patrón interno y de $87 \pm 2\%$ con patrón interno. Este valor de recuperación es bastante menor al obtenido para el resto de elementos. No obstante, debe tenerse en cuenta que la concentración de Cd en la muestra a tratar era muy baja (*i.e.*, $33 \mu\text{g L}^{-1}$ aproximadamente) por lo que pequeñas pérdidas

de analito tienen mucha más importancia y pueden dar lugar a una reducción considerable en los valores de recuperación. El valor medio de las recuperaciones para el resto de los elementos medidos es de $97 \pm 2\%$ sin el uso de patrón interno y de $98 \pm 2\%$ utilizando patrón interno.

IV.2.4. CARACTERIZACIÓN DEL NEBULIZADOR "FLOW BLURRING" (NFB) CON DIFERENTES CÁMARAS DE NEBULIZACIÓN EN ICP-OES.

En la mayoría de los laboratorios analíticos donde disponen de un instrumento de ICP, el sistema de introducción de muestras líquidas está formado por un nebulizador y una cámara de nebulización. El rendimiento de un sistema de introducción de muestras, tanto en ICP-OES como en ICP-MS, va a depender de las características del aerosol primario que genera el nebulizador, pero también, y de manera muy importante, del diseño (*i.e.*, tipo y dimensiones) de la cámara de nebulización que se utiliza asociada a dicho nebulizador. El tipo, material y volumen interno de una cámara de nebulización determinan el valor de su "momento" como filtro de las gotas del aerosol, lo que permite un mayor o menor transporte de muestra hasta el plasma.

La generación y el transporte del aerosol también se va a ver influenciado por el tipo y concentración del ácido mineral que contenga la muestra líquida a analizar. La mayoría de las muestras que se analizan mediante ICP-OES/MS presentan una matriz ácida compuesta por las especies de la muestra y por los ácidos que se utilizan en el/los tratamiento/s de dicha muestra (*i.e.*, estabilización del analito y preparación de la muestra, por ejemplo, digestión ácida de una muestra sólida, preconcentración o extracción del analito). La concentración de los ácidos en las muestras a analizar puede ser muy diferente a la de los patrones acuosos utilizados en la construcción de la recta de calibrado para la determinación de los analitos. Este hecho provoca que las propiedades de la disolución de la muestra y de los patrones acuosos sean diferentes produciéndose modificaciones en todos los procesos envueltos en la obtención de la señal analítica (*i.e.*, para una misma concentración de analito en la muestra, la señal analítica en presencia y ausencia de la matriz no es la misma). Este fenómeno se conoce como *efecto de matriz* o *interferencia no espectroscópica*.

Por lo tanto, en este apartado se ha estudiado:

- (i) El efecto de los parámetros diseño, material y volumen interno de un grupo de cámaras de nebulización sobre las características de los aerosoles

terciarios, los parámetros de transporte y el comportamiento analítico en ICP-OES, cuando se utilizan asociadas al nebulizador NFB. El objetivo final es encontrar la cámara de nebulización óptima para su uso asociada al nebulizador "Flow Blurring". De esta forma se estaría en la dirección correcta para obtener un sistema de introducción de muestras líquidas óptimo.

- (ii) El efecto de la presencia de ácidos inorgánicos sobre el funcionamiento del nebulizador NFB y el efecto que los diferentes sistemas NFB-cámara de nebulización presentan sobre las interferencias no espectrales en ICP-OES provocadas por la presencia de ácidos inorgánicos. El objetivo principal de este estudio es conocer el diseño de cámara que, acoplada al NFB, produce una menor variación en el comportamiento analítico provocada por la presencia de dichas matrices ácidas. Para ello se ha estudiado el mecanismo de interferencia provocado por los ácidos inorgánicos mediante la caracterización y evaluación de: (i) los aerosoles primarios; (ii) los aerosoles terciarios; (iii) el parámetro de transporte de analito y; (iv) las características térmicas del plasma.

Las cámaras de nebulización evaluadas en asociación con el nebulizador NFB se recogen en la Tabla III-9.

La presencia de ácidos inorgánicos en las disoluciones a analizar modifica ciertas propiedades físicas respecto a las que posee el agua pura. Las propiedades físicas que presentan mayor influencia en las técnicas basadas en ICP son la densidad, la viscosidad, la tensión superficial y la volatilidad.

En base a sus propiedades físicas, los ácidos inorgánicos pueden clasificarse en dos grupos [421,422]:

- ▶ Los que producen cambios importantes en las propiedades físicas de la disolución modificando el caudal de aspiración libre, las pDTG, las tDTG, el W_{tot} , el S_{tot} y la concentración del analito en las gotas del aerosol en función del tamaño de las mismas. Como por ejemplo los ácidos HNO_3 , HCl , $HClO_4$.
- ▶ Los que además de producir cambios en la generación y transporte del aerosol también deterioran las características del plasma (*e.g.*, temperatura). Como por ejemplo los ácidos H_2SO_4 y H_3PO_4 .

Para evaluar el efecto de ambos tipos de ácidos el estudio se ha realizado con un ácido de cada grupo, el HNO_3 y el H_2SO_4 , y para cuatro concentraciones crecientes (2%, 5%, 10% y 15%).

Anteriormente se ha comentado que algunos nebulizadores neumáticos presentan aspiración libre (*i.e.*, pueden aspirar la disolución por efecto Venturi sin necesidad de ningún tipo de bombeo externo). El caudal de aspiración libre está influenciado por la viscosidad de la disolución que se nebuliza, de manera que cuando se añade un ácido inorgánico se produce un aumento en la viscosidad de la disolución, lo cual provoca una reducción en dicho caudal de aspiración libre [423]. Como consecuencia, la señal analítica medida en condiciones de aspiración libre en presencia de ácidos inorgánicos también disminuye [421,423]. El uso de una bomba para controlar el caudal líquido de aporte de la muestra conduce a una disminución del efecto negativo de los ácidos en la señal medida [421,423]. Por tanto, en todas las experiencias realizadas en este apartado la muestra líquida se ha introducido mediante una bomba peristáltica con el fin de eliminar cualquier posible cambio en el caudal líquido de aspiración y poder evaluar el efecto de los ácidos inorgánicos sobre la nebulización, el transporte de analito y/o las características del plasma. Las disoluciones no han sido filtradas.

IV.2.4.1. Caracterización de los aerosoles primarios

Las medidas de las distribuciones de tamaño de las gotas se realizaron con el analizador de partículas por efecto Doppler (PDPA) en el eje central del aerosol a una distancia de 5 mm desde la punta de cada uno de los nebulizadores. La caracterización de los aerosoles primarios se ha realizado mediante el estudio de las distribuciones de tamaño de gota referidas al número de partículas, sus diámetros medios $pD_{3,2}$ (media aritmética de la distribución en superficie) y $pD_{4,3}$ (media aritmética de la distribución en volumen), y su velocidad media pV_{media} .

Las condiciones de trabajo del nebulizador NFB han sido en todo el estudio 0.20 mL min⁻¹ de caudal líquido y 0.70 L min⁻¹ de caudal gaseoso.

El estudio de las características del aerosol primario permite evaluar el efecto de los ácidos en el proceso de nebulización. La tensión superficial se ha considerado como la propiedad física que más influye sobre las características del aerosol primario [65,162]; sin embargo, cuando aumenta la concentración de ácido los cambios en la tensión superficial son menores que los cambios en la densidad y la viscosidad [423]. Por lo tanto, cuando existan diferencias entre las características de los aerosoles primarios totalmente acuosos y en presencia de un ácido, éstas se pueden también atribuir a diferencias en la densidad y la viscosidad de las disoluciones. Normalmente,

a un caudal líquido fijo, un aumento en la concentración del ácido mineral produce un aumento del tamaño medio del aerosol primario [421].

En la Figura IV.2-15 se muestran las pDTGs obtenidas con el nebulizador NFB nebulizando agua y los ácidos HNO_3 y H_2SO_4 . El efecto de ambos tipos de ácidos se ha evaluado para dos concentraciones, 2% y 10%.

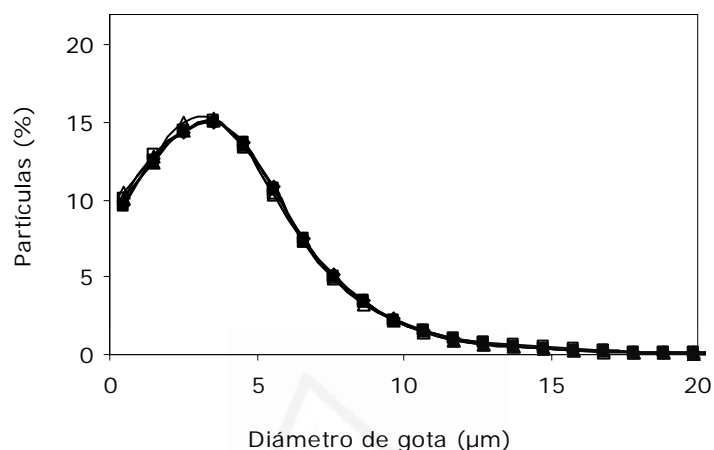


Figura IV.2-15. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles primarios obtenidos con el NFB: ◆, H_2O ; ■, 2% HNO_3 ; □, 10% HNO_3 ; ▲, 2% H_2SO_4 ; △, 10% H_2SO_4 ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$).

Las distribuciones de tamaño de gotas mostradas no permiten observar diferencias en función del tipo y concentración del ácido. Estudiando con más detalle sus diámetros medios (Tabla IV-43), se observa que los valores de los $\text{pD}_{3,2}$ y $\text{pD}_{4,3}$ son muy similares para el agua y las dos concentraciones de HNO_3 ; sin embargo, el aumento en concentración del H_2SO_4 hace que se generen aerosoles primarios ligeramente más gruesos (*i.e.*, ligero aumento del $\text{pD}_{3,2}$ y del $\text{pD}_{4,3}$).

En la Tabla IV.2-43 también se muestran las velocidades medias de los aerosoles primarios generados con todas las disoluciones evaluadas. La presencia de los ácidos en la disolución hace que la V_{media} de los aerosoles primarios sea ligeramente menor que la V_{media} del aerosol primario generado con la disolución totalmente acuosa. Esta disminución es mayor para la disolución de H_2SO_4 al 10%.

Las características del aerosol primario generado con la disolución de H_2SO_4 al 10% pueden deberse al cambio que experimenta la viscosidad de la disolución.

Tabla IV-43. Valores de los diámetros medios y la velocidad media de los aerosoles primarios obtenidos con el nebulizador NFB ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$).

Disolución	$pD_{3,2}$ (μm)	$pD_{4,3}$ (μm)	pV_{media} (m s^{-1})
H ₂ O	9.54	13.23	37.12
HNO ₃ 2%	9.44	12.94	36.69
HNO ₃ 10%	9.34	12.95	36.51
H ₂ SO ₄ 2%	9.62	13.24	36.59
H ₂ SO ₄ 10%	9.92	14.11	35.88

IV.2.4.2. Evaluación de la geometría de la cámara de nebulización

Como se ha comentado en el apartado "I.2.3. Cámaras de nebulización", el diseño de la cámara de nebulización determinará el tipo de procesos, y su intensidad, que actúan en su interior modificando las características del aerosol. Como consecuencia de ello, las características de los aerosoles terciarios varían dependiendo de la geometría de la cámara de nebulización utilizada.

Al mismo tiempo, la cámara de nebulización juega un papel muy importante en los efectos de matriz causados por la presencia de ácidos inorgánicos [327,350,422,424,425]. La magnitud del efecto de los ácidos es diferente dependiendo de su geometría (*e.g.*, el efecto de los ácidos es mayor para la asociación de un nebulizador neumático concéntrico con una cámara de nebulización de doble paso tipo Scott que con una cámara de simple paso [422] o ciclónica [327,350]). No obstante, se debe tener en cuenta que el efecto negativo de los ácidos minerales también depende en gran medida del tipo de nebulizador utilizado y de las condiciones instrumentales del ICP-OES (*e.g.*, potencia RF) [422].

En el presente estudio se ha evaluado el comportamiento de cinco geometrías diferentes de cámara de nebulización (Tracey, TraSt50; Twister, TwSt50; doble paso tipo Scott, Scott DP; paso simple con bola de impacto, SPBI y; paso simple, SP), todas ellas fabricadas en vidrio y asociadas al nebulizador NBF.

IV.2.4.2.1. Caracterización de los aerosoles terciarios

Las medidas de las distribuciones de tamaño se realizaron con el analizador de partículas por efecto Doppler (PDPA) en el eje central del aerosol a una distancia de 5 mm desde la salida de cada cámara de nebulización. La caracterización de los aerosoles terciarios se ha realizado mediante el estudio de las distribuciones de

tamaño de gota de los aerosoles terciarios referidas al número de partículas, sus diámetros medios $tD_{3,2}$ y $tD_{4,3}$ y su velocidad media tV_{media} .

Las condiciones de trabajo del NFB han sido para todo el estudio 0.20 mL min^{-1} de caudal líquido y 0.70 L min^{-1} de caudal gaseoso.

La Figura IV.2-16 muestra las tDTGs obtenidas con el nebulizador NFB asociado a cuatro geometrías de cámara de nebulización. Las medidas con la cámara de nebulización Scott DP no pudieron realizarse por problemas de espacio en la zona de medida ya que resultaba imposible colocar la cámara en su posición normal de trabajo (cámara en posición horizontal con la salida vertical del aerosol).

La cámara de nebulización SPBI proporciona una tDTG ligeramente más monodispersa y con un mayor contenido en gotas pequeñas que el resto de las cámaras, seguida de las cámaras SP, TwSt50 y TraSt50. No obstante, se debe tener en cuenta que cuanto mayor es el cambio que experimenta el aerosol primario al atravesar la cámara mayor será la pérdida de muestra en el interior de la misma. Por lo tanto, la cámara SPBI probablemente presente un transporte de analito menor y, como consecuencia, una menor sensibilidad.

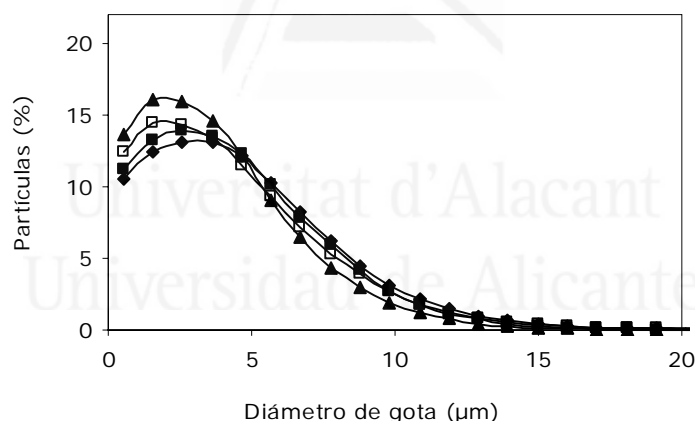


Figura IV.2-16. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles terciarios obtenidos con el NFB asociado a diferentes geometrías de cámaras de nebulización: \blacklozenge , TraSt50; \blacksquare , TwSt50; \blacktriangle , SPBI; \square , SP ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$). Disolvente: agua.

La finura del aerosol terciario podría deberse a que las superficies de impacto y una trayectoria tortuosa del aerosol producen un mayor efecto de filtrado sobre las gotas. Los valores de los diámetros medios y las velocidades medias de todos los aerosoles terciarios obtenidos se recogen en la Tabla VI-44. La cámara SPBI proporciona los menores valores de $tD_{3,2}$ y $tD_{4,3}$, seguida de la cámara TwSt50 y de las cámaras TraSt50 y SP, las cuales proporcionan aerosoles terciarios más gruesos.

Tabla IV-44. Valores de los diámetros medios y la velocidad media de los aerosoles terciarios obtenidos con el nebulizador NFB asociado a diferentes geometrías de cámaras de nebulización ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$). Disolvente: agua.

Cámara de nebulización	$tD_{3,2}$ (μm)	$tD_{4,3}$ (μm)	tV_{media} (m s^{-1})
TraSt50	9.49	12.03	0.088
TwSt50	8.74	10.88	0.107
SPBI	7.95	10.12	0.092
SP	9.56	12.71	0.236

La cámara TraSt50, si bien no proporciona los diámetros más pequeños ni la tDTG más monodispersa, sí posee la tV_{media} menor (Tabla IV-44). Esta propiedad resulta muy importante en técnicas de ICP ya que la velocidad del aerosol terciario determinará el tiempo de residencia del analito en el plasma y, por tanto, el tiempo disponible para que las gotas sufran los procesos de desolvatación-vaporización-atomización-ionización.

La cámara SP presenta una velocidad del aerosol terciario muy superior al resto. Esto puede resultar perjudicial en técnicas de ICP.

Comparando las velocidades del aerosol primario (Tabla IV-43) y del aerosol terciario (Tabla IV-44) puede observarse el importante efecto que tiene la cámara de nebulización en este parámetro. Por lo tanto, puede afirmarse que la cámara de nebulización no es solo un filtro de tamaños de gota, si no también de velocidades (*i.e.*, un filtro del momento de las gotas [272]).

El estudio de las características de los aerosoles terciarios proporciona una idea del efecto que tiene la presencia de los ácidos sobre el transporte y el filtrado del aerosol primario a través de la cámara de nebulización utilizada. Publicaciones anteriores indican que un aumento de la concentración del ácido produce una disminución en el tamaño medio del aerosol terciario [327,350,421]. Este hecho se atribuye al aumento de la densidad de la disolución nebulizada al aumentar la concentración del ácido. Dos gotas con el mismo tamaño pero con densidad diferente presentan inercias diferentes (pesos diferentes) y, por tanto, la gota con mayor densidad tiene menor probabilidad de atravesar la cámara de nebulización [421].

La Figura IV.2-17 muestra las tDTGs obtenidas con cada una de las geometrías de cámaras de nebulización evaluadas para los dos tipos de ácido y sus dos concentraciones. Aparentemente, las distribuciones obtenidas con cada geometría de cámara se solapan para todas las disoluciones estudiadas. Sin embargo, si se observan las distribuciones con detalle se aprecia que las tDTGs son ligeramente más monodispersas cuando se nebuliza la disolución totalmente acuosa. Este hecho se observa de forma algo más marcada para las cámaras que obligan al aerosol a realizar un camino más tortuoso y que, por tanto, el efecto de filtrado del aerosol es mayor

(i.e., TwSt50 y SPBI). La cámara SPBI presenta las tDTG ligeramente más monodispersas que el resto de cámaras evaluadas para todas las disoluciones estudiadas.

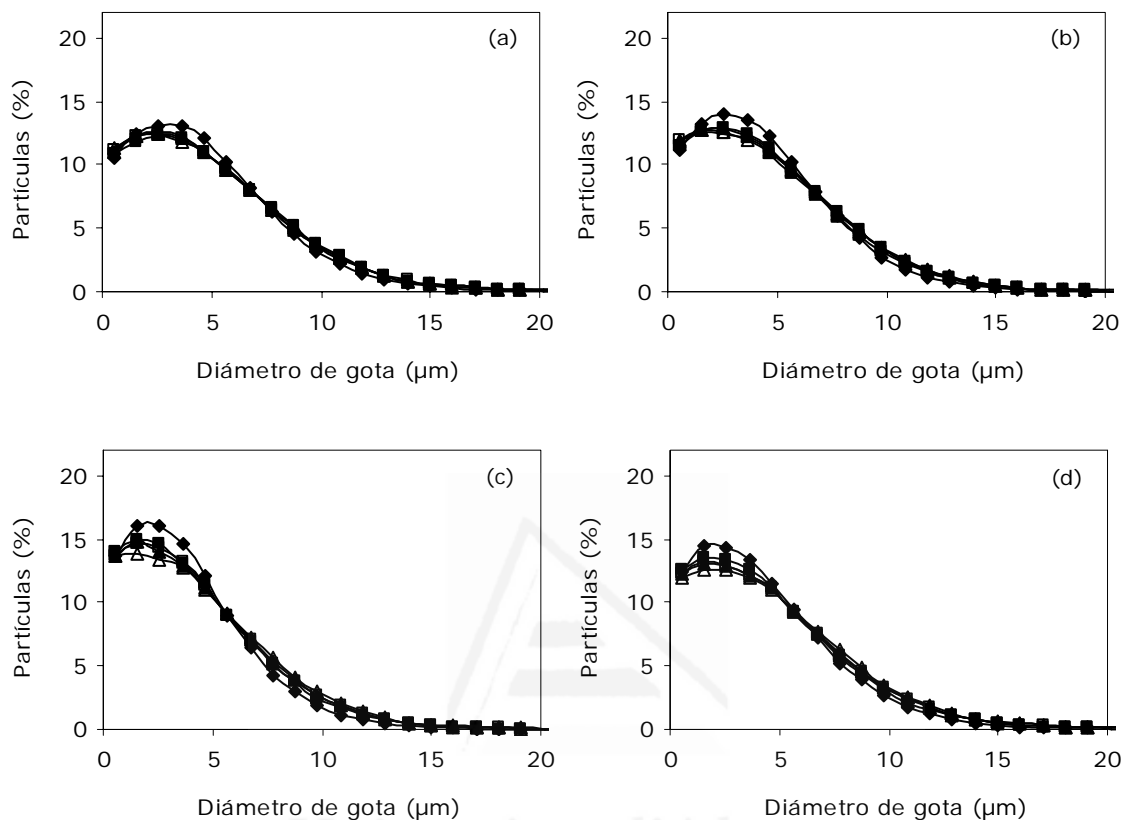


Figura IV.2-17. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles terciarios obtenidos con el NFB asociado a diferentes geometrías de cámara de nebulización: (a) TraSt50; (b) TwSt50; (c) SPBI; (d) SP. \blacklozenge , H_2O ; \blacksquare , 2% HNO_3 ; \square , 10% HNO_3 ; \blacktriangle , 2% H_2SO_4 ; \triangle , 10% H_2SO_4 ($Q_g = 0.70 L min^{-1}$, $Q_l = 0.20 mL min^{-1}$).

En las Tablas IV-45 y IV-46 se muestran los valores de los $tD_{3,2}$ y $tD_{4,3}$, respectivamente, para todas las cámaras y disoluciones estudiadas. En general, los valores obtenidos con cada cámara son muy similares para todas las disoluciones estudiadas. Las cámaras podrían agruparse en dos grupos en base a la intensidad del filtrado del tamaño aerosol: (i) TwSt50 y SPBI, las cuales muestran un mayor efecto de filtrado sobre el aerosol obteniéndose menores valores de los diámetros medios y; (ii) TraSt50 y SP, las cuales muestran un menor filtrado sobre el aerosol obteniéndose mayores valores de los diámetros medios. Sin embargo, los valores de la V_{media} (Tabla IV-47) indican que la cámara TraSt50 proporciona un aerosol terciario con una velocidad similar a las cámaras TwSt50 y SPBI, lo cual es debido probablemente a la trayectoria del aerosol establecida en su interior (i.e., ciclón), la cual ejerce un mayor efecto de filtrado sobre la velocidad que la trayectoria simple de la cámara SP.

Tabla IV-45. Valores de los $tD_{3,2}$ obtenidos con el nebulizador NFB asociado a diferentes geometrías de cámara de nebulización ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$).

Disolución	$tD_{3,2} (\mu\text{m})$			
	TraSt50	TwSt50	SPBI	SP
H ₂ O	9.49	8.74	7.95	9.56
HNO ₃ 2%	10.22	9.59	8.81	10.18
HNO ₃ 10%	10.12	9.49	9.13	10.23
H ₂ SO ₄ 2%	10.15	9.87	9.23	10.35
H ₂ SO ₄ 10%	10.03	9.96	9.31	10.42

Tabla IV-46. Valores de los $tD_{4,3}$ obtenidos con el nebulizador NFB asociado a diferentes geometrías de cámara de nebulización ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$).

Disolución	$tD_{4,3} (\mu\text{m})$			
	TraSt50	TwSt50	SPBI	SP
H ₂ O	12.03	10.88	10.12	12.71
HNO ₃ 2%	12.90	12.00	11.05	13.53
HNO ₃ 10%	12.90	11.87	11.87	13.31
H ₂ SO ₄ 2%	12.97	12.71	11.91	13.49
H ₂ SO ₄ 10%	12.75	12.83	11.96	13.60

Tabla IV-47. Valores de la tV_{media} obtenidos con el nebulizador NFB asociado a diferentes geometrías de cámara de nebulización ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$).

Disolución	$tV_{media} (\text{m s}^{-1})$			
	TraSt50	TwSt50	SPBI	SP
H ₂ O	0.088	0.107	0.092	0.236
HNO ₃ 2%	0.083	0.097	0.094	0.255
HNO ₃ 10%	0.083	0.094	0.112	0.275
H ₂ SO ₄ 2%	0.080	0.100	0.097	0.290
H ₂ SO ₄ 10%	0.078	0.099	0.112	0.301

Contrariamente a lo observado en estudios anteriores [327,350,421], los aerosoles terciarios obtenidos con el nebulizador NFB proporcionan valores de $tD_{3,2}$ y $tD_{4,3}$ similares o ligeramente mayores cuando se introduce un ácido en la disolución. Stewart y Olesik [425,426] afirman que los procesos de evaporación juegan un papel fundamental en el comportamiento del aerosol cuando hay ácidos presentes en la disolución y, sobre todo, para aerosoles formados por gotas finas (hecho que se favorece al mismo tiempo por la presencia de dichos ácidos [327,350,428]). Este es el caso del nebulizador NFB el cual genera aerosoles muy finos (Figura IV.2-15). Sin embargo, la evaporación del disolvente disminuye cuando hay un ácido presente en la disolución. Por lo tanto, el fenómeno anterior podría explicarse en base a la intensidad de dos fenómenos contrapuestos que se producen cuando aumenta el contenido de un

ácido mineral en la disolución. Estos fenómenos son el aumento de la densidad de las gotas y la disminución de la evaporación del disolvente. Mientras que el primero tiende a eliminar gotas gruesas el segundo tiende a dejarlas en la corriente gaseosa. Los resultados obtenidos indican que la evaporación domina sobre las pérdidas inerciales (ya que el tamaño medio del aerosol aumenta con la concentración de ácido (Tablas IV-45 y IV-46)). Con la disolución totalmente acuosa domina completamente la evaporación por lo que se obtiene un aerosol más fino; sin embargo, con las disoluciones ácidas la evaporación de las gotas es menos intensa y el aerosol terciario es ligeramente más grueso.

IV.2.4.2.2. Transporte de analito

Los resultados obtenidos en la caracterización de los aerosoles terciarios indican que la presencia de ácidos inorgánicos en la muestra produce diferencias en el transporte y filtrado del aerosol en el interior de la cámara de nebulización, y probablemente, también en la cantidad de disolución que llega al plasma. Farino *et al.* [427] concluyeron que los efectos interferentes causados por altas concentraciones de ácidos inorgánicos están relacionados con el transporte de la disolución. Por ello, los dos parámetros principales utilizados para describir este fenómeno son las velocidades totales de aporte de disolvente (S_{tot}) y de analito (W_{tot}) al plasma. La tendencia general observada es una disminución de los parámetros de transporte cuando se aumenta la concentración de ácido [350,421,422,427].

En el presente estudio solo se muestran los resultados de las medidas de transporte de analito ya que las medidas de transporte de disolvente no pudieron completarse debido a la imposibilidad para disponer de las cámaras de nebulización a evaluar. Normalmente, la tendencia observada para el W_{tot} es la misma que para el S_{tot} [87,96]. Por tanto, en base a los resultados obtenidos de W_{tot} se puede suponer la misma tendencia para ambas magnitudes.

La señal analítica que se obtiene finalmente debe ser proporcional a la masa de analito que llega al plasma por unidad de tiempo. Por lo tanto, el transporte de analito es un parámetro muy importante para discernir si la masa de analito disponible para generar la señal cambia con la presencia de ácidos en la disolución. La Tabla IV-48 recoge los valores de W_{tot} obtenidos con el nebulizador NFB asociado a las cinco geometrías de cámara de nebulización evaluadas y para todas las disoluciones estudiadas.

Tabla IV-48. Valores de W_{tot} obtenidos con el nebulizador NFB asociado a diferentes geometrías de cámara de nebulización ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$).

Disolución	W_{tot} ($\mu\text{g min}^{-1}$)				
	TraSt50	TwSt50	Scott DP	SPBI	SP
H ₂ O	15.64	13.19	9.87	8.17	12.16
HNO ₃ 2%	15.77	12.82	9.38	7.82	12.19
HNO ₃ 10%	15.12	12.81	10.31	7.52	11.09
H ₂ SO ₄ 2%	15.46	12.90	10.20	7.85	11.84
H ₂ SO ₄ 10%	14.42	12.03	8.96	7.01	9.10

Cuando se nebuliza la disolución totalmente acuosa, el orden de las cámaras evaluadas de mayor a menor W_{tot} es: TraSt50 > TwSt50 \geq SP > Scott DP > SPBI. La cámara TraSt50 es la que proporciona el mayor transporte de analito. El menor W_{tot} se obtiene con la cámara SPBI ya que el efecto de filtrado del aerosol es mucho mayor debido a la presencia de la superficie de impacto. La cámara TwSt50 presenta un valor de W_{tot} mayor que la cámara SP, hecho que resulta extraño ya que la cámara TwSt50 obliga al aerosol a recorrer un camino más tortuoso. No obstante, la forma cónica de la cámara SP (ver Figura I.2-41) junto a la mayor velocidad del aerosol a lo largo de su trayectoria (*i.e.*, la velocidad del aerosol a la salida de la cámara es de 0.236 m s^{-1} y 0.107 m s^{-1} para las cámaras SP y TwSt50, respectivamente) favorece la eliminación de las gotas gruesas que se sitúan preferentemente en la periferia del cono del aerosol lo que puede reducir de forma importante la cantidad de muestra que atraviesa la cámara.

Con la cámara Scott DP se obtienen valores de W_{tot} anómalos lo que probablemente sea debido a un error experimental. Por ejemplo, la tendencia mostrada con el ácido nítrico no concuerda con estudios anteriores donde se concluía que la cámara Scott DP presentaba un mayor efecto interferente de dicho ácido con un menor transporte de analito que las cámaras ciclónicas [327,350] o de paso simple [422].

En base a los valores de W_{tot} obtenidos, la geometría de cámara de nebulización Tracey (ciclónica) parece ser la más adecuada para trabajar asociada con el nebulizador NFB. Esta conclusión debe confirmarse con el estudio del comportamiento analítico en ICP-OES.

En general, para todas las geometrías de cámara de nebulización evaluadas no se observa una variación significativa en los valores de W_{tot} obtenidos con las disoluciones de agua, 2% HNO₃ y 2% H₂SO₄. El porcentaje de variación del W_{tot} con respecto al agua cuando se nebuliza la disolución de HNO₃ al 2% es de -1%, 3%, 5%, 4% y 0% para las cámaras TraSt50, TwSt50, Scott DP, SPBI y SP, respectivamente. En el caso de la disolución H₂SO₄ al 2% los porcentajes de variación de los valores de

W_{tot} con respecto a la disolución totalmente acuosa son de 1%, 2%, -3%, 4% y 3% para las cámaras TraSt50, TwSt50, Scott DP, SPBI y SP, respectivamente.

Al aumentar la concentración del ácido HNO_3 hasta el 10% los valores de W_{tot} obtenidos con todas las cámaras disminuyen ligeramente relativos al agua, pero especialmente para las cámaras SPBI y SP. El porcentaje de variación de los valores de W_{tot} con respecto al agua cuando se nebuliza la disolución de HNO_3 al 10% es de 3%, 3%, -4%, 8% y 9% para las cámaras TraSt50, TwSt50, Scott DP, SPBI y SP, respectivamente. Sin embargo, con la disolución de H_2SO_4 al 10% los valores de W_{tot} disminuyen de forma más importante para todas las geometrías evaluadas. El porcentaje de variación del W_{tot} , con respecto al agua, cuando se nebuliza la disolución de H_2SO_4 al 10% es del 8%, 9%, 9%, 14% y 25% para las cámaras TraSt50, TwSt50, Scott DP, SPBI y SP, respectivamente.

El comportamiento diferente de los ácidos nítrico y sulfúrico se debe al cambio diferente que experimentan las propiedades físicas de la disolución con cada uno de ellos. Estos ácidos pertenecen a dos grupos diferentes, los que producen una disminución en los valores de W_{tot} a concentraciones incluso menores al 5% en masa (H_2SO_4 , H_3PO_4) y los que no producen dicha disminución hasta concentraciones cercanas al 30% en masa (HNO_3 , HCl , $HClO_4$) [421,422].

En base a los resultados obtenidos en el transporte de analito cabe esperar que las geometrías de cámara que sufrirán menor efecto interferente por la presencia de un ácido inorgánico sean las de las cámaras Tracey y Twister.

IV.2.4.2.3. Comportamiento analítico en ICP-OES

La presencia de ácidos inorgánicos en la disolución a analizar mediante técnicas de ICP generalmente produce una reducción de la señal relativa a la obtenida en ausencia de los mismos [421-423,428]. Además de los efectos en el sistema de introducción de muestras, comentados en los apartados anteriores, la presencia de ácidos también puede modificar las características térmicas del plasma [421,422].

En el presente apartado se ha evaluado: (i) la geometría de cámara de nebulización que asociada con el nebulizador "Flow Blurring" proporciona un mejor comportamiento analítico y; (ii) el efecto de los ácidos nítrico y sulfúrico en cuatro concentraciones (2%, 5%, 10% y 15%) sobre la señal en ICP-OES para todas las asociaciones NFB-cámara de nebulización. La Tabla IV-49 muestra las condiciones de funcionamiento del ICP-OES utilizadas. Las características de la línea de emisión estudiada (Mn II, 257.610 nm) pueden consultarse en la Tabla III-12. La concentración del analito en todas las disoluciones utilizadas fue de 2 mg L⁻¹. El

nebulizador NFB fue conectado directamente al espectrómetro para el suministro de argón.

Tabla IV-49. *Condiciones instrumentales del ICP-OES.*

Condiciones instrumentales	Valor
Caudal plasmógeno (L min ⁻¹)	15
Caudal intermedio (L min ⁻¹)	0.2
Caudal de nebulización (L min ⁻¹)	0.70
Potencia RF (W)	1300
Frecuencia nominal (MHz)	40
Caudal líquido (mL min ⁻¹)	0.20
Cámara de nebulización	Variable
Tiempo de integración (s)	0.1
Tiempo de medida (s)	1
Modo de medida	Radial/Axial
Altura de observación en radial	14 ⁽¹⁾

⁽¹⁾Distancia a partir de la parte superior de la bobina.

Los valores del caudal de nebulización y de la altura de observación utilizados han sido optimizados tomando como criterio de la optimización el obtener una buena sensibilidad y precisión para un gran número de elementos para dos disoluciones multielementales de 2 mg L⁻¹ en 5 % HNO₃ y 5% H₂SO₄.

Intensidad neta

En la Figura IV.2-18 se muestra la intensidad neta relativa de la línea de emisión Mn II (257.610 nm) obtenida con todas las cámaras evaluadas, ambos ácidos y las concentraciones del 2%, con respecto a la intensidad neta para la misma línea de emisión obtenida con el sistema NFB-TraSt50 y la disolución de HNO₃ al 2%. Esta disolución se ha tomado como referencia ya que es el tipo de ácido y la concentración mínima normalmente utilizados para estabilizar los analitos en disolución. Además, en una evaluación previa no se observó efecto interferente sobre la señal medida en ICP-OES con respecto a una disolución totalmente acuosa. La cámara TraSt50 se ha seleccionado como referencia ya que es la que se proporciona con el instrumento de ICP-OES empleado en el presente trabajo.

La secuencia de las intensidades netas obtenidas en función del tipo de cámara es similar para ambos ácidos en una concentración del 2% (Figura IV.2-18). La cámara TraSt50 asociada al nebulizador NFB es la que proporciona una mayor señal tanto con el ácido HNO₃ como con el H₂SO₄. Le siguen las cámaras TwSt50, SP, Scott DP y por último la SPBI. Dicha secuencia se ajusta perfectamente a las velocidades totales de transporte de analito al plasma, siendo la cámara TraSt50 la que proporciona los mayores valores de W_{tot} (Tabla IV-48) y, consiguientemente, de

intensidad neta (Figura IV.2-18). Además, esta cámara de nebulización proporciona un aerosol terciario de unas características muy favorables (*i.e.*, una gran cantidad del aerosol terciario está contenido en gotas menores de 10 μm (Figura IV.2-17(a)) y, también, es el más lento de todos (Tabla IV-47)).

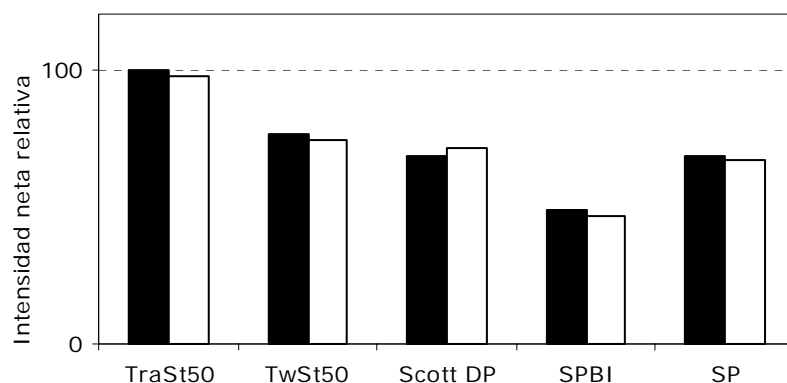


Figura IV.2-18. Intensidad neta relativa para todas las cámaras evaluadas con respecto a la obtenida con el sistema NFB-TraSt50 y la disolución de HNO₃ al 2%. ■, 2% HNO₃; □, 2% H₂SO₄. Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

El mismo estudio se realizó en el modo de observación axial. El resultado fue un aumento de la intensidad neta similar para todas las cámaras de nebulización exceptuando la cámara SP la cual experimenta un aumento de la señal mucho mayor al resto de cámaras. Dicho aumento en señal la sitúa dentro de la secuencia de intensidades netas obtenidas en función del tipo de cámara por delante de la Scott DP. Este comportamiento puede relacionarse con la tV_{media} obtenida con la asociación NFB-SP (Tabla IV-47). A la altura de observación seleccionada en el modo radial (*i.e.*, 14 mm) las gotas no han sufrido los procesos en un grado adecuado debido a la elevada tV_{media} . Sin embargo, como en el modo axial se recoge la señal a lo largo de todo el eje del plasma, la señal medida es un valor más fiel a la cantidad de analito que realmente llega al plasma concordando con los valores de W_{tot} obtenidos (Tabla IV-48).

En la evaluación del efecto interferente provocado por el ácido HNO₃ con todas las geometrías de cámara asociadas al nebulizador NFB (Figura IV.2-19(a)) se observa que apenas existe interferencia con dicho ácido para las cámaras TraSt50 y TwSt50 hasta una concentración del 15%. El factor de interferencia FI_n (factor de reducción de la intensidad neta con respecto a la obtenida para la disolución de concentración al 2% del ácido correspondiente, $(I_{\text{net}}[\% \text{ ácido}]/I_{\text{net}}[2\% \text{ ácido}]*100)$) para ambas geometrías es despreciable hasta una concentración del 5%, y para las concentraciones del 10% y 15% la señal medida se reduce tan solo un 3% y un 2% para la cámara TraSt50 y un 4% y 5% para la cámara TwSt50, respectivamente. Con

las geometrías de cámara SP y SPBI el efecto interferente es más acusado con la disolución del 15% de HNO_3 , alcanzando un FIn del 8% y 9%, respectivamente. La cámara Scott DP es la que presenta el mayor efecto interferente variando el FIn entre un 6-14% para todas las concentraciones de HNO_3 estudiadas.

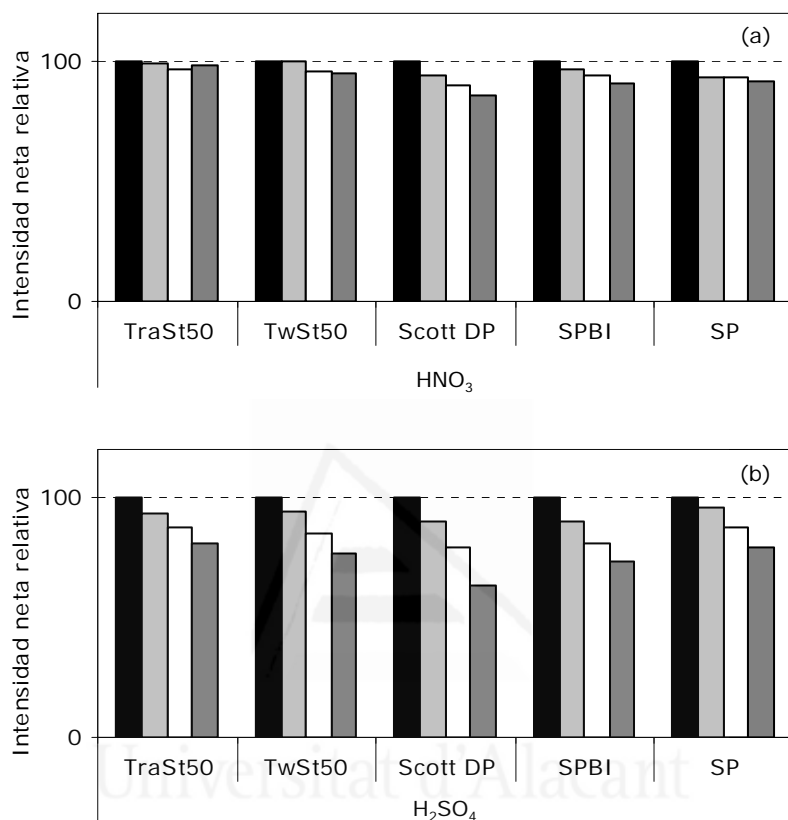


Figura IV.2-19. Intensidad neta relativa para todas las cámaras evaluadas con respecto a la obtenida con cada sistema y la disolución de ácido correspondiente al 2%. (a) HNO_3 ; (b) H_2SO_4 . ■, 2%; ■, 5%; □, 10%; ■, 15%. Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

En la evaluación del ácido H_2SO_4 (Figura IV.2-19(b)) se observa que el efecto interferente provocado por la presencia de este tipo de ácido en concentraciones mayores al 2% es mucho mayor que para el HNO_3 para todas las geometrías de cámara (*i.e.*, se observa una mayor reducción de la intensidad neta). En este caso, las cámaras TraSt50, TwSt50 y SP presentan una reducción similar en la señal. Los FIn alcanzados para las disoluciones con el 5%, 10% y 15% de H_2SO_4 son 6%, 13% y 19% para la asociación NFB-TraSt50; 5%, 15% y 23% para la asociación NFB-TwSt50 y 4%, 12% y 21% para la asociación NFB-SP, respectivamente. La siguiente geometría con un mayor efecto de interferencia es la SPBI con valores de FIn del 10%, 19% y 26%, para las mismas concentraciones de H_2SO_4 , respectivamente. La cámara

Scott DP presenta nuevamente la mayor reducción de la señal obteniéndose para la disolución de H_2SO_4 al 15% un FI_n del 36%.

Anteriormente se ha comentado que el comportamiento en ICP-OES concuerda con el observado en el estudio del transporte de analito. La disminución de la señal observada con el aumento de la concentración del ácido HNO_3 coincide de manera bastante fiel con la reducción de los valores de W_{tot} . Sin embargo, dicha disminución es más significativa que la reducción del W_{tot} con las disoluciones del ácido H_2SO_4 . Canals *et al.* justifican este hecho en base a una reducción de la capacidad térmica del plasma [421].

Los efectos de los ácidos inorgánicos sobre las condiciones térmicas del plasma pueden separarse de los producidos sobre el sistema de introducción de muestras seleccionando condiciones de funcionamiento robustas que conducen a una relación de intensidad más o menos constante entre una línea de emisión iónica y otra atómica, y cuyo valor es mayor que 8. Las líneas normalmente utilizadas son Mg II (285.271 nm) y Mg I (280.271 nm). Unas condiciones robustas para el plasma se alcanzan normalmente con una potencia RF elevada ($> 1200 \text{ W}$) y bajos caudales gaseosos de nebulización (normalmente $\leq 0.7 \text{ L min}^{-1}$, no obstante, este valor puede variar dependiendo del diámetro interno del tubo inyector). Bajo estas condiciones robustas, las características térmicas del plasma (*i.e.*, condiciones de ionización y excitación) se consideran constantes y el efecto de los ácidos se puede atribuir fundamentalmente al sistema de introducción de muestras (*i.e.*, generación y transporte del aerosol) [422,424,426]. Las condiciones de funcionamiento seleccionadas en el presente trabajo cumplían estos requisitos y los valores para la relación Mg II/Mg I fueron superiores a 8, variando entre 8.5 y 9.5 para todas las condiciones evaluadas. Sin embargo, los resultados obtenidos con el ácido H_2SO_4 muestran que la reducción en la intensidad es mayor que la observada con los valores de W_{tot} . Recientemente, Tognoni *et al.* [429] han demostrado que la relación Mg II/Mg I puede utilizarse para estimar la robustez del plasma, pero no es correcta para la evaluación de la temperatura del mismo. Por lo tanto, una relación constante y mayor que 8 entre las líneas atómica e iónica de Mg realmente no asegura unas características térmicas del plasma invariables. Por ello, aunque los resultados del presente trabajo se han obtenido con una relación Mg II/Mg I constante y mayor que 8, posiblemente el ácido sulfúrico modifique la temperatura del plasma.

El estudio del efecto interferente de los ácidos sobre la señal medida en ICP-OES en el modo axial proporciona las mismas tendencias y conduce a las mismas conclusiones obtenidas en el modo radial. El efecto de reducción de la señal debido a los ácidos nítrico y sulfúrico es muy similar en ambos modos de medida (radial y axial).

No obstante, se observa que el efecto de interferencia del ácido HNO₃ es ligeramente mayor en visión axial, entre un 2% y un 5% para todas las geometrías evaluadas.

Precisión

En general, todas las geometrías de cámara de nebulización evaluadas en asociación con el nebulizador NFB presentan una buena precisión (Tabla IV-50) para todas las disoluciones estudiadas. Los valores de RSD se encuentran entre 0.2% y 1.7% para todas las condiciones evaluadas. El aumento en la concentración de ambos ácidos no produce ningún efecto negativo en la precisión.

Tabla IV-50. Valores de la RSD obtenidos con el NFB asociado a diferentes geometrías de cámara de nebulización. Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

Ácido	Concentración	RSD (%)				
		TraSt50	TwSt50	Scott DP	SPBI	SP
HNO ₃	2%	1.0	1.1	0.6	0.4	1.5
	5%	1.1	0.5	0.2	0.5	1.2
	10%	0.5	1.1	0.6	1.4	0.8
	15%	1.1	0.7	0.5	1.2	1.1
H ₂ SO ₄	2%	0.7	0.5	1.3	1.1	0.6
	5%	0.4	0.5	0.2	1.3	0.6
	10%	0.7	0.7	0.5	1.7	0.7
	15%	1.3	0.4	0.5	0.6	1.3

En el modo de observación axial la precisión mejora igualmente para todas las geometrías. En general, los valores de RSD están por debajo del 1% para todas las medidas realizadas.

Límites de detección

En la Tabla IV-51 se muestran los valores de los límites de detección obtenidos con todas las geometrías de cámara de nebulización evaluadas en el modo de observación radial para las disoluciones al 2% de HNO₃ y H₂SO₄.

Con la disolución al 2% de HNO₃ las cámaras SPBI y SP presentan LD mayores que el resto de cámaras evaluadas. Las cámaras TwSt50 y Scott DP presentan valores de LD similares y el menor valor de LD se obtiene con la cámara TraSt50.

Con la disolución de H₂SO₄ los valores de LD obtenidos empeoran, respecto a los valores obtenidos con el HNO₃, para las cámaras Scott DP y SPBI.

Tabla IV-51. Valores de los LD obtenidos con el NFB asociado a diferentes geometrías de cámara de nebulización. Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

Ácido	Concentración	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)				
		TraSt50	TwSt50	Scott DP	SPBI	SP
HNO ₃	2%	1.42	1.97	1.88	2.45	2.53
H ₂ SO ₄	2%	1.56	2.22	5.03	3.83	2.21

El valor de LD obtenido en modo axial con la cámara TraSt50 y la disolución de HNO₃ al 2% es prácticamente igual al obtenido en modo radial; sin embargo, con el resto de geometrías de cámara evaluadas aumenta entre 1.5 y 3.3 veces. Con la disolución de H₂SO₄ al 2%, el LD obtenido en observación axial se mantiene para las geometrías Tracey, Twister y Scott, pero aumenta ligeramente para SP y SPBI.

Como conclusión general a partir de los resultados obtenidos durante la evaluación realizada sobre las diferentes geometrías de cámara de nebulización, se podría afirmar que la geometría de cámara de nebulización Tracey es la más apropiada para el nebulizador NFB.

IV.2.4.3. Evaluación del volumen interno de la cámara de nebulización

En el presente apartado se ha evaluado la influencia del volumen interno de las cámaras de nebulización sobre el efecto de filtrado del aerosol y sobre la magnitud de la interferencia de los ácidos inorgánicos. Los volúmenes estudiados son 50 mL, 44 mL y 20 mL con cámaras de nebulización de geometría Tracey y Twister. Todas las cámaras están fabricadas en vidrio y se han evaluado asociadas al nebulizador NFB.

Las condiciones de trabajo para la medida de todos los parámetros estudiados (*i.e.*, distribuciones de tamaño de gota y parámetros significativos de los aerosoles terciarios, transporte de analito y comportamiento analítico) son las mismas que las utilizadas en el apartado IV.2.4.2.

IV.2.4.3.1. Caracterización de los aerosoles terciarios

La Figura IV.2-20 muestra las tDTGs obtenidas con el nebulizador NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey con volúmenes internos de 50 mL, 44 mL y 20 mL. En dicha figura se observa que una disminución en el volumen interno de la

cámara de nebulización no produce ninguna modificación significativa en las características de los aerosoles terciarios. Este hecho se confirma con los valores de los diámetros $tD_{3,2}$ y $tD_{4,3}$ (Tabla IV-52), los cuales son muy similares para los tres volúmenes internos evaluados.

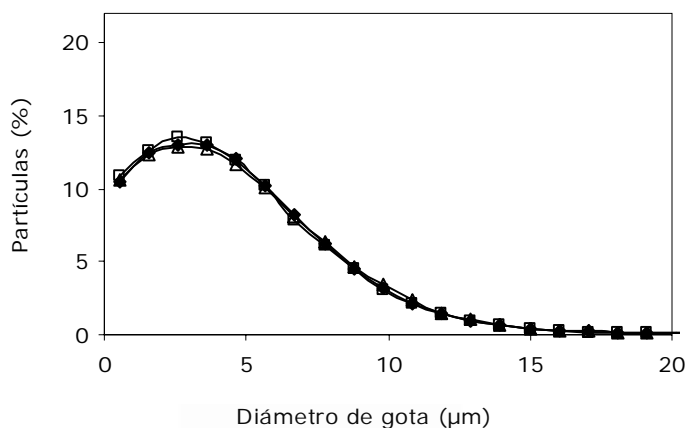


Figura IV.2-20. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles terciarios obtenidos con el NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey de diferentes volúmenes internos: ◆, TraSt50; □, TraSt44; △, TraSt20 ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$). Disolvente: agua.

En la Tabla IV-52 también se incluyen los valores de la tV_{media} . Las cámaras TraSt50 y TraSt44 presentan una velocidad muy similar, sin embargo, parece que la reducción del volumen interno a 20 mL reduce ligeramente la velocidad del aerosol terciario.

Tabla IV-52. Valores de los diámetros medios y la velocidad media de los aerosoles terciarios obtenidos con el nebulizador NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey de diferentes volúmenes internos ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$). Disolvente: agua.

Cámara de nebulización	$tD_{3,2}$ (μm)	$tD_{4,3}$ (μm)	tV_{media} (m s^{-1})
TraSt50	9.49	12.03	0.088
TraSt44	9.65	12.57	0.092
TraSt20	9.79	12.55	0.074

En la Figura IV.2-21 se observa que la presencia tanto de HNO_3 como de H_2SO_4 , hasta una concentración del 10%, no tiene ningún efecto significativo sobre las tDTGs de las cámaras Tracey con volúmenes internos de 50 mL, 44 mL y 20 mL.

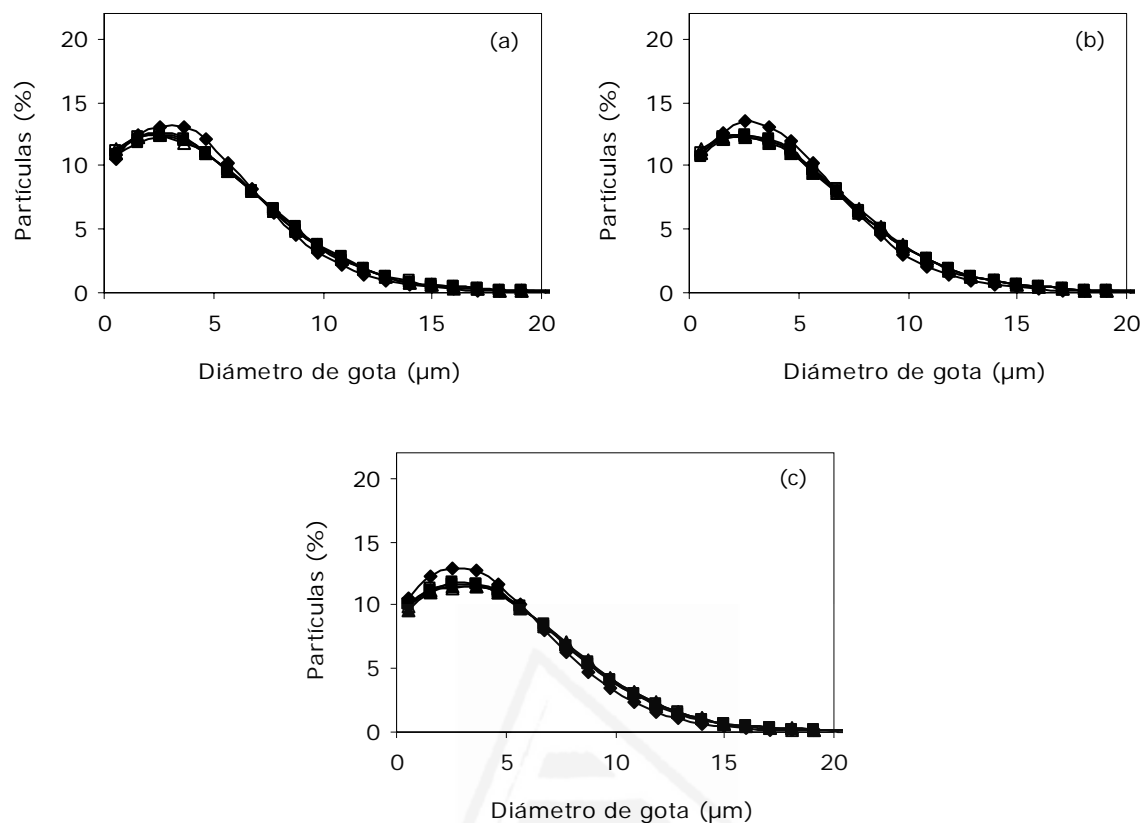


Figura IV.2-21. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles terciarios obtenidos con el NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey de diferentes volúmenes internos: (a) TraSt50; (b) TraSt44; (c) TraSt20. \blacklozenge , H_2O ; \blacksquare , 2% HNO_3 ; \square , 10% HNO_3 ; \blacktriangle , 2% H_2SO_4 ; \triangle , 10% H_2SO_4 ($Q_g = 0.70 L min^{-1}$, $Q_l = 0.20 mL min^{-1}$).

La disminución en el volumen interno de las cámaras de nebulización con geometría Tracey no produce cambios significativos en los valores de los diámetros $tD_{3,2}$ y $tD_{4,3}$ (Tablas IV-53 y IV-54, respectivamente) cuando se nebulizan las disoluciones de los ácidos nítrico y sulfúrico en concentraciones de 2% y 10%. Únicamente, la presencia de ambos ácidos conduce a un ligero aumento del tamaño medio del aerosol terciario con respecto a la disolución totalmente acuosa. Como se ha comentado anteriormente (apartado IV.2.4.2.1.), este fenómeno puede deberse a la menor evaporación que sufren las gotas de las disoluciones ácidas.

En la Tabla IV-55 se recogen los valores de la tV_{media} . En general, con todas las disoluciones evaluadas, la cámara TraSt20 genera aerosoles terciarios más lentos, mientras que la cámara TraSt44 los genera ligeramente más rápidos.

Tabla IV-53. Valores de los $tD_{3,2}$ obtenidos con el nebulizador NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey de diferentes volúmenes internos ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$).

Disolución	$tD_{3,2} (\mu\text{m})$		
	TraSt50	TraSt44	TraSt20
H ₂ O	9.49	9.65	9.79
HNO ₃ 2%	10.22	10.50	10.46
HNO ₃ 10%	10.12	10.19	10.40
H ₂ SO ₄ 2%	10.15	10.64	10.78
H ₂ SO ₄ 10%	10.03	10.42	10.63

Tabla IV-54. Valores de los $tD_{4,3}$ obtenidos con el nebulizador NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey de diferentes volúmenes internos ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$).

Disolución	$tD_{4,3} (\mu\text{m})$		
	TraSt50	TraSt44	TraSt20
H ₂ O	12.03	12.57	12.55
HNO ₃ 2%	12.90	13.73	13.34
HNO ₃ 10%	12.90	13.12	13.10
H ₂ SO ₄ 2%	12.97	14.87	13.85
H ₂ SO ₄ 10%	12.75	13.57	13.66

Tabla IV-55. Valores de la tV_{media} obtenidos con el nebulizador NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey de diferentes volúmenes internos ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$).

Disolución	$tV_{media} (\text{m s}^{-1})$		
	TraSt50	TraSt44	TraSt20
H ₂ O	0.088	0.092	0.074
HNO ₃ 2%	0.083	0.098	0.073
HNO ₃ 10%	0.083	0.095	0.077
H ₂ SO ₄ 2%	0.080	0.110	0.077
H ₂ SO ₄ 10%	0.078	0.101	0.078

Este mismo estudio se realizó con las cámaras de nebulización Twister fabricadas en vidrio y con volúmenes internos de 50 mL, 44 mL y 20 mL. Los resultados mostraron los mismos comportamientos y tendencias que con el diseño Tracey a excepción del parámetro tV_{media} cuyos valores para todas las disoluciones estudiadas eran similares para los tres volúmenes internos de cámaras Twister.

La reducción del volumen interno de las cámaras basadas en las geometrías Tracey y Twister no produce cambios importantes sobre los aerosoles terciarios cuando se utilizan asociadas al nebulizador NFB. Para seleccionar el volumen interno de cámara de nebulización idóneo en asociación con el nebulizador NFB hace falta completar la evaluación estudiando el transporte de analito y el comportamiento analítico en ICP-OES.

IV.2.4.3.2. Transporte de analito

La Tabla IV-56 recoge los valores de W_{tot} obtenidos con el nebulizador NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey de diferentes volúmenes internos. Los valores de W_{tot} son similares para los tres volúmenes evaluados. La cámara TraSt44 muestra valores de W_{tot} ligeramente mayores, seguida de la TraSt20 y la TraSt50.

Tabla IV-56. Valores de W_{tot} obtenidos con el nebulizador NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey de diferentes volúmenes internos ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$).

Disolución	W_{tot} ($\mu\text{g min}^{-1}$)		
	TraSt50	TraSt44	TraSt20
H ₂ O	15.64	18.11	16.72
HNO ₃ 2%	15.77	17.57	16.24
HNO ₃ 10%	15.12	17.79	16.40
H ₂ SO ₄ 2%	15.46	17.44	15.73
H ₂ SO ₄ 10%	14.42	16.73	14.44

El aumento en la concentración del ácido H₂SO₄ produce una disminución en el valor de W_{tot} para las tres cámaras de nebulización. El porcentaje de variación del W_{tot} con respecto al agua cuando se nebuliza la disolución de H₂SO₄ al 10% es de 8%, 8% y 14% para las cámaras TraSt50, TraSt44 y TraSt20, respectivamente. Se observa que con una reducción importante del volumen interno de las cámaras Tracey mayor es el efecto de disminución del W_{tot} causado por el ácido sulfúrico.

El porcentaje de variación del W_{tot} con respecto al agua cuando se nebuliza la disolución de HNO₃ al 10% varía entre un 2% y un 3% para los tres volúmenes internos de cámara Tracey evaluados.

La Tabla IV-57 recoge los valores de W_{tot} obtenidos con el nebulizador NFB asociado a las cámaras de nebulización Twister de diferentes volúmenes internos. En general, todos los valores de W_{tot} son menores con las cámaras Twister que con las cámaras Tracey. La cámara TwSt20 presenta un transporte de analito menor que las cámaras TwSt50 y TwSt44 (cuyos W_{tot} son muy similares), por lo que se espera que la sensibilidad para dicha cámara también sea menor.

Al igual que con el diseño Tracey, un aumento en la concentración del ácido H₂SO₄ produce una disminución del W_{tot} . El porcentaje de variación del W_{tot} con respecto al agua cuando se nebuliza la disolución de H₂SO₄ al 10% es de 9%, 10% y 8% para las cámaras TwSt50, TwSt44 y TwSt20, respectivamente. Se observa que la presencia del ácido H₂SO₄ produce un efecto de reducción en el W_{tot} similar para los tres volúmenes internos cuando las cámaras están basadas en la geometría Twister.

El porcentaje de variación del W_{tot} con respecto al agua cuando se nebuliza la disolución de HNO_3 al 10% varía entre 2% y 4% para los tres volúmenes internos de cámara Twister evaluados.

Tabla IV-57. Valores de W_{tot} obtenidos con el nebulizador NFB asociado a las cámaras de nebulización Twister de diferentes volúmenes internos ($Q_g = 0.70 L min^{-1}$, $Q_l = 0.20 mL min^{-1}$).

Disolución	W_{tot} ($\mu g min^{-1}$)		
	TwSt50	TwSt44	TwSt20
H ₂ O	13.19	13.70	9.64
HNO ₃ 2%	12.82	13.30	9.12
HNO ₃ 10%	12.81	13.20	9.43
H ₂ SO ₄ 2%	12.90	13.29	9.25
H ₂ SO ₄ 10%	12.03	12.26	8.83

En base a los resultados obtenidos en el estudio del transporte de analito cabe esperar que el nebulizador NFB presente un comportamiento analítico similar para volúmenes internos que varían entre 50 mL y 20 mL cuando las cámaras están basadas en la geometría Tracey. Sin embargo, con cámaras de nebulización basadas en la geometría Twister el comportamiento analítico se espera que sea similar para volúmenes internos entre 50-44 mL, e inferior cuanto menor sea el volumen interno (20 mL).

El efecto de interferencia del ácido HNO_3 sobre la señal medida mediante ICP-OES se espera que sea despreciable para los tres volúmenes internos y ambos diseños de cámara, ya que la reducción observada sobre el parámetro W_{tot} es muy pequeña. Sin embargo, el efecto de interferencia causado por el ácido H_2SO_4 se espera más acusado para la cámara Tracey con un volumen interno pequeño (TraSt20) y similar para las tres cámaras Twister aunque se reduzca su volumen interno.

IV.2.4.3.3. Comportamiento analítico en ICP-OES

Intensidad neta

En la Figura IV.2-22 se muestra la intensidad neta relativa de la línea de emisión Mn II (257.610 nm) obtenida con las cámaras Tracey evaluadas, ambos ácidos y las concentraciones del 2%, con respecto a la intensidad neta para la misma línea de emisión obtenida con el sistema NFB-TraSt50 y la disolución de HNO_3 al 2%. Las cámaras TraSt50, TraSt44 y TraSt20 asociadas con el nebulizador NFB presentan una intensidad neta similar tanto con el ácido HNO_3 como con el H_2SO_4 . Por lo tanto, la reducción en el volumen interno en las cámaras de nebulización Tracey no produce ninguna variación significativa en términos de sensibilidad.

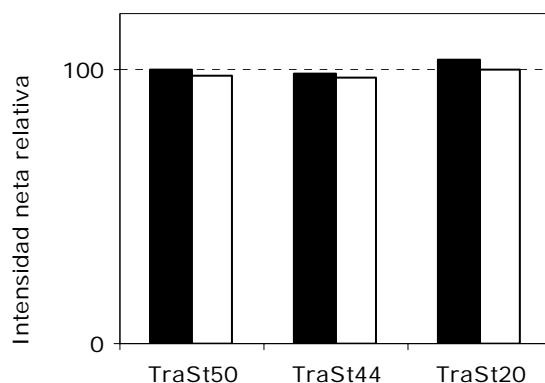


Figura IV.2-22. Intensidad neta relativa para las cámaras Tracey de diferentes volúmenes internos evaluadas con respecto a la obtenida con el sistema NFB-TraSt50 y la disolución de HNO₃ al 2%. ■, 2% HNO₃; □, 2% H₂SO₄. Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

En general, la intensidad neta medida en el modo axial aumenta por igual para los tres volúmenes internos de cámaras Tracey evaluados obteniéndose la misma tendencia que en modo radial.

Un aumento en la concentración de ácido HNO₃ en las disoluciones analizadas no produce un efecto interferente importante (Figura IV.2-23(a)). El FI_n obtenido con la disolución de HNO₃ al 15% es tan solo del 2%, 5% y 4% para las cámaras TraSt50, TraSt44 y TraSt20, respectivamente. Este comportamiento coincide con el observado en el estudio del transporte de analito.

El ácido H₂SO₄ en concentraciones mayores al 2% produce una disminución en la intensidad neta mucho más marcada que el ácido HNO₃ (Figura IV.2-23(b)). Dicha reducción es muy similar para los tres volúmenes internos. Los FI_n obtenidos para las disoluciones con el 5%, 10% y 15% de H₂SO₄ son 6%, 13% y 19% para la asociación NFB-TraSt50; 6%, 13% y 19% para la asociación NFB-TraSt44 y 5%, 14% y 19% para la asociación NFB-TraSt20, respectivamente. Diferente a lo observado en el estudio de W_{tot} , la cámara TraSt20 presenta un comportamiento analítico similar a las cámaras TraSt50 y TraSt44 con las disoluciones de ácido H₂SO₄. Por lo tanto, el valor de W_{tot} obtenido para la disolución de H₂SO₄ al 10% parece ser menor al real. La reducción en la señal de ICP-OES es mayor que la reducción en el W_{tot} , por lo que probablemente se haya producido algún cambio en la capacidad térmica del plasma [422].

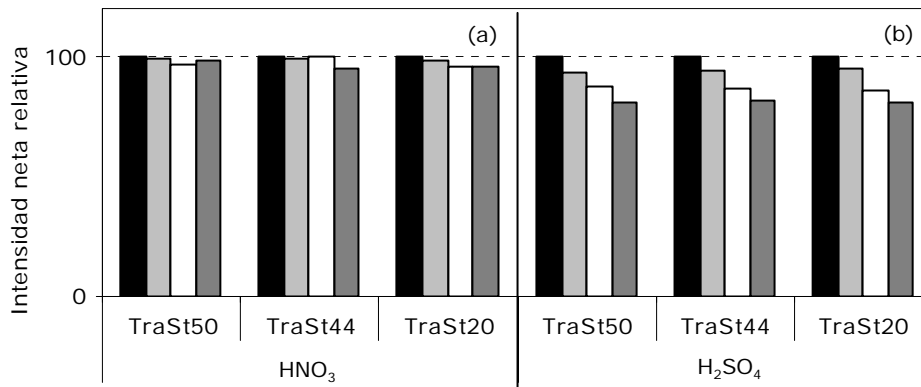


Figura IV.2-23. Intensidad neta relativa para las cámaras Tracey de diferentes volúmenes internos evaluadas con respecto a la obtenida con cada sistema y la disolución de ácido correspondiente al 2%. (a) HNO₃; (b) H₂SO₄. ■, 2%; ■, 5%; □, 10%; ■, 15%. Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

El estudio del efecto interferente de los ácidos sobre la intensidad neta en el modo axial conduce a las mismas tendencias y a las mismas conclusiones obtenidas en el modo radial. No obstante, el efecto de interferencia del ácido HNO₃ es ligeramente mayor, entre un 1% y un 4% para los tres volúmenes internos de cámara Tracey evaluados.

En la Figura IV.2-24 se muestra la intensidad neta relativa de la línea de emisión Mn II (257.610 nm) obtenida con las cámaras Twister de diferentes volúmenes internos evaluadas, ambos ácidos y las concentraciones del 2%, con respecto a la intensidad neta para la misma línea de emisión obtenida con el sistema NFB-TraSt50 y la disolución de HNO₃ al 2%.

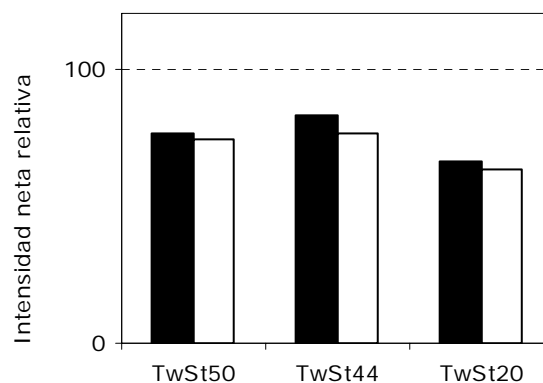


Figura IV.2-24. Intensidad neta relativa para las cámaras Twister de diferentes volúmenes internos evaluadas con respecto a la obtenida con el sistema NFB-TraSt50 y la disolución de HNO₃ al 2%. ■, 2% HNO₃; □, 2% H₂SO₄. Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

Como se había anticipado a partir de los valores de W_{tot} , las señales obtenidas con las cámaras Twister son menores que las obtenidas con las cámaras Tracey de igual volumen interno. Además, las cámaras TwSt50 y TwSt44 presentan una intensidad similar, mientras que la obtenida con la cámara TwSt20 es menor (aproximadamente un 10% para ambas disoluciones estudiadas). Este comportamiento se observa tanto en modo radial como en modo axial.

El aumento en la concentración de HNO_3 en la disolución analizada produce una disminución en la señal muy similar para los tres volúmenes internos de cámaras Twister evaluados (Figura IV.2-25(a)), lo que concuerda con la tendencia observada en el estudio del transporte de analito. El FIn obtenido con la disolución de HNO_3 al 15% es del 5%, 7% y 7% para las cámaras TwSt50, TwSt44 y TwSt20, respectivamente.

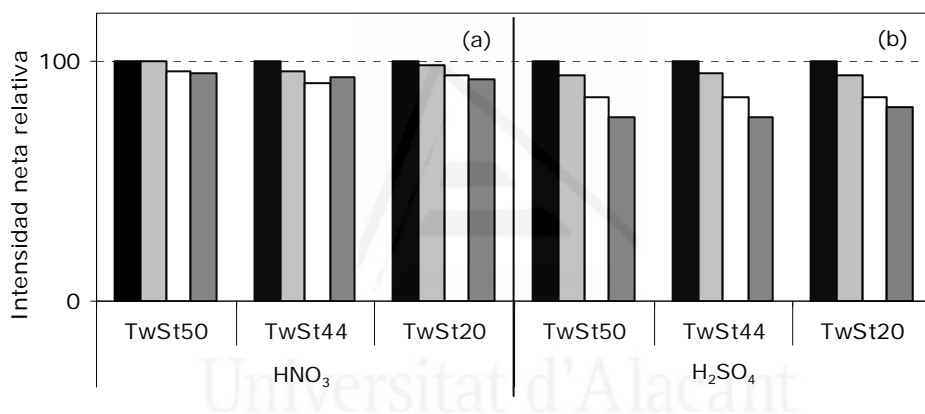


Figura IV.2-25. Intensidad neta relativa para las cámaras Twister de diferentes volúmenes internos evaluadas con respecto a la obtenida con cada sistema y la disolución de ácido correspondiente al 2%. (a) HNO_3 ; (b) H_2SO_4 . ■, 2%; ■, 5%; □, 10%; ■, 15%. Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_i = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

El ácido H_2SO_4 en concentraciones mayores al 2% produce una mayor disminución en la intensidad que el HNO_3 (Figura IV.2-25(b)) y, al igual que en el resto de casos, dicha disminución es mayor que la observada para el parámetro W_{tot} . Los FIn obtenidos para las disoluciones con el 5%, 10% y 15% de H_2SO_4 son 5%, 15% y 23% para la asociación NFB-TwSt50; 5%, 15% y 23% para la asociación NFB-TwSt44 y 6%, 15% y 19% para la asociación NFB-TwSt20, respectivamente.

En el modo axial, el efecto interferente de los ácidos sobre la intensidad neta conduce a las mismas tendencias y a las mismas conclusiones obtenidas en el modo radial. No obstante, se observa que el efecto de interferencia de ambos ácidos es ligeramente mayor al obtenido en visión radial para los tres volúmenes internos

evaluados, entre un 4% y un 5% con el ácido HNO₃ y entre un 2% y 3% con el ácido H₂SO₄.

Precisión

La Tabla IV-58 muestra los valores de RSD obtenidos con ambos diseños de cámara de nebulización y los tres volúmenes internos evaluados para todas las disoluciones estudiadas. Todas las cámaras de nebulización en asociación con el nebulizador NFB presentan una buena precisión tanto con el ácido nítrico como con el ácido sulfúrico. Los valores de RSD se encuentran entre 0.4% y 1.8% para todas las condiciones evaluadas. El aumento en la concentración de ambos ácidos no produce ningún deterioro de la precisión.

Tabla IV-58. Valores de la RSD obtenidos con el NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey y Twister de diferentes volúmenes internos. Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

		RSD (%)					
Ácido	Concentración	TraSt50	TraSt44	TraSt20	TwSt50	TwSt44	TwSt20
HNO ₃	2%	1.0	1.5	0.5	1.1	0.4	1.1
	5%	1.1	1.0	1.1	0.5	0.8	1.7
	10%	0.5	0.6	0.8	1.1	1.0	0.8
	15%	1.1	1.3	1.0	0.7	1.0	0.8
H ₂ SO ₄	2%	0.7	0.7	1.8	0.5	0.8	1.0
	5%	0.4	1.2	1.1	0.5	1.3	0.4
	10%	0.7	0.6	1.0	0.7	0.9	1.1
	15%	1.3	0.9	1.3	0.4	0.6	0.9

En el modo de medida axial la precisión mejora ligeramente por igual para todas las cámaras de nebulización evaluadas.

Límites de detección

En la Tabla IV-59 se muestran los valores de los límites de detección obtenidos con los tres volúmenes internos de las cámaras de nebulización Tracey y Twister para una concentración de los ácidos del 2%. Con ambos ácidos las cámaras TraSt50, TraSt44 y TraSt20 presentan LD similares.

Cuando el NFB se asocia a las cámaras Twister, con la disolución de ácido nítrico se observa un aumento de los LD al reducir el volumen interno. Este deterioro de los valores de LD con la cámara TwSt20 podría deberse al menor transporte de analito lo que produce una menor sensibilidad. Sin embargo, con la disolución de ácido sulfúrico los LD disminuyen al reducir el volumen interno, lo cual puede deberse a la menor carga de disolvente que llega al plasma. Con la cámara TwSt20 el transporte

de analito es menor, por lo que también lo debe ser el transporte de disolvente. Este hecho puede favorecer un menor efecto del ácido sulfúrico sobre las características térmicas del plasma presentando una mejor estabilidad.

Tabla IV-59. Valores de los LD obtenidos con el NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey y Twister de diferentes volúmenes internos. Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

Ácido	Concentración	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)					
		TraSt50	TraSt44	TraSt20	TwSt50	TwSt44	TwSt20
HNO ₃	2%	1.42	1.45	1.53	1.97	2.11	4.13
H ₂ SO ₄	2%	1.56	1.75	1.40	2.22	1.51	0.94

El LD obtenido en modo axial para la disolución 2% HNO₃ con las cámaras TraSt44 y TraSt20 aumenta levemente con respecto al radial, mientras que con la cámara TraSt50 no varía. Con la disolución de H₂SO₄ al 2% se obtiene la misma tendencia.

Con las cámaras basadas en el diseño Twister los LD obtenidos en modo axial también son mayores para ambas disoluciones con las cámaras de menor volumen interno.

Como conclusión general en base a los resultados obtenidos de la evaluación realizada sobre las diferentes geometrías y volúmenes internos de cámara de nebulización, se puede afirmar que con cámaras basadas en la geometría Tracey el nebulizador NFB puede trabajar indistintamente con volúmenes internos que varían entre 50 mL y 20 mL. Sin embargo, cuando el nebulizador NFB se asocia a cámaras basadas en la geometría Twister se debería tener en cuenta el volumen interno.

IV.2.4.4. Evaluación del material de la cámara de nebulización

En el presente apartado se ha evaluado si el material utilizado en la fabricación de las cámaras de nebulización presenta algún efecto sobre su funcionamiento. Los materiales estudiados son el vidrio, el Teflón® y el Techtron. Las geometrías de cámara utilizadas son Tracey y Twister, y dentro de cada geometría se ha diferenciado entre las cámaras con un volumen interno de 50 mL y de 44 mL.

Todas las cámaras se han evaluado asociadas al nebulizador NFB y las condiciones de trabajo para la medida de todos los parámetros estudiados (*i.e.*,

aerosoles terciarios, transporte de analito y comportamiento analítico) son las mismas que las que han sido utilizadas a lo largo de todo el apartado IV.2.4.2.

IV.2.4.4.1. Caracterización de los aerosoles terciarios

La Figura IV.2-26 muestra las distribuciones de tamaño de gota del aerosol terciario obtenidas con el nebulizador NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey fabricadas en los diferentes materiales evaluados.

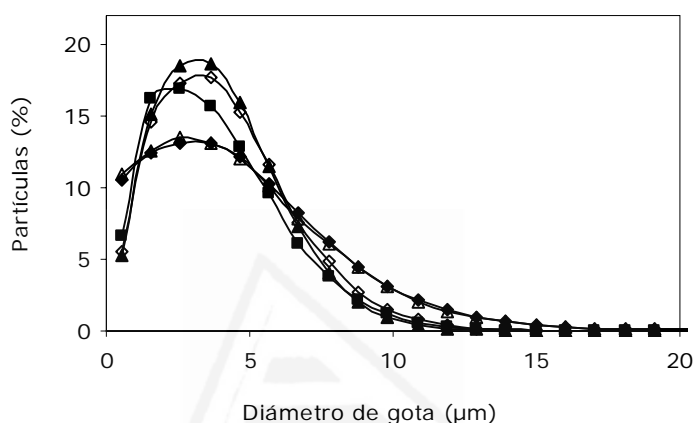


Figura IV.2-26. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles terciarios obtenidos con el NFB asociado a cámaras de nebulización fabricadas en diferentes materiales: \blacklozenge , TraSt50; \blacktriangledown , TraTF50; \blacktriangle , TraSt44; \blacktriangleleft , TraTF44; \blacksquare , TraTC44 ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$). Disolvente: agua.

Las tDTG obtenidas con las cámaras fabricadas en polímero son mucho más finas y monodispersas que las obtenidas con las cámaras de vidrio, tanto con un volumen interno de 50 mL como de 44 mL. Los valores de los diámetros medios $tD_{3,2}$ y $tD_{4,3}$, los cuales se recogen en la Tabla IV-60, corroboran esta afirmación.

Los valores de la tV_{media} (Tabla IV-60) indican que cuando el nebulizador NFB se asocia a las cámaras de Teflón[®] y Techtron los aerosoles terciarios que se obtienen son ligeramente más rápidos que los obtenidos con las cámaras de vidrio.

Tabla IV-60. Valores de los diámetros medios y la velocidad media de los aerosoles terciarios obtenidos con el nebulizador NFB asociado a cámaras de nebulización Tracey fabricadas en diferentes materiales ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$). Disolvente: agua.

Cámara de nebulización	$tD_{3,2}$ (μm)	$tD_{4,3}$ (μm)	tV_{media} (m s^{-1})
TraSt50	9.49	12.03	0.088
TraTF50	6.79	8.57	0.110
TraSt44	9.65	12.57	0.092
TraTF44	6.18	7.15	0.119
TraTC44	6.50	7.87	0.143

El comportamiento observado anteriormente se repite cuando se nebulizan las disoluciones de los ácidos HNO_3 y H_2SO_4 tanto con la concentración del 2% como la del 10%. Las cámaras de polímero continúan generando aerosoles terciarios más monodispersos (Figura IV.2-27), más finos (ver valores de los diámetros $tD_{3,2}$ y $tD_{4,3}$ en las Tablas IV-61 y IV-62, respectivamente) y más rápidos (tV_{media} en Tabla IV-63) que las cámaras de vidrio.

Tabla IV-61. Valores de los $tD_{3,2}$ obtenidos con el nebulizador NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey fabricadas en diferentes materiales ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$).

Disolución	$tD_{3,2}$ (μm)				
	TraSt50	TraTF50	TraSt44	TraTF44	TraTC44
H_2O	9.49	6.79	9.65	6.18	6.50
HNO_3 2%	10.22	7.03	10.50	6.71	6.65
HNO_3 10%	10.12	7.23	10.19	6.78	6.80
H_2SO_4 2%	10.15	7.18	10.64	6.84	6.73
H_2SO_4 10%	10.03	7.19	10.42	6.93	6.79

Tabla IV-62. Valores de los $tD_{4,3}$ obtenidos con el nebulizador NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey fabricadas en diferentes materiales ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$).

Disolución	$tD_{4,3}$ (μm)				
	TraSt50	TraTF50	TraSt44	TraTF44	TraTC44
H_2O	12.03	8.57	12.57	7.15	7.87
HNO_3 2%	12.90	8.36	13.73	7.79	7.89
HNO_3 10%	12.90	8.76	13.12	7.87	8.00
H_2SO_4 2%	12.97	8.45	14.87	7.92	7.88
H_2SO_4 10%	12.75	8.47	13.57	8.07	7.96

Comparando las cámaras TraTF44 y TraTC44 se observa que los valores de los diámetros $tD_{3,2}$ y $tD_{4,3}$ son muy similares, sin embargo, la cámara TraTC44 genera aerosoles terciarios con velocidades ligeramente mayores.

Tabla IV-63. Valores de las tV_{media} obtenidos con el nebulizador NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey fabricadas en diferentes materiales ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$).

Disolución	tV_{media} (m s^{-1})				
	TraSt50	TraTF50	TraSt44	TraTF44	TraTC44
H_2O	0.088	0.110	0.092	0.119	0.143
HNO_3 2%	0.083	0.141	0.098	0.120	0.143
HNO_3 10%	0.083	0.122	0.095	0.125	0.141
H_2SO_4 2%	0.080	0.133	0.110	0.126	0.148
H_2SO_4 10%	0.078	0.129	0.101	0.137	0.147

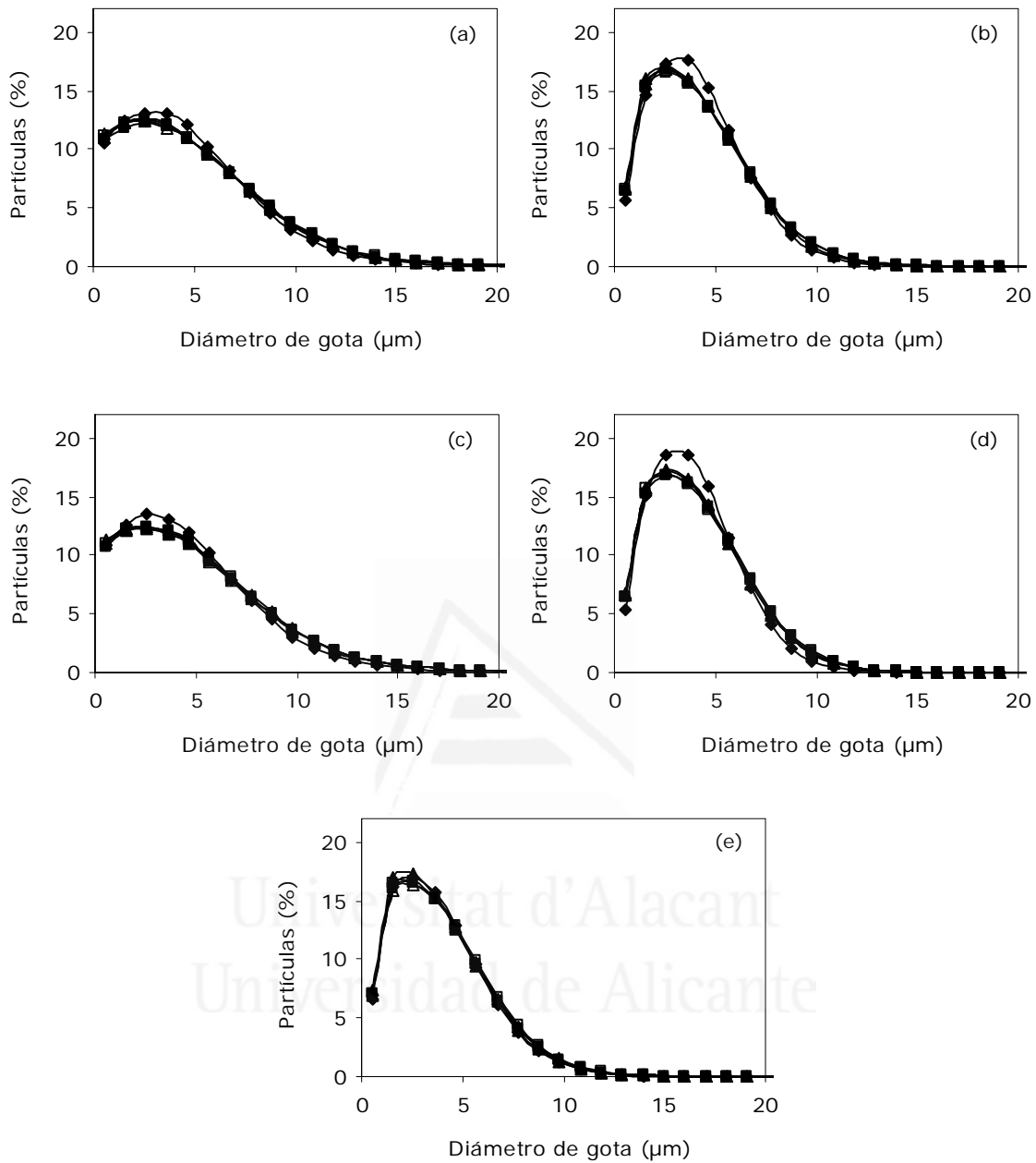


Figura IV.2-27. Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles terciarios obtenidos con el NFB asociado a las cámaras: (a) TraSt50; (b) TraTF50; (c) TraSt44; (d) TraTF44; (e) TraTC44. ◆, H_2O ; ■, 2% HNO_3 ; □, 10% HNO_3 ; ▲, 2% H_2SO_4 ; △, 10% H_2SO_4 ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$).

Hay que indicar que la geometría de las cámaras Tracey de vidrio es algo diferente a la de las cámaras Tracey de polímero (Figuras I.2-43, III.4-2 y III.4-3); la parte central cilíndrica es más alargada para las cámaras de polímero. A pesar de que las cámaras se han evaluado agrupándolas en base a su volumen interno ((i) TraSt50 y TraTF50; (ii) TraSt44, TraTF44 y TraTC44) para que la única variable fuera el material de fabricación, la diferencia en la geometría puede provocar diferencias en las

trayectorias del aerosol en el interior de las cámaras produciendo las diferencias observadas en las características de los aerosoles terciarios. Otra observación importante es el acabado de las paredes interiores; en el caso de las cámaras fabricadas en Teflón® dichas paredes presentaban cierta rugosidad.

El estudio anterior también se realizó para cámaras de nebulización con geometría Twister de 50 mL y 44 mL de volumen interno y fabricadas en los mismos materiales (*i.e.*, vidrio, Teflón® y Techtron). Los resultados obtenidos mostraban un comportamiento semejante al observado con las cámaras basadas en el diseño Tracey. Las cámaras Twister fabricadas en polímero generaban aerosoles terciarios más monodispersos, finos y rápidos que las cámaras Twister fabricadas en vidrio. Al mismo tiempo, los aerosoles terciarios a la salida de la cámara TwTC44 eran más rápidos que a la salida de la cámara TwTF44.

La presencia de los ácidos en las disoluciones nebulizadas hace que el tamaño de gota medio de los aerosoles terciarios sea ligeramente mayor que los obtenidos con la disolución totalmente acuosa. Este fenómeno se observa con todas las cámaras de nebulización estudiadas en el presente apartado fabricadas tanto en vidrio como en polímero.

IV.2.4.4.2. Transporte de analito

En la Tabla IV-64 se muestran los valores de W_{tot} obtenidos con el nebulizador NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey, de 50 mL y 44 mL de volumen interno, fabricadas en los diferentes materiales evaluados. Los valores de W_{tot} obtenidos con todas las cámaras Tracey evaluadas son muy parecidos, aunque la cámara TraSt50 presenta un W_{tot} ligeramente menor al resto.

El porcentaje de variación del W_{tot} con respecto al agua cuando se nebuliza la disolución de H_2SO_4 al 10% es de 8% para la cámara TraSt50 y de -7% para la cámara TraTF50. En el caso de las cámaras Tracey de 44 mL los porcentajes de variación son de 8%, -6% y -5% para las cámaras TraSt44, TraTF44 y TraTC44. Los valores de W_{tot} obtenidos con la cámara TraTF50, TraTF44 y TraTC44 nebulizando las disoluciones ácidas son ligeramente mayores a los obtenidos con la disolución de agua, por ello, los factores de reducción al aumentar la concentración de ácido son negativos (indicando un aumento del W_{tot}). No obstante, comparando el W_{tot} de la disolución al 10% con el de la disolución al 2% para el H_2SO_4 , se obtienen porcentajes de variación de W_{tot} de 8%, 5% y -2% para las cámaras TraTF50, TraTF44 y TraTC44, respectivamente.

El transporte de analito obtenido para todas las disoluciones estudiadas es muy parecido para cada una de las cámaras evaluadas. El aumento en concentración del ácido H_2SO_4 produce una disminución en el W_{tot} para todas las cámaras Tracey de 50 mL y 44 mL fabricadas en vidrio y Teflón[®], mientras que para la cámara TraTC44 esta disminución no se observa.

El porcentaje de variación del W_{tot} cuando se nebuliza la disolución de HNO_3 al 10% con respecto a la disolución de agua es de 3%, -19%, 2%, -4% y -5% para las cámaras TraSt50, TraTF50, TraSt44, TraTF44 y TraTC44, respectivamente. Mientras que con respecto a la disolución de HNO_3 al 2% los porcentajes de variación son de 4%, 3%, -1%, 1% y -6% para las cámaras TraSt50, TraTF50, TraSt44, TraTF44 y TraTC44, respectivamente.

Tabla IV-64. Valores de W_{tot} obtenidos con el nebulizador NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey fabricadas en diferentes materiales ($Q_g = 0.70 L min^{-1}$, $Q_l = 0.20 mL min^{-1}$).

Disolución	W_{tot} ($\mu g min^{-1}$)				
	TraSt50	TraTF50	TraSt44	TraTF44	TraTC44
H_2O	15.64	15.19	18.11	16.95	16.39
HNO_3 2%	15.77	18.63	17.57	17.89	16.32
HNO_3 10%	15.12	18.02	17.79	17.64	17.23
H_2SO_4 2%	15.46	17.55	17.44	18.91	16.84
H_2SO_4 10%	14.42	16.21	16.73	18.03	17.23

La Tabla IV-65 recoge los valores de W_{tot} obtenidos con el nebulizador NFB asociado a las cámaras de nebulización Twister de 50 mL y 44 mL fabricadas en los materiales evaluados. Los valores de W_{tot} obtenidos son muy similares para todas las cámaras Twister evaluadas, tanto con la disolución de agua como con las disoluciones ácidas, y en todos los casos menores que los obtenidos con las cámaras Tracey.

Al igual que con el diseño Tracey, un aumento en la concentración del ácido HNO_3 a penas produce variación en los valores de W_{tot} . El porcentaje de variación con respecto al agua cuando se nebuliza la disolución de HNO_3 al 10% es de 3% para la cámara TwSt50 y de -9% para la cámara TwTF50. En el caso de las cámaras TwSt44, TwTF44 y TwTC44 es de 4%, 8% y -3%, respectivamente.

Como era de esperar, el porcentaje de variación del W_{tot} con respecto al agua cuando se nebuliza la disolución de H_2SO_4 al 10% es mayor que con el ácido HNO_3 . Dichos valores son 9% y -1% para las cámaras TwSt50 y TwTF50, respectivamente; y 10%, 13% y 13% para las cámaras TwSt44, TwTF44 y TwTC44, respectivamente.

Para la cámara TwTF50, comparando el W_{tot} de las disoluciones al 10% con el de las disoluciones al 2%, se obtienen porcentajes de variación de W_{tot} de 3% con el ácido HNO_3 y del 13% con el ácido H_2SO_4 .

Tabla IV-65. Valores de W_{tot} obtenidos con el nebulizador NFB asociado a las cámaras de nebulización Twister fabricadas en diferentes materiales ($Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$, $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$).

Disolución	W_{tot} ($\mu\text{g min}^{-1}$)				
	TwSt50	TwTF50	TwSt44	TwTF44	TwTC44
H ₂ O	13.19	12.48	13.70	12.75	11.23
HNO ₃ 2%	12.82	14.11	13.30	12.41	12.35
HNO ₃ 10%	12.81	13.64	13.20	11.78	11.51
H ₂ SO ₄ 2%	12.90	13.79	13.29	11.90	11.46
H ₂ SO ₄ 10%	12.03	12.60	12.26	11.14	9.79

A partir de los resultados obtenidos en el estudio del transporte de analito cabe esperar que el nebulizador NFB presente un comportamiento analítico similar para todas las cámaras Tracey de 50 mL y 44 mL fabricadas en cualquiera de los materiales evaluados (i.e., vidrio, Teflón® o Techtron). Con cámaras de nebulización basadas en el diseño Twister se espera el mismo comportamiento con las cámaras de 50 mL de vidrio y Teflón®; sin embargo, las cámaras Twister de 44 mL fabricadas en polímero presentan un transporte ligeramente menor a la de vidrio.

IV.2.4.4.3. Comportamiento analítico en ICP-OES

Intensidad neta

En la Figura IV.2-28 se muestra la intensidad neta relativa de la línea de emisión Mn II (257.610 nm) obtenida con las cámaras Tracey de diferentes materiales evaluadas, ambos ácidos y las concentraciones del 2%, con respecto a la intensidad neta para la misma línea de emisión obtenida con el sistema NFB-TraSt50 y la disolución de HNO₃ al 2%.

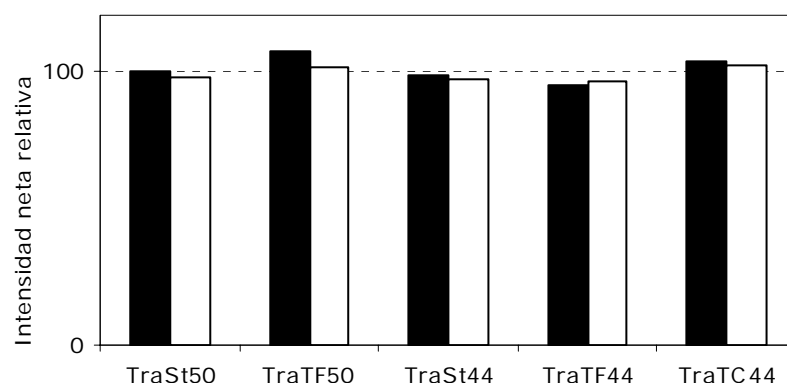


Figura IV.2-28. Intensidad neta relativa para las cámaras Tracey fabricadas en diferentes materiales evaluadas con respecto a la obtenida con el sistema NFB-TraSt50 y la disolución de HNO₃ al 2%. ■, 2% HNO₃; □, 2% H₂SO₄. Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

La intensidad neta obtenida con el nebulizador NFB asociado con todas las cámaras Tracey de diferentes materiales y 50 mL y 44 mL de volumen interno (TraSt50, TraTF50, TraSt44, TraTF44 y TraTC44) es similar para ambos ácidos en una concentración del 2%. La intensidad neta no se ve afectada por el material utilizado en la fabricación de las cámaras de nebulización Tracey (ni por el cambio en el volumen interno de 50 mL a 44 mL para las cámaras fabricadas en Teflón[®], hecho también comprobado para las de vidrio en el apartado IV.2.4.3.3.).

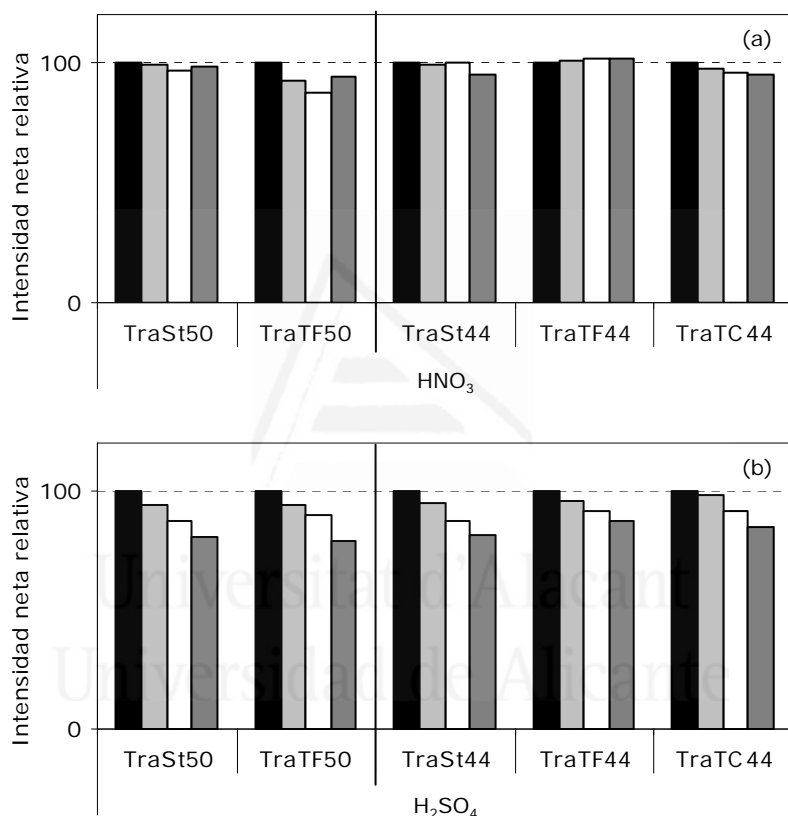


Figura IV.2-29. Intensidad neta relativa para todas las cámaras Tracey de diferentes materiales evaluadas con respecto a la obtenida con cada sistema y la disolución de ácido correspondiente al 2%. (a) HNO_3 ; (b) H_2SO_4 . ■, 2%; ■, 5%; □, 10%; ■, 15%. Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

El ácido HNO_3 (Figura IV.2-29(a)) hasta una concentración del 15% no muestra efecto interferente significativo con las cámaras Tracey, el FI_n obtenido varía para todas ellas entre 2-6% coincidiendo con el comportamiento observado en el estudio del transporte de analito.

Los FI_n obtenidos con las disoluciones de ácido H_2SO_4 son mayores (Figura IV.2-29(b)) cuando su concentración es mayor al 2%. Para las disoluciones con el 5%,

10% y 15% de H_2SO_4 los valores de FI_n son 6%, 13% y 19% para la cámara TraSt50, 6%, 11% y 22% para la cámara TraTF50, 6%, 13% y 18% para la cámara TraSt44, 4%, 8% y 13% para la cámara TraTF44 y 2%, 9% y 16% para la cámara TraTC44, respectivamente.

Utilizando el ICP-OES en el modo axial se obtiene el mismo comportamiento que en el modo radial en términos de intensidad neta y efecto interferente de los ácidos. El efecto interferente del ácido HNO_3 es ligeramente mayor para todas las cámaras, entre un 1% y un 4%. En el caso de las cámaras TraTF44 y TraTC44 el efecto de interferencia también aumenta ligeramente con el ácido H_2SO_4 , 6% y 4%, respectivamente.

En la Figura IV.2-30 se muestra la intensidad neta relativa de la línea de emisión Mn II (257.610 nm) obtenida con las cámaras Twister de diferentes materiales evaluadas, ambos ácidos y las concentraciones del 2%, con respecto a la intensidad neta para la misma línea de emisión obtenida con el sistema NFB-TraSt50 y la disolución de HNO_3 al 2%. La asociación del nebulizador NFB con la cámara TwSt50 proporciona una intensidad neta ligeramente menor que con la cámara TwTF50. La intensidad neta obtenida con las cámaras TwTF44, TwTC44 y TwSt44 es muy similar. Por lo tanto, se observa como el material utilizado en la fabricación de las cámaras con geometría Twister no presenta una influencia significativa sobre su funcionamiento.

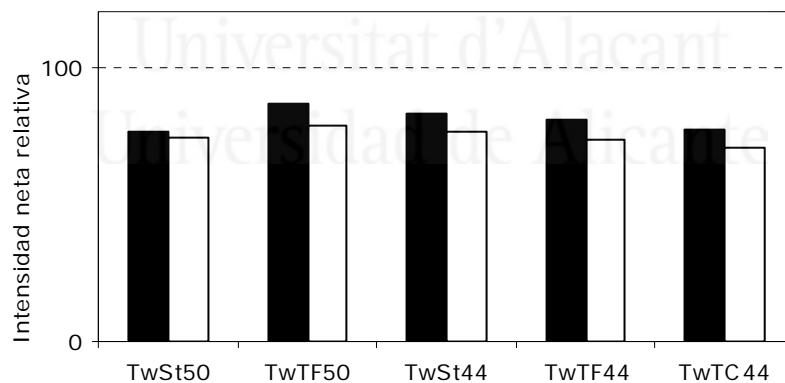


Figura IV.2-30. Intensidad neta relativa para las cámaras Twister fabricadas en diferentes materiales evaluadas con respecto a la obtenida con el sistema NFB-TraSt50 y la disolución de HNO_3 al 2%. ■, 2% HNO_3 ; □, 2% H_2SO_4 . Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. $Q_g = 0.70 L min^{-1}$; $Q_l = 0.20 mL min^{-1}$.

El efecto interferente del ácido HNO_3 (Figura IV.2-31(a)), hasta una concentración del 15%, es similar para todas las cámaras Twister con valores de FI_n que varían entre 4-8%.

Cuando se analizan las disoluciones que contienen H_2SO_4 en una concentración mayor al 2% los FIn son mayores (Figura IV.2-31(b)). Para las disoluciones con el 5%, 10% y 15% de H_2SO_4 los valores de FIn son 5%, 15% y 23% para la cámara TwSt50, 7%, 10% y 15% para la cámara TwTF50, 5%, 15% y 23% para la cámara TwSt44, 8%, 6% y 16% para la cámara TwTF44 y 5%, 10% y 18% para la cámara TwTC44, respectivamente.

En el modo axial, tanto la intensidad neta como la magnitud del efecto interferente de los ácidos presentan una tendencia análoga a la observada en modo radial. El efecto interferente del ácido HNO_3 es ligeramente mayor para todas las cámaras, entre un 3% y un 6%, excepto para la cámara TwTC44. En el caso del ácido H_2SO_4 el comportamiento es similar para ambos modos de medida y todas las cámaras Twister evaluadas.

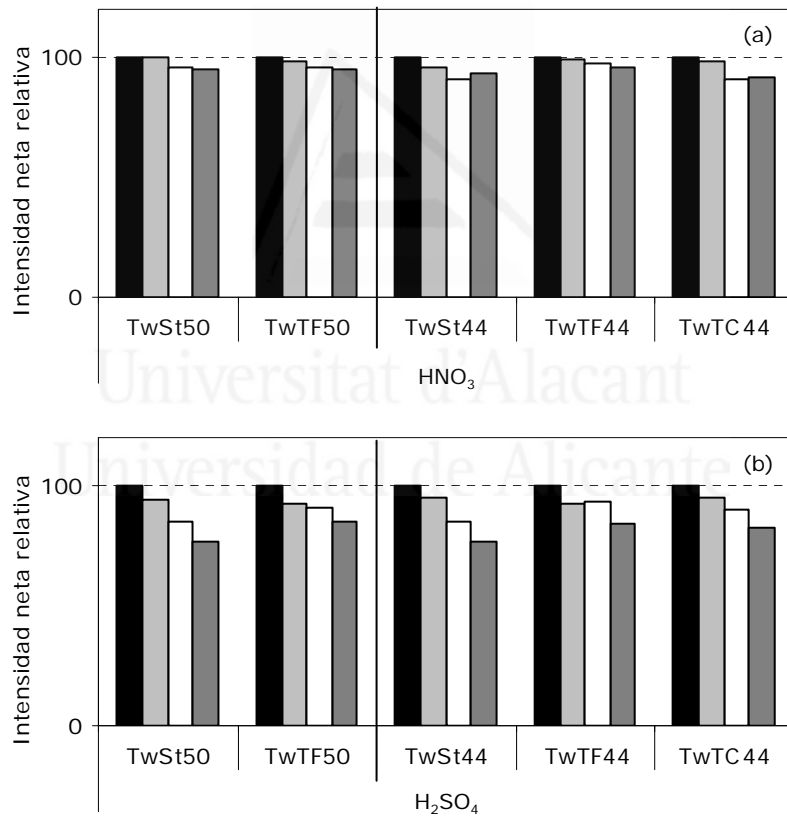


Figura IV.2-31. Intensidad neta relativa para todas las cámaras Twister de diferentes materiales evaluadas con respecto a la obtenida con cada sistema y la disolución de ácido correspondiente al 2%. (a) HNO_3 ; (b) H_2SO_4 . ■, 2%; ■, 5%; □, 10%; ■, 15%. Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

Precisión

La Tabla IV-66 muestra los valores de RSD obtenidos con las cámaras Tracey de 50 mL y 44 mL de volumen interno fabricadas en diferentes materiales y asociadas con el nebulizador NFB. El uso de los materiales vidrio, Teflón® y Techtron en la fabricación de las cámaras de nebulización no produce ninguna variación significativa sobre la precisión de las medidas realizadas en ICP-OES. En todas las condiciones estudiadas los valores de RSD se encuentran comprendidos entre 0.4% y 2.5%. Con las cámaras Twister de 50 mL y 44 mL también asociadas el nebulizador NFB, el cambio en el material de fabricación tampoco produce variaciones importantes en la precisión (Tabla IV-67) encontrándose todos los valores de RSD obtenidos en el intervalo 0.3% y 2.5%.

Tabla IV-66. Valores de la RSD obtenidos con el NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey fabricadas en diferentes materiales. Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

Ácido	Concentración	RSD (%)				
		TraSt50	TraTF50	TraSt44	TraTF44	TraTC44
HNO ₃	2%	1.0	0.4	1.5	1.7	1.2
	5%	1.1	0.6	1.0	0.9	1.5
	10%	0.5	1.0	0.6	0.3	0.8
	15%	1.1	0.8	1.3	1.3	0.9
H ₂ SO ₄	2%	0.7	0.9	0.7	1.3	2.5
	5%	0.4	1.0	1.2	1.4	1.5
	10%	0.7	0.6	0.6	1.7	1.6
	15%	1.3	1.2	0.9	0.7	1.7

Tabla IV-67. Valores de la RSD obtenidos con el NFB asociado a las cámaras de nebulización Twister fabricadas en diferentes materiales. Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

Ácido	Concentración	RSD (%)				
		TwSt50	TwTF50	TwSt44	TwTF44	TwTC44
HNO ₃	2%	1.1	0.9	0.4	2.5	0.8
	5%	0.5	1.2	0.8	0.9	0.8
	10%	1.1	1.8	1.0	1.0	0.9
	15%	0.7	0.3	1.0	0.9	2.5
H ₂ SO ₄	2%	0.5	1.1	0.8	0.6	1.0
	5%	0.5	0.6	1.3	1.1	0.7
	10%	0.7	0.5	0.9	2.1	0.3
	15%	0.4	1.7	0.6	0.7	0.8

Todos los materiales evaluados proporcionan una buena precisión tanto con el ácido nítrico como con el ácido sulfúrico también en el modo axial, ligeramente mejor

a la obtenida en modo radial. Al mismo tiempo, el aumento en la concentración de ambos ácidos no produce ningún efecto negativo en la precisión.

Límites de detección

Los valores de los límites de detección se muestran en la Tabla IV-68 para los tres materiales evaluados con el diseño Tracey y los volúmenes internos de 50 mL y 44 mL. Todas las cámaras Tracey presentan LD similares con ambos tipos de ácido. Este comportamiento está de acuerdo con la similitud entre las señales de emisión para estas disoluciones (Figura IV.2-28).

Cuando el NFB se asocia a las cámaras Twister los valores de LD obtenidos (Tabla IV-69) son muy similares para ambas disoluciones (2% HNO₃ y 2% H₂SO₄) y para los tres materiales evaluados. Este comportamiento es debido a la igualdad en las señales para ambos ácidos, materiales y volúmenes internos de las cámaras (Figura IV.2-30). Los límites de detección obtenidos con las cámaras Twister son ligeramente mayores que los obtenidos con las cámaras Tracey probablemente como consecuencia de la menor sensibilidad obtenida con las primeras (Figuras IV.2-28 y IV.2-30). Este hecho también se observa en modo axial.

Tabla IV-68. Valores de los LD obtenidos con el NFB asociado a las cámaras de nebulización Tracey fabricadas en diferentes materiales. Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

Ácido	Concentración	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)				
		TraSt50	TraTF50	TraSt44	TraTF44	TraTC44
HNO ₃	2%	1.42	1.10	1.45	1.06	1.35
H ₂ SO ₄	2%	1.56	0.93	1.75	2.30	1.68

Tabla IV-69. Valores de los LD obtenidos con el NFB asociado a las cámaras de nebulización Twister fabricadas en diferentes materiales. Línea de emisión Mn II (257.610 nm). Modo de observación radial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

Ácido	Concentración	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)				
		TwSt50	TwTF50	TwSt44	TwTF44	TwTC44
HNO ₃	2%	1.97	2.13	2.11	1.61	1.75
H ₂ SO ₄	2%	2.22	2.71	1.51	1.78	2.04

A partir de los LD obtenidos en modo axial con ambos diseños no se observa ningún cambio significativo que esté relacionado con el material de fabricación de las cámaras de nebulización.

En base a los resultados obtenidos en la evaluación realizada sobre los diferentes materiales de fabricación de cámaras de nebulización, se puede concluir que el nebulizador NFB puede trabajar con cámaras Tracey o Twister fabricadas en vidrio, Teflón® o Techtron sin producirse cambios significativos en su rendimiento analítico.

Tras el estudio sistemático y exhaustivo realizado sobre la geometría, el volumen interno y el material de fabricación de las cámaras de nebulización, se puede concluir que la cámara de nebulización más adecuada para el nebulizador NFB es la TraSt50 debido a:

1. El diseño Tracey asociado al nebulizador NFB proporciona un comportamiento general superior al resto de diseños evaluados.
2. Aunque el volumen interno de las cámaras basadas en el diseño Tracey no supone una variable a optimizar cuando se utilizan asociadas al nebulizador NFB, por lo general, las cámaras Tracey que se suministran con los instrumentos ICP-OES comerciales tienen un volumen interno de 50 mL. No obstante, la cámara TraSt44 puede utilizarse perfectamente como alternativa de la cámara TraSt50. En el caso de querer utilizar la cámara TraSt20 habría que ampliar el estudio evaluando el efecto del caudal líquido del nebulizador. En el trabajo experimental realizado se utilizó un caudal líquido de 0.2 mL min^{-1} , pero cuando se trabaja a caudales líquidos mayores (*e.g.*, 1 mL min^{-1}) se recomienda el uso de cámaras de nebulización de mayor volumen interno.
3. El material utilizado en la fabricación de las cámaras Tracey no produce cambios significativos en el comportamiento analítico cuando dichas cámaras se asocian al nebulizador NFB. Por lo tanto, en el caso de necesitar un sistema de introducción de muestras para ICP-OES totalmente inerte, se puede reemplazar la cámara de vidrio por una de polímero sin inmodificar de forma significativa el comportamiento general del instrumento.

Otros diseños de cámara de nebulización pueden resultar útiles asociados al nebulizador NFB en algunas aplicaciones o situaciones, por ejemplo: (i) en los instrumentos de ICP-MS la carga de disolvente es un parámetro muy importante que interesa minimizar. Dado el elevado transporte de disolución que se obtiene con el NFB interesa un diseño de cámara de nebulización con una mayor capacidad filtrante como son el Twister y el SPBI; de hecho, los espectrómetros de ICP-MS de la casa comercial Perkin Elmer utilizan la cámara TwSt44 y los ICP-MS de la casa comercial

Thermo Fisher utilizan la cámara SPBI; (ii) el diseño SP puede resultar muy adecuado para utilizar el nebulizador NFB con caudales líquidos todavía menores (*i.e.*, unos pocos microlitros o submicrolitros); además, ya que las características de los aerosoles primarios de dicho nebulizador son muy buenas no necesita una cámara con una gran capacidad filtrante.

La asociación del nebulizador NFB con el diseño Scott DP se ha descartado totalmente.

IV.2.4.5. Efecto del tipo de ácido inorgánico sobre el análisis de materiales certificados de referencia mediante ICP-OES

Para verificar la validez y el grado de aplicabilidad de la asociación FBN con la cámara de nebulización TraSt50 para eliminar la interferencia negativa de los ácidos minerales sobre el comportamiento analítico en ICP-OES se realizó el análisis de un material certificado de referencia.

Para ello, se prepararon dos series de muestras (de tres replicados cada una) del material sólido "beef liver". La primera serie de muestras fue digerida con un microondas cerrado utilizando como reactivo el HNO₃ (10 mL al 65%) (ver apartado III.3.1. Digestor de microondas no focalizado). La segunda serie de muestras fue digerida con un microondas abierto utilizando como reactivos una mezcla de HNO₃ (20 mL al 65%), H₂SO₄ (2.5 mL al 96%) y H₂O₂ (2.0 mL al 35%) (ver apartado III.3.2. Digestor de microondas focalizado). Después de las digestiones y tras dejar enfriar los reactores, todas las muestras fueron enrasadas a un volumen final de 25 mL en matraces aforados. Las condiciones instrumentales del ICP-OES utilizadas se indican en la Tabla 70.

Tabla IV-70. Condiciones instrumentales del ICP-OES.

Condiciones instrumentales	Valor
Caudal plasmógeno (L min ⁻¹)	15
Caudal intermedio (L min ⁻¹)	0.2
Caudal de nebulización (L min ⁻¹)	0.70
Potencia RF (W)	1300
Frecuencia nominal (MHz)	40
Caudal líquido (mL min ⁻¹)	0.20
Cámara de nebulización	Ciclónica (50 mL)
Tiempo de integración (s)	0.1
Tiempo de medida (s)	1
Modo de medida	Radial/Axial
Altura de observación en radial	14 ⁽¹⁾

⁽¹⁾Distancia a partir de la parte superior de la bobina.

La construcción de la recta de calibrado se realizó con disoluciones multielementales acuosas en una matriz de HNO_3 al 2%. Los valores de recuperación mostrados en las Figuras IV.2-32 y IV.2-33 son, para cada digestor, el promedio de los valores obtenidos a partir de los tres replicados digeridos y el intervalo de error es su desviación estándar.

Las muestras líquidas obtenidas a partir de una digestión ácida suelen tener un contenido en ácido superior al de los patrones acuosos utilizados para construir la recta de calibrado. En la Figura IV.2-32 se muestran las recuperaciones obtenidas en el modo radial para los elementos medidos en las muestras digeridas con el ácido HNO_3 y las digeridas con la mezcla que contiene el ácido H_2SO_4 . En esta figura se puede observar que la asociación NFB-TraSt50 permite analizar los elementos mostrados con recuperaciones cercanas al 100%, sin el uso de patrón interno, cuando en la digestión se utiliza el ácido HNO_3 como reactivo. El valor medio de recuperación obtenido para todos los elementos medidos es de $99 \pm 2\%$. Este hecho concuerda con el comportamiento obtenido en las evaluaciones anteriores (*e.g.*, apartado IV.2.4.2.), donde la asociación NFB-TraSt50 no sufría un efecto de interferencia significativo por la presencia de ácido nítrico hasta una concentración del 15% (Figura IV.2-19). El valor medio de recuperación obtenido para las muestras digeridas con la mezcla que contiene el ácido H_2SO_4 para todos los elementos medidos es de $84 \pm 2\%$. La reducción en los valores de recuperación de los elementos medidos podría deberse a la disminución en el W_{tot} (Tabla IV-48) y a la consiguiente disminución en la intensidad neta (Figura IV.2-19).

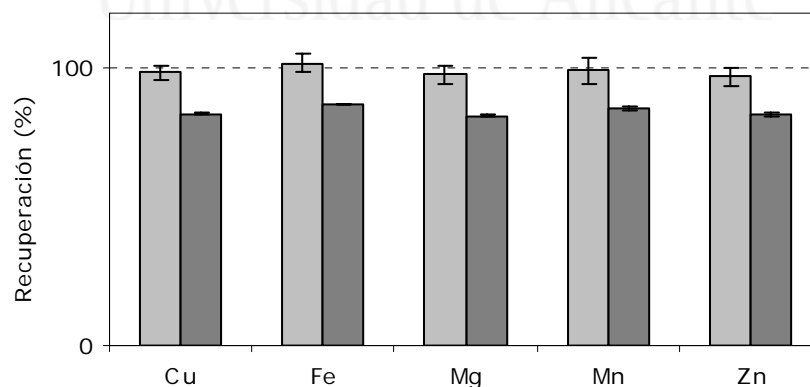


Figura IV.2-32. Recuperaciones obtenidas para los elementos medidos en la muestra certificada "beef liver" mediante ICP-OES: ■, HNO_3 ; ■, $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$. Modo de observación radial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

Las dos series de muestras también se midieron en ICP-OES utilizando el modo de observación axial. La Figura IV.2-33 muestra las recuperaciones obtenidas para

cada uno de los elementos medidos. En general, los valores de recuperación obtenidos para todos los elementos en el modo axial son muy similares para ambos tipos de matrices ácidas. El valor medio de recuperación para todos los elementos medidos en las muestras digeridas con HNO_3 es de $90 \pm 2\%$, y el de las muestras digeridas con la mezcla que contiene H_2SO_4 es de $88 \pm 6\%$ (la variación del valor medio es mayor debido a que la recuperación obtenida para el Cu es mayor al resto; sin tener en cuenta este elemento el valor medio de recuperación es de $86 \pm 4\%$). La reducción en los valores de recuperación coincide, en base a los resultados obtenidos en la evaluación de la señal de emisión realizada en axial, al efecto interferente mostrado con ambos ácidos para una concentración alrededor de un 10%.

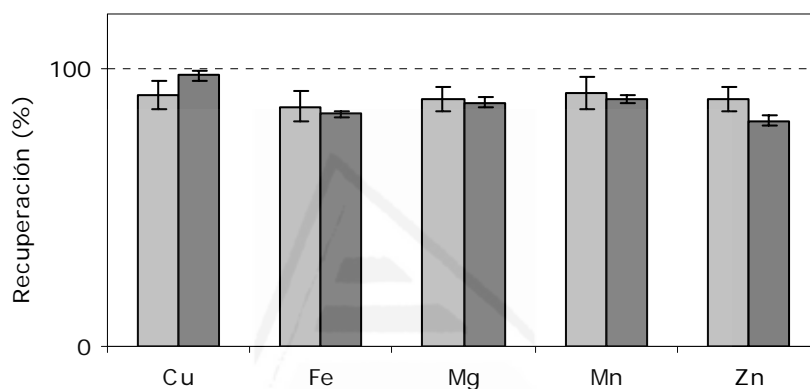


Figura IV.2-33. Recuperaciones obtenidas para los elementos medidos en la muestra certificada "beef liver" mediante ICP-OES: ■, HNO_3 ; ■, $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$. Modo de observación axial. $Q_g = 0.70 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

Como se había observado anteriormente, el efecto interferente del ácido HNO_3 es ligeramente mayor en el modo axial, hecho que se confirma comparando las Figuras IV.2-32 y IV.2-33. En un estudio anterior, Dubuisson *et al.* [430] observaron un efecto de reducción de la señal similar tanto en radial como en axial analizando una disolución de HNO_3 al 20%. La diferencia observada en el presente trabajo puede deberse al diámetro interno del inyector utilizado (1.8 mm), ya que para tener unos efectos de matriz mínimos en el modo de medida axial se recomienda un diámetro interno de inyector $\geq 2 \text{ mm}$ [424]. No obstante, si las concentraciones de los elementos obligan al uso del ICP-OES en modo axial y no se dispone del inyector apropiado, el uso de un patrón interno es una solución idónea.

En el caso de las muestras que contienen ácido sulfúrico, ambos modos de observación (radial y axial) proporcionan valores de recuperación muy similares. El ácido sulfúrico pertenece al grupo de ácidos que ejercen una fuerte influencia sobre las características del plasma, por lo que para poder afirmar con seguridad cuál de los

dos modos es el más adecuado para este tipo de muestras, es necesario realizar un estudio más exhaustivo. En dicho estudio podrían evaluarse parámetros tales como el caudal líquido, el caudal gaseoso de nebulización, el diámetro interno del inyector y la altura de observación en el modo radial, variables todas ellas que también han mostrado una gran influencia sobre el comportamiento analítico de un ICP-OES cuando se analizan muestras de elevado contenido en diferentes tipos de ácidos [424,426-428,430-432].

IV.2.5. CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR DEL NEBULIZADOR “FLOW BLURRING” (NFB) EN ICP-MS.

Las características analíticas de un ICP-MS, al igual que de un ICP-OES, están directamente relacionadas con la eficiencia del sistema de introducción de muestras líquidas, que a su vez depende de las características del aerosol generado por el nebulizador. La evaluación del nebulizador “Flow Blurring” en ICP-MS consiste en un estudio preliminar realizado con el fin de verificar si los comportamientos y los beneficios observados durante su evaluación en ICP-OES también se observan en ICP-MS.

El comportamiento analítico en ICP-MS del nebulizador NFB se ha comparado con el de los nebulizadores convencionales Mh y MiM, y el de los micronebulizadores PFA, AG y MM. La Tabla VI-71 muestra las condiciones instrumentales del ICP-MS utilizadas.

Tabla IV-71. *Condiciones instrumentales del ICP-MS ELAN DRC II.*

Condiciones instrumentales	Valor
Caudal plasmógeno (L min ⁻¹)	15
Caudal auxiliar (L min ⁻¹)	Variable ^a
Caudal de nebulización (L min ⁻¹)	Variable ^a
Potencia RF (W)	1100
Frecuencia nominal (MHz)	40
Caudal líquido (mL min ⁻¹)	Variable
Cámara de nebulización	Twister (35 mL)
Parámetros de adquisición	Valor
Modo	Salto de pico
Sweeps	15
Tiempo de adquisición (ms)	100
Canales por masa	1
Lecturas	5

^aOptimizados para cada nebulizador (Tabla IV-72).

Las características de los isótopos estudiados pueden consultarse en la Tabla III-13. La concentración de los analitos en todas las disoluciones utilizadas fue de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2% HNO_3 .

Todos los nebulizadores utilizados han sido conectados directamente al suministro de argón del espectrómetro. Los caudales gaseosos de nebulización y auxiliar fijados para cada nebulizador (Tabla IV-72) han sido optimizados en base a cumplir las especificaciones del instrumento en términos de formación de óxidos y de dobles cargas. Los parámetros optimizados han sido (i) la relación $^{70}\text{Ce}^{++}/^{140}\text{Ce}^+$, la cual indica el grado de formación de especies doblemente cargadas de los elementos en disolución y cuyo valor debe ser menor a 0.03 y; (ii) la relación $^{156}\text{CeO}^+/^{140}\text{Ce}^+$, la cual indica el grado de formación de óxidos de los elementos en disolución y cuyo valor debe ser menor a 0.03. Ambos valores son muy importantes en la técnica ICP-MS ya que la formación de óxidos o especies doblemente cargadas proporcionan una idea de la capacidad energética del plasma y, además, de la posible aparición de nuevas especies las cuales pueden interferir en la medida de los analitos.

Dentro de los valores permitidos para las dos relaciones anteriores se ha intentado alcanzar la máxima sensibilidad y precisión para todos los elementos estudiados. La disolución utilizada en dicha optimización ha sido una disolución multielemental de concentración $1 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2% HNO_3 .

Tabla IV-72. Valores de los caudales gaseosos de nebulización y auxiliar óptimos para cada nebulizador evaluado.

Caudal gaseoso (L min^{-1})	$Q_i = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$		$Q_i = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$			
	Mh	MiM	PFA	AG	MM	NFB
Nebulización	1.02	1.01	1.02	1.07	1.07	1.01
Auxiliar	1.15	1.20	1.90	1.30	1.65	1.35

Para todas las experiencias realizadas y todos los nebulizadores evaluados, la muestra líquida se ha introducido en el sistema mediante la bomba peristáltica que lleva incorporada el espectrómetro. Los drenados de la cámara de nebulización se han eliminado con la misma bomba peristáltica.

IV.2.5.1. Sensibilidad

La sensibilidad relativa de los micronebulizadores PFA, AG y MM frente al NFB trabajando a un Q_i de 0.20 mL min^{-1} se muestra en la Figura IV.2-34(a). El nebulizador NFB proporciona una sensibilidad en ICP-MS muy superior a los

micronebulizadores PFA y AG. La sensibilidad relativa media para todos los isótopos estudiados es aproximadamente $38 \pm 8\%$ para el PFA y $44 \pm 8\%$ para el AG. El micronebulizador MM proporciona una sensibilidad más próxima al NFB, siendo el valor medio de sensibilidad relativa $84 \pm 8\%$.

La evaluación del nebulizador NFB a caudales líquidos elevados, $\sim 1.0 \text{ mL min}^{-1}$, resultó difícil debido al alto transporte de muestra que proporciona este nebulizador. La elevada cantidad de disolución que llegaba al plasma obligaba a reducir el caudal gaseoso de nebulización hasta un valor de 0.88 L min^{-1} para poder cumplir las especificaciones técnicas del instrumento en base al parámetro de formación de óxidos. A este caudal de nebulización el NFB funciona correctamente, pero su uso en ICP-MS requeriría una optimización mucho más completa de los parámetros instrumentales del equipo. Por ello, se decidió comparar los nebulizadores Mh y MiM ambos a 1.0 mL min^{-1} con el nebulizador NFB a un caudal líquido de 0.20 mL min^{-1} .

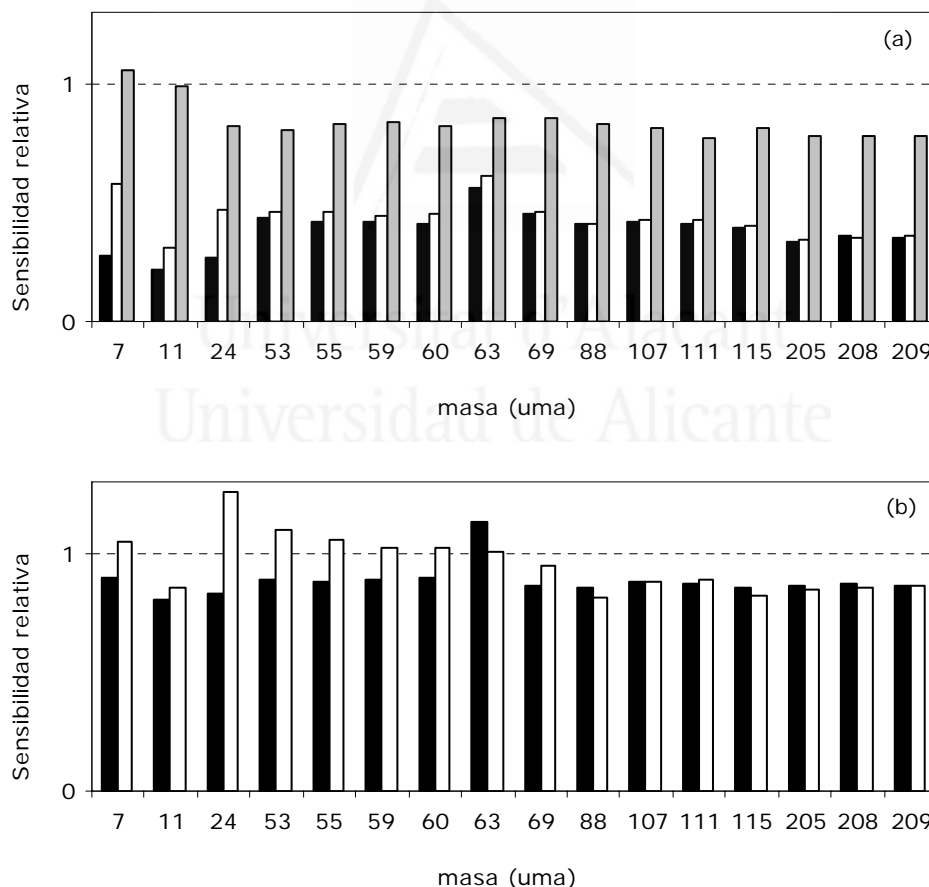


Figura IV.2-34. Sensibilidad relativa. (a) Micronebulizadores ($Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$): ■, PFA/NFB; □, AG/NFB; ■, MM/NFB; (b) nebulizadores (Q_l (Mh y MiM) = 1.0 mL min^{-1} ; Q_l (NFB) = 0.20 mL min^{-1}): ■, Mh/NFB; □, MiM/NFB. Q_g y Q_{aux} óptimos para cada nebulizador (Tabla IV-72).

La Figura IV.2-34(b) muestra la sensibilidad de los nebulizadores Mh y MiM relativa al NFB trabajando como micronebulizador ($Q_i = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$). La sensibilidad del NFB, trabajando con un caudal líquido cinco veces menor, es superior para todos los isótopos estudiados cuando se compara con el nebulizador Mh (excepto para el ^{63}Cu). La sensibilidad relativa media para todos los isótopos estudiados con el Mh es $88 \pm 7\%$. Cuando se compara con el nebulizador MiM se observa que la sensibilidad del NFB es superior para los isótopos con masas superiores a 63 uma. Para esta masa y menores la sensibilidad para ambos nebulizadores es similar o superior para el MiM (excepto para el ^{11}B). La sensibilidad relativa media para el MiM es $96 \pm 12\%$.

IV.2.5.2. Precisión

Los valores de RSD obtenidos con todos los nebulizadores evaluados se muestran en la Tabla IV-73.

Tabla IV-73. Comparación de los valores de RSD obtenidos con los nebulizadores y micronebulizadores evaluados para todos los isótopos estudiados. Q_i (Mh y MiM) = 1.0 mL min^{-1} ; Q_i (PFA, AG, MM y NFB) = 0.20 mL min^{-1} . Q_g y Q_{aux} óptimos para cada nebulizador (Tabla IV-72).

Elemento	Masa (uma)	RSD (%)					
		$Q_i = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$		$Q_i = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$			
		Mh	MiM	PFA	AG	MM	NFB
Li	7	0.3	0.9	5.7	2.3	0.7	1.1
B	11	1.8	1.0	4.5	4.6	3.1	1.8
Mg	24	0.9	1.5	5.0	1.0	1.3	0.7
Cr	53	1.4	1.6	3.1	0.8	1.6	0.6
Mn	55	0.7	0.9	2.7	1.1	0.9	0.6
Co	59	0.4	0.6	3.7	0.7	1.0	0.6
Ni	60	1.2	1.7	5.0	1.7	2.2	1.4
Cu	63	0.5	1.2	3.8	1.4	1.0	1.0
Ga	69	1.1	0.9	2.0	0.6	1.2	0.5
Sr	88	0.7	0.8	1.7	1.0	1.0	3.1
Ag	107	0.4	1.3	3.0	1.8	0.6	2.7
Cd	111	1.2	1.6	4.3	2.0	1.5	1.6
In	115	0.8	1.0	1.7	1.1	1.2	0.9
Tl	205	1.1	1.4	2.5	0.8	0.9	1.6
Pb	208	1.2	1.2	12.4	0.5	1.3	2.0
Bi	209	1.1	1.3	2.6	0.6	1.1	1.0

El nebulizador PFA presenta los mayores valores de RSD para todos los isótopos estudiados. Con el resto de nebulizadores, los valores de RSD obtenidos son

muy similares para todos los analitos. Los valores medios de RSD para todos los isótopos estudiados son $0.9 \pm 0.4\%$ para el Mh, $1.2 \pm 0.3\%$ para el MiM, $3.4 \pm 1.3\%$ para el PFA (sin considerar la RSD del ^{208}Pb), $1.4 \pm 1.0\%$ para el AG, $1.3 \pm 0.6\%$ para el MM y $1.3 \pm 0.8\%$ para el NFB.

IV.2.5.3. Límites de detección

En la Tabla IV-74 se muestran los valores de los límites de detección obtenidos con todos los isótopos estudiados con todos los nebulizadores y micronebulizadores evaluados. En general, con el nebulizador NFB se obtienen límites de detección similares o inferiores al resto de micronebulizadores.

Tabla IV-74. Comparación de los LD obtenidos con los nebulizadores y micronebulizadores evaluados para los isótopos estudiados. Q_i (Mh y MiM) = 1.0 mL min^{-1} ; Q_i (PFA, AG, MM y NFB) = 0.20 mL min^{-1} . Q_g y Q_{aux} óptimos para cada nebulizador (Tabla IV-72).

Elemento	Masa (uma)	LD (ng L ⁻¹)					
		$Q_i = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$		$Q_i = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$			
		Mh	AM	AM	MM	PFA	NFB
Li	7	2.5	2.2	4.1	0.6	1.9	2.8
B	11	32.0	65.1	677.0	403.1	25.9	21.4
Mg	24	12.6	312.2	657.1	19.1	32.0	18.7
Cr	53	23.5	25.8	35.9	51.3	8.2	13.5
Mn	55	3.6	2.9	8.3	4.6	2.5	1.7
Co	59	1.3	3.7	0.6	1.6	1.6	2.4
Ni	60	15.1	14.3	79.1	23.6	31.7	18.4
Cu	63	4.7	39.8	32.3	4.5	39.0	10.6
Ga	69	0.7	1.0	5.5	3.2	2.0	1.4
Sr	88	0.9	9.0	5.4	2.6	2.8	5.3
Ag	107	0.4	5.4	6.1	3.6	5.9	1.7
Cd	111	1.1	7.6	5.4	1.5	2.8	1.0
In	115	0.04	1.7	0.6	0.2	0.5	0.6
Tl	205	0.2	1.2	0.3	0.6	0.7	0.4
Pb	208	3.6	7.4	9.3	6.5	5.4	6.6
Bi	209	0.3	3.2	1.0	0.3	0.6	1.5

El nebulizador NFB proporciona límites de detección similares a los nebulizadores Mh y MiM trabajando con un caudal líquido cinco veces menor. En base a los resultados mostrados en la Figura IV.2-34(b) y en las Tablas IV-73 y IV-74, se confirma la gran eficacia de la tecnología "Flow Blurring" como mecanismo de generación de aerosoles también en ICP-MS.

IV.2.5.4. Evaluación de la estabilidad a largo plazo

Se ha realizado una prueba de estabilidad a largo plazo (30 min) en ICP-MS con una disolución multielemental de concentración $1 \mu\text{g L}^{-1}$ y una matriz de HNO_3 al 2%. La Figura IV.2-35 muestra la sensibilidad para todos los isótopos estudiados con el nebulizador NFB trabajando a un caudal líquido de 0.20 mL min^{-1} . En general, después de 30 minutos de introducción continua de la disolución se puede observar que la señal no sufre una variación significativa ni degradación en la sensibilidad.

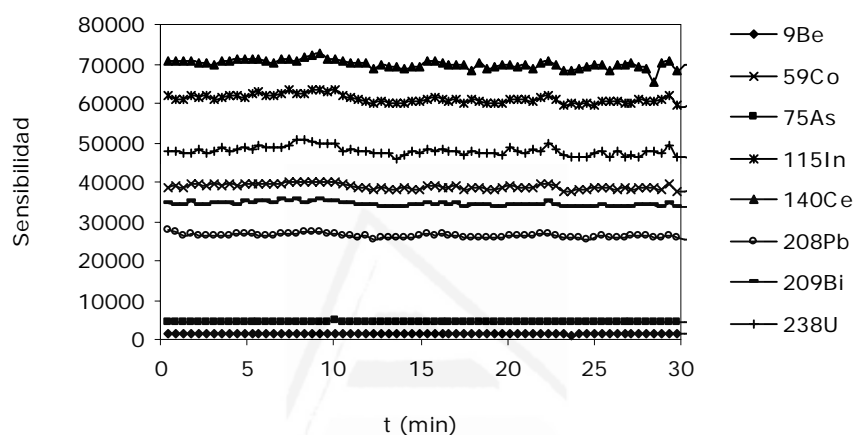


Figura IV.2-35. Evaluación de estabilidad a largo plazo del NFB en ICP-MS. Disolución: $1 \mu\text{g L}^{-1}$ multielemental en 2% HNO_3 . $Q_g = 1.01 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

La prueba de estabilidad a largo plazo también se realizó para el nebulizador Mh y los micronebulizadores PFA y MM. La Tabla IV-75 muestra el valor medio de RSD para todos los isótopos medidos durante los 30 minutos que duró la prueba con todos los nebulizadores evaluados. El micronebulizador PFA proporciona los valores de RSD más elevados seguido del nebulizador Mh. El nebulizador NFB, trabajando con un caudal líquido cinco veces menor, proporciona unos valores de RSD ligeramente menores que el nebulizador Mh. Los micronebulizadores MM y el NFB presentan una estabilidad muy similar para todos los isótopos estudiados.

Tabla IV-75. Comparación de los valores de RSD obtenidos con los nebulizadores y micronebulizadores evaluados a partir de la prueba de estabilidad a largo plazo para los isótopos estudiados. Q_i (Mh) = 1.0 mL min^{-1} ; Q_i (PFA, MM y NFB) = 0.20 mL min^{-1} . Q_g y Q_{aux} óptimos para cada nebulizador (Tabla IV-72).

Elemento	Masa (uma)	RSD (%)			
		$Q_i = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$		$Q_i = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$	
		Mh	PFA	MM	NFB
Be	9	4.7	6.4	4.2	4.2
Co	59	3.1	6.4	2.1	1.7
As	75	2.2	5.5	1.8	1.8
In	115	2.4	4.6	1.9	1.8
Ce	140	2.5	3.8	1.5	1.6
Pb	208	2.9	4.0	2.0	1.8
Bi	209	3.1	3.9	2.0	1.5
U	238	2.8	3.5	1.7	2.3

IV.2.5.5. Análisis de materiales de referencia certificados mediante ICP-MS

La última tarea realizada en el estudio sobre la aplicabilidad del nebulizador NFB en ICP-MS fue el análisis de materiales certificados de referencia con el fin de evaluar el comportamiento del nebulizador con muestras reales de diferente matriz. Se utilizaron cuatro materiales de referencia certificados con el fin de estudiar un variado grupo de matrices.

Las condiciones instrumentales utilizadas se indican en la Tablas 71 y los caudales gaseosos de nebulización y auxiliar del nebulizador NFB se recogen en la Tabla IV-73. En todos los casos la recta de calibrado se construyó con disoluciones multielementales acuosas en una matriz de HNO_3 al 2%. Los valores de recuperación mostrados son el promedio de los valores obtenidos a partir de tres replicados en el caso de las muestras líquidas, y de cinco replicados para las muestras preparadas a partir de material sólido. El intervalo de error de cada medida es la desviación estándar de las medidas de los replicados. En todos los casos se ha utilizado el método de corrección de patrón interno. Los elementos utilizados como patrón interno han sido Be, Sc, Ge y Rh, asignándolos a cada analito en base a su masa y potencial de ionización.

En la Figura IV.2-36 se muestran las recuperaciones obtenidas para los elementos determinados en la muestra de material certificado "hard drinking water". Para la mayoría de los elementos medidos se obtienen valores de recuperación próximos al 100%, excepto para el Sb cuyo valor es de $90.8 \pm 0.4\%$, y los elementos

Mn y Se cuyos valores de recuperación son $109.5 \pm 0.5\%$ y $109.3 \pm 4\%$, respectivamente.

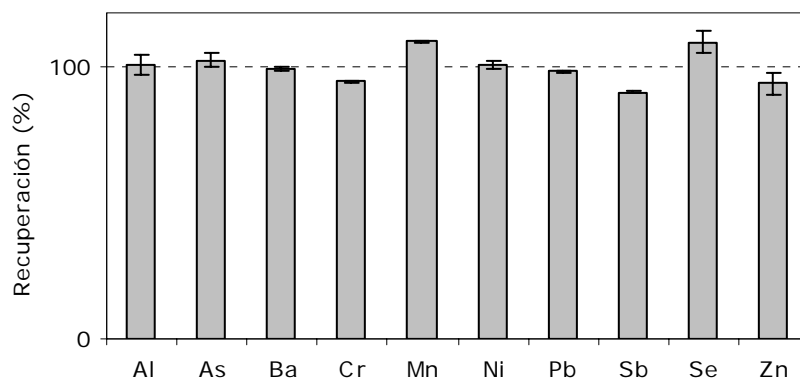


Figura IV.2-36. Recuperaciones obtenidas para los elementos medidos en la muestra certificada "hard drinking water" mediante ICP-MS. Patrones internos utilizados: Be, Sc, Ge y Rh. $Q_g = 1.01 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

La Figura IV.2-37 muestra los valores de recuperación obtenidos en la muestra de material certificado "estuarine water". También con esta muestra certificada se obtiene en la mayoría de los casos recuperaciones próximas al 100%, excepto para el Pb y el Zn cuyos valores de recuperación son $90.3 \pm 2.5\%$ y $79.9 \pm 14.1\%$, respectivamente.

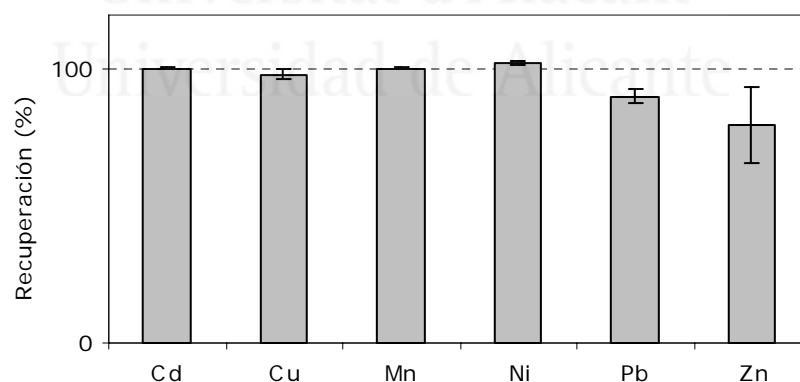


Figura IV.2-37. Recuperaciones obtenidas para los elementos medidos en la muestra certificada "estuarine water" mediante ICP-MS. Patrones internos utilizados: Be, Sc, Ge y Rh. $Q_g = 1.01 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

El efecto de un elevado contenido en sales disueltas sobre las recuperaciones de diferentes analitos se realizó preparando dos series de muestras líquidas a partir del material certificado "Nass-5 Seawater": (i) sin dilución; (ii) con una dilución 1:10. Ambas series de muestras fueron fortificadas con $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada uno de los analitos

medidos. La Figura IV.2-38 muestra las recuperaciones obtenidas para cada uno de los elementos medidos en las muestras de agua de mar sin diluir y con una dilución 1:10.

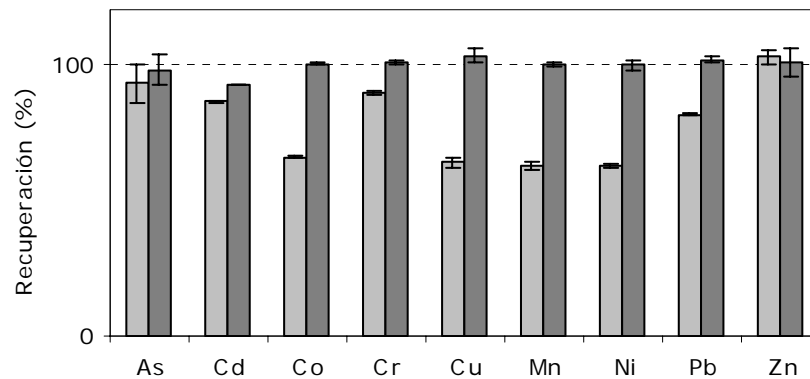


Figura IV.2-38. Recuperaciones obtenidas para los elementos medidos en la muestra certificada "Nass-5 seawater" mediante ICP-MS: ■, sin dilución; ■, con dilución 1:10. Patrones internos utilizados: Be, Sc, Ge y Rh. $Q_g = 1.01 \text{ L min}^{-1}$; $Q_i = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

El alto contenido en sales presenta un importante efecto interferente negativo sobre las recuperaciones de todos los elementos medidos excepto para el As y el Zn. El uso de un patrón interno no corrige completamente el efecto del elevado contenido en sales de un agua de mar sin diluir; por tanto, además de su posible efecto interferente sobre el sistema de introducción de muestras, el alto contenido en sales puede estar ejerciendo una fuerte influencia sobre las características térmicas del plasma. Las recuperaciones para los mismos elementos medidos en la serie de muestras de agua de mar diluidas 1:10 mejoran considerablemente. El valor de recuperación medio para todos los elementos medidos en las muestras sin diluir es $79 \pm 15\%$ y en las muestras con dilución $100 \pm 3\%$.

Del material sólido "white cabbage" se prepararon cinco replicados; cada uno de ellos fue digerido en un reactor diferente (ver apartado III.3.1. Digestor de microondas no focalizado). Después de la digestión y tras dejar enfriar, las muestras fueron llevadas a un volumen final de 25 mL. En la Figura IV.2-39 se muestran los valores de recuperación obtenidos para los elementos medidos. Para la mayoría de los elementos se obtienen valores de recuperación cercanos al 100%, excepto el Zn cuyo valor de recuperación es $70.9 \pm 5.9\%$. El valor de recuperación medio para el resto de elementos medidos es $101.1 \pm 6.2\%$.

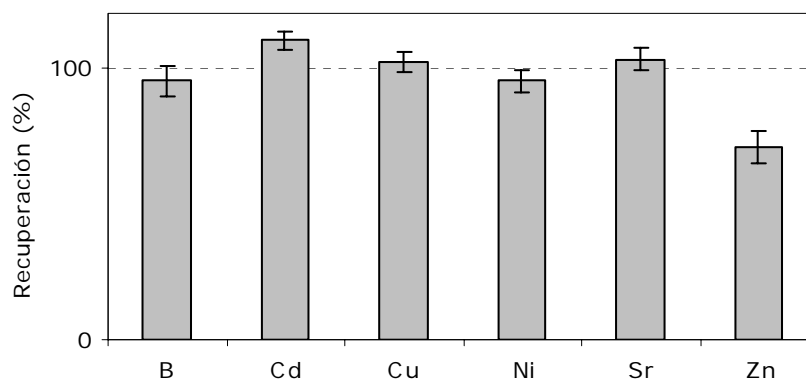


Figura IV.2-39. Recuperaciones obtenidas para los elementos medidos en la muestra certificada "white cabbage" mediante ICP-MS. Patrones internos utilizados: Be, Sc, Ge y Rh. $Q_g = 1.01 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.20 \text{ mL min}^{-1}$.

A partir de los resultados mostrados en el presente estudio se puede concluir que el nebulizador NFB presenta un comportamiento analítico en ICP-MS muy satisfactorio, y superior a otros nebulizadores y micronebulizadores que actualmente se comercializan. No obstante, todavía se requieren trabajos de investigación en la dirección de completar la optimización del nebulizador NFB para su uso en ICP-MS.

El trabajo experimental realizado en este apartado ha proporcionado información suficiente para la composición de tres artículos, los cuales se encuentran ahora mismo en etapa de redacción. Los títulos de dichos artículos son:

- "A new flow blurring pneumatic nebulizer in comparison with several nebulizers and micronebulizers in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry".
- "Characterization of flow blurring pneumatic nebulizer in conjunction with different spray chambers: evaluation of non-spectroscopic interference of mineral acids in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry".
- "Characterization of flow blurring pneumatic nebulizer in inductively coupled plasma mass spectrometry".



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

V. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en el estudio mostrado en el apartado IV.1 (Desarrollo del nebulizador neumático "Flow Focusing") se pueden obtener las siguientes conclusiones generales:

1. La tecnología "Flow Focusing" genera aerosoles primarios y terciarios que cumplen perfectamente los requisitos para un buen funcionamiento de técnicas analíticas basadas en plasma de acoplamiento inductivo, sobre todo para caudales líquidos bajos. Al mismo tiempo, las características de sus aerosoles son mejores que las de los generados con otros nebulizadores, tanto convencionales como micronebulizadores.
2. El comportamiento analítico (en términos de sensibilidad, precisión y límites de detección) del nebulizador NNFF es superior al de un variado número de nebulizadores y micronebulizadores comerciales.
3. El nebulizador NNFF puede trabajar de forma continua durante largos periodos de tiempo con disoluciones de elevado contenido salino sin mostrar problemas de bloqueo u obturación, ni deteriorarse su comportamiento analítico. Asimismo, el nebulizador NNFF presenta un comportamiento analítico superior al de un nebulizador especialmente diseñado para este tipo de matrices, incluso a un caudal líquido cinco veces inferior.

A partir de todos los resultados mostrados en el apartado IV.2 (Desarrollo del nebulizador neumático "Flow Blurring") se pueden obtener las siguientes conclusiones generales:

1. El nebulizador NFB presenta un comportamiento similar al nebulizador NNFF pero con una presión de trabajo mucho menor. Este hecho confirma que la tecnología "Flow Blurring" es un mecanismo de nebulización mucho más eficiente que la tecnología "Flow Focusing".
2. El procedimiento de fabricación y montaje desarrollado, junto con los materiales utilizados, han mejorado la resistencia mecánica y química del nebulizador junto con la reproducibilidad en su fabricación. Este hecho permite, en caso de una comercialización futura, una producción en serie de gran calidad y reproducibilidad del nebulizador NFB.
3. El nebulizador NFB genera aerosoles primarios y terciarios con características superiores a los generados con otros nebulizadores trabajando tanto con caudales líquidos elevados como bajos (micro).

4. El comportamiento analítico en ICP-OES del nebulizador NFB es superior al de un variado número de nebulizadores y micronebulizadores comerciales basados en diferentes geometrías de interacción gas-líquido.
5. El nebulizador NFB puede trabajar con cámaras de geometría Tracey o Twister fabricadas en vidrio, Teflón® o Techtron sin producirse cambios significativos en su rendimiento analítico. No obstante, se considera que la cámara de nebulización más adecuada es la ciclónica con geometría Tracey fabricada en vidrio y con un volumen interno de 50 mL (TraSt50). Esta cámara asociada al nebulizador NFB proporciona un comportamiento general superior al resto de diseños de cámaras evaluados.
6. El nebulizador NFB puede nebulizar disoluciones de ácidos inorgánicos sin observarse cambios importantes en el aerosol primario generado. Además, el conjunto NFB-TraSt50 permite analizar muestras mediante ICP-OES que contengan ácido nítrico en concentraciones de hasta un 15% sin observarse un efecto interferente significativo.
7. El nebulizador NFB presenta un comportamiento analítico en ICP-MS muy satisfactorio, y superior al de otros nebulizadores y micronebulizadores que actualmente se comercializan. No obstante, todavía se requieren trabajos de investigación para optimizar el nebulizador NFB para su uso en ICP-MS.
8. Utilizando el nebulizador NFB, como parte de un sistema de introducción de muestras líquidas, se pueden analizar muestras reales de matriz muy diferente tanto en ICP-OES como en ICP-MS sin necesidad de modificar sus parámetros geométricos o físicos.

Como resultado de todo lo anterior, se pueden extraer finalmente dos grandes conclusiones generales que son:

1. Los nebulizadores NNFF y NFB pueden considerarse nebulizadores de alta eficiencia que trabajan con una presión moderada y sin necesidad de acoples especiales o de un suministro adicional de argón.
2. Se ha desarrollado un nebulizador (fundamentalmente el NFB) para su uso en técnicas de ICP que cumple perfectamente los requisitos establecidos para tal aplicación.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

VI. TRABAJOS FUTUROS

El area de Espectroscopía del grupo de investigación "Espectroscopía Atómica-Masas y Química Analítica en Condiciones Extremas" de la Universidad de Alicante centra su investigación en el desarrollo y perfeccionamiento de sistemas de introducción de muestras líquidas (nebulizadores, cámaras de nebulización y sistemas de desolvatación). Actualmente, además de los nebulizadores "Flow Focusing" y "Flow Blurring" (comentados en la presente memoria de investigación), se están desarrollando y evaluando dos tipos más de micronebulizadores diferentes basados en los nuevos principios hidrodinámicos "Flow Focusing" y "Flow Blurring", los cuales son:

- *Nebulizador de Inyección directa Flow Focusing (DIN-FF)*. Debido a las buenas características de los aerosoles generados por los nebulizadores basados en la tecnología "Flow Focusing", el DIN-FF permite introducir directamente el aerosol en la base del plasma. De este modo, se elimina la necesidad de la cámara de nebulización y se pueden utilizar caudales líquidos aún menores que los utilizados con micronebulizadores.
- *Micronebulizador Múltiple*. Este dispositivo está formado por múltiples capilares por los que se nebuliza la muestra. Cada capilar actúa como un micronebulizador independiente y cada uno de ellos, dependiendo del diseño, está basado en el principio de nebulización "Flow Focusing" o "Flow Blurring". El diseño de este micronebulizador múltiple lo hace idóneo para la calibración analítica mediante la metodología de calibración en tándem.

Conjuntamente, se puso en marcha un proyecto para el desarrollo de un nebulizador de inyección directa basado en las tecnologías FF y/o FB que pudiera ser utilizado como interfase entre instrumentos de microelectroforesis capilar y de emisión atómica o de masas basados en plasmas de acoplamiento inductivo. Los resultados experimentales han llevado al cambio de su finalidad y, actualmente, consiste en el desarrollo de un nebulizador de inyección directa basado en las tecnologías "Flow Focusing" o "Flow Blurring" y "electrospray" (DIN-eFF/eFB). El dispositivo consiste en dos partes diferentes: (i) el sistema microelectroforético y; (ii) la interfase propiamente dicha. Una de las características más sobresalientes de este diseño consiste en la posibilidad de emplear flujos hidrodinámicos y electrocinéticos alternativamente. Con tal motivo se propone, mediante presurización, llevar a cabo el llenado del capilar de inyección con la muestra y el capilar de separación con el medio de separación a utilizar (protocolo de inyección larga en formato de microchip). A continuación se emplearía la inyección electrocinética con fines analíticos (inyección corta en formato microchip).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

VI. BIBLIOGRAFÍA

1. M. Valcárcel, "A modern definition of analytical chemistry", *Trends in analytical chemistry*, 16, 124-131 (1997).
2. T.J. Manning, W.R. Grow, "Inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry", *The chemical educator*, 2, 1-19 (1997).
3. Perkin Elmer Life and Analytical Sciences, "Guide to inorganic analysis", Perkin Elmer Inc. 710 Bridgeport Avenue Shelton, CT 06484-4794 USA (2004).
4. A.H. Lefebvre, "General considerations", en *Atomization and Sprays*, Eds. S. Tamburrino y M. Prescott (Hemisphere Publishing Corporation, 1989), cap. 1, p. 105.
5. J.L. Todolí, J. Mora, V. Hernandis, A. Canals, "Instrumentación", en *Sistemas de introducción de muestras líquidas en espectrometría atómica* (© Universidad de Alicante, Secretariado de publicaciones, 1996), cap. 2, p. 55.
6. J.A.C. Broekaert, P.W.J.M. Boumans, "Sample introduction techniques in ICP-AES", en *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy. Part I: Methodology, Instrumentation, and Performance*, Ed. P.W.J.M. Boumans (John Wiley & Sons, Inc, 1987), cap. 6, p. 296.
7. G.M. Hieftje, "The future of plasma spectrochemical instrumentation", *J. Anal. At. Spectrom.*, 11, 613–621 (1996).
8. F.M. Pennebaker, D.A. Jones, C.A. Gresham, R.H. Williams, R.E. Simon, M.F. Schappert, M.B. Denton, "Spectroscopic instrumentation in the 21st Century: excitement at the horizon", *J. Anal. At. Spectrom.*, 13, 821–827 (1998).
9. J.M. Mermet, "Trends in instrumentation and data processing in ICP-AES", *J. Anal. At. Spectrom.*, 17, 1065–1071 (2002).
10. P.J. Turner, D.J. Mills, E. Schröder, G. Lapitajs, G. Jung, L.A. Iacone, D.A. Haydar, A. Montaser, "Instrumentation for low- and high-resolution ICP-MS", en *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Ed. A. Montaser (Wiley-VCH, 1998), cap. 6, p. 421.
11. D. Beauchemin, "Inductively coupled plasma mass spectrometry", *Anal. Chem.*, 76, 3395-3416 (2004).
12. S.D. Tanner, V.I. Baranov, D.R. Bandura, "Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review", *Spectrochim. Acta Part B*, 57, 1361-1452 (2002).
13. X.D. Wang, I. Kalinitchenko, "Principles and performance of the collision reaction interface for the Varian 820-MS", ICP-MS Advantage Note #1 Varian (2005).
14. R.F. Browner, A.W. Boorn, "Sample introduction: The Achilles´heel of atomic spectroscopy", *Anal. Chem.*, 56, 786A-798A (1984).
15. J.A. McLean, M.G. Minnich, L.A. Iacone, H.Liu, A.Montaser, "Nebulizers diagnostics: fundamental parameters, challenges, and techniques on the horizon", *J. Anal. At. Spectrom.*, 13, 829–842 (1998).
16. J.M. Mermet, "Is it still possible, necessary and beneficial to perform research in ICP-atomic emission spectrometry?", *J. Anal. At. Spectrom.*, 20, 11–16 (2005).
17. C.B. Boss, K.J. Fredeen, "ICP-OES Instrumentation", en *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* (The Perkin Elmer Corporation, 1997), cap. 3, p. 3-1.
18. X. Hou, B.T. Jones, "Inductively coupled plasma/optical emission spectrometry" en *Encyclopedia of Analytical Chemistry – Applications, Theory and Instrumentation*, Ed. R.A. Meyers (Jonh Wiley & Sons Ltd., 2000), vol. 11, p. 9468-9484.
19. L. Ebdon, E.H. Evans, A. Fisher, S.J. Hill, "Overview of analytical atomic spectrometry" en *An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry*, Ed. E.H. Evans (John Wiley & Sons, Inc, 1998), cap. 1, p. 1.
20. Ibid., referencia 19, "Plasma atomic emission spectrometry", cap. 4, p. 73.
21. Philips CFT Centre for Industrial Technology, "Inductively coupled plasma – Atomic emission

- spectrometry", © Koninklijke Philips Electronics N.V. (2003).
22. C.B. Boss, K.J. Fredeen, "ICP-OES Applications", en *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* (The Perkin Elmer Corporation, 1997), cap. 5, p. 5-1.
 23. L. Esteban, "Introducción. Conceptos básicos" en *La espectroscopía de Masas en imágenes*, Ed. ACK Comunicación (1993), cap. 1, p. 23.
 24. G. Horlick, S.H. Tan, M.A. Vaughan, Y. Shao, "Inductively coupled plasma-Mass spectrometry" en *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, Ed. A. Montaser, D.W. Golightly (VCH Publishers, Inc, 1987), cap. 10, p. 361.
 25. Ibid., referencia 19, "Inductively coupled plasma mass spectrometry", cap. 5, p. 115.
 26. Ibid., referencia 23, "Analizadores", cap. 4, p. 87.
 27. M.E. Tatro, "Optical emission inductively coupled plasma in environmental analysis" en *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Ed. R.A. Meyers (Jonh Wiley & Sons Ltd., 2000), vol. 4, p. 2981-2987.
 28. C.E. Domini, D. Hristozov, B. Almagro, I.P. Román, S. Prats y A. Canals, "Sample preparation for chromatographic analysis of environmental samples" en *Chromatographic Analysis of the Environment*, Ed. L. Nollet, (Marcel Dekker, 2006), 3ª Edición, cap. 2, p. 31.
 29. W.C. Hinds, "Condensation and Evaporation", en *Aerosol Technology. Properties, behaviour and measurement of airborne particles*, (Wiley-Interscience Publication, 1982), cap. 13, p. 249.
 30. M. Cresser, "Pneumatic nebulization", en *Sample Introduction in Atomic Spectrometry*, Ed. J. Sneddon (Elsevier Science Publisher B.V., 1990), cap. 2, p. 13.
 31. <http://www.meinhard.com/>
 32. M.B.A. Meinhard, D.K. Brown, J. E. Meinhard, "The effect of nebulizer structure on flame emission", *Appl. Spectrosc.*, 46, 1134-1139 (1992).
 33. <http://www.geicp.com/cgi-bin/site/wrapper.pl?c1=Home>
 34. J.M. Cano, J.L. Todolí, V. Hernandis, J. Mora, "The role of the nebulizer on the sodium interferent effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 17, 57-63 (2002).
 35. <http://www.e-pond.biz/>
 36. J.L. Todolí, A. Canals, V. Hernandis, "Characterization of a new single-bore high-pressure pneumatic nebulizer for atomic spectroscopy: I. Drop size distribution, transport variables and analytical signal in flame atomic absorption spectrometry", *Spectrochim. Acta Part B*, 48, 373-386 (1993).
 37. J.L. Todolí, A. Canals, V. Hernandis, "Characterization of a new single-bore high-pressure pneumatic nebulizer for atomic spectroscopy: II. Discrete sample introduction in flame atomic absorption spectrometry", *Spectrochim. Acta Part B*, 48, 1461-1470 (1993).
 38. J.L. Todolí, M. Muñoz, M. Valiente, V. Hernandis, A. Canals, "Performance of the new single-bore high-pressure pneumatic nebulizer (SBHPPN) in plasma atomic emission spectrometry", *Appl. Spectrosc.*, 48, 573-580 (1994).
 39. J.L. Todolí, A. Canals, V. Hernandis, "Behaviour of a single-bore high-pressure pneumatic nebulizer operating with alcohols in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 11, 949-956 (1996).
 40. J. Mora, J.L. Todolí, F.J. Sempere, A. Canals, V. Hernandis, "Determination of metals in lubricating oils by flame atomic absorption spectrometry using a single-bore high-pressure pneumatic nebulizer", *Analyst*, 125, 2344-2349 (2000).
 41. V. Hernandis, J.L. Todolí, A. Canals, J.V. Sala, "An experimental study of the behavior of several elements in inductively coupled plasma mass spectrometry using the single-bore high-pressure pneumatic nebulizer", *Spectrochim. Acta Part B*, 50, 985-996 (1995).
 42. D.L. Donohue, J.A. Carter, "Modified nebulizer for inductively coupled plasma spectrometry", *Anal.*

- Chem.*, 50, 686-687 (1978).
43. D.E. Nixon, G.A. Smith, "Comparison of Jarrell-Ash, Perkin-Elmer, and modified Perkin-Elmer nebulizers for inductively coupled plasma analysis", *Anal. Chem.*, 58, 2886-2888 (1986).
 44. J.C. Ivaldi, W. Slavin, "Cross-flow nebulizers and testing procedures for inductively coupled plasma nebulizers", *J. Anal. At. Spectrom.*, 5, 359-364 (1990).
 45. F.J.M.J. Maessen, P. Coevert, J. Balke, "Comparison of pneumatic nebulizers in current use for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *Anal. Chem.*, 56, 899-903 (1984).
 46. *Ibid.*, referencia 24, "Sample introduction in ICP-MS", cap. 3, p. 83.
 47. K.C. Ng, W. Shen, "Solution nebulization into a low-power argon microwave-induced plasma for atomic emission spectrometry: study of synthetic ocean water", *Anal. Chem.*, 58, 2084-2087 (1986).
 48. K.C. Ng, T.J. Garner, "Microwave-induced plasma atomic absorption spectrometry with solution nebulization and desolvation-condensation", *Appl. Spectrosc.*, 47, 241-243 (1993).
 49. R.S. Babington, *Method of atomizing liquid in a mono-dispersed spray*, U.S. Patent 3,421,692 (1969)
 50. H. Isoyama, T. Uchida, T. Nagashima, O. Ohira, "Modified babington nebulizer for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *Anal. Sci.*, 19, 593-597 (2003).
 51. H. E. Taylor, "Sample introduction", en *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. Practices and techniques*, (Academic Press, 2001), cap. 5, p. 53.
 52. L. Ebdon, M. Foulkes, K. Sutton, "Slurry nebulization in plasmas", *J. Anal. At. Spectrom.*, 12, 213-229 (1997).
 53. D. Merten, P. Heitland, J.A.C. Broekaert, "Modelling of the evaporation behavior of particulate material for slurry Nebulization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *Spectrochim. Acta Part B*, 52, 1905-1922 (1997).
 54. A.N. Anthemidis, V.G. Pliatsika, "On-line slurry formation and nebulization for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Multi-element analysis of cocoa and coffee powder samples", *J. Anal. At. Spectrom.*, 20, 1280-1286 (2005).
 55. Y. Martínez-Bravo, A.F. Roig-Navarro, F.J. López, F. Hernández, "Multielemental determination of arsenic, selenium and chromium (VI) species in water by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry", *J. Chromatogr. A*, 926, 265-274 (2001).
 56. G. Álvarez-Llamas, M.R. Fernández de la Campa, A. Sanz-Medel, "Sample stacking capillary electrophoresis with ICP-(Q)MS detection for Cd, Cu and Zn speciation in fish liver metallothioneins", *J. Anal. At. Spectrom.*, 18, 460-466 (2003).
 57. R.F. Suddendorf, K.W. Boyer, "Nebulizer for analysis of high salt content samples with inductively coupled plasma emission spectrometry", *Anal. Chem.*, 50, 1769-1771 (1978).
 58. S.S. Hamed, "Application of slurry nebulization technique for determination of elements in plant materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *Egypt. J. Solids.*, 29, 205-203 (2006).
 59. C.S. Silva, T. Blanco, J.A. Lóbrega, "Analysis of cement slurries by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axial viewing", *Spectrochim. Acta Part B*, 57, 29-33 (2002).
 60. Z. Wang, Z. Ni, D. Qiu, G. Tao, P. Yang, "Determination of impurities in titanium nitride by slurry introduction axial viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometry", *Spectrochim. Acta Part B*, 60, 361-367 (2005).
 61. Z. Wang, Z. Ni, D. Qiu, G. Tao, P. Yang, "Characterization of stability of ceramic suspension for slurry introduction in inductively coupled plasma optical emission spectrometry and application to aluminium nitride analysis", *J. Anal. At. Spectrom.*, 20, 315-319 (2005).
 62. H. Matusiewicz, B. Golik, "Simultaneous determination of macro and trace elements in biological reference materials by microwave induced plasma optical emission spectrometry with slurry sample introduction", *Spectrochim. Acta Part B*, 59, 749-754 (2004).

63. H. Matusiewicz, B. Golik, "Determination of major and trace elements in biological material by microwave induced plasma optical emission spectrometry (MIP-OES) following tetramethylammonium hydroxide /TMAH) solubilization", *Spectrochim. Acta Part B*, 76, 23-29 (2004).
64. C. Casiot, O.F.X. Donard, M. Potin-Gautier, "Optimization of the hyphenation between capillary zone electrophoresis and inductively coupled plasma mass spectrometry for the measurement of As-, Sb-, Se and Te-species, applicable to extracts", *Spectrochim. Acta Part B*, 57, 173-187 (2002).
65. B.L. Sharp, "Pneumatic nebulizers and spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry. Part 1. Nebulizers", *J. Anal. At. Spectrom.*, 3, 613-652 (1988).
66. J.C. Ivaldi, J. Vollmer, W. Slavin, "The conespray nebulizer for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *Spectrochim. Acta Part B*, 46, 1063-1072 (1991).
67. L.R. Layman, F.E. Lichte, "Glass frit nebulizer for atomic spectrometry", *Anal. Chem.*, 54, 638-642 (1982).
68. R.H. Clifford, A. Montaser, S.A. Sinex, S.G. Capar, "Thimble glass frit nebulizer for atomic spectrometry", *Anal. Chem.*, 61, 2777-2784 (1989).
69. T.M. Castellano, J.J. Giglio, E.H. Evans, J.A. Caruso, "Solution nebulization into a low-pressure helium inductively coupled plasma with mass spectrometric detection", *J. Anal. At. Spectrom.*, 12, 383-385 (1997).
70. H. Liu, R.H. Clifford, S.P. Dolan, A. Montaser, "Investigation of a high-efficiency nebulizer and thimble glass frit nebulizer for elemental analysis of biological materials by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry", *Spectrochim. Acta Part B*, 51, 27-40 (1996).
71. J.S. Babis, J.M. Maccsir, M.B. Denton, "Glass capillary array nebulizer for atomic spectrometry" *Appl. Spectrosc.*, 43, 786-790 (1989).
72. T.J. Brotherton, W.L. Shen, J.A. Caruso, "Use of the Hildebrand grid nebulizer for analysis of high matrix solutions containing easily ionisable elements with inductively coupled plasma mass spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 4, 39-44 (1989).
73. S.C. Hight, J.I. Rader, "Use of the Hildebrand grid nebulizer for inductively coupled plasma atomic emission spectrometric analysis of foodware leach solutions and rodent soft tissues and femurs", *Analyst*, 116, 1013-1017 (1991).
74. T.R. Smith, M.B. Denton, "Evaluation of current nebulizers and nebulizer characterization techniques", *Appl. Spectrosc.*, 44, 21-24 (1990).
75. J.A. Burgener, *Parallel Path Induction Nebulizer*, U.S. Patent 5,411,208 (1995).
76. <http://burgenerresearch.com/>
77. J. A. Burgener, *Enhanced parallel path nebulizer with a large range of flow rates*, U.S. Patent 6,634,572 (2003).
78. Y.L. Feng, R.E. Sturgeon, J.W. Lam, "Chemical vapor generation characteristics of transition and noble metals reacting with tetrahydroborate (III)", *J. Anal. At. Spectrom.*, 18, 1435-1442 (2003).
79. L. Feng, R.E. Sturgeon, J.W. Lam, "Generation of atomic and molecular cadmium species from aqueous media", *Anal. Chem.*, 75, 635-640 (2003).
80. E.G. Yanes, N.J. Miller-Ihli, "Use of parallel path nebulizer for capillary-based microseparation techniques coupled with an inductively coupled plasma mass spectrometer for speciation measurements", *Spectrochim. Acta Part B*, 59, 883-890 (2004).
81. E.G. Yanes, N.J. Miller-Ihli, "Parallel path nebulizer: critical parameters for use with microseparation techniques combined with inductively coupled plasma mass spectrometry", *Spectrochim. Acta Part B*, 60, 555-591 (2005).
82. A. Asfaw, G. Wibetoe, "Simultaneous determination of hydride (Se) and non-hydride-forming (Ca, Mg, K, P, S and Zn) elements in various beverages (beer, coffee, and milk), with minimum sample preparation, by ICP-AES and use of a dual-mode sample-introduction system", *Anal. Bioanal. Chem.*,

- 382, 173-179 (2005).
83. A. Asfaw, G. Wibetoe, "Dual mode sample introduction for multi-element determination by ICP-MS: the optimization and use of a method based on simultaneous introduction of vapor formed by NaBH₄ reaction and aerosol from the nebulizer", *J. Anal. At. Spectrom.*, 21, 1027-1035 (2006).
 84. X. Zhang, J.A. Koropchak, "Mechanistic studies of chromium speciation with thermospray", *Appl. Spectrosc*, 56, 1152-1160 (2002).
 85. M.L. Vestal, G.J. Fergusson, "Thermospray liquid chromatograph mass spectrometer interface with direct electrical heating of the capillary", *Anal. Chem.*, 57, 2373-2378 (1985).
 86. M. Careri, A. Mangia, M. Musci, "Applications of liquid chromatography-mass spectrometry interfacing systems in food analysis: pesticide, drug and toxic substance residues", *J. Chromatogr. A*, 727, 153-184 (1996).
 87. J. Mora, A. Canals, V. Hernandis, "Behaviour of the thermospray nebulizer as a system for the introduction of organic solutions in flame atomic absorption spectrometry", *Spectrochim. Acta Part B*, 51, 1535-1549 (1996).
 88. J. Yang, T.S. Conver, A. Koropchak, "Direct speciation of selenite and selenate with thermospray sample introduction methods", *Anal. Chem.*, 68, 4064-4071 (1996).
 89. J. Yang, T.S. Conver, A. Koropchak, D.A. Lightly, "Use of a multi-tube Nafion[®] membrane dryer for desolvation with thermospray sample introduction to inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry", *Spectrochim. Acta Part B*, 51, 1491-1503 (1996).
 90. P. Razpotnik, B. Budic, M. Veber, "Effects of matrix elements on the analyte emission signals in inductively coupled plasma optical emission spectrometry using a thermospray sample introduction system", *Appl. Spectrosc*, 56, 1000-1005 (2002).
 91. X. Zhang, J.A. Koropchak, "Direct chromium speciation using thermospray: preliminary studies with inductively coupled plasma mass spectrometry", *Microchem. J.*, 62, 192-202 (1999).
 92. J.A. Korochak, D.H. Winn, "Thermospray interfacing for flow injection analysis with inductively coupled plasma atomic emission Spectrometry", *Anal. Chem.*, 58, 2558-2561 (1986).
 93. M.J. Tomlinson, J.A. Caruso, "Speciation of chromium using thermospray nebulization as sample introduction into inductively coupled plasma mass spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, 322, 1-9 (1996).
 94. S. Saverwyns, X. Zhang, F. Vanhaecke, R. Cornelis, L. Moens, R. Dams, "Speciation of six arsenic compounds using high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry with sample introduction by thermospray nebulization", *J. Anal. At. Spectrom.*, 12, 1047-1052 (1997).
 95. C. Yang, Z. Zhuang, Y. Tu, P. Yang, X. Wang, "Thermospray nebulizer as sample introduction technique for microwave plasma torch atomic emission spectrometry", *Spectrochim. Acta Part B*, 53, 1427-1435 (1998).
 96. L. Bordera, J.L. Todolí, J. Mora, A. Canals, V. Hernandis, "A microwave powered thermospray nebulizer for liquid sample introduction in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *Anal. Chem.*, 69, 3578-3586 (1997).
 97. L. Ding, F. Liang, Y. Huan, Y. Cao, H. Zhang, Q. Jin, "A low-powered microwave thermospray nebulizer for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 15, 293-296 (2000).
 98. G. Grindlay, L. Gras, J. Mora, V. Hernandis, "Design and evaluation of an improved microwave-based thermal nebulizer for liquid sample introduction in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 23, 129-139 (2008).
 99. J.A. Koropchak, D.H. Winn, "Fundamental characteristics of thermospray aerosols and sample introduction for atomic spectrometry", *Appl. Spectrosc*, 41, 1311-1318 (1987).
 100. J. Mora, J.L. Todolí, I. Rico, A. Canals, "Aerosol desolvation studies with a thermospray nebulizer

- coupled to inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *Analyst*, 123, 1229-134 (1998).
101. M.P. Doherty, G.M. Hietfje, "Jet-Impact nebulization for sample introduction in inductively coupled plasma spectrometry", *Appl. Spectrosc.*, 38, 405-412 (1984).
 102. A. Béni, I. Kiss, S. Berényi, J. Posta, "Atomic distributions in acetylene-air flame using hydraulic high-pressure nebulization with direct (100%) introduction of solutions. Applications to speciation analysis", *Microchem. J.*, 85, 109-114 (2007).
 103. J.L. Todolí, J. Mora, J.M. Cano, A. Canals, "Organic simple introduction in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry by hydraulic high-pressure nebulization", *Quim. Anal.*, 16, 177-189 (1997).
 104. A. Geiger, S. Kirschner, B. Ramacher, U. Telgheder, "Characterization of a microwave-induced plasma atomic emission spectrometry system using a modified plasma torch coupled with pneumatic and hydraulic high-pressure nebulization", *J. Anal. At. Spectrom.*, 12, 1087-1090 (1997).
 105. M. Seelig, J.A.C. Broekaert, "Investigations on the on-line determination of metals in air flows by capacitively coupled microwave plasma atomic emission spectrometry", *Spectrochim. Acta Part B*, 56, 1747-1760 (2001).
 106. Gy. Heltai, T. Józsa, K. Percsich, I. Fekete, Zs. Tarr, "Application of MIP-AES as element specific detector for speciation analysis", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 363, 487-490 (1999).
 107. A. Gáspár, J. Posta, M. Braun, C. Sógor, "On-line multielement preconcentration and inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of transition metals using a flow injection hydraulic high-pressure nebulization-desolvation sample introduction system", *Microchem. J.*, 58, 245-250 (1998).
 108. J.M. Marchante-Gayón, C. Thomas, I. Feldmann, N. Jakubowski, "Comparison of different nebulizers and chromatographic techniques for the speciation of selenium in nutritional commercial supplements by hexapole collision and reaction cell ICP-MS", *J. Anal. At. Spectrom.*, 15, 1093-1102 (2000).
 109. J.M. Marchante-Gayón, I. Feldmann, C. Thomas, N. Jakubowski, "Speciation of selenium in human urine by HPLC-ICP-MS with a collision and reaction cell", *J. Anal. At. Spectrom.*, 16, 457-463 (2001).
 110. C. Thomas, N. Jakubowski, D. Stuewer, D. Klockow, H. Emons, "Speciation of organic selenium compounds by reserved-phase liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry. Part I. Sector field instrument with low mass resolution", *J. Anal. At. Spectrom.*, 13, 1221-1226 (1998).
 111. I. Feldmann, N. Jakubowski, D. Stuewer, C. Thomas, "Speciation of organic selenium compounds by reserved-phase liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry. Part II. Sector field instrument with high mass resolution", *J. Anal. At. Spectrom.*, 15, 371-376 (2000).
 112. W. Goessler, W. Maher, K.J. Irgolic, D. Kuehnelt, C. Schlagenhaufen, T. Kaise, "Arsenic compounds in a marine food chain", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 359, 434-437 (1997).
 113. K. Falk, H. Emons, "Speciation of arsenic compounds by ion-exchange HPLC-ICP-MS with different nebulizers", *J. Anal. At. Spectrom.*, 15, 643-649 (2000).
 114. C.M. Andriele, N. Jakubowski, J.A.C. Broekaert, "Speciation of chromium using reserved phase-high performance liquid chromatography coupled to different spectrometric detection methods", *Spectrochim. Acta Part B*, 52, 189-200 (1997).
 115. C. Barnowski, N. Jakubowski, D. Stuewer, J.A.C. Broekaert, "Speciation of chromium by direct coupling of ion exchange chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 12, 1155-1161 (1997).
 116. R. Falter, G. Ilgen, "Determination of trace amounts of methylmercury in sediment and biological tissue by using water vapor distillation in combination with RP C18 preconcentration and HPLC-HPF/HHPN-ICP-MS", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 358, 401-406 (1997).
 117. M.A. Tarr, G. Zhu, R.F. Browner, "Fundamental aerosol studies with an Ultrasonic Nebulizer", *Appl.*

- Spectrosc*, 45, 1424-1432 (1991).
118. K.W. Olson, W.J. Haas, Jr., V.A. Fassel, "Multielement detection limits and sample nebulization efficiencies of an improved ultrasonic nebulizer and a conventional pneumatic nebulizer in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry", *Anal. Chem.*, 49, 632-637 (1977).
 119. D.R. Wiederin, R.S. Houk, R.K. Winge, A.P. D'Silva, "Introduction of organic solvents into inductively coupled plasmas by ultrasonic nebulization with Cryogenic desolvation", *Anal. Chem.*, 62, 1155-1160 (1990).
 120. R.I. Botto, J.J. Zhu, "Use of an ultrasonic nebulizer with membrane desolvation for analysis of volatile solvents by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 9, 905-912 (1994).
 121. P. Masson, A. Vives, D. Orignac, T. Prunet, "Influence of aerosol desolvation from the ultrasonic nebulizer on the matrix effect in axial view inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 15, 543-547 (2000).
 122. B. Budic, "Effects of desolvation on line emission intensities and analyte transport in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using ultrasonic nebulization", *J. Anal. At. Spectrom.*, 16, 129-134 (2001).
 123. Y. Sun, S. Wu, C. Lee, "Investigation of non-spectroscopic interference and internal standardization method in axially and radially viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometry using cross-flow and ultrasonic nebulization", *J. Anal. At. Spectrom.*, 18, 1163-1170 (2003).
 124. K. Kahen, K. Jorabchi, A. Montaser, "Desolvation-induced non-linearity in the analysis of bromide using an ultrasonic nebulizer with membrane desolvation and inductively coupled plasma mass spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 21, 588-591 (2006).
 125. E. Vassileva, M. Hoenig, "Determination of arsenic in plant samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with ultrasonic nebulization: a complex problem", *Spectrochim. Acta Part B*, 56, 223-232 (2001).
 126. R.H. Clifford, A. Montaser, S.P. Dolan, S.G. Capar, "Conversion of an ultrasonic humidifier to a continuous-type ultrasonic nebulizer for atomic spectrometry", *Anal. Chem.*, 62, 2745-2749 (1990).
 127. T.M. Castellano, N.P. Vela, J.A. Caruso, "Evaluation of an ultrasonic nebulizer for sample introduction in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 7, 807-811 (1992).
 128. K.V. Desboeufs, R. Losno, J.L. Colin, "Figures of merit of pneumatic and ultrasonic sample introduction systems in inductively coupled plasma-multichannel-based emission spectrometry in an ultra-clean environment", *Anal. Bioanal. Chem.*, 375, 567-573 (2003).
 129. J. Borkowska-Burnecka, A. Lesniewicz, W. Zyrnicki, "Comparison of pneumatic and ultrasonic nebulizations in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry - matrix effects and plasma parameters", *Spectrochim. Acta Part B*, 61, 579-587 (2006).
 130. T. Wang, X. Jia, J. Wu, "Direct determination of metals in organics by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in aqueous matrices", *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 33, 639-646 (2003).
 131. R. Lara, S. Cerutti, J.A. Olsina, L.D. Martinez, "Trace element determination of Argentine wines using ETAAS and USN-ICP-OES", *Food Chem. Toxicol.*, 43, 293-297 (2005).
 132. F. Cubadda, A. Raggi, "Determination of cadmium, lead, iron, nickel and chromium in selected food matrices by plasma spectrometric techniques", *Microchem. J.*, 79, 91-96 (2005).
 133. J.E. Carr, K. Kwok, G.K. Webster, J.W. Carnahan, "Effects of liquid chromatography mobile phases and buffer salts on phosphorus inductively coupled plasma atomic emission and mass spectrometries utilizing ultrasonic nebulization and membrane desolvation", *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 40, 42-50 (2006).
 134. M.A. Mesquita da Silva, V.L.A. Frescura, A.J. Curtius, "Determination of trace elements in water

- samples by ultrasonic nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry after cloud point extraction", *Spectrochim. Acta Part B*, 55, 803-813 (2000).
135. C. Duyck, N. Miekeley, C.L. Porto da Silveira, P. Szatmari, "Trace element determination in crude oil and its fractions by inductively coupled plasma mass spectrometry using ultrasonic nebulization of toluene solutions", *Spectrochim. Acta Part B*, 57, 1979-1990 (2002).
136. E. Rudolph, S. Hann, G. Stinger, C. Reiter, "Ultra-trace analysis of platinum in human tissue samples", *Anal. Bioanal. Chem.*, 382, 1500-1506 (2005).
137. K. Kwok, J.E. Carr, G.K. Webster, J.W. Carnahan, "Determination of active pharmaceutical ingredients by heteroatom selective detection using inductively coupled plasma mass spectrometry with ultrasonic nebulization and membrane desolvation sample introduction", *Appl. Spectrosc.*, 60, 80-85 (2006).
138. J.A.C. Broekaert, V. Siemens, "Recent trends in atomic spectrometry with microwave-induced plasmas", *Spectrochim. Acta Part B*, 59, 1823-1839 (2004).
139. J. Posta, A. Alimonti, F. Petrucci, S. Carola, "On-line separation and preconcentration of chromium species in seawater", *Anal. Chim. Acta*, 325, 185-193 (1996).
140. B. Bocca, A. Alimonti, E. Coni, M. Di Pasquale, L. Giglio, A. Piccioli Bocca, S. Carola, "Determination of the total content and binding pattern of elements in human milk by high performance liquid chromatography inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *Talanta*, 53, 295-303 (2000).
141. M.S. Navarro, H.H.G.J. Ulbrich, S. Andrade, V.A. Janasi, "Adaptation of ICP-OES routine determination techniques for the analysis of rare earth elements by chromatographic separation in geologic materials: tests with reference materials and granitic rocks", *J. Alloys Compd.*, 344, 40-45 (2002).
142. H.G. Infante, G. O'Connor, M. Rayman, R. Wahlen, J. Entwisle, P. Norris, R. Hearn, T. Catterick, "Selenium speciation analysis of selenium enriched supplements by HPLC with ultrasonic nebulization ICP-MS and electrospray MS/MS detection", *J. Anal. At. Spectrom.*, 19, 1529-1538 (2004).
143. M. Krachler, H. Emons, "Speciation analysis of antimony by high-performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry using ultrasonic nebulization", *Anal. Chim. Acta*, 429, 125-133 (2001).
144. M. Krachler, H. Emons, "Urinary antimony speciation by HPLC-ICP-MS", *J. Anal. At. Spectrom.*, 16, 20-25 (2001).
145. C. Hernández, A.J. Quejido, M. Fernández, "Preconcentration and determination of rare-earth elements in iron-rich water samples by extraction chromatography and plasma source mass spectrometry (ICP-MS)", *Talanta*, 68, 47-53 (2005).
146. A. Chatterjee, Y. Shibata, J. Yoshinaga, M. Morita, "Determination of arsenic compounds by high-performance liquid chromatography-ultrasonic nebulizer-high power nitrogen-microwave-induced plasma mass spectrometry: an accepted coupling", *Anal. Chem.*, 72, 4402-4412 (2000).
147. A. Chatterjee, Y. Shibata, H. Tao, A. Tanaka, M. Morita, "High-performance liquid chromatography-ultrasonic nebulizer high-power nitrogen microwave induced plasma mass spectrometry, real time on line coupling for selenium speciation analysis", *J. Chromatogr. A*, 1042, 99-106 (2004).
148. R.G. Wuilloud, J.C. Wuilloud, R.A. Olsima, L.D. Martinez, "Speciation and preconcentration of vanadium(v) and vanadium (iv) in water samples by flow injection inductively coupled plasma optical emission spectrometry and ultrasonic nebulization", *Analyst*, 126, 715-718 (2001).
149. S. Moyano, J.A. Gásquez, R. Olsima, E. Marchevsky, L. D. Martinez, "Pre-concentration system for bismuth determination in urine using FI-ICP-AES with ultrasonic nebulization", *J. Anal. At. Spectrom.*, 14, 259-262 (1999).
150. S. Karthikeyan, S. Hirata, "Simultaneous determination of arsenic (III) and arsenic (v) by flow injection-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) with ultrasonic

- nebulization", *Anal. Bioanal. Chem.*, 375, 139-144 (2003).
151. T.D. Saint'Pierre, L. Tormen, V.L.A. Frescura, A.J. Curtius, "The direct analysis of fuel ethanol by ICP-MS using a flow injection system coupled to an ultrasonic nebulizer for sample introduction", *J. Anal. At. Spectrom.*, 21, 1340-1344 (2006).
 152. P.W. Kirlew, M.T.M. Castellano, J.A. Caruso, "An evaluation of ultrasonic nebulizers as interfaces for capillary electrophoresis of inorganic anions and cations with inductively coupled plasma mass spectrometric detection", *Spectrochim. Acta Part B*, 53, 221-237 (1998).
 153. P. Kebarle, L. Tang, "From ions in solution to ions in the gas phase", *Anal. Chem.*, 65, 972A-986A (1993).
 154. R. Götz, J.W. Elgersma, J.C. Kraak, H. Poppe, "Application of an electrospray-interface as a new nebulizer for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *Spectrochim. Acta Part B*, 49, 761-768 (1994).
 155. J.W. Elgersma, J.C. Kraak, H. Poppe, "Electrospray as interface in the coupling of micro high-performance liquid chromatography to inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 12, 1065-1068 (1997).
 156. M.W. Raynor, G.D. Dawson, M. Balcerzak, W.G. Pretorius, L. Ebdon, "Electrospray nebulization interface for micro-high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 12, 1057-1064 (1997).
 157. C.J. Rademeyer, C.S. Collins, L.R.P. Butler, "Rotating disc nebulizer for inductively coupled plasma optical emission spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 6, 329-333 (1991).
 158. C.J. Rademeyer, "A new nebulizer for atomic spectrometry", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 355, 581-584 (1996).
 159. J.L. Todolí, J.M. Mermet, "Sample introduction systems for the analysis of liquid microsamples by ICP-AES and ICP-MS", *Spectrochim. Acta Part B*, 61, 239-283 (2006).
 160. K.L. Sutton, C. B'Hymer, J.A. Caruso, "Ultraviolet absorbance and inductively coupled plasma mass spectrometric detection for capillary electrophoresis-A comparison of detection modes and interface designs", *J. Anal. At. Spectrom.*, 13, 885-891 (1998).
 161. J.L. Todolí, V. Hernandis, A. Canals, J.M. Mermet, "Comparison of characteristics and limits of detection of pneumatic micronebulizers and a conventional nebulizer operating at low uptake rates in ICP-AES", *J. Anal. At. Spectrom.*, 14, 1289-1295 (1999).
 162. A. Canals, V. Hernandis, R.F. Browner, "Experimental evaluation of the Nukiyama-Tanasawa equation for pneumatic nebulizers used in plasma atomic emission spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 5, 61-66 (1990).
 163. H. Liu, A. Montaser, "Phase-Doppler diagnostic studies of primary and tertiary aerosols produced by a high-efficiency nebulizer", *Anal. Chem.*, 66, 3233-3242 (1994).
 164. J.W. Oleski, J.A. Kinzer, B. Harkleroad, "Inductively coupled plasma optical emission spectrometry using nebulizers with widely different sample consumption rates", *Anal. Chem.*, 66, 2022-2030 (1994).
 165. S.H. Nam, J.S. Lim, A. Montaser, "High-Efficiency nebulizer for argon inductively coupled plasma mass spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 9, 1357-1362 (1994).
 166. H. Liu, A. Montaser, S. Dolan, R. Schwartz, "Evaluation of a low sample consumption, high-efficiency nebulizer for elemental analysis of biological samples using inductively coupled plasma mass spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 11, 307-311 (1996).
 167. S.A. Pergantis, E.M. Heithmar, T.A. Hinners, "Microscale flow injection and microbore high-performance liquid chromatography coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry via a high-efficiency nebulizer", *Anal. Chem.*, 67, 4530-4535 (1995).
 168. K. Jorabchi, K. Kahen, P. Lecchi, A. Montaser, "Chemical reaction interface mass spectrometry with high efficiency nebulization", *Anal. Chem.*, 77, 5402-5406 (2005).

169. K. Jorabchi, R. McCormick, J.A. Levine, H. Liu, S. Nam, P. Lecchi, A. Montaser, "High efficiency nebulization for helium inductively coupled plasma mass spectrometry", *Spectrochim. Acta Part B*, 61, 945-950 (2006).
170. J.A. Kinzer, J.W. Oleski, S.V. Oleski, "Effect of laminar flow in capillary electrophoresis: model and experimental results on controlling analysis time and resolution with inductively coupled plasma mass spectrometry detection", *Anal. Chem.*, 68, 3250-3257 (1996).
171. J.S. Becker, H.J. Dietze, "Application of double-focusing sector field ICP mass spectrometry with shielded torch using different nebulizers for ultratrace and precise isotope analysis of long-lived radionuclides", *J. Anal. At. Spectrom.*, 14, 1493-1500 (1999).
172. R.S. Olofsson, I. Rodushkin, M.D. Axelsson, "Performance characteristics of a tandem spray chamber arrangement in double focusing sector field ICP-MS", *J. Anal. At. Spectrom.*, 15, 727-729 (2000).
173. E.G. Yanes, N.J. Miller-Ihli, "Characterization of microconcentric nebulizer uptake rates for capillary electrophoresis inductively coupled plasma mass spectrometry", *Spectrochim. Acta Part B*, 58, 949-955 (2003).
174. S.E. Maestre, J.L. Todolí, J.M. Mermet, "Evaluation of several pneumatic micronebulizers with different designs for use in ICP-AES and ICP-MS. Future directions for further improvement", *Anal. Bioanal. Chem.*, 379, 888-899 (2004).
175. G. Álvarez-Llamas, M.R. Fernández de la Campa, M.L. Fernández, A. Sanz-Medel, "Comparison of two CE-ICP-MS interfaces based on microflow nebulizers: application to cadmium speciation in metallothioneins using quadrupole and double focusing mass analyzers", *J. Anal. At. Spectrom.*, 17, 655-661 (2002).
176. M. Van Holderbeke, Y. Zhao, Frank Vanhaecke, L. Moens, R. Dams, P. Sandra, "Speciation of six arsenic compounds using capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 14, 229-234 (1999).
177. C. B'Hymer, J.A. Day, J.A. Caruso, "Evaluation of a microconcentric nebulizer and its suction effect in a capillary electrophoresis interface with inductively coupled plasma mass spectrometry", *Appl. Spectrosc.*, 54, 1040-1046 (2000).
178. J.A. Day, J.A. Caruso, J.S. Becker, H.J. D'itese, "Application of capillary interfaced to double focusing sector field ICP-MS for nuclide abundance determination of lanthanides produced via spallation reactions in an irradiated tantalum target", *J. Anal. At. Spectrom.*, 15, 1343-1348 (2000).
179. B. Kuczewski, C.M. Marquardt, A. Seibert, H. Geckeis, J.V. Kratz, N. Trautmann, "Separation of Plutonium and Neptunium species by capillary electrophoresis-Inductively coupled plasma mass spectrometry and application to natural groundwater samples", *Anal. Chem.*, 75, 6769-6774 (2003).
180. R. Kautenburger, K. Nowotka, H.P. Beck, "Online analysis of europium and gadolinium species complexed or uncomplexed with humic acid by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry", *Anal. Bioanal. Chem.*, 384, 1416-1422 (2006).
181. S.F. Boulyga, J.S. Becker, A.F. Malenchenko, H.J. Dietze, " Application of ICP-MS for multielement analysis in small sample amounts of pathological thyroid tissue", *Mikrochim. Acta*, 134, 215-222 (2000).
182. S.F. Boulyga, J.S. Becker, "Determination of uranium isotopic composition and ²³⁶U content of soil samples and hot particles using inductively coupled plasma mass spectrometry", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 370, 612-617 (2001).
183. Y. Zhu, R. Hattori, E. Fujimori, T. Umemura, H. Haraguchi, "Multielement determination of trace metals in river water (Certificated Reference Material, JSAC 0301-1) by high efficiency nebulization ICP-MS after 100-fold preconcentration with a chelating resin-packed minicolumn", *Anal. Sci.*, 21, 199-203 (2005).
184. K. Polec, O. García-Arribas, M. Pérez-Calvo, J. Szpunar, B. Ribas-Ozonas, R. Lobinski, "Identification

- of cadmium-bioinduced ligands in rat liver using parallel HPLC-ICP-MS and HPLC-electrospray MS", *J. Anal. At. Spectrom.*, 15, 1363-1368 (2000).
185. J. Zheng, H. Hintelmann, "Hyphenation of high performance liquid chromatography with sector inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of ultra-trace level anionic and cationic arsenic compounds in freshwater", *J. Anal. At. Spectrom.*, 19, 191-195 (2004).
186. A. Castillo, A.F. Roig-Navarro, O.J. Pozo, "Method optimization for the determination of four mercury species by micro-liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry coupling in environmental water samples", *Anal. Chim. Acta*, 577, 18-25 (2006).
187. <http://www.elementalscientific.com/>
188. P. Klemens, K.G. Heumann, "Development of an ICP-HRIDMS method for accurate determination of trace of silicon in biological and clinical samples", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 371, 758-763 (2001).
189. M.V. Zoriy, C. Pickhardt, P. Ostapckuz, R. Hille, J.S. Becker, "Determination of Pu in urine at ultratrace level by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry", *Int. J. Mass Spectrom.*, 232, 217-224 (2004).
190. J.T. Cullen, M.P. Field, R.M. Sherrell, "Determination of trace filtered suspended marine particulate material by sector field HR-ICP-MS", *J. Anal. At. Spectrom.*, 16, 1307-1312 (2001).
191. M.K. Reuer, E.A. Boyle, B.C. Grant, "Lead isotope analysis of marine carbonates and seawater by multiple collector ICP-MS", *Chem. Geol.*, 200, 137-153 (2003).
192. P. Leonhard, R. Pepelnik, A. Prange, N. Yamada, T. Yamada, "Analysis of diluted sea-water at the ng L⁻¹ level using an ICP-MS with an octopole reaction cell", *J. Anal. At. Spectrom.*, 17, 189-196 (2002).
193. M. Krachler, J. Zheng, D. Fisher, W. Shotyk, "Direct determination of Lead isotopes (²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb) in arctic ice samples at picogram per gram levels using inductively coupled plasma-sector field MS coupled with a high-efficiency introduction system", *Anal Chem*, 76, 5510-5517 (2004).
194. M. Wind, A. Aisenmenger, W.D. Lehmann, "Modified direct injection high efficiency nebulizer with minimized dead volume for the analysis of biological samples by micro- and nano-LC-ICP-MS", *J. Anal. At. Spectrom.*, 17, 21-26 (2002).
195. D. Pröfrock, P. Leonhard, W. Ruck, A. Prange, "Development and characterization of a new interface for coupling capillary LC with collision-cell ICP-MS and its application for phosphorylation profiling of tryptic protein digest", *Anal. Bioanal. Chem.*, 381, 194-204 (2005).
196. <http://www.cetac.com/>
197. T.D. Hettipathirana, D.E. Davey, "Evaluation of a microconcentric nebulizer-cyclonic spray chamber for flow injection simultaneous multielement inductively coupled plasma optical emission spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 13, 483-488 (1998).
198. F. Vanhaecke, M.V. Holderbeke, L. Moens, R. Dams, "Evaluation of commercially available microconcentric nebulizer for inductively coupled plasma mass spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 11, 543-548 (1996).
199. M. De Wit, R. Blusa, "Determination of metals in saline and biological matrices by axial inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using microconcentric nebulization", *J. Anal. At. Spectrom.*, 13, 515-520 (1998).
200. J.L. Todolí, J.M. Mermet, "Minimization of acid effects at low consumption rates in an axially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometer by using micronebulizer-based sample introduction systems", *J. Anal. At. Spectrom.*, 13, 727-734 (1998).
201. S. Augagneur, B. Médina, J. Szpunar, R. Lobinski, "Determination of rare earth elements in wine by inductively coupled plasma mass spectrometry using a microconcentric nebulizer", *J. Anal. At. Spectrom.*, 11, 713-721 (1996).
202. C.J. Park, K.H. Cho, J.K. Suh, M.S. Han, "Determination of cadmium in sediment reference materials by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry with correction of tin isobaric

- interference using mass bias equations", *J. Anal. At. Spectrom.*, 15, 567-570 (2000).
203. R. García, M. Gómez, M.A. Palacios, J. Bettmer, C. Cámara, "On-line removal of mass interferences in palladium determination by ICP-MS using modified capillaries coupled to micro-flow nebulizers", *J. Anal. At. Spectrom.*, 16, 481-486 (2001).
204. A. Woller, H. Garraud, J. Boisson, A.M. Dorthe, P. Fodor, O.F.X. Donard, "Simultaneous speciation of redox species of arsenic and selenium using an anion-exchange microbore column coupled with a microconcentric nebulizer and an inductively coupled plasma mass spectrometer as detector", *J. Anal. At. Spectrom.*, 13, 141-149 (1998).
205. J.A. Day, K.L. Sutton, R.S. Soman, J.A. Caruso, "A comparison of capillary electrophoresis using indirect UV absorbance and ICP-MS detection with a self-aspirating nebulizer interface", *Analyst*, 125, 819-823 (2000).
206. K.L. Ackley, K.L. Sutton, J.A. Caruso, "A comparison of nebulizers for microbore LC-ICP-MS with mobile phases containing methanol", *J. Anal. At. Spectrom.*, 15, 1069-1073 (2000).
207. A.A. Ammann, "Speciation of heavy metals in environmental water by ion chromatography coupled to ICP-MS", *Anal. Bioanal. Chem.*, 372, 448-452 (2002).
208. Y.C. Sun, Y.S. Lee, T.L. Shiah, P.L. Lee, W.C. Tseng, M.H. Yang, "Comparative study on conventional and low-flow nebulizers for arsenic speciation by means of microbore liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry", *J. Chromatogr. A*, 1005, 207-213 (2003).
209. S.A. Baker, N.J. Miller-Ihli, "Comparison of a cross-flow and microconcentric nebulizer for chemical speciation measurements using CZE-ICP-MS", *Appl. Spectrosc.*, 53, 471-478 (1999).
210. B. Kuczewski, C.M. Marquardt, A. Seibert, H. Geckeis, J.V. Kratz, N. Trautmann, "Separation of Plutonium and Neptunium species by capillary electrophoresis-Inductively coupled plasma mass spectrometry and application to natural groundwater samples", *Anal Chem*, 75, 6769-6774 (2003).
211. K.A. Taylor, B.L. Sharp, D.J. Lewis, H.M. Crews, "Design and characterization of a microconcentric nebulizer interface for capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 13, 1095-1100 (1998).
212. K. Polec, J. Szpunar, O. Palacios, P. González-Duarte, S. Atrian, R. Lobinski, "Investigation of metal binding by recombinant and native metallothioneins by capillary zone electrophoresis (CZE) coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) via a self-aspirating total consumption micronebulizer", *J. Anal. At. Spectrom.*, 16, 567-574 (2001).
213. M.P. Field, R.M. Sherrell, "Magnetic sector ICP-MS with desolvating micronebulization: interference-free subpicogram determination of rare earth elements in natural samples", *Anal Chem.*, 70, 4480-4486 (1998).
214. M.P. Field, J.T. Cullen, R.M. Sherrell, "Direct determination of 10 trace metals in 50 μ L samples of coastal seawater using desolvating micronebulization sector field ICP-MS", *J. Anal. At. Spectrom.*, 14, 1425-1431 (1999).
215. M.P. Field, R.M. Sherrell, "Direct determination of ultra-trace levels of metals in fresh water using desolvating micronebulization and HR-ICP-MS: application to Lake Superior waters", *J. Anal. At. Spectrom.*, 18, 254-259 (2003).
216. L. Bendahl, B. Gammelgaard, "Sample introduction systems for reserved phase LC-ICP-MS of selenium using large amounts of methanol-comparison of systems based on membrane desolvation, a spray chamber and direct injection", *J. Anal. At. Spectrom.*, 20, 410-416 (2005).
217. B.P. Jensen, B. Gammelgaard, S.H. Hansen, J.V. Andersen, "Comparison of direct injection nebulizer and desolvating microconcentric nebulizer for analysis of chlorine-, bromine- and iodine-containing compounds by reserved phase HPLC with ICP-MS detection", *J. Anal. At. Spectrom.*, 18, 891-896 (2003).
218. R. Wang, R.L. McLaughlin, I.D. Brindle, "A concentric capillary nebulizer (CCN) for inductively coupled

- plasma atomic emission spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 15, 1303-1312 (2000).
219. S.E.O. Murdock, K. Kahen, J.R. Chirinos, M.E. Ketterer, D.D. Hudson, A. Montaser, "Aerosol diagnostics and inductively coupled plasma mass spectrometry with demountable concentric nebulizers", *J. Anal. At. Spectrom.*, 19, 666-674 (2004).
220. L. Wang and R. F. Browner, Oscillating Capillary Nebulizer, US, Patent No. 5725153, issued March 10, 1998.
221. T.T. Hoahg, S.W. May, R.F. Browner, "Developments with the oscillating capillary nebulizer-effects of spray chamber design, droplet size and turbulence of analytical signals and analyte transport efficiency of selected biochemically important organoselenium compounds", *J. Anal. At. Spectrom.*, 17, 1575-1581 (2002).
222. L. Wang, S.W. May, S.H. Pollock, R.F. Browner, "Low-flow interface for liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry speciation using an oscillating capillary nebulizer", *J. Anal. At. Spectrom.*, 11, 1137-1146 (1996).
223. C. B`Hymer, K.L. Sutton, J.A. Caruso, "Comparison of four nebulizer-spray chamber interfaces for the high performance liquid chromatographic separation of arsenic compounds using inductively coupled plasma mass spectrometric detection", *J. Anal. At. Spectrom.*, 13, 855-858 (1998).
224. J.Y Kwon, M. Mohín, "Analysis of underivatized amino acid mixtures using High Performance Liquid Chromatography/Dual Oscillating Nebulizer atmospheric pressure microwave induced plasma ionization-mass spectrometry", *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 12, 117-122 (2001).
225. P.W.Kirlew, J.A. Caruso, "Investigation of a modified oscillating capillary nebulizer design as an interface for CE-ICP-MS", *Appl. Spectrosc.*, 52, 770-772 (1998).
226. C. B`Hymar, R.M. C. Sutton, K.L. Sutton, J.A. Caruso, "The use of sol-gel frits to minimize suction effects in capillary electrophoresis-nebulizer interfaces for plasma spectrometry", *Anal. Commun.*, 36, 349-353 (1999).
227. <http://gauss.ffii.org/PatentView/EP1081487#head-43ec16c067e1c0a173217bb5cbcfbe3c79707291>
228. A. Hirabayashi, M. Sakairi, H. Koizumi, "Sonic spray ionization method for atmospheric pressure ionization mass spectrometry", *Anal Chem.*, 66, 4557-4559 (1994).
229. M. Huang, T. Shirasaki, A. Hirabayashi, H. Koizumi, "Microliter sample introduction technique for microwave-induced plasma mass spectrometry", *Anal Chem.*, 71, 427-432 (1999).
230. M. Huang, H. Kojima, A. Hirabayashi, H. Koizumi, "Sonic spray nebulizer for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *Anal. Sci.*, 15, 265-268 (1999).
231. M. Huang, H. Kojima, T. Shirasaki, A. Hirabayashi, H. Koizumi, "Study on solvent-loading effect on inductively coupled plasma and microwave-induced plasma sources with a microliter nebulizer", *Anal. Chim. Acta*, 413, 217-222 (2000).
232. M. Huang, A. Hirabayashi, T. Shirasaki, H. Koizumi, "A Multimicrospray Nebulizer for Microwave-Induced Plasma Mass Spectrometry", *Anal Chem.*, 72, 2463-2467 (2000).
233. J. Li, T. Umemura, T. Otake, K. Tsunoda, "A high-efficiency cross-flow micronebulizer for inductively coupled plasma mass spectrometry", *Anal Chem.*, 73, 1416-1424 (2001).
234. J. Li, T. Umemura, T. Otake, K. Tsunoda, "A high-efficiency cross-flow micronebulizer interface for capillary electrophoresis and inductively coupled plasma mass spectrometry", *Anal Chem.*, 73, 5992-5999 (2001).
235. S. Nelms, "An ICP-MS for rapid and accurate measurement of As and Cr in urine", American Biotechnology Laboratory, September (2003).
236. S. Nelms, "Determination of copper, zinc, and selenium in human serum samples", American Biotechnology Laboratory, October (2003).
237. S. Nam, J. Cheng, W.R. Mindak, S.G. Capar, "Preliminary results of extraction, separation and quantitation of arsenic species in food and dietary supplements by HPLC-ICP-MS", *Bull. Korean Chem.*

- Soc.*, 27, 903-908 (2006).
238. Zs. Stefánka, G. Koellensperger, G. Stinger, S. Hann, "Down-scaling narrowbore LC-ICP-MS to capillary LC-ICP-MS: a comparative study of different introduction systems", *J. Anal. At. Spectrom.*, 21, 86-89 (2006).
239. J.W. Novak, Jr.E.L. Andrew, W. Boorn, R.F. Browner, "Fixed crossflow nebulizer for use with inductively coupled plasma and flames", *Anal Chem.*, 52, 576-579 (1980).
240. P. Hulmston, "A pneumatic recirculating nebulizer system for small samples volumes", *Analyst*, 108, 166-170 (1983).
241. P. Hulmston, S. McKillop, "Nebulization characteristics of a microprocessor-controlled recirculating nebulizer for inductively coupled plasma atomic-emission spectrometric analysis of small sample volumes", *Analyst*, 110, 559-562 (1985).
242. L.K. Olson, J.A. Caruso, J.T. Creed, K.A. Wolnik, F.L. Fricke, "Evaluation of a cooled recirculating nebulizer for inductively coupled plasma spectrometry", *Appl. Spectrosc.*, 44, 716-721 (1990).
243. H. Isoyama, T. Uchida, C. Iida, G. Nakagawa, "Recycling/One-way dual-mode nebulization system for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *Anal. Sci.*, 7, 49-53 (1991).
244. M.A. Tarr, G. Zhu, R.F. Browner, "Microflow ultrasonic nebulizer for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *Anal Chem.*, 65, 1689-1695 (1993).
245. J.B. French, B. Etkin, R. Jong, "Monodisperse dried microparticulate injector for analytical instrumentation", *Anal Chem.*, 66, 685-691 (1994).
246. J.W. Olesik, S.E. Hobbs, "Monodisperse dried microparticulate injector: a new tool for studying fundamental processes in inductively coupled plasmas", *Anal Chem.*, 66, 3371-3378 (1994).
247. M.P. Dziewatkoski, L.B. Daniels, J.W. Olesik, "Time-resolved inductively coupled plasma mass spectrometry measurements with individual monodisperse drop sample introduction", *Anal Chem.*, 68, 1101-1109 (1996).
248. D. Schaumlöffel, J.R. Encinar, R. Lobinski, "Development of a sheathless interface between reversed-phase capillary HPLC and ICP-MS via a microflow total consumption nebulizer for selenopeptide", *Anal Chem.*, 75, 6837-6842 (2003).
249. P. Giusti, R. Lobinski, J. Szpunar, D. Schaumlöffel, "Development of a nebulizer for a sheathless interfacing of nanoHPLC and ICP-MS", *Anal Chem.*, 78, 965-971 (2006).
250. A. Tangen, R. Trones, T. Greibrokk, W. Luna, "Microconcentric nebulizer for the coupling of micro liquid chromatography and capillary zone electrophoresis with inductively coupled plasma mass spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 12, 667-670 (1997).
251. D.R. Wiederin, F.G. Smith, R.S. Houk, "Direct injection nebulization for inductively coupled plasma mass spectrometry", *Anal Chem.*, 63, 219-225 (1991).
252. D.R. Wiederin, R.S. Houk, "Measurements of aerosol particle sizes from a direct injection nebulizer", *Appl. Spectrosc.*, 45, 1408-1412 (1991).
253. S.C.K. Shum, S.K. Johnson, H. Pang, R.S. Houk, "Spatially resolved measurements of size and velocity distributions of aerosol droplets from a direct injection nebulizer", *Appl. Spectrosc.*, 47, 575-583 (1993).
254. D.R. Wiederin, R.E. Smyczek, R.S. Houk, "On-line standard additions with direct injection nebulization for inductively coupled plasma mass spectrometry", *Anal Chem.*, 63, 1626-1631 (1991).
255. M.J. Powell, E.S.K. Quan, D.W. Boomer, "Inductively coupled plasma mass spectrometry with direct injection nebulization for mercury analysis of drinking water", *Anal Chem.*, 64, 2253-2257 (1992).
256. A.C.S. Bellato, M.F. Giné, A.A. Menegário, "Determination of B in body fluids by isotope dilution inductively coupled mass spectrometry with direct injection nebulization", *Microchem. J.*, 77, 119-122 (2004).
257. T.W. Avery, C. Chakrabarty, J. J. Thompson, "Characterization and optimization of a direct injection

- nebulizer for introduction of organic solvents and volatile analyte species into an inductively coupled plasma", *Appl. Spectrosc.*, 44, 1690-1698 (1990).
258. H. Emteborg, G. Bordin, A.R. Rodriguez, "Speciation of organic and inorganic selenium in a biological certified reference material based on microbore ion-exchange chromatography coupled to inductively coupled plasma atomic emission spectrometry via a direct injection nebulizer or coupled to electrothermal atomic absorption spectrometry", *Analyst*, 123, 245-253 (1998).
259. B. Gammelgaard, L. Bendahl, "Selenium speciation in human urine by LC- and CE-ICP-MS separation and identification of selenosugars", *J. Anal. At. Spectrom.*, 19, 135-142 (2004).
260. B. Gammelgaard, L. Bendahl, N.W. Jacobsen, S. Stürup, "Quantitative determination of selenium metabolites in human urine by LC-DRC-ICP-MS", *J. Anal. At. Spectrom.*, 20, 889-893 (2005).
261. M.J. Powell, D.W. Boomer, "Determination of chromium species in environmental samples using high-pressure liquid chromatography direct injection nebulization and inductively coupled plasma mass spectrometry", *Anal Chem.*, 67, 2474-2478 (1995).
262. Y. Liu, V. Lopez-Avila, J.J. Zhu, D.R. Wiederin, W.F. Beckert, "Capillary electrophoresis coupled on-line with inductively coupled plasma mass spectrometry for elemental speciation", *Anal Chem.*, 67, 2020-2025 (1995).
263. A. Tangen, W. Lund, B. Josefsson, H. Borg, "Interface for the coupling of capillary electrophoresis and inductively coupled plasma mass spectrometry", *J. Chromatogr. A*, 826, 87-94 (1998).
264. H. Riepe, M. Gómez, C. Cámara, J. Bettmer, "Feasibility studies on the suppression of HfO⁺ mass interferences on platinum determination by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) by modification of the sample introduction system", *J. Anal. At. Spectrom.*, 15, 507-511 (2000).
265. R. Garcia-Sanchez, R. Feldhaus, J. Bettmer, L. Ebdon, "Lead speciation in rainwater samples by modified fused silica capillaries coupled to a direct injection nebulizer (DIN) for sample introduction in ICP-MS", *J. Anal. At. Spectrom.*, 16, 1028-1034 (2001).
266. R. Garcia-Sanchez, J. Bettmer, L. Ebdon, "Development of a new method for the separation of vanadium species and chloride interference removal using modified silica capillaries-DIN-ICP-MS", *Microchem. J.*, 76, 161-171 (2004).
267. J.A. Mc Lean, H. Zhang, A. Montaser, "A direct injection high-efficiency nebulizer for inductively coupled plasma mass spectrometry", *Anal Chem.*, 70, 1012-1020 (1998).
268. E. Björn, T. Jonsson, D. Goitom, "Noise characteristics and analytical precision of a direct injection high efficiency and micro concentric nebulizer for sample introduction in inductively coupled plasma mass spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 17, 1257-1263 (2002).
269. E. Björn, T. Jonsson, D. Goitom, "The origin of peristaltic pump interference noise harmonics in inductively coupled plasma mass spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 17, 1390-1393 (2002).
270. M.G. Minnich, J.A. McLean, A. Montaser, "Spatial aerosol characteristics of a direct injection high efficiency nebulizer via optical patterning", *Spectrochim. Acta Part B*, 56, 1113-1126 (2001).
271. J.L. Todolí, J.M. Mermet, "Evaluation of a direct injection high-efficiency nebulizer (DIHEN) by comparison with a high-efficiency nebulizer (HEN) coupled to a cyclonic spray chamber as a liquid sample introduction system for ICP-AES", *J. Anal. At. Spectrom.*, 16, 514-520 (2001).
272. K. Kahen, K. Jorabchi, C. Gray, A. Montaser, "Spatial mapping of droplet velocity and size for direct and indirect nebulization in plasma spectrometry", *Anal Chem.*, 76, 7194-7201 (2004).
273. K. Jorabchi, K. Kahen, C. Gray, A. Montaser, "In situ visualization and characterization of aerosol droplets in an inductively coupled plasma", *Anal Chem.*, 77, 1253-1260 (2005).
274. S.E. O'Brien, J.R. Chirinos, K. Jorabchi, K. Kahen, M.E. Cree, A. Montaser, "Investigation of the direct injection high efficiency nebulizer for axially and radially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 18, 910-916 (2003).
275. C.S. Westphal, J.A. McLean, B.W. Acon, L.A. Allen, A. Montaser, "Axial inductively coupled plasma

- time-of-flight mass spectrometry using direct liquid sample introduction", *J. Anal. At. Spectrom.*, 17, 669-675 (2002).
276. J.S. Becker, H.J. Dítese, "Ultratrace and isotope analysis of long-lived radionuclides by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry using a direct injection high efficiency nebulizer", *Anal Chem.*, 71, 3077-3084 (1999).
277. J.S. Becker, H.J. Dítese, "Oxide ion formation of long-lived radionuclides in double-focusing sector field inductively coupled plasma mass spectrometry and their analytical applications", *Int. J. Mass Spectrom.*, 202, 69-79 (2000).
278. J.A. McLean, J.S. Becker, S.F. Boulyga, H.J. Dietze, A. Montaser, "Ultratrace and isotopic analysis of long-lived radionuclides by double-focusing sector field inductively coupled plasma mass spectrometry using direct liquid sample introduction", *Int. J. Mass Spectrom.*, 208, 193-204 (2001).
279. S.E. O'Brien, B.W. Acon, S.F. Boulyga, J.S. Becker, H.J. Dietze, A. Montaser, "Reduction of molecular ion interferences with hexapole collision cell in direct nebulization-inductively coupled plasma mass spectrometry" *J. Anal. At. Spectrom.*, 18, 230-238 (2003).
280. M.V. Zoriy, C. Pickhardt, P. Ostapczuk, R. Hille, J. S. Becker, "Determination of Pu in urine at ultratrace level by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry", *Int. J. Mass Spectrom.*, 232, 217-224 (2004).
281. J.S. Becker, H.J. Dítese, "Precise isotope ratio measurements for uranium, thorium and plutonium by quadrupole-based inductively coupled plasma mass spectrometry", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 364, 482-488 (1999).
282. B.W. Acon, J.A. McLean, A. Montaser, "A direct injection high efficiency nebulizer interface for microbore high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 16, 852-857 (2001).
283. E. Bjön, W. Frech, "Non-spectral interference effects in inductively coupled plasma mass spectrometry using direct injection high efficiency and microconcentric nebulization", *J. Anal. At. Spectrom.*, 16, 4-11 (2001).
284. G. Alvarez-Llamas, M.R. Fernández, A. Sanz-Medel, "ICP-MS for specific detection in capillary electrophoresis", *Trends in analytical chemistry*, 24, 28-36 (2004).
285. A.J. Baca, A.B. De La Ree, F. Zhou, A.Z. Mason, "Anodic stripping voltammetry combined on-line with inductively coupled plasma-MS via a direct-injection high-efficiency nebulizer", *Anal Chem.*, 75, 2507-2511 (2003).
286. K. Kahen, A. Strubinger, J.R. Chirinos, A. Montaser, "Direct injection high efficiency nebulizer-inductively coupled plasma mass spectrometry for analysis of petroleum samples", *Spectrochim. Acta Part B*, 54, 397-413 (2003).
287. J. Heilmann, S.F. Boulyga, K.G. Heumann, "Accurate determination of sulfur in gasoline and related fuel samples using dilution ICP-MS with direct sample injection and microwave-assisted digestion", *Anal. Bioanal. Chem.*, 380, 190-197 (2004).
288. E. Bjön, W. Frech, "Introduction of high carbon content solvents into inductively coupled plasma mass spectrometry by a direct injection high efficiency nebulizer", *Anal. Bioanal. Chem.*, 376, 274-278 (2003).
289. J.R. Chirinos, K. Kahen, S.E. O'Brien, A. Montaser, "Mixed-gas inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using a direct injection high efficiency nebulizer", *Anal. Bioanal. Chem.*, 372, 128-135 (2002).
290. M.G. Minnich, A. Montaser, "Direct injection high efficiency nebulization in inductively coupled plasma mass spectrometry under cool and normal plasma conditions", *Appl. Spectrosc.*, 54, 1261-1269 (2000).
291. B. Langlois, J.L. Dautheribes, J.M. Mermet, "Comparison of a direct injection nebulizer and a

- micronebulizer associated with a spray chamber for the determination of iodine in the form of volatile CH₃I by inductively coupled plasma sector field mass spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 18, 76-79 (2003).
292. B.W. Acon, J.A. McLean, A. Montaser, "A large bore-direct injection high efficiency nebulizer for inductively coupled plasma spectrometry", *Anal. Chem.*, 72, 1885-1893 (2000).
293. S.E. O'Brien, J.A. McLean, B.W. Acon, B.J. Eshelman, W.F. Bauer, A. Montaser, "Determination of memory-prone elements using direct injection high efficiency nebulizer inductively coupled plasma mass spectrometry", *Appl. Spectrosc.*, 56, 1006-1012 (2002).
294. C. Westphal, J.A. McLean, S.J. Hakspiel, W.E. Jackson, D.E. McClain, A. Montaser, "Determination of depleted uranium in urine via isotope ratio measurements using large-bore direct injection high efficiency nebulizer-inductively coupled plasma mass spectrometry", *Appl. Spectrosc.*, 58, 1044-1050 (2004).
295. J.A. McLean, B.W. Acon, A. Montaser, J. Singh, D.E. Pritchard, S.R. Patierno, "Determination of chromium in human lung fibroblast cells using a large bore-direct injection high-efficiency nebulizer with inductively coupled plasma mass spectrometry", *Appl. Spectrosc.*, 54, 659-663 (2000).
296. L. Bendahl, B. Gammelgaard, O. Jons, O. Farver, S.H. Hansen, "Interfacing capillary electrophoresis with inductively coupled plasma mass spectrometry by direct injection nebulization for selenium speciation", *J. Anal. At. Spectrom.*, 16, 38-42 (2001).
297. J. Wang, E.H. Hansen, "Interfacing sequential injection on-line preconcentration using a renewable micro-column incorporated in a "lab-on-valve" system with direct injection nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 16, 1349-1355 (2001).
298. J. Wang, E.H. Hansen, "Coupling sequential injection on-line preconcentration using a PTFE beads column to direct injection nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 17, 1278-1283 (2002).
299. J. Wang, E.H. Hansen, "FI-SI on-line solvent extraction/back extraction preconcentration coupled to direct injection nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of copper and lead", *J. Anal. At. Spectrom.*, 17, 1284-1289 (2002).
300. C.S. Westphal, K. Kahen, W.F. Rutkowski, B.W. Acon, L.A. Allen, A. Montaser, "Demountable direct injection high efficiency nebulizer for inductively coupled plasma mass spectrometry", *Spectrochim. Acta Part B*, 59, 353-368 (2004).
301. D. Goitom, E. Björn, W. Frech, M.T.C. de Loos-Vollebregt, "Radial ICP characteristics for ICP-AES using direct injection or microconcentric nebulization", *J. Anal. At. Spectrom.*, 20, 645-651 (2005).
302. D. Goitom, E. Björn, "Noise characteristics and analytical precision of inductively coupled plasma mass spectrometry using a Vulkan direct injection nebulizer for sample introduction", *J. Anal. At. Spectrom.*, 21, 168-176 (2006).
303. D. Goitom, E. Björn, "Comparison of aerosol properties and ICP-MS analytical performance of the Vulkan direct injection nebulizer and the direct injection high efficiency nebulizer", *J. Anal. At. Spectrom.*, 22, 250-257 (2007).
304. J.L. Todolí, J.M. Mermet, "Study of direct injection in ICP-AES using a commercially available micronebulizer associated with a reduced length torch", *J. Anal. At. Spectrom.*, 19, 1347-1353 (2004).
305. C.S. Westphal, A. Montaser, "Direct solution introduction using conventional nebulizers with a short torch for plasma mass spectrometry", *Spectrochim. Acta Part B*, 61, 705-714 (2006).
306. D.D. Smith, R.F. Browner, "Measurement of aerosol transport efficiency in atomic spectrometry", *Anal. Chem.*, 54, 533-537 (1982).
307. R.F. Browner, A.W. Boorn, D.D. Smith, "Aerosol transport model for atomic spectrometry", *Anal. Chem.*, 54, 1411-1419 (1982).
308. R.F. Browner, "Fundamentals aspects of aerosol generation and transport", en *Inductively Coupled*

- Plasma Emission Spectroscopy. Part II: Applications and Fundamentals*, Ed. P.W.J.M. Boumans (John Wiley & Sons, Inc, 1987), cap. 8, p. 244.
309. L.C. Bates, J.W. Olesik, "Effect of sample aerosol transport rate on inductively coupled plasma atomic emission and fluorescence", *J. Anal. At. Spectrom.*, 5, 239-247 (1990).
310. B.L. Sharp, "Pneumatic nebulizers and spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry. Part 2. Spray chambers", *J. Anal. At. Spectrom.*, 3, 939-963 (1988).
311. A. Canals, V. Hernández, R.F. Browner, "Evolution of drop distributions for pneumatically generated aerosols in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry", *Spectrochim. Acta Part B*, 45, 591-601 (1990).
312. Ibid., referencia 29, "Coagulation", cap. 12, p. 233.
313. Ibid., referencia 29, "Uniform particle motion", cap. 3, p. 38.
314. Ibid., referencia 29, "Acceleration and curvilinear particle motion", cap. 5, p. 104.
315. G. Schaldach, L. Berger, I. Razilov, H. Berndt, "Characterization of a double-pass spray chamber for ICP spectrometry by computer simulation (CFD)", *Spectrochim. Acta Part B*, 57, 1505-1520 (2002).
316. G. Schaldach, I. Razilov, H. Berndt, "Optimization of the geometry of a double-path spray chamber for inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry by computer simulation and an evolutionary strategy", *Spectrochim. Acta Part B*, 58, 1807-1819 (2003).
317. G. Schaldach, L. Berger, I. Razilov, H. Berndt, "Characterization of a cyclone spray chamber for ICP spectrometry by computer simulation", *J. Anal. At. Spectrom.*, 17, 334-344 (2002).
318. G. Schaldach, H. Berndt, B. L. Sharp, "An application of computational fluid dynamics (CFD) to the characterization and optimization of a cyclonic spray chamber for ICP-AES", *J. Anal. At. Spectrom.*, 18, 742-750 (2003).
319. R.H. Scott, V.A. Fassel, R.N. Kniseley, D.E. Nixon, "Inductively coupled plasma optical emission analytical spectrometry", *Anal Chem.*, 46, 75-80 (1974).
320. J.W. Novak, R.F. Browner, "Characterization of droplet sprays produced by pneumatic nebulizers", *Anal Chem.*, 52, 792-798 (1980).
321. D.R. Luffer, E.D. Salin, "Rapid throughput nebulizer-spray chamber system for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *Anal Chem.*, 58, 654-656 (1986).
322. G. Legere, E.D. Salin, "Fast-Clearing spry chamber for ICP-AES", *Appl. Spectrosc.*, 48, 761-765 (1994).
323. T. Guerin, M. Astruc, A. Batel, M. Borsier, "Multielemental speciation of As, Se, Sb and Te by HPLC-ICP-MS", *Talanta*, 44, 2201-2208 (1997).
324. M.H. Ramsey, M. Thompson, B. Coles, "Modified concentric glass nebulizer for reduction of memory effects in inductively coupled plasma spectrometry", *Anal Chem.*, 55, 1626-1629 (1983).
325. C. Dubuisson, E. Poussel, J.L. Todolí, J.M. Mermet, "Effect of sodium during the aerosol transport and filtering in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *Spectrochim. Acta Part B*, 53, 593-600 (1998).
326. S. Maestre, J. Mora, J.L. Todolí, "Studies about the origin of the non-spectroscopic interferences caused by sodium and calcium in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Influence of the spray chamber design", *Spectrochim. Acta Part B*, 57, 1753-1770 (2002).
327. J.L. Todolí, J.M. Mermet, "Effect of the spray chamber design on steady and transient acid interferences in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 15, 863-867 (2000).
328. C. Rivals, L. Ebdon, S.J. Hill, "Effect of different spray chambers on the determination of organotin compounds by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 11, 1147-1150 (1996).
329. M. Kotrebai, S.M. Bird, J.F. Tyson, E. Block, P.C. Uden, "Characterization of selenium species in

- biological extracts by enhanced ion-pair liquid chromatography with inductively coupled plasma-mass spectrometry and by referenced electrospray ionization-mass spectrometry", *Spectrochim. Acta Part B*, 54, 1573-1591 (1999).
330. M. Chausseau, C. Roussel, N. Gilon, J.M. Mermet, "Optimization of HPLC-ICP-AES for the determination of arsenic species", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 366, 476-480 (2000).
331. R.T. Gettar, P. Smichowski, R.N. Garavaglia, S. Farías, D.A. Batistoni, "Effect of nebulizer/spray chamber interfaces on simultaneous, axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry for the direct determination of As and Se species separated by ion exchange high-performance liquid chromatography", *Spectrochim. Acta Part B*, 60, 567-573 (2005).
332. J.E. Sonke, D.J. Furbish, V.J.M. Salters, "Dispersion effects of laminar flow and spray chamber volume in capillary electrophoresis-inductively coupled plasma-mass spectrometry: a numerical and experimental approach", *J. Chromatogr. A*, 1015, 205-218 (2003).
333. J. Liu, B. Huang, X. Zeng, "Donut-shaped spray chamber for inductively coupled plasma spectrometry", *Spectrochim. Acta Part B*, 53, 1469-1474 (1998).
334. H. Isoyama, T. Uchida, C. Iida, G. Nakagawa, "Small spray chamber with a concentric nebulizer for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 5, 307-310 (1990).
335. J.L. Todolí, J.M. Mermet, "Influence of the spray chamber for vapor-based sample introduction at room temperature in ICP-AES", *J. Anal. At. Spectrom.*, 17, 211-218 (2002).
336. A. Prange, D. Schaumlöffel, "Determination of element species at trace levels using capillary electrophoresis-inductively coupled plasma sector field mass spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 14, 1329-1332 (1999).
337. W.R.L. Cairns, C. Barbante, G. Capodaglio, P. Cescon, A. Gambaro, A. Eastgate, "Performance characteristics of a low spray chamber with a micro-flow nebulizer for ICP-MS", *J. Anal. At. Spectrom.*, 19, 286-291 (2004).
338. B. Bouyssiere, Y.N. Ordóñez, C.P. Lienemann, D. Schaumlöffel, R. Lobinski, "Determination of mercury in organic solvents and gas condensates by μ flow-injection - inductively coupled plasma mass spectrometry using a modified total consumption micronebulizer fitted with single pass spray chamber", *Spectrochim. Acta Part B*, 61, 1063-1068 (2006).
339. A.Y.N. Hui, G. Wang, B. Lin, W.T. Chan, "Interface of chip-based capillary electrophoresis-inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (CE-ICP-AES)", *J. Anal. At. Spectrom.*, 21, 134-140 (2006).
340. J.A. Koropchak, S. Sadain, B. Szostek, "Dispersion of discrete signals within aerosol spray chambers: preliminary investigations", *Spectrochim. Acta Part B*, 51, 1733-1745 (1996).
341. B.W. Pack, S.J. Ray, R.A. Potyrailo, G.M. Hiettje, "Evaluation of ultrasonic nebulization for the analysis of transient samples: a theoretical model and practical considerations", *Appl. Spectrosc.*, 52, 1515-1521 (1998).
342. J.L. Todolí, J.M. Mermet, "New torch design with an in-built chamber for liquid sample analysis by ICP-AES", *J. Anal. At. Spectrom.*, 17, 345-351 (2002).
343. J.L. Todolí, J.M. Mermet, "Optimization of the evaporation cavity in a torch integrated sample introduction system based ICP-AES system. Applications to matrix and transient effects, analysis of microsamples and analysis of certified solid samples", *J. Anal. At. Spectrom.*, 18, 1185-1191 (2003).
344. L.S. Dale, S.J. Buchanan, "A comparison of cloud chambers for use in inductively coupled plasma nebulization systems", *J. Anal. At. Spectrom.*, 1, 59-62 (1986).
345. P.A. Vieira, H. Zhizhuang, S. Chan, A. Montaser, "Evaluation of recycling cyclone spray chambers for ICP-AES", *Appl. Spectrosc.*, 40, 1141-1146 (1986).
346. X. Zhang, H. Li, Y. Yang, "Determination of impurities in highly pure platinum by inductively coupled

- plasma-atomic emission spectrometry", *Talanta*, 42, 1959-1963 (1995).
347. M. Wu, G.M. Hieftje, "A new spray chamber for inductively coupled plasma spectrometry", *Appl. Spectrosc.*, 46, 1912-1918 (1992).
348. M. Wu, Y. Madrid, J.A. Auxier, G.M. Hieftje, "New spray chamber for use in flow-injection plasma emission spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, 286, 155-167 (1994).
349. T.D. Hettipathirana, D.E. Davey, "Analytical performance in flow injection-simultaneous multielement-inductively coupled plasma-optical emission spectrometry employing a cyclonic spray chamber", *Appl. Spectrosc.*, 50, 1015-1022 (1996).
350. S. Maestre, J. Mora, J.L. Todolí, A. Canals, "Evaluation of several commercially available spray chambers for use in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 14, 61-67 (1999).
351. J.L. Todolí, S. Maestre, J. Mora, A. Canals, V. Hernandis, "Comparison of several spray chambers operating at very low liquid flow rates in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 368, 773-779 (2000).
352. G.A. Zachariadis, C.E. Michos, "Development of slurry introduction method for multi-element analysis of antibiotics by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using various types of spray chamber and nebulizer configurations", *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 43, 951-958 (2007).
353. L.C. Trevizan, E.C. Vieira, A.R.A. Nogueira, J.A. Lóbreiga, "Use of factorial design for evaluation of plasma conditions and comparison of two liquid sample introduction systems for an axially viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometer", *Spectrochim. Acta Part B*, 60, 575-581 (2005).
354. D. Schaumlöffel, "Capillary liquid separation techniques with ICP-MS detection", *Anal. Bioanal. Chem.*, 379, 351-354 (2004).
355. S. Mounicou, S. McSheehy, J. Szpunar, M. Potin-Gautier, R. Lobinski, "Analysis of selenized yeast for selenium speciation by size-exclusion chromatography and capillary zone electrophoresis with inductively coupled plasma mass spectrometric detection (SEC-CZE-ICP-MS)", *J. Anal. At. Spectrom.*, 17, 15-20 (2002).
356. J.S. Becker, R.S. Soman, K.L. Sutton, J.A. Caruso, H.J. Dietze, "Determination of long-lived radionuclides by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry using different nebulizers", *J. Anal. At. Spectrom.*, 14, 933-937 (1999).
357. M. Haldimann, A. Eastgate, B. Zimmerli, "Improved measurement of iodine in food samples using inductively coupled plasma isotope mass spectrometry", *Analyst*, 125, 1977-1982 (2000).
358. R.M. de Souza, A.L.S. Meliande, C.L.P. da Silveira, R.O. Aucélio, "Determination of Mo, Zn, Cd, Ti, Ni, V, Fe, Mn, Cr and Co in crude oil using inductively coupled plasma optical emission spectrometry and sample introduction as detergentless microemulsions", *Microchem. J.*, 82, 137-141 (2006).
359. V. Huxter, J. Hamier, E.D. Salin, "Tandem calibration methodology: dual nebulizer sample introduction for ICP-MS", *J. Anal. At. Spectrom.*, 18, 71-75 (2003).
360. L.R. Gómez, G.D. Márquez, J.R. Chirinos, "Dual nebulizer sample introduction system for simultaneous determination of volatile elemental hydrides and other elements", *Anal. Bioanal. Chem.*, 386, 188-195 (2006).
361. D. Maldonado, J. Chirinos, Z. Benzo, C. Gómez, E. Marcano, "Analytical evaluation of a dual micronebulizer sample introduction system for inductively coupled plasma spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 21, 743-749 (2006).
362. A. Asfaw, G. Wibetoe, "A new demountable hydrofluoric acid resistant triple mode sample introduction system for ICP-AES and ICP-MS", *J. Anal. At. Spectrom.*, 22, 158-163 (2007).
363. R.S. Olofsson, I. Rodushkin, M.D. Axelsson, "Performance characteristics of a tandem spray chamber arrangement in double focusing sector field ICP-MS", *J. Anal. At. Spectrom.*, 15, 727-729 (2000).

364. M. Krachler, N. Rausch, H. Feuerbacher, P. Klemens, "A new HF-resistant tandem spray chamber for improved determination of trace elements and Pb isotopes using inductively coupled plasma-mass spectrometry", *Spectrochim. Acta Part B*, 60, 865-869 (2005).
365. D. Pollmann, C. Pilger, R. Hergenröder, F. Leis, P. Tschöpel, J.A.C. Broekaert, "Noise power spectra of inductively coupled plasma mass spectrometry using cooled spray chamber", *Spectrochim. Acta Part B*, 49, 683-690 (1994).
366. H.P. Longerich, W. Diegor, "Evaluation of a water-jacketed spray chamber using time-of-flight inductively coupled plasma mass spectrometry (TOF-ICP-MS)", *J. Anal. At. Spectrom.*, 16, 1196-1201 (2001).
367. W.C. Wetzel, J.A.C. Broekaert, G.M. Hieftje, "A contribution to the study of cooling a vertical-rotary spray chamber in inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 20, 621-625 (2005).
368. M. Kovacevic, W. Goessler, "Direct introduction of volatile carbon compounds into the spray chamber of an inductively coupled plasma mass spectrometer: sensitivity enhancement for selenium", *Spectrochim. Acta Part B*, 60, 1357-1362 (2005).
369. D. Juresa, D. Kuehnelt, K.A. Francesconi, "Consequences of vapor enhancement on selenium speciation analysis by HPLC/ICP-MS", *Anal. Chem.*, 78, 8569-8574 (2006).
370. L. Gras, J. Mora, J.L. Todolí, V. Hernandis, A. Canals, "Behavior of a desolvation system based on microwave radiation heating for use in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *Spectrochim. Acta Part B*, 52, 1201-1213 (1997).
371. L. Gras, J. Mora, J.L. Todolí, A. Canals, V. Hernandis, "Desolvation of acid solutions in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry by infrared radiation. Comparison with a system based on microwave radiation", *Spectrochim. Acta Part B*, 54, 1321-1333 (1999).
372. J. Mora, A. Canals, V. Hernandis, E.H. van Veen, M.T.C. de Loos-Vollebregt, "Evaluation of a microwave desolvation system in inductively coupled plasma mass spectrometry with low acid concentration solutions", *J. Anal. At. Spectrom.*, 13, 175-181 (1998).
373. G. Grindlay, S. Maestre, J. Mora, V. Hernandis, L. Gras, "A microwave assisted desolvation system based on the use of a TM010 cavity for inductively coupled plasma based analytical techniques", *J. Anal. At. Spectrom.*, 20, 455-461 (2005).
374. L. Gras, "Diseño de un nuevo sistema de desolvatación basado en la calefacción por microondas para uso en espectrometría atómica", Tesis doctoral (1997).
375. L. Zhao, D. Song, H. Zhang, Y. Fu, Z. Li, C. Chen, Q. Jin, "Studies on end-on-viewed microwave plasma torch atomic emission spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 15, 973-978 (2000).
376. W. Schrön, U. Müller, "Influence of heated spray chamber desolvation on the detectability in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 357, 22-26 (1997).
377. J.W. Elgersma, D.T. Thuy, R.P. Groenestein, "Efficient use of a conventional pneumatic concentric nebulizer in ICP-AES at low liquid uptake rates by applying a desolvation system: determination of detection limits and degrees of acid interferences", *J. Anal. At. Spectrom.*, 15, 959-966 (2000).
378. A. Canals, L. Gras, H. Contreras, "Elimination of nitric acid interference in ICP-AES by using a cyclonic spray chamber/Nafion membrane-based desolvation system", *J. Anal. At. Spectrom.*, 17, 219-226 (2002).
379. N. Fitzgerald, J.F. Tyson, D.A. Leighty, "Reduction of water loading effects in inductively coupled plasma mass spectrometry by Nafion membrane dryer device", *J. Anal. At. Spectrom.*, 13, 13-16 (1998).
380. E. Debrah, G. Légère, "Improving sensitivity and detection limits in ICP-MS with a novel high-efficiency sample introduction system", *At. Spectrosc.*, 20, 73-77 (1999).

381. S.F. Boulyga, C. Testa, D. Desideri, J.S. Backer, "Optimization and application of ICP-MS and alpha-spectrometry for determination of isotopic ratios of depleted uranium and plutonium in samples collected in Kosovo", *J. Anal. At. Spectrom.*, 16, 1283-1289 (2001).
382. C. Turetta, G. Cozzi, C. Barbante, G. Capodaglio, P. Cescon, "Trace element determination in seawater by ICP-SFMS coupled with a microflow nebulization/desolvation system", *Anal. Bioanal. Chem.*, 380, 258-268 (2004).
383. C. Fragnière, M. Haldimann, A. Eastgate, U. Krähenbühl, "A direct ultratrace determination of platinum in environmental, food and biological samples by ICP-SFMS using a desolvation system", *J. Anal. At. Spectrom.*, 20, 626-630 (2005).
384. J. Zheng, M. Yamada, "Inductively coupled plasma-sector field mass spectrometry with a high-efficiency sample introduction system for the determination of Pu isotopes in settling particles at femtogram levels", *Talanta*, 69, 1246-1253 (2006).
385. Y. Sung, H.B. Lim, "Double membrane desolvator for direct analysis of isopropyl alcohol in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)", *Microchem. J.*, 64, 51-57 (2000).
386. Y. Sung, H.B. Lim, "Aqueous sample introduction into a low-pressure inductively coupled plasma using a double membrane desolvator", *J. Anal. At. Spectrom.*, 16, 767-770 (2001).
387. T. Jung, Y. Kim, H.B. Lim, "Low-pressure ICP-AES with electrothermal vaporizer and a pneumatic nebulizer for aqueous sample introduction", *Anal. Sci.*, 21, 569-571 (2005).
388. F. Vanaecke, J. Riondato, L. Moens, R. Dams, "Non-spectral interferences encountered with a commercially available high resolution ICP-mass spectrometer", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 355, 397-400 (1996).
389. A.M. Gañán-Calvo, *Stabilized capillary microjet and devices and methods for producing same*, U.S. Patent 6,234,402 (2001).
390. E. Mendoza, "Diseño, desarrollo e implantación de un sistema de producción masiva de nebulizadores Flow Focusing para instrumentación analítica", Proyecto final de carrera (2004).
391. A.M. Gañán, "Generation of steady liquid microthreads and micron-sized monodisperse sprays in gas stream", *Phys. Rev. Lett.*, 80, 295-288 (1998).
392. A.M. Gañán-Calvo, *Material didáctico sobre Flow Focusing* (1998).
393. L. Martín, M. Flores, P. Riesco, A. Rodríguez, A. Cebolla, S. Chávez, A.M. Gañán, "Flow Focusing: a versatile technology to produce size-controlled and specific-morphology microparticles", *Small*, 1, 688-692 (2005).
394. A.M. Gañán, M.A. Herrada, P. Garstacki, "Bubbling in unbounded coflowing liquids", *Phys. Rev. Lett.*, 96, 124504 (2006).
395. L. Martín, A. Rodríguez, A. Cebolla, S. Chávez, T. Berdún, J.M. Fernández, M. Flores, A.M. Gañán, "Towards high-throughput production of uniformly encoded microparticles", *Adv. Mater.*, 18, 559-564 (2006).
396. A.M. Gañán, J.M. López, P. Riesco, "The combination of electrospray and flow focusing", *J. Fluid Mech.*, 566, 421-445 (2006).
397. <http://www.ingeniatrics.com/inicio.htm>
398. A.M. Gañán, "Enhanced liquid atomization: From enhanced liquid atomization: From flow-focusing to flow-blurring", *Appl. Phys. Lett.*, 86, 214101 (2005).
399. A.M. Gañán-Calvo, *Material didáctico sobre Flow Blurring* (2006).
400. H.M. Kingston, P.J. Walter, "The art and science of microwave sample preparation for trace and ultratrace elemental analysis", en *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Ed. A. Montaser (Wiley-VCH, 1998), cap. 2, p. 33.
401. CEM Corporation, "MSP-1000 Operation manual" and "MSP-1000 Microwave digestion application

- manual" (1996).
402. CEM Corporation, "STAR SYSTEM 2 Operation manual" and "STAR SYSTEM 2 Application procedures open cavity microwave sample preparation" (1996).
403. <http://www.home.agilent.com/agilent/home.jsp?cc=US&lc=eng&cmpid=4533>
404. A. Montaser, M.G. Minnich, H. Liu, A.G.T. Gustavsson, R.F. Browner, "Fundamental aspects of sample introduction in ICP spectrometry", en *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Ed. A. Montaser (Wiley-VCH, 1998), cap. 5, p. 335.
405. Ibid., referencia 5, "Fundamentos", cap. 1, p. 7.
406. Sympatec, "Helos Mie-software. Operating Instructions" (1998).
407. TSI, "Operations manual. Phase Doppler Particle Analyzer(PDPA)/Laser Doppler Velocimeter (LDV)" (2001).
408. Perkin Elmer SCIEX Instruments, "ELAN DRC II Hardware Guide" (2001).
409. http://www.ceramisis.com/advanced_ceramics_shapal.htm
410. <http://www.jq.com.ar/index.htm>
411. <http://composite.about.com/library/glossary/d/bldef-d1575.htm>
412. Ibid., referencia 6, "Basics concepts and characteristics of ICP-AES", cap. 4, p. 100.
413. Y.Q. Tang, C. Trassy, "Inductively coupled plasma: the role of water in axial excitation temperatures", *Spectrochim. Acta Part B*, 41, 143-150 (1986).
414. M. Murillo, J.M. Mermet, "Transfer of energy between the surrounding plasma and the central channel in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry", *Spectrochim. Acta Part B*, 42, 1151-1162 (1987).
415. P.W.J.M. Boumans (Ed.), *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy. Part II: Applications and Fundamentals* (John Wiley & Sons, Inc, 1987).
416. I.B. Brenner, A.T. Zander, "Axially and radially viewed inductively coupled plasmas — a critical review", *Spectrochim. Acta Part B*, 55, 1195-1240 (2000).
417. http://www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis_instrumental/index.html
418. T.T. Nham, A.G. Wiseman, "A new torch for analysis of samples having exceptionally high total dissolved solids by axially-viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 18, 790-794 (2003).
419. M. Catasús, J.L. Todolí, L. Gras, V. Hernandis, "Selection of the operating conditions for overcoming acids and sodium chloride non-spectroscopic interferences in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: effect of the liquid-to-vapor mass ratios" *J. Anal. At. Spectrom.*, 15, 1203-1206 (2003).
420. I.B. Brenner, A. Le Marchand, C. Daraed, L. Chauvet, "Compensation of Ca and Na interference effects in axially and radially viewed inductively coupled plasmas", *Microchem. J.*, 63, 344-355 (1999).
421. A. Canals, V. Hernandis, J.L. Todolí, R.F. Browner, "Fundamental studies on pneumatic generation and aerosol transport in atomic spectrometry: effect of mineral acids on emission intensity in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *Spectrochim. Acta Part B*, 50, 305-3212 (1995).
422. M. Carré, K. Lebars, M. Marichi, M. Mermet, E. Poussel, J.M. Mermet, "Influence of the sample introduction system on acid effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *Spectrochim. Acta Part B*, 50, 271-283 (1995).
423. S. Greenfield, H. McD. McGeachin, P.B. Simth, "Nebulization effects with acid solutions in ICP spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, 84, 67-78 (1976).
424. J.M. Mermet, "Revisitation of the matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: the key role of the spray chamber", *J. Anal. At. Spectrom.*, 13, 419-422 (1998).
425. I.I. Stewart, J.W. Olesik, "Transient acid effects in inductively coupled plasma optical emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 13, 843-

- 854 (1998).
426. I.I. Stewart, J.W. Olesik, "The effect of nitric acid concentration and nebulizer gas flow rates on aerosol properties and transport rates in inductively coupled plasma sample introduction", *J. Anal. At. Spectrom.*, 13, 1249-1256 (1998).
427. J. Farino, J.R. Miller, D.D. Smith, R.F. Browner, "Influence of solution uptake rate on signals and interferences in inductively coupled plasma optical emission spectrometry", *Anal. Chem.*, 59, 2303-2309 (1987).
428. J.L. Todolí, J.M. Mermet, A. Canals, V. Hernandis, "Acid effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with different nebulizers operated at very low sample consumption", *J. Anal. At. Spectrom.*, 13, 55-62 (1998).
429. E. Tognoni, M. Hidalgo, A. Canals, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, A. Salvetti, V. Palleschi, "Combination of the ionic-to-atomic line intensity ratios from two test elements for the diagnostic of plasma temperature and electron number density in inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy", *Spectrochim. Acta Part B*, 62, 435-443 (2007).
430. C. Dubuisson, E. Poussel, J.M. Mermet, "Comparison of axially and radially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in terms of signal-to-background ratio and matrix effects", *J. Anal. At. Spectrom.*, 12, 281-286 (1997).
431. I.B. Brenner, J.M. Mermet, I. Segal, G.L. Long, "Effect of nitric and hydrochloric acids on rare earth element (REE) intensities in inductively coupled plasma emission spectrometry", *Spectrochim. Acta Part B*, 50, 323-331 (1995).
432. I.B. Brenner, I. Segal, M. Mermet, J.M. Mermet, "Study of the depressive effects of nitric acid on the line intensities of rare earth elements in inductively coupled plasma emission spectrometry", *Spectrochim. Acta Part B*, 50, 333-340 (1995).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ANEXO

Preliminary characterization and fundamental properties of aerosols generated by a flow focusing pneumatic nebulizer

Beatriz Almagro,^a Alfonso M. Gañán-Calvo^b and Antonio Canals^{a*}

^a *Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología, Universidad de Alicante, Apdo. 99, Alicante E-03080, Spain. E-mail: A.Canals@ua.es*

^b *Escuela Superior de Ingenieros, Universidad de Sevilla, Camino de los Descubrimientos s/n, Sevilla E-41092, Spain*

Received 12th January 2004, Accepted 27th May 2004
 First published as an Advance Article on the web 25th August 2004

A new pneumatic concentric nebulizer (flow focusing pneumatic nebulizer, FFPN), based on the capillary – flow focusing effect which produces highly controllable fine aerosols, is presented for the first time for analytical applications. The key aerosol diagnostic data and analytical figures of merit obtained using ICP-AES are presented for the FFPN and compared with a commercially available glass concentric nebulizer (conical nebulizer, CK). To perform a fair comparison, both nebulizers have been run under their own standard working conditions. Under all the conditions studied, the FFPN produces a finer primary aerosol than the conventional pneumatic nebulizer. At a solution uptake rate of 2.0 mL min⁻¹ and a nebulizer gas flow rate of 1.0 L min⁻¹ for the CK, and at a solution uptake rate of 0.2 mL min⁻¹ and a nebulizer gas flow rate of 0.7 L min⁻¹ for the FFPN, the median diameter (D_{50}) values of the primary aerosol are 24.64 μm and 3.82 μm with the CK and FFPN, respectively. The tertiary aerosols of the CK and FFPN studied do not show a substantial difference, the D_{50} values, under the same operating conditions stated above, being 2.89 μm and 2.87 μm for the CK and FFPN, respectively. Under most of the studied conditions, all the primary aerosols produced by FFPN are contained on droplets smaller than 10 μm . For example, under the above experimental conditions, nearly 22% and 98% of primary aerosol volume is contained on droplets having sizes less than 10 μm for the CK and FFPN, respectively. However, approximately all the tertiary aerosol volume is contained on droplets smaller than this diameter with both nebulizers. This is the result of strong filtering action of the cyclonic spray chamber used, with a cut-off diameter of 15 μm , when CK is used. In general, sensitivities, precision and limits of detection with the FFPN are similar or better than those of the CK, yet with a sample uptake rate of only one-tenth the CK rate.

Introduction

Aqueous solution is still the most common way of presenting samples to an atomic spectrometer. In these instruments an aerosol is generated by means of a nebulizer and it is transported to the atomizer through the spray chamber. Pneumatic nebulizers are in widespread use due to their simplicity, stability and reliability. Among them, the concentric all-glass and cross-flow nebulizers are the most commonly used. However, these classical nebulizers suffer from a number of drawbacks such as high sample consumption, low transport efficiency and clogging with high salt content samples. In order to eliminate, or at least to reduce, these important problems a significant amount of research has been performed during past several years, and as a result of it new nebulizers have been suggested. Among them we may cite the direct injection nebulizer (DIN),^{1–4} the high efficiency nebulizer (HEN),^{5–8} the direct injection high efficiency nebulizer (DIHEN),^{9–12} the microconcentric nebulizer (MCN),¹³ hydraulic high pressure pneumatic nebulizers (HHPN),^{14–16} the single-bore high-pressure pneumatic nebulizer (SBHPPN),^{17–19} the oscillating capillary nebulizer (OCN),^{20,21} and the sonic-spray nebulizer (SSN).²²

For plasma-based analytical techniques, the ideal aerosol should consist of small monodisperse droplets with uniform velocity, since deviations from these characteristics cause precision, sensitivity and, finally, limit of detection values to suffer.^{23,24} In addition, the aerosol must be reproducible and, if possible, controllable/predictable. Obtaining small droplets, mainly with pneumatic nebulizers, has been extensively studied and it is well documented on specific analytical bibliography. For example, a reduction in the liquid flow rate (Q_l) and/or an

increase in gas flow rate (Q_g) could be used to this end. Another strategy could be to reduce both cross sectional areas of liquid and gas streams.^{17,23,25} These ideas were the origin of the so-called micronebulizers. These new devices offer specific advantages when working with limited sample volume. Among microdevices the most commonly used and commercially available are the Micromist nebulizer,^{26,27} HEN,^{5–8,27} and DIHEN.^{9–12,28,29} Recent years have witnessed strong interest in these micronebulizers due to the benefits that they offer. Nonetheless, they still present some drawbacks as clogging, handling difficulty, safety (since some of them must work under high pressure), fragility/breakability, and expensiveness. Hence, and in spite of the great efforts performed in the direction to obtain the ideal nebulizer, the question ‘‘Sample Introduction: The Achilles’ Heel of Atomic Spectroscopy?’’³⁰ is still valid and, therefore, more research must be carried out concerning this topic.

Recently, Gañán-Calvo³¹ has studied a new hydrodynamic principle (capillary flow focusing effect) that permits one to obtain pneumatically a fine and highly controllable aerosol. Additionally, in a wide range of operating conditions this principle produces practically monodisperse aerosols (geometrical standard deviation, GSD, <1.25). Under a certain range of physical parameters and geometrical configurations the liquid vein is focused on the centre of an exit hole (Fig. 1). For these reasons we have named the new device a flow focusing pneumatic nebulizer (FFPN). In addition, the fundamental equations governing the physical principle which characterizes the FFPN permit one to control and to predict the aerosol characteristics. Hence, this device could be very useful in fundamental studies on atomic spectrometry that depend on

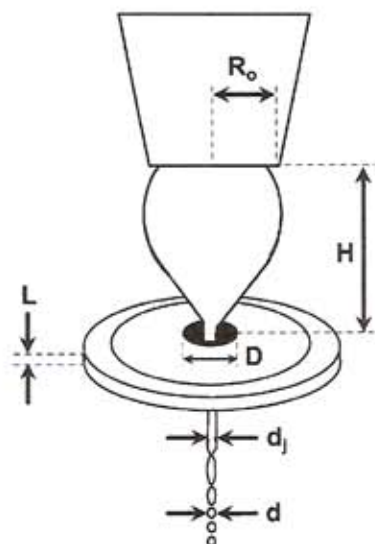


Fig. 1 Schematic representation of liquid breakup. D : orifice diameter; L : plate thickness; H : tube-orifice distance; R_o : feeding tube radius; d_j : jet diameter at the hole exit; d : droplet diameter (see text for explanation).

the aerosol characteristics and fineness.^{32,33} Furthermore, the liquid jet does not touch the hole borders, which yields an important decrease in clogging risks.

The present work has two main goals: (i) to present, describe and evaluate the aerosols generated with this device adapted to analytical applications; and (ii) to present a preliminary comparison with the aerosol characteristics and analytical figures of merit obtained with a commercial conventional pneumatic nebulizer (conical nebulizer) on ICP-AES.

Experimental

Nebulizer description

A schematic diagram of the FFPN is shown in Fig. 2(a). The nebulizer has three main parts (1, 2 and 3), two of them (1 and 2) being made of Delrin[®] acetal homopolymer (Ensinger S.A. España, Barcelona, Spain) while the nebulizer tip (3) is made of aluminium nitride ceramic (SHAPAL-M, Technical Glass Company, Haverhill, Suffolk, United Kingdom). The former material was chosen for its good mechanical and machining properties and acceptable chemical properties. The latter is a ceramic material but it possesses unique characteristics compared with other ceramics, among which are good machinability with standard tools, high thermal conductivity, high mechanical strength and ultra high purity.

The gas stream enters the nebulizer by a side arm perpendicular to the main nebulizer body, crosses the middle block (2) by a hole of 0.7 mm diameter and passes to the cavity behind the exit hole. The liquid stream enters to the nebulizer by a Teflon capillary (0.32 mm id, 0.75 mm od) (Cole Parmer Instrument Company, Vernon Hills, IL, USA) connected to a standard polyimide coated, fused silica tube (100 μ m id, 363 mm od, Polymicro Technologies, Phoenix, AZ, USA). The silica tubing is snugly fitted to the inner diameter of the Teflon capillary, which is directly inserted in a 0.7 mm hole specially drilled on the middle component (2). In this way, the silica capillary is adjusted and fixed to the necessary position without any adhesive. The threaded parts 2 and 3 allow us to fix a position for which the distance H is zero (*i.e.*, when the silica capillary's tip touches the orifice, which is determined looking through the exit orifice with a stereo-microscope using an appropriate view angle). From this "zero" position, one can adjust the H distance at will since the thread pitch is known. The liquid vein leaves the fused silica capillary and is "focused"

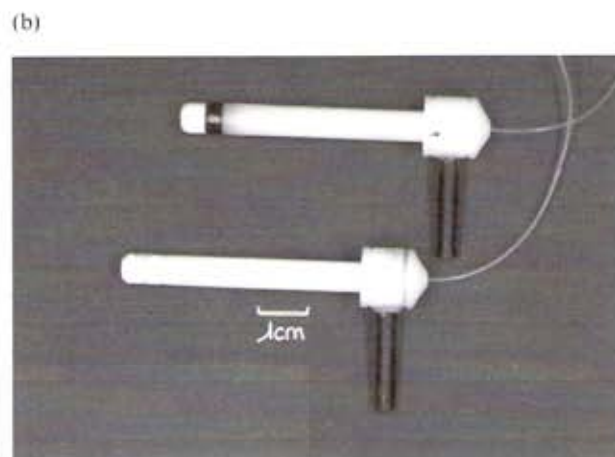
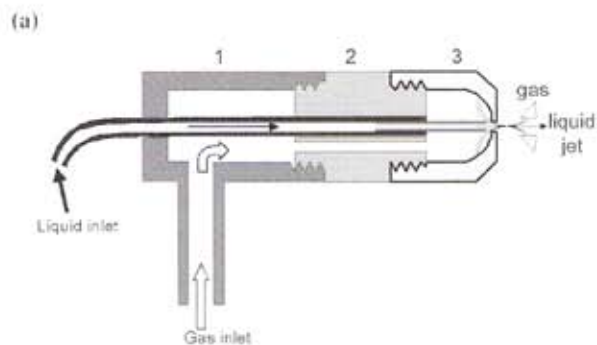


Fig. 2 Flow focusing pneumatic nebulizer (FFPN). (a) Schematic representation of the FFPN (see text for explanation); (b) illustrations of the FFPN.

and accelerated by the gas stream towards the nebulizer exit hole (Figs. 1 and 2(a)). When the liquid vein leaves the nebulizer by the exit hole it maintains the integrity until it disrupts. Unless otherwise stated, a 150 μ m diameter exit hole was used in all the experiments. Other critical dimensions of the FFPN were: $R_o = 50 \mu$ m, $H = 100 \mu$ m, and $L = 100 \mu$ m.

The FFPN was designed to be directly inserted into the standard adapter of the spray chamber used. The three main components of this nebulizer prototype are threaded in such a way as to enable the nebulizer cap, where is located the exit hole, to be easily changed or replaced as necessary, for example due to deterioration or different types of samples. Illustrations of this first design are shown in Fig. 2(b).

ICP-AES instrumentation

The figures of merit of the FFPN were evaluated using an optical emission spectrometer (model Optima 4300DV, PerkinElmer, Norwalk, CT, USA). The Optima 4300 is a dual view instrument that can view the plasma either axially or radially. The torch is positioned horizontally in the sample compartment along the central axis of the spectrometer optics. A standard demountable quartz torch for aqueous solutions with an alumina injector of 1.2 mm id, 14 cm length was used throughout. The nebulizer and spray chamber are located outside the instrument for easy accessibility and to avoid being heated by the rf generator. The entire sample introduction system is adjustable from outside the torch box while the rf generator is running. In our experiments the standard nebulizer-spray chamber system was replaced by our nebulizers and a cyclonic spray chamber (P/N 808-8882, Glass Expansion, Camberwell, Victoria, Australia) ≈ 47.5 mL volume. The spray chamber was connected to the torch *via* a home-made all-glass piece with equal dimensions and shape to the standard

Table 1 Operating conditions used on the ICP-AES measurements

Instrumental condition	Value
Outer gas flow rate/L min ⁻¹	15
Intermediate gas flow rate/L min ⁻¹	0.2
Nebulizer-carrier gas flow rate/L min ⁻¹	Variable
RF power/W	1350
Nominal frequency/MHz	40
Liquid flow rate/mL min ⁻¹	Variable
Spray chamber	Cyclonic-type
Integration time/s	0.1
Read time/s	1
Observation height ALC/mm	14
Viewing mode	Radial

spray chamber. A commercial pneumatic nebulizer (Model Conikal, AR35-1-FCIT, Glass Expansion) was used for comparison since this nebulizer (CK) is the standard nebulizer on some plasma-based instruments. The main dimensions of the CK are: diameter of the nebulizer exit hole = 0.30 mm, outer diameter of the inner (sample) tube = 0.33 mm, inner diameter of the inner (sample) tube = 0.25 mm, and recess of the inner tube (relative position of inner tube with reference to the outer tube) = 0.83 mm; it exhibited an argon inlet pressure of 2.41 bar at a gas flow of 1.0 L min⁻¹ (note that the outer diameter of the inner tube is a little bit larger than the diameter of the nebulizer exit hole but this is the result of the conical shape of the inner wall of the outer tube). Aqueous solutions were introduced to all nebulizers *via* a piston pump (Precidor syringe pump, INFORS AG, Bottmingen, Switzerland) in order to assure: (i) stability on liquid flow rate; (ii) no pulsation on liquid flow; and (iii) enough pressure on the liquid channel to eliminate a liquid backflow. Sterile syringes (BD Plastipak[®], Becton Dickinson S.A., San Agustín de Guadalix, Madrid, Spain) of 50 mL and 2 mL were used with the CK and the FFPN, respectively. The spray chamber condensate was removed with the peristaltic pump of the spectrometer. The nebulizing gas flow was controlled with a pressure regulator (ref. 0.821.302.025, Bosch GmbH, Stuttgart, Germany) and a manometer (Digitron model 2003P, Sifam Instruments Limited, Torquay, England). The nebulizing gas flow values were 0.50, 0.70 and 1.60 L min⁻¹ and 0.70, 1.00 and 1.30 L min⁻¹ for the FFPN and CK nebulizer, respectively, whereas the liquid flow values were 1.00, 2.00 and 3.00 mL min⁻¹ and 0.05, 0.20 and 0.60 mL min⁻¹ for CK and FFPN, respectively.

Figures of merit of both nebulizers were evaluated using an aqueous solution containing 0.5 M HNO₃ and 1 mg L⁻¹ of each of the elements studied. The instrumental conditions used are listed in Table 1 and the elements and lines evaluated are given in Table 2.

Table 2 Energy values for the selected lines

Line type	Element	Wavelength/nm	E_{ion}/eV	E_{exc}/eV	E_{sum}^a/eV	
Atomic	K I	766.490	(4.34)	1.62	1.62	
	Sr I	460.733	(5.69)	2.69	2.69	
	Cu I	327.393	(7.73)	3.82	3.82	
	Li I	610.362	(5.39)	3.88	3.88	
	Mg I	285.213	(7.65)	4.35	4.35	
	Cd I	228.802	(8.99)	5.42	5.42	
	Zn I	213.856	(9.39)	5.80	5.80	
	Ionic	Ba II	233.527	5.21	6.01	11.22
		Mn II	257.610	7.44	4.81	12.25
Cr II		267.716	6.76	6.16	12.92	
Fe II		238.204	7.87	5.20	13.07	
Ni II		221.647	7.64	6.63	14.27	
Pb II		220.353	7.42	7.37	14.79	

^a E_{sum} = ionization energy (E_{ion}) + excitation energy (E_{exc}).

Drop size measurement instrumentation

Drop size distributions of the aerosols were determined using a laser diffraction system (model HELOS, Sympatec GmbH, System-Partikel-Technik, Clausthal-Zellerfeld, Germany). Sympatec HELOS-System is a powerful device for the determination of particle size distributions of solids, suspensions and sprays. Depending on the particle size distribution, a radially symmetrical picture results on the photodetector. The energy density decreases with the distance from the centre, and the shape of the curve depends on the size and number of particles in the measuring zone. The multi-element photodetector consists of 31 semi-ring-shaped zones capable of measuring the intensity and distribution of the light. The particle size distribution can be derived from the intensities using a system of equations. The instrument has eight measuring ranges available that cover from 0.10 µm to 8750 µm and every measuring range includes 31 particle size classes. The range used in our experiments was from 0.45 µm to 87.5 µm and Sympatec Windox 4 software was used on all the drop size distribution calculations. Three evaluation modes are available: (i) high resolution laser diffraction mode (HRLD); (ii) laser diffraction mode (LD); and (iii) Mie evaluation (Mie). HRLD is based on the Fraunhofer theory and is recommended as the standard evaluation mode for most applications. LD is the traditional Fraunhofer evaluation, for which the system of equations is linear, and Mie is useful if the properties of the particles require and justify the application of the non-linear Mie theory. Such properties are high transparency, isotropic material, no mixtures, spherical shape and particle size below 350 µm. It has been experimentally proved³⁴ that Mie theory is better for the range of droplets studied, and therefore this evaluation mode was the one chosen throughout this work.

The primary aerosol was sampled 1.5 mm from the nebulizer tip along the centerline of the aerosol. The tertiary aerosol was measured 3.5 mm from the end of the spray chamber, and at the centerline of the chamber exit, using the same cyclonic spray chamber used on the emission experiments.

Reagents

Distilled deionized water (DDW, 18.3 MΩ cm) was used for collection of the aerosol diagnostic data. For ICP-AES measurements, a 1.0 mg L⁻¹ multi-element standard solution was prepared by diluting 1000 mg L⁻¹ stock solution (ICP Multi Element Standard Solution IV CertiPUR[®], Merck, Darmstadt, Germany) with 0.5 M HNO₃ prepared from 65% high-purity acid (Merck, Darmstadt, Germany) in DDW.

All solutions were previously filtered with MF[®] membrane filters of 0.45 µm pore size (Millipore, Billerica, MA, USA).

Results and discussion

Firstly, some comments must be made in order to compare the hydrodynamics of the FFPN and other pneumatic nebulizers commonly used in atomic and mass spectrometry (HEN, DIHEN, CK, SSN, etc.). In the FFPN, contrary to all other analytical pneumatic nebulizers, the liquid jet is formed and issues in a completely smooth, laminar fashion through the exit orifice concentrically surrounded by a highly accelerating laminar gas stream (*i.e.*, the liquid jet does not touch the borders of the hole through which it issues), and the stresses generated by the gas on the liquid surface are principally in the normal direction (*i.e.*, the main forces acting on the liquid which shape the jet are pressure forces), the tangential or shear stresses on the liquid surface being drastically reduced in comparison with all other pneumatic nebulizers. This is one of the fundamental physical differential features of the FFPN which, based on hydrodynamics and fundamental equations, presents two very interesting features: (i) the jet and its diameter can be accurately controlled down to the point where it breaks up into droplets by capillary instability; and (ii) there is no risk of early micro-sputtering or micro-drop ejection from the issuing jet when the liquid passes through the orifice, since the liquid jet maintains its "laminarity" even downstream of the exit orifice, thus reducing or eliminating clogging risks.

The intensity of the desolvation–vaporization–atomization processes in the plasma depends strongly on the drop size distribution and the velocity of the tertiary aerosol. In addition, vaporization and ionization processes are suppressed near large droplets. For ICP-based techniques, the ideal aerosol should consist of small monodisperse droplets with uniform velocity.^{23,24} Deviations from the suggested criteria cause precision, sensitivity and, finally, limits of detection to deteriorate. In order to evaluate the benefits of the FFPN, the characteristics of the primary and tertiary aerosols generated by this nebulizer and a commercial conical nebulizer have been studied at different nebulizer gas and sample liquid flow rates.

Primary drop size distributions

Representative primary drop size distributions are presented in Figs. 3 and 4. Fig. 3(a) shows the primary drop size distributions obtained with both nebulizers working under standard conditions for each (2 mL min^{-1} – 1 L min^{-1} and 0.2 mL min^{-1} – 0.7 L min^{-1} solution uptake rate–gas flow rate for CK and FFPN, respectively). Before discussing these results some comments must be made about the experiments performed with the conical nebulizer. Firstly, it seems clear that the measuring range of the Sympatec instrument used is not suitable for CK since primary aerosols generated with this nebulizer have a considerable amount of aerosol volume contained on droplets higher than the limiting drop size ($87.5 \mu\text{m}$). However, the range used is perfectly adequate for the new nebulizer under study. Hence, although these results could invalidate the absolute mean diameter values obtained with the CK (they are actually larger than the ones given by the instrument), these experiments could be used to compare primary drop size distributions obtained with the CK and FFPN and to study the droplet size trends with the experimental variables. Secondly, the manufacturer of CK supplies the nebulizer for three standard available uptakes (1 , 2 and 3 mL min^{-1}). A liquid flow rate of 2.0 mL min^{-1} was used on these experiments since this is the suggested flow rate for the plasma instrument used, and it also shows an agreement between precision and sensitivity. Working under the recommended standard conditions the FFPN generates smaller aerosols than the CK. For example, with the CK, the median diameter (D_{50}) value is $24.64 \mu\text{m}$, six times the value ($3.82 \mu\text{m}$) obtained with the FFPN. The largest droplets produced by FFPN and CK are approximately $15 \mu\text{m}$ and $87.5 \mu\text{m}$,

respectively. Under the range of conditions studied the median diameter values were from $14.69 \mu\text{m}$ to $34.93 \mu\text{m}$ and from $2.32 \mu\text{m}$ to $12.16 \mu\text{m}$ for CK and FFPN, respectively.

It has been experimentally proved that droplets smaller than $10 \mu\text{m}$ in diameter are more easily desolvated–vaporized–atomized in the ICP and contribute positively to the signal intensity.³⁵ At the standard conditions given in Fig. 3(a), the percentage of the total volume of the aerosol contained on droplets smaller than $10 \mu\text{m}$ is 22% and 98% for the CK and FFPN, respectively. As a first general conclusion the FFPN generates, under all the conditions evaluated, the finest primary aerosols. This is due to a smaller sample uptake rate but mainly to the special nebulizer design that makes the interaction between gas and liquid streams more efficient.^{36,37} While in the CK the gas flow is used to stress tangentially the liquid surface as the liquid exits the feeding tube to provoke the ejection of liquid droplets, in our FFPN the gas flow is used to "shape" the liquid into an extremely thin liquid ligament or microjet, which eventually break up into droplets (Fig. 1).

Figs. 4(a) and 4(b) show primary drop size distributions for the FFPN as a function of nebulizing gas flow rate, ranging from 0.5 to 1.6 L min^{-1} , and liquid uptake rate, ranging from 0.05 to 0.60 mL min^{-1} . As is expected, a greater volume of aerosol is contained on larger droplets at lower nebulizing gas flow rate (Fig. 4(a)) and higher liquid uptake rate (Fig. 4(b)). For example, at 0.5 L min^{-1} and 0.2 mL min^{-1} , D_{50} is $10.19 \mu\text{m}$, approximately four times greater than median diameter obtained at 1.6 L min^{-1} , and 0.2 mL min^{-1} ($2.32 \mu\text{m}$) and, at 0.6 mL min^{-1} and 0.7 L min^{-1} , the median diameter is $6.99 \mu\text{m}$, approximately twice as big as the D_{50} obtained at 0.05 mL min^{-1} and 0.7 L min^{-1} ($3.53 \mu\text{m}$). The volume percentage of aerosol contained in droplets smaller than $10 \mu\text{m}$ is 52%, 98% and 100% at a nebulizer gas flow rate of 0.5 L min^{-1} , 0.7 L min^{-1} and 1.6 L min^{-1} , respectively. For a liquid uptake rate of 0.60 mL min^{-1} , 0.20 mL min^{-1} and 0.05 mL min^{-1} , approximately 74%, 98% and 99% of the aerosol volume produced by the FFPN is contained in droplets below $10 \mu\text{m}$.

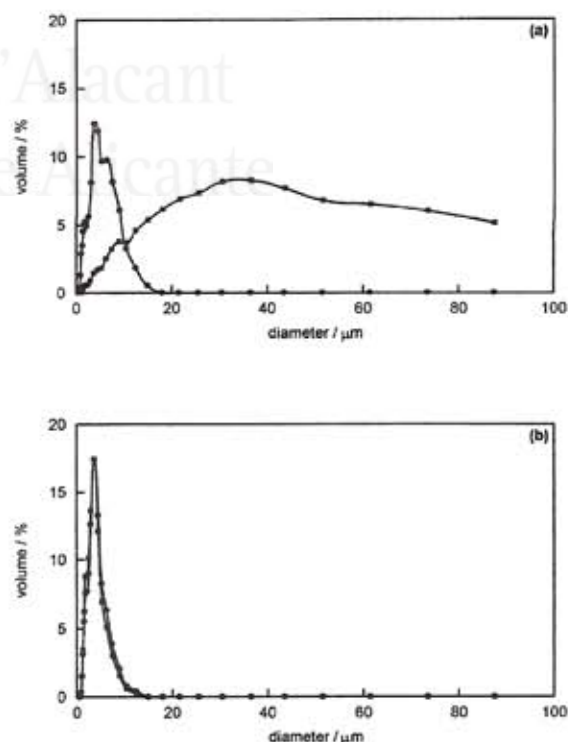


Fig. 3 Comparison of drop size distributions obtained with FFPN and CK. (a) Primary aerosols; (b) tertiary aerosols. ●: FFPN ($Q_g = 0.7 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.2 \text{ mL min}^{-1}$); ■: CK ($Q_g = 1 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 2 \text{ mL min}^{-1}$).

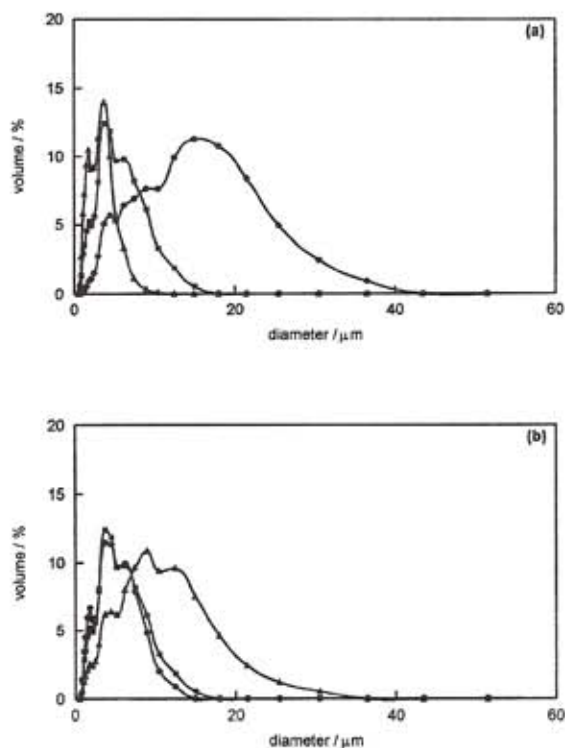


Fig. 4 Primary drop size distributions obtained with FFPN. (a) At different nebulizing gas flow rate: ●, 0.5 L min⁻¹; ■, 0.7 L min⁻¹; ▲, 1.6 L min⁻¹ ($Q_1 = 0.2 \text{ mL min}^{-1}$); (b) at different sample uptake rate: ●, 0.05 mL min⁻¹; ■, 0.2 mL min⁻¹; ▲, 0.6 mL min⁻¹ ($Q_s = 0.7 \text{ L min}^{-1}$).

Drop size distributions of tertiary aerosol

Representative drop size distributions of tertiary aerosols for FFPN using a cyclonic spray chamber are shown in Figs. 5(a) and 5(b). In these experiments all the median diameter values range from 4.13 μm to 2.01 μm , being the more significant changes observed at lower gas flow rates and higher sample uptake rates. From the data obtained in these experiments it can be concluded that the cyclonic spray chamber used has a cut-off diameter of approximately 15 μm since all the tertiary aerosol volume is contained in droplets smaller than this diameter. In fact, only a small percentage of tertiary aerosol is observed on droplets bigger than this diameter at lower gas flow rate and higher liquid flow rate. At these conditions, approximately 2% of the volume of tertiary aerosol produced by the FFPN is contained in droplets from 10 μm to 30 μm . However, under practically all the conditions studied the tertiary aerosol is mainly composed of droplets smaller than 10 μm . Comparing the primary and tertiary drop size distributions, it can be concluded that the filtering action of the spray chamber is more significant working at lower gas flow rates and higher liquid flow rates since under the other conditions approximately 100% of primary aerosol volume is contained in droplets smaller than 10 μm (Fig. 4).

Fig. 3(b) shows representative tertiary aerosols obtained with the FFPN and CK nebulizers using the same cyclonic spray chamber. Both tertiary drop size distributions are reduced to less than 10 μm . However, this reduction is more important for the aerosol generated with the CK than with the one generated with the FFPN. For example, the D_{50} values for the primary aerosol are 3.82 μm and 24.64 μm for the FFPN and CK, respectively, whereas the D_{50} values for the tertiary aerosol are 2.87 μm and 2.89 μm for the FFPN and CK, respectively. This reduction in size is in accord with the filtering action of the spray chamber, which is more intense for the aerosols generated with the CK. With this nebulizer, a small

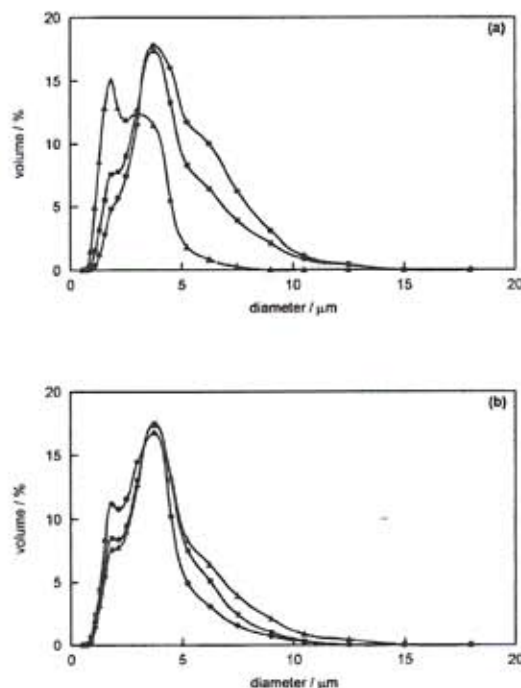


Fig. 5 Tertiary drop size distributions obtained with FFPN. (a) At different nebulizing gas flow rate: ●, 0.5 L min⁻¹; ■, 0.7 L min⁻¹; ▲, 1.6 L min⁻¹ ($Q_1 = 0.2 \text{ mL min}^{-1}$); (b) at different sample uptake rate: ●, 0.05 mL min⁻¹; ■, 0.2 mL min⁻¹; ▲, 0.6 mL min⁻¹ ($Q_s = 0.7 \text{ L min}^{-1}$).

percentage of volume of tertiary aerosol is still contained in droplets bigger than 10 μm but, in this case, this small fraction is obtained at lower nebulizing gas flow rate and lower liquid uptake rate, which clearly suggest a different nebulization mechanism than the FFPN.

Figures of merit using ICP-AES

The figures of merit evaluated are sensitivity, precision (5 replicates) and limits of detection (based on 3σ of the blank signal, 10 replicates). Relative sensitivity, defined as the ratio between the value of sensitivity obtained with the nebulizer CK and the value of sensitivity obtained with the nebulizer FFPN, is shown in Fig. 6 for all the lines studied. A relative sensitivity value of one means no difference between both nebulizers. In general, FFPN provides superior sensitivity to the CK, although the former takes ten times less sample. This may be mainly attributed to differences in transport efficiency values obtained with each nebulizer (under the standard conditions for each nebulizer, the solvent transport efficiency values are 2.8% and 20.4% for CK and FFPN, respectively). Fig. 3 shows primary and tertiary drop size distributions of aerosol gener-

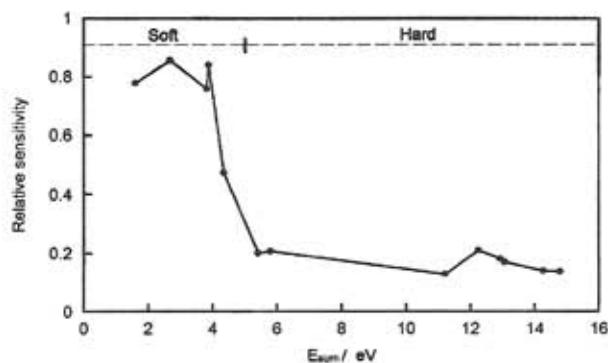


Fig. 6 Relative sensitivity (CK/FFPN ratio). FFPN: $Q_s = 0.7 \text{ L min}^{-1}$; $Q_1 = 0.2 \text{ mL min}^{-1}$. CK: $Q_s = 1 \text{ L min}^{-1}$; $Q_1 = 2 \text{ mL min}^{-1}$.

ated with both nebulizers. The important reduction in droplet size due to the filtering action of the spray chamber observed with the CK may be reflected in a significant reduction to transport efficiency. However, this filtering effect will be less severe with the FFPN since the primary aerosol is finer. If the improvement in transport efficiency is the only reason for the sensitivity increase it should affect all elements to the same extent. However, the improvement in the sensitivity of the FFPN is higher for the elements with high overall energies (E_{sum}), and the sensitivity of the FFPN is similar to the CK at overall energies smaller than 4.35 eV. This behaviour could be related to the hardness and softness of the lines. In principle, soft lines may be considered to be all atomic lines of elements with a first ionization potential below about 8 eV while hard lines are atomic lines of elements with a first ionization potential above 8 eV and all ionic lines.³⁸ Therefore, all the lines below Mg (4.35 eV) are classified as soft atomic lines whilst those above are all ionic lines, by definition hard, or a hard atomic line (Cd I and Zn I). These results may suggest that plasma temperature plays an important role in improving the ionization efficiency.³⁹ It should be noted that the excitation energy of both the Cd I and Zn I lines is above 5 eV and it has already been reported that the properties of atomic lines are modified in the range 5–6 eV, which can be related to the process of water dissociation into H and OH radical, with a bonding energy of 5.14 eV for H–OH.^{40,41} For all the lines, the precision of the FFPN is better than of the CK, however, worse precision is observed for Sr 460.733 nm. The highest relative standard deviation (RSD) values were obtained for Pb 220.353 nm with both nebulizers. In general, the smaller the E_{sum} value, the smaller the RSD values, the RSD values ranging between 1.2% and 0.1% and between 3.2% and 0.2% for the FFPN and CK, respectively. In general, FFPN provides similar or better limits of detection (LOD) compared with the CK, although a worse LOD value is obtained with Cu 327.393 nm. Similar to the relative sensitivity (Fig. 6), for higher E_{sum} values, above 4.35 eV, a factor of 3–7 (mean value 5) improvement in LOD values is achieved with the FFPN, however, similar LOD values are obtained at smaller E_{sum} values. Considering the different sample uptake rates of the two nebulizers, the absolute LOD values ratios³⁹ for the elements studied are increased by 8–68 times by using the FFPN. It is worth noting that the significant improvement for Zn, Pb, Ni, Cd, Ba, Fe, Mn and Cr should be especially useful for determining the concentration of these elements at the ultra-trace level. Similar trends were observed on axial view.

Conclusions

From this preliminary study, the main conclusions are:

1. A pneumatic nebulizer that generates a very fine and practically monodisperse ($GSD < 1.25$) aerosol has been introduced for plasma-based analytical techniques.

2. Under the experimental conditions studied, D_{50} values are ranged between 2.32 μm –12.16 μm , and 2.01 μm –4.13 μm for the primary and tertiary aerosols, respectively. In general, nearly 100% of the volume of the primary and tertiary aerosols is contained on droplets smaller than 10 μm . This characteristic improves both the efficiencies of aerosol transport and processes in the plasma.

3. The FFPN provides similar or better sensitivity, precision, and limit of detection compared with the pneumatic concentric nebulizer used for comparison (conical), but the FFPN needs one order of magnitude less sample.

4. The prototype evaluated in this study is made of high chemical and mechanical resistance materials that provide a high robustness. However, from this work new materials that have been evaluated since Delrin[®] have shown a weak chemical resistance to acid solutions (25% HNO_3 and 25% HCl) and some common organic solvents (pure acetone and ethanol).

5. The system is easy to handle and to maintain, and it is also safe since no high pressure is needed to work properly.

6. Preliminary experiments show that no clogging is observed up to 3% NaCl, and a less expensive and more common peristaltic pump is suitable to work the FFPN. Finally, and a very striking conclusion, is that it gives a chance to predict and to control the median diameter of the primary aerosol. All these points are under study in our laboratory.

Acknowledgements

The authors wish to thank the financial support of this work to the Spanish Government by means of the Ministerio de Ciencia y Tecnología (project numbers: DPI2002-04305-C02-01 and PETRI1995-0581-OP-02-01) and to Thermo Elemental. Dr. Alan Eastgate (Glass Expansion, European Office, Switzerland) is also acknowledged for the loan the Conikal nebulizer and the spray chamber used in this study. Finally, the authors thank to Flow Focusing (USA) and Ingeniatics Tecnologías S.L. (Spain) for permission to use the technology of the new nebulizer, and for additional human and financial support.

References

- 1 D. R. Wiederin, F. G. Smith and R. S. Houk, *Anal. Chem.*, 1991, **63**, 219.
- 2 S. C. K. Shum and R. S. Houk, *Anal. Chem.*, 1993, **65**, 2972.
- 3 M. J. Powell, D. W. Boomer and D. R. Wiederin, *Anal. Chem.*, 1995, **67**, 2474.
- 4 G. Zoorob, M. Tomlinson, J. Wang and J. Caruso, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1995, **10**, 853.
- 5 S. H. Nam, J. S. Lim and A. Montaser, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, **9**, 1357.
- 6 J. W. Olesik, J. A. Kinzer and A. Harkleroad, *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 2022.
- 7 H. Liu and A. Montaser, *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 3233.
- 8 S. A. Pergantis, E. M. Heithnar and T. A. Hinnners, *Anal. Chem.*, 1995, **67**, 4530.
- 9 J. A. McLean, H. Zhang and A. Montaser, *Anal. Chem.*, 1998, **70**, 1012.
- 10 J. A. McLean, M. G. Minnich, L. A. Liu, H. Iacone and A. Montaser, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 829.
- 11 A. Montaser, J. A. McLean and J. M. Kacsir, *A Novel Direct Injection High Efficiency Nebulizer for Atomic Spectroscopy*, 1997 U.S. Patent No. 6,166,379, December 26, 2000.
- 12 J. L. Todoli and J. M. Mermet, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, **16**, 514.
- 13 F. Vanhaecke, M. van Holderbeker, L. Moens and R. Dams, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1996, **11**, 543.
- 14 H. Berndt, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 1988, **331**, 321.
- 15 H. Berndt and J. Yáñez, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1996, **11**, 703.
- 16 J. L. Todoli, J. Mora, J. M. Cano and A. Canals, *Quím. Analit.*, 1997, **16**, 177.
- 17 J. L. Todoli, A. Canals and V. Hernandis, *Spectrochim. Acta*, 1993, **48B**, 373.
- 18 V. Hernandis, J. L. Todoli, A. Canals and J. V. Sala, *Spectrochim. Acta*, 1995, **50B**, 985.
- 19 J. Mora, J. L. Todoli, F. J. Sempere, A. Canals and V. Hernandis, *Analyst*, 2000, **125**, 2344.
- 20 L. Wang and R. F. Browner, *Oscillating Capillary Nebulizer*, US Patent No. 5725153, issued March 10, 1998.
- 21 T. T. Hoang, S. W. May and R. F. Browner, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 1575.
- 22 M. Huang, H. Kojima, A. Hirabayashi and H. Koizumi, *Anal. Sci.*, 1999, **15**, 265.
- 23 A. Canals, V. Hernandis and R. F. Browner, *Spectrochim. Acta*, 1990, **45B**, 591.
- 24 R. H. Clifford, P. Sohal, H. Liu and A. Montaser, *Spectrochim. Acta*, 1992, **47B**, 1107.
- 25 A. Canals, V. Hernandis and R. F. Browner, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1990, **5**, 61.
- 26 G. Álvarez-Llamas, M. R. Fernández de la Campa, M. L. Fernández Sánchez and A. Sanz-Medel, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 655.
- 27 J. L. Todoli, V. Hernandis, A. Canals and J. M. Mermet, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 1289.

- 28 S. E. O'Brien, J. A. McLean, B. W. Acon, B. J. Eshelman, W. F. Bauer and A. Montaser, *Appl. Spectrosc.*, 2002, **56**, 1006.
- 29 C. S. Westphal, J. A. McLean, A. John, B. W. Acon, L. A. Allen and A. Montaser, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 669.
- 30 R. F. Browner and A. W. Boorn, *Anal. Chem.*, 1984, **56**, 786A.
- 31 A. M. Gañán-Calvo, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **80**, 285.
- 32 J. L. Todoli, J. M. Mermet, A. Canals and V. Hernandis, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 55.
- 33 J. A. Borowiec, A. W. Boorn, J. H. Dillard, M. S. Cresser, R. F. Browner and M. J. Matteson, *Anal. Chem.*, 1980, **52**, 1054.
- 34 Sympatec, Helos Mic-software. Operating Instructions, 1998.
- 35 S. E. Hobbs and J. W. Olesik, *Anal. Chem.*, 1992, **64**, 274.
- 36 D. E. Nixon, *Spectrochim. Acta*, 1993, **48B**, 447.
- 37 J. L. Todoli, M. Muñoz, M. Valiente, V. Hernandis and A. Canals, *Appl. Spectrosc.*, 1994, **48**, 573.
- 38 P. W. J. M. Boumans, in *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy: Part I—Methodology, Instrumentation and Performance*, ed. P. W. J. M. Boumans, John Wiley and Sons, Inc., 1987, ch. 4, pp. 100–257.
- 39 M. Huang, T. Shirasaki, A. Hirabayashi and H. Koizumi, *Anal. Chem.*, 1999, **71**, 427.
- 40 Y. Q. Tang and C. Trassy, *Spectrochim. Acta*, 1986, **41**, 143.
- 41 M. Murillo and J. M. Mermet, *Spectrochim. Acta*, 1987, **42**, 1151.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Flow focusing pneumatic nebulizer in comparison with several micronebulizers in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry†

Beatriz Almagro,^a Alfonso M. Gañán-Calvo,^b Montserrat Hidalgo^a and Antonio Canals^{*a}

Received 4th January 2006, Accepted 19th June 2006

First published as an Advance Article on the web 5th July 2006

DOI: 10.1039/b518282d

A new pneumatic concentric nebulizer (flow focusing pneumatic nebulizer, FFPN) is characterized and compared with five commercially available pneumatic micronebulizers (high efficiency nebulizer (HEN), PFA-micronebulizer (PFA), MicroMist (MM), Ari Mist (AM) and Mira Mist (MiM)) operated in conjunction with the same cyclonic spray chamber. Primary and tertiary aerosols, transport magnitudes (solvent and analyte transport rates) and analytical figures of merit obtained using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy are measured. Under all the conditions studied, all the primary aerosols produced by FFPN are contained in droplets smaller than 15 μm . Primary and tertiary aerosols produced by FFPN show very similar characteristics. This is the result of the small filtering action of the cyclonic spray chamber used when the FFPN is used. Under all the conditions studied, the FFPN produces a finer and narrower primary aerosol than the commercial pneumatic micronebulizers. At a solution uptake rate of 0.2 mL min⁻¹ and a nebulizing gas flow rate of 0.7 L min⁻¹ the median diameter (D_{50}) values of the primary aerosols are 21.71 μm , 31.75 μm , 16.84 μm , 13.13 μm , 4.92 μm and 3.25 μm with the PFA, MM, AM, MiM, HEN and FFPN, respectively. The tertiary aerosols do not show a substantial difference, the D_{50} values, under the same operating conditions stated above, being 3.90 μm , 3.91 μm , 4.38 μm , 4.07 μm , 2.95 μm and 3.59 μm for the PFA, MM, AM, MiM, HEN and FFPN, respectively. For example, under the above experimental conditions, nearly 30%, 20%, 44%, 51%, 100% and 100% of primary aerosol volume is contained in droplets having sizes smaller than the cut-off diameter of the spray chamber used (20 μm) for the PFA, MM, AM, MiM, HEN and FFPN, respectively. However, the tertiary aerosol volume contained on droplets smaller than 9 μm ranges between 85%–99%. This is a clear consequence of the strong filtering action of the spray chamber when used with the PFA, MM, AM and MiM nebulizers. Solvent and analyte transport rate values obtained with the FFPN are the highest, the analyte transport rate values being 6.4 $\mu\text{g min}^{-1}$, 7.0 $\mu\text{g min}^{-1}$, 5.1 $\mu\text{g min}^{-1}$, 5.9 $\mu\text{g min}^{-1}$, 10.1 $\mu\text{g min}^{-1}$ and 15.8 $\mu\text{g min}^{-1}$ for the PFA, MM, AM, MiM, HEN and FFPN, respectively. In general, working under the same liquid and gas flow rates, sensitivities, precision and limits of detection obtained with the FFPN are similar to those obtained with HEN and better than for PFA, MM, AM and MiM nebulizers.

Introduction

Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) are widely used in various fields because of their high sensitivity and capability for simultaneous determination of most elements in the periodic table.^{1,2} Samples are usually presented in liquid state, therefore nebulization of solutions is

still the most common means of sample introduction in inductively coupled plasma-based analytical techniques. In these techniques an aerosol is generated by means of a nebulizer and it is transported to the atomizer through the spray chamber. Therefore, the ICP-AES and ICP-MS conventional liquid sample introduction systems consist of a nebulizer, mainly of the pneumatic type, a spray chamber and an injector tube. The concentric, pneumatic, all-glass nebulizers are the most commonly used nebulizers due to their simplicity, stability and reliability. Cross flow nebulizers are also widely used but concentric nebulizers are more frequently used for ICP-based analytical techniques than devices of cross flow design because higher sensitivity is obtained and adjustment of gas and liquid capillaries is not necessary.² However, conventional pneumatic concentric nebulizers suffer from a number

^a Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología, Universidad de Alicante, Apdo. 99, E-03080 Alicante, Spain.
E-mail: a.canals@ua.es

^b Escuela Superior de Ingenieros, Universidad de Sevilla, Camino de los Descubrimientos s/n, E-41092 Sevilla, Spain

† Electronic supplementary information (ESI) available: sprays from nebulizers. See DOI: 10.1039/b518282d

of drawbacks such as high sample consumption, low transport efficiency and clogging with high salt content samples. In order to eliminate, or at least to reduce, these important problems, a significant amount of research has been done during the past several years. As a result of it, new nebulizers based on more efficient interaction between the liquid and gas streams or new mechanisms of nebulization have been suggested. Among them are the hydraulic high pressure pneumatic nebulizer,³⁻⁶ single-bore high-pressure pneumatic nebulizer,⁷⁻¹¹ Burgener nebulizer,¹²⁻¹⁴ direct injection nebulizer,¹⁵⁻²⁰ oscillating capillary nebulizer,^{21,22} and ultrasonic nebulizer.²³⁻²⁷ The majority of these systems show some important advantages over the conventional pneumatic concentric nebulizers: higher solution transport efficiencies and sensitivities, better precision, lower limits of detection, matrix interferences and memory effects are reduced and higher salt content solutions can be handled.^{4,10,15,22,23} Although these nebulizers show some interesting features, they still suffer from some drawbacks. For instance, for pneumatic type nebulizers the nebulizing gas must be supplied at a higher pressure than usual so connecting lines and sample pumping systems should be able to withstand this pressure. These requirements increase the cost of the nebulizer and make it less safe and more difficult to use. Hydraulic and ultrasonic nebulizers have an additional requirement. Because of the solvent overload of the plasma, a desolvation system is recommended when a hydraulic high pressure pneumatic nebulizer is used for aerosol generation and is indispensable when an ultrasonic nebulizer is used.^{3,25-27} A direct injection nebulizer needs a relatively complex setup and requires a high-pressure pump for sample delivery. In addition, the high transport efficiency could produce plasma cooling and/or carbon deposition which deteriorates sensitivity and/or precision. Moreover, pneumatic and ultrasonic nebulizers consume a relatively large amount of sample solution (1–3 mL min⁻¹) which limits their usefulness for very small sample volumes.

In recent times, increasing interest has been shown in introducing the sample solutions at flow rates on the microlitre per minute level by using various highly efficient nebulizers (*i.e.*, micronebulizers). Among the non-pneumatic micronebulizers are the microultrasonic nebulizer²⁸ and the sonic-spray nebulizer.²⁹⁻³¹ Among the pneumatic micronebulizers are the high efficiency cross flow micronebulizer,³² the micro-concentric nebulizer,³³⁻³⁷ the high efficiency nebulizer (HEN),³⁸⁻⁴² the PFA micronebulizer (PFA),^{43,44} the Micro-Mist nebulizer (MM),⁴⁴⁻⁴⁸ the Burgener micronebulizer⁴⁹ and the direct injection high efficiency nebulizer.⁵⁰⁻⁵⁵ Some of these are concentric pneumatic micronebulizers and the main difference between them and the conventional concentric pneumatic nebulizers is a substantial reduction in their gas and/or liquid exit cross-sectional areas and liquid capillary wall thickness.^{56,57} In general terms, the analytical performance of low liquid flow rate nebulizers is superior to that of a conventional high liquid flow rate nebulizer and some micronebulizers are highly efficient nebulizers (*i.e.*, high efficiency nebulizer, microconcentric nebulizer). However, some commercial micronebulizers still suffer from some drawbacks. These are: (i) expensive, more so than the conventional nebulizers; (ii) more difficult to handle and need special

connections; (iii) breakable; and (iv) very prone to blockage by solutions of high salt concentration.

Consequently, a research effort must be still made in order to design new nebulization systems capable of keeping the advantages of micronebulizers but removing, or at least reducing, their limitations. In this way, flow focusing pneumatic nebulization has been recently introduced as a new aerosol generation technology for liquid sample introduction in atomic spectrometry.^{58,59} An overview of the hydrodynamic principles of this new nebulization technique is given by Gañán-Calvo.⁶⁰ The hydrodynamic principles and main analytical figures of merit of this nebulization technique for sample introduction in plasma-based analytical techniques have been previously compared with conventional high liquid flow concentric pneumatic nebulizers,^{58,59} but they have never been compared with other commercial micronebulizers.

The main aim of the present study was to investigate the efficiency of the Flow Focusing Pneumatic Nebulizer (FFPN) as micronebulizer. To this end, some fundamental studies about the nebulization process were carried out by means of drop size distributions measurements. Performance of the FFPN was evaluated by measuring the analyte and solvent transport efficiencies and analytical figures of merit. Finally, the results obtained with the FFPN were compared with a representative group of micronebulizers that nowadays are commercially available.

Experimental

Nebulizer description

The hydrodynamic principles and main features of the new nebulizer have been previously introduced.^{58,60} However, some modifications in the design of the previous prototype have been made in order to improve its analytical performance and chemical and mechanical robustness. After some chemical resistance tests, the main body and nozzle have been made of Teflon[®] with 25% graphite. The aerosol exit orifice is placed on a platinum sheet ($L = 125 \mu\text{m}$) located inside the Teflon[®] body. The body parts have been reduced to a single one, providing enhanced mechanical robustness. The inner geometrical configuration of the nebulizer is maintained approximately equal to the previous one.⁵⁸ The main modifications are as follows. The liquid feeding capillary tube is made of platinum (150 μm id, 400 μm od), and the exit orifice diameter is 180 μm . The most important modification is a reduction in the distance from the liquid capillary tube to the exit orifice (distance H). In this new FFPN prototype, H has been made approximately equal to 70 μm . This reduction in H as compared with that previously used⁵⁸ has provided better results in terms of a smaller droplet size for a given set of working parameters.

Sample introduction system

In order to compare the behaviour of the nebulizers evaluated, the same cyclonic spray chamber (P/N 808-8882, Glass Expansion, West Melbourne, Victoria, Australia) ($\cong 47.5$ mL inner volume) was used in all cases.

The pneumatic concentric micronebulizers used for comparison were: MicroMist nebulizer (MM) (Glass Expansion); high

efficiency nebulizer (HEN) (Meinhard Glass Products, Golden, Colorado, USA) and MicroFlow PFA (PFA) (Elemental Scientific ESI, Omaha, Nebraska, USA). Two Burgener nebulizers were also used for comparison: Ari Mist nebulizer (AM) and PEEK Mira Mist nebulizer (MiM) (Burgener Research International, Mississauga, Ontario, Canada).⁴⁹ From the manufacturer specifications, these two nebulizers could not be considered as typical micronebulizers, especially the MiM, since they cover a broad range of liquid flows. However, the liquid flows evaluated with the micronebulizers are included in the range of liquid flows allowed for these nebulizers. Hence, they were evaluated under liquid flow rates smaller than 1 mL min⁻¹. In addition, it has been suggested⁴⁹ that these nebulizers are sensitive to orientation, especially for cyclonic chambers, since it determines the aerosol interaction with the spray chamber. Hence, the orientation of the gas outlet with respect to the sample outlet was optimized by systematically rotating the nebulizer to identify the orientation which provides maximum sensitivity for eight lines: Cd I 228.802 nm, Cr II 267.716 nm, Cu I 327.393 nm, Fe II 238.204 nm, Mg I 285.213 nm, Mn II 257.610 nm, Ni II 221.648 nm and Pb II 220.353 nm. No significant differences were observed between positions and, hence, both stream outlets were vertically aligned with the gas outlet in the lower position.

Aqueous solutions were introduced through all nebulizers via a syringe pump (Precidor syringe pump, INFORS AG, Bottmingen, Switzerland) in order to assure: (i) stability of liquid flow rate (*i.e.*, no pulsation on liquid flow); and (ii) enough pressure on the liquid channel to eliminate a liquid back flow. Sterile syringes (BD Plastipaks, Becton Dickinson S.A., San Agustín de Guadalix, Madrid, Spain) of 5 mL capacity were used with all nebulizers evaluated. The spray chamber waste was removed with the peristaltic pump of the atomic spectrometer. The nebulizing gas flow was controlled with a pressure regulator (*ref.* 0.821.302.025, Bosch GmbH, Stuttgart, Germany) and a manometer (Digitron Model 2003P, Sifam Instruments Limited, Torquay, England). Argon was always used as the nebulizing carrier gas.

Drop size measurement instrumentation

Drop size distributions of primary and tertiary aerosols (*i.e.*, pDSD and tDSD, respectively) were measured by means of a laser diffraction system (Model HELOS, Sympatec GmbH, System-Partikel-Technik, Clausthal-Zellerfeld, Germany).⁵⁸ The volume median diameter (D_{50}) was used for characterizing the mean size of both aerosols. It has been experimentally proved that Mie theory is better for the range of droplets studied, and therefore this evaluation mode was the one chosen throughout this work. Primary aerosols were sampled 1.5 mm from the nebulizer tip along the centre line of the aerosol and tertiary aerosols were measured 1.5 mm from the end of the spray chamber at the centre line of the chamber exit. Data shown (*i.e.*, drop size distributions and volume median diameters) are the mean of three replicates.

Solvent and analyte transport rate measurements

Solvent and analyte transport rate measurements were performed by means of direct methods.⁶¹ The solvent transport

Table 1 Operating conditions used on the ICP-AES measurements

Outer gas flow rate/L min ⁻¹	15
Intermediate gas flow rate/L min ⁻¹	0.2
Nebulizer-carrier gas flow/L min ⁻¹	Variable
RF power/W	1300
Nominal frequency/MHz	40
Liquid flow rate/mL min ⁻¹	Variable
Spray chamber	Cyclonic-type (47.5 mL)
Integration time/s	0.1
Read time/s	1
Viewing mode	Radial

rate (S_{tot}) was measured by adsorption of the tertiary aerosol in a U-tube filled with silica gel during a 10 min period. By weighing the tube before and after the aerosol exposure, the S_{tot} values were easily derived. The analyte transport rate (W_{tot}) was obtained by collecting the tertiary aerosol on a glass-fibre filter (Type A/E, 47 mm diameter, 0.3 μm pore size; Gelman Sciences, Ann Arbor, MI, USA) placed above the spray chamber. A 500 mg L⁻¹ Mn solution was nebulized. The Mn retained after a period of 10 min was extracted by washing the filters with 1.0% (m/m) hot nitric acid. The total solution volume was adjusted to 100 mL in a volumetric flask. Finally, the Mn concentration in each solution was determined by flame atomic absorption spectrometry. The values given are the mean of three replicates.

ICP-AES instrumentation

Signals were measured using an inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (Model Optima 4300 DV, PerkinElmer, Norwalk, CT, USA). Technical details of this spectrometer have been previously described.⁵⁸ The instrumental conditions used are listed in Table 1.

Figures of merit were evaluated using an aqueous solution containing 0.5 M HNO₃ and 1 mg L⁻¹ of each of the elements studied. Several atomic and ionic lines covering a wide range of energy sum values, E_{sum} (*i.e.*, sum of ionization, E_{ion} , and excitation, E_{exc} , energies) were evaluated. Table 2 shows the elements and lines evaluated.

Reagents

For ICP-AES measurements, a 1.0 mg L⁻¹ multi-element standard solution was prepared by diluting a 1000 mg L⁻¹

Table 2 Energy values for the selected lines

Line type	Element	Wavelength/nm	E_{ion}/eV	E_{exc}/eV	$E_{\text{sum}}^a/\text{eV}$
Soft lines	Na I	589.583	(5.14)	2.10	2.10
	Cu I	327.393	(7.73)	3.82	3.82
	Li I	610.362	(5.39)	3.88	3.88
	Mg I	285.213	(7.65)	4.35	4.35
Hard lines	Cd I	228.802	(8.99)	5.42	5.42
	Sr II	421.546	5.69	2.94	8.63
	Ba II	233.527	5.21	6.01	11.22
	Mg II	280.266	7.65	4.42	12.06
	Mn II	257.610	7.44	4.81	12.25
	Cr II	267.716	6.77	6.16	12.93
	Fe II	238.204	7.87	5.20	13.07
	Ni II	221.647	7.64	6.63	14.27
	Pb II	220.353	7.42	7.37	14.79

^a E_{sum} = ionization energy (E_{ion}) + excitation energy (E_{exc}).

stock solution (ICP Multi Element Standard Solution IV CertiPURs, Merck, Darmstadt, Germany) with 0.5 M HNO₃ prepared from 65% high purity acid (Merck) in distilled de-ionized water. All solutions were previously filtered with Acrodisc[®] syringe filters of 0.45 μm Supor[®] Membrane (PALL Corporation, Ann Arbor, MI, USA). Distilled de-ionized water (18.3 MΩ cm) was used throughout this work.

Results and discussion

Drop size distributions

Primary aerosols. The quality of the primary aerosols produced by the flow focusing pneumatic nebulizer (FFPN) at different liquid and gas flow rates were quantitatively examined. Fig 1(a) shows the drop size distributions of the aqueous primary aerosol (pDSDs) for the FFPN as a function of liquid uptake rate, ranging from 0.1 to 0.4 mL min⁻¹. Fig 1(a) shows that, under the conditions studied, practically all the primary aerosol is contained in droplets smaller than 15 μm. The volume percentages of aerosol contained in droplets smaller than 9 μm for 0.7 L min⁻¹ of gas flow rate are 96%, 95% and 92% at liquid uptake rates of 0.1 mL min⁻¹, 0.2 mL min⁻¹ and 0.4 mL min⁻¹, respectively. For a liquid flow rate of

0.2 mL min⁻¹ and a gas flow rate of 0.6 L min⁻¹, 0.7 L min⁻¹ and 0.8 L min⁻¹, it was found that approximately 93%, 95% and 96% of the aerosol volume produced by the FFPN is contained in droplets below 9 μm. For the sake of comparison, similar evaluation was also carried out for the MM, PFA, HEN, AM and MiM nebulizers at a liquid uptake rate of 0.2 mL min⁻¹ and a gas flow rate of 0.7 L min⁻¹. The data obtained for primary aerosols with these nebulizers are shown in Fig 1(b). For the gas flow rates used (*i.e.*, 0.7 L min⁻¹) the operating pressures are 2.15, 7.69, 2.09, 2.50, 2.44 and 3.31 bar for MM, HEN, PFA, AM, MiM and FFPN, respectively. The primary function of the spray chamber is to act as a filter for the removal of droplets larger than the cut-off diameter of the spray chamber (d_c). Cut-off diameter is a function mainly of the experimental conditions and the spray chamber type and dimensions. Typical d_c values for conventional spray chambers range between 15 μm and 20 μm.^{24,62} At 0.7 L min⁻¹ of nebulizing gas flow rate and 0.2 mL min⁻¹ of liquid flow rate, the volume percentage of primary aerosol contained in droplets having sizes smaller than 18 μm is 100% for FFPN and HEN, and 51%, 44%, 30% and 20% for MiM, AM, PFA and MM, respectively. Fig 1(b) also shows that droplet size distribution of the aerosol from the FFPN is the finest and narrowest (*i.e.*, not only is the fraction of small droplets higher in the aerosol from FFPN than that from the other nebulizers, it is also more monodisperse).

On comparing the aerosols generated with all the nebulizers tested, Table 3 shows the volume median diameter of the aqueous primary aerosols (pD_{50}) obtained with the six nebulizers operated at different liquid and gas flow rates. Most nebulizers show typical pneumatic concentric nebulizer behaviour. In accordance with the normal behaviour for pneumatic concentric nebulization, pD_{50} increases (*i.e.*, the aerosol becomes coarser) as Q_l is increased since a larger liquid volume is subject to acceleration and disruption by the same (or smaller) total gas flow momentum. Alternatively, pD_{50} decreases as Q_g is increased (*i.e.*, more kinetic energy is available for

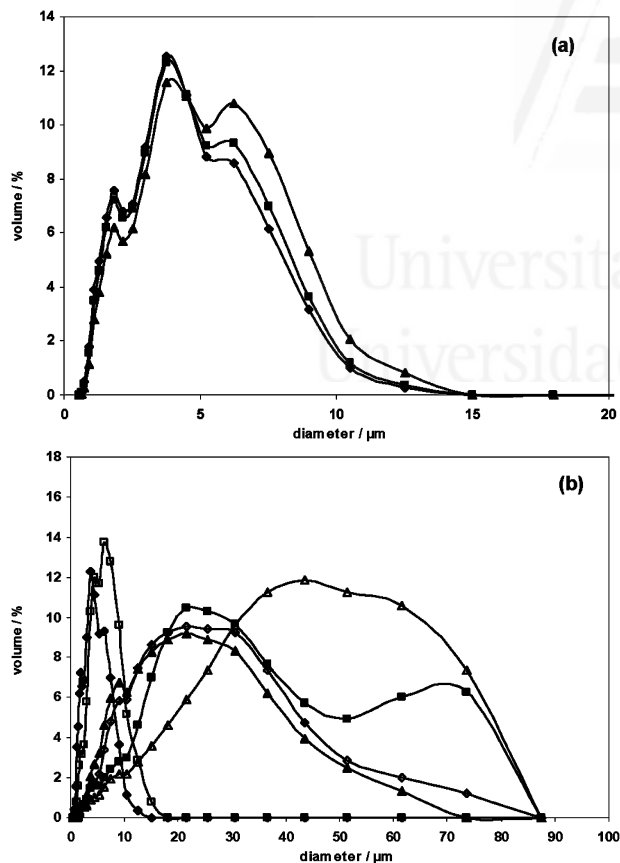


Fig. 1 (a) Primary drop size distributions obtained with FFPN: ◆, 0.1 mL min⁻¹; ■, 0.2 mL min⁻¹; ▲, 0.4 mL min⁻¹ ($Q_g = 0.7$ L min⁻¹). (b) Primary drop size distributions obtained with all the nebulizers evaluated: ◆, FFPN; ■, PFA; ▲, MiM; ◇, AM; △, MM; □, HEN. $Q_g = 0.7$ L min⁻¹; $Q_l = 0.2$ mL min⁻¹. Solvent: water.

Table 3 Volume median diameter values of the aqueous primary aerosols (pD_{50}) obtained with the nebulizers studied

Q_g/L min ⁻¹	Q_l/mL min ⁻¹	$pD_{50}/\mu m$					
		PFA	MM	HEN	AM	MiM	FFPN
0.6	0.1	22.66 ^a	37.96 ^a	5.10	N.A. ^c	N.A. ^b	3.36
	0.2	23.48 ^a	44.86 ^a	5.15	N.A. ^c	14.23	3.56
	0.4	32.38 ^a	38.17 ^a	5.51	N.A. ^c	12.89	4.11
	1.0	N.A. ^b	N.A. ^b	N.A. ^b	N.A. ^c	12.52	N.A. ^b
0.7	0.1	21.23 ^a	32.47 ^a	4.79	15.21	N.A. ^b	3.09
	0.2	21.71 ^a	31.75 ^a	4.92	16.84	13.13	3.25
	0.4	28.61 ^a	22.04 ^a	5.36	15.72	12.09	3.67
	1.0	N.A. ^b	N.A. ^b	N.A. ^b	12.76	11.18	N.A. ^b
0.8	0.1	24.33 ^a	28.27 ^a	4.60	11.15	N.A. ^b	2.90
	0.2	31.63 ^a	26.79 ^a	4.80	10.96	11.99	3.02
	0.4	25.40 ^a	21.90 ^a	5.00	13.22	11.26	3.43
	1.0	N.A. ^b	N.A. ^b	N.A. ^b	11.51	10.25	N.A. ^b

^a Primary aerosols with a corresponding amount of aerosol volume contained in droplets bigger than the instrument limiting drop size (87.5 μm). Hence, the actual value could be higher than the value showed on this table. ^b Experimental conditions are not suggested by the manufacturers. ^c Nebulizer does not work properly.

nebulization of the same liquid volume). It should be borne in mind that the drop size distributions of aerosols generated with MM are towards the upper limit of the instrument used. However, although this could invalidate the absolute value for this nebulizer, its order of magnitude is correctly obtained. In addition, with the AM and MiM nebulizers, the higher the Q_1 , the lower the pD_{50} values. This behaviour could be explained based on the different nebulizer design⁴⁹ and, hence, the different nebulization mechanism (*i.e.*, prefilming) of AM and MiM nebulizers.⁷ The aerosols generated by FFPN present the same trend as conventional pneumatic concentric nebulizers and, besides, they are the finest ones. For a given set of conditions of 0.2 mL min^{-1} of liquid uptake rate and 0.7 L min^{-1} of gas flow rate, the pD_{50} of primary aerosols are $21.71 \mu\text{m}$, $31.75 \mu\text{m}$, $4.92 \mu\text{m}$, $16.84 \mu\text{m}$, $13.13 \mu\text{m}$ and $3.25 \mu\text{m}$ for PFA, MM, HEN, AM, MiM and FFPN, respectively. HEN is defined as a highly efficient nebulizer; even so, the primary aerosols generated by the FFPN are always finer than the HEN primary aerosols. The pD_{50} values for liquid uptake rate range from 0.1 to 0.4 mL min^{-1} and with a gas flow rate of 0.7 L min^{-1} are $4.79 \mu\text{m}$, $4.92 \mu\text{m}$, $5.36 \mu\text{m}$ for HEN and $3.09 \mu\text{m}$, $3.25 \mu\text{m}$, $3.67 \mu\text{m}$ for FFPN. MM and PFA nebulizers show the highest median diameter values. For all the conditions tested, the pD_{50} values for PFA and MM range from $21.23 \mu\text{m}$ to $32.38 \mu\text{m}$ and from $21.90 \mu\text{m}$ to $44.86 \mu\text{m}$, respectively. The AM and MiM nebulizers show pD_{50} values located in the middle of the total pD_{50} range obtained, from $10.25 \mu\text{m}$ to $16.84 \mu\text{m}$.

Tertiary aerosols. The characteristics of the tertiary aerosols produced by the FFPN using the cyclonic spray chamber are shown in Fig. 2(a). This figure shows the drop size distributions of the aqueous tertiary aerosols (tDSD) for the FFPN evaluated as a function of liquid uptake rate, ranging from 0.1 to 0.4 mL min^{-1} . Large droplets ($> 8 \mu\text{m}$) decrease sensitivity and contribute negatively to noise, since vaporization and ionization in the vicinity of large droplets are likely to be suppressed, and emission or ionization of analyte can fluctuate near desolvating and vaporizing droplets.^{63–66} The volume percentage of tertiary aerosol contained in droplets smaller than $9 \mu\text{m}$ ranges between 92% and 97% for all the conditions tested for the FFPN. With the FFPN, both the shape of the drop size distribution and the magnitude of the volume median diameter are similar between primary and tertiary aerosols. The small change in aerosol characteristics produced when the aerosol passes through the spray chamber could be due to the fact that the primary aerosol volume is mainly contained on droplets smaller than the cut-off diameter of the spray chamber used (*i.e.*, commonly smaller than $20 \mu\text{m}$).^{24,62} This phenomenon is very striking since a high percentage of primary aerosol could be transported through the spray chamber and will supply positive signal. Both beneficial effects will increase sensitivity. Table 4 shows the volume median diameter of the aqueous tertiary aerosols for all the nebulizers tested. The values of volume median diameter of the tertiary aerosols for the FFPN at 0.7 L min^{-1} gas flow rate are $3.44 \mu\text{m}$, $3.59 \mu\text{m}$ and $3.91 \mu\text{m}$ at a liquid uptake rate of 0.1 mL min^{-1} , 0.2 mL min^{-1} and 0.4 mL min^{-1} , respectively; and under the same set of conditions the pD_{50} values are $3.09 \mu\text{m}$,

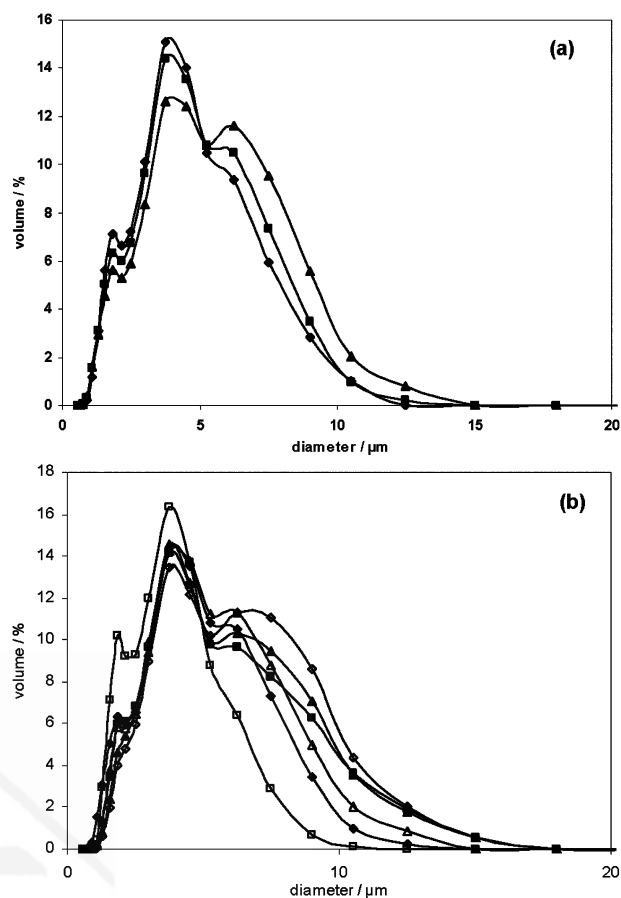


Fig. 2 (a) Tertiary drop size distributions obtained with FFPN: \blacklozenge , 0.1 mL min^{-1} ; \blacksquare , 0.2 mL min^{-1} ; \blacktriangle , 0.4 mL min^{-1} ($Q_g = 0.7 \text{ L min}^{-1}$). (b) Tertiary drop size distributions obtained with all the nebulizers evaluated: \blacklozenge , FFPN; \blacksquare , PFA; \blacktriangle , MiM; \diamond , AM; \triangle , MM; \square , HEN. $Q_g = 0.7 \text{ L min}^{-1}$; $Q_1 = 0.2 \text{ mL min}^{-1}$. Solvent: water.

$3.25 \mu\text{m}$ and $3.67 \mu\text{m}$. For a liquid flow rate of 0.2 mL min^{-1} and gas flow rates of 0.6 L min^{-1} , 0.7 L min^{-1} and 0.8 L min^{-1} , the tD_{50} values for the FFPN are $3.81 \mu\text{m}$, $3.59 \mu\text{m}$ and $3.37 \mu\text{m}$, and the pD_{50} values are $3.56 \mu\text{m}$, $3.25 \mu\text{m}$ and $3.02 \mu\text{m}$, respectively. The tD_{50} values obtained for the FFPN are,

Table 4 Volume median diameter values of the aqueous tertiary aerosols (tD_{50}) obtained with the nebulizers studied

$Q_g/\text{L min}^{-1}$	$Q_l/\text{mL min}^{-1}$	$tD_{50}/\mu\text{m}$					
		PFA	MM	HEN	AM	MiM	FFPN
0.6	0.1	4.22	4.26	3.15	N.A.	N.A.	3.36
	0.2	4.26	4.47	3.28	N.A.	4.49	3.81
	0.4	4.60	4.83	3.44	N.A.	4.82	4.23
	1.0	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	5.37	N.A.
0.7	0.1	3.97	3.77	2.92	4.46	N.A.	3.44
	0.2	3.90	3.91	2.95	4.38	4.07	3.59
	0.4	4.15	4.12	3.15	4.21	4.26	3.91
	1.0	N.A.	N.A.	N.A.	4.63	4.83	N.A.
0.8	0.1	3.42	3.32	2.74	3.65	N.A.	3.22
	0.2	3.55	3.50	2.78	3.57	3.72	3.37
	0.4	3.81	3.63	2.90	3.70	3.90	3.63
	1.0	N.A.	N.A.	N.A.	4.22	4.37	N.A.

under the same set of conditions, slightly higher than the pD_{50} values. This is an abnormal behaviour because the purpose of a spray chamber is to remove those droplets having a diameter higher than a cut-off diameter own of each spray chamber and it produces normally tD_{50} values lower than pD_{50} values for the same nebulizer. However, the aerosols generated with the FFPN show an opposite behaviour that can be explained taking into account several factors:^{6,67} (i) droplet evaporation, since the evaporation is more pronounced for the smallest droplets (*i.e.*, if the small droplets reduce their size below a certain value, the instrument will not be able to measure them and the overall aerosol will seem coarser); and (ii) droplet coalescence, which is favoured by the high droplet density of the aerosols produced by the FFPN. The behaviour of the D_{50} values from the FFPN could be the result of both factors mentioned above.

Fig. 2(b) shows the drop size distributions of aqueous tertiary aerosols obtained with all the nebulizers studied. For all the nebulizers tested the majority of the tertiary aerosol volume is contained in droplets smaller than 20 μm , hence the cyclonic spray chamber used in this study shows a cut-off diameter of approximately 20 μm .^{24,62} At 0.2 mL min^{-1} of liquid uptake rate and 0.7 L min^{-1} of nebulizing gas flow rate, the volume percentages of tertiary aerosol contained in droplets smaller than 9 μm are near to 99% for HEN, 95% for FFPN, and between 85% and 92% for the other nebulizers (PFA, MM, AM and MiM). From data shown in Figs. 1(b) and 2(b) an inversion of the relative position between primary and tertiary drop size distributions obtained with HEN and FFPN can be observed. A finer primary aerosol is obtained with the FFPN whereas HEN generates the finer tertiary aerosol. If the spray chamber acts only as a size filter similar tertiary drop size distributions should be obtained. This relative position inversion could be explained based on the different drop size distribution and velocity distribution of aerosols produced. Montaser *et al.*⁶⁸ have recently suggested the interesting idea that the spray chamber reduces both size and velocity of the aerosols by removing large and fast droplets. Hence, the spray chamber acts as a filter of momentum. Until the aerosols strike against the frontal wall of the spray chamber, it has been experimentally observed that, at the same distance from the nebulizer tip, the HEN always generates an aerosol with a higher percentage of volume contained in larger droplets (Fig. 1(b)). In addition, at the distance at which the aerosols strike the frontal wall of the spray chamber, mean velocity values are 8.26 m s^{-1} and 10.49 m s^{-1} for the FFPN and HEN, respectively. In short, we can conclude that the spray chamber has no fixed cut-off diameter and that this value depends on the aerosol's momentum. In this work, the momentum value is higher for the HEN than for the FFPN and, hence, a higher aerosol volume is wasted from the spray chamber with the HEN than with the FFPN. Under the same set of experimental conditions (0.7 L min^{-1} of gas flow rate and 0.2 mL min^{-1} of liquid uptake rate), the volume median diameters of tertiary aerosols (tD_{50}) for all the nebulizers tested are 3.90 μm , 3.91 μm , 2.95 μm , 4.38 μm , 4.07 μm and 3.59 μm for PFA, MM, HEN, AM, MiM and FFPN, respectively. Comparing Figs. 1(b) and 2(b) it can be concluded that the filtering action of the spray chamber has been

more intense for the PFA and MM nebulizers, followed by the AM and MiM nebulizers and finally by the HEN and FFPN. The same trend should be shown for the amount of solution waste from the spray chamber and therefore the nebulizer that suffers the lowest drain of aerosol from the spray chamber should be the FFPN. The lower the solution drain, the higher the solution transport efficiency to the plasma. Hence, according to these results, it could be possible to anticipate that the FFPN will present the largest solution transport efficiency and, consequently, the best sensitivity.

Solvent and analyte transport

Solvent (S_{tot}) and analyte (W_{tot}) transport rate values were obtained with all the nebulizers studied at 0.2 mL min^{-1} of liquid uptake rate and 0.7 L min^{-1} of nebulizing gas flow rate. The obtained results show that S_{tot} and W_{tot} values decrease in the order of $\text{FFPN} \gg \text{HEN} \gg \text{MM} \geq \text{AM} \geq \text{PFA} \geq \text{MiM}$. FFPN provides superior S_{tot} and W_{tot} values ($S_{\text{tot}} = 632 \mu\text{g s}^{-1}$, $W_{\text{tot}} = 15.8 \mu\text{g min}^{-1}$) to all nebulizers used for comparison, as a clear consequence of the finest and narrowest primary aerosol generated (Fig. 1(b)) and the smaller filtering action of the spray chamber (Fig. 2(b)) with this nebulizer. The next best nebulizer is the HEN ($S_{\text{tot}} = 479 \mu\text{g s}^{-1}$, $W_{\text{tot}} = 10.1 \mu\text{g min}^{-1}$) and the other nebulizers tested show similar solvent and analyte transport capabilities, the S_{tot} values being 387 $\mu\text{g s}^{-1}$, 344 $\mu\text{g s}^{-1}$, 322 $\mu\text{g s}^{-1}$ and 320 $\mu\text{g s}^{-1}$ and the W_{tot} values 7.0 $\mu\text{g min}^{-1}$, 5.1 $\mu\text{g min}^{-1}$, 6.4 $\mu\text{g min}^{-1}$ and 5.9 $\mu\text{g min}^{-1}$ for MM, AM, PFA and MiM, respectively. Nebulizers AM and MiM are not typical micronebulizers,⁴⁹ hence they were also evaluated at 1 mL min^{-1} of liquid uptake rate and 0.7 L min^{-1} of gas flow rate as conventional high-flow nebulizers. Under these conditions, W_{tot} and S_{tot} values obtained with these nebulizers were slightly higher than those obtained with FFPN working under optimum conditions. However, it must be taken into account that FFPN works with a liquid flow rate 5 times lower than these nebulizers.

Figures of merit using ICP-AES

The figures of merit evaluated are sensitivity, precision (5 replicates) and limit of detection (based on 3σ of blank signal, 10 replicates). In this work, sensitivity has been defined as the ratio between the net intensity (*i.e.*, standard solution intensity minus blank intensity) divided by the concentration of the analyte in the standard solution. The intensity values are the mean of five and ten replicates for the standard solution and for the blank, respectively.

Fig. 3 shows the relative sensitivity values of all the nebulizers tested. Relative sensitivity is defined as the ratio between the value of sensitivity obtained with one nebulizer and the value of sensitivity obtained with the FFPN. A relative sensitivity value of one means no difference between both nebulizers. All of them were working under the same conditions ($Q_g = 0.7 \text{ L min}^{-1}$ and $Q_l = 0.2 \text{ mL min}^{-1}$). The sensitivity of FFPN is superior to all the nebulizers tested. The HEN sensitivity is around 70% of FFPN sensitivity for all the lines evaluated. For the other nebulizers the mean relative sensitivity values are 50%, 40% and 40% for the MM, PFA and AM, respectively. The lowest sensitivity was obtained with

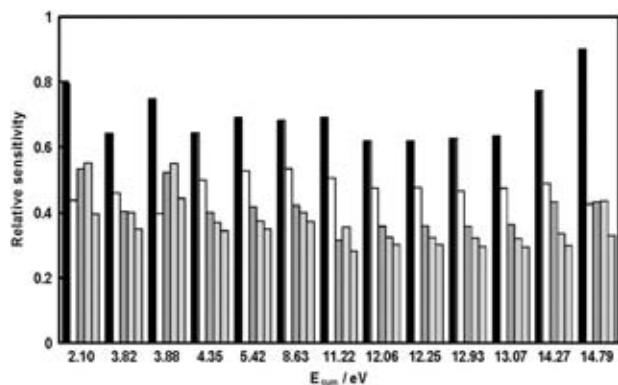


Fig. 3 Relative sensitivity. ■, HEN/FFPN; □, MM/FFPN; ▒, PFA/FFPN; ▒, AM/FFPN; ▒, MiM/FFPN. $Q_g = 0.7 \text{ L min}^{-1}$; $Q_l = 0.2 \text{ mL min}^{-1}$.

the MiM nebulizer, which shows a mean sensitivity ratio of 35%. Since for one nebulizer the relative sensitivity values are similar for all the lines measured, it could be mainly attributed to changes in the analyte transport rate. The sensitivity ratios obtained with AM and MiM nebulizers working as a conventional high flow nebulizer ($Q_l = 1 \text{ mL min}^{-1}$) are only slightly higher than that obtained with FFPN ($Q_l = 0.2 \text{ mL min}^{-1}$), although the formers take five times more sample than the latter.

The precision of the HEN is similar to or slightly better than that of FFPN. For the other nebulizers evaluated the precision is worse than that of FFPN. The ranges of RSD values for each nebulizer tested are: 0.25%–1.70% for HEN, 0.43%–2.38% for MM, 0.28%–2.16% for PFA, 0.48%–2.98% for AM, 0.32%–2.05% for MiM, and 0.12%–2.04% for FFPN. For all the lines studied, the mean RSD values for each nebulizer are: $0.71\% \pm 0.37$, $1.46\% \pm 0.63$, $1.14\% \pm 0.56$, $2.03\% \pm 0.81$, $1.17\% \pm 0.57$, and $0.76\% \pm 0.48$, for the HEN, MM, PFA, AM, MiM and FFPN nebulizers, respectively. The slightly higher RSD values of FFPN compared with the RSD values of HEN could be explained by the plasma “poisoning” effect. The plasma becomes unstable due to the larger amount of solvent loaded to the plasma and, consequently, to molecular species (*e.g.*, water) which reach the plasma.²³ Precision experiments were also carried out with the AM and MiM working at 1 mL min^{-1} liquid flow rate. Under these conditions, the precision of the AM is worse than that of the FFPN ($Q_l = 0.2 \text{ mL min}^{-1}$) for soft lines and similar or better for hard lines. However, the MiM nebulizer shows worse precision than the FFPN for the majority of lines. The RSD values range between 0.69%–4.28% for AM and 1.00%–4.23% for MiM. For all the lines evaluated, the mean RSD values obtained are $1.81\% \pm 1.24$ and $1.63\% \pm 0.84$ for AM and MiM, respectively.

Detection limits obtained with the FFPN are better than those obtained with AM, MiM, PFA and MM pneumatic nebulizers, although a better LOD value is obtained for Li 610.362 nm with the MiM. For all lines studied, the HEN shows similar or slightly worse LOD values than the FFPN. For the majority of the nebulizers evaluated, the Mg 280.266 nm line shows the smallest LODs, with values of 0.6, 0.9, 0.8,

1.6, 4.5 and 0.5 ppb for HEN, MM, PFA, AM, MiM and FFPN, respectively. For all the nebulizers, the worst LODs are obtained for Pb 220.353 nm, with values of 219.4, 569.2, 453.1, 343.2, 501.8 and 215.6 ppb for HEN, MM, PFA, AM, MiM and FFPN, respectively.

Finally, LOD values were also obtained with AM and MiM working at a liquid uptake rate of 1 mL min^{-1} . In general, when the liquid flow is increased, LOD values improve with both nebulizers. Under high liquid flows, MiM and AM show similar or slightly better LOD values than FFPN for hard lines but worse LOD values for soft lines (3 times and 1.6 times higher values for AM and MiM, respectively).

Conclusions

Primary and tertiary aerosols from an FFPN are finer and narrower than the aerosols generated with the micronebulizers used for comparison, giving rise to a higher volume of sample contained in droplets that arrive at the central channel of the plasma, except only for tertiary aerosols from a HEN that are slightly finer than FFPN tertiary aerosols. Solvent and analyte transport rates are higher for the FFPN as a consequence of the small amount of sample wasted from the spray chamber. Moreover, the FFPN presents the best sensitivity for all the lines studied and, in general, better RSD and LODs than all the nebulizers tested.

FFPN is ideal as a direct injection nebulizer since, for the majority of conditions studied, a high percentage of primary aerosol volume is contained in droplets smaller than $10 \mu\text{m}$. This is under study.

Although Burgener nebulizers are recommended for a broad range of liquid flow rates they are mainly recommended for high liquid flow rates since the nebulizer is not “starved” and figures of merit are improved.⁶⁹

From a fundamental point of view our new FFPN does not exert any liquid suction and requires a pumping unit that counterbalances the back pressure on the liquid tube. This could seem a limitation for ICP-MS applications with small samples since using conventional pumping systems the pump takes up too much of the sample and requires too much of the next sample to wash out the previous one. However, this is not a real limitation as it works perfectly with pumping systems (*i.e.*, peristaltic pumps, piston pumps, *etc.*) commonly available in analytical laboratories. In addition, in some analytical techniques free aspiration is not recommended. For example, in capillary electrophoresis free aspiration increases changes in laminar flow and in some analytical techniques deteriorates precision.

In comparison with previous prototypes of FFPN, the new one used in this study presents improved behaviour. The authors justify this fact on the basis of a smaller feeding tube to exit orifice distance (H), and the hydrodynamic explanation of this improvement is now under study.⁷⁰

Acknowledgements

This research was sponsored by grants from the Spanish Government (project nos. DPI2002-04305-C02-01, PTR1995-0581-OP-02-01 and CTQ2005-09079-C03-01/BQU). The

authors specially thank Flow Focusing (USA), Ingeniatics S.L. (Spain), Glass Expansion (Australia) and Burgener Research International (Canada) for the loan of the FFPN, MicroMist nebulizer and cyclonic spray chamber and Ari Mist and Mira Mist nebulizers, respectively. The authors are also grateful to Dr John Burgener for his constructive discussions, Mr. Nikolay Kovachev for the velocity distribution measurements, and Thermo Corporation for its technical assistance and financial support. Also, B.A. wants to thank the fellowship providers associated with these projects.

References

- (a) P. W. J. M. Boumans, "Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy. Part I: Methodology, Instrumentation, and Performance", John Wiley & Sons, New York, 1987, ISBN 0-471-09686-5; (b) P. W. J. M. Boumans, "Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy. Part II: Applications and Fundamentals", John Wiley & Sons, New York, 1987, ISBN 0-471-85378-X.
- A. Montaser, "Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", Wiley-VCH, New York, 1998, ISBN 0-471-18620-1.
- H. Berndt, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 1988, **331**, 321–323.
- S. K. Luo and H. Berndt, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1994, **49**, 485–492.
- H. Berndt and J. Yáñez, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1996, **11**, 703–712.
- J. L. Todolí, J. Mora, J. M. Cano and A. Canals, *Quím. Anal.*, 1997, **16**, 177–189.
- J. L. Todolí, A. Canals and V. Hernandis, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1993, **48**, 373–386.
- V. Hernandis, J. L. Todolí, A. Canals and J. V. Sala, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1995, **50**, 985–996.
- J. L. Todolí, A. Canals and V. Hernandis, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1996, **11**, 949–956.
- J. Mora, J. L. Todolí, A. Canals and V. Hernandis, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, **12**, 445–451.
- J. Mora, J. L. Todolí, F. J. Sempere, A. Canals and V. Hernandis, *Analyst*, 2000, **125**, 2344–2349.
- Y.-L. Feng, J. W. Lam and R. E. Sturgeon, *Analyst*, 2001, **126**, 1833–1837.
- Y.-L. Feng, R. E. Sturgeon and J. W. Lam, *Anal. Chem.*, 2003, **75**, 635–640.
- Y.-L. Feng, R. E. Sturgeon and J. W. Lam, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, **18**, 1435–1442.
- D. R. Wiederin, F. G. Smith and R. S. Houk, *Anal. Chem.*, 1991, **63**, 219–225.
- S. C. K. Shum and R. S. Houk, *Anal. Chem.*, 1993, **65**, 2972–2976.
- M. J. Powell, D. W. Boomer and D. R. Wiederin, *Anal. Chem.*, 1995, **67**, 2474–2478.
- G. Zoorob, M. Tomlinson, J. Wang and J. Caruso, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1995, **10**, 853–858.
- R. García-Sánchez, J. Bettmer and L. Ebdon, *Microchem. J.*, 2004, **76**, 161–171.
- A. C. S. Bellato, M. F. Giné and A. A. Menegário, *Microchem. J.*, 2004, **77**, 119–122.
- L. Wang and R. F. Browner, *Oscillating Capillary Nebulizer*, US Patent No. 5725153, issued March 10, 1998.
- T. T. Hoang, S. W. May and R. F. Browner, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 1575–1581.
- K. W. Olson, W. J. Haas and V. A. Fassel, *Anal. Chem.*, 1977, **49**, 632–637.
- M. A. Tarr, G. Zhu and R. F. Browner, *Appl. Spectrosc.*, 1991, **45**, 1424–1432.
- R. I. Botto and J. J. Zhu, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, **9**, 905–912.
- P. Masson, A. Vives, D. Orignac and T. Prunet, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**, 543–547.
- B. Budic, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, **16**, 129–134.
- M. A. Tarr, G. Zhu and R. F. Browner, *Anal. Chem.*, 1993, **65**, 1689–1695.
- M. Huang, H. Kojima, A. Hirabayashi and H. Koizumi, *Anal. Sci.*, 1999, **15**, 265–268.
- M. Huang, T. Shirasaki, A. Hirabayashi and H. Koizumi, *Anal. Chem.*, 1999, **71**, 427–432.
- M. Huang, H. Kojima, T. Shirasaki, A. Hirabayashi and H. Koizumi, *Anal. Chim. Acta*, 2000, **413**, 217–222.
- J. Li, T. Umemura, T. Otake and K. Tsunoda, *Anal. Chem.*, 2001, **73**, 1416–1424.
- F. Vanhaecke, M. van Holderbeke, L. Moens and R. Dams, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1996, **11**, 543–548.
- M. De Wit and R. Blust, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 515–520.
- J. L. Todolí and J. M. Mermet, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 727–734.
- Y. Sung and H. B. Lim, *Microchem. J.*, 2000, **64**, 51–57.
- A. P. Packer, M. F. Giné, B. F. dos Reis and A. A. Menegário, *Anal. Chim. Acta*, 2001, **438**, 267–272.
- S. H. Nam, J. S. Lim and A. Montaser, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, **9**, 1357–1362.
- J. W. Olesik, J. A. Kinzer and B. Harkleroad, *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 2022–2030.
- H. Liu and A. Montaser, *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 3233–3242.
- S. A. Pergantis, E. M. Heithmar and T. A. Hinners, *Anal. Chem.*, 1995, **67**, 4530–4535.
- H. Liu, A. Montaser, S. P. Dolan and R. S. Schwartz, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1996, **11**, 307–311.
- J. L. Todolí, S. E. Maestre and J. M. Mermet, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, **19**, 728–737.
- S. E. Maestre, J. L. Todolí and J. M. Mermet, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2004, **379**, 888–899.
- R. S. Olofsson, I. Rodushkin and M. D. Axelsson, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**, 727–729.
- J. A. Day, J. A. Caruso, J. S. Becker and H. J. Dietze, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**, 1343–1348.
- B. Kuczewski, C. M. Marquardt, A. Seibert, H. Geckeis, J. V. Kratz and N. Trautmann, *Anal. Chem.*, 2003, **75**, 6769–6774.
- J. Zheng and H. Hintelmann, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, **19**, 191–195.
- <http://burgenerresearch.com/NebSpecs.html>.
- A. Montaser, J. A. McLean and J. M. Kacsir, *A Novel Direct Injection High Efficiency Nebulizer for Atomic Spectroscopy*, 1997, U.S. Patent No. 6,166,379, December 26, 2000.
- J. L. Todolí and J. M. Mermet, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, **16**, 514–520.
- K. Kahen, A. Strubinger, J. R. Chirinos and A. Montaser, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2003, **58**, 397–413.
- B. Langlois, J. L. Dautheribes and J. M. Mermet, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, **18**, 76–79.
- S. A. E. O'Brien, J. R. Chirinos, K. Jarobchi, K. Kahen, M. E. Cree and A. Montaser, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, **18**, 910–916.
- C. S. Westphal, K. Kahen, W. F. Rutkowski, B. W. Acon and A. Montaser, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2004, **59**, 353–368.
- A. Canals, V. Hernandis and R. F. Browner, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1990, **5**, 61–66.
- D. E. Nixon, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1993, **48**, 447–459.
- B. Almagro, A. M. Gañán-Calvo and A. Canals, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, **19**, 1340–1346.
- S. Groom, G. Schaldach, M. Ulmer, P. Walzel and H. Berndt, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, **20**, 169–175.
- A. M. Gañán-Calvo, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **80**, 285–288.
- D. D. Smith and R. F. Browner, *Anal. Chem.*, 1982, **54**, 533–537.
- J. L. Todolí, V. Hernandis, A. Canals and J. M. Mermet, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 1289–1295.
- S. E. Hobbs and J. W. Olesik, *Anal. Chem.*, 1992, **64**, 274–283.
- J. W. Olesik and L. C. Bates, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1995, **50**, 285–303.
- M. P. Dziewatkoski, L. B. Daniels and J. W. Olesik, *Anal. Chem.*, 1996, **68**, 1101–1109.
- R. S. Houk, R. K. Winge and X. Chen, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, **12**, 1139–1148.
- A. Canals, V. Hernandis and R. F. Browner, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1990, **45**, 591–601.
- K. Kahen, K. Jarobchi, C. Gray and A. Montaser, *Anal. Chem.*, 2004, **76**, 7194–7201.
- E. G. Yanes and N. J. Miller-Ihli, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2004, **59**, 883–890.
- A. M. Gañán-Calvo, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**, 214101.

Behaviour of a flow focusing pneumatic nebulizer with high total dissolved solids solution on radially- and axially-viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

Beatriz Almagro,^a Alfonso M. Gañán-Calvo,^b Montserrat Hidalgo^a and Antonio Canals^a

Received 10th May 2006, Accepted 31st July 2006

First published as an Advance Article on the web 18th August 2006

DOI: 10.1039/b606621f

A new flow focusing pneumatic nebulizer (FFPN) is evaluated for the analysis of high salt content samples. The analytical performance for axially and radially viewed ICP-AES analysis is presented for the FFPN and compared with that of a commercially available Sea Spray nebulizer (SSN). Figures of merit such as sensitivity, precision and limits of detection, obtained with a multi-element standard solution containing 2% NaCl, are used to compare both nebulizers. In general, the sensitivity, precision and limits of detection obtained with the FFPN are similar to or better than those obtained with the SSN, but the latter nebulizer is working at a liquid uptake rate five times higher. Long term stability and blockage tests carried out with the FFPN demonstrate that, due to its special design and working principle, this nebulizer is capable of continuous operation with high salt content (3%) solutions without clogging or degradation of the analytical signal.

Introduction

The applications of ICP-based analytical techniques cover a wide range of different matrix samples (environmental, geological, biological, *etc.*) and coupling techniques (HPLC, CE, *etc.*).^{1–6} There is, however, a limitation in the ability of these techniques to handle samples with high total dissolved solids (TDS) mainly due to: (i) blockages in different parts of the sample introduction system, (ii) non-stable generation of aerosol, and (iii) degradation of the ICP analytical behaviour. In order to alleviate this last effect, the axially-viewed ICP configuration is being extensively used for ICP-AES analysis. It offers higher sensitivity and lower limits of detection than the radially-viewed one.^{7–10} To reduce blockage and aerosol generation instability problems, several new nebulizers,^{4,11–17} spray chambers^{18–20} and torch designs^{9,21,22} have been developed.

This paper briefly describes the main results obtained with a new flow focusing pneumatic nebulizer (FFPN) for the analysis of high salt content samples in ICP-AES. Data are reported for the analysis of a 2% NaCl solution with radially and axially viewed plasmas using the FFPN, and they are compared with those obtained with a commercial high total dissolved solids nebulizer.

Experimental

Sample introduction system

Two different nebulizers were used in this work, a flow focusing pneumatic nebulizer (FFPN) and a commercially available Sea Spray nebulizer (SSN).

The design and hydrodynamic working principle of the FFPN have been extensively described elsewhere.^{23,24} A pneumatic concentric Sea Spray nebulizer, SSN (Glass Expansion, West Melbourne, Victoria, Australia), was employed for comparison purposes. Both nebulizers were used in combination with the same cyclonic spray chamber (P/N 808-8882, Glass Expansion) ($\cong 47.5$ mL inner volume).

In order to avoid instabilities in the aerosol generation due to pulsations in the liquid flow entering the nebulizers, a syringe pump (Precidor syringe pump, Infors AG, Bottmingen, Switzerland) was used to control the liquid uptake rate (Q_l). Sterile syringes (BD Plastipaks, Becton Dickinson S.A., San Agustín de Guadalix, Madrid, Spain) of 50 and 5 mL were used with the Sea Spray and Flow Focusing nebulizers, respectively. The liquid uptake rates were optimized for each nebulizer (*i.e.*, 1 mL min⁻¹ for SSN and 0.2 mL min⁻¹ for FFPN). The spray chamber waste was removed with the peristaltic pump of the spectrometer. The nebulizing gas flow was controlled with a pressure regulator (ref. 0.821.302.025, Bosch GmbH, Stuttgart, Germany) and a manometer (Digitron Model 2003P, Sifam Instruments Limited, Torquay, England). The gas flow rate was also optimized and fixed at 0.7 L min⁻¹ for both nebulizers. Argon was always used as the nebulizer-carrier gas.

ICP-AES instrumentation

Emission signals were evaluated using an inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (PerkinElmer, Model Optima 4300DV, Norwalk, CT, USA) working in both axially and radially-viewed plasma modes. Technical details of this spectrometer have been previously reported²⁴ and the measurement conditions are presented in Table 1. The radial observation height (14 mm ALC) was optimized to obtain a compromise between maximum sensitivity and best precision

^a Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología. Universidad de Alicante. Apdo. 99, E-03080 Alicante, Spain. E-mail: a.canals@ua.es.

^b Escuela Superior de Ingenieros. Universidad de Sevilla, Camino de los Descubrimientos s/n, E-41092 Sevilla, Spain

Table 1 Operating conditions used for the ICP-AES measurements

Instrumental condition	Value
Outer gas flow rate/L min ⁻¹	15
Intermediate gas flow rate/L min ⁻¹	0.2
Nebulizer-carrier gas flow/L min ⁻¹	0.7
RF power/W	1300
Nominal frequency/MHz	40
Liquid flow rate/mL min ⁻¹	Variable
Spray chamber	Cyclonic-type (47.5 mL)
Integration time/s	0.1
Read time/s	1
Viewing mode	Variable

(lowest RSD) for the majority of the lines tested and for both nebulizers evaluated.

Figures of merit were obtained using a sample solution containing 2% NaCl in 0.5 M HNO₃ and 1 mg L⁻¹ of each of the elements studied. A representative set of atomic and ionic lines covering a wide range of energy sum values, E_{sum} (*i.e.*, sum of the ionization, E_{ion} , and excitation, E_{exc} , energies), were selected. Table 2 shows the elements and lines tested.

Reagents

Distilled deionized water (DDW, 18.3 MΩ cm⁻¹) was used for preparing all reagents and standard solutions. For ICP-AES measurements, a 1.0 mg L⁻¹ multi-element standard solution was prepared by diluting 1000 mg L⁻¹ stock solution (ICP Multi Element Standard Solution IV CertiPURs, Merck, Darmstadt, Germany) with 2% NaCl (w/v) (sodium chloride, *p.a.*, Merck) in 0.5 M HNO₃ prepared from 65% high purity acid (Merck). The blank solution was DDW with 2% NaCl (w/v) and 0.5 M HNO₃. For clogging studies, a 3% NaCl in 0.5 M HNO₃ solution was used.

Results and discussion

Nebulizer clogging behaviour

Clogging is one of the main drawbacks shown by all the high efficiency nebulizers when used with high salt content samples.

Hence, the FFPN resistance to blockage was evaluated by continuously nebulizing a 3% NaCl (w/v) solution for over two hours. For these experiments, a special detachable nebulizer design was used, which facilitated microscopic examination of the inner part of the nebulizer tip. Fig. 1 shows the hole in the nebulizer tip from the inner part of the nozzle cavity after two hours of continuous operation. Neither clogging nor salt deposits were observed. This excellent performance is due to the special nebulization mechanism (flow focusing, FF) involved in the aerosol generation. With the FF nebulization principle, the liquid vein is focused on the centre of the nebulizer exit hole, so that it never touches the hole edge.²³ This fact eliminates or at least decreases the possibility of generating salt deposit growth nuclei.

Figures of merit using ICP-AES

Sensitivity, precision and limits of detection are the figures of merit evaluated in this work. In these experiments 1 mg L⁻¹ of ICP Multi Element Standard Solution in 2% NaCl and 0.5 M HNO₃ was used. Both nebulizers were working under the same gas flow rate ($Q_g = 0.7$ L min⁻¹), the sample uptake rate being 0.2 mL min⁻¹ and 1 mL min⁻¹ for FFPN and SSN, respectively.

Sensitivity

Sensitivity has been calculated as the ratio of the net intensity (*i.e.*, integrated intensity of the peak minus a linearly interpolated background) to the analyte concentration in the standard solution. The intensity values are the mean of five replicates.

Fig. 2 shows the relative sensitivity of SS and FF nebulizers in both axially and radially-viewed plasma modes for the different emission lines evaluated. Here, relative sensitivity is defined as the ratio between the sensitivity value obtained with the SSN and that obtained with the FFPN. Therefore, a relative sensitivity of one means no difference between the two nebulizers.

The sensitivity obtained with the SS nebulizer is higher than that obtained with the FF nebulizer for those emission lines of

Table 2 Energy values for the selected lines and limits of detection obtained from radially- and axially-viewed plasmas in ICP-AES

Element	Wavelength/nm	E_{ion}/eV	E_{exc}/eV	$E_{\text{sum}}^a/\text{eV}$	LOD/ $\mu\text{g L}^{-1}$			
					Radial		Axial	
					SSN	FFPN	SSN	FFPN
Cu I ^b	327.393	(7.73)	3.82	3.82	34.0	20.3	10.2	7.8
Li I ^b	610.362	(5.39)	3.88	3.88	262.4	187.6	22.9	24.5
Mg I ^b	285.213	(7.65)	4.35	4.35	8.2	6.3	3.1	1.3
Cd I ^c	228.802	(8.99)	5.42	5.42	32.2	34.4	5.1	4.4
Zn I ^c	213.857	(9.39)	5.80	5.80	20.0	17.7	12.1	2.8
Ba II ^c	455.397	5.21	2.72	7.93	14.7	1.2	5.6	4.7
Sr II ^c	421.546	5.69	2.94	8.63	1.7	0.8	3.5	2.4
Ba II ^c	233.527	5.21	6.01	11.22	16.9	16.7	24.8	3.0
Mg II ^c	280.266	7.65	4.42	12.06	1.2	0.4	2.3	2.3
Mn II ^c	257.610	7.44	4.81	12.25	2.3	1.4	1.6	0.9
Cr II ^c	267.716	6.77	6.16	12.93	17.9	15.3	13.9	7.3
Fe II ^c	238.204	7.87	5.20	13.07	15.2	9.7	8.0	6.9
Ni II ^c	221.647	7.64	6.63	14.27	112.8	86.8	25.1	9.6
Cd II ^c	214.434	8.99	5.78	14.77	12.1	15.3	4.3	2.3
Pb II ^c	220.353	7.42	7.37	14.79	N.a. ^d	N.a. ^d	74.9	49.1

^a E_{sum} = ionization energy (E_{ion}) + excitation energy (E_{exc}). ^b Softness lines (all atomic lines of elements with a first ionization potential below 8 eV). ^c Hardness lines (atomic lines of elements with a first ionization potential above 8 eV and all ionic lines). ^d Experimental conditions do not allow the testing of this line.

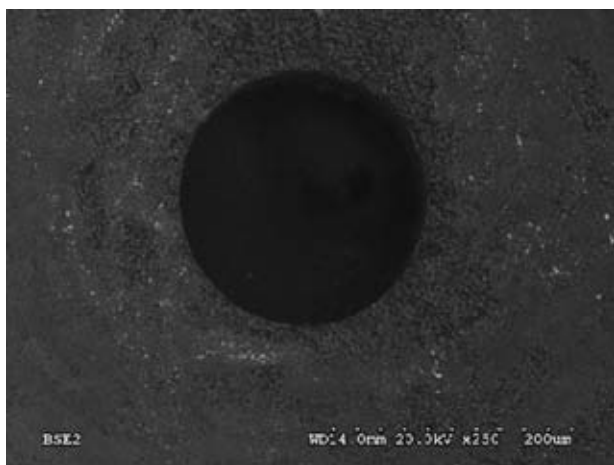


Fig. 1 Photograph of the FFPN hole from the inner cavity of the nozzle after two hours of continuous nebulization of a 3% NaCl solution.

low E_{sum} value. As E_{sum} increases, the sensitivities of both nebulizers get closer and closer and finally invert for those elements having high E_{sum} , for which the FFPN shows better sensitivity than the SSN. A similar variation of the relative sensitivity with E_{sum} can be observed for both axially and radially-viewed plasmas, the trend being more noticeable in the axially-viewed mode.

In the axial view mode, sensitivity was found to improve for both nebulizers. However, this improvement was more pronounced for the FFPN than for the SSN. In fact, when comparing the results obtained in both viewing modes, it can be observed that, in axial view, the FFPN shows better sensitivity than the SSN not only for those lines having high E_{sum} values (as in the case of the radial view) but for almost all the emission lines tested, with the exception of Cu I, Li I and Mg I (the lowest E_{sum} lines).

In fact, this performance can be confirmed in Fig. 3(a) and (b). These figures show the relative sensitivity of the different lines tested when changing from a high salt content matrix to a HNO_3 (0.5 M) matrix (intensity NaCl/intensity HNO_3) for both nebulizers. Fig. 3 shows a decrease in the net intensity with the high-salt solutions for both nebulizers and both plasma viewing modes. In addition, with the SSN (Fig. 3(a)) the higher E_{sum} the bigger the signal drop when using high salt

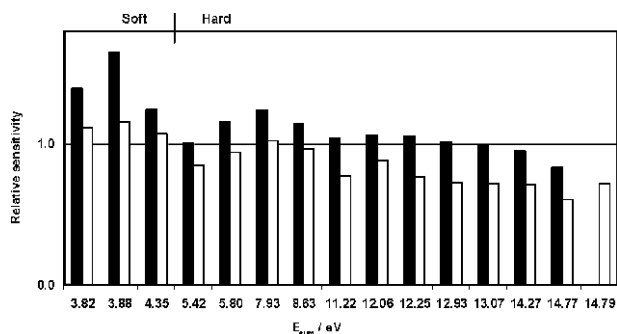


Fig. 2 Relative sensitivity. Net intensity (SSN)/net intensity (FFPN) of 1 mg L^{-1} of ICP Multi Element Standard Solution IV (CertiPUR, Merck) in 2% NaCl and 0.5 M HNO_3 . ■, Radial; □, axial. $Q_g = 0.7 \text{ L min}^{-1}$, Q_1 (SSN) = 1.0 mL min^{-1} , Q_1 (FFPN) = 0.2 mL min^{-1} .

content solutions. With the SSN, the signal drop ranges between 6–61% in radial mode (without Pb line) and between 5–70% in axial mode (with Pb line). Fig. 3(b) shows that, with the FFPN, intensity drop ranges between 16–39% in radial mode (without Pb line) and between 3–32% in axial mode (with Pb line). The averages of these factors are 38% and 42% for SSN in radial and axial plasma modes, respectively, and 29% and 18% for FFPN in radial and axial plasma modes, respectively. From this figure, it can be concluded that the FFPN is less affected (*i.e.*, is more robust) by the high salt concentration than the SSN. Therefore, in order to alleviate the degradation of the ICP analytical behaviour with high salt matrix, the best choice could be the use of an axially-viewed ICP configuration with the FFPN, since this instrumental combination shows the best analytical performance.

Precision

The precision of the SSN is similar to that of the FFPN in both radially- and axially-viewed plasmas for all the lines tested. In radial view, relative standard deviation (RSD) values range between 2.3% and 0.2% and between 3.8% and 0.9% for the SSN and FFPN, respectively. In axial mode, RSD values range between 2.2% and 0.4% and between 1.9% and 0.3% for SSN and FFPN, respectively. In the radial viewing mode the highest RSD values were obtained for Cu I (327.393 nm) with the SSN and for Li I (610.362 nm) with the FFPN, while in axial mode the highest RSD was obtained for Pb II (220.353 nm) with both nebulizers.

Limits of detection

A comparison between detection limits (based on 3σ of the blank signal, 10 replicates) obtained by conventional

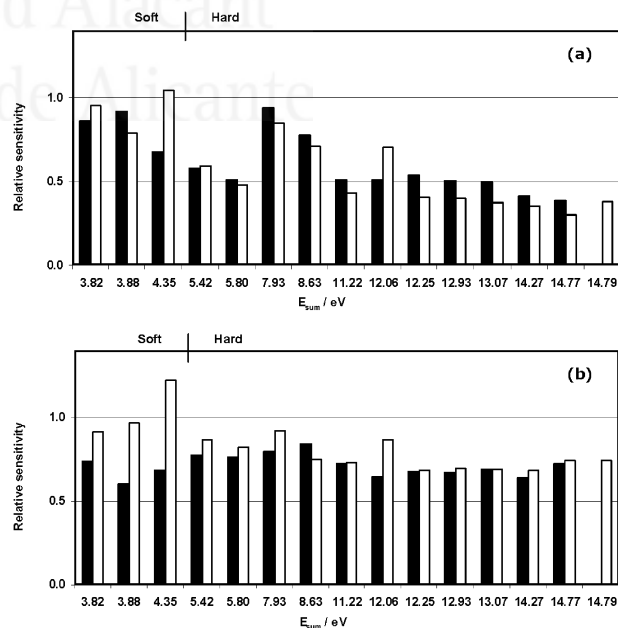


Fig. 3 Relative sensitivity. Net intensity (NaCl)/net intensity (HNO_3) of 1 mg L^{-1} of ICP Multi Element Standard Solution IV (CertiPUR, Merck). (a) ■, SSN radial; □, SSN axial. (b) ■, FFPN radial; □, FFPN axial. $Q_g = 0.7 \text{ L min}^{-1}$, Q_1 (SSN) = 1.0 mL min^{-1} , Q_1 (FFPN) = 0.2 mL min^{-1} .

nebulization (SSN) and flow focusing nebulization (FFPN) for the set of lines tested is shown in Table 2.

The FFPN provides lower limits of detection (LOD) than the SSN for all the elements evaluated in both radially and axially viewed plasmas with a 2% NaCl matrix. Only slightly better LOD values are obtained with the SSN for Cd I in a radially-viewed plasma and for Li I in an axially-viewed plasma. Axial to radial sensitivity ratio ranges between 19.8 and 1.6, with a mean value of 9.3, for SSN, and between 28.3 and 1.9, with a mean value of 12.2, for FFPN. As discussed above, the improvement in sensitivity from radial to axial view modes is higher for FFPN than for SSN. However, the improvement in the LOD values obtained with both nebulizers in axial mode can be attributed not only to a sensitivity increase but also to a blank signal RSD (2% NaCl) decrease. For both nebulizers, blank signal RSD mean values range between 2.8% and 1.7% in the radially-viewed plasma and between 1.4% and 1.0% in the axially-viewed plasma and, in general, FFPN presents lower background RSD values than SSN.

Long-term stability

The long-term stability of the FFPN was evaluated by continuous measurement (42 min), in a radially-viewed plasma, of 1 mg L⁻¹ of ICP Multi Element Standard Solution in 2% NaCl and 0.5 M HNO₃.

Under the conditions used (Table 1), the plasma was extinguished after 12 min of continuous operation of the SSN when working with a 2% NaCl matrix solution at 1 mL min⁻¹ of liquid uptake rate. Therefore, the long-term stability test was carried out only with the FF nebulizer. FFPN was operated at 0.7 L min⁻¹ of gas flow rate and 0.2 mL min⁻¹ of liquid uptake rate. The mean of 5 replicate measurements (0.1 s integration time, 1 s read time) was recorded every 3 min. Fig. 4 shows the net intensity of some of the lines evaluated. After 42 min of continuous nebulization of the 2% NaCl solution, no degradation in sensitivity or precision was observed, the RSD values ranging between 3.6% (Pb 220.353 nm) and 1.6% (Mg 285.213 nm) for all the lines tested (Table 2).

As general conclusions, it can be stated that: (i) FFPN can afford to work continuously for long periods of time with high salt content (2–3% NaCl) solutions without clogging or analytical performance deterioration; (ii) FFPN shows better analytical behaviour (*i.e.*, higher sensitivity, similar precision and lower limits of detection) than the conventional SS pneumatic nebulizer used for comparison, even though the SSN works at a liquid flow rate five times higher.

Acknowledgements

This research was sponsored by grants from the Spanish Government (projects no. DPI2002-04305-C02-01, PTR1995-0581-OP-02-01 and CTQ2005-09079-C03-01/BQU). The authors specially thank Flow Focusing (USA), Ingeniatics S.L. (Spain) and Glass Expansion (Australia) for the loan of the FFPN, Sea Spray nebulizer and cyclonic spray chamber. The authors are also grateful to Mr. Alfredo Sánchez for his collaboration on this work, and Thermo Electron Corporation for its technical assistance and financial support. Also, B.A.

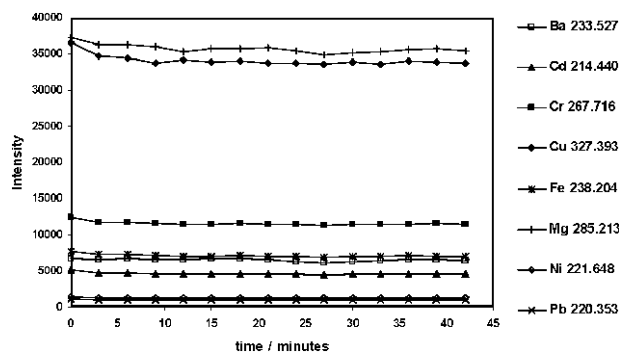


Fig. 4 Long-term stability of FFPN in ICP-AES. Solution: 1 mg L⁻¹ of ICP Multi Element Standard Solution IV (CertiPURs, Merck) in 2% NaCl and 0.5 M HNO₃. $Q_g = 0.7$ L min⁻¹, $Q_l = 0.2$ mL min⁻¹. Viewing mode: radial.

wants to thank the fellowships associated with all the above referenced projects.

References

- 1 S. J. Hill, "Inductively coupled plasma spectrometry and its applications", Sheffield Academic Press Ltd, England, 1999, ISBN 1-85075-936-7.
- 2 (a) P. W. J. M. Boumans, "Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy: Part I: Methodology, Instrumentation, and Performance", John Wiley & Sons, New York, 1987, ISBN 0-471-09686-5; (b) P. W. J. M. Boumans, "Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy: Part II: Applications, and Fundamentals", John Wiley & Sons, New York, 1987, ISBN 0-471-85378-X.
- 3 M. Wind and W. D. Lehmann, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, **19**, 20–25.
- 4 J. S. Becker, *Trends Anal. Chem.*, 2005, **24**, 343–354.
- 5 B. Bouyssiere, J. Szpunar and R. Lobinski, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2002, **57**, 805–828.
- 6 V. Majidi, *Microchem. J.*, 2000, **66**, 3–16.
- 7 I. B. Brenner and A. T. Zander, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2000, **55**, 1195–1240.
- 8 J. Denaud, A. Howes, E. Poussel and J. M. Mermet, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2001, **56**, 101–112.
- 9 M. Stepan, P. Musil, E. Poussel and J. M. Mermet, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2001, **56**, 443–453.
- 10 T. T. Nham and A. G. Wiseman, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, **18**, 790–794.
- 11 J. L. Todolí, M. Muñoz, M. Valiente, V. Hernandis and A. Canals, *Appl. Spectrosc.*, 1994, **48**, 573–579.
- 12 M. De Wit and R. Blust, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 515–520.
- 13 M. Huang, H. Kojima, A. Hirabayashi and H. Koizumi, *Anal. Sci.*, 1999, **15**, 265–268.
- 14 R. Wang, R. L. McLaughlin and I. D. Brindle, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**, 1303–1312.
- 15 J. M. Cano, J. L. Todolí, V. Hernandis and J. Mora, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 57–63.
- 16 H. Isoyama, T. Uchida, T. Nagashima and O. Ohira, *Anal. Sci.*, 2003, **19**, 593–597.
- 17 Y. Sun, S. Wu and C. Lee, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, **18**, 1163–1170.
- 18 S. Maestre, J. Mora, J. L. Todolí and A. Canals, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 61–67.
- 19 R. S. Olofsson, I. Rodushkin and M. Axelsson, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**, 727–729.
- 20 W. R. L. Cairns, C. Barbante, G. Capodaglio, P. Cescon, A. Gambaro and A. Eastgate, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, **19**, 286–291.
- 21 H. Yabuta, H. Miyahara, M. Watanabe, E. Hotta and A. Okino, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 1090–1095.
- 22 A. Klostermeier, C. Engelhard, S. Evers, M. Sperling and W. Buscher, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, **20**, 308–314.
- 23 A. M. Gañán-Calvo, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **80**, 285–288.
- 24 B. Almagro, A. M. Gañán-Calvo and A. Canals, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, **19**, 1340–1346.



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 277 707**

21 Número de solicitud: 200402303

51 Int. Cl.:

B01F 3/04 (2006.01)

B01F 5/04 (2006.01)

B05B 7/04 (2006.01)

B05B 7/06 (2006.01)

G01N 21/71 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **22.09.2004**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **16.07.2007**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.07.2007

71 Solicitante/s: **Universidad de Sevilla
OTRI-Pabellón de Brasil
Paseo de las Delicias, s/n
41012 Sevilla, ES
Universidad de Alicante**

72 Inventor/es: **Gañán Calvo, Alfonso M.;
Almagro Fernández, Beatriz y
Canals Hernández, Antonio**

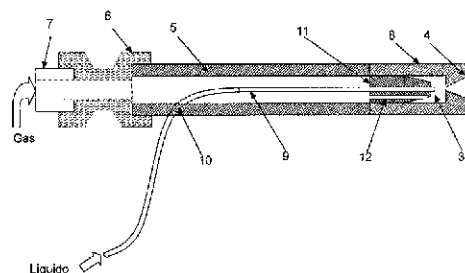
74 Agente: **No consta**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para la producción de aerosoles líquidos y su uso en espectrometría analítica (atómica y de masas).**

57 Resumen:

Procedimiento y dispositivo para la producción de aerosoles líquidos y su uso en espectrometría analítica (atómica y de masas).

El procedimiento de la presente invención permite la aerosolización de una muestra de líquido para su introducción y análisis en un sistema de espectroscopía atómica y/o de masas. Para ello, se fuerza la salida del líquido a través de una boquilla de eyección situada en el interior de una cámara a presión dotada de un orificio de salida redondo, abierto al exterior y situado frontalmente ante dicha boquilla de eyección; el líquido impulsado avanza en forma de chorro capilar hacia el exterior con una interfase estable líquido-gas y abandona la cámara experimentando seguidamente un proceso de inestabilización que lo fragmenta en microgotas. A su salida, el aerosol es expuesto a un medio externo que produce un fenómeno químico-físico mensurable y característico capaz de ser utilizado para el análisis cualitativo y/o cuantitativo. Uno de los rasgos principales de la invención es la obtención controlada y reproducible de un aerosol fino y homogéneo.



ES 2 277 707 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento y dispositivo para la producción de aerosoles líquidos y su uso en espectrometría analítica (atómica y de masas).

Objeto de la invención

El procedimiento de la presente invención permite la aerosolización de una muestra de líquido para su introducción y análisis en un sistema de espectroscopia atómica y/o de masas. Para ello, se fuerza la salida del líquido a través de una boquilla de eyección situada dentro de una cámara a presión dotada de un orificio de salida redondo, abierto al exterior y situado frontalmente ante dicha boquilla de eyección; el líquido impulsado avanza en forma de chorro capilar hacia el exterior con una entrefase estable líquido-gas y abandona la cámara experimentando seguidamente un proceso de inestabilización que lo fragmenta en microgotas. A su salida, el aerosol es expuesto a un medio externo que produce un fenómeno químico-físico mensurable y característico capaz de ser utilizado para análisis cualitativo y/o cuantitativo. Uno de los rasgos principales de la invención es la obtención controlada y reproducible de un aerosol fino y homogéneo.

Estado de la técnica

Un campo de aplicación destacado de los dispositivos de nebulización es el desarrollo de sistemas de introducción de muestras líquidas para su análisis elemental mediante técnicas espectroscópicas ("flame atomic absorption spectrometry", FAAS, "inductively coupled plasma-optical emission spectrometry", ICP-OES o ICP-AES, e "inductively coupled plasma-mass spectrometry", ICP-MS). En todas estas técnicas analíticas el nebulizador más utilizado es el denominado de tipo neumático (concéntrico o de flujo cruzado), en el cual una corriente de gas a presión es la causante de las inestabilidades superficiales que permiten generar un aerosol. Este tipo de nebulizadores ha sido muy utilizado, fundamentalmente por su robustez y facilidad de manejo; sin embargo, presenta algunas limitaciones que han hecho necesario el desarrollo de otros sistemas de generación de aerosoles con fines analíticos; entre ellos, el más utilizado es el nebulizador ultrasónico y, más recientemente, el "electrospray". Tales sistemas, aunque presentan ventajas, también poseen importantes limitaciones, como su alto coste y dificultad de manejo, o su inadecuación para ciertos tipos de muestras (e.g., de alto contenido salino). Sin embargo, todos ellos siguen presentando algunas limitaciones que hacen necesario el desarrollo de un nebulizador más universal que combine el mayor número de las ventajas de los otros nebulizadores con el menor número de sus limitaciones. Esta es la propuesta de la nueva tecnología "Flow Focusing", FF.

En todas las técnicas espectroscópicas utilizadas para el análisis elemental inorgánico se hace uso de una llama o plasma para dar lugar a diversos procesos en la muestra, tales como la desolvatación-vaporización-atomización-ionización-excitación. Condición común a tales técnicas es la presencia de átomos o iones susceptibles de absorber o emitir radiación característica o la cuantificación de iones, caracterizados sobre la base de su relación masa/carga (m/z). Las primeras son las denominadas técnicas de absorción o emisión atómica; las segundas componen el campo de la espectrometría de masas aplicada al análisis elemental inorgánico. En la práctica totalidad de las técnicas se requiere una fase previa de atomización de la muestra, en fase de disolución, objeto de análisis. Así, por ejemplo, la espectroscopia de absorción atómica con llama (FAAS) es muy común y fiable para la detección y cuantificación de metales y metaloides en muestras de origen ambiental y fluidos biológicos (suero sanguíneo, orina, etc). La muestra es aspirada, convertida en un aerosol y mezclada con gases, como aire/acetileno u óxido nitroso/acetileno; seguidamente, se produce la ignición de la mezcla de gases produciendo una llama cuya temperatura varía entre 2100°C y 3200°C. Otras tecnologías de análisis elemental de muestras líquidas no requieren de nebulizadores, por ejemplo, la espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito (GFAAS).

En los últimos años han experimentado un importante incremento en su uso las técnicas analíticas basadas en plasmas (ICP-AES e ICP-MS). Con ambas técnicas de análisis, si la muestra es sólida, normalmente es disuelta y mezclada con un gas antes de ser sometida a la acción del plasma. Bajo dicha acción, las gotas experimentan los procesos de desolvatación-vaporización-atomización-ionización-excitación en los breves instantes de permanencia de las mismas en el seno del plasma. Así, cuando el plasma es usado como fuente de excitación, la técnica es conocida como ICP-AES, y cuando es utilizado como fuente de ionización se trata de ICP-MS. Para el análisis cuantitativo, en la primera de las técnicas se mide el número de fotones emitidos por los átomos o iones excitados de los analitos mientras que en la segunda se mide el número de iones de los mismos. Las técnicas basadas en plasmas analíticos presentan una serie de ventajas que las hacen muy interesantes en los laboratorios analíticos; entre ellas se encuentran: (i) bajos límites de detección; (ii) amplio intervalo lineal; (iii) capacidad de análisis multielemental; (iv) rapidez del análisis; (v) posibilidad de realizar determinaciones de relaciones isotópicas; (vi) versatilidad y facilidad de automatización.

A pesar de los años transcurridos desde sus comienzos y de los intensos esfuerzos en investigación y desarrollo realizados, el módulo de introducción de muestras líquidas es todavía el punto débil en las técnicas espectroscópicas dedicadas al análisis elemental inorgánico descritas anteriormente. Es frecuente que sólo un pequeño porcentaje de la muestra llegue a quedar expuesto al atomizador (5-10% en llama y 1-2% en plasma). El módulo de introducción de muestra suele constar de dos etapas separadas: a) la generación del aerosol; b) la selección de gotas. La primera se produce en el nebulizador mientras que la segunda lo hace en la cámara de nebulización y/o sistema de desolvatación.

En la nebulización neumática la muestra puede ser aportada de dos formas diferentes: (i) por aspiración libre; (ii) por aspiración forzada. En la primera la muestra es succionada por efecto Venturi del gas utilizado para generar el aerosol, mientras que en la segunda la muestra es aspirada, normalmente a valores próximos a 1 mL/min, mediante una bomba peristáltica o algún dispositivo similar que asegure un flujo constante de muestra, con independencia de sus características.

Cuando las gotas son mayores que 8-10 μm , las fuentes de atomización utilizadas (llamas y plasmas) son incapaces, en el breve intervalo de tiempo que dura el paso de las gotas por el atomizador, de desencadenar todos los procesos que permiten dejar los átomos o iones preparados para emitir radiación (ICP-AES) o ser introducidos y separados en el espectrómetro de masas (ICP-MS). Por ello, la función de la cámara de nebulización consiste en filtrar las gotas mayores de 15 μm . Otra función importante de la cámara consiste en amortiguar los pulsos de la bomba peristáltica que se verían reflejados en la señal, deteriorando la precisión del análisis. De ahí que, cuando se utilizan sistemas de nebulización en espectroscopia analítica, sea muy recomendable generar aerosoles lo más finos posible. De esta forma aumentaría el transporte de analito a través de la cámara de nebulización y, además, se favorecerían los procesos en el plasma, todo lo cual conduciría finalmente a incrementar la sensibilidad de la técnica.

El proceso de generación de un aerosol, de forma general, se puede considerar que es originado por una inestabilidad producida en la superficie de una vena líquida. Los sistemas de nebulización se pueden clasificar atendiendo a la forma (o tipo de energía utilizada) de generar dicha inestabilidad. La inestabilidad puede ser generada: (i) mediante un gas a presión, caso de los nebulizadores neumáticos; (ii) mediante la aplicación de un campo eléctrico ("electrospray"); (iii) mediante la presión ejercida sobre una masa líquida al pasar por un estrechamiento (nebulizador hidráulico de alta presión); (iv) mediante energía ultrasónica (nebulizadores ultrasónicos); (v) mediante otros sistemas (rotatorio o centrifugacional, nebulizadores térmicos convencionales o por microondas, etc): véase, por ejemplo, (i) Boumans, P.W.J.M., (ed.), *"Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy"*, dos volúmenes, Wiley, 1987; (ii) Montaser, A. (ed.), *"Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry"*, Wiley, 1998; (iii) Montaser, A. y Golightly, D.W., (eds.), *"Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry"*, 2ª edición. VCH, 1992; (iv) Todolí, J.L.; Mora, J.; Hernandis, V. y Canals, A., *"Sistemas de Introducción de Muestras Líquidas en Espectrometría Atómica"*, Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante, 1996.

Los nebulizadores neumáticos presentan dos configuraciones importantes: (i) concéntricos; (ii) flujo cruzado. En el primero la corriente líquida es transportada hasta la punta del nebulizador a través de un tubo capilar concéntrico con la conducción del gas de nebulización. El aerosol se forma en la boquilla del capilar. Estos nebulizadores proporcionan una excelente sensibilidad y estabilidad, especialmente si la disolución está limpia. Sin embargo, pueden presentar problemas de bloqueo al trabajar con muestras con altos contenidos salinos o suspensiones. Además, la eficiencia de transporte de analito se encuentra en el intervalo de 1-10% según la técnica analítica (5-10% en FAAS y 1-2% en ICP-AES e ICP-MS). En las técnicas basadas en plasmas los nebulizadores concéntricos suelen ser de vidrio. Los nebulizadores de flujo cruzado consisten en dos capilares colocados perpendicularmente y por cada uno de ellos sale la muestra líquida a nebulizar y el gas de nebulización. El capilar de salida del líquido se encuentra en posición vertical y el de salida del gas de nebulización forma un ángulo de 90° con respecto al del líquido. Generalmente, el líquido es expresamente impulsado mediante una bomba peristáltica. Los nebulizadores de flujo cruzado no son tan eficientes en la creación de microgotas pero aseguran un funcionamiento más robusto y menos propenso al bloqueo. Un nebulizador neumático especialmente apropiado para aumentar el transporte de analito es el denominado nebulizador de inyección directa ("Direct Injection Nebulizer", DIN). Dicho nebulizador genera el aerosol neumáticamente en la base del plasma con lo que el transporte de analito es del 100%, lo cual se refleja en unas mejoras significativas de la sensibilidad.

Recientemente, debido a la necesidad de analizar cantidades cada vez menores de muestra (fluidos biológicos, muestras de alto valor añadido...) ha surgido la necesidad de diseñar unos nuevos nebulizadores neumáticos que permiten trabajar a flujos del orden de unos pocos cientos, o menos, de $\mu\text{L}/\text{min}$. Estos son los denominados micronebulizadores. También se ha desarrollado un micronebulizador de inyección directa (DIHEN). Aunque estos nebulizadores mejoran significativamente el transporte de analito, por sus dimensiones son muy propensos al bloqueo y su manejo es complejo.

Existen numerosas modalidades adicionales de nebulización, tales como el nebulizador de flujo paralelo, apto para líquidos con sólidos inertes en suspensión; el nebulizador CMA (Concomitant Metals Analyzer), especialmente adaptado a mediciones ambientales, donde las concentraciones son muy bajas; el nebulizador neumático JY, idóneo para metales procedentes de abrasión en aceites.

Por otra parte, actualmente es posible producir una corriente continua de microgotas o de microburbujas homogéneas y controlables mediante una tecnología conocida como "flujo enfocado" ("Flow Focusing", o FF). El procedimiento para ello requiere una instalación mecánica de gran simplicidad, como se indica en diversas publicaciones del sector (véase, por ejemplo, Gañán-Calvo 1998, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, p. 285). Mediante esta técnica, se produce un microchorro capilar de líquido, siendo éste enfocado mediante el flujo simultáneo y envolvente de un gas que se desplaza coaxialmente con el chorro líquido antes citado. El microchorro líquido así formado experimenta una rotura capilar (véase Chandrasekhar 1961 "Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability", p. 541) después de ser expelido al exterior a través del orificio de salida del dispositivo. Este fenómeno está encontrando campos potenciales de aplicación en numerosos ámbitos tecnológicos: biomedicina, industria farmacéutica, alimentación y microingeniería (cristales fotónicos, fibras, microburbujeo...).

La patente US-6 119 953 presenta un procedimiento de atomización de líquidos basado en la tecnología FF; dada la importancia de esta referencia, de la que el actual desarrollo es una derivación posterior, se utilizará la citada patente (D1) como referencia de partida en las reivindicaciones de la presente invención.

5 La presente invención pretende combinar las ventajas de un diseño sencillo y robusto con la especialización en micromuestras. Con tal fin, y basándose en el mecanismo descrito en las referencias sobre FF, se selecciona un modo de operación que consigue la producción de un aerosol muy fino, homogéneo y reproducible. Con ello se consigue aumentar el transporte de disolución hasta el plasma lo cual favorece la señal analítica. Además, el hecho de que la vena líquida no entre en contacto con las paredes de la salida del nebulizador impide el bloqueo del mismo por
10 deposiciones de restos de analito o partículas en suspensión. Por otra parte, puede asegurarse un control eficaz de las superficies libres en la zona de generación de aerosol mediante la selección óptima de los materiales de conductos y cámaras que se encuentran en contacto con las corrientes de líquido (muestra) y gas (auxiliar) utilizadas para la generación de gotas.

15 Descripción de las figuras

Figura 1: Detalle de un dispositivo de nebulización de una muestra líquida, según la presente invención, donde se detallan:

- 20 (1) canal de alimentación;
- (2) boquilla de eyección;
- (3) cámara a presión;
- 25 (4) orificio de salida.

Figura 2: Dispositivo con arreglo a la forma de realización descrita en el texto (capítulo “Forma de Realización de la Invención”), donde se detallan:

- 30 (3) cámara a presión;
- (4) orificio de salida;
- (5) tubo alimentador de gas;
- 35 (6) conector comercial de dos vías;
- (7) fuente de gas o aire comprimido;
- 40 (8) tubo de eyección
- (9) orificio lateral ajustado a las dimensiones del tubo de eyección a través de la pared del tubo alimentador de gas;
- 45 (10) pieza de sujeción de forma cilíndrico-cónica;
- (11) orificios pasantes perforados en la pieza de sujeción.
- (12) orificio de alimentación de gas a la cámara a presión.

50 Figura 3: Vista de un dispositivo de análisis de muestras líquidas mediante un instrumento de Espectrometría Atómica/Masas utilizando un dispositivo de nebulización de la muestra según la presente invención, en la que se detallan:

- 55 (1) canal de alimentación;
- (2) boquilla de eyección;
- (3) cámara a presión;
- 60 (4) orificio de salida;
- (13) cámara de nebulización
- (14) antorcha
- 65 (15) plasma
- (16) sistema analizador/detector

Descripción de la invención

El objeto de la presente invención es un dispositivo y procedimiento de atomización o nebulización de un líquido objeto de análisis espectrométrico mediante el uso de un gas impulsor que es introducido a presión en dicho dispositivo. Ambos fluidos son expulsados al exterior tras su mezcla, produciéndose la salida del líquido en forma de aerosol o suspensión de gotas arrastrada por la corriente de gas.

El objetivo que se persigue es la consecución de un nebulizador, destinado a su uso en análisis espectroscópico inorgánico (atómico y de masas), que asegure las siguientes propiedades:

- Escaso caudal líquido y gascoso
- Robustez de materiales y de manejo
- Facilidad de uso
- Alto control del tamaño de gota
- Generación de aerosoles finos y mono-dispersos

El procedimiento de la presente invención permite la impulsión de un líquido procedente de un canal de alimentación (1). El líquido es una disolución en la que está presente como soluto una muestra cuyos elementos han de ser sometidos a análisis espectrométrico inorgánico. Se fuerza la salida del líquido a través de una boquilla de eyección (2) situada en el interior de una cámara a presión (3) dotada de un orificio de salida de sección redonda (4) abierto al exterior, estando dicho orificio situado frontalmente ante dicha boquilla de eyección de líquido (2); el líquido impulsado avanza con un caudal Q hacia el exterior de dicha cámara (3) cruzando la distancia existente entre dicha boquilla de eyección y dicho orificio de salida en forma de chorro capilar, con una interfase estable líquido-gas; el gas es asimismo forzado a abandonar dicha cámara a través de dicho orificio de salida, experimentando una caída de presión ΔP , y ejerce esfuerzos dinámicos sobre dicha interfase; dichos esfuerzos dinámicos ejercidos por el gas no desestabilizan a dicho chorro capilar en el interior de la cámara; dicho chorro abandona la cámara experimentando seguidamente un proceso de inestabilización que conduce a su fragmentación en microgotas para formar un aerosol. A su salida de dicha cámara (3), dicho aerosol es transportado a través de la cámara de nebulización o sistema de desolvatación hasta el plasma en donde las gotas remanentes experimentan los procesos de desolvatación-vaporización-atomización-onización-excitación.

Uno de los rasgos principales de la invención es la obtención reproducible y controlada de un aerosol fino, cuyas gotas son de diámetro inferior a 15 micras. Para ello, el caudal Q de líquido, expresado en unidades consistentes, debe ser inferior a 250 veces la raíz cuadrada del cociente entre la potencia cuarta de la tensión superficial del líquido γ y el producto de la densidad del líquido ρ_l por la potencia tercera de la caída de presión del gas ΔP , esto es:

$$Q \leq 250 \left(\frac{\gamma^4}{\rho_l \Delta P^3} \right)^{1/2}$$

El dispositivo y el procedimiento objeto de la presente invención facilitan la obtención en régimen continuo de un aerosol muy fino y homogéneo. Una presurización ligera es suficiente para impulsar la mezcla de fluidos y asegurar la atomización del líquido.

En una forma variante de la invención, el material de la boquilla de eyección (2) y el del orificio de salida (4) puede ser cerámico o, alternativamente, un polímero.

Otra variante de interés se caracteriza por que el cuerpo del nebulizador presenta una forma alargada que permite su inserción directa en la antorcha, lo cual permite introducir el aerosol directamente en la base del plasma.

Asimismo, cabe diseñar un sistema multimicronebulizador que combine en un cabezal numerosos sistemas nebulizadores como antes se han descrito. Para ello es preciso dividir la muestra acuosa en un número superior a dos de corrientes líquidas, cada una de las cuales es dirigida hacia una boquilla de eyección y un orificio de salida separadas, siendo el régimen de flujo y las condiciones de formación de chorro y de aerosol en cada boquilla de eyección análogos a lo anterior.

Una opción de diseño contempla la inclusión de una conexión a un sistema de desolvatación analítico. Éste puede ser de tipo convencional, basado en etapas de calentamiento y de condensación por enfriamiento, o de tipo más avanzado, combinando una etapa de calentamiento con el paso por membranas, siendo dichas membranas de tipo poroso o no poroso.

Otra variante de interés incluye la posibilidad de acoplar el nebulizador a un sistema de separación como etapa previa a la determinación elemental cualitativa, cuantitativa o combinada mediante técnicas espectroscópicas atómicas, siendo las técnicas de separación utilizadas de tipo dinámico (cromatográficas o electroforéticas).

Forma de realización de la invención

Un dispositivo nebulizador para la generación de un aerosol fino destinado al análisis espectrométrico tal como se describe en las reivindicaciones puede realizarse, en particular, del siguiente modo. Se dispone un tubo alimentador de gas (5) cuyas paredes son de un material hidrófobo, por ejemplo, Teflón; las dimensiones de dicho tubo son de 6 mm de diámetro exterior y 4 mm de diámetro interior. Dicho tubo alimentador de gas puede tener una longitud total de 6 cm. Un extremo de dicho tubo es unido mediante un conector comercial de dos vías (6) (por ejemplo, de los proporcionados por la marca Legris) a una fuente de gas o aire comprimido (7). El extremo opuesto está cerrado por un tapón (8) cuyo fondo interior es plano o semiesférico (o de otra forma similar), habiéndose perforado en dicho fondo un orificio (4) de directriz coincidente con el eje de dicho tubo alimentador (5), siendo las paredes de dicho orificio de forma cónica, abiertas hacia el exterior de dicho nebulizador. El diámetro mínimo de dicho orificio de salida (4) puede elegirse de 5 μm .

Por otra parte, se dispone de una disolución acuosa integrada por la muestra objeto de análisis; dicha disolución procede de un canal de alimentación (1); dicha disolución acuosa es forzada mecánicamente a desplazarse por un tubo de eyección (9), igualmente fabricado con un material hidrófobo, por ejemplo Teflón. El diámetro de dicho tubo de eyección (9) es considerablemente menor que el diámetro interior de dicho tubo alimentador de gas (5); por ejemplo, puede elegirse un valor de 0.35 mm para el diámetro interno y 0.8 mm para el diámetro externo. El tramo final de dicho tubo de eyección (9) penetra, por un orificio lateral (10) ajustado a las dimensiones del tubo de eyección (9), a través de la pared del tubo alimentador de gas (5). El extremo del tubo de eyección (9) opuesto al canal de alimentación (1) está abierto y constituye una boquilla de eyección (2), situada coaxialmente con el eje del tubo alimentador y dispuesta frontalmente ante el orificio de salida (4), estableciéndose entre boquilla y orificio una distancia que puede ser elegida de 0.1 mm. Dicha boquilla de eyección (2) es mantenida en posición con respecto a las paredes del tapón (8) y con respecto al orificio (4) mediante una pieza de sujeción (11), de forma cilíndrico-cónica, que define una cámara a presión (3). La parte anterior de dicha pieza de sujeción (11) es esencialmente cilíndrica y se ajusta lateralmente a las paredes interiores del tapón (8); la parte posterior, más cercana al orificio de salida (4) y al fondo del tapón (8), es de forma cónica. El ángulo α formado por cualquier generatriz, desde el vértice de dicho cono, y el eje de dicho tubo alimentador (5) en el sentido de avance de la corriente gaseosa, es obtuso ($\alpha > 90^\circ$). La boquilla de eyección sobresale del vértice de dicho cono, avanzando con un voladizo de pequeña longitud, por ejemplo, de 0.5 mm.

El gas procedente de la fuente de alimentación (7) recorre el interior del tubo alimentador (5) y accede a la cámara (3) a través de uno o varios orificios pasantes (12) perforados en dicha pieza de sujeción (11). El líquido impulsado avanza hacia el exterior de dicha cámara (3) cruzando con un caudal Q la distancia existente entre dicha boquilla de eyección y dicho orificio de salida (4) en forma de chorro capilar, con una entrefase estable líquido-gas; el gas es asimismo forzado a abandonar dicha cámara a través de dicho orificio de salida, experimentando una caída de presión ΔP , y ejerce esfuerzos dinámicos sobre dicha entrefase; dichos esfuerzos dinámicos ejercidos por el gas no desestabilizan a dicho chorro capilar en el interior de la cámara; dicho chorro abandona la cámara experimentando seguidamente un proceso de inestabilización que conduce a su fragmentación en microgotas para formar un aerosol. El material de dicho tapón (8) se elige de manera que sea inmediata la evacuación de las cargas eléctricas producidas en la superficie interior del mismo a causa de la fricción en la capa límite formada por el gas circulante; en particular, puede elegirse como Teflón reforzado con fibra de carbono.

Los restantes aspectos del dispositivo se ajustan genéricamente a la descripción antes realizada. El líquido es una disolución en la que está presente como soluto una muestra cuyos elementos han de ser sometidos a análisis inorgánico espectrométrico mediante técnicas basadas en plasmas como fuente de atomización/ionización/excitación; a su salida de dicha cámara a presión (3), dicho aerosol atraviesa una cámara de nebulización o sistema de desolvatación hasta llegar a una zona de plasma en donde los átomos formados son o bien excitados o ionizados por las altas temperaturas del plasma, siendo la magnitud cuantificada o bien la emisión de fotones de longitud de onda característica de cada elemento/ion o el número de iones con una determinada relación masa/carga (m/z), dependiendo de la modalidad de cuantificación utilizada en el análisis. Dicho caudal Q de líquido es inferior, en unidades consistentes, a 250 veces la raíz cuadrada del cociente entre la potencia cuarta de la tensión superficial del líquido γ y el producto de la densidad del líquido ρ_l , por la potencia tercera de la caída de presión del gas ΔP , esto es:

$$Q \leq 250 \left(\frac{\gamma^4}{\rho_l \Delta P^3} \right)^{1/2}$$

El dispositivo objeto de la presente invención presenta las siguientes ventajas:

1. El tamaño de gotas generado es particularmente pequeño y se puede predecir con precisión;
2. Obtención de aerosoles prácticamente monodispersos;
3. Muy reducido consumo de muestra (del orden de microlitros por minuto);
4. El chorro líquido no entra en contacto con las paredes del orificio de salida, con lo que se evita el bloqueo por deposición de sales o partículas en suspensión;

ES 2 277 707 A1

5. Alta sensibilidad para componentes presentes en baja concentración (valores bajos de los límites de detección, LOD).
6. Gran robustez química y mecánica;
7. Facilidad de manejo y mantenimiento;
8. Precisión en la geometría de superficies libres asegurada mediante el empleo de materiales hidrófobos;
9. Evacuación de cargas electrostáticas originadas en la superficie de las paredes interiores, donde la fricción viscosa con la corriente de gas enfocante determina procesos de electrificación local. Para ello se puede recurrir a emplear un material con aptitud conductora.

En la tabla adjunta, se comparan las prestaciones de algunos modelos de nebulizadores comunes en Espectroscopia Atómica/Masas

Modelo	Compañía	Tamaño de muestra	Sensibilidad y precisión	Presión requerida	Control en el tamaño de partícula
Conikal	Glass Expansion	+	+	+++	+
HEN	Meinhard	+++	++	+	++
FF-1	Ingeniaticas Tecnologías	+++	+++	+++	+++

En referencia al tamaño de muestra, cabe señalar que el dispositivo Conikal necesita una cantidad de muestra 10 veces mayor que los otros dos. Por otro lado, el dispositivo con tecnología *Flow-Focusing* es un orden de magnitud más sensible que el modelo Conikal y hasta un 20% más sensible que el modelo HEN. Finalmente, la presión necesaria para conseguir la nebulización es de 2 a 4 veces mayor en el HEN.

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo nebulizador para la generación de un aerosol fino destinado al análisis elemental espectrométrico de una muestra presente como disolución procedente de un canal de alimentación (1); dicha disolución es forzada a salir a través de una boquilla de eyección (2) situada en el interior de una cámara a presión (3), cuyas paredes constituyen el cuerpo de dicho nebulizador; dicha cámara está dotada de un orificio de salida (4) abierto al exterior; dicho orificio está situado frontalmente ante dicha boquilla de eyección de líquido (2); **caracterizado** porque se dispone un tubo alimentador de gas (5); un extremo de dicho tubo es unido mediante un conector comercial de dos vías (6) a una fuente de gas o aire comprimido (7); el extremo opuesto está cerrado por un tapón (8) cuyo fondo interior es plano, semiesférico o de otra forma similar, estando perforado con sección circular en dicho fondo el orificio de salida (4) cuya directriz es coincidente con el eje de dicho tubo alimentador (5), siendo las paredes de dicho orificio de forma cónica, abiertas hacia el exterior de dicho nebulizador; la disolución es forzada mecánicamente a desplazarse por un tubo de eyección (9), siendo el diámetro de dicho tubo de eyección (9) considerablemente menor que el diámetro interior de dicho tubo alimentador de gas (5); el tramo final de dicho tubo de eyección (9) penetra, por un orificio lateral (10) ajustado a las dimensiones del tubo de eyección (9), a través de la pared del tubo alimentador de gas (5); el extremo del tubo de eyección (9) opuesto al canal de alimentación (1) está abierto y constituye una boquilla de eyección (2), situada coaxialmente con el eje del tubo alimentador y dispuesta frontalmente ante el orificio de salida (4); dicha boquilla de eyección (2) es mantenida en posición con respecto a las paredes del tapón (8) y con respecto al orificio (4) mediante una pieza de sujeción (11), de forma cilíndrico-cónica, que define, conjuntamente con las paredes interiores de dicho tapón (8), dicha cámara a presión (3); la parte anterior de dicha pieza de sujeción (11) es esencialmente cilíndrica y se ajusta lateralmente a las paredes interiores del tapón (8); la parte posterior, más cercana al orificio de salida (4) y al fondo del tapón (8), es de forma cónica; el ángulo α formado por cualquier generatriz, desde el vértice de dicho cono, y el eje de dicho tubo alimentador (5) en el sentido de avance de la corriente gaseosa, es obtuso ($\alpha > 90^\circ$); la boquilla de eyección sobresale del vértice de dicho cono, avanzando con un voladizo de pequeña longitud; el gas procedente de la fuente de alimentación (7) recorre el interior del tubo alimentador (5) y accede a la cámara (3) a través de uno o varios orificios pasantes (12) perforados en dicha pieza de sujeción (11).

2. Dispositivo nebulizador según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el material de la boquilla de eyección (2) y el del orificio de salida (4) es cerámico y/o polimérico.

3. Dispositivo según las reivindicaciones 1 a 2 **caracterizado** porque dicho cuerpo del nebulizador presenta una forma alargada que permite aproximar la punta del nebulizador (8) a la base del plasma a través de la antorcha (14)

4. Dispositivo según las reivindicaciones 1 a 3 **caracterizado** porque al menos una de las paredes interiores de la boquilla de eyección (2), la cámara a presión (3) o el orificio de salida (4) son de material hidrófobo, en particular teflón.

5. Dispositivo según las reivindicaciones 1 a 4 **caracterizado** porque las paredes interiores de la cámara a presión (3) o el orificio de salida (4) son de material apto para la evacuación de la carga acumulada por fricción del gas circulante en la capa límite de contacto formada en la interfase con dichas paredes interiores.

6. Dispositivo según la reivindicación 5 **caracterizado** porque dicho material es teflón reforzado con carbono.

7. Dispositivo según reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque la muestra líquida se divide en un número superior a dos corrientes líquidas, cada una de las cuales es dirigida hacia una boquilla de eyección y un orificio de salida separados.

8. Dispositivo según las reivindicaciones 1 a 7 **caracterizado** porque incluye una conexión a un sistema de desolvación analítico.

9. Dispositivo según las reivindicaciones 1 a 8 **caracterizado** por la posibilidad de ser acoplado a un sistema de separación como etapa previa a su determinación elemental cualitativa, cuantitativa o combinada mediante técnicas Espectroscópicas Atómicas/Masas, siendo las técnicas de separación utilizadas de tipo dinámico.

10. Dispositivo según la reivindicación 9 **caracterizado** porque las técnicas de separación utilizadas son cromatográficas o electroforéticas.

11. Procedimiento para la obtención de un aerosol mediante la impulsión de un líquido procedente de un canal de alimentación (1), forzando su salida a través de una boquilla de eyección (2) situada en el interior de una cámara a presión (3) dotada de un orificio de salida (4) abierto al exterior; dicho orificio (4) está situado frontalmente ante dicha boquilla de eyección de líquido (2); el líquido impulsado avanza hacia el exterior de dicha cámara (3) cruzando con un caudal Q la distancia existente entre dicha boquilla de eyección (2) y dicho orificio de salida (4) en forma de chorro capilar, con una interfase estable líquido-gas; el gas es asimismo forzado a abandonar dicha cámara a través de dicho orificio de salida (4), experimentando una caída de presión ΔP , y ejerce esfuerzos dinámicos sobre dicha interfase; dichos esfuerzos dinámicos ejercidos por el gas no desestabilizan a dicho chorro capilar en el interior de la cámara (3); dicho chorro abandona la cámara (3) experimentando seguidamente un proceso de inestabilización que conduce a su fragmentación en microgotas para formar un aerosol; a su salida de dicha cámara a presión (3), dicho

ES 2 277 707 A1

aerosol atraviesa una cámara de nebulización (13) o sistema de desolvatación hasta llegar a una zona de plasma (15) en donde los átomos formados son o bien excitados o ionizados por las altas temperaturas del plasma, siendo la magnitud cuantificada o bien la emisión de fotones de longitud de onda característica de cada átomo/ión o el número de iones con una determinada relación masa/carga (m/z) de un elemento dado, dependiendo de la modalidad de cuantificación utilizada en el análisis; **caracterizado** porque el líquido a analizar es una disolución en la que está presente como soluto una muestra cuyos elementos han de ser sometidos a análisis elemental espectrométrico inorgánico mediante técnicas basadas en plasmas como fuente de atomización/ionización/excitación; dicho orificio de salida es de sección redonda; la muestra líquida es aportada con un caudal Q de líquido que es inferior, en unidades consistentes, a 250 veces la raíz cuadrada del cociente entre la potencia cuarta de la tensión superficial del líquido y el producto de la densidad del líquido ρ , por la potencia tercera de la caída de presión del gas ΔP , esto es:

$$Q \leq 250 \left(\frac{\gamma^4}{\rho_l \Delta P^3} \right)^{1/2}$$

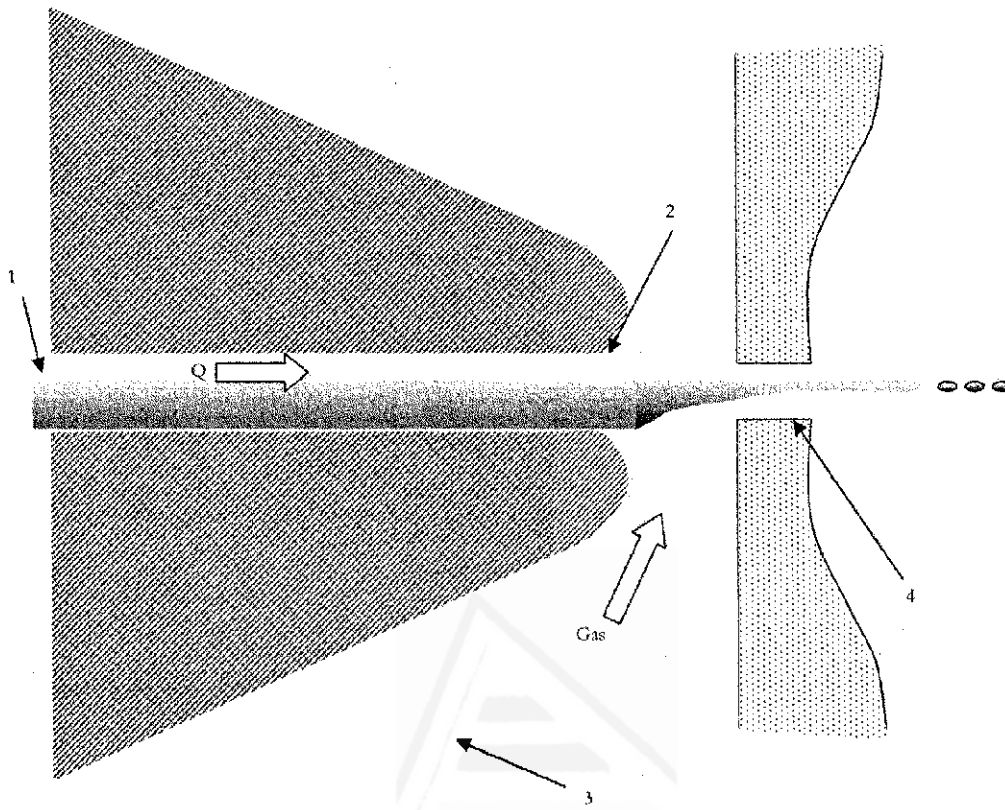


Figura 1

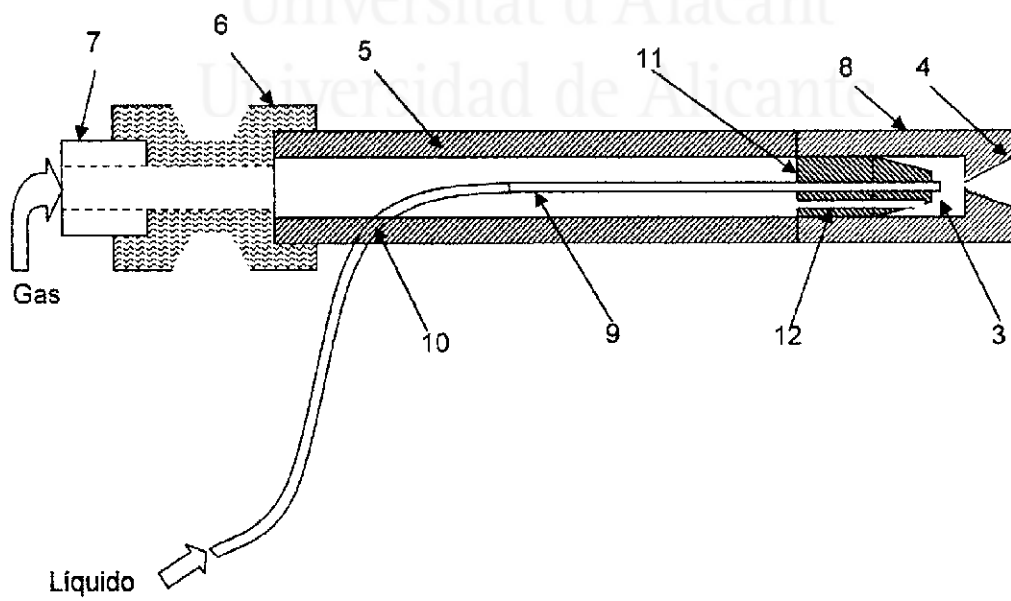


Figura 2

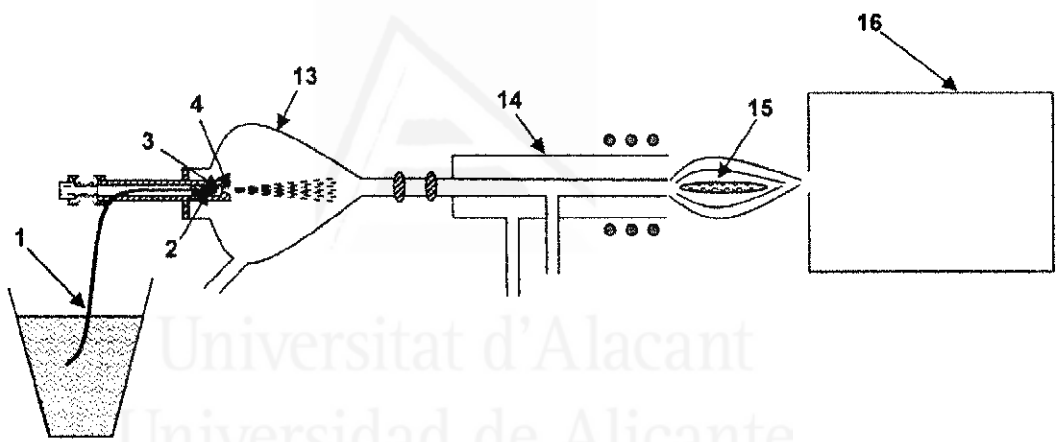


Figura 3



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 277 707

② Nº de solicitud: 200402303

③ Fecha de presentación de la solicitud: 22.09.2004

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 20020185550 A1 (GANAN-CALVO) 12.12.2002, párrafos [5]-[9],[21],[49],[52]-[53],[67],[73]-[75],[114],[117],[150]-[152]; figuras 1A-1B,3A-4.	1-3,7,11
Y		4-5,8-10
Y	WO 03066231 A1 (UNIV. DE SEVILLA) 14.08.2003, página 1, líneas 21-24; página 2, líneas 6-12; página 4, líneas 28-32; página 7, línea 30 - página 8, línea 2; página 9, línea 30 - página 10, línea 2; página 10, líneas 29-31; página 13, líneas 4-6; figuras 1-2.	4-5
Y	US 6485689 B1 (HUANG et al.) 26.11.2002, columna 1, líneas 9-15; columna 6, líneas 20-26,37-41; columna 12, líneas 3-30; columna 13, línea 55 - columna 14, línea 14; figuras 9-10,14.	8-10
A	ES 2109159 A1 (UNIV. DE ALICANTE) 01.01.1998	

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
21.06.2007

Examinador
L. Dueñas Campo

Página
1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

B01F 3/04 (2006.01)

B01F 5/04 (2006.01)

B05B 7/04 (2006.01)

B05B 7/06 (2006.01)

G01N 21/71 (2006.01)



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante