



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

**Esta tesis doctoral contiene un índice que enlaza a cada uno de los capítulos de la misma.**

**Existen asimismo botones de retorno al índice al principio y final de cada uno de los capítulos.**

**[Ir directamente al índice](#)**

**Para una correcta visualización del texto es necesaria la versión de [Adobe Acrobat Reader 7.0](#) o posteriores**

**Aquesta tesi doctoral conté un índex que enllaça a cadascun dels capítols. Existeixen així mateix botons de retorn a l'índex al principi i final de cadascun dels capítols .**

**[Anar directament a l'índex](#)**

**Per a una correcta visualització del text és necessària la versió d' [Adobe Acrobat Reader 7.0](#) o posteriors.**



**Universidad de Alicante**  
Facultad de Ciencias

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

**EFFECTO DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS  
DEL DISOLVENTE SOBRE LA  
DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE GOTA, EL  
TRANSPORTE Y LA SEÑAL EN  
ESPECTROMETRÍA ATÓMICA CON  
NEBULIZACIÓN NEUMÁTICA Y TÉRMICA.**

*Memoria que para optar al Grado  
de Doctor en Ciencias Químicas,  
presenta  
JUAN MORA PASTOR*

*Alicante, Junio de 1994.*





UNIVERSIDAD DE ALICANTE

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Química Analítica

Apartado 99 - 03080 ALICANTE

Fax: 96 / 590 34 64



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

D. GUILLERMO LOPEZ CUETO, Director del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Alicante,

CERTIFICA: Que D. JUAN MORA PASTOR ha realizado, bajo la dirección de los Doctores D. ANTONIO CANALS HERNANDEZ y D. VICENTE HERNANDIS MARTINEZ, el trabajo bibliográfico y experimental correspondiente a la obtención del Grado de Doctor sobre el tema: *"Efecto de las propiedades físicas del disolvente sobre la distribución de tamaños de gota, el transporte y la señal en espectrometría atómica con nebulización neumática y térmica"*.

Alicante, 2 de Junio de 1994.

Fdo. Guillermo López Cueto.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

*Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a los Doctores D. Antonio Canals y D. Vicente Hernandis sin cuya inestimable dirección, consejos y ayuda no hubiera sido posible la realización del presente trabajo.*

*A D. José Luis Todolí, con quien he trabajado día a día, por el apoyo y colaboración que me ha prestado durante todo este tiempo. A D. Luis Bordera por su solidaridad y constantes muestras de ánimo. A Dña. Soledad Prats y D. Luis Gras por su apoyo en los momentos difíciles.*

*Al resto de compañeros del Departamento por sus muestras de interés.*

*Quiero también agradecer al Ministerio de Educación y Ciencia (Plan de Formación del Personal Investigador) la beca concedida para la realización del presente trabajo.*

*Por último, agradecer a la CICYT la financiación de éste trabajo a través de los Proyectos PB88-0288 y PB92-0336.*





Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

*A mis Padres.*

*A Mónica.*

*A Cristina.*



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## ***INDICES.***



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

INDICE GENERAL.

1. INTRODUCCION.

1.1.- Fenómenos de transporte en Espectrometría Atómica.	3
1.2.- Métodos de determinación de la eficiencia de transporte.	15
1.2.1.- Métodos indirectos.	17
1.2.1.1.- Método indirecto discontinuo.	17
1.2.1.2.- Método indirecto continuo.	18
1.2.2.- Métodos directos.	19
1.3.- Funciones de distribución de tamaños de gota (DTG) de un aerosol.	23
1.3.1.- Funciones matemáticas de una DTG.	26
1.3.1.1.- Distribución normal.	27
1.3.1.2.- Distribución log-normal.	28
1.3.2.- Funciones empíricas de una DTG.	30
1.3.2.1.- Distribución de Rosin-Rammler.	30
1.3.2.2.- Distribución de Nukiyama y Tanasawa.	31
1.3.2.3.- Distribución de límite superior.	32
1.4.- Parámetros de la DTG de un aerosol.	35
1.4.1.- Parámetros de posición de una DTG.	37
1.4.1.1.- Diámetros representativos.	38
1.4.1.2.- Diámetros medios.	38



1.4.2.-	Parámetros de amplitud de una DTG.	41
1.4.2.1.-	Desviación estándar.	41
1.4.2.2.-	Span.	42
1.5.-	Sistemas de medida de distribución de tamaños de gota en espectrometría atómica.	45
1.5.1.-	Métodos mecánicos.	50
1.5.1.1.-	Métodos microscópicos.	50
1.5.1.2.-	Métodos basados en las propiedades aerodinámicas de las gotas.	51
1.5.2.-	Métodos ópticos.	56
1.5.2.1.-	Métodos ópticos de imagen.	56
1.5.2.2.-	Métodos ópticos de no imagen.	56
1.5.3.-	Métodos eléctricos.	58
1.5.3.1.-	Método de electromovilidad diferencial.	58
1.6.-	Descripción del funcionamiento del medidor de tamaños de partícula "Malvern Particle Sizer".	63
	Bibliografía	73
2.	ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.	79
2.1.-	Sistemas de nebulización en Espectrometría Atómica.	81
2.1.1.-	Nebulización neumática.	86
2.1.1.1.-	Mecanismo de nebulización.	86
2.1.1.2.-	Tipos de nebulizadores neumáticos.	100
2.1.2.-	Nebulización térmica.	108



2.2.- Efecto de las propiedades físicas y naturaleza del disolvente en Espectrometría Atómica.	123
2.2.1.- Efecto de las propiedades físicas del disolvente sobre el caudal de aspiración de muestra líquida.	126
2.2.2.- Efecto de las propiedades físicas del disolvente sobre las características del aerosol primario.	128
2.2.3.- Efecto de las propiedades físicas del disolvente sobre la evolución del aerosol y su transporte a la célula de atomización.	131
2.2.4.- Efecto de la naturaleza del disolvente sobre la señal analítica.	135
 Bibliografía	 141
 3. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.	 153
 4. EXPERIMENTAL.	 157
4.1.- Reactivos.	159
4.2.- Nebulizadores.	163
4.2.1.- Nebulizador neumático.	165
4.2.2.- Nebulizador térmico.	166
4.3.- Medida de las distribuciones de tamaños de gota (DTG).	171
4.3.1.- DTG del aerosol primario.	173



4.3.1.1.- Nebulizador neumático.	174
4.3.1.2.- Nebulizador térmico.	175
4.3.2.- DTG del aerosol terciario.	176
4.4.- Cálculo de la fracción de disolvente evaporada por el termonebulizador.	177
4.5.- Determinación de las eficiencias de transporte.	181
4.5.1.- Nebulizador neumático.	183
4.5.2.- Nebulizador térmico.	185
4.6.- Determinación de la Absorbancia en FAAS.	189
4.6.1.- Nebulizador neumático.	191
4.6.2.- Nebulizador térmico.	192
Bibliografía.	193
5. RESULTADOS Y DISCUSION.	195
5.1.- Nebulizador neumático.	197
5.1.1.- Disolventes puros.	201
5.1.1.1.- Distribución de tamaños de gota del aerosol primario.	202
5.1.1.2.- Transporte.	209
5.1.1.3.- Señal analítica.	216
5.1.2.- Mezclas metanol + agua.	218
5.1.2.1.- Distribución de tamaños de gota del aerosol primario.	219
5.1.2.2.- Transporte	223
5.1.2.3.- Señal analítica.	225
5.2.- Nebulizador térmico.	227



5.2.1.- Estudios fundamentales sobre nebulización térmica.	231
5.2.1.1.- Efecto de la temperatura de control y del caudal de aporte de muestra.	232
5.2.1.2.- Efecto del diámetro interno del capilar.	236
5.2.1.3.- Efecto de la naturaleza del disolvente.	240
5.2.2.- Distribución de tamaños de gotas.	246
5.2.2.1.- Aerosol primario.	246
Efecto de la temperatura de control y del caudal de aporte de muestra.	246
Efecto del diámetro interno del capilar.	260
Efecto de la naturaleza del disolvente.	266
5.2.2.2.- Aerosol terciario.	276
Efecto de la temperatura de control y del caudal de aporte de muestra.	276
Efecto de la naturaleza del disolvente.	280
5.2.3.- Transporte.	282
5.2.3.1.- Transporte de disolvente a la célula de atomización.	282
Efecto de la temperatura de control y del caudal de aporte de muestra.	283
Efecto del diámetro interno del capilar.	287
Efecto de la naturaleza del disolvente.	290
5.2.3.2.- Transporte de analito a la célula de atomización.	294
Efecto de la temperatura de control y del caudal de aporte de muestra.	294
Efecto del diámetro interno del capilar.	297



Efecto de la naturaleza del disolvente.	298
5.2.4.- Señal analítica.	301
Efecto de la temperatura de control y del caudal de aporte de muestra.	301
Efecto del diámetro interno del capilar.	308
Efecto de la naturaleza del disolvente.	309
Bibliografía.	327
6.- CONCLUSIONES.	331
7.- FUTURAS INVESTIGACIONES SOBRE NEBULIZACION TERMICA.	337





## INDICE DE FIGURAS.

### 1.- INTRODUCCION.

<b>Figura 1.1.</b> <i>Procesos a los que se ve sometido un aerosol desde que es generado hasta que alcanza la célula de atomización.</i>	10
<b>Figura 1.2.</b> <i>Representación de las distribuciones. (a) en número; (b) en masa.</i>	29
<b>Figura 1.3.</b> <i>Principio de operación de la cascada de impactores.</i>	52
<b>Figura 1.4.</b> <i>Esquema de una cascada de impactores tipo Andersen.</i>	53
<b>Figura 1.5.</b> <i>Distribución de masas a lo largo de una cascada de impactores de 4 etapas.</i>	54
<b>Figura 1.6.</b> <i>Esquema del sistema medidor de partículas por electromovilidad diferencial.</i>	59
<b>Figura 1.7.</b> <i>Montaje experimental básico para el medidor de tamaños de partículas basado en la difracción Fraunhofer de la luz láser.</i>	66
<b>Figura 1.8.</b> <i>Esquema del detector.</i>	66
<b>Figura 1.9.</b> <i>Angulos de difracción de la luz según el tamaño de las partículas.</i>	69



**Figura 1.10.** *Diversas formas de mostrar la DTG. (1) Histograma; (2) en forma acumulada por debajo de un diámetro; (3) en forma acumulada por encima de un determinado diámetro.*

71

## 2.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.

- Figura 2.1.** *Mecanismo de formación del aerosol mediante el modelo de oscilación de ligamentos.* 94
- Figura 2.2.** *Modelo de generación del aerosol mediante laminado de superficie de la corriente líquida.* 94
- Figura 2.3.** *Variación del diámetro medio de Sauter en función de la tensión superficial, para varios caudales máxicos de líquido.* 96
- Figura 2.4.** *Variación del diámetro medio de Sauter en función de la viscosidad del disolvente, para varias velocidades de gas.* 97
- Figura 2.5.** *Variación del diámetro medio de Sauter en función de la densidad del disolvente, para diferentes velocidades del gas.* 98
- Figura 2.6.** *Esquema del nebulizador neumático concéntrico regulable.* 102
- Figura 2.7.** *Nebulizador neumático concéntrico de vidrio tipo Meinhard.* 103
- Figura 2.8.** *Diseños de nebulizadores neumáticos concéntricos tipo Meinhard.* 104



<b>Figura 2.9.</b> <i>Nebulizador neumático de flujo cruzado.</i>	105
<b>Figura 2.10.</b> <i>Nebulizador original de Babington.</i>	106
<b>Figura 2.11.</b> <i>Nebulizador tipo Babington de surco en V.</i>	108
<b>Figura 2.12.</b> <i>Mecanismo de producción de iones mediante nebulización térmica.</i>	111
<b>Figura 2.13.</b> <i>Procesos de vaporización que tienen lugar en el interior del termonebulizador.</i>	113
<b>Figura 2.14.</b> <i>Variación de la señal analítica en función de la viscosidad del disolvente.</i>	127
<b>Figura 2.15.</b> <i>Curvas de evaporación teórica para agua y metanol.</i>	133
<b>Figura 2.16.</b> <i>Variación de la temperatura de la llama en función del caudal de acetileno, para diferentes mezclas de disolvente orgánico-agua.</i>	136
<b>Figura 2.17.</b> <i>Efecto de la naturaleza y número de átomos del disolvente sobre la absorbancia del zinc.</i>	138

#### 4.- EXPERIMENTAL.

<b>Figura 4.1.</b> <i>Esquema del nebulizador neumático concéntrico regulable.</i>	165
<b>Figura 4.2.</b> <i>Dispositivo experimental básico del termonebulizador utilizado.</i>	167
<b>Figura 4.3.</b> <i>Esquema de la fuente de alimentación del termonebulizador.</i>	168



- Figura 4.4.** *Dispositivo experimental utilizado para la medida de las DTG del aerosol generado por el nebulizador neumático.* 174
- Figura 4.5.** *Dispositivo experimental utilizado para la medida de las DTG del aerosol generado por el nebulizador térmico.* 175
- Figura 4.6.** *Dispositivo utilizado para la determinación de las eficiencias de transporte mediante un método indirecto discontinuo.* 184
- Figura 4.7.** *Dispositivo experimental utilizado para las medidas de transporte en FAAS mediante el método indirecto continuo.* 186

## 5.- RESULTADOS Y DISCUSION.

- Figura 5.1.** *Curva de distribución de tamaño de gotas obtenida con benzaldehido.* 202
- Figura 5.2.** *Curvas de distribución acumulada de tamaño de gota obtenidas para diferentes disolventes.* 208
- Figura 5.3.** *Variación del  $D_{50}$  en función de  $X$  para disolventes puros.* 210
- Figura 5.4.** *Variación del  $D_{50}$  en función de  $\sigma$  y de  $\eta$  para disolventes puros.* 211
- Figura 5.5.** *Curvas ideales de distribución para el disolvente y para el analito.* 213



<b>Figura 5.6.</b> <i>Curvas de distribución acumulada de tamaños de gota en las que se muestra el efecto de diferentes valores del Span sobre <math>V_{3.0}</math>.</i>	215
<b>Figura 5.7.</b> <i>Variación del <math>D_{50}</math> en función de <math>X</math> para las mezclas metanol + agua (<math>v + v</math>) estudiadas.</i>	221
<b>Figura 5.8.</b> <i>Variación del <math>D_{50}</math> en función de <math>\sigma</math> y <math>\eta</math> para las mezclas metanol + agua (<math>v + v</math>) estudiadas.</i>	222
<b>Figura 5.9.</b> <i>Efecto de la temperatura de control del termonebulizador sobre la fracción de disolvente evaporado para diferentes <math>Q_1</math>.</i>	234
<b>Figura 5.10.</b> <i>Variación de <math>F_v</math> en función de <math>T</math> para cada uno de los termonebulizadores estudiados.</i>	239
<b>Figura 5.11.</b> <i>Variación de <math>F_v</math> con <math>T</math>, para cada uno de los disolventes estudiados.</i>	243
<b>Figura 5.12.</b> <i>Variación de <math>CV</math> en función de <math>T</math>, para los diferentes <math>Q_1</math> estudiados.</i>	247
<b>Figura 5.13.</b> <i>Variación del <math>D_{50}</math> de la DTG primaria con <math>T</math>, para los diferentes <math>Q_1</math> estudiados.</i>	249
<b>Figura 5.14.</b> <i>Variación de <math>B</math> en función del diámetro de las gotas, para diferentes <math>T</math> y disolventes.</i>	254
<b>Figura 5.15.</b> <i>Variación de <math>B</math> en función del diámetro de las gotas, para diferentes <math>T</math> y disolventes.</i>	255
<b>Figura 5.16.</b> <i>Variación de <math>B</math> en función del diámetro de las gotas, para las cetonas.</i>	256
<b>Figura 5.17.</b> <i>Variación de <math>B</math> en función del diámetro de las gotas sin eliminar las lecturas de energía de los cinco anillos más internos del detector, y eliminando estas lecturas.</i>	259



- Figura 5.18.** Variación de  $V_{1.2}$  con  $T$ , para los tres termonebulizadores y  $Q_1$  estudiados. 261
- Figura 5.19.** Variación de  $V_{1.2}$  con  $T$ , para los diferentes termonebulizadores y disolventes estudiados. 263
- Figura 5.20.** Variación de  $V_{1.2}$  con  $T$ , para los tres termonebulizadores y las cetonas estudiadas. 264
- Figura 5.21.** Variación de la presión aplicada por la bomba de HPLC con  $T$  para cada uno de los termonebulizadores y  $Q_1$  estudiados. 265
- Figura 5.22.** Variación del  $D_{50}$  con  $F_v$ . A, agua; B, etanol y, C, MIBK. 269
- Figura 5.23.** Variación del  $D_{50}$  con  $F_v$ . A, 1-butanol; B, acetona; C, metanol. 274
- Figura 5.24.** Variación de  $B$  en función del diámetro de las gotas del aerosol terciario para diferentes  $T$ . 277
- Figura 5.25.** Variación de  $B$  en función del diámetro de las gotas para diferentes  $Q_1$  y  $T$ . 279
- Figura 5.26.** Variación de  $S_{tot}$  en función de  $T$  para diferentes  $Q_1$ . 284
- Figura 5.27.** Variación de  $E_s$  en función de  $T$  para diferentes  $Q_1$ . 286
- Figura 5.28.** Variación de  $S_{tot}$  en función de  $T$ , para diferentes termonebulizadores. 287
- Figura 5.29.** Variación de  $S_{tot}$  en función de  $Q_1$  para diferentes termonebulizadores. 288
- Figura 5.30.** Variación de  $S_{tot}$  en función de  $F_v$  para cada uno de los disolventes estudiados. 291

<b>Figura 5.31.</b>	<i>Variación de <math>S_{\text{tot}}</math> con <math>F_v</math> para todos los disolventes estudiados y diferentes <math>Q_1</math>.</i>	293
<b>Figura 5.32.</b>	<i>Variación de <math>W_{\text{tot}}</math> con <math>T</math> para diferentes <math>Q_1</math>.</i>	295
<b>Figura 5.33.</b>	<i>Variación de <math>W_{\text{tot}}</math> con <math>F_v</math> para todos los disolventes y <math>Q_1</math> estudiados.</i>	299
<b>Figura 5.34.</b>	<i>Variación de la absorbancia relativa con <math>T</math>, para diferentes <math>Q_1</math>.</i>	302
<b>Figura 5.35.</b>	<i>Estudio de la retención de analito en el interior del capilar.</i>	304
<b>Figura 5.36.</b>	<i>Efecto de <math>T</math> sobre STS, para diferentes <math>Q_1</math>.</i>	306
<b>Figura 5.37.</b>	<i>Variación de la absorbancia relativa con <math>Q_1</math>, para los tres termonebulizadores estudiados.</i>	308
<b>Figura 5.38.</b>	<i>Variación de la señal relativa (absorbancia) con <math>T</math>, para diferentes <math>Q_1</math> y alcoholes utilizados.</i>	310
<b>Figura 5.39.</b>	<i>Variación de la señal relativa (absorbancia) con <math>T</math>, para diferentes <math>Q_1</math> y cetonas estudiadas.</i>	311
<b>Figura 5.40.</b>	<i>Variación de la señal relativa (absorbancia) con el caudal de acetileno, para diferentes <math>T</math>.</i>	316
<b>Figura 5.41.</b>	<i>Variación de la señal relativa (absorbancia) con <math>T</math>, para diferentes <math>Q_1</math>.</i>	317
<b>Figura 5.42.</b>	<i>Variación de la señal relativa (absorbancia) con <math>T</math> para diferentes caudales de acetileno y disolventes (alcoholes).</i>	319
<b>Figura 5.43.</b>	<i>Variación de la señal relativa (absorbancia) en función de <math>T</math> para diferentes caudales de acetileno y cetonas.</i>	320
<b>Figura 5.44.</b>	<i>Efecto de <math>T</math> sobre la señal de absorbancia y el STS para etanol y MIBK.</i>	322



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## INDICE DE TABLAS.

### 1.- INTRODUCCION.

<i>Tabla 1.I. Hoja de resultados de la DTG proporcionada por el medidor de tamaño de partícula.</i>	70
---	----

### 2.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.

<i>Tabla 2.I. Resumen de las características de los diferentes vaporizadores térmicos.</i>	110
<i>Tabla 2.II. Límites de detección y pendientes de las curvas de calibrado.</i>	119
<i>Tabla 2.III. Comparación entre los límites de detección obtenidos con un termonebulizador, un nebulizador neumático y uno ultrasónico.</i>	119

### 4.- EXPERIMENTAL.

<i>Tabla 4.I. Diámetros internos de los tres termonebulizadores utilizados.</i>	169
<i>Tabla 4.II. Condiciones de medida de la DTG del aerosol primario utilizadas con el nebulizador neumático.</i>	174





<b>Tabla 4.III.</b> <i>Condiciones de medida de la DTG del aerosol primario utilizadas con el termonebulizador.</i>	175
<b>Tabla 4.IV.</b> <i>Condiciones de medida de la DTG del aerosol terciario utilizadas con el termonebulizador.</i>	176
<b>Tabla 4.V.</b> <i>Condiciones instrumentales utilizadas para la medida de absorbancia en FAAS con el nebulizador neumático concéntrico regulable.</i>	191
<b>Tabla 4.VI.</b> <i>Condiciones instrumentales utilizadas para la medida de absorbancia en FAAS con el termonebulizador.</i>	192

## 5.- RESULTADOS Y DISCUSION.

<b>Tabla 5.I.</b> <i>Propiedades físicas de los disolventes puros estudiados con el nebulizador neumático.</i>	201
<b>Tabla 5.II.</b> <i>Parámetros de las DTG primarias obtenidas con el nebulizador neumático y los disolventes puros estudiados.</i>	204
<b>Tabla 5.III.</b> <i>Parámetros del transporte y señal analítica, obtenidos con el nebulizador neumático y los diferentes disolventes estudiados.</i>	214
<b>Tabla 5.IV.</b> <i>Propiedades físicas de las mezclas metanol + agua (v + v) utilizadas.</i>	218
<b>Tabla 5.V.</b> <i>Parámetros de la DTG primarias obtenidas con las diferentes mezclas metanol + agua (v + v) estudiadas.</i>	219



<b>Tabla 5.VI.</b> <i>Parámetros del transporte y señal analítica, obtenidos para las diferentes mezclas metanol + agua (v + v) estudiadas.</i>	224
<b>Tabla 5.VII.</b> <i>Resistencia térmica relativa (<math>R_{t\text{rel}}</math>) de cada uno de los termonebulizadores estudiados.</i>	237
<b>Tabla 5.VIII.</b> <i>Valores de temperatura de ebullición, calor específico y entalpía de vaporización de cada uno de los disolventes estudiados.</i>	241
<b>Tabla 5.IX.</b> <i>Valores de la potencia por unidad de caudal líquido necesario para evaporar una determinada fracción líquida para cada uno de los disolventes estudiados.</i>	242
<b>Tabla 5.X.</b> <i>Valores de conductividad térmica de cada uno de los disolventes estudiados.</i>	244
<b>Tabla 5.XI.</b> <i>Parámetros de las DTG primarias obtenidas usando agua como disolvente, a diferentes T y <math>Q_1</math>.</i>	250
<b>Tabla 5.XII.</b> <i>Volatilidad relativa de los disolventes utilizados.</i>	257
<b>Tabla 5.XIII.</b> <i>Parámetros de las DTG corregidas eliminando las lecturas de los cinco anillos más internos del detector, para agua a diferentes T.</i>	258
<b>Tabla 5.XIV.</b> <i>Propiedades físicas de los disolventes estudiados con el nebulizador térmico.</i>	267
<b>Tabla 5.XV.</b> <i>Parámetros de la DTG obtenidos con diferentes disolventes y <math>F_v</math>.</i>	271
<b>Tabla 5.XVI.</b> <i>Parámetros de las DTG del aerosol terciario obtenidos con diferentes disolventes y <math>F_v</math>.</i>	281



<b>Tabla 5.XVII.</b> <i>Efecto del diámetro interno del capilar sobre <math>S_{tot}</math>, para diferentes T.</i>	289
<b>Tabla 5.XVIII.</b> <i>Variación de <math>W_{tot}</math> y <math>E_n</math> en función de T, para cada uno de los disolventes estudiados.</i>	296
<b>Tabla 5.XIX.</b> <i>Efecto del diámetro interno del capilar sobre <math>W_{tot}</math>, para diferentes T.</i>	298
<b>Tabla 5.XX.</b> <i>Señal relativa de absorbancia obtenida para cada disolvente investigado, en sus mejores condiciones de T y <math>Q_1</math>.</i>	314
<b>Tabla 5.XXI.</b> <i>Efecto del caudal de acetileno sobre la absorbancia relativa, para cada uno de los disolventes estudiados.</i>	318
<b>Tabla 5.XXII.</b> <i>Valores de absorbancia, estabilidad de la señal a corto plazo y límites de detección, obtenidos para cada disolvente en sus condiciones óptimas de trabajo.</i>	324
<b>Tabla 5.XXIII.</b> <i>Límites de detección obtenidos en FAAS con un nebulizador neumático concéntrico (tipo Meinhard), y diferentes disolventes, en sus condiciones óptimas.</i>	326



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

# ***1. INTRODUCCION.***



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## ***1.1. Fenómenos de Transporte en Espectrometría Atómica.***

En Espectrometría Atómica las muestras en disolución suelen ser introducidas en la zona de medida, en forma de un aerosol, producido generalmente por un nebulizador neumático. En este tipo de nebulización, el aerosol se genera como consecuencia de la interacción entre una corriente líquida y una gaseosa a alta velocidad, teniendo lugar dicha interacción justo a la salida del nebulizador.

Aunque no se conocen con exactitud los mecanismos microscópicos de formación neumática de un aerosol, una aproximación macroscópica de los mismos podría ser que la corriente gaseosa transfiriera parte de su energía cinética a la corriente líquida formando finas películas en la superficie de la misma, hasta que llega un momento en que, debido a las fuerzas de tensión superficial del líquido, estas películas se separan de la masa líquida cerrándose sobre sí mismas, y dando lugar al conjunto de gotas que forman el aerosol<sup>1</sup>.

Al aerosol generado en el proceso de nebulización se le denomina *aerosol primario*, y la representación del porcentaje de una de sus propiedades (volumen, número, etc.) en función del diámetro de las gotas que lo forman, es lo que se conoce como *distribución de tamaño de gotas del aerosol primario* (p-DTG). La importancia de la DTG del aerosol primario radica en que la fracción de muestra aspirada que finalmente alcanzará la célula de atomización depende en gran medida de las características de esta distribución<sup>2</sup>.

El término *fenómenos de transporte* engloba al *conjunto de procesos que tienen lugar desde que la muestra es nebulizada hasta que alcanza la célula de atomización, y que actúan sobre el aerosol en el interior de la cámara de nebulización*. Todos ellos tienden a alterar las características del aerosol primario. Estos procesos modificadores

del aerosol actúan de muchas formas pero, en conjunto, tienden a eliminar las gotas de mayor tamaño, las cuales difícilmente serían vaporizadas y atomizadas en la célula de atomización. Además, el hecho de eliminar las gotas grandes del aerosol hace que aumente la precisión de la señal al reducirse el ruido<sup>3</sup>. En sentido contrario, todos estos fenómenos, excepto la evaporación, conducen a disminuciones en la eficiencia de transporte.

Justo en el momento en que se forma el aerosol primario comienza a actuar el proceso de la *evaporación* del disolvente. Este fenómeno ocurre ininterrumpidamente durante todo el camino que recorre el aerosol hasta llegar a la célula de atomización. La intensidad de la evaporación dependerá de las características del disolvente y de los gases utilizados, temperatura del medio, tamaño de las gotas, etc. Cresser y Browner<sup>4</sup>, han estudiado la variación del diámetro de una gota en función del tiempo, obteniendo la ecuación teórica:

$$d_t^3 = d_0^3 - E t \quad (1.1)$$

donde  $d_t$  es el diámetro de una gota a un tiempo  $t$ ,  $d_0$  el diámetro inicial de la gota, y  $E$  es el denominado factor de evaporación. El factor  $E$  representa la velocidad de pérdida de masa de una gota en evaporación y se puede expresar como:

$$E = 48 D_v M^2 p_m \sigma (\rho R T)^{-2} \quad (1.2)$$

siendo  $D_v$  el coeficiente de difusión del vapor del disolvente,  $M$  el peso molecular del disolvente,  $p_m$  la presión de saturación,  $\sigma$  la tensión superficial,  $\rho$  la densidad,  $R$  la constante de los gases y  $T$  la temperatura absoluta a la cual tiene lugar la evaporación.

El proceso de evaporación se producirá de forma continua hasta que el gas que contiene al aerosol esté saturado de disolvente.

En general, la evaporación tiene como efecto una disminución del tamaño medio de las gotas del aerosol, sin que se produzcan pérdidas de analito<sup>2</sup>. Dicha disminución es mayor para disolventes puros, ya que si existe alguna sal disuelta se produce una disminución de la presión de vapor<sup>4,5</sup>.

La pérdida de masa por evaporación es más importante en los primeros instantes de vida de las gotas. Esto es debido a varios factores<sup>6</sup>: (i) El gas que rodea a las gotas no está saturado todavía de vapor del disolvente; (ii) una vez que han salido del nebulizador, las gotas tienen más inercia que el gas que las circunda, por lo que la capa gaseosa que rodea a cada gota se va renovando continuamente. Este efecto desaparece una vez que las gotas del aerosol y el gas nebulizador han alcanzado la misma velocidad (velocidad terminal).

Por último hay que tener en cuenta que el fenómeno de la evaporación tiene un mayor efecto sobre las gotas pequeñas que sobre las grandes. Esto es debido fundamentalmente a dos razones: (i) la presión de vapor de un líquido aumenta al disminuir el radio de curvatura de su superficie, por lo que en las gotas pequeñas este efecto es más apreciable; (ii) la velocidad de evaporación es proporcional a la superficie en igualdad de las demás condiciones, por lo cual, es tanto más importante cuanto mayor sea la superficie, es decir, cuanto más pequeño sea el tamaño de la gota.

Inmediatamente después de la nebulización y paralelamente a la evaporación tiene lugar otro fenómeno por el cual se tiende a la formación de gotas mayores por fusión de gotas de menor tamaño, durante el camino hacia la célula de atomización. Este proceso, denominado *coalescencia*<sup>6,7</sup>, depende de la densidad del aerosol en la cámara de nebulización, ya que cuanto mayor es la cantidad de gotas por unidad de volumen, más importante es el efecto de coalescencia. Otro factor del que depende la intensidad de la coalescencia es la dispersión de diámetros de gota del aerosol, ya que cuanto mayor sea dicha dispersión, mayor será la intensidad con que tendrá lugar el fenómeno



de coalescencia.

Lógicamente, la coalescencia tendrá mayor significación en las zonas donde las velocidades de las gotas son muy diferentes entre sí y donde el número de gotas por unidad de volumen sea elevado. En estas condiciones la probabilidad de choque entre gotas será elevada. Estas circunstancias deben darse fundamentalmente cerca de la salida del nebulizador. Al salir del nebulizador, el gas pasa a una zona de menor presión a través de un orificio pequeño, disminuyendo su velocidad muy rápidamente a medida que el aerosol se va alejando horizontalmente de la boquilla del nebulizador. Sin embargo, no ocurre lo mismo con las gotas, las cuales necesitan un mayor espacio para que se produzca una disminución similar de la velocidad, hasta igualarse finalmente con la de la corriente gaseosa (velocidad terminal). En efecto, recién formado el aerosol, las gotas tienen una velocidad muy próxima a la del gas que lo generó. En una zona próxima a la salida del nebulizador, donde se ha producido la rápida deceleración de la corriente gaseosa, las gotas tienen, debido a su inercia, una velocidad mayor que la del gas. En esta zona las gotas que posean un menor tamaño adaptarán sus velocidades a la del gas más fácilmente que las de mayor tamaño, es decir, se decelerarán más rápidamente, con lo que éstas últimas alcanzarán a las más pequeñas generadas instantes antes, pudiendo fusionarse con ellas.

La coalescencia ejerce el efecto contrario al de la evaporación, haciendo que aumente el tamaño medio del aerosol. Como consecuencia de este fenómeno se incrementarán las pérdidas de muestra (analito y disolvente), ya que las gotas de mayor tamaño son drenadas más eficientemente en el camino hacia la célula de atomización.

Resumiendo, podemos decir que el fenómeno de coalescencia dificulta el transporte del aerosol, mientras que la evaporación lo favorece.

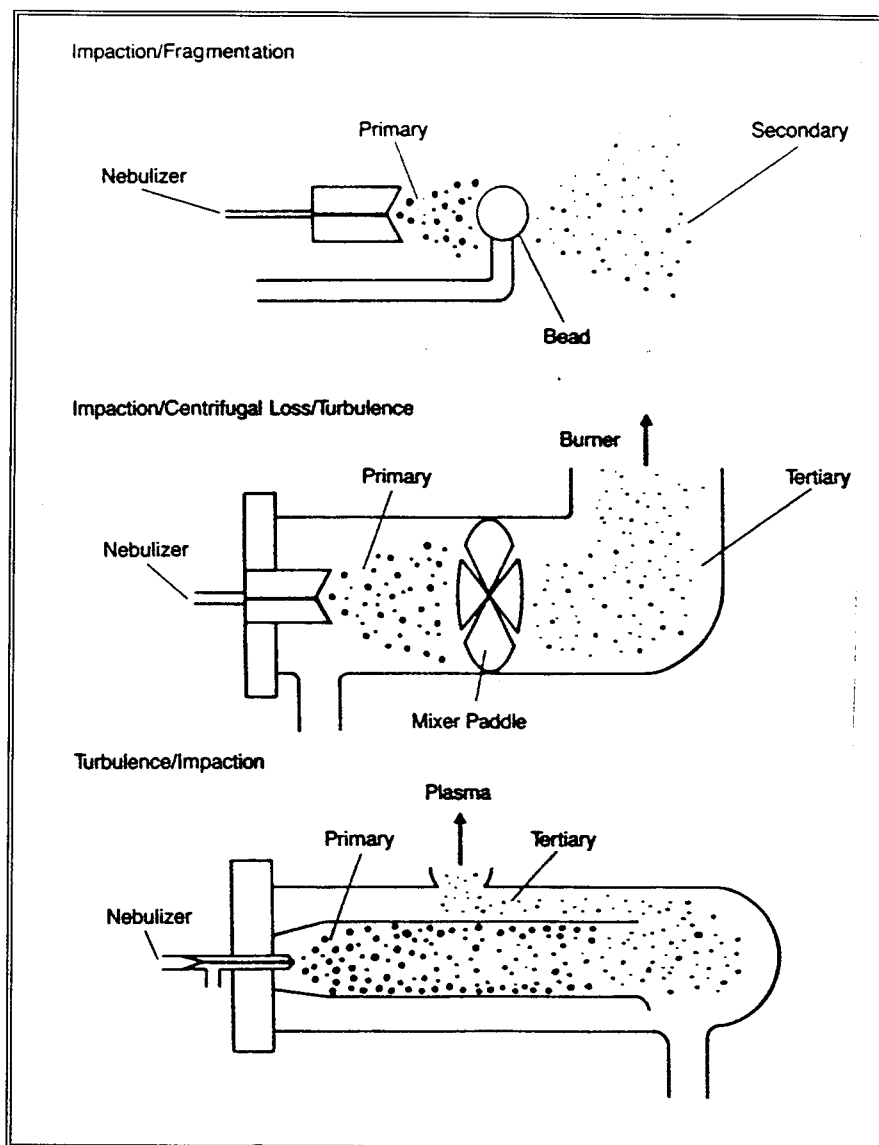
Una vez generado el aerosol, éste ha de atravesar la cámara de nebulización, en la que se pueden encontrar unas superficies de impacto (bolas o paletas) cuya función es modificar las características del aerosol que les llega, afectando de forma diferente a las distintas fracciones del aerosol<sup>1,2,8</sup>. Pueden ocurrir los siguientes procesos: (i) las gotas más gruesas tienden a adherirse a las paredes de estas superficies de impacto, perdiéndose a continuación por drenaje; (ii) parte del líquido que impregna a la superficie de impacto puede ser renebulizado si dicha superficie está suficientemente próxima a la boquilla del nebulizador<sup>5</sup>; (iii) las gotas de tamaño intermedio si tienen suficiente energía cinética se pueden romper por colisión con las superficies de impacto, generando así un mayor número de gotas finas; (iv) por último, la fracción formada por las gotas más finas del aerosol no sufre modificación por estas superficies, tendiendo a pasar, junto con la corriente gaseosa, alrededor de las mismas.

Como resultado de todos estos fenómenos que tienen lugar sobre el aerosol primario, se producen modificaciones importantes en sus características dando lugar a lo que se conoce como *aerosol secundario*, el cual es más fino que el primario.

Este aerosol secundario sufrirá una serie de transformaciones antes de llegar a la célula de atomización que lo convertirán en otro aerosol más fino todavía. Estas transformaciones tienen lugar en forma de *colisiones* contra las paredes de la cámara, *pérdidas por turbulencias y centrifugacionales*, y *deposiciones de tipo gravitacional* (que serán tanto más importantes cuanto menor sea el flujo gaseoso y mayor el tamaño de las gotas), además de la evaporación ya comentada.

Como resultado de la acción de todos los procesos anteriormente mencionados, se genera el que se conoce como *aerosol terciario* (Figura

1.1), que es el que finalmente llega a la célula de atomización. De sus características va a depender en gran medida la intensidad de la señal analítica en las técnicas de Espectroscopía Atómica.



**Figura 1.1.** Procesos a los que se ve sometido un aerosol desde que es generado hasta que alcanza la célula de atomización (tomado de la ref. 9).

La intensidad con que tienen lugar los fenómenos de transporte dependerá fundamentalmente de las características y naturaleza del aerosol primario, del diseño y dimensiones de la cámara de nebulización y de la naturaleza de los gases que arrastran al aerosol en el interior de la cámara de nebulización. La escasez de modelos que describan los procesos que ocurren en la cámara de nebulización ha hecho que el diseño de las mismas se deba llevar a cabo empíricamente estudiando su comportamiento analítico<sup>10,11</sup>.

Se han definido una serie de magnitudes experimentales con objeto de racionalizar los comportamientos de los sistemas de introducción de muestras y, por tanto, tratar de relacionar la acción de los fenómenos de transporte con la señal analítica obtenida. Además de la distribución de tamaños de gota del aerosol terciario (t-DTG), los más importantes son las velocidades totales de aporte de disolvente y analito a la célula de atomización. Todas estas magnitudes se encuentran íntimamente relacionadas con las características del aerosol primario.

#### *VELOCIDAD TOTAL DE APORTE DE DISOLVENTE A LA CELULA DE ATOMIZACION.*

Esta magnitud, designada por  $S_{tot}$ , se define como la cantidad de disolvente que alcanza la célula de atomización por unidad de tiempo. Esta magnitud está compuesta por dos términos:

$$S_{tot} = S_{liq} + S_{vap} \quad (1.3)$$

dónde  $S_{\text{liq}}$  es la velocidad de aporte de disolvente en forma de aerosol (líquido), y  $S_{\text{vap}}$  es la velocidad de aporte de disolvente en forma vapor.

Otra magnitud también muy utilizada en la bibliografía específica es la denominada *eficiencia de transporte del disolvente* ( $\epsilon_s$ ), que se define como la relación entre la cantidad de disolvente que llega a la célula de atomización y la que es aspirada en el mismo intervalo de tiempo.

Se han realizado numerosos estudios sobre el efecto de la carga de disolvente en ICP<sup>12-15</sup>, ya que esta magnitud tiene una notable influencia sobre las características de excitación del plasma y, por tanto, sobre la intensidad de la señal de emisión. En cuanto a FAAS, también se han realizado estudios de este tipo, centrados sobre todo en la influencia que los disolventes orgánicos ejercen sobre las características de la llama<sup>16,17</sup>.

#### VELOCIDAD TOTAL DE APORTE DE ANALITO A LA CELULA DE ATOMIZACION.

En principio, y en igualdad de las demás condiciones, la señal finalmente obtenida en Espectrometría Atómica ha de ser proporcional a la velocidad de aporte de analito a la célula de atomización ( $W_{\text{tot}}$ ). Así, en FAAS, la señal analítica estará directamente relacionada con la concentración de átomos en la llama ( $N$ ), la cual, a partir de la ecuación de Winefordner y Vickers, vendrá dada por:

$$N = 3 \times 10^{21} \frac{k_a n_r}{Q_g T n_T} W_{\text{tot}} \quad (1.4)$$

donde  $k_a$  es la eficiencia de atomización del analito que ha alcanzado la célula de atomización;  $n_r$  y  $n_T$  son el número de moles de gases en la

llama a temperatura ambiente y a  $T$  °C, respectivamente;  $T$  es la temperatura de la llama; y,  $Q_g$  es el caudal gaseoso total.

En espectrometría de emisión, la señal analítica vendrá dada a su vez por:

$$S_a = k_a k_e k_s W_{tot} \quad (1.5)$$

donde  $k_e$  es la eficiencia de excitación de los átomos, y  $k_s$  la eficiencia de detección de la radiación emitida.

Al igual que ocurría con  $S_{tot}$ ,  $W_{tot}$  está relacionada con la *eficiencia de transporte del analito*, designada por  $\epsilon_n$ , que se define como el cociente entre la masa de analito que llega a la célula de atomización y la que es aspirada en el mismo periodo de tiempo<sup>18</sup>. La velocidad total de aporte de analito,  $W_{tot}$ , que es el numerador de la relación anterior, está más relacionada con la señal analítica que  $\epsilon_n$ , que es de carácter relativo.

La relación entre la eficiencia de transporte y la velocidad total de aporte de analito a la célula de atomización es la siguiente:

$$W_{tot} = \epsilon_n Q_l C / 100 \quad (1.6)$$

siendo  $C$  la concentración de analito en la disolución aspirada (en  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ), y  $Q_l$  el caudal líquido aspirado ( $\text{mL min}^{-1}$ ).

Sin embargo, de todo el analito que llega a la célula de atomización contenido en el aerosol terciario, sólo una parte estará contenida en gotas de tamaño lo suficientemente pequeño para que se pueda producir la atomización efectiva del mismo antes de llegar al eje óptico del instrumento. El resto del analito estará contenido en gotas cuyo excesivo tamaño no permitirá que se produzca dicha atomización, y pasará a través de la célula sin llegar a atomizarse por completo.

Si queremos obtener un valor elevado de la señal analítica, interesará que la velocidad total de aporte de analito a la célula de atomización sea lo mayor posible y que la mayor parte del analito esté contenido en gotas del menor tamaño posible. Para conseguir esto, el aerosol primario debe ser muy fino, de manera que se reduzcan las pérdidas de analito durante el transporte a la célula de atomización. También interesa que el aerosol terciario sea lo más fino posible, pues de esta manera, la mayor parte del analito contribuye efectivamente a la señal, ya que los procesos que tienen lugar en la célula de atomización (desolvatación, evaporación, atomización y excitación del analito) se llevarán a cabo de una manera más eficiente.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## ***1.2. Métodos de Determinación de la Eficiencia de Transporte.***



Los métodos de determinación de la eficiencia de transporte y / o velocidades de aporte de disolución a la célula de atomización (llama o plasma) se pueden clasificar en dos grandes grupos:

- 1.- Métodos indirectos.
  - 1.1.- Métodos indirectos en discontinuo.
  - 1.2.- Métodos indirectos en continuo.
- 2.- Métodos directos.

#### 1.2.1.- METODOS INDIRECTOS.

Son los métodos más usados de medida de las eficiencias de transporte. Consisten, fundamentalmente, en nebulizar la disolución de la muestra a través de la cámara de nebulización y recoger los drenados obtenidos<sup>19,20</sup>.

La recogida de los drenados se puede llevar a cabo de forma continua o discontinua.

##### 1.2.1.1.- METODO INDIRECTO DISCONTINUO.

En este método se determina la cantidad de disolución aspirada durante un determinado período de tiempo, a la vez que se recogen los drenados. A continuación se pesan los drenados, y se determina la concentración de analito en los mismos (mediante FAAS, ICP, etc.). La

cantidad de analito y / o disolvente que ha alcanzado la célula de atomización puede ser conocida mediante diferencia entre las cantidades aspiradas y las drenadas<sup>21</sup>. Obviamente, este procedimiento permite determinar la eficiencia de transporte tanto del analito ( $\epsilon_n$ ) como la del disolvente ( $\epsilon_s$ ), así como sus respectivas velocidades totales de aporte a la célula de atomización ( $W_{tot}$  y  $S_{tot}$ ).

### 1.2.1.2.- METODO INDIRECTO CONTINUO.

En este método la fracción del aerosol que se pierde por drenaje se conduce al mismo recipiente que contiene la disolución aspirada, el cual está colocado sobre una balanza<sup>22,23</sup>. Antes de empezar la experiencia se debe nebulizar durante un tiempo para homogeneizar todo el sistema. A continuación se pone en marcha el cronómetro, a la vez que se tara la balanza para poder seguir la pérdida de masa de disolución en función del tiempo a lo largo de la experiencia; dicha pérdida corresponde a la cantidad de disolución que ha llegado a la célula de atomización. Representando la pérdida de peso de disolución en función del tiempo obtendremos una recta cuya pendiente corresponde a la velocidad total de aporte de disolvente a la célula de atomización ( $S_{tot}$ ). Teniendo además en cuenta el caudal de aspiración de la disolución, podremos deducir el valor de la eficiencia de transporte del disolvente ( $\epsilon_s$ ).

Los métodos discontinuos permiten calcular tanto  $\epsilon_s$  como  $\epsilon_n$ . En cambio, con el método continuo, sólo se puede determinar de una forma inmediata  $\epsilon_s$ , debido a que el analito es recogido en el mismo recipiente donde está la disolución aspirada, y no se puede conocer la concentración de analito en el drenado. Este aspecto es de suma importancia si se usan disolventes volátiles, ya que en este caso se producirá un notable enriquecimiento de analito en los drenados. Si se

trabaja con disolventes poco volátiles, la concentración de los drenados y de la disolución aspirada no diferirá apreciablemente. El método continuo, sin embargo, permite mejorar la precisión en las determinaciones, ya que se dispone de una mayor cantidad de medidas en cada experiencia.

La instrumentación requerida para estos métodos es sencilla y poco costosa. El principal inconveniente es que se ha de determinar una cantidad pequeña a partir de la diferencia entre otras dos mucho más grandes, lo que hace que errores relativamente pequeños en el minuendo y / o sustraendo se conviertan en errores de mucha mayor importancia relativa en la diferencia. Estos errores pueden deberse a pequeñas pérdidas del aerosol sobre las paredes de la cámara de nebulización y en la célula de atomización. Para solucionar este inconveniente se ha propuesto<sup>24</sup> pesar el conjunto cámara de nebulización-recipiente de drenados antes y después de la medida, de manera que la cantidad de muestra adherida a las paredes y conducciones del sistema no constituya una fuente de error.

Como consecuencia de las limitaciones e inconvenientes encontrados para la determinación de las eficiencias de transporte mediante los métodos indirectos se han propuesto diversos métodos directos de determinación de las cantidades de analito y de disolvente que llegan a la célula de atomización.

### 1.2.2.- METODOS DIRECTOS.

Básicamente consisten en capturar el aerosol que llega a la célula de atomización. La forma de capturar el aerosol depende de si el

parámetro a medir es la eficiencia de transporte del analito o la del disolvente.

De todos ellos el método que ha resultado ser más efectivo por su simplicidad, precisión y exactitud, para la determinación de la eficiencia de transporte del analito, es la recogida directa del analito sobre un filtro de fibra de vidrio<sup>20,25,26</sup>. En este procedimiento, el aerosol que sale del tubo inyector es recogido sobre un filtro de fibra de vidrio colocado en un soporte a la salida del mismo o, en algunos casos, de la cámara de nebulización. A través de dicho filtro se hace pasar una corriente gaseosa lo suficientemente grande para que la captura del aerosol sea total. Después de nebulizar la disolución durante un período determinado de tiempo, el analito atrapado en el filtro se determina extrayéndolo con una disolución ácida diluida en caliente, llevando a volumen conocido y determinando su concentración. Dividiendo esta masa de analito por el tiempo en que se ha recogido obtenemos el valor de  $W_{\text{tot}}$ . La eficiencia de transporte,  $\epsilon_n$ , la obtendríamos dividiendo dicha masa por la masa de analito aspirada durante ese mismo tiempo.

La cascada de impactores (apartado 1.4) permite determinar, además de la DTG del aerosol terciario<sup>2</sup> como veremos posteriormente, la eficiencia de transporte, tanto de analito como de disolvente.

Las eficiencias de transporte de analito obtenidas usando la cascada de impactores y la recogida sobre el filtro son semejantes<sup>20</sup>. Ambos métodos dan resultados bastante precisos y razonablemente concordantes, siendo los valores de la desviación estándar relativa del orden del 5% en ICP.

Para determinar la eficiencia de transporte del disolvente lo más habitual es recoger el aerosol terciario sobre gel de sílice. En este procedimiento, el aerosol terciario es forzado a pasar, durante un período de tiempo perfectamente conocido, por un tubo en U relleno de

gel de sílice. Por diferencia de pesada del tubo en U antes y después de la experiencia se obtiene la masa de aerosol que finalmente alcanza la célula de atomización. Este método sólo permite determinar la eficiencia de transporte del disolvente, no la del analito<sup>27,28</sup>.

Este método sólo se ha aplicado a la medida de la eficiencia de transporte en ICP. En FAAS no se ha podido aplicar debido a la enorme dificultad que supone acoplar los sistemas de captura del aerosol a la salida del mechero.

Hay otros métodos directos de determinación de la eficiencia de transporte, como, por ejemplo, la precipitación electrostática<sup>29</sup>, la condensación con vapor de agua<sup>29</sup>, la recolección del aerosol que contiene una sustancia radiactiva, generalmente <sup>60</sup>Co, sobre un filtro, seguida de la medida de la intensidad radiactiva del mismo<sup>30</sup>, etc. También se han aplicado técnicas basadas en la difracción de la luz láser para la medida directa de las eficiencias de transporte del disolvente<sup>31,32</sup>. Dicho método está basado en obtener una magnitud directamente relacionada con la cantidad del aerosol presente en una zona de medida (obscuración) y realizar el cociente entre la obscuración del aerosol terciario y la del aerosol primario, obteniendo de esta forma el valor de la eficiencia de transporte del disolvente.

Smith y Browner<sup>20</sup> y posteriormente Gustavsson<sup>33</sup>, han realizado sendos estudios comparativos de los métodos directos e indirectos. Estos autores concluyen que los métodos directos son más exactos y precisos que los indirectos, mostrando éstos últimos, en general, valores de la eficiencia más altos que los obtenidos por métodos directos. Únicamente cuando la eficiencia de transporte es grande, o se trabaja con disolventes muy volátiles, los métodos indirectos son tan buenos como los directos<sup>9,34</sup> ya que las diferencias numéricas entre analito aspirado y drenado son mayores.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

### ***1.3. Funciones de Distribución de Tamaños de Gota (DTG) de un Aerosol.***

Un aerosol líquido está formado por un conjunto de gotas de diámetros generalmente muy diversos, provenientes de una masa líquida, suspendidas en una fase gaseosa<sup>35</sup>. Si las gotas se agrupan según su diámetro, de forma que dentro de cada grupo estén todas aquellas con diámetros comprendidos entre  $d_p$  y  $d_p + dd_p$ , la fracción del número total de gotas ( $df$ ) cuyos diámetros estén comprendidos en este intervalo, vendrá dada por<sup>36</sup>:

$$df = f(d_p) dd_p \quad (1.7)$$

siendo:  $f(d_p)$ , la función de frecuencia; y,  $dd_p$ , el intervalo diferencial de tamaños de partículas.

Puesto que la función de frecuencia engloba la totalidad de gotas constituyentes del aerosol se cumplirá la relación :

$$\int_0^{\infty} f(d_p) dd_p = 1 \quad (1.8)$$

La función de frecuencia puede estar referida a una serie de propiedades diferentes (número, longitud, superficie, volumen, etc.). La representación gráfica de la función de frecuencia basada en cualquiera de las propiedades mencionadas anteriormente en función del diámetro de gota medio del intervalo en los que se han agrupado ( $d_i$ ), proporciona una distribución de tamaños de gotas (DTG) basada en la propiedad considerada.

Debido a la gran laboriosidad que supone la representación gráfica de una distribución de tamaños de gota, muchos autores han tratado de reemplazar estas representaciones, por expresiones matemáticas cuyos parámetros pueden ser obtenidos a partir de un número limitado de medidas de tamaños de gota. Las expresiones matemáticas más apropiadas para tal fin deben cumplir una serie de condiciones, entre las cuales podríamos destacar las siguientes<sup>37</sup>:

1.- Proporcionar un ajuste satisfactorio de los datos de tamaños de gota obtenidos experimentalmente.

2.- Permitir la extrapolación a tamaños de gota que se encuentren fuera del intervalo de valores medidos.

3.- Proporcionar de una forma sencilla los parámetros de interés de la DTG.

4.- Idealmente, debe aportar información acerca del mecanismo básico involucrado en la nebulización.

Se han propuesto una gran variedad de funciones, basadas, bien en criterios de probabilidad (funciones matemáticas), o bien en consideraciones puramente empíricas (funciones empíricas), para modelizar las distribuciones de tamaños de gota de los aerosoles. A continuación se muestran las más usualmente utilizadas<sup>36,37</sup>.

### 1.3.1.- FUNCIONES MATEMATICAS DE UNA DTG.

De entre las funciones matemáticas más utilizadas para describir la distribución de tamaños de gota de una aerosol, las más frecuentemente utilizadas son la distribución normal y la log-normal.



## 1.3.1.1.- DISTRIBUCION NORMAL.

La función de frecuencias que describe una distribución normal viene dada, en número, por la siguiente expresión:

$$df = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(d_p - \bar{d}_p)^2}{2\sigma^2} \right] dd_p \quad (1.9)$$

donde,  $\bar{d}_p$  es la media aritmética de la distribución en número; y,  $\sigma$ , es la desviación estándar, definida como:

$$\sigma = \left[ \frac{\sum n_i (d_i - \bar{d}_p)^2}{N - 1} \right]^{1/2} \quad (1.10)$$

donde,  $n_i$  es el número de gotas de diámetro  $d_i$ ; y,  $N = \sum n_i$  es el número total de partículas.

Este tipo de distribución presenta algunas limitaciones que la hacen poco adecuada para la descripción de las características habituales de los aerosoles :

1.- La distribución normal es totalmente simétrica, con lo que no se puede ajustar bien a las distribuciones experimentales, las cuales son asimétricas, presentando frecuentemente colas en la zona correspondiente a diámetros grandes.

2.- Si se quiere hacer uso de esta distribución para cualquier propiedad que varíe en un amplio intervalo, como es el caso de los diámetros de las gotas constituyentes de un aerosol, la distribución normal requiere que un determinado número de gotas posea un diámetro

negativo, lo cual es físicamente imposible.

Estos dos problemas han hecho que se utilice con más frecuencia la representación en función del logaritmo de los diámetros, denominada distribución log-normal.

### 1.3.1.2.- DISTRIBUCION LOG-NORMAL.

La expresión correspondiente a este tipo de distribución, en forma numérica, es:

$$df = \frac{1}{\sqrt{2\pi} d_p \text{Ln } \sigma_g} \exp \left( - \frac{\left( \text{Ln } d_p - \text{Ln } d_g \right)^2}{2 (\text{Ln } \sigma_g)^2} \right) dd_p \quad (1.11)$$

donde,  $d_g$  es el diámetro medio geométrico definido por:

$$\text{Ln } d_g = \frac{\sum n_i \text{Ln } d_i}{N} \quad (1.12)$$

$\sigma_g$ , es la desviación estándar geométrica:

$$\text{Ln } \sigma_g = \left[ \frac{\sum n_i \left( \text{Ln } d_i - \text{Ln } d_g \right)^2}{N - 1} \right]^{1/2} \quad (1.13)$$

Si la representación de la distribución se hace en diagrama semilogarítmico, las curvas representadas resultan simétricas, similares a las curvas normales. Esta distribución elimina las colas finales y evita los diámetros negativos. Esta ha sido, quizás, la función que más ampliamente se ha usado para modelizar la distribución

de los tamaños de gota en aerosoles generados neumáticamente.

Una característica de esta distribución es que sea cual sea la propiedad que se represente (número, longitud, superficie, volumen, etc.), la desviación estándar geométrica es la misma. En la Figura 1.2, se muestra una representación de las distribuciones en número y en masa en la misma escala logarítmica de diámetros.

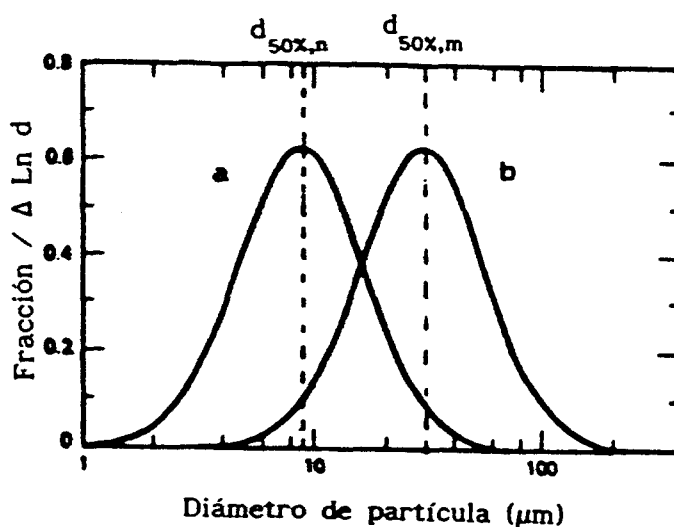


Figura 1.2. Representación de las distribuciones. (a) en número; (b) en masa (tomado de la ref. 36).

La diferencia existente entre las dos curvas es que una está desplazada con respecto a la otra en el eje de abscisas por una cantidad constante e igual a :

$$\frac{\text{Mediana en masa}}{\text{Mediana en número}} = \frac{D_{50\% \text{ masa}}}{D_{50\% \text{ número}}} = \exp \left( 3 \text{Ln}^2 \sigma_g \right) \quad (1.14)$$

El principal problema encontrado al hacer uso de esta función es que impone que la distribución experimental sea monodal, cosa que normalmente no sucede.

### 1.3.2.- FUNCIONES EMPIRICAS DE UNA DTG.

Además de las funciones de las que acabamos de hablar, también se han propuesto otras funciones basadas únicamente en consideraciones empíricas que tratan de modelizar las DTG de un aerosol. De entre ellas las más utilizadas son las que se describen a continuación.

#### 1.3.2.1.- DISTRIBUCION DE ROSIN-RAMMLER.

Esta función de distribución, expresada en volumen viene dada, en forma acumulada, por:

$$1 - f = \exp \left( -\left( \frac{d}{a} \right)^b \right) \quad (1.15)$$

siendo  $(1 - f)$  la fracción de volumen de aerosol contenido en gotas de diámetro mayor que  $d_p$ , mientras que  $a$  y  $b$  son parámetros empíricos de la distribución. Para la obtención de los mismos se realiza la representación lineal de  $\text{Ln} [\text{Ln } 1/(1 - f)]$  frente a  $\text{Ln} (d_p)$ .

El exponente  $b$  proporciona una medida de la dispersión de la distribución de tamaños de gota. Cuanto mayor sea el valor de  $b$ , más

uniforme será el aerosol. Si  $b$  es infinito, entonces todas las gotas del aerosol tienen el mismo diámetro.

Una vez definida la distribución, se pueden calcular las medias aritméticas mediante expresiones matemáticas que las relacionan con los parámetros empíricos de la distribución.

El inconveniente encontrado cuando se pretende ajustar los datos experimentales a esta distribución es que si éstos difieren un poco de la misma, se pueden obtener valores ilógicos<sup>35,38</sup> de las medias (diámetros medios nulos o negativos), o que difieran en gran medida de los valores reales calculados mediante la aplicación de la ecuación (1.15). Se ha observado<sup>37</sup> que la ecuación de Rosin - Rammler proporciona un ajuste adecuado a los datos experimentales para gotas de pequeño tamaño, desviándose considerablemente de los mismos, a diámetros de gota mayores. En algunas ocasiones se obtiene un ajuste considerablemente mejor de la función a los datos experimentales utilizando una modificación de dicha ecuación<sup>37</sup>:

$$\frac{df}{dd_p} = b \frac{\ln(d_p)^{b-1}}{d_p (\ln a)^b} \exp - \left( \frac{\ln d_p}{\ln a} \right)^b \quad (1.16)$$

### 1.3.2.2.- DISTRIBUCION DE NUKIYAMA Y TANASAWA.

El número de partículas cuyos diámetros están comprendidos entre  $d_p$  y  $d_p + dd_p$  viene dado por la expresión :

$$df = B d_p^{a-1} \exp( - b / d_p^a ) dd_p \quad (1.17)$$

donde  $a$  es una constante;  $y$ ,  $B$  y  $b$  parámetros empíricos que dependen de las dimensiones de la boquilla del nebulizador.

Para el cálculo de  $b$  y  $B$  se realiza una representación lineal de  $\ln \left[ \left( \frac{df}{dd} \right)_p d_p^{1-a} \right]$  frente a  $d_p^{-a}$  para varios valores de  $a$ .

Una vez conocidos  $a$ ,  $b$  y  $B$ , se pueden obtener los valores de los diámetros medios aritméticos. La incertidumbre de las medias aritméticas calculadas dependerá de la precisión con que se determinan dichos parámetros, en especial el exponente  $a$ .

La ecuación de Nukiyama-Tanasawa proporciona tendencias erróneas<sup>35</sup> para la distribución en volumen en algunos casos en los que los parámetros se calculan a partir de datos de distribución numérica. Esta función predice una proporción demasiado elevada de gotas grandes, con lo que el diámetro medio de Sauter calculado es, en ocasiones, mayor que la gota más grande encontrada.

### 1.3.2.3.- DISTRIBUCION DE LIMITE SUPERIOR.

Esta función de distribución<sup>35</sup>, expresada en volumen, viene dada por la ecuación:

$$\frac{df}{dy} = \delta \exp \frac{-\delta^2 y^2}{\sqrt{\pi}} \quad (1.18)$$

donde  $\delta$  es un parámetro relacionado con la desviación estándar de  $y$ ; e  $y$ , viene dada por la expresión:

$$y = \ln \frac{a d_p}{d_m - d_p} \quad (1.19)$$

donde,  $a$  es una constante adimensional;  $d_m$  es el diámetro máximo de gota del aerosol;  $y$ ,  $d_p$  es el diámetro de la gota.

Esta función queda, como acabamos de comprobar en las ecuaciones (1.18) y (1.19), completamente caracterizada mediante tres parámetros:  $d_m$ ,  $\delta$ , y, a. Los valores de estos tres parámetros pueden ser obtenidos a partir de sus relaciones matemáticas<sup>35</sup> con tres diámetros medios independientes cuyos valores son perfectamente conocidos a partir de la distribución obtenida experimentalmente.

La función de distribución de límite superior proporciona un ajuste a los resultados experimentales mucho mejor que el obtenido con las funciones descritas anteriormente<sup>35</sup>.

Dado que una única función de distribución es incapaz de describir correctamente cualquier aerosol, es conveniente evaluar la validez de todas estas funciones para cada conjunto dado de datos experimentales<sup>37</sup>. Los aspectos a considerar antes de elegir una función de distribución determinada deben ser: (i) simplicidad matemática; (ii) facilidad de manipulación; y, (iii) consistencia con los fenómenos físicos involucrados en el proceso de nebulización.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## ***1.4. Parámetros de la Distribución de Tamaños de Gota de un Aerosol.***



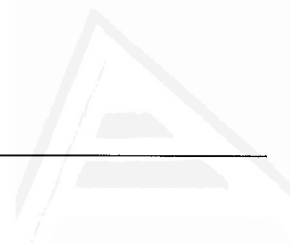
Para definir la distribución que caracteriza un aerosol, se requieren como mínimo dos parámetros<sup>36,37</sup>:

- 1.- Uno que indique la posición de la distribución, y
- 2.- otro que dé una medida de la amplitud de la misma.

En algunos casos puede resultar ventajoso introducir además, un término que indique el nivel de simetría de la curva de distribución de tamaños de gota<sup>39</sup>, o el tamaño de gota mínimo<sup>37</sup>.

#### 1.4.1.- PARAMETROS DE POSICION DE UNA DTG.

Los parámetros más usuales para indicar la posición de la representación de la función de probabilidad son la *media aritmética*, la *moda*, la *mediana* y la *media geométrica*. Dado que las funciones de distribución basadas en diferentes propiedades (número, longitud, superficie o volumen) de un mismo aerosol tienen diferentes valores de la media aritmética, moda, mediana, medias geométricas y representaciones gráficas, resulta conveniente<sup>37</sup> agrupar estos parámetros en *Diámetros representativos* de la DTG (moda y mediana) los cuales dependen de la representación gráfica de la distribución estudiada, y *Diámetros medios* (media aritmética y media geométrica), que son función de la propiedad del aerosol representada.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

#### 1.4.1.1.- DIAMETROS REPRESENTATIVOS

##### *MODA.*

Es el diámetro de gota correspondiente al punto máximo de la curva de distribución en frecuencia, y representa el diámetro de gota de mayor frecuencia.

##### *MEDIANA.*

Es el valor del diámetro de gota, para el cual el área encerrada por debajo de la curva de distribución en frecuencia queda dividida en dos partes iguales.

#### 1.4.1.2.- DIAMETROS MEDIOS.

##### *MEDIA GEOMETRICA.*

La media geométrica  $d_g$  en forma logarítmica, para una distribución en número, viene dada por la siguiente expresión:

$$\text{Ln } d_g = \frac{\sum n_i \text{ Ln } d_i}{N} \quad (1.12)$$

##### *MEDIA ARITMETICA.*

Para una distribución de tamaños de gota expresada en número, la media aritmética viene dada por la ecuación:

$$\bar{d}_p = \frac{\sum d}{N} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} = \int_0^{\infty} d_p f(d_p) dd_p \quad (1.20)$$

donde,  $n_i$  es el número de partículas del grupo  $i$  con punto medio  $d_i$ ; y,  $\sum n_i = N$  es el número total de partículas.

Para cada una de las distribuciones basadas en las diferentes propiedades (número, longitud, superficie o volumen) de un mismo aerosol, el *diámetro medio o media aritmética* se define como :

*Distribución numérica :*

$$d_{n,m} = \frac{\sum n_i d_i}{N} \quad (1.21)$$

*Distribución en longitud:*

$$d_{l,m} = \frac{\sum l_i d_i}{L} = \frac{\sum n_i d_i^2}{\sum n_i d_i} \quad (1.22)$$

*Distribución en superficie :*

$$d_{s,m} = \frac{\sum s_i d_i}{S} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (1.23)$$

Distribución en volumen :

$$d_{v,m} = \frac{\sum v_i d_i}{V} = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad (1.24)$$

Todas estas expresiones de las medias aritméticas correspondientes a las representaciones de una misma función de distribución basada en diferentes propiedades quedan englobadas en una expresión general :

$$D_{M,N} = \left[ \frac{\int_0^{\infty} d_i^M \cdot n(d_i) \cdot dd_p}{\int_0^{\infty} d_i^N \cdot n(d_i) \cdot dd_p} \right]^{1 / (M - N)} \quad (1.25)$$

donde,  $n(d_i)$  es el número de gotas de un determinado diámetro  $d_i$ .

Podemos hacer las siguientes identificaciones :

- $D_{1,0}$  = Media aritmética de la distribución en número ( $d_{n,m}$ ).
- $D_{2,1}$  = Media aritmética de la distribución en longitud ( $d_{l,m}$ ).
- $D_{3,2}$  = Media aritmética de la distribución en superficie ( $d_{s,m}$ ).
- $D_{4,3}$  = Media aritmética de la distribución en volumen ( $d_{v,m}$ ).

Conviene resaltar en este punto que la media aritmética de la distribución en superficie ( $D_{3,2}$ ) es lo que se conoce como el *diámetro medio de Sauter*.

Para una curva de distribución simétrica se cumple que los valores de la media, la moda y la mediana coinciden. Sin embargo para una distribución asimétrica lógicamente estos tres parámetros no son iguales cumpliéndose en general que :

$$\text{moda} < \text{mediana} < \text{media aritmética}$$

#### 1.4.2.- PARAMETROS DE AMPLITUD DE UNA DTG.

En cuanto a los parámetros que nos definen la anchura de la curva de distribución, suelen utilizarse dos, que son la *desviación estándar* y el *Span*.

##### 1.4.2.1.- DESVIACION ESTANDAR.

Para cualquier distribución normal (gaussiana), la *desviación estándar*, dada por la expresión (1.10), es equivalente a la diferencia entre los diámetros por debajo de los cuales se encuentra el 84% y el 50% de la propiedad que representa la función de distribución. De esta forma tenemos la siguiente expresión :

$$\sigma = d_{84\%} - d_{50\%} = d_{50\%} - d_{16\%} \quad (1.26)$$

Refiriéndonos a una distribución log-normal, la cual es de tipo gaussiano si representamos la curva de distribución en función del logaritmo de los diámetros, la expresión de la desviación estándar viene dada por la expresión (1.13), la cual a su vez es equivalente a:

$$\text{Ln } \sigma_g = \text{Ln } d_{84\%} - \text{Ln } d_{50\%} = \text{Ln} \left( \frac{d_{84\%}}{d_{50\%}} \right) \quad (1.27)$$

$$\sigma_g = \frac{d_{84\%}}{d_{50\%}} = \frac{d_{50\%}}{d_{16\%}} = \left( \frac{d_{84\%}}{d_{16\%}} \right)^{1/2} \quad (1.28)$$

#### 1.4.2.2.- SPAN.

Otro parámetro que nos indica la anchura de una curva de distribución es el denominado *Span*<sup>37,39</sup>. Este parámetro nos indica de una forma inmediata la dispersión relativa de tamaños de gota de la distribución con respecto al diámetro por debajo del cual se encuentra el 50% de la propiedad medida del aerosol (número, superficie, volumen, etc.), es decir, la mediana de la propiedad medida.

El Span se define como :

$$\text{Span} = \frac{d_{90\%} - d_{10\%}}{d_{50\%}} \quad (1.29)$$

dónde,  $d_{x\%}$ , es el diámetro de gota por debajo del cual se encuentra el x% de la propiedad medida del aerosol (volumen, superficie, número, etc.). En concreto,  $d_{50\%}$  correspondería a la mediana de la distribución.

Resumiendo los comentarios realizados en este apartado podemos destacar los siguientes puntos:

1.- Un solo parámetro no puede definir completamente una distribución de tamaños de gota. Por ejemplo, dos aerosoles que posean el mismo diámetro medio de Sauter o la misma mediana en volumen no son necesariamente iguales. En muchas ocasiones, los diámetros de las gotas más pequeñas o los de las gotas más grandes son de enorme importancia, y ninguno de los dos diámetros anteriormente citados nos proporcionan esta información.

2.- Para describir una distribución de tamaños de gota, necesitamos al menos un parámetro que nos localice la posición de la distribución (un diámetro medio o representativo), y otro que nos proporcione una medida de la amplitud de la misma (desviación estándar o Span). En ocasiones resulta conveniente conocer también su grado de simetría y el diámetro de gota máximo o mínimo.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

***1.5. Sistemas de Medida de  
Distribuciones de Tamaños de  
Gota en Espectrometría  
Atómica.***



La medida del tamaño de partículas muy pequeñas es un problema que se da frecuentemente en muchas ramas de la ciencia y la ingeniería. Debido precisamente a la amplitud de este problema, se han propuesto un buen número de métodos diferentes para su resolución<sup>37,40</sup>. Sin embargo, la aplicación de estos métodos a la medida de tamaños de gotas en un aerosol resulta de una gran dificultad debido a varios factores entre los que podemos destacar: (i), el gran número de gotas presente en un aerosol; (ii), la alta y variada velocidad de las gotas; (iii), el amplio intervalo de tamaños de gotas encontrado en la mayoría de los aerosoles; y, (iv), los cambios con el tiempo en el tamaño de las gotas, debidos a la evaporación y a la coalescencia de las mismas. Todos estos factores deben ser considerados en el momento de elegir una técnica de medida de tamaños de gotas para una aplicación dada.

Existen una gran diversidad de técnicas para la determinación de las distribuciones de tamaños de gotas (DTG), como demuestran las numerosas revisiones bibliográficas publicadas sobre este tema<sup>1,41-48</sup>. De entre todas estas técnicas, las más empleadas en Espectrometría Atómica se pueden clasificar en tres grandes grupos:

- 1.- Métodos mecánicos.
  - a. Métodos microscópicos.
  - b. Métodos basados en propiedades aerodinámicas de las gotas.
- 2.- Métodos ópticos.
  - a. Métodos ópticos de imagen.
  - b. Métodos ópticos de no imagen.
- 3.- Métodos eléctricos.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

Todas las técnicas de medida de tamaños de gotas, incluso las más sofisticadas, se encuentran sujetas a una serie de errores, cuya naturaleza e importancia depende del método particular de medida utilizado. No obstante existen un determinado número de fuentes potenciales de error en la medida de tamaños de gota, que son comunes a prácticamente todos los métodos. Entre ellos, nos encontramos con los siguientes<sup>48</sup>:

#### *TIPO DE MUESTREO.*

Para medir distribuciones de tamaños de gota suelen utilizarse dos tipos de muestreo. El primero de ellos es el *muestreo espacial*, en el cual la medida de tamaños de gota se realiza mediante la observación de las gotas contenidas en un determinado volumen durante períodos tan cortos de tiempo, que el contenido de gotas no varía durante una única medida. Un ejemplo de muestreo espacial es el que se lleva a cabo en los métodos fotográficos de imagen. El segundo tipo es el denominado *muestreo temporal*. En este tipo de muestreo, la medida se realiza haciendo pasar las gotas del aerosol a través de una determinada área de medida, durante un intervalo específico de tiempo. El muestreo temporal se lleva a cabo en técnicas de recolección de aerosol, y mediante métodos ópticos de no imagen.

Las gotas de menor diámetro de un aerosol se deceleran más rápidamente que las de mayor tamaño, conduciendo a una concentración más elevada de gotas pequeñas justo a a la salida del nebulizador. El muestreo espacial en esta región proporcionaría diámetros medios más pequeños que los obtenidos mediante muestreo temporal. Si el muestreo se lleva a cabo en una zona donde todas las gotas se mueven a la misma velocidad, ambos tipos de muestreo deben proporcionar los mismos valores de los diámetros medios.

### *TAMAÑO DE LA MUESTRA.*

A pesar de que un aerosol posea una proporción mucho mayor de gotas pequeñas que de mayor tamaño, estas últimas son las que determinan predominantemente el tamaño medio de la distribución. Por tanto para que una muestra de gotas sea representativa de un aerosol, es de vital importancia el que estas gotas se incluyan en la medida. La presencia o ausencia de una sola gota grande en una muestra de 1000 gotas puede producir diferencias en el diámetro medio del aerosol en un 100%. Por tanto, cuanto mayor es el tamaño de la muestra medida (mayor el número de gotas analizadas), mayor precisión se consigue.

### *SATURACION DE GOTAS.*

Este error tiene lugar cuando el flujo de gotas excede la capacidad de medida del instrumento o del método. Este problema es muy frecuente en las técnicas microscópicas y ópticas.

### *EVAPORACION DE GOTAS.*

Dado que la vida media de las gotas pequeñas es muy corta, el efecto de la evaporación es de gran importancia en la medida de aerosoles finos. La evaporación puede conducir tanto a aumentos como a disminuciones en el diámetro medio del aerosol. Para un aerosol monodisperso, la evaporación siempre reduce el tamaño medio del aerosol. Por otro lado, si el aerosol contiene inicialmente un amplio intervalo de tamaños de gota entonces, dado que las gotas más pequeñas se evaporan más rápidamente que las de mayor diámetro, la evaporación conduce a un aumento en el tamaño medio del mismo.

### *COALESCENCIA DE LAS GOTAS.*

El efecto de la coalescencia de las gotas puede dar lugar también a cambios en el tamaño medio del aerosol. Como ya se estudió en

el apartado 1.1, este fenómeno depende de diámetro inicial de las gotas, de su velocidad y de la densidad del aerosol.

### 1.5.1.- METODOS MECANICOS.

#### 1.5.1.1.- METODOS MICROSCOPICOS.

Estas técnicas fueron usadas por primera vez con aerosoles acuosos por Nukiyama y Tanasawa<sup>49</sup> y posteriormente se han usado en otras experiencias de medida del tamaño de gotas de aerosoles<sup>50-53</sup>.

Son las más simples y las que primero se emplearon. Básicamente consisten en hacer impactar las gotas del aerosol sobre una superficie, generalmente de vidrio, recubierta con una fina película de un disolvente inmiscible con el agua<sup>49</sup>, aunque en ocasiones se ha usado una capa de óxido de magnesio<sup>50,51,53</sup>.

El principio en el que se basa la medida de los diámetros de las gotas por recogida en una capa de disolvente inmiscible con el disolvente nebulizado consiste en que si las gotas poseen una densidad algo superior a la del disolvente, éstas quedarán atrapadas bajo la superficie del mismo y permanecerán allí para la realización de la medida microscópica. El propósito de este tipo de captura de gotas es minimizar la evaporación de las mismas.

Si el aerosol se recoge sobre una película de óxido de magnesio, la medida del diámetro de gota se realiza por inspección del cráter que han producido las gotas al impactar contra dicha superficie, teniendo en cuenta que para gotas de diámetro mayor a 0.5  $\mu\text{m}$ , la relación entre el tamaño de la gota que impacta y el de la impresión es constante e igual a 0.86.

Una vez que se ha muestreado el aerosol se procede a la

clasificación de las gotas según sus diámetros, obteniéndose de esta forma la distribución en frecuencia numérica.

Estas técnicas presentan en la práctica numerosos inconvenientes:

(i) Distorsión de la distribución de tamaños de gota hacia diámetros mayores que los reales, debido fundamentalmente a dos motivos: por un lado la eficiencia de captura de gotas es menor cuanto menor es el tamaño de las mismas (por debajo de 5  $\mu\text{m}$ ); por otro lado, la evaporación de las gotas, que es proporcionalmente más rápida para las gotas más pequeñas, también contribuye a la distorsión de la distribución medida.

(ii) Problemas derivados de la elevada densidad de gotas del aerosol, ya que si un aerosol es muy denso se produce una rápida saturación de la película, dificultando la medida de los tamaños de gota del aerosol. Para solucionar este problema se requiere de un obturador u otro dispositivo que permita que la placa esté expuesta al aerosol durante períodos cortos de tiempo. Otro problema derivado de la elevada densidad de gotas del aerosol es que una vez recogidas las gotas, éstas pueden coalescer dando lugar a gotas de mayor tamaño.

(iii) El procedimiento de recuento y clasificación de las gotas según su tamaño es muy lento y tedioso.

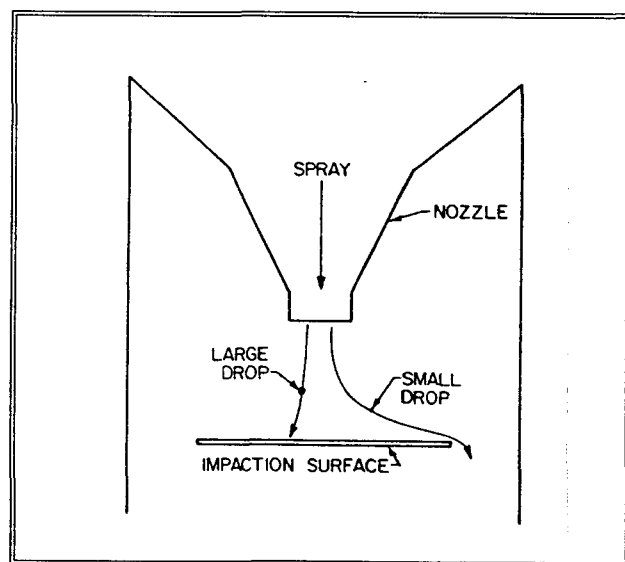
(iv) La DTG es obtenida en número, lo cual hace necesaria su conversión a masa o volumen, propiedades éstas mucho más interesantes en Espectrometría Atómica. Para que estas transformaciones tengan una buena precisión, es necesario realizar un gran número de medidas.

#### 1.5.1.2.- *METODOS BASADOS EN LAS PROPIEDADES AERODINAMICAS DE LAS GOTAS.*

Se han empleado un gran número de dispositivos experimentales basados en las propiedades aerodinámicas del aerosol. Entre ellos, los más comúnmente utilizados son :

**CASCADA DE IMPACTORES**<sup>54,55</sup>.

Estos métodos se basan en hacer pasar el aerosol junto con una elevada corriente gaseosa por una serie de placas que contienen orificios. Estos orificios tienen un tamaño lo suficientemente grande como para que todas las gotas del aerosol pasen a su través. Según se va descendiendo en la cascada, la sección de paso a través de la misma va disminuyendo (los orificios son más pequeños o bien hay una menor cantidad de los mismos), con lo cual la velocidad del gas irá aumentando. Debajo de cada placa hay un plato sobre el cual impactan las gotas que, debido a su tamaño, no pueden seguir las líneas de la corriente gaseosa, ya que estas tienden a hacer giros de 90°. De esta forma, las gotas de mayor tamaño quedarán atrapadas en los platos superiores, mientras que las más pequeñas lo harán en los inferiores (Figura 1.3).



**Figura 1.3.** Principio de operación de la cascada de impactores (tomado de la ref. 48).

En la Figura 1.4 se muestra un esquema de la cascada de impactores más utilizada con los aerosoles analíticos. El que se muestra consta de ocho etapas.

En la Figura 1.5 se representan los diámetros de gota que serían capturados en una cascada de impactores constituida por cuatro etapas. En ella se puede observar el solapamiento existente entre los diámetros, lo cual indica que hay una fracción que se puede recoger en una etapa diferente a la que correspondería.

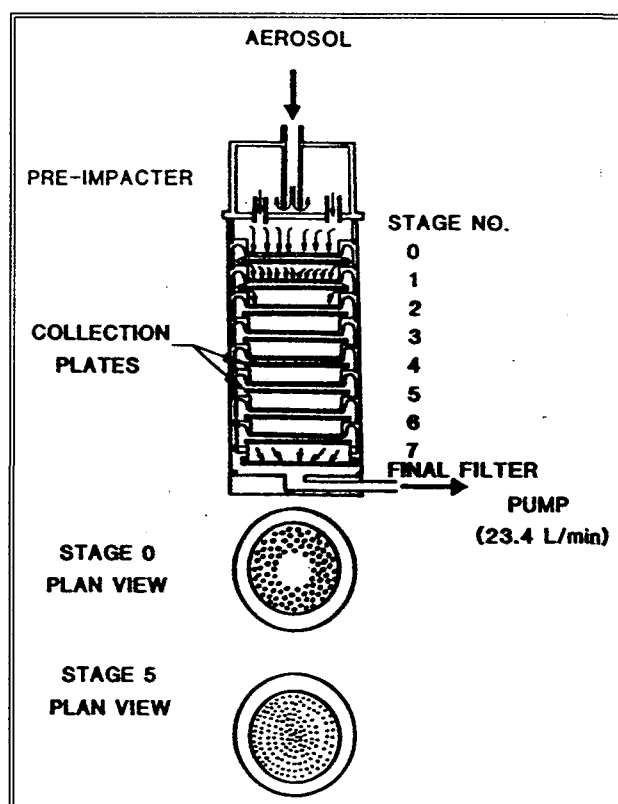


Figura 1.4. Esquema de una cascada de impactores tipo Andersen (tomado de la ref. 1).

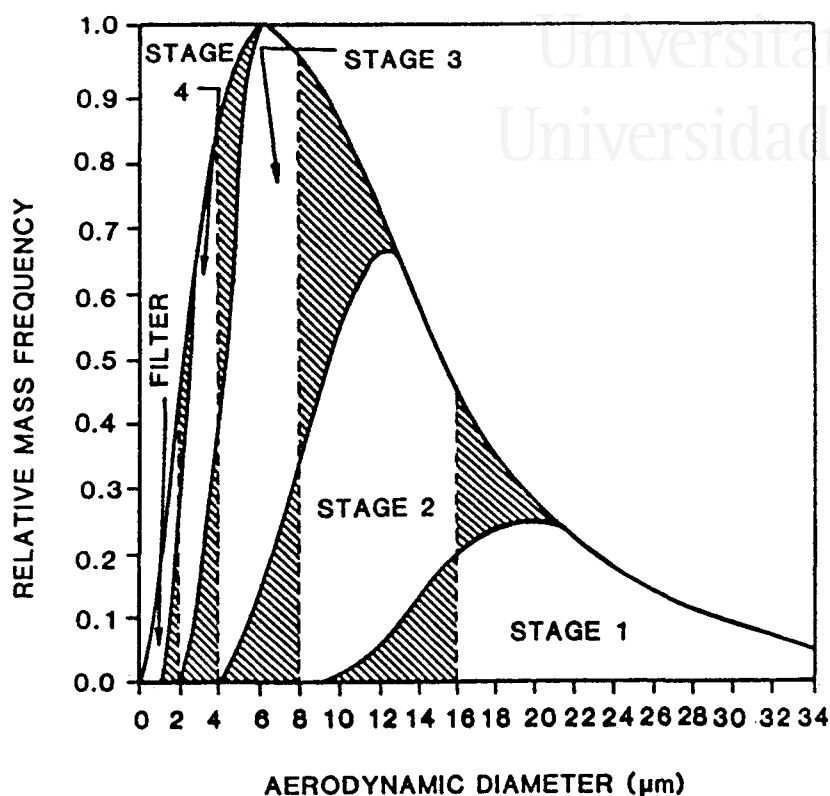


Figura 1.5. Distribución de masas a lo largo de una cascada de impactores de 4 etapas (tomado de la ref. 1).

Una vez recogidas todas las fracciones del aerosol, la forma más sencilla de obtener la distribución es por pesada directa de la cantidad de líquido que ha quedado retenida en un plato. Conociendo los diámetros aerodinámicos de cada plato, se puede hacer una representación gráfica de la distribución de tamaños de gota (DTG) del aerosol. También se puede obtener la distribución mediante la determinación del analito que ha quedado retenido en cada plato. De esta forma se obtiene la distribución basada en la cantidad de analito.



Este método de medida de las DTG de un aerosol presenta también una serie de inconvenientes :

1.- Los aerosoles muy densos y que contienen gotas mayores de 10  $\mu\text{m}$  pueden producir una distorsión de las medidas obtenidas en los platos posteriores. En este caso se recomienda usar un preimpactor que elimine estas gotas mayores.

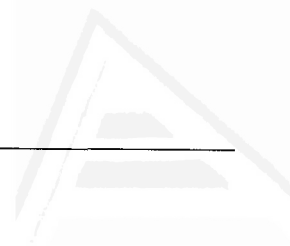
2.- Si el disolvente es volátil, se producen pérdidas significativas del mismo por evaporación. El resultado es una distorsión de las medidas hacia tamaños de gotas menores<sup>55,56</sup>.

3.- Es un método intrusivo con respecto al aerosol y laborioso, aunque menos que las técnicas microscópicas citadas anteriormente.

Como ventajas podemos señalar que se trata de un método sencillo y que proporciona una amplia información sobre las características del aerosol<sup>54,57</sup>.

#### *OTROS METODOS BASADOS EN LAS PROPIEDADES AERODINAMICAS DE LAS GOTAS.*

En este grupo figuran aquellas técnicas en las que se hace uso de diferentes mecanismos de separación de gotas de diferente tamaño<sup>42</sup>. Una vez separadas estas gotas, se depositan sobre superficies o líquidos inmiscibles donde tiene lugar la medida posterior del tamaño de las gotas. Algunos de los mecanismos de separación de gotas son los elutriadores horizontales<sup>36</sup>, la sedimentación centrifugacional, precipitación térmica y precipitación electrostática.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

### 1.5.2.- METODOS OPTICOS.

Los métodos ópticos de medida de tamaños de gota suelen dividirse en dos grandes grupos<sup>48</sup>: métodos ópticos de imagen y de no imagen.

#### 1.5.2.1.- *METODOS OPTICOS DE IMAGEN.*

Los métodos ópticos de imagen incluyen los métodos fotográficos y holográficos<sup>48</sup>. Estos métodos tienen la limitación práctica de que las gotas a medir deben ser de tamaño mayor a 5  $\mu\text{m}$ . Tienen la ventaja de permitir observar las gotas en el punto y momento en que se requiera conocer su tamaño. Otra ventaja es que los errores de medida producidos por evaporación y coalescencia de las gotas pueden ser eliminados.

#### 1.5.2.2.- *METODOS OPTICOS DE NO IMAGEN.*

De entre los métodos ópticos de no imagen, los más utilizados son los basados en la dispersión óptica. Dentro de éstos, los de más amplia aplicación son los basados en la teoría de difracción de Fraunhofer, la cual es un caso particular de la teoría de dispersión de Mie.

La teoría de Mie es compleja, y para su resolución se precisa una serie de restricciones sobre la forma y el tamaño de las partículas<sup>58</sup>. Así, si la longitud de onda de la radiación incidente es mucho mayor que el tamaño de la partícula, la teoría de Mie se reduce a

la de Rayleigh. Si por el contrario, la longitud de onda de la radiación incidente es mucho menor que el tamaño de la partícula, la teoría de Mie se reduce a la de difracción Fraunhofer.

Las técnicas basadas en la teoría de dispersión de la luz de Mie, proporcionan los valores de diámetros medios de las gotas (diámetro medio de Sauter) y no dan la distribución completa como lo hacen aquellas basadas en la difracción Fraunhofer. Además, los métodos de dispersión abarcan un intervalo de medida de tamaños más limitado que el de los sistemas de difracción<sup>59</sup>.

#### *SISTEMAS BASADOS EN LA DIFRACCION FRAUNHOFER DE LA LUZ LASER.*

Los sistemas basados en la difracción de Fraunhofer de la luz láser son los más utilizados para determinar las distribuciones de tamaños de gotas tanto en ICP como en FAAS<sup>56,60</sup>.

El fundamento de estos métodos consiste en que cuando un haz de luz láser de una determinada longitud de onda ilumina un conjunto de partículas de tamaño adecuado a esa longitud de onda, se produce una figura de difracción en forma de cono, debido a que parte de la luz incidente es difractada. El ángulo del cono que produce cada partícula es función de su tamaño, siendo mayor cuanto menor es la misma. La energía luminosa se mide en función del ángulo de desviación por medio de un sistema óptico constituido por un conjunto de fotodiodos semicirculares. Estos datos son procesados por un ordenador que calcula la distribución de tamaño de partículas que ha dado lugar a la difracción.

Los métodos basados en la dispersión o difracción de la luz láser tienen muchas ventajas sobre las técnicas microscópicas y sobre las basadas en las propiedades aerodinámicas de las gotas: son más

precisos y reproducibles; proporcionan mayor cantidad de información; no son intrusivos; y, por último, son de manejo más cómodo y rápido. Sin embargo presentan el inconveniente de que los instrumentos requeridos son más caros y no permiten efectuar un fraccionamiento y separación del aerosol en función del tamaño de partícula.

Existen otras técnicas de dispersión óptica<sup>45</sup>. Entre ellas se encuentra la velocimetría<sup>61-63</sup>, que está resultando de gran aplicación al estudio de las DTG's de los aerosoles en Espectrometría Atómica.

### 1.5.3.- METODOS ELECTRICOS.

Entre los métodos eléctricos utilizados para la medida de tamaños de gota de aerosoles, podemos destacar el *método de alambre caliente*<sup>47,48,64</sup> en el cual la medida de tamaños de gota se realiza en base al enfriamiento local que produce una gota sobre un alambre caliente y a temperatura constante.

Recientemente se ha comenzado a utilizar con gran aceptación el *método de movilidad eléctrica*<sup>62</sup> en la determinación de DTG de aerosoles en Espectrometría Atómica.

#### 1.5.3.1.- METODO DE ELECTROMOVILIDAD DIFERENCIAL.

El fundamento del método de electromovilidad diferencial<sup>66</sup> consiste en la separación de grupos de partículas en base a la diferente trayectoria que sigue una partícula en presencia de un campo

eléctrico (movilidad eléctrica). La movilidad eléctrica ( $Z$ ) viene dada por la expresión:

$$Z = \frac{e C}{3 \pi \eta d_p} \quad (1.30)$$

en donde,  $e$  es la unidad de carga elemental;  $C$  un factor de corrección que depende del diámetro de la partícula;  $\eta$  la viscosidad del gas; y  $d_p$  el diámetro de la partícula.

En la Figura 1.6 se muestra un esquema de uno de los analizadores de tamaños de partículas basados en el método de electromovilidad diferencial (DMPS mod. 3934, TSI Inc.).

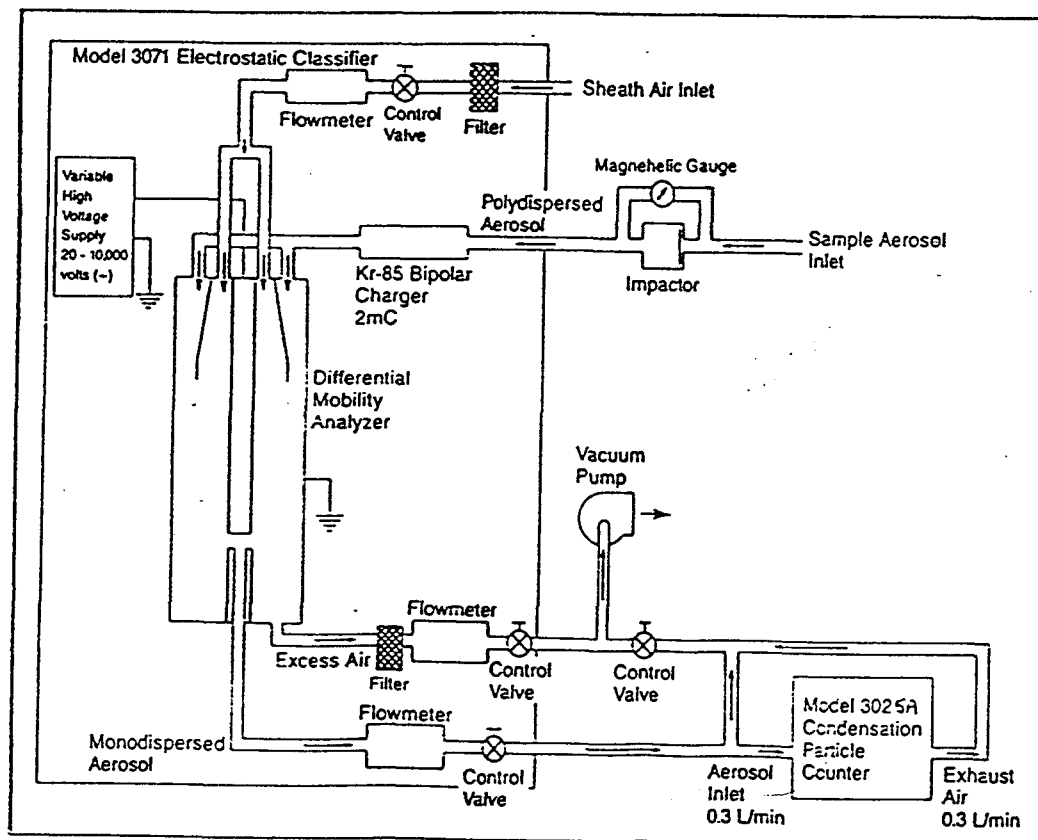


Figura 1.6. Esquema del sistema medidor de partículas por electromovilidad diferencial.

El procedimiento de medida de la distribución de tamaños de gota de un aerosol es el siguiente:

En primer lugar, el aerosol polidisperso se hace incidir sobre un impactador que elimina las gotas de diámetro superior a 1  $\mu\text{m}$ , evitando que sean introducidas en el interior del equipo. A continuación, el aerosol resultante se hace pasar por un cargador bipolar de Kr-85, que carga las partículas permitiéndoles alcanzar el nivel de equilibrio de cargas basado en la teoría de Fuchs<sup>67,68</sup>.

Una vez alcanzado este equilibrio, las partículas son introducidas en el interior de un clasificador de electromovilidad diferencial, cuya función es separar las partículas en función de su movilidad eléctrica, es decir de su tamaño. En el clasificador de electromovilidad diferencial (Figura 1.6) se pueden diferenciar las siguientes partes: (1) un electrodo colector central, conectado a una fuente de potencia capaz de proporcionar un potencial variable entre -20 y -10000 V, dependiendo del tamaño de las partículas que interese separar. Cuanto más alto sea, en valor absoluto, el potencial aplicado, mayor será el diámetro de las partículas separadas; (2) un electrodo cilíndrico conectado a tierra; y, (3) una salida para el aerosol monodisperso y otra para eliminar el exceso de aire y de aerosol.

El aerosol monodisperso se introduce a continuación por un contador de núcleos de condensación, el cual consta de una primera zona saturada de vapor de alcohol butílico. Al hacer pasar el aerosol monodisperso por esta zona, el vapor de alcohol butílico condensa sobre las gotas del aerosol, aumentando su tamaño de modo que puedan ser posteriormente contadas mediante un sistema óptico de difracción de luz láser.

Este método de determinación de tamaños de partículas permite medir partículas de tamaño comprendido entre 1 y 0.005  $\mu\text{m}$ . El intervalo de concentración de partículas admitido es entre 1 y  $10^7$  partículas/ $\text{cm}^3$ .



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

Hay otras técnicas que permiten la medida de los tamaños de una población de partículas pero la mayoría de ellas se han usado para obtener el valor de los tamaños de partículas sólidas, no siendo usadas habitualmente para la medida de la DTG en Espectrometría Atómica<sup>69-78</sup>.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

***1.6. Descripción del Medidor de  
Tamaños de Partícula  
"Malvern Particle Sizer".***



Los medidores de tamaños de partículas "Malvern Particle Sizer 2600" están basados en la teoría de la difracción Fraunhofer de la luz láser, la cual, como se ha descrito anteriormente, es un caso límite de la teoría de Mie. Todas las técnicas basadas en este principio entran en el grupo de los sistemas que miden simultáneamente las propiedades de una población de partículas<sup>48</sup>.

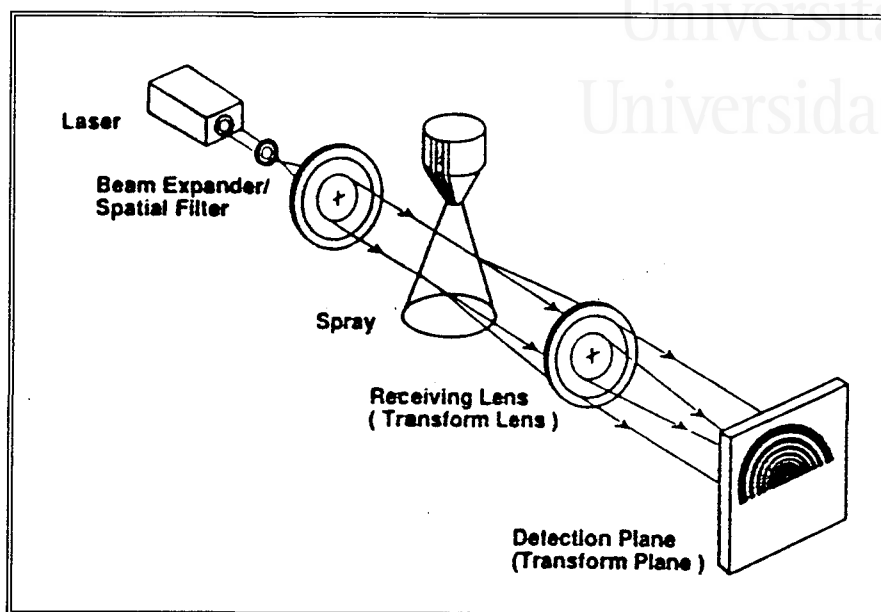
Dentro de los sistemas ópticos de medida de tamaños de partículas sería uno de los de no imagen<sup>48,58</sup>, ya que la medida se lleva a cabo sin que sea necesaria la obtención de una imagen de la partícula en el detector.

En la Figura 1.7 se esquematiza el montaje experimental básico requerido para el funcionamiento del medidor de tamaños de partículas, en el cual queda representado el camino seguido por la luz.

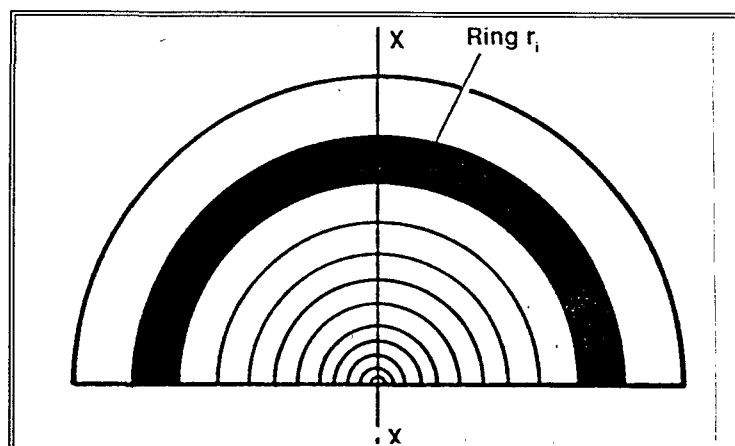
El haz colimado monocromático (haz analizador) proviene de un láser de baja potencia de He-Ne ( $\lambda = 0.6 \mu\text{m}$ ), y tiene un diámetro de aproximadamente 1 cm. Toda partícula que se encuentre en su interior producirá la difracción de la luz incidente. La muestra a determinar se introduce en el haz mediante algún sistema de introducción adecuado o mediante la nebulización directa de la misma.

A continuación, tanto la luz difractada como la que no ha sido dispersada inciden sobre una lente receptora, cuya distancia focal puede ser de 63, 100 ó 300 mm. La lente opera por transformada de Fourier, de manera que la luz difractada por gotas de tamaño determinado incide sobre el mismo anillo detector, con independencia de la posición exacta de cada gota dentro del haz.

El detector está formado por una serie de 31 fotodiodos en forma de anillos concéntricos (Figura 1.8).



**Figura 1.7.** Montaje experimental básico para el medidor de tamaños de partículas basado en la difracción Fraunhofer de la luz láser (tomado de la ref. 79).



**Figura 1.8.** Esquema del detector (tomado de la ref. 39).

El espaciado y la anchura de cada anillo están optimizados de manera que el intervalo dinámico y la sensibilidad del instrumento sean máximas<sup>80</sup>. La energía luminosa recogida por el detector es desarrollada en una serie de funciones de Bessel, a partir de las cuales se puede obtener la distribución de tamaños de partícula.

La luz que no ha sufrido difracción es utilizada para calcular el porcentaje del volumen determinado por la intersección del haz del láser y el cono del aerosol que está realmente ocupado por las gotas. La distribución de la luz difractada se transforma en distribución en volumen a través de un computador conectado al detector<sup>81</sup>.

Para un aerosol monodisperso constituido por partículas esféricas cuyo tamaño sea mucho mayor que la longitud de onda de la luz incidente, el modelo de difracción según la teoría de Fraunhofer viene dado por :

$$I(\theta) = I_{\text{inc.}} \frac{\alpha^4 \lambda^2}{16 \pi^2} \left( \frac{2 J_1(\alpha\theta)}{\alpha \theta} \right)^2 \quad (1.31)$$

donde  $I(\theta)$  es la intensidad de la luz difractada según un ángulo  $\theta$ ;  $I_{\text{inc}}$  la intensidad de la radiación incidente;  $\alpha$  un parámetro de tamaño dado por:

$$\alpha = \pi d / \lambda.$$

$J_1$  la función de Bessel de primer orden; y  $\theta$  el ángulo de difracción medido a partir de la dirección de propagación del haz incidente.

Debido a que los aerosoles están formados por gotas de diversos tamaños, la ecuación (1.31) se transforma en :

$$I(\theta) = \int_0^{\infty} n(\alpha) I_{\text{inc.}} \frac{\alpha^4 \lambda^2}{16 \pi^2} \left( \frac{2 J_1(\alpha\theta)}{\alpha\theta} \right)^2 d\alpha \quad (1.32)$$

siendo  $n(\alpha)d\alpha$  el número de gotas de tamaños comprendidos entre  $\alpha$  y  $\alpha+d\alpha$ .

La misión de un medidor de tamaños de partículas basado en la difracción Fraunhofer de la luz láser es transformar una distribución de energías que incide sobre el detector en otra en volumen, número, etc., mediante la ecuación (1.31). Se han propuesto varios métodos para la resolución de la ecuación (1.31) basados en aproximaciones sucesivas<sup>82-87</sup>. Estos métodos consisten en la resolución de un sistema de tantas ecuaciones e incógnitas como anillos tiene el detector<sup>88</sup>. La aplicación de cualquiera de estos métodos no presupone ninguna forma determinada para la distribución de tamaño de partículas. Además, existe la posibilidad de ajustar la distribución experimental a los modelos normal, log-normal y Rosin-Rammler.

La relación entre el ángulo de máxima difracción y el tamaño de una determinada partícula de diámetro  $d$  viene dada por :

$$\theta = 1.22 \lambda / d \quad (1.33)$$

Como se deduce de la ecuación anterior, el ángulo de difracción será tanto menor cuanto mayor es el diámetro de la partícula. En la Figura 1.9 se esquematiza este comportamiento.

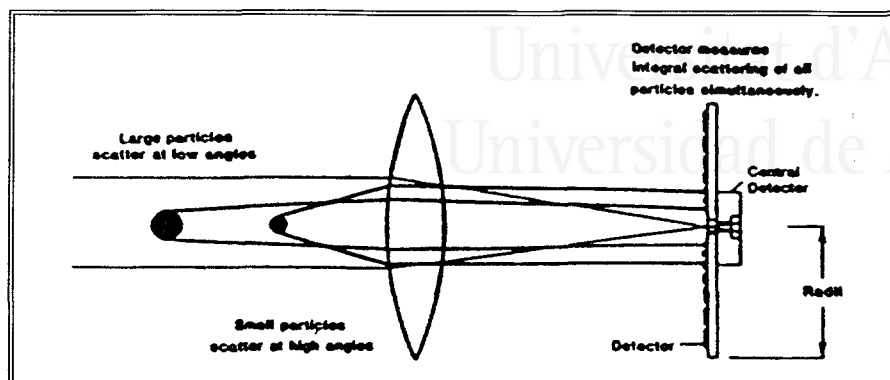


Figura 1.9. *Ángulos de difracción de la luz según el tamaño de las partículas (tomado de la ref. 39).*

El software proporciona en primer lugar la DTG en volumen, pero permite transformarla fácilmente en distribuciones en superficie, longitud o número, según resulte más conveniente.

La distribución es suministrada por el ordenador en forma de tabla de resultados (Tabla 1.I) o en forma de gráfica, representando el porcentaje del volumen (o de otra propiedad derivada de ella) frente al logaritmo del tamaño en forma de histograma de frecuencias, en forma acumulada por encima de un determinado diámetro o acumulada por debajo de un determinado diámetro. En la Figura 1.10 se muestran estos tres tipos de representación para una misma distribución.

Entre las ventajas que presenta la técnica podemos mencionar:

- a) No es intrusiva.
- b) Es muy rápida, necesiéndose alrededor de un minuto para realizar una medida.
- c) Posee una elevada precisión y resolución.
- d) Proporciona medidas absolutas, no necesitando ninguna calibración del instrumento, aunque hay cierta controversia con respecto a este punto<sup>89</sup>.

Tabla 1.I. Hoja de resultados de la DTG proporcionada por el medidor de tamaño de partícula.

MALVERN Series 2600 SB.0D Master Mode 25 Mar 1993 3:52 pm												
High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	Span
118	100	53.3	99.9	24.0	92.1	10.8	43.7	4.84	18.1	2.18	11.5	D[4,3]
110	100	49.5	99.8	22.3	89.9	10.0	40.0	4.50	16.7	2.03	11.3	12.47 $\mu$ m
102	100	46.1	99.6	20.7	87.1	9.31	36.8	4.19	15.4	1.88	11.2	D[3,2]
95.2	100	42.8	99.4	19.3	83.8	8.66	34.0	3.89	14.4	1.75	11.2	4.22 $\mu$ m
88.6	100	39.8	99.1	17.9	79.7	8.05	31.6	3.62	13.6	1.63	11.0	D[v,0.9]
82.4	100	37.0	98.6	16.7	74.9	7.49	29.4	3.37	13.0	1.51	10.5	22.35 $\mu$ m
76.6	100	34.4	98.1	15.5	69.5	6.97	27.3	3.13	12.6	1.41	9.7	D[v,0.1]
71.2	100	32.0	97.4	14.4	63.9	6.48	25.4	2.91	12.2	1.31	8.7	1.44 $\mu$ m
66.2	99.9	29.8	96.5	13.4	58.3	6.02	23.4	2.71	12.0	1.22	7.6	D[v,0.5]
61.6	99.9	27.7	95.4	12.5	53.0	5.60	21.6	2.52	11.8			11.93 $\mu$ m
57.3	99.9	25.8	93.9	11.6	48.1	5.21	19.8	2.34	11.6			Shape OFF
Source = Data:25mar93			Beam length = 14.5 mm			Model indep			D[v,0.5]			
Record No. = 1			Log. Diff. = 3.238						11.93 $\mu$ m			
Focal length = 63 mm			Obscuration = 0.0573			Volume Conc. = 0.0006%			Shape OFF			
Presentation = lds			Volume distribution			Sp.S.A 1.4207 m <sup>2</sup> /cc.						

e) Se puede usar para medir tamaños de partículas (tanto sólidas como líquidas) en muestras líquidas y gaseosas, así como gases en líquidos (burbujas).

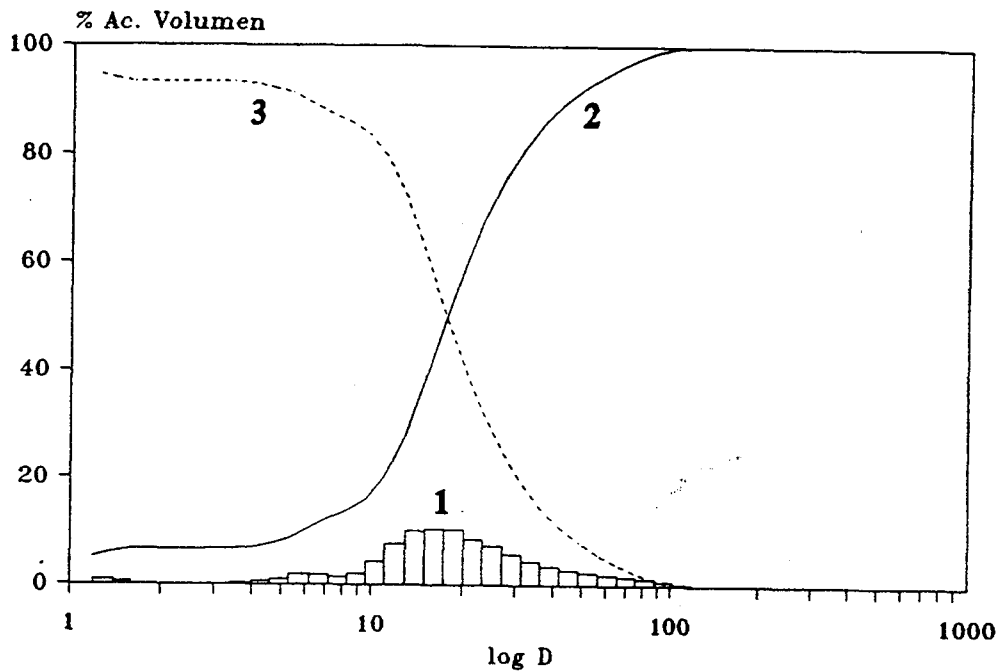
Entre los inconvenientes tenemos :

a) La longitud de onda de la luz incidente ha de ser significativamente menor que el tamaño de las partículas medidas. Así, el tamaño de gota mínimo que puede ser detectado para un láser He-Ne de  $\lambda = 0.6 \mu\text{m}$  es de  $1.5 \mu\text{m}^{90}$ .

b) La calidad de los resultados se ve influenciada por la cantidad de muestra que haya en la zona de medida. Si hay una gran cantidad de la misma (sobre todo cuando más del 50% de la luz es difractada) se producen errores por dispersión múltiple<sup>48,91,92</sup>. Si,

por el contrario, menos del 5% de la luz incidente es difractada, los errores debidos al ruido óptico se hacen significativamente importantes<sup>81,91</sup>.

c) Los índices de refracción de las partículas y del fluido que las contiene tienen una ligera influencia sobre los resultados obtenidos<sup>93</sup>.



**Figura 1.10.** *Diversas formas de mostrar la DTG. (1) Histograma; (2) en forma acumulada por debajo de un diámetro; (3) en forma acumulada por encima de un determinado diámetro.*

## BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Browner, R.F., in Boumans, P.W.J.M. (Ed.). *"Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy"*. Part II. John Wiley and Sons, New York, 1987, p. 244.
- 2.- Browner, R.F., Boorn, A.W. and Smith, D.D., *Anal. Chem.*, 54, 1411 (1982).
- 3.- Bates, L.C. and Olesik, J.W., *J. Anal. At. Spectrom.*, 5, 239 (1990).
- 4.- Cresser, M.S. and Browner, R.F., *Spectrochim. Acta*, 35B, 73 (1980).
- 5.- Sharp, B.L., *J. Anal. At. Spectrom.*, 3, 939 (1988).
- 6.- Canals, A., Hernandis, V. and Browner, R.F., *Spectrochim. Acta*, 45B, 591 (1990).
- 7.- Willoughby, R.C. and Browner, R.F., *Anal. Chem.*, 556, 2626 (1984).
- 8.- Cresser, M.S. and Browner, R.F., *Appl. Spectrosc.*, 34, 364 (1980).
- 9.- Browner, R.F. and Boorn, A.W., *Anal. Chem.*, 56, 786A (1984).
- 10.- Ham, N.S. and Willis, J.B., *Spectrochim. Acta*, 40B, 1607 (1985).
- 11.- Isoyama, H., Uchida, T., Niwa, T., Iida, C. and Nikagawa, G., *J. Anal. At. Spectrom.*, 4, 351 (1989).
- 12.- Browner, R.F., Hernandis, V. and Canals, A., *Spectrochim. Acta*, 47B, 659 (1992).



- 13.- Bates, L. and Olesik, J.W., *J. Anal. At. Spectrom.*, 5, 239 (1990).
- 14.- Long, S.E. and Browner, R.F., *Spectrochim. Acta*, 43B, 1461 (1988).
- 15.- Zhu, G. and Browner, R.F., *J. Anal. At. Spectrom.*, 3, 781 (1988).
- 16.- Allan, J.E., *Spectrochim. Acta*, 17, 467 (1961).
- 17.- Cresser, M.S., *Prog. Analyt. Atom. Spectrosc.*, 5, 35 (1982).
- 18.- Irving, H.M.N.H., Freiser, H. and West, T.S., (Eds.) "*Compendium of Analytical Nomenclature*". Chap. 18. Pergamon Press, Oxford, 1978.
- 19.- Willis, J.B., *Spectrochim. Acta*, 23B, 811 (1967).
- 20.- Smith, D.D. and Browner, R.F., *Anal. Chem.*, 54, 533 (1982).
- 21.- Mora, J., Canals, A. and Hernandis, V., *J. Anal. At. Spectrom.*, 6, 139 (1991).
- 22.- Maessen, F.J.H.J., Kreuning, G. and Balke, J., *Spectrochim. Acta*, 41B, 3 (1986).
- 23.- Pan, C., Zhu, G. and Browner, R.F., *J. Anal. At. Spectrom.*, 5, 537 (1990).
- 24.- Kato, K., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 329, 861 (1988).
- 25.- Tarr, M.A., Zhu, G. and Browner, R.F., *Appl. Spectrosc.*, 45, 1424 (1991).
- 26.- Tarr, M.A., Zhu, G. and Browner, R.F., *J. Anal. At. Spectrom.*, 7, (1992).
- 27.- Browner, R.F. and Smith, D.D., *Anal. Chem.*, 55, 373 (1983).
- 28.- Cotton, D.H. and Jenkins, D.R., *Trans. Faraday Soc.*, 65, 1537 (1969).
- 29.- Johnson, G.M. and Smith, M.Y., *Spectrochim. Acta*, 27B, 269 (1972).
- 30.- Uny, G. and Spitz, J., *Spectrochim. Acta*, 25B, 391 (1970).
- 31.- Routh, M.W., *Spectrochim. Acta*, 41B, 39 (1986).

- 32.- Layman, L.E. and Lichte, F.E., *Anal. Chem.*, 54, 638 (1982).
- 33.- Gustavsson, A., *Spectrochim. Acta*, 41B, 291 (1986).
- 34.- Boorn, A.W., Cresser, M.S. and Browner, R.F., *Spectrochim. Acta*, 35B, 823 (1980).
- 35.- Mugele, R.A. and Evans, H.D., *Ind. Eng. Chem.*, 43, 1317 (1951).
- 36.- Hinds, W.C. (Ed.) "*Aerosol technology. Properties, Behaviour and Measurement of Airborne Particles*". John Wiley and Sons, 1982, p. 69.
- 37.- Lefebvre, A.H., "*Atomization and Sprays*", Hemisphere Publishing Corporation, U.S.A., 1989, p. 79.
- 38.- Tishkoff, J.M. and Law, C.K., *J. Eng. Pow.*, Transactions of the ASME, 684 (1977).
- 39.- Malvern Instruments, 2600 Laser Diffraction User Manual, Malvern, England, 1987.
- 40.- Stanley - Wood, N.G., and Lines, R.W., (eds.) "*Particle Size Analysis*", Royal Society of Chemistry, England, 1992.
- 41.- Pilcher, J.M., *U.S. Air Force WADC TR 56-344*, Chap. 4. Section I, 1957.
- 42.- Davies, R. and Stockham, J.D. *National Bureau of Standards Special Publication*, 412 (1974).
- 43.- Barth, H.G. and Sun, S.T., *Anal. Chem.*, 57, 151R (1985).
- 44.- Barth, H.G., Sun, S.T. and Nickol, R.M., *Anal. Chem.*, 59, 142R (1987).
- 45.- Barth, H.G. and Sun, S.T., *Anal. Chem.*, 63, 1R (1991).
- 46.- Long, S.E. and Browner, R.F., *Spectrochim. Acta*, 43B, 1461 (1988).
- 47.- Gustavsson, A., in Montaser, A. and Golightly, D.W. (Eds.). "*Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*". VCH, 1987, p.399.
- 48.- Lefebvre, A.H., "*Atomization and Sprays*", Hemisphere Publishing Corporation, U.S.A., 1989, p. 367.

- 49.- Nukiyama, S. and Tanasawa, Y., "Experiments on the Atomization of Liquids in an air stream". (Hope, E. Transl.). Defense Research Board, Department of National Defense, Ottawa, Canada, 1950.
- 50.- Hieftje, G.H. and Malmstadt, H.V., *Anal. Chem.*, 40, 1860 (1968).
- 51.- May, K.R., *J. Sci. Instrum.*, 27, 128 (1950).
- 52.- Mäusser, F. and Strobl, G.M., *Z. Tech. Phys.*, 5, 154 (1924).
- 53.- Stupar, J. and Dawson, J.B., *Appl. Opt.*, 7, 1351 (1968).
- 54.- Novak, J.W. and Browner, R.F., *Anal. Chem.*, 52, 287 (1980).
- 55.- Skogerboe, R.K., Freeland, S.J. and Kronholm, K.G., *Appl. Spectrosc.*, 40, 1166 (1986).
- 56.- Ho, K.K.L., Kellaway, I.W. and Tredree, R., *J. Pharm. Pharmacol.*, 38, 26P (1986).
- 57.- Novak, J.W. and Browner, R.F., *Anal. Chem.*, 52, 792 (1980).
- 58.- Chic, G., *Ann. Phys.*, 25, 377 (1908).
- 59.- Gulari, E., Annapragada, A. and Jawad, B. (Eds.), "Particle Size Distribution". Chap. 9. American Chemical Society, 1987.
- 60.- Mohamed, N., Fry, R.C. and Wetzal, D.L., *Anal. Chem.*, 53, 639 (1981).
- 61.- Ebdon, L., Foulkes, M.E. and Hill, S., *Microchem. J.*, 40, 30 (1989).
- 62.- Clifford, R.H., Sohal, P., Liu, H. and Montaser, A., *Spectrochim. Acta*, 47B, 1107 (1992).
- 63.- Shum, S.C.K., Johnson, S.K., Pang, H. and Houk, R.S., *Appl. Spectrosc.*, 47, 575 (1993).

- 64.- Mahler, D.S. and Magnus, D.E., in Tishkoff, J.M., Ingebo, R.D. and Kennedy, J.B. (Eds.) "*Liquid Particle Size Measurement Techniques*". American Society for Testing and Materials (ASTM), 1984, p.153.
- 65.- Clifford, R.H., Hsiaoming, T., Huiying, L. and Montaser, A., *Spectrochim. Acta*, 48B, 1221 (1993).
- 66.- Kinney, P.D., Pui, D.Y.H., Mulholland, G.W., and Bryner, N.P., *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 96, 147 (1991).
- 67.- Wiedensohler, A., and Fissan, H.J., *Aerosol Sci. and Technol.*, 14, 358 (1991).
- 68.- Wiedensohler, A., *J. Aerosol Sci.*, 19, 387 (1988).
- 69.- Mueller, E. and Sims, A., *Army Electron.*, Command Report N° ECOM-0032F (AD 645218).
- 70.- Allen, T., in Lloyd, P.J. (Ed.), "*Sedimentation Techniques of Particle Size Measurement in Particle Size Analysis*", John Wiley and Sons, England, 1987.
- 71.- Coulter, W.H., *Proc. Natl. Electron. Conf.*, 12, 1034 (1956).
- 72.- Lieberman, A., *Powder Technol.*, 18, 37 (1977).
- 73.- Lieberman, A., *Powder Technol.*, 50, 221 (1987).
- 74.- Lin, B.Y.H., Szymansky, W.W. and Alen, K.H., *J. Environ. Sci.*, 3, 19 (1985).
- 75.- Hirleman, E.D. in Tishkoff, J.M., Ingebo, R.D. and Kennedy, J.B., (Eds.), "*Liquid Particle Size Measurement Techniques*", American Society for Testing and Materials (ASTM), Philadelphia, 1984, p. 35.
- 76.- Hartman, A.W., *Powder Technol.*, 39, 49 (1984).
- 77.- Stepanek, P. and Konak, C., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 21, 195 (1984).
- 78.- Miller, B.V. and Lines, R.W., *CRC Critical Reviews on Analytical Chemistry*, 20, 75 (1988).
- 79.- Hirleman, E.D. and Dellenback, P.A., *Appl. Opt.*, 28, 4870 (1989).

- 80.- Swithenbank, J., Beer, J.M., Taylor, D.S., Abbot, D. and McCreath, G.C., *Prog. Astronaut.*, 53, 421 (1977).
- 81.- Dodge, L.G. and Cerwin, S.A., in Tishkoff, J.M., Ingebo, R.D. and Kennedy, J.B., (Eds.), "*Liquid Particle Size Measurement Techniques*". American Society for Testing and Materials (ASTM), 1984, p. 72.
- 82.- Chin, J.H., Sliepcevich, C.M. and Tribus, M., *J. Phys. Chem.*, 59, 841 (1955).
- 83.- Chin, J.H., Sliepcevich, C.M. and Tribus, M., *J. Phys. Chem.*, 59, 845 (1955).
- 84.- Shifrin, K.S., *Trudy VZLPI (Leningrad)* 2, 153 (1956).
- 85.- Titchmarsh, E.C, *Proc. Lond. Math. Soc.*, XXII (1924).
- 86.- Shifrin, K.S., Kolmakov, I.B., *IZV, Acad. Sci., USSR, Atmos. Oceanic Phys.*, 2, 851 (1966).
- 87.- Twomey, S., *J. Assoc. Comput. Mach.*, 10, 97 (1963).
- 88.- Hener, M. and Lesihonski, K., *Part. Character.*, 2, 7 (1985).
- 89.- Dodge, L.G., *Appl. Opt.*, 23, 2415 (1984).
- 90.- Jones, A.R., *J. Phys. D.*, 10, L-163 (1977).
- 91.- Wild, P.N. and Swithenbank, J., *Appl. Opt.*, 25, 352 (1986).
- 92.- Gomi, H., *Appl. Opt.*, 25, 3552 (1986).
- 93.- De Boer, B.J., De Weerd, C., Theones, D. and Goossons, H.N.J., *Part. Character.*, 4, 14 (1987).



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## ***2. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.***



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## ***2.1. Sistemas de Nebulización en Espectrometría Atómica.***

La Espectroscopía Atómica comprende un conjunto de técnicas para el análisis de elementos, fundamentalmente metálicos, en una enorme variedad de muestras complejas, que resulta de una gran aplicabilidad y aceptación en los laboratorios analíticos. Este hecho es debido a varios factores de entre los cuales podemos destacar su gran versatilidad, con un amplio intervalo de elementos susceptibles de ser detectados, facilidad de operación, aceptable exactitud, buena precisión, alta selectividad y bajos límites de detección.

En los últimos años, estas técnicas han experimentado un importante progreso gracias a los enormes avances que han tenido lugar en el desarrollo de los componentes ópticos y electrónicos. Sin embargo, posiblemente la mayor limitación con que nos encontramos la constituye la introducción de muestras, a pesar de que en la actualidad se está dedicando una gran actividad investigadora al estudio y desarrollo de nuevos sistemas de introducción de muestras, y a la mejora de los ya existentes<sup>1</sup>.

En las técnicas de Espectrometría Atómica, las muestras suelen ser normalmente introducidas en forma de aerosol, a partir de una disolución de las mismas, ya que en ellas el analito se encuentra homogéneamente repartido.

El sistema de introducción de muestras líquidas en Espectrometría Atómica consta normalmente de un nebulizador y una cámara de nebulización, aunque en algunos casos se incluye también el mechero o la antorcha. Un sistema "ideal" de introducción de muestras para Espectroscopía Atómica debería cumplir los siguientes requisitos:



- (1) Generar un aerosol muy fino.
- (2) Transportar la muestra hasta el atomizador de forma eficiente.
- (3) Mostrar buena reproducibilidad a lo largo del tiempo.
- (4) Ser utilizable con cualquier tipo de muestra: disoluciones diluidas, concentradas, suspensiones, etc.
- (5) Ser universal para todas las técnicas de Espectrometría Atómica.
- (6) Presentar bajos efectos de memoria<sup>2</sup>.

Desafortunadamente, todos estos requisitos no pueden ser satisfechos por un solo sistema de introducción de muestras, debido a lo cual es necesario llegar a una solución de compromiso a la hora de elegir uno determinado. Las consideraciones necesarias a tener en cuenta antes de llevar a cabo la elección del sistema de introducción de muestras serán, entre otras: (i) la naturaleza de la muestra; (ii) la cantidad de muestra disponible; (iii) los niveles de concentración del elemento que va a ser determinado; (iv) el tipo de técnica espectrométrica que va a ser utilizada; y, (v) la precisión y exactitud requeridas.

Como hemos mencionado anteriormente, la forma más habitual y conveniente de introducir muestras en disolución consiste en generar un aerosol por medio de un nebulizador, ya que, dadas las características de las células de atomización en Espectrometría Atómica, el aerosol es probablemente la forma más adecuada de presentación de la muestra. El aerosol que llega a la célula de atomización (aerosol terciario) debe estar constituido por gotas de tamaño lo suficientemente pequeño para: (1) asegurar la evaporación total del disolvente en la célula de atomización; (2) conseguir que las partículas de aerosol desolvatado sean a su vez lo suficientemente pequeñas para que la vaporización y

atomización de las mismas se produzca de forma completa en el breve espacio de tiempo que transcurre antes de obtenerse la señal.

Con objeto de generar un aerosol a partir de una disolución, es necesario un aporte de energía capaz de crear inestabilidades sobre las superficie de la masa líquida a nebulizar, a partir de las cuales tendrá lugar posteriormente la formación de las gotas del aerosol. Existe una gran diversidad de mecanismos capaces de aportar esta energía. En función de la procedencia de dicha energía, los nebulizadores utilizados en las técnicas de Espectrometría Atómica se podrían clasificar de la siguiente manera:

- 1.- Nebulizadores neumáticos.
  - 1.1.- Nebulizador concéntrico<sup>3-13</sup>.
  - 1.2.- Nebulizador de flujo cruzado<sup>14-18</sup>.
  - 1.3.- Nebulizador anti-bloqueo  
(tipo Babington)<sup>19-24</sup>.
  - 1.4.- Nebulizador de vidrio fritado<sup>25-36</sup>.
  - 1.5.- Nebulizador de rejilla<sup>37-40</sup>.
  - 1.6.- Conespray<sup>39,41,42</sup>.
- 2.- Nebulizador ultrasónico<sup>43-57</sup>.
- 3.- Nebulizador térmico<sup>46,58-61</sup>.
- 4.- Nebulizador por impacto<sup>62-64</sup>.
- 5.- Nebulizador hidráulico de alta presión<sup>65-70</sup>.
- 6.- Nebulizador electrostático<sup>71-74</sup>.
- 7.- Nebulizador rotatorio<sup>73,75</sup>.

De todos ellos los más ampliamente utilizados hasta el momento en Espectrometría Atómica son, en este orden, los nebulizadores neumáticos (en particular los concéntricos) y los ultrasónicos. Recientemente también el termonebulizador está siendo, en este campo, objeto de numerosos estudios y aplicaciones.

En los siguientes apartados estudiaremos con cierto detalle los principios de funcionamiento de la nebulización neumática y térmica, puesto que éstos son los tipos de nebulización utilizados en este trabajo, haciendo especial hincapié en el papel que juegan en cada caso las propiedades físicas del disolvente.

### 2.1.1.- NEBULIZACION NEUMATICA.

#### 2.1.1.1.- MECANISMO DE NEBULIZACION.

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, empleándose ésta en la generación de un aerosol.

El estudio del mecanismo de formación neumática de aerosoles ha resultado de una gran dificultad ya que, desafortunadamente, un método sencillo y capaz de proporcionar una gran información mecánica sobre el proceso de formación del aerosol, como es el de la fotografía de alta velocidad, no ha resultado útil en las condiciones de trabajo de los nebulizadores usados en Espectrometría Atómica. Esto se ha debido fundamentalmente a dos razones: (i) el tamaño de las gotas generadas y, (ii) el tiempo extremadamente pequeño empleado para la generación de gotas (del orden del  $\mu$ s). En consecuencia, la mayoría de la información de que se dispone hasta el momento acerca del mecanismo de generación neumática de aerosoles de interés analítico se ha obtenido mediante

métodos empíricos e indirectos, basados en la variación sistemática de los parámetros del nebulizador y observación del efecto que estas variaciones producen sobre la distribución de tamaños de gota del aerosol generado (aerosol primario).

La mayoría de los estudios realizados sobre este tema se basan en consideraciones ingenieriles<sup>73,76</sup> y de dinámica de fluidos<sup>41</sup>. Para tratar de comprender el mecanismo de formación de gotas mediante nebulización neumática consideremos, en primer lugar, los fenómenos que ocurren cuando una corriente gaseosa interacciona con otra líquida. Básicamente estos fenómenos son: (i), la alteración de la superficie líquida por parte de la corriente gaseosa para formar ondas superficiales; y, (ii), la posterior destrucción de estas ondas para formar gotas.

Suponiendo que la superficie líquida es inicialmente plana, al principio, la corriente gaseosa sólo ejerce fuerzas tangenciales sobre la misma, lo cual implica que la velocidad de transferencia de energía entre ambas corrientes es pequeña. No obstante, la existencia de componentes normales de la velocidad (cuya magnitud es del orden del 30% de la velocidad total) causan una sustancial penetración sobre la superficie líquida y crean perturbaciones sobre la misma. Este hecho junto con la amplia variedad de direcciones de velocidades que posee un flujo turbulento, puede crear un estado de caos sobre la superficie líquida. Además, hay que considerar que la aceleración que sufre la capa líquida superficial al interactuar con la corriente gaseosa da lugar también a alteraciones en forma de ondas sobre la misma.

Hay dos fuerzas que tienden a oponerse a la acción deformadora de la superficie por parte de la corriente gaseosa, la fuerza gravitatoria y la tensión superficial del líquido. La acción de la gravedad se opone a la elevación de superficie, mientras que la curvatura que resulta sobre la superficie produce un exceso de presión debido a la tensión superficial, la cual es inversamente proporcional

al radio de curvatura. La combinación de estas dos fuerzas tienden a oponerse a la deformación de la superficie, produciendo una aceleración negativa. A pesar de todo ello, la inercia del sistema provoca que éste sobrepase el punto de equilibrio y se establezca un sistema de ondas superficiales.

La naturaleza de la fuerza que actúa sobre una onda se puede estimar considerando el modelo de flujo de líquido a la salida de un cilindro con un flujo de gas en sentido paralelo:

$$F = C_D (a b) \frac{\rho_g u_r^2}{2} \quad (2.1)$$

donde  $C_D$  es el denominado coeficiente de arrastre; el producto  $(a b)$  es el área de la onda ( $a$ , es la amplitud y  $b$  es la anchura de la onda);  $\rho_g$ , la densidad del gas; y  $u_r$  la velocidad relativa entre la onda y el gas.

De la ecuación anterior se desprende que la fuerza que actúa sobre una onda determinada dependerá de la *velocidad relativa* entre la onda y el gas con el que interactúa, así como de la *densidad* de éste.

Para el caso habitual en que la amplitud de la onda sea pequeña comparada con la anchura de la vena líquida, la velocidad de la onda,  $C_1$ , viene dada por<sup>41</sup>:

$$C_1 = \sqrt{\frac{g\lambda}{2\pi} + \frac{2\pi\sigma}{\lambda\rho_1}} \quad (2.2)$$

donde,  $g$  es la aceleración de la gravedad;  $\lambda$  la longitud de onda;  $\sigma$  la tensión superficial del disolvente; y  $\rho_1$  la densidad del disolvente.

Para ondas de longitud de onda larga, es decir, pequeña curvatura superficial, domina la gravedad (ondas gravitatorias), y la

velocidad de la onda viene dada por:

$$C_1 = \sqrt{\frac{g\lambda}{2\pi}} \quad (2.3)$$

Para ondas de longitud de onda corta, la curvatura de la superficie es grande y predomina la tensión superficial dinámica ( $\sigma/\rho_1$ ). Estas ondas son conocidas como ondas capilares, y su velocidad se expresa como:

$$C_1 = \sqrt{\frac{2\pi\sigma}{\lambda\rho_1}} \quad (2.4)$$

Las perturbaciones con longitudes de onda mayores que 0.017 m son clasificadas como ondas gravitatorias, mientras que a las de longitud de onda menor se las clasifica como ondas capilares. Para las ondas gravitatorias un aumento en la velocidad de las mismas produce ondas más largas, mientras que para las capilares este mismo efecto produce ondas más cortas. Las dimensiones de las superficies líquidas en los nebulizadores de uso analítico evitan la formación de ondas gravitatorias, y por tanto las fuerzas capilares son las que dominan el movimiento de la superficie.

Una vez se han producido estas alteraciones sobre la superficie líquida, comienzan a intervenir fuerzas dinámicas (debidas a la velocidad relativa entre las corrientes líquida y gaseosa) gracias a las cuales se incrementa enormemente la velocidad de transferencia de energía de la corriente gaseosa a la líquida. Las fuerzas normales tienden a acelerar la onda pero, debido a la diferencia de densidades entre los fluidos, la velocidad de la onda en el medio más denso no se aproxima a la velocidad de la corriente libre del fluido menos denso. La velocidad de las ondas situadas en la interfase entre dos fluidos viene dada por la expresión<sup>77</sup>:

$$C_1^2 = C_0^2 - \frac{\rho_1 \rho_g}{(\rho_1 + \rho_g)^2} (v_g - v_l)^2 \quad (2.5)$$

donde  $v_g$  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 y,  $\rho_g$  y  $\rho_l$  son las densidades del gas y líquido respectivamente.

La magnitud  $C_1$  puede llegar a hacerse imaginaria dependiendo de la diferencia entre las velocidades del gas y del líquido. Esto significa que a esta velocidad la longitud de onda equivalente es inestable debido a lo cual la amplitud crece exponencialmente conduciendo a la destrucción de la onda. La condición para la estabilidad de la onda dada por Lamb<sup>77</sup> es:

$$|v_g - v_l| < \frac{1 + \beta}{\beta^{1/2}} \quad (2.6)$$

donde  $\beta$  es la relación de densidades  $\rho_g/\rho_l$ .

La velocidad relativa expresada en la ecuación (2.6) es entonces la velocidad crítica por debajo de la cual no puede tener lugar la nebulización. Este es, por tanto, un factor sumamente importante a considerar cuando se trata de conseguir una adecuada nebulización. Por otro lado, al aumentar la velocidad de la corriente gaseosa, el efecto de la fricción del gas comienza a ser importante. Este hecho favorece el crecimiento de las perturbaciones de longitud de onda corta y la disminución de la longitud de onda de máxima inestabilidad (longitud de la onda a partir de la cual se produce la separación de la misma del resto de la vena líquida) y de la longitud de corriente líquida intacta.

Además, hay que tener en consideración que la energía cinética del gas por unidad de volumen,  $\frac{1}{2} \rho_g v_g^2$  determina la capacidad del gas para fragmentar la corriente líquida. Esta cantidad aumenta al aumentar la presión aplicada a la boquilla de salida del gas, y por tanto cuanto mayor sea esta presión, más eficiente será el proceso de nebulización. No obstante, la eficiencia de transferencia de energía a la corriente líquida es muy baja, dado que 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, que han sido aceleradas por dicha corriente gaseosa.

Hasta el momento no se ha tenido en cuenta el efecto de la viscosidad, la cual juega un papel muy importante para las perturbaciones de longitud de onda corta. La velocidad de amortiguación es directamente proporcional a la viscosidad del fluido e inversamente proporcional a su longitud de onda. Por tanto, las ondas cortas son fuertemente amortiguadas, aumentando la longitud de onda de máxima inestabilidad, proporcionando una mayor longitud de corriente líquida intacta y produciendo por tanto gotas de mayor tamaño a partir de la fragmentación de la corriente líquida<sup>41</sup>.

Las pequeñas perturbaciones sobre la superficie de una corriente líquida cilíndrica crecen y se hacen inestables cuando se cumple que:

$$\lambda > 2 \pi a \quad (2.7)$$

donde  $a$  es el radio del chorro líquido.

La velocidad de crecimiento de la inestabilidad depende de la longitud de onda, y presenta un máximo cuando:



$$\lambda_{\text{máx}} = 2 \pi \sqrt{2} a \quad (2.8)$$

Teniendo en cuenta el efecto de la viscosidad, Levich<sup>78</sup> dedujo la siguiente expresión para la longitud de onda de máxima inestabilidad:

$$\lambda_{\text{máx}} = 2 \pi a \sqrt{2} \left( 1 + \frac{\eta_1^2}{8 \rho_1 a \sigma} \right)^{1/2} \quad (2.9)$$

donde  $\eta_1$  es la viscosidad del líquido.

La ecuación anterior muestra como la longitud de onda de máxima inestabilidad depende del radio de la corriente líquida, y de las propiedades físicas (viscosidad, tensión superficial y densidad) del líquido considerado. El efecto de la viscosidad sobre la ruptura de la onda y posterior formación de las gotas es poco significativo para líquidos de bajo valor de la viscosidad y/o alta tensión superficial.

Considerando el proceso de destrucción de las ondas comentado anteriormente, aparecen tres mecanismos posibles que pueden dar lugar a la ruptura de la vena líquida mediante la acción de un flujo gaseoso turbulento<sup>41</sup>:

(i) Si la fuerza de ruptura en la capa límite del líquido excede a la debida a la tensión superficial, se produce la ruptura directa de la cresta de la onda, dando lugar a una niebla formada de gotas muy finas.

La ruptura directa de la onda se produce cuando:

$$\frac{We}{Re^{1/2}} \gg 1 \quad (2.10)$$

donde We y Re son los números de Weber y Reynolds, respectivamente.

Estos números vienen dados por las expresiones siguientes:

$$Re = \frac{\rho_g L u_r}{\eta} \quad (2.11)$$

$$We = \frac{\rho_g L u_r^2}{\sigma} \quad (2.12)$$

donde L es la longitud de interacción.

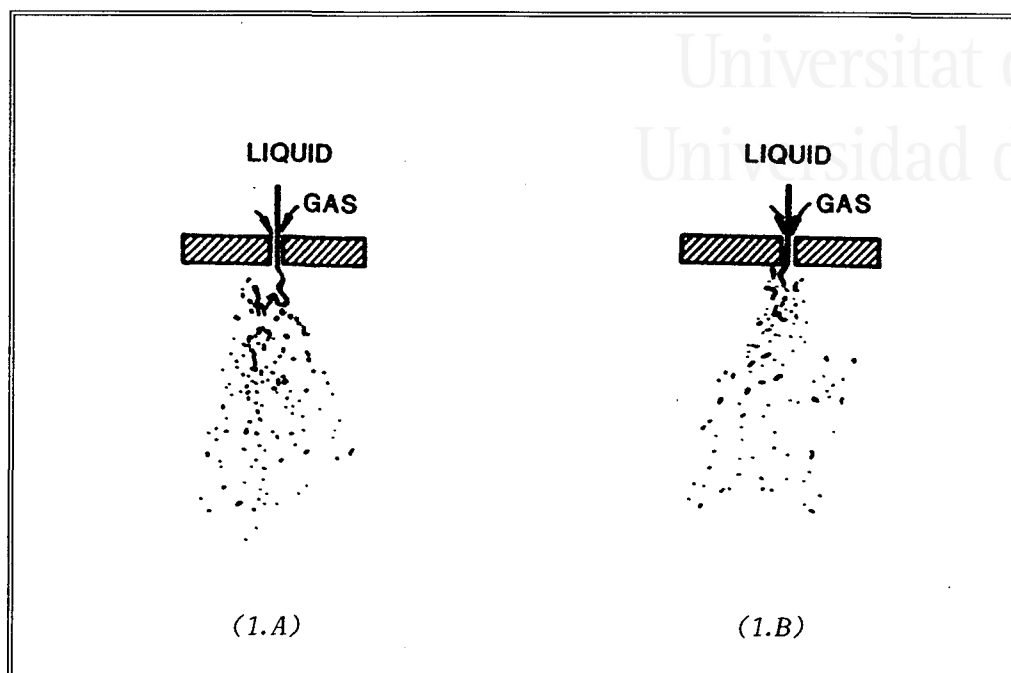
Esta última expresión relaciona las fuerzas dinámicas con las de tensión superficial.

La ecuación (2.10) representa por tanto, el balance entre las fuerzas viscosas y las de tensión superficial.

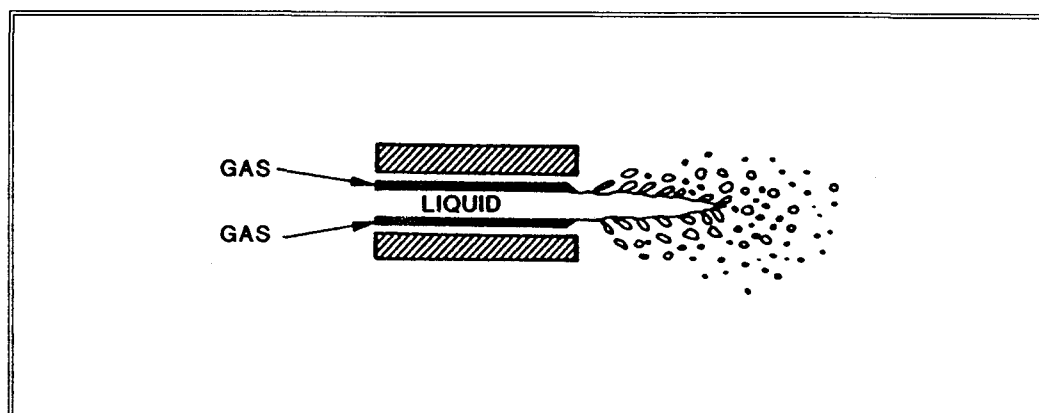
(ii) La cresta de la onda puede ser arrastrada en finas láminas o ligamentos de líquido, que se romperían finalmente de forma similar a una corriente libre sujeta a fuerzas tangenciales.

Los estudios fotográficos realizados con nebulizadores neumáticos concéntricos capaces de generar gotas de alrededor de 1 mm de diámetro muestran claramente que la formación de gotas tiene lugar mediante un mecanismo de oscilación de ligamentos<sup>79</sup> producidos por la interacción entre la corriente líquida y la gaseosa. La inestabilidad de estos ligamentos así como sus movimientos bruscos, son los que dan lugar a la fragmentación de la corriente líquida y por tanto a la generación del aerosol (Figura 2.1).

Aunque es difícil extrapolar estos resultados a la formación de gotas de menor tamaño, como es el caso de las obtenidas con los nebulizadores neumáticos en Espectrometría Atómica, el proceso de formación del aerosol en estas condiciones, parece tener lugar fundamentalmente mediante el mecanismo de laminado de la superficie de la corriente líquida y formación de ligamentos<sup>80</sup> (Figura 2.2).



**Figura 2.1.** Mecanismo de formación del aerosol mediante el modelo de oscilación de ligamentos. (1.A) velocidad del gas, 30 m/s; (1.B) velocidad del gas 60 m/s. Velocidad del líquido 0.5 m/s. (Tomado de la cita 43).



**Figura 2.2.** Modelo de generación del aerosol mediante laminado de superficie de la corriente líquida (tomado de la cita 43).

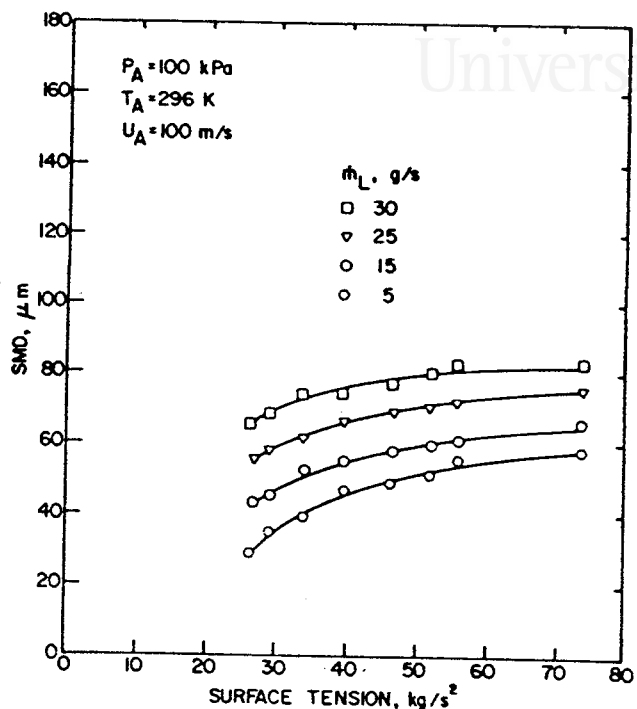
(iii) Si la aceleración de la cresta de la onda, debida al gradiente de presiones a su través, es suficiente, ésta se puede desintegrar mediante las denominadas "inestabilidades de Taylor"<sup>81</sup>.

Los mecanismos (i) y (ii), favorecen la producción de gotas finas, mientras que el (iii) permite la separación de gotas grandes.

Revisando todo el desarrollo que hemos realizado anteriormente, podemos concluir que los factores que más afectan al proceso primario de nebulización neumática son: (i) la geometría y dimensiones del nebulizador; (ii) la velocidad relativa entre el gas y el líquido; (iii) la naturaleza y propiedades del gas nebulizador utilizado; y, (iv) las propiedades físicas del disolvente a utilizar.

La geometría del nebulizador determinará la forma de interacción entre las corrientes líquida y gaseosa. También determinará el diámetro de la vena líquida. Además, junto con la presión aplicada al líquido, determinará la velocidad del líquido,  $V_l$ , y junto con la presión aplicada al gas determinará la velocidad de la corriente gaseosa,  $V_g$ .

Las propiedades físicas del disolvente que intervienen en el proceso de nebulización neumática son, como hemos discutido anteriormente, la tensión superficial, la viscosidad y la densidad. Mientras que la tensión superficial y la viscosidad tienen efectos muy pronunciados sobre las características del aerosol, la densidad del disolvente apenas tiene influencia sobre las mismas (Figuras 2.3 - 2.5).



**Figura 2.3.** Variación del diámetro medio de Sauter en función de la tensión superficial, para varios caudales máxicos de líquido ( $\dot{m}_L$ ). (Tomado de la cita 76).

En estas figuras se puede observar además como el aumento de la velocidad del gas (Figuras 2.4 y 2.5) produce una importante disminución en el diámetro medio de Sauter de la distribución de tamaños de gota del aerosol primario. El efecto del caudal líquido (Figura 2.3) es menos acusado que el del caudal gaseoso y opuesto al anteriormente explicado de forma que, a medida que aumenta el caudal líquido se produce un aumento en el diámetro medio de Sauter de la distribución primaria de tamaños de gota.

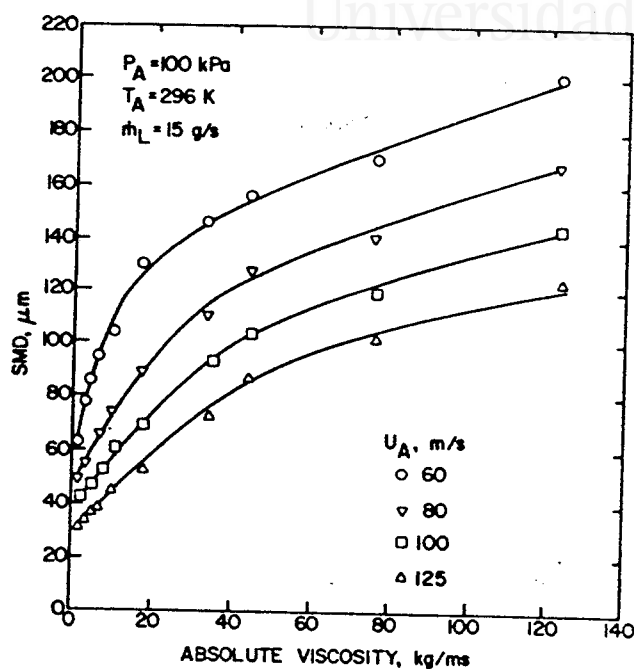


Figura 2.4. Variación del diámetro medio de Sauter en función de la viscosidad del disolvente, para varias velocidades de gas ( $U_A$ ). (Tomado de la cita 76).

Muchos autores han tratado de obtener relaciones matemáticas empíricas entre las características del aerosol primario y el conjunto de factores experimentales y propiedades físicas mencionadas anteriormente<sup>76,79</sup>. Sin embargo, la mayoría de los modelos propuestos o bien se han obtenido para determinadas condiciones experimentales que no siempre coinciden con las habituales de trabajo en las técnicas de espectrometría, o bien no han tenido en cuenta la geometría del nebulizador.

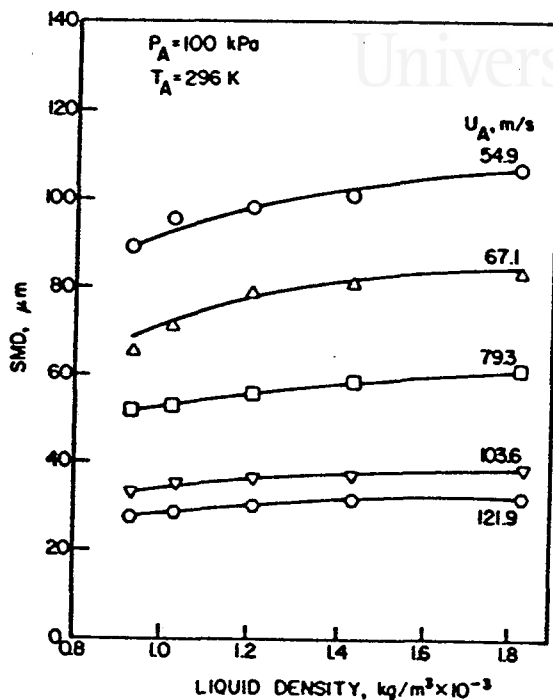


Figura 2.5. Variación del diámetro medio de Sauter en función de la densidad del disolvente, para diferentes velocidades del gas ( $U_A$ ). (Tomado de la cita 76).

De entre todos estos modelos, el más conocido y utilizado ha sido el propuesto por Nukiyama y Tanasawa<sup>79</sup>:

$$D_{3,2} = \frac{585}{V} \left[ \frac{\sigma}{\rho} \right]^{0.5} + 597 \left[ \frac{\eta}{(\sigma\rho)^{0.5}} \right]^{0.45} \left( \frac{10^3 Q_l}{Q_g} \right) \quad (2.13)$$

siendo,  $D_{3,2}$  ( $\mu\text{m}$ ) el diámetro medio en superficie o diámetro medio de Sauter de la distribución de tamaños de gota del aerosol primario;  $\sigma$  ( $\text{dyn cm}^{-1}$ ) la tensión superficial del disolvente;  $\rho$  ( $\text{g cm}^{-3}$ ) su densidad;  $\eta$  ( $\text{dyn s cm}^{-2}$ ) su viscosidad;  $V$  ( $\text{m s}^{-1}$ ) la diferencia entre

las velocidades de las corrientes gaseosa y líquida, y  $Q_g$  y  $Q_l$  ( $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ) los caudales de las corrientes gaseosa y líquida respectivamente.

Otros modelos que se han desarrollado son, por ejemplo los propuestos por Lorenzetto y Lefebvre<sup>82</sup> (ecuación 2.14) y por Jasuja<sup>83</sup> (ecuación 2.15):

$$D_{3,2} = \left( 1 + \frac{Q_l \rho_l}{Q_g \rho_g} \right)^{1.70} \left[ 0.95 \left[ \frac{(\sigma Q_l \rho_l)^{0.33}}{\rho_l^{0.37} \rho_g^{0.30} V} \right] + 0.13 \left( \frac{\eta d_0^2}{\sigma \rho_l} \right)^{0.5} \right] \quad (2.14)$$

$$D_{3,2} = \left( 1 + \frac{Q_l \rho_l}{Q_g \rho_g} \right)^{0.5} \left[ 10^{-3} \frac{(\sigma \eta)^{0.5}}{\rho_g V_g} + 0.6 \times 10^{-4} \left( \frac{\eta^2}{\sigma \rho_g} \right)^{0.425} \right] \quad (2.15)$$

siendo  $\rho_l$  y  $\rho_g$  las densidades del líquido y gas, respectivamente, y  $d_0$  el diámetro del orificio de salida del gas. El resto de las variables tienen el mismo significado que en la ecuación (2.13).

Todas estas ecuaciones se han obtenido a partir de resultados obtenidos con nebulizadores industriales, sobre todo quemadores, que trabajan en condiciones muy alejadas, en general, de las usadas en Espectrometría Atómica. Por consiguiente, no resulta extraño que las previsiones cuantitativas de estas ecuaciones empíricas no se ajusten bien, en muchas ocasiones a los datos experimentales en el campo de la nebulización neumática en Espectrometría Atómica.



Recientemente se han desarrollado modelos empíricos para la estimación de las distribuciones de tamaños de gota de los aerosoles generados por nebulizadores analíticos, que permiten un ajuste mucho más adecuado a los datos obtenidos experimentalmente<sup>84</sup>.

#### 2.1.1.2.- TIPOS DE NEBULIZADORES NEUMATICOS.

Los nebulizadores neumáticos son, con diferencia, los más usados, debido fundamentalmente a su sencillez en cuanto manejo y a su bajo coste<sup>14</sup>. Sin embargo, plantean algunos serios problemas como son:

(1) sus bajas eficiencias de transporte, debido sin duda al grosor de las gotas de los aerosoles que generan, y

(2) la inestabilidad en la producción del aerosol<sup>15</sup>, la cual puede ser debida a (i) cambios en la velocidad de generación del mismo, debidos a variaciones en el caudal de aporte de la muestra, procesos de renebulización y cambios en la geometría de la interacción gas-líquido y, (ii) cambios en la densidad del aerosol debido a las turbulencias de la corriente gaseosa.

En los nebulizadores neumáticos, la interacción entre las corrientes líquida y gaseosa puede tener lugar de tres formas:

- 1.- *concéntricamente*,
- 2.- *en flujo cruzado* y,
- 3.- *según el principio Babington*.

En función de la forma de interacción aparecen los siguientes tipos de nebulizadores neumáticos:

### **NEBULIZADORES CONCENTRICOS.**

Son los nebulizadores más utilizados en Espectrometría Atómica. En ellos la conducción de la corriente líquida que transporta la muestra es concéntrica a la conducción de la corriente gaseosa, produciéndose la interacción gas-líquido de forma paralela o con un ligero ángulo de incidencia.

Estos nebulizadores son capaces de aspirar la disolución por efecto Venturi, sin necesidad de bombeo exterior.

Dentro de los nebulizadores concéntricos podemos distinguir dos tipos, los *nebulizadores concéntricos regulables*, y los *concéntricos de vidrio no regulables*.

El *nebulizador concéntrico regulable* es el más utilizado desde hace alrededor de 30 años en Espectrometría Atómica de Llama. Su diseño incorpora, como muestra el esquema representado en la Figura 2.6, un tornillo que permite modificar la posición de salida de la conducción de la corriente líquida, de forma que se puede modificar el grado de interacción entre las corrientes líquida y gaseosa, y controlar el caudal de aspiración libre de la muestra.

Las características que han hecho que este nebulizador sea tan ampliamente utilizado son su robustez, resistencia mecánica y facilidad de construcción, además de no requerir ningún mecanismo exterior de bombeo de muestra, lo cual reduce enormemente su coste.

Como principal inconveniente podemos citar sus bajas eficiencias de transporte (alrededor de un 10%).

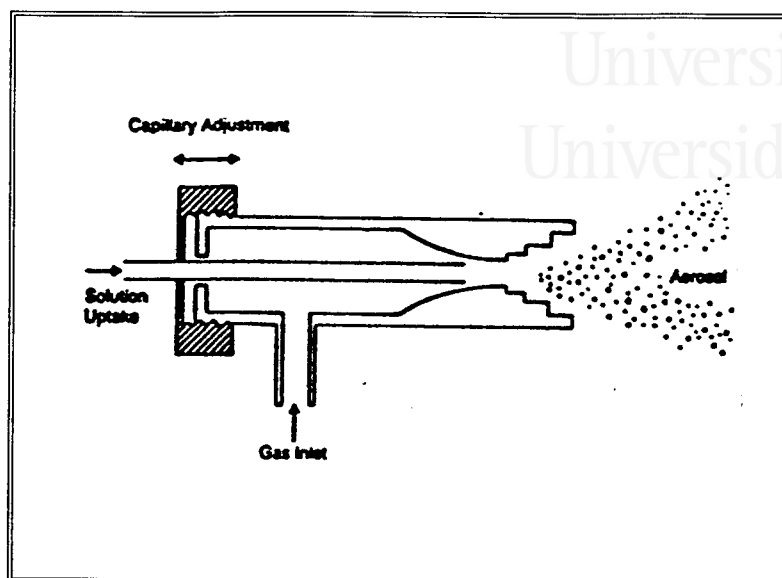


Figura 2.6. Esquema del nebulizador neumático concéntrico regulable (tomado de la cita 80).

El nebulizador neumático más extensamente utilizado en ICP es el *nebulizador concéntrico de vidrio* o *nebulizador tipo Meinhard*<sup>4</sup> (Figura 2.7). En el diseño de este nebulizador, a diferencia de lo que ocurre con el nebulizador concéntrico regulable, no hay piezas móviles, suele estar construido totalmente de vidrio y es muy frágil.

Existen tres diseños diferentes de nebulizadores neumáticos concéntricos de vidrio<sup>3,5</sup> (Figura 2.8):

(i) Nebulizador Tipo A, en el cual la interacción entre las corrientes líquida y gaseosa tiene lugar a la salida del nebulizador (Figura 2.8.A). Es el diseño más común.

(ii) Nebulizador Tipo C. Difiere del anterior en que el capilar correspondiente a la salida de la disolución es más corto (Figura 2.8.B), con lo cual la interacción entre las corrientes líquida

y gaseosa tiene lugar en el interior del nebulizador. Este diseño permite trabajar con disoluciones de mayor contenido salino que el de Tipo A, sin que se produzcan obturaciones. En este diseño, tanto la parte final del capilar de aporte de disolución como del cuerpo exterior se encuentran redondeadas.

(iii) Nebulizador tipo K (Figura 2.8.C). Tiene en común con el de tipo A el hecho de que el capilar de aporte de la muestra y el cuerpo exterior tienen forma aguda. Al igual que ocurre con el nebulizador tipo C, el capilar de conducción de la disolución finaliza en el interior del cuerpo del nebulizador. Este nebulizador presenta mayores ventajas en cuanto a sensibilidad y estabilidad de la señal, que los dos tipos anteriormente citados.

El nebulizador concéntrico de vidrio permite nebulizar correctamente una gran variedad de muestras, y los efectos de memoria debidos al propio nebulizador son muy bajos<sup>6-8</sup>.

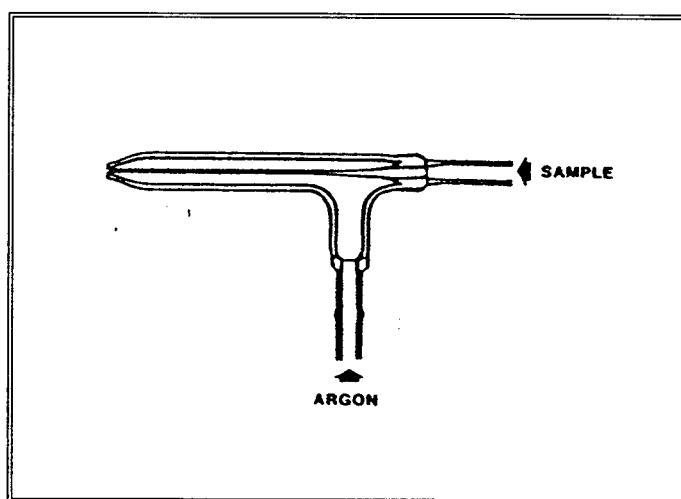
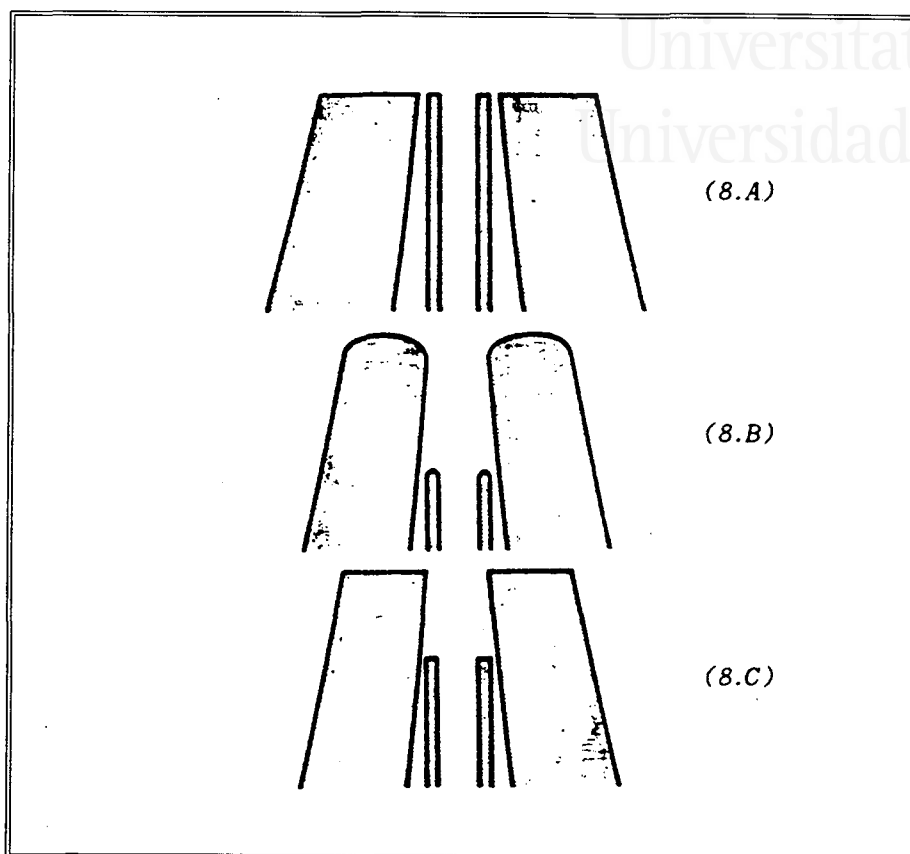


Figura 2.7. Nebulizador neumático concéntrico de vidrio tipo Meinhard (tomado de la cita 5).



**Figura 2.8.** Diseños de nebulizadores neumáticos concéntricos tipo Meinhard. (A), Tipo A; (B), Tipo C; (C) Tipo K (tomado de la cita 3).

No obstante, los inconvenientes encontrados con estos nebulizadores son numerosos<sup>9</sup>: (i), presentan eficiencias de transporte muy bajas (del orden de un 1-2%); (ii), son propensos a la obturación cuando se trabaja con disoluciones de elevado contenido salino; (iii), presentan problemas de corrosión cuando se usan disoluciones fluorhídricas; (iv), son muy frágiles.

Con objeto de eliminar el problema de la obturación del nebulizador al trabajar con disoluciones de elevado contenido salino, se ha propuesto un diseño modificado de un nebulizador tipo Meinhard<sup>13</sup>,

acoplando una boquilla ("boquilla de Laval") al final del cuerpo del nebulizador, la cual evita los depósitos salinos ya que continuamente hay líquido en contacto con las paredes de la misma.

#### NEBULIZADOR DE FLUJO CRUZADO.

En este tipo de nebulizador<sup>16</sup>, las conducciones de las corrientes líquida y gaseosa están colocadas perpendicularmente, como se muestra en la Figura 2.9, y la corriente líquida puede ser aspirada por efecto Venturi como ocurre en los nebulizadores concéntricos. La eficiencia de la nebulización depende de forma crítica de la posición relativa de las boquillas de las conducciones de gas y de líquido, por lo que estos nebulizadores suelen ser de diseño fijo (no regulables).

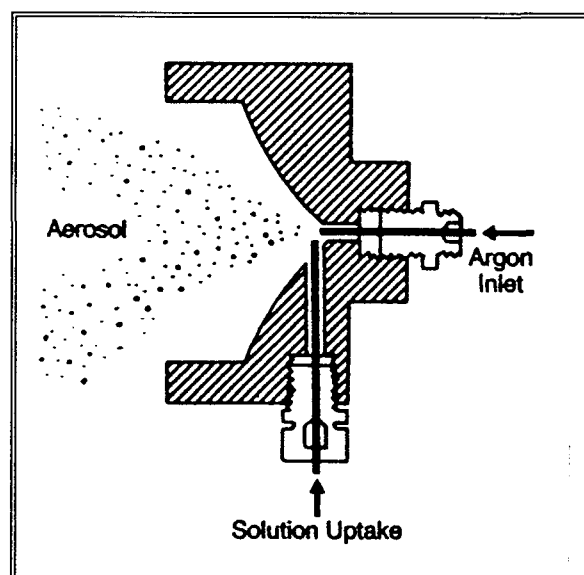


Figura 2.9. Nebulizador neumático de flujo cruzado (tomado de la cita 80).

En los nebulizadores de flujo cruzado la interacción entre las corrientes líquida y gaseosa es, en general, menor que en los concéntricos, por lo que los aerosoles obtenidos con este tipo de nebulizadores son más gruesos que los obtenidos con los concéntricos. Como consecuencia de ello, las eficiencias de transporte que se alcanzan con los nebulizadores de flujo cruzado son algo menores que con los concéntricos.

### NEBULIZADORES ANTI-BLOQUEO (BABINGTON)

El primer nebulizador de este tipo, diseñado por Babington<sup>19</sup>, (Figura 2.10) consiste en una esfera hueca en la que hay taladrado un pequeño orificio correspondiente a la salida del gas de nebulización.

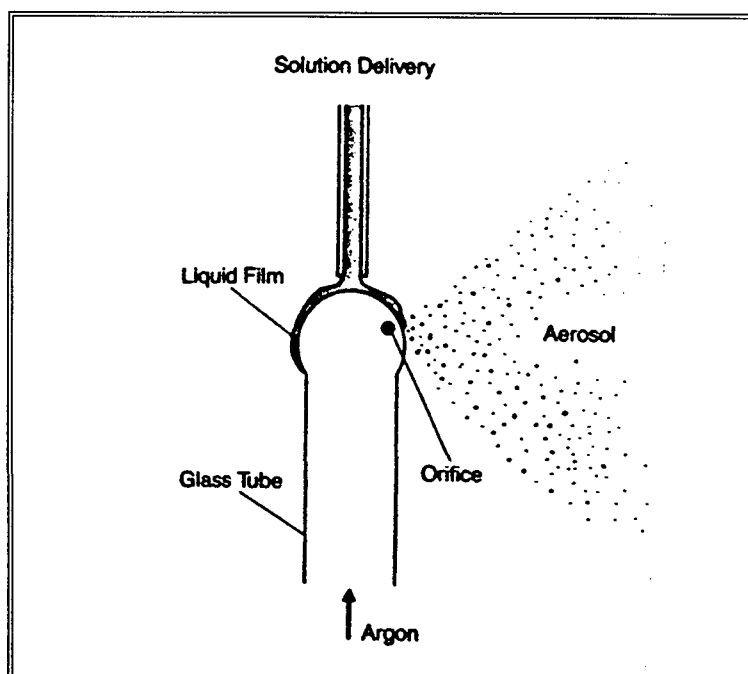


Figura 2.10. Nebulizador original de Babington. (tomado de la cita 80).

La muestra se conduce y deposita perpendicularmente sobre la esfera a través de un capilar<sup>5</sup>, generándose el aerosol cuando dicha muestra se encuentra con la corriente gaseosa que sale por el orificio.

Estos diseños de nebulizadores requieren que el líquido sea bombeado, ya que no tiene lugar el efecto Venturi. Su principal ventaja es que puede nebulizar perfectamente disoluciones con elevada carga salina, o muy viscosas, o incluso suspensiones. Esto es debido a que, a diferencia de lo que ocurre con los nebulizadores neumáticos y de flujo cruzado, la muestra no es forzada a pasar por capilares tan estrechos.

El principal inconveniente que presentan este tipo de nebulizadores es la gran cantidad de muestra requerida para generar el aerosol, ya que sólo una pequeña parte de la que se aporta al nebulizador interacciona con la corriente gaseosa.

En la actualidad no se utiliza este diseño original, sino otros más evolucionados, aunque basados en el mismo principio. Uno de ellos es el *nebulizador de surco en V*<sup>23,24</sup> (Figura 2.11). Este nebulizador, diseñado para reducir el consumo de muestra, está formado por un bloque de material plástico en el que se ha practicado un surco en forma de V y con una cierta inclinación. En el fondo del surco desembocan dos perforaciones, una superior correspondiente a la salida de la muestra, y otra inferior de salida de la corriente gaseosa. La disolución sale por el orificio superior y por gravedad resbala por el fondo del surco inclinado hasta alcanzar el orificio de salida del gas, momento en el que se genera el aerosol.



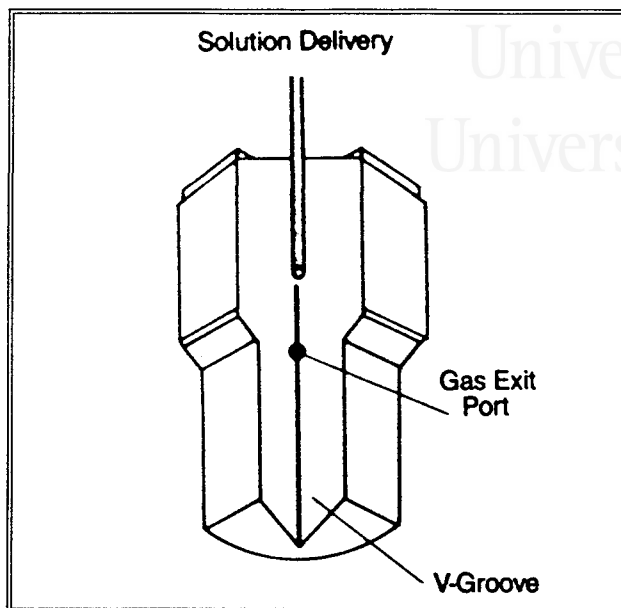


Figura 2.11. Nebulizador tipo Babington de surco en V. (tomado de la cita 23).

### 2.1.2.- NEBULIZACION TERMICA.

El nebulizador térmico (o termonebulizador) opera mediante calentamiento térmico de una corriente líquida, seguida de la expansión adiabática del vapor generado.

Básicamente consiste en un tubo capilar, normalmente construido de acero inoxidable o sílice fundida, a través del cual se hace pasar, mediante una bomba de presión, una disolución. Al calentar mediante algún método (generalmente haciendo pasar una corriente eléctrica a su través) el tubo capilar, una fracción de la corriente líquida es evaporada. Dicha fracción evaporada al estar confinada en un tubo de diámetro interno muy pequeño, interacciona con la vena líquida

remanente, generando un aerosol. De este modo, a la salida del capilar metálico se tiene un aerosol constituido por un gas a alta velocidad, proveniente del disolvente evaporado, que arrastra al líquido no evaporado en forma de gotas muy finas.

La técnica de nebulización térmica surgió de los esfuerzos realizados para desarrollar un sistema capaz de acoplar de forma adecuada las técnicas de HPLC y MS.

Los estudios realizados se centraron en vaporizar parcialmente el eluyente de LC mediante el calentamiento de la parte final de un tubo capilar que conectara el cromatógrafo líquido con el espectrómetro de masas.

Con objeto de llevar a cabo dicha vaporización se emplearon diferentes métodos de calentamiento<sup>85-89</sup>:

- 1.- Calentamiento mediante un láser de CO<sub>2</sub><sup>85</sup>.
- 2.- Calentamiento mediante una llama de oxígeno - hidrógeno<sup>86</sup>.
- 3.- Calentamiento eléctrico indirecto<sup>87,88</sup>, insertando un extremo del capilar en un bloque de cobre calentado mediante cartuchos calefactores.
- 4.- Calentamiento eléctrico directo<sup>89</sup>. Es la técnica más utilizada actualmente, y consiste en calentar el tubo capilar mediante el paso de una corriente eléctrica a su través. Un termopar situado en un determinado punto sobre el tubo capilar, se encuentra conectado a una fuente que mediante retroalimentación controla la potencia aplicada, de modo que la temperatura del mismo permanezca constante.

En la Tabla 2.I, se hace un resumen de los métodos empleados en el calentamiento del vaporizador térmico, hasta conseguir el utilizado actualmente.

Tabla 2.I. Resumen de las características de los diferentes vaporizadores térmicos (tomada de la cita 89).

Método calentamiento	Longitud calentada (cm)	Flujo energético ( $W/cm^2$ )	Trabajo total W	Temperatura superficial $^{\circ}C$
Láser $CO_2$	0.03	$3 \times 10^4$	25	>1000
Llama $O_2-H_2$	0.30	$5 \times 10^3$	50	$\approx 1000$
Eléctrico indirecto	3.00	700	100	250
Eléctrico directo	30.00	70	100	200

Durante el curso de las investigaciones realizadas para el desarrollo del termonebulizador como sistema de acoplamiento HPLC-MS, se encontró que, bajo ciertas condiciones, se obtenían iones a la salida del mismo: los espectros de masas obtenidos a partir de compuestos no volátiles tales como péptidos, nucleósidos y nucleótidos eran bastante diferentes a los obtenidos mediante ionización química (CI), pero muy parecidos a los obtenidos mediante técnicas más suaves de ionización, tales como desorción de campo (FD).

El mecanismo de nebulización térmica e ionización que parece más consistente con las observaciones experimentales y los procesos físico - químicos conocidos, se puede resumir en los siguientes puntos<sup>90,91</sup> (Figura 2.12):

1.- La corriente líquida suministrada al termonebulizador da lugar, a la salida del mismo, a una niebla sobrecalentada, que es transportada por una corriente gaseosa supersónica del disolvente evaporado. Las moléculas de las especies no volátiles presentes en la disolución aspirada están contenidas en las gotas de dicha niebla.

2.- Las gotas del aerosol generado por el

termonebulizador se encuentran cargadas, por efectos de fricción con la superficie del capilar, positiva o negativamente, de acuerdo con las expectativas estadísticas de una distribución aleatoria de cargas de un fluido neutro que contiene cargas discretas positivas y negativas.

3.- Debido a la evaporación, el diámetro de las gotas se reduce considerablemente. Como consecuencia de este hecho, la densidad de carga en la superficie de la gota crece hasta hacerse lo suficientemente grande como para que los iones sean expulsados de la superficie de las gotas, con objeto de alcanzar una situación energéticamente más estable. Los iones expulsados de la superficie de la gota en estas condiciones son normalmente agregados moleculares iónicos junto con algunos productos de fragmentación.

Un espectro de masas típico obtenido mediante un termonebulizador contiene poca información estructural sobre la naturaleza del compuesto original.

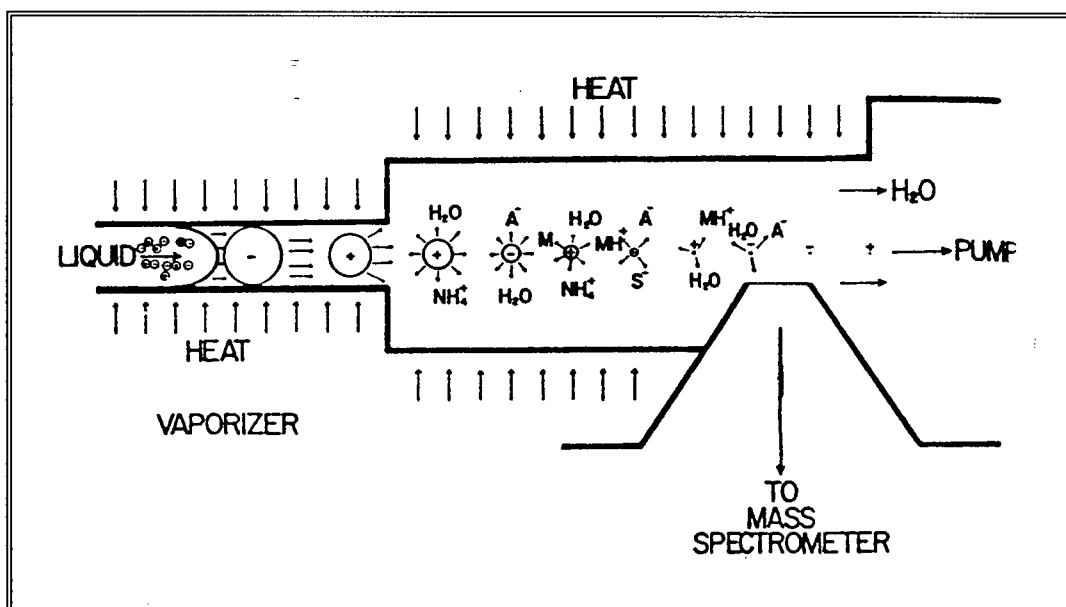


Figura 2.12. Mecanismo de producción de iones mediante nebulización térmica (tomada de la cita 90).

Mientras que el tamaño de las gotas que se separan inicialmente del seno del líquido puede ser tan grande como el diámetro interno del tubo capilar, la intensa corriente de vapor que acompaña a la generación del aerosol provoca la ruptura de las gotas mayores en otras mucho más finas<sup>90</sup>.

Resumiendo lo comentado hasta el momento, la gran aplicabilidad del termonebulizador como sistema de acoplamiento entre HPLC y MS<sup>92-96</sup> es debida a que presenta dos grandes ventajas frente al resto de los sistemas de acoplamiento:

- 1.- Es un vaporizador muy eficiente.
- 2.- Actúa como fuente suave de ionización.

En Espectrometría Atómica interesa principalmente su carácter de nebulizador, no el de fuente de ionización.

En la Figura 2.13 se muestran los procesos que sufre la muestra líquida desde que es introducida en el interior del termonebulizador hasta que se forma el aerosol<sup>89</sup>.

Suponiendo que la vaporización de la muestra líquida es completa, podemos distinguir tres regiones a lo largo de la longitud del tubo capilar:

En la primera región (OA), la muestra líquida está siendo calentada hasta que comienza la evaporación.

En la segunda región (AB), la disolución se encuentra parcialmente vaporizada teniéndose una mezcla de fases líquida y vapor. El pequeño descenso de temperatura a lo largo de esta región de vaporización es debido al hecho de que se produce una disminución de la presión a medida que nos acercamos al orificio de salida.

En la tercera zona (BC), la muestra se encuentra ya en fase

vapor. Aquí se produce un incremento más o menos rápido de la temperatura, debido a que el calor suministrado al termonebulizador se emplea sólo en aumentar la temperatura del vapor, en función de su capacidad calorífica.

Al final del tubo, sólo si la evaporación no ha sido completa, es decir, si no existe el tramo BC indicado en la Figura 2.13, tiene lugar la expansión produciendo el aerosol.

La longitud de cada una de estas tres regiones depende de la temperatura y dimensiones del capilar, así como del caudal de aporte de muestra líquida. Este hecho implica que cambios en estas variables pueden dar lugar a cambios en la longitud de estas zonas, pudiendo dar lugar incluso a la desaparición de alguna de ellas.

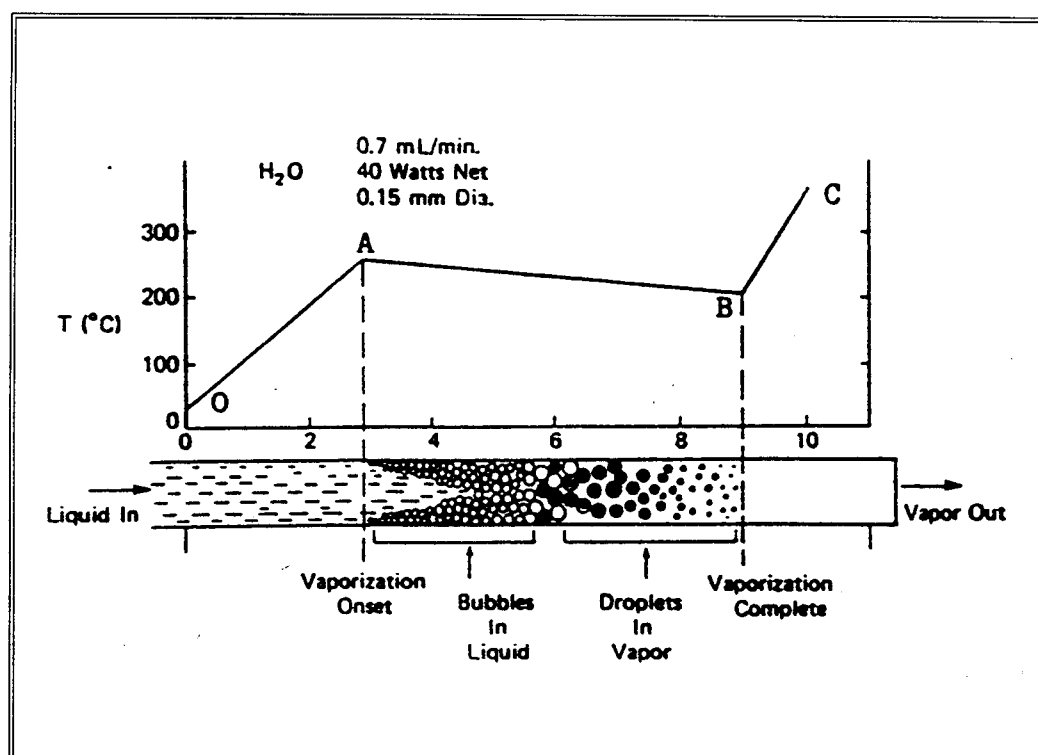


Figura 2.13. Procesos de vaporización que tienen lugar en el interior del termonebulizador (tomada de la cita 89).

El proceso de formación de un aerosol mediante nebulización térmica, se puede explicar de la siguiente forma<sup>97</sup>:

A través de las paredes del capilar se establece un gradiente decreciente de temperaturas hacia el interior del mismo, de forma que en el centro del capilar existe una fina vena líquida de disolvente sin evaporar. El disolvente en forma vapor, situado más cerca de las paredes internas del capilar, alcanza una velocidad considerablemente mayor a la del líquido, siendo las fuerzas resultantes de la interacción del gas con el líquido, suficientes para fragmentar la corriente líquida y dar lugar al aerosol.

El mecanismo anterior sugiere que la producción del aerosol por parte del termonebulizador podría parecerse a un simple proceso de tipo neumático, en el cual la corriente de gas nebulizador es aportada, en este caso, por el propio disolvente al evaporarse.

Como hemos visto anteriormente, para caracterizar el aerosol primario que resulta de un proceso de nebulización neumática, el modelo tradicionalmente empleado es el propuesto por Nukiyama y Tanasawa<sup>79</sup>, el cual proporciona el valor del diámetro medio de Sauter en función de las propiedades físicas del disolvente, de los caudales líquido y gaseoso empleados y de las dimensiones del nebulizador, mediante la expresión (2.13).

Asumiendo que el proceso de nebulización térmica tiene lugar mediante un mecanismo de generación de aerosoles de tipo neumático, Koropchak y Winn<sup>97</sup> han dado una versión modificada de la ecuación de Nukiyama y Tanasawa aplicable a este tipo de nebulizadores. Esta ecuación presenta la forma:

$$D_{3,2} = \frac{585}{V'} \left[ \frac{\sigma}{\rho} \right]^{0.5} + 597 \left[ \frac{\eta}{(\sigma\rho)^{0.5}} \right]^{0.45} \left[ \frac{10^3 (1-F_v) Q_1}{F_v Q_g} \right] \quad (2.16)$$

donde,  $F_v$  es la fracción de líquido vaporizado;  $Q_g$  es el flujo gaseoso para vaporización completa, y  $V'$  es la diferencia entre las velocidades de los flujos líquido y gaseoso.

La expresión (2.16), derivada de la ecuación de Nukiyama y Tanasawa, nos relaciona el valor del  $D_{3,2}$  con la fracción de líquido evaporada,  $F_v$ , la cual, para un disolvente y una configuración dados, depende exclusivamente de la temperatura aplicada al termonebulizador<sup>89</sup>.

El valor de  $F_v$  para un disolvente y una configuración dados, se puede deducir mediante el siguiente razonamiento:

El trabajo que se ha de aplicar a un flujo líquido  $Q_1$  (g/s) para evaporar una fracción  $F_v$  del mismo es:

$$W = F_v Q_1 \Delta H'_v + Q_1 (1 - F_v) C_L (T_2 - T_0) \quad (2.17)$$

donde,  $\Delta H'_v$  es la entalpía específica total para convertir el líquido a la temperatura de entrada  $T_0$  en vapor a la temperatura de salida  $T_2$  y  $C_L$  la capacidad calorífica específica del líquido.

El trabajo total que se ha de proporcionar al líquido en la región comprendida entre la entrada del mismo al vaporizador y el punto de localización del termopar de control  $T_1$ , suponiendo que éste se encuentra situado en la región OA descrita en la Figura 2.13, es:



$$W_1 = C_L (T_1 - T_0) Q_1 \quad (2.18)$$

donde  $T_1$  es la temperatura en el punto de control.

Si suponemos que se produce un calentamiento uniforme a lo largo del tubo, podremos escribir:

$$\frac{W_1}{W} = \frac{L_1}{L} \quad (2.19)$$

donde  $L$  es la longitud total del termonebulizador y  $L_1$  la distancia desde el extremo de entrada del líquido al termonebulizador hasta el punto en que se encuentra el termopar controlador de la temperatura.

Despejando  $T_1$  de la ecuación (2.18), obtenemos:

$$T_1 = T_0 + \frac{W_1}{C_L Q_1} \quad (2.20)$$

De la ecuación (2.19),

$$W_1 = W \frac{L_1}{L} \quad (2.21)$$

Combinando las ecuaciones (2.20) y (2.21):

$$T_1 = T_0 + W \frac{L_1}{L} \frac{1}{C_L Q_1} \quad (2.22)$$

Si combinamos las ecuaciones (2.22) y (2.17), resulta:

$$T_1(F_v) = T_0 + \left( \frac{L_1}{L} \right) \left[ \frac{F_v \Delta H'_v}{C_L} + (1 - F_v) (T_2 - T_0) \right] \quad (2.23)$$

$$0 \leq F_v < 1$$

Suponiendo que no haya evaporación ( $F_v = 0$ ), la ecuación (2.23) toma la forma:

$$T_1(0) = T_0 + \left( \frac{L_1}{L} \right) (T_2 - T_0) \quad (2.24)$$

Si la evaporación es completa ( $F_v = 1$ ), resulta:

$$T_1(1) = T_0 + \left( \frac{L_1}{L} \right) \left[ \frac{\Delta H'_v}{C_L} + \frac{C_v}{C_L} (T_2 - T_0) \right] \quad (2.25)$$

donde  $C_v$  es la capacidad calorífica específica del vapor.

De la ecuación (2.23) se deduce que para un disolvente y una configuración  $\left( (L_1/L) = \text{cte.} \right)$  dados, si mantenemos constante la temperatura  $T_1$ , entonces la fracción de disolvente evaporado ( $F_v$ ) permanece constante, independientemente del caudal de aporte de muestra líquida que estemos considerando.

El primer intento de utilización del termonebulizador como sistema de introducción de muestras acuosas en Espectrometría Atómica lo llevaron a cabo Meyer y col.<sup>58</sup> en el año 1985. A partir de la señal de emisión obtenida en ICP-AES empleando el termonebulizador, y comparando su comportamiento analítico con el mostrado por un

nebulizador neumático concéntrico convencional, observaron que empleando un termonebulizador se consiguen menores límites de detección (entre 1.7 y 6 veces) y mayores sensibilidades (entre 3.2 y 4.5 veces) que con el nebulizador neumático (Tabla 2.II). Estos resultados hicieron prever la gran potencialidad que presentaría el nebulizador térmico como sistema de nebulización de disoluciones acuosas en Espectrometría Atómica.

A partir de este momento comenzaron a desarrollarse estudios algo más sistemáticos sobre el comportamiento del termonebulizador como sistema de nebulización de disoluciones acuosas en Espectrometría Atómica de Plasma<sup>59-61,98-109</sup>.

Estos estudios posteriores demuestran que usando un nebulizador térmico se consiguen mayores valores de la sensibilidad<sup>59,61</sup>, y menores límites de detección (LOD) que los obtenidos con un nebulizador neumático<sup>58,59,99,100,103-105</sup> (Tabla 2.II), a pesar de que la desviación estándar del blanco suele ser mayor para el termonebulizador. Los LOD indicados en la bibliografía para el termonebulizador son del mismo orden que los obtenidos con un nebulizador ultrasónico<sup>60</sup> (Tabla 2.III), y en algunos casos incluso menores. En cuanto a la estabilidad de la señal analítica obtenida con el termonebulizador, ésta suele ser menor que la conseguida con un nebulizador neumático concéntrico (tipo Meinhard)<sup>59</sup>, aunque del mismo orden que la conseguida con un nebulizador de surco en V<sup>105</sup>.

En cuanto a los estudios llevados a cabo en Espectrometría de Absorción Atómica en Llama (FAAS) utilizando el termonebulizador como sistema de nebulización<sup>110-113</sup>, éstos han sido mucho menos numerosos que los realizados en ICP-AES comentados anteriormente. Los resultados obtenidos muestran ventajas similares a las observadas en ICP-AES a favor del nebulizador térmico.

Tabla 2.II. Límites de detección y pendientes de las curvas de calibrado (Tomados de la referencia 58).

Elemento	$\lambda$ (nm)	Nebulizador neumático		Nebulizador térmico	
		Límite detección (ng/mL)	Pendiente Cuentas/ $\mu$ g/mL	Límite detección (ng/mL)	Pendiente Cuentas/ $\mu$ g/mL
Sn	189.93	100	446	20	1905
Pb	202.03	100	342	30	1474
Pb	220.35	200	—	70	—
Cd	226.50	10	2489	3	10954
Co	228.61	20	2033	5	7602
Ni	231.60	40	1005	10	3209
Ba	233.53	9	3529	3	15498
Mn	257.61	4	7944	1	31987
Fe	259.94	20	1437	10	5686
Cr	267.73	20	1803	10	7011
Mg	279.55	3	9710	1	38672
V	292.40	20	2349	4	10242
Si	306.77	500	—	300	—
Al	308.22	300	192	90	719
Be	313.04	1	23310	0.5	90484
Ca	315.89	80	525	20	2024
Ti	334.94	6	6525	1	29407
Sr	407.77	5	6479	1	29261

Tabla 2.III. Comparación de los límites de detección ( $\mu$ g/L) en  $\text{HNO}_3$  al 1% (V/V) obtenidos con un termonebulizador (TN) equipado con una cámara de nebulización caliente (HSC), con los obtenidos utilizando un nebulizador neumático (PN) y uno ultrasónico (USN) (tomada de la cita 60).

Línea espectral (nm)	PN	TN+HSC	PN/TN+HSC	USN+HSC
Ag I 328.068	6	0.5	12	0.5
Al I 396.152	15	1.1	14	—
Cd II 228.802	3.5	0.3	12	—
Co II 228.616	14	0.8	18	1.5
Cu II 324.754	5	0.4	13	0.3
Pb II 220.353	60	5.0	12	15.0
Zn I 213.856	3.4	0.2	17	0.15

También se ha utilizado el nebulizador térmico en la determinación de especies volátiles<sup>114</sup> mediante Espectrometría de Absorción Atómica en tubo de cuarzo. La sensibilidad obtenida ha resultado ser entre 3 y 20 veces mayor que la obtenida con un nebulizador neumático convencional.

Una de las aplicaciones más recientes del termonebulizador ha sido su utilización como sistema de introducción de muestras en ICP-MS<sup>58,115</sup>. Los límites de detección obtenidos con esta técnica utilizando un termonebulizador acoplado a un separador de membrana, se han reducido en un factor de hasta 20 veces (para algunos elementos) con respecto a los obtenidos con un nebulizador neumático, mientras que son similares, para la mayoría de los elementos, a los obtenidos con un nebulizador ultrasónico<sup>115</sup>.

Otro uso reciente del termonebulizador ha sido su aplicación como sistema de deposición de muestras en ETA-AAS<sup>116,117</sup>. La sensibilidad obtenida con este sistema es la misma que se obtiene utilizando un sistema convencional de introducción de muestras. Sin embargo, el termonebulizador permite introducir volúmenes de muestra mucho mayores, ya que simultáneamente se va produciendo un proceso de secado. Esta especie de preconcentración posibilita el manejo de muestras muy diluidas.

Además del objetivo primordial de mejora de la sensibilidad, el termonebulizador se ha usado también como sistema de preconcentración para FAAS<sup>111</sup> y como sistema de acoplamiento HPLC-FAAS<sup>110,113,118</sup>, HPLC-ICP-AES<sup>119-122</sup> y FIA-ICP-AES<sup>123</sup>, y muy recientemente en FIRE-HPLC<sup>124</sup>.

En cuanto a los inconvenientes que presenta el termonebulizador caben destacar los siguientes: (i) necesidad de usar un sistema desolvatador, cuando se trabaja en ICP, debido a la elevada carga de disolvente que es capaz de transportar; (ii) problemas de obturación del capilar al trabajar con disoluciones de elevado contenido salino<sup>99</sup>; y, (iii) posible contaminación de las muestras debido a la corrosión ácida del tubo capilar de acero inoxidable. Para evitar este último inconveniente se ha propuesto trabajar con un tubo capilar de sílice fundida introducido en el tubo capilar de acero inoxidable convencional<sup>99,104-106,108</sup>. Esta solución plantea graves problemas en cuanto a que es necesario el uso de un material conductor del calor situado entre los dos capilares, lo cual hace que el contacto térmico sea mucho menos efectivo.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## ***2.2. Efecto de las Propiedades Físicas y Naturaleza del Disolvente en Espectrometría Atómica.***

Normalmente, en Espectrometría Atómica la introducción de muestras se hace a partir de disoluciones acuosas de las mismas. Sin embargo, el uso de disolventes orgánicos, tanto en llama (FAAS) como en plasma (ICP), es también una práctica muy extendida, debido a varios motivos entre los que podemos destacar: (i) su uso para separar elementos interferentes; (ii) para concentrar el analito; (iii) para efectuar determinaciones directas de analitos en matrices orgánicas (aceites, petróleo, etc.); (iv) en sistemas de acoplamiento HPLC-FAAS y HPLC-ICP; y (v) como método para aumentar la sensibilidad<sup>125-129</sup>.

De todas estas aplicaciones, el uso de un disolvente orgánico como método de mejorar la sensibilidad es una de las que presentan un mayor interés desde el punto de vista analítico, y es la que va a constituir el objetivo de nuestro trabajo.

Varios autores han tratado de relacionar el aumento de sensibilidad observado al utilizar disolventes orgánicos con las propiedades físicas del disolvente<sup>126,127,130-132</sup>. Sin embargo no han llegado, en la mayoría de los casos, a conclusiones plenamente satisfactorias, quizá porque no se haya realizado un estudio sistemático que relacione la sensibilidad obtenida con las características de los aerosoles generados y el transporte hacia la célula de atomización.

A continuación se presenta una revisión de los diferentes estudios sobre el efecto que las propiedades físicas del disolvente ejercen sobre las características del aerosol primario, el transporte y la señal analítica en Espectrometría Atómica.



2.2.1.- EFECTO DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DEL DISOLVENTE  
SOBRE EL CAUDAL DE ASPIRACION DE MUESTRA LIQUIDA.

Bajo condiciones de régimen laminar a temperatura constante, el caudal de aspiración de muestra líquida ( $Q_1$ ) a través de un capilar, viene dado por la ecuación de Poiseuille:

$$Q_1 = \frac{P \pi R^4}{8 \eta L} \quad (2.26)$$

donde  $P$  es la caída de presión,  $R$  el radio interno del capilar,  $L$  la longitud del capilar y  $\eta$  la viscosidad del líquido.

Esta ecuación sólo se cumple, con buena aproximación, cuando se utilizan líquidos muy viscosos y bajas velocidades de aspiración<sup>133,134</sup>. Para describir el flujo líquido en capilares estrechos, como es el caso de los utilizados comúnmente en los nebulizadores neumáticos en Espectrometría Atómica, se ha demostrado que una ecuación más apropiada es la propuesta por Kundt y Warburg<sup>135</sup>:

$$Q_1 = \frac{\pi (R^4 + 4 \eta R^3 / B) P}{\eta L} \quad (2.27)$$

dónde  $B$  es un coeficiente de fricción del líquido con las paredes, y el resto de las variables tienen el mismo significado que en la ecuación (2.26).

Como se puede deducir de la ecuación (2.27), cuando se trabaja con un nebulizador neumático en condiciones de aspiración libre (situación muy frecuente en FAAS), el caudal de aporte de muestra

líquida depende de la *viscosidad* del disolvente utilizado. En líneas generales, el caudal de aporte de disolución es mayor cuanto menor es la viscosidad del disolvente.

Algunos autores han utilizado este hecho para justificar el incremento observado en la señal analítica al trabajar con disolventes orgánicos, con respecto a cuando el disolvente utilizado es acuoso<sup>135,136</sup>: cuanto menor es el valor de la viscosidad del disolvente, mayor es el incremento observado en la señal analítica ya que mayor es la velocidad de aspiración de la muestra<sup>125,137,138</sup>. Este comportamiento se cumple bastante bien (Figura 2.14) para disolventes de menor viscosidad que el agua. Sin embargo, algunos disolventes de viscosidad mayor que el agua proporcionan valores más altos de la señal analítica que ésta. Esto indica que el efecto sensibilizador de los

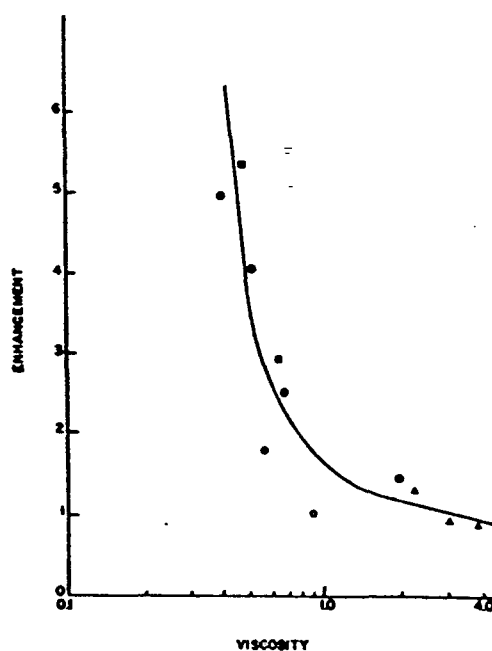


Figura 2.14. Variación de la señal analítica obtenida para el cobalto en función de la viscosidad del disolvente (tomada de la cita 131).

disolventes orgánicos ha de buscarse, no en la variación del caudal de aporte de muestra, donde la influencia de las propiedades físicas del disolvente es un efecto indirecto fácilmente controlable mediante el uso de una bomba, sino en otros factores que afecten a los fenómenos que sufre la muestra desde que es aspirada.

### 2.2.2.- EFECTO DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DEL DISOLVENTE SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DEL AEROSOL PRIMARIO.

Para relacionar las características del aerosol primario generado por un nebulizador neumático con las variables experimentales y las propiedades físicas del disolvente, el modelo tradicionalmente aceptado es el propuesto por Nukiyama y Tanasawa<sup>79</sup>. Este modelo proporciona el valor del diámetro medio de Sauter de la distribución primaria de tamaños de gota, mediante la ecuación (2.13):

$$D_{3,2} = \frac{585}{V} \left[ \frac{\sigma}{\rho} \right]^{0.5} + 597 \left[ \frac{\eta}{(\sigma\rho)^{0.5}} \right]^{0.45} \left( \frac{10^3 Q_1}{Q_g} \right) \quad (2.13)$$

Numerosos autores han discutido la aplicabilidad y limitaciones de dicha ecuación<sup>125,139</sup>. Recientemente nuestro grupo de investigación ha demostrado experimentalmente que las predicciones del diámetro medio de Sauter realizadas con la ecuación anterior difieren sustancialmente de las observaciones experimentales tanto en las condiciones normales de trabajo en FAAS<sup>140</sup> como en ICP<sup>84,141</sup>. La ecuación de Nukiyama y Tanasawa proporciona valores mucho más altos del diámetro medio de Sauter que los obtenidos experimentalmente. Además, dicha ecuación predice, en determinadas condiciones experimentales, aerosoles con mayores diámetros medios para algunos disolventes orgánicos que para el

agua. Esta última predicción no se ha visto confirmada experimentalmente siendo, en la gran mayoría de los casos, los aerosoles primarios de estos disolventes orgánicos más finos que los del agua, en idénticas condiciones.

A pesar de sus limitaciones, lo que sí es indiscutible es el interés histórico de dicha ecuación ya que ha permitido, por primera vez, establecer de alguna forma la relación existente entre el valor de dicho diámetro medio con una serie de variables experimentales, características del nebulizador y determinadas propiedades físicas del disolvente.

A priori, teniendo en cuenta el mecanismo de formación neumática del aerosol, descrito en el apartado 2.1.1, parece ser que las propiedades físicas que determinan mayoritariamente las características del aerosol primario son la *tensión superficial* del disolvente y su *viscosidad*<sup>41,43,91,142</sup>. El tamaño medio de gota del aerosol resultante disminuye a medida que lo hacen la viscosidad y la tensión superficial del disolvente.

Al aumentar la *viscosidad* del disolvente, aumenta la capacidad de éste para amortiguar las oscilaciones que aparecen sobre la superficie líquida durante el proceso de nebulización, dando lugar a un alargamiento de la vena líquida antes de la formación de gotas<sup>41</sup>. Este efecto se traduce en un aumento en el tamaño medio de gota del aerosol.

El efecto de la *tensión superficial* sobre el proceso de nebulización neumática es el siguiente: la energía disponible para la formación neumática de aerosoles proviene de la energía cinética de la corriente gaseosa. Esta energía se emplea para la formación de nueva superficie (gotas), además de utilizarse en la aceleración de la corriente líquida y las gotas así formadas. La energía consumida en la formación de gotas es proporcional a la tensión superficial del disolvente. Por tanto, los disolventes con menor tensión superficial podrán generar una mayor superficie, dando lugar a un aerosol más fino, en igualdad de las demás condiciones.

De las dos propiedades anteriormente comentadas, viscosidad y tensión superficial, la que tiene un mayor efecto sobre las características del aerosol primario es la tensión superficial. Sólo cuando comparamos disolventes con valores parecidos de tensión superficial, se hace apreciable el efecto de la viscosidad. Dado que, en general, los disolventes orgánicos tienen valores de tensión superficial mucho menores que el agua, cabe esperar una disminución en el diámetro medio del aerosol cuando se utilizan este tipo de disolventes<sup>84,140,141</sup>.

El efecto de la tensión superficial del disolvente sobre las características del aerosol generado y la señal analítica obtenida, ha sido estudiado de tres formas diferentes: (i) mediante el empleo de disolventes orgánicos puros<sup>84,140,141,143</sup>; (ii) haciendo uso de mezclas de agua y disolvente orgánico miscible en ella<sup>126,140,144,145</sup> y, (iii) mediante adición de surfactantes<sup>146-149</sup>.

Mientras que el efecto de la tensión superficial del disolvente sobre las características del aerosol primario, en los dos primeros casos se encuentra suficientemente demostrada, el efecto de las fuerzas de tensión superficial sobre la distribución de tamaños de gota del aerosol primario y la señal analítica obtenida, en el caso de adición de surfactantes, ha sido objeto de controversia<sup>146,150-152</sup>. Recientemente, nuestro grupo de investigación ha demostrado<sup>147,148</sup> que existen dos comportamientos claramente diferenciados en función de la longitud de la cadena del surfactante. Mientras los surfactantes de cadena larga no modifican las características del aerosol primario ni la señal analítica<sup>147</sup>, los de cadena corta sí afectan dando lugar a aerosoles más finos y mayores señales analíticas<sup>148</sup>, aunque en ningún caso llegan a ser comparables con las obtenidas mediante el uso de disolventes orgánicos de similares tensiones superficiales.

2.2.3.- EFFECTO DE LAS PROPIEDADES FISICAS DEL DISOLVENTE  
SOBRE LA EVOLUCION DEL AEROSOL Y SU TRANSPORTE A  
LA CELULA DE ATOMIZACION.

Una vez generado el aerosol primario, éste ha de ser transportado a la célula de atomización. Durante esta trayectoria en el interior de la cámara de nebulización tienen lugar, tal y como describíamos en el Capítulo 1, una serie de procesos modificadores del aerosol primario que tienden en conjunto a evitar que las gotas que tengan un diámetro superior al diámetro de corte de la cámara de nebulización alcancen la célula de atomización, perdiéndose por drenaje.

En el mismo momento de la formación del aerosol, las gotas que lo componen comienzan a tomar contacto con el gas que las rodea. En este momento un factor muy importante a tener en cuenta es la *volatilidad relativa*<sup>84</sup> del disolvente, la cual se define como la relación entre el volumen de disolvente y el volumen de metanol (que se toma como referencia) necesarios para saturar un volumen gaseoso dado:

$$\alpha = \frac{P_i^{\circ} M_i \rho_m}{P_m^{\circ} M_m \rho_i} \quad (2.28)$$

siendo  $\alpha$  la volatilidad relativa del disolvente,  $P^{\circ}$  su presión de vapor,  $M$  su peso molecular, y  $\rho$  su densidad. Los subíndices  $i$  y  $m$  se refieren al disolvente considerado y al metanol, respectivamente.

Cuanto mayor sea la volatilidad relativa del disolvente, mayor será la reducción del tamaño medio del aerosol, ya que finalmente se perderá una mayor fracción de la masa líquida para saturar el gas. Hay que tener en cuenta además, como ya se explicó en el apartado 1.1, que la disminución del tamaño de las gotas por evaporación del disolvente tiene un efecto tanto mayor cuanto menor es el tamaño de las gotas. Esto implica que los aerosoles más afectados por este fenómeno de evaporación serán los obtenidos a partir de un disolvente orgánico ya que, como hemos comentado anteriormente, producen aerosoles más finos. A esto hay que añadir el hecho de que muchos disolventes orgánicos tienen una volatilidad relativa mayor que el agua.

Otro parámetro que ha sido utilizado para tratar el proceso de la evaporación del disolvente es el denominado *factor de evaporación*, que se refiere a la velocidad de decrecimiento del diámetro de gota. El diámetro de una gota generada durante la nebulización es modificado por la evaporación del disolvente, según la ecuación<sup>142</sup>:

$$d_t^3 = d_0^3 - E t \quad (2.29)$$

dónde  $d_0$  es el diámetro inicial de la gota ( $\mu\text{m}$ ),  $d_t$  el diámetro de la gota a tiempo  $t$  (s), y  $E$  el *factor de evaporación*, dado por:

$$E = 48 D_v \sigma P_s M^2 (\rho R T)^{-2} \quad (2.30)$$

siendo  $D_v$  el coeficiente de difusión del disolvente en fase vapor,  $P_s$  la presión de saturación,  $M$  el peso molecular del disolvente,  $R$  la constante de los gases,  $T$  la temperatura absoluta,  $\sigma$  la tensión superficial y  $\rho$  la densidad del disolvente.

El *factor de evaporación* de los disolventes orgánicos es, salvo excepciones, mucho mayor que el del agua<sup>142</sup>. Esto implica que, según la ecuación (2.30), los aerosoles generados con disolventes orgánicos

sufrirán una reducción más rápida en el diámetro de sus gotas que los obtenidos con disolventes acuosos, hecho que favorecerá su transporte a la célula de atomización<sup>84,141-143,153-155</sup>. En la Figura 2.15 se muestran las curvas de evaporación para dos disolventes, agua y metanol. En ella se puede observar como el diámetro de las gotas de metanol disminuye de una forma más rápida que las de agua, principalmente las de diámetro menor de 4  $\mu\text{m}$ .

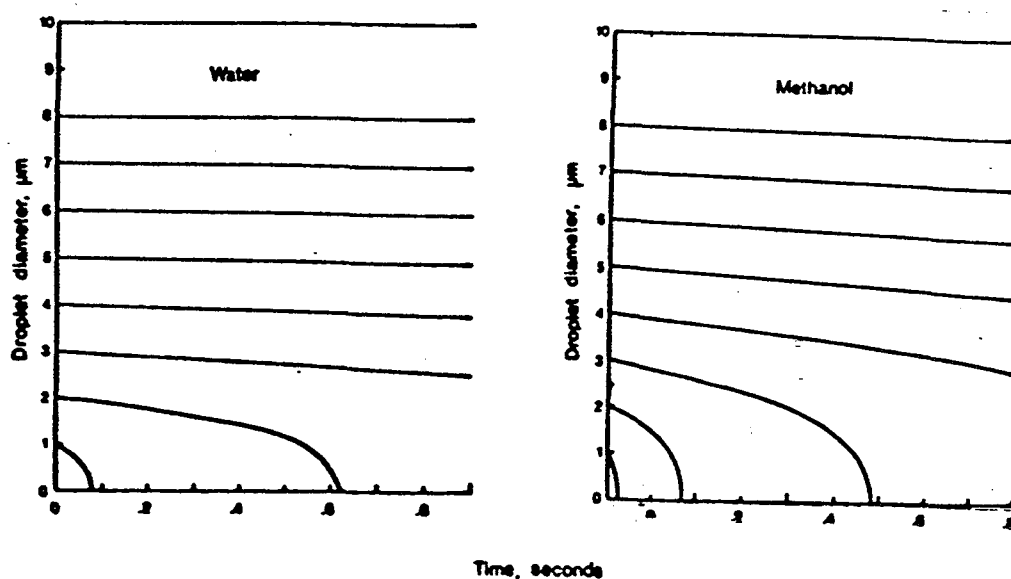


Figura 2.15. Curvas de evaporación teórica para agua y metanol (tomada de la cita 142).

Paralelamente al proceso de evaporación tiene lugar el fenómeno de coalescencia, que tiende a formar gotas mayores por fusión de otras de menor tamaño. Este fenómeno depende de la dispersión de tamaños de gotas, así como de la densidad de gotas del aerosol, ya que cuanto



mayor sea ésta, mayor será la intensidad con que actúe dicho fenómeno. La densidad de las gotas en el aerosol depende de las características del aerosol primario, y por tanto de las propiedades físicas del disolvente que se estudiaron anteriormente. Al igual que ocurría con la evaporación, los factores de los que depende la intensidad con que se lleve a cabo este proceso serán los mismos que tienden a disminuir el diámetro medio del aerosol.

La *densidad* del disolvente<sup>43</sup> puede resultar de gran importancia durante el proceso de transporte del aerosol hacia la célula de atomización. Para dos disolventes de diferente densidad e iguales distribuciones de tamaños de gota, el que posea menor valor de esta propiedad será el que sufrirá, en idénticas condiciones de caudal gaseoso, menores pérdidas gravitacionales y por impacto a lo largo de la cámara de nebulización, aumentando el transporte tanto de disolvente como de analito a la célula de atomización. La mayoría de los disolventes orgánicos tienen densidades menores que la del agua, por lo que el uso de este tipo de disolventes favorece el transporte de disolución a la célula de atomización.

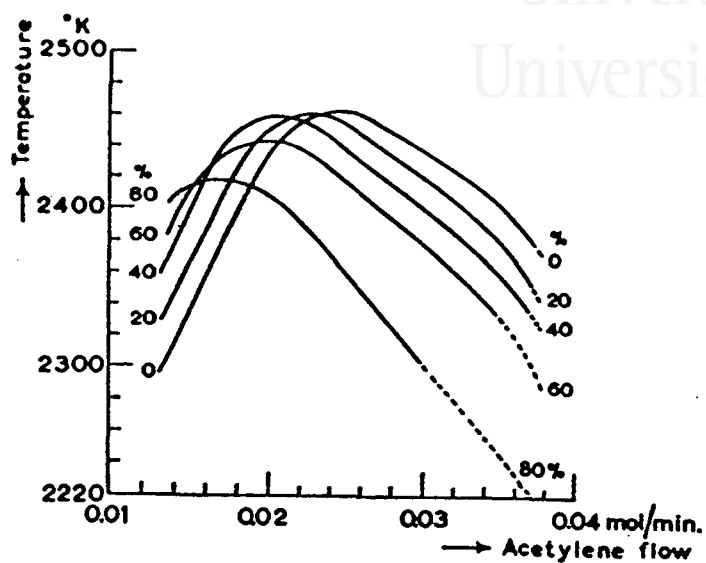
De todo lo visto hasta el momento, podemos deducir que las propiedades físicas de los disolventes de mayor relevancia en cuanto a la generación y el transporte del aerosol en Espectrometría Atómica son *tensión superficial, viscosidad, volatilidad y densidad*.

#### 2.2.4.- EFECTO DE LA NATURALEZA DEL DISOLVENTE SOBRE LA SEÑAL ANALITICA.

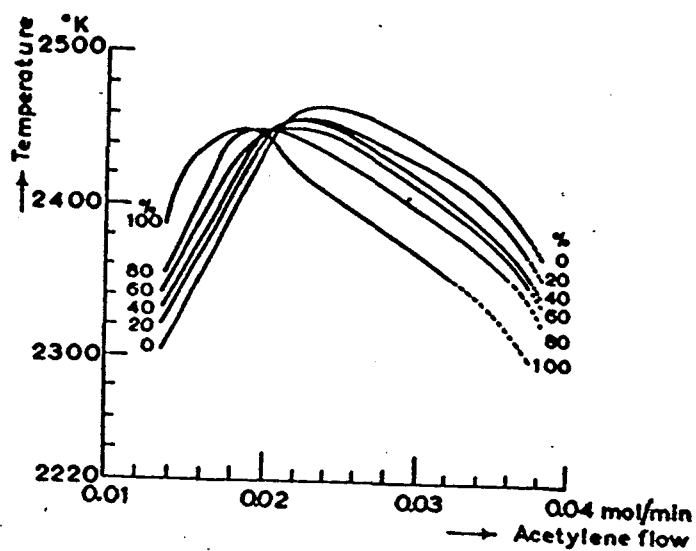
De acuerdo con lo comentado hasta el momento, es previsible que el empleo de disolventes orgánicos contribuya de forma importante a un aumento en la señal analítica obtenida en Espectrometría Atómica con nebulización neumática, respecto a cuando el disolvente utilizado es acuoso<sup>156,157</sup>, ya que favorece considerablemente el transporte del analito a la célula de atomización. No obstante, hay que tener en cuenta que el aumento de la cantidad de analito transportado a la célula de atomización lleva asociado un aumento en la carga de disolvente a la misma. Este hecho puede causar en algunos casos, efectos negativos sobre la señal analítica esperada. Estos efectos se ha observado que son diferentes según la naturaleza de la célula de atomización (llama o plasma).

En Espectrometría Atómica de Llama (FAAS), el efecto de la carga de disolvente orgánico puede afectar a la célula de atomización de diferentes formas:

(i) Cambios en la temperatura de la llama<sup>136,156,158-160</sup>. La adición de disolventes orgánicos a la llama produce cambios de temperatura, que serán positivos (aumentos) o negativos (disminuciones), dependiendo de la relación entre los caudales de comburente y combustible y la naturaleza y composición del disolvente utilizado (Figura 2.16).



15.A



15.B

Figura 2.16. Variación de la temperatura de la llama frente al caudal de acetileno, en función del porcentaje de disolvente orgánico, para mezclas acetona-agua (15.A) y metanol-agua (15.B). (Tomada de la cita 159).

(ii) Cambios en la composición de la llama<sup>161</sup>, que pueden causar disminuciones en la señal analítica esperada debido a la presencia de radicales e hidrocarburos<sup>162</sup>, cuyo contenido aumenta al aumentar la cantidad de disolvente orgánico. Estos efectos depresores de la señal analítica dependen fundamentalmente de tres factores: la relación entre los caudales de comburente y combustible, la cantidad de disolvente orgánico presente en la llama y la altura de observación de la misma. Cuanto mayor es el caudal de combustible y la cantidad de disolvente orgánico, mayor será la concentración de radicales en la llama y menor la señal analítica obtenida. Por otro lado, la máxima concentración de hidrocarburos se encuentra en las regiones más bajas de la llama, dando lugar a que en estas zonas los valores de absorbancia del elemento disminuyan.

(iii) Cambios en su geometría<sup>157</sup>. La señal analítica obtenida al utilizar disolventes orgánicos es menor de lo que cabría esperar en función de la cantidad de muestra que llega a la llama cuando se utilizan este tipo de disolventes. Esto es debido a que para una relación dada de caudales gaseosos, al aumentar la carga de disolvente orgánico en la llama, se producen ensanchamientos en su geometría, por lo que el haz de la fuente intercepta una fracción menor de los átomos que alcanzan la llama que la que habría sido observada en caso de no existir ensanchamiento.

Otro aspecto que ha sido estudiado en cuanto al efecto que sobre la señal analítica tiene el empleo de disolventes orgánicos es la naturaleza del disolvente utilizado<sup>127</sup>. Según este estudio (Figura 2.17), para un mismo tipo de disolvente existe una relación aproximadamente lineal entre la absorbancia y el número de átomos de carbono del disolvente: para un mismo tipo de compuestos orgánicos, al disminuir el número de átomos de carbono aumenta la absorbancia. Cuando se estudian disolventes diferentes, el incremento observado en la señal

analítica sigue el siguiente orden:

cetonas > alcoholes secundarios > alcoholes primarios > aldehidos.

La Espectrometría de Emisión en Plasma (ICP-AES) es una técnica mucho más sensible a la carga de disolvente que la llama. Un aporte tan considerable de disolvente como el que se produce al trabajar con disolventes orgánicos<sup>163</sup>, puede conducir a empeoramientos en la señal, a no observar mejoras en la misma con respecto a la obtenida cuando se emplean disolventes acuosos<sup>132,144</sup> e incluso a la extinción del plasma. Estos efectos parecen ser debidos a la elevada volatilidad que en general presentan los disolventes orgánicos, junto con el hecho de que presentan distribuciones de tamaños de gota más finas. Ambos factores provocan un considerable aumento en la eficiencia de transporte de

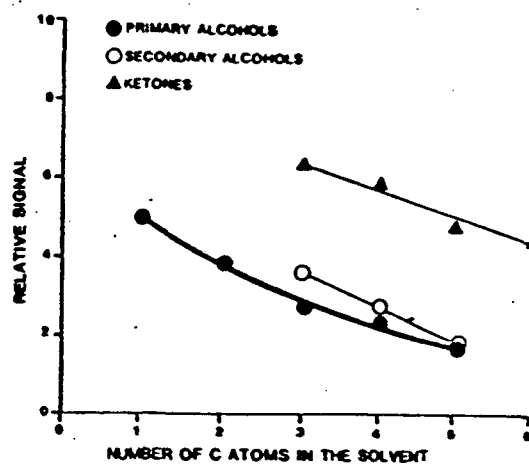


Figura 2.17. Efecto de la naturaleza y número de átomos del disolvente sobre la absorbancia del zinc (tomada de la cita 127).

disolvente en la célula de atomización. Globalmente esta mayor carga de disolvente deteriora las condiciones de excitación del plasma y, consiguientemente, la señal de emisión. Además, los productos de pirólisis del disolvente orgánico tales como  $C_2$  y CN, aparte de producir interferencias<sup>132</sup>, consumen una parte de la energía del plasma en su disociación, lo cual causa también una disminución en la temperatura de excitación<sup>164</sup>. Por otro lado, se corre también el riesgo de que, como comentamos anteriormente, el elevado aporte de disolvente pueda llegar a extinguir el plasma<sup>132</sup>. Debido a todos estos factores es necesario controlar de una forma adecuada la carga de disolvente que llega al plasma<sup>164-166</sup>. Para evitar este exceso de carga de disolvente en el plasma es muy frecuente el uso de sistemas de eliminación de disolvente<sup>153,166-170</sup>, tanto más cuanto más eficiente sea el sistema de nebulización utilizado<sup>171</sup>. Una vez solucionado el problema de la excesiva carga de disolvente en el plasma, se observan, al igual que ocurre en FAAS, incrementos en la señal analítica obtenida con respecto a cuando el disolvente es acuoso.

## BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Browner, R.F. and Boorn, A.W., *Anal. Chem.*, 56, 787A (1984).
- 2.- Willis, J.B., *Anal. Chem.*, 47, 1025 (1975).
- 3.- Meinhard, B.A., Brown, D.K. and Meinhard, J.E., *Appl. Spectrosc.*, 46, 1134 (1992).
- 4.- Meinhard, J.E., *ICP Inf. Newsl.*, 2, 163 (1976).
- 5.- Anderau, C. Pruszkowski, E. and Yates, D.A., *At. Spectrosc.*, 33, (1987).
- 6.- Michaud-Poussel, D. and Mermet, J.M., *Spectrochim. Acta*, 41B, 49 (1986).
- 7.- Thompson, M. and Coles, B.J., *Anal. Chem.*, 55, 1626 (1983).
- 8.- Lufferand, D.R., and Salin, E.D., *Anal. Chem.*, 58, 654 (1986).
- 9.- Dick, W.A., Page, J.R. and Jewell, K.E., *Soil Sci.*, 139, 211 (1985).
- 10.- Lawrence, K.E., Rice, G.W. and Fassel, V.A., *Anal. Chem.*, 56, 289 (1984).
- 11.- Wiederin, D.R., Smith, F.G. and Houk, R.S., *Anal. Chem.*, 63, 219 (1991).
- 12.- LaFreniere, K.E., Fassel, V.A. and Eckels, D.E., *Anal. Chem.*, 59, 879 (1987).
- 13.- Shuyin, C. and Yunlong, L., *Spectrochim. Acta*, 43B, 287 (1988).

- 14.- Nixon, D.E. and Smith, G.A., *Anal. Chem.*, 58, 2886 (1986).
- 15.- Sharp, B.L., "Method of an Apparatus for the Nebulisation of Liquids and Liquid Suspensions", British Technology Group Assignment Number 8432338, UKPA-8531504.
- 16.- Kniseley, R.N., Amerson, H., Butler, C.C. and Fassel, V.A., *Appl. Spectrosc.*, 28, 285 (1974).
- 17.- Novak, J.W., Lillie, D.E., and Browner, R.F., *Anal. Chem.*, 52, 576 (1980).
- 18.- McCurdy, D.L., Wichman, M.D. and Fry, R.C., *Appl. Spectrosc.*, 39, 984 (1985).
- 19.- Babington, R.S., *Popular Sci.*, p. 102 (May 1973).  
U.S. Patents, 3421692; 3421699; 3425058; 3425059; 3504859.
- 20.- Stefan, I. and Vujicic, G., *Spectrochim. Acta*, 44B, 229 (1989).
- 21.- Algeo, J.D., Heine, D.R., Philips, H.A., Hoek, F.B.G., Schneider, M.R., Freelin, J.M. and Denton, M.B., *Spectrochim. Acta*, 40B, 1447 (1985).
- 22.- Gervais, L.S. and Salin, E.D., *J. Anal. At. Spectrom.*, 6, 41 (1991).
- 23.- Suddendorf, R.F. and Boyer, K.W., *Anal. Chem.*, 50, 1769 (1978).
- 24.- Thelin, B. *Analyst*, 106, 54 (1981).
- 25.- Apel, C.T., Bienewski, T.M., Cox, L.E. and Stainhans, D.W., *ICP Inf. Newsl.*, 3, 1 (1977).
- 26.- Clifford, R.H., Montaser, A. Sinex, S.A. and Capar, S.G., *Anal. Chem.*, 61, 2777 (1989).
- 27.- Hoeing, M. and Hoeyneghen, P.V., *Anal. Chem.*, 58, 2614 (1986).
- 28.- Stephen, S.C., Littlejohn, D. and Ottaway, J.M., *Analyst*, 110, 1147 (1985).
- 29.- Apel, C.T., Layman, L.R., Gallimore, D.L., US Patent 4, 743, 407 (1988).



- 30.- Layman, L.R. and Lichte, F.E., *Anal. Chem.*, 54, 638 (1982).
- 31.- Ibrahim, M., Nisamanepong, W and Caruso, J., *J. Chrom. Sci.*, 23, 144 (1985).
- 32.- Nisamanepong, W., Haas, D.L. and Caruso, J.A., *Spectrochim. Acta*, 40B, 3 (1985)
- 33.- Niemczyk, T.M. and Espinosa, D.C., *Appl. Spectrosc.*, 41 26 (1987).
- 34.- Ibrahim, M., Nisamanepong, W., Haas, D.L. and Caruso, J.A., *Spectrochim. Acta*, 40B, 144 (1985).
- 35.- Apel, C.T., Layman, L.R., Gallimore, D.L., *ICP Inform. Newsl.*, 9, 503 (1989).
- 36.- Babis, J.S., Kacsir, J.M. and Denton, M.B., *Appl. Spectrosc.*, 43, 786 (1989).
- 37.- Brotherton, T., Barnes, B., Vela, N. and Caruso, J.A., *J. Anal. At. Spectrom.*, 3, 389 (1987).
- 38.- Brotherton, T. and Caruso, J.A., *J. Anal. At. Spectrom.*, 3, 695 (1987).
- 39.- Cresser, M. in Sneddon, J. (Ed.) "Sample Introduction in Atomic Spectroscopy". Elsevier, New York, 1990, p. 13.
- 40.- Brotherton, T., Shen, W.L. and Caruso, J.A., *J. Anal. At. Spectrom.*, 4, 39 (1989).
- 41.- Sharp, B.L., *J. Anal. At. Spectrom.*, 3, 613 (1988).
- 42.- Ivaldi, J.C., Vollmer, J. and Slavin, W., *Spectrochim. Acta*, 46B, 1063 (1991).
- 43.- Browner, R.F. in Boumans, P.W.J.M. (Ed.) "Inductively coupled plasma emission spectroscopy", Part II. John Wiley and Sons, New York, 1987, p.244.
- 44.- Thomas, R.J. and Anderau, C., *At. Spectrosc.*, 10, 71 (1989).
- 45.- Fassel, V.A. and Bear, B.B., *Spectrochim. Acta*, 41B, 1089 (1986).

- 46.- Denton, M.B., Freelin, J.M. and Smith, T.R., in Sneddon, J. (Ed.), "Sample Introduction in Atomic Spectroscopy". Elsevier, New York, 1990, p. 73.
- 47.- Jin, Q., Zhu, C., Brushwyler, K. and Hieftje, G.M., *Appl. Spectrosc.*, 44, 183 (1990).
- 48.- Tarr, M.A., Zhu, G. and Browner, R.F., *Appl. Spectrosc.*, 45, 1424 (1991).
- 49.- Tarr, M.A., Zhu, G. and Browner, R.F., *J. Anal. At. Spectrom.*, 7, 813 (1992).
- 50.- Castellano, T.M., Vela, N.P., Caruso, J.A. and Story, W.C., *J. Anal. At. Spectrom.*, 7, 807 (1992).
- 51.- Brenner, I.B., Bremier, P. and Lemarchand, A., *J. Anal. At. Spectrom.*, 7, 819 (1992).
- 52.- Johnson, T.J., Cassagne, P. and Rupp, D., *International Laboratory*, (Sep. 1988).
- 53.- Clifford, R.H., Montaser, A., Dolan, S.P. and Capar, S.G., *Anal. Chem.*, 62, 2745 (1990).
- 54.- Wiederin, D.R., Houk, R.S., Winge, R.K. and D'Silva, A.P., *Anal. Chem.*, 62, 1155 (1990).
- 55.- Karnicky, J.F. Zitelli, L.T. and van der Wal, S.J., *Anal. Chem.*, 59, 327 (1987).
- 56.- Wang, S. and Jiang, S., *J. Chin. Chem. Soc.*, 38, 327 (1991).
- 57.- Stupar, J. and French, W., *J. Chromatogr.*, 541, 243 (1991).
- 58.- Meyer, G.A., Roeck, J.S. and Vestal, M.L., *ICP Inf. Newsl.*, 10, 955 (1985).
- 59.- Vermeiren, K.A., Taylor, P.D.P. and Dams, R., *J. Anal. At. Spectrom.*, 2, 383 (1987).
- 60.- Vermeiren, K.A., Taylor, P.D.P. and Dams, R., *J. Anal. At. Spectrom.*, 3, 571 (1988).
- 61.- Koropchak, J.A. and Aryamanya-Mugisha, H., *J. Anal. At. Spectrom.*, 4, 291 (1989).

- 62.- Doherty, M.P. and Hieftje, G.M., *Appl. Spectrosc.*, 38, 405 (1984).
- 63.- Jacintho, A.O., Zagatto, E.A.G., Bergamin, H., Krug, F.J., Reis, B.F., Bruns, R.E. and Kowalski, B.R., *Anal. Chim. Acta*, 130, 243 (1981).
- 64.- Uden, P.C., Quinby, B.D., Barnes, R.M. and Elliot, W.G., *Anal. Chim. Acta*, 101, 99 (1978).
- 65.- Berndt, H., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 331, 321 (1988).
- 66.- Berndt, H. and Schaldach, G., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 335, 367 (1989).
- 67.- Weber, G. and Berndt, H., *Chromatograph.*, 29, 254 (1990).
- 68.- Weber, G., *Fresenius J. Anal. Chem.*, 340, 161 (1991).
- 69.- Ivanova, E., Schaldach, G. and Berndt, H., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 342, 47 (1992).
- 70.- Jakubowski, N., Feldmann, I., Stuever, D. and Berndt, H., *Spectrochim. Acta*, 47B, 119 (1992).
- 71.- Whitehouse, C.M., Dreyer, R.N., Yamashita, M. and Fenn, J.B., *Anal. Chem.*, 57, 675 (1985).
- 72.- Kebarle, P. and Tang, L., *Anal. Chem.*, 65, 972A (1993).
- 73.- Lefebvre, A.H., *"Atomization and Sprays"*. Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1989, p. 105.
- 74.- Taylor, G., *Proc. R. Soc. London*, A280, 383 (1964).
- 75.- Rademeyer, C.J., Collins, C.S. and Butler, L.R.P., *J. Anal. At. Spectrom.*, 6, 329 (1991).
- 76.- Lefebvre, A.H., *"Atomization and Sprays"*. Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1989, p. 201.
- 77.- Lamb, H., *"Hydrodynamics"*. Dover Publications, 1945.
- 78.- Levich, V.G., *"Physicochemical hydrodynamics"*. Prentice Hall. New York, 1962.
- 79.- Nukiyama, S. and Tanasawa, Y., in *"Experiments on the atomization of liquids in an air stream"*, (Hope, E. Transl.). Defense Research Board, Department of National Defense. Ottawa, Canada, 1950.

- 80.- Browner, R.F. and Boorn, A.W., *Anal. Chem.*, 56, 875A (1985).
- 81.- Taylor, G.I., *Proc. R. Soc. London, Ser. A.*, 201, 192 (1950).
- 82.- Lorenzetto, G.E. and Lefebvre, A.H., *AIAA J.*, 15, 1006 (1977).
- 83.- Jasuja, A.K., *ASME*, paper 82-GT-32, 1982.
- 84.- Canals, A., Wagner, J., Browner, R.F. and Hernandis, V., *Spectrochim. Acta*, 43B, 1321 (1988).
- 85.- Blakley, C.R., McAdams, M.J. and Vestal, M.L., *J. Chromatogr.*, 158, 261 (1978).
- 86.- Blakley, C.R., Carmody, J.J. and Vestal, M.L., *Anal. Chem.*, 52, 1636 (1980).
- 87.- Blakley, C.R. and Vestal, M.L., *Anal. Chem.*, 55, 750 (1983).
- 88.- Vestal, M.L., *Anal. Chem.*, 56, 2590 (1984).
- 89.- Vestal, M.L. and Fergusson, G.J., *Anal. Chem.*, 57, 2373 (1985).
- 90.- Vestal, M.L., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 46, 193 (1983).
- 91.- Browner, R.F., *Microchem. J.*, 40, 4 (1989).
- 92.- Schmelzeisen-Redeker, G., McDowall, M.A. Giessmann, U., Levsen, K. and Röllgen, F.W., *J. Chromatogr.*, 323, 127 (1985).
- 93.- Lindberg, C. and Paulson, J., *J. Chromatogr.*, 394, 117 (1987).
- 94.- Taylor, G.W. and Watson, D., *J. Chromatogr.*, 394, 135 (1987).
- 95.- Baczynskyj, L. and Bronson, G.E., *Biomed. Environ. Mass Spectrom.*, 16, 253 (1988).
- 96.- Schröder, E. and Merfort, I., *Biol. Mass Spectrom.*, 20, 11 (1991).

- 97.- Koropchak, J.A. and Winn, D.H., *Appl. Spectrosc.*, 41, 1311 (1987).
- 98.- Schwartz, S.A. and Meyer, G.A., *Spectrochim. Acta*, 41B, 1287 (1986).
- 99.- Elgersma, J.W., Maessen, F.J.M.J. and Niessen, W.M.A., *Spectrochim. Acta*, 41B, 1217 (1986).
- 100.- Koropchak, J.A. and Winn, D.H., *Trends Anal. Chem.*, 6, 171 (1987).
- 101.- Koropchak, J.A. and Winn, D.H., *Appl. Spectrosc.*, 41, 1311 (1987).
- 102.- Koropchak, J.A., Aryamanya-Mugisha, H. and Winn, D.H., *J. Anal. At. Spectrom.*, 3, 799 (1988).
- 103.- Koropchak, J.A. and Aryamanya-Mugisha, H., *Anal. Chem.*, 60, 1838 (1988).
- 104.- de Loos-Vollebregt, M.T.C., Tiggelman, J.J., Bank, P.C. and Degraeuwe, C., *J. Anal. At. Spectrom.*, 4, 213 (1989).
- 105.- Peng, R., Tiggelman, J.J. and de Loos-Vollebregt, M.T.C., *Spectrochim. Acta*, 45B, 189 (1990).
- 106.- de Loos-Vollebregt, M.T.C., Peng, R. and Tiggelman, J.J., *J. Anal. At. Spectrom.*, 6, 165 (1991).
- 107.- Coetzee, P.P. and Robinson, J.W., *Spectrosc. Letters*, 24, 607 (1991).
- 108.- Veber, M., Koropchak, J.A., Conver, T.S. and Herries, J., *Appl. Spectrosc.*, 46, 1525 (1992).
- 109.- Vermeiren, K., Vandecasteele, C. and Dams, R., *Analyst*, 115, 17 (1990).
- 110.- Robinson, J.W. and Choi, D.S., *Spectrosc. Letters*, 20, 375 (1987).
- 111.- Choi, D.S. and Robinson, J.W., *Spectrosc. Letters*, 22, 69 (1989).
- 112.- Robinson, J.W. and Choi, D.S., *Spectrosc. Letters*, 22, 763 (1989).

- 113.- Robinson, J.W. and Choi, D.S., *Spectrosc. Letters*, 22, 779 (1989).
- 114.- Jiménez, M.S., Mir, J.M. and Castillo, J.R., *J. Anal. At. Spectrom.*, 8, 665 (1993).
- 115.- Montaser, A., Tan, H., Ishii, I., Nam, S. and Cai, M., *Anal. Chem.*, 63, 2660 (1991).
- 116.- Bank, P.C., de Loos-Vollebregt, M.T.C. and de Galan, L., *Spectrochim. Acta*, 43B, 983 (1988).
- 117.- Bank, P.C., de Loos-Vollebregt, M.T.C. and de Galan, L., *Spectrochim. Acta*, 44B, 571 (1989).
- 118.- Larsen, E.H. and Blais, J.S., *J. Anal. At. Spectrom.*, 8, 659 (1993).
- 119.- Roychowdhury, S.B. and Koropchak, J.A., *Anal. Chem.*, 62, 484 (1990).
- 120.- Laborda, F., de Loos-Vollebregt, M.T.C. and de Galan, L., *Spectrochim. Acta*, 46B, 1089 (1991).
- 121.- Elgersma, J.W., Balke, J. and Maessen, F.J.M.J., *Spectrochim. Acta*, 46B, 1073 (1991).
- 122.- High, K.A., Azani, R., Fazekas, A.F., Chee, Z.A. and Blais, J.S., *Anal. Chem.*, 64, 3197 (1992).
- 123.- Koropchak, J.A. and Winn, D.H., *Anal. Chem.*, 58, 2558 (1986).
- 124.- Tilotta, D.C., Lam, C.K.Y., Busch, K.W., and Busch, M.A., *Appl. Spectrosc.*, 47, 192 (1993).
- 125.- Cresser, M.S., *Prog. Analyt. Atom. Spectrosc.*, 5, 35 (1982).
- 126.- Kojima, I. and Iida, C., *J. Anal. At. Spectrom.*, 2, 463 (1987).
- 127.- Attiyat, A.S., *Microchem. J.*, 36, 228 (1987).
- 128.- Ebdon, L., Evans, E.H. and Barnett, N.W., *J. Anal. At. Spectrom.*, 4, 505 (1989).
- 129.- Todorovic, M., Vidovic, S. and Llic, A., *J. Anal. At. Spectrom.*, 8, 113 (1993).

- 130.- Feldman, F.J., Bosshart, R.E. and Christian, G.D., *Anal. Chem.*, 39, 1175 (1967).
- 131.- Lemonds, A. and McClellan, B.E., *Anal. Chem.*, 45, 1455 (1973).
- 132.- Boorn, A.W. and Browner, R.F., *Anal. Chem.*, 54, 1402 (1982).
- 133.- Greenfield, S., McGeachin, H. and Smith, P.B., *Anal. Chim. Acta*, 84, 67 (1976).
- 134.- Dahlquist, R.L. and Knoll, J.W., *Appl. Spectrosc.*, 32, 1 (1978).
- 135.- Kundt, A. and Warburg, E., *Ann. Phys.*, 155, 337 (1975).
- 136.- Allan, J.E., *Spectrochim. Acta*, 17, 467 (1961).
- 137.- Winefordner, J.D. and Latz, H.W., *Anal. Chem.*, 33, 1727 (1961).
- 138.- Pungor, E. and Mahr, M., *Talanta*, 10, 537 (1963).
- 139.- Gustavsson, A., *Anal. Chem.*, 56, 815 (1984).
- 140.- Robles, C., Mora, J. and Canals, A., *Appl. Spectrosc.*, 46, 669 (1992).
- 141.- Canals, A., Hernandis, V. and Browner, R.F., *J. Anal. At. Spectrom.*, 5, 61 (1990).
- 142.- Boorn, A.W., Cresser, M.S. and Browner, R.F., *Spectrochim. Acta*, 35B, 823 (1980).
- 143.- Canals, A., Hernandis, V. and Browner, R.F., *Spectrochim. Acta*, 45B, 591 (1990).
- 144.- Olesik, J.W. and Moore, A.W., *Anal. Chem.*, 62, 840 (1990).
- 145.- Panday, V.K. and Ganguly, A.K., *Anal. Chim. Acta*, 52, 417 (1970).
- 146.- Kodama, M. and Miyagawa, S., *Anal. Chem.*, 52, 2358 (1980).
- 147.- Mora, J. Canals, A. and Hernandis, V., *J. Anal. At. Spectrom.*, 6, 139 (1991).
- 148.- Ruiz, A.I., Canals, A. and Hernandis, V., *J. Anal. At. Spectrom.*, 8, 109 (1993).

- 149.- Farino, J. and Browner, R.F., *Anal. Chem.*, 56, 2709 (1984).
- 150.- Venable, R.L. and Ballad, R.V., *Anal. Chem.*, 46, 131 (1974).
- 151.- Kornahrens, H., Cook, K.D. and Armstrong, D.W., *Anal. Chem.*, 54, 1325 (1982).
- 152.- Yan, Z.Y. and Zhang, W., *J. Anal. At. Spectrom.*, 4, 797 (1989).
- 153.- Pan, C., Zhu, G. and Browner, R.F., *J. Anal. At. Spectrom.*, 5, 537 (1990).
- 154.- Barret, P. and Pruszkowska, E., *Anal. Chem.*, 56, 1927 (1984).
- 155.- Mani, S.V., Kulmala, M. and Vesala, T., *Int. J. Heat Mass Transfer.*, 36, 705 (1993).
- 156.- Gibson, J.H., Grossman, W.E.L. and Cooke, W.D., *Anal. Chem.*, 35, 266 (1963).
- 157.- Szivós, K., Pungor, E. and Kiss, L., *Talanta*, 26, 849 (1979).
- 158.- Robinson, J.W., *Anal. Chim. Acta*, 23, 479 (1960).
- 159.- Avni, R. and Alkemade, C.Th.J., *Mikrochim. Acta*, 3, 460 (1960).
- 160.- West, A.C., *Anal. Chem.*, 36, 310 (1964).
- 161.- Harrison, W.W. and Juliano, P.O., *Anal. Chem.*, 41, 1016 (1969).
- 162.- Anwar, J. and Marr, I.L., *Anal. Proc.*, 302, June, 1982.
- 163.- Browner, R.F., Canals, A. and Hernandis, V., *Spectrochim. Acta*, 47B, 659 (1992).
- 164.- Kreuning, G. and Maessen, F.J.M.J., *Spectrochim. Acta*, 44B, 367 (1989).
- 165.- Maessen, F.J.M.J., Seeverens, P.J.H. and Kreuning, G., *Spectrochim. Acta*, 39B, 1171 (1984).
- 166.- Maessen, F.J.M.J., Kreuning, G. and Balke, J., *Spectrochim. Acta*, 41B, 3 (1986).



- 167.- Brotherton, T.J., Pfannerstill, P.E., Creed, J.T., Heitkemper, D.T., Caruso, J.A. and Pratsinis, S.E., *J. Anal. At. Spectrom.*, 4, 341 (1989).
- 168.- Hausler, D.W. and Taylos, L.T., *Anal. Chem.*, 53, 1223 (1981).
- 169.- Uchida, H., Masamba, W.R., Uchida, T., Smith, B.W. and Winefordner, J.D., *Appl. Spectrosc.*, 43, 425 (1989).
- 170.- Gustavsson, A., *Spectrochim. Acta*, 43B, 917 (1988).
- 171.- Wiederin, D.R., Houk, R.S., Winge, R.K. and D'Silva, A.P., *Anal. Chem.*, 62, 1155 (1990).



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

### ***3. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.***

El presente trabajo forma parte de una línea de investigación sobre el estudio de nuevos y más eficientes sistemas de introducción de muestras en Espectrometría Atómica que se está llevando a cabo en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Alicante.

Dentro de esta línea, el objetivo fundamental de este trabajo es estudiar el efecto de las propiedades físicas del disolvente sobre las características del aerosol generado en la etapa de nebulización (aerosol primario), el transporte y la señal analítica en Espectrometría de Absorción Atómica en Llama (FAAS), con diferentes sistemas de nebulización. Para ello se emplearán dos nebulizadores basados en principios de operación diferentes, un nebulizador neumático concéntrico regulable y un termonebulizador, así como disolventes con diferentes propiedades físicas.

La primera parte del trabajo está dedicada a estudiar el efecto de la naturaleza del disolvente sobre las características del aerosol primario generado con un nebulizador neumático concéntrico regulable, el transporte a la célula de atomización y la señal analítica. Para llevar a cabo este estudio se medirán, para una misma pareja de caudales líquido ( $Q_l$ ) y gaseoso ( $Q_g$ ), las distribuciones de tamaños de gota del aerosol primario, las eficiencias de transporte y velocidades de aporte, tanto de disolvente ( $E_s$ ,  $S_{tot}$ ) como de analito ( $E_n$ ,  $W_{tot}$ ), a la célula de atomización y, finalmente, la señal analítica obtenida en FAAS. Para ello, se emplearán: (i) disolventes puros con propiedades físicas diferentes y, (ii) mezclas de disolvente orgánico / agua en

distintas proporciones, lo cual nos permitirá considerar un amplio intervalo de propiedades físicas, en particular de tensión superficial, viscosidad y volatilidad relativa.

A continuación se realizará un estudio similar utilizando un nebulizador térmico, y diferentes disolventes puros. Para ello, dado que no existen en la bibliografía estudios detallados que describan el comportamiento del termonebulizador como sistema de introducción de muestras orgánicas en Espectrometría Atómica, se llevará a cabo un estudio de optimización de este nebulizador con dichos disolventes, utilizando como variables el caudal de aporte de muestra líquida,  $Q_1$ , la temperatura del termonebulizador en el punto de control y el diámetro interno del mismo. Para realizar esta optimización se estudiará el efecto que cada una de estas variables ejerce sobre la distribución de tamaños de gota del aerosol, tanto primario como terciario, los parámetros de transporte ( $S_{tot}$ ,  $W_{tot}$ ,  $E_s$  y  $E_n$ ) y la señal analítica obtenida en FAAS, para cada una de las condiciones anteriores.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## ***4. EXPERIMENTAL.***



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## ***4.1. Reactivos.***

Los reactivos utilizados han sido los siguientes:

- Agua destilada y desionizada.
- Metanol (PANREAC, R.A.).
- Benzaldehido (PANREAC, R.S.).
- Acido Fórmico 98% (PANREAC, R.A.).
- Acido Acético glacial 99.7% (PROBUS, R.A.).
- n-Propanol 99% (QUIMON, R.A.).
- Etanol 96% (PANREAC, R.A.).
- n-Butanol (PANREAC, R.A.).
- 4-Metil-2-pentanona (MIBK) (PANREAC, R.A.).
- Propanona (Acetona) (PANREAC, R.A.).
- Disoluciones de Mn preparadas a partir de  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (PANREAC, R.A.).
- Disoluciones de Mg preparadas a partir de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (PANREAC, R.A.).
- Disolución patrón de Mg 1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$  en matriz orgánica (ALFA).



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## ***4.2. Nebulizadores.***



#### 4.2.1.- NEBULIZADOR NEUMÁTICO.

El nebulizador neumático utilizado ha sido un nebulizador concéntrico regulable, Perkin-Elmer, bloqueado en la posición de máxima interacción gas - líquido, es decir, en la posición de máximo caudal de aspiración libre.

Las dimensiones más relevantes del nebulizador (Figura 4.1) fueron medidas con un Estereomicroscopio Wild.

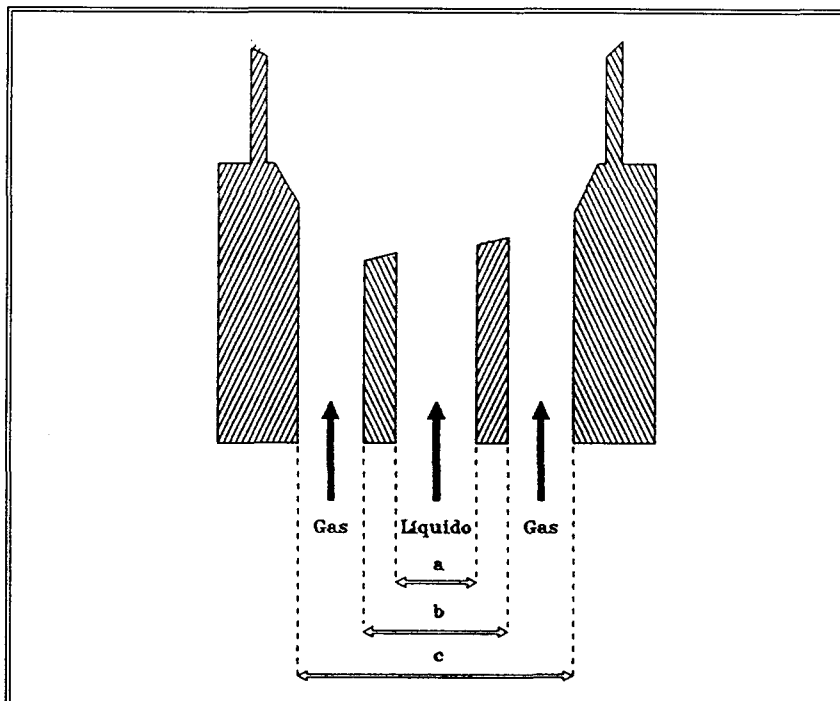


Figura 4.1. Esquema del nebulizador neumático concéntrico regulable.  $a = 0.41 \text{ mm}$ ;  $b = 0.74 \text{ mm}$ ;  $c = 0.91 \text{ mm}$ .

El caudal líquido,  $Q_l$ , se controló mediante una bomba peristáltica Gilson Minipuls 2, y se mantuvo constante a  $4.5 \text{ mL min}^{-1}$  en todas las experiencias.

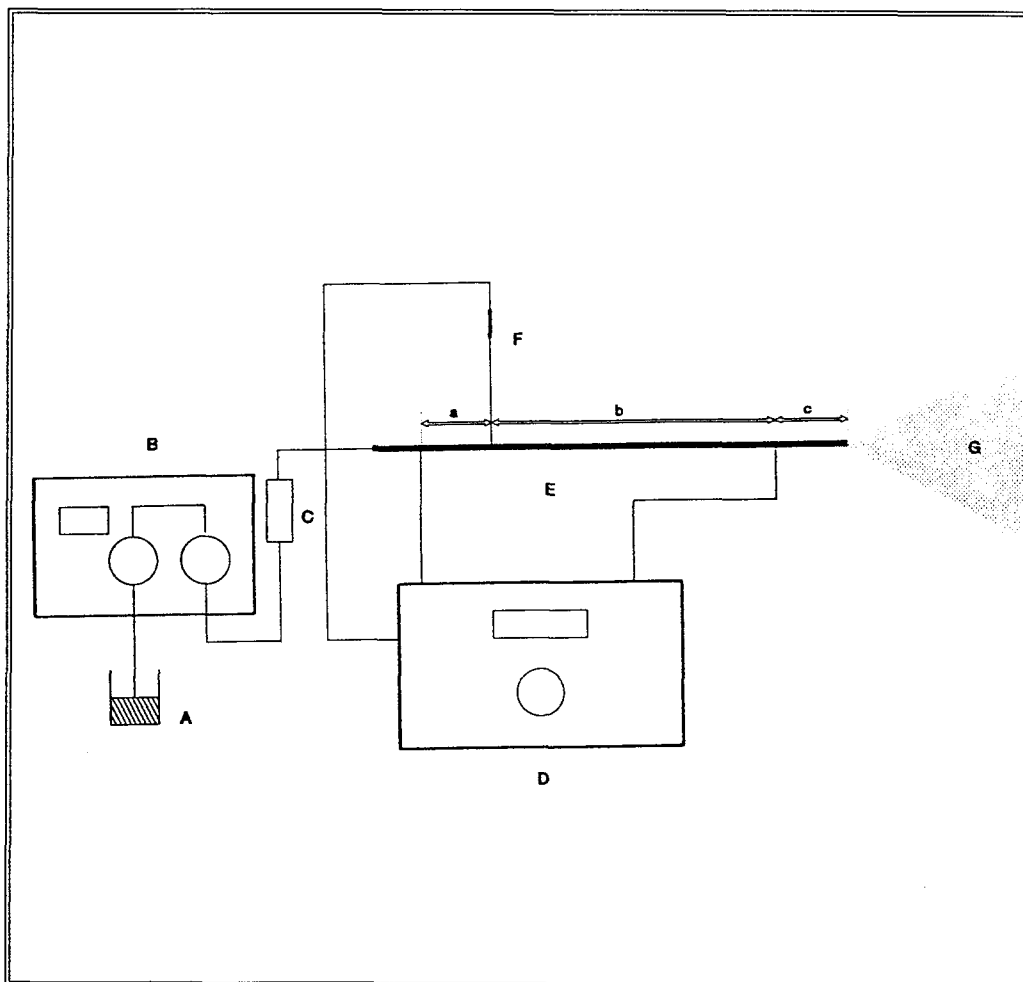
El caudal de aire empleado para nebulizar,  $Q_g$ , se controló mediante un rotámetro de precisión (Cole-Parmer), manteniendo un caudal constante de  $5.65 \text{ L min}^{-1}$ .

#### 4.2.2.- TERMONEBULIZADOR.

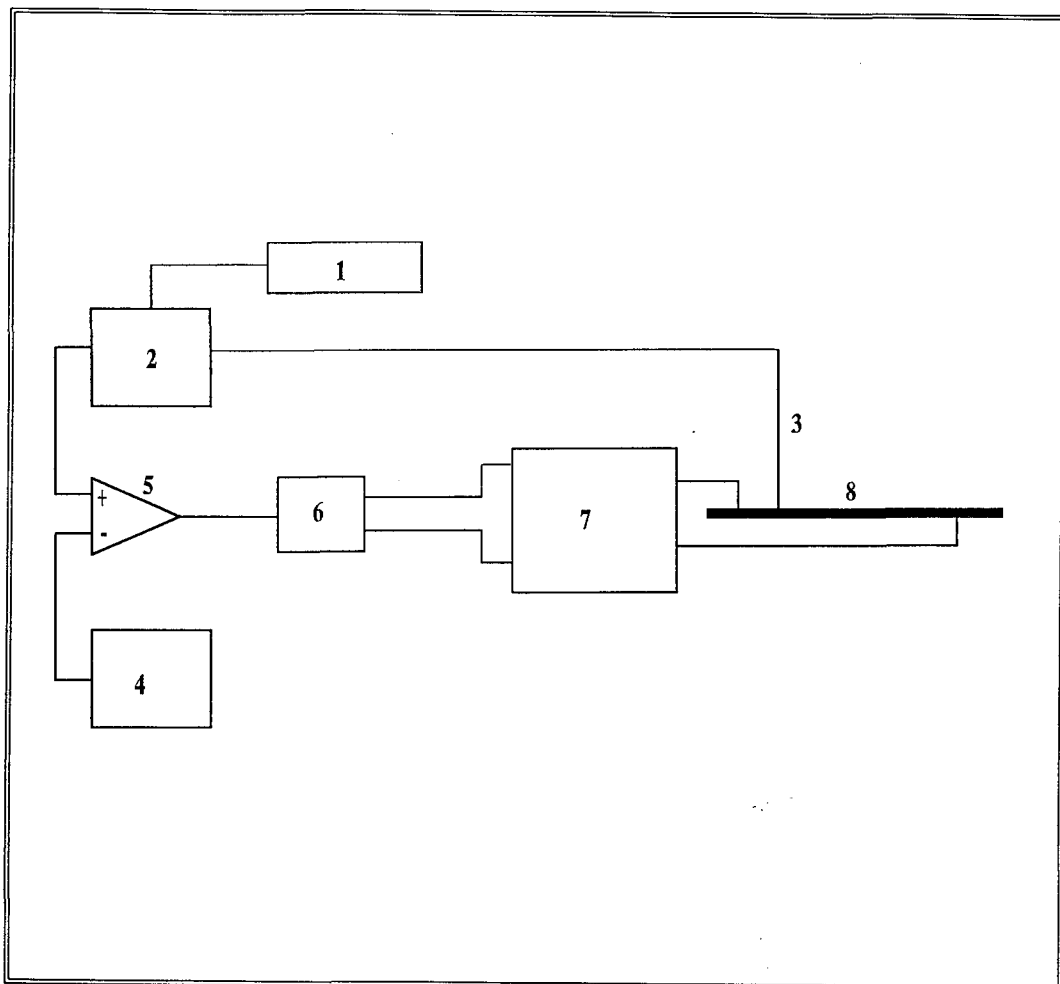
El dispositivo experimental básico del termonebulizador se muestra en la Figura 4.2. Consta de un tubo capilar de acero inoxidable (E) calentado eléctricamente mediante la aplicación de una diferencia de potencial a través de una fuente de alimentación (D), diseñada y construida en colaboración con el Taller de Electrónica de esta Universidad. Dicha fuente de alimentación ajusta la potencia aplicada al termonebulizador mediante un sistema de retroalimentación, permitiendo que la temperatura del termopar controlador (F) situado sobre el capilar permanezca constante. La disolución (A) es aportada al capilar, con caudales líquidos constantes de 1, 2 y  $3 \text{ mL min}^{-1}$ , mediante una bomba de HPLC (B) (Spectra-Physics, mod., Iso-Chrom L.C.), a la salida de la cual se encuentra un sistema de amortiguación de pulsos (C).

En la Figura 4.3 se muestra el esquema de la fuente de alimentación utilizada.

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



**Figura 4.2.** Dispositivo experimental básico del termonebulizador utilizado. A, disolución; B, bomba de HPLC; C, sistema de amortiguación de pulsos; D, fuente de alimentación; E, tubo capilar; F, termopar controlador; G, aerosol. a, 4.0 cm; b, 20 cm; c, 4.0 cm.



**Figura 4.3.** Esquema de la fuente de alimentación del termonebulizador. 1, Termómetro; 2, amplificador de señal del termopar; 3, termopar controlador; 4, selector de temperaturas; 5, comparador; 6, control de fase; 7, transformador 220 V / 5 V A.C., 30 A; 8, capilar.

Se han utilizado tres termonebulizadores con el mismo diámetro externo (1.59 mm) pero diferentes diámetros internos (Tabla 4.I).

**Tabla 4.I.-** *Diámetros internos de los tres termonebulizadores utilizados.*

Nebulizador	$D_i$ (mm)
TN 1	0.127
TN 2	0.178
TN 3	0.254



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

### ***4.3. Medida de las Distribuciones de Tamaños de Gota (DTG).***

Las distribuciones de tamaños de gota del aerosol primario se midieron, en todos los casos, empleando un equipo de difracción Fraunhofer de luz láser (Malvern Instruments, mod. 2600c). Para el cálculo de las distribuciones de tamaños de gota se utilizó el software versión M5.4<sup>1</sup>. El cálculo de las distribuciones se ha efectuado sin ajustarse a ningún modelo predeterminado. Este modo de cálculo ha sido recomendado<sup>2</sup> para describir distribuciones de tamaños de gota multimodales, o aquellas que poseen un gran porcentaje de gotas finas.

#### 4.3.1.- DTG DEL AEROSOL PRIMARIO.

El montaje experimental utilizado para las medidas de las DTG del aerosol primario, así como las condiciones de medida utilizadas en dichas experiencias, tanto para el nebulizador neumático concéntrico como para el termonebulizador, se muestran en las Figuras 4.4 y 4.5, y en las Tablas 4.II y 4.III, respectivamente.

## 4.3.1.1.- NEBULIZADOR NEUMÁTICO

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

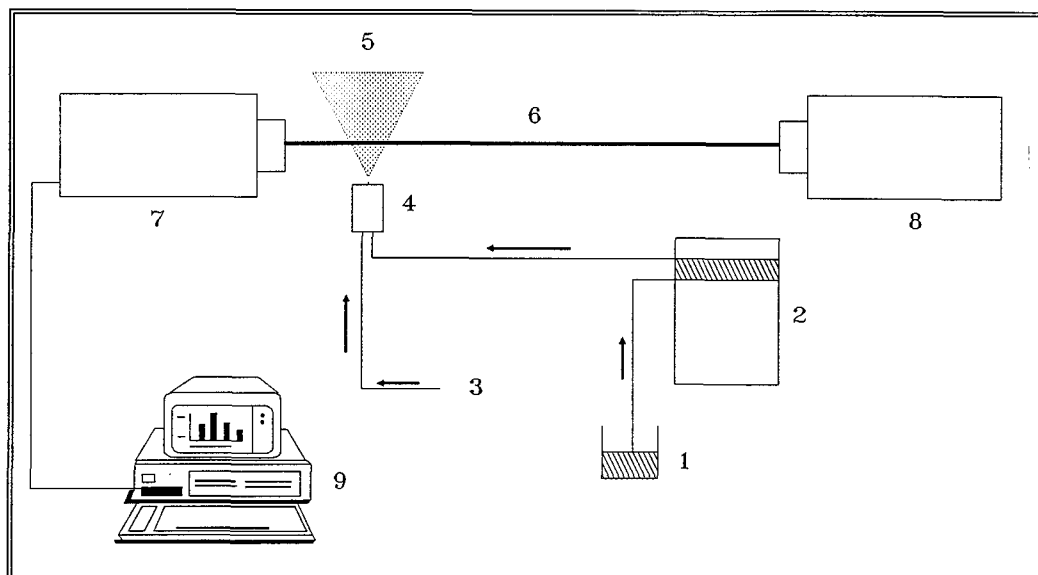


Figura 4.4. Dispositivo experimental utilizado para la medida de las DTG del aerosol generado por el nebulizador neumático. (1) Disolución; (2) bomba peristáltica; (3) gas nebulizador; (4) nebulizador; (5) aerosol; (6) haz láser; (7) detector; (8) fuente láser y, (9) ordenador.

Tabla 4.II.- Condiciones de medida de la DTG del aerosol primario utilizadas con el nebulizador neumático.

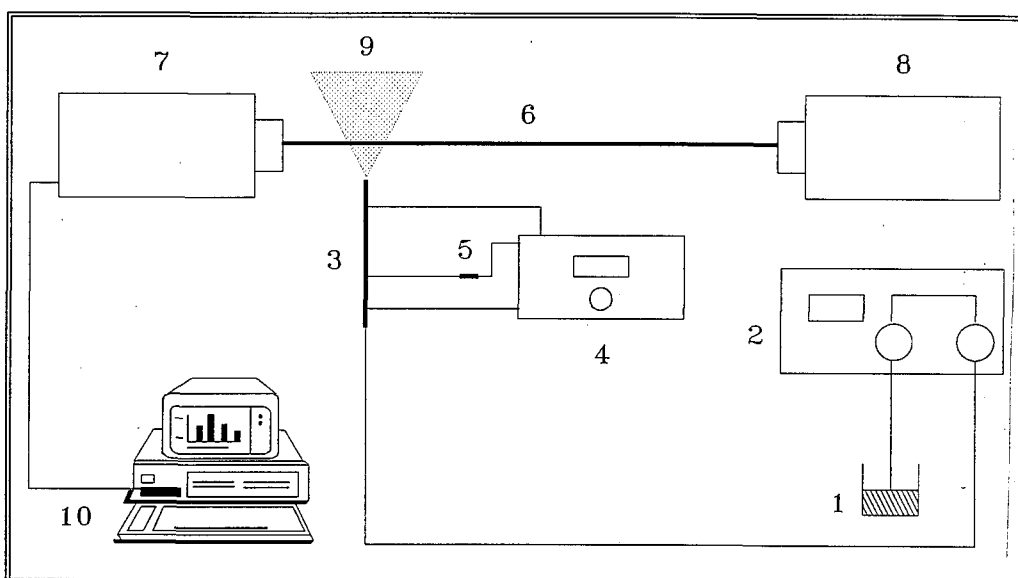
Distancia focal	100 mm*
Distancia nebulizador-haz láser	28 mm
Distancia nebulizador-lente	65 mm

\*Capaz de medir gotas de tamaño comprendido entre 188 y 1.9  $\mu\text{m}$ .



## 4.3.1.2.- NEBULIZADOR TERMICO

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

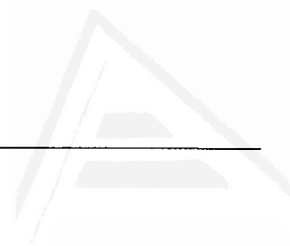


**Figura 4.5.** Dispositivo experimental utilizado para la medida de las DTG del aerosol generado por el termonebulizador. (1) Disolución; (2) bomba de HPLC; (3) capilar; (4) fuente de alimentación; (5) termopar controlador; (6) haz láser; (7) detector; (8) fuente láser; (9) aerosol; y, (10) ordenador.

**Tabla 4.III.-** Condiciones de medida de la DTG del aerosol primario utilizadas con el termonebulizador.

Distancia focal	63 mm*
Distancia nebulizador-haz láser	11 mm
Distancia nebulizador-lente	35 mm

\*Capaz de medir gotas de tamaño comprendido entre 118 y 1.2  $\mu\text{m}$ .



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

#### 4.3.2.- DTG DEL AEROSOL TERCIARIO.

Se han realizado medidas de las DTG del aerosol terciario obtenidas con el nebulizador térmico, usando una cámara de nebulización de FAAS provista de paletas.

En la Tabla 4.IV se muestran las condiciones experimentales utilizadas para la realización de estas medidas. Las DTG del aerosol terciario se han medido a la salida del quemador, siendo las distancias al haz y a la lente, idénticas a las mostradas en la Tabla 4.III. El caudal de gas portador ha sido la suma de los caudales de acetileno y aire utilizados para las medidas de señal en FAAS.

**Tabla 4.IV.- Condiciones de medida de la DTG del aerosol terciario utilizadas con el termonebulizador.**

Distancia focal	63 mm*
Caudal de gas portador	22.3 L min <sup>-1</sup>

\*Capaz de medir gotas de tamaño comprendido entre 118 y 1.2  $\mu\text{m}$ .



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

#### ***4.4. Cálculo de la Fracción de Disolvente Evaporado por el Termonebulizador.***

Para calcular la fracción de líquido evaporada por el termonebulizador a cada temperatura se ha utilizado uno de los parámetros que proporciona el instrumento de medida de distribuciones de tamaños de gotas. Este parámetro es el denominado "Concentración en volumen" de la distribución de tamaños de gota del aerosol primario<sup>1</sup>. La concentración en volumen indica el porcentaje del volumen de la zona de medida del haz láser que se encuentra ocupado por gotas, es decir, la fracción de volumen que ocupan las gotas en la zona de medida del haz láser. Este parámetro nos proporciona, por tanto, una medida de la cantidad de disolvente en forma líquida presente en la zona de medida.

En las experiencias de medida de DTG realizadas con el nebulizador térmico (Tabla 4.III), los cálculos se han efectuado tomando una longitud activa del haz láser 100 veces menor que la considerada en las experiencias con el nebulizador neumático concéntrico (14.3 mm) (Tablas 4.II), debido a que con el nebulizador térmico a temperaturas de control elevadas, donde hay muy poca cantidad de disolvente en forma líquida, el instrumento de medida de DTG proporciona, con una longitud activa de 14.3 mm, valores nulos de CV a temperaturas superiores a una determinada temperatura de control.

A partir de los valores de CV, la fracción de líquido evaporada por el nebulizador térmico se ha calculado de la siguiente forma:

Para un disolvente y un caudal líquido determinado se ha medido el valor de CV a la temperatura de inicio de nebulización,  $CV_0$ . A esta temperatura se le ha asignado una fracción de líquido evaporada del 0%. Posteriormente se ha medido este mismo parámetro para todas las demás temperaturas,  $CV_i$ . La fracción de líquido evaporada,  $F_v$ , a cada temperatura  $T_i$ , expresada como porcentaje, se ha calculado a partir de la siguiente expresión:

$$F_v = \frac{CV_o - CV_i}{CV_o} 100 \quad (4.1)$$

Evidentemente, el cálculo de  $F_v$  mediante este método lleva asociado un error, ya que como hemos comentado anteriormente,  $CV_o$  se obtiene para la temperatura a la que comienza la nebulización, lo cual implica que la fracción de disolvente evaporado no es exactamente el 0%, ya que si fuera así, no tendría lugar la generación del aerosol. Este error será tanto más importante cuanto más baja sea la temperatura del termonebulizador,  $T_i$ , ya que los valores de  $CV_o$  y  $CV_i$  serán muy próximos. A temperaturas elevadas, la diferencia entre  $CV_o$  y  $CV_i$  será mucho mayor, con lo cual el error cometido será menor.



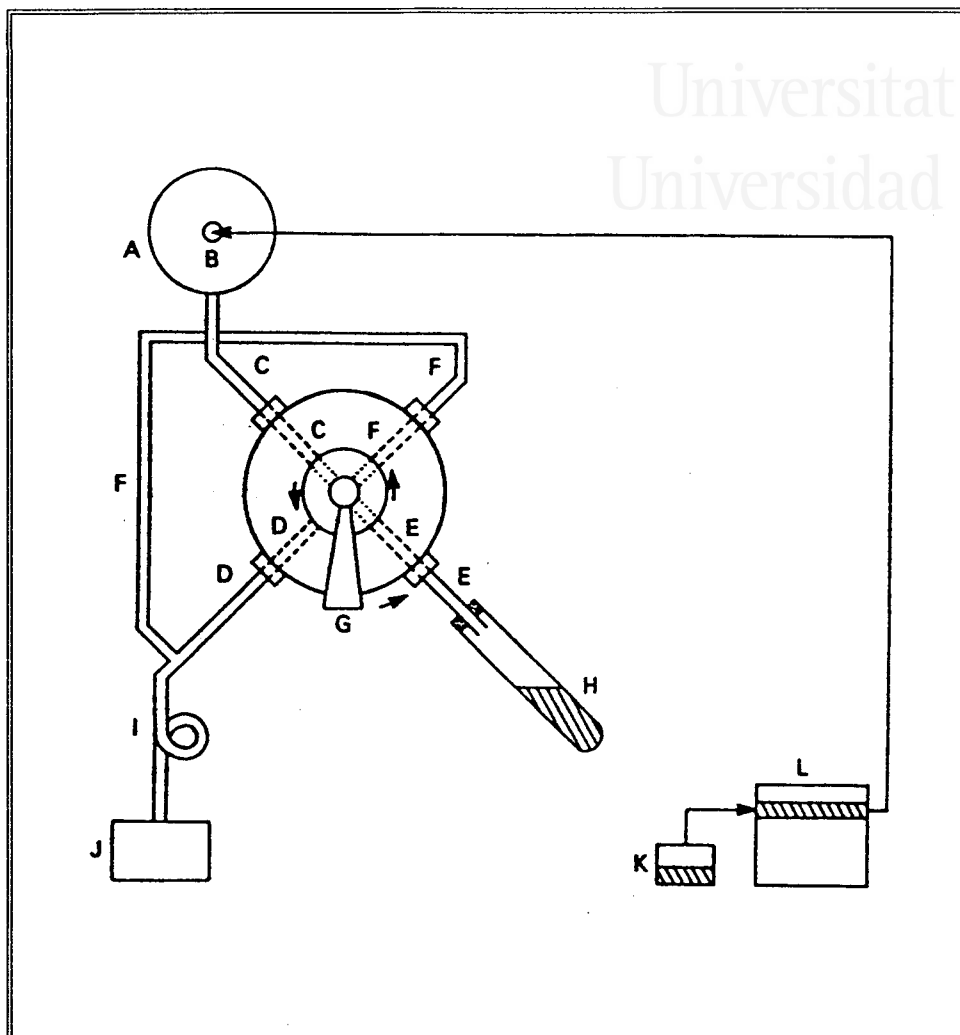
Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## ***4.5. Determinación de las Eficiencias de Transporte.***

Durante las medidas de eficiencias de transporte, tanto con el nebulizador neumático concéntrico como con el termonebulizador, se mantuvo la llama encendida utilizando unos caudales de aire y acetileno de 19.6 y 2.7 L min<sup>-1</sup>, respectivamente.

#### 4.5.1.- NEBULIZADOR NEUMÁTICO.

En las experiencias realizadas con el *nebulizador neumático concéntrico* se utilizó, para la medida de las eficiencias de transporte, un método indirecto discontinuo<sup>3</sup> (Capítulo 1, apartado 1.2), cuyo dispositivo experimental se muestra en la Figura 4.6. En primer lugar, la disolución, K, es aspirada y nebulizada durante unos 2 - 3 minutos, con el fin de homogeneizar la cámara de nebulización. Durante este tiempo, la válvula, G, se sitúa en la posición de eliminación de drenados. En esta posición, los drenados fluyen a través del tubo C al tubo D, después al bucle I, para pasar finalmente al recipiente de drenados, J. A continuación, la válvula G se gira 90° en el sentido de las agujas del reloj, colocándose en la posición de recogida de drenados. En este momento, los drenados caen por gravedad por los tubos C y E, hasta alcanzar un tubo previamente pesado, H, donde son recogidos. El tubo F conecta la salida de la cámara de nebulización con el bucle, para evitar las posibles variaciones de presión dentro de la cámara de nebulización. Los drenados son recogidos en el tubo H durante 10 - 15 minutos, después de los cuales la válvula se hace girar 90°, esta vez en sentido contrario a las agujas del



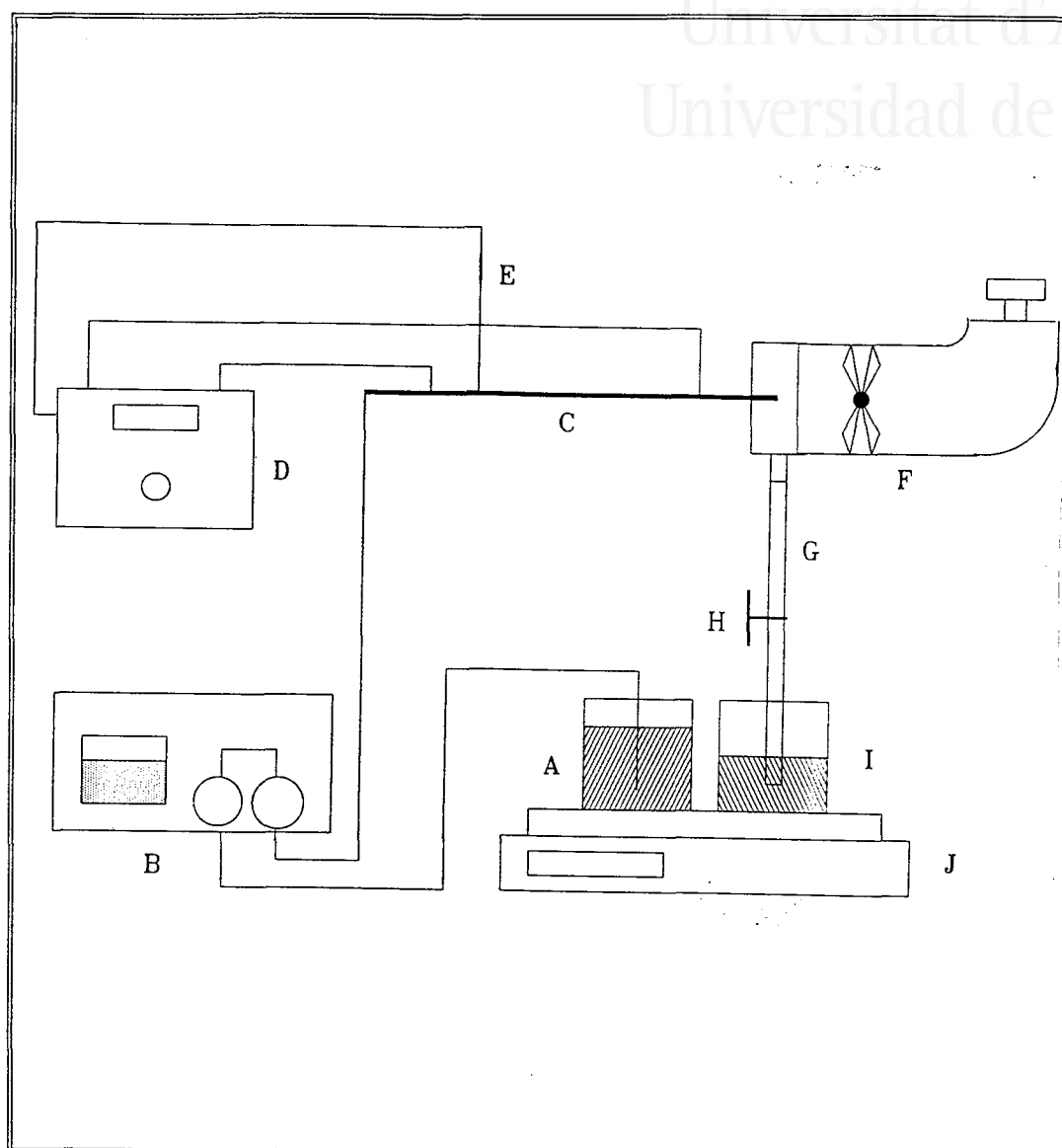
**Figura 4.6.** Dispositivo utilizado para la determinación de las eficiencias de transporte mediante un método indirecto discontinuo (mostrado en la posición de recogida de drenados). A, cámara de nebulización (vista frontal); B, nebulizador; C, salida de drenados de la cámara de nebulización; D, tubo de salida de drenados al exterior; E, tubo de salida de drenados al recipiente de recogida; F, tubo que permite mantener el sistema cerrado durante la recogida de drenados; G, válvula; H, tubo de recogida de drenados; I, bucle; J, recipiente de drenados; K, disolución; y L, bomba peristáltica. (Tomado de la cita 3).



reloj, volviendo de nuevo a la posición de eliminación de drenados. El recipiente de recogida de drenados se desconecta y se vuelve a pesar. De este modo, y conocido el tiempo exacto que ha durado la experiencia, se calcula la velocidad total de aporte de disolvente a la llama,  $S_{tot}$ , así como la eficiencia de transporte de disolvente,  $E_s$ . La eficiencia de transporte de analito,  $E_n$ , y la velocidad total de aporte de analito a la llama,  $W_{tot}$ , se calculan comparando los valores de absorbancia de los drenados y de la disolución aspirada.

#### 4.5.2.- NEBULIZADOR TERMICO.

En las experiencias realizadas con el *termonebulizador*, las medidas de la eficiencia de transporte de disolvente y velocidad total de aporte de disolvente a la célula de atomización se llevaron a cabo mediante un método indirecto continuo (Capítulo 1, apartado 1.2). Este método indirecto continuo fue modificado con objeto de permitir la recogida de drenados y posterior medida de la eficiencia de transporte de analito y su velocidad de aporte a la llama. El dispositivo experimental utilizado se muestra en la Figura 4.7. Sobre una balanza electrónica, J, se colocan dos recipientes, uno conteniendo la disolución a nebulizar, A, y otro para la recogida de drenados, I. En primer lugar la muestra, A, es bombeada y nebulizada durante varios minutos, de forma que tanto la cámara de nebulización, F, como el tubo de salida de drenados, G, queden perfectamente homogeneizados. A continuación se cierra la válvula H, y se recogen drenados durante un período de tiempo suficiente como para conseguir que el volumen de éstos cubra totalmente la salida del tubo G, evitando así escapes de gases de la llama a través del mismo. Una vez conseguido este volumen de drenados, se abre la válvula H y se pone en marcha el cronómetro, a



**Figura 4.7.** *Dispositivo experimental utilizado para las medidas de transporte en FAAS mediante el método indirecto continuo. A, disolución; B, bomba de HPLC; C, termonebulizador; D, fuente de alimentación; E, termopar controlador; F, cámara de nebulización; G, tubo de salida de drenados; H, válvula; I, recipiente de recogida de drenados; y J, balanza electrónica.*

la vez que se tara la balanza, para poder seguir la pérdida de masa de la disolución durante la experiencia. Cada minuto, y durante el tiempo que dure la experiencia (entre 10 y 30 minutos dependiendo de las condiciones experimentales utilizadas, caudal líquido, temperatura del termonebulizador, etc.) se anota la pérdida de masa de la disolución, la cual coincide con la cantidad de disolvente que llega a la llama durante ese periodo de tiempo. Representando posteriormente la pérdida de masa de disolución en función del tiempo de duración de la experiencia se obtiene una recta, cuya pendiente es la velocidad de aporte total de disolvente a la llama,  $S_{tot}$ .

A partir del valor obtenido para  $S_{tot}$ , y conociendo el valor del caudal de aporte de disolución,  $Q_1$ , podremos calcular la eficiencia de transporte de disolvente, mediante la ecuación:

$$E_s = \frac{S_{tot}}{\rho Q_1} 100 \quad (4.2)$$

donde  $\rho$  es la densidad del disolvente.

Para calcular la velocidad de aporte de analito a la llama, se mide la concentración de analito en el recipiente de recogida de drenados, I, y se utiliza la siguiente expresión:

$$W_{tot} = \frac{1}{\rho t} (C_0 m_{asp} - C_f m_{dren}) \quad (4.3)$$

donde  $C_0$  y  $C_f$  son las concentraciones de la disolución aspirada y drenada, respectivamente; y,  $m_{asp}$  y  $m_{dren}$  son las masas aspiradas y drenadas durante el tiempo,  $t$ , de duración de la experiencia. Los valores de  $m_{asp}$  y  $m_{dren}$ , se calcularon del siguiente modo:

$$m_{asp} = t \rho Q_1 \quad (4.4)$$

$$m_{\text{dren}} = t (\rho Q_1 - S_{\text{tot}}) \quad (4.5)$$

La eficiencia de transporte del analito,  $E_n$ , se obtiene del siguiente modo:

$$E_n = \frac{W_{\text{tot}}}{C_0 Q_1} 100 \quad (4.6)$$



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## ***4.6. Determinación de la Absorbancia en FAAS.***

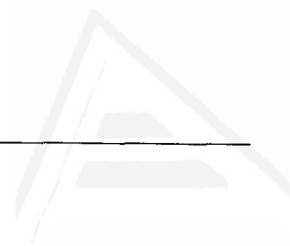
Para las experiencias de medida de señal de absorbancia en FAAS se utilizó, en todos los casos, un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer 373.

#### 4.6.1.- NEBULIZADOR NEUMÁTICO.

Las condiciones de operación en FAAS utilizadas en las experiencias realizadas con el nebulizador neumático concéntrico se muestran en la Tabla 4.V.

**Tabla 4.V.** *Condiciones instrumentales utilizadas en la obtención de la absorbancia en FAAS con el nebulizador neumático concéntrico regulable.*

Lámpara de cátodo hueco de Mn.	
Longitud de onda	279.5 nm
Anchura de rendija	0.2 nm
Intensidad de lámpara	35.0 mA
Distancia haz-mechero	8.0 mm
Caudal de acetileno	2.7 L min <sup>-1</sup>
Caudal de aire (total)	19.6 L min <sup>-1</sup>
Caudal de aire nebulizador	5.65 L min <sup>-1</sup>
Caudal líquido	4.5 mL min <sup>-1</sup>
Tiempo de integración	5.0 s



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

#### 4.6.2.- NEBULIZADOR TERMICO.

En la Tabla 4.VI, se muestran las condiciones de operación utilizadas para las medidas de absorbancia en FAAS utilizadas con el nebulizador térmico.

**Tabla 4.VI.** *Condiciones instrumentales utilizadas en la obtención de la absorbancia en FAAS con el termonebulizador.*

Lámpara de cátodo hueco de Mg			
Longitud de onda	285.2	nm	
Anchura de rendija	0.7	nm	
Intensidad de lámpara	10.0	mA	
Distancia haz-mechero	8.0	mm	
Caudal de acetileno	2.7, 2.0, 1.8, 0.7	L min <sup>-1</sup>	
Caudal de aire	19.6	L min <sup>-1</sup>	
Caudal líquido	3, 2, 1	mL min <sup>-1</sup>	
Tiempo de integración	5.0	s	

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- *2600 Particle Sizer User Manual*, Malvern Instruments, Malvern, UK, 1987.
- 2.- Jackson, T.A., and Samuelsen, G.S., *Proc. Photo-Opt. Instrum. Eng.*, 573, 73 (1985).
- 3.- Mora, J., Canals, A. and Hernandis, V., *J. Anal. At. Spectrom.*, 6, 139 (1991).





Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## ***5. RESULTADOS Y DISCUSION.***



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## ***5.1. Nebulizador Neumático.***

La generación neumática de aerosoles a partir de una disolución acuosa constituye, dada su simplicidad, la forma más extendida de introducción de muestras en Espectrometría Atómica. Por otro lado, el uso de disolventes orgánicos es también una práctica muy extendida en espectrometría tanto de llama (FAAS) como de plasma (ICP), debido, entre otras razones, a que presenta grandes ventajas en cuanto a sensibilidad.

En Espectrometría Atómica con nebulización neumática, las propiedades físicas del disolvente de mayor relevancia son, como ya comentamos en el Capítulo 2, la tensión superficial ( $\sigma$ ), la viscosidad ( $\eta$ ) y la volatilidad del disolvente, entre otras. Las dos primeras,  $\sigma$  y  $\eta$ , deben tener, según el mecanismo de nebulización neumática estudiado en el apartado 2.1, un mayor efecto durante el proceso de ruptura de la vena líquida para la generación neumática del aerosol. En cuanto a la volatilidad del disolvente, esta propiedad física debe afectar a las características del aerosol desde los primeros instantes de vida de las gotas.

En este primer apartado de resultados se va a estudiar el efecto que las propiedades físicas del disolvente ejercen sobre las características del aerosol primario generado mediante un nebulizador neumático concéntrico regulable, el transporte y la señal analítica en llama. Para ello, se han modificado las propiedades físicas del disolvente de dos formas diferentes: (i) mediante el uso de disolventes puros (orgánicos y agua); y, (ii) mediante mezclas de agua y un disolvente orgánico (metanol) en diferentes proporciones.

### 5.1.1.- DISOLVENTES PUROS.

Para llevar a cabo este estudio se ha utilizado agua y cinco disolventes orgánicos con diferentes propiedades físicas. En la Tabla 5.I se muestran las propiedades físicas más relevantes de los disolventes utilizados en la presente investigación.

**Tabla 5.I.** *Propiedades físicas de los disolventes puros estudiados<sup>(a)</sup>.*

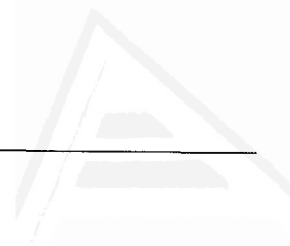
Disolvente	$\sigma^* \times 10^3$ (N m <sup>-1</sup> )	$\eta^@ \times 10^3$ (N s m <sup>-2</sup> )	$\alpha^\#$
Agua	70.4	1.00	0.08
Benzaldehido	40.0	1.52	0.01
Acido Fórmico	37.6	1.85	0.30
Acido Acético	27.8	1.32	0.20
1-Propanol	23.8	2.21	0.27
Metanol	22.7	0.60	1.00

(a) a 20°C

\*  $\sigma$ , tensión superficial.

@  $\eta$ , viscosidad.

#  $\alpha$ , volatilidad relativa del disolvente.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

#### 5.1.1.1.- DISTRIBUCION DE TAMAÑOS DE GOTA (DTG) DEL AEROSOL PRIMARIO.

La morfología de una curva de distribución de tamaños de gotas correspondiente a un aerosol generado neumáticamente, como es nuestro caso, se puede suponer, tal como puede observarse en la Figura 5.1, aproximadamente de tipo log-normal (ver apartado 1.3). Para tener perfectamente definida una función de distribución de este tipo, se requieren al menos dos parámetros (apartado 1.4), uno para localizar la

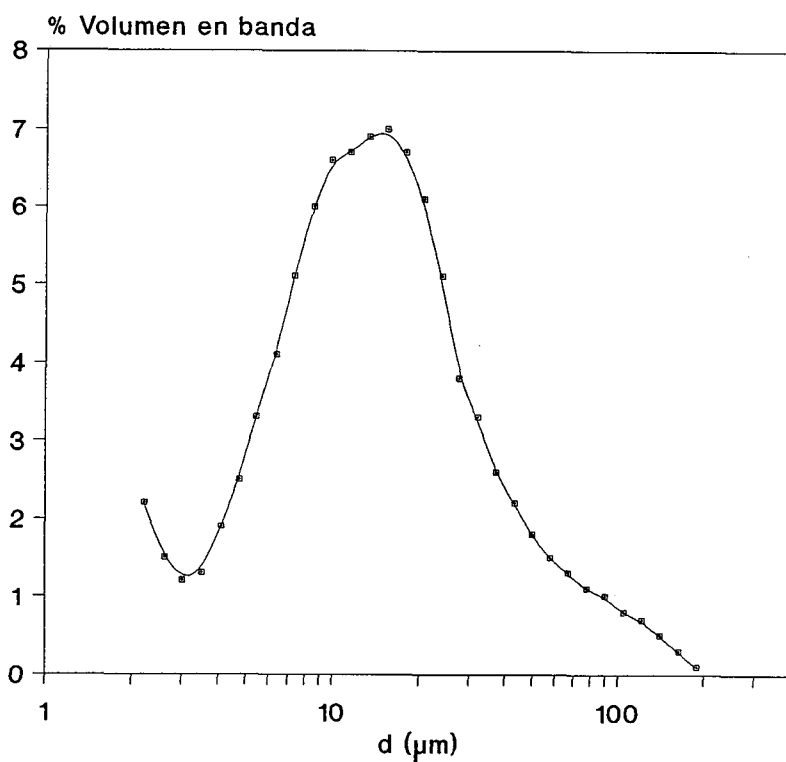


Figura 5.1. Curva de distribución de tamaño de gotas obtenida con benzaldehído.

posición central de la distribución, y otro para determinar la anchura de la misma, es decir la dispersión de tamaños de gota de la distribución. En el presente estudio se va a utilizar el  $D_{50}$  (diámetro por debajo del cual se encuentra el 50% del volumen de la distribución) para localizar la posición de la distribución, y el Span (ver apartado 1.4) para determinar la dispersión de tamaños de gotas del aerosol. La elección del  $D_{50}$  para describir la posición de la distribución se debe a que este valor corresponde al máximo (moda) de la curva de distribución log-normal. Habitualmente, para comparar el tamaño medio de distribuciones de tamaños de gota diferentes, se suele hacer uso del diámetro medio de Sauter,  $D_{3,2}$  (ver apartado 1.4). Sin embargo, cuando se aplica este criterio para comparar distribuciones con diferentes valores de Span, que no son, como es nuestro caso, estrictamente de tipo log-normal, los resultados pueden no ser plenamente satisfactorios ya que dos distribuciones con igual  $D_{50}$  y diferente Span, pueden proporcionar valores muy diferentes del  $D_{3,2}$ . Este hecho es debido a que en el cómputo del  $D_{3,2}$  se da un peso estadístico mucho mayor a las gotas pequeñas que a las más grandes. Cuando se trata de dos distribuciones de igual Span, la elección de cualquiera de estos diámetros resulta indiferente.

En la Tabla 5.II se muestran los parámetros más significativos de las DTG del aerosol primario obtenidos con los seis disolventes estudiados.

A la vista de los resultados que se muestran en dicha tabla, el primer punto que cabe destacar es que los valores de la concentración en volumen, CV, no son los mismos para todos los disolventes, a pesar de que el caudal líquido empleado se mantuvo constante para todos ellos ( $Q_1 = 4.5 \text{ mL min}^{-1}$ ). Esta aparente contradicción podría explicarse en base a dos razones: (i) la primera de ellas es la evaporación del disolvente, la cual provoca que una pequeña cantidad del volumen de líquido se pierda antes de alcanzar el volumen de medida del equipo de difracción de luz láser; (ii) otra posibilidad sería la presencia de

**Tabla 5.II.** *Parámetros de las DTG primarias obtenidas con los disolventes puros estudiados.*

Disolvente	CV (%)	Obs	D <sub>50</sub> (μm)	Span	V <sub>3.0</sub> (%)	V <sub>1.9</sub> (%)	ASE (m <sup>2</sup> mL <sup>-3</sup> )
Agua	0.0034	0.1464	16.9	3.7	7.0	4.1	0.7105
Benzaldehido	0.0038	0.2072	12.1	3.1	9.6	4.8	0.9127
Ac. Fórmico	0.0026	0.1578	12.9	3.8	12.3	7.1	1.0145
Ac. Acético	0.0026	0.1693	9.8	3.4	12.5	6.5	1.0916
1-Propanol	0.0028	0.1761	10.0	2.2	10.6	5.4	1.0272
Metanol	0.0018	0.1607	7.7	3.0	20.1	11.1	1.4744

gotas menores de 1.9 μm, las cuales no pueden ser medidas con la lente utilizada (100 mm), ya que los fotones difractados por estas gotas caen fuera del detector. El medidor de tamaños de partícula proporciona, no obstante, una estimación del volumen del aerosol contenido en gotas menores de 1.9 μm (V<sub>1.9</sub>), a partir de los datos de energía recibida en cada anillo del detector y el valor de la obscuración, Obs, (el cual indica la proporción de la luz incidente que está siendo difractada por el aerosol), (Tabla 5.II). Como la contribución de estas gotas de diámetro menor de 1.9 μm a la fracción líquida será siempre relativamente pequeña, parece claro que las diferencias encontradas en los valores de CV, muy importantes en algunos casos, serán debidas predominantemente a fenómenos de evaporación. Esto lo ratifica el hecho de que la secuencia en los valores de CV es exactamente opuesta a la de los valores de la volatilidad relativa :

CV:

Benzaldehido > agua > ac. acético ≈ 1-propanol ≈ ac. fórmico > metanol

α:

Benzaldehido < agua < ac. acético ≈ 1-propanol ≈ ac. fórmico < metanol

El importante efecto que ejerce la *volatilidad* del disolvente sobre la DTG del aerosol primario resulta fácil de entender si tenemos en cuenta que éstas han sido medidas a una distancia de 28 mm desde la boquilla del nebulizador hasta la zona de medida del haz láser. Es precisamente durante los primeros instantes de vida del aerosol cuando mayor es la velocidad de evaporación del disolvente<sup>1</sup>, debido a varias razones: (i) la superficie de líquido es muy grande; (ii) la capa de aire que rodea a una determinada gota no está saturada y está siendo renovada continuamente; y, (iii) la presión de vapor de un disolvente líquido dado aumenta al disminuir el radio de curvatura de su superficie<sup>2</sup>.

Las diferencias entre los valores de CV de un disolvente a otro vienen directamente determinados por los valores de la obscuración y la distribución de tamaños de gota del aerosol. Si comparamos dos aerosoles con igual valor de obscuración (igual cantidad de superficie del haz láser interceptada), el que posea un mayor  $D_{50}$  será el que presente un mayor valor de CV. En efecto, una sola gota de diámetro  $d$  intercepta una superficie del haz láser equivalente a la interceptada por 4 gotas de diámetro  $d/2$ ; en cambio, la gota de diámetro mayor ocupa un volumen de la zona de medida del haz láser, mayor que la suma de los volúmenes de las cuatro gotas de diámetro  $d/2$ . Del mismo modo, para dos aerosoles con igual valor del  $D_{50}$ , el de mayor obscuración será el que presente un valor más alto de CV. De acuerdo con esto (Tabla 5.II), el ácido fórmico posee un CV mayor que el metanol ya que, a pesar de que estos disolventes presentan valores similares de Obs, la distribución del ácido fórmico es más gruesa ( $D_{50} = 12.9$ ). Por otro lado, el benzaldehído es el disolvente que presenta el mayor valor de CV mientras que el ácido fórmico, que presenta un valor similar del  $D_{50}$ , posee un valor menor de este parámetro, debido a su menor Obs. Las distribuciones del ácido fórmico, el ácido acético y el 1-propanol



poseen valores similares de CV, ya que en estos casos las variaciones en Obs vienen compensadas por las observadas en los valores de  $D_{50}$ .

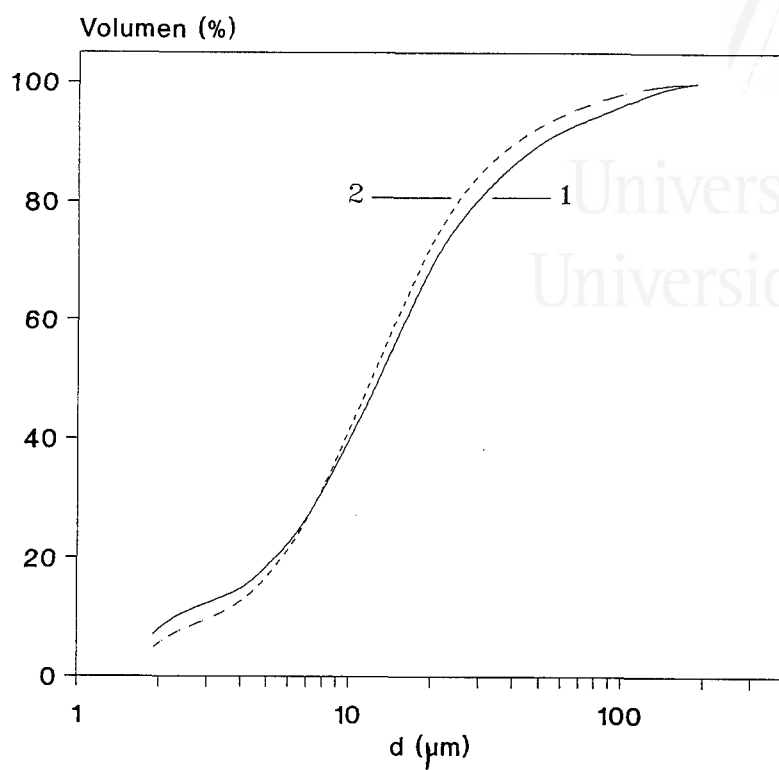
Las características de la distribución de tamaños de gota del aerosol primario generado por un nebulizador neumático, y por tanto los valores del  $D_{50}$  y del Span, vienen fuertemente determinadas por la *tensión superficial* y la *viscosidad* del disolvente<sup>3-5</sup>. Sin embargo la evaporación del disolvente y la coalescencia de las gotas tienden a modificarlas desde el principio, la evaporación en términos de disminución del  $D_{50}$  y aumento en el Span, y la coalescencia en sentido opuesto<sup>1</sup>.

El efecto de la *tensión superficial* en el proceso de nebulización neumática se entiende si tenemos en cuenta que la energía consumida en la formación de gotas, la cual proviene de la energía cinética de la corriente gaseosa, es proporcional a la tensión superficial del disolvente. En igualdad de condiciones, los disolventes con menor tensión superficial podrán generar una mayor superficie dando lugar, por tanto, a un aerosol primario más fino. En cuanto a la *viscosidad* del disolvente, un aumento en el valor de esta propiedad produce un aumento en la capacidad de éste para amortiguar las oscilaciones que aparecen sobre la superficie de la vena líquida durante el proceso de nebulización. Este aumento en la capacidad para amortiguar las inestabilidades da lugar a un alargamiento de la vena líquida antes de la formación de gotas<sup>3</sup>. Esto se traduce en un aumento en el tamaño medio de gota del aerosol.

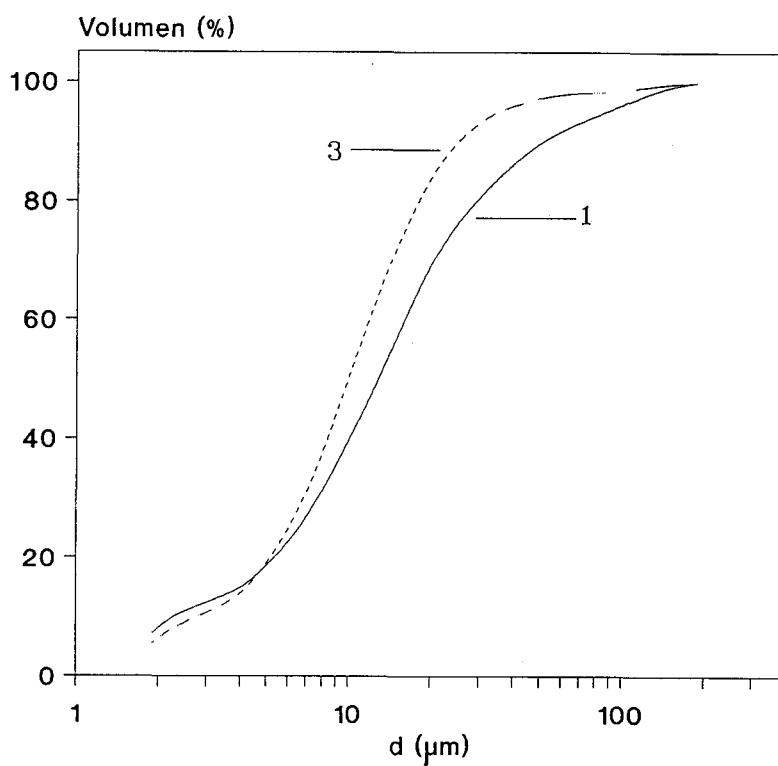
Teniendo en cuenta el mecanismo de nebulización neumática comentado en el apartado 2.1, de las dos propiedades que acabamos de comentar, la que debe tener un efecto más importante sobre las características del aerosol primario, es la tensión superficial del disolvente. El efecto de la viscosidad sólo debe hacerse apreciable cuando la tensión superficial del disolvente sea baja, y cuando se comparen disolventes con valores similares de tensión superficial.

Los resultados experimentales confirman la discusión anterior. Así, el agua, que es el disolvente que posee, con diferencia, la mayor tensión superficial, presenta el valor más alto del  $D_{50}$  y menor área superficial específica (ASE) del aerosol, a pesar de que posee un valor bajo de la viscosidad. La influencia de la viscosidad se manifiesta claramente si comparamos los resultados obtenidos con metanol y 1-propanol (Tabla 5.II), disolventes que poseen valores similares de tensión superficial y muy diferentes de viscosidad (Tabla 5.I). Mientras que el  $D_{50}$  obtenido para el metanol es de  $7.7 \mu\text{m}$ , el del 1-propanol es de  $10.0 \mu\text{m}$ . El efecto de la tensión superficial sobre las características de las DTG se observa claramente si comparamos los resultados obtenidos con benzaldehído y ácido acético, ya que estos disolventes poseen valores similares de viscosidad y diferente tensión superficial. Así con el benzaldehído se obtiene un  $D_{50}$  de  $12.1 \mu\text{m}$ , mientras que para el ácido acético es de  $9.8 \mu\text{m}$ .

A la vista de los resultados mostrados en la Tabla 5.II, se hace necesaria una discusión acerca de algunas discrepancias que surgen al tratar de comparar los valores del  $D_{50}$  y ASE: dos distribuciones de igual Span y diferente  $D_{50}$  deben presentar valores diferentes del ASE. Así, cuanto menor sea el valor del  $D_{50}$ , mayor ha de ser el de ASE (p. ej., agua y ácido fórmico). La situación no es, sin embargo, tan clara si los valores del Span de ambas distribuciones no son los mismos. Entonces puede ocurrir que una distribución con un valor menor del  $D_{50}$  muestre un valor más bajo del ASE (p. ej., benzaldehído y ácido fórmico). El ácido fórmico presenta una mayor fracción del volumen total de aerosol, contenido en gotas pequeñas que el benzaldehído (como demuestra los valores de  $V_{3.0}$  y  $V_{1.9}$  en la Tabla 5.II), a pesar de su mayor valor del  $D_{50}$  y del Span (Tabla 5.II y Figura 5.2.A). Una situación similar se presenta al comparar ácido fórmico y 1-propanol (Figura 5.2.B). Mientras que el  $D_{50}$  es mayor para el ácido fórmico, los valores del ASE son similares debido a la gran diferencia existente entre sus respectivos valores del Span.



(2.A)



(2.B)

**Figura 5.2.** Curvas de distribución acumulada de tamaño de gota obtenidas para diferentes disolventes. (2.A) 1, ácido fórmico; 2, benzaldehído. (2.B) 1, ácido fórmico; 3, 1-propanol.

Dado que el valor del  $D_{50}$  para cada uno de los disolventes estudiados depende simultáneamente de su tensión superficial y viscosidad, sería lógico pensar que el  $D_{50}$  pudiera estar linealmente relacionado con una combinación de ambas magnitudes físicas. Se ha encontrado una buena correlación entre el valor del  $D_{50}$  y la magnitud  $X$ , definida del siguiente modo:

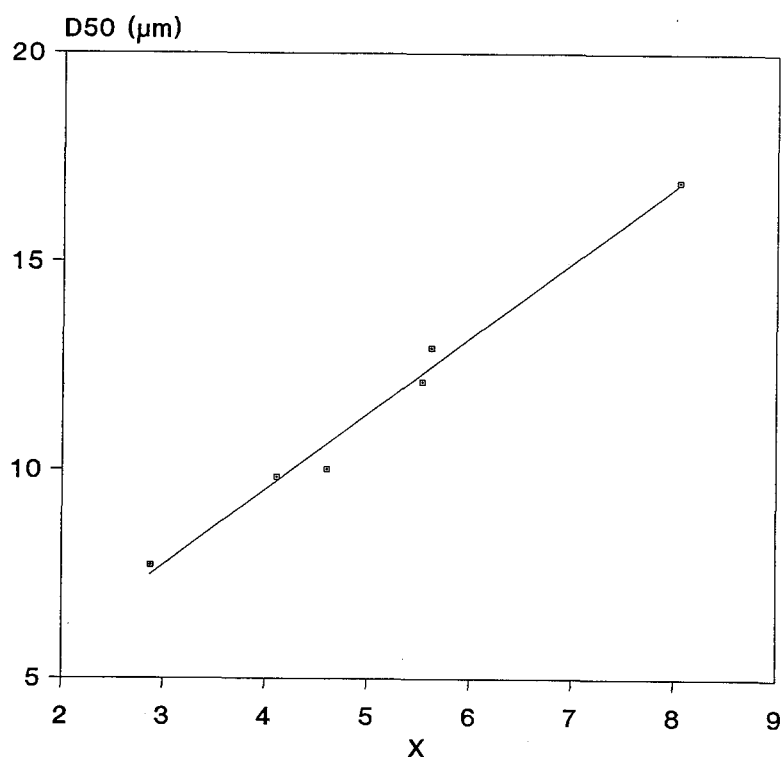
$$X = s \times \sigma + \eta \quad (5.1)$$

donde  $s$  es un parámetro cuyo valor es próximo a 0.1 (teniendo en cuenta que  $\sigma$  viene dado en  $\text{N m}^{-1} \times 10^3$  y  $\eta$  en  $\text{N s m}^{-2} \times 10^3$ ).

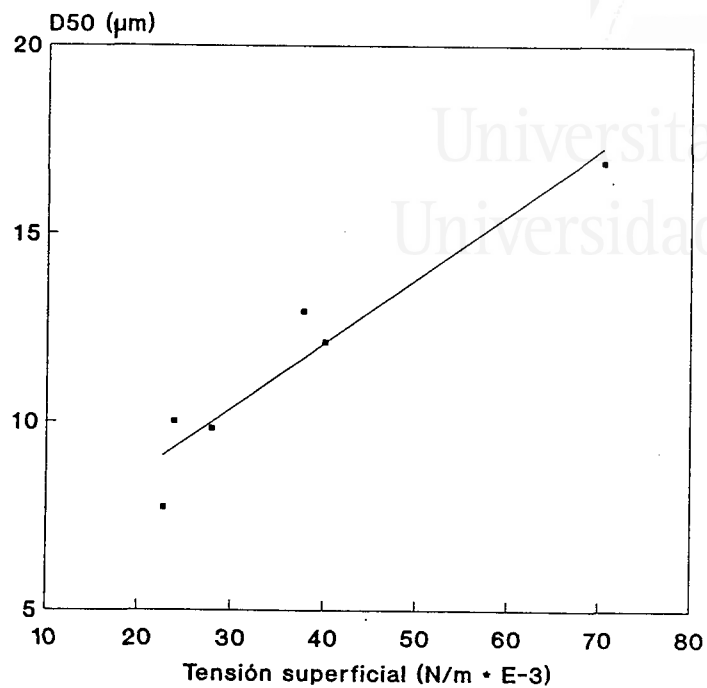
En la Figura 5.3 se muestra la variación del  $D_{50}$  en función de  $X$  para los disolventes puros. La correlación entre el valor del  $D_{50}$  y  $X$  es mucho mejor que con la tensión superficial o la viscosidad por separado. Este hecho se muestra en la Figura 5.4, donde se representan las variaciones del  $D_{50}$  en función de la tensión superficial (Figura 5.4.A) y de la viscosidad (Figura 5.4.B).

#### 5.1.1.2.- TRANSPORTE.

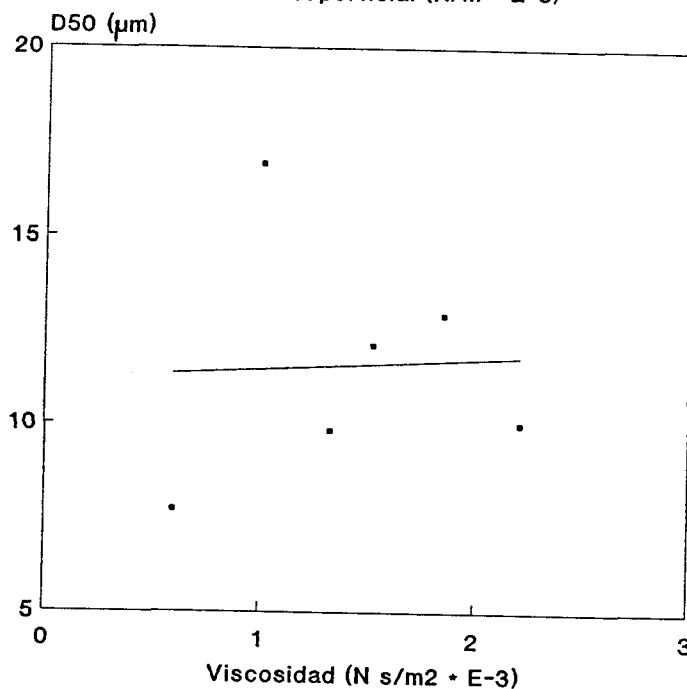
Si consideramos, para un conjunto de condiciones dado, la cámara de nebulización como una especie de filtro con un diámetro de corte dado ( $d_c$ ), las gotas con un diámetro menor que  $d_c$  podrán atravesar la cámara de nebulización y llegar a la llama, mientras que las gotas de diámetro mayor que  $d_c$  serán drenadas. Obviamente, la descripción anterior de la acción de la cámara de nebulización es demasiado simplista, y el aerosol terciario siempre contendrá algunas gotas con diámetro mayor que  $d_c$ , del mismo modo que alguna de las gotas de diámetro menor que  $d_c$  podrán ser drenadas y no llegar a la célula de atomización<sup>7</sup>. Sin embargo, este mecanismo simplificado puede resultar



**Figura 5.3.** Variación del  $D_{50}$  en función de  $X$  (una combinación lineal de la tensión superficial y la viscosidad) para disolventes puros.  $X = 0.1 \times \sigma + \eta$ ,  $\sigma$  en  $N m^{-1} \times 10^3$  y  $\eta$  en  $N s m^{-2} \times 10^3$ . Recta de regresión:  $D_{50} = (2.6 \pm 0.5) + (1.74 \pm 0.10) X$ ;  $r^2 = 0.987$ .  $P_1 = 3.2 \times 10^{-5}$ : correlación muy significativa ( $P_1$  indica el nivel de significación de la correlación, y representa la probabilidad de que dicha correlación no haya surgido por puro azar entre dos variables que son completamente independientes<sup>6</sup>).



(4.A)

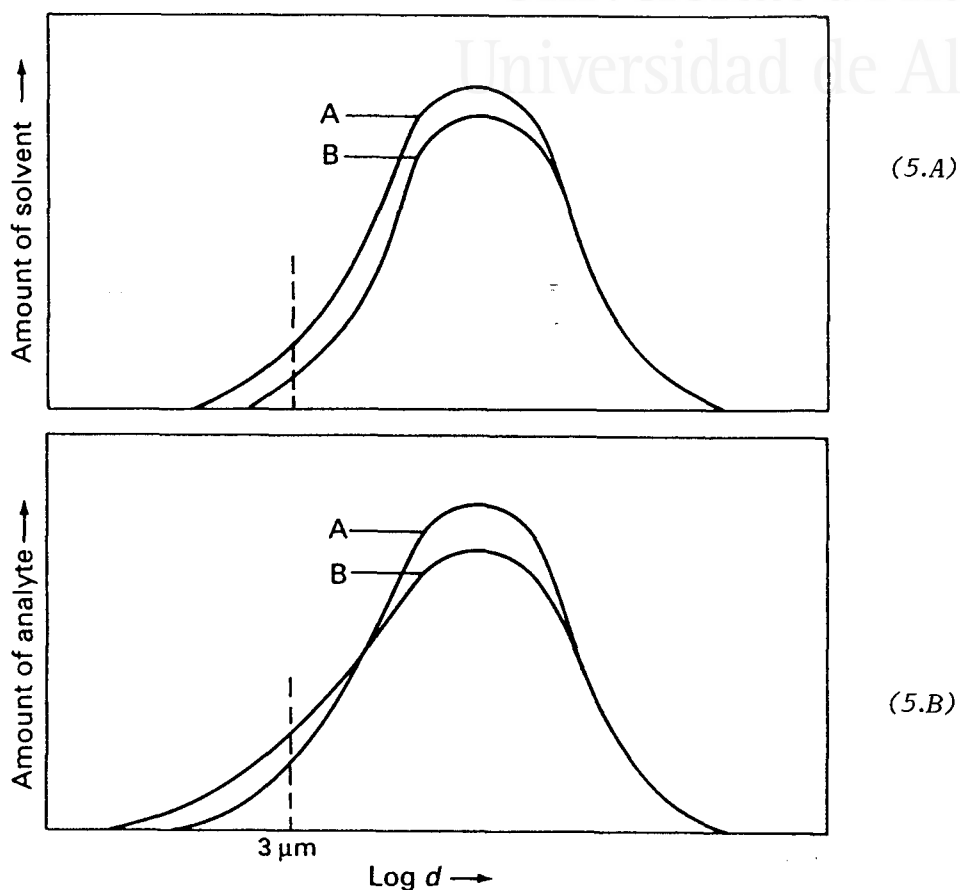


(4.B)

Figura 5.4. Variación del  $D_{50}$  en función de  $\sigma$  (Figura 4.A) y de  $\eta$  (Figura 4.B), para disolventes puros. Rectas de regresión:  $(D_{50})_A = (5.4 \pm 1.0) + (0.163 \pm 0.025) \sigma$ ,  $(r^2)_A = 0.912$ ,  $(P_1)_A = 1.5 \times 10^{-3}$ : correlación probablemente significativa;  $(D_{50})_B = (11.2 \pm 4.2) + (0.3 \pm 2.8) \eta$ ,  $(r^2)_B = 0.003$ ,  $(P_1)_B = 0.46$ : correlación poco significativa.

de gran utilidad para la siguiente discusión acerca de la relación entre las características del aerosol primario y la velocidad de transporte.

La cantidad de disolvente y analito que es transportada a la célula de atomización por unidad de tiempo ( $S_{tot}$  y  $W_{tot}$ , respectivamente), a través de la cámara de nebulización depende, entre otros factores, de las características del aerosol primario y de la volatilidad del disolvente, así como del diseño y dimensiones de la cámara de nebulización. Entre los factores que modifican la distribución de tamaños de gota del aerosol (coalescencia, volatilidad, impacto, etc.), la volatilidad muestra un aspecto peculiar, ya que modifica las curvas de distribución de analito y disolvente de diferente forma (Figura 5.5). Así, el gradiente de concentración de analito, siendo función del tamaño de las gotas, se produce como resultado de la evaporación, es decir, después de un período de tiempo dado la concentración de analito será mayor cuanto menor sea el tamaño inicial de la gota. Dado que la velocidad relativa de pérdida de disolvente aumenta al disminuir el tamaño de la gota, el efecto de la evaporación sobre el valor del  $D_{50}$  es incrementarlo en la curva de distribución del disolvente y disminuirlo en la curva de distribución del analito. Por otro lado, el efecto de la evaporación sobre los valores del Span es reducirlo en la curva de distribución del disolvente, e incrementarlo en la curva de distribución del analito. Por tanto suponiendo que, por ejemplo, sólo el volumen de aerosol contenido en gotas de diámetro inicial menor de  $3 \mu\text{m}$ ,  $V_{3.0}$ , puede llegar a la llama (en otras palabras, que el diámetro de corte de la cámara de nebulización es de  $3 \mu\text{m}$ ), entonces dos disolventes de igual DTG inicial (igual  $D_{50}$  y Span) transportarán diferentes cantidades de analito a la llama si poseen diferente volatilidad relativa. La fracción de analito transportado a la llama será siempre mayor que la fracción de volumen líquido del disolvente transferido a la misma (Figura 5.5). La diferencia entre estas dos fracciones aumenta al



**Figura 5.5.** Curvas ideales de distribución: (5.A) para el disolvente; (5.B) para el analito. 1, curva de distribución inicial, antes de la evaporación; 2, curva de distribución después de la evaporación. Para la Figura (5.A), el área encerrada bajo la curva 1 corresponde al 100% del disolvente. El área encerrada entre las curvas 1 y 2 corresponde a la cantidad de disolvente evaporado. Para la Figura (5.B) el área encerrada bajo la curva 1 es igual al área encerrada bajo la curva 2, y corresponde al 100% del analito. Para ambas figuras se indica el diámetro de corte de la cámara de nebulización ( $3 \mu\text{m}$ ). (Tomada de la cita 8).



Tabla 5.III. Parámetros del transporte y señal analítica obtenidos para los diferentes disolventes estudiados.

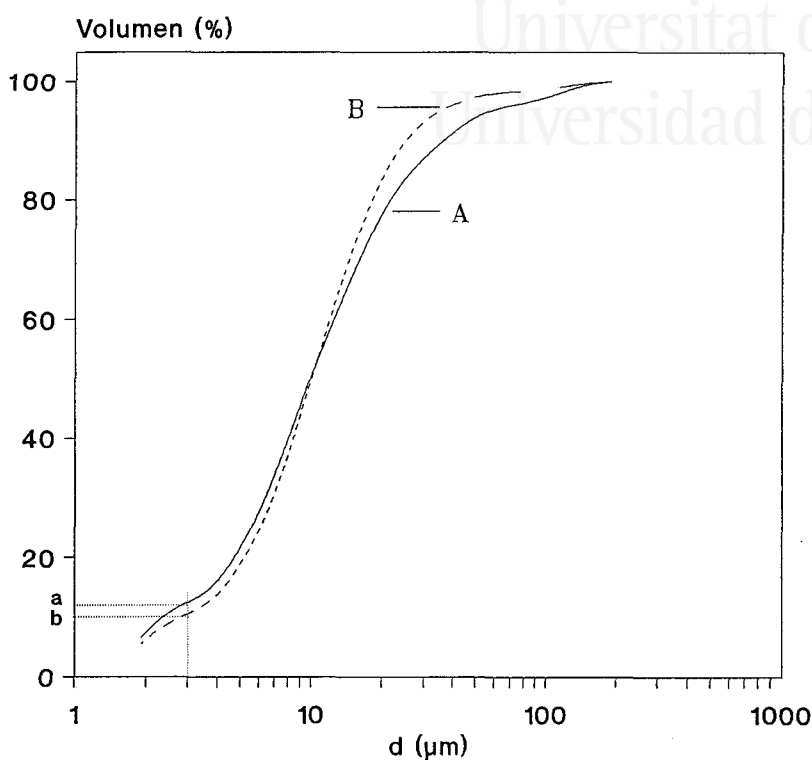
Disolvente	$S_{\text{tot}}$ ( $\text{mL min}^{-1}$ )	$E_s$ (%)	$W_{\text{tot}}$ ( $\mu\text{g min}^{-1}$ )	$E_n$ (%)	$A_r^*$	$A_n^{\text{e}}$
Agua	0.41	9.1	0.40	4.5	1.00	2.5
Benzaldehido	0.43	9.6	0.44	4.9	1.01	2.3
Ac. Fórmico	1.42	31.6	1.61	17.9	2.64	1.6
Ac. Acético	1.52	33.8	1.85	20.6	3.91	2.1
1-Propanol	1.28	28.4	1.75	19.4	3.49	2.0
Metanol	2.22	49.3	2.79	31.0	4.67	1.7

\*  $A_r$ , absorbancia relativa, ( $A_{\text{disolvente } i} / A_{\text{agua}}$ ).

\*\*  $A_n$ , relación entre la absorbancia relativa y la velocidad de transporte de analito, ( $A_r / W_{\text{tot}}$ ).

aumentar la volatilidad del disolvente. El valor de  $W_{\text{tot}}$  debe también aumentar al aumentar la volatilidad del disolvente, como se muestra en la Figura 5.5. Esta es, aproximadamente, la situación existente entre el benzaldehido y el ácido fórmico (Tabla 5.III).

La situación es algo distinta para disolventes con distribuciones diferentes. Si dos disolventes presentan valores parecidos del  $D_{50}$  y de la volatilidad relativa, entonces, aquel que presente un mayor Span tendrá una mayor velocidad de transporte tanto de disolvente como de analito. Esta es la situación existente entre el 1-propanol y el ácido acético. El ácido acético, debido a su mayor Span contribuye, como se muestra en la Tabla 5.II y en la Figura 5.6, con un mayor  $V_{3.0}$ . Por tanto es de esperar que el ácido acético proporcione valores más elevados de  $W_{\text{tot}}$  y  $S_{\text{tot}}$  que el 1-propanol. Para dos disolventes con iguales valores de volatilidad relativa y Span, y



**Figura 5.6.** Curvas de distribución acumulada de tamaños de gota en las que se muestra el efecto de diferentes valores del Span sobre  $V_{3.0}$ . A, ácido acético; B, 1-propanol.  $a = 12.5\%$ ;  $b = 10.6\%$ .

diferentes  $D_{50}$ , el que posea el menor  $D_{50}$  será el que proporcione mayor  $W_{tot}$  y  $S_{tot}$ , no sólo porque posea una mayor fracción de disolvente líquido por debajo de  $d_c$ , sino también porque su evaporación será más rápida debido a la mayor finura del aerosol.

En base a la anterior discusión y a los resultados de las DTG primarias obtenidas con los disolventes puros (Tabla 5.II), se pueden realizar algunas predicciones sobre el transporte tanto de analito como de disolvente. El disolvente más eficiente en términos de transporte debe ser el metanol, ya que este disolvente es el que presenta el mayor valor de  $V_{3.0}$  y de volatilidad relativa (menor valor de CV). En el

extremo opuesto se sitúan el agua y el benzaldehído, ya que muestran los valores más pequeños de estas magnitudes. El agua muestra el menor  $V_{3.0}$  seguido del benzaldehído, el cual es el disolvente menos volátil seguido por el agua (esto explica el hecho de que estos disolventes sean los que presenten los valores más altos de CV). El resto de los disolventes se sitúan en una zona intermedia en cuanto a sus eficiencias de transporte.

Como puede observarse en la Tabla 5.III, las predicciones anteriores se cumplen razonablemente bien en la práctica, para todos los disolventes investigados. Únicamente el valor de  $W_{tot}$  obtenido para el ácido fórmico parece ser algo menor de lo esperado (aunque no  $S_{tot}$ ). No obstante hay que tener en cuenta la falta de precisión asociada con los métodos indirectos de medida de transporte<sup>9</sup>.

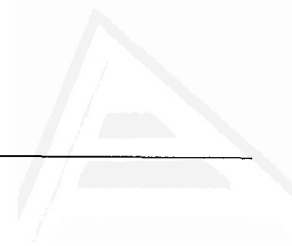
La concentración de analito en las fracciones drenadas aumenta al aumentar la volatilidad relativa del disolvente, desde aproximadamente  $2.1 \mu\text{g mL}^{-1}$  para el benzaldehído, hasta  $2.7 \mu\text{g mL}^{-1}$  para el metanol. Un balance de masa para analito y disolvente permite estimar, con el grado de incertidumbre asociado a este tipo de cálculos, que la carga de disolvente a la llama en forma de vapor ( $S_v$ ), expresada como volumen líquido, varía entre  $0.2 \text{ mL min}^{-1}$  para el agua y benzaldehído, y  $1.2 \text{ mL min}^{-1}$  para el metanol.

### 5.1.1.3.- SEÑAL ANALÍTICA.

La señal analítica depende principalmente de la velocidad de transporte de analito y de la eficiencia de la atomización. La velocidad de transporte de analito,  $W_{tot}$ , viene determinada, como ya se ha estudiado, por las características de la distribución de tamaños de gotas del aerosol primario y por los fenómenos de transporte que tienen lugar a lo largo de la cámara de nebulización durante el trayecto recorrido por el aerosol hacia la célula de atomización. Por otro lado,

la eficiencia de la atomización depende de la distribución de tamaños de gota del aerosol terciario, de la naturaleza de la gota (del disolvente utilizado, así como de la matriz si existiese) y de la naturaleza y composición de la llama, así como del elemento a determinar. No obstante, dado que el Mn es un elemento relativamente insensible a variaciones en la naturaleza y composición de la llama,  $W_{tot}$  será, además de las características del aerosol terciario, el parámetro dominante sobre la señal analítica.

Tal como se puede observar en la Tabla 5.III, existe un claro paralelismo entre  $W_{tot}$  y los valores de absorbancia obtenidos. Sin embargo, la eficiencia de atomización disminuye a medida que aumenta la velocidad de transporte. De este modo, al pasar de agua a metanol,  $W_{tot}$  aumenta en un factor de 7.0 veces, mientras que el incremento en la señal analítica es tan solo de 4.7 veces. Dado que las distribuciones de tamaños de gota del aerosol terciario deben ser similares en todos los casos<sup>1</sup>, esta disminución en la eficiencia de atomización puede ser debido a dos factores<sup>8</sup>: (i) a una disminución en la pendiente de la curva analítica debido al incremento de concentración de analito en la llama; y (ii) a una dilución del analito en la llama debida a variaciones en la geometría. Szivòs y col<sup>10</sup> han indicado que los disolventes orgánicos pueden provocar cambios en las dimensiones de la llama (longitud y/o anchura). Dado que a las concentraciones de trabajo la curva analítica es lineal, esta segunda explicación parece más razonable. Si se considera que las llamas obtenidas utilizando agua, 1-propanol y metanol como disolventes<sup>10</sup> presentan áreas transversales de 7.50, 9.40 y 10.70 cm<sup>2</sup>, respectivamente, los valores resultantes para la velocidad de transporte de analito por unidad de área transversal ( $q_i$ ) resultan ser de 0.0533, 0.186 y 0.261, y los valores relativos ( $q_{ir}$ ), de 1.00, 3.49 y 4.90, respectivamente. Estos valores se encuentran en mejor concordancia con las absorbancias relativas para estos disolventes (1.00, 3.49 y 4.67) que los de los cocientes entre sus valores de  $W_{tot}$  (1.00, 4.38 y 6.97).



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

### 5.1.2.- MEZCLAS METANOL + AGUA.

Para llevar a cabo este estudio se han utilizado mezclas de metanol + agua en diferentes proporciones (Tabla 5.IV) . De este modo se consigue modificar la tensión superficial, la viscosidad y la volatilidad relativa del disolvente, entre los valores mostrados por los dos disolventes puros (agua y metanol).

**Tabla 5.IV.** *Propiedades físicas de las mezclas metanol + agua (v + v) utilizadas<sup>(a)</sup>.*

Metanol + Agua (v + v)	$\sigma^* \times 10^3$ (N m <sup>-1</sup> )	$\eta^@ \times 10^3$ (N s m <sup>-2</sup> )	$\alpha^{\#}$
0 + 100	70.4	1.00	0.08
10 + 90	59.0	1.22	0.14
25 + 75	46.4	1.56	0.23
50 + 50	35.3	1.76	0.39
60 + 40	33.0	1.63	0.48
80 + 20	27.3	1.25	0.66
90 + 10	25.4	0.93	0.80
100 + 0	22.7	0.60	1.00

(a) a 20 °C.

\*  $\sigma$ , tensión superficial.

@  $\eta$ , viscosidad.

#  $\alpha$ , volatilidad relativa del disolvente.

### 5.1.2.1.- DISTRIBUCION DE TAMAÑOS DE GOTA DEL AEROSOL PRIMARIO.

En la Tabla 5.V se muestran los parámetros más relevantes de las DTG del aerosol primario obtenidas con cada una de las mezclas metanol + agua.

De la Tabla 5.V hay que destacar en primer lugar el hecho de que mientras para el agua, los valores del  $D_{50}$  y CV son similares a los mostrados para este mismo disolvente en la Tabla 5.II, para el metanol no ocurre lo mismo, ya que los valores mostrados en la Tabla 5.V son mayores que los mostrados en la Tabla 5.II. En segundo lugar, los valores de Span que se observan en la Tabla 5.V son en general mayores que los mostrados en la Tabla 5.II.

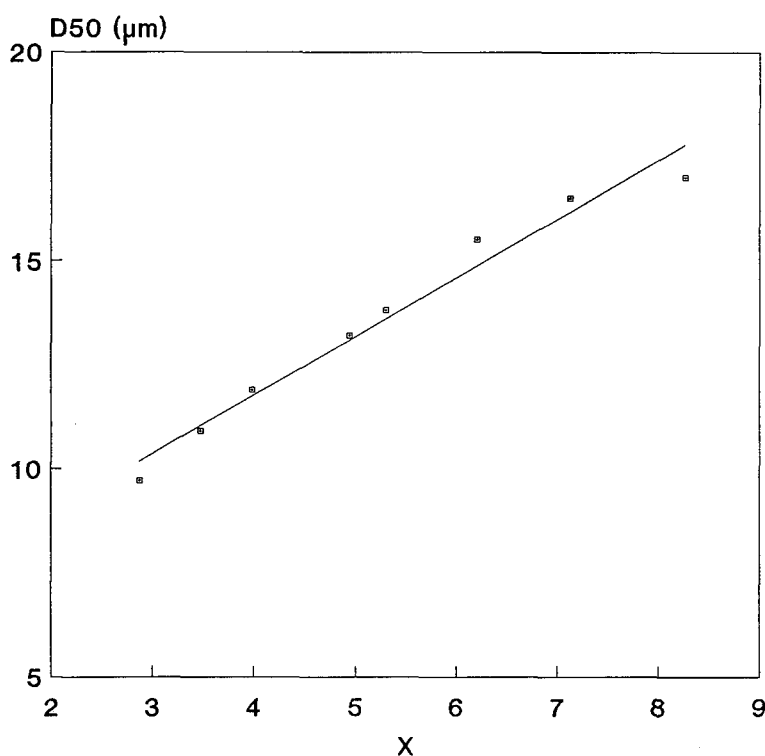
Tabla 5.V. Parámetros de la DTG primarias obtenidas con las diferentes mezclas metanol + agua (v + v) estudiadas.

Disolvente (v + v)	CV (%)	Obs	$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	Span	$V_{3.0}$ (%)	$V_{1.9}$ (%)	ASE ( $\text{m}^2 \text{mL}^{-3}$ )
0 + 100	0.0036	0.1434	17.0	5.8	7.0	4.6	0.7092
10 + 90	0.0038	0.1687	16.5	5.9	7.8	4.9	0.7503
25 + 75	0.0039	0.1854	15.5	6.4	8.6	5.3	0.8020
50 + 50	0.0037	0.1971	13.8	5.3	10.4	6.3	0.9111
60 + 40	0.0036	0.2000	13.2	5.3	11.1	6.8	0.9538
80 + 20	0.0034	0.2056	11.9	4.9	12.7	7.7	1.0519
90 + 10	0.0034	0.2190	10.9	4.9	13.6	7.7	1.1013
100 + 0	0.0030	0.2094	9.7	5.1	15.4	8.5	1.1966

Las discrepancias existentes entre los parámetros de las dos distribuciones mostradas para el metanol (Tablas 5.II y 5.V) pueden ser atribuidas a varias causas. La más significativa es el período de tiempo transcurrido entre ambas serie de medidas (alrededor de tres meses, de Septiembre a Diciembre). Durante este tiempo, indudablemente varió la temperatura ambiente (esta variable no fue controlada), y por tanto probablemente lo hicieran también las temperaturas tanto del gas nebulizador como de las disoluciones. Esto pudo causar que tanto el diámetro medio de gota como la CV obtenidos en la segunda serie fueran mayores que en la primera de ellas (estas diferencias aumentan al aumentar la volatilidad relativa del disolvente). El incremento observado en el Span puede también ser debido a esta diferencia de temperaturas, pero también hay que tener en cuenta que resulta muy difícil para un nebulizador regulable mantener exactamente la misma posición geométrica durante períodos tan largos de tiempo. Además, pequeños cambios en el posicionamiento del aerosol en la zona de medida del haz láser, puede provocar cambios significativos en los valores de los parámetros de la DTG, tanto más cuanto mayor es la volatilidad del disolvente. Según las razones expuestas no es sorprendente, por tanto, el hecho de que se obtengan resultados diferentes para el metanol. De todos modos hay que señalar que estas discrepancias no invalidan los resultados obtenidos: los resultados obtenidos para una serie dada de medidas son estrictamente comparables, ya que las experiencias han sido realizadas en las mismas condiciones experimentales e instrumentales. Para diferentes series de medida, las tendencias son comparables, pero no así los valores absolutos.

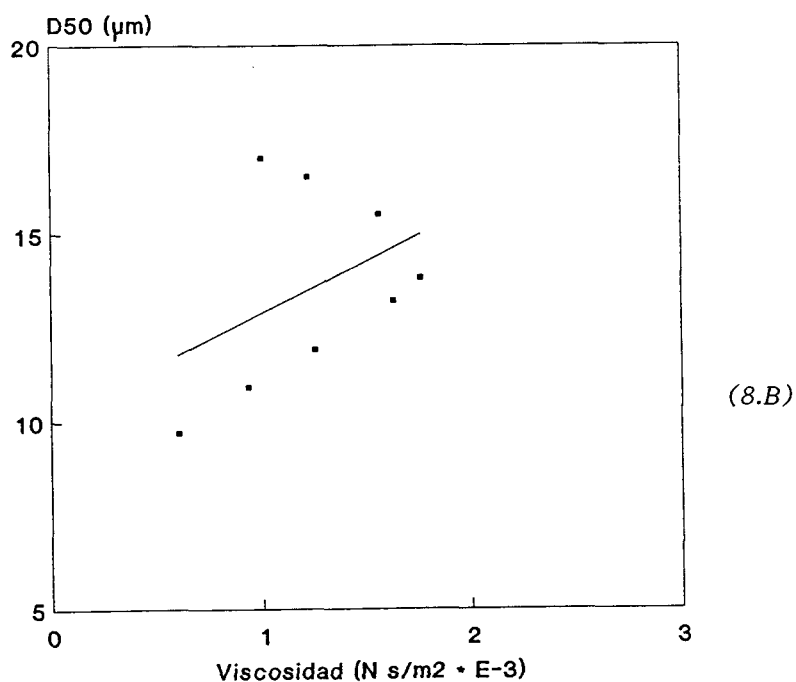
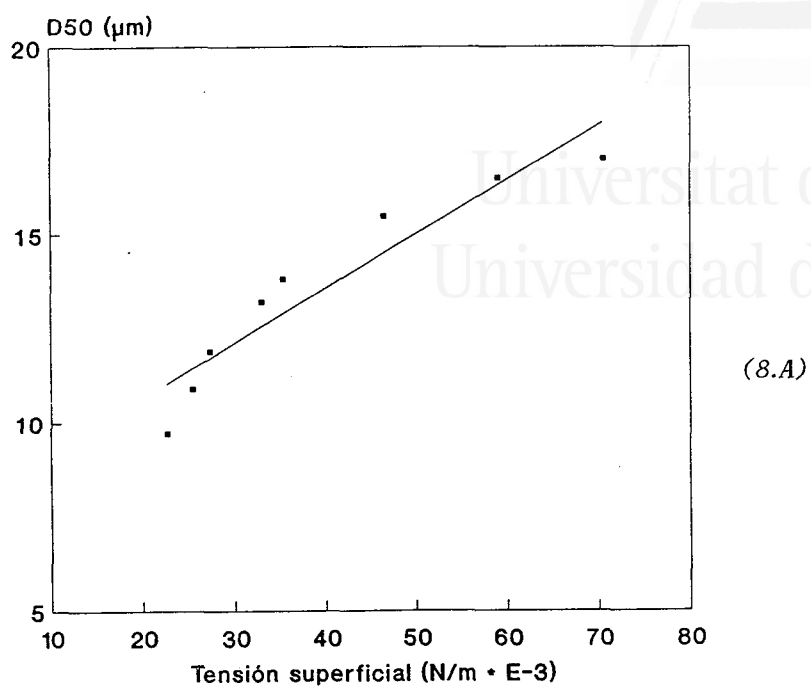
En la Tabla 5.V se puede observar que, en líneas generales, los valores de CV disminuyen a medida que aumenta la proporción de metanol, debido a que se está produciendo un aumento en la volatilidad relativa del disolvente. Los valores del  $D_{50}$  disminuyen al aumentar el contenido en metanol de la mezcla. Estos dos factores, disminución del tamaño

medio del aerosol y aumento en la volatilidad, tienen efectos contrapuestos sobre el valor de la obscuración. Los resultados experimentales muestran que el efecto dominante es el tamaño de las gotas, y por tanto la obscuración aumenta hasta llegar a un máximo, correspondiente a la mezcla metanol + agua del 90 + 10, seguido de una disminución para metanol puro (100 + 0), en donde los efectos de evaporación del disolvente contrarrestan la mayor finura del aerosol.



**Figura 5.7.** Variación del  $D_{50}$  en función de  $X$  (una combinación lineal de la tensión superficial y la viscosidad) para las mezclas metanol + agua ( $v + v$ ) estudiadas.  $X = 0.1 \times \sigma + \eta$ ,  $\sigma$  en  $N m^{-1} \times 10^3$  y  $\eta$  en  $N s m^{-2} \times 10^3$ . Recta de regresión:  $D_{50} = (6.1 \pm 0.6) + (1.41 \pm 0.10) X$ ;  $r^2 = 0.971$ .  $P_1 = 3.9 \times 10^{-6}$ ; Correlación muy significativa.





**Figura 5.8.** Variación del  $D_{50}$  en función de  $\sigma$  (Figura 8.A) y  $\eta$  (Figura 8.B), para las mezclas metanol + agua (v + v) estudiadas. Rectas de regresión:  $(D_{50})_A = (8.0 \pm 0.9) + (0.140 \pm 0.021) \sigma$ ,  $(r^2)_A = 0.876$ ,  $(P_{1A}) = 3.1 \times 10^{-4}$ : correlación significativa;  $(D_{50})_B = (10.1 \pm 3.3) + (2.7 \pm 2.5) \eta$ ,  $(r^2)_B = 0.168$ ,  $(P_{1B}) = 0.16$ : correlación poco significativa.

También en esta serie, el valor del  $D_{50}$  viene determinado por la tensión superficial y la viscosidad. Mientras que la tensión superficial disminuye intensamente al aumentar el contenido en metanol, la viscosidad aumenta hasta llegar a un máximo para la mezcla metanol + agua 50 + 50, y a continuación disminuir marcadamente (Tabla 5.IV). Al igual que ocurría con los disolventes puros, de nuevo en estas series, los valores del  $D_{50}$  correlacionan mejor con una combinación lineal de la tensión superficial y de la viscosidad (Figura 5.7) que con cada una de estas propiedades físicas por separado (Figura 5.8). La discusión realizada anteriormente sobre las DTG de los aerosoles primarios generados con disolventes puros es también válida para las mezclas de disolventes.

Las variaciones del Span en las series obtenidas utilizando las mezclas metanol + agua son, como ya hemos mencionado anteriormente, mayores que los mostrados con disolventes puros, pero las variaciones observadas (Tabla 5.V) no son significativas.

#### 5.1.2.2.- TRANSPORTE.

Dado que al aumentar el contenido en metanol en la mezcla, disminuye el valor del  $D_{50}$  del aerosol primario (Tabla 5.V) y aumenta la volatilidad (Tabla 5.IV), también deben disminuir las pérdidas de analito y de disolvente en la cámara de nebulización. Este hecho debe verse reflejado en un aumento en los valores de los parámetros del transporte. En la Tabla 5.VI se muestra cómo al aumentar el contenido en metanol en la mezcla, se produce, tal como se había predicho, un aumento tanto de los valores de  $W_{tot}$  como de  $S_{tot}$ , además de las eficiencias de transporte,  $E_n$  y  $E_s$ . Sin embargo, el incremento en la eficiencia de transporte es mucho menor al principio de la serie (desde 0 + 100 hasta 50 + 50) que al final (desde 50 + 50 hasta metanol puro), probablemente debido a que la volatilidad relativa aumenta del mismo

Tabla 5.VI. Parámetros del transporte y señal analítica, obtenidos para las diferentes mezclas metanol + agua (v + v) estudiadas.

Disolvente (v + v)	$S_{\text{tot}}$ (mL min <sup>-1</sup> )	$E_s$ (%)	$W_{\text{tot}}$ (μg min <sup>-1</sup> )	$E_n$ (%)	$A_r^*$	$A_n^@$
0 + 100	0.41	9.1	0.41	4.5	1.00	2.4
10 + 90	0.52	11.2	0.48	5.1	1.35	2.8
25 + 75	0.64	14.1	0.57	6.2	1.78	3.1
50 + 50	1.06	23.0	0.89	9.5	2.21	2.5
60 + 40	1.42	28.7	1.56	15.7	2.57	1.7
80 + 20	1.77	36.3	2.24	23.0	3.32	1.5
90 + 10	2.00	40.9	2.56	26.1	3.97	1.6
100 + 0	2.26	50.2	2.82	31.3	4.87	1.7

modo (Tabla 5.IV). Es evidente que el aumento en la eficiencia de transporte a lo largo de toda la serie es mucho mayor que el aumento en los valores del  $V_{3.0}$  (al pasar del 0% al 100% en metanol, los aumentos observados en  $E_s$  y  $E_n$  son de 5.5 y 6.9 veces, respectivamente, mientras que este mismo aumento para  $V_{3.0}$  es solamente de 2.2 veces). Este comportamiento puede ser justificado si tenemos en cuenta que los valores de  $V_{3.0}$  se han medido cerca de la boquilla del nebulizador, es decir, un corto periodo de tiempo después de que las gotas hayan sido formadas, mientras que las medidas de eficiencias de transporte se han realizado después de haber transcurrido un tiempo de mucho mayor de evaporación asociado con el paso de las gotas a través de la cámara de nebulización.

Cuando se usan mezclas de disolventes, la fase vapor debe estar enriquecida en el componente más volátil, es decir, en metanol. Este hecho hace que la composición y por tanto, la densidad de la fracción

drenada sea diferente de la alimentada a la llama, excepto para los disolventes puros, metanol y agua. A su vez, la composición así como la densidad de estas dos fracciones no debe ser la misma que la de la mezcla inicial. Estas circunstancias, que no se han considerado al realizar los cálculos, introducirán un nivel alto de imprecisión en los valores de  $S_{tot}^9$ , los cuales, como ya hemos explicado anteriormente, han sido determinados mediante un método indirecto.

Por las mismas razones, la carga de disolvente en la llama en forma vapor ( $S_v$ ) y en forma líquida ( $S_l$ ), tampoco tendrán la misma composición. Ambas fracciones deben aumentar al aumentar la proporción de metanol;  $S_v$  porque aumenta la volatilidad relativa, y  $S_l$  porque disminuye el  $D_{50}$ .

#### 5.1.2.3.-SEÑAL ANALITICA.

Los resultados dados en la Tabla 5.VI muestran que la absorbancia aumenta al aumentar  $W_{tot}$ . Sin embargo, el aumento en la absorbancia (alrededor de 5 veces) es menor que el aumento en el transporte (alrededor de 7 veces). De nuevo, esta divergencia es más pronunciada en la segunda parte de la serie (mayor contenido en metanol), cuando  $S_{tot}$  comienza a ser importante, haciendo que, como se ve en la última columna de la Tabla 5.VI,  $W_{tot}$  sea menos eficiente para la producción de la señal. El ensanchamiento de la llama debido a la carga de disolvente puede ser, como ya se discutió para los disolventes puros, una de las razones de este comportamiento<sup>10</sup>.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## ***5.2. Nebulizador Térmico.***

Una de las más recientes alternativas presentadas a los sistemas neumáticos de introducción de muestras acuosas en Espectrometría Atómica la constituye la nebulización térmica.

Como ya explicamos en el capítulo 2 (apartado 2.1.2), el mecanismo de generación térmica de aerosoles puede ser considerado como de tipo neumático, donde el caudal de gas nebulizador es aportado por la propia disolución al evaporarse en el interior del nebulizador. Si esto es así, y a la vista de las ventajas que en nebulización neumática presenta el uso de disolventes orgánicos, es de esperar que las mejoras que supone el empleo de los nebulizadores térmicos frente a los de tipo neumático, se vean sustancialmente incrementadas con la utilización de este tipo de disolventes.

Por otro lado, el uso de disolventes orgánicos es una situación bastante frecuente cuando el nebulizador térmico se utiliza como sistema de acoplamiento en sistemas como HPLC - FAAS y HPLC - ICP, donde la fase móvil utilizada suele ser un disolvente orgánico.

En este segundo apartado de resultados se va a estudiar el efecto que la temperatura de control del termonebulizador, el caudal de aporte de disolución, el diámetro interno del termonebulizador y las propiedades físicas del disolvente ejercen sobre (i) las características de los aerosoles generados durante el proceso de nebulización térmica; (ii) el transporte, tanto de analito como de disolvente; y (iii) la señal analítica en llama.

Antes de entrar de lleno en el efecto que estas magnitudes ejercen sobre los parámetros y magnitudes anteriormente indicados, se realizará un breve estudio fundamental acerca del efecto que cada una de estas variables ejerce sobre el proceso de nebulización térmica.

Con un estudio de estas características se pretende comprender mejor el mecanismo de nebulización térmica, así como el transporte hasta la célula de atomización de aerosoles de naturaleza orgánica generados térmicamente. De este modo podrá resultar más sencillo racionalizar la selección de parámetros experimentales e instrumentales cuando se utiliza este tipo de nebulizador como sistema de introducción de disoluciones orgánicas en las técnicas de Espectrometría Atómica.

### 5.2.1.- ESTUDIOS FUNDAMENTALES SOBRE NEBULIZACION TERMICA.

Conceptualmente, el mecanismo de generación de aerosoles mediante nebulización térmica puede ser considerado como de tipo neumático<sup>11</sup>, donde el caudal de gas empleado para nebulizar la corriente líquida es aportado por el propio disolvente al evaporarse.

Al igual que ocurre en nebulización neumática, uno de los factores más importantes que determinarán las características del aerosol generado durante el proceso de la nebulización térmica será el caudal gaseoso de que se disponga para nebulizar la corriente líquida remanente. Dado que, en nuestro caso, el gas de nebulización proviene exclusivamente del disolvente evaporado, resulta de suma importancia conocer qué fracción del caudal de disolución aportada al termonebulizador se encuentra en forma líquida y cual en forma gaseosa.

Tal como se explicó anteriormente (apartado 2.1.2), la fracción de disolvente evaporado en un termonebulizador depende de varios factores: (i) de la potencia aplicada al mismo, la cual determinará la temperatura del termonebulizador en el punto de control; (ii) del diseño del termonebulizador, es decir, de las dimensiones y naturaleza del capilar; y, (iii) de la naturaleza del disolvente a nebulizar.

El estudio del efecto de estas variables sobre la fracción de disolvente evaporado nos puede ayudar a comprender con mayor profundidad el mecanismo mediante el cual tiene lugar la nebulización térmica, así como a interpretar de una forma más directa los resultados obtenidos con este tipo de nebulizador.



### 5.2.1.1.- EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CONTROL Y DEL CAUDAL DE APORTE DE MUESTRA.

Como acabamos de comentar, una de las variables fundamentales cuyo efecto sobre la fracción de disolvente evaporada es necesario estudiar es la potencia aplicada al termonebulizador. Dado que el diseño de la fuente de alimentación del termonebulizador utilizada a lo largo de la presente investigación (Figura 4.3) no nos permite cuantificar directamente el valor de la potencia aplicada, hemos realizado todo el siguiente estudio en base a otra variable, la temperatura del termonebulizador en el punto de control. El valor de esta variable viene determinado directamente, para unas mismas condiciones experimentales, por la potencia suministrada por la fuente de alimentación.

La relación existente entre la fracción de disolvente evaporado,  $F_v$ , y la temperatura del termonebulizador en el punto de control ( $T_1$ ) viene dada por la ecuación<sup>12</sup>:

$$T_1(F_v) = T_0 + \left( \frac{L_1}{L} \right) \left[ \frac{F_v \Delta H'_v}{C_p} + (1 - F_v) (T_2 - T_0) \right] \quad (5.2)$$

$$0 \leq F_v < 1$$

donde  $T_1$  es la temperatura del termonebulizador en el punto de control (a partir de ahora la llamaremos temperatura de control del termonebulizador),  $L_1$  la distancia desde el extremo de entrada del líquido al termonebulizador hasta el punto en que se encuentra el termopar controlador de la temperatura,  $L$  la longitud total del termonebulizador,  $\Delta H'_v$  la entalpía específica total para convertir el líquido a la temperatura de entrada  $T_0$  en vapor a la temperatura de

salida  $T_2$  (que coincide, cuando  $F_v$  es menor que 1, con la temperatura de ebullición del disolvente,  $T_b$ ) y  $C_p$  la capacidad calorífica específica del líquido.

Despejando  $F_v$  de la ecuación (5.2), sustituyendo  $T_2$  por  $T_b$ , y haciendo  $T_1 = T$ , obtenemos la siguiente expresión:

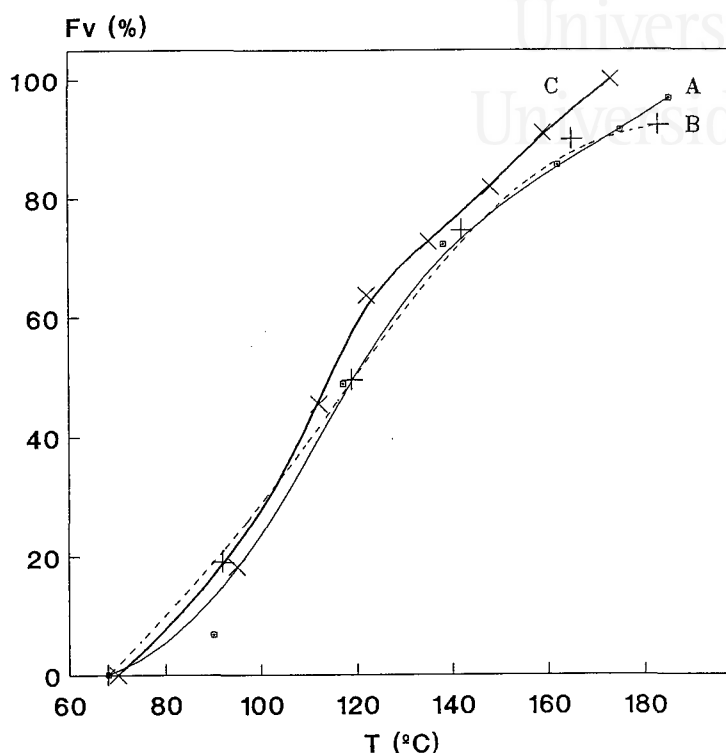
$$F_v = \frac{T_1 \frac{L}{L_1} C_p - T_0 \frac{L}{L_1} C_p - C_p (T_b - T_0)}{\Delta H'_v - C_p (T_b - T_0)} \quad (5.3)$$

Para un disolvente dado, que entra al nebulizador térmico a la temperatura  $T_0$  y sale a la temperatura de ebullición del disolvente,  $T_2 = T_b$ , podemos escribir:

$$F_v = K_1 T + K_2 \quad (5.4)$$

lo cual indica que la relación entre  $F_v$  y la temperatura en el punto de control  $T$  sigue un modelo lineal. Si mantenemos constante la temperatura  $T$ , entonces la fracción de disolvente evaporado permanece también constante, con independencia del caudal de aporte de disolución utilizado.

En la Figura 5.9 se muestran los resultados experimentales obtenidos sobre la variación de la fracción de disolvente evaporado (calculada tal como se explicó en el apartado 4.4) en función de la temperatura de control del termonebulizador para diferentes caudales líquidos, usando agua como disolvente. Como se puede observar en dicha figura, y tal como se deducía de la ecuación (5.2), a medida que aumenta  $T$  se produce, como predecían Vestal y Fergusson<sup>12</sup>, un aumento de la fracción de disolvente evaporado en el interior del termonebulizador. Este hecho se traduce, lógicamente, en un aumento en el caudal gaseoso de nebulización y, simultáneamente, una disminución



**Figura 5.9.** Efecto de la temperatura de control del termonebulizador sobre la fracción de disolvente evaporado para diferentes caudales de aporte de disolución. A, 3 mL min<sup>-1</sup>; B, 2 mL min<sup>-1</sup>; C, 1 mL min<sup>-1</sup>. Disolvente, agua. Nebulizador, TN2.

en el caudal líquido remanente, a medida que aumenta la temperatura de control. Por otro lado, cabe destacar también de los resultados mostrados en la Figura 5.9, que el modelo lineal predicho teóricamente en la ecuación (5.4) se cumple satisfactoriamente, tal como demuestran las rectas de regresión lineal, así como los parámetros<sup>6</sup> de las mismas, mostrados a continuación:

$$Q_1 = 3 \text{ mL min}^{-1}:$$

$$F_v = (-61.90 \pm 10.89) + (0.892 \pm 0.078) T_1 \quad (5.5)$$

$$r^2 = 0.963$$

$$P_1 \text{ (nivel de significación de la correlación)} = 4.5 \times 10^{-5}:$$

correlación muy significativa.

$$Q_1 = 2 \text{ mL min}^{-1}:$$

$$F_v = (-56.45 \pm 9.75) + (0.863 \pm 0.073) T_1 \quad (5.6)$$

$$r^2 = 0.973$$

$$P_1 = 1.4 \times 10^{-4}: \text{ correlación significativa.}$$

$$Q_1 = 1 \text{ mL min}^{-1}:$$

$$F_v = (-70.43 \pm 8.99) + (1.022 \pm 0.069) T_1 \quad (5.7)$$

$$r^2 = 0.973$$

$$P_1 = 2.9 \times 10^{-6}: \text{ correlación muy significativa.}$$

Sin embargo, como se puede observar en la Figura 5.9, las representaciones de  $F_v$  en función de la temperatura de control tienden a curvarse a temperaturas altas. Este hecho tiene lugar con todos los disolventes y caudales líquidos estudiados, e indica que, en todos los casos, el aumento de  $F_v$  con la temperatura de control, es mucho más rápido a  $T$  bajas que en condiciones de temperaturas de control elevadas, donde la variación de  $F_v$  con  $T$  es mucho menor.

Mediante inspección de las ecuaciones (5.5) - (5.7), y Figura 5.9, se puede deducir que la fracción de disolvente evaporado,  $F_v$ , no depende, para un mismo disolvente, del caudal de aporte de disolución ( $Q_1$ ). Este comportamiento está de acuerdo, en líneas generales, con el predicho por la ecuación (5.2), de la cual se desprende que, para un disolvente dado,  $F_v$  es únicamente función de la temperatura de control aplicada al termonebulizador, y no de  $Q_1$ . Las mayores variaciones de  $F_v$  con  $Q_1$  aparecen, como se observa en la Figura 5.9, a temperaturas de

control superiores a 140°C, donde la curva correspondiente al caudal líquido más bajo (1 mL min<sup>-1</sup>) se va separando paulatinamente de las correspondientes a 3 y 2 mL min<sup>-1</sup>. Este hecho puede ser debido a que la fuente de alimentación del termonebulizador es incapaz de proporcionar, con este disolvente (agua) y a estos valores de  $Q_1$  (3 y 2 mL min<sup>-1</sup>), la potencia necesaria para evaporar completamente el disolvente ( $F_v = 100\%$ ). Debido a este hecho, en estas condiciones de temperatura elevada, un aumento en la temperatura de control del termonebulizador produce, como ya se ha comentado anteriormente, una variación muy pequeña en el valor de  $F_v$ .

#### 5.2.1.2.- EFECTO DEL DIAMETRO INTERNO DEL CAPILAR.

El efecto del diámetro interno del capilar sobre la fracción de disolvente evaporado resulta de una gran complejidad debido a que, como veremos a continuación, existen un gran número de factores que actúan, en algunos casos, en sentidos opuestos, y cuya importancia relativa es, a priori, difícil de estimar. A continuación discutiremos cada uno de ellos.

(1) En primer lugar cuando se utilizan capilares con diámetros externos iguales pero con diferentes diámetros internos, es decir, con paredes de diferente grosor, hay que tener en cuenta la resistencia que cada uno de ellos presenta al paso de calor a su través. Cuanto mayor sea la resistencia térmica del capilar, menor será, para unas mismas condiciones (temperatura de control, disolvente, caudal de aporte de disolución, etc.), la temperatura en el interior del mismo y, por tanto, menor será  $F_v$ .

La resistencia térmica ( $R_t$ ) que ofrece un cilindro hueco al flujo de calor en dirección normal a su pared viene dada por la expresión<sup>13</sup>:

$$R_t = \frac{\ln \left( \frac{r_e}{r_i} \right)}{2 \pi k L} \quad (5.8)$$

donde  $r_e$  y  $r_i$  son los radios externo e interno del cilindro, respectivamente,  $k$  la conductividad térmica del material del cual está construido, y  $L$  la longitud del cilindro.

Utilizando esta expresión para el cálculo de la resistencia térmica relativa de cada uno de los tres termonebulizadores estudiados, obtenemos los valores que se muestran en la Tabla 5.VII. Como se desprende de los datos mostrados en esta tabla, la resistencia térmica disminuye a medida que aumenta el diámetro interno del capilar utilizado.

**Tabla 5.VII.** Resistencia térmica relativa ( $R_{t \text{ rel}}$ ) de cada uno de los termonebulizadores estudiados.

Termonebulizador	$(R_{t \text{ rel}})$
TN1	1.0
TN2	0.9
TN3	0.7

(2) Otro factor que se modifica al variar la sección interna del capilar es el diámetro de la vena líquida. Cuanto mayor sea este diámetro, mayor será la diferencia de temperaturas existente entre los puntos de la vena líquida en contacto con las paredes del capilar y los de la zona central de la misma. Este hecho provocará por tanto, una disminución en  $F_v$ .

Además, para un mismo  $Q_1$ , cuanto mayor sea el diámetro interno del capilar, el régimen de circulación del fluido a su través será más laminar. Este hecho implica un mayor gradiente radial de temperaturas en el interior del capilar, es decir, mayores diferencias de temperatura entre la capa de disolvente en contacto con las paredes del capilar y la zona central de la vena líquida. No obstante, los valores de los diámetros de los diferentes capilares, así como los caudales líquidos utilizados, obligan al líquido a circular por el interior de los mismos en un régimen absolutamente laminar en todos los casos.

(3) También hay que tener en cuenta que para un caudal líquido dado, cuanto menor sea el diámetro interno del capilar, mayor será la velocidad de la vena líquida y, por tanto, menor será el tiempo de contacto de ésta con las paredes internas del capilar. Esto provocará una disminución en la fracción de disolvente evaporado.

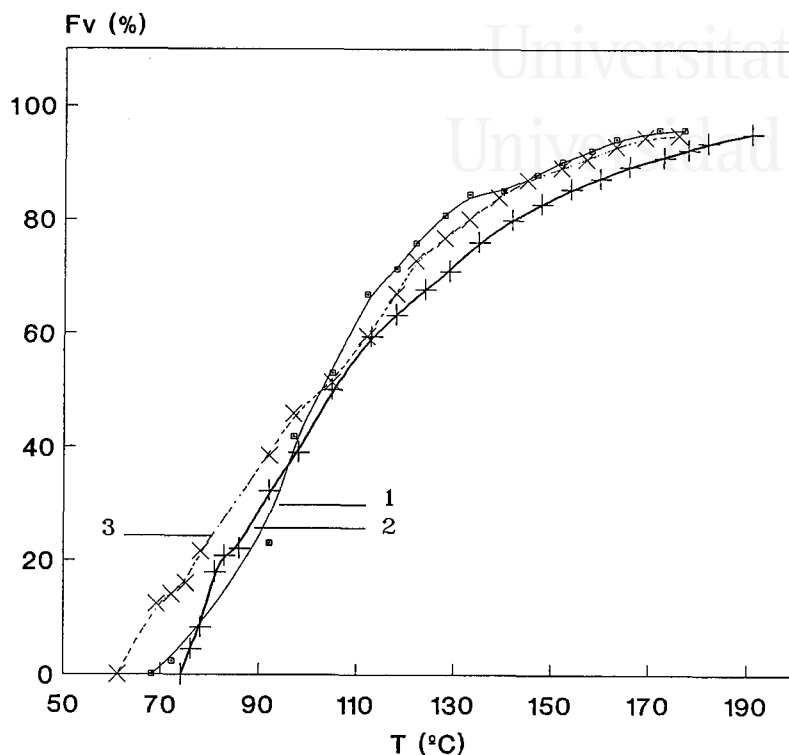
(4) Por último, hay que considerar que la relación entre la superficie de contacto del líquido con las paredes del capilar ( $S$ ) y el volumen de éste ( $V$ ), es mayor cuanto menor es el diámetro interno del capilar:

$$\frac{S}{V} = \frac{2}{r} \quad (5.9)$$

donde  $r$  es el radio interno del capilar.

Teniendo en cuenta este factor, cuanto menor sea el radio interno del capilar mayor será la relación entre la superficie de contacto y el volumen del capilar y, por tanto, mayor será la fracción de disolvente evaporado.

En la Figura 5.10, se muestran los resultados experimentales obtenidos sobre la variación de  $F_v$  con la temperatura de control del termonebulizador para los diferentes termonebulizadores utilizados.



**Figura 5.10.** Variación de la fracción de disolvente evaporado,  $F_v$ , en función de la temperatura de control para cada uno de los termonebulizadores estudiados. 1, TN1; 2, TN2; y, 3, TN3.  $Q_1$ ,  $3 \text{ mL min}^{-1}$ . Disolvente, agua.

Como se puede observar en la Figura 5.10,  $F_v$  puede considerarse, para un disolvente dado, aproximadamente independiente del diámetro interno del capilar, y depende únicamente de la temperatura de control del termonebulizador. Esto significa que el disolvente que circula por el interior del termonebulizador ha absorbido en los tres casos estudiados, una misma cantidad de energía, dando lugar por tanto a una misma  $F_v$ . Además indica, que de todos los factores comentados anteriormente, ninguno de ellos tiene suficiente peso relativo para dar lugar a diferencias importantes en  $F_v$  al modificar esta variable.



Unicamente la curva correspondiente al nebulizador TN3 parece apartarse de las observadas para el TN1 y TN2. El nebulizador TN3 comienza a nebulizar a temperaturas algo inferiores a lo que lo hacen los otros dos. Este hecho podría justificarse en base a los factores (1) y (2). El efecto del factor (1) se observa también en el hecho de que con el TN3 se consigue alcanzar temperaturas de control algo más altas que con el TN1 y TN2. No obstante, los valores de  $F_v$  alcanzados con los tres termonebulizadores estudiados son en todos los casos, y salvo ligeras diferencias, similares.

#### 5.2.1.3.- EFECTO DE LA NATURALEZA DEL DISOLVENTE.

Tal como se puede deducir de la ecuación (5.3), la fracción de líquido evaporado depende de la naturaleza del disolvente utilizado para la nebulización. Las propiedades del disolvente que, según dicha ecuación, más afectan a la fracción de disolvente evaporado son: (i) la temperatura de ebullición ( $T_b$ ); (ii) su calor específico ( $C_p$ ); y (iii) su entalpía específica total para convertir líquido a la temperatura de entrada,  $T_o$ , en vapor a la temperatura de salida,  $T_b$  ( $\Delta H'_v$ ). Esta última propiedad debe estar directamente relacionada con la entalpía de vaporización del disolvente,  $\Delta H_v$ .

En la Tabla 5.VIII se muestran las propiedades físicas anteriormente indicadas para cada uno de los disolventes estudiados, y que de una forma más importante deben afectar a la fracción de disolvente evaporado.

Por otro lado, la potencia (P) que es necesario aplicar para conseguir evaporar una fracción  $F_v$  de un determinado caudal líquido de disolvente ( $Q_1$ ), depende de las propiedades físicas del disolvente, y viene dada por la siguiente expresión:

$$P = Q_1 \left[ C_p (T_b - T_0) + F_v \Delta H_v \right] \quad (5.10)$$

donde  $C_p$  es el calor específico del disolvente;  $T_b$  es su temperatura de ebullición;  $T_0$  es la temperatura de entrada del líquido; y,  $\Delta H_v$  es su entalpía de vaporización.

Tabla 5.VIII. Valores de temperatura de ebullición ( $T_b$ ), calor específico ( $C_p$ ) y entalpía de vaporización ( $\Delta H_v$ ) de cada uno de los disolventes estudiados.

Disolvente	$T_b$ (°C)	$C_p$ (cal/mL °K)	$\Delta H_v$ (cal/mL)
Agua	100.0	1.00	540
Metanol	65.0	0.48	224
Etanol	78.5	0.48	168
n-Butanol	117.2	0.46	120
MIBK	117.0	0.41	93
Acetona	56.2	0.41	104

Como resulta evidente a partir de la expresión (5.10), para un caudal líquido y disolvente dado, la potencia que es necesario aplicar para conseguir una determinada fracción de disolvente evaporado, ha de ser tanto mayor cuanto mayor sea el valor deseado de  $F_v$ . A partir de esta ecuación se puede calcular la potencia por unidad de caudal líquido, que es necesario aplicar a un disolvente dado para evaporar una determinada fracción del mismo. Los resultados teóricos obtenidos a

partir de la expresión (5.10) para todos los disolventes estudiados y una determinada  $F_v$ , se muestran en la Tabla 5.IX. Como se puede observar en esta tabla, y de acuerdo con las previsiones de la ecuación (5.2), la potencia que es necesario aplicar al termonebulizador para obtener una determinada fracción de líquido evaporado depende de la naturaleza del disolvente.

**Tabla 5.IX.** Valores de la potencia por unidad de caudal líquido necesario para evaporar una determinada fracción líquida para cada uno de los disolventes estudiados<sup>(a)</sup>.

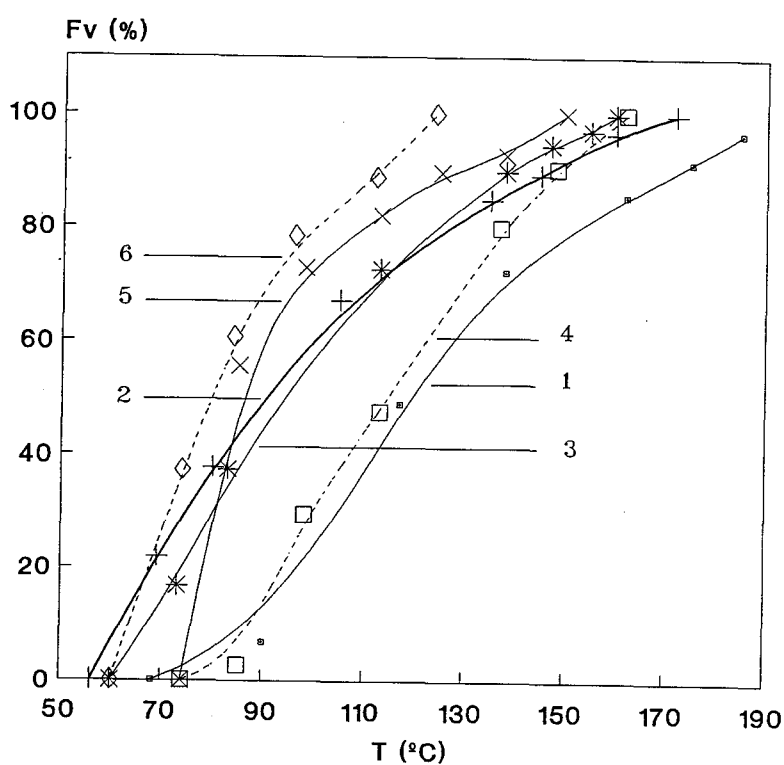
Disolvente	$P/Q_1$ (cal/mL)
Agua	345.0
Metanol	131.2
Etanol	109.7
n-Butanol	102.4
MIBK	84.2
Acetona	64.8

(a)  $F_v = 50\%$ .

En la Figura 5.11 se muestran los resultados experimentales obtenidos en el estudio del efecto de la temperatura de control del termonebulizador sobre  $F_v$ , para cada uno de los disolventes estudiados. Teniendo en cuenta que un aumento en la potencia aplicada al termonebulizador produce un aumento en la temperatura de control del mismo, en esta figura se puede observar que el comportamiento relativo

de algunos de estos disolventes no se ajusta a los cálculos teóricos mostrados en la Tabla 5.IX. Ordenando los disolventes en función de la temperatura de control del termonebulizador necesaria para alcanzar una determinada  $F_v$  (p. ej., 50%), obtenemos:

$$\text{Acetona} < \text{MIBK} < \text{Metanol} \approx \text{Etanol} < \text{nButanol} < \text{Agua}$$



**Figura 5.11.** Variación de la fracción de disolvente evaporado en función de la temperatura de control del termonebulizador, para cada uno de los disolventes estudiados. 1, Agua; 2, metanol; 3, etanol; 4, n-butanol; 5, MIBK; 6, acetona.  $Q_1 = 3 \text{ mL min}^{-1}$ . Nebulizador, TN2.

Este desajuste entre las consideraciones teóricas realizadas anteriormente y los resultados experimentales obtenidos puede atribuirse a que hasta el momento no hemos tenido en cuenta una propiedad física de los disolventes que puede resultar de suma importancia en este tipo de estudios: la conductividad térmica (Tabla 5.X). Dado que en el interior del termonebulizador el disolvente recibe energía (calor) desde la pared interna del tubo capilar, cuanto mayor sea la conductividad térmica del disolvente, más fácilmente conducirá el calor hacia el interior de la vena líquida y por tanto, más eficiente será el aprovechamiento de esa energía para la evaporación del disolvente.

**Tabla 5.X.** *Valores de conductividad térmica de cada uno de los disolventes estudiados.*

<u>Disolvente</u>	<u>K</u> (cal cm / cm <sup>2</sup> s °C)
Agua	14.1x10 <sup>-4</sup> (*)
Metanol	4.8x10 <sup>-4</sup> (#)
Etanol	4.0x10 <sup>-4</sup> (#)
n-Butanol	3.6x10 <sup>-4</sup> (#)
MIBK	No disponible
Acetona	4.5x10 <sup>-4</sup> (e)

Valores de conductividad térmica medidos a las siguientes temperaturas: (\*) 17 °C; (#) 20 °C; y, (e) 16 °C.

Teniendo en cuenta ahora el valor de la conductividad térmica del disolvente, cuanto más alto sea el valor de esta propiedad, mayor será la capacidad del disolvente para conducir el calor a su través, y por tanto menor será la temperatura que necesitará éste para alcanzar una determinada  $F_v$  es decir, más desplazada hacia la izquierda se encontrará la curva  $F_v = f(T)$  con respecto a su posición previsible en función de los cálculos mostrados en la Tabla 5.IX.

Este es el caso del agua, que en función del valor de  $P/Q_1$  debería encontrarse bastante más alejada de los otros disolventes de lo que lo hace realmente. Sin embargo, su elevada conductividad térmica (Tabla 5.X) hace que la curva se desplace hacia valores más bajos de  $T$ , acercándose, por tanto, a las del resto de disolventes.

Un caso contrario es el que le ocurre al *n*-butanol. Este disolvente debería necesitar, debido a sus propiedades termodinámicas (ecuación 5.10), menor  $T$  que el etanol y metanol para conseguir un determinado grado de evaporación (Tabla 5.IX). Sin embargo, como se puede observar en la Figura 5.11, la curva que presenta este disolvente se aproxima más a la del agua que a la de los dos disolventes anteriormente mencionados. Esto es debido a que el *n*-butanol es precisamente el disolvente que presenta un menor valor de conductividad térmica (Tabla 5.X) de todos los estudiados, haciendo que su curva se desplace hacia temperaturas de control más elevadas de las que en principio cabría esperar.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

### 5.2.2.- DISTRIBUCION DE TAMAÑOS DE GOTAS.

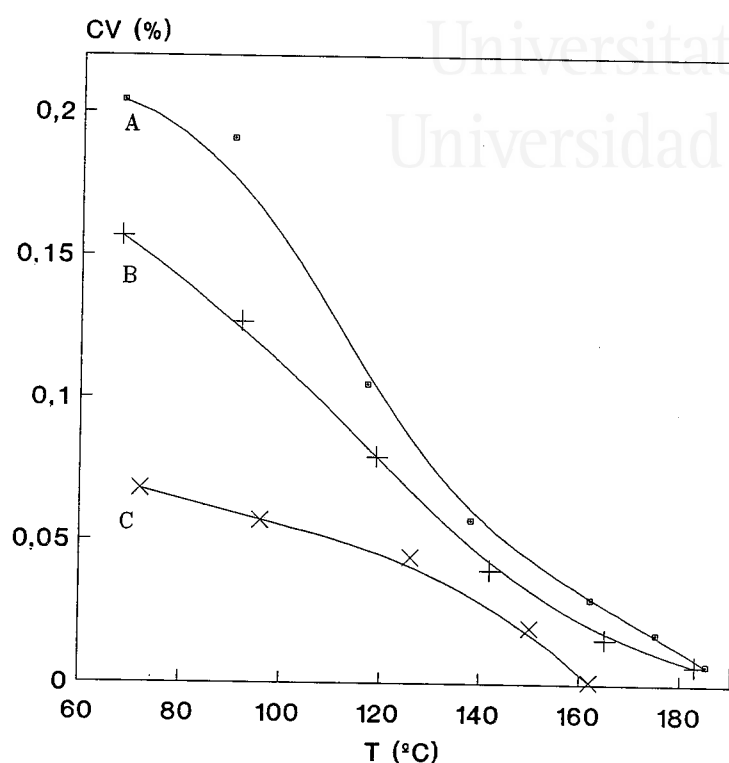
#### 5.2.2.1.- AEROSOL PRIMARIO.

#### *EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE CONTROL Y DEL CAUDAL DE APOORTE DE DISOLUCION.*

Tal como hemos estudiado en el apartado anterior, un aumento en la temperatura de control del termonebulizador,  $T$ , provoca un aumento, prácticamente lineal, en la fracción de disolvente evaporado,  $F_v$ . Dicha fracción es independiente del caudal de aporte de disolución y depende, para una temperatura de control dada, de la naturaleza del disolvente.

Con objeto de tener una estimación de la cantidad de líquido nebulizado, podemos hacer uso del parámetro denominado "Concentración en volumen" (CV). En la Figura 5.12 se muestran los resultados obtenidos de la variación de CV en función de  $T$ , para diferentes  $Q_1$  y utilizando agua como disolvente. Como se puede observar en esta figura, para un  $Q_1$  dado, a medida que aumenta la temperatura de control, se produce una disminución en el valor de CV. Esto indica que, un aumento en  $T$  produce una disminución en la cantidad de líquido en forma de gotas presente en la zona de medida. Esta disminución en la cantidad de líquido presente se traduce, como se estudió en el apartado 5.2.1., en un aumento en la cantidad de gas disponible para su nebulización.

En la figura anterior también se observa que, para una temperatura de control determinada, como era previsible, a medida que disminuye  $Q_1$ , disminuye la cantidad de aerosol presente en la zona de



**Figura 5.12.** Variación de CV en función de la temperatura de control del termonebulizador, para los diferentes  $Q_1$  estudiados. A, 3 mL/min; B, 2 mL/min; C, 1 mL/min. Disolvente, agua. Nebulizador, TN2.

medida. Sin embargo, cabe destacar el hecho de que, para cualquier T dada, la relación entre los valores de CV es mucho menor que la relación entre sus respectivos valores de  $Q_1$ . Dicha relación es tanto menor cuanto mayor es T. Estos hechos se muestran claramente en contra de lo que en principio cabría esperar, si tenemos en cuenta que para un disolvente y temperatura de control dados,  $F_v$  es independiente de  $Q_1$ . Esta aparente contradicción podría justificarse en base a los siguientes factores: (i) en primer lugar, dado que el aerosol generado se encuentra a una elevada temperatura, la evaporación del disolvente provoca que una considerable cantidad de aerosol se pierda en la zona



de medida del instrumento; (ii) por otro lado, hay que tener en cuenta que cambios en la cantidad de gas de nebulización provoca cambios en la velocidad del aerosol, así como en el ángulo del cono del mismo, lo cual debe producir cambios, por tanto, en el valor de CV.

En la Figura 5.13 se muestra la variación del  $D_{50}$  con la temperatura de control del termonebulizador, para agua y los diferentes  $Q_1$  estudiados. La elección del  $D_{50}$  como parámetro de finura de la distribución responde al hecho de que este valor, a diferencia de lo que ocurre con los valores de los diámetros estadísticos tales como el  $D_{3,2}$  (diámetro medio de Sauter) y el  $D_{4,3}$ , no se ve tan fuertemente afectado por posibles cambios en el Span de la distribución. Por su definición (apartado 1.3), el  $D_{3,2}$  (o diámetro medio en superficie) da un mayor peso estadístico a las gotas finas que a las más gruesas, mientras que en el cómputo del  $D_{4,3}$  (o diámetro medio en volumen), ocurre lo contrario.

Como se puede observar en la Figura 5.13, para cualquier  $T$  dada, cuanto menor es  $Q_1$  mayor es el valor del  $D_{50}$ , es decir, más gruesa es la DTG primaria obtenida. Para explicar estos resultados se debe tener en cuenta que, para un mismo  $F_v$  y un disolvente dado, al disminuir  $Q_1$ , (i) la cantidad de gas disponible para la nebulización es mucho menor; y (ii) por otro lado (aunque esta sea una variable menos condicionante de las características del aerosol primario que la anterior), también será menor la cantidad de líquido que va a ser nebulizado (Figura 5.12). De estos dos efectos, la menor cantidad de gas disponible para la nebulización, es el responsable de que se obtengan DTG primarias más gruesas al disminuir el caudal líquido<sup>5,14</sup>.

En la Tabla 5.XI se puede observar el efecto de  $Q_1$  sobre el resto de parámetros de la DTG. En esta tabla observamos que, para una  $T$  dada, a medida que disminuye  $Q_1$ , disminuye el valor del Span de la DTG, así como los valores de  $V_{1,2}$  y ASE. Estos resultados indican que los aerosoles obtenidos para una misma  $T$  al disminuir  $Q_1$  son cada vez proporcionalmente más monodispersos y de mayor grosor.

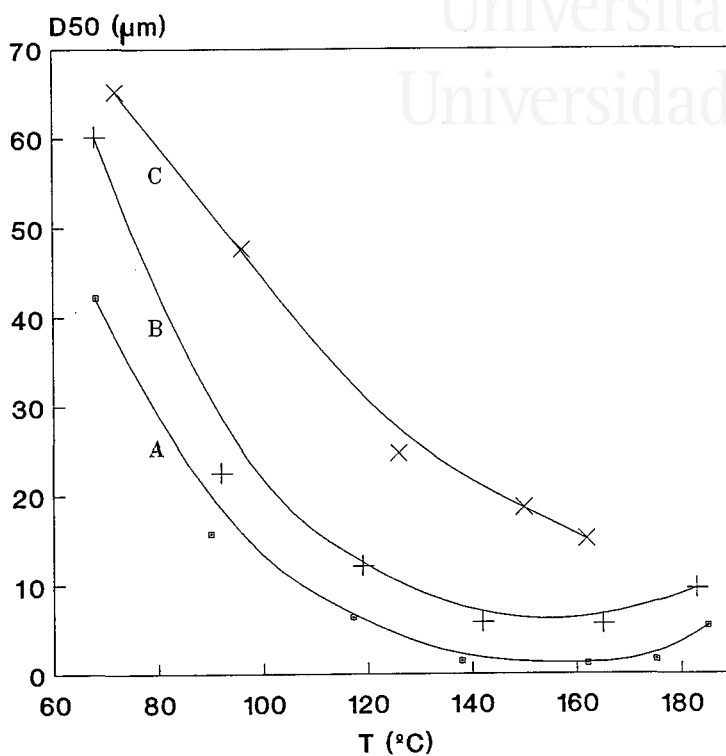


Figura 5.13. Variación del  $D_{50}$  de la DTG primaria con la temperatura de control del termonebulizador, para los diferentes  $Q_1$  estudiados. A,  $3 \text{ mL min}^{-1}$ ; B,  $2 \text{ mL min}^{-1}$ ; C,  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . Disolvente, agua. Nebulizador, TN2.

En la Figura 5.13, también se puede observar cómo para un  $Q_1$  dado, un aumento en  $T$  produce, en líneas generales, una disminución en el  $D_{50}$  de la DTG, es decir, unos aerosoles primarios más finos<sup>15</sup>. Esta disminución es más acusada a temperaturas de control bajas, debido a que es en esas condiciones donde  $F_v$  experimenta el mayor aumento (Figura 5.9). Estos resultados son previsibles si se tiene en cuenta que un aumento en  $F_v$  da lugar a: (i) un aumento la cantidad de gas disponible para la nebulización; (ii) una disminución en la cantidad de líquido remanente (Figura 5.12); (iii) un aumento en la presión, lo



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

**Tabla 5.XI.** *Parámetros de las DTG primarias obtenidas usando agua como disolvente, a diferentes temperaturas de control y caudales de aporte de muestra líquida.*

$Q_1$ (mL min <sup>-1</sup> )	T (°C)	$V_{1.2}$ (%)	Span	ASE (m <sup>2</sup> cm <sup>-3</sup> )
3	68	3.9	1.7	0.6198
3	90	9.4	2.3	1.4615
3	117	25.2	3.1	3.2973
3	138	46.6	8.5	5.3264
3	162	53.1	7.5	5.9816
3	175	44.7	9.8	5.1759
3	185	27.1	16.6	3.3556
2	68	3.5	1.3	0.5056
2	92	7.0	2.3	1.1005
2	119	15.1	2.4	2.1641
2	142	23.9	3.1	3.2112
2	165	19.2	4.0	2.8340
2	183	6.3	4.6	1.5918
1	72	2.9	1.1	0.4146
1	96	3.3	1.5	0.5198
1	126	5.0	2.4	0.8686
1	150	5.6	2.4	1.0353
1	162	6.3	3.7	1.2017

cual da lugar a un aumento en la cantidad de energía cinética de la corriente gaseosa; y (iv) un aumento en la velocidad relativa entre las corrientes líquida y gaseosa, hecho que provocará una considerable mejora en la eficiencia de la nebulización. Todos estos hechos conducen a un aumento en la finura de los aerosoles primarios<sup>3</sup>.

Dado que, como se ha indicado anteriormente, el mecanismo de la nebulización térmica puede ser considerado como de tipo neumático<sup>11</sup>, el efecto de aumentar la temperatura de control es similar al que tiene lugar cuando en nebulización neumática convencional se aumenta el caudal de gas de nebulización y se disminuye, simultáneamente, el de aporte de muestra líquida, factores ambos que, sobre todo el primero, se traducen en un aumento en la finura de los aerosoles así generados<sup>3,4,16</sup>.

En la Figura 5.13 se puede observar también que para los caudales de 3 y 2 mL min<sup>-1</sup>, se obtienen mínimos<sup>17</sup> en el valor de  $D_{50}$  a valores altos de  $T$  ( $\approx 150 - 160$  °C). Los efectos que conlleva aumentar  $F_v$ , comentados anteriormente, indican que el extremo que se observa en esta figura es un mínimo "aparente", y aparece como consecuencia únicamente de las limitaciones inherentes del instrumento de medida:

(1) Con la lente empleada en este estudio (63 mm de distancia focal), el equipo no es capaz de medir gotas cuyo diámetro sea inferior a  $1.2 \mu\text{m}$ <sup>18</sup>, aunque sí proporciona, sin embargo, una estimación del volumen de aerosol contenido en gotas cuyo diámetro se encuentra por debajo de ese valor ( $V_{1.2}$ ). A medida que aumenta  $T$  se produce, como puede comprobarse en la Tabla 5.XI, un considerable aumento en  $V_{1.2}$ , observándose a  $T$  altas una disminución en dicho valor. Para explicar este fenómeno debemos tener en cuenta que el aerosol se encuentra a una temperatura muy elevada, lo cual favorece enormemente la evaporación de las gotas, pudiendo llegar a desaparecer las de menor diámetro, dando lugar a valores más bajos de  $V_{1.2}$  y mayores  $D_{50}$ <sup>19</sup>.

(2) Otra de las limitaciones inherentes a las técnicas de medida de DTG mediante difracción Fraunhofer de luz láser que puede dar lugar a errores considerables es la presencia de gases calientes en la

zona de medida del instrumento. Cuando se trabaja con gases a elevada temperatura<sup>19,20</sup>, como es nuestro caso, aunque no haya aerosol presente en la zona de medida del haz, el gradiente de temperaturas existente en estos ambientes produce una refracción del haz láser ("beam steering") que da lugar a lecturas erróneas sobre los anillos más internos del detector (que son los que reciben la luz difractada por las gotas de mayor diámetro). Cuando se encuentra presente el aerosol se crean, además de los gradientes térmicos, gradientes de concentración, dando lugar a que los anillos internos del detector reciban señales anormalmente altas. Este hecho conduce a DTG mucho más gruesas de lo que en realidad son.

(3) Por último hay que tener en cuenta que a temperaturas de control elevadas (valores altos de  $F_v$ ) hay muy poca muestra líquida en la zona de medida del haz láser, lo cual conduce a errores significativos debidos al ruido óptico del equipo<sup>20</sup>.

El hecho de que para  $Q_1 = 1 \text{ mL min}^{-1}$  no se observe el extremo anteriormente comentado indica que, de los tres factores que acabamos de citar, la evaporación del disolvente es el de mayor importancia. En efecto, el mayor grosor de los aerosoles generados con este  $Q_1$  dificulta la evaporación de las gotas, y evita la posible aparición de un mínimo en los valores del  $D_{50}$  a valores altos de  $T$ .

En cuanto al efecto de  $T$  sobre el resto de los parámetros de la DTG, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.XI. Como puede observarse en dicha tabla, a medida que aumenta esta variable, al igual que ocurre con los valores de  $V_{1.2}$ , se produce un aumento en el área superficial específica (ASE) hasta llegar a un máximo, a temperaturas de control elevadas, a partir del cual disminuye. Por otro lado, en líneas generales, los valores del Span aumentan al aumentar  $T$ , lo cual indica que las distribuciones de tamaños de gota de los aerosoles generados, son cada vez proporcionalmente más dispersas. Ahora bien, este punto conviene ser discutido. Dado que el Span de una DTG es una magnitud relativa definida, tal como se explicó en el apartado 1.3,

como el cociente entre  $(D_{90} - D_{10})$  y el  $D_{50}$ , un aumento en el valor de este parámetro de la distribución no indica necesariamente un aumento en la dispersión de tamaños de gota del aerosol, lo cual vendría determinado únicamente por un aumento en la diferencia  $(D_{90} - D_{10})$ , sino que puede ser también debido a una disminución en el valor del  $D_{50}$ . Al aumentar T, el numerador de este cociente disminuye, pero también disminuye, y en mayor medida, el valor del  $D_{50}$ . Este hecho conduce por tanto, a un aumento en el valor del Span de la DTG a medida que aumenta la temperatura de control.

Para comprender mejor estos resultados podemos observar la evolución con T de las curvas de distribución de tamaños de gota obtenidas con el termonebulizador. En las Figuras 5.14 - 5.16, se muestra la variación de B (definido como el producto del % del volumen de aerosol contenido en cada banda,  $V_i$ , por el valor de CV), en función del diámetro de las gotas, para diferentes valores de T y disolventes estudiados. El valor de B nos proporciona, por tanto, una medida absoluta de la cantidad del volumen de aerosol contenido en gotas de un determinado diámetro,  $d_i$ . El área encerrada bajo las curvas de B en función del diámetro de las gotas nos da una medida de la cantidad total de aerosol presente en esas condiciones.

Como se puede observar en estas figuras, para todos los disolventes estudiados, un aumento de T conduce a una disminución en el área encerrada bajo las curvas. Por otro lado observamos que a medida que aumenta T, las curvas de DTG se van desplazando hacia diámetros menores, es decir, las distribuciones obtenidas son cada vez más finas (Tabla 5.XI). En algunos casos se observa que a temperaturas de control elevadas, comienzan a aparecer gotas gruesas debido, como hemos comentado anteriormente, a las limitaciones del equipo de medida utilizado. La aparición de gotas gruesas en estas condiciones, se ha observado para todos los disolventes estudiados, con excepción de metanol (Figura 5.14.B), donde las gotas más gruesas tienden siempre a desaparecer al aumentar T, y la acetona (Figura 5.16.B), que a todas

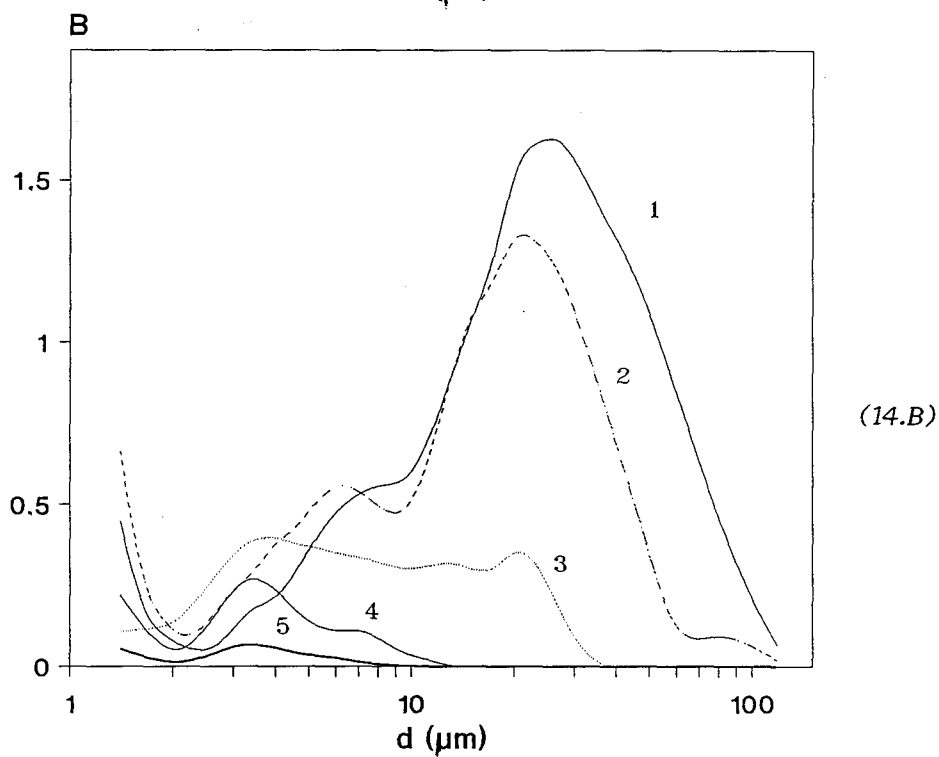
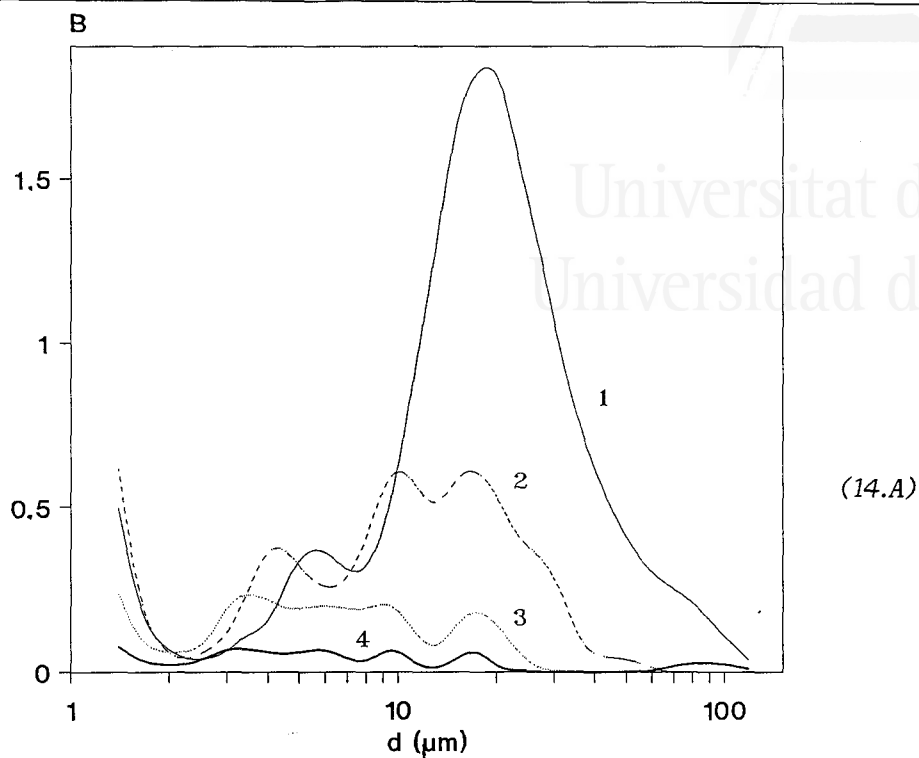
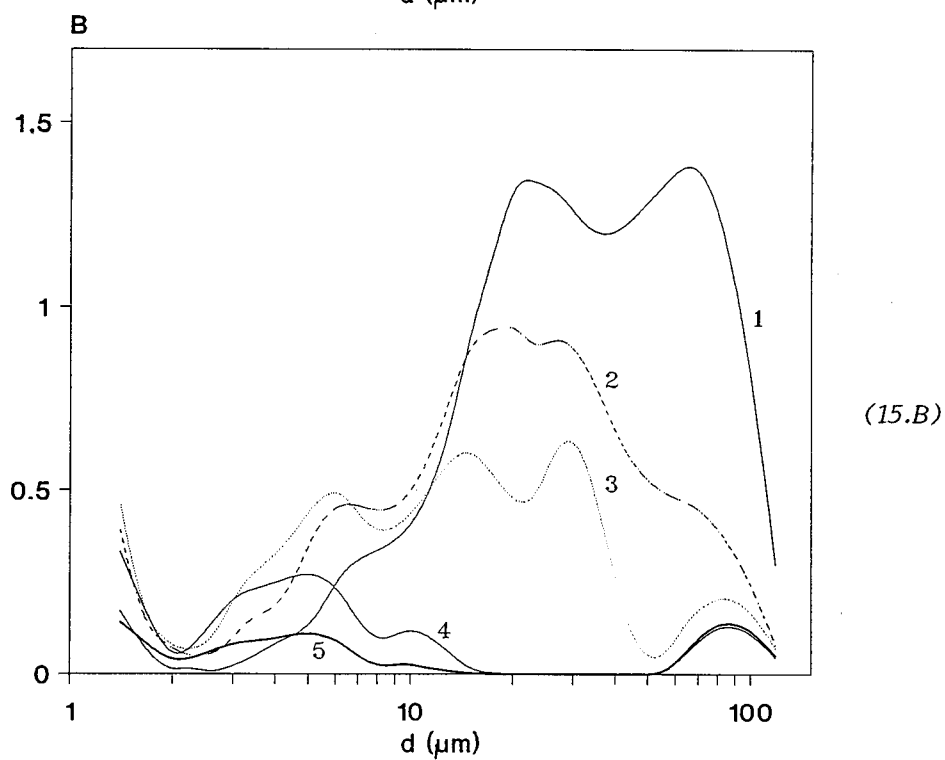
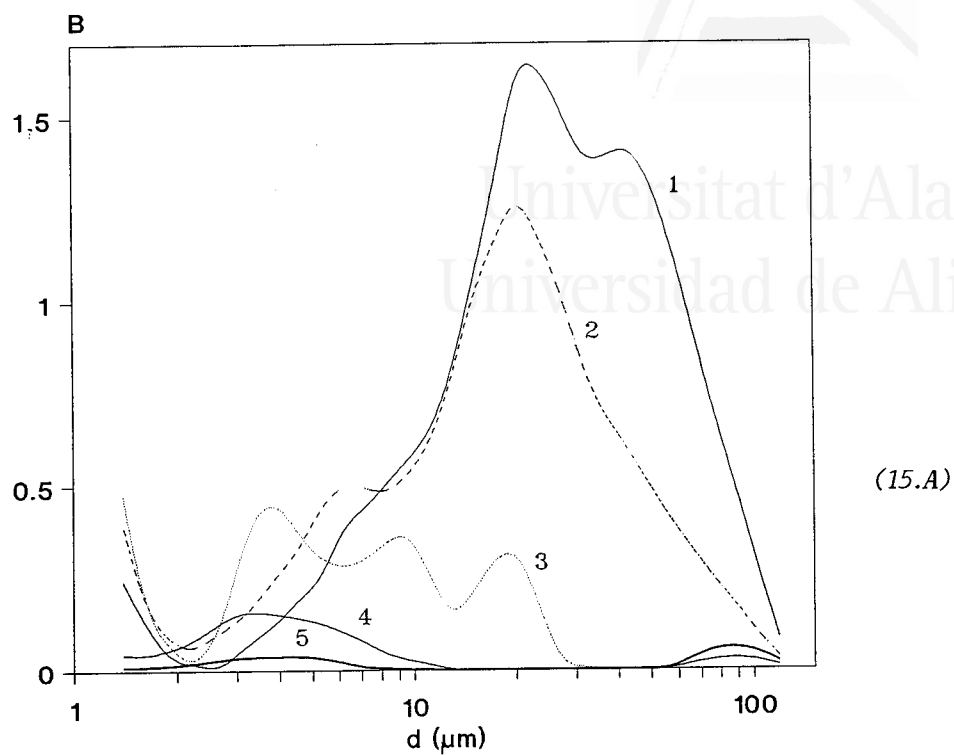


Figura 5.14. Variación de  $B$  en función del diámetro de las gotas, para diferentes temperaturas y disolventes. (14.A), agua; 1,  $90^{\circ}\text{C}$ ; 2,  $117^{\circ}\text{C}$ ; 3,  $138^{\circ}\text{C}$ ; y, 4,  $175^{\circ}\text{C}$ . (14.B), metanol; 1,  $69^{\circ}\text{C}$ ; 2,  $80^{\circ}\text{C}$ ; 3,  $105^{\circ}\text{C}$ ; 4,  $135^{\circ}\text{C}$ ; y, 5,  $160^{\circ}\text{C}$ .  $Q_1 = 3 \text{ mL min}^{-1}$ . Nebulizador, TN2.



**Figura 5.15.** Variación de  $B$  en función del diámetro de las gotas, para diferentes temperaturas y disolventes. (15.A), etanol; 1,  $73^{\circ}\text{C}$ ; 2,  $83^{\circ}\text{C}$ ; 3,  $113^{\circ}\text{C}$ ; 4,  $138^{\circ}\text{C}$ ; y, 5,  $155^{\circ}\text{C}$ . (15.B), *n*-butanol; 1,  $85^{\circ}\text{C}$ ; 2,  $98^{\circ}\text{C}$ ; 3,  $113^{\circ}\text{C}$ ; 4,  $137^{\circ}\text{C}$ ; y, 5,  $148^{\circ}\text{C}$ .  $Q_1 = 3 \text{ mL min}^{-1}$ . Nebulizador, TN2.



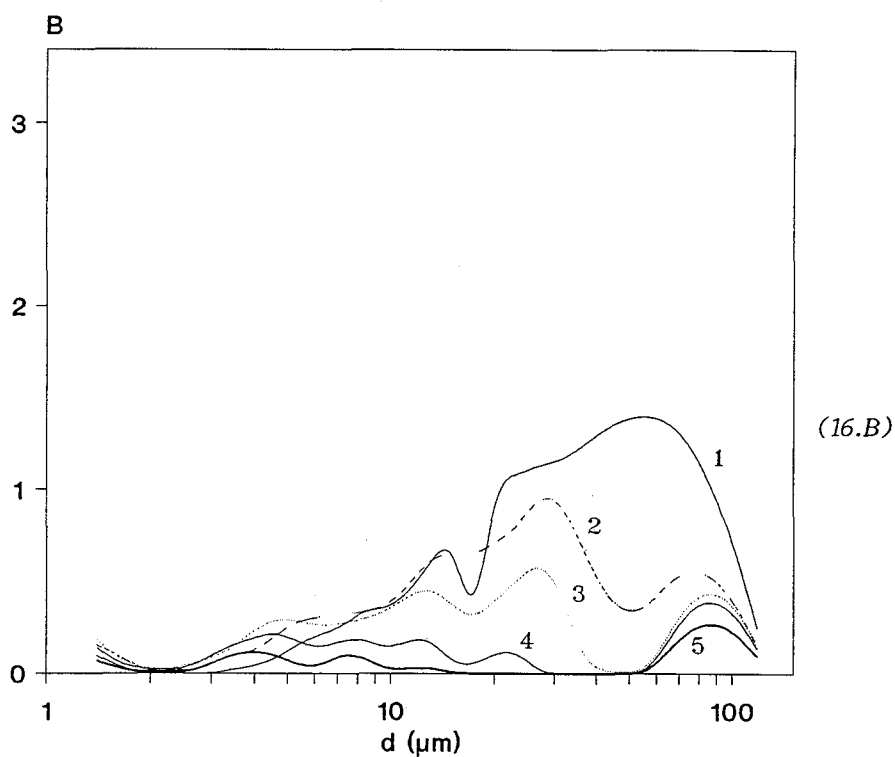
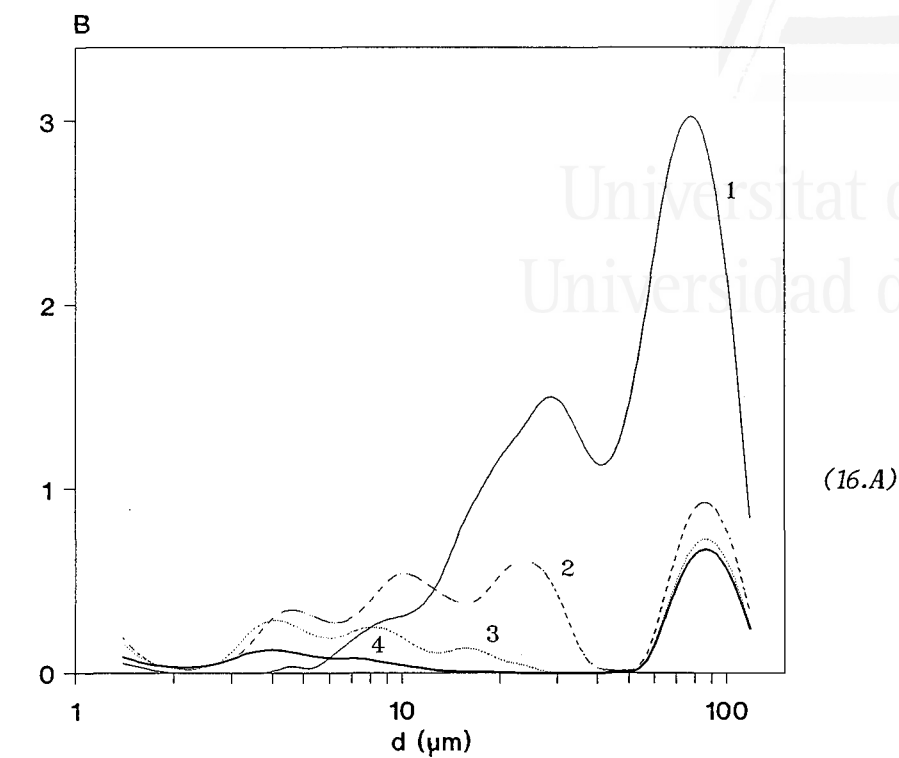


Figura 5.16. Variación de  $B$  en función del diámetro de las gotas, para diferentes temperaturas y disolventes. (16.A), MIBK; 1,  $85^{\circ}\text{C}$ ; 2,  $113^{\circ}\text{C}$ ; 3,  $125^{\circ}\text{C}$ ; y, 4,  $138^{\circ}\text{C}$ . (16.B), acetona; 1,  $60^{\circ}\text{C}$ ; 2,  $74^{\circ}\text{C}$ ; 3,  $84^{\circ}\text{C}$ ; 4,  $96^{\circ}\text{C}$ ; y, 5,  $112^{\circ}\text{C}$ .  $Q_1 = 3 \text{ mL min}^{-1}$ . Nebulizador, TN2.

las T estudiadas se observan gotas de diámetro mayor de 50  $\mu\text{m}$ . Este hecho coincide con que se trata de los disolventes más volátiles de todos los estudiados (Tabla 5.XII).

**Tabla 5.XII.** Volatilidad relativa ( $\alpha$ ) de los disolventes utilizados\*.

Disolvente	$\alpha$
Agua	0.08
Metanol	1.00
Etanol	0.69
1-Butanol	0.11
MIBK	0.49
Acetona	3.38

\*a 20 °C.

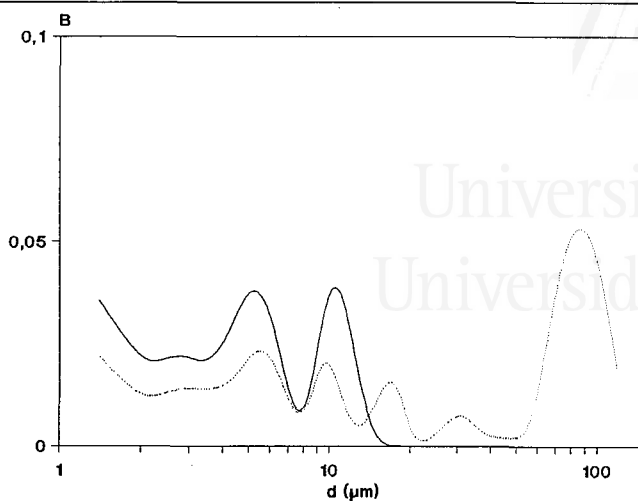
Una solución razonable que se podría adoptar con objeto de obtener DTG más acordes con el comportamiento observado visualmente, sería hacer uso de una posibilidad que nos ofrece el programa de cálculo del equipo de medida utilizado, y es la de eliminar las lecturas de energía recibidas en un determinado número de anillos del detector<sup>18,20</sup>. De este modo se pueden conseguir DTG corregidas que nos proporcionen parámetros que reflejen más fielmente la tendencia real observada al aumentar la temperatura de control. Inspeccionando las curvas de DTG mostradas anteriormente (Figuras 5.14 - 5.16), parece razonable corregir las DTG obtenidas con agua y etanol a  $T \geq 138$  °C y con n-butanol a  $T \geq 113$  °C. Con MIBK, resulta difícil elegir unas condiciones de T a partir de las cuales eliminar las lecturas obtenidas en los anillos más internos del detector, ya que para todas las condiciones de T estudiadas se observa la presencia de gotas gruesas.

Corrigiendo las lecturas obtenidas en los cinco anillos más internos del detector, en los casos anteriormente citados, obtenemos los resultados que se muestran en la Tabla 5.XIII y Figura 5.17.

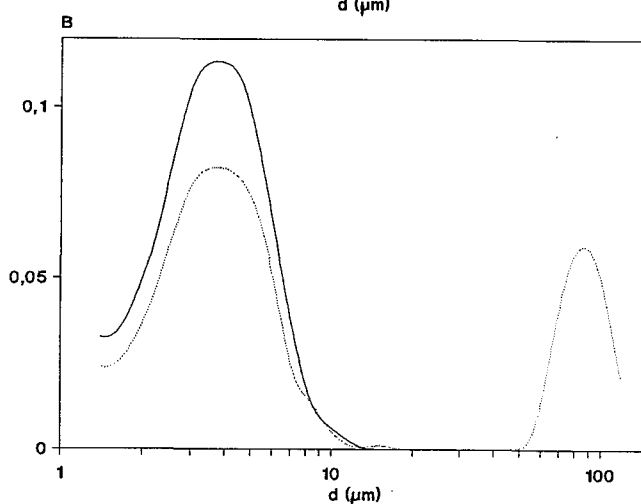
Si comparamos los resultados de la Tabla 5.XIII, con los mostrados en la Tabla 5.XI, observamos como el efecto de eliminar las lecturas de estos anillos del detector, se traduce en un aumento importante en la finura de las DTG obtenidas en esas mismas condiciones. Si nos fijamos en el valor del  $D_{50}$  obtenido con agua a 185 °C y con un  $Q_1$  de 3 mL min<sup>-1</sup> (Tabla 5.XIII), obtenemos un valor de 1.5 μm frente a 5.3 μm que se obtenían teniendo en cuenta todas las lecturas de energía (Tabla 5.XI). Lo mismo ocurre a 2 mL min<sup>-1</sup> y 183 °C, donde pasamos de un  $D_{50}$  de 9.6 μm a 4.7 μm corrigiendo las lecturas del detector. A pesar de que a T elevadas se sigue obteniendo un máximo en los parámetros de finura de la DTG del aerosol generado, éste no es tan acusado como cuando se tenían en cuenta las lecturas de todos los anillos del detector: por ejemplo, a 3 mL min<sup>-1</sup>, los valores de  $V_{1.2}$

**Tabla 5.XIII.** *Parámetros de las DTG corregidas eliminando las lecturas de los cinco anillos más internos del detector, para agua a diferentes temperaturas de control. Disolvente, agua. Nebulizador, TN2.*

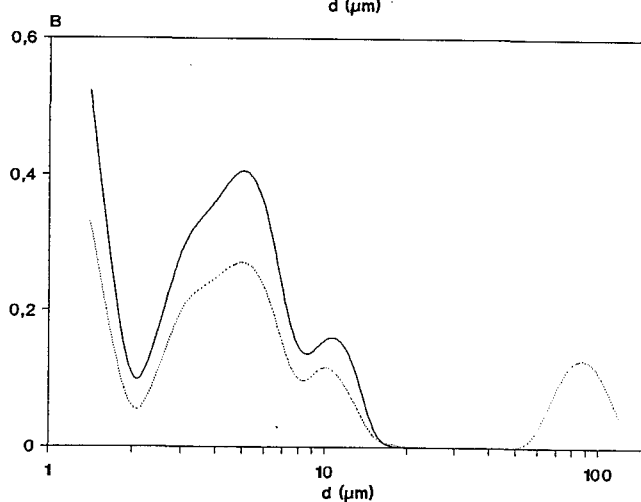
$Q_1$	T (°C)	$D_{50}$ (μm)	$V_{1.2}$ (%)	Span	ASE (m <sup>2</sup> cm <sup>-3</sup> )
3	175	1.4	45.9	6.6	5.4642
	185	1.5	42.4	5.6	5.2130
2	165	4.6	21.0	2.3	3.2749
	183	4.7	15.9	1.9	2.9296



(17.A)



(17.B)



(17.C)

Figura 5.17. Representaciones de  $B$  en función del diámetro de las gotas sin eliminar las lecturas de energía de los cinco anillos más internos del detector (—), y representaciones corregidas eliminando estas lecturas (---). (17.A), agua;  $T$ , 185 °C. (17.B), etanol;  $T$ , 147 °C. (17.C),  $n$ -butanol;  $T$ , 137 °C.  $Q_1 = 3 \text{ mL min}^{-1}$ . Nebulizador, TN2.

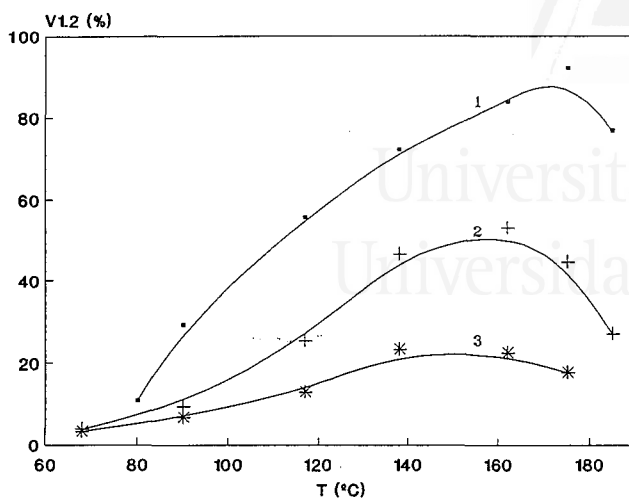
obtenidos sin corregir las lecturas de los anillos más internos del detector, pasan del 53.1% a 162 °C al 27.1% a 185 °C; corrigiendo las lecturas de energía de estos anillos pasa a ser a 185 °C del 42.4%.

Un último aspecto que cabría destacar de las Figuras 5.14 - 5.16, es que las curvas de DTG de los aerosoles generados mediante nebulización térmica son claramente de tipo multimodal<sup>11</sup>, tanto más cuanto mayor es la temperatura de control utilizada para la nebulización. Este hecho determina que las curvas de DTG obtenidas sean difícilmente ajustables a ninguno de los modelos habitualmente utilizados para describir una distribución (normal, log-normal, Rosin-Rammler, etc.), lo cual verifica la adecuada elección del algoritmo de cálculo utilizado en este estudio (no ajustado a ningún modelo de distribución).

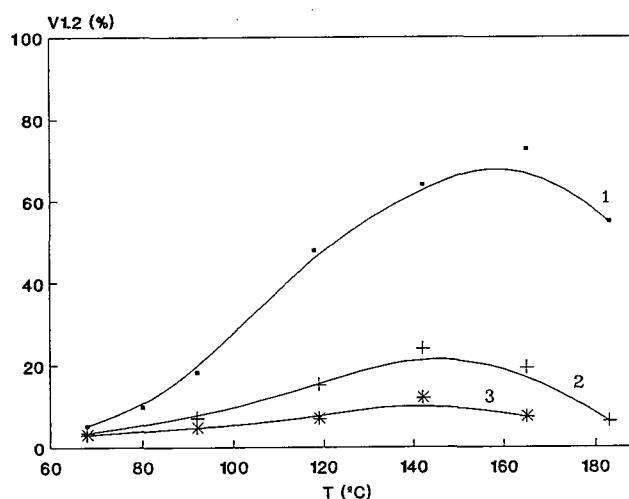
#### *EFEECTO DEL DIAMETRO INTERNO DEL CAPILAR.*

El efecto del diámetro interno del capilar se puede observar en la Figura 5.18, donde se muestra la variación del  $V_{1.2}$  en función de la temperatura de control, para los tres termonebulizadores y  $Q_1$  estudiados, utilizando agua como disolvente. Como se aprecia en esta figura, para cualquier valor dado de  $T$ , es decir, para cualquier valor de  $F_v$ ,  $V_{1.2}$  es mayor cuanto menor es el diámetro interno del termonebulizador utilizado. Este hecho es una prueba del aumento en la finura del aerosol primario a medida que disminuye la sección de salida del termonebulizador<sup>21</sup>.

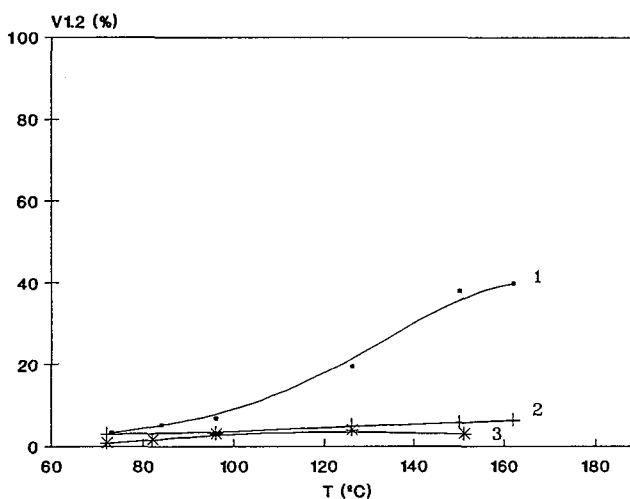
Tal como se muestra en la Figura 5.18, este mismo efecto se ha observado para todos los  $Q_1$  estudiados. Cabe destacar, comparando los resultados obtenidos para los tres valores de  $Q_1$ , el hecho de que, para una  $T$  dada, la disminución en el diámetro interno produce aumentos en  $V_{1.2}$  tanto más importantes cuanto menor es  $Q_1$ . En efecto, la relación entre los valores de  $V_{1.2}$  obtenidos con diferentes termonebulizadores,



(18.A)



(18.B)



(18.C)

Figura 5.18. Variación de  $V_{1.2}$  con la temperatura de control del termonebulizador,  $T$ , para los tres termonebulizadores y  $Q_1$  estudiados. 1, TN1; 2, TN2; y, 3, TN3. (18.A),  $Q_1 = 3 \text{ mL min}^{-1}$ ; (18.B),  $Q_1 = 2 \text{ mL min}^{-1}$ ; y, (18.C),  $Q_1 = 1 \text{ mL min}^{-1}$ . Disolvente, agua.

sigue el siguiente orden:

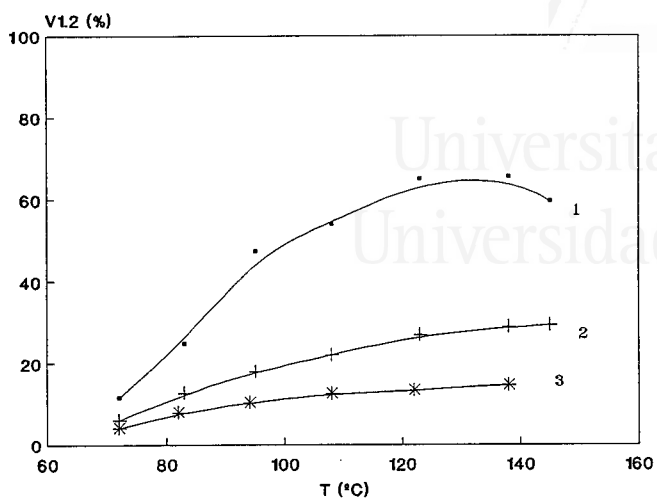
$$\left( \frac{(V_{1.2})_{TN1}}{(V_{1.2})_{TN3}} \right)_{1\text{mL/min}} > \left( \frac{(V_{1.2})_{TN1}}{(V_{1.2})_{TN3}} \right)_{2\text{mL/min}} > \left( \frac{(V_{1.2})_{TN1}}{(V_{1.2})_{TN3}} \right)_{3\text{mL/min}}$$

Esta relación se observa de una forma tanto más importante cuanto mayor es la temperatura de control considerada.

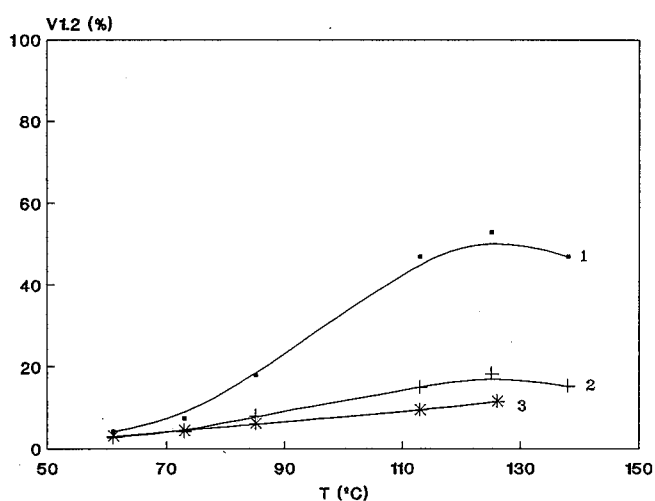
Al igual que ocurre para el agua, la reducción del tamaño medio de la DTG al disminuir la sección del capilar se ha observado para todos los disolventes estudiados (Figuras 5.19 y 5.20).

Este efecto se debe a que para un disolvente,  $Q_1$  y temperatura de control dados, es decir un valor constante de  $F_v$ , cuanto menor sea el diámetro interno del capilar: (i) menor será la sección de salida del gas ( $A_g$ ) y, por tanto, se dispondrá de una mayor energía cinética para la creación de superficie dando lugar, por tanto, a aerosoles más finos<sup>1,3,14,22,23</sup>; y, (ii) menor será el diámetro de la vena líquida, lo cual se traduce en una mayor diferencia entre las velocidades de las corrientes líquida y gaseosa. Este hecho dará lugar a una mayor interacción entre ambas corrientes, favoreciendo por tanto la generación de aerosoles más finos<sup>24</sup>.

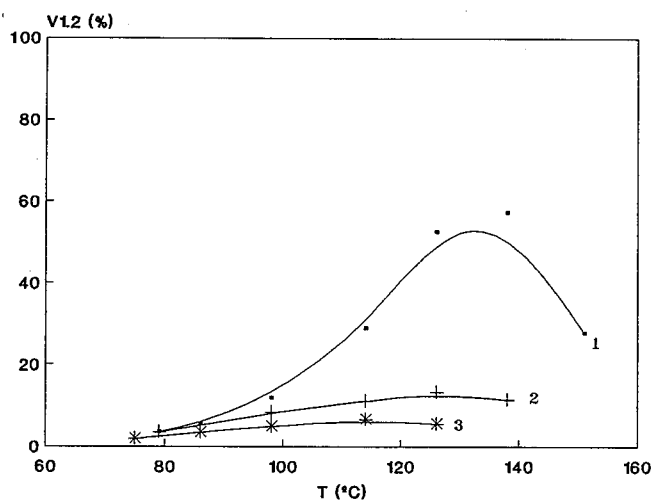
Para apoyar la interpretación anterior podemos observar los resultados que se muestran en la Figura 5.21, donde se representa la variación de la presión aplicada por la bomba de HPLC,  $P$ , al modificar tanto la temperatura de control como  $Q_1$ , utilizando agua como disolvente. En dicha figura se observa que para todos los TN y  $Q_1$  estudiados, un aumento en  $T$  conduce a un aumento en la presión que necesita aplicar la bomba. Para un  $Q_1$  y  $T$  dados,  $P$  aumenta al disminuir la sección de salida del capilar. Finalmente, para un mismo termonebulizador y temperatura de control, cuanto mayor es  $Q_1$



(19.A)



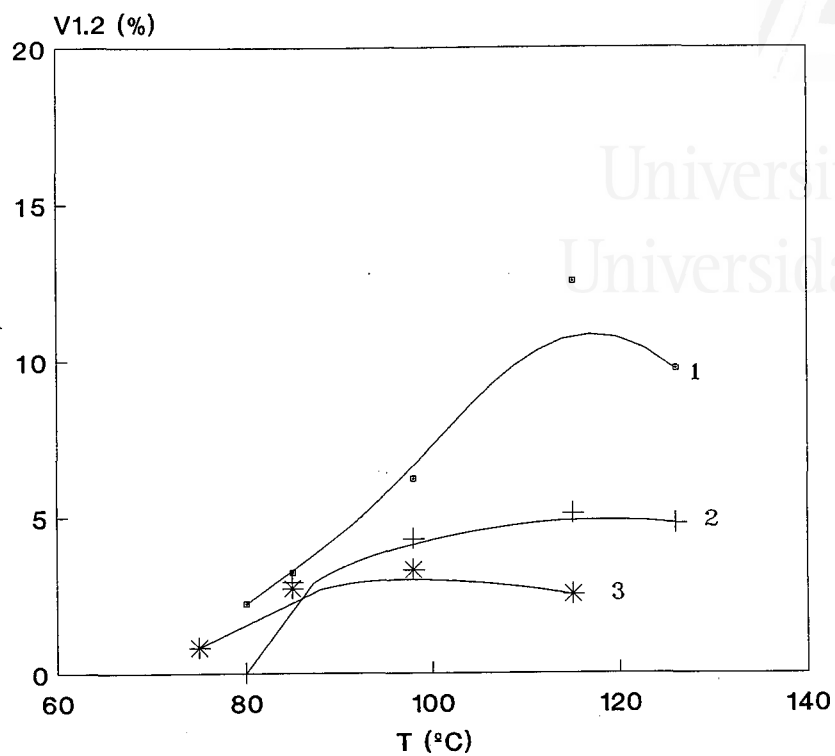
(19.B)



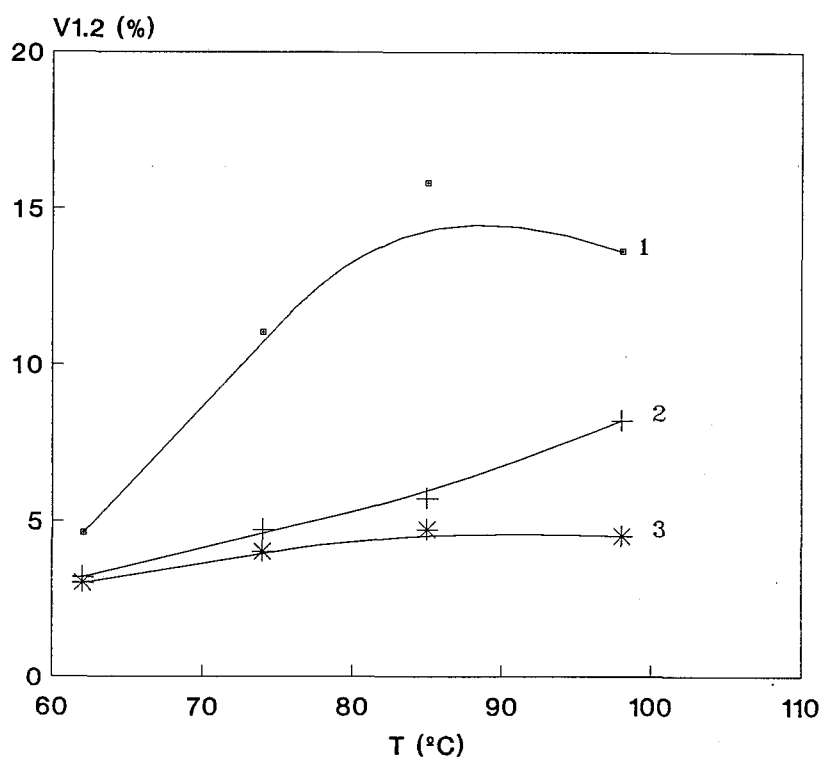
(19.C)

Figura 5.19. Variación de  $V_{1.2}$  con la temperatura de control,  $T$ , para los tres termonebulizadores estudiados. 1, TN1; 2, TN2; 3, TN3. (19.A), metanol; (19.B), etanol; (19.C), n-butanol.  $Q_1 = 2 \text{ mL min}^{-1}$ .



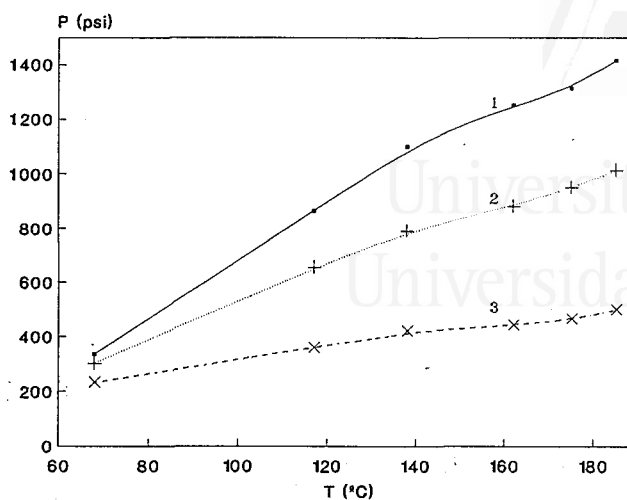


(20.A)

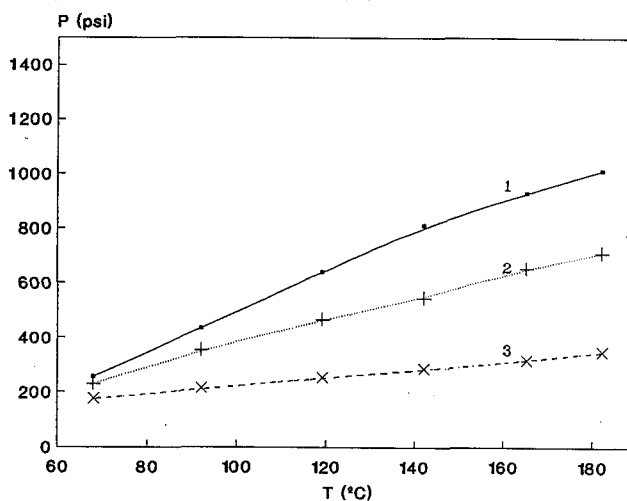


(20.B)

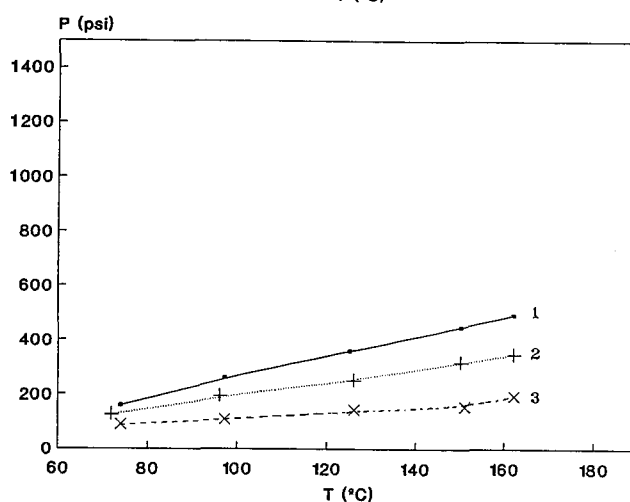
Figura 5.20. Variación de  $V_{1.2}$  con la temperatura de control,  $T$ , para los tres termonebulizadores estudiados. 1, TN1; 2, TN2; 3, TN3. (20.A), MIBK; (20.B), acetona.  $Q_1 = 2 \text{ mL min}^{-1}$ .



(21.A)



(21.B)



(21.C)

Figura 5.21. Variación de la presión ( $P$ ) aplicada por la bomba de HPLC en función la temperatura de control y de  $Q_1$ . 1, TN1; 2, TN2; 3, TN3. (21.A),  $3 \text{ mL min}^{-1}$ ; (21.B),  $2 \text{ mL min}^{-1}$ ; (21.C),  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . Disolvente, agua.

mayor es la presión aplicada. Cuanto mayor es  $P$ , mayor es la cantidad de energía cinética disponible para la generación de superficie y, por tanto, más finos los aerosoles obtenidos.

El hecho comentado anteriormente, de que la disminución del diámetro interno del capilar produzca, para cualquier  $T$  dada, aumentos de  $V_{1,2}$  tanto más importantes cuanto menor es  $Q_1$ , se entiende si tenemos en cuenta que una disminución en la sección de salida del gas ( $A_g$ ), es decir un aumento en la energía cinética del gas nebulizador, debe tener tanta más influencia sobre las características del aerosol generado cuanto menor sea la cantidad de gas disponible ( $Q_g$ ). Como se ha estudiado anteriormente, para un mismo disolvente y una misma  $T$ ,  $F_v$  puede considerarse independiente de  $Q_1$ . No obstante, hablando en términos absolutos, la cantidad de disolvente evaporado es, para un mismo valor de  $F_v$ , tanto menor cuanto menor es el caudal de aporte de disolución. Como consecuencia de ello, el efecto de la reducción en  $A_g$  es relativamente más importante a  $Q_1$  bajos.

#### **EFECTO DE LA NATURALEZA DEL DISOLVENTE.**

Para estudiar el efecto de la naturaleza del disolvente sobre la DTG del aerosol primario generado térmicamente hay que tener en cuenta no sólo las propiedades termodinámicas del disolvente (Tabla 5.VIII) que determinan, como ya se estudió en la sección 5.2.1, la fracción de disolvente evaporada en el interior del termonebulizador a cada temperatura de control, sino también otras propiedades físicas de los mismos que indiquen la facilidad de la vena líquida para ser rota al interaccionar con la corriente gaseosa y generar el aerosol (apartado 2.2).

Tal como se estudió en el apartado 5.1, en nebulización neumática, las propiedades físicas del disolvente que afectan de una

forma más importante a las características del aerosol primario son, entre otras (apartado 2.2), la tensión superficial y la viscosidad del disolvente. Dado que el mecanismo de nebulización térmica puede ser considerado como de tipo neumático<sup>11</sup> (apartado 2.1.2), parece razonable esperar que estas propiedades físicas del disolvente afecten también del mismo modo a las características de los aerosoles generados térmicamente.

En la Tabla 5.XIV se muestran las propiedades físicas más relevantes de cada uno de los disolventes empleados en la presente investigación.

**Tabla 5.XIV.** *Propiedades físicas de los disolventes estudiados<sup>(a)</sup>.*

Disolvente	$\sigma \times 10^3$ (N m <sup>-1</sup> )	$\eta \times 10^3$ (N s m <sup>-2</sup> )	M <sup>(b)</sup> (g/mol)	F.E. <sup>(c)</sup>
Agua	70.4	1.00	18	1700
Metanol	22.7	0.60	32	693
Etanol	21.4	1.13	46	502
n-Butanol	22.8	2.38	74	350
MIBK	21.0	1.16	100	256
Acetona	21.5	0.29	58	368

(a) a 20 °C.

(b) M es el peso molecular del disolvente

(c) F.E. es el denominado factor de expansión del disolvente, definido como el volumen de gas generado por unidad de volumen líquido evaporado a la temperatura de ebullición del disolvente.

Para llevar a cabo este estudio acerca de la naturaleza del disolvente, se ha escogido como variable en lugar de la temperatura de control del termonebulizador, como se ha hecho hasta ahora, otra relacionada con la primera que es la fracción de disolvente evaporado. La razón de esta elección reside en el hecho de que cuando se trata de comparar disolventes de diferente naturaleza, las representaciones frente a  $T$  pueden dar lugar a interpretaciones erróneas en las gráficas, además de aportar escasa información. Esto es debido al hecho de que cada disolvente comienza y finaliza la nebulización a  $T$  diferentes, lo cual implica que cada disolvente necesita una temperatura diferente para alcanzar un determinado grado de evaporación (apartado 5.2.1.). Además, la utilización de  $F_v$  como variable nos permite, para un mismo  $Q_1$ , comparar comportamientos entre disolventes en las mismas condiciones de cantidad de disolvente evaporado y por tanto, de cantidad de líquido nebulizado.

Tal como se ha estudiado anteriormente (apartado 5.1), en nebulización neumática la propiedad física del disolvente que de una forma más importante determina las características del aerosol primario, es su tensión superficial<sup>3,8,25</sup> (apartado 2.2). Cuanto menor sea el valor de esta propiedad más fácilmente tendrá lugar la ruptura de la vena líquida y, por tanto, más fino será el aerosol generado<sup>1,4</sup>. En principio cabe pensar, comparando la nebulización térmica con la de tipo neumático, que la tensión superficial jugará también un papel muy importante durante el proceso de generación térmica de aerosoles.

Para estudiar el efecto de la *tensión superficial* del disolvente sobre las características del aerosol primario generado durante el proceso de nebulización térmica, se han elegido dos disolventes, agua y etanol, con valores muy diferentes de tensión superficial y similares valores de viscosidad (Tabla 5.XIV).

En la Figura 5.22 se muestra el efecto de  $F_v$  sobre el  $D_{50}$  del aerosol primario para los dos disolventes anteriormente citados y el MIBK.

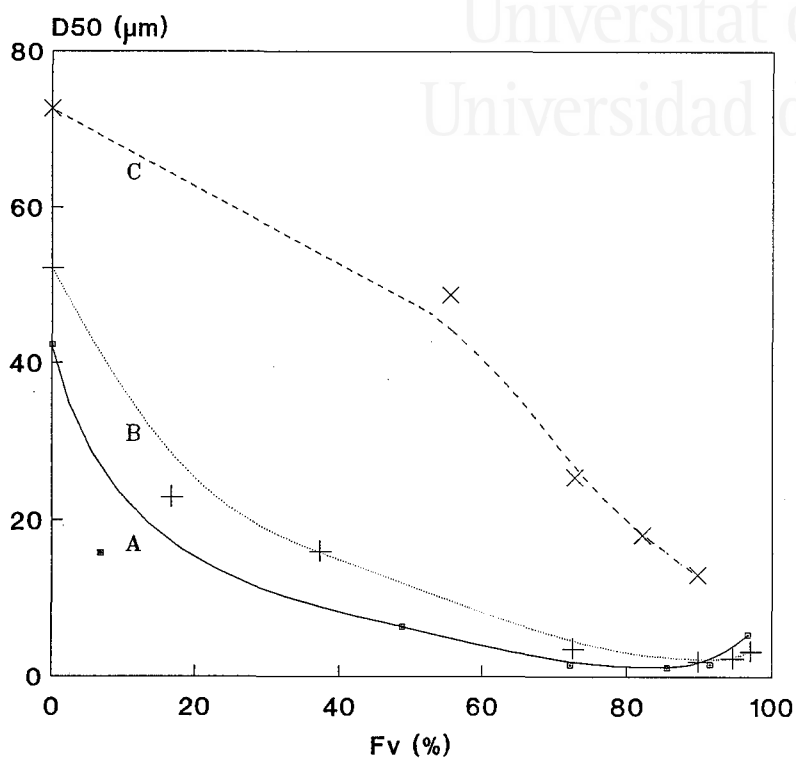


Figura 5.22. Variación del  $D_{50}$  con  $F_v$ . A, agua; B, etanol y, C, MIBK.  $Q_1$ ,  $3 \text{ mL min}^{-1}$ . Nebulizador, TN2.

Como se puede observar en esta figura, los valores del  $D_{50}$  obtenidos utilizando como disolvente agua son siempre menores que los obtenidos con etanol, para cualquier valor de  $F_v$ . Cabe destacar el hecho de que las diferencias observadas entre los valores del  $D_{50}$  obtenidos con ambos disolventes, son menores cuanto mayor es  $F_v$ . Mientras que a valores bajos de  $F_v$ , los  $D_{50}$  obtenidos para el agua se encuentran muy por debajo de los obtenidos para etanol, a valores de  $F_v$  altos se alcanzan valores del  $D_{50}$  más próximos entre sí, aunque siempre más bajos para el agua (para este disolvente a  $F_v = 86\%$ ,  $D_{50} = 1.1 \mu\text{m}$ ; para etanol a una  $F_v = 89.9\%$ ,  $D_{50} = 1.9 \mu\text{m}$ ).

Estos resultados se muestran claramente en contra del

comportamiento previsto, en comparación con el observado en nebulización neumática<sup>8</sup>, en función de la tensión superficial del disolvente. En efecto, para el agua, que es el disolvente de mayor tensión superficial se obtienen DTG más finas (menores valores del  $D_{50}$ ) que para el etanol, el cual posee una tensión superficial mucho menor (3.3 veces menor).

Para justificar este hecho hay que considerar el valor del que se ha denominado "*Factor de Expansión*" del disolvente (F.E.) y que hemos definido como el volumen de gas generado por unidad de volumen líquido evaporado a la temperatura de ebullición de cada disolvente. Dado que en nebulización térmica el gas nebulizador proviene de la evaporación del propio disolvente, a diferencia de lo que ocurre en nebulización neumática donde esta variable se controla de forma independiente, el valor de esta propiedad resulta de suma importancia ya que, cada disolvente genera por unidad de volumen líquido evaporado, un volumen gaseoso muy diferente. Estos distintos valores de F.E. (Tabla 5.XIV) implican, para cada disolvente a un  $Q_1$  y  $F_v$  dados, caudales volumétricos de gas nebulizador muy diferentes para cada uno de los disolventes estudiados.

La notable importancia que en nebulización térmica tiene el factor de expansión sobre las características del aerosol generado en la etapa de nebulización queda patente si comparamos los resultados de  $D_{50}$  obtenidos con etanol y MIBK (Figura 5.22). Estos dos disolventes poseen propiedades físicas similares (Tabla 5.XIV) y diferentes valores del F.E. ( $F.E._{\text{etanol}} = 1.96 F.E._{\text{MIBK}}$ ). Como se puede observar en la Figura 5.22, para un  $F_v$  dado, el disolvente de menor F.E., MIBK, proporciona valores mucho mayores del  $D_{50}$ , es decir DTG del aerosol primario mucho más gruesas. Este hecho lo demuestran además los valores de  $V_{1,2}$  y ASE obtenidos para cada uno de estos disolventes (Tabla 5.XV).

El factor de expansión del disolvente explicaría que, a pesar de la gran diferencia existente entre los valores de tensión superficial del agua y del etanol (unas 3.3 veces menor que la del

**Tabla 5.XV.** *Parámetros de la DTG obtenidos con diferentes disolventes y  $F_v \cdot Q_1 = 3 \text{ mL min}^{-1}$ .*

Disolvente	$F_v$ (%)	$V_{1,2}$ (%)	Span	ASE ( $\text{m}^2 \text{ cm}^{-3}$ )
metanol	0.0	3.6	1.9	0.5785
	21.9	6.9	2.5	1.2094
	37.7	12.3	2.5	1.8947
	67.1	37.4	5.4	4.3781
	84.9	55.0	3.9	6.2991
	89.4	57.1	3.7	6.4982
	96.7	57.1	3.7	6.5191
etanol	0.0	2.9	1.4	0.4478
	16.7	4.7	2.4	0.8531
	37.3	7.8	2.7	1.4117
	72.6	26.1	4.1	3.6352
	89.9	44.4	3.1	5.2812
	94.6	40.8	31.4	4.8684
	97.1	32.3	27.2	3.9309
n-butanol	0.0	2.3	1.1	0.3629
	2.6	4.2	2.4	0.7455
	29.3	8.4	3.3	1.3822
	47.3	14.6	3.5	2.1965
	79.9	27.1	19.4	3.8934
	90.4	22.0	23.8	3.3216
MIBK	0.0	0.1	0.6	0.1155
	55.4	2.7	1.6	0.4661
	72.8	4.4	3.2	0.8029
	82.0	6.3	4.8	1.1578
	89.7	9.2	7.1	1.5670
	92.8	6.3	1.4	1.1361
acetona	0.0	3.4	2.1	0.6199
	37.2	5.3	3.3	0.9699
	60.6	8.0	5.8	1.4046
	78.4	11.5	9.7	1.8805
	88.8	13.1	10.2	1.9811



primer disolvente) con ambos disolventes se obtengan en determinadas condiciones, aerosoles con valores próximos del  $D_{50}$  de la distribución, e incluso menores para el agua, ya que este último es el disolvente que mayor F.E. posee de todos los estudiados ( $F.E._{\text{agua}} = 3.4 F.E._{\text{etanol}}$ ). A valores de  $F_v$  bajos, las diferencias existentes entre las características de las DTG obtenidas para ambos disolventes se entienden si se tiene en cuenta que en estas condiciones la fracción de disolvente en forma líquida a nebulizar es mucho mayor que a valores elevados de  $F_v$  y, por tanto, se necesita un mayor caudal de gas nebulizador para generar correctamente un aerosol ( $Q_g$  crítico). Este  $Q_g$  crítico se alcanzará con agua a menores valores de  $F_v$  que con etanol, ya que el agua proporciona, debido a su mayor valor de F.E., una mayor cantidad de gas que el etanol. Debido a este mismo hecho, los aerosoles generados con agua son mucho más finos que los obtenidos con etanol en estas condiciones. A valores altos de  $F_v$ , la cantidad de disolvente líquido a nebulizar es muy pequeña y, por tanto, la diferencia entre los caudales de gas nebulizador existente entre ambos disolventes ya no es tan crítica, lo cual da lugar a diferencias mucho menos importantes entre las DTG obtenidas en estas condiciones para ambos disolventes (Figura 5.22 y Tabla 5.XV). Además, conviene resaltar que la mediana en volumen de un aerosol disminuye de forma asintótica al aumentar el caudal de gas nebulizador hasta alcanzar un determinado valor, a partir del cual cambios importantes en  $Q_g$  producen cambios insignificantes en el diámetro de la distribución<sup>16</sup>.

Otro factor que convendría considerar a lo largo de toda esta discusión es la *naturaleza del gas nebulizador*. Dado que en nebulización térmica el gas nebulizador procede del propio disolvente al evaporarse, la naturaleza de dicho gas es diferente en función del disolvente estudiado. Tal como se ha comprobado en nebulización neumática<sup>4,26</sup>, para un mismo caudal de gas nebulizador, la energía cinética disponible para la generación de superficie, depende de la naturaleza del gas empleado. Cuanto mayor sea el peso molecular del gas

nebulizador, mayor será su energía cinética y, por tanto, más fino será el aerosol así generado.

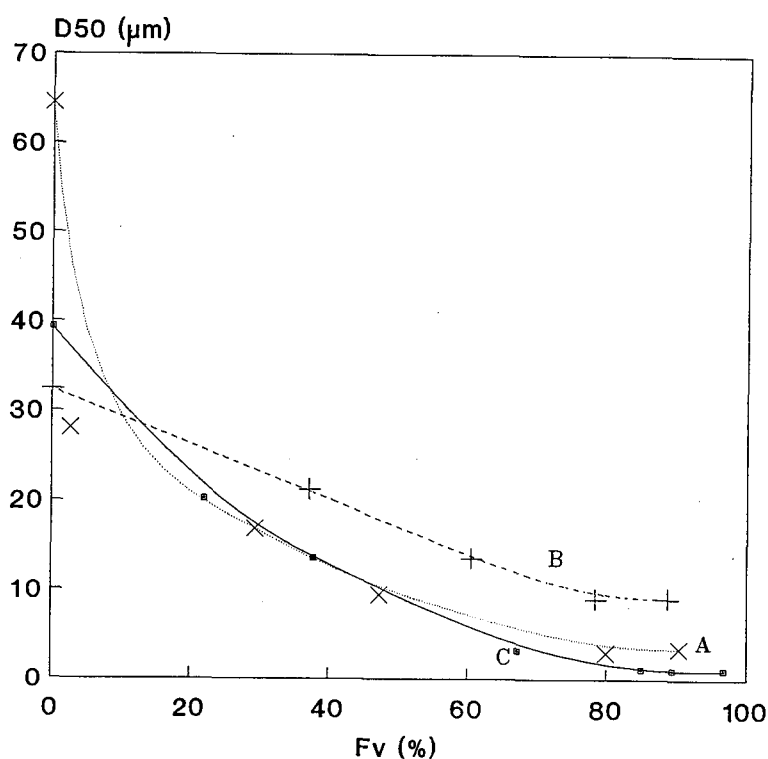
Comparando agua y etanol cuyos pesos moleculares son de 18 y 46, respectivamente (Tabla 5.XIV), parece claro que este factor puede contribuir de forma apreciable a que, en determinadas condiciones, con estos disolventes se obtengan aerosoles con diferencias en los valores del  $D_{50}$  menores de lo que cabría esperar en función únicamente de sus F.E.

Los resultados mostrados hasta el momento indican claramente que la propiedad física determinante de las características del aerosol generado durante el proceso de nebulización térmica es, para una misma  $F_v$  y un  $Q_1$  dado, el denominado factor de expansión del disolvente, ya que éste será el que determine el caudal volumétrico de gas de nebulización generado. La tensión superficial del disolvente tiene un efecto secundario sobre las características de dicho aerosol y, presumiblemente, sólo se observaría de un modo notable cuando se trataran de comparar dos disolventes con valores similares de F.E y tensiones superficiales muy diferentes. En estas condiciones, el efecto de la tensión superficial del disolvente sobre las características de la DTG del aerosol primario debería observarse de una forma mucho más importante en las condiciones en las cuales la cantidad de disolvente a nebulizar sea todavía grande, es decir a valores bajos de  $F_v$ .

La siguiente propiedad física en orden de importancia, al menos en nebulización neumática, que debe determinar las características del aerosol primario es la *viscosidad* del disolvente<sup>3,5,8,16</sup>. Al aumentar la viscosidad del disolvente aumenta la capacidad de éste para amortiguar las oscilaciones (inestabilidades) que, debido al efecto de la corriente gaseosa, aparecen sobre la superficie de la vena líquida durante el proceso de nebulización. Este efecto amortiguador da lugar a un alargamiento de la vena líquida previo a la formación de gotas<sup>3</sup>, lo

cual produce un aumento en el tamaño medio de las gotas del aerosol.

Para estudiar el efecto de la viscosidad del disolvente sobre las características de los aerosoles generados térmicamente se han elegido dos disolventes, n-butanol y acetona, con diferentes valores de viscosidad y similares F.E. y tensión superficial (Tabla 5.XIV). A priori, es de esperar que tal como ocurría en nebulización neumática, el disolvente de menor viscosidad (en este caso la acetona) sea el que proporcione una distribución de tamaños de gota más fina. Sin embargo, y tal como se puede observar en la Figura 5.23, de los dos disolventes empleados para este estudio, el n-Butanol proporciona menores valores



**Figura 5.23.** Variación del  $D_{50}$  con la fracción de disolvente evaporado,  $F_v$ . A, 1-butanol; B, acetona; C, metanol.  $Q_1$ ,  $3 \text{ mL min}^{-1}$ . Nebulizador, TN2.

del  $D_{50}$  que la acetona, a pesar de que posee una viscosidad 8.2 veces mayor. El resto de los parámetros de la DTG (Tabla 5.XIV), también indican claramente distribuciones más finas para este alcohol. Los valores de Span de las DTG obtenidas con cada uno de estos disolventes son, para cualquier  $F_v$ , mayores (Tabla 5.XIV) para n-butanol que para acetona. Esto es lógico si tenemos en cuenta que los  $D_{50}$  (denominador en la expresión del Span) obtenidos para el n-butanol son siempre menores que los obtenidos para acetona.

Para explicar estos resultados, debemos considerar los siguientes factores: (i) el mayor peso molecular del n-butanol, 2.47 veces mayor que la acetona (Tabla 5.XIV); (ii) la mayor presión aplicada por la bomba de HPLC al trabajar con n-butanol con respecto a la aplicada cuando el disolvente utilizado es la acetona. Este hecho se debe a que cuanto mayor es la viscosidad del disolvente, mayor es la presión que debe aplicar la bomba para mantener constante  $Q_1$ . Dado que ambos disolventes tienen valores similares de F.E., para una  $F_v$  dada, ambos factores se traducen en un aumento de la energía cinética del gas de nebulización cuando el disolvente empleado es n-butanol; y, (iii) la elevada volatilidad relativa<sup>4</sup> de la acetona (Tabla 5.XII) puede conducir a la obtención de DTG más gruesas<sup>19,20</sup> que las previstas en función únicamente de sus propiedades físicas.

Los resultados que acabamos de discutir indican claramente que la viscosidad del disolvente no influye sobre el mecanismo microscópico de generación térmica de aerosoles. El único efecto apreciable de la viscosidad del disolvente aparece sobre la presión aplicada por la bomba de HPLC. En igualdad de condiciones ( $F_v$ ,  $Q_1$  y F.E. dados), cuanto mayor es la viscosidad del disolvente mayor es  $P$  y, por tanto, más finos serán los aerosoles primarios obtenidos.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

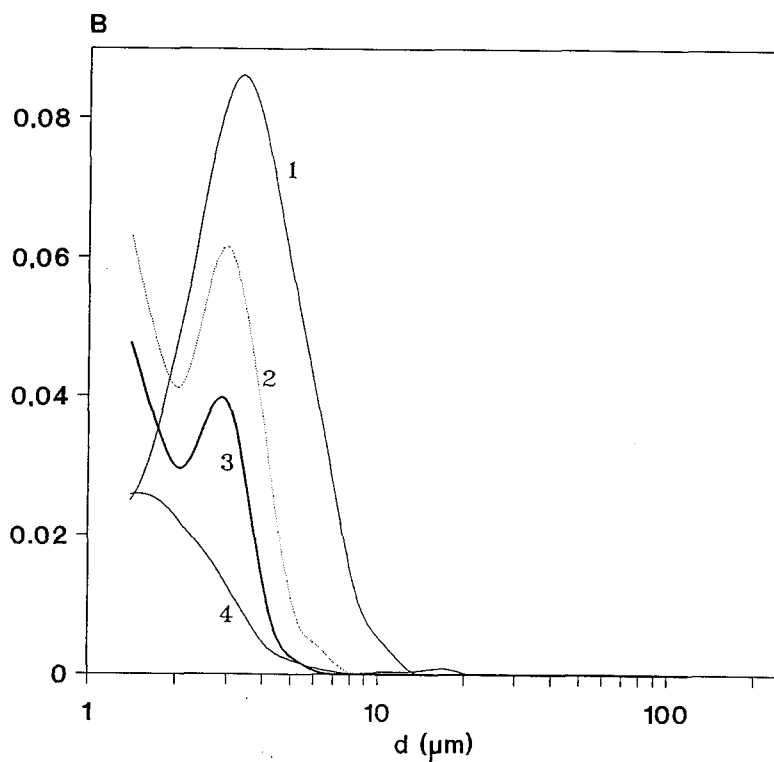
#### 5.2.2.2.- AEROSOL TERCIARIO.

Las características del aerosol terciario van a depender, entre otros factores, de la naturaleza y características del aerosol primario así como del diseño y dimensiones de la cámara de nebulización, a través de su diámetro de corte.

#### *EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CONTROL Y DEL CAUDAL DE APORTE DE DISOLUCION.*

En la Figura 5.24 se muestran las curvas de DTG del aerosol terciario utilizando agua como disolvente a  $Q_1$  constante y diferentes temperaturas de control. Como se puede observar en esta figura, a medida que aumenta  $T$  se produce, como era de esperar en función de los resultados obtenidos para los aerosoles primarios (Figuras 5.14 - 5.16), una disminución en el área encerrada bajo las curvas de DTG, debido a la disminución en CV. Este hecho indica una disminución en la cantidad de aerosol que alcanza el atomizador. Por otro lado, al igual que ocurre con los aerosoles primarios (Figura 5.13), a medida que aumenta  $T$ , se obtienen aerosoles terciarios cada vez más finos. En ningún caso se observan gotas de diámetro mayor de  $20 \mu\text{m}$  ( $d_c \approx 20 \mu\text{m}$ ). A la temperatura más baja ( $79^\circ\text{C}$ ) se obtiene un máximo para un diámetro de aproximadamente  $3 - 4 \mu\text{m}$ , que a medida que aumenta  $T$  se va suavizando ya que cada vez hay más cantidad de gotas finas, por debajo de  $1.2 \mu\text{m}$ . Las diferencias en tamaño de gota que se observan entre estas curvas son menores que las observadas, en idénticas condiciones, en los aerosoles primarios<sup>1</sup>. Así por ejemplo, para agua a  $3 \text{ mL min}^{-1}$ , al pasar de un  $F_v \approx 7\%$  a un  $F_v \approx 72\%$ , para los aerosoles primarios, los valores de  $V_{1.2}$  pasan de ser del  $9.4\%$  al  $46.6\%$ , y los del  $D_{50}$  pasan de ser  $15.7 \mu\text{m}$  a  $1.4 \mu\text{m}$ ; para los aerosoles terciarios, en estas mismas

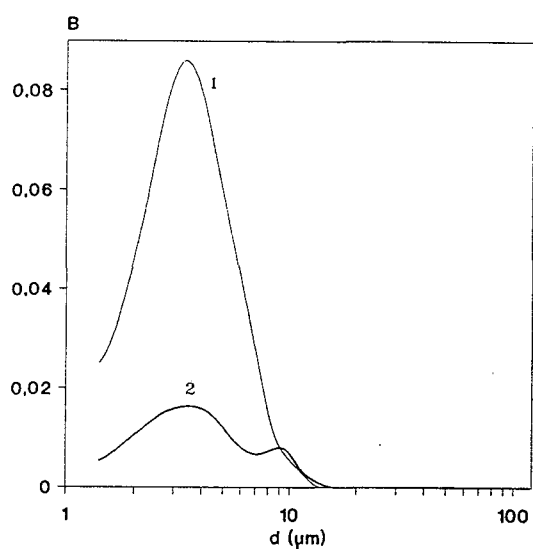
condiciones de  $F_v$ , los  $V_{1.2}$  son de 48.2% y 60.7%, respectivamente, y los valores del  $D_{50}$  obtenidos son de 1.3  $\mu\text{m}$  para  $F_v \approx 7\%$ , y de 1.0  $\mu\text{m}$  para  $F_v \approx 72\%$ . Este hecho es debido a que las características del aerosol terciario dependen fuertemente del diseño y dimensiones de la cámara de nebulización, la cual determina el diámetro de corte resultante. Por otro lado hay que tener en cuenta que la evaporación del disolvente durante el trayecto hacia la célula de atomización es muy importante, dando como resultado DTG más finas.



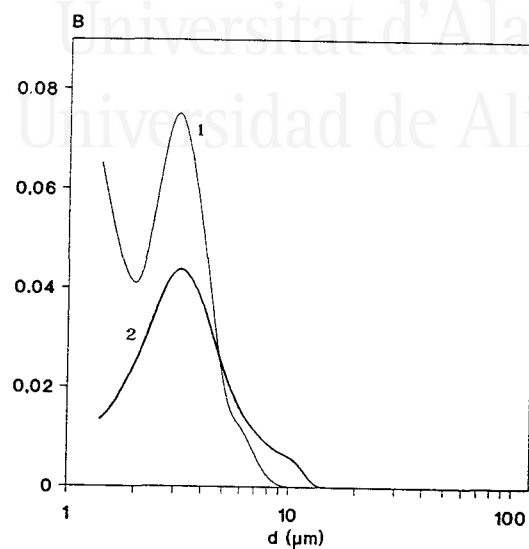
**Figura 5.24.** Variación de  $B$  en función del diámetro de las gotas del aerosol terciario para diferentes temperaturas de control. 1, 79°C; 2, 102°C; 3, 125°C; 4, 148°C. Disolvente, agua.  $Q_1 = 3 \text{ mL min}^{-1}$ . Nebulizador, TN2.

El efecto de  $Q_1$  sobre las características del aerosol terciario se muestra en la Figura 5.25. En ella se representa la variación de B en función del diámetro de las gotas para dos de los  $Q_1$  estudiados y diferentes T. Como se puede observar en esta figura, el efecto de  $Q_1$  es análogo al que se observa con los aerosoles primarios. Es decir, para una misma T, a medida que disminuye  $Q_1$  se produce un aumento en el tamaño medio de las DTG obtenidas. Este hecho se observa sobre todo a valores bajos de T (Figuras 5.25.A y 5.25.B). Al igual que ocurría anteriormente cuando estudiamos el efecto de T, las diferencias observadas en cuanto a las características del aerosol terciario son menores que las observadas con los primarios (Tabla 5.XI). Así por ejemplo, para los aerosoles primarios obtenidos con agua, para  $T \approx 118$  °C, los valores de  $V_{1.2}$  obtenidos para 3 y 2 mL min<sup>-1</sup> son, respectivamente, de 25.2 % y 15.1 %, y los de  $D_{50}$ , 6.3 μm y 12.1 μm, respectivamente; para los aerosoles terciarios obtenidos con este mismo disolvente, y en similares condiciones de temperatura de control, se obtiene para 3 mL min<sup>-1</sup> un  $V_{1.2}$  de 57.7 % y un  $D_{50}$  de 1.1 μm, mientras que para un caudal de aporte de disolución de 2 mL min<sup>-1</sup>, se obtiene un  $V_{1.2}$  de 56.0 % y un  $D_{50}$  de 1.1 μm.

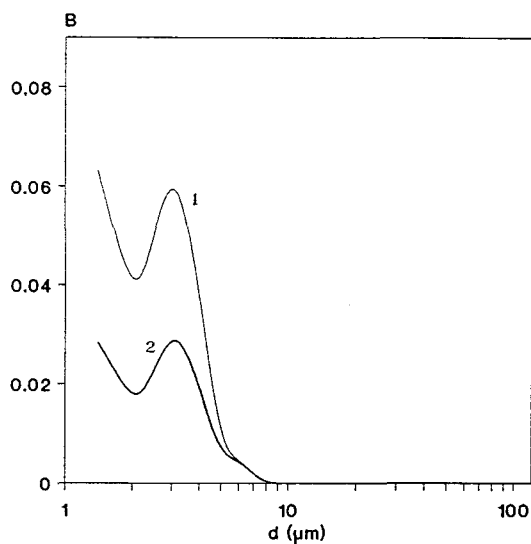
De la Figura 5.25 cabe destacar también el hecho de que, a medida que aumenta T, las DTG del aerosol terciario obtenidas para los dos  $Q_1$  estudiados se van aproximando más entre sí. No obstante, hay que tener en cuenta que, debido a las diferencias en los valores de CV, siempre menores para el menor  $Q_1$ , la cantidad de aerosol obtenido para cada caudal líquido a cada temperatura, siempre es menor cuanto menor es  $Q_1$ .



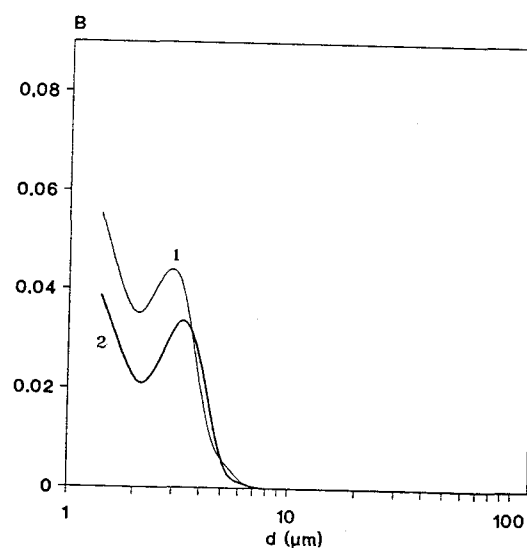
(25.A)



(25.B)



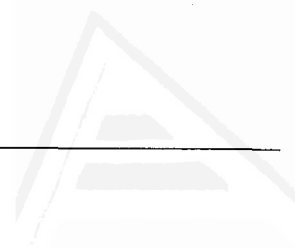
(25.C)



(25.D)

**Figura 5.25.** Variación de  $B$  en función del diámetro de las gotas para diferentes valores de  $Q_1$  de la temperatura. 1,  $3 \text{ mL min}^{-1}$ ; 2,  $2 \text{ mL min}^{-1}$ . Disolvente, agua. Nebulizador, TN2. (25.A),  $80^\circ\text{C}$ ; (25.B),  $90^\circ\text{C}$ ; (25.C)  $103^\circ\text{C}$ ; (25.D),  $115^\circ\text{C}$ .





Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

### *EFECTO DE LA NATURALEZA DEL DISOLVENTE.*

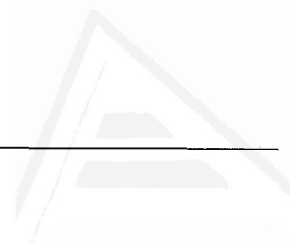
Para estudiar el efecto de la naturaleza del disolvente sobre las características del aerosol terciario, se han escogido tres disolventes con diferentes propiedades físicas y valores de F.E. (Tabla 5.XIV), agua, metanol y etanol, y se ha fijado un mismo caudal de aporte de disolución. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.XVI.

Comparando los valores de los parámetros de las DTG del aerosol terciario obtenidos para los diferentes disolventes en condiciones similares de  $F_v$ , observamos que el agua es el disolvente que presenta un aerosol terciario más fino. Así fijándonos, por ejemplo, en los resultados obtenidos para los distintos disolventes para un valor de  $F_v \approx 56\%$ , el agua muestra una  $V_{1.2}$  de 59.2% , la cual es mucho mayor que el obtenido para metanol (49.7%) y etanol (27.0%). Lo mismo ocurre si comparamos los valores de  $D_{50}$  y ASE. Para valores mayores de  $F_v$  las diferencias encontradas entre los parámetros de las DTG del aerosol terciario de estos disolventes son menores. Así, si nos fijamos, por ejemplo, en los resultados obtenidos para  $F_v \approx 78\%$ , el agua presenta un  $D_{50}$  de 1.1  $\mu\text{m}$ , similar al obtenido con metanol (1.2  $\mu\text{m}$ ) y etanol (1.1  $\mu\text{m}$ ). Comparando los valores del  $D_{50}$  y ASE obtenidos en estas condiciones llegamos a la misma conclusión.

Estos resultados son los esperados si tenemos en cuenta los valores de los F.E. y tensión superficial de cada uno de estos disolventes. Al igual que ocurría con las otras variables estudiadas, temperatura de control y  $Q_1$ , las diferencias observadas entre estos parámetros son mucho menores que las que se mostraban para los aerosoles primarios en las mismas condiciones experimentales<sup>1</sup> (Tablas 5.XI y 5.XV). Este hecho muestra, una vez más, la notable influencia del diseño de la cámara de nebulización, a través de su diámetro de corte, sobre las características del aerosol terciario.

**Tabla 5.XVI.** *Parámetros de las DTG del aerosol terciario obtenidos con diferentes disolventes y valores de la fracción de disolvente evaporado.  $Q_1 = 3 \text{ mL min}^{-1}$ .*

Disolvente	$F_v$ (%)	$V_{1.2}$ (%)	$D_{50}$	ASE ( $\text{m}^2 \text{ cm}^{-3}$ )
Agua	6.5	48.2	1.3	6.0329
	17.6	53.2	1.1	6.4688
	48.0	57.7	1.1	6.8449
	58.0	59.2	1.0	6.9684
	72.0	60.7	1.0	7.0936
	78.0	57.7	1.1	6.9224
	83.3	46.3	1.3	5.7010
metanol	22	52.9	1.1	5.7863
	38	32.2	2.1	4.6106
	55	49.7	1.5	5.7542
	67	49.2	1.3	5.9023
	77	52.2	1.2	6.3458
	85	62.7	1.0	7.1546
etanol	17	11.3	4.8	2.3347
	37	19.1	3.2	3.3320
	56	27.0	2.6	4.2444
	73	30.6	2.5	4.5254
	79	51.8	1.1	6.0367



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

### 5.2.3.- TRANSPORTE.

El transporte tanto de disolvente como de analito a la célula de atomización depende fundamentalmente de: (i) las características de la DTG del aerosol generado durante la etapa de nebulización, las cuales como ya hemos visto anteriormente dependen del diseño y dimensiones del nebulizador; (ii) de las condiciones experimentales en las que estos aerosoles han sido obtenidos; y (iii) de los fenómenos de transporte que tienen lugar a lo largo de la cámara de nebulización, durante el trayecto que recorre el aerosol hasta llegar a la célula de atomización. La naturaleza e intensidad con la que actúan estos fenómenos de transporte dependen, a su vez, de la naturaleza del disolvente y del diseño y dimensiones de la cámara de nebulización, además de las variables experimentales e instrumentales seleccionadas.

#### 5.2.3.1.- *TRANSPORTE DE DISOLVENTE A LA CELULA DE ATOMIZACION.*

Antes de entrar de lleno en el estudio del transporte de disolvente a la célula de atomización mediante aerosoles generados térmicamente, debemos llevar a cabo una serie de consideraciones previas, para las cuales nos puede resultar de gran utilidad el planteamiento de un balance másico para el disolvente:

$$Q_1 = S_{\text{tot}} + D \quad (5.11)$$

donde D (caudal de disolvente eliminado por drenaje),  $Q_1$  y  $S_{\text{tot}}$  vienen expresados en g/min.

Por otro lado, tenemos<sup>23</sup> que:

$$S_{\text{tot}} = S_l + S_v \quad (5.12)$$

donde  $S_l$  y  $S_v$  (g/min) son las velocidades de aporte de disolvente a la célula de atomización en forma líquida y gaseosa, respectivamente.

A la vista de estas ecuaciones hay que tener en cuenta, dado el mecanismo de generación térmica de aerosoles, que dentro del término de  $S_v$  va a estar incluido, no sólo la fracción de disolvente en forma vapor debida a la evaporación de las gotas durante el trayecto hacia la célula de atomización ( $S_e$ ), sino también la fracción de disolvente evaporado en el interior del termonebulizador que es empleado para la generación del aerosol, es decir:

$$S_v = S_e + F_v \times Q_l \quad (5.13)$$

#### *EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CONTROL Y DEL CAUDAL DE APOORTE DE DISOLUCION.*

En la Figura 5.26 se muestra el efecto de la variación de la temperatura de control,  $T$ , sobre la velocidad de aporte total de disolvente,  $S_{\text{tot}}$ , para los diferentes  $Q_l$  estudiados. Como puede observarse en esta figura, a medida que aumenta  $T$  se produce un aumento, prácticamente lineal (ecuaciones 5.14 - 5.16), en  $S_{\text{tot}}$ . Este hecho es debido fundamentalmente a dos causas: (i) por un lado a medida que aumenta  $T$  aumenta  $F_v$ <sup>12</sup> (Figura 5.9), con la consiguiente disminución de la cantidad de líquido remanente a nebulizar (Figura 5.12), lo que produce un aumento en  $S_v$ ; (ii) por otra parte, un aumento de  $T$  da lugar, según hemos estudiado anteriormente, a aerosoles primarios más finos (Figura 5.13). lo que conduce a un aumento en  $S_l$ .

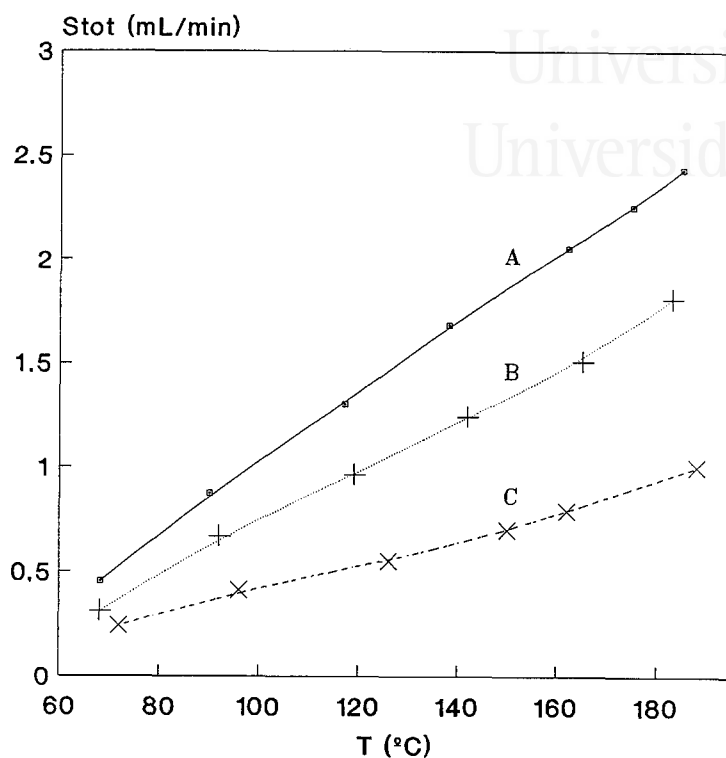


Figura 5.26.- Variación de  $S_{tot}$  en función de la temperatura de control del termonebulizador,  $T$ , para diferentes valores de  $Q_1$ . A,  $3 \text{ mL min}^{-1}$ ; B,  $2 \text{ mL min}^{-1}$ ; C,  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . Disolvente, agua. Nebulizador, TN2.

Por otro lado, la mayor finura del aerosol favorece la evaporación del disolvente a lo largo de la cámara de nebulización, dando lugar a valores más altos de  $S_e$ . Todos estos efectos conducen a un aumento en  $S_{tot}$  a medida que aumenta  $T$ .

$$Q_1 = 3 \text{ mL min}^{-1}$$

$$S_{tot} = (-0.657 \pm 0.023) + (0.01672 \pm 0.00021) T \quad (5.14)$$

$$r^2 = 0.9992$$

$$P_1 = -5.82 \times 10^{-9} : \text{ correlación muy significativa.}$$

$$Q_1 = 2 \text{ mL min}^{-1}:$$

$$S_{\text{tot}} = (-0.529 \pm 0.049) + (0.01258 \pm 0.00036) T \quad (5.15)$$

$$r^2 = 0.9967$$

$$P_1 = 2.04 \times 10^{-6}: \text{ correlación muy significativa.}$$

$$Q_1 = 1 \text{ mL min}^{-1}:$$

$$S_{\text{tot}} = (-0.220 \pm 0.041) + (0.00631 \pm 0.00029) T \quad (5.16)$$

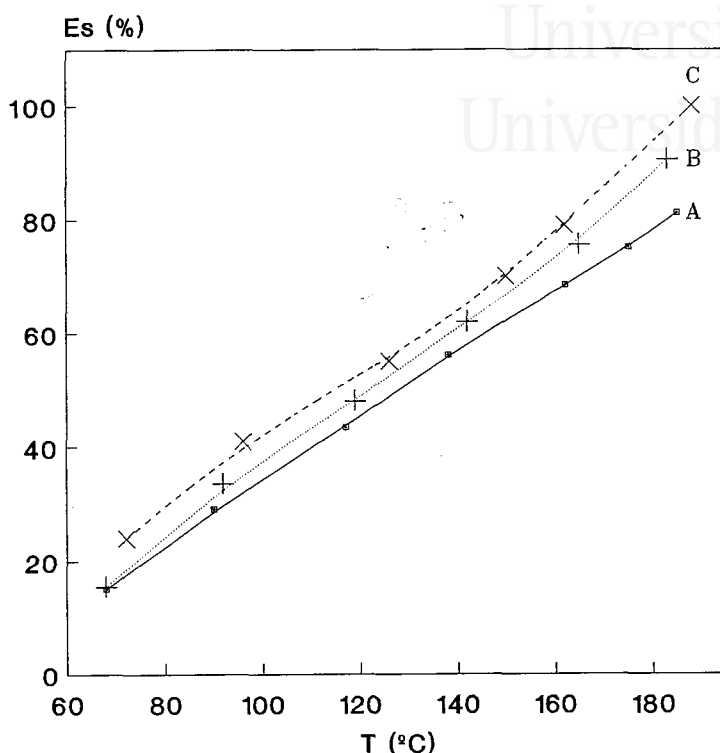
$$r^2 = 0.9913$$

$$P_1 = 1.42 \times 10^{-5}: \text{ correlación muy significativa.}$$

En la Figura 5.26 también se puede observar el efecto de  $Q_1$  sobre  $S_{\text{tot}}$ . Para cualquier temperatura de control dada,  $S_{\text{tot}}$  disminuye a medida que lo hace  $Q_1$ . Este hecho puede justificarse atendiendo a dos efectos que actúan en el mismo sentido: (i) para un disolvente y una  $T$  dada, es decir, para una misma  $F_v$  (Figura 5.9), a medida que disminuye  $Q_1$  lo hace en igual sentido la cantidad de disolvente nebulizado (Figura 5.12), y por tanto  $S_{\text{tot}}$ ; y, (ii) una disminución en  $Q_1$  conduce, para una misma  $T$ , a aerosoles primarios más gruesos (Figura 5.13), hecho que favorece las pérdidas por drenaje de disolución.

Las relaciones existentes entre las pendientes (b) de las rectas de regresión (ecuaciones 5.14 - 5.16) calculadas para los diferentes  $Q_1$ , son las siguientes:  $(b)_3 / (b)_2 = 1.33$ ;  $(b)_3 / (b)_1 = 2.65$ ; y,  $(b)_2 / (b)_1 = 1.99$ . Estas relaciones son muy próximas, aunque en todos los casos algo menores, a los cocientes entre sus respectivos  $Q_1$ . Este hecho indica que, de los dos efectos comentados anteriormente, el (i) es el predominante.

En la Figura 5.27, se muestra la variación de la eficiencia de transporte del disolvente ( $E_s$ ) con  $T$ . Como se puede observar en esta figura, y tal como cabía esperar a partir de los resultados de  $S_{\text{tot}}$ ,  $E_s$  aumenta siempre al aumentar  $T$ <sup>15</sup>.



**Figura 5.27.** Variación de la eficiencia de transporte del disolvente en función de la temperatura de control del termonebulizador para los diferentes caudales líquidos estudiados. A, 3 mL min<sup>-1</sup>; B, 2 mL min<sup>-1</sup>; C, 1 mL min<sup>-1</sup>. Disolvente, agua. Nebulizador, TN2.

En la Figura 5.27 también se puede observar cómo, para cualquier valor de  $T$ , una disminución en  $Q_1$  produce un aumento en  $E_s$ . Este hecho, que en principio puede resultar contradictorio, se podría deber a que, para una  $T$  dada, cuanto mayor es  $Q_1$  mayor es la cantidad de aerosol generado (mayor densidad de gotas) y más dispersas las DTG obtenidas (Tabla 5.XI). Ambos factores favorecen las pérdidas por impacto e inerciales en el interior de la cámara de nebulización, así como un aumento en la intensidad del fenómeno de coalescencia. Estos hechos provocan un aumento en las pérdidas por drenaje de disolución,

proporcionalmente mayores cuanto mayor es  $Q_1$  produciendo, por tanto, un aumento en  $E_s$  a medida que disminuye  $Q_1$ .

#### EFFECTO DEL DIAMETRO INTERNO DEL CAPILAR.

En la Figura 5.28 se muestra la variación de  $S_{tot}$  en función de  $T$  para cada uno de los termonebulizadores estudiados, utilizando agua como disolvente y un  $Q_1$  constante. Como se puede observar en esta

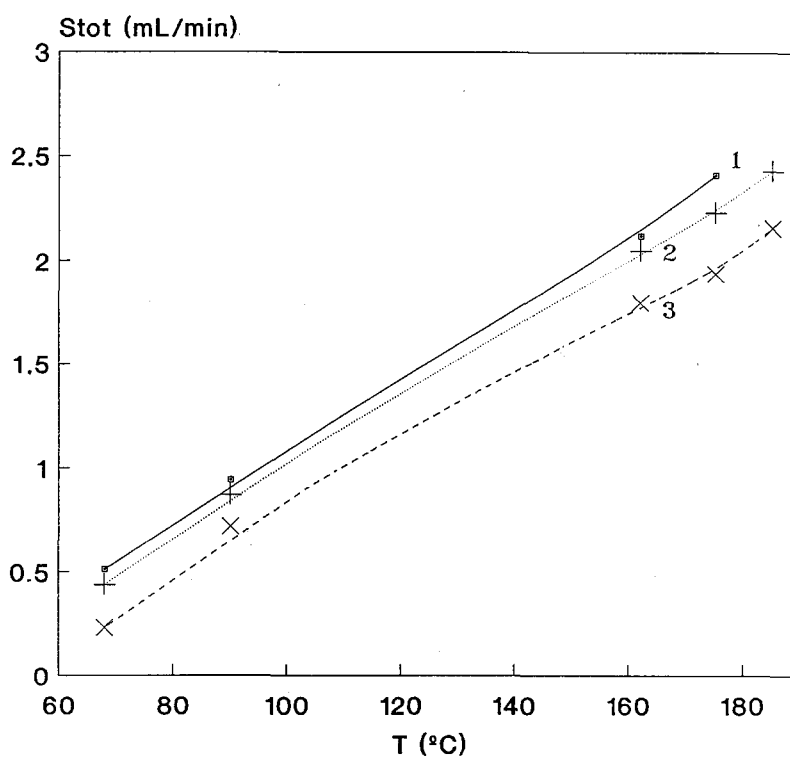


Figura 5.28. Variación de  $S_{tot}$  en función de la temperatura de control, para los diferentes termonebulizadores utilizados: 1, TN1; 2, TN2; 3, TN3. Disolvente, agua.  $Q_1 = 3 \text{ mL min}^{-1}$ .



figura, para cualquier valor dado de  $T$  se cumple que, cuanto menor es el diámetro interno del capilar, mayor es  $S_{tot}$ .

Al igual que ocurre con el agua, este efecto se observa del mismo modo para todos los  $Q_1$  (Figura 5.29) y disolventes estudiados. En la Tabla 5.XVII se muestran los resultados obtenidos al modificar el diámetro interno del capilar, utilizando como disolvente n-butanol.

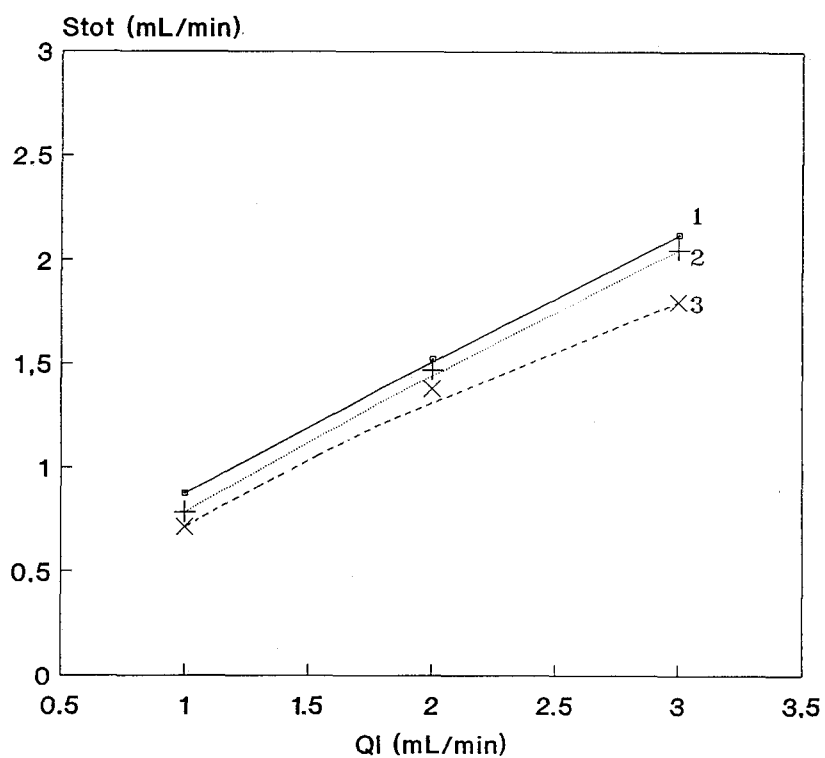


Figura 5.29. Variación de  $S_{tot}$  en función del caudal de aporte de disolución para los tres termonebulizadores utilizados. 1, TN1; 2, TN2; 3, TN3. Disolvente, agua. Temperatura de control,  $162^{\circ}\text{C}$ .

Tabla 5.XVII. Efecto del diámetro interno del capilar sobre  $S_{tot}$ , para diferentes temperaturas de control. Disolvente, *n*-butanol.  $Q_1 = 2 \text{ mL min}^{-1}$ .

T (°C)	TN1		TN2		TN3	
	$S_{tot}$ (mL/min)	$E_s$ (%)	$S_{tot}$ (mL/min)	$E_s$ (%)	$S_{tot}$ (mL/min)	$E_s$ (%)
86	0.81	40.5	0.71	35.5	0.64	32.0
98	1.13	56.5	0.91	45.5	0.91	45.5
113	1.37	68.5	1.26	63.0	1.23	61.5
159	2.00	100.0	2.00	100.0	2.00	100.0

Para explicar estos resultados se debe tener en cuenta que, (1)  $F_v$  se puede considerar, para una misma T, independiente del diámetro interno del capilar (Figura 5.10); y, (2) para un disolvente,  $Q_1$  y T dados, cuanto menor es el diámetro interno del capilar, más finos son los aerosoles primarios obtenidos (Figuras 5.18 y 5.20). Atendiendo a estos dos factores, cabe esperar que  $S_{tot}$  dependa, para un disolvente y  $Q_1$  dados, únicamente de las características de los aerosoles primarios obtenidos con cada uno de los termonebulizadores estudiados. En estas condiciones, cuanto más fino sea el aerosol primario, mayores serán  $S_1$  y  $S_e$ . Esto se debe reflejar en un aumento de  $S_{tot}$  al disminuir el diámetro interno del capilar.

Sin embargo, en la Tabla 5.XVII se puede observar como, para *n*-butanol, a la temperatura de control más baja mostrada, 86 °C la relación entre los valores de  $S_{tot}$  obtenidos con el TN1 y el TN3 es de 1.3, mientras que esta misma relación obtenida a 113 °C es de 1.1. A 159 °C, el valor de  $S_{tot}$  es el mismo para los tres TN estudiados (2 mL/min;  $E_s = 100\%$ ). Estas relaciones que acabamos de comentar indican

que a  $T$  bajas el efecto determinante de los valores de  $S_{\text{tot}}$  es la DTG del aerosol primario, mientras que a  $T$  elevadas este hecho pierde importancia debido a que la mayor parte del disolvente se encuentra en forma gaseosa, y hay muy poca cantidad de disolvente en forma de aerosol. Además, en estas condiciones (altas temperaturas de control), el aerosol generado por todos los termonebulizadores es muy fino, con lo cual la mayor parte del aerosol será capaz de atravesar la cámara de nebulización y llegar a la célula de atomización.

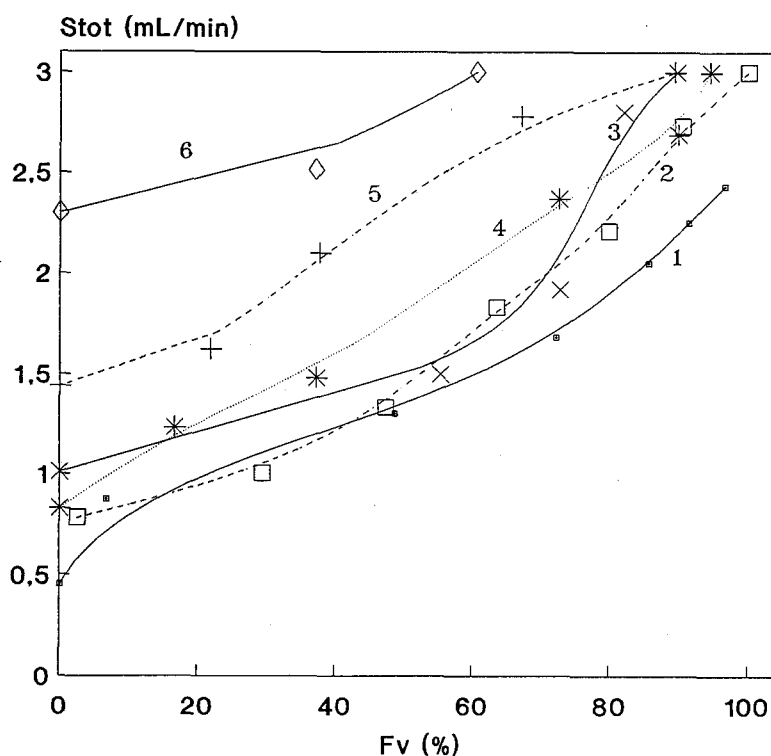
Este efecto que acabamos de comentar no se observa de una forma tan acentuada con agua (Figura 5.28) debido al hecho de que, a diferencia de lo que ocurre con los disolventes orgánicos, con este disolvente a  $Q_1 = 3 \text{ mL min}^{-1}$  no se consiguen valores de  $F_v = 100\%$ .

#### *EFECTO DE LA NATURALEZA DEL DISOLVENTE.*

Hasta el momento se ha observado que, el factor determinante de  $S_{\text{tot}}$  es, en igualdad de condiciones ( $Q_1$ ,  $F_v$ , etc.), la DTG del aerosol primario. Es de esperar que las tendencias observadas en  $S_{\text{tot}}$  al modificar la naturaleza del disolvente, coincidan con las esperadas en función de sus DTG primarias (cuanto más fino sea el aerosol primario, mayor debe ser  $S_{\text{tot}}$ ). Sin embargo al tratar disolventes de diferente naturaleza hay que tener en cuenta también que la volatilidad relativa del disolvente va a jugar un papel muy importante durante el trayecto recorrido por el aerosol hacia la célula de atomización, mucho más tratándose de aerosoles calientes como los generados térmicamente. Parece razonable pensar que el disolvente más volátil sea el que presente, en idénticas condiciones de  $Q_1$ ,  $F_v$  y DTG primaria, un mayor valor de  $S_{\text{tot}}$ . En efecto, un aumento en la volatilidad del disolvente favorecerá un aumento en  $S_1^{23}$ , ya que provocará una disminución en el diámetro de las gotas originalmente más gruesas permitiéndoles, a algunas de ellas, atravesar la cámara de nebulización. Por otro lado, un aumento en la volatilidad conducirá, lógicamente, a un aumento en

$S_e$ . Si comparamos aerosoles de igual volatilidad relativa y obtenidos en las mismas condiciones experimentales ( $Q_1$  y  $F_v$ ), el más fino dará lugar a mayores valores de  $S_{tot}$ .

En la Figura 5.30 se representa, para cada uno de los disolventes estudiados, la variación de  $S_{tot}$  en función de  $F_v$ . De los resultados que aquí se muestran cabe destacar el hecho de que los valores obtenidos para  $S_{tot}$  utilizando diferentes disolventes difieren mucho de los que cabría esperar en función únicamente de las



**Figura 5.30.** Variación de  $S_{tot}$  en función de la fracción de disolvente evaporado, para cada uno de los disolventes estudiados. 1, agua; 2, *n*-butanol; 3, MIBK; 4, etanol; 5, metanol; 6, acetona. Nebulizador, TN2.  $Q_1 = 3 \text{ mL min}^{-1}$ .

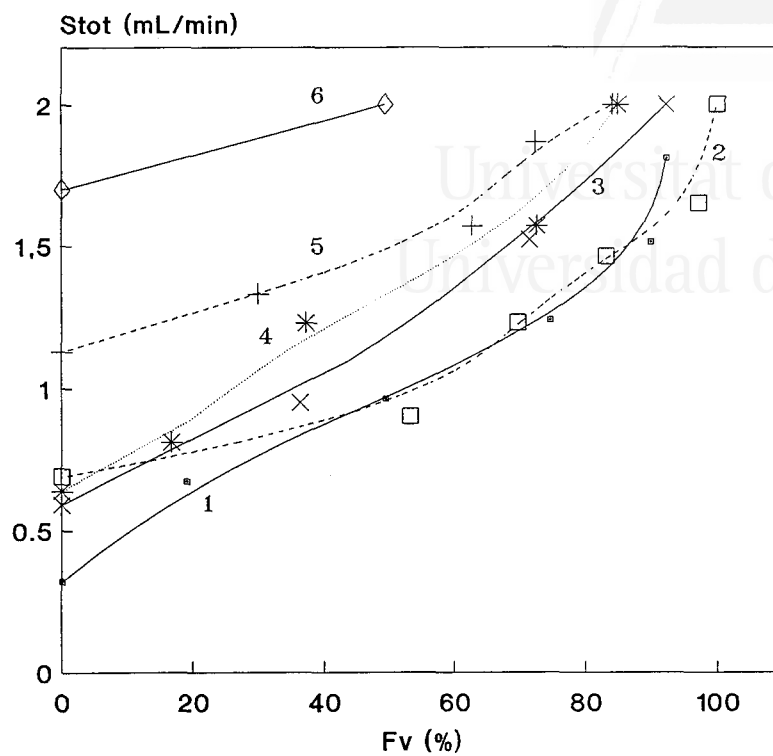
características de sus respectivas DTG primarias. Mientras el agua es el disolvente con el que se obtienen DTG primarias más finas, es sin embargo el que menos disolvente transporta. La acetona, en cambio, es el disolvente con el que se obtiene, para cualquier  $F_v$  dado, un mayor  $S_{tot}$ , a pesar de que este disolvente, junto con el MIBK, son los que proporcionan aerosoles primarios más gruesos. Para justificar estos resultados debemos considerar, no sólo las características del aerosol primario, sino también la volatilidad relativa de estos disolventes (Tabla 5.XII). A pesar de que el agua posee DTG primarias muy finas, su baja volatilidad provoca que con este disolvente se obtengan los menores valores de  $S_{tot}$ . La acetona, que genera aerosoles primarios mucho más gruesos es, debido a su elevada volatilidad, el disolvente con el que se obtienen los mayores  $S_{tot}$ . Con acetona se obtienen  $E_s = 100\%$ , a valores de  $F_v$  mucho más bajos que con el resto de disolventes.

Después de la acetona, el metanol es el disolvente con el que se obtiene, a cualquier valor de  $F_v$ , el mayor  $S_{tot}$ . Este disolvente posee DTG primarias más finas que la acetona, pero sin embargo, su menor volatilidad relativa hace que transporte menos disolvente a la célula de atomización.

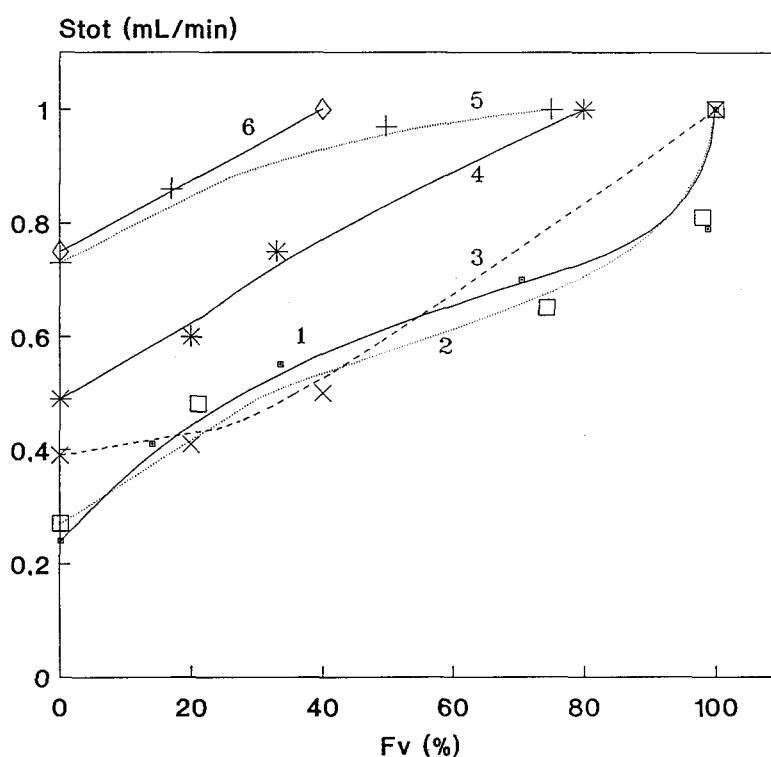
El comportamiento observado en cuanto a  $S_{tot}$  para el resto de disolventes, se puede justificar atendiendo simultáneamente a sus respectivas DTG primarias y valores de volatilidad.

A la vista de estos resultados, resulta claro que la volatilidad del disolvente determina, de una forma mucho más importante que las características de la DTG del aerosol primario, la velocidad total de aporte de disolvente a la célula de atomización.

Este mismo comportamiento relativo de los disolventes se ha observado también para los demás  $Q_1$  estudiados, tal como se muestra en la Figura 5.31.

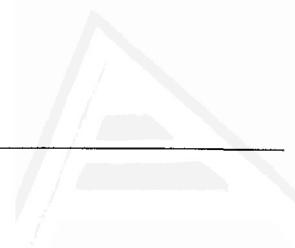


(31.A)



(31.B)

Figura 5.31. Variación de  $S_{tot}$  en función de  $F_v$  para todos los disolventes estudiados. 1, agua; 2, n-butanol; 3, MIBK; 4, etanol; 5, metanol; 6, acetona. (31. A)  $Q_1 = 2 \text{ mL min}^{-1}$ ; (31.B)  $Q_1 = 1 \text{ mL min}^{-1}$ . Nebulizador, TN2.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

### 5.2.3.2.- TRANSPORTE DE ANALITO A LA CELULA DE ATOMIZACION.

El analito puede ser transportado a la célula de atomización en dos fracciones diferentes: (i) formando parte de las gotas líquidas del aerosol; y (ii) como partículas secas. Esta segunda fracción será tanto mayor cuanto más fino sea el aerosol primario y más volátil el disolvente utilizado.

### EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CONTROL Y DEL CAUDAL DE APORTE DE DISOLUCION.

Dado que un aumento en la temperatura de control da lugar a un aumento en  $S_{tot}$ , es de esperar que al aumentar esta variable se produzca también un aumento en la velocidad de transporte de analito a la célula de atomización,  $W_{tot}$ .

En la Figura 5.32 se muestra el efecto de  $T$  sobre  $W_{tot}$ , para un mismo disolvente y los tres  $Q_1$  estudiados. Como se puede apreciar en esta figura, los resultados obtenidos se encuentran en concordancia con las predicciones anteriores, es decir, a medida que aumenta  $T$  se produce un aumento en  $W_{tot}$  y, por tanto, en  $E_n^{27}$ . Esto ocurre para todos los  $Q_1$  estudiados excepto para  $1 \text{ mL min}^{-1}$ , donde  $W_{tot}$  permanece prácticamente constante para cualquier  $T$  estudiada. En la Figura 5.32, y para este  $Q_1$ , se ha eliminado el punto correspondiente a  $T > 160 \text{ }^\circ\text{C}$ , debido a que en estas condiciones  $F_v \approx 100\%$  y, por tanto, coincidiendo con  $E_s$ ,  $E_n$  es del 100%. El comportamiento mostrado en la Figura 5.32 para agua a  $1 \text{ mL min}^{-1}$  se observa también a este mismo valor de  $Q_1$  para la mayoría de los disolventes estudiados, excepto para metanol y 1-butanol (Tabla 5.XVIII). Teniendo en cuenta los resultados mostrados hasta el momento sobre las características de las DTG primarias y  $S_{tot}$  (los efectos observados para los tres  $Q_1$  mostraban las mismas

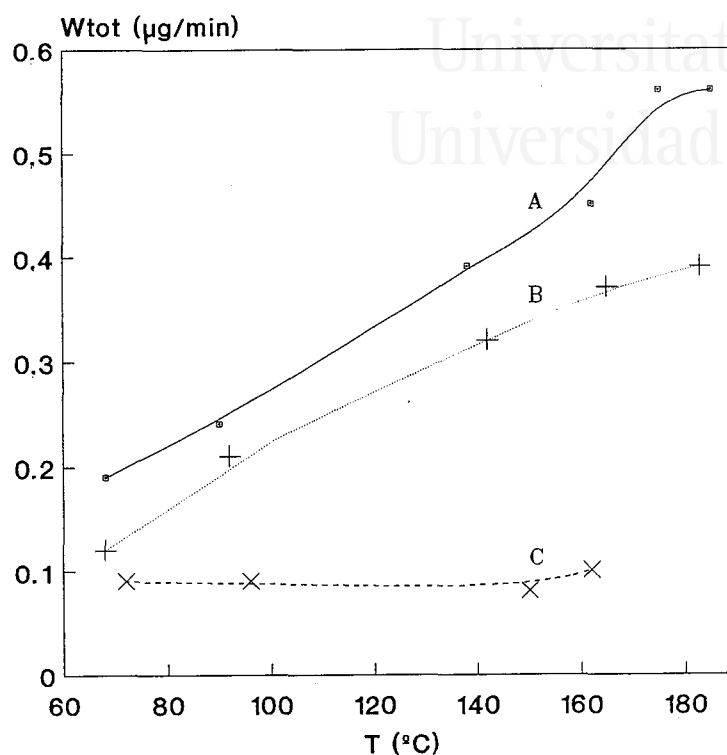


Figura 5.32. Variación de  $W_{tot}$  en función de la temperatura de control del termonebulizador para los tres caudales líquidos estudiados. A,  $3 \text{ mL min}^{-1}$ ; B,  $2 \text{ mL min}^{-1}$ ; C,  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . Disolvente, agua. Nebulizador, TN2.

tendencias) resulta difícil explicar dicho comportamiento. A priori, cabe pensar que estos resultados obtenidos a  $1 \text{ mL min}^{-1}$  sean debidos únicamente a la falta de exactitud inherente a los métodos indirectos de medida de transporte<sup>9,28-30</sup>, máxime teniendo en cuenta que en estas condiciones la cantidad de analito que es suministrada al termonebulizador es muy pequeña. Parece razonable, por tanto, pensar que, en resalida, al igual que ocurre para los otros  $Q_1$  estudiados, 3 y  $2 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $W_{tot}$  aumente al aumentar T. No obstante, la respuesta analítica que se obtenga en estas condiciones experimentales nos resolverá de una forma definitiva esta aparente contradicción.





Universitat d'Alacant  
 Universitat de Alicante

**Tabla 5.XVIII.** Variación de  $W_{\text{tot}}$  y eficiencias de transporte en función de la temperatura de control para cada uno de los disolventes estudiados.  $Q_1 = 1 \text{ mL min}^{-1}$ . Nebulizador, TN2.

Disolvente	T (°C)	$W_{\text{tot}}$ ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	$E_n$ (%)
metanol	60	0.24	48.0
	73	0.36	72.0
	83	0.47	94.0
	96	0.50	100.0
etanol	62	0.24	48.0
	75	0.28	56.0
	80	0.25	50.0
	89	0.50	100.0
1-butanol	85	0.01	2.0
	98	0.12	24.0
	115	0.16	32.0
	127	0.29	58.0
	147	0.50	100.0
MIBK	75	0.25	50.0
	85	0.26	52.0
	98	0.27	54.0
	125	0.50	100.0
acetona	60	0.30	60.0
	72	0.50	100.0

En la Figura 5.32 se puede observar también el efecto de  $Q_1$  sobre  $W_{tot}$ . Para cualquier  $T$  dada, a medida que aumenta  $Q_1$  se produce un aumento en el valor de  $W_{tot}$ . Estos resultados coinciden con los esperados si tenemos en cuenta que cuanto mayor es  $Q_1$ , mayor es la cantidad de analito suministrada al termonebulizador por unidad de tiempo, y más finos los aerosoles generados.

#### *EFEECTO DEL DIAMETRO INTERNO DEL CAPILAR.*

Dado que al disminuir el diámetro interno del capilar las DTG del aerosol primario se hacen más finas y aumentan los valores de  $S_{tot}$ , parece razonable esperar que aumente también  $W_{tot}$ .

En la Tabla 5.XIX se muestran los resultados de  $W_{tot}$  obtenidos con n-butanol al modificar el diámetro interno del capilar, para un  $Q_1$  constante y diferentes valores de  $T$ . Como puede observarse en dicha tabla, los resultados mostrados coinciden con la previsión anterior, es decir, a medida que aumenta el diámetro interno del capilar se produce para cualquier  $T$  dada, una disminución en  $W_{tot}$  y por tanto, una disminución en  $E_n^{21}$ . Este efecto se observa para todas las  $T$  excepto para la de  $159^\circ\text{C}$ , donde  $E_n$  es, coincidiendo con  $E_s$  (Tabla 5.XVII) del 100% para todos los termonebulizadores utilizados.

Al igual que ocurría con  $S_{tot}$ , las relaciones encontradas entre los valores de  $W_{tot}$  obtenidos en las mismas condiciones para el TN1 y el TN3 son menores cuanto mayor es  $T$ : a  $98^\circ\text{C}$ , la relación  $(W_{tot})_{TN3} / (W_{tot})_{TN1}$  es de 1.9, mientras que a  $136^\circ\text{C}$  esta misma relación es 1.3. Esto indica que la diferencia existente entre los valores de  $W_{tot}$  obtenidos al utilizar diferentes termonebulizadores es proporcionalmente mayor cuanto menor es  $T$ .

Se han encontrado tendencias similares para todos los disolventes y  $Q_1$  estudiados.

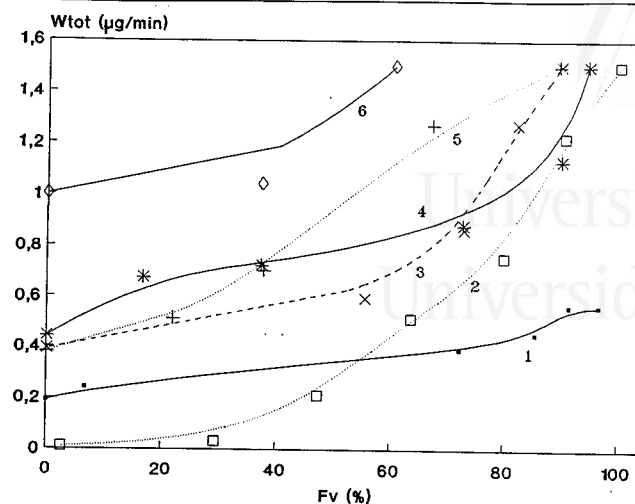
**Tabla 5.XIX.** Efecto del diámetro interno del capilar sobre  $W_{tot}$ , para diferentes temperaturas de control. Disolvente, n-butanol.  $Q_1 = 2 \text{ mL min}^{-1}$ .

T (°C)	TN1		TN2		TN3	
	$W_{tot}$ ( $\mu\text{g}/\text{min}$ )	$E_n$ (%)	$W_{tot}$ ( $\mu\text{g}/\text{min}$ )	$E_n$ (%)	$W_{tot}$ ( $\mu\text{g}/\text{min}$ )	$E_n$ (%)
98	0.38	38	0.24	24	0.20	20
113	0.47	47	0.36	36	0.31	31
125	0.56	56	0.47	47	0.37	37
136	0.65	65	0.60	60	0.48	48
159	1.00	100	1.00	100	1.00	100

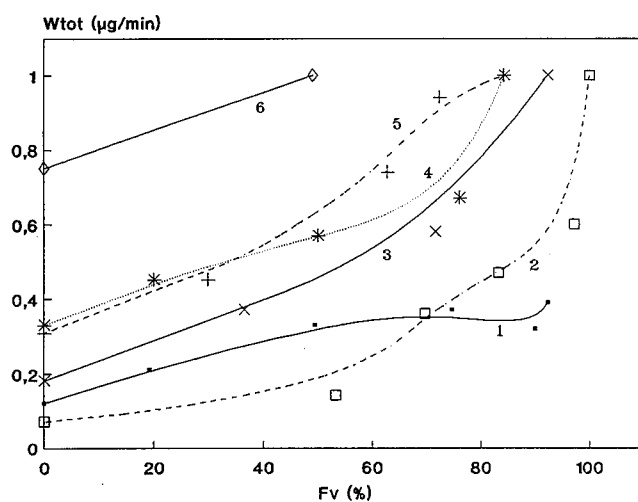
#### EFFECTO DE LA NATURALEZA DEL DISOLVENTE.

En la Figura 5.33 se muestra, para cada uno de los disolventes estudiados, la variación de  $W_{tot}$  en función de  $F_v$ .

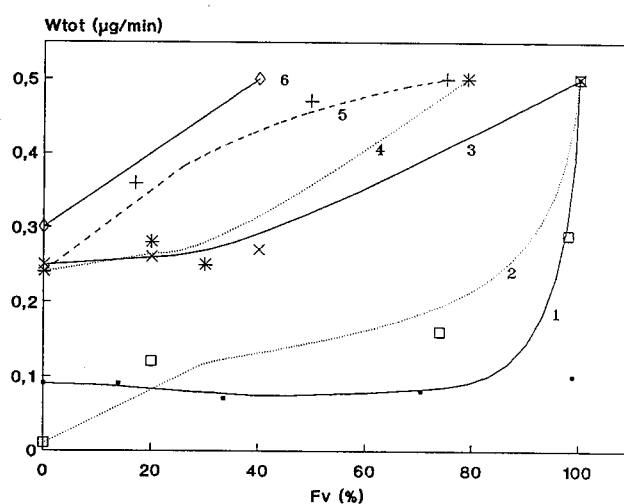
Como se puede observar en esta figura, los resultados obtenidos en cuanto a  $W_{tot}$  son los esperados en función de los valores obtenidos para  $S_{tot}$ . El orden de los disolventes referido a los valores de  $W_{tot}$  coincide con el observado para  $S_{tot}$ , siendo por tanto, el disolvente



(33.A)



(33.B)



(33.C)

Figura 5.33. Variación de  $W_{tot}$  en función de  $F_v$  para todos los disolventes empleados. 1, agua; 2, *n*-butanol; 3, MIBK; 4, etanol; 5, metanol; 6, acetona. (33.A),  $Q_1 = 3 \text{ mL min}^{-1}$ ; (33.B),  $Q_1 = 2 \text{ mL min}^{-1}$ ; (33.C),  $Q_1 = 1 \text{ mL min}^{-1}$ . Nebulizador, TN2.

más volátil (acetona) el que mayor  $W_{tot}$  presenta. Así, por ejemplo, para un caudal de  $3 \text{ mL min}^{-1}$  y una  $F_v$  del 0%, la eficiencia de transporte de analito obtenida para la acetona es del 66.7%, mientras que para el agua, que es el disolvente menos volátil de todos los estudiados, es del 12.7%. El 1-butanol, a diferencia de lo esperado en función de los valores de  $S_{tot}$ , presenta a esta  $F_v$  una  $E_n$  del 2%, mucho menor que la obtenida para el agua en estas condiciones. Los demás disolventes presentan a esta  $F_v$ , valores muy parecidos (25.3%, 29.3% y 26.0%, para metanol, etanol y MIBK, respectivamente). Para este mismo  $Q_1$  ( $3 \text{ mL min}^{-1}$ ), y valores más altos de  $F_v$  (alrededor del 60-70%), el disolvente que mayor  $W_{tot}$  presenta es la acetona ( $E_n = 100\%$ ), seguida de metanol, etanol, MIBK, 1-butanol y agua. Este orden coincide, como ya se ha indicado anteriormente, con el observado en  $S_{tot}$  para estos mismos disolventes. Para todos los disolventes orgánicos estudiados, a cualquier valor de  $Q_1$ , se logra alcanzar una eficiencia de transporte de analito del 100%. Para el agua, como puede observarse en la Figura 5.33, sólo se alcanza un valor de  $E_n$  del 100% para  $Q_1 = 1 \text{ mL min}^{-1}$ , debido a que, como ya se ha explicado anteriormente, a valores más altos de  $Q_1$  la fuente de alimentación no es capaz de aportar la potencia suficiente para evaporar el 100% del disolvente que se le aporta al termonebulizador.

#### 5.2.4.- SEÑAL ANALITICA.

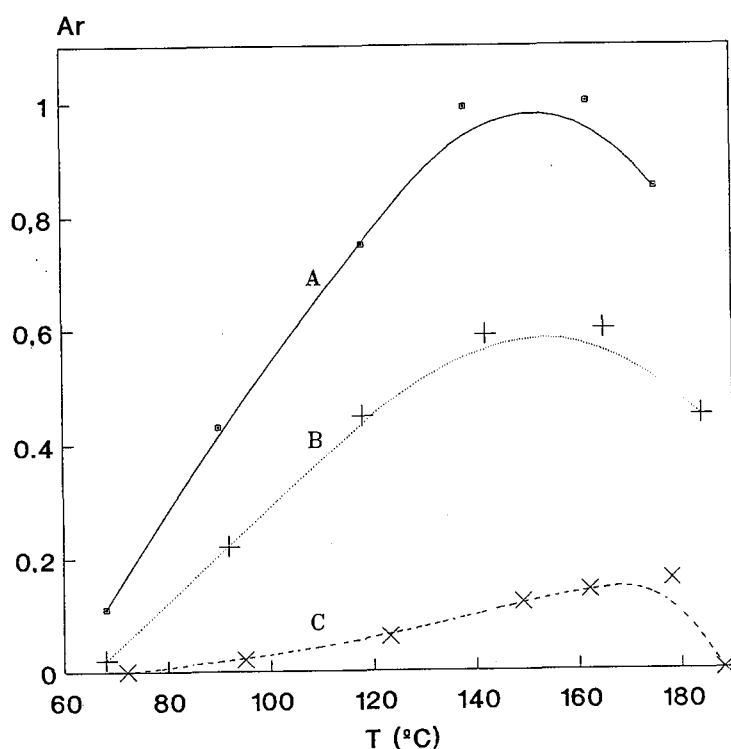
En Espectrometría Atómica de Llama, la señal analítica depende, fundamentalmente, de  $W_{\text{tot}}$  y de la eficiencia de la atomización. La velocidad de aporte de analito a la llama depende de las características del aerosol primario y del diseño y dimensiones de la cámara de nebulización. A su vez, la eficiencia de la atomización depende principalmente de la naturaleza y características del aerosol terciario, de la naturaleza y composición de la llama y de la naturaleza del analito a determinar.

#### *EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CONTROL Y DEL CAUDAL DE APOORTE DE DISOLUCION.*

Tal como se ha comprobado anteriormente (Figura 5.32), para un disolvente dado y un  $Q_1$  constante, un aumento en  $T$  da lugar a un aumento en  $W_{\text{tot}}$ . Parece razonable pensar, por tanto, que un aumento en  $T$  produzca un aumento en el valor de la señal analítica obtenida.

En la Figura 5.34 se representa la variación de la absorbancia relativa para diferentes  $T$ , utilizando agua como disolvente y a diferentes  $Q_1$ . Como se puede observar en esta figura, y de acuerdo con las previsiones realizadas anteriormente, un aumento en  $T$  conduce a un aumento en la absorbancia hasta llegar, bien a un máximo o bien a una zona plana (para agua a  $Q_1 = 3 \text{ mL min}^{-1}$ , esta zona se encuentra aproximadamente entre  $140^\circ\text{C}$  y  $160^\circ\text{C}$ ), donde la absorbancia se puede considerar prácticamente constante. A partir de esta temperatura, la

absorbancia disminuye<sup>31</sup>. Este comportamiento se observa para los caudales líquidos más altos (3 y 2 mL min<sup>-1</sup>). Para  $Q_1 = 1$  mL min<sup>-1</sup>, a diferencia de lo que ocurre con los anteriores, la absorbancia aumenta continuamente hasta los 178 °C. A valores de T superiores, la absorbancia se hace cero. Este hecho presumiblemente se deba a que en estas condiciones  $F_v = 100\%$ , y el analito queda retenido en el interior del termonebulizador<sup>32</sup>.

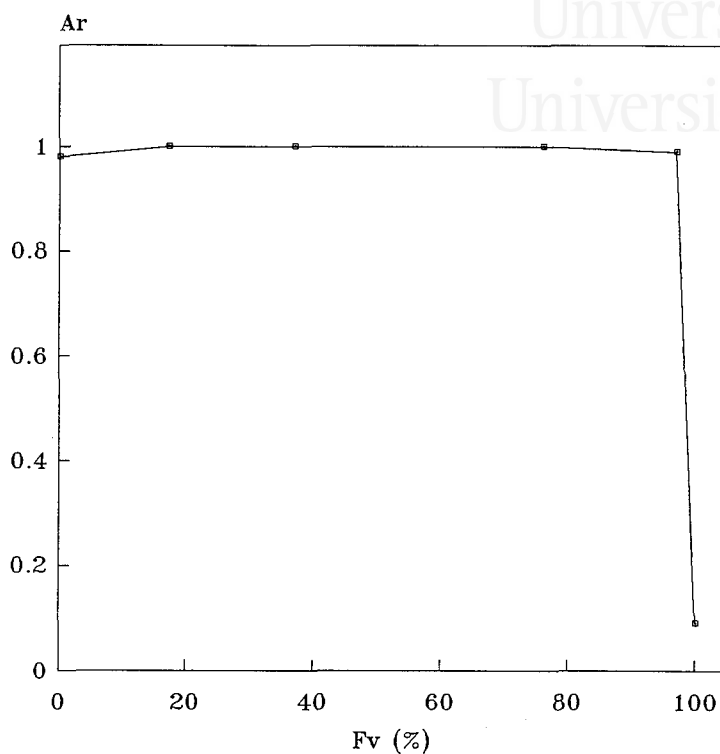


**Figura 5.34.** Variación de la absorbancia relativa con la temperatura de control del termonebulizador, para diferentes caudales de aporte de muestra. A,  $Q_1 = 3$  mL min<sup>-1</sup>; B,  $Q_1 = 2$  mL min<sup>-1</sup>; C,  $Q_1 = 1$  mL min<sup>-1</sup>. Disolvente, agua. Nebulizador, TN2.

Con objeto de comprobar las condiciones en las cuales tiene lugar la retención de analito en el interior del termonebulizador, se han realizado una serie de experiencias que describiremos a continuación. Durante un determinado intervalo de tiempo se nebulizó, a valores dados de  $T$  y  $Q_1$ , una disolución de concentración conocida. El aerosol se hizo pasar al interior de una cámara de nebulización de vidrio, termostata a  $-10^{\circ}\text{C}$  con objeto de condensar el vapor del disolvente, y cuya única salida posible era a través del tubo de drenados. A la salida de este tubo de drenados se colocó un recipiente sobre el que se recogió la disolución nebulizada. Esta disolución fue posteriormente analizada y comparada su señal de absorbancia frente a la de la disolución aspirada. La experiencia se repitió para diferentes valores de  $T$  ( $F_v$ ). En la Figura 5.35 se muestran los resultados obtenidos. En ella se representa la variación de la absorbancia relativa (definida como el cociente entre la señal obtenida por la disolución nebulizada y recogida a una determinada  $F_v$  y la señal de la disolución aspirada) en función de  $F_v$ , para un disolvente y  $Q_1$  dados. Como puede observarse, la señal relativa se mantiene constante (e igual a 1) hasta llegar a un valor de  $F_v = 100\%$ , para el cual la señal es próxima a cero. Esta caída brusca de la señal analítica indica que en estas condiciones, el analito ha quedado retenido en el interior del capilar. A valores de  $F_v$  inferiores no se ha observado dicha retención.

Para poder explicar la aparición de los máximos observados en la Figura 5.34 no podemos basarnos en el comportamiento observado en  $W_{\text{tot}}$  al modificar  $T$ , ya que este parámetro, en las condiciones donde aparece el máximo de señal, aumenta siempre al aumentar dicha variable (Figura 5.32). Por otro lado, tal como se comprobó en la Figura 5.24, la DTG del aerosol terciario se hace cada vez más fina al aumentar  $T$ ,





**Figura 5.35.** Estudio de la retención de analito en el interior del capilar. Disolvente, agua.  $Q_1 = 1 \text{ mL min}^{-1}$ . Nebulizador, TN2.

con lo cual el proceso de atomización debe ser tanto más eficiente cuanto mayor sea el valor de la temperatura de control.

Este comportamiento se podría justificar considerando otros factores experimentales que pueden llegar a modificar de una forma importante la señal analítica obtenida. En primer lugar, a  $T$  próximas a la de evaporación completa ( $F_v \approx 100\%$ ), debido a que la generación del aerosol tiene lugar en forma de pulsos, parte del analito puede quedar retenido en las paredes del capilar<sup>31,32</sup>, dando por tanto lugar a disminuciones en la señal analítica de absorción. En estos casos el analito se desprende de las paredes del capilar por la acción de una pequeña e irregular cantidad de disolvente en forma líquida, dando

lugar a una señal muy inestable. En segundo lugar, un aumento en  $T$  produce un aumento en  $F_v$ , lo cual se traduce en un aumento en el caudal gaseoso y por tanto, en una disminución en el tiempo de residencia del analito en la llama. Por último, a medida que aumenta  $T$ , aumenta  $S_{tot}$  (Figura 5.26). Cuanto mayores sean  $T$  y  $Q_1$ , mayor es la cantidad de disolvente que alcanza la célula de atomización. Dado que los valores de  $S_{tot}$  obtenidos con el nebulizador térmico son muy altos para todos los disolventes estudiados, la elevada carga de disolvente en la célula de atomización puede llegar a tener un efecto muy negativo sobre la señal analítica, ya que puede dar lugar a cambios en la temperatura de la llama<sup>33,34</sup>, en su geometría<sup>8,10</sup> e incluso en su composición<sup>35,36</sup>.

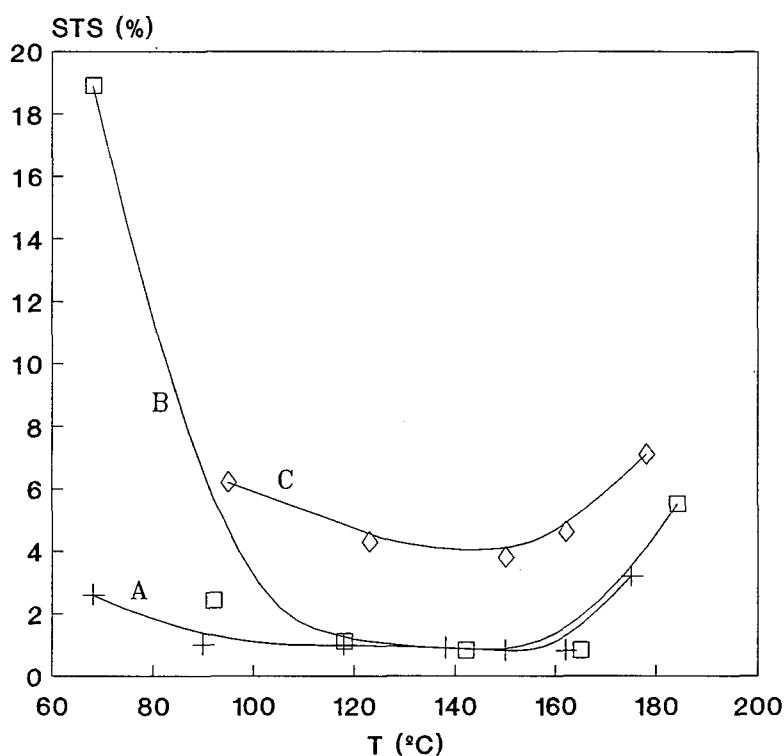
En el caso del agua no se observa la caída a cero de la señal debida a la retención completa de analito en el interior del tubo capilar (Figura 5.35), dado que, como ya comentamos en el apartado 5.2.1, a los  $Q_1$  más elevados (3 y 2 mL min<sup>-1</sup>) la fuente de alimentación no es capaz de aportar la potencia necesaria para llegar a la evaporación completa. Se puede, en principio, pensar que la disminución de la señal observada a  $T$  altas y a los caudales de 3 y 2 mL min<sup>-1</sup> es debida únicamente a la excesiva carga de disolvente en la llama y a todos los efectos secundarios que ésta puede producir.

El efecto de  $Q_1$  sobre la absorbancia queda patente si observamos los resultados mostrados en la Figura 5.34. Como se puede observar en esta figura, para una misma  $T$ , la absorbancia disminuye a medida que lo hace  $Q_1$ . Este hecho es debido a que, para un valor dado de  $T$ ,  $W_{tot}$  disminuye al hacerlo  $Q_1$ .

Otro parámetro de interés analítico que puede verse afectado por estas variables es la estabilidad de la señal a corto plazo (STS). Este parámetro lo hemos definido como la desviación estándar relativa

de 10 medidas de la señal correspondientes al mismo experimento, con un tiempo de integración de 5 s, y con intervalos de 5 s entre una medida y la siguiente. En la Figura 5.36 se muestran los valores de STS obtenidos para agua a los diferentes  $Q_1$  y T estudiados.

Como se puede observar en la Figura 5.36, al aumentar T se pueden distinguir, para los caudales de 3 y 2 mL min<sup>-1</sup>, tres regiones en función de los valores de STS. A temperaturas de control bajas, se obtiene un valor alto de STS, para a continuación bajar y llegar a una



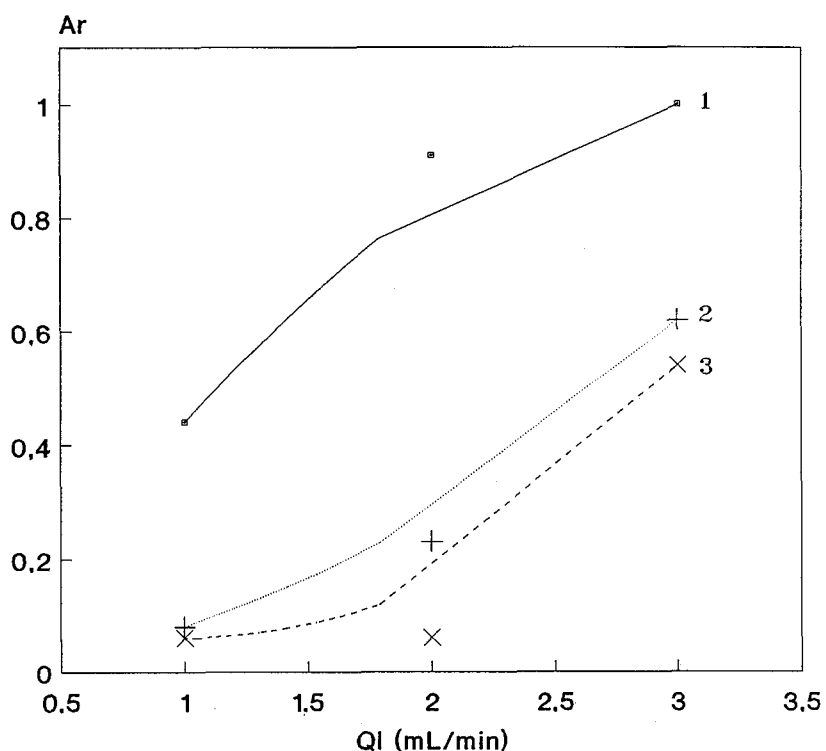
**Figura 5.36.** Efecto de la temperatura de control sobre los valores del STS, para cada uno de los caudales de aporte de disolución estudiados. A, 3 mL min<sup>-1</sup>; B, 2 mL min<sup>-1</sup>; y, C, 1 mL min<sup>-1</sup>. Disolvente, agua. Nebulizador, TN2. Mg 0.5 µg mL<sup>-1</sup>.

zona plana a  $T$  intermedias. A las  $T$  más altas, coincidiendo con la disminución en la absorbancia se produce de nuevo un aumento en el valor de STS. La explicación a cada una de estas tres regiones podría ser la siguiente: a  $T$  bajas, los valores altos de STS se deben fundamentalmente a que en estas condiciones, la cantidad de gas generado es todavía insuficiente para dar lugar a una correcta nebulización, lo cual produce mayores oscilaciones de la señal y menores valores de la misma; a  $T$  intermedias, que cubrirían el mayor intervalo de condiciones, es donde se observan los valores más bajos de STS debido a que en estas condiciones, por un lado la señal es mucho más estable ya que está teniendo lugar una correcta nebulización, y por otro, la absorbancia es cada vez mayor; a las temperaturas de control más elevadas, donde el valor de  $F_v$  es próximo al 100%, el aumento observado en STS, podría deberse a que la generación del aerosol tiene lugar en forma de pulsos. Estos pulsos provocan que la señal sea mucho más inestable y dan lugar, por tanto, a unos mayores valores de STS. Para el caudal de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ , no se distinguen tan claramente estas tres regiones debido a que no se observa señal analítica en las condiciones de  $T$  correspondientes al inicio ( $F_v = 0\%$ ) y final de nebulización ( $F_v = 100\%$ ).

Comparando los STS mostrados en la Figura 5.36 para los diferentes  $Q_1$  estudiados, podemos observar que, para cualquier  $T$  dada, los mayores valores de STS se obtienen para el  $Q_1$  más bajo. Este hecho puede atribuirse a que cuanto menor es  $Q_1$  menor es la cantidad de gas de nebulización y por tanto, más irregular es la nebulización, menor el transporte de analito a la célula de atomización y, por tanto, menor es la señal analítica.

**EFFECTO DEL DIAMETRO INTERNO DEL CAPILAR.**

En cuanto al efecto del diámetro interno del capilar, es de esperar, en función de los resultados obtenidos para el transporte (Tabla 5.XIX), que se produzca un aumento en la absorbancia a medida que disminuye el diámetro interno del termonebulizador utilizado. Este efecto es el que se puede observar en la Figura 5.37, donde se muestra



**Figura 5.37.** Variación de la absorbancia relativa en función del caudal de aporte de muestra empleado, para los tres termonebulizadores estudiados: 1, TN1; 2, TN2; 3, TN3, en las  $T$  óptimas:  $Q_1 = 3 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $T = 162 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $Q_1 = 2 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $T = 178 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $Q_1 = 1 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $T = 178 \text{ }^\circ\text{C}$ . Disolvente, agua.

la variación de la señal relativa de absorbancia para los tres termonebulizadores empleados y los diferentes  $Q_1$  estudiados, utilizando agua como disolvente y en las condiciones óptimas de temperatura de control.

Como se puede observar en esta figura, para todos los  $Q_1$  estudiados, y de acuerdo a las previsiones realizadas anteriormente, la señal analítica relativa es tanto menor cuanto mayor es el diámetro interno del capilar.

Este mismo comportamiento se ha observado para todos los disolventes orgánicos estudiados, tal como era previsible en función de los resultados obtenidos en cuanto a DTG y transporte.

#### *EFFECTO DE LA NATURALEZA DEL DISOLVENTE.*

En cuanto al efecto que la temperatura de control y el caudal de aporte de disolución ejercen sobre la señal analítica obtenida utilizando disolventes orgánicos, los resultados experimentales se muestran en las Figuras 5.38 y 5.39, donde se han agrupado los disolventes en función de su naturaleza: alcoholes (Figura 5.38) y cetonas (Figura 5.39).

Tal como se puede observar en estas figuras, el comportamiento general de los disolventes orgánicos es completamente diferente al observado para agua, en las mismas condiciones de la llama (en igualdad de flujos de aire y acetileno). Si nos fijamos en las representaciones mostradas para el caudal de aporte de disolución de  $3 \text{ mL min}^{-1}$ , se puede comprobar que, al igual que ocurría para el agua (Figura 5.34), se obtiene un máximo o una zona plana, a partir de la cual la absorbancia relativa disminuye. Sin embargo, a diferencia de lo que ocurría con agua, con los disolventes orgánicos, la aparición de este máximo o de la zona plana de señal tiene lugar a  $T$  mucho más bajas de

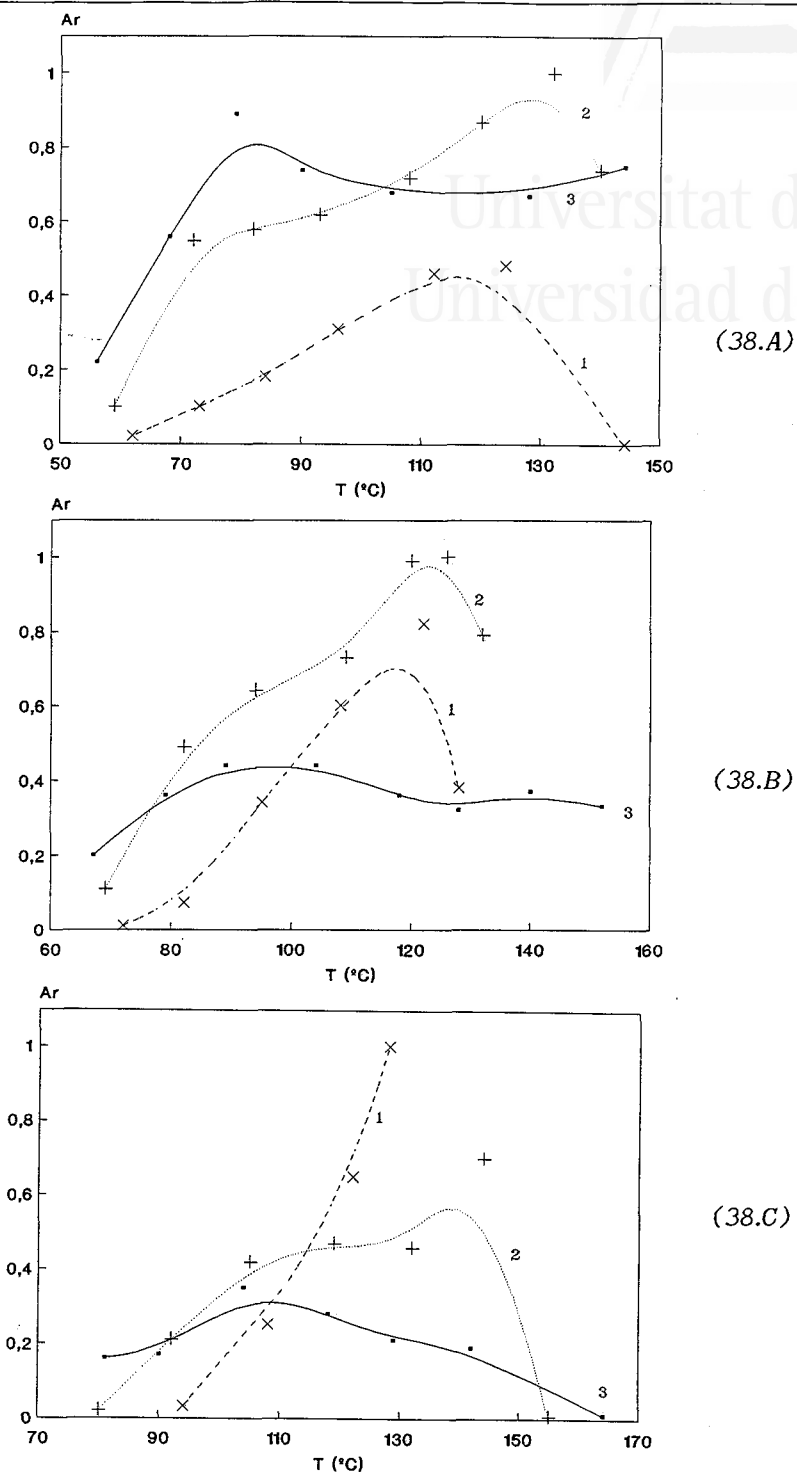
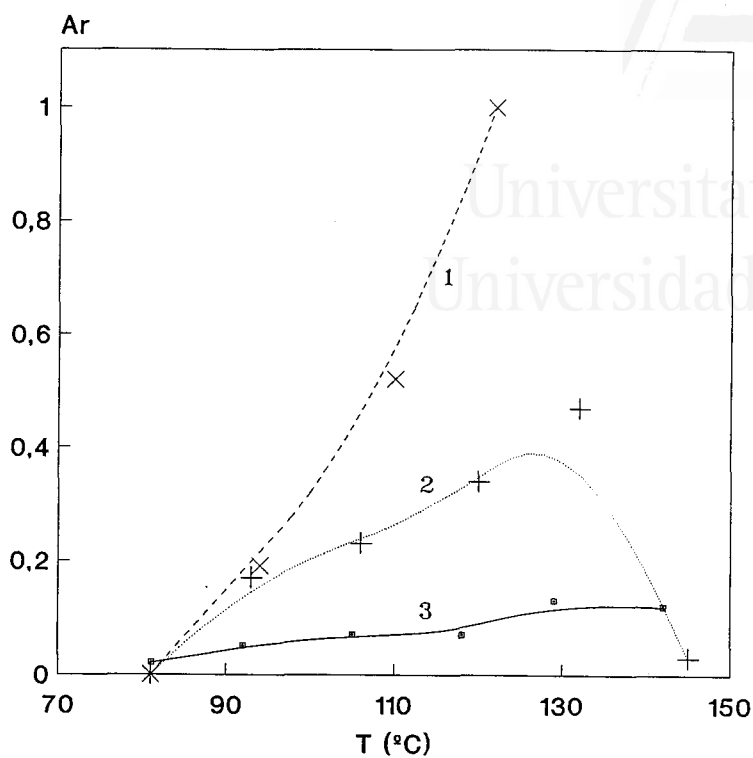
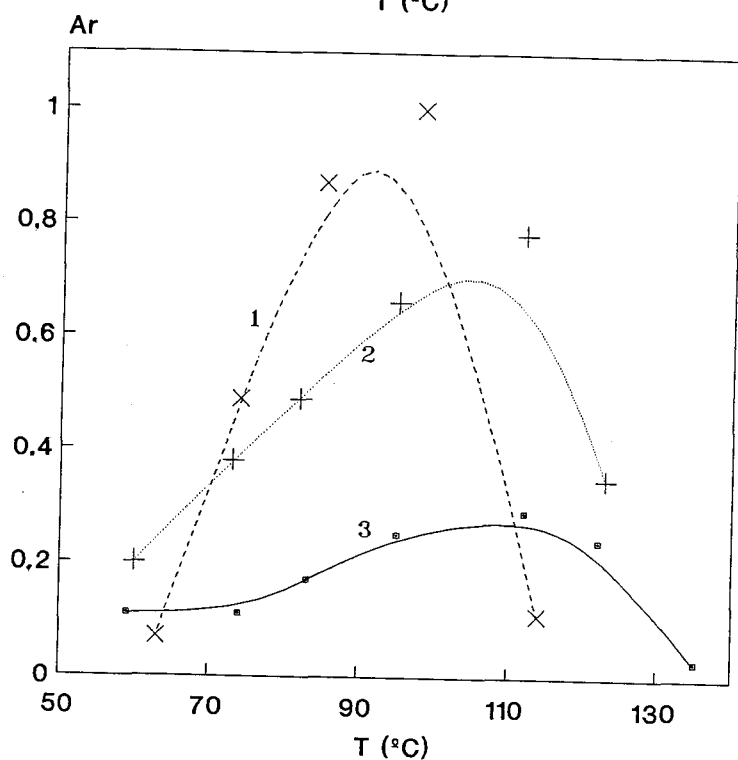


Figura 5.38. Variación de la señal relativa (absorbancia) con  $T$ , para diferentes caudales de aporte de muestra y disolventes (alcoholes) utilizados. 1,  $Q_1 = 1 \text{ mL min}^{-1}$ ; 2,  $Q_1 = 2 \text{ mL min}^{-1}$ ; 3,  $Q_1 = 3 \text{ mL min}^{-1}$ . (38.A), Metanol; (38.B), etanol; (38.C) *n*-butanol. Nebulizador, TN2.



(39.A)



(39.B)

Figura 5.39. Variación de la señal relativa (absorbancia) con la temperatura de control, para diferentes caudales de aporte de muestra y disolventes (cetona) utilizados. 1,  $Q_1 = 1 \text{ mL min}^{-1}$ ; 2,  $Q_1 = 2 \text{ mL min}^{-1}$ ; 3,  $Q_1 = 3 \text{ mL min}^{-1}$ . (39.A), MIBK; (39.B), acetona. Nebulizador, TN2.



las que en principio cabría esperar, en función del mecanismo de operación del termonebulizador y del comportamiento de  $W_{tot}$  con  $T$  (Figura 5.33).

Por otro lado cabe destacar que, al contrario de lo que cabría esperar en función del comportamiento observado con agua y los datos de transporte y DTG del aerosol terciario obtenidos para estos mismos disolventes, la señal analítica relativa obtenida al  $Q_1$  más alto es para todos los disolventes y todas las  $T$  (excepto para el metanol a  $T$  por debajo de aproximadamente  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) menor que las obtenidas a valores más bajos de  $Q_1$ . En algunas condiciones para las cetonas y el *n*-butanol, ocurre que es precisamente el  $Q_1$  más bajo ( $1\text{ mL min}^{-1}$ ), el que presenta un valor más elevado de la absorbancia relativa.

Este comportamiento que presentan en general todos los disolventes orgánicos estudiados, se puede explicar si tenemos en cuenta la elevada carga de disolvente que es transportada a la llama, ya que la presencia de estos disolventes en la llama modifica de una forma muy notable las condiciones de la misma<sup>8,10,33-36</sup>. A medida que aumenta  $T$ , se produce un importante cambio en las características de la llama, observándose un gran ensanchamiento de la misma, así como notables cambios de aspecto. Por otro lado es previsible que se produzcan cambios en su temperatura y composición. Estos efectos son tanto más acusados cuanto mayor es  $Q_1$  y, por tanto, mayor la carga de disolvente en la llama. Relacionado con este hecho, otro parámetro que puede afectar negativamente a las características de la célula de atomización es la cantidad de carbono que llegue a la misma. Cuanto mayor sea la cantidad de carbono que alcance la célula de atomización por unidad de tiempo, más luminosa y reductora se hace la llama, hecho que provocará una disminución de la absorbancia. El aporte de carbono a la llama por unidad de tiempo aumentará al aumentar la longitud de la cadena del disolvente y el valor de  $S_{tot}$  (mayores  $T$  y  $Q_1$ ).

De los datos mostrados en las Figuras 5.38 y 5.39 se desprende que también la naturaleza del disolvente parece tener un efecto importante sobre el comportamiento de la señal analítica<sup>37</sup>. En la Figura 5.38 se muestra la variación de la absorbancia relativa con T, para todos los alcoholes estudiados y diferentes  $Q_1$ . En el caso del metanol (Figura 5.38.A), mientras que a temperaturas bajas ( $< 100$  °C) la mayor absorbancia se obtiene para el caudal de  $3 \text{ mL min}^{-1}$ , al aumentar T, la mayor absorbancia la presenta el  $Q_1$  de  $2 \text{ mL min}^{-1}$ . Para el etanol en cambio (Figura 5.39.B), a temperaturas de control por encima de  $80$  °C la mayor absorbancia relativa la presenta el caudal de  $2 \text{ mL min}^{-1}$ . Por último, para el n-butanol (Figura 5.39.C) la máxima señal la presenta el caudal líquido de  $1 \text{ mL min}^{-1}$  a  $T > 110$  °C. Por otro lado, en esta serie de alcoholes, al pasar de metanol a n-butanol, la mayor absorbancia relativa obtenida con el caudal líquido más alto disminuye, pasando de ser de aproximadamente 0.8 para el metanol, a 0.4 para etanol y 0.3 para el n-butanol. Todo esto parece indicar que dentro de esta serie de alcoholes, al aumentar la longitud de la cadena disminuye la señal relativa<sup>37</sup>. Esto significa que, cuanto mayor es la longitud de la cadena molecular del disolvente, más negativamente se verán modificadas las características de la llama.

Lo mismo ocurre si comparamos en la Figura 5.39 el comportamiento de las cetonas. Al pasar de acetona a MIBK, es decir al aumentar el número de átomos de carbono de la molécula, disminuye la señal relativa obtenida con el caudal líquido más alto.

Cabe destacar también, comparando las Figuras 5.38 y 5.39, el hecho de que las cetonas afectan de una forma más marcada a las condiciones de la llama que los alcoholes, ya que para ambas cetonas la máxima absorbancia relativa se obtiene para el  $Q_1$  más bajo.

En la Tabla 5.XX se muestran las señales relativas de absorbancia obtenidas utilizando, para cada disolvente, las mejores condiciones de T y  $Q_1$ . Las condiciones óptimas de  $Q_1$  y T se han elegido en base a dos criterios, máxima absorbancia y mínima variabilidad de la señal (STS). Como puede observarse en esta tabla, el agua, a pesar de que es el disolvente que menos analito transporta de todos los investigados (Figura 5.33), proporciona el valor más alto de la absorbancia relativa. Además, la variabilidad de la señal analítica (STS) que muestran los disolventes orgánicos en las condiciones aquí mostradas es, excepto para el caso del etanol, mucho peor que la que muestra el agua. Esto puede deberse, en primer lugar, al exceso de combustible que aportan los disolventes orgánicos a la llama (Figuras 5.30 y 5.31) y, en segundo lugar, a que el agua es el único disolvente presenta el óptimo de absorbancia a  $3 \text{ mL min}^{-1}$ , y los valores de STS aumentan a medida que disminuye  $Q_1$  (Figura 5.36).

**Tabla 5.XX.** Señal relativa de absorbancia obtenida para cada disolvente investigado, en sus mejores condiciones de temperatura de control y caudal de aporte de disolución.  $Q_{\text{aire}} = 19.6 \text{ L min}^{-1}$ ;  $Q_{\text{acetileno}} = 2.7 \text{ L min}^{-1}$ . Nebulizador, TN2.

Disolvente	$Q_1$ ( $\text{mL min}^{-1}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	$A_r^*$	STS (%)
Agua	3	162	1.00	0.8
Metanol	2	132	0.73	2.6
Etanol	2	126	0.94	0.9
n-Butanol	1	128	0.76	3.1
MIBK	1	122	0.26	2.9
Acetona	1	98	0.74	1.8

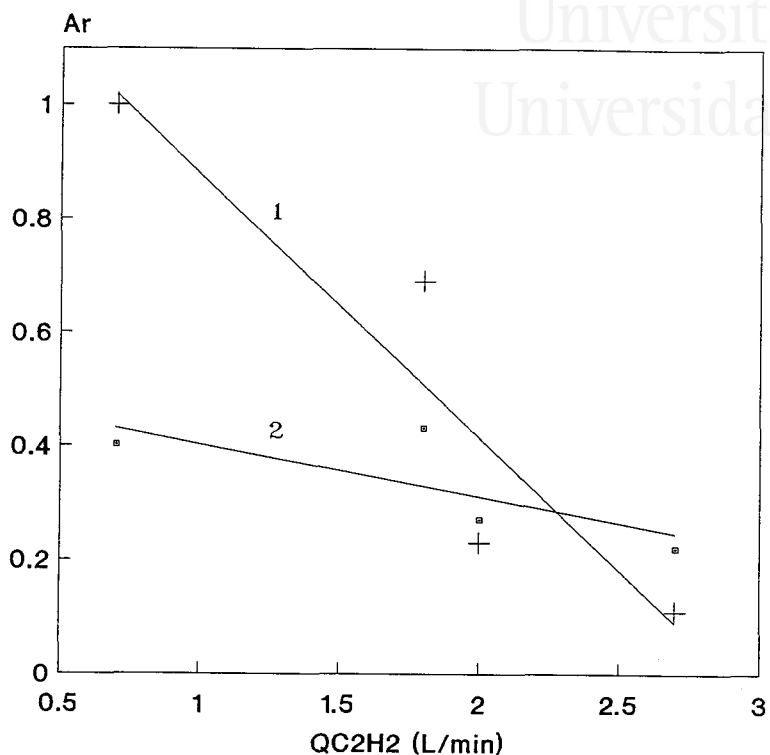
\*  $A_r = (A_{\text{disolvente } i} / A_{\text{agua}})$ .

Con objeto de reducir el efecto de la excesiva carga de disolvente orgánico en la llama, se ha estudiado el efecto del caudal de combustible (acetileno) sobre la señal de absorbancia. Para ello se ha mantenido constante el caudal de comburente (aire) en  $19.6 \text{ L min}^{-1}$ , y se ha modificado el caudal de acetileno entre  $0.7$  y  $2.7 \text{ L min}^{-1}$ .

En la Figura 5.40 se muestra, para etanol a un valor de  $Q_1$  y dos temperaturas de control, la variación de la absorbancia en función del caudal de acetileno. Como se puede observar en dicha figura, para las dos temperaturas de control mostradas, al disminuir el caudal de combustible se produce un aumento en la absorbancia. Otro punto a destacar es el hecho de que mientras a caudales de acetileno altos ( $> 2.0 \text{ L min}^{-1}$ ) la mayor señal analítica se obtiene (Figura 5.39.B) para  $T = 89 \text{ }^\circ\text{C}$ , a caudales bajos de acetileno ( $< 2.0 \text{ L min}^{-1}$ ) la máxima absorbancia se obtiene, como era previsible a partir de los resultados de  $W_{\text{tot}}$ , para la temperatura de control más alta.

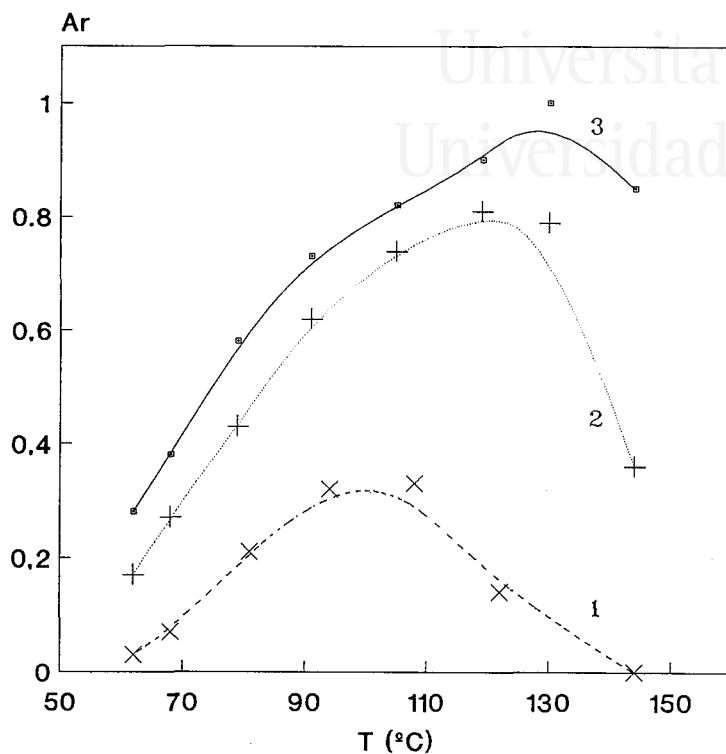
Los resultados obtenidos sobre la absorbancia relativa del metanol al modificar  $T$  y  $Q_1$ , para un caudal de acetileno de  $1.8 \text{ L min}^{-1}$ , se muestran en la Figura 5.41. Comparando las Figuras 5.38.A y 5.41 se observa que, para una  $T$  dada, al disminuir el caudal de acetileno, la señal relativa disminuye a medida que lo hace  $Q_1$ . Este efecto es análogo al que se observa para agua (Figura 5.34), y se muestra de acuerdo con las tendencias previstas en función de las observadas en  $W_{\text{tot}}$ .

El comportamiento mostrado por el metanol al disminuir el caudal de acetileno y al modificar  $Q_1$  es seguido del mismo modo por el resto de disolventes orgánicos investigados.



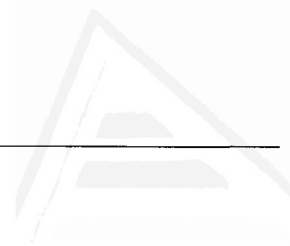
**Figura 5.40.** Variación de la señal relativa (absorbancia) en función del caudal de acetileno, para dos temperaturas de control diferentes; 1, 130 °C; 2, 89°C. Disolvente, etanol.  $Q_1 = 3 \text{ mL min}^{-1}$ . Nebulizador, TN2.

En la Tabla 5.XXI se muestra el efecto del caudal de acetileno sobre la absorbancia, para cada uno de los disolventes orgánicos estudiados, a  $Q_1$  y T constantes.



**Figura 5.41.** Variación de la señal relativa (absorbancia) en función de  $T$  para diferentes valores del caudal de aporte de disolución: 1,  $Q_1 = 1 \text{ mL min}^{-1}$ ; 2,  $Q_1 = 2 \text{ mL min}^{-1}$ ; 3,  $Q_1 = 3 \text{ mL min}^{-1}$ . Disolvente, metanol.  $Q_{\text{acetileno}} = 1.8 \text{ L min}^{-1}$ . Nebulizador, TN2.

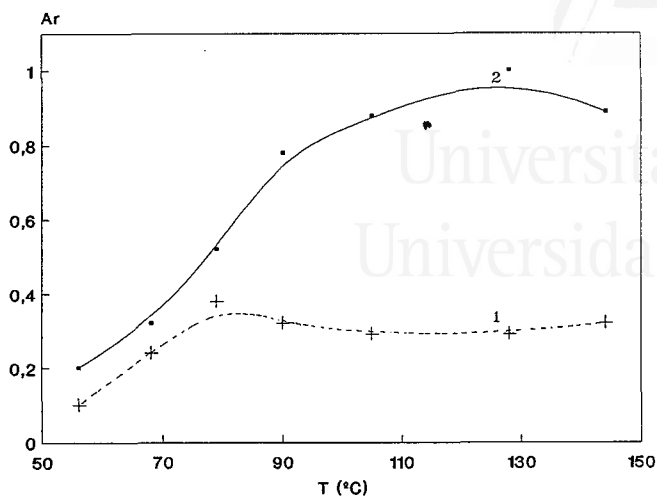
En las Figuras 5.42 y 5.43 se muestra el efecto de  $T$  sobre la señal relativa para los disolventes estudiados, alcoholes (Figura 5.42) y cetonas (Figura 5.43), a dos caudales de acetileno diferentes y un  $Q_1$  constante. Como se observa en estas figuras, el comportamiento de la absorbancia con  $T$  cambia al disminuir el caudal de acetileno. En primer lugar se observa que al disminuir el caudal de acetileno se produce, para una  $T$  dada, un aumento en la absorbancia relativa. Por otro lado, el efecto de la temperatura de control sobre la señal analítica de absorbancia obtenida al  $Q_1$  más alto ( $3 \text{ mL min}^{-1}$ ) coincide el comportamiento previsto en función de los resultados obtenidos de  $W_{\text{tot}}$ .



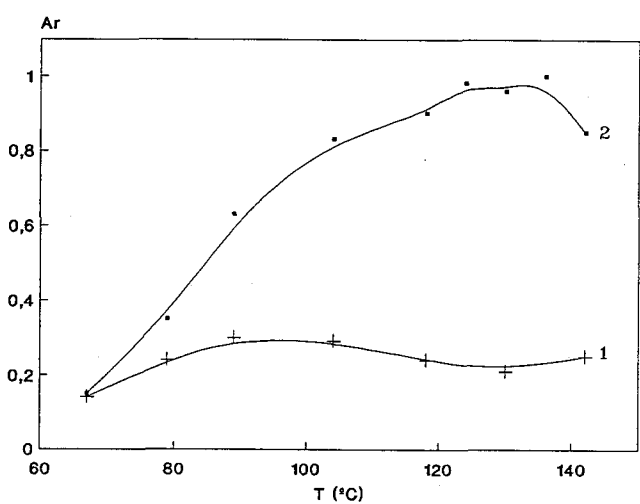
Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

Tabla 5.XXI. Efecto del caudal de acetileno sobre la absorbancia relativa, para cada uno de los disolventes estudiados, a una temperatura de control dada.  $Q_1 = 3 \text{ mL min}^{-1}$ .  $Q_{\text{aire}} = 19.6 \text{ L min}^{-1}$ . Nebulizador, TN2.

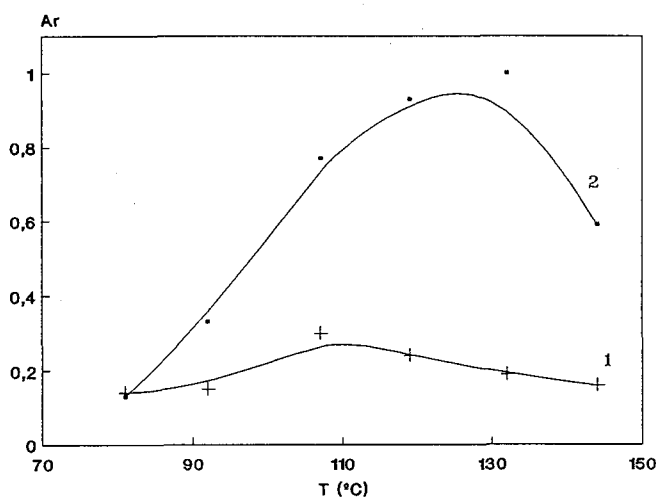
Disolvente	T (°C)	$Q_{\text{C}_2\text{H}_2}$ (L min <sup>-1</sup> )	$A_r$
Metanol	130	2.7	0.20
		2.0	0.48
		1.8	1.00
		0.7	0.94
1-Butanol	136	2.7	0.13
		2.0	0.23
		1.8	0.56
		0.7	1.00
MIBK	119	2.7	0.11
		2.0	0.24
		1.8	0.47
		0.7	1.00
Acetona	114	2.7	0.24
		2.0	0.45
		1.8	0.82
		0.7	1.00



(42.A)



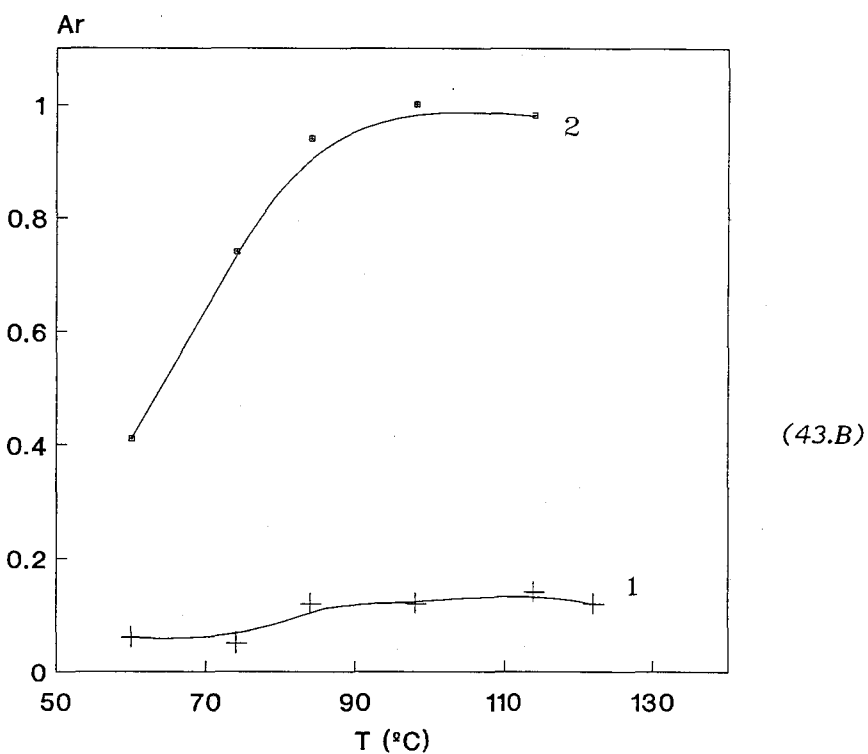
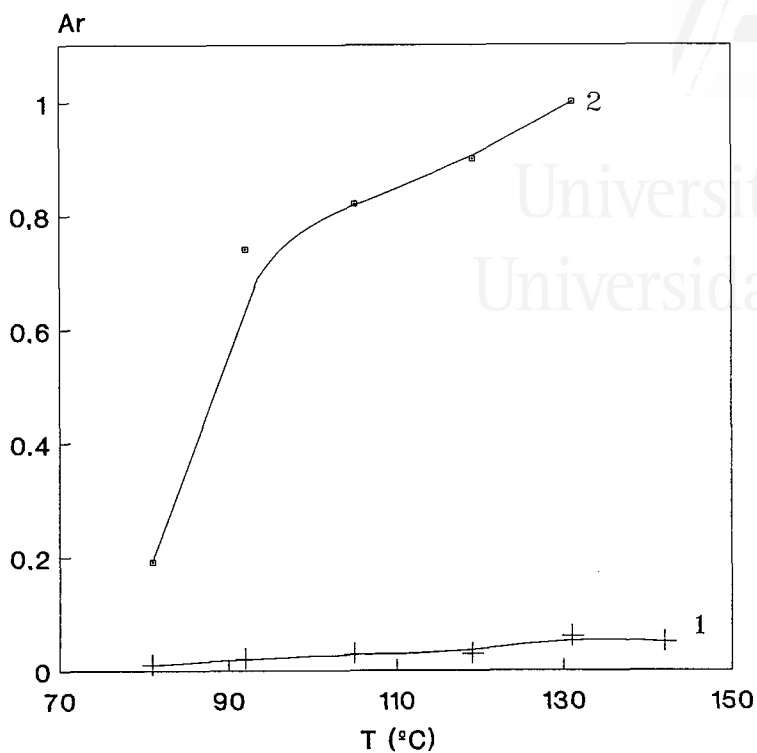
(42.B)



(42.C)

Figura 5.42. Variación de la señal relativa (absorbancia) en función de  $T$  para diferentes caudales de acetileno: 1,  $2.7 \text{ L min}^{-1}$ ; 2,  $1.8 \text{ L min}^{-1}$ . (42.A), Metanol; (42.B), etanol; (42.C), *n*-butanol.  $Q_1 = 3 \text{ mL min}^{-1}$ . Nebulizador, TN2.





**Figura 5.43.** Variación de la señal relativa (absorbancia) en función de  $T$  para diferentes caudales de acetileno: 1,  $2.7 \text{ L min}^{-1}$ ; 2,  $1.8 \text{ L min}^{-1}$ . (43.A), MIBK; (43.B), acetona.  $Q_1 = 3 \text{ mL min}^{-1}$ . Nebulizador, TN2.

Observando las Figuras 5.41 - 5.43 cabe destacar también que, al disminuir el caudal de acetileno, al igual que ocurría con el agua, a temperaturas elevadas se encuentra una zona plana o un máximo en la señal relativa, a partir del cual ésta disminuye.

Al comparar las Figuras 5.42 y 5.43, observamos que las cetonas son los disolventes que mayores variaciones experimentan en la señal al modificar el caudal de acetileno. Estos datos muestran de nuevo que este tipo de disolventes afecta mucho más a las condiciones de la llama que los alcoholes<sup>37</sup>, donde el incremento mostrado en la señal relativa al disminuir el caudal de acetileno, a pesar de ser muy importante, es mucho menor que el mostrado por las cetonas.

En cuanto al efecto de T sobre la estabilidad de la señal a corto plazo (STS), los resultados obtenidos para etanol y MIBK se muestran en la Figura 5.44. Como se puede observar, los valores de STS obtenidos para estos disolventes (lo mismo ocurre para el resto de los disolventes orgánicos estudiados) muestran las mismas tendencias que las obtenidos para agua (Figura 5.36). Al aumentar T se observan tres regiones. En principio se produce una disminución en los valores de STS hasta alcanzar una zona plana, más o menos amplia según el disolvente, para, a T altas, volver a experimentar un aumento, obteniendo valores de STS mucho mayores que al comienzo de la nebulización. En el caso de los disolventes orgánicos, los valores de STS obtenidos tanto a T bajas como, sobre todo, a temperaturas de control elevadas, son mucho mayores que los obtenidos para el agua. Esto es debido a que a T bajas con este tipo de disolventes, dado que sus F.E. son mucho menores que el del agua, la nebulización es mucho más irregular. A T altas, por un lado la carga de disolvente orgánico en la llama afecta mucho a las condiciones y naturaleza de la misma y, por otro lado, parte del analito queda retenido en las paredes del capilar, y es introducido en

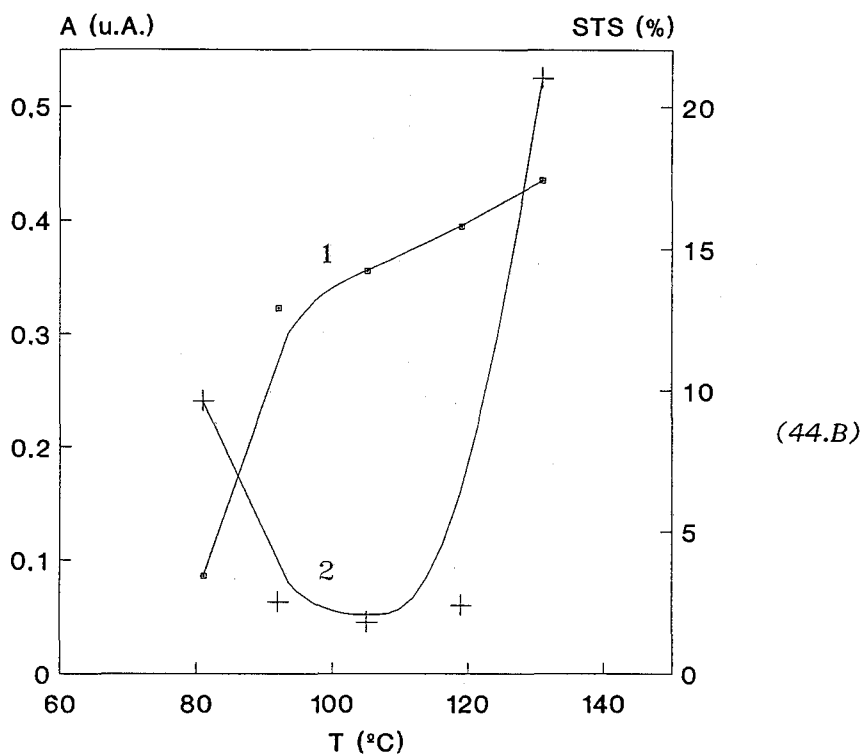
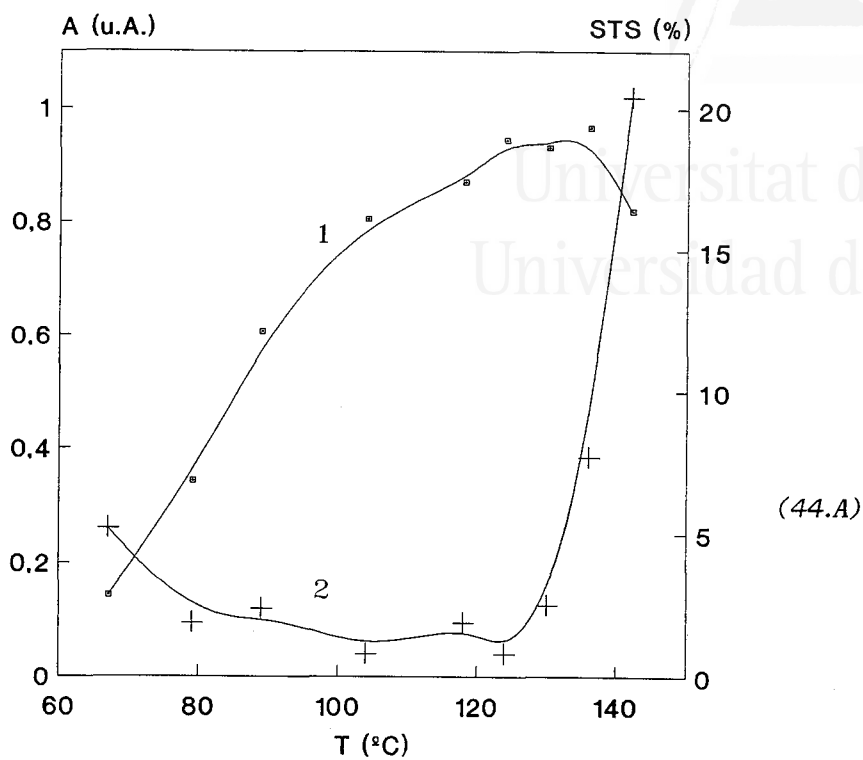


Figura 5.44. Efecto de la temperatura de control sobre, 1, la absorbancia y, 2, el STS. (44.A), etanol; (44.B), MIBK.  $Q_1 = 3 \text{ mL min}^{-1}$ . Nebulizador, TN2.  $Mg = 0.5 \mu\text{g mL}^{-1}$ .

la cámara de nebulización en forma discontinua e irregular. Ambos factores dan lugar, por tanto, a señales muy inestables.

Por tanto, con objeto de obtener las condiciones óptimas de trabajo para cada uno de estos disolventes, utilizando el nebulizador TN2, debemos tener en cuenta, no sólo el valor absoluto de la señal de absorbancia, sino también su estabilidad. Las condiciones ideales de trabajo serían, por tanto, aquellas que nos proporcionaran una señal lo más alta posible y un valor bajo de STS. Utilizando como criterio de optimización el valor del LOD, podremos conseguir determinar las condiciones en las que se obtiene una mayor señal analítica con una buena estabilidad de la misma.

Para determinar el valor del LOD se han realizado 20 medidas del blanco con un tiempo de integración de 5 s, con intervalos entre una medida y la siguiente de 5 s. A continuación se ha calculado la desviación estándar de estas lecturas ( $\sigma_b$ ) y se ha aplicado el criterio de  $3\sigma_b$ , tomando como referencia para calcular el LOD la absorbancia (A) obtenida en las mismas condiciones experimentales con una disolución de Mg  $0.5 \mu\text{g mL}^{-1}$ :

$$\text{LOD} = (3\sigma_b * 0.5) / A \quad (5.17)$$

En la Tabla 5.XXII se muestran los LOD obtenidos en FAAS con el nebulizador térmico para diversos disolventes.

De los resultados que se muestran en la Tabla 5.XXII, cabe resaltar el hecho de que el menor límite de detección lo presenta la acetona ( $0.7 \text{ ng mL}^{-1}$ ), seguido del etanol ( $0.9 \text{ ng mL}^{-1}$ ) y metanol ( $1.1 \text{ ng mL}^{-1}$ ). El resto de los disolventes, agua, n-butanol y MIBK, presentan valores similares del LOD (entre  $1.3$  y  $1.4 \text{ ng mL}^{-1}$ ), ligeramente superiores a los obtenidos con metanol, etanol y acetona. Por otro lado, los valores de STS obtenidos, entre  $0.4\%$  y  $1.5\%$ , indican la gran estabilidad de la señal analítica obtenida. De estos resultados se desprende que el uso de los disolventes orgánicos no proporciona, al contrario de lo observado con nebulización neumática convencional,

grandes ventajas con respecto a los obtenidos cuando el disolvente utilizado es agua, ya que como acabamos de ver, los LOD obtenidos con el agua son del mismo orden que los obtenidos con los disolventes orgánicos.

**Tabla 5.XXII.** Valores de Absorbancia, variabilidad de la señal a corto plazo (STS) y límites de detección (LOD), obtenidos para cada disolvente en sus condiciones óptimas de trabajo.  $Q_1 = 3 \text{ mL min}^{-1}$ . Mg  $0.5 \mu\text{g mL}^{-1}$ . Nebulizador, TN2.

Disolvente	T (°C)	$Q_{\text{C}_2\text{H}_2}$ (L min <sup>-1</sup> )	Absorbancia (u.A.)	STS (%)	LOD (ng mL <sup>-1</sup> )
Agua	162	2.7	0.692	0.8	1.4
Metanol	130	1.8	1.117	1.0	1.1
Etanol	124	0.7	1.046	0.9	0.9
n-Butanol	136	1.8	0.575	0.8	1.3
MIBK	105	0.7	0.561	1.5	1.4
Acetona	98	1.8	1.040	0.4	0.7

Las temperaturas de control óptimas mostradas para cada disolvente en la Tabla 5.XXII representan en todos los casos una fracción de disolvente evaporado en el interior del termonebulizador de aproximadamente el 80% (Figura 5.11). En estas condiciones, el agua es el disolvente que menos analito transporta por unidad de tiempo a la célula de atomización (Figura 5.33.A). Sin embargo, no es el disolvente que presenta la menor señal analítica, ya que el n-butanol y MIBK presentan señales menores que la obtenida para el agua. Por otro lado, la acetona y el metanol presentan en estas condiciones unas eficiencias

de transporte de analito,  $E_n$ , del 100%, lo cual implicaría que la señal analítica mostrada por estos dos disolventes debería ser la misma, cuando en realidad la señal de absorbancia del metanol (1.117 u.a.) es ligeramente mayor que la de la acetona (1.040 u.a.). La señal analítica obtenida con etanol (1.046) es similar a la obtenida con acetona, a pesar de que el valor de  $W_{tot}$  obtenido en estas condiciones para etanol es menor que el de la acetona.

Por último, de la Tabla 5.XXII se puede destacar que los caudales de acetileno con los que se consiguen los menores LOD están comprendidos para los disolventes orgánicos, entre 0.7 y 1.8 L min<sup>-1</sup>, dependiendo del disolvente. Estos caudales de acetileno son en todos los casos mucho menores que el óptimo utilizado con agua (2.7 L min<sup>-1</sup>), lo cual indica el efecto negativo de una excesiva carga de combustible en la llama (Figuras 5.37 y 5.38).

Con objeto de tener una referencia de la bondad de los LOD obtenidos con el termonebulizador (Tabla 5.XXII), en la Tabla 5.XXIII se muestran los valores de los LOD obtenidos, para este mismo elemento, con un nebulizador neumático concéntrico (tipo Meinhard) en las mejores condiciones para cada disolvente.

Comparando los LOD obtenidos para el nebulizador térmico (Tabla 5.XXII) y para el nebulizador tipo Meinhard (Tabla 5.XXIII), observamos que en todos los casos los LOD obtenidos con el termonebulizador son menores que los obtenidos con el nebulizador neumático. Para metanol y n-butanol la mejora obtenida en los LOD al utilizar el termonebulizador con respecto al Meinhard, es únicamente de 1.1 veces. Para el resto de disolventes, la mejora encontrada oscila entre 1.7 veces para etanol y 3.6 veces para el agua. Estos resultados indican una vez más, la gran ventaja que supone el uso del nebulizador térmico con disoluciones acuosas.

**Tabla 5.XXIII.** Límites de detección (LOD) obtenidos en FAAS con un nebulizador neumático concéntrico (tipo Meinhard), y diferentes disolventes, en sus condiciones óptimas.

Disolvente	$Q_g$ (L min <sup>-1</sup> )	$Q_l$ (mL min <sup>-1</sup> )	LOD (ng mL <sup>-1</sup> )	$LOD_{Meinhard} / LOD_{TN}^*$
Agua	0.87	2.0	5.1	3.6
Metanol	1.00	1.2	1.2	1.1
Etanol	0.87	2.0	1.5	1.7
n-Butanol	1.00	1.2	1.4	1.1
MIBK	1.00	0.6	3.3	2.4
Acetona	0.87	0.6	1.8	2.6

\*  $LOD_{TN}$ , indicados en la Tabla 5.XXII.

Presumiblemente, la utilización de sistemas adecuados de desolvatación mejorarían apreciablemente los LOD obtenidos con el nebulizador térmico.

## BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Canals, A., Hernandis, V., and Browner, R.F. *Spectrochim. Acta*, 45B, 591 (1990).
- 2.- Cresser, M.S., *Prog. Anal. At. Spectrosc.*, 5, 35 (1982).
- 3.- Sharp, B.L., *J. Anal. At. Spectrom.*, 3, 613 (1988).
- 4.- Canals, A., Wagner, J., Browner, R.F., and Hernandis, V. *Spectrochim. Acta*, 43B, 1321 (1988).
- 5.- Canals, A., Hernandis, V. and Browner, R.F., *J. Anal. At. Spectrom.*, 5, 61 (1990).
- 6.- Segura, P., "Tratamiento de datos y análisis de error". Promociones Publicaciones Universitarias (PPU). Barcelona, 1985.
- 7.- Gustavsson, A., *Anal. Chem.*, 55, 94 (1983).
- 8.- Mora, J., Canals, A. and Hernandis, V., *J. Anal. At. Spectrom.*, 6, 573 (1991).
- 9.- Smith, D.D. and Browner, R.F., *Anal. Chem.*, 54, 533 (1982).
- 10.- Szivòs, K., Pungor, E. and Kiss, L., *Talanta*, 26, 849 (1979).
- 11.- Koropchak, J.A. and Winn, D.H., *Appl. Spectrosc.*, 41, 1311 (1987).
- 12.- Vestal, M.L. and Fergusson, G.J., *Anal. Chem.*, 57, 2373 (1985).
- 13.- Aguilar, J., "Curso de Termodinámica". Alhambra Universidad. Madrid, 1989, p. 456.



- 14.- Todolí, J.L., Canals, A. and Hernandis, V., *Spectrochim. Acta*, 48B, 373 (1993).
- 15.- Schwartz, S.A. and Meyer, G.A., *Spectrochim. Acta*, 41B, 1287 (1986).
- 16.- Lefebvre, A.H., "*Atomization and Sprays*". Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1989, p. 201.
- 17.- Koropchak, J.A. and Winn, D.H., *Trends in Anal. Chem.*, 6, 171 (1987).
- 18.- "*2600 Particle Sizer Manual User*", Malvern Instruments, Malvern, UK, 1987.
- 19.- Dodge, L.G. and Cerwin, S.A. in Tishkoff, J.M., Ingebo, R.D. and Kennedy, J.B. (Eds.), "*Liquid Particle Size Measurement Techniques*". American Society for Testing and Materials (ASTM), 1984, p. 72.
- 20.- Lefebvre, A.H., "*Atomization and Sprays*". Hemisphere Publishing Corporation. New York, 1989, p. 367.
- 21.- Koropchak, J.A., Aryamanya-Mugisha, H. and Winn, D.H., *J. Anal. At.Spectrom.*, 3, 799 (1988).
- 22.- Nixon, D.E., *Spectrochim. Acta*, 48B, 447 (1993).
- 23.- Browner, R.F., Canals, A. and Hernandis, V. *Spectrochim. Acta*, 47B, 659 (1992).
- 24.- Meinhard, B.A., Brown, D.K. and Meinhard, J.E. *Appl. Spectrosc.*, 46, 1134 (1992).
- 25.- Browner, R.F., in Boumans, P.W.J.M. (Ed.) "*Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy*". Part II. John Wiley and Sons, New York, 1987, p. 244.
- 26.- Clifford, R.H., Ishii, I., Montaser, A. and Meyer, G.A., *Anal. Chem.*, 62, 390 (1990).
- 27.- Vermeiren, K.A., Taylor, P.D.P. and Dams, R., *J. Anal. At. Spectrom.*, 3, 571 (1988).
- 28.- Gustavsson, A., *Spectrochim. Acta*, 41B, 291 (1986).
- 29.- Browner, R.F. and Boorn, A.W., *Anal. Chem.*, 56, 786A (1984).

- 30.- Boorn, A.W., Cresser, M.S. and Browner, R.F., *Spectrochim. Acta*, 35B, 823 (1980).
- 31.- Robinson, J.W. and Choi, D.S., *Spectrosc. Letters*, 20, 375 (1987).
- 32.- Choi, D.S. and Robinson, J.W., *Spectrosc. Letters*, 22, 69 (1989).
- 33.- Allan, J.E., *Spectrochim. Acta*, 17, 467 (1961).
- 34.- West, A.C., *Anal. Chem.*, 36, 310 (1964).
- 35.- Harrison, W.W. and Juliano, P.O., *Anal. Chem.*, 41, 1016 (1969).
- 36.- Anwar, J. and Marr, I.L., *Anal. Proc.*, 302, June 1982.
- 37.- Attiyat, A.S., *Microchem. J.*, 36, 228 (1987).



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## **6. CONCLUSIONES.**

De los resultados mostrados anteriormente podemos deducir las siguientes conclusiones:

1.- En nebulización neumática, las características de los aerosoles generados con disolventes puros vienen fuertemente determinadas por la tensión superficial y, en menor extensión, por la viscosidad del disolvente. Cuanto más bajos sean los valores de estas propiedades físicas, más finos serán los aerosoles generados. La volatilidad relativa del disolvente también afecta apreciablemente al valor del  $D_{50}$ , siendo éste menor cuanto mayor es el valor de dicha propiedad.

2.- Con las mezclas metanol / agua, las propiedades físicas de las mismas actúan sobre el proceso de nebulización neumática del mismo modo que con los disolventes puros.

3.- Los parámetros del transporte de aerosoles generados neumáticamente se encuentran directamente relacionados con las características del aerosol primario y la volatilidad relativa del disolvente. Cuanto más fino es el aerosol primario y mayor la volatilidad relativa del disolvente, mayores son las eficiencias de transporte tanto de analito como de disolvente.

4.- En FAAS con nebulización neumática, la absorbancia está directamente relacionada con la eficiencia de transporte del analito. Sin embargo, tomando como referencia el agua, la mejora observada en la señal es menor que la observada en el transporte.

5.- En nebulización térmica, la fracción de disolvente evaporado,  $F_v$ , depende únicamente de la naturaleza del disolvente y de la temperatura de control del termonebulizador. Para una temperatura de control y un disolvente dado,  $F_v$  es independiente del caudal de aporte de muestra al nebulizador, así como del diámetro interno del capilar utilizado.

6.- Las propiedades físicas que afectan a la fracción de disolvente evaporado son la temperatura de ebullición, el calor específico, la entalpía de evaporación y la conductividad térmica del disolvente considerado.

7.- En nebulización térmica, un aumento en la temperatura de control da lugar, para todos los disolventes y caudales de aporte de disolución estudiados, a una reducción del tamaño medio de los aerosoles primarios obtenidos.

8.- Un aumento en el caudal de aporte de disolución da lugar, para una temperatura de control dada, a un aumento en la cantidad de gas disponible para la nebulización y por tanto, a una reducción del tamaño medio de la distribución.

9.- Una disminución en la sección de salida del termonebulizador da lugar, en idénticas condiciones, a un aumento en la presión de salida del gas y por tanto, a una reducción del tamaño medio del aerosol primario.

10.- En nebulización térmica, el factor determinante de las características del aerosol primario es el factor de expansión del disolvente. Para unas condiciones dadas, cuanto mayor sea el valor de esta magnitud, más finos serán los aerosoles obtenidos. No se ha encontrado dependencia alguna entre los valores de tensión superficial y viscosidad del disolvente con el tamaño medio del aerosol primario. Debido a esto, y a diferencia de lo observado en nebulización neumática, el agua es el disolvente que genera distribuciones primarias más finas. La naturaleza del gas nebulizador (vapor del propio disolvente) afecta notablemente a las características del aerosol primario. Cuanto mayor sea el peso molecular del disolvente mayor será la energía cinética disponible para la formación de gotas y, por tanto, más finos los aerosoles generados.

11.- Las características de los aerosoles terciarios vienen determinadas por las mismas magnitudes que lo hacen los primarios.

12.- Para un disolvente dado, el transporte, tanto de analito como de disolvente, se encuentra directamente relacionado con las características del aerosol primario. Cuanto más fino es el aerosol generado, mayor es la velocidad de aporte de disolvente y analito a la célula de atomización.

13.- Cuando se comparan disolventes diferentes en las mismas condiciones, la velocidad de aporte tanto de analito como de disolvente, depende fuertemente de la volatilidad relativa del disolvente y, en menor proporción, de las características del aerosol primario.

14.- Para todos los disolventes estudiados, un aumento en la temperatura de control conduce a un aumento en la absorbancia hasta llegar a un máximo o zona plana a partir de la cual la señal disminuye.

15.- Para agua, a una temperatura de control dada, la absorbancia se encuentra directamente relacionada con la velocidad de aporte de analito a la célula de atomización.

16.- Para los disolventes orgánicos, la absorbancia depende fuertemente de la velocidad de aporte de disolvente a la célula de atomización. La enorme carga de disolvente que llega a la llama conduce a empeoramientos en la señal analítica. Trabajando a un caudal de combustible adecuado, las tendencias obtenidas son las mismas que las observadas con agua.

17.- Los LOD obtenidos para el Mg utilizando agua como disolvente, son del mismo orden que los obtenidos con el resto de los disolventes orgánicos estudiados, lo cual demuestra que, a diferencia de lo que ocurre en nebulización neumática, no existen grandes ventajas al trabajar en nebulización térmica con disolventes orgánicos con respecto a cuando el disolvente utilizado es el agua.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## ***7. FUTURAS INVESTIGACIONES.***



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

La experiencia adquirida durante el desarrollo del presente trabajo, así como los resultados obtenidos con el nebulizador térmico, nos abre un gran campo de investigación a desarrollar.

El primer punto que convendría estudiar sería la aplicación de este nebulizador como sistema de introducción de muestras orgánicas en ICP. Debido a que la espectrometría de emisión en plasma es una técnica mucho más sensible a la carga de disolvente que la llama, el uso de un nebulizador térmico y disolventes orgánicos puede conducir a numerosos problemas como interferencias, disminución en la temperatura de excitación del plasma e incluso, en algunas condiciones, a la extinción del mismo. Para evitar estos problemas resulta imprescindible el uso de un sistema de desolvatación. Con este fin se hace necesario el diseño y optimización de un sistema de eliminación de disolvente. Inicialmente se podría intentar un sistema de desolvatación habitual en dos pasos, calentamiento del aerosol y posterior condensación del disolvente evaporado. Sin embargo, aprovechando el hecho de que los aerosoles generados por el termonebulizador se encuentran inicialmente a elevada temperatura, el sistema más sencillo constaría de una cámara de nebulización recubierta por una camisa refrigerante a una temperatura adecuada. Otro método adecuado podría ser la eliminación del disolvente mediante el empleo de membranas. Una vez solucionado el problema del exceso de carga de disolvente al plasma, y dados los elevados valores de  $W_{tot}$  que permite conseguir este nebulizador, es de esperar que el uso combinado de un nebulizador térmico y disolventes orgánicos presente grandes ventajas en cuanto a sensibilidad y LOD, frente a la utilización de nebulizadores convencionales.



Otro aspecto importante a estudiar, al tratar de acoplar el nebulizador térmico en ICP, es el diseño y optimización de una cámara de nebulización adecuada a este tipo de nebulizador, con objeto de obtener mayores eficiencias de transporte en las mismas condiciones de trabajo.

Otro punto no menos importante que el primero sería el desarrollo de un modelo que nos permitiera conocer de un modo mucho más profundo, el mecanismo de nebulización térmica. Una primera aproximación, quizá demasiado simplista, del problema podría ser considerar el mecanismo de termonebulización con un mecanismo de tipo neumático, donde el gas de nebulización es aportado por el propio disolvente al evaporarse. Sin embargo es evidente, a partir de los resultados obtenidos en una primera aproximación al tema, que el mecanismo es mucho más complejo que el neumático, ya que intervienen muchos más factores (temperatura, velocidad y naturaleza del fluido, dimensiones y naturaleza del capilar, etc.). Otra prueba de la diferencia entre ambos mecanismos de nebulización, neumático y térmico, la aportan los resultados obtenidos en cuanto a las DTG de los aerosoles generados por ambos tipos de nebulizador. Como hemos comprobado, las propiedades físicas del disolvente no afectan del mismo modo a las características de los aerosoles primarios obtenidos con los nebulizadores neumático y térmico, lo cual prueba la distancia existente entre ambos mecanismos de operación.

Por último, sería necesario tratar algunos aspectos de optimización del propio diseño del termonebulizador. El primero de ellos surge de la necesidad de utilizar, en la mayoría de los casos prácticos, muestras con un cierto contenido en ácido. Esta situación podría crear graves problemas de contaminación de las muestras debido al material del que suelen estar contruidos los capilares (acero

inoxidable). La alternativa planteada por algunos investigadores de utilizar capilares de sílice fundida inmersos en el interior de los habituales de acero inoxidable, parece presentar problemas técnicos difíciles de resolver. Una solución más satisfactoria podría ser la utilización de capilares contruidos de un material inerte (Pt, Pd, Rh, etc.) con propiedades conductoras, tanto eléctricas como térmicas, adecuadas. Sin embargo, resulta muy difícil conseguir en el mercado capilares de dimensiones (diámetros interno y externo) adecuadas a nuestros fines. Esta dificultad no resulta del todo ajena a los capilares convencionales de acero inoxidable, cuya oferta en diámetros interno y externo tampoco resulta demasiado amplia.

Dada la importancia que, como hemos visto en los resultados mostrados anteriormente, tiene el diámetro interno del capilar, una forma adecuada de solucionar estos problemas sería el acoplar una boquilla con un orificio de tamaño adecuado al final del tubo capilar. Esta solución nos permitiría utilizar capilares de naturaleza y características apropiadas para conseguir una elevada eficiencia en el proceso de transferencia de calor a lo largo y hacia el interior del tubo capilar, de forma independiente a la sección de salida de las corrientes líquida y gaseosa. Por otro lado nos permitiría de una forma sencilla modificar la presión del gas de forma independiente a la temperatura de control seleccionada, caudal de aporte de muestra y disolvente utilizado, en función de los intereses o limitaciones particulares propias de cada análisis.