

FACULTAD DE CIENCIAS

GRADO EN QUÍMICA

TRABAJO FIN DE GRADO

CURSO ACADÉMICO [2015-2016]

TÍTULO:

Construcción y caracterización de un nuevo nebulizador múltiple para técnicas analíticas basadas en plasma (ICP-OES, ICP-MS y MP-AES)

AUTORA:

Claudia Lúñez Fernández

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer al Gobierno de España por haber financiado económicamente este trabajo (CTQ2011-23968), y a Agilent Technologies Inc. por la donación de los espectrómetros MP-AES e ICP-OES.

Agradecer también, en especial, al Dr. Antonio Canals Hernández por haberme proporcionado la oportunidad de haber estado en el grupo de investigación de Espectroscopía Atómica-Masas y Química Analítica, por haber estado pendiente de mi transcurso durante estos meses de trabajo y por saber que tenía un apoyo cuando lo necesitase. Además, he de agradecer también Dr. Miguel Ángel Aguirre Pastor por haberme enseñado todo lo aprendido durante estos meses de trabajo, por el tiempo dedicado y por haber sabido tener paciencia conmigo en todo momento.

También debo darles las gracias a todos los compañeros del grupo de investigación por haberme acogido durante este tiempo.

RESUMEN

Palabras clave: MP-AES, ICP-OES, nebulizador multiconducto, calibración en línea, generación de vapor químico en línea.

En la siguiente memoria, se presenta la metodología para la construcción de un nuevo nebulizador múltiple, resultado de una serie de nebulizadores anteriores, los cuales se han ido mejorando para optimizar las características del aerosol generado y con ello los parámetros analíticos de calidad en la espectrometría de emisión atómica con plasma de microondas (MP-AES) y espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). Este nuevo nebulizador multiconducto presenta una entrada común de gas y dos entradas de líquido independientes.

Posteriormente a la construcción, se han caracterizado los aerosoles generados con un analizador de partículas por fase Doppler (PDPA). Además, el aerosol generado se ha evaluado con diferentes caudales de gas y de líquido. Las eficiencias de transporte de disolvente y de analito también han sido evaluadas. A continuación, se han optimizado las condiciones experimentales del nebulizador en MP-AES y el ICP-OES

Los parámetros analíticos de calidad (i.e., sensibilidad y límite de detección) han sido evaluados utilizando las condiciones óptimas y comparados con los obtenidos con dos nebulizadores neumáticos comerciales (i.e., Conikal y SeaSpray).

Finalmente, se han analizado las capacidades analíticas del nebulizador mediante las metodologías de calibración en línea y generación de vapor químico en línea.

ABSTRACT

Key words: *MP-AES, ICP-OES, multicapillary nebulizer, on-line calibration, on-line chemical vapor generation.*

In the following work, the methodology for the construction of a new multiple nebulizer is presented, which it is a result of a series of previous nebulizers, which it have been improved to optimize the characteristics of the aerosol generated and thus the figures of merit in microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). This new multicapillary nebulizer has a common gas inlet and two independent liquid inlets.

After the construction, the aerosol generated has been characterized with a phase Doppler Particle analyzer (PDPA). Furthermore, the aerosol generated under different nebulizer gas flow rate and liquid flow rate has been evaluated. Total solvent and analyte transport efficiency have been also investigated. Afterward, the experimental conditions of the nebulizer have been optimized in MP-AES and ICP-OES. Finally

The analytical figures of merit (i.e., sensitivity and limit of detection) have been evaluated under optimum conditions and compared with those obtained with two commercial pneumatic nebulizers (i.e., Conikal and SeaSpray).

Finally, the analytical capabilities have been demonstrated by performing on-line calibration methodologies and on-line chemical vapor generation.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	2
1.1. Espectrometría de Emisión Atómica por Plasma de Microondas (MP-AES) y Espectrometría de Emisión Óptica por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES)	2
1.2. Nebulizadores.....	3
1.3. Tecnologías de nebulización <i>Flow Focusing</i> [®] y <i>Flow Blurring</i> [®]	5
1.4. Sistemas múltiples de introducción de muestras	7
1.4.1. Nebulizadores multiconducto.....	9
2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	14
2.1. Objetivo	14
2.2. Plan de trabajo.....	14
3. PARTE EXPERIMENTAL	16
3.1. Instrumentación.....	16
3.2. Reactivos y disoluciones	18
3.3. Descripción de la construcción del nebulizador	18
3.4. Medida de la distribución de tamaño y velocidad de las gotas	20
3.5. Determinación de la velocidad de transporte de disolución al plasma.....	20
3.5.1. Transporte de disolvente.....	21
3.5.2. Transporte de analito	22
3.5.2.1. Digestión de filtros asistido por microondas	24
3.6. Estudio de la aplicabilidad analítica: Evaluación de metodologías de calibración en línea y generación de vapor químico en línea.....	24
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
4.1. Caracterización del aerosol primario	27
4.2. Transporte de analito y disolvente	29
4.3. Optimización de las unidades experimentales del nebulizador en ICP-OES	31
4.4. Optimización de las unidades experimentales del nebulizador en MP-AES	33
4.5. Evaluación de los parámetros analíticos de calidad en ICP-OES.....	35
4.6. Evaluación de los parámetros analíticos de calidad en MP-AES.....	36
4.7. Estudio de aplicabilidad: Evaluación de metodologías de calibración en línea y generación de vapor químico en línea.....	37
5. CONCLUSIONES.....	41
6. REFERENCIAS	43

1. INTRODUCCIÓN

La espectrometría de Emisión Óptica por Plasma de Acoplamiento Inductivo (“Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry”, ICP-OES), la Espectrometría de Emisión Atómica por Plasma de Microondas (“Microwave Plasma Atomic Emission Spectrometry”, MP-AES) y la Espectrometría de Masas por Plasma de Acoplamiento Inductivo (“Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry”, ICP-MS) son técnicas analíticas espectrométricas que se basan en la detección de iones (i.e., ICP-MS) o en la emisión espontánea de los fotones de átomos y/o iones (i.e., ICP-OES y MP-AES) de una muestra, permitiendo la identificación y cuantificación de los elementos que la constituyen.

La instrumentación que se emplea para las técnicas mencionadas ha evolucionado mucho a lo largo de los años gracias, fundamentalmente, al desarrollo en los componentes electrónicos. Además, la instrumentación utilizada en cada una de las técnicas analíticas mencionadas es muy diversa y queda fuera del objetivo de esta memoria describirlas detalladamente. Por este motivo, la explicación que se presentará a continuación se limitará a los fundamentos de operación de las técnicas usadas durante este trabajo de investigación: MP-AES e ICP-OES.

1.1. Espectrometría de Emisión Atómica por Plasma de Microondas (MP-AES) y Espectrometría de Emisión Óptica por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES)

Normalmente, las muestras que se introducen en un instrumento de MP-AES o ICP-OES se encuentran en estado líquido, debido a que se trata de muestras en las que el analito está distribuido homogéneamente en el medio y son fáciles de manipular. Con el objetivo de introducir la muestra líquida en estas técnicas, normalmente se genera un aerosol (i.e., conjunto heterogéneo de gotas suspendidas en un gas) mediante la acción de un nebulizador. Dicho aerosol (i.e., aerosol primario) se genera dentro de una cámara de nebulización, drenando las gotas de mayor tamaño y de una velocidad determinada. El aerosol que sale de la cámara (i.e., aerosol terciario) se transporta, a través del tubo inyector, hasta el plasma. Convencionalmente, el conjunto de estos tres componentes (i.e.,

nebulizador, cámara de nebulización e inyector) se denomina sistema de introducción de muestra.

En el seno del plasma se producen los procesos de desolvatación, vaporización, atomización, excitación y/o ionización. Posteriormente, la emisión espontánea de los átomos y/o iones de la muestra se introduce en un espectrómetro, el cual separa y cuantifica las diferentes longitudes de onda. Finalmente, la información es procesada por un sistema informático.

Los componentes físicos de un instrumento, tanto de MP-AES como de ICP-OES se muestran en la **Figura 1**.

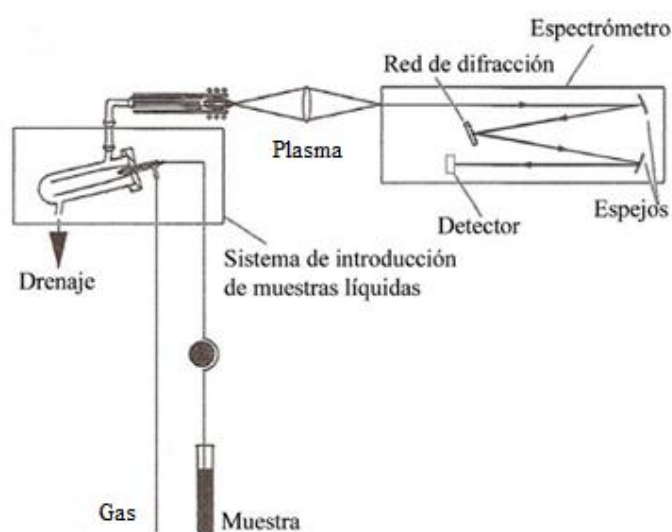


Figura 1. Componentes principales de un espectrómetro de MP-AES y de ICP-OES convencionales.¹

Entre todos los componentes que poseen estas técnicas, el sistema de introducción de muestras se suele considerar el componente limitante de la capacidad de análisis, ya que las características del aerosol que se genera en él, y su consecuente transporte, influyen de una forma determinante en los parámetros analíticos de calidad (i.e., sensibilidad, precisión, intervalo lineal y límites de detección, entre otras).

1.2. Nebulizadores

Como se ha comentado anteriormente, la forma más común de transportar las muestras líquidas hasta el plasma es en forma de un aerosol, el cual es generado por un nebulizador. La generación del aerosol se consigue mediante el aporte de energía al líquido, para vencer de esta forma las fuerzas de cohesión (i.e., tensión superficial y viscosidad) que lo

caracterizan. El tipo de energía influye en el mecanismo de formación del aerosol y en sus características. Atendiendo al tipo de energía que se utiliza para ello, existe una gran variedad de nebulizadores (**Tabla 1**).

Tabla 1. Tipos de nebulizadores utilizados en espectrometría atómica.^{2,3}

Tipo de nebulizador	Tipo de energía	Procedencia de la energía
Neumático	Cinética	Corriente gaseosa a elevada velocidad.
Térmico	Calor	Vapor del disolvente de la disolución a nebulizar.
Hidráulico	Hidráulica	Líquido que es obligado a pasar por un orificio.
Ultrasónico	Ultrasonidos	Transductor piezoeléctrico que vibra a frecuencias en la región de ultrasonidos.
Electrospray	Eléctrica	Diferencia de potencial entre un capilar metálico por el que se bombea el líquido y un electrodo.
Rotatorio	Centrífuga	Superficie capaz de girar a frecuencias elevadas.

Los nebulizadores más utilizados para la introducción de muestras líquidas en sistemas como el MP-AES y el ICP-OES, son los nebulizadores neumáticos, por su fácil manejo y robustez.

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 utilizándola en la generación de superficie, es decir, generando un aerosol primario.

Durante décadas se han desarrollado multitudes de nebulizadores neumáticos, tratando en todos los casos de maximizar la interacción de la corriente líquida y gaseosa para mejorar los parámetros analíticos de calidad en el análisis. Sin embargo, únicamente unos pocos han tenido éxito comercial. Entre ellos se encuentran:

- (1) Nebulizador concéntrico.⁴
- (2) Nebulizador neumático de flujo cruzado.⁵
- (3) Nebulizador de Burgener.⁶
- (4) Nebulizador con tecnología *Flow Focusing*[®] o *Flow Blurring*[®].^{7,8}

Como se podrá ver más adelante, el nebulizador neumático múltiple desarrollado en este trabajo puede tener varias geometrías, lo que permite que la interacción entre las

corrientes de líquido y de gas se produzca de forma concéntrica, *Flow Focusing*[®] o *Flow Blurring*[®]. Por este motivo, a continuación se describe brevemente sus fundamentos.

Un nebulizador neumático concéntrico posee un conducto por el que se introduce la muestra líquida mediante una bomba peristáltica, otro conducto por el que entra el gas de nebulización, un cuerpo, un capilar dentro del cuerpo por el cual se transporta la muestra y, por último, la punta del nebulizador, en la cual se genera el aerosol. En la **Figura 2** se puede observar dicha estructura.

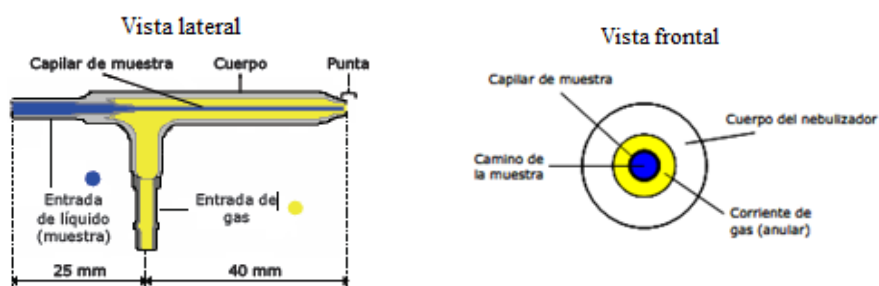


Figura 2. Esquema general y vista frontal de un nebulizador neumático concéntrico convencional.⁹

En este tipo de nebulizadores, la muestra se conduce de manera concéntrica a la corriente de gas, lo cual genera una interacción tangencial entre ambas. Son los nebulizadores más utilizados en las técnicas de MP-AES e ICP-OES ya que son fáciles de manejar y robustos. Sin embargo, estos nebulizadores poseen una serie de inconvenientes que hacen que su uso sea ineficiente. Entre los más importantes se pueden destacar: (i) generan un aerosol muy polidisperso con tamaño de gota relativamente grande; (ii) presentan riesgo de obturación con disoluciones con alto contenido en sales disueltas; (iii) consumen una gran cantidad de muestra y; (iv) son frágiles.

1.3. Tecnologías de nebulización *Flow Focusing*[®] y *Flow Blurring*[®]

En las últimas décadas se ha realizado una gran inversión en tiempo y medios económicos para desarrollar nebulizadores altamente eficientes y capaces de trabajar con cualquier tipo de muestra y en diferentes condiciones de trabajo. Como resultado de ello, se ha llegado a dos nuevas tecnologías de nebulización. Ambas, que van a ser explicadas a continuación, presentan unas propiedades exclusivas y generan unos aerosoles con muy buenas características; por ello, estos nebulizadores son muy adecuados para técnicas

analíticas como MP-AES e ICP-OES, ya que de ellos dependen las características de los aerosoles que se generan para obtener mejores parámetros analíticos de calidad.

En la **Figura 3** se muestra los elementos y las características necesarias para obtener un dispositivo de nebulización *Flow Focusing*[®] o *Flow Blurring*[®]. Ambas tecnologías son similares entre ellas, a pesar de que presentan algunas diferencias importantes que serán mencionadas en el presente texto.

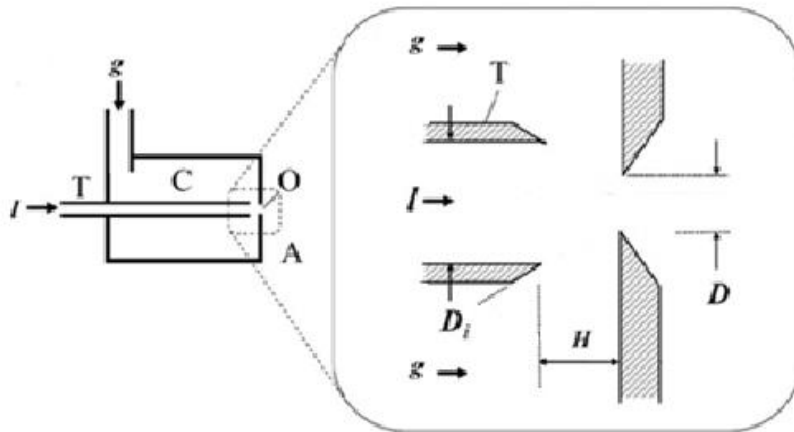


Figura 3. Esquema general de un nebulizador *Flow Focusing*[®] o *Flow Blurring*[®] (figura adaptada de la referencia 10).

En estos dispositivos, el líquido (l) se introduce en el nebulizador por el tubo T. El gas de nebulización (g) se introduce directamente en la cámara C, que se libera al ambiente A por el orificio O. T y O se encuentran perfectamente alineados y son circulares. Los parámetros que afectan de manera importante a las características del aerosol que se genera son: D_i (diámetro interno del tubo de suministro líquido T), H (distancia entre el extremo del tubo de líquido T y el orificio de salida del nebulizador O) y D (diámetro del orificio de salida del nebulizador O).

La relación que existe entre los parámetros mencionados es muy importante en este tipo de dispositivos ya que determina si la fragmentación del líquido para la generación del aerosol es *Flow Focusing*[®] o *Flow Blurring*[®]. Para que la fragmentación sea *Flow Focusing*[®], la relación D_i/D debe ser mayor que uno y la relación entre H/D debe ser mayor que 0,65. En el caso de *Flow Blurring*[®], D_i/D debe ser igual a uno y H/D debe ser menor que 0,65.¹¹

La **Figura 4** muestra los modelos de interacción entre las corrientes de líquido y gas

para la configuración *Flow Focusing*[®] (**Figura 4A**) y la configuración *Flow Blurring*[®] (**Figura 4B**), indicándose con flechas negras la corriente de gas y con flechas grises el flujo de líquido.

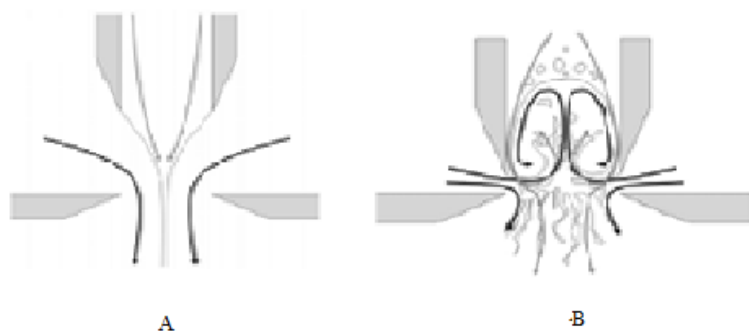


Figura 4. A) Configuración *Flow Focusing*[®] y B) configuración *Flow Blurring*[®].¹¹

Los mecanismos de nebulización *Flow Focusing*[®] y *Flow Blurring*[®] generan aerosoles con mejores características que la nebulización neumática convencional, ya que la transferencia de energía cinética del gas al líquido es mucho más eficiente. Por otro lado, estos nebulizadores pueden trabajar a flujos relativamente pequeños y, además, el riesgo de obturación cuando se nebulizan muestras con alto contenido en sales disueltas es mínimo.¹²

1.4. Sistemas múltiples de introducción de muestras

Recientemente ha surgido un gran interés por la introducción de muestras líquidas en plasmas basados en la combinación de más de un nebulizador y/o más de una cámara de nebulización, para así, poder introducir de manera simultánea más de una disolución dentro de la cámara de nebulización. Esto presenta una gran ventaja si lo comparamos con los sistemas de introducción de muestras convencionales, ya que permiten realizar parte o toda la preparación de la muestra, mediante el mezclado de aerosoles individuales de la muestra y/o reactivos. Hoy en día se conocen cuatro tipos de estos sistemas:

- 1) Sistemas que incorporan varias cámaras de nebulización distintas, cada una equipada con un nebulizador convencional:¹³ En dichos sistemas los aerosoles se mezclan una vez han salido de la respectiva cámara de nebulización, pero antes de ser introducidos en el plasma. Sin embargo, este sistema presenta la desventaja

de que el intervalo de condiciones de trabajo está limitado por el flujo total de gas de nebulización. El valor óptimo de dicho flujo viene determinado por las características del plasma, y por ello, el hecho de aumentar el número de nebulizadores obliga a que éstos funcionen a un flujo reducido, proporcional al número de nebulizadores que estén conectados, lo que influye de manera negativa sobre la calidad de los aerosoles formados. Otra desventaja es que el grado de mezclado entre los distintos líquidos nebulizados es relativamente bajo.

2) Sistemas que incorporan varios nebulizadores convencionales mediante entradas distintas en una única cámara de nebulización modificada:¹⁴⁻¹⁶ en estos sistemas es posible la entrada de líquidos diferentes en una única cámara de nebulización. A la salida de la cámara el aerosol es una mezcla homogénea de pequeñas gotas de los líquidos nebulizados. En éste sistema, el grado de mezclado y la eficiencia de las interacciones entre las pequeñas gotas que salen de la cámara de nebulización dependen de la geometría que exista entre la posición de los nebulizadores. Al igual que en el sistema anterior, también presenta la desventaja de la división del flujo total de gas de nebulización y, además, necesitan una cámara de nebulización que presente múltiples entradas, lo cual puede afectar de forma negativa al transporte del aerosol al plasma.

3) Sistemas que incorporan un solo nebulizador con varios orificios de salida del aerosol con conductos de aporte de flujo líquido independientes:¹⁷⁻²⁰ Los nebulizadores que presentan éste diseño tienen la ventaja de que pueden acoplarse a algunas cámaras de nebulización comerciales siempre y cuando las dimensiones de ambos elementos sean compatibles. Suelen tener entre dos y cuatro orificios de salida, y la cercanía que existe entre ellos hace que el grado de mezclado dentro de la gota de aerosol aumente, debido a que existe mayor interacción entre las corrientes de salida. No obstante, presenta la misma desventaja que los anteriores de la división de flujo total del gas de nebulización por los distintos orificios.

4) Sistemas que incorporan un nebulizador con un único orificio de nebulización y varios conductos de aporte de flujo líquido:²¹⁻²³ Este tipo de nebulizadores ya no presentan la desventaja de división del flujo total de gas de nebulización. Actualmente se han desarrollado prototipos de este tipo basados en la modificación de nebulizadores de flujo cruzado.²¹⁻²³ Sin embargo, la utilización de los nebulizadores de flujo cruzado para la introducción de muestras líquidas es relativamente escasa, debido a que las características de los aerosoles generados

por estos nebulizadores son inferiores a las de los aerosoles generados con nebulizadores neumáticos concéntricos.

Además de las desventajas que se han mencionado acerca de los diferentes sistemas múltiples de introducción de muestras, presentan otros problemas adicionales como son el bloqueo y los efectos de memoria, lo que hace que sean poco interesantes desde el punto de vista analítico ya que no permiten analizar muestras complejas. Por lo tanto, es necesario el estudio de dispositivos de nebulización que permitan realizar la preparación de muestras en forma de aerosol y que presenten un bajo riesgo de bloqueo, bajo efecto de memoria, alta robustez química y mecánica, un manejo sencillo y una alta eficiencia en términos de transporte de analitos.

El nebulizador desarrollado en esta memoria ²⁴ estaría dentro del grupo 4. Sin embargo, debido a su diseño, la práctica totalidad de las desventajas anteriormente mencionadas se eliminan.

1.4.1. Nebulizadores multiconducto

El nebulizador desarrollado en el presente trabajo, se basa en un nebulizador multiconducto patentado a finales del 2014.²⁴ Dicho nebulizador se refiere a un nebulizador neumático que permite la nebulización simultánea de distintos líquidos, miscibles o no entre sí, a través de diferentes conductos de aporte de flujo líquido, y el cual posee un único orificio de salida de los aerosoles mezclados.

De igual forma que los nebulizadores neumáticos convencionales, los nebulizadores multiconducto presentan un único orificio de salida del aerosol. Sin embargo, la diferencia con respecto a un nebulizador convencional estriba en la existencia de varios conductos de entrada de líquido. Los flujos líquidos de los diferentes conductos se mezclan en el interior del nebulizador y con el flujo de gas, saliendo la mezcla en forma de un aerosol a través del orificio (**Figura 5**).

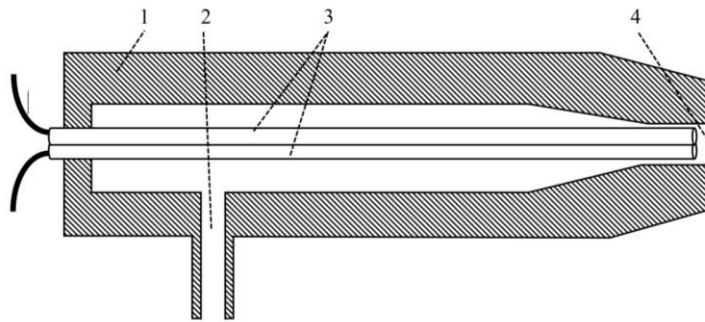


Figura 5: Esquema del nebulizador multiconducto con dos conductos de aporte de flujo de líquido: (1) Cuerpo del nebulizador, (2) entrada de gas, (3) capilares de aporte de flujo líquido y (4) orificio de salida del aerosol.

Como ya se ha mencionado, el mecanismo de nebulización del nebulizador multiconducto depende de la posición de los conductos de aporte de flujo de líquido y del tamaño del orificio de salida del aerosol. En la **Figura 6** se muestran diferentes posicionamientos de las salidas de los conductos de flujo líquido así como de la forma de la punta del nebulizador.

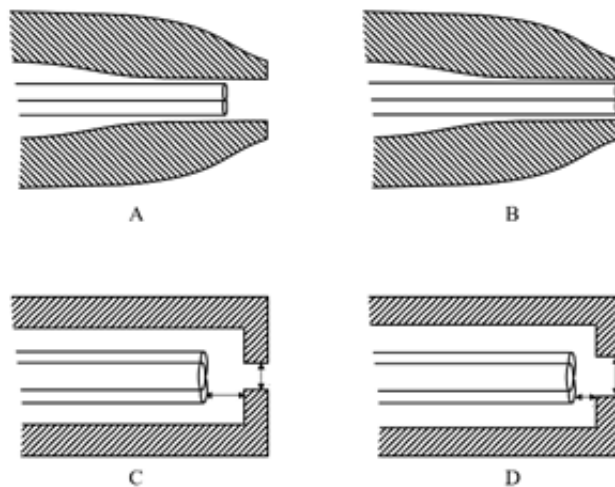


Figura 6. Posibles geometrías de la zona del orificio de salida del nebulizador multiconducto, que resultan en distintos mecanismos de nebulización: A y B, el mecanismo de nebulización es similar al de un nebulizador neumático convencional; C y D, el mecanismo de nebulización es tipo *Flow Focusing*[®] y *Flow Blurring*[®], respectivamente.

En resumen, el nebulizador multiconducto patentado presenta las siguientes ventajas con respecto a otros sistemas de introducción de muestras múltiple:

- Puede ser construido con dimensiones adecuadas para ser fácilmente adaptado a cualquier cámara de nebulización comercial.

- Su flujo de gas de nebulización no se divide entre distintos orificios, por lo que sus condiciones óptimas de trabajo coinciden con las condiciones óptimas de trabajo del espectrómetro.

- El número de conductos de flujo líquido se puede adaptar a la aplicación que se quiera realizar.

- Se consigue un alto grado de mezclado entre los distintos líquidos, debido a que la mezcla de las corrientes líquidas tiene lugar en condiciones de alta presión y /o velocidad.

- Según la geometría de la zona del orificio de salida del aerosol, se puede construir un nebulizador multiconducto para producir aerosoles de excelentes características.

Además, desde el punto de vista práctico, la nebulización múltiple proporciona la posibilidad de analizar diferentes tipos de muestras usando calibración en línea y/o realizar reacciones químicas en línea. Por tanto, las ventajas adicionales que presenta la utilización del nebulizador multiconducto son:

- Disminución y simplificación del trabajo realizado manualmente con el fin de disminuir la incertidumbre y evitar errores accidentales.
- Reducción del tiempo de análisis
- Menos consumo de muestras y reactivos

OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

2.1. Objetivo

Los objetivos principales del trabajo realizado han sido la construcción, caracterización e implementación de un nuevo tipo de nebulizador múltiple para las técnicas MP-AES e ICP-OES.

2.2. Plan de trabajo

El plan de trabajo seguido para alcanzar los objetivos descritos ha sido el siguiente:

Tarea 1: Construcción del nuevo nebulizador multiconducto.

Tarea 2: Caracterización del nebulizador.

Tarea 2.1: Caracterización de los aerosoles generados mediante un analizador de partículas por fase Doppler (Phase Doppler Particle Analyzer, PDPA).

Tarea 2.2: Determinación del transporte de disolvente y de analito.

Tarea 2.3: Optimización de las condiciones de operación en MP-AES e ICP-OES.

Tarea 2.4: Evaluación de los parámetros analíticos de calidad en MP-AES e ICP-OES.

Tarea 2.4.1: Comparación de los parámetros analíticos de calidad del nebulizador multiconducto y los obtenidos con dos nebulizadores neumáticos convencionales (i.e., Conikal y SeaSpray).

Tarea 3: Estudio de la aplicabilidad analítica.

Tarea 3.1: Metodologías de calibración en línea.

Tarea 3.2: Generación de vapor químico en línea.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Instrumentación

Las medidas se realizaron en dos espectrómetros de emisión, ICP-OES (modelo 720-ES, Agilent Technologies, Melbourne, Australia) y MP-AES (modelo 4100, Agilent). Las **Tablas 2 y 3** muestran las condiciones experimentales utilizadas en las técnicas ICP-OES y MP-AES, respectivamente.

Tabla 2. Condiciones experimentales del ICP-OES.

Parámetros	Valor
Cámara de nebulización	Ciclónica
Potencia del plasma (W)	1200
Caudal del gas plasmógeno (L min ⁻¹)	15
Caudal del gas intermedio (L min ⁻¹)	1,5
Caudal de gas de nebulización (L min ⁻¹)	Variable
Caudal total de líquido (μL min ⁻¹)	Variable
Tiempo de estabilización (s)	10
Tiempo de lectura (s)	1
Número de replicados	5
Modo de visión	Axial

Tabla 3. Condiciones experimentales del MP-AES.

Parámetros	Valor
Cámara de nebulización	Ciclónica
Caudal de gas de nebulización (L min ⁻¹)	Variable
Caudal total de líquido (μL min ⁻¹)	Variable
Tiempo de estabilización (s)	10
Tiempo de lectura (s)	1
Número de replicados	5
Modo de visión	Axial

En este trabajo se han evaluado muchas líneas atómicas e iónicas, correspondientes a diferentes elementos, con el fin de cubrir un amplio intervalo de energía suma, E_{sum} (i.e., la energía de excitación para las líneas atómicas y la suma de la energía de excitación y la energía de ionización para líneas iónicas). Las **Tablas 4 y 5** muestran las líneas de emisión evaluadas en las técnicas ICP-OES y MP-AES, respectivamente.

Tabla 4: Líneas de emisión evaluadas mediante ICP-OES.

Longitud de onda (nm)	E_{ion} (eV)	E_{exc} (eV)	E_{sum} (eV)^a
K I (766,491)	-	1,62	1,62
Li I (670,783)	-	1,85	1,85
Na I (588,995)	-	2,10	2,10
Ga I (417,204)	-	3,07	3,07
Al I (396,152)	-	3,14	3,14
Ag I (328,068)	-	3,78	3,78
In I (325,609)	-	4,08	4,08
Tl I (276,789)	-	4,48	4,48
B I (249,772)	-	4,96	4,96
Bi I (223,061)	-	5,55	5,55
Ba II (493,408)	5,21	2,51	7,72
Sr II (407,771)	5,70	3,04	8,74
Ca II (396,847)	6,11	3,13	9,24
Mg II (280,270)	7,65	4,42	12,07
Mn II (257,610)	7,44	4,81	12,25
Cr II (267,716)	6,77	6,18	12,95
Fe II (238,204)	7,87	5,20	13,07
Ni II (216,555)	7,64	6,76	14,40
Cd II (226,502)	8,99	5,47	14,46
Pb II (220,353)	7,42	7,37	14,79
Zn II (202,548)	9,39	6,12	15,51
Cu II (324,754)	7,73	8,23	15,96

$${}^a E_{sum} (\text{energía suma}) = E_{ion} (\text{energía de ionización}) + E_{exc} (\text{energía de excitación})$$

Tabla 5: Líneas de emisión evaluadas mediante MP-AES.

Longitud de onda (nm)	E_{ion} (eV)	E_{exc} (eV)	E_{sum} (eV)^a
K I (766,491)	-	1,62	1,62
Na I (588,995)	-	2,10	2,10
Tl I (535,046)	-	2,32	2,32
In I (451,131)	-	2,75	2,75
Cr I (425,433)	-	2,91	2,91
Pb I (405,781)	-	3,06	3,06
Ga I (417,204)	-	3,07	3,07
Mn I (403,076)	-	3,08	3,08
Al I (396,152)	-	3,14	3,14
Ni I (352,454)	-	3,52	3,52
Co I (340,512)	-	3,64	3,64
Ag I (328,068)	-	3,78	3,78
Cu I (324,754)	-	3,82	3,82
Bi I (306,772)	-	4,04	4,04
Mg I (285,213)	-	4,34	4,34
B I (249,772)	-	4,96	4,96
Cd I (228,802)	-	5,41	5,41
Zn I (213,857)	-	5,80	5,80
Ba II (455,403)	5,21	2,72	7,93
Sr II (407,771)	5,70	3,04	8,74
Ca II (393,366)	6,11	3,15	9,26
Fe II (259,940)	7,87	5,22	13,09

$${}^a E_{sum} (\text{energía suma}) = E_{ion} (\text{energía de ionización}) + E_{exc} (\text{energía de excitación})$$

3.2. Reactivos y disoluciones

En la determinación del transporte de analito se utilizó una disolución de Mn ($500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) preparada a partir de $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Panreac, Barcelona, España). Por otro lado, para la determinación de transporte de disolvente se empleó directamente agua destilada.

Para las medidas realizadas con el MP-AES e ICP-OES se utilizó una disolución madre multielemental de $1000 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ en un 1% ($\text{m}\cdot\text{m}^{-1}$) de HNO_3 (ICP Multi Elemental Standard Solution IV, CetriPUR, Merck, Darmstadt, Alemania) a partir de la cual se prepararon patrones de calibración de 2 y $4 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ en una disolución al 1 % ($\text{m}\cdot\text{m}^{-1}$) de HNO_3 , preparada a partir de ácido nítrico concentrado al 65% (Scharlau, Barcelona, España). Los elementos presentes en la disolución multielemental son: Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Pb, Sr, Tl y Zn.

Además, para la calibración en línea y la generación de vapor, se emplearon disoluciones monoelementales para ICP ($1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, High Purity Standards, Charleston, SC, USA): As, Se, Ga, In y Mn. A parte de estas disoluciones concentradas monoelementales, los elementos As, Se y Hg han sido preparados en una disolución 3M de HCl al 30% (Panreac, Barcelona, España). Las disoluciones de Ga e In han sido preparadas con una disolución al 1% ($\text{m}\cdot\text{m}^{-1}$) de HNO_3 , preparada a partir de ácido nítrico concentrado al 65% (Scharlau, Barcelona, España).

3.3. Descripción de la construcción del nebulizador

La construcción del nuevo nebulizador es la parte fundamental del presente trabajo.

Para su construcción, la pieza más importante, y en la cual se debe invertir el tiempo adecuado y realizar con la mayor precisión, es el orificio de salida del nebulizador. El tamaño y la forma que presente la punta del nebulizador determinará la calidad del aerosol generado.

Dicha punta se ha realizado mediante la aplicación de una llama en un extremo de un capilar de vidrio milimétrico. A medida que se va acercando la llama, el vidrio empieza a fundirse y a fluir por la competencia que se produce entre la tensión superficial y la viscosidad, y por consiguiente, el extremo del capilar se estrecha. A medida que se va calentando la punta del capilar, se debe ir girando para formar un orificio simétrico y

concéntrico al capilar de vidrio. Antes de que el capilar se cierre por completo, se debe retirar de la llama, solidificándose con una forma cónica similar a un reloj de arena.

Es importante conocer la distancia de la llama al capilar, así como el tiempo y la velocidad con la que se forma la punta del nebulizador, para así poder obtener una punta con una convergencia adecuada.

En la siguiente figura se pueden observar dos puntas de nebulizador obtenidas con diferentes posiciones del capilar con respecto a la llama. En la **Figura 7A** se observa que la punta del capilar está colocada en el exterior de la llama, lo que hace que el gradiente de temperatura en el vidrio sea mayor, y por tanto, resulte más convergente. Lo contrario pasa en la **Figura 7B**.

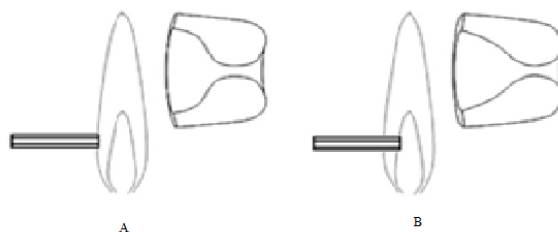


Figura 7: Formas de la punta del nebulizador obtenidas con diferente posición del capilar en la llama: A; la punta del capilar está colocada en el exterior de la llama y B; la punta del capilar está colocada en el interior de la llama.²⁵

A la hora de su elaboración, es importante que el tamaño del orificio de la punta del nebulizador sea suficientemente pequeño, pero con un tamaño adecuado para generar el aerosol, ya que una vez que se fabrica, se debe pasar a construir el nebulizador en su totalidad.

Para ello, se utiliza un cuerpo en forma de T. En uno de sus brazos se introduce la punta del nebulizador y por el extremo opuesto, se introducen dos capilares de sílice fundida (d.i., 0.1 mm, Supelco Inc., Bellefonte, EE.UU.), por los cuales entrarán las corrientes líquidas requeridas según su aplicación.

Por la última salida que queda libre, será por la que se introducirá el gas de nebulización. Para ello, se introduce un tubo de plástico, el cual se conecta a la corriente de gas. En la **Figura 8** se muestra el nebulizador construido para este estudio, el cual disponía de dos capilares de aporte líquido.

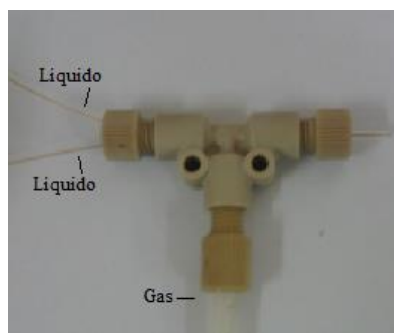


Figura 8: Ilustración del montaje del nebulizador construido durante la realización del trabajo.

3.4. Medida de la distribución de tamaño y velocidad de las gotas

Las distribuciones de tamaño y velocidad de las gotas han sido determinadas mediante un analizador de partículas por fase Doppler (PDPA, TSI Inc., Shoreview, MN, EE.UU.) equipado con el software de adquisición de datos (FlowSizer v. 2.0.1.0, TSI Inc.). El aerosol primario fue medido a 3 mm de distancia del orificio de salida. En cada adquisición de datos, se midieron aproximadamente 10 000 gotas y todas las mediciones se realizaron por triplicado. Todos los parámetros del sistema PDPA se optimizaron por separado para cada medición, siguiendo estrictamente las recomendaciones de la guía de usuarios.²⁶

La caracterización del aerosol generado con el nebulizador construido se ha realizado mediante el estudio de las distribuciones de tamaño de gota referidas al volumen, su velocidad media y su diámetro más característico, el de Sauter (i.e., el diámetro de gota que representa la relación entre el volumen total del aerosol y su superficie).

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.^{27,28}

3.5. Determinación de la velocidad de transporte de disolución al plasma

El aerosol producido, desde que se genera hasta que llega a alcanzar el plasma sufre una serie de modificaciones que alteran sus características iniciales.²⁹⁻³¹ Por este motivo, al igual que se ha determinado la distribución de los tamaños y velocidades de las gotas, es importante conocer estos dos parámetros, los cuales son muy importantes para evaluar la calidad del sistema de introducción de muestras utilizado. Por ello, es importante

conocer la masa de analito y la masa de disolvente que el sistema es capaz de hacer llegar 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.

3.5.1. Transporte de disolvente

El transporte de disolvente puede expresarse de dos formas: (i) la velocidad total de aporte de disolvente al plasma (S_{tot}), la cual es la cantidad de disolvente que llega al plasma por unidad de tiempo; y (ii) la eficiencia de transporte de disolvente (ϵ_s), la cual se define como la relación entre la cantidad de disolvente que llega al plasma y la cantidad nebulizada durante el mismo intervalo de tiempo.

La velocidad total de aporte de disolvente al plasma está compuesta por la velocidad de aporte de disolvente en forma de líquido (S_{liq}) y en forma de vapor (S_{vap}):

$$S_{tot} = S_{liq} + S_{vap}$$

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

$$\epsilon_s = \frac{S_{tot}}{Q_l \times \rho_i} \times 100$$

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

Normalmente, las medidas para el transporte de disolvente se realizan con la cantidad de aerosol que sale de la cámara de nebulización.^{32,33}

En la **Figura 9** se muestra el dispositivo experimental utilizado para tal fin. Este consiste en un tubo en forma de U el cual está lleno de gel de sílice y conectado a la salida de la cámara de nebulización. Por tanto, el aerosol terciario que sale de ella es adsorbido por la sílice del tubo durante un tiempo determinado. En el caso de éste trabajo este tiempo ha sido establecido en 10 minutos. La cantidad de disolvente que queda retenida en el tubo se determina por diferencia de pesada entre el tubo antes y después de hacer pasar aerosol. Este peso, dividido por el tiempo de la medida, proporciona el valor de S_{tot} . Este experimento se

determinó para cada uno de los diferentes caudales líquidos y de gas. Se realizaron 3 replicados de cada condición de medida.



Figura 9: Dispositivo experimental utilizado para determinar el transporte de disolvente.

3.5.2. Transporte de analito

El transporte de analito puede evaluarse mediante dos magnitudes: (i) la velocidad total de aporte de analito al plasma (W_{tot}), la cual se define como la cantidad de analito que llega al plasma por unidad de tiempo, y (ii) la eficiencia de transporte de analito (ϵ_n), la cual es la relación entre la cantidad de analito que llega al plasma y la nebulizada a la cámara durante un intervalo de tiempo.

La medida del transporte de analito se realiza mediante un método directo.²⁹ En la **Figura 10** se muestra el dispositivo utilizado para determinar W_{tot} y ϵ_n . A la salida de la cámara de nebulización, se coloca un embudo invertido, y a la salida de él, un soporte con un papel de filtro, que será el que recoja el analito transportado por el aerosol terciario. Dicho embudo sirve para ayudar al aerosol a alcanzar el filtro, y para ello, también se coloca en el lado opuesto del portafiltros, es decir, en el tubo de salida, una bomba de vacío para que el aerosol suba hacia el filtro. Antes de la bomba de vacío, es necesario colocar un frasco lavador con NaOH 1M para evitar que los vapores ácidos de la disolución que se está nebulizando lleguen a la bomba de vacío y la deterioren. Para la determinación, se bombea, a las diferentes velocidades y presiones para cada uno de los flujos

(los mismos que para el transporte de disolvente), durante 5 minutos, una disolución preparada de Mn de $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ en un 1% ($\text{m}\cdot\text{m}^{-1}$) de HNO_3 . Transcurrido ese tiempo, los filtros son extraídos del portafiltros y digeridos (ver Sección 3.5.2.1). Una vez digeridas todas las muestras, la disolución obtenida, la cual contiene el analito transportado, se mide en el ICP-OES. Se realizaron 3 replicados de cada condición de medida.

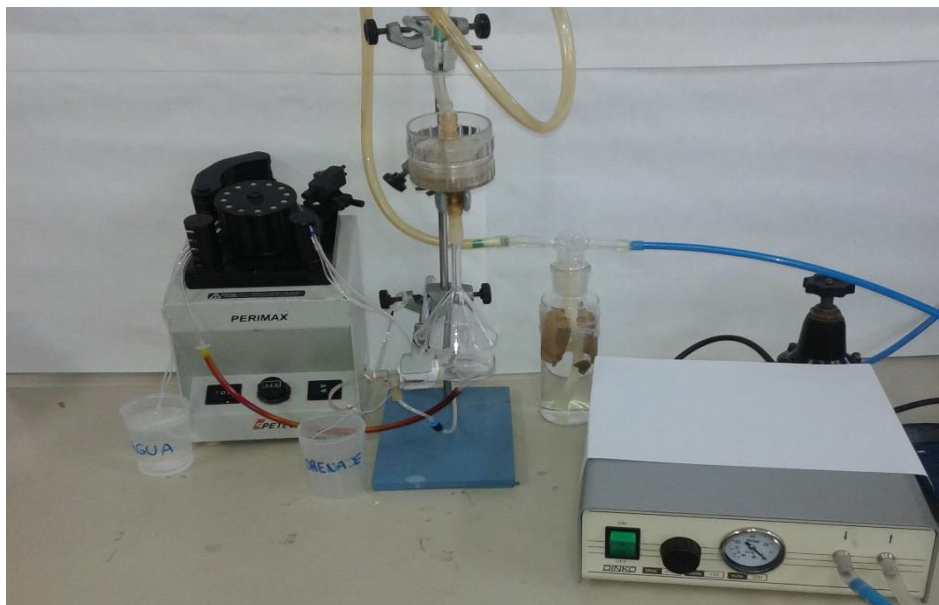


Figura 10: Dispositivo experimental utilizado para la determinación del transporte de analito.

A partir de los valores que se obtengan de la concentración de Mn, el volumen de cada digestión y el tiempo transcurrido para cada medida, se puede calcular el valor de W_{tot} en $\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$. La relación que existe entre la velocidad de aporte de analito y la eficiencia es la siguiente:

$$\varepsilon_n = \frac{W_{\text{tot}}}{Q_l \times C_m} \times 100$$

donde Q_l es el caudal líquido utilizado durante la medida y C_m es la concentración de Mn en la disolución nebulizada. W_{tot} suele expresarse en unidades de $\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ y ε_n en porcentaje (%).

Las eficiencias de transporte de disolvente y analito se utilizan para poder evaluar y comparar la eficiencia de los nebulizadores. Sin embargo, no proporcionan una información adecuada sobre la relación entre el rendimiento del nebulizador y la señal analítica que se ha medido. Para ello se recomienda utilizar S_{tot} y W_{tot} , los cuales, el primero interesa que sea lo más bajo posible para que la

carga del disolvente que llega al plasma sea pequeña y el segundo que sea lo más alto posible para que la cantidad de analito que llega al plasma sea grande.^{28,32}

3.5.2.1. Digestión de filtros asistido por microondas

Los filtros utilizados para recoger el aerosol y determinar el transporte de analito (ver Sección 3.5.2) fueron digeridos usando un horno de microondas (Ethos, Milestone, Sorisole, Italia). Los filtros fueron digeridos en una mezcla de 16 mL de agua ultrapura (18.2 MΩ cm) y 6 mL de ácido nítrico 65 %. El programa de calentamiento consistió en tres pasos: (1) 15 min hasta llegar a 180 °C; (2) 15 minutos con una temperatura constante de 180 °C; y (3) 15 min de enfriamiento. En las dos primeras etapas se aplicó una potencia de 1,5 kW. Finalmente, las digestiones se transfirieron y se traspasaron a tubos de plástico, llevando el peso a 50 g.

3.6. Estudio de la aplicabilidad analítica: Evaluación de metodologías de calibración en línea y generación de vapor químico en línea

Con el nebulizador multiconducto se evaluaron tres tipos de metodologías de calibración para el análisis de una muestra sintética (i.e., 1 % de NaCl): (i) calibración externa, (ii) calibración con patrón interno en línea y (iii) calibración por adición de estándar en línea.

Cuando se utilizó la calibración con patrón interno en línea, los patrones de calibración y la muestra sintética se introdujeron por un capilar y el patrón interno (i.e., 1 µg·g⁻¹ de Ga) se introdujo por el otro capilar.

En la calibración mediante adición de estándar en línea, la muestra sintética se introdujeron por un capilar, mientras que los patrones de calibración se introdujeron por el otro.

También se estudió la posibilidad de realizar la generación de vapor químico en línea utilizando el mismo nebulizador. Para este estudio se utilizaron disoluciones de As, Se y Hg.

Para ello, se introdujo por una de las entradas de líquido una disolución 3M de HCL que contenía 5 µg·g⁻¹ de As, Hg y Se, y por la otra entrada se introdujo una disolución de NaBH₄ al 2% con un 0,1% de KOH.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización del aerosol primario

En primer lugar se realizó el estudio de las distribuciones de tamaño de gota del aerosol primario (pDTG) generado por el nebulizador multiconducto construido. Las variables estudiadas han sido el caudal gaseoso (Q_g) y el caudal líquido (Q_l), ya que son variables experimentales que afectan al proceso de nebulización.³⁴

En la **Figura 11** se muestra el efecto del diferente caudal gaseoso sobre la pDTG. Se puede observar, que a medida que aumenta el caudal de gas de nebulización, hay mayor cantidad de volumen del aerosol contenido en gotas de menor diámetro. Esto es debido a que un aumento del caudal de gas requiere un aumento de la presión del gas para la nebulización, por lo que se cuenta con más energía cinética para nebulizar la misma cantidad de líquido, ya que el flujo de líquido se mantiene constante ($200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$).^{35,36}

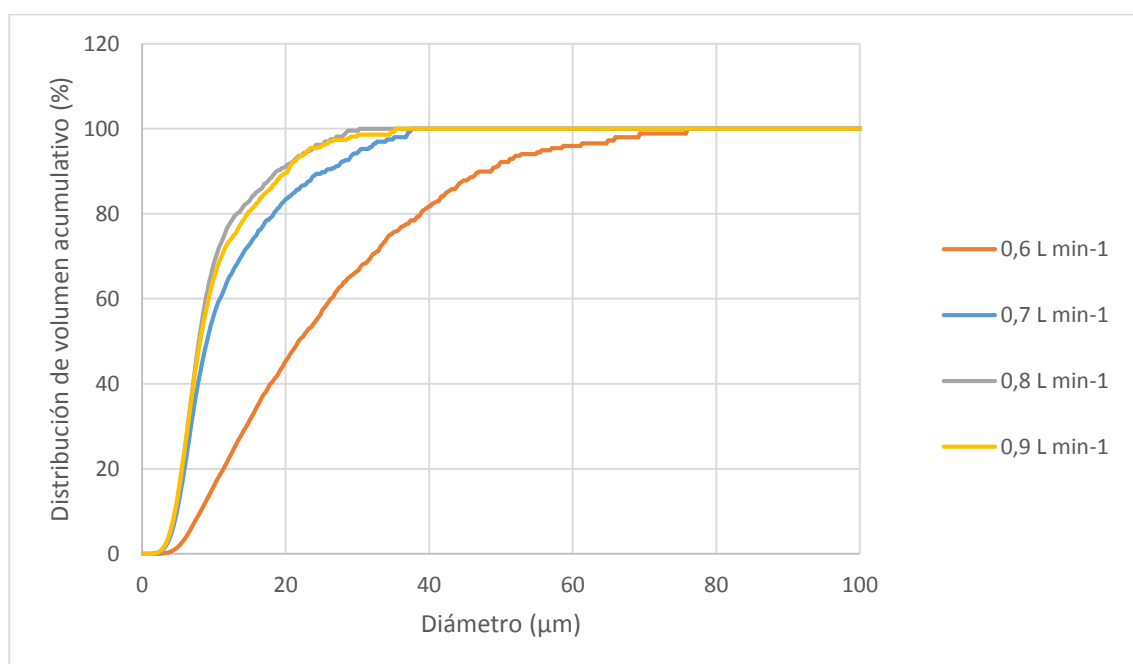


Figura 11: Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles primarios obtenidos a diferentes caudales gaseosos y manteniendo constante el caudal de líquido a $200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Por otro lado, en la **Figura 12**, se muestra el efecto del diferente caudal líquido. En este caso, la diferencia entre los cuatro caudales de líquido utilizados es muy pequeña. En este análisis, se ha mantenido constante el caudal de gas a $0,7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. La tendencia que se observa en la **Figura 12** es debida a que cuando se aumenta el caudal de líquido se

dispone de la misma energía para nebulizar un volumen de líquido mayor, produciendo los caudales más bajos, gotas más pequeñas.^{35,36}

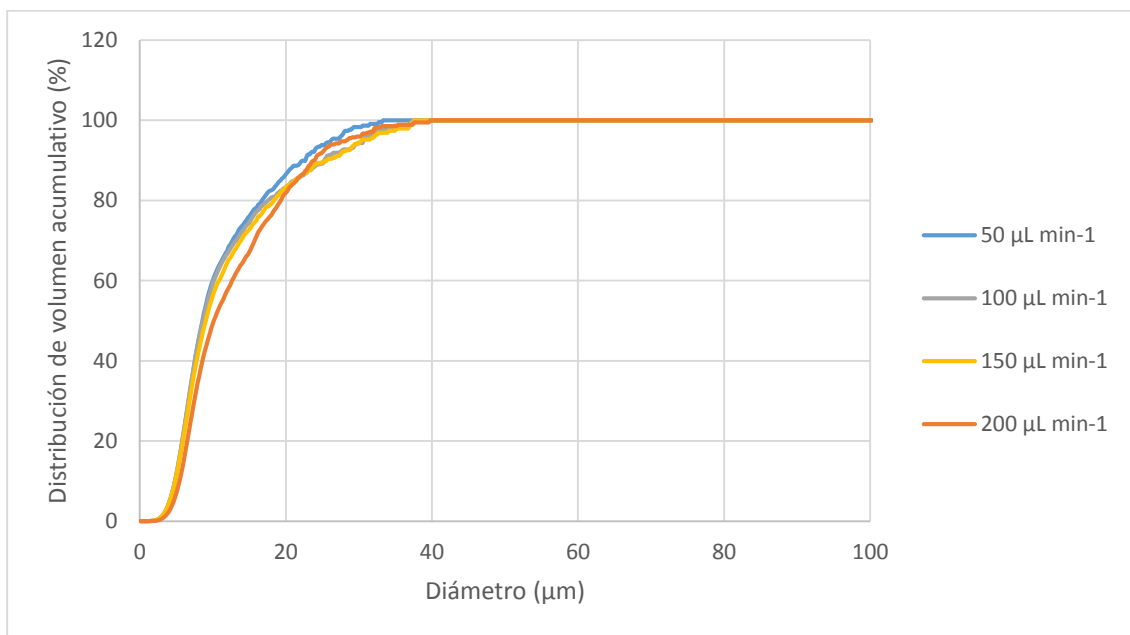


Figura 12: Distribuciones de tamaño de gota de los aerosoles primarios obtenidos a diferentes caudales líquidos y manteniendo constante el caudal de gas a $0,7 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

Además de la distribución de tamaño de gota, se ha medio la velocidad media de las gotas del aerosol. La **Figura 13** muestra las velocidades medias para diferentes caudales líquidos y caudales de gas.

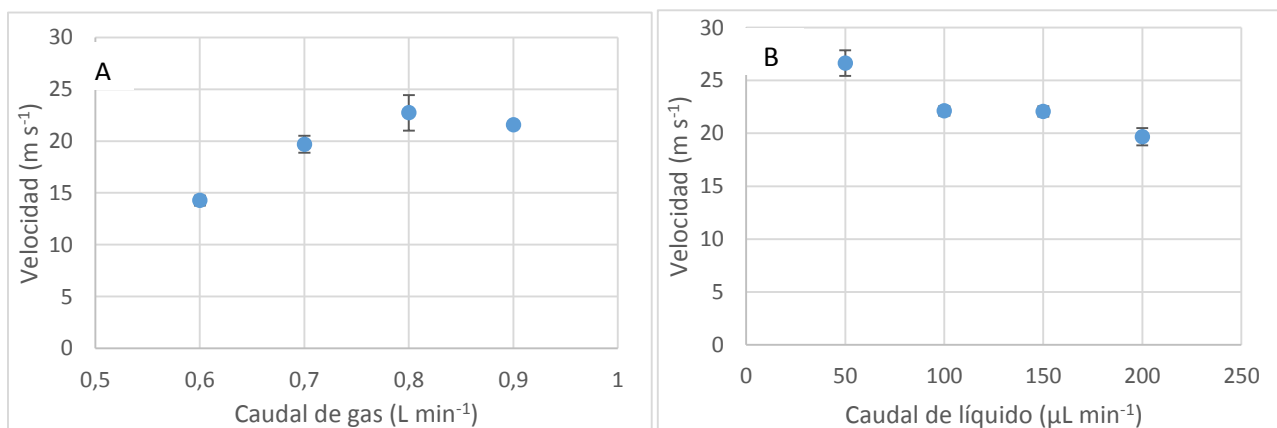


Figura 13: Valor de velocidad media de las gotas generadas: A; usando diferentes caudales de gas y manteniendo constante el caudal de líquido a $200 \text{ µL} \cdot \text{min}^{-1}$ y B; usando diferentes caudales de líquido y manteniendo constante el caudal de gas a $0,7 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

Como se puede observar en la **Figura 13A**, la velocidad media de las gotas aumenta al hacerlo el caudal de gas. Como se ha explicado anteriormente, un aumento en el caudal de gas, manteniendo constante el caudal de líquido, supone un aumento de la energía cinética del mismo, produciendo un aumento de la velocidad de las gotas del aerosol. Por el contrario, la **Figura 13B** muestra que un aumento del caudal líquido, manteniendo constante el caudal de gas, produce una disminución de la velocidad media de las gotas.

Tanto el tamaño como la velocidad de las gotas de aerosol primario generado influyen significativamente en la intensidad de emisión obtenidas en las técnicas MP-AES e ICP-OES en la medida del aerosol terciario cuando sale de la cámara de nebulización. Algunos autores recomiendan que el diámetro de las gotas no debe ser superior a $10\ \mu\text{m}$ ³⁷, o por lo menos, ser inferior al diámetro de corte de la cámara de nebulización, el cual suele variar alrededor de $15\ \mu\text{m}$ ^{38,39}. Hay que tener en cuenta también pues, que la velocidad de las gotas cuando el aerosol sale de la cámara de nebulización (i.e. aerosol terciario) debe ser adecuada para que se produzca la desolvatación, vaporización, atomización, emisión y/o ionización.

4.2. Transporte de analito y disolvente

Otros parámetros importantes para evaluar la calidad de un sistema de introducción de muestras líquidas son el transporte de analito y de disolvente. La calidad de un sistema de introducción de muestras, tanto en ICP-OES como en MP-AES, estará determinada tanto por la masa de disolvente como por la de analito que es capaz de transportar al plasma dicho sistema.

En la **Figura 14** se puede observar la variación de S_{tot} y W_{tot} con el caudal de gas nebulizador, con un mismo caudal de líquido de $200\ \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Como se puede observar, se puede sacar que el transporte de disolvente aumenta a medida que aumenta el caudal de gas, al igual que pasa con el transporte de analito.

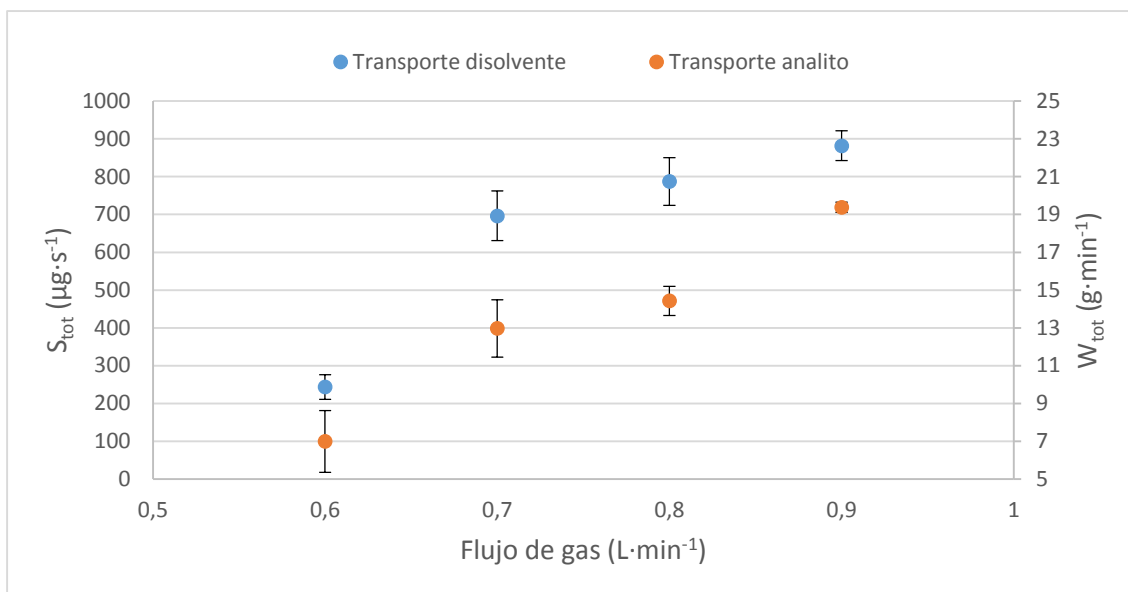


Figura 14: Efecto del caudal de gas nebulizador en el transporte de analito y de disolvente, manteniendo constante el caudal de líquido a $200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

La eficiencia de transporte de disolvente es el parámetro que relaciona la velocidad de aporte de disolvente al plasma con la velocidad de aporte de disolvente al nebulizador. De igual forma, la eficiencia de transporte de analito es el parámetro que relaciona la velocidad de aporte de analito al plasma con la velocidad de aporte de analito al nebulizador. Los valores de dichas eficiencias para los diferentes Q_g de $0,6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $0,7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $0,8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ y $0,9 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ son 7,0%, 11,3%, 14,4% y 19,3%, respectivamente para el analito y de 7,3%, 20,9%, 23,6% y 26,5% respectivamente para el disolvente. Por tanto, un incremento neto en el caudal gaseoso produce un aumento tanto del transporte de analito como del disolvente.

Esto concuerda con las características del aerosol primario, ya que el aerosol generado es más fino y más rápido.

Por otro lado, se tiene la **Figura 15**, en la que lo que se ha mantenido fijo es el caudal gaseoso a $0,7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, y se ha ido variando el caudal de líquido. Se observa pues, la misma tendencia que en el caso de variación de caudal gaseoso aunque las razones son diferentes. A medida que aumenta el caudal de líquido, aumenta tanto la cantidad de disolvente transportado como la de analito.^{40,41}

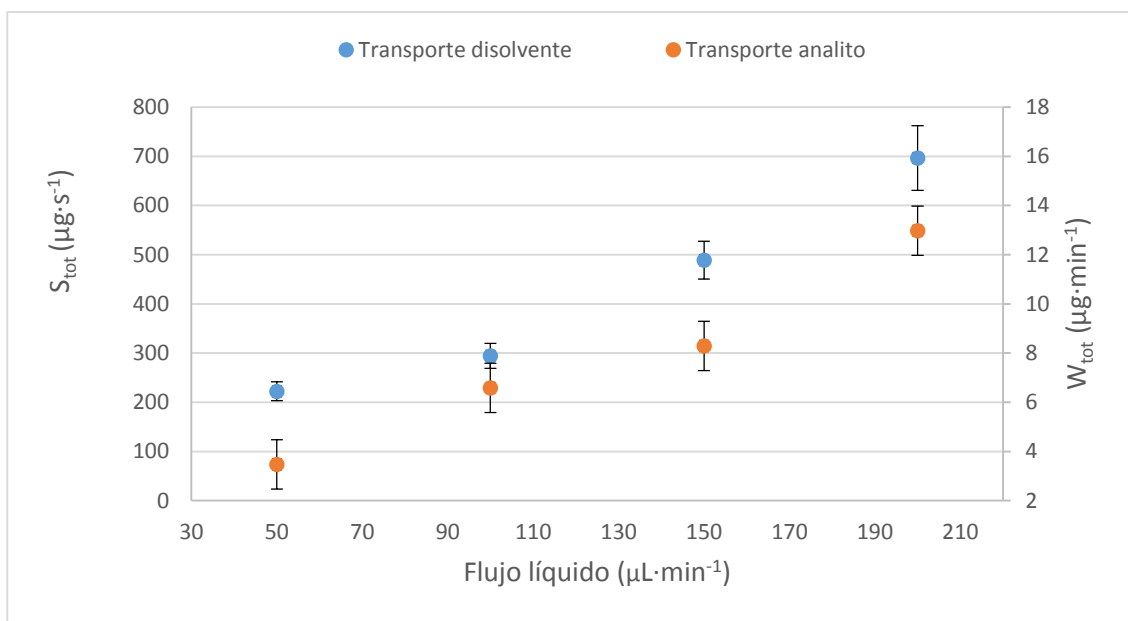


Figura 15: Efecto del caudal líquido manteniendo constante el caudal gaseoso a $0,7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

En este caso las distribuciones de tamaño de gota son similares y la velocidad media disminuye ligeramente al aumentar el flujo líquido. Si la cámara de nebulización impone un diámetro de corte fijo, a medida que aumenta Q_l , mayor cantidad de disolución es capaz de alcanzar el plasma.

Los valores de eficiencia para los distintos Q_l de $50 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, $100 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, $150 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ y $200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, son de 13,1%, 12,7%, 11,6% y 11,3% respectivamente para el analito y de 26,7%, 24,8%, 22,1% y 20,9% respectivamente para el disolvente. Por tanto, la eficiencia es mayor a caudales de líquido más bajo, como es de esperar, ya que a menor caudal líquido, menor tamaño de gota ya que se está aportando la misma cantidad de gas de nebulización en todo momento, y por tanto, romperá con mayor energía un menor caudal de líquido, produciendo una mayor ruptura y menor diámetro de gota.

4.3. Optimización de las unidades experimentales del nebulizador en ICP-OES

En la **Figura 16** se muestra la sensibilidad relativa obtenida para el nebulizador multiconducto a diferentes caudales de gas y manteniendo constante el caudal de líquido a $200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. La sensibilidad relativa representa el cociente entre la sensibilidad obtenida a un determinado caudal de gas (i.e., $0,7$, $0,8$ y $0,9 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) y la sensibilidad

obtenida a un caudal de gas de $0,6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Se puede observar que la sensibilidad relativa es mayor a $0,7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, y en la mayoría de casos, la sensibilidad relativa no difiere significativamente entre los valores a $0,7, 0,8$ y $0,9 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ de caudal de gas. Por tanto, el caudal de gas de $0,7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ fue escogido como valor óptimo por su mayor sensibilidad relativa y el menor consumo de argón.

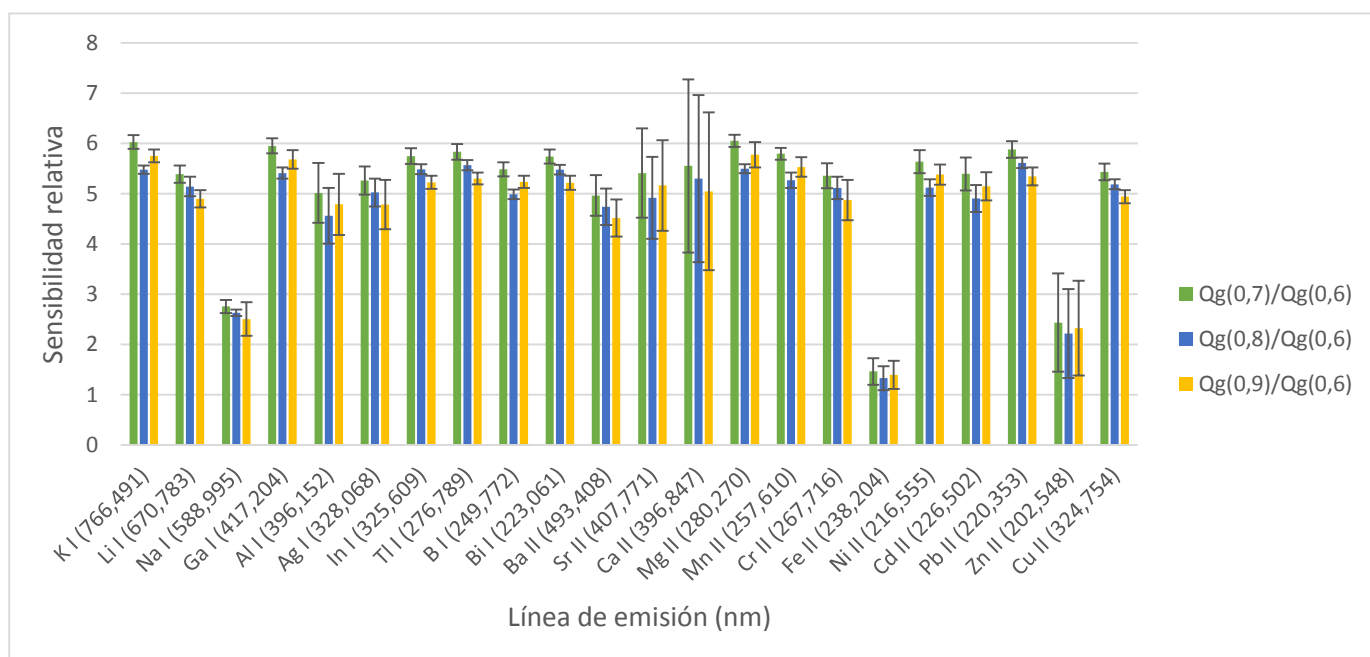


Figura 16: Sensibilidad relativa de las líneas de emisión a diferentes caudales gaseosos en ICP-OES, manteniendo constante el caudal de líquido a $200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Por otro lado, en la **Figura 17** se muestra la sensibilidad relativa para cada una de las líneas de emisión, pero en este caso, variando el caudal líquido y manteniendo constante el caudal de gas a $0,7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. En este caso, la sensibilidad relativa representa el cociente entre la sensibilidad obtenida a un determinado caudal de líquido (i.e., $100, 150$ y $200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) y la sensibilidad obtenida a un caudal de líquido de $50 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Como se observa, ésta va aumentando a medida que aumenta el caudal de líquido. Se observa una gran diferencia para el caudal líquido de $200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, siendo ésta mucho mayor. Por ello, se escogió este valor como óptimo para el caudal de líquido.

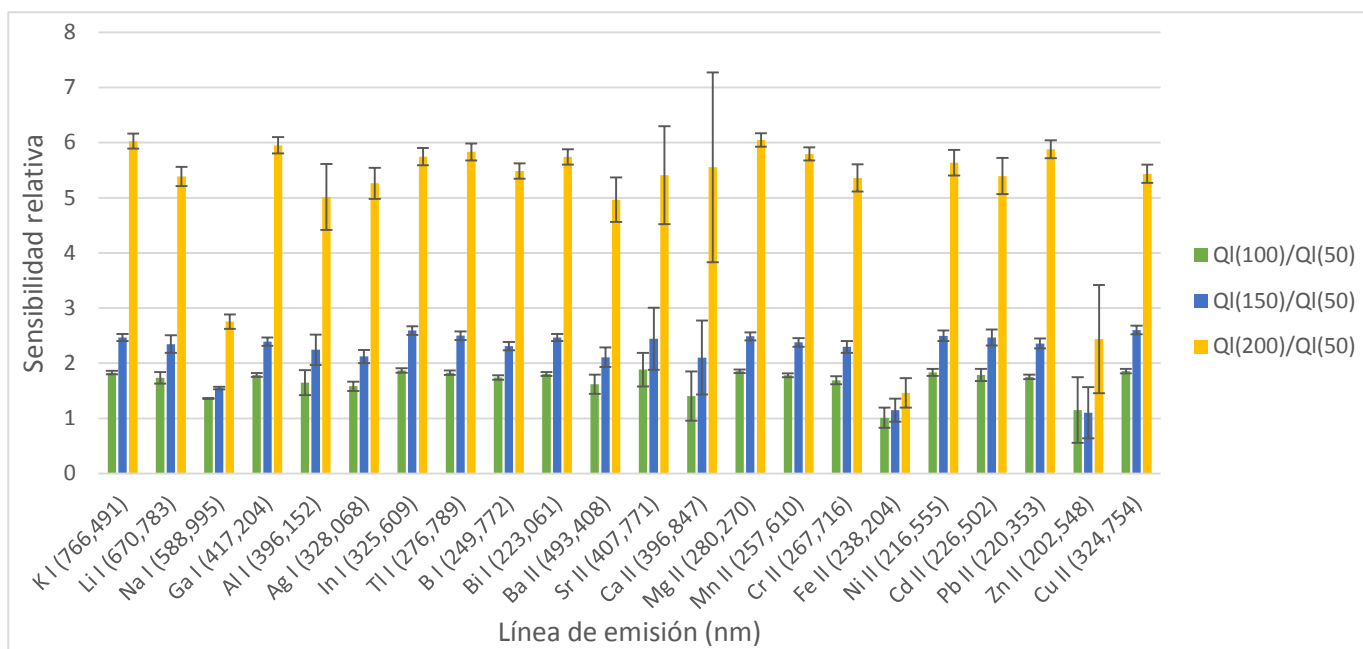


Figura 17: Sensibilidad relativa de las líneas de emisión a diferentes caudales líquidos en ICP-OES, manteniendo constante el caudal de gas $0,7 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

4.4. Optimización de las unidades experimentales del nebulizador en MP-AES

De igual forma que se hizo para el ICP-OES, se realizó la optimización de las unidades experimentales del nebulizador en el MP-AES.

En el estudio del efecto del caudal de gas, el cual se muestra en la **Figura 18**, se observa una tendencia similar a la observada en el ICP-OES. Atendiendo a los resultados, de nuevo se escoge el valor óptimo de $0,7 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ de caudal de gas de nebulización.

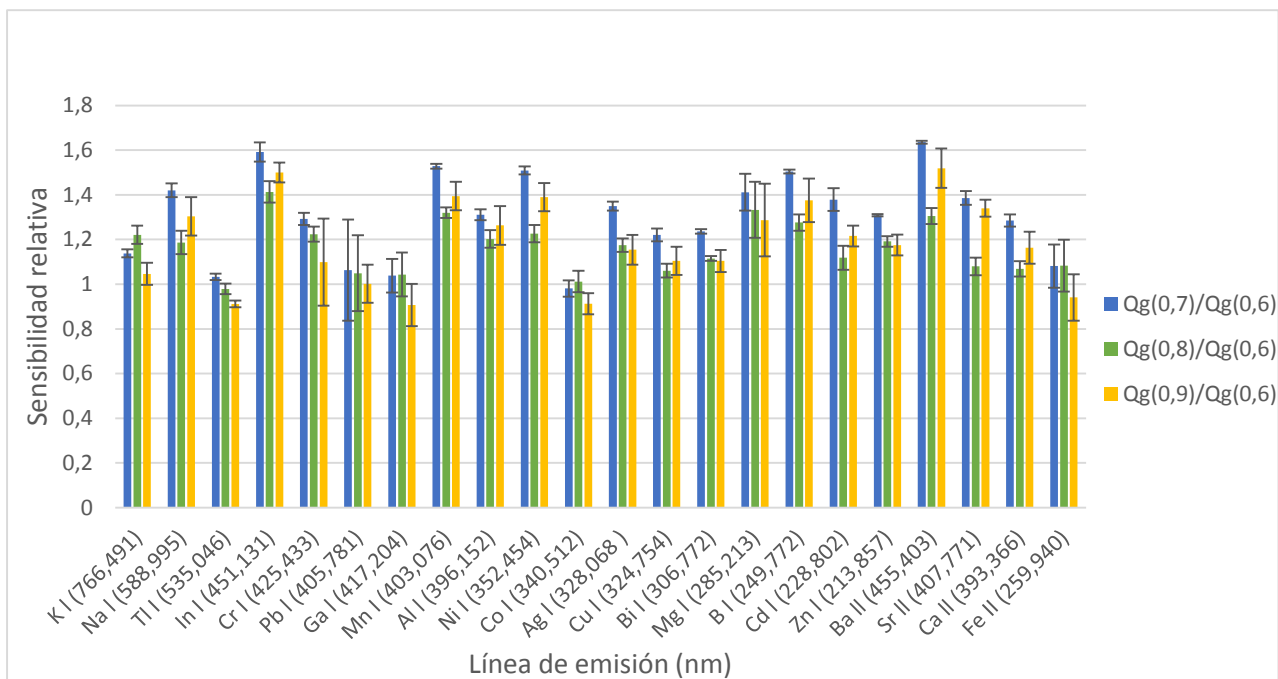


Figura 18: Sensibilidad relativa de las líneas de emisión a diferentes caudales gaseosos en MP-AES, manteniendo constante el caudal de líquido a $200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

En el estudio del efecto del caudal líquido en MP-AES (**Figura 19**), se obtiene una tendencia similar a la observada en ICP-OES, ya que la sensibilidad relativa aumenta al hacerlo el caudal líquido, aunque el efecto es menor importante, lo cual puede ser debido a la menor capacidad energética de este tipo de plasma. Se confirma también que el caudal de líquido óptimo en MP-AES es de $200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

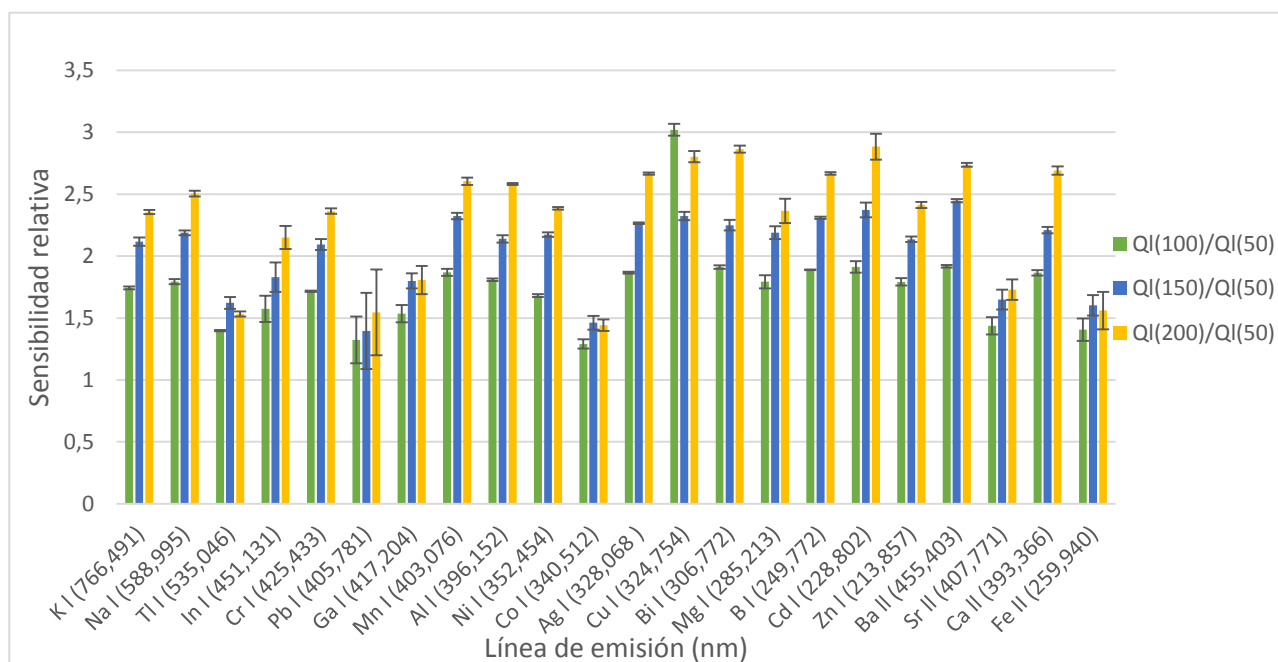


Figura 19: Sensibilidad relativa de las líneas de emisión a diferentes caudales líquidos en MP-AES, manteniendo constante el caudal de líquido a $0,7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.5. Evaluación de los parámetros analíticos de calidad en ICP-OES

Tanto en este apartado como en el siguiente, se ha comparado la sensibilidad del nebulizador multiconducto construido con la de los nebulizadores comerciales Conikal (Glass Expansion, Melbourne, Australia) y SeaSpray (Glass Expansion). Las condiciones experimentales que se han empleado para ambos nebulizadores comerciales han sido las mismas que para el nebulizador multiconducto (i.e. $0,7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ y $200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$).

En la **Figura 20**, se puede observar la sensibilidad del nebulizador multiconducto (i.e., MCN) relativa a la del nebulizador Conikal y a la del nebulizador SeaSpray. Como se puede observar en la misma, la sensibilidad del nebulizador multiconducto (i.e., MCN) es mayor que la sensibilidad de ambos nebulizadores comerciales para todas las líneas de emisión estudiadas, con la excepción del Li I/SeaSpray. Los aumentos de sensibilidad son más significativos en relación al nebulizador Conikal.

De igual forma, en la **Figura 21**, se puede observar que si en vez de comparar la sensibilidad se compara los límites de detección, de cada uno de los nebulizadores, la conclusión es similar, esto es, que los límites de detección obtenidos con el nebulizador multiconducto son mejores que los obtenidos con los sistemas de referencia comerciales.

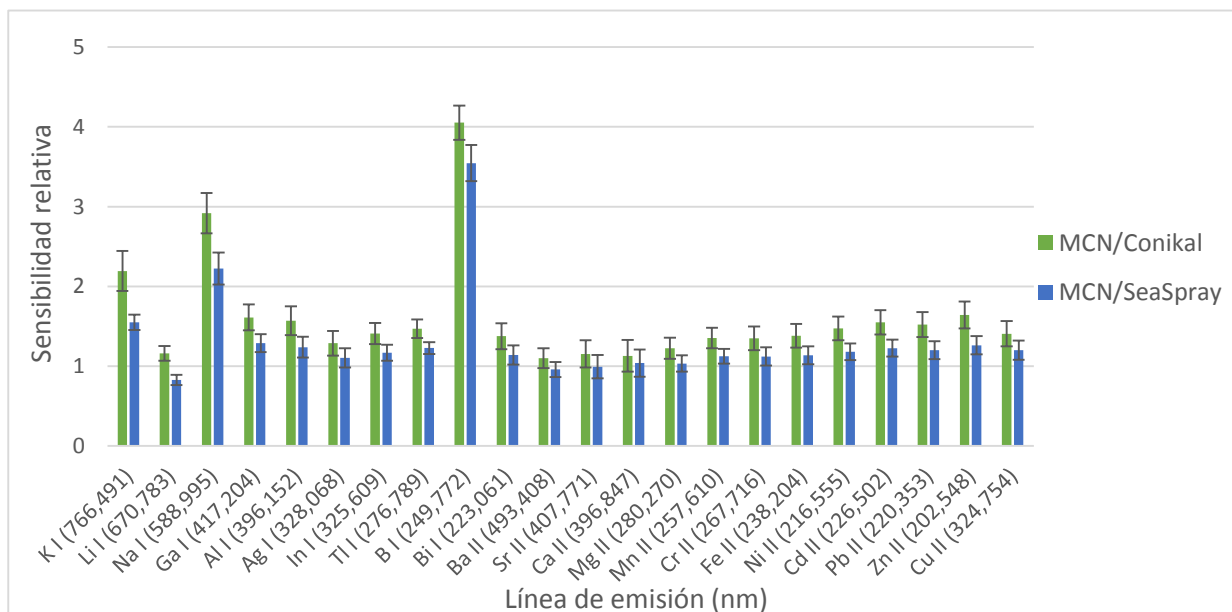


Figura 20: Sensibilidad relativa de las líneas de emisión en las condiciones óptimas de nebulización en ICP-OES.

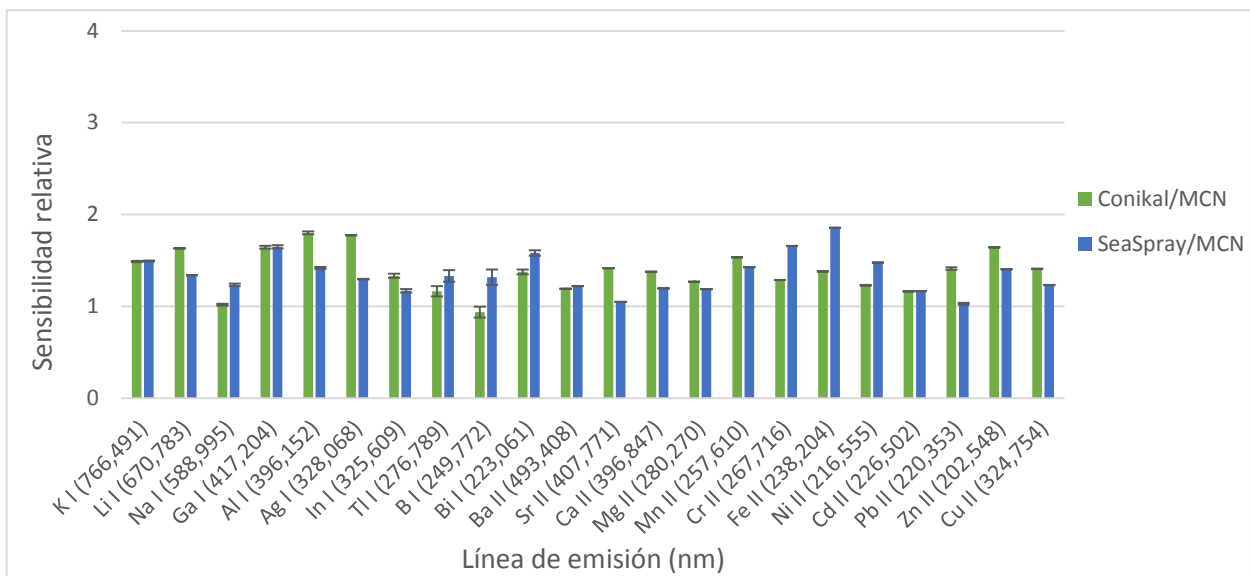


Figura 21: Límite de detección relativos de las líneas de emisión en las condiciones óptimas de nebulización en ICP-OES.

4.6. Evaluación de los parámetros analíticos de calidad en MP-AES

Las sensibilidades obtenidas con cada uno de los nebulizadores y líneas de emisión estudiadas en MP-AES se muestran en la Figura 22. El comportamiento observado para el LOD se muestra en la Figura 23. Los comportamientos observados tanto para la sensibilidad relativa como para el LOD con el nebulizador multiconducto, al igual que los observados en ICP-OES, proporciona mejores resultados que los dos sistemas de nebulización comerciales.

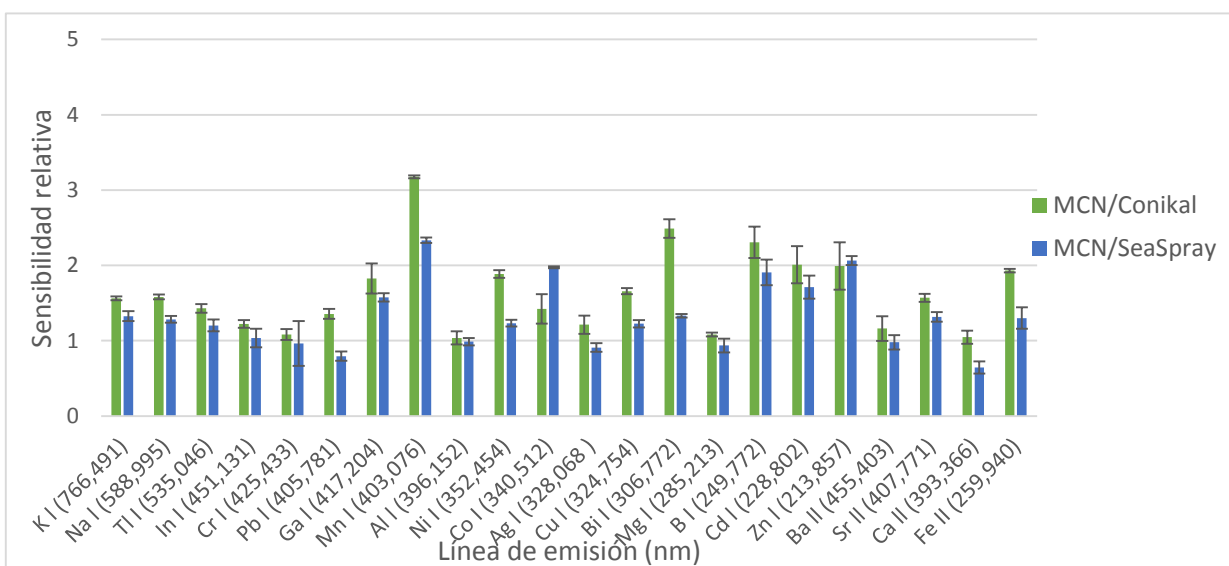


Figura 22: Sensibilidad relativa de las líneas de emisión con diferentes nebulizadores, en las condiciones óptimas de nebulización en MP-AES.

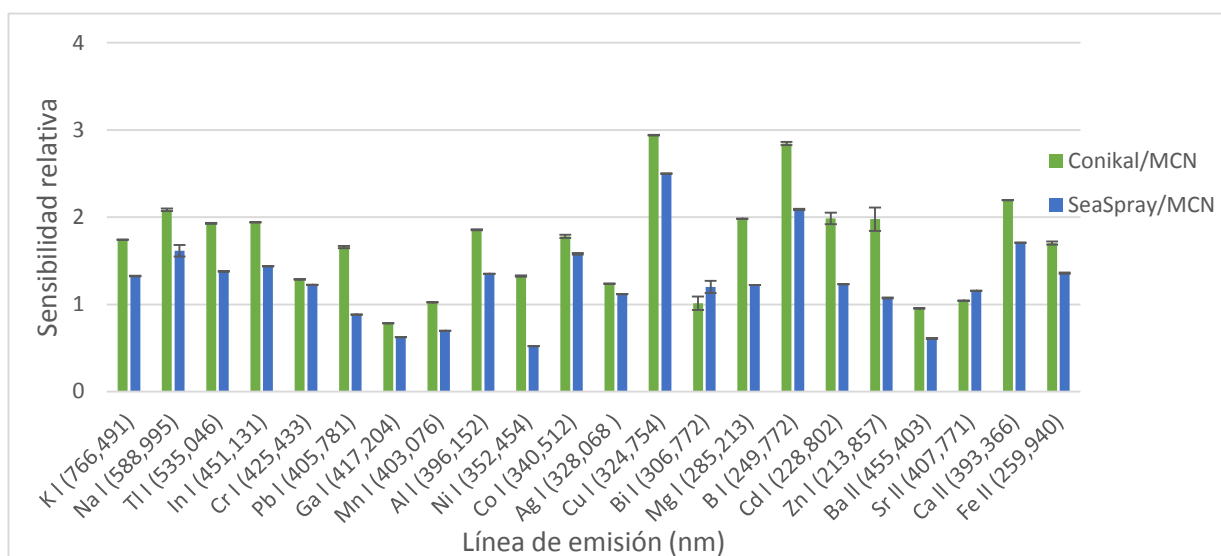


Figura 23: Límite de detección relativos de las líneas de emisión en las condiciones óptimas de nebulización en MP-AES.

4.7. Estudio de aplicabilidad: Evaluación de metodologías de calibración en línea y generación de vapor químico en línea.

Los resultados obtenidos en el estudio sobre la reducción del efecto de matriz mediante las diferentes metodologías de calibración se resumen en la **Tabla 6**. La matriz estaba constituida por una disolución de $2,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de Mn en un 1% de NaCl.

Tabla 6: Valores de recuperación mediante diferentes métodos de calibración.

Línea de emisión (nm)	Recuperación (%) en ICP-OES		
	Calibración Externa ^a	Calibración on-line mediante adición estándar ^b	Calibración On-line mediante patrón interno ^a
MnII (257,610)	64±6	100±17	102,9±1,2

^aLa incertidumbre se calcula como la desviación estándar de la concentración interpolada.

^bLa incertidumbre se calcula como la desviación estándar de la concentración extrapolada.

Por tanto, se puede observar que la calibración externa proporciona un valor de recuperación muy bajo, debido a los importantes efectos de matriz que muestra la disolución investigada. La utilización de las metodologías de calibración en línea corrige totalmente los efectos de matriz de la muestra investigada.

Finalmente se ha investigado la posibilidad de realizar la generación de vapor químico en línea utilizando el mismo nebulizador. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 24**.

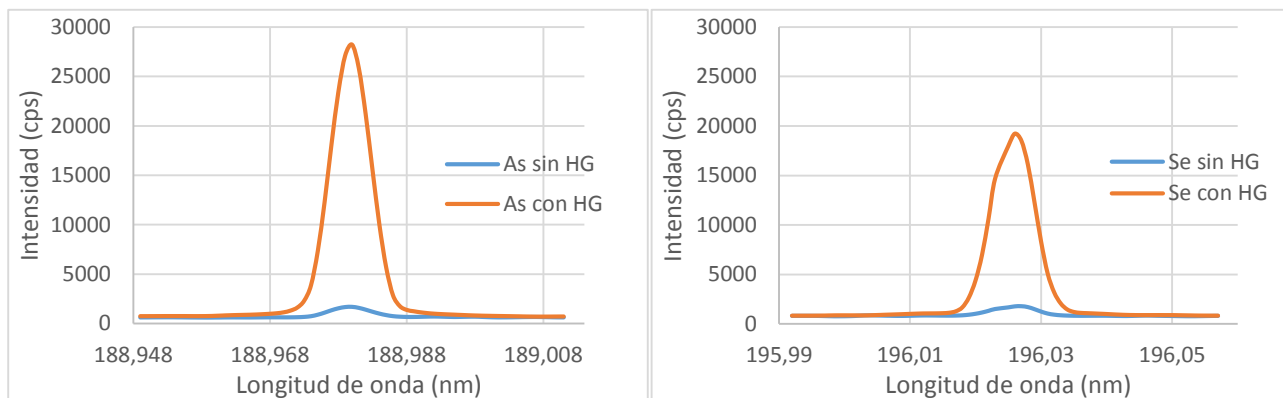


Figura 24: Representación de la señal obtenida para la generación de hidruros para el A) As y el B) Se.

Tanto en la **Figura 24A** como en la **24B**, se puede observar el aumento de la señal de emisión de las líneas de As y Se, respectivamente, al aplicar el procedimiento de generación de hidruros en línea (i.e., Hydride Generation, HG) con respecto a la señal de emisión de las mismas líneas, pero sin haber aplicado la HG.

Con respecto al Hg, con el cual se ha empleado la técnica de vapor frío (i.e, Cold Vapor, CV), los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 25**. En esta figura se puede observar el importante aumento de la señal de emisión de la línea de Hg al aplicar el procedimiento de CV en línea, con respecto a la señal obtenida sin aplicar dicha modalidad de introducción de la muestra.

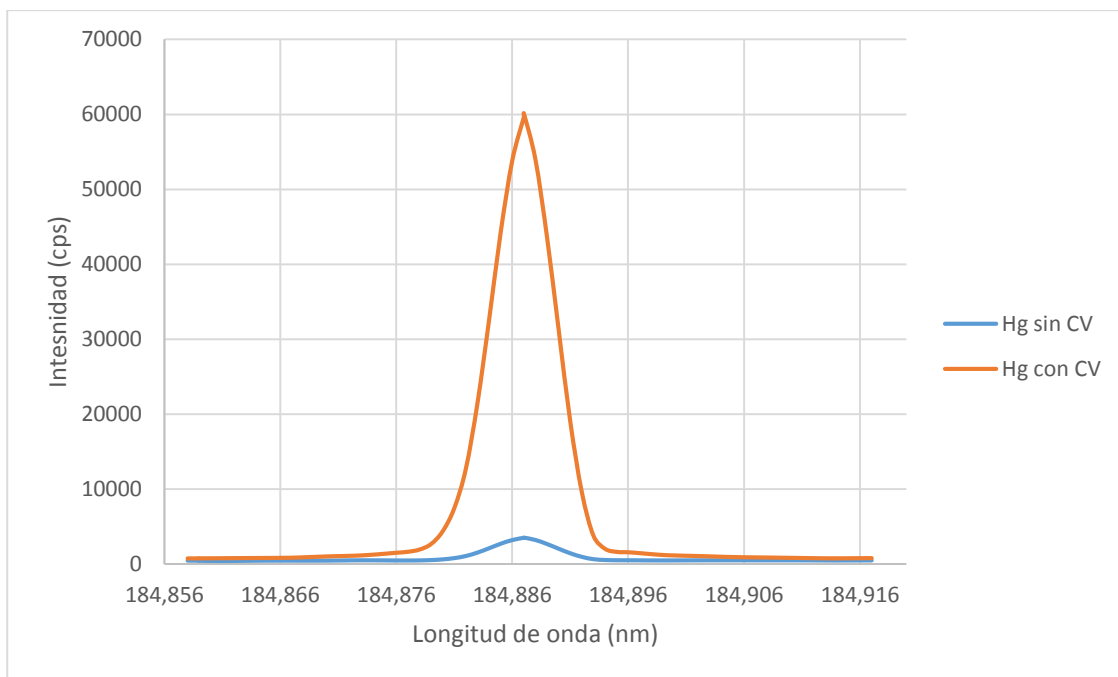


Figura 25: Representación de la señal obtenida mediante la técnica de vapor frío para el Hg.

CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

El nuevo nebulizador multiconducto se ha construido satisfactoriamente de una forma simple, sencilla y utilizando materiales económicos y disponibles en cualquier laboratorio analítico.

Los aerosoles generados mediante el nuevo nebulizador han sido detalladamente caracterizados y de dicho estudio se han obtenido las mejores condiciones de operación para las técnicas de MP-AES e ICP-OES. Dichas condiciones: $Q_g=0,7$ L·min⁻¹ y $Q_l=200$ μL·min⁻¹.

El nuevo nebulizador ha mostrado, tanto en ICP-OES como en MP-AES, un mejor comportamiento analítico que los nebulizadores neumáticos comerciales usados como referencia.

Por último, se ha evaluado con éxito su capacidad analítica (i.e., eliminación de efectos de matriz, aumento de la sensibilidad) mediante metodologías de calibración en línea y generación de especies volátiles en línea.

REFERENCIAS

6. REFERENCIAS

- [1] L. Edbon, E.H. Evans, A. Fisher y S.J. Hill, "Plasma atomic emission spectrometry", en "An introduction to analytical atomic spectrometry", E.H. Evans (ed.), Jhon Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1998, Cap. 4, 73-113.
- [2] A.H. Lefebvre, "General considerations", en "Atomization and Sprays", S. Tamburrino y M. Prescott (ed.), Hemisphere Publishing Corporation, 1989, 105-154.
- [3] J.L. Todolí, J. Mora, V. Hernandis y A. Canals, "Sistemas de introducción de muestras líquidas en espectrometría atómica", Universidad de Alicante, 1996.
- [4] B.L. Sharp, "Pneumatic Nebulisers and Spray Chambers for Inductively Coupled Plasma Spectrometry. A Review. Part 1. Nebulisers", *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **3**, 613-652.
- [5] J.C. Ivaldi y W. Slavin, "Cross-Flow Nebulizers and Testing Procedures for Inductively Coupled Plasma Nebulizers", *J. Anal. At. Spectrom.*, 1990, **5**, 539-364.
- [6] E.G. Yanes y 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*, 2005, **60**, 555-591.
- [7] A.M. Gañán-Calvo y J.M. Gordillo, "Perfectly monodisperse microbubbling by capillary flow focusing", *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **87**, 274501.
- [8] *OneNeb*® división de *Ingeniatic Tecnológicas S. L.*, [http:// www.oneneb.com/](http://www.oneneb.com/), (último acceso: 27 Mayo 2016).
- [9] B. Almagro, "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)", Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología, Universidad de Alicante, 2008.
- [10] J. Rosell-Llompart y A.M. Gañán-Calvo, "Turbulence in Pneumatic Flow Focusing and Flow Blurring Regimes", *Phys. Rev. E*, 2008, **77**, 036321.
- [11] A.M. Gañán-Calvo, "Enhanced liquid atomization: From flow-focusing to flow-blurring", *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**, 214101 (214101(1)-214101(3)).
- [12] B. Almagro, A.M. Gañán-Calvo y A. Canals, "Preliminary characterization and fundamental properties of aerosols generated by a flow focusing pneumatic nebulizer", *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, **19**, 1340-1346

- [13] V. Huxter, J. Hamier y E.D. Salin, "Tandem calibration methodology: dual nebulizer sample introduction for ICP-MS", *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, **18**, 71-75.
- [14] L.R. Gómez, G.D. Márquez y J.R. Chirinos, "Dual nebulizer sample introduction system for simultaneous determination of volatile elemental hydrides and other elements", *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, **386**, 188-195.
- [15] D. Maldonado, J. Chirinos, Z. Benzo, C. Gómez y E. Marcano, "Analytical evaluation of a dual micronebulizer sample introduction system for inductively coupled plasma spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, **21**, 743-749.
- [16] M.A. Aguirre, N. Kovachev, B. Almagro, M. Hidalgo y A. Canals, "Compensation for Matrix Effects on ICP-OES by On-Line Calibration Methods Using a New Multinebulizer Based on Flow Blurring[®] Technology", *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, **25**, 1724-1732.
- [17] N. Kovachev, B. Almagro, M.A. Aguirre, M. Hidalgo, A.M. Gañán-Calvo y A. Canals, "Development and Characterization of a Flow Focusing Multi Nebulization System for Sample Introduction in ICP-Based Spectrometric Techniques". *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, **24**, 1213-1221.
- [18] C.D. Pereira, M.A. Aguirre, J.A. Nóbrega, M. Hidalgo y A. Canals, "Correction of Matrix Effects for As and Se in ICP-OES Using a Flow Blurring[®] Multiple Nebulizer", *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, **27**, 2132-2137.
- [19] M.A. Aguirre, N. Kovachev, M. Hidalgo, A. Canals, "Analysis of Biodiesel and Oil Samples by On-Line Calibration Using a Flow Blurring[®] Multinebulizer in ICP-OES Without Oxygen Addition", *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, **27**, 2102-2110.
- [20] M.A. Aguirre, L.L. Fialho, J.A. Nóbrega, M. Hidalgo y A. Canals, Compensation of Inorganic Acid Interferences in ICP-OES and ICP-MS Using a Flow Blurring[®] Multinebulizer, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, **29**, 1218-1227.
- [21] N. Carrión, M. Murillo, E. Montiel, D. Díaz, "Development of a Direct Hydride Generation Nebulizer for the Determination of Selenium by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry", *Spectrochim. Acta, Part B*, 2003, **58**, 1375-1389.
- [22] T. Zoltan, Z. Benzo, M. Murillo, E. Marcano, C. Gómez, J. Salas y M. Quintal, "Performance of a New Nebulizer System for Simultaneous Determination of Sb, Sn (Hydride Generation), V, and Zn by ICP-OES", *Anal.*

Bioanal. Chem., 2005, **382**, 1419-1430.

[23] M. Bauer y J.A.C. Broekaert, "The Use of Dual-Channel Simultaneous Pneumatic Nebulization of Two Non-Miscible Solutions for the Analysis of Organic Media Using Aqueous Calibration Solutions Applied to Elemental Determinations in Oils by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, **23**, 479-486.

[24] A. Canals, M. Hidalgo, N. Kovachev y M. A. Aguirre, "Nebulizador multiconducto, uso de dicho nebulizador y método para la nebulización de dos o más líquidos", Patente No. ES 2529965 B2, 4 diciembre 2014.

[25] J.M. Montanero, A.M. Gañán-Calvo, A.J. Acero y E.J. Vega, "Micrometer glass nozzles for flow focusing". *J. Micromech. Microeng.*, 2010, **20**, 075035.

[26] TSI, "Operations manual. Phase Doppler Particle Analyzer (PDPA)/Laser Doppler Velocimeter (LDV)", 2001.

[27] J.A. McLean, M.G. Minnich, L.A. Iacone, H. Liu y A. Montaser, "Nebulizers diagnostics: fundamental parameters, challenges, and techniques on the horizon", *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 829-842.

[28] A. Montaser, M.G. Minnich, H. Liu, A.G.T. Gustavsson y R.F. Browner, "Fundamental aspects of sample introduction in ICP spectrometry", en "Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", A. Montaser (Ed.), Wiley-VCH, 1998, Cap. 5, 335-420.

[29] R.F. Browner, A.W. Boorn y D.D. Smith, "Aerosol transport model of atomic spectrometry", *Anal. Chem.*, 1982, **54**, 1411-1219.

[30] W.C. Hinds, "Acceleration and curvilinear particle motion", en "Aerosol technology, properties, behavior, and measurement of airborne particles", Wiley, New York, 1982, Cap. 5, 104-126.

[31] D.D. Smith y R.F. Browner, "Measurement of aerosol transport efficiency in atomic spectrometry", *Anal. Chem.*, 1982, **54**, 533-537.

[32] J.L. Todolí, J. Mora, V. Hernandis y A. Canals, "Fundamentos", en "Sistemas de introducción de muestras líquidas en espectrometría atómica", Universidad de Alicante, 1996, Cap. 1.

[33] C.B. Boss y 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, 1-3.

[34] W.C. Hinds, "Condensation and Evaporation", en "Aerosol Technology.

Properties, behaviour and measurement of airborne particles”, Wiley, New York, 1982), Cap. 13, 249-301.

[35] A. Canals, V. Hernández y R.F. Browner, “Evolution of drop distributions for pneumatically generated aerosols in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry”, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1990, **45**, 591-601.

[36] A. Canals, V. Hernández y R.F. Browner, “Experimental evaluation of the Nukiyama-Tanasawa equation for pneumatic nebulizers used in plasma atomic emission spectrometry”, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1990, **5**, 61-66.

[37] J.W. Novak y R.F. Browner, “Characterization of droplet sprays produced by pneumatic nebulizers”, *Anal. Chem.*, 1980, **52**, 792-798.

[38] M.A. Tarr, G. Zhu y R.F. Browner, “Fundamental aerosol studies with an Ultrasonic Nebulizer”, *Appl. Spectrosc*, 1991, **45**, 1424-1432.

[39] J.L. Todolí, V. Hernández, A. Canals y 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.*, 1999, **14**, 1289-1295.

[40] J. Mora, A. Canals y V. Hernández, “Behaviour of the thermospray nebulizer as a system for the introduction of organic solutions in flame atomic absorption spectrometry”, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1996, **51**, 1535-1549.

[41] L. Bordera, J.L. Todolí, J. Mora, A. Canals y V. Hernández, “A microwave powered thermospray nebulizer for liquid sample introduction in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry”, *Anal. Chem.*, 1997, **69**, 3578-3586.