

**ESTUDIO DE INTERFERENCIAS CAUSADAS POR ACIDOS
MINERALES EN LA ESPECTROSCOPIA DE EMISION
ATOMICA CON PLASMAS INDUCTIVAMENTE ACOPLADOS**

*Trabajo Presentado Ante
La Ilustre Universidad Central De Venezuela
Por El Licenciado Alberto José Fernández Cuervo,
Para Optar Al Título De Doctor En Ciencias
Mención Química.*

ABRIL 1993.

El presente trabajo fue posible gracias al financiamiento del Consejo Científico y Humanístico (CDCIH) de la Universidad Central de Venezuela, a través de los proyectos Números 03-122136/89, 0312-2136/89, 0312-2189/89 y 0312-2620/91 y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICIT) proyecto S1-1542.

Este Trabajo fue realizado en el Laboratorio de Espectroscopia del Centro de Química Analítica de la Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.

Deseo expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas que contribuyeron en la realización de este trabajo.

A los Doctores Nereida Carrión y Miguel Murillo Directores del presente trabajo, por la acertada guía e importantes consejos impartidos durante su realización.

Al Doctor Jean Michael Mermet Director de Investigación del Laboratorio de Ciencias Analíticas de la Universidad Claude Bernard Lyon-Francia, por la importante asesoría impartida.

Al Ingeniero Mario Franceschetto por su importante labor en el desarrollo de los sistemas electrónicos requeridos.

A mis compañeros del Centro de Química Analítica por el apoyo prestado en todo momento.

Al Doctor Claude Luchessi Director del Laboratorio de Servicios del Departamento de Química de la Universidad Northwestern Evanston-E. U. A., por haber permitido la realización de parte del trabajo experimental en sus instalaciones.

A mi amigo y compañero Manuel Caetano por su amistad la cual fue de gran apoyo durante las épocas difíciles.

RESUMEN

La espectroscopía de emisión atómica con plasmas de acoplamiento inductivo (EEA-ICP) es una técnica analítica de gran auge utilizada en el análisis cuantitativo de un elevado número de elementos metálicos y algunos no-metales. Contrariamente a lo afirmado en los inicios de esta técnica, la señal de emisión de las líneas espectrales de los analitos no está completamente libre de interferencias por parte de la matriz.

De las diferentes matrices que pueden producir interferencias en los análisis empleando la EEA-ICP, las más estudiadas han sido las referentes a los metales de fácil ionización y la de solventes orgánicos. Sobre la interferencia de los ácidos minerales en la señal de emisión en EEA-ICP se han realizado relativamente pocos estudios, a pesar de que los ácidos minerales son los más comúnmente utilizados en la disolución de las muestras a analizar y en la preparación de los patrones de calibración.

En el presente trabajo se realizó un estudio de la interferencia de los ácidos nítrico, clorhídrico y sulfúrico en la señal de emisión de las líneas espectrales iónicas y atómicas de diferentes elementos, con la finalidad de contribuir a la comprensión de la naturaleza de esta interferencia.

Se evaluó la influencia de las variables instrumentales de operación del plasma en la magnitud de la interferencia de la señal de emisión. Se estudió la influencia de la concentración de ácido en la señal de emisión de diferentes líneas iónicas y atómicas de varios elementos en un intervalo de concentración de 0 a 2 M, así como las alteraciones del estado del plasma causadas por la presencia del interferente.

El trabajo fue realizado empleando tres espectrómetros con fuentes de plasma de diferente frecuencia: 27, 40 y 64 MHz. Para la introducción de las muestras al plasma se utilizaron nebulizadores neumáticos tipo Meinhard y de flujo cruzado. Para el estudio de interferencias se escogió vanadio como elemento de prueba, seleccionando para ello varias líneas espectrales iónicas y atómicas con diferentes potenciales de excitación.

Adicionalmente se realizaron estudios con diferentes líneas de emisión de magnesio, cobre, manganeso, bario y lantano. Como parámetros de diagnóstico del estado del plasma se emplearon la temperatura de excitación, la densidad electrónica y la relación de intensidades de Mg II (279.270nm)/Mg I (285.213nm).

Los resultados obtenidos indican que la presencia de los ácidos minerales estudiados producen una depresión de la señal de emisión del analito. La magnitud de esta interferencia es fuertemente dependiente de las condiciones instrumentales de operación del plasma y de la naturaleza de la línea de emisión (iónica o atómica).

Para el caso de los ácidos clorhídrico y nítrico la depresión observada en las líneas atómicas para una concentración de ácido 2 M se mantiene por debajo de un 5 % con respecto a la señal en ausencia del mismo, En el caso del ácido sulfúrico esta depresión es de aproximadamente un 15 %. La magnitud de la interferencia es independiente de las condiciones instrumentales de operación del plasma y se puede atribuir a cambios en la eficiencia del transporte de la solución del analito al plasma y del diámetro promedio de las gotas del aerosol, cambios estos producidos como consecuencia de la presencia del interferente. . E

Se obtiene que en el caso de las líneas iónicas el efecto depresor del ácido es fuertemente dependiente de las condiciones instrumentales de operación del plasma: flujo de gas portador de la muestra y flujo de gas protector, La potencia y la frecuencia del generador no tienen una influencia significativa. A medida que la densidad electrónica y la temperatura de excitación del plasma disminuyen como consecuencia de los cambios en las condiciones de operación se observa un incremento importante del efecto depresor de los ácidos, obteniéndose depresiones en la señal de emisión del analito de hasta un 30 % para una concentración 2 M del interferente. . L

La introducción de soluciones ácidas al plasma no produce cambios significativos en la temperatura de excitación de la descarga pero produce una disminución de la densidad electrónica. Esta alteración de la densidad electrónica puede, en principio, ser uno de los factores que pueden estar involucrados en la depresión observada en la señal de emisión de los analitos al incrementar la concentración del ácido. Empleando algunos mecanismos de excitación propuestos para el plasma inductivamente acoplado, se puede lograr explicar como esta disminución de la densidad electrónica afecta las señales de emisión y a su vez explicar algunos de los aspectos de la interferencia ácida.

INDICE

Introducción	1
Mecanismos de excitación y características de la descarga de un plasma de argón inductivamente acoplado	4
Generación y transporte del aerosol	17
Interferencias en la espectroscopía de emisión atómica con plasmas inductivamente acoplados	22
Diseño experimental	34
Objetivo	38
Parte experimental	39
Instrumentos	40
Reactivos	44
Parámetros de diagnóstico del plasma	44
Presentación y discusión de resultados	50
<i>Sección I</i>	52
Montaje Instrumental	52
Fuente de alimentación del fotomultiplicador	52
Sistema de Adquisición y Registro de Señales	53
Programa de Adquisición de Datos	54
<i>Sección II</i>	56
Espectrómetro con generador de 40 MHz	57
Estudio del efecto de la presencia de los ácidos minerales sobre la señal de emisión del vanadio	57
Dependencia de la interferencia ácida con la energía de excitación	62
Estudio de la dependencia del efecto depresor de los ácidos minerales con la energía de excitación de líneas iónicas de V	62
Estudio de la dependencia del efecto depresor de los ácidos minerales con la energía de excitación	65
Estudio de la influencia de la introducción de soluciones	

ácidas en las condiciones del plasma	70
Espectrómetro con generador de 64 MHz	76
Estudio del efecto de la presencia de los ácidos minerales sobre la señal de emisión del vanadio	76
Dependencia de la interferencia ácida con la energía de excitación	80
Estudio de la influencia de la introducción de soluciones ácidas en las condiciones del plasma	82
Espectrómetro con generador de 27 MHz	85
Estudio del efecto de la presencia del ácido clorhídrico sobre la señal de emisión del vanadio	85
Estudio de la alteración del estado del plasma por la introducción de soluciones ácidas	87
<i>Sección III</i>	
Estudio quimiométrico del efectos de las variables operacionales del plasma en la interferencia ácida	90
<i>Sección IV</i>	
Generación y transporte del aerosol	98
Alteraciones en la composición química del nebulizado	107
Conclusiones	109
Bibliografía	113

INTRODUCCIÓN

La espectroscopía de emisión ha sido una técnica analítica que ha tenido tradicionalmente ventajas sobre las técnicas de absorción particularmente debido a la posibilidad de realizar análisis multielementales simultáneos, pero es con la aparición de las fuentes de emisión con plasmas que esta técnica ha tenido un desarrollo notable como técnica cuantitativa de excelente límite de detección, exactitud y precisión. Esto último es particularmente cierto con los plasmas de argón inductivamente acoplados.

Los plasmas de argón inductivamente acoplado poseen características muy interesantes como fuentes analíticas, entre ellas podemos nombrar:

- Altas temperaturas.
- El ambiente químico que rodea al analito es relativamente inerte.
- El intervalo dinámico lineal de concentración es aproximadamente cuatro veces mayor que el obtenido con fuentes de llama.
- Espectros ricos en líneas iónicas y atómicas.

Estas características han permitido la aplicación de las fuentes de plasmas inductivamente acoplados (ICP) al análisis químico de un elevado número de elementos en gran diversidad de muestras con grandes ventajas con respecto a otras técnicas espectroscópicas.

La descarga de un plasma inductivamente acoplado que se utiliza en los instrumentos actualmente es muy similar a la descrita originalmente por V. Fassel a comienzo de los años setenta. En la figura 1 se presenta un esquema de la configuración de un mechero, quemador o más comúnmente conocido como "torch". Esta consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo situados dentro de una bobina de inducción a un generador de radio frecuencia, la cual rodea la parte final de los tubos. La bobina de inducción se refrigera permanentemente por el paso de una corriente de agua.

La formación del plasma se puede describir de la siguiente manera:

Se hace circular un flujo de argón, alimentado tangencialmente, por el espacio anular entre el tubo exterior y el tubo intermedio. Cuando se conecta la radio frecuencia a la bobina, se induce un campo magnético oscilante con líneas de fuerza orientadas axialmente al interior

. E

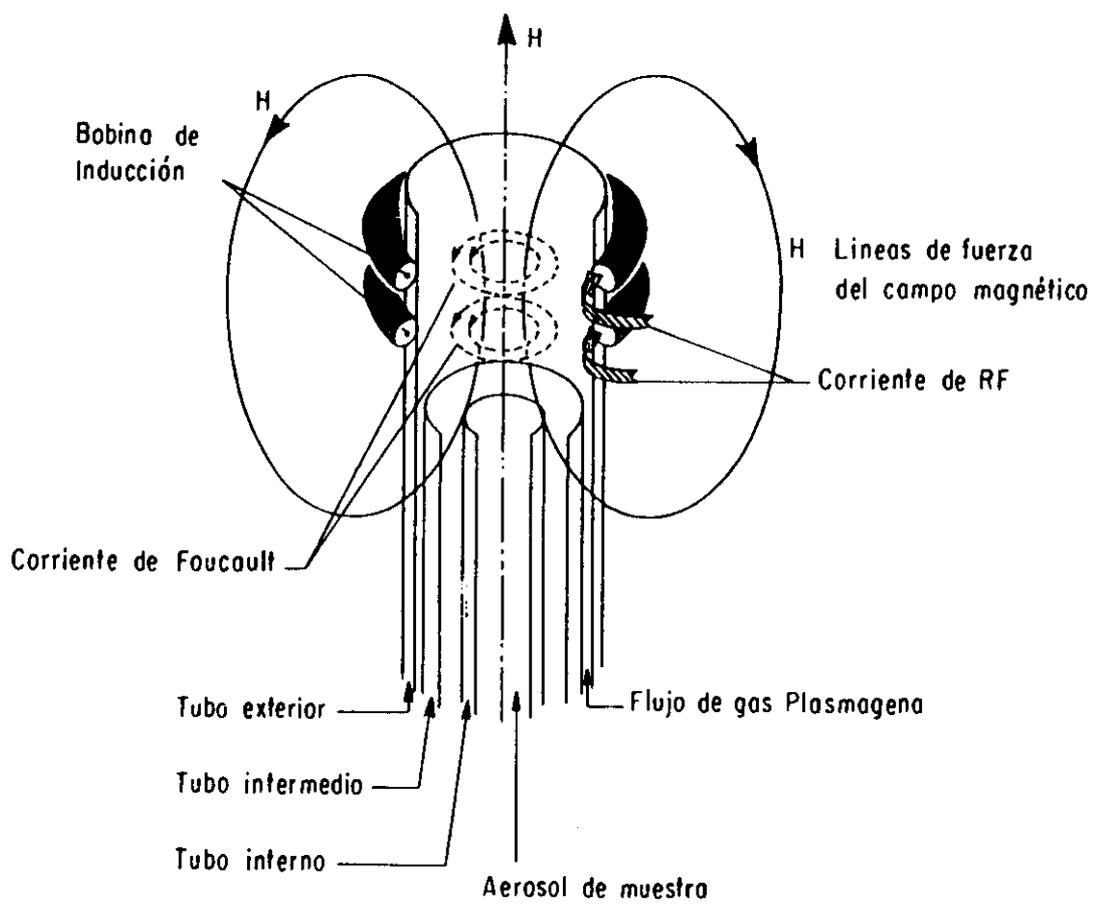
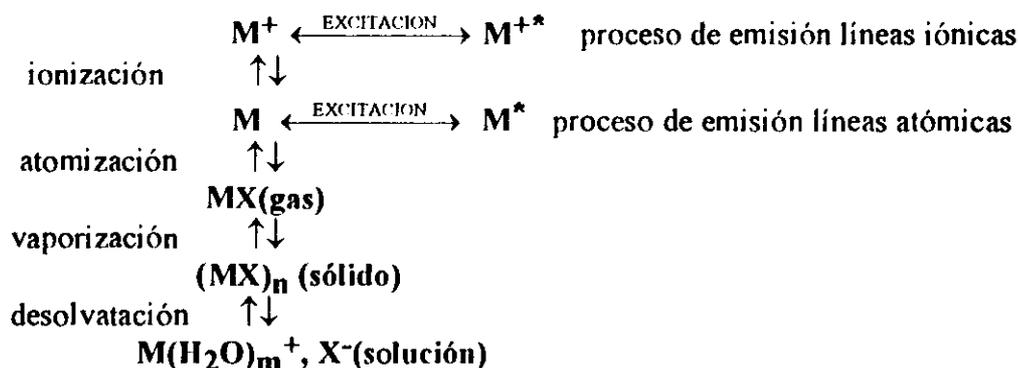


Figura 1. Esquema de la configuración de una Torch o quemador de un plasma inductivamente acoplado.

los tubos de cuarzo. Mediante una descarga eléctrica (p.e. la descarga de una bobina tesla) se generan algunos electrones en el seno del gas, los cuales son atrapados y acelerados por el campo magnético, circulando en un espacio anular en centro de la torch. Estos electrones con alta energía chocan con los átomos de gas produciendo su ionización y por lo tanto mayor número de electrones. La ionización por choque continúa en cadena generando y manteniendo el plasma, el cual consiste en principio de: átomos de argón, electrones e iones argón. La descarga del plasma se mantiene entre la bobina de carga y la torch mientras la radio frecuencia se mantenga y así la energía es transferida a través del proceso de acoplamiento inductivo. Los iones y electrones generados fluyen en una trayectoria circular en el área limitada por las espiras perpendicular al flujo de gas que emerge de la torch, la resistencia al paso de esta corriente produce un calentamiento óhmico.

La muestra se introduce al plasma arrastrada por un flujo adicional de argón a través del tubo mas interno, produciéndose un canal central por donde circula la muestra. La forma alargada de la descarga permite obtener tiempos de residencia del analito de aproximadamente 2 mili segundos.

Comúnmente las muestra se introducen en estado líquido en forma de una fina niebla, aunque existen varias técnicas y dispositivos para introducir muestras sólidas directamente a la fuente de emisión. Los procesos que ocurren cuando una gota de muestra se introduce a la descarga son en esencia los mismos que tienen lugar en una llama, en el siguiente esquema se resumen estos procesos:



En la figura 2 se muestra un diagrama esquemático de un espectrómetro de emisión atómica con plasma por acoplamiento inductivo. Las muestras líquidas se llevan a la forma de una fina niebla a través de un dispositivo denominado nebulizador, la cual se transporta mediante un flujo de argón hasta la torch en donde se produce la desolvatación, vaporización, atomización, excitación y/o ionización de los elementos que constituyen la muestra. Los átomos e iones excitados emiten sus líneas características que luego son enfocadas a un monocromador, luego son detectadas y procesadas.

MECANISMOS DE EXCITACIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LA DESCARGA DE UN PLASMA DE ARGÓN INDUCTIVAMENTE ACOPLADO.

A la par con el desarrollo y éxito de los plasmas inductivamente acoplados como herramienta analítica numerosos investigadores han invertido un gran tiempo y esfuerzo en la realización de estudios básicos relativos a la física y la química así como de las propiedades espectrales de las descargas de los plasmas.

Aunque algunos autores han definido el plasma simplemente como un gas parcialmente ionizado eléctricamente neutro, la naturaleza de este estado de la materia es sumamente complejo. Un plasma inductivamente acoplado de argón a presión atmosférica está formado por pocas especies, estas son: Átomos neutros de argón, átomos ionizados de argón y electrones libres. La complejidad de este "sencillo" sistema ternario se le atribuye fundamentalmente a tres factores :

- I. La energía total es distribuida en una gran variedad de estados electrónicos internos de átomos e iones, así como en estados traslacionales de los átomos, iones y electrones.
- II. El plasma es un fluido (no estático) así que hay un transporte neto de todas las especies fuera de la región de suministro de energía.

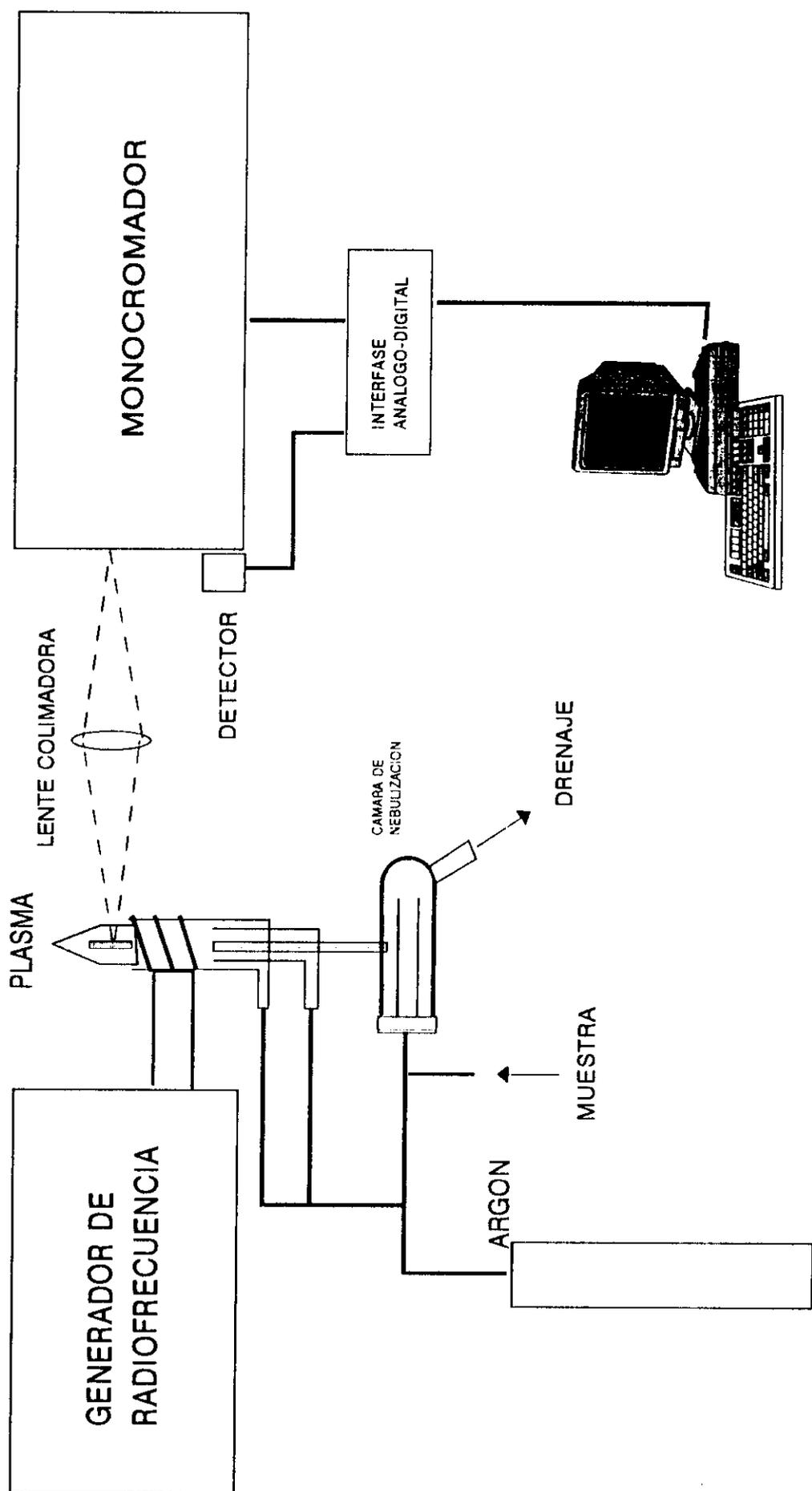


Figura 2. Diagrama esquemático de un espectrómetro de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo.

III. La descarga en un Plasma Inductivamente Acoplado es espacialmente no-homogénea, existen gradientes de concentración y temperatura que incrementan con el transporte por difusión y convección de las especies.

Para los espectroscopistas analíticos el conocimiento de los mecanismos de excitación, estado físico y las características del plasma es de gran importancia, debido a que es por medio de estos que el analito atomizado emite las líneas espectrales las cuales son utilizadas para realizar estudios cualitativos y cuantitativos. La introducción de los analitos al plasma incrementa la complejidad del plasma. El plasma debe proveer energía para desolvatar, vaporizar y disociar las especies del analito, el agua o solvente y cualquier otra especie presente (matriz). Adicionalmente el agua contribuye ella misma a generar especies en el ambiente del plasma, como por ejemplo OH, H, O, O⁺, H⁺ y OH⁺.

El objetivo principal de los estudios fundamentales en el plasma es el de establecer los procesos de excitación, ionización, desexcitación y recombinación que son responsables de la emisión de las líneas de los elementos. La elucidación de estos procesos han sido referidos como estudios de "Mecanismos de Excitación" y las técnicas experimentales para el estudio de estos mecanismos se conocen como "Diagnóstico en Plasmas". Numerosos trabajos han contribuido notablemente en el área del diagnóstico de esta importante fuente de emisión analítica. A continuación se realizará una revisión de algunos tópicos de estudios fundamentales en el campo de los plasmas inductivamente acoplados.

Mecanismos de Excitación.

Las especies mas importantes que existen en un plasma inductivamente acoplado de Ar son¹⁻⁴

- i. Átomos de analito en estado fundamental (M)
- ii. Átomos del analito en estado excitado (M^{*})
- iii. Átomos del analito ionizado en el estado fundamental (M⁺)
- iv. Átomos del analito ionizado en el estado excitado (M⁺^{*})
- v. Electrones libres (e⁻)
- vi. Átomos de argón en estado fundamental (Ar)
- vii. Átomos de argón en estado excitado (Ar^{*}).
- viii. Átomos de argón en niveles meta estables (Ar_m).

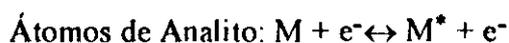
- ix. Iones Ar (Ar^+)
- x. Moléculas de Ar ionizadas o neutras (Ar_2^+ o Ar_2)
- xi. Fotones del continuo ($h\nu_{\text{cont.}}$) y de la línea ($h\nu_{\text{línea}}$)

Las colisiones (interacciones) de dos partículas en el plasma pueden ser:

- Elásticas, en donde la energía cinética total de las partículas se conserva, o inelásticas en donde la energía total se conserva pero no así la energía cinética.
- En el caso de colisiones inelásticas la energía cinética puede "perderse" para excitar o ionizar una de las partículas, la energía "almacenada" en un estado excitado puede ser transferida como energía cinética a una de las partículas involucrada en la colisión. La energía almacenada puede ser también liberada en forma de un fotón.

A continuación se describen los procesos mas relevantes que ocurren en el plasma:

i. Excitación y desexcitación colisional por electrones:



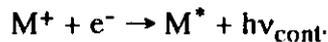
En estos procesos la energía cinética de los electrones es transferida a los átomos o iones del analito para producir la excitación. La energía del electrón involucrado en este proceso debe ser igual o mayor que la energía de excitación del átomo o ion del analito.

ii. Ionización colisional y recombinación de tres cuerpos:



Este proceso produce normalmente iones del analito en estado fundamental, la energía del electrón debe ser igual o superior a la energía de ionización del analito.

iii. Recombinación radiativa:

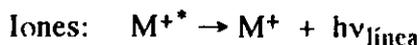
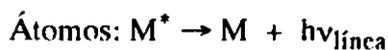


Los productos de esta reacción son los átomos del analito excitado y fotones en el rango del continuo. Los fotones producidos pueden tener energías en el rango del continuo debido a que los electrones involucrados poseen un rango amplio de energías, de la ley de la conservación de la energía tenemos:

$$E_{h\nu} = E_{\text{electrón}} + (E_{\text{ion}} - E_{M^*})$$

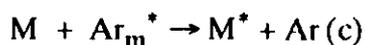
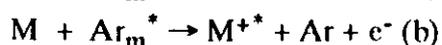
El proceso de fotoionización no es importante en un plasma inductivamente acoplado, debido principalmente a que las líneas del analito son ópticamente finas para la reabsorción.

iv. Desexcitación radiativa:



Este es por supuesto el proceso más significativo desde el punto de vista analítico en la espectroscopía de emisión con plasmas ya que se producen las líneas del espectro usadas para el análisis químico. Así como en el caso de la recombinación radiativa el proceso inverso no es favorable debido a la baja densidad óptica.

v. Ionización y excitación Penning



En donde Ar_m^* representa átomos de argón excitado en estado meta estable.

Los productos de estas reacciones son: átomos del analito ionizados excitados o no, dependiendo del exceso de energía que pueda tomar el electrón, en forma de energía cinética. La

reacción identificada (a) puede producir ionización de aquellas especies cuya energía de ionización es menor que la energías del meta estable del Ar 11.55 y 11.71 eV.

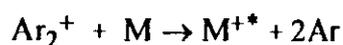
vi. Intercambio de carga con el argón.



En este proceso asimétrico se produce una transferencia de carga entre los iones de Ar y átomos del analito produciendo iones del analito en estado excitado, la diferencia de energía es disipada como energía cinética por las partículas involucradas. Aunque este proceso no requiere ser resonante ($\Delta E = 0$), un exceso de energía es desfavorable.

vii. Papel de la molécula diatómica de Argón.

Bajo ciertas condiciones el argón puede combinarse con el mismo, formando dímeros. Estas especies generalmente se observan sólo en estados excitados o ionizados. El papel de la molécula de argón en el plasma es poco conocido, algunos autores proponen la siguiente interacción con los átomos del analito³:



Un plasma de argón es evidentemente un medio complejo en donde no existe un mecanismo predominante. Por lo tanto es necesario considerar un conjunto de mecanismos, donde puede o no predominar alguno de ellos y que además pueden ser diferentes dependiendo de la zona del plasma que se observa (p.e. canal central, periferia, etc.). Además estos mecanismos parecen depender del analito y la naturaleza de la línea (iónica o atómica) considerada⁵. Por otra parte es necesario tomar en cuenta las especies que acompañan al analito, esto es: solventes, ácidos, cationes, aniones.

Equilibrio Termodinámico

Para un gas parcialmente ionizado en un sistema cerrado a una temperatura T , el estado macroscópico del gas se puede describir empleando pocos parámetros, tales como: presión, temperatura, concentración y otros. En este caso no se puede tener conocimiento del grado de contribución al estado del plasma de los procesos descritos en la sección anterior, para ello se requiere aplicar métodos estadísticos capaces de describir, en lo posible, el estado microscópico del plasma empleando variables macroscópicas (concentración, temperatura, presión, etc.).

El estado microscópico del plasma puede caracterizarse mediante diferentes funciones de distribución, las cuales son funciones sensibles a la temperatura⁶⁻⁷. Estas distribuciones son las siguientes:

I. Distribución de Maxwell.

La distribución de velocidades de Maxwell para una partícula z se describe mediante la siguiente ecuación:

$${}^z f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{{}^z m}{2\pi k T_k} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{{}^z m v^2}{2k T_k} \right) \quad (\text{ec. 1})$$

donde: ${}^z m$ es la masa de la partícula z ; k es la constante de Boltzmann y T_k es la temperatura cinética del gas de la partícula z .

Esta distribución es aplicable a los llamados plasmas térmicos, es decir en este tipo de plasma la distribución de velocidades y por consiguiente la de energías es Maxwelliana. La temperatura asociada a la velocidad de los electrones libres en el plasma se denomina temperatura electrónica cinética (T_e).

La densidad de partículas (d^3n) del tipo z que poseen una velocidad comprendida entre v y $(v + dv)$ viene dada por la siguiente expresión:

$$d^3n = z n f(v) dv \quad (\text{ec. 2})$$

donde: $z n$ es el número total de partículas a todas las velocidades.

II. Distribución de Boltzmann:

La relación de las poblaciones ya sea de átomos o iones en dos estados ligados energéticamente diferentes p y q viene dada por la siguiente expresión:

$$\frac{n_p}{n_q} = \frac{g_p}{g_q} \exp\left[-(E_p - E_q) / kT_{\text{exc}}\right] \quad (\text{ec. 3})$$

donde: n_p y n_q son las poblaciones de las partículas en los estados p y q respectivamente, g_p y g_q son los pesos estadísticos de los estados p y q , E_p y E_q son las energías de los dos estados p y q (con $E_p > E_q$), T_{exc} es la temperatura de excitación de las especies.

La población de átomos o iones en el estado p (n_p) relativo a la población total de átomos o iones (n_t) esta dado por:

$$\frac{n_p}{n_t} = \frac{g_p}{Q(t)} \exp(-E_p / kT_{\text{exc}}) \quad (\text{ec. 4})$$

donde: $Q(t)$ es la función de partición de las especies.

III. Distribución de Saha, Distribución de los Productos de Ionización.

El equilibrio de ionización/recombinación ($z_q + e^- \leftrightarrow z_p^+ + 2e^-$) está controlado por una constante de equilibrio ($S_{z,p}$). Si la concentración de partículas en los niveles adyacentes de ionización q y p se expresan como presiones parciales, la constante del equilibrio ionización/recombinación viene expresada como:

$$S_{z,p} = \frac{2g_p^+ (2\pi m_e)^{3/2} (kT_i)^{5/2}}{g_q} \exp\left(\frac{-\Delta E_{p,q} \Delta E}{kT_i}\right) \quad (\text{ec. 5})$$

donde: m_e es la masa de electrón, h la constante de Planck, $\Delta E_{p,q}$ la diferencia de energía entre los niveles p y q , ΔE es la disminución de la energía de ionización para las especies Z y T_i es la temperatura de ionización.

En un plasma inductivamente acoplado, usualmente la disminución de la energía de ionización es despreciable. Esta constante de equilibrio puede ser también expresada en función la población de los estados p y q , como se muestra en la siguiente expresión:

$$S_{z,p} = \frac{n_T^+ n_e}{n_T} = \frac{2g_p^+}{g_q} \left(\frac{2\pi m_e kT_i}{h^2} \right) \exp\left(-\Delta E_{p,q} / kT_i\right) \quad (\text{ec. 6})$$

Una forma muy útil de aplicar la ecuación de Saha es expresándola como una función de la población total de iones y átomos, como se muestra a continuación:

$$\frac{n_T^+ n_e}{n_T} = 4.83 \times 10^{15} T_i^{3/2} \left(\frac{Q^+(T)}{Q(T)} \right) \exp\left(-E_i / kT_i\right) \quad (\text{ec. 7})$$

donde: E_i es la energía de ionización del átomo y Q es la función de partición respectiva.

IV. Distribución de Productos de Disociación, Distribución de Guldberg-Waage.

Para las reacciones del tipo ($AB \leftrightarrow A + B$). La poblaciones de las moléculas (n_{ab}) y los productos de disociación (n_a y n_b) se correlacionan según la siguiente expresión:

$$\frac{n_a n_b}{n_{ab}} = \frac{A Q(T) B Q(T)}{AB Q(T)} \left(\frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \right)^{3/2} \left(\frac{2\pi k T_d}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-E_{AB}/kT_d\right) \quad (\text{ec. 8})$$

donde: $AQ(T)$, $BQ(T)$ y $ABQ(T)$ son la funciones de partición internas para A, B y AB respectivamente; m_A , m_B , m_{AB} las masas para las especies A, B y AB; E_{AB} es la energía de disociación para la molécula AB; T_d es la temperatura de disociación.

V. Distribución de Radiación , Ley de Plank.

La densidad de radiación dentro de un sistema cerrado viene descrito por la Ley de Plank para radiación de cuerpo negro. La temperatura de un cuerpo negro se denomina T_{rad} . En condiciones de equilibrio termodinámico completo (ETC), cada una de las distribuciones antes descritas viene caracterizada por la misma temperatura, es decir:

$$T_K = T_{exc.} = T_i = T_d = T_{rad.} = T \quad (\text{ec. 9})$$

Los plasmas inductivamente acoplados que se emplean con fines analíticos no se encuentran, en la mayoría de los casos, en equilibrio termodinámico completo. Esto se debe fundamentalmente a la baja densidad óptica, las altas concentraciones presentes y los gradientes de temperatura.

Las causas mas frecuente de desviaciones de ETC es atribuida a la pérdida de energía de la descarga en forma de radiación la cual no es reabsorbida dentro de los límites del plasma. Por lo tanto la ley de Plank no es aplicable en los plasmas analíticos.

Sin embargo, aún en sistemas no homogéneos, la equivalencia de la temperatura de cada una de las distribuciones puede permanecer válida localmente si se satisface la distribución de velocidades de Maxwell . Generalmente si la densidad de electrones (n_e) es menor de 10^{11} cm^{-3} , este criterio se satisface. Lo cual es atribuido al rápido intercambio de energía entre los electrones⁸. Los plasmas en donde el equilibrio se conserva para todas las distribuciones (excepto para la ley de Plank) en un punto en particular se dice que el plasma se encuentra en un Equilibrio Térmico Local (ETL).

El equilibrio térmico local es un estado especial del plasma y su establecimiento representa una simplificación importante en el diagnóstico del mismo, ya que es suficiente realizar medidas de los parámetros macroscópicos para caracterizarlo.

Es evidente, que establecer si el sistema se encuentra en equilibrio térmico local es de gran importancia. La ruta o forma mas usual para comprobar esto es medir la temperatura de la descarga empleando las funciones de distribución antes descritas, la igualdad local de los valores de las diferentes temperaturas indica la existencia de este estado.

Está comprobado que los plasmas analíticos inductivamente acoplados no se encuentran en equilibrio térmico local⁹⁻¹⁰ lo cual complica enormemente la elucidación de los mecanismos de excitación, ya que las medidas de diagnóstico realizadas aplicando las funciones de distribución no pueden ser empleadas para inferir información microscópica. Es decir la validez de estas distribuciones puede ser cuestionada si no existe equilibrio térmico local, así las temperaturas y densidades de población medidas son difíciles de interpretar. Existen hasta los momentos dos aproximaciones que son aplicadas para tratar de resolver las dificultades planteadas, La primera es realizar una caracterización de la descarga del plasma en términos de evaluar el grado y dirección de la desviación del equilibrio térmico local. La segunda, está basada en métodos matemáticos de simulación de los procesos de excitación a través de ecuaciones de velocidad acopladas¹.

Desviación del Equilibrio Térmico Local:

Considerando que la mayoría de los plasmas analíticos no se encuentran en equilibrio térmico local se aplican aproximaciones que se fundamentan en la cuantificación de la desviación del ETL para realizar estudios de los mecanismos de excitación.

Si consideramos un plasma de Ar a presión atmosférica y la distribución de estados excitados de los átomos e iones del analito, para el caso de que el sistema se encontrase en ETL; podríamos evaluar la densidad relativa de los estados excitados mediante las ecuaciones de Saha y Boltzmann (ecuaciones 5 y 4 respectivamente). Por otra parte, si asumimos que solo son significativas las partículas con una sola carga y los átomos neutros, al graficar la densidad relativa por nivel excitado ($\ln n_p/g_p$) en función de la energía del estado excitado tanto para las

especies atómicas como para los iones, se obtienen líneas rectas. Las pendientes de estas rectas $(-1/kT)$ permitirán determinar la temperatura de los iones y de los átomos, ya que consideramos el ETL; $T_{\text{átomos}} = T_{\text{iones}}$. La relación de población para el estado fundamental del ión y el estado fundamental del átomo (n_1^+/n_1) , se puede obtener de la ecuación de Saha (ecuación 7):

$$\frac{n_1^+}{n_1} = \frac{4.83 \times 10^{15}}{n_e} T^{3/2} \left(\frac{g_1^+}{g_1} \right) \exp[-E_i / kT] \quad (\text{ec. 10})$$

La densidad electrónica (n_e) está determinada mayoritariamente por la ionización del gas soporte del plasma (Ar en este caso), así la población del analito en forma iónica y atómica estará determinada por la densidad electrónica. Un incremento solamente en la densidad electrónica producirá una supresión en la ionización y una disminución producirá el efecto contrario. Sin embargo, la densidad electrónica no se puede modificar sin alterar la temperatura ya que ambas están relacionadas como lo describe la ecuación de Saha para el equilibrio de ionización del Ar. En el caso de ETL n_e y T son comunes tanto para el analito como para el argón, por lo tanto la razón de población (n_1^+/n_1) es una función compleja de la densidad electrónica.

Si se desea determinar la desviación con respecto al ETL nos enfrentamos con el problema de aceptar algún modelo de ETL. Comúnmente para realizar esto se selecciona algún parámetro de medida, cuya magnitud no sea dependiente de la existencia o no del ETL (la densidad electrónica llena este requisito) particularmente la determinación basada en la medida del ensanchamiento sobre la línea H_β (486.13 nm) producida por el efecto Stark. Existen varias ecuaciones que relacionan el ancho a media altura de esta línea con la densidad electrónica. Experimentalmente las mediciones pueden realizarse con precisión ya que la línea es intensa y lo suficientemente ancha, la bibliografía reporta trabajos en donde se realizan cálculos detallados de la forma y ancho medio de la línea H_β en función de la densidad electrónica y la temperatura¹¹⁻¹², encontrando buena correlación entre los resultados experimentales y los calculados, lo cual apoya la afirmación que la n_e estimada de esta forma puede ser un buen parámetro de diagnóstico.

Si la base empleada para el diagnóstico es la n_e , se puede realizar una comparación de la población del analito en estado iónico y excitado con las poblaciones hipotéticas del modelo ETL sin asumir su existencia. Mediante la comparación de los valores obtenidos experimentalmente con los calculados teóricamente, asumiendo ETL, se puede cuantificar la desviación a este modelo del sistema estudiado¹³ *con respecto*.

Raijmakers et al.¹⁴ proponen que el ETL se puede describir empleando dos temperaturas: la temperatura de excitación (T_{exc}), descrita por el equilibrio entre estados excitados y la temperatura de ionización ($T_{ión}$), descrita por el equilibrio entre el átomo y el ión en estado fundamental. Además definen un parámetro (b_1) como medida cuantitativa de la sobre población (>1) o despoblación (<1) del estado fundamental relativo a la condición de ETL. Este parámetro puede ser empleado en la descripción física del plasma y se define como la relación de la población del estado fundamental de los átomos neutros existentes (n_1) y la población calculada por la ecuación de Saha ($n_{1,s}$):

$$b_1 = \frac{n_1}{n_{1,s}} \quad (\text{ec. 11.})$$

$$n_1 = \frac{n_e n_{1,s}^+}{S_{(T_e,0)}} \quad (\text{ec. 12})$$

donde: $S_{(T_e,0)}$ es la constante de equilibrio de Saha para el estado fundamental del átomo a temperatura T_e y $n_{1,s}^+$ es la población del nivel fundamental del ión calculada por la ecuación de Saha.

Relación de Intensidades de Líneas iónicas a Líneas atómicas

La comparación de la relación de la intensidad experimental de líneas iónicas a atómicas con las relaciones calculadas teóricamente empleando la ecuación de Saha, es quizás el método más conveniente para establecer la desviación con respecto al ETL debido a su simplicidad¹⁵, por otra parte la relación de intensidad de línea iónica/atómica refleja si existen alteraciones en los procesos de atomización, excitación e ionización.

Boumans¹⁶ y Horlick¹⁷ han demostrado que la mayoría de las líneas atómicas son menos sensibles a cambios de los parámetros operacionales en un ICP, no así las líneas iónicas. Esto ha hecho que la relación de intensidad de líneas iónicas/atómicas sea ampliamente aplicada además de servir para establecer la desviación con respecto al ETL, como parámetro para la optimización de las variables de operación del plasma y como parámetro de diagnóstico de efectos de interferencia de elementos fácilmente ionizables presentes en la matriz que rodea al analito.

La relación de intensidad de una línea iónica/línea atómica (I_i/I_a) se puede evaluar empleando la distribución de Saha y de Boltzmann:

$$\frac{I_i}{I_a} = \left(\frac{4.83 \times 10^{21}}{n_e} \right) \left(\frac{g_i A_i \lambda_a}{g_a A_a \lambda_i} \right) T_e^{3/2} \times \exp\left(\frac{-E_{ion}}{kT_e} \right) \times \exp\left[-\left(\frac{E_{exc}^i - E_{exc}^a}{kT_{exc}} \right) \right] \quad (\text{ec. 13})$$

En donde el sub-índice a,i identifica los parámetros para átomos e iones respectivamente.

El Magnesio¹⁵ es el elemento que más se ha empleado como elemento de "prueba" para evaluar la relación I_i/I_a , empleándose principalmente las líneas Mg II 280.270 nm y Mg I 285.213 nm. Estas líneas poseen energías de excitación similares (de 35051 y 35669 cm^{-1} respectivamente) lo que permite despreciar la influencia del segundo término exponencial de la ecuación 13, por otra parte los valores de pesos estadísticos y probabilidades de transición se conocen con la precisión adecuada. Finalmente la cercanía de las longitudes de ondas permite obviar la corrección por la respuesta del sistema de detección.

La línea Mg II 280.270 nm posee una energía de ionización + excitación igual a 12.1 eV, lo cual la hace muy sensible a cambios de los parámetros del plasma¹⁸.

La relación I_i/I_a puede ser evaluada empleando la aproximación de ETL utilizando el valor de densidad electrónica evaluado experimentalmente empleando el efecto Stark sobre la línea H_β y el valor de T_e obtenido de la ecuación de Saha, sustituyendo los valores de g_A , E_{ion} y λ para las líneas de Mg, la ecuación 13 se transforma en:

$$\frac{I_i}{I_a} = \left(\frac{1.58 \times 10^{21}}{n_e} \right) T^{3/2} \exp\left(\frac{-88732}{T} \right) \quad (\text{ec. 14})$$

La aplicabilidad de la relación Mg(II)/Mg(I) como parámetro de diagnóstico en ICP ha sido demostrada por varios autores, Mermet¹⁵ realizó una revisión sobre este tópico, en esta revisión se demuestra la sensibilidad que presenta esta relación a los cambios de la eficiencia en la transferencia de energía, así como su potencialidad en la optimización de variables operacionales del plasma, tales como: flujo de gas plasmógeno, gas protector y potencia.

GENERACIÓN Y TRANSPORTE DEL AEROSOL

La forma mas común de introducir las muestras al quemador "torch" del equipo de EEA-ICP es en forma de solución, la cual es inicialmente convertida en una fina niebla (nebulizada) por un dispositivo denominado nebulizador. La solución nebulizada se arrastra con una corriente de argón hasta el plasma, haciéndose pasar previamente por una cámara de sedimentación en donde se descartan las gotas mas grandes. Esta forma de introducción de muestras es rápida, sencilla y reproducible.

Los nebulizadores neumáticos y de ultrasonido son los mas ampliamente empleados para la introducción de soluciones al plasma¹⁹. Existen tres tipos básicos de nebulizadores neumáticos ampliamente utilizados, concéntrico, flujo cruzado y el babington.

Caracterización del Aerosol

La introducción de la muestra puede determinar en gran parte la capacidad analítica de la técnica, ya que tiene marcada influencia en parámetros tales como: límite de detección, precisión y existencia de algunos tipos de interferencia. Particularmente en ICP los problemas asociados a la introducción de muestras se ve magnificada, si lo comparamos con la espectrofotometría de absorción atómica, atribuido esto principalmente al bajo flujo de gas (0.5 - 1.5 l/min) de arrastre de la muestra que el plasma soporta, lo cual obliga a disponer de nebulizadores de diseño especial que permitan obtener un nebulizado lo mas fino y homogéneo posible. Estos nebulizadores resultan costosos y de relativa facilidad de obstrucción. Por otra parte la eficiencia de introducción de la muestra (relación del flujo de analito que llega al plasma con respecto al aspirado) es baja, del orden del 1 %.

Es de gran importancia establecer relaciones de las propiedades del aerosol con los parámetros que determinan la capacidad analítica de EEA-ICP de forma de poder optimizar diseños y parámetros operacionales de los nebulizadores, para ello es necesario establecer las características de las propiedades del aerosol.

Tradicionalmente el parámetro mas empleado para medir el transporte del aerosol es la eficiencia del transporte del aerosol ϵ_n , la cual se define como la relación de la cantidad de aerosol que llega al plasma y la cantidad total aspirada por el nebulizador expresado en porcentaje. Este parámetro por si solo no permite obtener información directa sobre la capacidad analítica de la técnica, actualmente²⁰ el parámetro mas importante para medir la propiedades de transporte del aerosol es la masa de analito que llega al plasma por segundo (W), el cual esta directamente relacionado a la señal analítica, en muchos casos linealmente. W se relaciona con la eficiencia del transporte del aerosol (ϵ_n) mediante la siguiente expresión:

$$W = \frac{\epsilon_n Q_1 C}{100} \quad (\text{ec. 15})$$

donde: W es la masa del analito que llega al plasma por segundo; C es la concentración del analito, Q_1 la velocidad de aspiración.

La relación del parámetro W con el caudal de aspiración y la concentración de la muestra permite obtener información analítica de gran importancia y se prefiere utilizarlo a ϵ_n cuando se van a realizar comparaciones de diferentes sistemas en estudio.

El aerosol producido por el nebulizador posee partículas de tamaños muy diversos. En las partículas más pequeñas el proceso de evaporación del solvente y volatilización del soluto se llevará a cabo de forma casi instantánea no así para las partículas más grandes, por lo tanto luce importante relacionar las propiedades de transporte del aerosol con el diámetro de las partículas. Si definimos un diámetro de gotas máximo d_{max} , tal que las gotas que posean este diámetro contribuyen a la señal analítica con menos del 10 %, entonces podemos considerar, en principio, el analito que llega al plasma en dos categorías:

1) la masa de analito con diámetro $\leq d_{max}$, la cual contribuye en mayor proporción con la señal analítica.

2) la masa del analito con diámetro $> d_{max}$.

De esta consideración podemos entonces definir la velocidad de transporte másico del analito:

$$W_a = \sum_0^{d_{max}} W \quad (\text{ec. 16})$$

donde: W_a es la velocidad de transporte másico de las partículas que contribuyen en mayor proporción con la señal analítica.

$$W_b = \sum_{d_{max}}^{\infty} W \quad (\text{ec. 17})$$

donde: W_b es la velocidad de transporte másico de las partículas que contribuyen con menos del 10 % de la señal analítica.

Otro parámetro de gran importancia en EEA-ICP es el transporte del solvente, ya que tanto los solventes acuosos como los orgánicos tienen una gran influencia en las propiedades de excitación y temperatura del ICP²¹⁻²³.

Diámetro de Partícula y Distribución de Tamaño

Existen por lo menos dos formas de expresar el diámetro promedio de las partículas del aerosol, dependiendo de la forma como sea medida la distribución de diferentes tamaños:

1. Si la distribución fue medida contando el número de partículas de cada tamaño, como por ejemplo empleando una micro fotografía, la distribución vendrá expresada en función de número de partículas en cada intervalo y la mediana del diámetro se denomina mediana del diámetro numérico (d_n).
2. Si la distribución se determina experimentalmente evaluando la masa de partículas contenidas en un determinado intervalos de tamaño, por ejemplo empleando un impactor de cascada, la mediana del diámetro se denomina mediana del diámetro másico (d_m).

La mediana del diámetro numérico es menor que la mediana del diámetro másico ya que todas las partículas poseen el mismo peso al momento de evaluar la mediana. Desde el punto de vista analítico el d_m es el mas apropiado para describir las distribuciones de tamaño de gotas producidas por el nebulizador. Generalmente el diámetro de las partículas se describe mediante el diámetro medio de Sauter, el cual se define según la siguiente expresión:

$$d_s = \frac{\sum d^3 \Delta_n}{\sum d^2 \Delta_n} \text{ (ec. 18)}$$

donde: Δ_n es el número de gotas con el diámetro d .

Se puede observar en la ecuación 18 que el diámetro medio de Sauter es de hecho desde el punto de vista estadístico un promedio y no una mediana, sin embargo experimentalmente se encuentra que para nebulizadores neumáticos su valor es muy cercano al valor de la mediana del diámetro másico.

Correlación de las Propiedades Físicas de la Solución con el Diámetro de las Gotas:

Es claro que es de gran interés relacionar las propiedades físicas de la solución que se introduce al nebulizador con el diámetro promedio y/o la distribución de tamaño de las partículas del aerosol producido. Nukiyama y Tanasawa²⁴ derivaron empíricamente una ecuación que relaciona diámetro medio (d_s) de las partículas generadas por un nebulizador neumático con las propiedades físicas de la solución (viscosidad, densidad y tensión superficial) y con los parámetros operacionales del nebulizador mismo (velocidad del gas y del líquido). La ecuación es:

$$d_s = \frac{585}{(v_g - u_l)} \left(\frac{s}{\sigma} \right)^{0.5} + 597 \left[\frac{\eta_l}{(s\rho)^{0.5}} \right]^{0.45} \left[\frac{10^3 Q_l}{Q_g} \right]^{1.5} \quad (\text{ec. 19})$$

donde:

d_s = diámetro promedio de Sauter (μm)

v_g , u_l = velocidad del gas y del líquido respectivamente (m/s)

s = tensión superficial del líquido (dinas/cm.)

ρ = densidad del líquido (g/cm^3)

η_l = viscosidad del líquido (Poise)

Q_l , Q_g = flujo másico del líquido y del gas respectivamente (cm^3/s)

Esta ecuación se dedujo para nebulizadores concéntricos, empleando velocidades del gas menores que la velocidad del sonido y para líquidos con tensión superficial entre 30 - 73 dinas/cm., viscosidad entre 1 a 30 centipoise y densidad de 0.8 a 1.2 g/cm^3 . Sin embargo Bitron y colaboradores²⁵ demostraron la aplicabilidad de esta ecuación aún a velocidades de gases

mayores a la del sonido, las cuales se alcanzan generalmente en los nebulizadores empleados en ICP.

Es necesario destacar que la ecuación de Nukiyama-Tanasawa puede ser empleada para evaluar la influencia de los parámetros físicos de la solución y de variables de diseño y de operación del nebulizador sobre el diámetro promedio de las gotas producidas, es decir del aerosol primario, pero no para estimar el diámetro del aerosol que llega al plasma (aerosol terciario) ya que no se toman en cuenta los fenómenos de transporte del aerosol y la selección de gotas que ocurre en la cámaras de sedimentación¹⁹.

INTERFERENCIAS EN LA ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN CON PLASMAS INDUCTIVAMENTE ACOPLADOS.

En sus inicios la espectroscopia de emisión atómica con plasmas inductivamente acoplados se destacaba como una de sus mayores ventajas la ausencia o mínimas interferencias de matriz^{27,28}, atribuido principalmente a las altas temperaturas que se alcanzan en el plasma inductivamente acoplado. Esto, hasta cierto punto es cierto si se le compara con otras fuentes espectroscópicas, tales como la llama y el horno de grafito.

Inicialmente, quizás las interferencias mas importantes reportadas eran las del tipo espectral, generado esto por la alta temperatura de la fuente de excitación que produce espectros complejos^{1,2}. Posteriormente se encuentran numerosos trabajos en donde se reportan interferencias importantes de la matriz que acompaña al analito en EEA-ICP. Particularmente se estudió la influencia de matrices formada por metales fácilmente ionizables y solventes orgánicos²⁹⁻³².

La influencia de los metales fácilmente ionizables en la señal de emisión en ICP ha sido extensamente estudiada para numerosos elementos, así como de los cambios que pueden

producir en el estado del plasma la presencia de estos interferentes. En contraste, los efectos de la concentración de ácidos sobre la señal de emisión, aún cuando el medio ácido es quizás la matriz que comúnmente encontramos en las muestras y patrones que se miden en EAA-ICP, se encuentran relativamente pocos trabajos publicados y en algunos aspectos son contradictorios en la explicación del fenómeno interferente.

Greenfield y colaboradores³² reportaron el efecto de los ácidos: nítrico y clorhídrico, perclórico, sulfúrico y fosfórico en altas concentraciones (9 al 40 % p/p) en la señal de emisión de Ni (361.9 nm), Fe (259.9 nm), Co (345.3 nm), Cr (425.4 nm) y Cu (324.7 nm), empleando un plasma de alta potencia (6 Kw).

Estos autores encuentran que al incrementar la concentración de ácido en la solución se observa una depresión en la señal de emisión de los analitos estudiados. Concluyen que la depresión de la señal de emisión con el incremento de la concentración ácida, se correlaciona perfectamente con la reducción de la velocidad de aspiración de la solución causada por el incremento de la viscosidad de la misma. Encuentran que la magnitud del efecto es independiente del ácido y del analito.

Proponen un factor para corregir la disminución de la señal de emisión debido a la reducción del flujo de solución que llega al plasma como consecuencia del incremento de la viscosidad y de la densidad. Este factor se define como la relación de la velocidad de aspiración de la solución ácida entre la velocidad de aspiración de la solución acuosa. Por otra parte demuestran que el uso de flujo forzado en el nebulizador corrige esta interferencia para soluciones de hasta 60 % (p/p) de H₂SO₄. E

Dahlquist y Knoll³³ en un trabajo de aplicación de la técnica de EEA-ICP a la determinación de metales en suelos y muestras biológicas reportan fuertes interferencias por la presencia de la matriz ácida proveniente del tratamiento de disolución de las muestras. Emplean un plasma de potencia media (1.6 Kw) y realizan el trabajo sobre 19 elementos.

Estos autores encuentran que la señal de emisión disminuye a medida que se incrementa la concentración de ácido en la solución que se introduce al plasma, encontrando disminuciones

de hasta un 33 % con respecto a la señal obtenida en ausencia del interferente. La interferencia observada se atribuye a cambios en la nebulización y transporte de analito producido por los cambios de viscosidad en las soluciones con diferente contenido de ácidos.

Presentan como la mejor alternativa para corregir los errores en la calibración el uso del método de estándar interno, cuando se emplean soluciones en donde la concentración de ácido varía dentro de un intervalo muy amplio. Este método resulta laborioso cuando se analizan un gran número de muestras complejas, de hecho no lo aplican y prefieren mantener la concentración de ácidos aproximadamente constante en patrones y muestras así como el uso de flujo forzado para la alimentación de la solución al plasma.

H. Kawaguchi, T. Ito, K. Ota y H. Mizuike³⁴ realizan un trabajo enfocado fundamentalmente al estudio de la interferencia de metales fácilmente ionizables. Dentro de sus resultados reportan la influencia de la concentración de H_2SO_4 en el perfil espacial de emisión del Ca, encontrando que la presencia del ácido deprime la emisión de líneas iónicas y atómicas del analito, sobre toda la altura de observación.

Observan que la depresión es mayor para la línea atómica en el máximo de emisión. Encuentran además que la forma del perfil de emisión no se modifica por la presencia del ácido y que la magnitud de la interferencia no depende del flujo del gas portador o la potencia de la radio frecuencia. Estos autores sugieren que la interferencia no es atribuible a modificaciones en la nebulización y/o transporte del analito, contradiciendo esto lo reportado otros autores.

Shen Xi-en y Chen Qi-lan³⁵ reportan el efecto depresivo en la señal de emisión de Mn, Fe, Cr, V, Ti, Cu, Ni y Co, causado por el H_3PO_4 aún a bajas concentraciones (0.1 % p/p). Los resultados obtenidos por estos los llevan a concluir que la interferencia no es a nivel del plasma ni en la etapa de la nebulización, ésta es atribuida a cambios en el transporte del aerosol hasta la fuente de emisión.

F.J. Maessen, J. Balke y J. De Boer³⁶ realizan un estudio sistemático de interferencias causadas por metales fácilmente ionizables y ácidos en plasma de baja potencia (1.05 Kw). En

este trabajo se aplican métodos de diseño experimental para el estudio del efecto de las variables operacionales en la magnitud de la interferencia.

Reportan una depresión en la señal de emisión de hasta 20% para el Cd, un intervalo de concentración de 0 a 20 % de HCl y HNO₃. Para concentraciones menores del 2%, el error sistemático cometido al no tomar en cuenta la interferencia al momento de la calibración es del orden del 5 %, lo que obligaría al uso de patrones de calibración con el mismo contenido de ácido que las muestras para corregir este error.

Estos autores reportan que la interferencia no se corrige con el uso de flujo forzado para la introducción del analito y por lo tanto no atribuyen la interferencia a cambios de viscosidad en la solución. Proponen como hipótesis, que los cambios producidos en las condiciones de excitación del plasma por la presencia del ácido pueden ser causantes de la interferencia. Por otra parte reportan que la magnitud de la interferencia depende del analito y del ácido, aunque no concluyen ni explican la naturaleza de esta dependencia.

Farino J., Miller J., Smith D. y Browner S.³⁷ realizan una investigación de la influencia de la velocidad de alimentación en la señal de emisión en ICP, en donde demuestran la gran influencia que tiene este parámetro en la interferencia por parte de los ácidos minerales en la señal analítica. Se estudia el efecto del H₃PO₄ y H₂SO₄ en la señal de emisión de Mn(II) 257.61 nm empleando un equipo de 27 MHz de 2.5 KW y un nebulizador concéntrico tipo Meinhard.

En la figura 3 se presentan los resultados obtenidos para la influencia de la concentración de ácido en las propiedades de transporte del analito. En ella se observa la marcada dependencia del flujo de aspiración natural de la solución, la velocidad de transporte del analito y la eficiencia de nebulización con la concentración de ácido, similares resultados fueron obtenidos para el ácido fosfórico y el Fe. El comportamiento observado se atribuye a la variación de las propiedades físicas de la solución al incrementarse la concentración de H₂SO₄. Esto ocasiona que la señal de emisión del analito se reduzca en aproximadamente un 43 % comparada con la señal obtenida en agua.

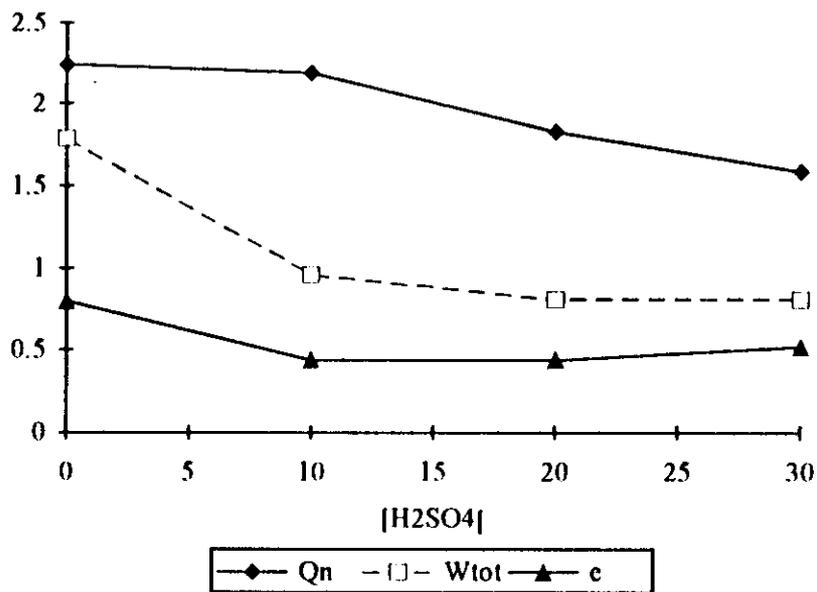


Figura 3. Influencia de la concentración de ácido sulfúrico en propiedades de transporte: flujo de aspiración natural de solución (Qn), Velocidad de transporte de nebulizado (Wtot), eficiencia de transporte (e). Tomado de Farino J. et. all, *Chemistry*, 59, 18 (1987).

A fin de evaluar la posibilidad de corregir la depresión de la señal ocasionada por la presencia del ácido tomando en cuenta los cambios ocurridos en las propiedades de transporte del nebulizado, Estos autores normalizan la señales de emisión del analito con respecto a el caudal de aspiración natural (Qn) y con la velocidad de transporte del nebulizado (Wtot), en la figura 4 se presenta la variación de las señales normalizadas en función de la concentración de ácido. En ella se observa para el caso de la normalización empleando Wtot se obtiene una corrección que los autores consideran medianamente aceptable (-4% a 17%). Para el caso la normalización empleando Qn la corrección es muy deficiente.

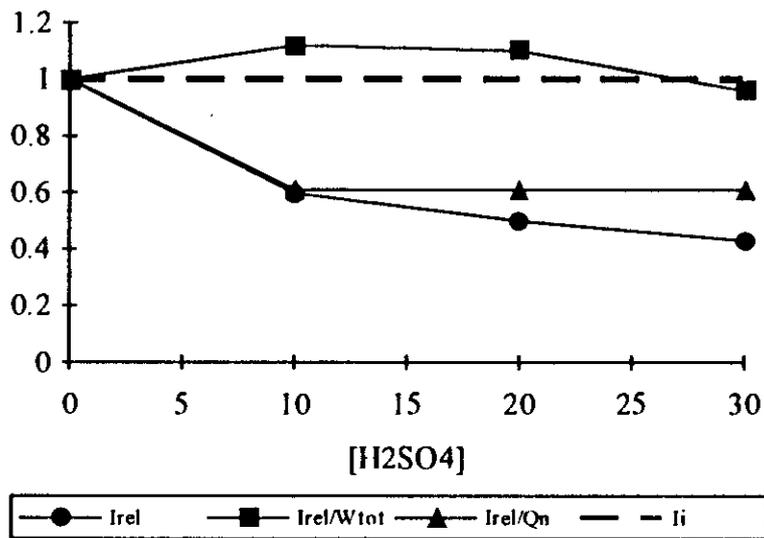


Figura 4. Variación de la señal relativa de emisión (Irel), señal de emisión ideal (Ii), relación de señal relativa/velocidad de transporte del analito y relación de la señal relativa/caudal normal de aspiración en función de la concentración de ácido sulfúrico (% p/v). Tomado de Farino J. et. al, *Analytical Chemistry*, 59, 18 (1987).

Estos autores no encuentran un factor de corrección aceptable con los cambios de velocidad de aspiración como el reportado previamente por Greenfield³² y confirmado por otros autores. Por otra parte reportan que la interferencia no se corrige eficientemente con el uso de flujo forzado para mantener constante la alimentación de solución al nebulizador.

Los resultados experimentales les permiten concluir que:

- Existe una reducción significativa de la velocidad másica de transporte del analito atribuida a la presencia de altas concentraciones de ácidos.
- La velocidad másica de transporte del analito no puede mantenerse empleando alimentación con flujo forzado. La explicación a estos hechos se atribuye a que la presencia del interferente causa cambios en el proceso de nebulización particularmente produce un incremento en el tamaño de las partículas, esto causa que una mayor cantidad

de gotas sean rechazadas en la cámara de sedimentación llegando así al plasma una menor masa del analito.

Chudinov, Ostroukhova y Varvanina³⁸ realizan un extenso trabajo de la influencia de la naturaleza del ácido, tipo y frecuencia del generador de r.f. del plasma así como del tipo de nebulización en la interferencia de la matriz ácida sobre la señal de emisión en EEA-ICP.

Este trabajo es quizás el primero que trata de correlacionar la magnitud de la interferencia con cambios en las condiciones de excitación del plasma, empleando parámetros de diagnóstico tales como: Temperatura de excitación, Temperatura y densidad electrónica. El trabajo se realiza con 15 elementos: Be, Cd, Co, Cu, Ga, Y, Li, Mn, Mo, Ni, Te, Ti, V, Zn y Ar, empleando HCl, HClO₄, HNO₃, H₃PO₄ y H₂SO₄. Reportan depresiones en la señal de emisión de hasta un 20% para los diversos elementos estudiados, en el intervalo de concentraciones de 0.5 - 2 Molar en ácido. Encuentran que la magnitud de la interferencia depende de la naturaleza del ácido, obteniendo el siguiente orden HCl < HNO₃ < HClO₄ << H₃PO₄ < H₂SO₄.

Estos autores destacan, que la depresión observada en la señal de emisión para la línea de argón evidencia que el efecto interferente de los ácidos no es debido exclusivamente a cambios en el transporte o nebulización de analito ocasionado por cambios en las propiedades físicas de la solución. Esta afirmación se refuerza con el hecho de no corregir eficientemente la interferencia por el uso de sistemas de flujo forzado o flujo continuo para la introducción de las soluciones al plasma, tal como habían sugerido anteriormente otros autores. Concluyen que la interferencia no puede atribuirse solamente a fenómenos de nebulización y transporte.

Para uno de los instrumentos empleados realizan una caracterización del plasma empleado para ello parámetros tales como $T_{exc}(Fe I)$, $T_{exc}(Ar I)$, T_e y n_e y el grado de desviación al equilibrio térmico local (b_T). Encuentran que los cambios en estos parámetros físicos ocasionados por la introducción de los ácidos al plasma son pequeños. Como una alternativa para reducir posibles errores definen una desviación de estos parámetros de los valores correspondientes a soluciones acuosas. Para este propósito definen una señal analítica relativa:

$$I' = \frac{I_{(\text{ácido})}}{I_{(\text{agua})}} \quad (\text{ec. 19})$$

donde: $I_{(\text{ácido})}$ e $I_{(\text{agua})}$ es la intensidad de emisión del analito en presencia de ácido y en agua pura respectivamente.

El cambio en la temperatura de excitación es medido como $\Delta T = T_{(\text{ácido})} - T_{(\text{agua})}$ la cual puede ser evaluada a partir del gráfico de Boltzmann:

$$\ln\left(\frac{I_{(\text{ácido})}}{I_{(\text{agua})}}\right) \approx -\frac{E_{\text{exc}}\Delta T_{\text{exc}}}{T_{(\text{agua})}^2} \quad (\text{ec. 20})$$

El término b_r' se define como la relación del término b_r evaluado en presencia de ácido con respecto al obtenido para agua.

Los resultados obtenidos con estos parámetros corregidos cuando se incrementa la concentración de ácido evidencian una disminución de la temperatura de excitación evaluada con líneas Ar(I), no ocurriendo igual cuando se emplea Fe como elemento termométrico. A una concentración ácida determinada se obtiene una dependencia de la magnitud de la depresión de la temperatura con el tipo de ácido, obteniéndose el siguiente orden: $\text{HCl} < \text{HNO}_3 < \text{HClO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{H}_3\text{PO}_4$. La potencia y flujo de gas protector tienen una marcada influencia en la magnitud del cambio de los parámetros de diagnóstico utilizados. Los resultados obtenidos permiten concluir que:

- El ácido afecta el proceso de nebulización y la eficiencia del transporte del analito.
- La presencia de ácido afecta, de forma compleja, las condiciones físicas del plasma.
- La señal analítica depende de la naturaleza química del analito y del ácido.
- La magnitud y características dependen fuertemente del diseño del generador de R-F.

E. Yoshimura, H. Suzuki, S. Yamazaki y S. Toda³⁹ realizan una investigación del efecto de la presencia de ácidos minerales en la intensidad de la señal en EEA-ICP en líneas atómicas e iónicas de diferentes analitos.

Estos investigadores encuentran que aún a bajas concentraciones del ácido, las cuales no causan incrementos apreciables en la densidad y viscosidad de la solución, la interferencia es apreciable y debe ser tomada en cuenta. La investigación se realiza sobre líneas de K, Mg, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn y P y ácidos nítrico y sulfúrico.

La magnitud de la depresión observada es de hasta un 20% con HNO₃ 2.0 Molar y aún mayor con H₂SO₄ dependiendo en ambos casos del elemento y la naturaleza de la línea (iónica o atómica) estudiada.

Se presenta una correlación de la magnitud de interferencia con el potencial de excitación para los dos tipos de líneas estudiado, encontrando que la emisión relativa tiende a disminuir linealmente con el incremento del potencial de excitación. Los parámetros estadísticos que describen la validez del ajuste lineal son muy bajos para el caso de las líneas atómicas. Sin embargo se observa que la tendencia general es la disminuir la intensidad relativa de emisión a medida que se incrementa el potencial de excitación y esta pendiente de disminución es mayor medida que la concentración de ácido se incrementa.

Se evaluaron los cambios de la densidad electrónica del plasma por efecto de la matriz midiendo la relación de Intensidad de pares de líneas atómica-iónicas de un mismo elemento, obteniendo una pequeña disminución de la relación para el caso de Mg, Zn y Mn pero un aumento significativo en el caso de Ca. Estos resultados no permiten inferir sobre la influencia del ácido en la densidad electrónica del plasma ya que son contradictorios.

Estos autores proponen que los cambios de intensidad de emisión que se suceden cuando ocurren pequeñas variación de la temperatura de excitación puede ser evaluado según la siguiente expresión:

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{E\Delta T}{kT^2} \quad (\text{ec. 21})$$

En la deducción de la ecuación anterior se asume que la función de partición de la especie involucrada no se modifica. Esta aproximación se realiza considerando que la relación de intensidad iónica-atómica es constante y no como lo indican los resultados experimentales obtenidos para el Ca. A la luz de esta ecuación la relación lineal ente la señal de emisión relativa y el potencial de excitación para las líneas atómicas puede ser interpretado por el hecho de que el término $\Delta T/T^2$ es aproximadamente igual para todas las líneas estudiadas. La pendiente de la recta obtenida al graficar la señal relativa en función del potencial de excitación representa el cambio en la temperatura de excitación. Los resultados experimentales obtenidos por estos autores indican que al incrementar la concentración de ácido se produce una disminución de la temperatura de excitación.

Al igual que Chudinov y Colaboradores³⁸ reportan un enfriamiento del plasma de aproximadamente 300°K por la presencia de los ácidos el cual emplean como explicación para el efecto depresivo en la líneas de emisión de los analitos. La evaluación de la temperatura de excitación fue realizada empleando la relación de Boltzmann para un par de líneas de Fe I (373.486 y 373.713 nm).

Concluyen que los resultados experimentales no les permiten elucidar con detalle los cambios de los mecanismos de excitación que ocurren en el plasma como consecuencia de la presencia de la matriz ácida, pero como hipótesis reportan que es posible que la introducción de soluciones con diferentes conductancias pueden producir un cambio en la impedancia del plasma y/o que parte de la energía del plasma se consume en disociar las moléculas del ácido.

Carrión N. y colaboradores⁴⁰ reportan la interferencia en la señal de emisión del Ca ocasionada por la presencia de los ácidos minerales empleados en la disolución de muestras biológicas. Estos autores no encuentran interferencias significativas para el Mn y Mg en la misma matriz ácida. Encuentran que la magnitud de la interferencia dependen de la concentración total de ácidos empleados en la digestión y del tipo de ácido empleado. Reportan que las interferencias causadas por el ácido nítrico pueden ser despreciables en un intervalo de 0 a 0.5 M en ácido, No ocurriendo igual en el caso del ácido sulfúrico, en donde la interferencia puede ser de hasta 35 % en el mismo intervalo de concentración. Estos autores reportan que la interferencias causada por las mezclas de ácidos son estadísticamente significativas y causan grandes errores en la cuantificación de metales en muestras biológicas, proponiendo como

alternativas métodos de introducción directa de las muestras suspendidas para obviar el paso de disolución y así evitar la presencia de ácidos en la matriz de las muestras a medir.

Mermet J. y colaboradores⁴¹ estudian algunos efectos de bajas concentraciones de ácidos en las señales de emisión de algunos elementos en ICP. Estudia el efecto de ácido clorhídrico, nítrico y perclórico, en un intervalo de concentraciones de 0 a 1 % (v/v). Para ello emplean un plasma de 1.2 Kw. Seleccionan como elemento de prueba Co ya que la suma de la energía de ionización y excitación de la línea II 228.8 nm se encuentra en el centro del intervalo de las líneas iónicas mas sensibles.

Los resultados obtenidos para el HCl muestran un incremento de la señal en el intervalo de 0.001 y 0.01, el máximo encontrado es 1.1 a 1.2 veces con respecto a la señal en agua pura, en el caso del HClO₄ se observa una depresión del 30 % en el mismo intervalo. Para el caso del HNO₃ no se observa influencia significativa en la señal de emisión. Encuentran que la magnitud de la depresión es ligeramente diferente para Ba II 233.5 nm (suma de energías 11.21 eV) y para Rh II 233.5 nm (suma de energías 14.85 eV). Estudios realizados con dos generadores de frecuencia y diseño diferente no muestran diferencias apreciables.

Estudios realizados de algunos parámetros involucrados en la nebulización del analito (tipo de nebulizador, uso de surfactantes) permitieron demostrar que la interferencia no parece ser por alteraciones en la etapa de nebulización. Por otra parte, la distribución de tamaño de partículas en el aerosol que llega al plasma no se ve alterado sensiblemente, en el intervalo estudiado, por la presencia de HCl. Además encuentran que la concentración de H₃O⁺ en el aerosol que llega al plasma es menor, hasta un 30 %, con respecto a la concentración en la solución aspirada. Los autores concluyen que el efecto interferente de los ácidos en la señal de emisión no puede ser explicado por cambios físicos en el aerosol (distribución de tamaño de gotas, eficiencia de nebulización y transporte) pero si posiblemente a cambios de las propiedades químicas, como la observada. Destacan además que el posible efecto del anión del ácido puede ser de la misma importancia que la del protón, lo cual podría explicar la dependencia observada del tipo de ácido reportada por otros autores.

Métodos De Corrección De Interferencias De La Matriz En EEA-ICP.

Comúnmente se utilizan tres metodologías para la corrección de las interferencias ocasionadas por la matriz que rodea el elemento de interés o analito. Estas tres metodologías son:

- i. Simulación de matriz o *matching* de matriz.
- ii. Estándar interno.
- iii. Adición de estándar.

La metodología de añadir la matriz a las soluciones patrones de calibración, es quizás la mas ampliamente aplicada en los análisis de rutina^{33,42,43}. Su aplicación requiere un conocimiento previo de la naturaleza y composición de la matriz que rodea al analito, lo cual no es fácil cuando se trabaja con muestras complejas y desconocidas. Se requiere además mantener un conjunto de patrones para cada tipo de muestra a analizar y ser cuidadoso en las etapas de preparación - disolución de las muestras, de forma de asegurar que se mantendrá constante la cantidad de ácidos y sales en cada una de ellas.

El método de estándar interno además de corregir las interferencias por la matriz permite compensar cualquier fluctuación instrumental, lo cual incrementa la precisión de los análisis⁴⁴⁻⁴⁶. Este método posee desventajas cuando se aplica en el análisis de un gran número de muestras de diferente origen y que requieren diferentes técnicas de disolución y/o preparación⁴⁷. Por otra parte la selección del o los elementos que se utilizan como estándar interno muchas veces no es fácil⁴⁶.

El tercer método, adición de estándar, permite corregir las interferencias de la matriz sin tener un conocimiento de su composición y/o naturaleza, sin agregar algún otro componente. Este método requiere preparar una serie de patrones y determinar una curva de calibración para cada una de las muestras que se analizan, lo que incrementa notablemente los tiempos de preparación y medida de la mismas.

DISEÑO EXPERIMENTAL

Esta herramienta estadística aplicada a la experimentación en química permite planificar experiencias y procesar resultados experimentales de forma tal que proporcionen el máximo de información confiable con un mínimo de experiencias. El diseño experimental se aplica para identificar los factores o variables que pueden influir en los resultados de una experiencia así como de identificar relaciones entre las variables.

Tradicionalmente se ha empleado el método univariado el cual consiste en evaluar los efectos de los cambios de una variable manteniendo el resto constante. Este procedimiento ha demostrado ser ineficiente en la determinación de interacciones entre variables, esto es que el efecto de una variable dependa del valor que pueda tener una o varias de las restantes²⁶.

El diseño factorial permite estudiar varios factores simultáneamente y apreciar las posibles interacciones entre los factores y permite además determinar cual de ellos y sus interacciones son estadísticamente significativos, esto es, cuales se pueden atribuir a la variabilidad de la metodología empleada y cuales no. Las ventajas asociadas al empleo del diseño factorial en la planificación de experimentos se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Cada observación provee información de todos los factores involucrados en la respuesta del experimento considerado.
- Permite determinar la interacción entre factores.
- Requiere pocas experiencias por variable o factor estudiado.

Entre los tipos de diseño factorial existentes uno muy empleado por su facilidad de aplicación y la valiosa información que produce es el diseño factorial total a dos niveles.

En el diseño factorial a dos niveles todas las variables a investigar se le asocian dos valores, denominados niveles, uno alto (máximo) y otro bajo (mínimo). Estos valores se seleccionan fundamentalmente empleando información de experiencias previas.

Supongamos que deseamos conocer la influencia que puedan tener tres variables o factores, denominados: **A**, **B** y **C** sobre la respuesta **R** de un experimento dado. Si aplicamos un diseño factorial total a dos niveles podemos evaluar el cambio de la respuesta que se produce como consecuencia del cambio en la magnitud de cada variable, ~~Esto es~~, podemos determinar el efecto de las variables sobre la respuesta del experimento. Por otra parte podemos determinar la existencia de interacciones entre dos factores: **AB**, **AC**, **BC** y entre los tres factores **ABC**. Esta información puede obtenerse a partir de 2^n experiencias, donde n es el número de variables. ~~Esto~~ se requieren sólo 8 experiencias. De cada experiencia se deben realizar réplicas, por lo tanto el número de experiencias será: $k2^n$, donde k es el número de réplicas de cada experiencia.

La respuesta en el diseño factorial a dos niveles viene representada por una ecuación matemática que supone una dependencia lineal entre los factores y la respuesta. En el caso de un diseño 2^3 (esto es un diseño factorial total a dos niveles con tres variables) la respuesta viene dada:

$$R = b_0 + b_1A + b_2B + b_3 + b_{1,2}AB + b_{1,3}AC + b_{2,3}BC + b_{1,2,3}ABC + \alpha \quad (\text{ec. 20})$$

- donde: b_0 : promedio general de todas las respuestas
 b_i : coeficiente para el efecto individual.
 $b_{i,j}$: coeficiente para el efecto de la interacción de dos factores.
 $b_{i,j,k}$: el coeficiente para el efecto de interacción de tres factores.
 α : dispersión de la medida.

Los niveles de los factores son representados usualmente por un signo menos (-) para el caso de nivel bajo o mínimo y un signo (+) para el caso de nivel alto o máximo, en el caso de variables cualitativas el signo (+) indica la presencia y el signo (-) indica la ausencia del factor considerado. La representación de las experiencias o corridas a realizar designando los niveles de cada variable o factor se denomina matriz de diseño (**D**), para el caso considerado de un diseño 2^3 la matriz de diseño es:

Corrida	A	B	C	Respuesta
1	-	-	-	R_1
2	+	-	-	R_2
3	-	+	-	R_3
4	+	+	-	R_4
5	-	-	+	R_5
6	+	-	+	R_6
7	-	+	+	R_7
8	+	+	+	R_8

donde R_n es la respuesta promedio de la k réplicas de la experiencia n .

El efecto de cada variable se determina como la diferencia entre el promedio de las respuesta de las experiencias en donde la variable tiene nivel alto y el promedio de las respuesta de las experiencias en donde la variable tiene nivel bajo.

En el caso de la variable A, del ejemplo considerado, el efecto de A será la diferencia entre el promedio de R_2, R_4, R_6 y R_8 y el promedio de R_1, R_3, R_5 y R_7 . Se puede observar que todas las experiencias se emplean para evaluar cada uno de los efectos y cada uno de ellos esta evaluado ~~con~~ empleando la diferencia entre dos promedio obtenidos a partir de al menos 4 datos, lo cual incrementa la confiabilidad de la información obtenida.

La comparación de los efectos obtenidos para cada variable permite determinar cual posee mayor o menor impacto sobre la respuesta. El error de cada efecto se evalúa de forma de poder determinar cual de ellos puede atribuirse a las fluctuaciones de las medidas.

La interacción entre dos de los factores se determina tomando en cuenta los efectos de una variable cuando otra tiene determinado nivel. La interacción de tres factores se determina tomando en cuenta los efectos de la interacción de dos factores cuando el tercero tiene determinado nivel.

El error estándar de los efectos se determina empleando la desviación estándar entre las réplicas de las corridas. Este error estándar asociado a los efectos y las interacciones entre los efectos se emplea para determinar cual de ellos es estadísticamente significativo y cual puede asociarse a ruido. El efecto de una variable puede ser interpretado individualmente si se demuestra que la variable no interactúa con las demás, ^E en el caso que exista interacción el efecto de las variables involucradas debe ser interpretado en conjunto.

. E

OBJETIVO

Los trabajos reportados evidencian que aún existen ciertas contradicciones e interrogantes en la posible explicación de la naturaleza u origen de la interferencia de los ácidos minerales sobre la señal de emisión de los analitos en un plasma de argón inductivamente acoplado. El encontrar respuestas y aclarar estas contradicciones es de gran importancia para el químico analítico, si consideramos que los ácidos minerales constituyen la matriz que mas comúnmente acompaña a las soluciones que se miden en EEA-ICP. Ya sea los patrones de calibración los cuales en muchos casos requieren medio ácido para garantizar su estabilidad o las muestra a analizar, las cuales requieren tratamientos vía húmeda, en donde frecuentemente se emplean diferentes tipos y cantidades de ácidos para su disolución. El conocer la naturaleza y el origen de esta interferencia quizás pueda permitir desarrollar metodologías eficientes y rápidas para su corrección así como de avanzar en el conocimiento de la fuente de excitación de plasmas.

En el presente trabajo se realiza un estudio de la interferencia de los ácidos nítrico, clorhídrico y sulfúrico en la señal de emisión de diferentes analitos en la espectroscopía de emisión con plasmas por acoplamiento inductivo, con la finalidad de contribuir a la comprensión de la naturaleza de esta interferencia. Para ello se plantea los siguientes objetivos parciales:

- Estudio de la influencia de los parámetros operacionales del plasma en la interferencia causada por los ácidos minerales en la señal de emisión de los analitos.
- Estudio de la dependencia de la interferencia ácida con la naturaleza de la línea de emisión (iónica o atómica) del analito y su correspondiente energía de excitación.
- Estudio de los posibles cambios o alteraciones de las condiciones del plasma por la introducción de soluciones ácidas.

PARTE EXPERIMENTAL

1. INSTRUMENTOS EMPLEADOS

1.1. Espectrómetro secuencial de ICP de 64 MHz

El espectrómetro secuencial de plasmas inductivamente acoplado de 64 MHz empleado para la realización del presente trabajo fue ensamblado empleando las siguientes partes:

1.1.1 Generador de 64 MHz.

Se empleó un generador marca DURR modelo 8100 del tipo de líneas resonantes. Este generador funciona a una potencia máxima eficaz de 1.2 Kw la potencia máxima es de 2.7 Kw. Este equipo trabaja en amplificación de clase C y una eficiencia del 60% al nivel del inductor. La potencia es controlada por un sistema regulado de alta tensión (hasta 6000 V) . La relación entre la tensión y la corriente anódica del triodo oscilador se obtiene mediante un capacitor de acuerdo a los límites permisible por las características del tubo (TB5/2500). Este tipo de oscilador es similar a los osciladores libres, pero el circuito presenta gran capacidad de adaptación a todas las variaciones de carga del plasma. Además, no existe ninguna parte mecánica móvil de control, lo cual puede ser una garantía de gran confiabilidad y tiempo de respuesta instantáneo. El generador emplea dos circuitos: uno primario en donde se sitúa el triodo, en donde se obtiene la oscilación, y otro secundario en donde esta situado el inductor que sirve para crear el plasma. Estos circuitos están conectados por un acoplamiento electromagnético por el intermediario de dos líneas que funcionan en el modo de cuarto de onda. Las variaciones de la frecuencia son inferiores a 10^{-3} Hz.

El inductor esta constituido por cinco espiras de cobre de 3.3 milímetro de diámetro externo, las cuales son permanentemente enfriadas con agua. La torch o quemador es del tipo desmontable con la configuración Mermet-Trassy⁴⁸. Ambos tubos, exterior e interior son de cuarzo y sus dimensiones son las siguientes:

Tubo exterior: diámetro interno: 26.1 mm.
diámetro externo: 30.1 mm.
Tubo interior: diámetro interno: 19.8 mm.
diámetro externo: 26.45 mm.

¿puede ser?

El tubo inyector de la muestra es de alúmina con un diámetro interno de 2 mm. Se empleó un nebulizador Meinhard TR-20-C2. Se empleó una cámara de doble paso tipo Scott para la selección de las gotas del aerosol primario.

Se emplean sistemas térmicos de control y medida de flujo másico Brooks modelo 5850E para el suministro de argón auxiliar, portador y protector al plasma. Este sistema de control y alimentación de gases permite una medida exacta y control rápido de los flujos de gas. El flujo de argón plasmógeno empleado en este instrumento fue de 17 l min^{-1} .

1.1.2 Monocromador

Se empleó un monocromador Spex modelo 1269. El montaje óptico es del tipo Czerny-Turner de 1.26 metros de distancia focal, con una red holográfica de 3600 líneas/mm., esta red posee una superficie de rayado de 120 mm. x 140 mm. Los espejos poseen máscaras ópticas de forma de minimizar las aberraciones geométricas. Las rendijas de entrada y salida son variables, de 0 a 300 μm , controlables mediante tornillos micro métricos independientes. A la entrada se encuentra un dispositivo que permite regular a grosso modo la sección transversal de observación del plasma., este dispositivo es una placa metálica con tres perforaciones cuadradas de 2 mm. colocadas a diferentes alturas sobre la rendija de entrada, además posee un dispositivo en forma de "cola de pescado" que permite variar la altura dentro de un intervalo de 2 a 10 mm.

Se seleccionaron las rendijas de entrada y salida de forma de obtener la máxima relación señal/ruido⁴⁹, los valores empleados fueron 40 μm y 30 μm para las rendija de entrada y salida respectivamente.

El barrido espectral se realiza mediante un dispositivo denominado compudrive, el cual es una unidad digital capaz de controlar la velocidad y dirección del motor paso a paso

que mueve la red. Este motor posee un tamaño de paso de 0.0002 nm lo cual permite velocidades de barrido de hasta 0.0002 nm/seg. La velocidad de barrido se selecciona manualmente en el tablero del computador mediante interruptores binarios codificados.

1.1.3 Detector

La detección se realiza mediante un tubo fotomultiplicador Hamamatsu R-955 con ventana de sílice fundida y con un foto-cátodo de multi-álcalis lo cual permite obtener un intervalo de respuesta espectral de 160 a 930 nm con un máximo a 400 nm. La estructura de los dínodos es del tipo circular (circular cage) con 9 pasos. La cámara del fotomultiplicador es la PR-1400RF de Products for Research Inc. la cual esta diseñada especialmente para garantizar una protección del 100 % de interferencias de radio frecuencia.

1.2 Espectrómetro Secuencial de ICP de 40 MHz

Se utilizó un espectrómetro de emisión de plasmas inductivamente acoplado del tipo secuencial Jobin-Yvon modelo JY-24. En este instrumento La radio frecuencia es suministrada por generador regulado de 220 V en una fase, 2300 VA y una frecuencia de 40.68 MHz. La frecuencia y la potencia son auto ajustadas por un sistema de líneas sintonizadas a cuarto de onda. La potencia es transmitida al plasma por tres espiras de cobre de 4.0 milímetro de diámetro externo, enfriadas por agua.

El equipo posee un monocromador secuencial inteligente, con una red de rotación rápida y directa, lo que permite un barrido a gran velocidad de toda la zona espectral. El monocromador posee un montaje Czerny-Turner de 0.64 metros de distancia focal, con una red de 3600 líneas/mm. de 110 x 110 mm. El ancho de la rendija de entrada es de 40 μm y la de salida de 30 μm , la altura de ambas es de 4 mm. La reproducibilidad en lectura de la longitud de onda es de ± 0.001 nm.

Los sistemas de medida de flujo de argón auxiliar, portador y protector originales del instrumento, rotámetros, fueron cambiados por sistema térmicos de control y

medida de flujo másico Brooks 5850E, con el objeto de realizar una medida exacta y control rápido del flujo de gas. El flujo de argón plasmógeno fue de 12 l min^{-1} .

La torche del plasma es del tipo desmontable fabricada enteramente en cuarzo, el diámetro del tubo exterior es de 23 mm. de diámetro y el tubo interno de 20.0 mm. El sistema de introducción de muestra consiste en un nebulizador Meinhard TR-20-C2 con una cámara de doble paso tipo Scott para selección del tamaño de gotas del nebulizado.

1.3 Espectrómetro Secuencial de ICP de 27 MHz

El equipo empleado fue espectrómetro secuencial de emisión de plasma de argón inductivamente acoplado AtomScan 25 de Thermo Jarrell Ash. Este equipo posee un generador de radio frecuencia de 2 Kw de cristal controlado a 27.12 MHz con auto-sintonización, estabilización por retroalimentación y acoplamiento directo. La potencia es transmitida al plasma mediante tres espiras de cobre enfriadas con agua. La torche es del tipo desmontable y construida en cuarzo. El flujo de argón plasmógeno, protector y auxiliar es medido y controlado mediante microprocesadores comandados desde el tablero del instrumento. La rendijas de entrada y salida son variables así como la altura de las mismas, todas controladas desde un microcomputador.

El monocromador es un Czerny-Turner cruzado de 0.75 metros de distancia focal con dos redes, una de 2400 líneas/mm. y otra de 1200 líneas/mm. que permiten cubrir el intervalo espectral de 160 a 850 nm, la detección se realiza mediante dos tubos fotomultiplicadores que cubren toda la zona de interés. La mecanismo de movimiento de la red de sistema galvanométrico controlado por un microprocesador permite un barrido casi instantáneo de cualquier zona del espectro cubierto por este monocromador. La rendija de entrada empleada para todas las mediciones fue de $40 \mu\text{m}$ y de $30 \mu\text{m}$ para la rendija de salida.

Se empleó un nebulizador de flujo cruzado con mini cámara de selección de gotas de doble paso, la muestra es alimentada mediante una bomba peristáltica de 200 r.p.m. El flujo de argón plasmógeno empleado fue de 12 l min^{-1} .

2. REACTIVOS EMPLEADOS

Ácido Nítrico pro análisis Merk

Ácido Clorhídrico pro análisis Riedel de Haen

Ácido Sulfúrico pro análisis Merk

BaCl₂·2H₂O sólido Analr BDH Chemicals Ltd.

MnSO₄ solución estándar para absorción atómica J.T. Baker analytical concentrate.

CaCl₂ solución estándar para absorción atómica J.T. Baker analytical concentrate.

MgCl₂·6H₂O sólido pro anaálisis Merk.

CuSO₄·5H₂O sólido pro análisis Riedel de Haen.

NH₄VO₃ sólido pro análisis BDH Chemicals Ltd.

Todas las soluciones fueron preparadas y/o diluidas con agua des-ionizada y bi-destilada.

3. PARÁMETROS DE DIAGNOSTICO EMPLEADOS.

Con el objeto de evaluar las condiciones de cada uno de los plasmas empleados se emplearon los siguientes parámetros diagnóstico:

- temperatura de excitación.
- densidad electrónica.
- relación de intensidad iónica/atómica.

A continuación se describen los métodos experimentales empleados para medir estos parámetros así como las ecuaciones y aproximaciones empleadas.

3.1. Temperatura de Excitación

La temperatura de excitación fue medida mediante la aplicación de la ley de distribución de Boltzmann. La distribución de Boltzmann nos permite definir la relación de densidad poblacional de estados de energías E_j y E_k con $k > j$:

$$\frac{n_k}{n_j} = \left(\frac{g_k}{g_j} \right) \exp \left[\frac{-(E_k - E_j)}{kT_{\text{exc}}} \right] \quad (\text{ec. 23})$$

donde: g_k y g_j son los pesos estadísticos de los dos niveles ($g=2j+1$), T_{exc} es la temperatura de excitación.

Si consideramos el número total de densidad n del estado de ionización considerado, tenemos:

$$\frac{n_k}{n} = \frac{\left[g_k \exp \left(\frac{-E_k}{kT_{\text{exc}}} \right) \right]}{Q(t)} \quad (\text{ec. 24})$$

donde: $Q(t)$ es la función de partición interna, definida como:

$$Q(t) = \sum_k g_k \exp \left(\frac{-E_k}{kT_{\text{exc}}} \right) \quad (\text{ec. 25})$$

La intensidad de una línea deducida del equilibrio Boltzmann viene dada por la siguiente expresión:

$$I = \left(\frac{h\nu}{4\pi} \right) A n_k \quad (\text{ec. 26})$$

donde: A es la probabilidad de transición para la emisión espontánea.

Finalmente podemos obtener:

$$I = \left(\frac{hc}{4\pi}\right) \lambda g_k A \left[\left(\frac{n}{Q(T_{exc})} \right) \right] \exp\left(-E_k/kT_{exc}\right) \quad (\text{ec. 27})$$

La probabilidad de la transición puede sustituirse por la fuerza del oscilador, utilizando la siguiente expresión:

$$g_k A = \frac{C g_j f}{\lambda^2} \quad (\text{ec. 28})$$

donde: $C = 6.67 \times 10^{15}$ si λ se expresa en Å o 6.67×10^{13} si se expresa en nm.

De la ecuación 5 podemos concluir que el $\log(I\lambda/gA)$ es función lineal de la energía de excitación del nivel superior de las transiciones consideradas, siendo la pendiente igual $-0.625/T_{exc}$ cuando la Energía se expresa en cm^{-1} o igual $-5040/T_{exc}$ cuando se expresa en electrones-voltios. Cuando se emplea la fuerza del oscilador es término $\log(I\lambda^3/gf)$ el cual es función lineal de la energía de excitación del nivel superior de la transiciones involucradas en la determinación.

La temperatura de excitación puede ser evaluada aplicando entonces la ley de Boltzmann empleando líneas de emisión de Ar u otro elemento introducido en el plasma en forma de aerosol. La evaluación pendiente de la línea recta obtenida al graficar el $\log(I\lambda/gA)$ o el $\log(I\lambda^3/gf)$ en función de la energía de excitación del nivel superior nos permite calcular la temperatura de excitación del plasma.

Como elementos termométricos se han empleado: argón, titanio, hierro y vanadio entre otros⁵⁰. Los requerimientos que deben cumplir el o los elementos termométrico, son los siguientes:

- i. Conocer con precisión los pesos estadísticos, energías de excitación y la probabilidad de transición de las líneas empleadas.
- ii. Poseer un adecuado número líneas con un intervalo de energías relativamente amplio dentro de un intervalo espectral reducido, de forma de minimizar los errores por diferencias en la respuesta de los sistemas de detección

Tomando en consideración que se desea estimar la posible influencia de la acidez en la temperatura de excitación del plasma, es necesario considerar que el elemento termométrico seleccionado debe permitir preparar soluciones estables en ausencia de ácido. En el presente trabajo se emplea vanadio como elemento termométrico.

En la tabla 1 se presentan los valores empleados de energías de excitación y $\log(gf)$ de las líneas de V(II) seleccionadas para evaluar la T_{exc} ⁵¹.

3.3 Densidad Electrónica

La densidad electrónica fue determinada empleando el efecto Stark sobre las líneas del hidrógeno de la serie Balmer. Este método es quizás el más aplicado, particularmente empleando la línea de H_{β} 486.1. Se han desarrollado varias aproximaciones para determinar la densidad electrónica empleando el ancho a media altura de la línea a partir de la teoría desarrollada por Griem, Kolber y Shen⁵².

Griem y colaboradores propusieron la siguiente relación⁵²:

$$n_e = C(n_e, T_e) \Delta\lambda^{3/2} 10^{13} \quad (\text{ec. 29})$$

donde: $\Delta\lambda$ es el ancho a media altura de la línea H_{β} en nm, n_e densidad electrónica en cm^{-3} , $C(n_e, T_e)$ es un coeficiente función de la densidad y la temperatura.

Tabla 1. Valores de Energías de excitación y gf para las líneas de V(II) empleadas

λ (nm)	Eexc (cm. ⁻¹)	log gf
292.402	37352	0.75
292.464	37151	0.56
297.620	47102	0.67
297.652	47181	1.17
303.345	53320	1.53
303.382	47608	1.12
309.311	35483	0.79
311.071	34947	0.56
311.356	55499	1.19
311.838	34746	0.42
312.622	34947	-0.43
318.771	40002	0.42
319.068	40430	0.73

Hill⁵³ propuso la siguiente expresión basado en la teoría de Griem:

$$n_e = (C_0 + C_1 \log \Delta\lambda) \Delta\lambda^{3/2} 10^{13} \text{ (ec. 30)}$$

donde: $\Delta\lambda$ se expresa en Å, C_0 es igual 36.57 y C_1 es igual a -1.72.

3.3. Relación de Intensidad Iónica / Atómica

Para evaluar la relación de Intensidad iónica / atómica se seleccionó Mg como elemento de prueba, empleando para ello las líneas Mg II 280.270 nm y Mg I 285.213 nm. La medición de la relación de intensidades de estas líneas permite detectar cambios en el estado del plasma, esto es, cambios en la temperatura de excitación y/o ionización y cambios en la densidad electrónica. La cercanía de las longitudes de ondas permite obviar las correcciones por cambios en la respuesta del sistema de detección. Por otra parte la selección de la línea Mg II 280.270 nm es sumamente conveniente debido a su alta sensibilidad a los cambios de parámetros del plasma¹⁵.

PRESENTACION Y DISCUSION DE RESULTADOS

La presentación y discusión de resultados se realizará en IV secciones:

Sección I. Se presentan y se discuten los resultados del desarrollo instrumental realizado en el ensamblaje del espectrómetro de emisión con ICP de 64 MHz.

Sección II. Estudio de la influencia de los ácidos clorhídrico, nítrico y sulfúrico en la señal de emisión en fuentes de plasma por acoplamiento inductivo.

Sección III. Estudio quimiométrico de la influencia de las variables instrumentales de operación del plasma inductivamente acoplado en la interferencia ácida.

Sección IV. Estudios de la influencia de la concentración ácida en los mecanismos de transporte y eficiencia de nebulización de los analitos.

SECCION I.

El objetivo de esta sección del trabajo fue la de realizar el montaje instrumental del espectrómetro de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado con el generador de 64 MHz. Para realizar esto se disponían del generador de plasma de 64 MHz, monocromador, tubo fotomultiplicador, descritos previamente en la sección experimental.

1. Montaje Instrumental.

En la figura 5 se presenta un esquema del montaje del espectrómetro de emisión con ICP de 64 MHz. La radiación proveniente del plasma es focalizada sobre la rendija de entrada del monocromador por intermedio de un espejo plano aluminizado recubierto con MgF_2 (ORIEL 44123) de 50.8 mm. de diámetro, este espejo puede ser usado en el intervalo de 200 nm a 20 μ m con un alto porcentaje de transmisión. El espejo se encuentra instalado en una base ajustable que permite regular su posición en los ejes X e Y (ORIEL 18360) a fin de controlar la imagen o sección de la imagen del plasma que se enfoca sobre la rendija de entrada del monocromador.

El movimiento de la base del espejo se realiza a través de dos motores paso a paso (Ecorder MIKE micrometer ORIEL 1836), ambos motores poseen una resolución de 0.1 micrón o un ángulo de 0.68 segundos con respecto al centro del espejo. Para controlar el movimiento del espejo se diseñó y construyó un sistema de alimentación de los motores variable de ± 10 voltios, lo cual permite accionar los motores en la dirección y a la velocidad deseada y así controlar la posición X,Y del espejo y por lo tanto la posición de la imagen o porción de la imagen del plasma que se enfoca sobre la rendija de entrada del monocromador. La focalización de la imagen se realiza a través de una lente biconvexa de cuarzo con distancia focal de 12 cm.

2. Fuente de alimentación del fotomultiplicador

Para alimentar el tubo fotomultiplicador se diseñó y construyó una fuente de DC que permitiera una tensión de hasta 1500 voltios de alta estabilidad. En la figura 6 se presenta un diagrama simplificado del montaje electrónico de la fuente construida. La filosofía empleada para el diseño y construcción de esta fuente fue la de un convertidor DC/DC de 12V/1500V. La

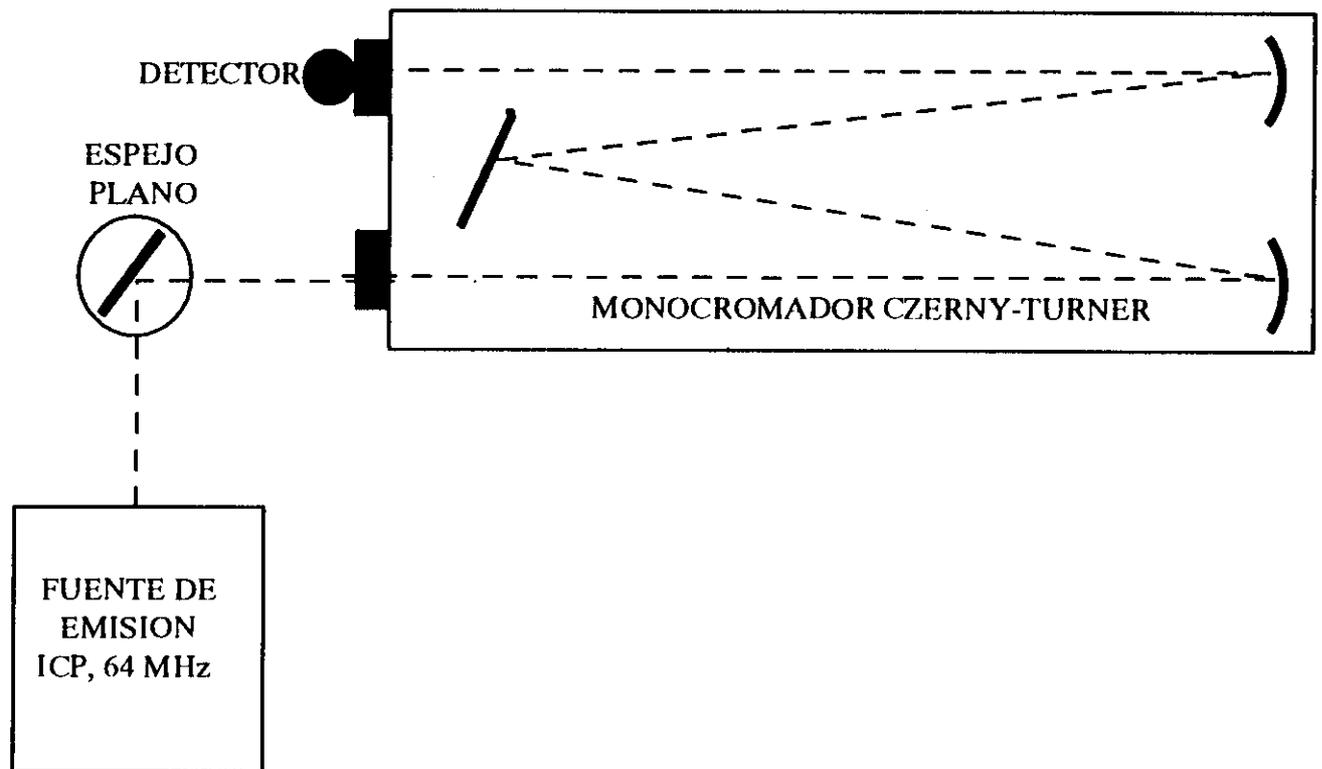


Figura 5. Esquema del montaje instrumental del espectrómetro de emisión atómica con el generador de ICP de 64 MHz.

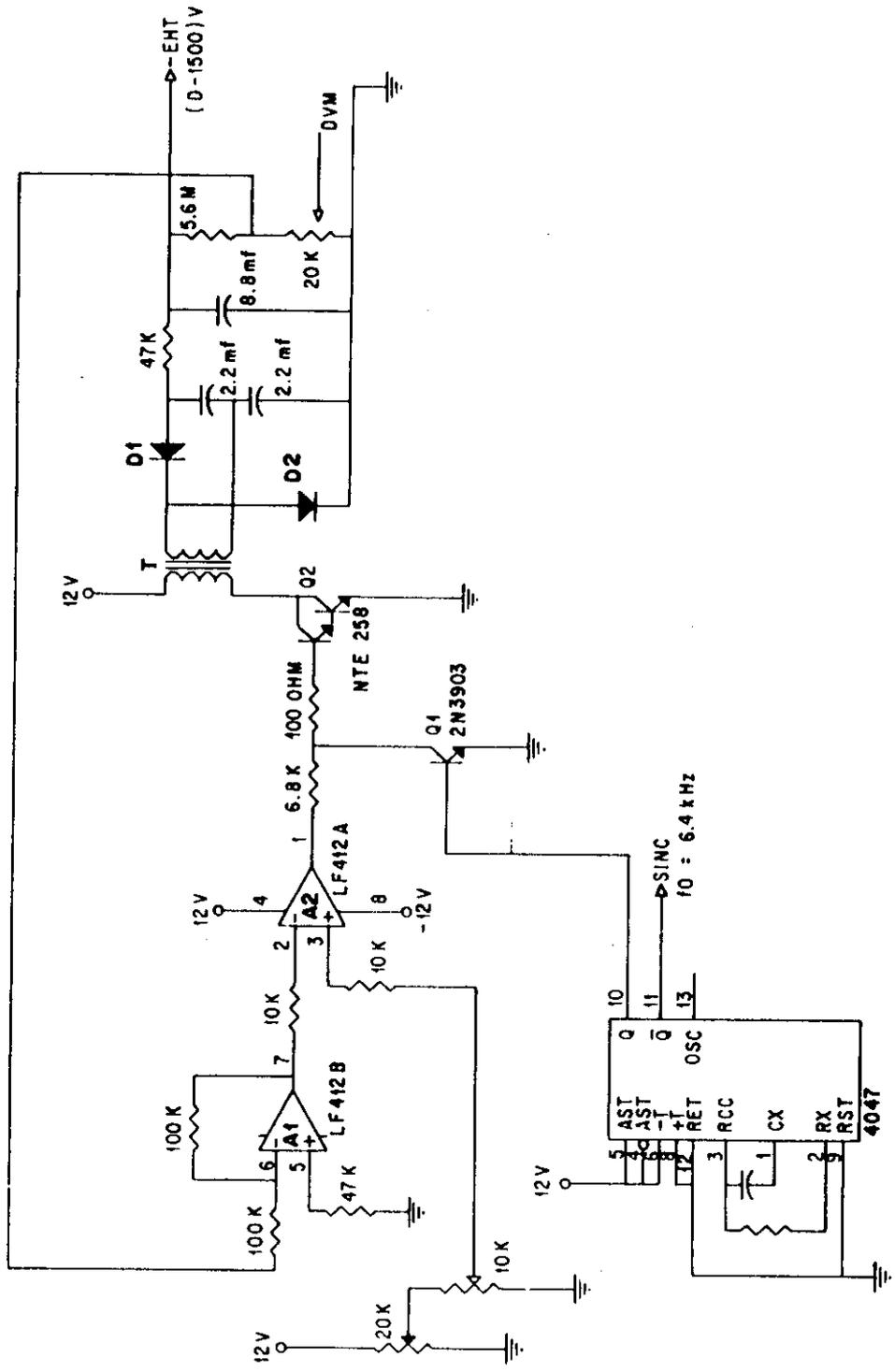


Figura 6. Diagrama simplificado del montaje electrónico de la fuente de alimentación del fotomultiplicador construida.

señal de 12 voltios proveniente de una fuente de corriente directa estabilizada, es troceada (*chopeada*) mediante el circuito oscilador formado con un multivibrador astable/monoestable (C.I. 4047) y un conjunto de transistores (Q1 y Q2), para producir una onda cuadrada de amplitud ajustable. Esta onda cuadrada es alimentada a un transformador de alto voltaje (T) con una relación entre el primario y el secundario de 12V:750V. A la salida del secundario del transformador se obtiene una señal cuadrada de alto voltaje de hasta 750 voltios, la cual es rectificadora y filtrada mediante un duplicador de tensión formado por el conjunto de diodos D1 y D2 y los dos condensadores, obteniéndose una tensión de corriente directa estable de hasta un máximo 1500 voltios. La estabilidad se logra realimentando parte de esta señal de salida, a través de un divisor de tensión. Esta tensión de realimentación, luego de ser invertida por A1 (C.I. LF142B), se alimenta al amplificador de error A2 (C.I. LF412A) en donde es comparada con el valor de *Set Point* para producir como salida la diferencia entre ambas señales. El nivel de esta diferencia determina la amplitud de la onda cuadrada que llega al primario del transformador (T) que determina finalmente el nivel del voltaje DC a la salida del circuito. El lazo de realimentación usado permite una estabilidad en el voltaje de salida de ± 0.6 mV para una tensión de 1500V.

3. Sistema de Adquisición y Registro de Señales

Para la adquisición y registro de la señales de emisión se diseñó y construyó un sistema de adquisición de datos empleando para ello una micro computadora Hewlett Packard 86-B, una interface de código binario decimal (BCD) HP-82941A.

La señal analógica proveniente del tubo fotomultiplicador es convertida a señal digital mediante un convertidor analógico digital construido empleando el circuito integrado *A/D converter Intersil 7109CPL-S8613* de 12 bits y 16 puertos independientes de conversión, bipolar. La tensión máxima de entrada seleccionada para el convertidor fue de 500 mili voltios, lo cual nos permite obtener una resolución de 0.12 mV y se seleccionó una frecuencia de referencia que permite realizar a aproximadamente 4000 conversiones por segundo. Este convertidor fue construido de forma que puede convertir hasta 12 señales de ± 500 mV independientes de forma secuencial. Cualquiera de los 16 puertos de entrada pueden ser habilitados mediante 4 líneas independiente que controlan el *multiplexor* del convertidor.

En la figura 7 se presenta un diagrama esquemático del sistema de adquisición y registro construido. La señal analógica (corriente) producida por el fotomultiplicador es adecuadamente

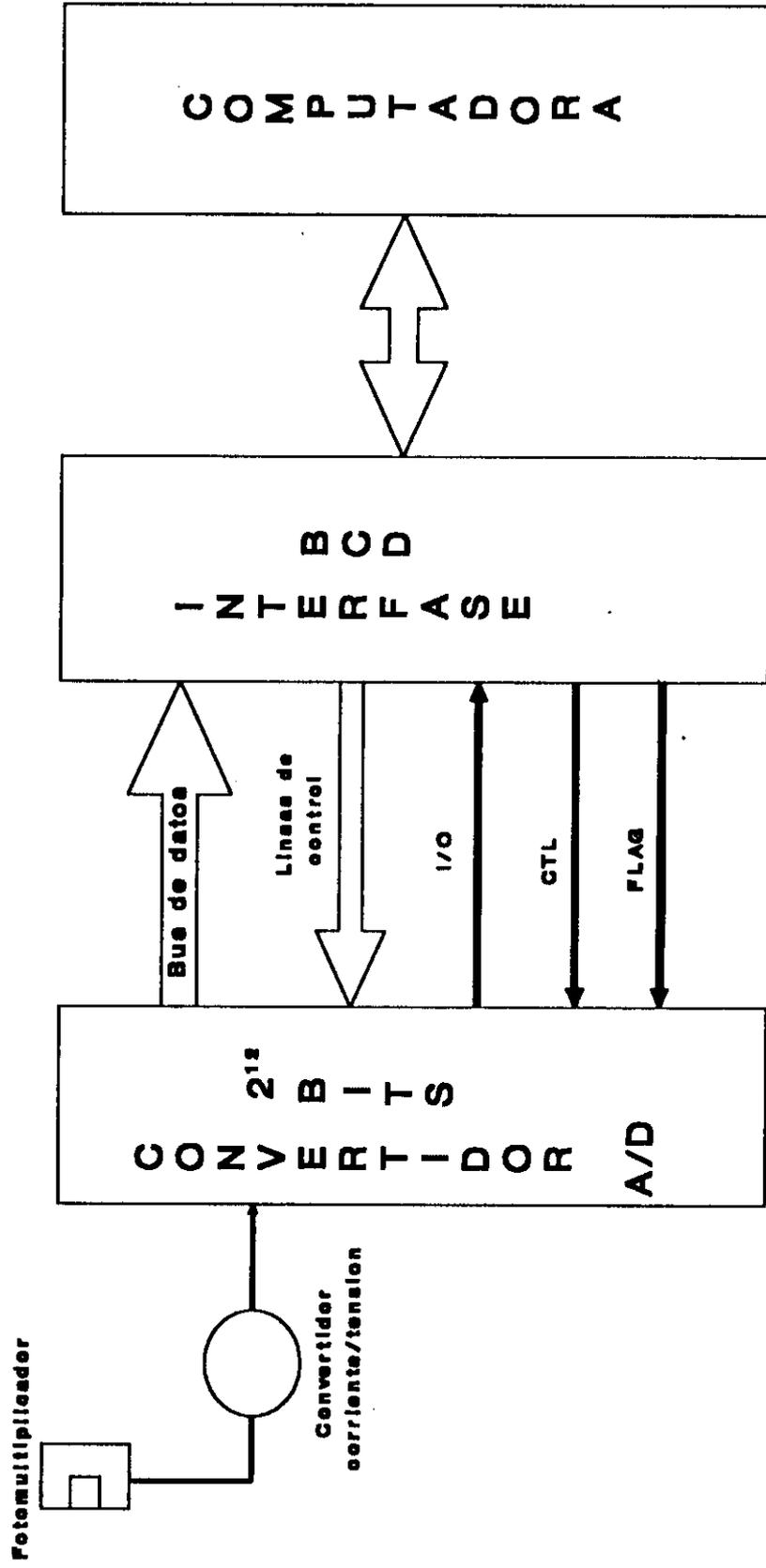


Figura 7. Diagrama esquemático del sistema de adquisición y registro de datos diseñado para el espectrómetro secuencial de emisión de plasma con el generador de 64 MHz.

transformada a voltaje por el convertidor corriente/tensión (T), para luego ser enviada a uno de los 12 puertos de entrada del convertidor *A/D*, el cual ha sido previamente habilitada mediante un adecuado control de las líneas del multiplexor. Los puertos del multiplexor están conectados a las cuatro líneas de control de la interfase *BCD*, las cuales generan un número binario entre 0 y 12 que permite habilitar (poner a disposición) el puerto de entrada deseado. Los pines de comienzo de la conversión (*SOC*), final de la conversión (*EOC*) están conectados respectivamente a las líneas *Flag* y entrada y salida (*I/O*) de la interfase *BCD*, lo cual permite una adecuada comunicación (*handshake*) entre la computadora y el periférico.

El papel de la interfase *BCD* es la de proveer compatibilidad eléctrica y de datos entre el periférico y la computadora. Los datos son transferidos a la computadora en *octal* y convertidos a datos decimales vía programación. La velocidad de adquisición está limitada por el conjunto computadora/interfase a un promedio de 40 datos por segundo.

Mediante un programa escrito en lenguaje Basic-HP se controla fácilmente el periférico desde el microcomputador. El programa de control indica el puerto del convertidor que será habilitado, el número de dígitos enteros y decimales, signo y exponente de la señal que entrará a la computadora. Todo esto prepara a la interfase *BCD* de forma de permitir una adecuada transmisión del dato a la computadora.

La estabilidad y exactitud de este equipo fue comprobada inicialmente empleando una fuente estabilizada de voltaje variable, obteniendo en la computadora una señal con una estabilidad menor de 1 en 500 y reproducibilidad de ± 0.1 mV. Adicionalmente se verificó la estabilidad del mismo con una lámpara de cátodo hueco obteniendo igual resultado.

4. Programa de Adquisición de Datos

Para el procesamiento y registro de las señales de emisión adquiridas fueron realizados dos programas de computación, ambos escritos en basic HP.

Se ideó un primer programa para realizar barridos de longitud de onda y registrar espectros de emisión. Debido a la limitación por parte de la interfase de procesar dos señales simultáneamente fue imposible adquirir la señal del fotomultiplicador y la señal que indica la posición del motor que controla la red, por lo que en este sistema no se obtiene perfiles o espectros de emisión en función de λ , si no en función del tiempo (medido con precisión por la

computadora) que luego conociendo la ubicación inicial de la red y velocidad de barrido pueden ser transformado/a λ . Mediante este programa podemos visualizar en la pantalla de la computadora y opcionalmente imprimirlos en la impresora o graficador, los perfiles o espectros de emisión en un intervalo seleccionado por el usuario. La velocidad de adquisición, número de puntos por segundo es inicialmente seleccionada por el usuario.

El segundo programa permite medir y promediar en un tiempo seleccionado por el usuario la señal de emisión, a una longitud de onda dada. Este programa produce como salida la identificación y señal promedio mas la desviación estándar de la medida. Este programa permite realizar estudios de los efectos de variables operacionales. Adicionalmente se pueden realizar curvas de calibración y determinaciones cuantitativas.

SECCION II

El estudio de la influencia de los ácidos minerales sobre la señal de emisión en fuentes de plasmas inductivamente acoplado se realizó fundamentalmente con vanadio. La selección de vanadio para la realización del presente estudio se llevó a cabo tomando en consideración varias características:

- a) Se pueden obtener soluciones estables en ausencia de ácido.
- b) Presenta líneas de emisión atómicas e iónicas sensibles y con diferentes energías de excitación, en el intervalo de longitudes de onda cubiertos por los instrumentos disponibles.

Las líneas de emisión seleccionadas fueron:

Línea (nm)	Energía de excitación (eV)
V (II) 292.402	4.63
V (II) 292.464	4.61
V (II) 309.311	4.40
V (I) 437.924	3.13
V(I) 446.029	4.64

Los ácidos seleccionados para el presente estudio fueron el nítrico, el clorhídrico y el sulfúrico, en un intervalo de concentración de 0 a 2 M. Se midió la señal de emisión de soluciones de 0, 0.05, 0.015, 0.025, 0.5, 0.75, 1.0, 1.50 y 2.0 Molar en ácido, manteniendo constante la concentración de vanadio en $10 \mu\text{g ml}^{-1}$. La señal de emisión del fondo fue

corregida midiendo la intensidad a ambos lados de la línea del analito y restándola del valor obtenido en el máximo de emisión.

Para efecto de comparación, las señales de emisión se hicieron relativas a la señal obtenida en ausencia de ácido, según la siguiente expresión:

$$I_{\text{relativa}} = \frac{I_C}{I_0}$$

Donde: I_{relativa} representa la señal relativa de emisión, I_C intensidad de emisión de una solución de concentración de ácido C, I_0 Intensidad de emisión de la solución a concentración 0 de ácido.

Todas las mediciones fueron realizadas por triplicado, y la reproducibilidad de los efectos observados fueron verificados realizando réplicas de las experiencias en días diferentes.

1. ESPECTROMETRO CON GENERADOR DE 40 MHz.

1.1 Estudio Del Efecto De La Presencia De Los Acidos Minerales Sobre La Señal de Emisión Del Vanadio.

Este estudio se llevó a cabo bajo tres condiciones de operación instrumentales de forma que permitiesen obtener la descarga con características diferentes. Las variables instrumentales modificadas en cada caso fueron: Potencia, flujo de gas portador de la muestra y y flujo de gas protector. Para evaluar las características de la descarga se midió la temperatura de excitación, la densidad electrónica y la relación de intensidades iónica a atómica empleando Mg como elemento de prueba.

En la tabla 2 se presentan las condiciones instrumentales seleccionadas así como los resultados de las características del plasma obtenido para cada conjunto de condiciones experimentales. Podemos observar que las características del plasma varían dentro de un amplio intervalo que permitirán, en principio, observar si existe alguna influencia de sus condiciones en la interferencia causada por la presencia de ácidos.

Tabla 2. Condiciones experimentales empleadas en el plasma de 40 MHz. Temperatura de excitación, densidad electrónica y relación Mg II/Mg I.

	Potencia (Kw)	Flujo de gas portador (ml min ⁻¹)	Flujo de gas protector (ml min ⁻¹)	Temperatura de excitación (K)	Densidad electrónica (cm. ⁻³)	Mg II/Mg I
Condiciones 1	1.08	0.75	0	5100	205 x 10 ¹³	8.5
Condiciones 2	0.91	0.95	0.25	4765	95 x 10 ¹³	4.90
Condiciones 3	0.91	1.00	0.38	4200	62 x 10 ¹³	2.0

Se realizó el estudio del efecto de la concentración de ácido clorhídrico, nítrico y sulfúrico en la señal de emisión de las diferentes líneas de emisión de V en las tres condiciones de operación antes mencionadas. A continuación se presentan y se discuten los resultados obtenidos.

Las características de la descarga fueron controladas al inicio y a intervalos regulares durante el transcurso de cada sesión de trabajo.

1.1.1. Condiciones de Operación 1.

En la figura 8 se presenta la variación de la señal relativa de emisión de V en función de la concentración de ácido nítrico. Se observa una ligera disminución en la señal de emisión a medida que se incrementa la concentración de ácido, esta disminución para una solución 2 molar es en promedio de aproximadamente de un 4 % con respecto a la señal obtenida en ausencia de ácido. No se observan diferencias significativas entre el comportamiento observado para las líneas iónicas y las líneas atómicas.

En la figura 9 se presenta la variación de la señal relativa de emisión de V en función de la concentración de ácido clorhídrico. Se puede observar al igual que para el caso del HNO_3 no se observan diferencias significativas en el comportamiento de las líneas iónicas y atómicas estudiadas. Para una concentración de ácido de 2 M. la señal de emisión disminuye aproximadamente en un 6 % con respecto a la señal obtenida en ausencia del ácido.

En la figura 10 se presenta la variación de la señal relativa de emisión en función de la concentración de ácido sulfúrico. Se puede observar que hay un incremento importante del efecto depresivo por la presencia del ácido comparado con los resultados obtenidos para los dos casos anteriores, en promedio la depresión obtenida es del 17 %. Al igual que en los casos anteriores no se observan diferencias significativas en el comportamiento de las líneas iónicas y atómicas estudiadas.

Comparando los resultados obtenidos para los tres ácidos estudiados bajo estas condiciones de operación del plasma, encontramos que la magnitud del efecto depresivo se incrementa en el siguiente orden: $\text{HCl} < \text{HNO}_3 < \text{H}_2\text{SO}_4$. No se observa diferencias apreciables del efecto de los ácidos para las líneas iónicas y atómicas de vanadio estudiadas.

1.1.2. Condiciones de Operación 2.

En la figura 11 se presenta la variación de la señal relativa de emisión para las diferentes líneas de vanadio en función de la concentración de ácido clorhídrico, podemos observar que

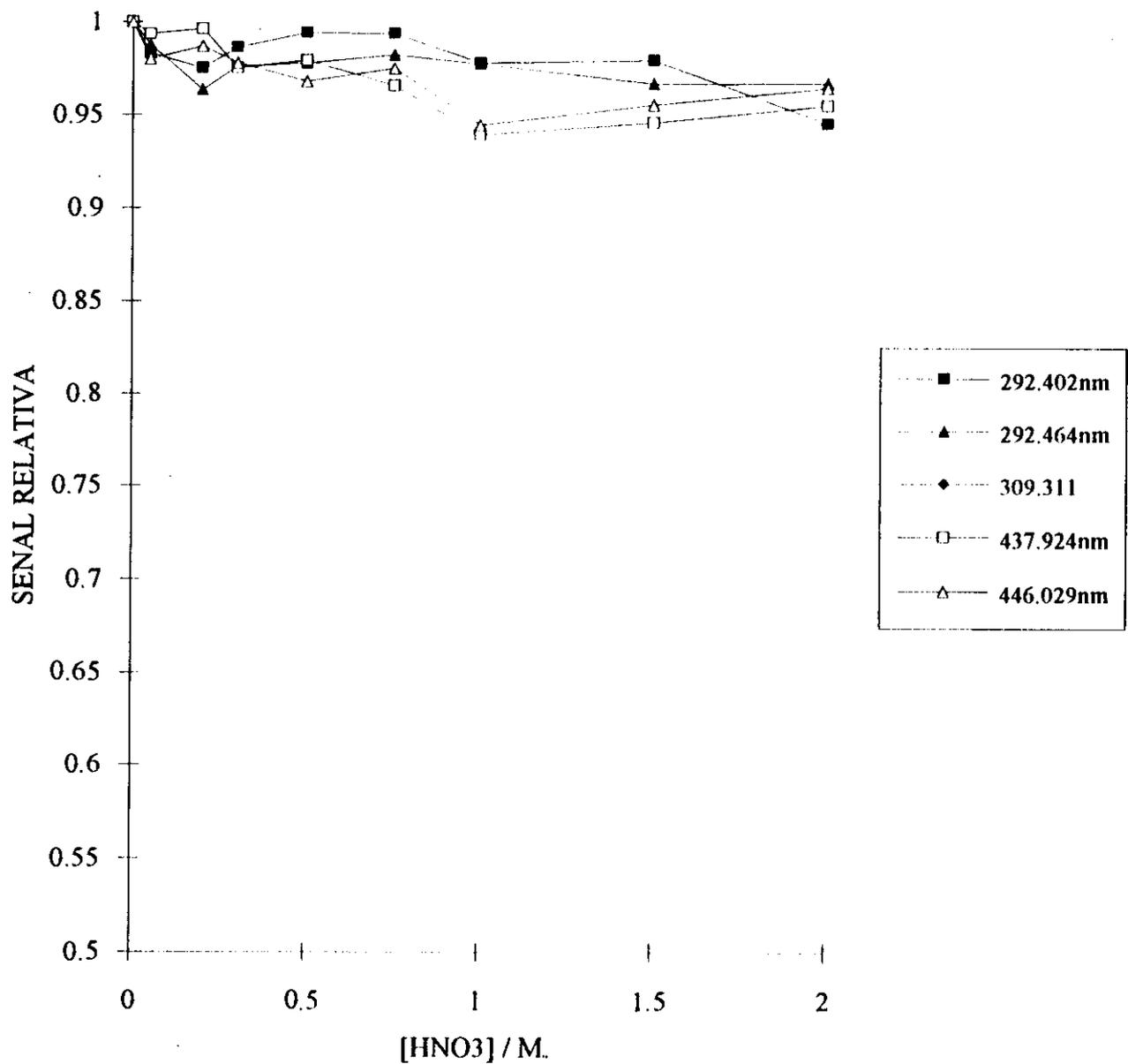


Figura 8. Variación de la señal relativa de emisión de diferentes líneas de V en función de la concentración de ácido nítrico. Plasma 40 MHz. Potencia: 1.08 Kw, Flujo de gas portador: 0.75 l/min, Flujo de gas portador 0 l/min.

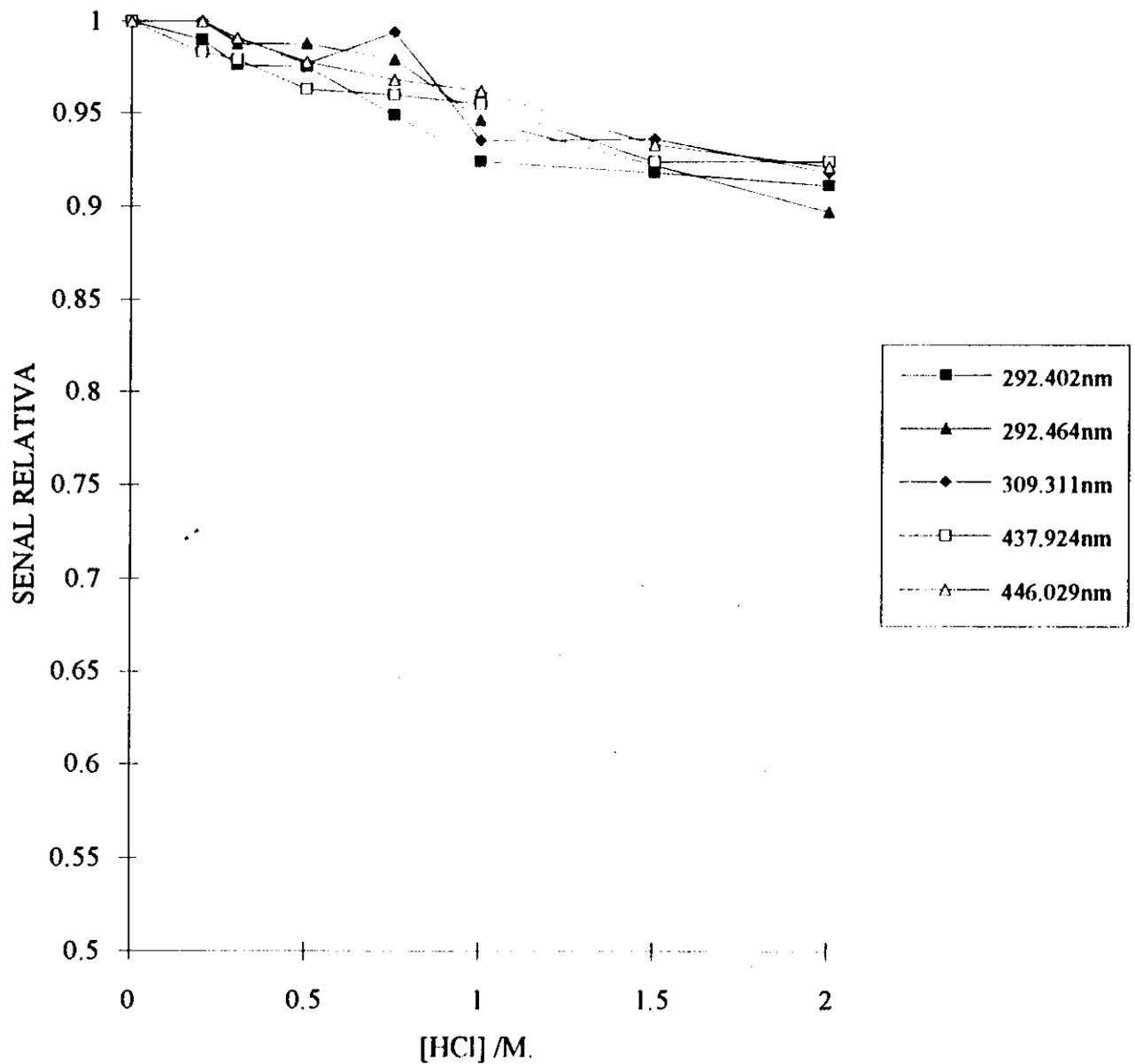


Figura 9. Variación de la señal relativa de emisión para diferentes líneas de V en función de la concentración de HCl. Plasma 40 MHz. Potencia: 1.08 Kw, Flujo de gas portador: 0.75 l/min. Flujo de gas portador 0 l/min.

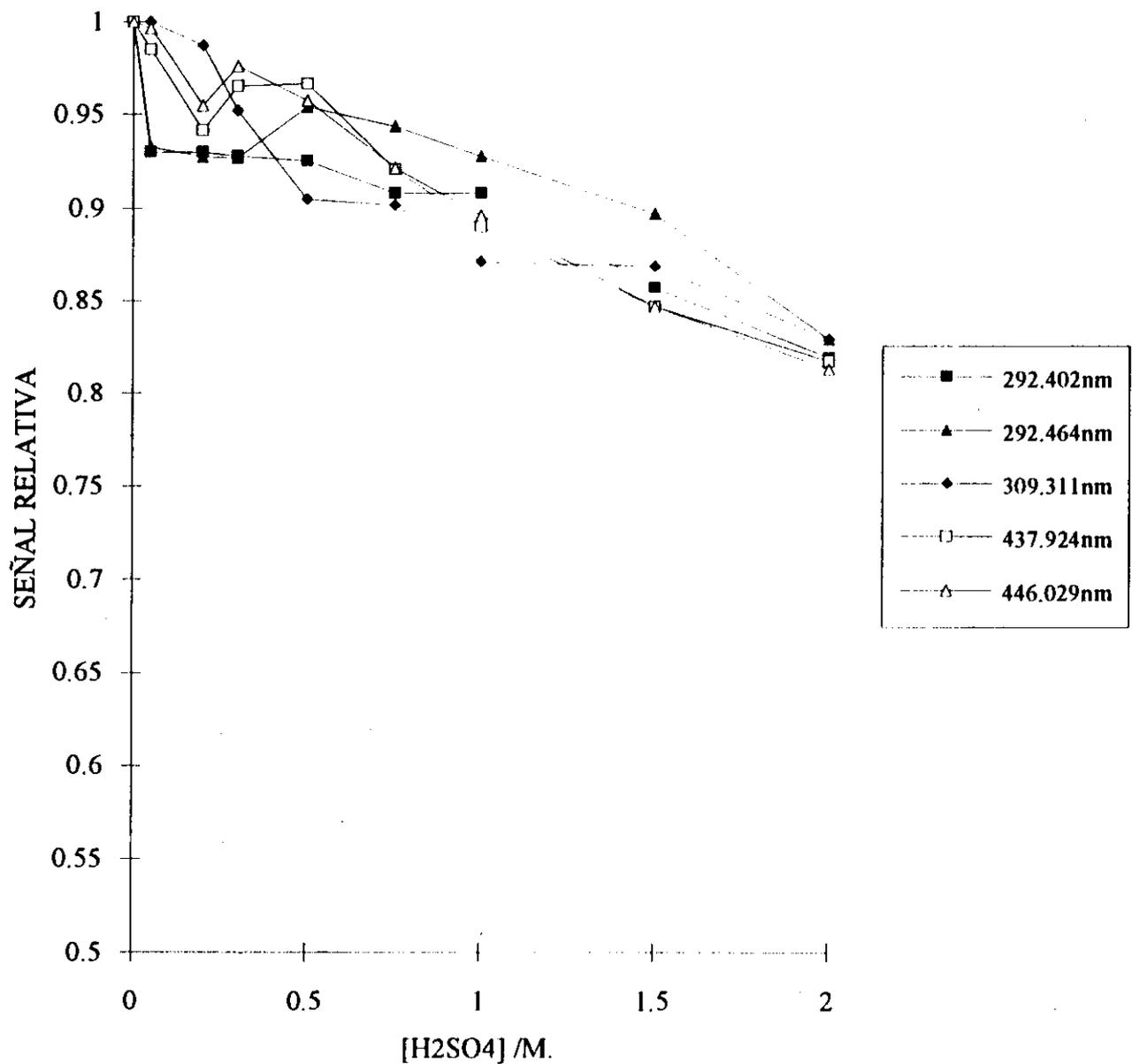


Figura 10. Variación de la señal relativa de emisión de diferentes líneas de V en función de la concentración de H₂SO₄. Plasma 40 MHz. Potencia: 1.08 Kw, Flujo de gas portador: 0.75 l/min. Flujo de gas protector 0 l/min.

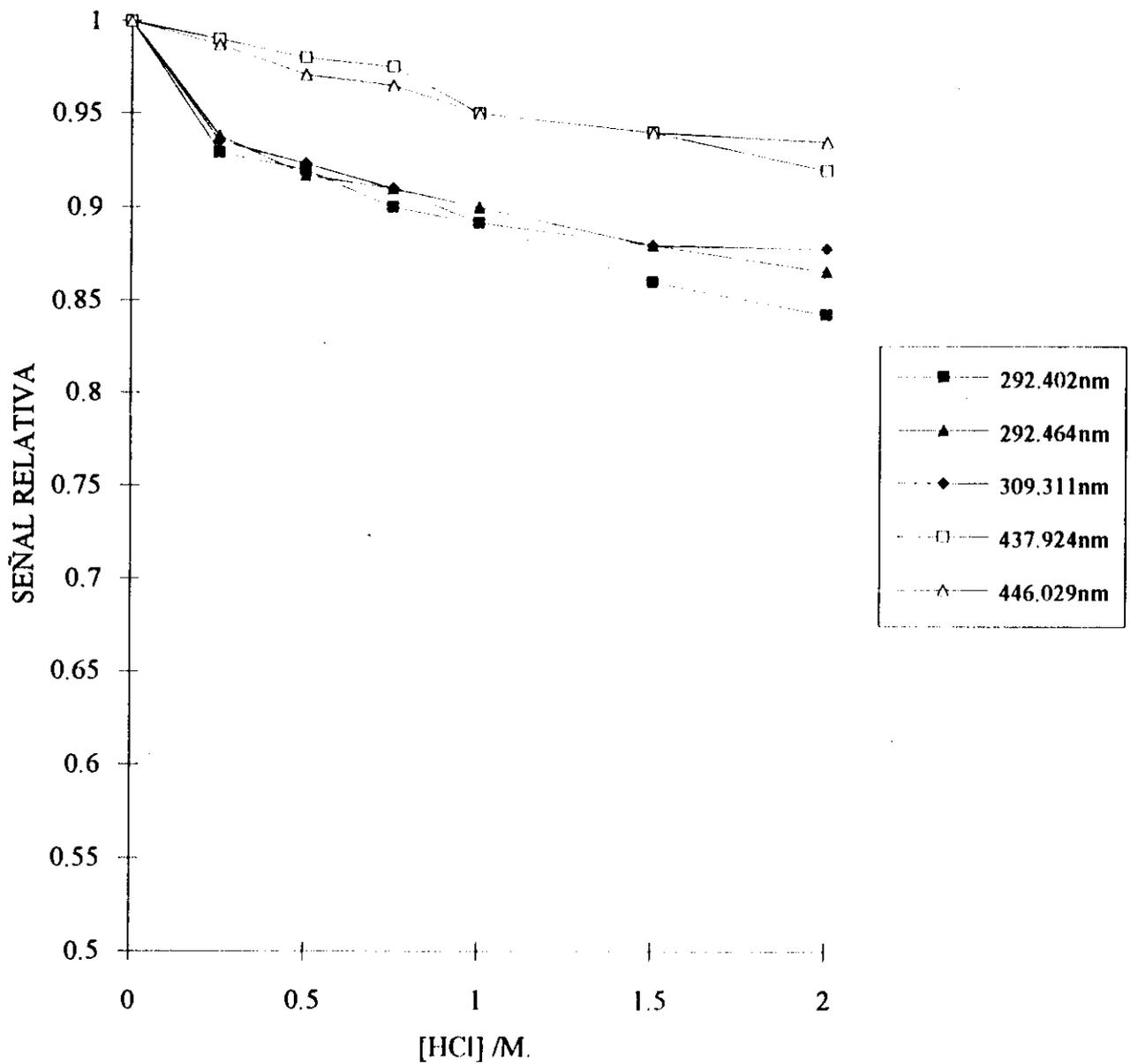


Figura 11. Variación de la señal relativa de emisión para diferentes líneas de V, en función de la concentración de HCl. Plasma 40 MHz, Condiciones: Potencia 0.91 Kw, Flujo de gas portador 0.95 l/min, Flujo de gas protector 0.25 l/min.

existe una diferencia apreciable en el comportamiento obtenido para los dos tipos de líneas estudiadas. Se observa que el efecto depresor del HCl es en promedio de aproximadamente 7 % mayor en el caso de las líneas iónicas que para las atómicas. En el caso de las líneas atómicas no se observan cambios apreciables comparados a los obtenidos para el mismo ácido bajo las condiciones de operación 1.

La figura 12 representa la variación de la señal relativa de emisión para las líneas de vanadio estudiada en función de la concentración de ácido nítrico. En ella podemos observar que al igual que para el ácido clorhídrico se observa un incremento en la magnitud del efecto depresivo para las líneas iónicas comparado con el obtenido en las condiciones 1. Para las líneas atómicas se observa el mismo comportamiento obtenido en las condiciones anteriores.

En la figura 13 se presenta la variación de la señal relativa de emisión en función de la concentración de ácido sulfúrico. Se puede observar, que para las líneas iónicas, se obtiene un ligero incremento del efecto depresor del ácido si se compara con los resultados obtenidos para el mismo ácido bajo las condiciones 1 de operación. Este incremento es menos pronunciado que los obtenidos para el HCl y HNO₃. No se observan cambios significativos para el caso de las líneas atómicas. Como consecuencia de este hecho se obtiene una diferencia en la magnitud de la depresión obtenida para las líneas atómicas y las líneas iónicas, siendo mayor para estas últimas.

Bajo estas condiciones de operación no se observan diferencias apreciables entre el efecto depresor sobre la señal de emisión de las líneas iónicas para tres ácidos, en el intervalo de concentración estudiado. En el caso de las líneas atómicas, se mantiene el orden obtenido para las condiciones (1): H₂SO₄ > HNO₃ > HCl

1.1.3. Condiciones de Operación 3.

En la figura 14 se presenta la variación de la señal relativa de emisión en función de la concentración de ácido clorhídrico. En ella se observa una diferencia de comportamiento entre las líneas de emisión atómicas y las iónicas, el efecto depresivo del ácido se incrementa en aproximadamente un 20 % para las líneas iónicas comparado con el obtenido en las condiciones 1. En el caso de las líneas atómicas la magnitud de la depresión es aproximadamente igual a la obtenida para las condiciones 1 y 2.

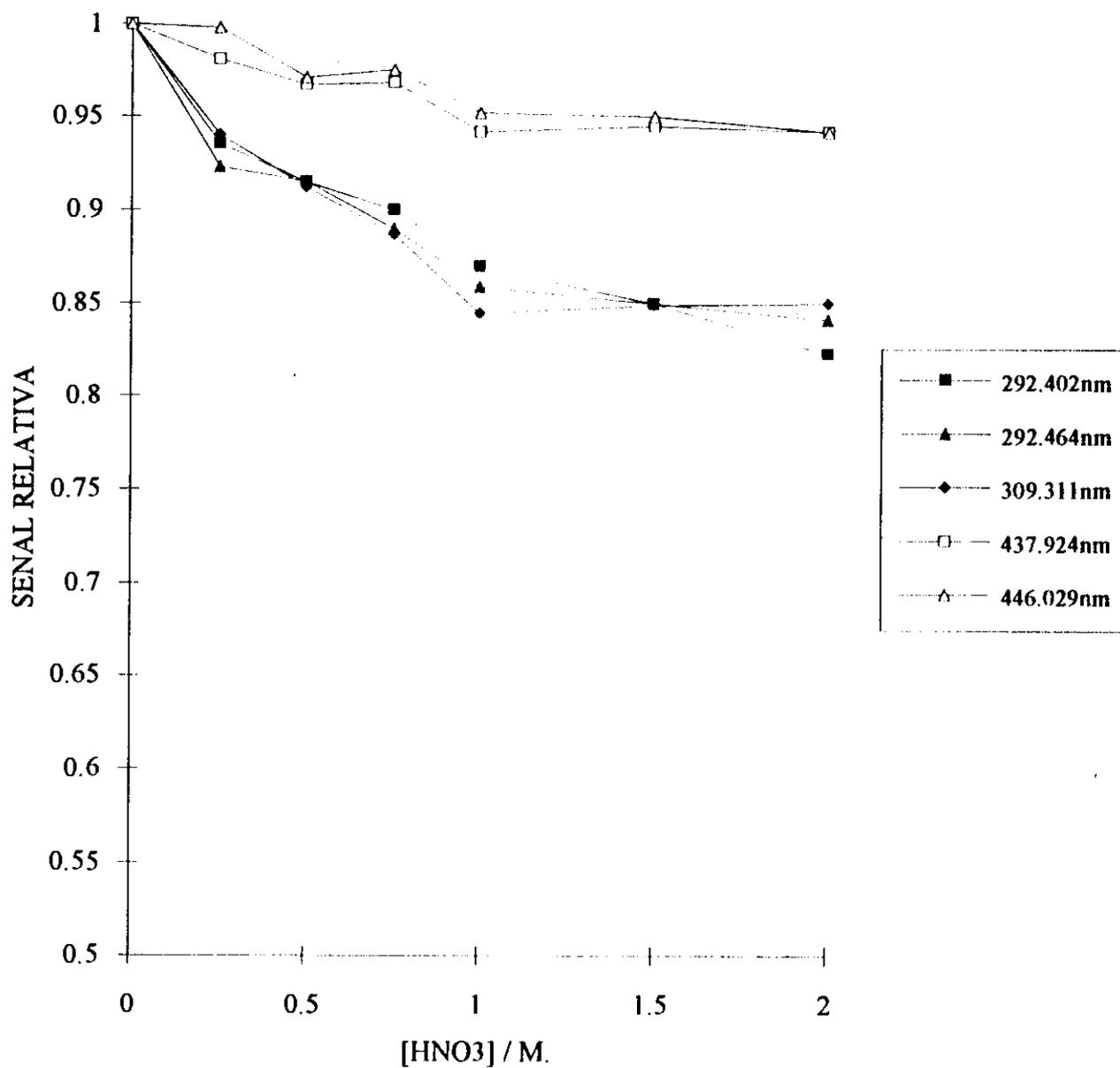


Figura 12. Variación de la señal relativa de emisión para diferentes líneas de V en función de la concentración de HNO₃. Plasma 40 MHz. Potencia 0.91 Kw, Flujo de gas portador de muestra: 0.95 l/min, Flujo de gas protector 0.25 l/min.

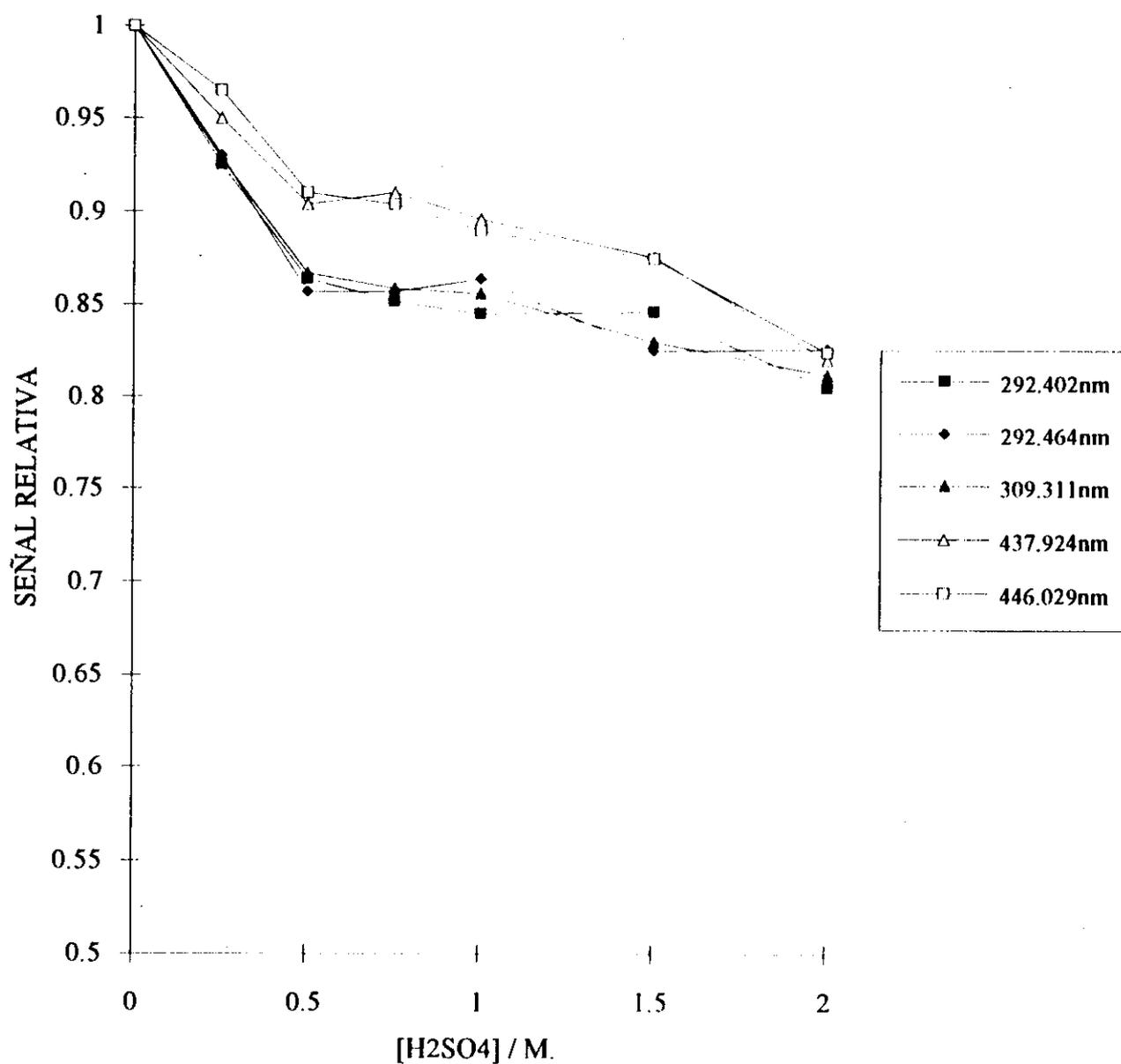


Figura 13. Variación de la señal relativa de emisión para diferentes líneas de V en función de la concentración de H₂SO₄. Plasma 40 MHz. Potencia 0.91 Kw, Flujo de gas portador de muestra 0.95 l/min, Flujo de gas protector 0.25 l/min.

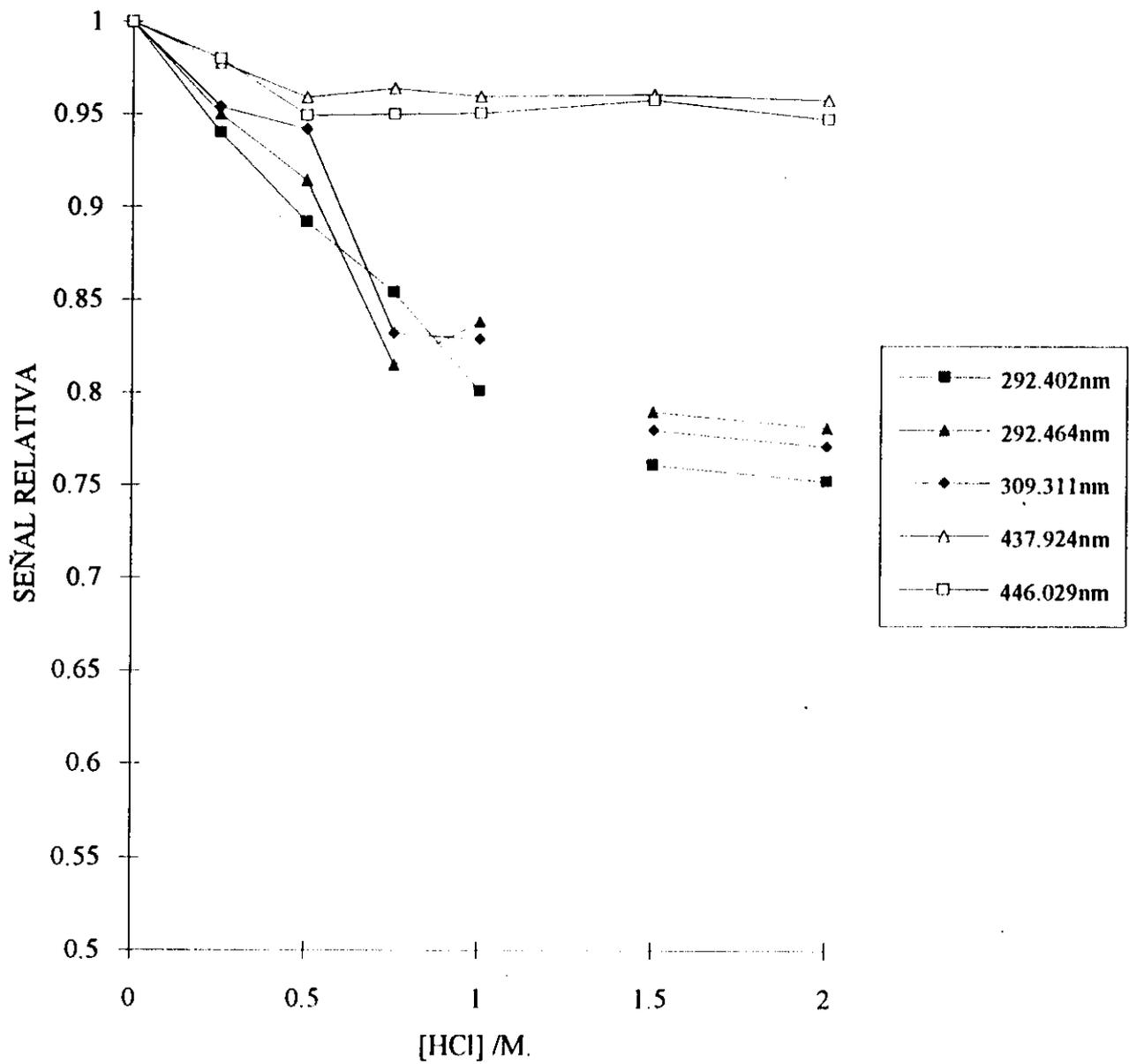


Figura 14. Variación de la señal relativa de emisión para diferentes líneas de V en función de la concentración de HCl. Plasma de 40 MHz. Potencia 0.91Kw, Flujo de gas portador de muestra 1.0 l/min, Flujo de gas protector 0.38 l/min.

La figura 15 muestra la variación de la señal relativa de emisión en función de la concentración de ácido nítrico. Al igual que en el caso del HCl se observa una diferencia en la magnitud del efecto depresivo para las líneas iónicas y atómicas, siendo éste mayor en el primer caso. Comparando la magnitud del efecto observado en estas condiciones con lo obtenido en las condiciones 1, observamos un incremento de aproximadamente un 20 % para las líneas iónicas mientras que para las líneas atómicas no se observa un incremento apreciable.

En la figura 16 se presenta la variación de la señal relativa de emisión en función de la concentración de ácido sulfúrico. Al igual que el caso de las condiciones 2, se puede observar un incremento de la magnitud de la depresión atribuido a la presencia del ácido si se compara con los resultados obtenidos para las condiciones 1. Aunque menos pronunciado que en los casos de HCl y HNO₃, se observa una pequeña diferencia en la magnitud de la depresión obtenida para las líneas atómicas y las líneas iónicas, siendo mayor para estas últimas.

Podemos observar que para el caso de HCl y el HNO₃ la pendiente de disminución de la señal de emisión de las líneas iónicas con la concentración de ácido es mayor dentro del intervalo de 0 a 1 M. Para el caso del ácido sulfúrico este cambio de pendiente se observa a una concentración 0.5 M y es menos marcado que para los otros dos ácidos.

Al igual que para las condiciones 2, no se observan diferencias apreciables del efecto depresor de los tres ácidos estudiados en la señal de emisión de las líneas iónicas. En el caso de las líneas atómicas se observa que el mayor efecto depresor lo presenta el ácido sulfúrico.

De los resultados obtenidos en esta parte del estudio, se puede concluir que:

- La magnitud de la interferencia causada por la presencia de HCl, HNO₃ y H₂SO₄ en la señal de emisión de las líneas iónicas del vanadio estudiadas es marcadamente dependiente de las condiciones de operación del plasma, pudiendo estar asociada a la disminución en la densidad electrónica y temperatura de excitación del plasma, como consecuencia de la modificación de las condiciones de operación.
- En el caso de las líneas atómicas, en el intervalo estudiado, el efecto de los ácidos en la señal de emisión parece ser independiente de las condiciones de operación del plasma.
- Se observa que para las condiciones de operación que producen baja densidad electrónica y baja temperatura de excitación, la depresión en la señal de emisión es significativamente

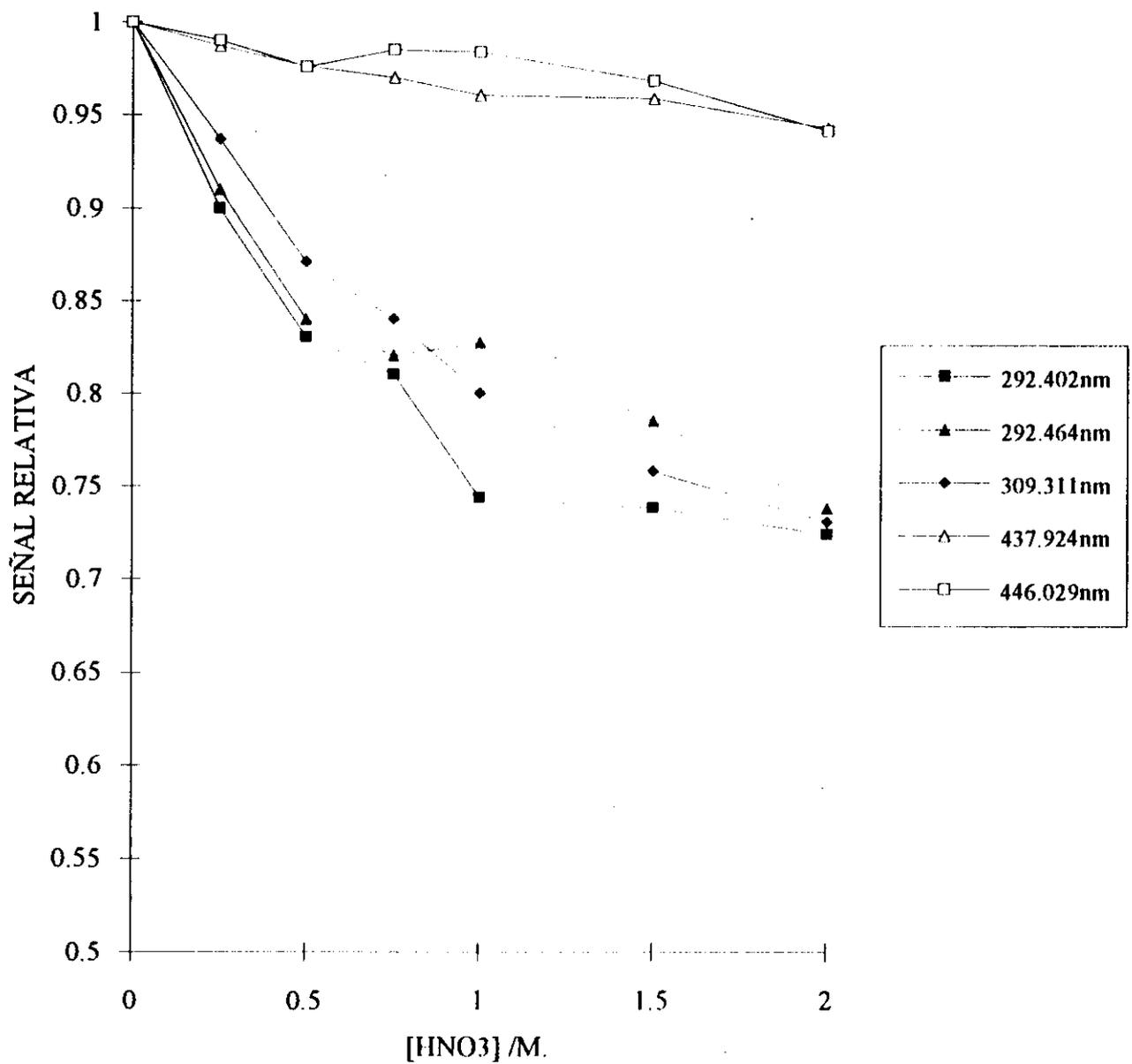


Figura 15. Variación de la señal relativa de emisión para diferentes líneas de V. Plasma 40 MHz. Potencia 0.91Kw, Flujo de gas portador de muestra: 1.0 l/min, Flujo de gas protector: 0.38 l/min.

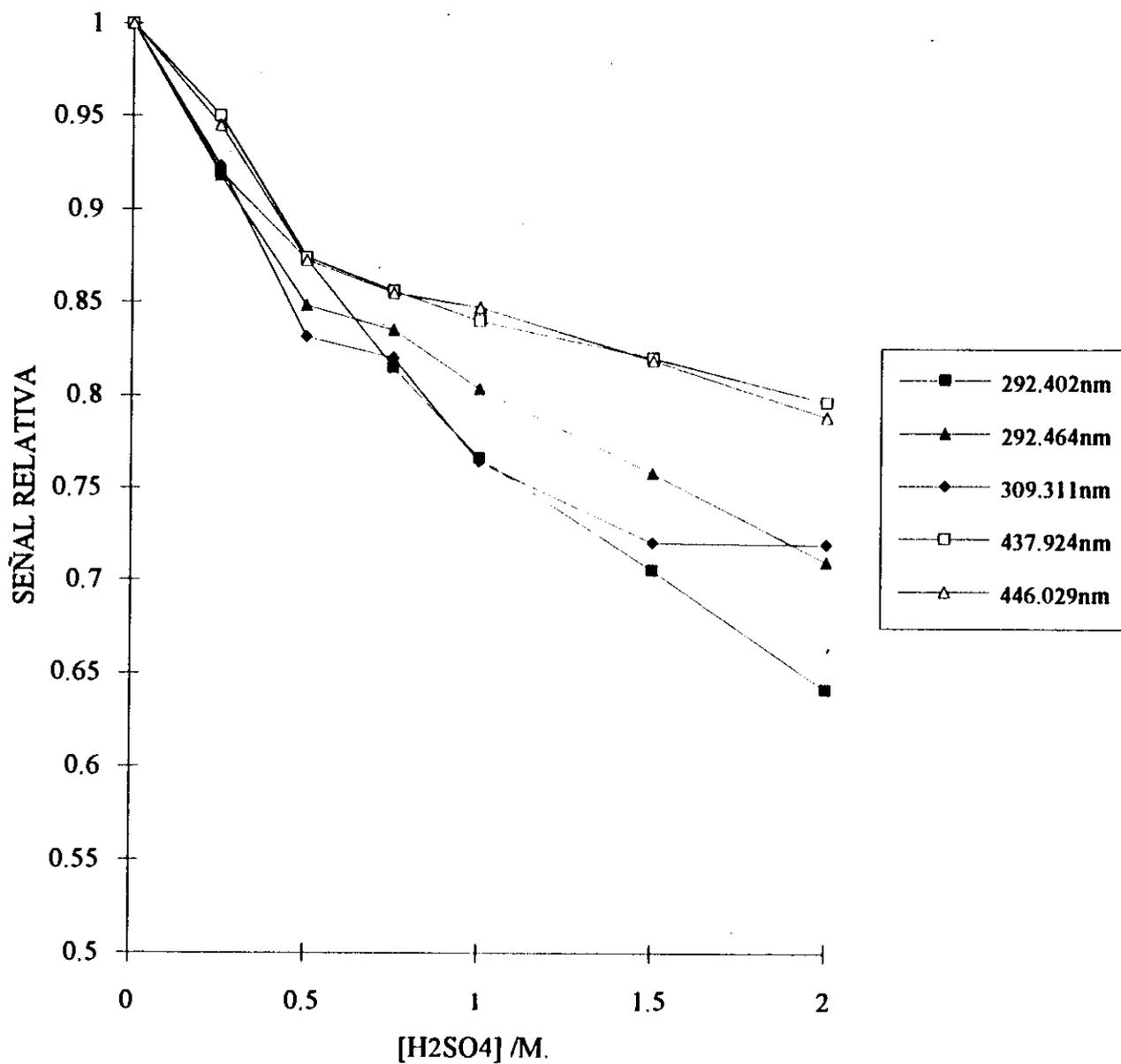


Figura 16. Variación de la señal relativa de emisión para diferentes líneas de V en función de la concentración de H₂SO₄. Plasma 40 MHz. Potencia 0.91Kw, Flujo de gas portador de muestra: 1.0 l/min, Flujo de protector 0.38 l/min.

mayor para las líneas iónicas que para las líneas atómicas. Este efecto es mas marcado para el HCl y el HNO₃ que para el H₂SO₄, aunque este último produce un mayor efecto depresor.

- En el caso de las condiciones de operación del plasma que producen los mayores valores de densidad electrónica y temperatura de excitación (condiciones 1) se observa que el efecto depresor de los ácidos en la señal de emisión de las diferentes líneas estudiadas sigue el siguiente orden: HCl \approx HNO₃ < H₂SO₄.

1.2 Dependencia De La Interferencia Acida Con La Energía de Excitación.

Con el objeto de investigar sobre la posible relación entre la magnitud de la disminución de la intensidad de emisión ocasionada por la presencia de los ácidos y la energía de excitación de la línea correspondiente, se realizaron varias experiencias:

- Una primera experiencia dirigida a estudiar la posible relación existente entre la depresión causada por los ácidos en la señal de emisión y la energía de excitación de diferentes líneas iónicas de V.
- Una segunda experiencia dirigida a estudiar la posible relación existente entre el efecto depresor causado por los ácidos en la señal de emisión y la energía de excitación de líneas iónicas y atómicas de diferentes elementos, de forma de cubrir un amplio intervalo de energías.

1.2.1. Estudio de la dependencia del efecto depresor de los ácidos minerales con la energía de excitación de líneas iónicas de V.

En esta etapa se realizó un estudio de la relación del efecto depresor de los ácidos con la energía de excitación de líneas iónicas de V. Para la realización de este estudio se seleccionó un grupo de líneas II de vanadio de forma de cubrir un intervalo de energías de excitación, lo mas

amplio posible. La selección de las líneas se llevó a cabo tomando en consideración la sensibilidad de las líneas iónicas de este elemento en el plasma inductivamente acoplado y las posibles interferencias espectrales que se pueden presentar. En la tabla 3 se presentan la longitud de onda y la energía de excitación de las líneas seleccionadas así como la energía de los estados involucrados en la transición electrónica responsable de la emisión.

Este estudio se realizó empleando las siguientes condiciones de operación de plasma:

- Potencia: 0.91 Kw.
- Flujo de Gas portador: 1.00 l/min.
- Flujo de gas protector: 0.25 l/min.

Bajo estas condiciones de operación se midió la Intensidad de emisión de las soluciones de V en presencia de una concentración 2 molar de HCl y HNO₃; las mediciones se efectuaron por triplicado. A fin de poder hacer estudios comparativos, todas las señales se hicieron relativas a la señal obtenida para una solución de vanadio de la igual concentración preparada en ausencia de ácido, para cada línea de emisión considerada.

En las figura 17 y 18 se presenta los gráficos correspondientes a la variación de la señal de emisión relativa de las diferentes líneas de V II en función de su energía de excitación, para el HCl y HNO₃, respectivamente. Se puede observar que la señal relativa de emisión se mantiene aproximadamente constante para todas las líneas estudiadas. Los valores obtenidos al promediar la emisión relativa son para el ácido clorhídrico: (0.86 ± 0.02) y para el nítrico: (0.87 ± 0.02) . La desviación de estos promedios es del orden de la desviación obtenida al realizar réplicas de una misma línea. Estos resultados indican que no existe una dependencia evidente de la interferencia ocasionada por los ácidos y la energía de excitación de la línea, en el intervalo estudiado. Resultados de mediciones realizadas empleando líneas de vanadio con igual energía de excitación pero con diferentes niveles de energía involucrados indican que el efecto depresor de los ácidos permanece igualmente invariable.

Tabla 3. Longitud de onda, energías de excitación y niveles de energías de diferentes líneas de V II empleadas.

Longitud de onda (nm)	Energía de excitación (eV)	Niveles de energía (cm. ⁻¹)
312.528	4.29	2605-34593
311.838	4.31	2687-34746
311.071	4.33	2809-34947
310.230	4.36	2968-35193
309.311	4.40	3163-35483
295.207	4.55	2809-36674
294.457	4.58	2968-36919
289.620	4.61	2687-37205
289.164	4.62	2687-37259
292.402	4.63	3163-37352
326.771	4.86	8640-39234
327.112	4.88	8842-39404
313.333	4.90	2687-34593
327.612	4.91	9098-39613

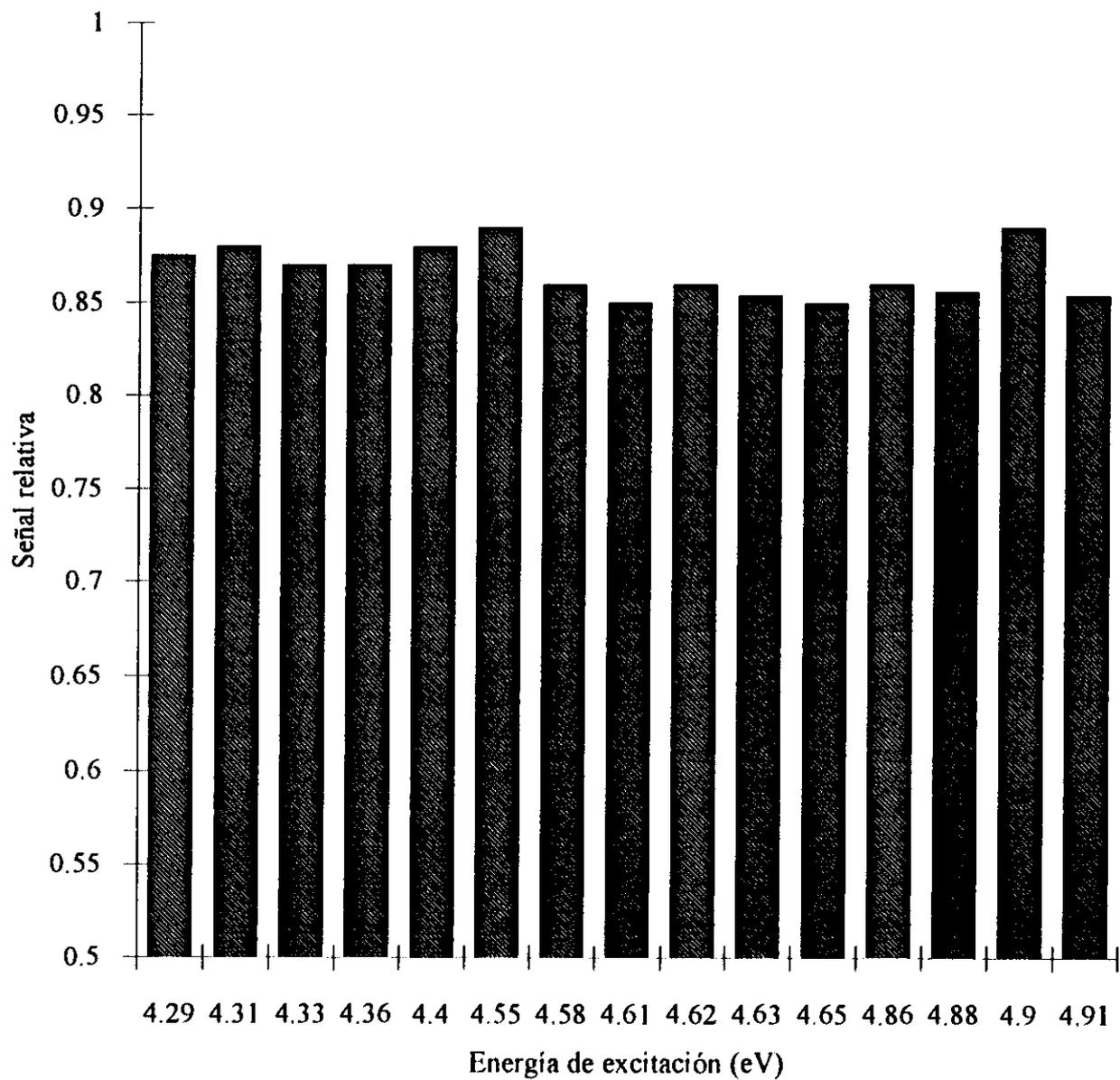


Figura 17. Señal relativa de emisión de diferentes líneas de V iónicas, en presencia de HCl 2 M. Plasma 40 MHz, Potencia: 0.91 Kw, Flujo de gas portador: 1.0 l/min, Flujo de gas protector: 0.25 l/min.

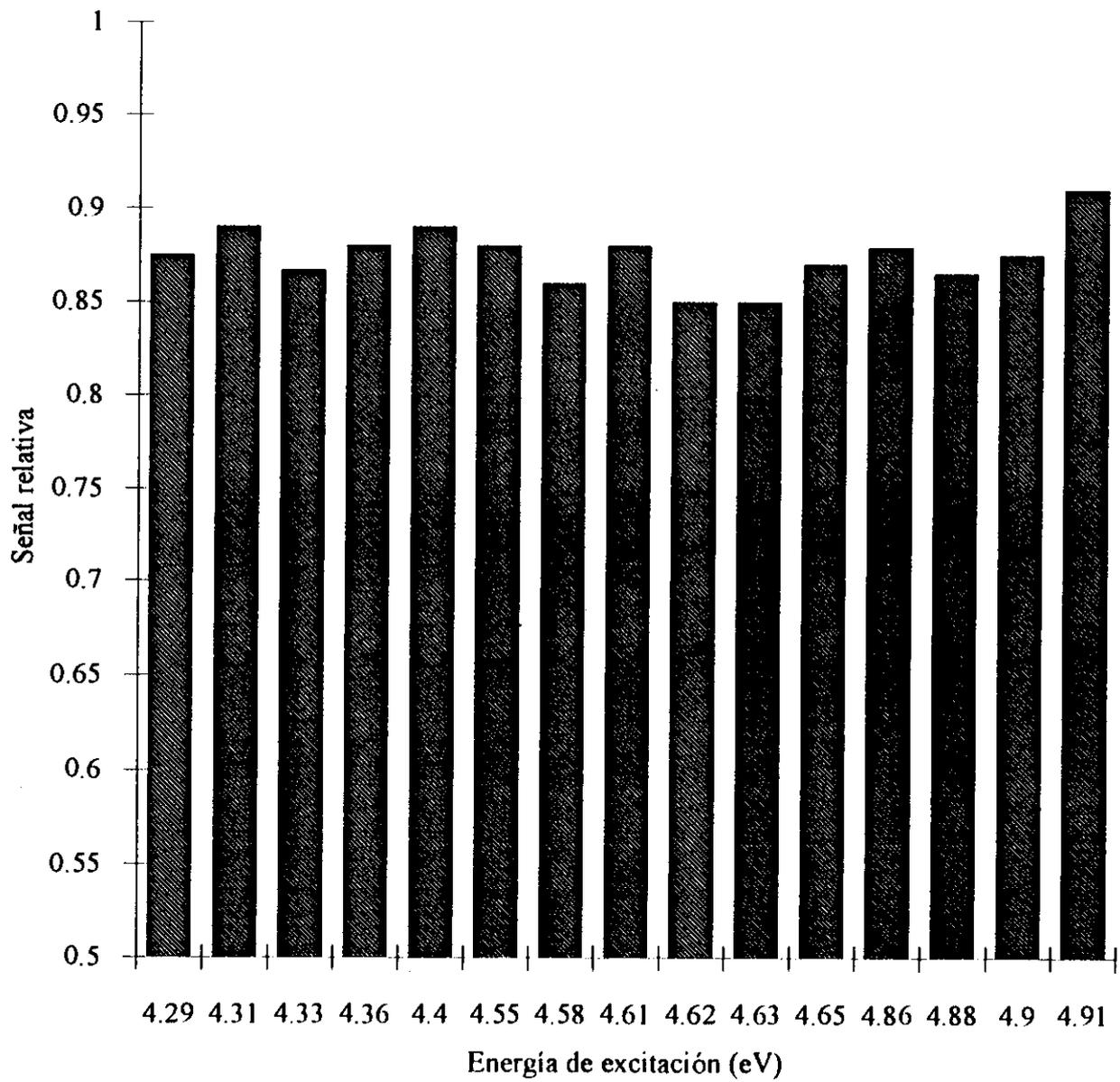


Figura 18. Señal relativa de emisión de diferentes líneas iónicas de V en función de la energía de excitación. Plasma 40 MHz. Potencia 0.91 Kw, flujo de gas portador 1.0 l/min, Flujo de gas protector 0.25 l/min.

1.2.2. Estudio de la dependencia del efecto depresor de los ácidos minerales con la energía de excitación.

Considerando que el intervalo de energías de excitación cubierto en el estudio realizado en la sección anterior es pequeño, lo cual quizás no permita observar algún tipo de relación entre el efecto depresor y la energía, se procedió a seleccionar líneas de emisión atómicas e iónicas de varios elementos de forma de cubrir un intervalo de energías más amplio.

Los elementos seleccionados cumplen con la condición fijada inicialmente; de ser estables en solución acuosa a pH neutro, para así evaluar sin incertidumbres la señal de emisión en ausencia de ácido. En la tabla 4 se presentan las líneas de emisión de los elementos seleccionados así como de la energía de excitación y el potencial de ionización correspondiente.

Se midieron, por triplicado, las señales de emisión de los elementos seleccionados en presencia de diferentes concentraciones de ácido nítrico y ácido clorhídrico (0, 0.5, 1.0 y 2.0 M.). Al igual que en el caso del trabajo efectuado con vanadio, se realizó corrección por la emisión de fondo midiendo a los lados de cada una de líneas seleccionadas. Las señales se hicieron relativas a la obtenida en ausencia de ácido, luego se graficaron en función de la energía de excitación correspondiente.

Este trabajo se realizó bajo las condiciones de operación del plasma con las cuales se obtiene una mayor interferencia por parte de los ácidos, dentro del intervalo estudiado, estas condiciones son:

- Flujo de gas portador de muestra: 1.0 l min^{-1}
- Flujo de gas portador: 0.38 l min^{-1}
- Potencia 0.91 KW.

Tabla 4. Longitud de onda potencial de excitación y de ionización de las líneas de emisión estudiadas⁵⁴.

Espece espectral	Longitud de onda (nm)	Potencial de ionización (eV)	Potencial de excitación (eV)	Energía suma (eV)
V I	437.924		3.13	
V I	446.037		4.64	
V II	292.402	6.74	4.63	11.37
V II	292.463	6.74	4.61	10.35
V II	309.311	6.74	4.40	10.14
Ba II	455.404	5.21	2.72	7.93
Ba II	493.409	5.21	2.51	7.72
La II	394.910	5.61	3.54	9.15
La II	408.672	5.61	3.03	8.64
La II	412.323	5.61	3.32	8.93
Mg II	280.270	7.644	4.42	12.064
Mg I	285.213		4.34	
Mn I	380.672		5.37	
Mn I	279.482		4.44	
Mn I	382.351		5.38	
Mn II	259.373	7.432	4.77	12.202
Mn II	261.020	7.432	8.16	15.592
Mn II	263.984	7.432	8.75	16.182
Mn II	343.897	7.432	4.78	12.212
Mn II	344.198	7.432	5.37	12.802
Cu I	224.700		8.23	
Cu I	204.379		8.78	

En las figuras 19 y 20 se presentan las gráficas obtenidas de la señal relativa de emisión en función de la energía de excitación para las líneas atómicas de los elementos seleccionadas, para las diferentes concentraciones de ácido nítrico y clorhídrico estudiadas. Tomando en cuenta la dispersión de los puntos experimentales obtenida, se puede observar una diferencia de comportamiento de las líneas atómicas de alta energía (>5 eV) para las cuales se obtiene que la depresión en la señal de emisión es mayor que para el resto de las líneas. La magnitud de la depresión se incrementa a medida que se aumenta la concentración de ácido. Para el caso de las líneas atómicas de baja energía (<5 eV), no se observan diferencias apreciable del efecto interferente en función de la energía correspondiente para las tres concentraciones de ácido estudiadas.

Estos resultados indican que existe una fuerte dependencia de la magnitud de la interferencia con la energía de excitación de las líneas atómicas de los elementos estudiados.

En la figura 21 se presenta la variación de la señal relativa de emisión en función de la energía de excitación, para las líneas iónicas de los elementos seleccionados para las tres concentraciones de HCl estudiadas. Se observa una gran dispersión de los resultados experimentales al graficarlos en función de la energía de excitación. Sin embargo, podemos observar que para todas las líneas de los elementos estudiados se observa un incremento del efecto depresor a medida que se aumenta la concentración del ácido. Este comportamiento es similar al encontrado para las líneas atómicas de alta energía.

Un análisis más detallado de la figura 21 permite evidenciar que para las líneas iónicas de energías de excitación menores de 6 eV, se obtiene una tendencia a incrementarse el efecto depresor del ácido a medida que la energía aumenta. En el caso de las líneas de mayor energía se encuentra un comportamiento que rompe con esta tendencia.

Los resultados obtenidos para el HCl indican una fuerte dependencia del efecto interferente de este ácido con la energía de excitación, obteniéndose un comportamiento marcadamente diferente en función de la magnitud de esta energía.

En la figura 22 se presenta la variación de la señal relativa de emisión en función de la energía de excitación para las diferentes concentraciones de HNO_3 estudiadas. En este caso se obtiene una dispersión aún mayor que la obtenida para el HCl, la cual no permite detectar alguna dependencia entre la señal relativa y la energía de excitación. Al igual que para el caso del HCl se obtiene un incremento del efecto interferente del ácido al aumentar su concentración.

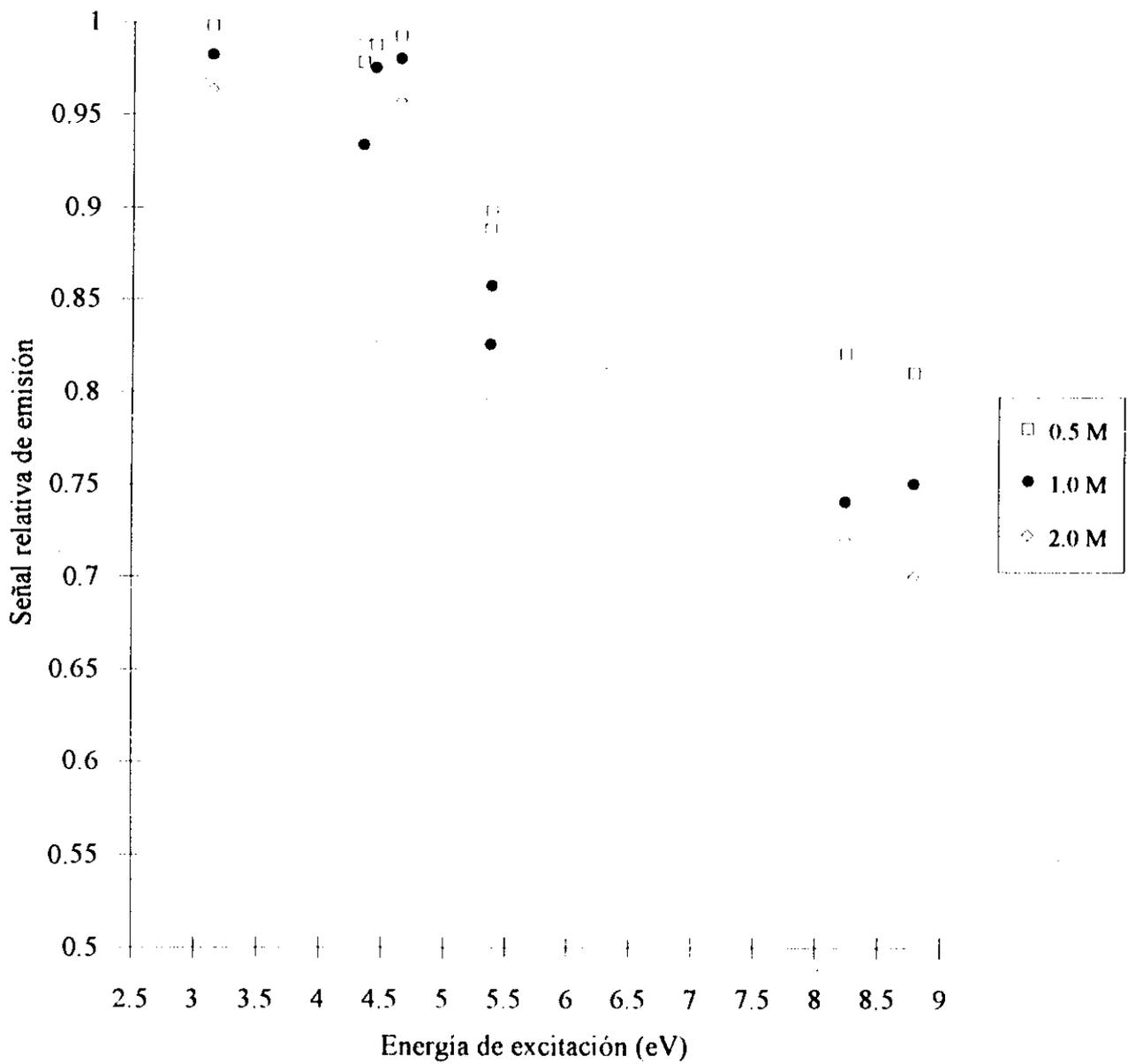


Figura 19. Variación de la señal relativa de emisión en función de la energía de excitación para diferentes líneas atómicas, para diferentes concentraciones de HNO₃. Plasma 40 MHz.

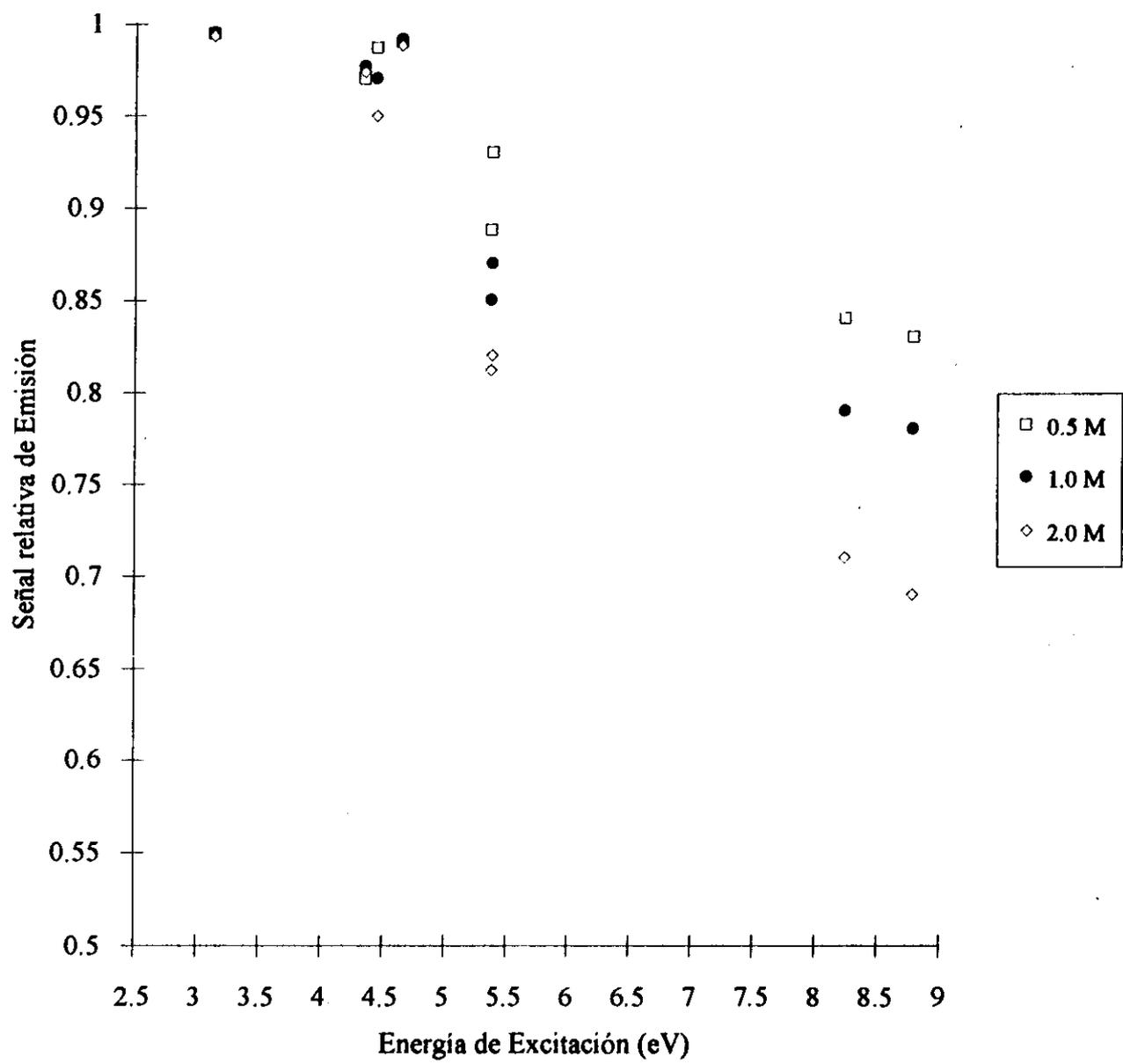


Figura 20. Variación de la señal relativa de emisión en función de la energía de excitación para diferentes líneas atómicas, para tres concentraciones HCl. Plasma 40 MHz.

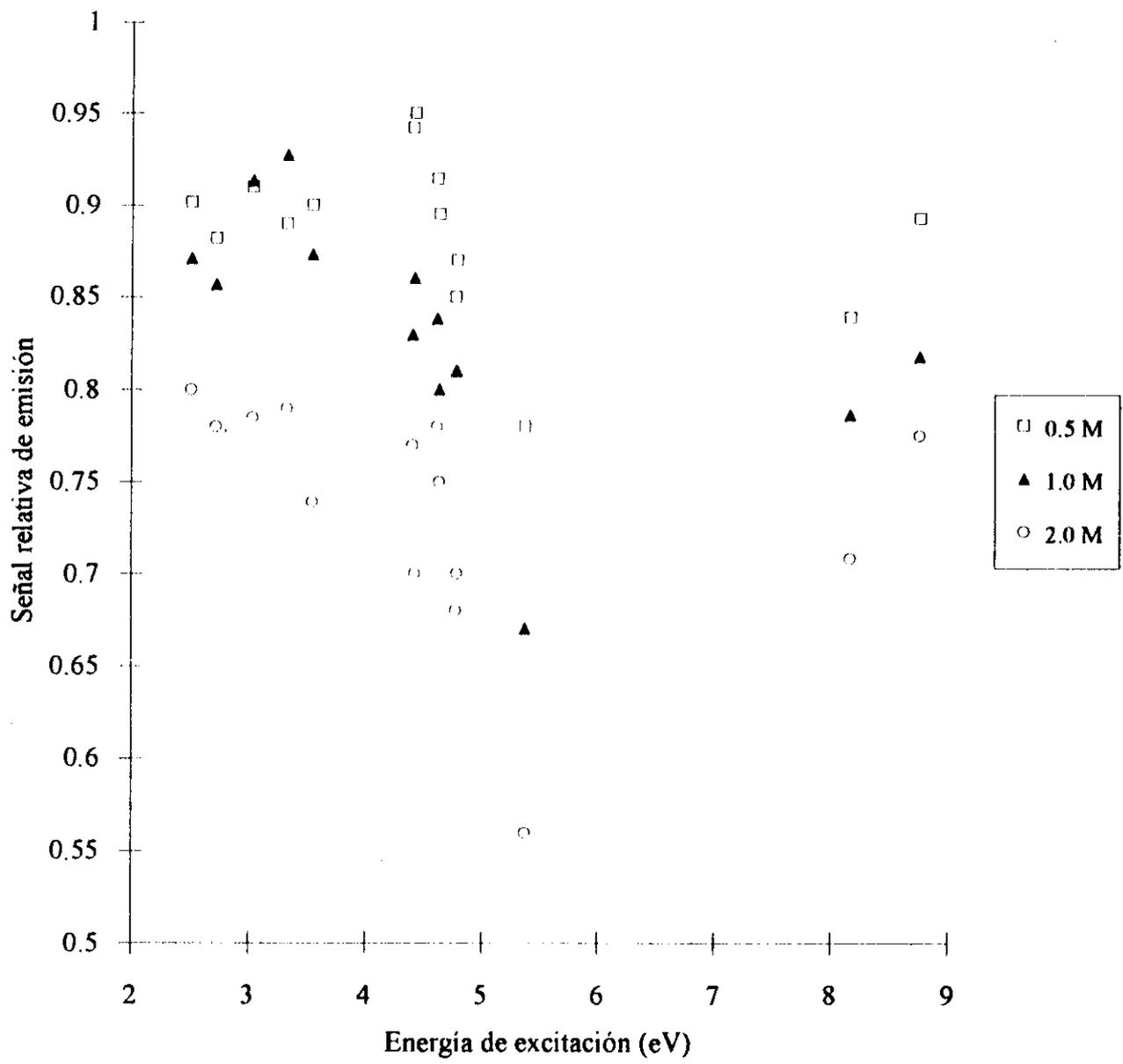


Figura 21. Señal relativa de emisión en función de la energía de excitación de diferentes líneas iónicas, para diferentes concentraciones de HCl. ICP 40 MHz.

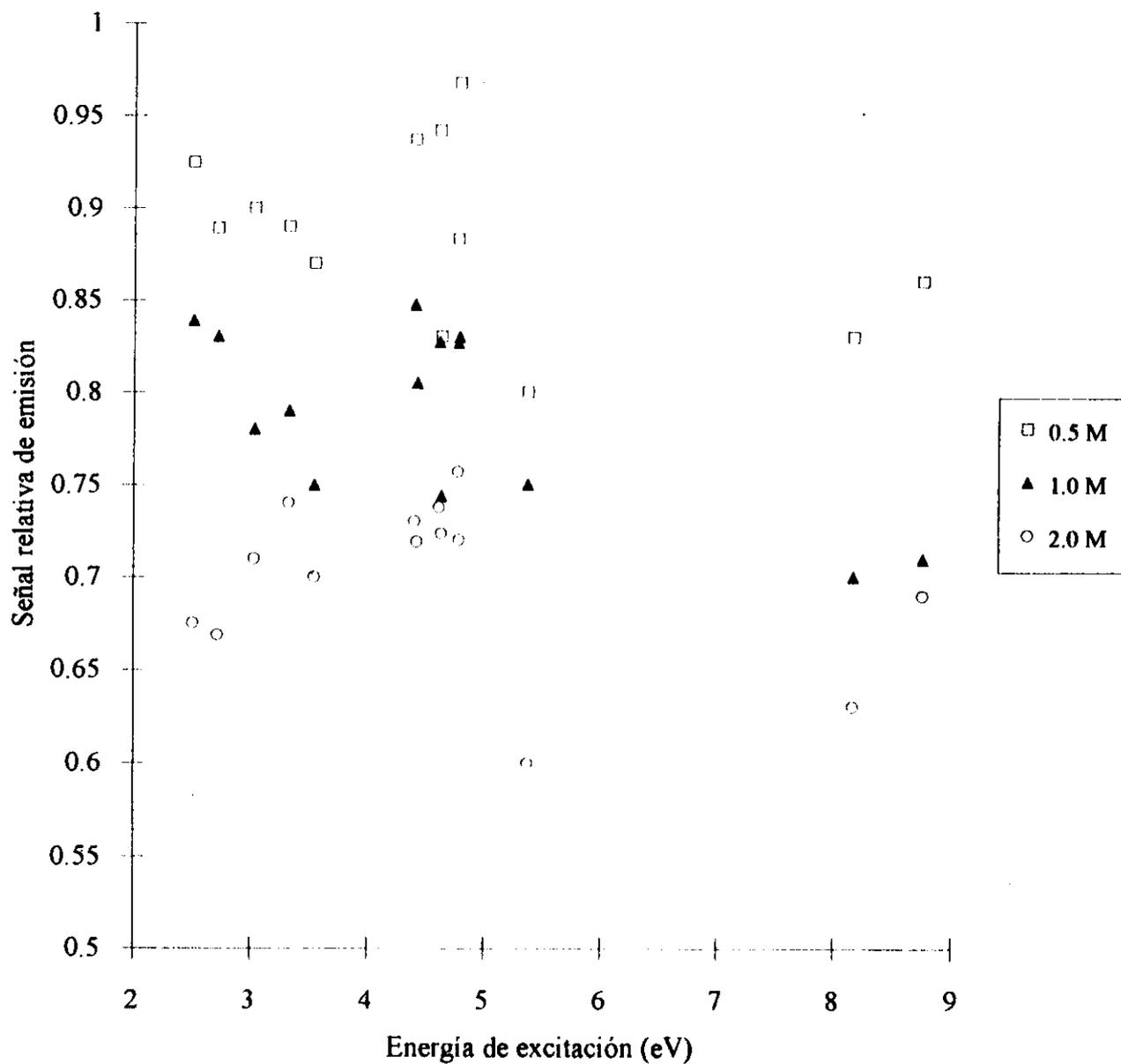


Figura 22. Variación de la señal relativa de emisión en función de la energía de excitación de las líneas iónicas de diferentes elementos, para diferentes concentraciones de ácido nítrico. Plasma 40 MHz.

E. Yoshimura y colaboradores³⁹ proponen una relación lineal entre el efecto depresor del ácido nítrico en la señal de emisión relativa de líneas iónicas y atómicas de varios elementos y su correspondiente energía de excitación. Estos autores proponen este modelo lineal empleando un total de 6 líneas iónicas de las cuales deben descartar la correspondiente al Cu por desviarse notablemente del comportamiento propuesto, sin embargo los coeficientes de correlación lineal reportados son bajos. Este modelo propone una disminución de la temperatura de excitación del plasma por efecto de la introducción de soluciones ácidas y como mecanismo predominante de producción de las especies emisoras un mecanismo térmico.

Los resultados obtenidos en esta sección del trabajo evidencian que parece no existir una correlación directa entre el efecto depresor de los ácidos y la energía de excitación de las líneas de emisión.

Considerando que la energía necesaria para producir las especies emisoras de una línea iónica es la suma de la energía de ionización más el potencial de excitación, se procedió a graficar la señal relativa de emisión en función de la energía total necesaria para producir las especies responsables de la emisión, esto es: la suma de la energía de excitación + la energía de ionización, denominada ésta: energía suma.

En la figuras 23, se presenta la variación de la señal relativa de emisión en función de la energía suma ($E_{exc} + E_{ion}$) de las diferentes líneas bajo estudio, para las tres concentraciones de HCl. Se puede observar que la consideración de la energía de ionización produce que la tendencia de los resultados sea suavizada comparada con la obtenida al graficarlos en función de la energía de excitación solamente. Se observa una tendencia a aumentar el efecto depresor del HCl a medida que la energía suma se incrementa.

En la figura 24, se presenta la variación de la señal relativa de emisión en función de la energía suma, correspondiente a las tres concentraciones de HNO_3 estudiadas. Se puede observar que existe una mayor dispersión de los puntos experimentales comparado a lo obtenido en el caso del HCl. Se obtiene que la depresión tiende a aumentar a medida que se incrementa la energía suma, pero esta tendencia es menos marcada que la obtenida en el caso del HCl.

Para evaluar la posible influencia de las condiciones de operación del plasma en la dependencia de la señal relativa de emisión con la energía de excitación, se realizaron medidas de la señal de emisión de las líneas iónicas de los diferentes elementos seleccionados en

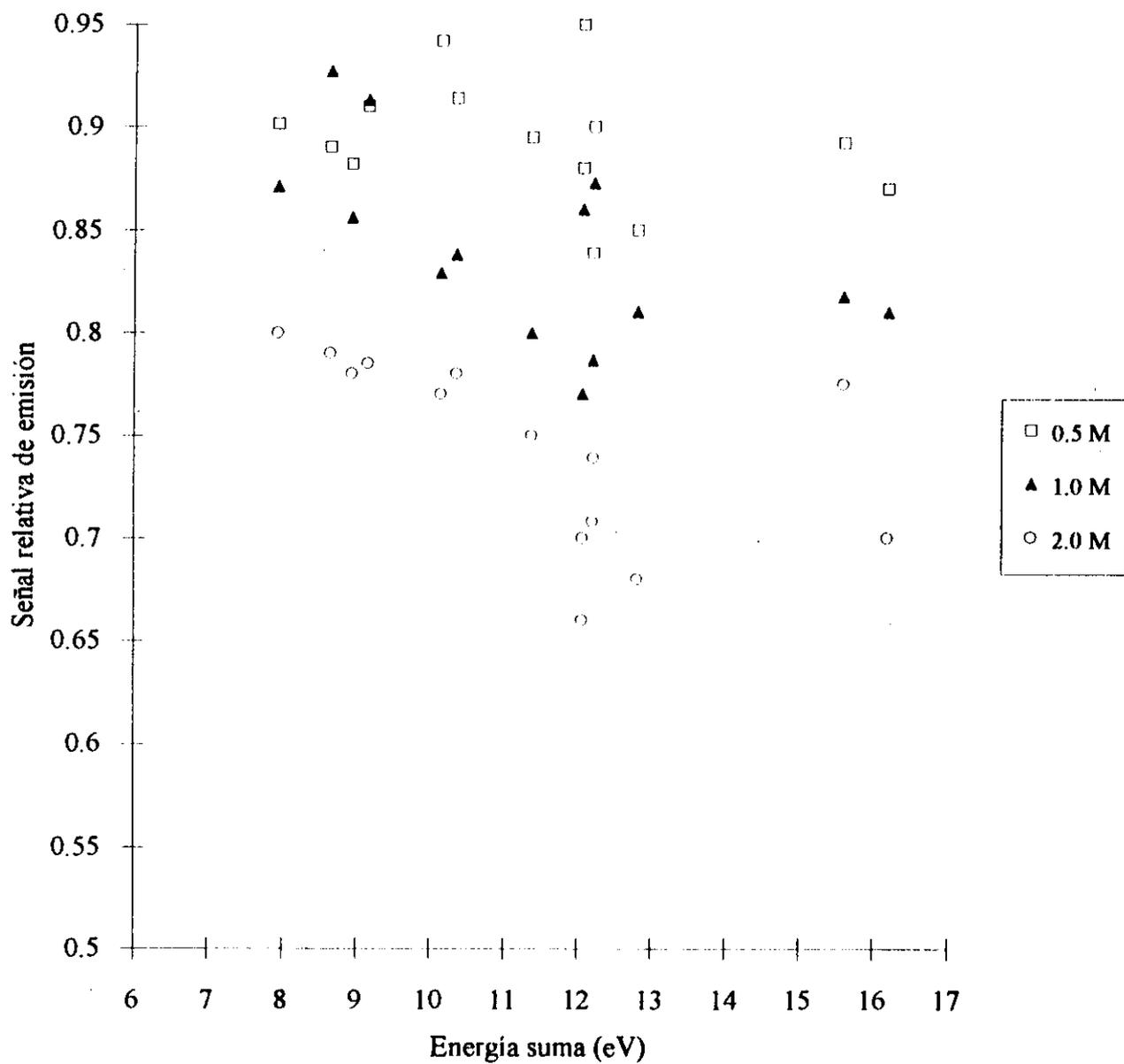


Figura 23. Variación de la señal relativa de emisión en función de la energía suma ($E_{exc.}+E_{ion.}$) de las líneas iónicas de diferentes elementos, para diferentes concentraciones de HCl. Plasma 40 MHz.

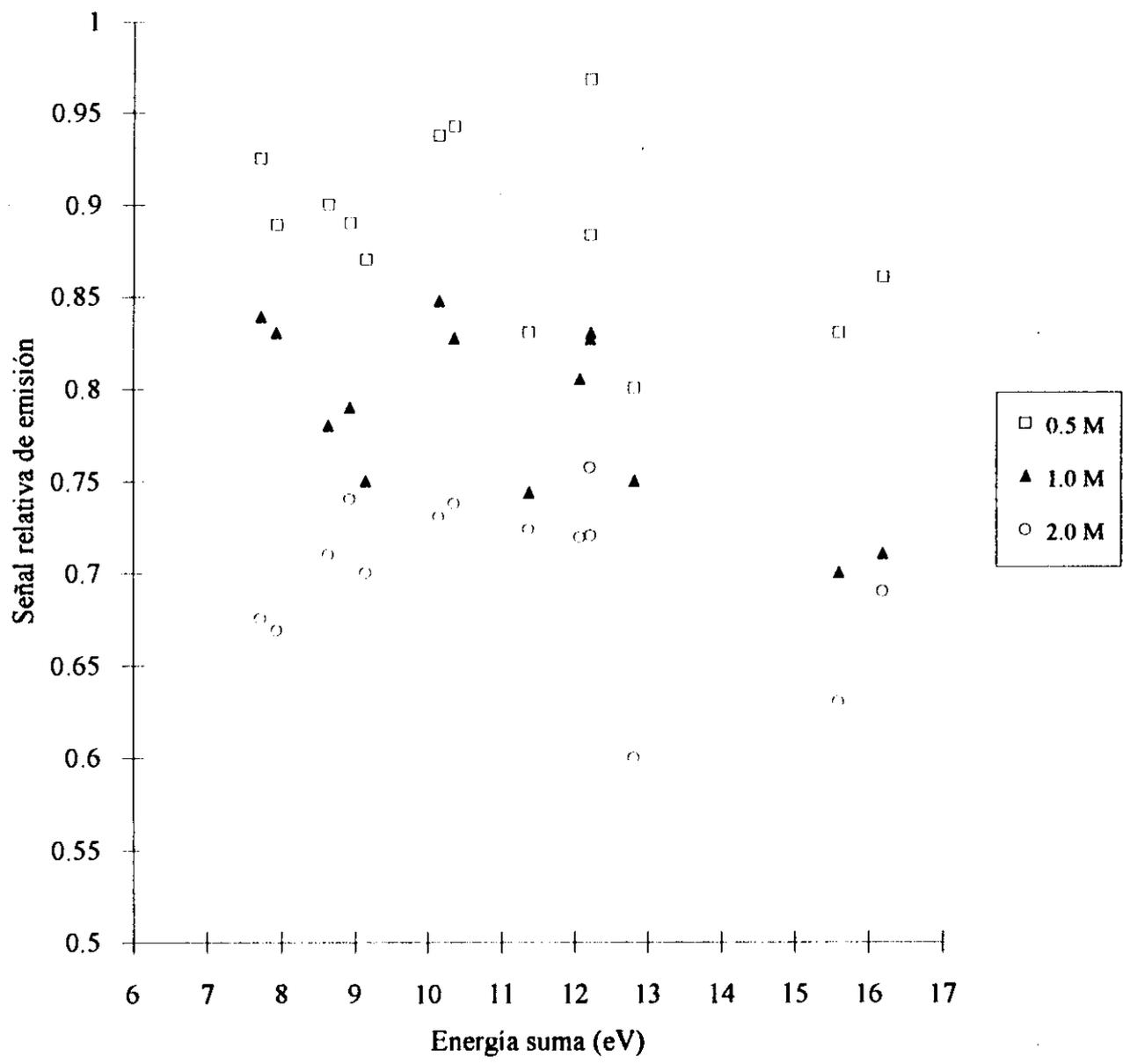


Figura 24. Variación de la señal relativa de emisión en función de la energía suma ($E_{exc}+E_{ion}$) de las líneas iónicas de diferentes elementos, para diferentes concentraciones de ácido nítrico. Plasma 40 MHz.

soluciones 0.5, 1.0 y 2.0 molar en ácido clorhídrico, bajo tres diferentes condiciones de operación del plasma.

Las condiciones instrumentales de operación son las mismas empleadas en el punto 1.1 de esta sección (tabla número 2), las cuales permiten obtener una descarga con características diferentes, medidas estas características en términos de: Temperatura de excitación, Densidad electrónica y Relación Mg II/Mg I. Tomando en cuenta que el estudio previamente discutido en esta sección se llevó a cabo bajo las condiciones de operación denominadas condiciones 3. A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos con las condiciones 1 y 2.

En la figura 25 se presenta la variación de la señal relativa de emisión de las líneas atómicas bajo las condiciones de operación 1, para las tres concentraciones de ácido clorhídrico bajo estudio. Se puede observar que para todo el intervalo de energía estudiado, la señal relativa de emisión se mantiene constante para las tres concentraciones de ácido estudiadas. Un resultado similar se obtiene para el caso de las líneas iónicas, como se puede observar en la figura 26. Estos resultados indican que el efecto interferente del HCl es aproximadamente constante en el intervalo de energía estudiado para ambos tipos de línea. Al igual que en el caso del vanadio, bajo las mismas condiciones de operación, la depresión máxima obtenida es ~~de~~ aproximadamente de 5 %.

En la figura 27 se presenta la variación de la señal relativa de emisión de las líneas atómicas en función de la energía de excitación, bajo las condiciones de operación 2 y para las tres concentraciones de HCl consideradas. Podemos observar que para las líneas de energía menor de 5 eV la interferencia ácida se mantiene constante, este comportamiento es similar al observado en las condiciones de operación 1. Sin embargo se obtiene un incremento significativo de la depresión para las líneas con energías mayores de 5 eV.

En la figura 28 se presenta la variación de la señal relativa de emisión para las líneas iónicas en función de la energía de excitación, obtenida bajo las condiciones de operación 2, para las diferentes concentraciones de HCl. Se puede observar que se obtiene un incremento significativo de la depresión comparada a la obtenida en las condiciones 1. Se observa una tendencia a incrementar esta interferencia al aumentar la energía de excitación. Resultados similares se encuentran con el HNO_3 .

En general observamos que existe una fuerte dependencia de la magnitud de la depresión causada por los ácidos con las condiciones de operación del plasma:

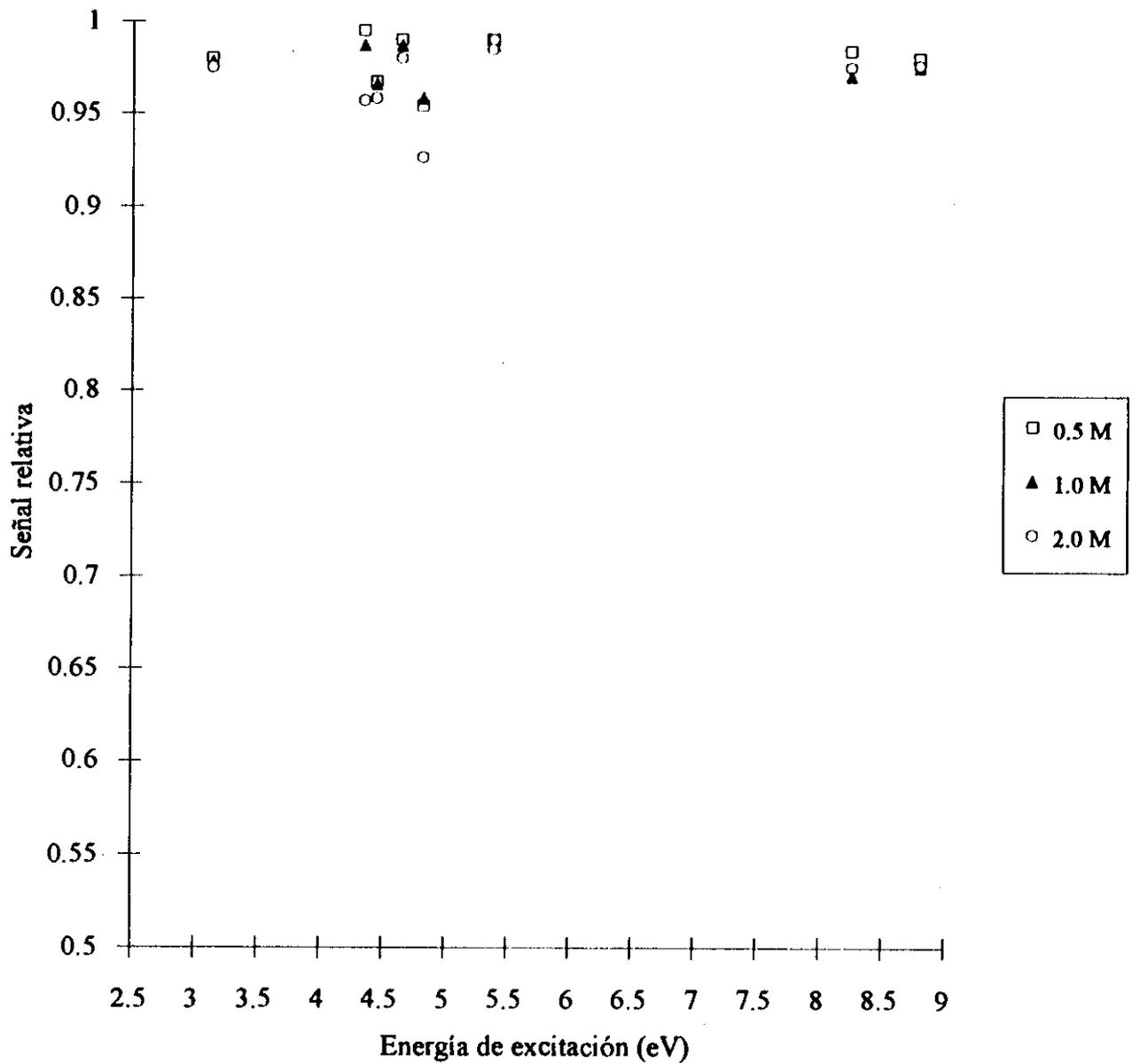


Figura 25. Señal relativa de emisión en función de la energía de excitación de las líneas atómicas, para diferentes concentraciones de HCl. Plasma 40 MHz. Potencia 1.08 Kw, Flujo de gas portador 0.75 l/min, Flujo de gas protector 0 l/min.

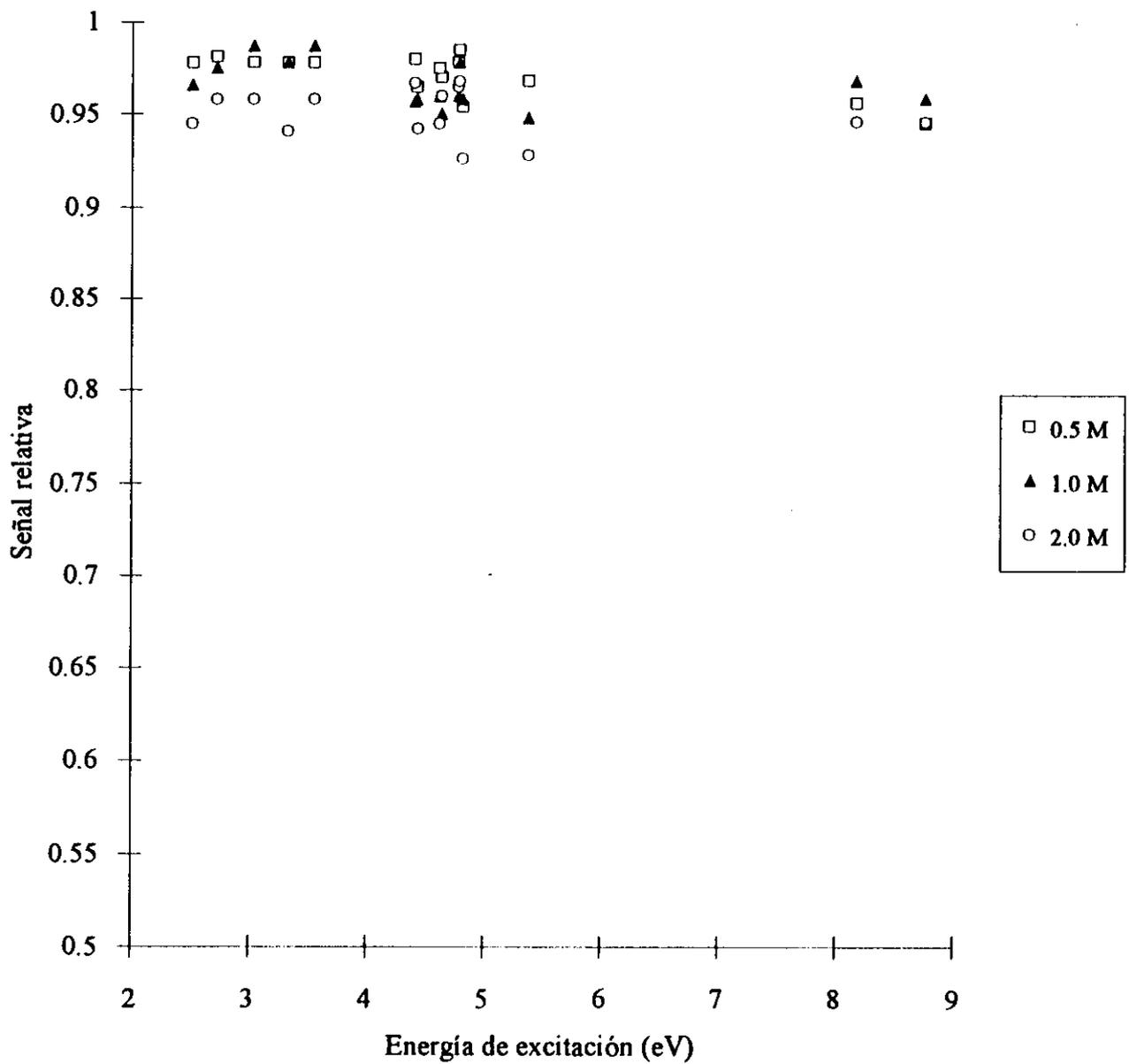


Figura 26. Señal relativa de emisión en función de la energía de excitación de líneas iónicas, para diferentes concentraciones de HCl. Plasma 40 MHz, potencia 1.08, Flujo de gas portador 0.75 l/min, Flujo de gas protector 0 l/min.

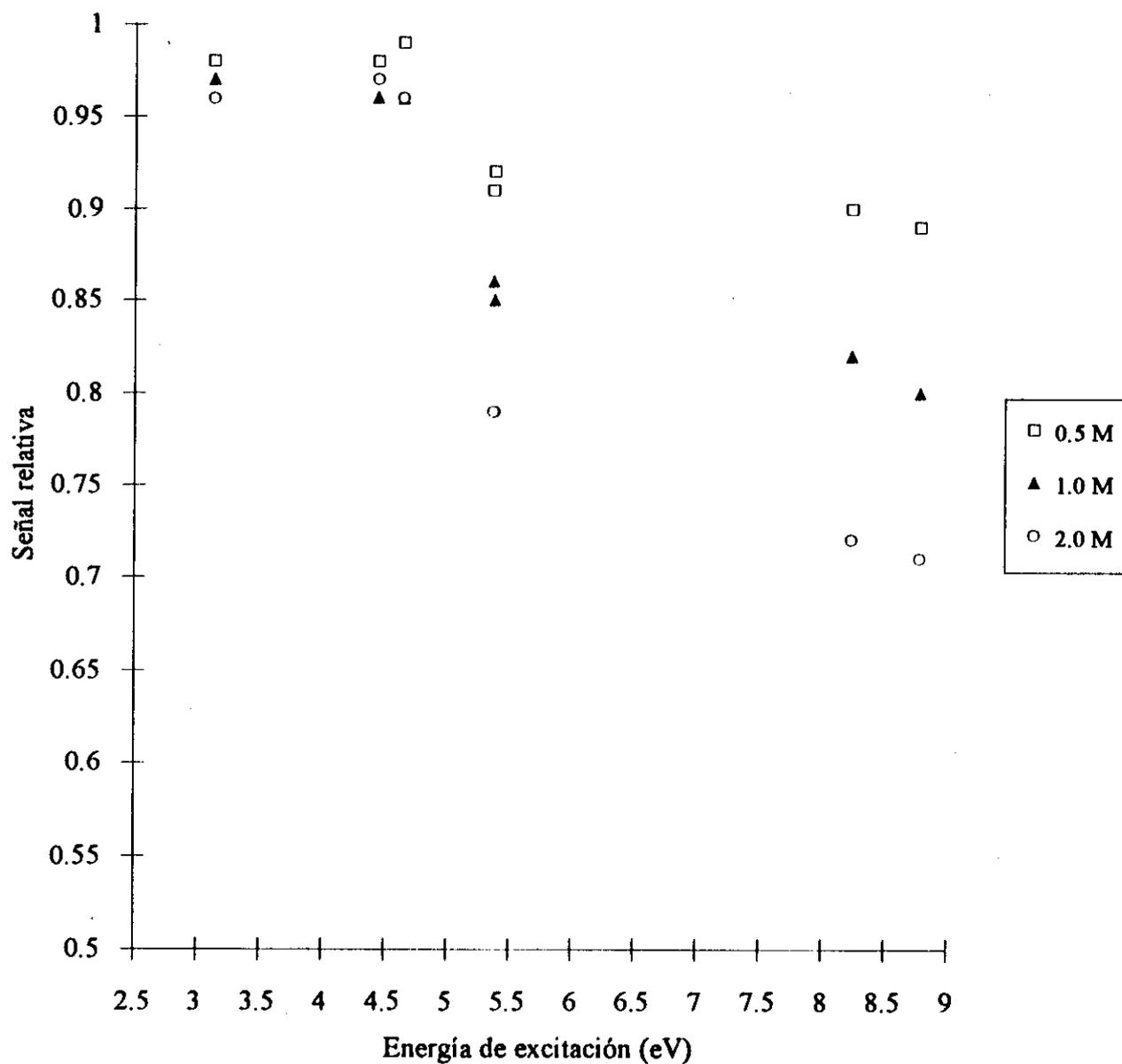


Figura 27. Señal relativa de emisión en función de la energía de excitación de líneas atómicas, para diferentes concentraciones de HCl. Plasma 40 MHz, Potencia 0.91 Kw, Flujo de gas portador 0.95 l/min. Flujo de gas protector 0.25 l/min.

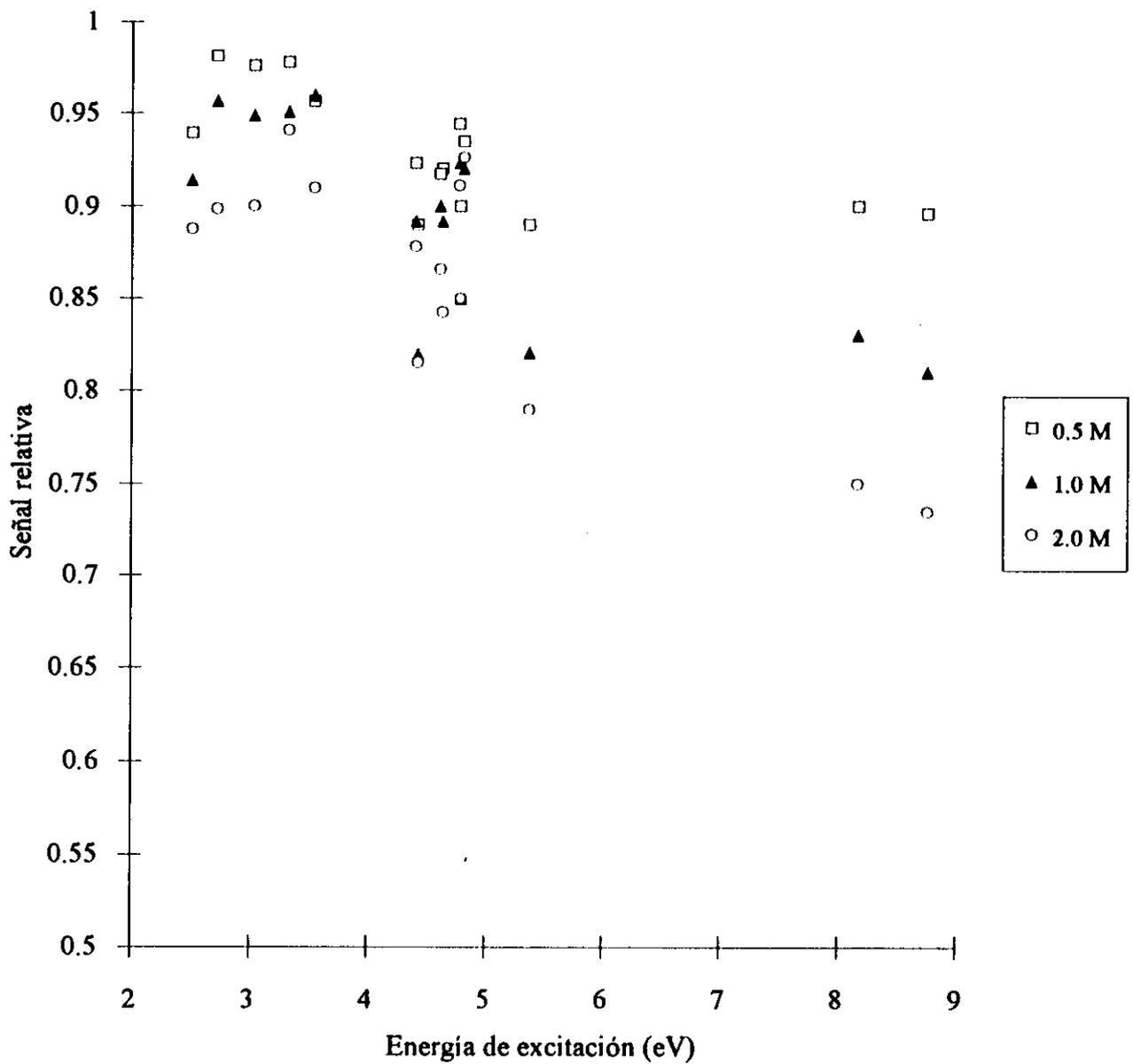


Figura 28. Señal relativa de emisión en función de la energía de excitación de líneas iónicas, para diferentes concentraciones de HCl. Plasma 40 MHz, Potencia 0.91 Kw, Flujo de gas portador 0.95 l/min, Flujo de gas protector 0.25 l/min.

- Observamos que cuando se opera el plasma en condiciones tales que la temperatura de excitación y la densidad electrónica de la descarga son elevadas, la depresión causada por la presencia de ácidos minerales alcanza un valor máximo de un 5 %, para una concentración de ácido 2 M. Se puede considerar, que bajo estas condiciones de operación la depresión es independiente de la energía excitación de la línea del analito.
- Por otra parte cuando se opera el plasma bajo condiciones tales que la temperatura de excitación y la densidad electrónica son relativamente bajas, la interferencia causada por la presencia de los ácidos minerales se incrementa notablemente y la magnitud de la misma es significativamente dependiente de la energía necesaria para producir la emisión de la línea del analito. Se obtiene además que la pendiente de disminución de la señal relativa de emisión con la energía se incrementa a medida que la concentración del ácido es mayor.

1.4 Estudio De La Influencia De La Introducción De Soluciones Acidas En Las Condiciones Del Plasma.

Con el objetivo de evaluar las posibles modificaciones de las condiciones del plasma con la introducción de soluciones de ácidos minerales, se evaluaron los parámetros de diagnóstico del estado del plasma: Temperatura de excitación, Densidad electrónica y Relación de Intensidad Iónica/Atómica, en función de la concentración de ácido nítrico, clorhídrico y sulfúrico. Esta evaluación se llevó a cabo a dos condiciones de operación del plasma.

Considerando el marcado efecto que tienen las características de la descarga en la interferencia ácida, se seleccionaron condiciones de operación que permitiesen obtener descargas diferentes: una con elevadas temperatura de excitación y densidad electrónica y otra con una baja temperatura de excitación y baja densidad electrónica. Para efectos de discusión los dos conjuntos de condiciones de operación serán denominados: "Condiciones máximas", "Condiciones mínimas".

- Condiciones Máximas: Potencia 1.08 Kw
Flujo de gas portador 0.75 l min⁻¹
Flujo de gas protector 0 l min⁻¹.

- Condiciones Mínimas: Potencia 0.91 Kw
 Flujo de gas portador 1.00 l min⁻¹
 Flujo de gas protector 0.38 l min⁻¹.

1.4.1 Temperatura de Excitación:

La temperatura de excitación fue medida empleando soluciones de vanadio con concentraciones de ácidos en el intervalo de 0 a 2 M, las mediciones fueron realizadas por triplicado. La temperatura fue evaluada empleando la distribución de Boltzmann. Los datos experimentales fueron tratados con el método de ajuste por regresión lineal por mínimos cuadrados, el error reportado para la temperatura corresponde a la desviación estándar de la pendiente producida por el ajuste.

En la tabla 5 se presentan los valores de temperaturas de excitación medida en las condiciones de operación del plasma denominadas "máximas" para diferentes concentraciones de ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico en la solución aspirada. En estas condiciones no se observan cambios estadísticamente significativos en la temperatura de excitación de la descarga por efecto de la variación de la concentración de ácidos en el intervalo de concentraciones estudiadas, el valor promedio de temperatura obtenido es de 5170° K.

Tabla 5. Temperatura de excitación para diferentes concentraciones de ácidos. Condiciones de operación del plasma: Potencia 1.08 Kw, Flujo de gas portador 0.75 l min⁻¹, Flujo de gas protector 0 l min⁻¹.

Concentración de Ácido (M)	Temperatura de excitación (°K)		
	HNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄
0	5120 ± 110	5180 ± 120	5200 ± 120
0.25	5200 ± 120	5220 ± 130	5220 ± 120
0.50	5140 ± 115	5174 ± 130	5250 ± 150
1.00	5220 ± 120	5100 ± 100	5150 ± 130
1.50	5150 ± 120	5200 ± 105	5100 ± 110
2.00	5100 ± 120	5189 ± 105	5160 ± 120

En la Tabla 6 se presentan los resultados de las temperaturas de excitación obtenidas en las condiciones de operación mínimas del plasma para las diferentes concentraciones de los tres ácidos estudiados. Al igual que en el caso de las condiciones de operación máximas no se observan cambios estadísticamente significativos en el valor de la temperatura de excitación al modificar la concentración de ácido en la solución aspirada en el intervalo estudiado. La temperatura promedio obtenida en este caso es de 4402 °K.

Los resultados obtenidos nos permiten concluir que la temperatura de excitación del plasma en las dos condiciones de operación estudiadas, no es alterada por la presencia de ácidos minerales en las soluciones aspiradas hasta una concentración 2 M en ácido. Esto parece indicar que el creciente efecto depresivo en la señal de emisión de los analitos en función de la concentración de ácido no puede atribuirse a alteraciones en la temperatura por presencia de ácidos tal como han sugerido algunos autores. Este resultado no coincide con los obtenidos por otros autores ^{38,39} los cuales reportan un enfriamiento del plasma de aproximadamente 300°K como consecuencia de la presencia de ácidos minerales en las soluciones aspiradas al plasma, en el mismo intervalo de concentraciones.

Tabla 6. Temperatura de excitación para diferentes concentraciones de ácidos. Condiciones de operación del plasma: Potencia 0.95 Kw, Flujo de gas portador 1.00 l min⁻¹, Flujo de gas protector 0.38 l min⁻¹.

Concentración de Ácido (M)	Temperatura de excitación (°K)		
	HNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄
0	4396 ± 130	4433 ± 150	4441 ± 120
0.25	4400 ± 120	4300 ± 130	4410 ± 130
0.50	4410 ± 115	4420 ± 120	4387 ± 120
1.00	4389 ± 120	4420 ± 110	4400 ± 130
1.50	4410 ± 120	4430 ± 115	4398 ± 110
2.00	4385 ± 120	4389 ± 110	4427 ± 120

1.4.2 . Densidad Electrónica

La densidad electrónica del plasma fue evaluada a diferentes concentraciones de los tres ácidos en estudio en las dos condiciones instrumentales de operación seleccionadas. El cálculo de la densidad electrónica fue realizada empleando la expresión desarrollada por Hill⁴⁷ (ecuación 30 sección parámetros de diagnóstico) sobre la base del efecto Stark para la línea H_{β} . En las tablas 7 y 8 se presentan los resultados obtenidos, éstos son el promedio de tres determinaciones y se reportan con la desviación media obtenida.

Los resultados obtenidos podemos observar que para las condiciones de operación denominadas "máximas" la densidad electrónica del plasma no se modifica por la introducción de soluciones ácidas en intervalo de 0 a 2 M. Por el contrario, en las condiciones denominadas "mínimas" la densidad electrónica disminuye a medida que se incrementa la concentración del ácido. Es de hacer notar que para las condiciones "máximas" el valor obtenido de la densidad electrónica es aproximadamente tres veces mayor a el obtenido para las condiciones "mínimas".

Tabla 7. Densidad electrónica del plasma para diferentes concentraciones de HNO_3 , HCl y H_2SO_4 . Condiciones de operación del plasma 40 MHz: potencia 1.08 Kw, flujo de gas portador 0.75 l min^{-1} , flujo de gas protector 0 min^{-1} .

Concentración de ácido (M)	DENSIDAD ELECTRÓNICA ($\times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$)		
	HNO_3	HCl	H_2SO_4
0	202 ± 3	201 ± 2	205 ± 1
0.5	202 ± 1	202 ± 2	204 ± 2
1	203 ± 2	203 ± 2	203 ± 2
1.5	201 ± 2	202 ± 1	204 ± 1
2	202 ± 2	202 ± 2	203 ± 2

Tabla 8. Densidad electrónica del plasma para diferentes concentraciones de HNO₃, HCl y H₂SO₄. Condiciones de operación del plasma 40 MHz: potencia 0.91 Kw, flujo de gas portador 1.00 l min⁻¹, flujo de gas protector 0.38 min⁻¹.

Concentración de ácido (M)	Densidad electrónica (x 10 ¹³ cm. ³)		
	HNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄
0	62.05 ± 0.07	62.63 ± 0.05	62.63 ± 0.05
0.5	60.70 ± 0.05	60.80 ± 0.04	61.50 ± 0.04
1	58.45 ± 0.06	58.46 ± 0.04	58.46 ± 0.03
1.5	58.46 ± 0.08	58.45 ± 0.03	58.25 ± 0.05
2	58.45 ± 0.05	58.45 ± 0.04	58.39 ± 0.03

En la figura 29 se presenta gráficamente la variación de la densidad electrónica del plasma en función de la concentración de ácido, en las condiciones de operación denominadas "mínimas". Se puede observar una disminución de la densidad electrónica a medida que se incrementa la concentración de ácido, este comportamiento es similar para los tres ácidos estudiados. La disminución observada en la densidad electrónica es del orden de aproximadamente un 7 %, para soluciones 1 molar en ácido comparada con la obtenida en ausencia del mismo. Se observa que ~~esta~~ disminución ocurre cuando se incrementa la concentración de ácido hasta un valor de 1 molar, incrementos mayores de este valor (hasta 2 molar) no alteran sensiblemente el valor de densidad electrónica.

Como parámetro de control de la densidad electrónica del plasma puede emplearse la relación de intensidad iónica/atómica seleccionando pares de líneas que posean energías de excitación similares, a fin de minimizar los efectos por posibles cambios de la temperatura de excitación. Para este fin se seleccionaron tres pares de líneas de vanadio y magnesio :

- V II 292.402 nm/V I 446.029 nm.
- VII 292.464 nm/V I 446.029 nm
- Mg II 280.270 nm/Mg I 285.212 nm.

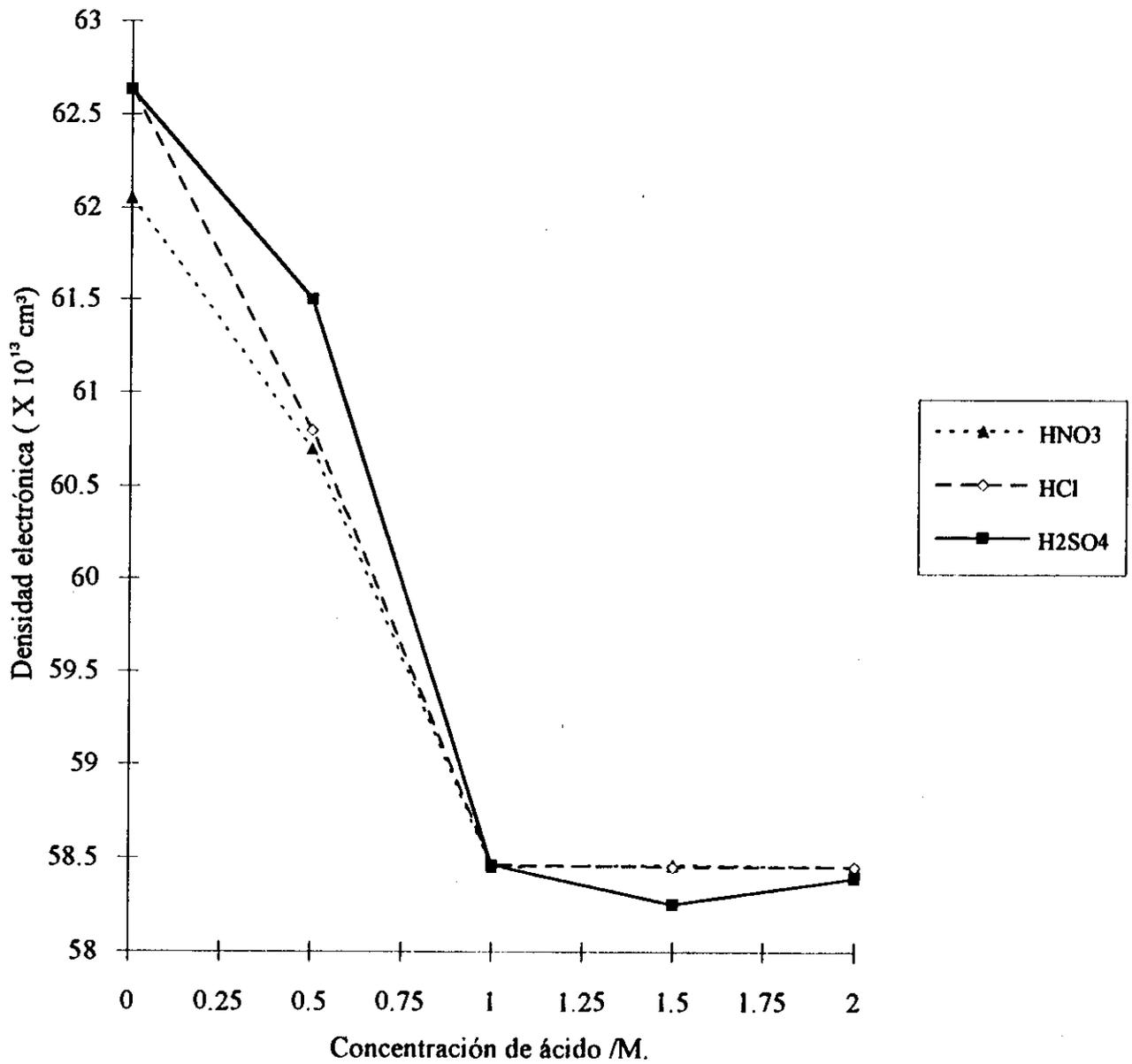


Figura 29. Variación de la densidad electrónica del plasma en función de la concentración de ácido en la solución aspirada.

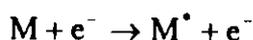
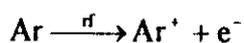
Para efectos de comparación de los resultados obtenidos para los tres pares de líneas los valores de relación $I_{\text{iónica}}/I_{\text{atómica}}$ se hicieron relativos al valor obtenido en ausencia de ácido en cada caso.

Para las condiciones "máximas" del plasma no se obtiene variación significativa en la relación de intensidad de las líneas iónicas/atómicas para ninguno de los pares de líneas estudiados lo que indica que la densidad electrónica del plasma no se modifica sensiblemente por la presencia de los ácidos minerales. En la figura 30 se presenta la variación de la relación $I_{\text{iónicas}}/I_{\text{atómica}}$ para vanadio y magnesio en función de la concentración de ácido nítrico bajo las condiciones de operación del plasma "mínimas". Se puede observar una disminución de la relación de intensidades iónica/atómica a medida que se incrementa la concentración de ácido en la solución, indicando esto una disminución de la densidad electrónica del plasma por efecto de la variación de la concentración de HNO_3 . Este resultado coincide con los obtenidos al evaluar la densidad electrónica en función de efecto Stark sobre la línea $\text{H}\beta$.

Esta alteración de la densidad electrónica del plasma como consecuencia de la introducción de soluciones con ácidos minerales puede ser, en principio, uno de los factores que pueden estar involucrados en el efecto depresor observado en la señal de emisión del analito al incrementar la concentración de ácido.

Si retomamos los resultados obtenidos en el estudio del efecto depresor de HNO_3 , HCl y H_2SO_4 en la señal de emisión de diferentes líneas de vanadio, podríamos proponer algunas hipótesis sobre algunos de los comportamientos observados tomando en cuenta los resultados obtenidos en esta sección:

- La señal de emisión de líneas atómicas no son afectadas por la presencia de ácidos en la misma magnitud que la líneas iónicas: Se ha sugerido³ que aquellas líneas atómicas cuyas energías de excitación son menores de 5 eV se originan por la alta temperatura del plasma (mecanismo térmico) y en menor proporción por colisiones con los electrones producto de la ionización del argón:



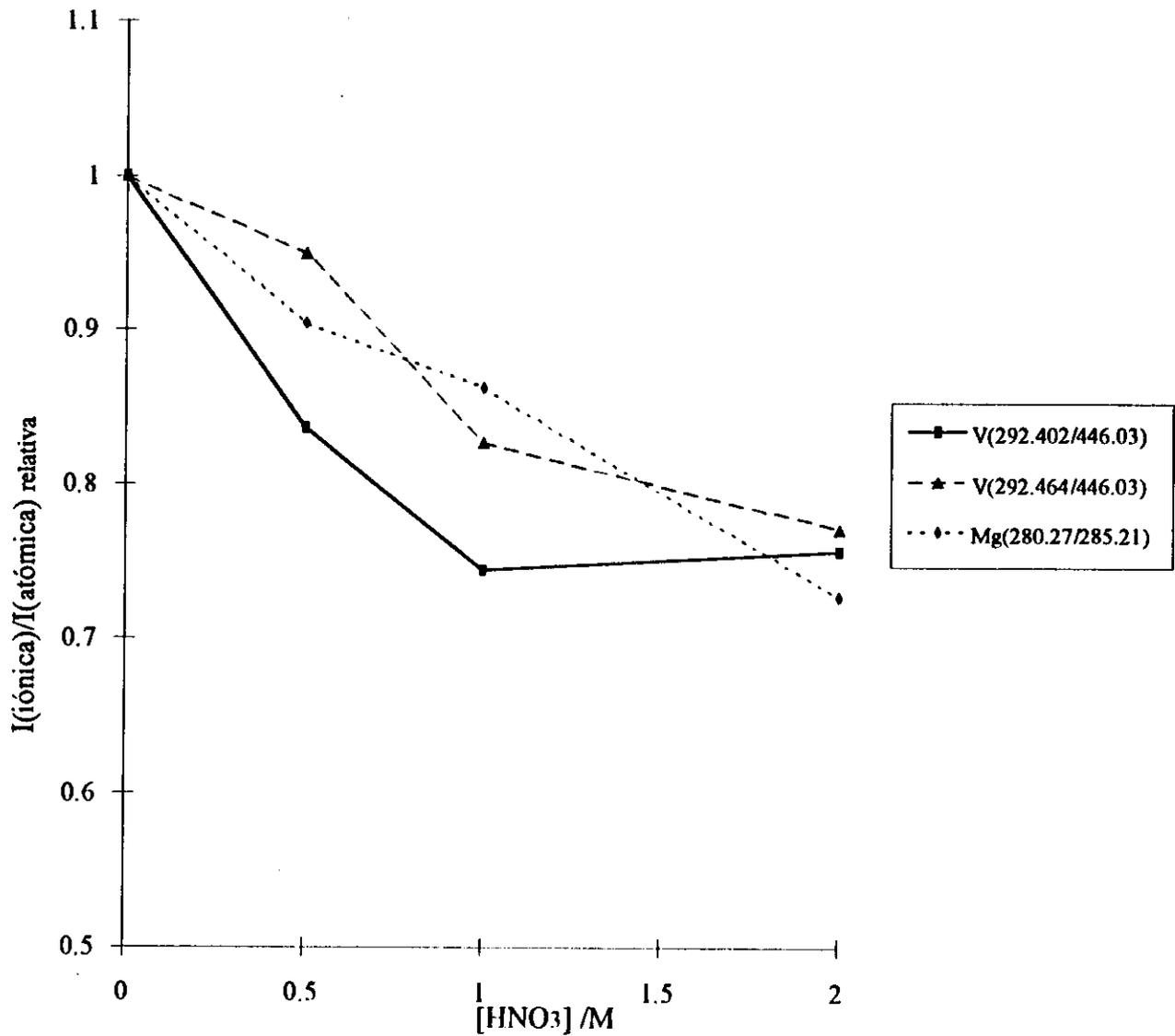


Figura 30. Relación de intensidad de líneas iónicas a líneas atómicas, V II 292.402nm, VII 292.464nm, V I 446.029nm, Mg II 280.270nm y Mg I 285.213nm. Plasma de 40 MHz. Condiciones de operación del plasma: potencia 1.08 Kw, flujo de gas portador 0.75 l/min, flujo de gas protector 0.38 l/min.

Tomando en cuenta que la introducción de soluciones ácidas al plasma no altera la temperatura de excitación del plasma, el mecanismo predominante responsable de la emisión no se ve alterado. Esto puede explicar el porqué las señales de emisión de este tipo de líneas no se altera por la presencia de los ácidos.

- La intensidad de emisión de las líneas iónicas del vanadio son afectadas sensiblemente a medida que la concentración de ácido se incrementa: Algunos autores^{3,13,55} proponen que el mecanismo predominante para las líneas iónicas y líneas atómicas de alta energía es la transferencia de carga entre los átomos neutros del analito y los electrones:



El mecanismo propuesto indica que una disminución de la densidad electrónica del plasma deberá conducir a una disminución de la intensidad de las líneas iónicas. Trabajos teórico-experimentales realizados por Caughling y Blades^{13,55} demuestran que las señales de emisión de líneas iónicas son deprimidas cuando la densidad electrónica del plasma disminuye.

Se puede inferir que la disminución en la densidad electrónica del plasma atribuida a la presencia de ácidos minerales en la solución aspirada, producirá una depresión apreciable de la intensidad de emisión de las líneas iónicas del vanadio. Es de hacer notar que esta depresión en la señal es mas pronunciada en el intervalo de concentraciones de ácido comprendido entre 0 a 1 Molar, lo cual coincide aproximadamente con el comportamiento obtenido de la variación de la densidad electrónica del plasma en función la concentración del ácido.

2. ESPECTRÓMETRO CON GENERADOR DE 64 MHz.

2.1 Estudio Del Efecto De La Presencia De Los Acidos Minerales Sobre La Señal de Emisión Del Vanadio.

Al igual que en el estudio correspondiente al espectrómetro con generador de 40 MHz, se seleccionaron tres condiciones instrumentales de operación del plasma de 64 MHz de forma de

obtener descargas con diferentes características, medidas éstas en términos de temperatura de excitación, densidad electrónica y relación Mg II/Mg I. En la tabla 9 se presentan las condiciones de operación seleccionadas así como los valores de $T_{exc.}$, densidad electrónica y relación Mg II/Mg I obtenidas en cada caso.

Tabla 9. Condiciones experimentales empleadas en el plasma de 64 MHz. Temperatura de excitación, densidad electrónica y relación Mg II/Mg I.

	Potencia (Kw)	Flujo de gas portador (ml min ⁻¹)	Flujo de gas protector (ml min ⁻¹)	Temperatura de excitación (K)	Densidad electrónica (cm. ⁻³)	Relación Mg II/Mg I
Condiciones 1	1.1	0.6	0	4600	78 x 10 ¹³	4.8
Condiciones 2	1.0	0.80	0	4300	54 x 10 ¹³	3.0
Condiciones 3	1.0	0.90	0	4000	48 x 10 ¹³	1.4

Se realizó el estudio del efecto de la concentración de ácido clorhídrico en la señal de emisión de las diferentes líneas de emisión de vanadio en las tres condiciones de operación antes mencionadas, para ello se siguió el mismo procedimiento descrito para el instrumento de 40 MHz, punto 1.1. A continuación se presentan y se discuten los resultados obtenidos.

2.1.1. Condiciones de Operación 1.

En la figura 31 se presenta la variación de la señal relativa de emisión de V en función de la concentración de ácido clorhídrico. Se observa una ligera disminución en la señal de emisión a medida que se incrementa la concentración de ácido, esta disminución para una solución 2

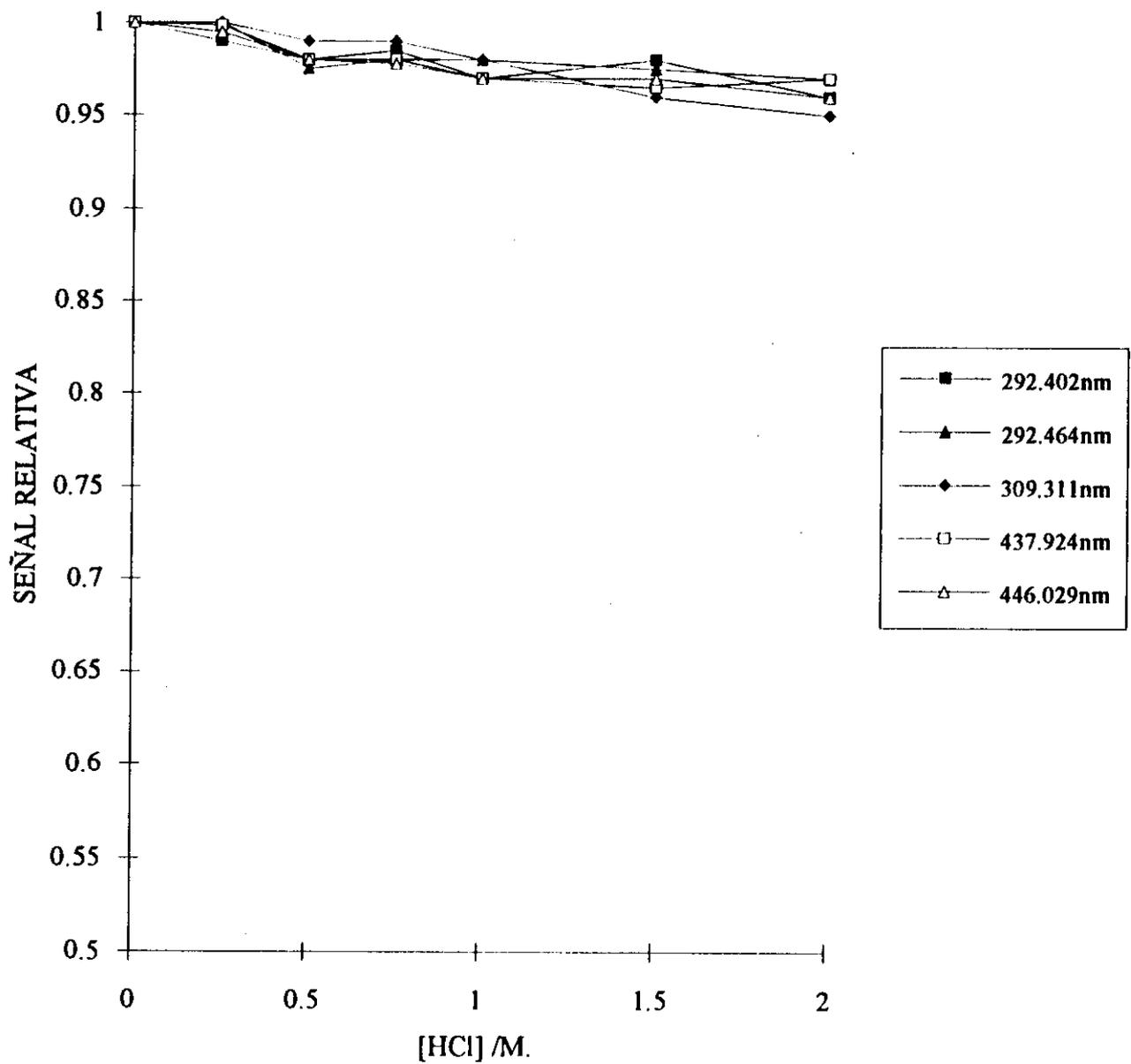


Figura 31. Señal relativa de emisión en función de la concentración de HCl, para diferentes líneas de V. Plasma 64 MHz. Potencia 1.1 Kw, Flujo de gas portador 0.60 l/min.

molar es en promedio de aproximadamente de un 3 % con respecto a la señal obtenida en ausencia de ácido. No se observan diferencias apreciables entre el comportamiento observado para las líneas iónicas y las líneas atómicas.

2.1.2. *Condiciones de Operación 2.*

En la figura 32 se presenta la variación de la señal relativa de emisión para las diferentes líneas de vanadio en función de la concentración de ácido clorhídrico, podemos observar que se produce una disminución apreciable de la intensidad de las señales correspondientes a las líneas iónicas, obteniendo una depresión de aproximadamente un 20 % para una solución 2 M en HCl con respecto a la señal obtenida en ausencia de éste. En el caso de las líneas atómicas se observa una leve depresión de la señal, aproximadamente de 3 % para una solución 2 M en ácido, al igual que en el caso de las condiciones 1.

2.1.3. *Condiciones de Operación 3.*

En la figura 33 se presenta la variación de la señal relativa de emisión en función de la concentración de ácido clorhídrico en las condiciones de operación del plasma denominadas 3. Se observa una diferencia apreciable en el comportamiento de las líneas de emisión atómicas con respecto a las condiciones anteriores, para una concentración de HCl de 2.0 M la señal de emisión disminuye en aproximadamente un 20 % con respecto a la obtenida en su ausencia. En el caso de las líneas iónicas el efecto depresivo del ácido, para una concentración 2.0 M de HCl, se incrementa en aproximadamente un 40 % comparado con el obtenido en las condiciones.

Una comparación de estos resultados con los obtenidos para las condiciones de operación 3 obtenidas con el generador de 40 MHz (figura 14), evidencian algunas diferencias. Fundamentalmente se observa un incremento en el efecto depresor tanto para las líneas atómicas como para las iónicas, este incremento es más pronunciado para las líneas atómicas.

De los resultados obtenidos en esta parte del estudio, se puede concluir que:

- La magnitud de la interferencia causada por la presencia de HCl en la señal de emisión de las líneas iónicas estudiadas es marcadamente dependiente de las condiciones de operación del

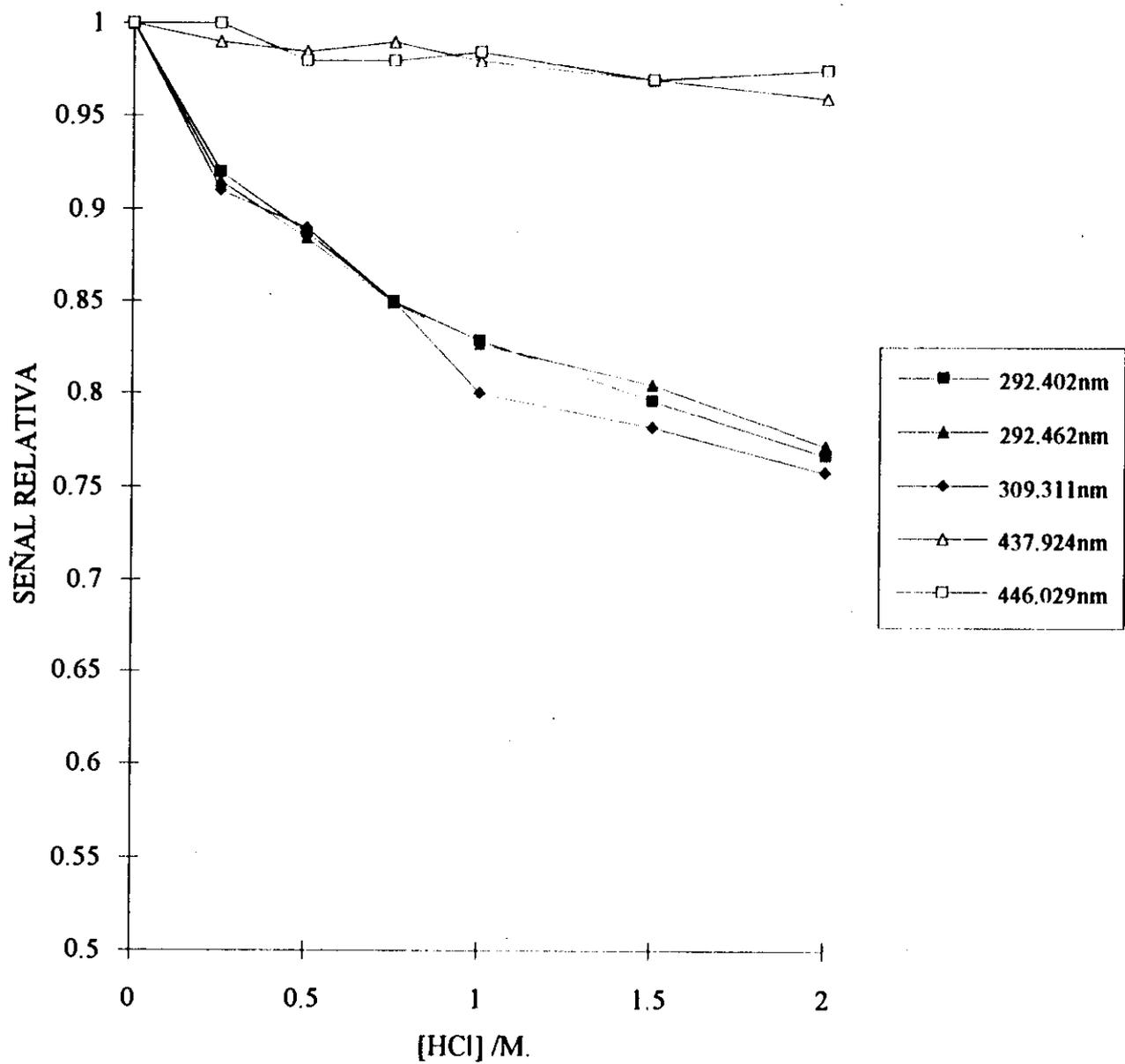


Figura 32. Señal relativa de emisión de diferentes líneas de V en función de la concentración de HCl. Plasma de 64 MHz. Potencia 1.0 Kw, Flujo de gas portador de la muestra 0.80 l/min.

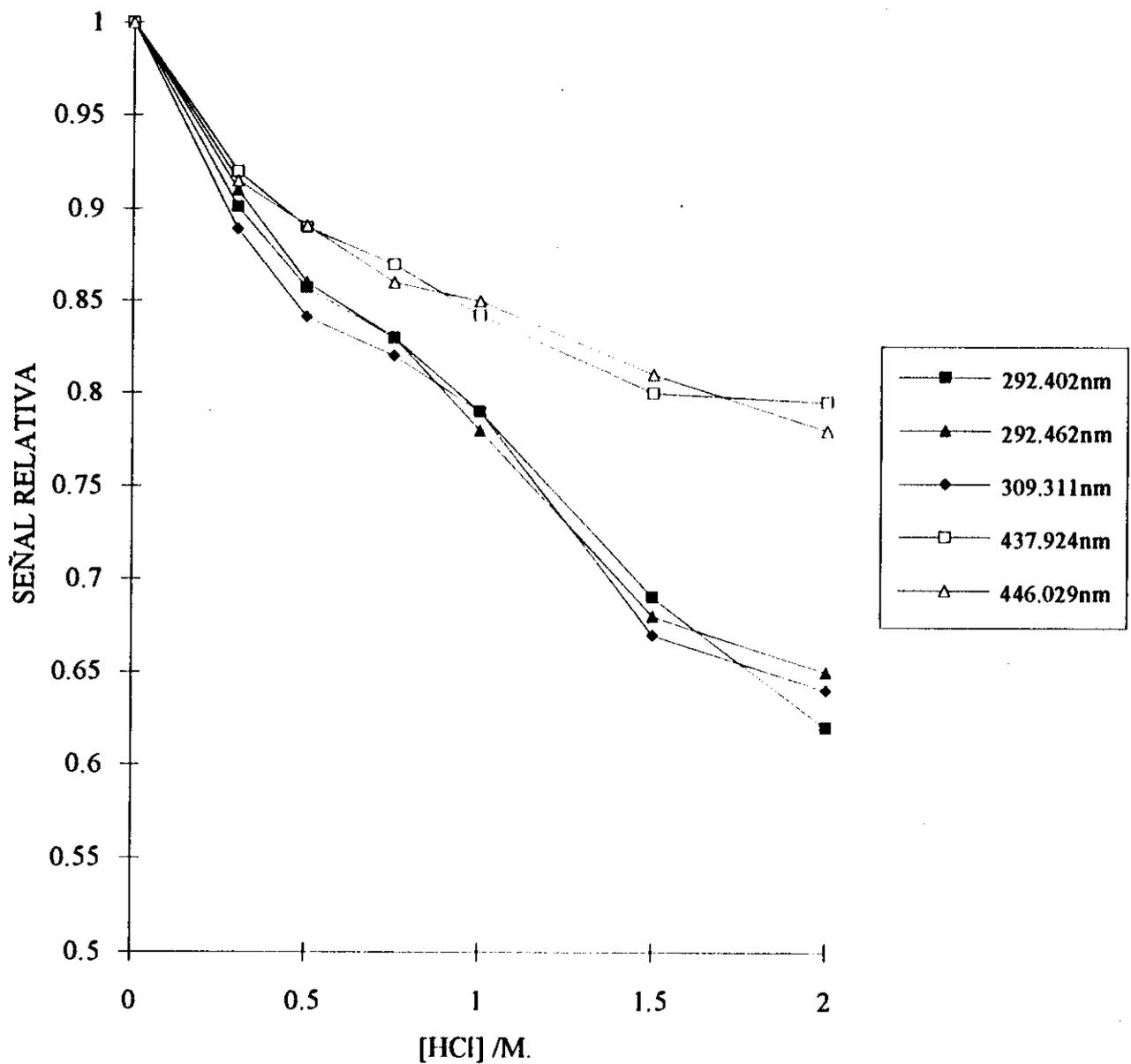


Figura 33. Señal relativa de emisión de diferentes líneas de V en función de la concentración de HCl. Plasma de 64 MHz. Potencia: 1.0 Kw, Flujo de gas portador 0.90 l/min.

plasma, incrementándose la interferencia a medida que la densidad electrónica y temperatura de excitación del plasma disminuyen como consecuencia de la modificación de las condiciones de operación. Estos resultados coinciden con los encontrados empleando el generador de 40 MHz.

- En el caso de las líneas atómicas, bajo las condiciones de operación 1 y 2 se observa que la señal de emisión es ligeramente afectada por la presencia de ácidos, comportamiento similar al encontrado cuando se trabaja con un generador de 40 MHz. En el caso de las condiciones 3, para las que se obtienen las más bajas temperaturas, densidad electrónica y relación Mg II/Mg I, se obtiene una depresión significativa de la señal de emisión a medida que se incrementa la concentración de HCl. Este comportamiento difiere al encontrado con el generador de 40 MHz.

2.2.1. Estudio del Efecto de la Presencia de HNO_3 y H_2SO_4 en la Señal de Emisión del Vanadio.

Para evaluar el comportamiento de la señal de emisión del vanadio por la presencia de ácido nítrico y ácido sulfúrico, se realizaron medidas de la emisión de las diferentes líneas iónicas y atómicas seleccionadas para diferentes concentraciones de HNO_3 y diferentes concentraciones de H_2SO_4 , en un intervalo 0 a 2 M. Estas medidas fueron realizadas en las condiciones de operación del plasma denominadas anteriormente "condiciones 3", para las cuales se obtiene la mayor interferencia por parte del ácido clorhídrico.

En la figura 34 se presenta la variación de la señal relativa de emisión de las diferentes líneas de vanadio en función de la concentración de HNO_3 . Se puede observar que las líneas atómicas y las líneas iónicas son afectadas apreciablemente por la presencia del ácido nítrico. La magnitud del efecto depresor es mayor para líneas iónicas que el obtenido para las atómicas. El comportamiento obtenido con este ácido es similar al obtenido en el caso del HCl bajo las mismas condiciones de operación del plasma (figura 31)

La figura 35 muestra la variación de la señal relativa de emisión para las diferentes líneas de vanadio estudiadas en función de la concentración de ácido sulfúrico. Se puede observar que el efecto depresor de este ácido en las señales de las líneas iónicas y atómica es mayor que el observado para los ácidos HCl y el HNO_3 , aproximadamente 2 veces mayor. A pesar de ello se mantiene que el efecto depresor observado para las líneas iónicas es mayor que para las atómicas, coincidiendo esto con lo observado para los casos del HCl y el HNO_3 .

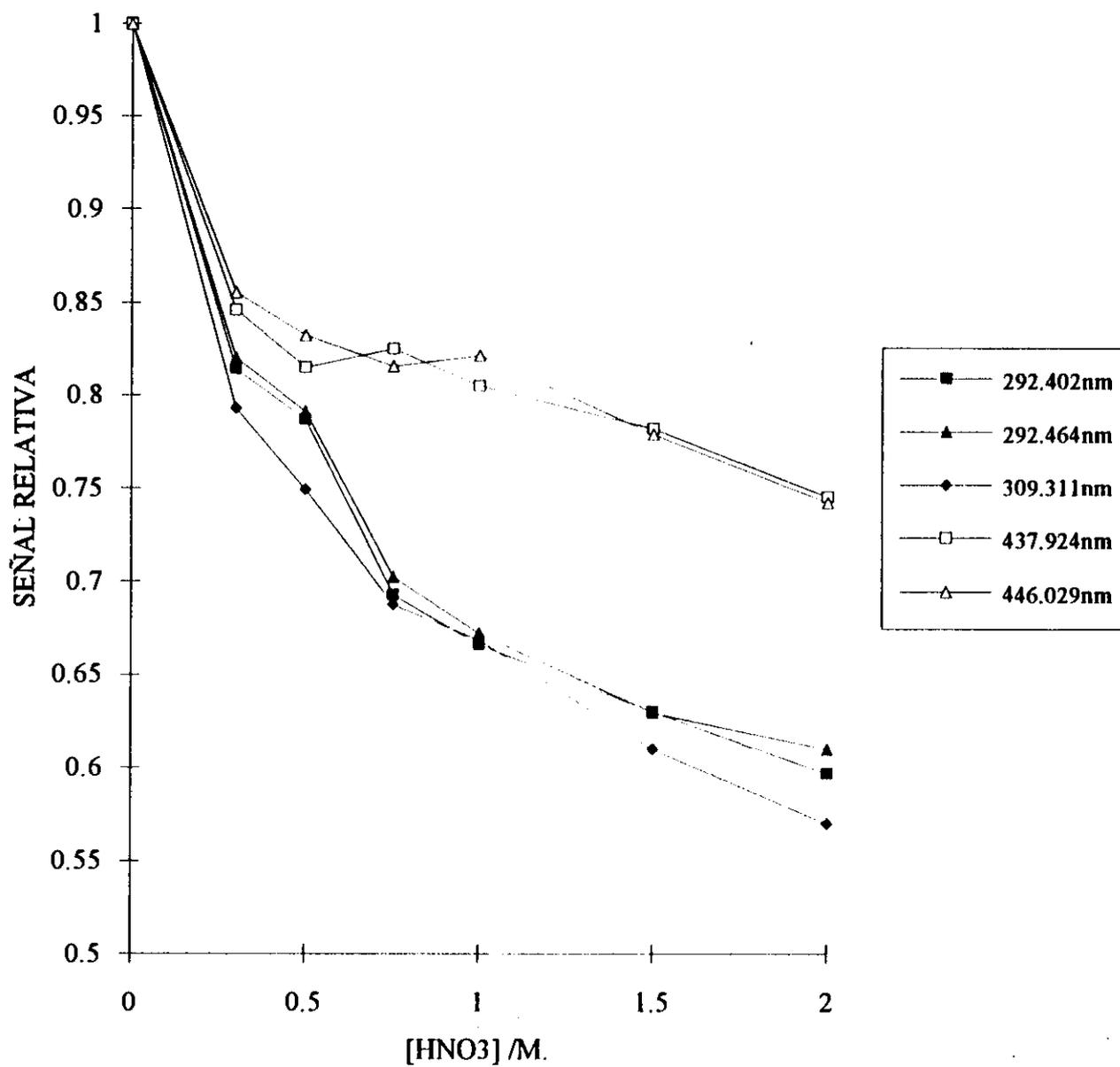


Figura 34. Señal relativa de emisión de diferentes líneas de V en función de la concentración de ácido nítrico. Plasma de 64 MHz, Potencia 1.0 Kw, Flujo de gas portador 0.90 l/min.

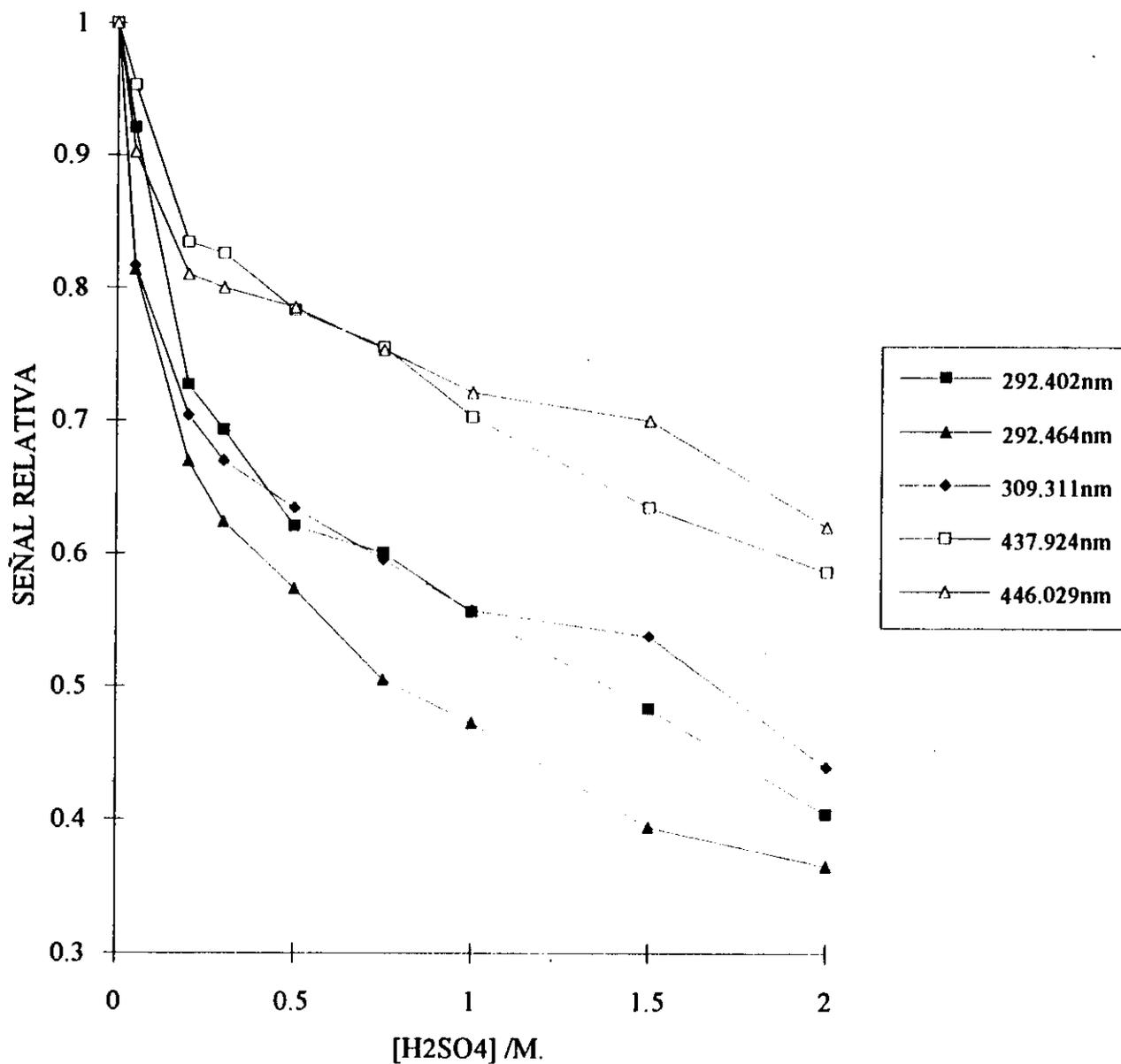


Figura 35. Señal relativa de emisión de diferentes líneas de V en función de la concentración de ácido sulfúrico. Plasma de 64 MHz, Potencia 1.0 Kw, Flujo de gas portador 0.90 l/min.

De los resultados obtenidos se puede observar que al igual que lo obtenido para el plasma de 40 MHz, existe una interferencia por parte de los ácidos que deprime la señal de emisión, a ciertas condiciones de operación. La magnitud de esta interferencia es mayor para las señales de las líneas iónicas que para las líneas atómicas.

La interferencia se magnifica en las condiciones de operación del plasma que producen los menores valores temperatura de excitación y densidad electrónica. El efecto depresor de los ácidos estudiados sigue el siguiente orden $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} \approx \text{HNO}_3$.

2.2 Dependencia De La Interferencia Acida Con La Energía De Excitación.

Se estudió la posible relación existente entre el efecto depresor causado por los ácidos en la señal de emisión y la energía de excitación de líneas iónicas y atómicas de diferentes elementos, en un amplio intervalo de energía. Los elementos y las líneas de emisión consideradas en esta sección son las mismas seleccionadas para el estudio con el plasma de 40 MHz, los cuales están indicados en la tabla 4.

Se midieron, por triplicado, las señales de emisión de elementos seleccionados en presencia de diferentes concentraciones de HCl y HNO₃ (0, 0.5, 1.0 y 2.0 M.). Las señales se hicieron relativas a la señal obtenida en ausencia de ácido, luego fueron graficadas en función de la energía de excitación correspondiente.

Este estudio se realizó bajo las condiciones instrumentales de operación para las cuales se obtiene una mayor interferencia por parte de los ácidos, estas condiciones son:

- Potencia: 1 Kw.
- Flujo de gas portador de muestra: 1.00 l min.⁻¹.

En las figuras 36 y 37 se presentan la variación de la señal relativa de emisión en función de la energía de excitación de las líneas atómicas de los elementos seleccionados, para diferentes concentraciones de ácido clorhídrico y nítrico respectivamente. En ambos casos, podemos observar que la depresión obtenida para las líneas atómicas con energías de excitación

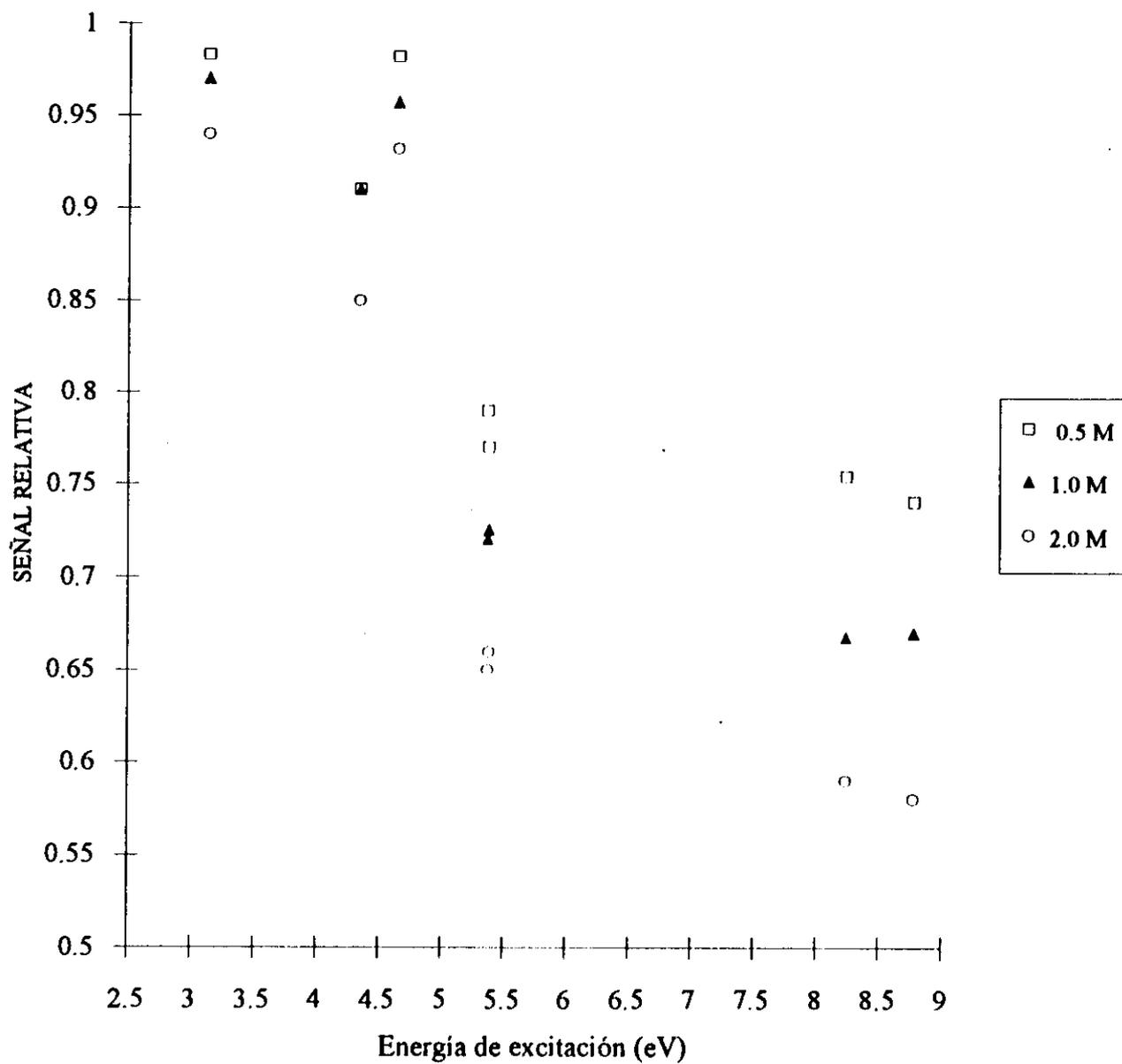


Figura 36. Señal relativa de emisión de líneas atómicas de diferentes elementos en función de la energía de excitación, para tres concentraciones de ácido clorhídrico. Plasma de 64 MHz.

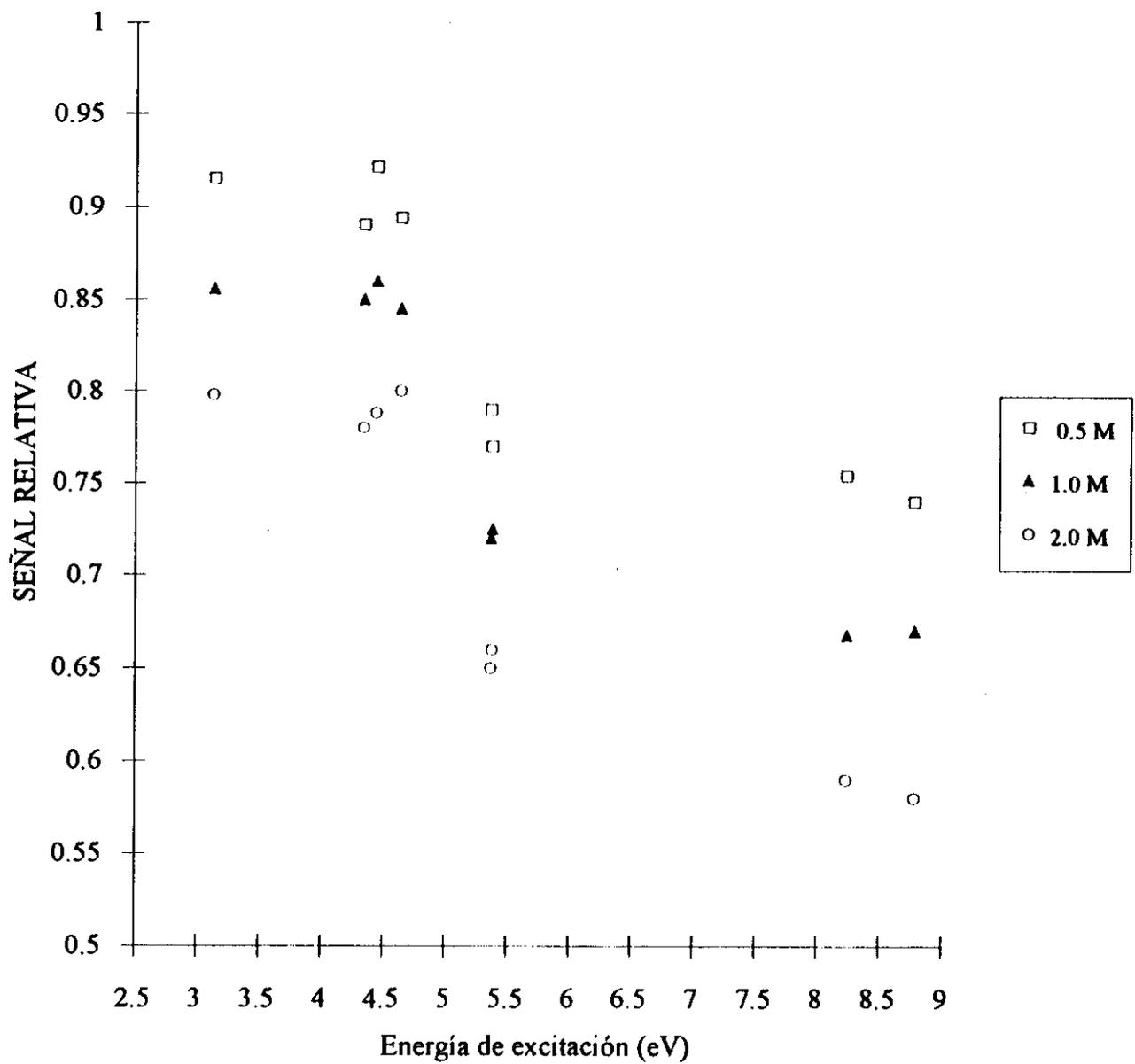


Figura 37. Variación de la señal relativa de emisión de líneas atómicas de diferentes elementos en función de la energía de excitación, para tres concentraciones de ácido nítrico. Plasma de 64 MHz.

> 5 eV es significativamente mayor comparada con la obtenida para las líneas de menor energía, este comportamiento es similar al encontrado en el plasma de 40 MHz.

Un análisis comparativo de los resultados obtenidos en este caso con los obtenidos en el plasma de 40 MHz, evidencian un incremento importante del efecto interferente de los ácidos para todas las líneas atómicas bajo estudio. Podemos notar que la magnitud de la interferencia es mayor a medida que se incrementa la concentración de ácido, aún para las líneas atómicas de baja energía de excitación (>5 eV). Comportamiento éste que difiere al encontrado para el plasma de 40 MHz, en donde se obtiene que la magnitud de la interferencia permanece aproximadamente constante para este tipo de líneas.

En la figura 38 se presenta la variación de la señal relativa de emisión en función de la energía de excitación para las líneas iónicas de los elementos seleccionados, para diferentes concentraciones de HCl. Podemos observar que los datos experimentales presentan una gran dispersión, sin embargo se puede notar un incremento de la magnitud de la depresión a medida que la energía de excitación de la línea se incrementa. Al igual que en el caso del equipo de 40 MHz, las líneas de mayor energía (>6 eV) se desvían considerablemente de esta tendencia. En general, para todas las líneas, se obtiene un incremento de la magnitud de la interferencia a medida que la concentración de ácido aumenta.

En la figura 39 se presenta la gráfica correspondiente a la variación de la señal relativa de emisión en función de la energía de excitación para las líneas iónicas, para diferentes concentraciones de HNO₃. Al igual que en el caso del HCl, encontramos una gran dispersión de los datos experimentales al representarlos en función de la energía de excitación. Sin embargo, se puede observar que existe una tendencia de aumentar el efecto interferente del HNO₃ a medida que se incrementa la energía necesaria para producir la excitación. Se observa además, que las líneas iónicas de energía mayor de 6 eV se desvían notablemente de esta tendencia.

En las figuras 40 y 41 se presentan la variación de la señal relativa de emisión de las diferentes líneas iónicas en función de la energía suma ($E_{ex.} + E_{ion.}$) para las diferentes concentraciones de ácido clorhídrico y nítrico respectivamente. Se puede observar, en ambos casos, que la dispersión de los puntos experimentales disminuye notablemente si lo comparamos con lo obtenido al graficarlos en función de la energía de excitación solamente. Para ambos ácidos, se puede apreciar una tendencia de incrementarse el efecto interferente a medida que la energía suma de línea es mayor. La pendiente de la disminución de la señal relativa con la

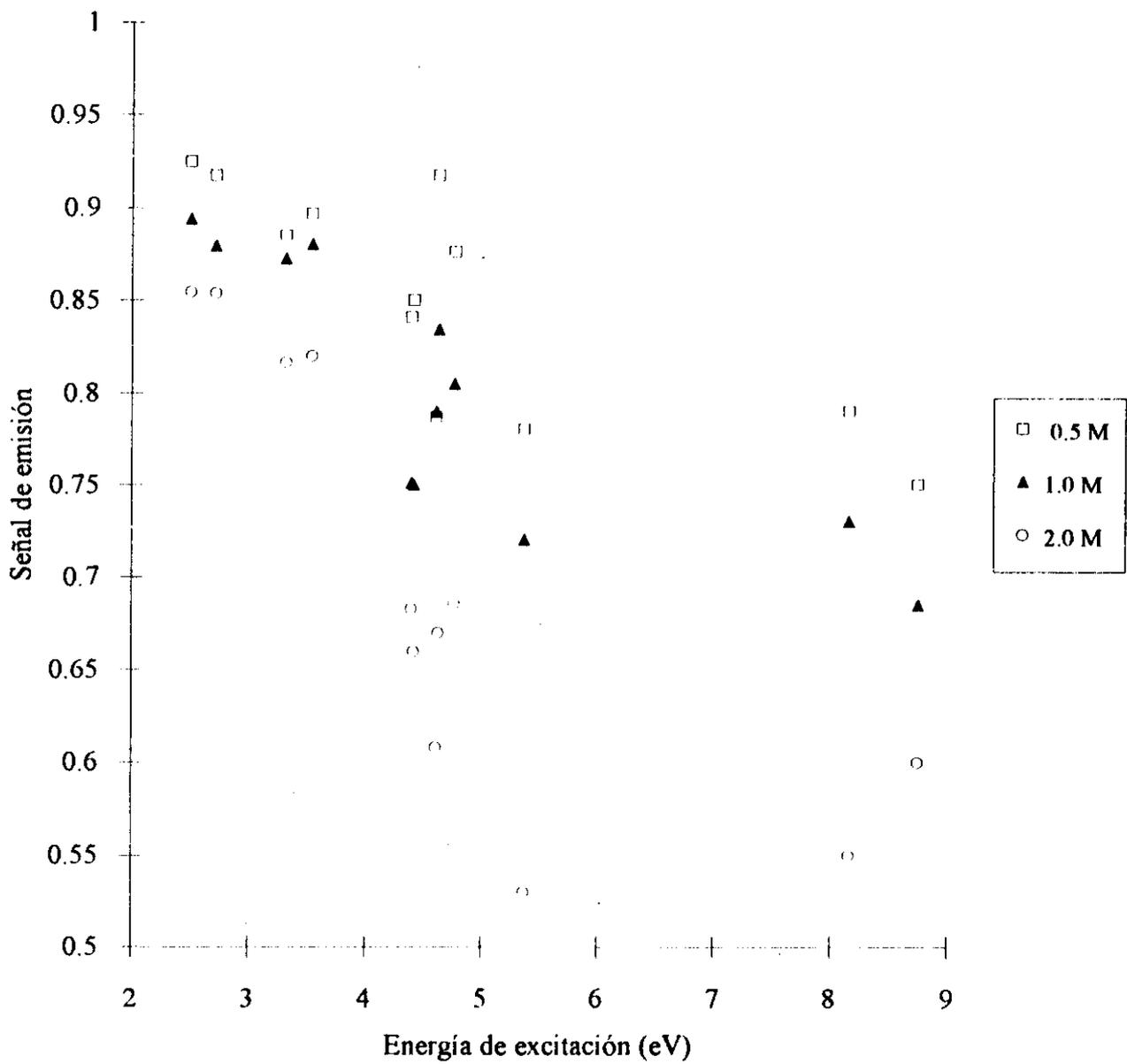


Figura 38. Señal relativa de emisión de líneas iónicas de diferentes elementos en función de la energía de excitación, para tres concentraciones de HCl. Plasma de 64 MHz.

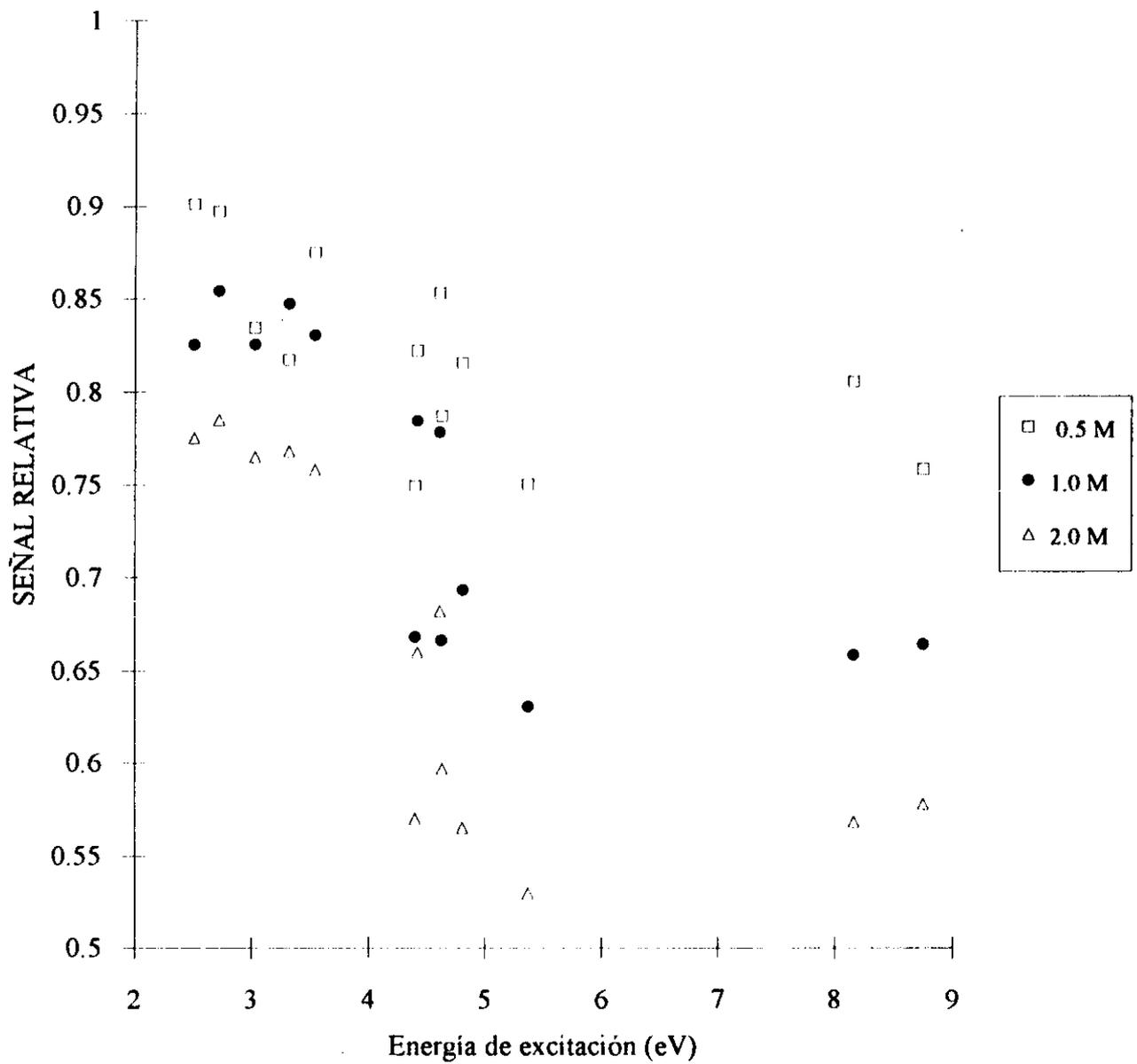


Figura 39. Señal relativa de emisión para las líneas atómicas de diferentes elementos en función de la energía de excitación, en presencia de diferentes concentraciones de ácido nítrico. Plasma de 64 MHz.

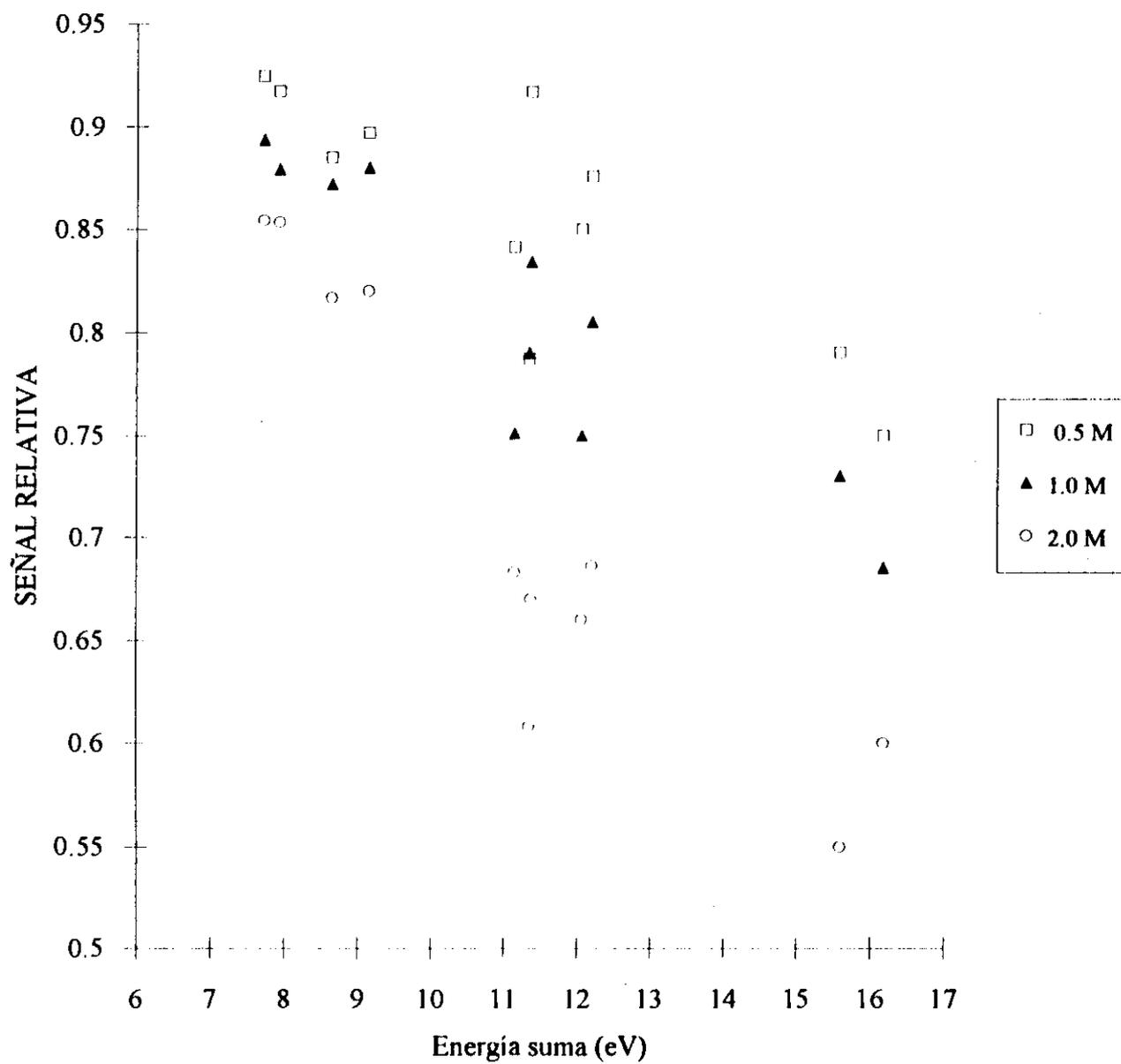


Figura 40. Señal relativa de emisión de líneas iónicas de diferentes elementos en función de la energía suma ($E_{exc}+E_{ion}$), para tres concentraciones de ácido clorhídrico. Plasma de 64 MHz.

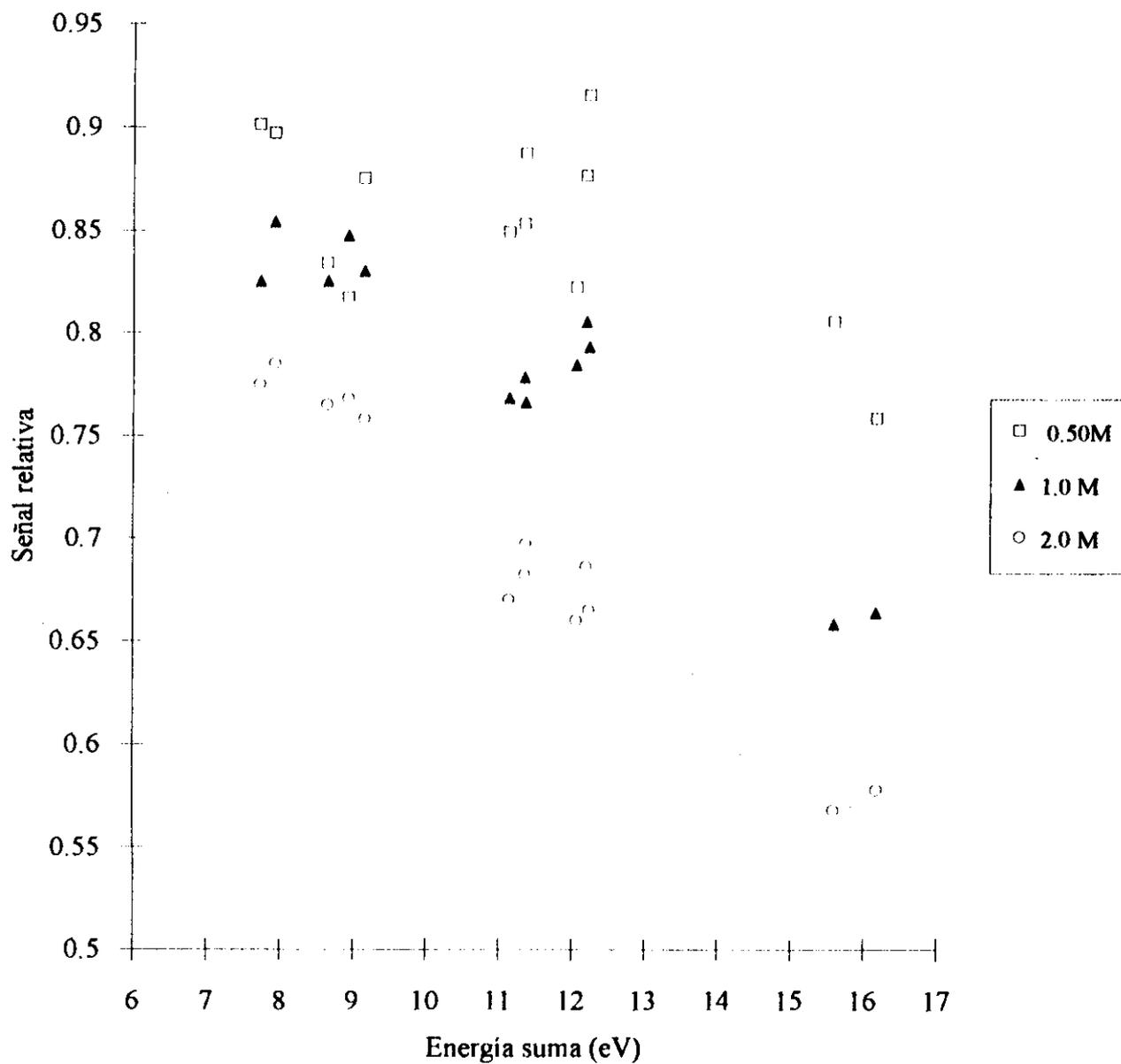


Figura 41. Señal relativa de emisión de líneas iónicas en función de la energía suma ($E_{exc} + E_{ion}$) para diferentes elemento, en presencia de diferentes concentraciones de ácido nítrico. Plasma de 64 MHz.

energía suma se hace más negativa a medida que la concentración del interferente se incrementa.

2.3 Estudio De La Influencia De La Introducción De Soluciones Acidas En Las Condiciones Del Plasma.

Con el objetivo de evaluar las posibles modificaciones de las condiciones del plasma con la introducción de soluciones de ácidos minerales, se evaluaron los parámetros de diagnóstico del estado del plasma: Temperatura de excitación y la relación de Intensidad Iónica/Atómica como medida de la densidad electrónica, ambas en función de la concentración de ácido nítrico clorhídrico y sulfúrico.

Este se llevó a cabo a dos condiciones instrumentales operación del plasma que permitiesen obtener descargas con características diferentes, empleando el mismo criterio aplicado en el correspondiente estudio con el generador de 40 MHz (sección 1.4). Las condiciones son las siguientes:

- Condiciones 1. Potencia 1.1 Kw
flujo de gas portador de muestra 0.60 l min⁻¹.
- Condiciones 2. Potencia 1.0 Kw
flujo de gas portador de muestra 0.90 l min⁻¹.

2.3.1 Temperatura de Excitación:

La temperatura de excitación fue medida empleando soluciones de vanadio con concentraciones de ácidos en el intervalo de 0 a 2 M, las mediciones fueron realizadas por triplicado. La temperatura fue evaluada empleando la distribución de Boltzmann. Los datos experimentales fueron tratados con el método de ajuste lineal por mínimos cuadrados, el error reportado para la temperatura corresponde a la desviación estándar de la pendiente producida por el ajuste.

En la tabla 10 y 11 se presentan los valores de temperatura de excitación medida en las dos condiciones de operación del plasma para diferentes concentración de ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico en la solución aspirada.

Tabla 10. Temperatura de excitación para diferentes concentraciones de ácidos. Condiciones de operación del plasma: Potencia 1.1 Kw, Flujo de gas portador 0.60 l min⁻¹.

Concentración de Ácido (M)	Temperatura de excitación (°K)		
	HNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄
0	4600 ± 180	4570 ± 170	4520 ± 210
0.25	4625 ± 150	4680 ± 160	4500 ± 180
0.50	4500 ± 200	4620 ± 190	4550 ± 150
1.00	4680 ± 170	4600 ± 200	4570 ± 160
1.50	4575 ± 210	4590 ± 170	4580 ± 170
2.00	4600 ± 190	4620 ± 140	4600 ± 190

Tabla 11. Temperatura de excitación para diferentes concentraciones de ácidos. Condiciones de operación del plasma: Potencia 1.0 Kw, Flujo de gas portador 0.90 l min⁻¹.

Concentración de Ácido (M)	Temperatura de excitación (°K)		
	HNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄
0	4100 ± 200	4010 ± 150	4180 ± 160
0.25	4050 ± 180	4000 ± 130	4190 ± 180
0.50	4000 ± 160	4200 ± 180	4200 ± 170
1.00	4120 ± 140	4000 ± 160	4100 ± 160
1.50	4200 ± 180	4000 ± 160	4050 ± 150
2.00	4150 ± 160	4050 ± 160	4010 ± 160

Los resultados obtenidos permiten afirmar que no existen cambios estadísticamente significativos en la temperatura de excitación de la descarga por efecto de la presencia de los ácidos minerales estudiados en el intervalo de concentraciones y condiciones de operación estudiadas. Este resultando coincide con lo encontrado para el equipo con el generador de 40 MHz.

2.3.2. Densidad Electrónica:

Para evaluar los posibles cambios de la densidad electrónica del plasma como consecuencia de la variación de la concentración de los ácidos clorhídrico, nítrico y sulfúrico en la solución aspirada, se utilizó la relación $I_{\text{iónica}}/I_{\text{atómica}}$ como indicador de la densidad. En las figuras 42, 43 y 44 se presentan la variación de la relación de las señales de diferentes líneas iónicas a líneas atómicas de vanadio en función de la concentración de ácido clorhídrico, nítrico y sulfúrico respectivamente bajo las dos condiciones de operación del plasma seleccionadas. Se puede observar que para los tres ácidos estudiados, bajo las condiciones de operación 1, no se presentan cambios de la densidad electrónica del plasma como consecuencia de la introducción de ácido al mismo. Por el contrario, en el caso de las condiciones 2 se observa una disminución de la densidad electrónica a medida que se incrementa la concentración del ácido, esta disminución es mayor en el intervalo de 0 a 1 M en HCl, luego del cual la densidad permanece aproximadamente constante.

Los cambios de la densidad electrónica del plasma por efectos de la presencia de soluciones ácidas se presenta en los equipos de 40 y 64 MHz en las condiciones de menor temperatura de excitación y densidad electrónica. Es de hacer notar que el equipo de 64 MHz estas condiciones se obtiene modificando solamente el flujo de gas portador, el cual determina el tiempo de residencia del analito. Mientras que el equipo de 40 MHz estas condiciones se obtienen modificando el flujo de gas portador y de gas protector, este último además de modificar el tiempo de residencia del analito altera la transferencia de energía entre las partículas energéticas del plasma (e^- , iones) y el aerosol de la muestra.

Los resultados obtenidos con el plasma de 64 MHz son, en líneas generales, similares a los obtenidos para el de 40 MHz.

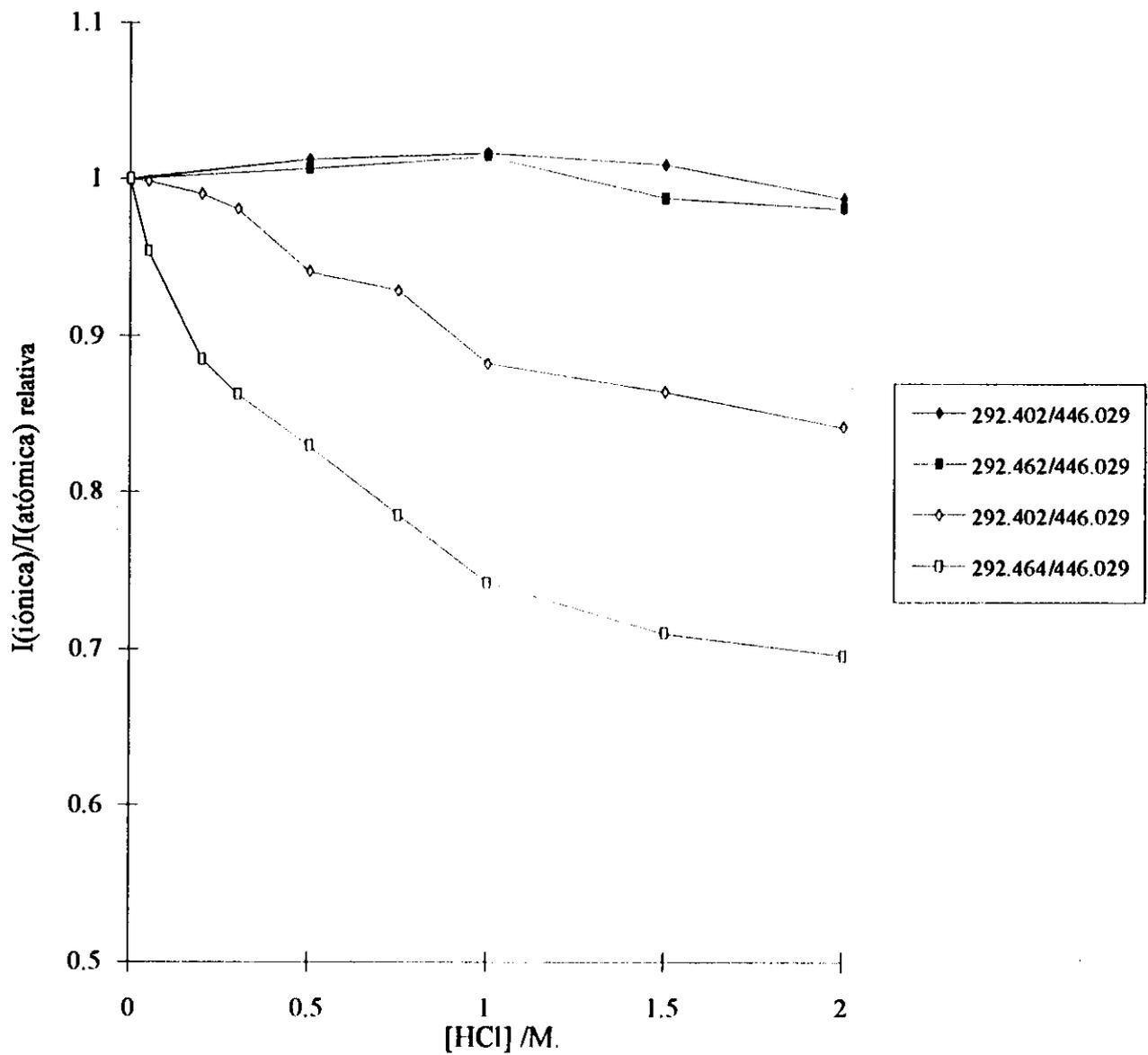


Figura 42. Relación de intensidad de líneas iónicas a líneas atómicas para vanadio en función de la concentración de HCl. Condiciones de operación del plasma de 64 MHz : Puntos llenos potencia 1.1 Kw, flujo de gas portador de la muestra 0.60 l/min. Puntos vacíos, potencia 1.0 Kw, flujo de gas portador de muestra 0.90 l/min.

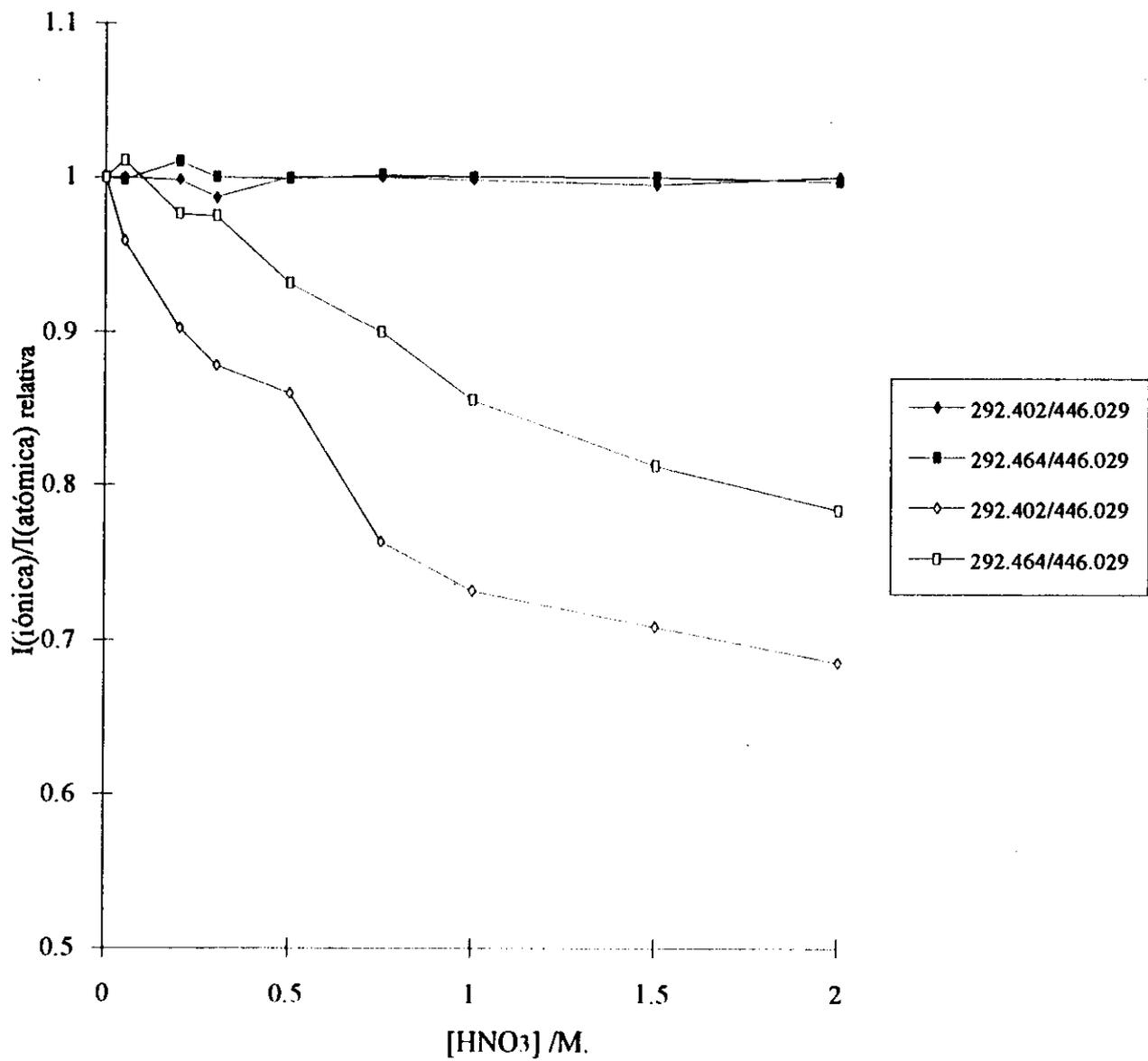


Figura 43. Relación de intensidad de líneas iónicas a líneas atómicas para vanadio en función de la concentración de HNO₃. Condiciones de operación del plasma de 64 MHz : Puntos llenos potencia 1.1 Kw, flujo de gas portador de la muestra 0.60 l/min. Puntos vacíos, potencia 1.0 Kw, flujo de gas portador de muestra 0.90 l/min.

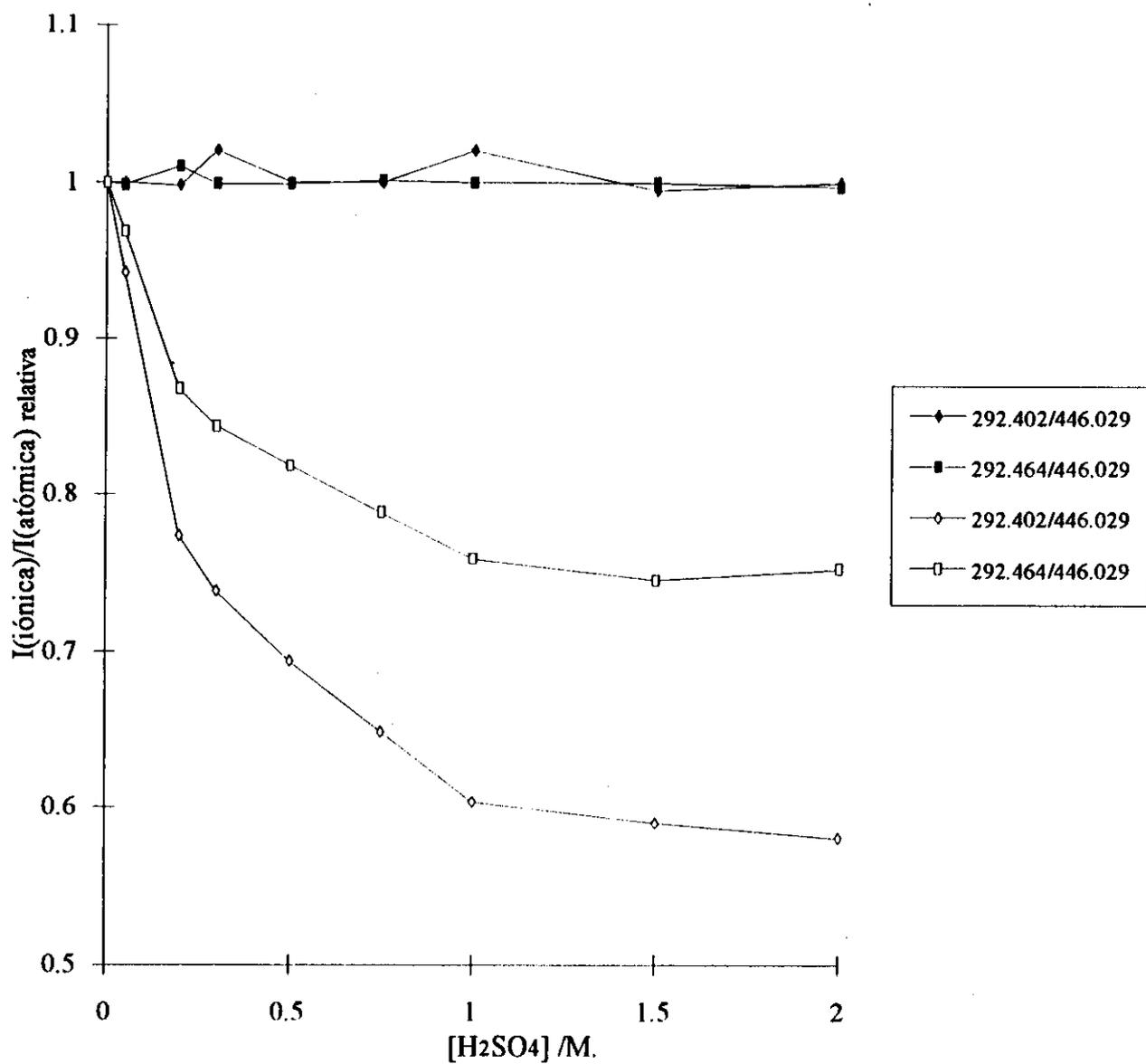


Figura 44. Relación de intensidad de líneas iónicas a líneas atómicas para vanadio en función de la concentración de H₂SO₄. Condiciones de operación del plasma de 64 MHz : Puntos llenos potencia 1.1 Kw, flujo de gas portador de la muestra 0.60 l/min. Puntos vacíos, potencia 1.0 Kw, flujo de gas portador de muestra 0.90 l/min.

- Para el caso de las líneas iónicas del vanadio, se obtiene una fuerte dependencia del efecto depresor de los ácidos estudiados con las condiciones de operación, En todos los casos se observa un mayor efecto depresor para las líneas iónicas que para las líneas atómicas.
- Las alteraciones en las condiciones del plasma causadas por la introducción de soluciones ácidas son dependientes de las condiciones instrumentales de operación, encontrándose que bajo ciertas condiciones de operación la densidad electrónica disminuye al aumentar la concentración de ácido. La temperatura de excitación aunque notablemente menor que la obtenida para el equipo de 40 MHz, no se altera.
- En el caso de las condiciones instrumentales de operación que producen un plasma con las menores temperatura y densidad, se observa una interferencia importante de la señal de emisión de las líneas atómicas, resultado este que difiere con el encontrado en el equipo de 40 MHz. Posiblemente se puede atribuir esta diferencia de comportamiento a cambios de los mecanismos de excitación atribuido a la baja temperatura del plasma en esta condiciones de operación.
- Se obtiene una fuerte dependencia del efecto depresor de los ácido en función de la energía suma de las líneas de emisión, siendo mayor la depresión a medida que la energía suma se incrementa.

3. ESPECTRÓMETRO CON GENERADOR DE 27 MHz.

3.1 Estudio Del Efecto De La Presencia Del Acido Clorhídrico Sobre La Señal de Emisión Del Vanadio.

Con el objetivo de evaluar la dependencia de la magnitud de la interferencia del ácido clorhídrico con las condiciones instrumentales de operación del plasma, se seleccionaron dos conjunto de condiciones instrumentales de operación del plasma, de forma de obtener descargas de característica diferentes. En la tabla 12 se presentan las condiciones instrumentales de

operación así como los valores de temperatura de excitación y relación Mg II/Mg I obtenidos para cada conjunto de condiciones.

Tabla 12. Condiciones experimentales empleadas en el plasma de 27 MHz. Temperatura de excitación y relación Mg II/Mg I.

	Potencia (Kw)	Flujo de gas portador (ml min ⁻¹)	Temperatura de excitación (K)	Relación Mg II/Mg I
Condiciones 1	0.75	0.45	5400	5.01
Condiciones 2	0.75	0.80	5100	3.55

Bajo estas dos condiciones de operación del plasma se realizaron mediciones de la señal de emisión de las diferentes líneas de vanadio iónicas y atómicas en presencia de concentraciones variables de ácido clorhídrico dentro de un intervalo de 0 a 2 M. A continuación se presentan y se discuten los diferentes resultados obtenidos:

3.1.1. Condiciones de Operación 1.

En la figura 45 se presenta la variación de la señal relativa de emisión en función de la concentración de ácido clorhídrico en intervalo de 0 a 2 Molar en el ácido y para las diferentes líneas de vanadio estudiadas, en las condiciones 1 de operación del plasma. Se puede observar una pequeña disminución de la señal relativa de emisión a medida que se incrementa la concentración de ácido, En promedio para todas las líneas la depresión observada es de aproximadamente de 4 % para una concentración 2 M de HCl. No se observan diferencias en el comportamiento para las líneas atómicas y las iónicas.

3.1.2. Condiciones de Operación 2.

En la figura 46 se muestra la variación de la señal relativa de emisión para las diferentes líneas de V estudiada en función de la concentración de HCl bajo las condiciones de operación

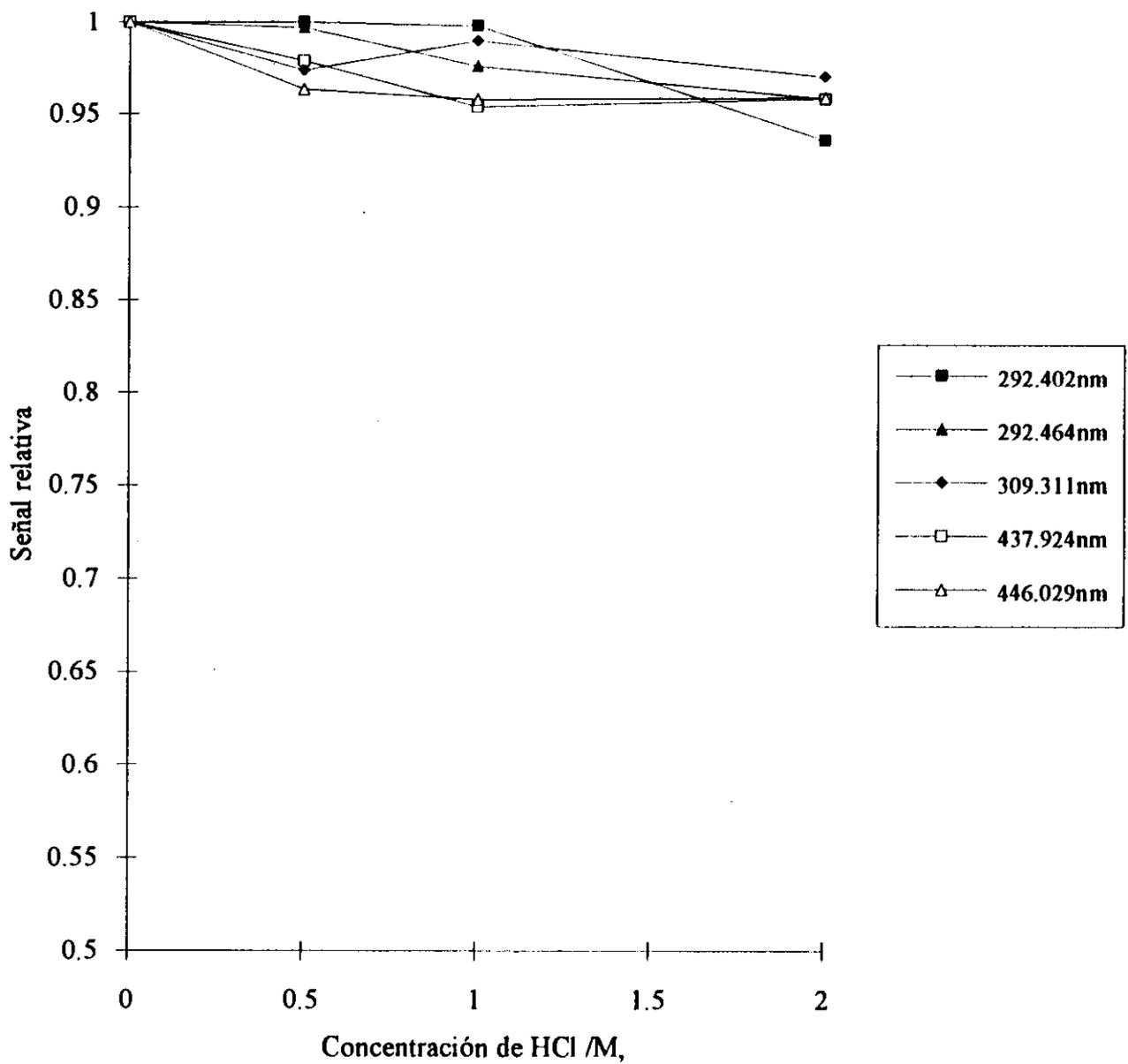


Figura 45. Variación de la señal relativa de emisión para diferentes líneas de V, en función de la concentración de HCl. Plasma 27 MHz. Potencia:0.75 Kw, Flujo de gas portador:0.45 l/min.

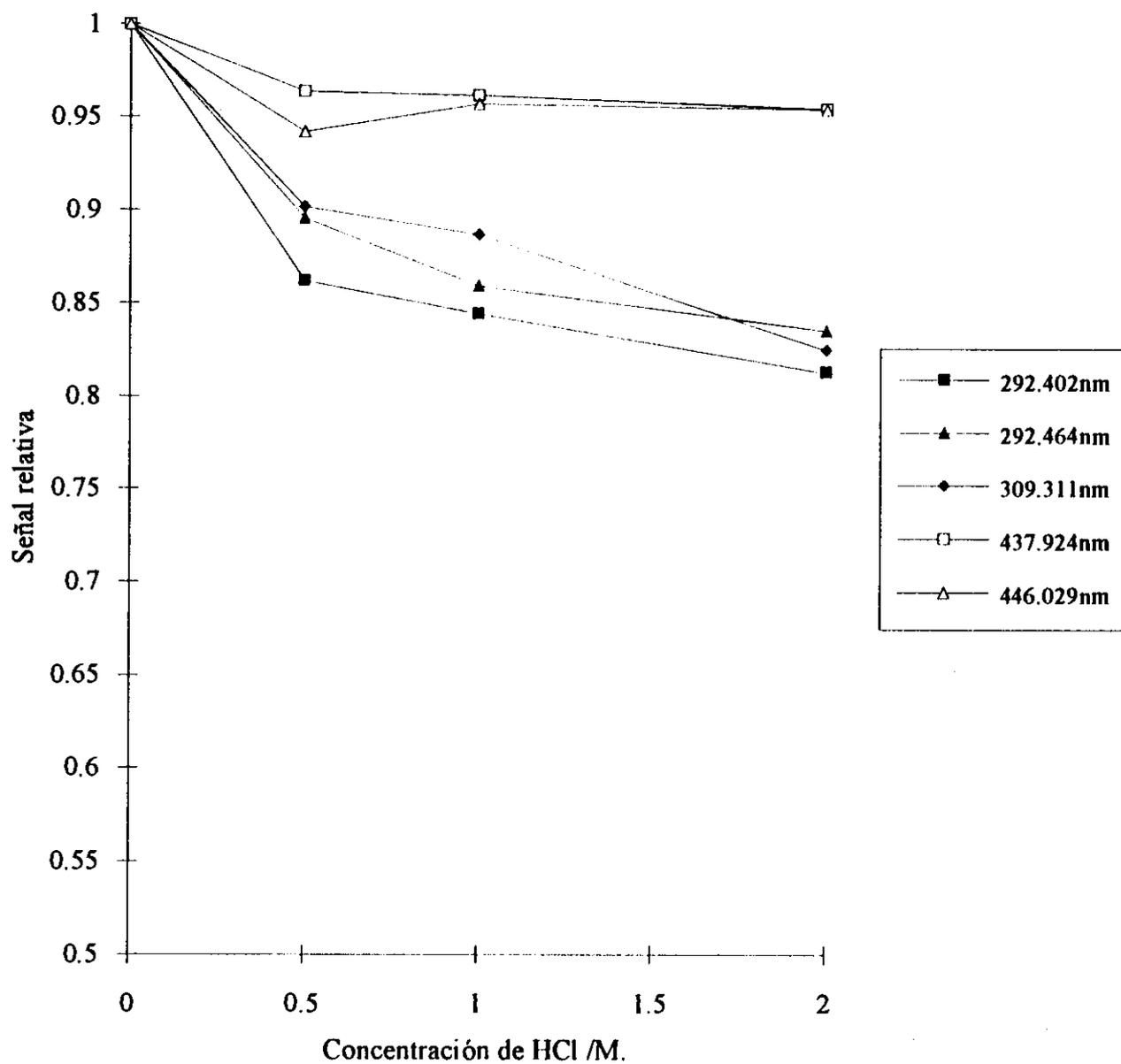


Figura 46. Variación de la señal relativa de emisión para diferentes líneas de V en función de la concentración de HCl. Plasma 27 MHz. Potencia 0.75 Kw. Flujo de gas portador de muestra 0.80 l/min.

2. Se puede observar que en este caso existe una diferencia de comportamiento de las líneas iónicas con respecto al obtenido para las atómicas, observándose una mayor interferencia en este último caso.

En el caso de las líneas iónicas se observa un incremento de la depresión atribuida a la presencia del ácido comparada con la obtenida en las condiciones de operación 1, se obtiene una depresión de la señal de emisión del analito de hasta un 15 % para una concentración 2.0 M de HCl comparada con la obtenida en ausencia del mismo. Por el contrario, en el caso de las líneas de atómicas la depresión es menos de un 4 % para el mismo intervalo de concentración.

Los resultados encontrados empleando el equipo de 27 MHz son similares a los obtenidos con los generadores de 40 y 64 MHz. Se observa que a medida que las condiciones del plasma se empobrecen (medidas en términos de T_{exc} y la densidad electrónica) como consecuencia de cambios en los parámetros instrumentales de operación, la depresión en la señal de emisión observada en la presencia del ácido se incrementa notablemente para las líneas iónicas.

Para el caso de las líneas atómicas de vanadio, se encuentra que la depresión ocasionada por el ácido parece ser independiente de las condiciones instrumentales de operación. Este hecho coincide con los resultados encontrados para el plasma de 40 MHz.

3.2 Estudio de la Alteración del Estado del Plasma por la Introducción de Soluciones Ácidas.

3.2.1 Temperatura de Excitación:

La temperatura de excitación fue medida empleando soluciones de vanadio con concentraciones de ácido clorhídrico en el intervalo de 0 a 2 M, las mediciones fueron realizadas por triplicado. La temperatura fue evaluada empleando la distribución de Boltzmann de la misma forma que los casos de los generadores de 40 y 64 MHz.

En la tabla 13 se presentan los valores de temperatura de excitación obtenidas bajo las condiciones de operación 1, para diferentes concentración de ácido clorhídrico en la solución aspirada. Se puede observar que la temperatura de excitación obtenida en ausencia de ácido es de

5400°K, la cual no se modifica por el incremento de la concentración de HCl, hasta un valor de 2 M.

En la tabla 14 se presentan los valores de temperatura de excitación obtenidas bajo las condiciones de operación 2 para diferentes concentraciones de ácido clorhídrico. La temperatura de excitación en ausencia de ácido es de 5160°K, aproximadamente 300°K menor que la obtenida para las condiciones 1. Sin embargo este valor de temperatura no se altera por el incremento de la concentración de HCl, hasta un valor máximo de 2 M.

Al igual que en los casos de los generadores de 40 y 64 MHz, los resultados obtenidos con el generador de 27 MHz evidencian que la temperatura de excitación no se modifica al incrementar la concentración de ácido en la solución que se introduce al plasma, en el intervalo de concentraciones ácidas de 0 a 2 M. Este comportamiento es independiente de las condiciones instrumentales de operación.

Tabla 13. Temperatura de excitación para diferentes concentraciones de ácidos. Condiciones de operación del plasma: Potencia 0.750 Kw, Flujo de gas portador 0.45 L min⁻¹.

Concentración de Ácido (M)	Temperatura de excitación (°K) HCl
0	5489 ± 150
0.50	5500 ± 140
1.00	5420 ± 120
2.00	5480 ± 150

Tabla 14. Temperatura de excitación para diferentes concentraciones de ácidos. Condiciones de operación del plasma: Potencia 0.750 Kw, Flujo de gas portador 0.80 l min⁻¹.

Concentración de Ácido (M)	Temperatura de excitación (°K)
	HCl
0	5160 ± 130
0.50	5111 ± 120
1.00	5190 ± 150
2.00	5200 ± 120

3.2.2. Densidad Electrónica:

Para evaluar los posibles cambios de la densidad electrónica del plasma como consecuencia de la presencia del ácido clorhídrico se utilizó la relación $I_{\text{iónica}}/I_{\text{atómica}}$. En las figuras 47 se presenta la variación de la relación de las señales de las líneas de V II/V. I: 292.402/446.029, 292.462/446.029 en función de la concentración de ácido clorhídrico para las dos condiciones de operación del plasma. Se puede observar que para las condiciones 1, no se presentan cambios de la densidad electrónica del plasma como consecuencia de la introducción de ácido al mismo. Por el contrario, en el caso de las condiciones 2 se observa una disminución de la densidad electrónica a medida que se incrementa la concentración de HCl, esta disminución se observa hasta un valor máximo de concentración de 1 M en HCl M, a partir de esta concentración la densidad permanece aproximadamente constante. Estos resultados coinciden con los encontrados para los generadores de 40 MHz y 64 MHz.

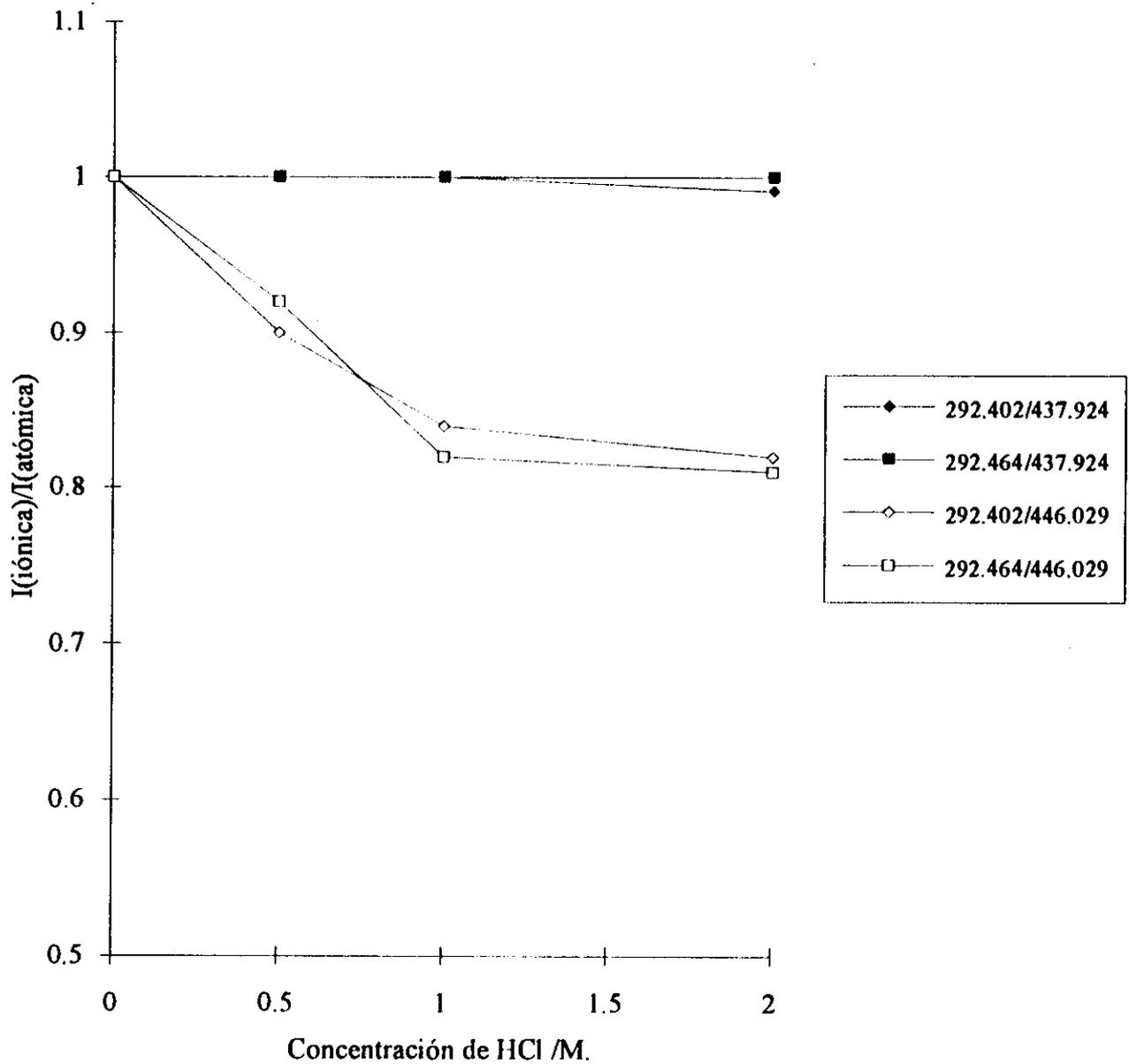


Figura 47. relación de intensidad de líneas iónicas a líneas atómicas en función de la concentración de HCl. Plasma 27 MHz. Potencia 0.75 Kw. Puntos llenos flujo de gas portador 0.45 l/min. Puntos vacíos 0.80 l/min.

SECCION III.

Con el objetivo de estudiar los efectos de las variables operacionales en la interferencia por parte de los ácidos minerales en la señal de emisión se realizó un diseño factorial total a dos niveles y tres factores. Los tres factores considerados en este diseño son:

- Flujo de gas que transporta la muestra, denominado flujo de muestra (**FM**).
- Flujo de gas protector (sheating) (**FP**).
- Potencia de operación del plasma, (**P**).

Como respuesta se definió la señal relativa de emisión I_r , definida por la siguiente relación:

$$I_r = \frac{I}{I_{\text{agua}}}$$

donde: I es la intensidad de emisión de la solución 2 M de ácido.

I_{agua} es la intensidad de emisión de la solución en ausencia de ácido.

Se seleccionó como elemento de prueba el Vanadio, escogiendo dos líneas de emisión: V (II) 292.402 nm y V (I) 437.924 nm y se empleó ácido nítrico como interferente.

Esta sección del trabajo fue realizada en el instrumento Jobin-Yvon 24 de 40 MHz. Los niveles de las variables o factores considerados en este diseño se presentan en la tabla 15. Estos valores fueron seleccionados tomando en cuenta la potencia máxima que puede suministrar el equipo de plasma y la mínima potencia que es capaz de asegurar una operación estable por el tiempo requerido para realizar las medidas. En el caso del flujo de gas portador de la muestra el nivel alto fue fijado por el valor máximo permitido por el regulador de flujo másico empleado, el nivel bajo quedó determinado por el mínimo flujo que produce una señal de emisión detectable. Finalmente el nivel alto para el flujo de gas protector queda determinado por el máximo flujo que permita obtener una señal de emisión del analito detectable y reproducible.

Se realizaron tres réplicas de cada experiencia. En las tablas 16 y 17 se presentan la codificación y la respuesta promedio de cada una de las experiencias realizadas acompañada de la respectiva desviación estándar para la línea V II (292.402 nm) y la línea V I (437.924 nm) respectivamente, así como el orden de ejecución de las experiencias el cual fue seleccionado al azar.

El resultado del análisis de varianza realizado para el diseño factorial para las dos líneas de emisión del vanadio estudiada se presentan en las tablas 18 y 19 respectivamente. Los resultados obtenidos para la línea de V (II) evidencian que el efecto de los factores: flujo de gas portador de muestra (FM), flujo de gas protector (FP) y su interacción (FM x FP) son estadísticamente significativos a un nivel de significancia del 1 %. Sin embargo, el efecto de la potencia (P), la interacción P x FM así como la interacción del flujo de gas protector y la potencia del plasma (FP x P) no son estadísticamente significativos.

El análisis de varianza obtenido para el diseño factorial para el caso de la línea V (I) demuestran que los factores: FM, FP y P así como las interacción FM x FP, FM x P y FP x P no son estadísticamente significativas.

Tabla 15. Niveles seleccionados para los tres factores del diseño factorial total.

Factor	Niveles	
	mínimo	máximo
Flujo de muestra (l/min)	0.70	1.00
Flujo de protector (l/min)	0	0.38
Potencia (Kw)	0.91	1.08

Tabla 16. Matriz del diseño factorial total 2^3 , respuesta promedio, desviación estándar para la línea V II 292.402 nm.

FM	FP	P	Respuesta promedio	Desviación Estándar	orden de ejecución
+	+	+	0.7050	0.0002	6
-	+	+	0.8734	0.0002	1
+	-	+	0.9440	0.00009	2
-	-	+	0.8753	0.00006	7
+	+	-	0.7018	0.00006	3
-	+	-	0.8464	0.0003	8
+	-	-	0.9549	0.0003	4
-	-	-	0.8983	0.00003	5

Tabla 17. Matriz del diseño factorial total 2^3 , respuesta promedio, desviación estándar para la línea V I, 437.924 nm.

FM	FP	P	Respuesta promedio	Desviación Estándar	orden de ejecución
+	+	+	0.9502	0.0002	6
-	+	+	0.9649	0.0007	1
+	-	+	0.9490	0.0008	2
-	-	+	0.960	0.001	7
+	+	-	0.9588	0.0009	3
-	+	-	0.943	0.001	8
+	-	-	0.946	0.001	4
-	-	-	0.956	0.001	5

Tabla 18. Análisis de varianza para la señal relativa (I_r) de la línea V II 292.402 nm.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrada	Razón F	Nivel de significancia
<i>Efectos principales</i>					
FM	0.0131234	1	0.0131234	72.238	0.0000
FP	0.1117176	1	0.1117176	614.956	0.0000
P	0.0000058	1	0.0000058	0.032	0.8617
<i>Interacción de dos factores</i>					
FM x FP	0.0721892	1	0.0721892	397.370	0.0000
FM x P	0.0000506	1	0.0000506	0.279	0.6100
FP x P	0.0015475	1	0.0015475	8.518	0.0096
Residual	0.0030883	17	1.81668 E-4	-	-
Total	0.2017225	23			

Tabla 19. Análisis de varianza para la señal relativa (I_r) de la línea V(I), 437.924 nm.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrada	Razón F	Nivel de significancia
<i>Efectos principales</i>					
FM	1.5227×10^{-4}	1	1.5227×10^{-4}	1.649	0.2163
FP	1.2101×10^{-5}	1	1.2101×10^{-5}	0.131	0.7256
P	1.2976×10^{-4}	1	1.2976×10^{-4}	1.405	0.2521
<i>Interacción de dos factores</i>					
FM x FP	1.8455×10^{-4}	1	1.8455×10^{-4}	1.999	0.1755
FM x P	3.5049×10^{-4}	1	3.5049×10^{-4}	3.796	0.0681
FP x P	1.8016×10^{-4}	1	1.8016×10^{-4}	0.195	0.6689
Residual	0.0015697	17	9.2334×10^{-5}	-	-
Total	0.0024169	23			

En la tabla 20 se presentan los efectos calculados para el análisis factorial para la línea de V II. Tomando en cuenta el error estándar estimado, los efectos de P así como las interacciones P x FM, FP x P, P x FP x FM pueden ser atribuidos al ruido. El mayor efecto lo ejerce el flujo de gas protector y en menor proporción el flujo de gas portador de la muestra. Cada uno de estos efectos no puede ser discutidos separadamente debido a la fuerte interacción existente entre ellos.

Tabla 20. Efectos calculados y error estándar calculado para el diseño factorial 2^3 , línea V(II) 292.402 nm.

<i>Efecto</i>	Estimado \pm error estándar
promedio	0.850
<i>Efectos principales</i>	
Flujo de gas portador (FM)	-0.047 \pm 0.004
Flujo de gas protector (FP)	-0.136 \pm 0.004
Potencia del plasma (P)	0.000 \pm 0.004
<i>Interacciones de dos factores</i>	
FM x FP	-0.110 \pm 0.004
FM x P	-0.003 \pm 0.004
FP x P	0.016 \pm 0.004
<i>Interacción de tres factores</i>	
FM x FP x P	-0.000 \pm 0.004

En la tabla 21 se presentan los efectos calculados para el análisis factorial para la línea de V I. Se puede concluir que los efectos de FM, FP y P así como de las interacciones FM x P, FP x P y FM x FP x P pueden ser atribuidas al ruido.

Tabla 21. Efectos calculados y error estándar calculado para el diseño factorial 2^3 , línea V(I) 437.924.

<i>Efecto</i>	Estimado \pm error estándar
promedio	0.953
Efectos principales	
Flujo de gas portador (FM)	-0.005 \pm 0.005
Flujo de gas protector (FP)	0.001 \pm 0.005
Potencia del plasma (P)	0.005 \pm 0.005
<i>Interacciones de dos factores</i>	
FM x FP	0.005 \pm 0.005
FM x P	0.005 \pm 0.005
FP x P	0.002 \pm 0.005
<i>Interacción de tres factores</i>	
FM x FP x P	0.007 \pm 0.005

Del análisis factorial total a dos niveles realizado podemos concluir que existe una diferencia de comportamiento para los tipos de líneas de emisión del V estudiadas.

- Se observa que para la línea iónica (V II 292.402 nm) el flujo de gas protector y el flujo de gas portador y la interacción entre ambos factores poseen el mayor efecto sobre la depresión de la señal de emisión del analito ocasionada por la presencia del ácido. La fuerte interacción existente entre ambos factores no permite realizar una interpretación independiente de cada variable o efecto.

- En el caso de la línea atómica (V I 437.924 nm) ninguna de las variables estudiada ni sus interacciones tiene un efecto estadísticamente significativo en la depresión ocasionada por la presencia del ácido. S

El tiempo de residencia del analito dentro de la fuente de excitación viene determinado en parte la magnitud del el flujo de gas portador y del flujo de gas protector. Individualmente el flujo de gas portador influencia determinantemente en la efeciencia de nebulización. Ambos factores tiene influencia en la transferencia de la energía del plasma al canal central en donde se localiza la muestra, particularmente el flujo de gas portador¹⁵. Por otra parte el flujo de gas protector modifica la eficiencia de la transferencia de la energía hacia el canal central, este efecto es similar al producido por cambios de la frecuencia del generador^{18,56}.

Los resultados obtenidos indican que para el caso de la línea atómica de V los parámetros operacionales estudiados no poseen influencia significativa en el efecto depresor del ácido nítrico, aunque los factores seleccionados modifican sensiblemente las condiciones del plasma (en términos de la temperatura de excitación y de la densidad electrónica). Esto nos permite concluir que la depresión observada no se presenta al nivel del plasma, es decir no puede atribuirse a cambios en las condiciones de excitación del mismo ocasionadas por la presencia de los ácidos.

SECCION IV.

La presente sección tiene por objetivo la estudiar los posibles cambios en la generación, transporte y composición química aerosol que se introduce al plasma que se pueden producir como consecuencia de los cambios en la concentración de los ácidos clorhídrico, nítrico y sulfúrico. La presentación y discusión de los resultados será realizada en dos sub-secciones, una correspondiente a los estudios efectuados en la generación y transporte del aerosol y otra correspondiente a la alteración de la composición química.

1. Generación Y Transporte Del Aerosol.

1.1. Alteración de las Características Física del Nebulizado

Con el objeto de evaluar si la presencia de los ácidos en el intervalo estudiado altera sensiblemente las características físicas del nebulizado se calculó el diámetro promedio de las gotas del nebulizado primario (producido por el nebulizador Meinhard) empleando la expresión de Nukiyama-Tanasawa, ecuación 17. Este cálculo se realizó en el intervalo de concentraciones estudiado, de 0 a 2 Molar en ácido.

En las Tablas 22, 23 y 24 se presentan los valores de densidad, viscosidad y tensión superficial empleados para el cálculo del diámetro promedio⁵⁷. En la figura 48 se presenta un esquema en donde se muestran las dimensiones de la boquilla de nebulizador Meinhard utilizado, ~~Estos~~ estos datos son empleados en el calculo del área transversal de flujo tanto del gas como del líquido necesarios para evaluar la velocidad lineal de ambos fluidos.

Tabla 22. Densidad, viscosidad y tensión superficial para diferentes soluciones de HCl.

[HCl] M	Densidad (g/ml)	Viscosidad c.p.	Tensión superficial dinas/cm.
0.137	1.0025	1.008706	72.63967
0.275	1.0049	1.015137	72.60780
0.414	1.0074	1.021690	72.57594
0.553	1.0098	1.029270	72.54407
0.693	1.0123	1.036773	72.51221
0.834	1.0148	1.043390	72.48034
0.975	1.0172	1.050939	72.44848
1.117	1.0197	1.058616	72.41661
1.260	1.0222	1.067338	72.38475
1.404	1.0246	1.074963	72.35288
1.548	1.0271	1.082717	72.32102
1.692	1.0296	1.091524	72.28915
1.838	1.0321	1.099223	72.25729
1.984	1.0345	1.108087	72.22542
2.131	1.0370	1.116981	72.19356
2.278	1.0395	1.1259050	72.16196

Tabla 23. Densidad, viscosidad y tensión superficial para diferentes soluciones de HNO_3 .

[HNO_3] M	Densidad g/ml	Viscosidad c.p.	Tensión superficial dinas/cm.
0.080	1.0027	1.0039027	72.55576
0.160	1.0054	1.0047037	72.50019
0.240	1.0082	1.0064000	72.44463
0.321	1.0109	1.0070818	72.38906
0.402	1.0137	1.0088643	72.33350
0.484	1.0164	1.0095270	72.27793
0.566	1.0192	1.0123130	72.22237
0.649	1.0220	1.0140788	72.16680
0.732	1.0248	1.0158390	72.11124
0.816	1.0276	1.0174944	72.05567
0.900	1.0304	1.0203712	72.00011
0.984	1.0332	1.0221174	71.94454
1.069	1.0360	1.0248922	71.88898
1.154	1.0389	1.0266300	71.83341
1.240	1.0417	1.0295010	71.77785
1.327	1.0446	1.0322730	71.72228
1.414	1.0475	1.0351440	71.66672
1.501	1.0504	1.0380150	71.61115
1.588	1.0533	1.0408860	71.55559
1.676	1.0562	1.0437571	71.50002
1.854	1.0620	1.0506582	71.38889
2.034	1.0679	1.0585380	71.27776
2.216	1.0739	1.0666401	71.16663
2.400	1.0799	1.0747662	71.05550

Tabla 24. Densidad, viscosidad y tensión superficial para diferentes soluciones de H_2SO_4

[H_2SO_4] M	Densidad g/ml	Viscosidad c.p.	Tensión Superficial dinas/cm.
0.051	1.0016	1.010614	71.88956
0.102	1.0049	1.021983	71.93137
0.154	1.0083	1.027458	71.97317
0.206	1.0116	1.035878	72.01497
0.259	1.0150	1.046465	72.05677
0.312	1.0183	1.059032	72.09858
0.365	1.0217	1.071763	72.14038
0.418	1.0250	1.085475	72.18218
0.472	1.0284	1.099360	72.22398
0.526	1.0318	1.112280	72.26579
0.581	1.0352	1.124227	72.30759
0.636	1.0385	1.136119	72.34939
0.691	1.0419	1.148174	72.39119
0.747	1.0453	1.159238	72.43300
0.802	1.0488	1.171510	72.47480
0.859	1.0522	1.182673	72.51660
0.916	1.0556	1.193884	72.55841
0.973	1.0591	1.206315	72.60021
1.030	1.0626	1.217740	72.64201
1.088	1.0661	1.230279	72.68381
1.204	1.0731	1.255527	72.76742
1.323	1.0802	1.282197	72.85102
1.442	1.0874	1.308142	72.93463
1.564	1.0947	1.336629	73.01823
1.687	1.1020	1.366480	73.10184
1.811	1.1094	1.398953	73.18544
1.937	1.1169	1.434100	73.26905
2.065	1.1245	1.470846	73.35265
2.195	1.1321	1.507957	73.43626

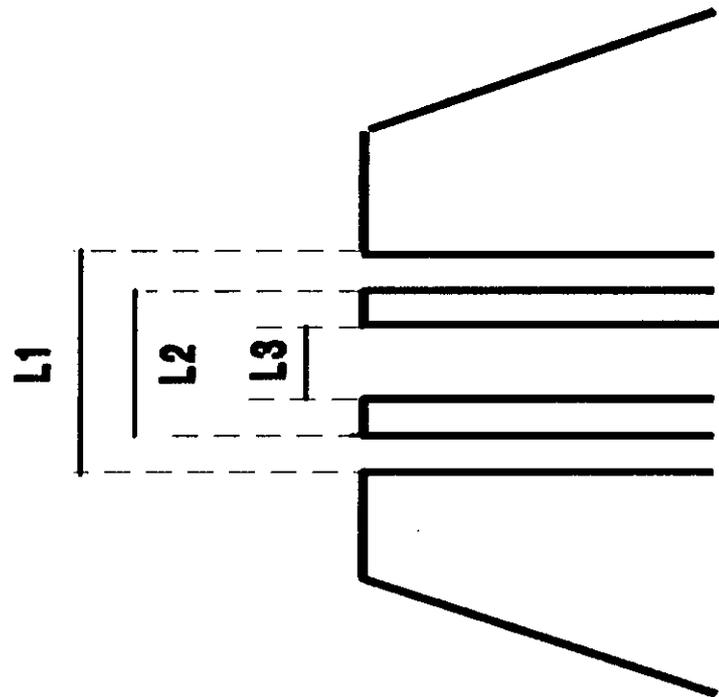


Figura 48. Esquema de la boquilla del nebulizador Meinhard TR-20-C2 utilizado y dimensiones de la aperturas.
L1=0.570 mm, L2=0.535mm, L3=0.355mm.

En la tabla 25 y en la figura 49 se presentan los resultados numéricos y el gráfico de la variación del diámetro promedio de las gotas del aerosol primario en función de la concentración de ácido nítrico, clorhídrico y sulfúrico. Como puede observarse para todos los ácidos se observa un incremento del diámetro promedio de las gotas del aerosol al incrementar la concentración de ácido de la solución nebulizada, presentándose el mayor efecto para el caso del ácido sulfúrico en donde el diámetro para una solución 2 Molar se incrementa 4.447 μm con respecto al diámetro obtenido para el agua. Para el caso del ácido clorhídrico el incremento observado en el diámetro para una solución de igual concentración es de 1.357 μm , el menor efecto se observa para el ácido nítrico en el cual el diámetro promedio se incrementa solamente 0.455 μm .

Los resultados obtenidos en la presente sección indican que existe un incremento en el diámetro de las gotas del nebulizado primario al aumentar la concentración de los ácidos minerales en la solución. La magnitud de este incremento es diferente para los tres ácidos estudiados, obteniéndose el siguiente orden: $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$.

Algunos autores⁵⁸⁻⁶⁰ reportan que un incremento en el tamaño promedio de las gotas del aerosol primario produce, en la mayoría de los casos, una reducción en el transporte de la masa del analito, disminuyendo así la masa total de analito que llega al plasma (W_{tot}) y por lo tanto una disminución de la sensibilidad. Por otra parte el diámetro promedio de las gotas que llegan al atomizador (aerosol terciario) se incrementan, produciéndose luego de la desolvatación partículas sólidas grandes del analito, las cuales se vaporizan lentamente debido a la reducción de la relación área superficial/masa con respecto a las partículas mas pequeñas^{19,61}.

Los resultados obtenidos indican que en la presencia de ácido clorhídrico, nítrico y sulfúrico en la solución del analito debe producir una disminución de la intensidad de la señal de emisión, particularmente en el intervalo de concentración estudiado se deberá obtener el siguiente orden de efecto interferente: $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$

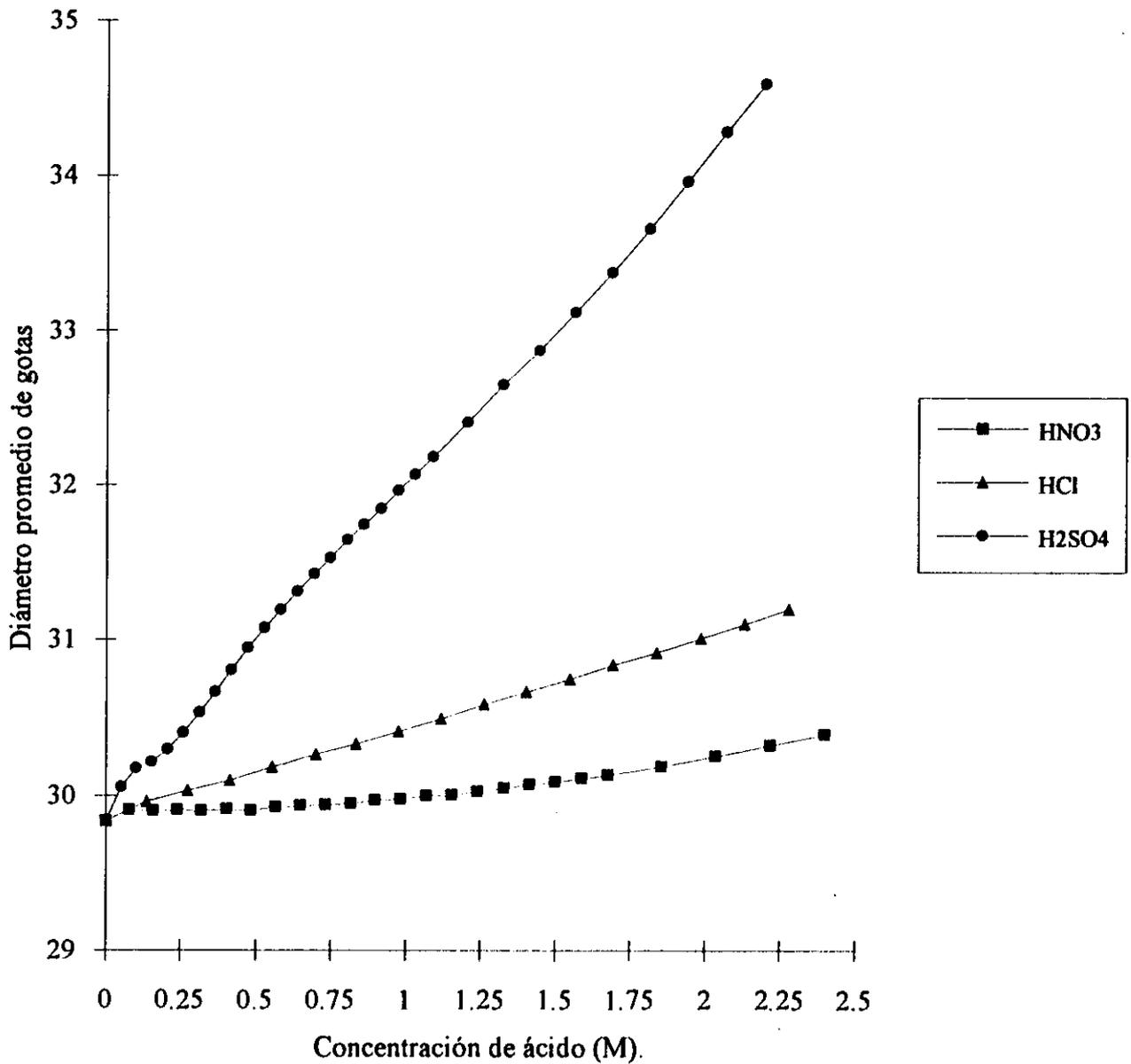


Figura 49. Variación del diámetro promedio (μm) del nebulizado primario en función de la concentración de ácido. Calculado según la ecuación de Nukiyama-Tanasawa.

Los resultados encontrados en esta sección pueden ser empleados para explicar algunas observaciones en los estudios de la interferencia de los ácidos minerales en la señal de emisión de las diferentes líneas de V, particularmente cuando se opera el plasma bajo condiciones que permiten obtener los mayores valores de temperatura de excitación y densidad electrónica.

- En estas condiciones instrumentales de operación se obtiene una mayor depresión en la señal del analito en presencia del H_2SO_4 comparada con las obtenidas en los casos del HCl y HNO_3 , lo cual podemos atribuir parcialmente, al mayor diámetro de las gotas del aerosol primario cuando el H_2SO_4 está presente en las soluciones que se introducen al plasma, hecho éste que está directamente relacionado con la disminución de la sensibilidad.
- Si consideramos que la depresión observada en estas condiciones instrumentales de operación es atribuida, en principio, a cambios en las características del nebulizado primario ocasionados por el incremento de la concentración ácida, esto puede explicar el hecho de la independencia encontrada en la magnitud de esta interferencia con la energía de excitación y el tipo de línea de emisión.
- La magnitud de la interferencia ocasionada por el ácido nítrico no es significativamente diferente a la obtenida en el caso del ácido clorhídrico. ~~Lo que indica que la alteración en diámetro del aerosol primario ocasionada por estos ácidos no es significativamente diferente en intervalo de concentraciones estudiado.~~ *esto*

Tabla 25. Diámetros promedio del aerosol primario calculado según la ecuación de Tanasawa-Nukiyama, para diferentes concentraciones de HNO₃, HCl y H₂SO₄.

[HNO ₃] M	Diámetro promedio (μm)	[HCl] M	Diámetro promedio (μm)	[H ₂ SO ₄] M	Diámetro promedio (μm)
0	29.837	0	29.837	0	29.837
0.078	29.906	0.137	29.963	0.051	30.055
0.160	29.902	0.275	30.031	0.102	30.173
0.240	29.909	0.414	30.099	0.154	30.216
0.321	29.903	0.553	30.261	0.206	30.296
0.402	29.911	0.693	30.329	0.259	30.401
0.484	29.905	0.834	30.410	0.312	30.532
0.566	29.926	0.975	30.490	0.365	30.662
0.649	29.934	1.117	30.584	0.418	30.805
0.732	29.941	1.260	30.663	0.472	30.947
0.816	29.948	1.403	30.744	0.526	31.076
0.890	29.969	1.548	30.837	0.581	31.192
0.984	29.977	1.692	30.916	0.636	31.308
1.069	29.998	1.838	30.916	0.691	31.423
1.154	30.004	1.984	31.095	0.746	31.526
1.240	30.026	2.131	31.102	0.803	31.642
1.326	30.046	2.278	31.194	0.859	31.744
1.413	30.067			0.916	31.846
1.500	30.088			0.973	31.961
1.588	30.109			1.030	32.064
1.676	30.130			1.088	32.178
1.854	30.186			1.204	32.405
2.034	30.254			1.323	32.644
2.216	30.323			1.443	32.871
2.400	30.392			1.564	33.119
				1.687	33.379
				1.811	33.661
				1.935	33.964
				2.065	34.277
				2.195	34.589

1.2. Velocidad de Aspiración:

Para evaluar si los cambios producidos por efecto del ácido en las propiedades físicas de la solución que se introduce al plasma altera sensiblemente el flujo de aspiración de la misma, se midió la velocidad de aspiración de diferentes soluciones de ácido clorhídrico, nítrico y sulfúrico en el intervalo de 0 a 2 molar. Estas medidas se realizaron empleando el nebulizador Meinhard TR-20-02, operado a un flujo de argón de 0.75 l min^{-1} y de 1.00 l min^{-1} .

En la tabla 26 y 27 se presentan los resultados obtenidos para la velocidades de aspiración de las diferentes soluciones ácidas medidas a los dos flujos de argón estudiados. Los resultados presentados son valores promedio de tres mediciones de volumen de solución aspirada durante un lapso de cinco minutos acompañados de su desviación media. En la figura 50 se muestra la variación de la velocidad de aspiración obtenida para los tres ácidos en el intervalo de concentraciones estudiado para un flujo de gas transporte de muestra de 0.75 l min^{-1} . Para el caso del ácido sulfúrico se obtiene una disminución significativa de la velocidad de aspiración a partir de una concentración 0.4 M. Tomando en cuenta la variabilidad de las mediciones, la disminución de la velocidad de aspiración observada para el HCl no es significativa, mientras que para el HNO_3 lo es a partir de una concentración de 1.8 M.

Tabla 26. Velocidades de aspiración promedio de soluciones de HCl, HNO_3 y H_2SO_4 . Obtenidas con un nebulizador Meinhard TR-20-02, flujo de argón 0.75 l min^{-1} .

Concentración de ácido (M)	HCl ml min^{-1}	HNO_3 ml min^{-1}	H_2SO_4 ml min^{-1}
0	0.58 ± 0.01	0.58 ± 0.01	0.58 ± 0.01
0.25	0.58 ± 0.01	0.58 ± 0.01	0.58 ± 0.01
0.50	0.58 ± 0.01	0.58 ± 0.01	0.57 ± 0.01
1.00	0.58 ± 0.01	0.58 ± 0.01	0.56 ± 0.01
1.50	0.58 ± 0.01	0.57 ± 0.01	0.54 ± 0.01
2.00	0.57 ± 0.01	0.56 ± 0.01	0.50 ± 0.01

Tabla 27. Velocidades de aspiración promedio de soluciones de HCl, HNO₃ y H₂SO₄. Obtenidas con un nebulizador Meinhard TR-20-02, flujo de argón 1.00 l min⁻¹.

Concentración de ácido (M)	HCl ml min ⁻¹	HNO ₃ ml min ⁻¹	H ₂ SO ₄ ml min ⁻¹
0	0.68 ± 0.01	0.68 ± 0.01	0.68 ± 0.01
0.25	0.68 ± 0.01	0.68 ± 0.01	0.68 ± 0.01
0.50	0.68 ± 0.01	0.68 ± 0.01	0.68 ± 0.01
1.00	0.68 ± 0.01	0.68 ± 0.01	0.66 ± 0.01
1.50	0.68 ± 0.01	0.68 ± 0.01	0.65 ± 0.01
2.00	0.68 ± 0.01	0.68 ± 0.01	0.64 ± 0.01

En la figura 51 se muestra la variación de la velocidad de aspiración obtenida para los tres ácidos en el intervalo de concentraciones estudiado para un flujo de gas de transporte de muestra de 1.00 l min⁻¹. Se observa que no ocurren cambios apreciables en la velocidad de aspiración de la solución en el intervalo de 0 a 2 M para el ácido clorhídrico y nítrico. Para el caso del sulfúrico se observa una disminución de la velocidad de aspiración de aproximadamente 0.04 ml/min. para una solución 2 Molar comparada con la obtenida para el agua.

Los resultados obtenidos en esta sección, indica que dentro del intervalo de concentración estudiado la presencia de HNO₃ y el HCl no produce cambios apreciables en la velocidad de aspiración de la solución al plasma. En el caso del H₂SO₄, se observa una disminución significativa de la velocidad de aspiración a medida que se incrementa su concentración. Este hecho puede, en principio, ser utilizado para explicar parcialmente la disminución de sensibilidad en la señal de emisión de los analitos estudiados observada por la presencia de este ácido.

Se observa que la disminución de la velocidad de aspiración con el incremento concentración de ácido son menores a medida que el flujo de gas portador de muestra se incrementa, ^Eeste fenómeno ha sido reportado previamente, así como el uso de flujo forzado mediante el uso de bombas peristálticas para mantener constante el flujo de alimentación de

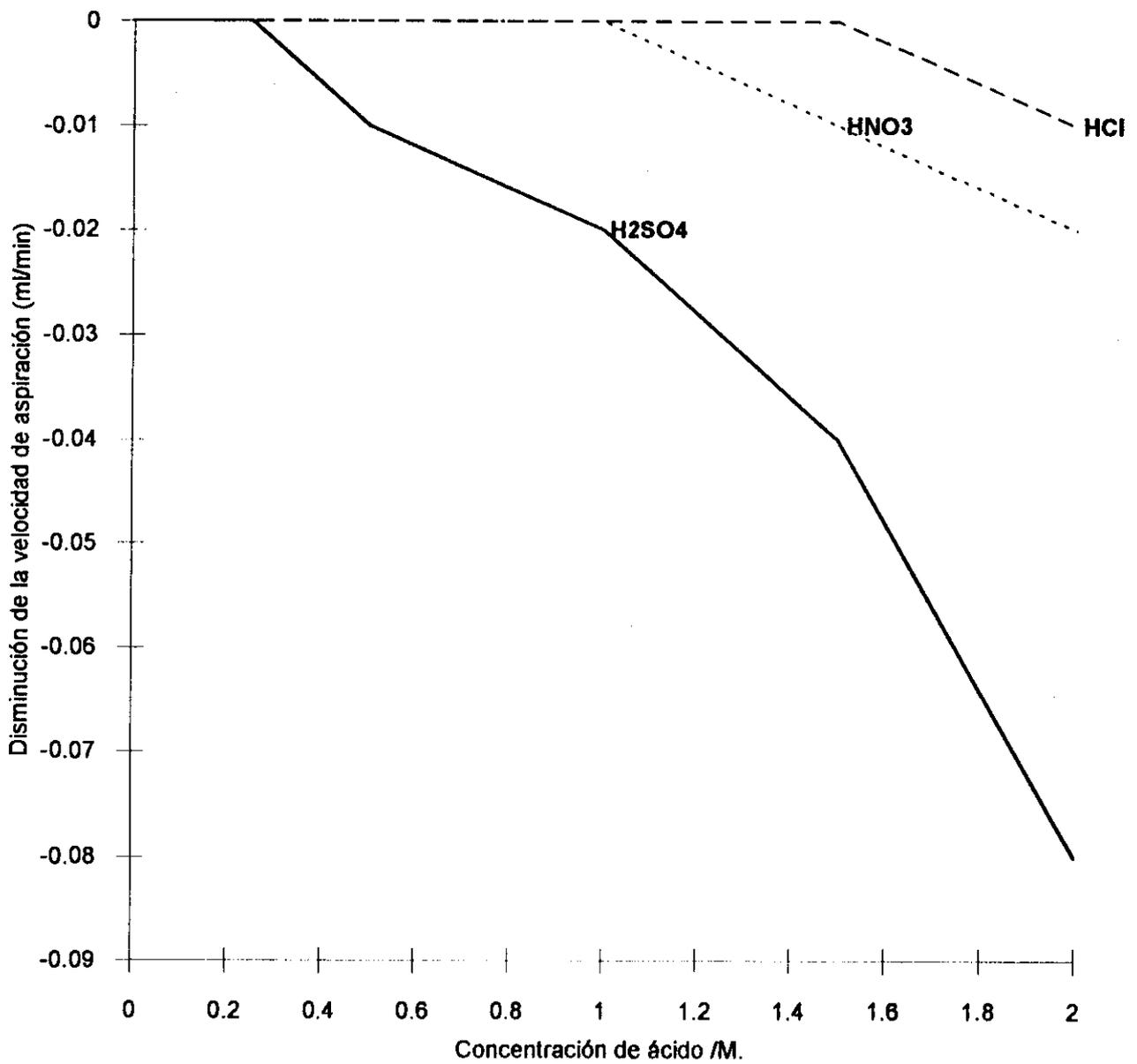


Figura 50. Disminución de la velocidad de aspiración de la solución en función de la concentración de ácido. Nebulizador Meinhard TR-20-02. flujo de argón 0.75 l/min.

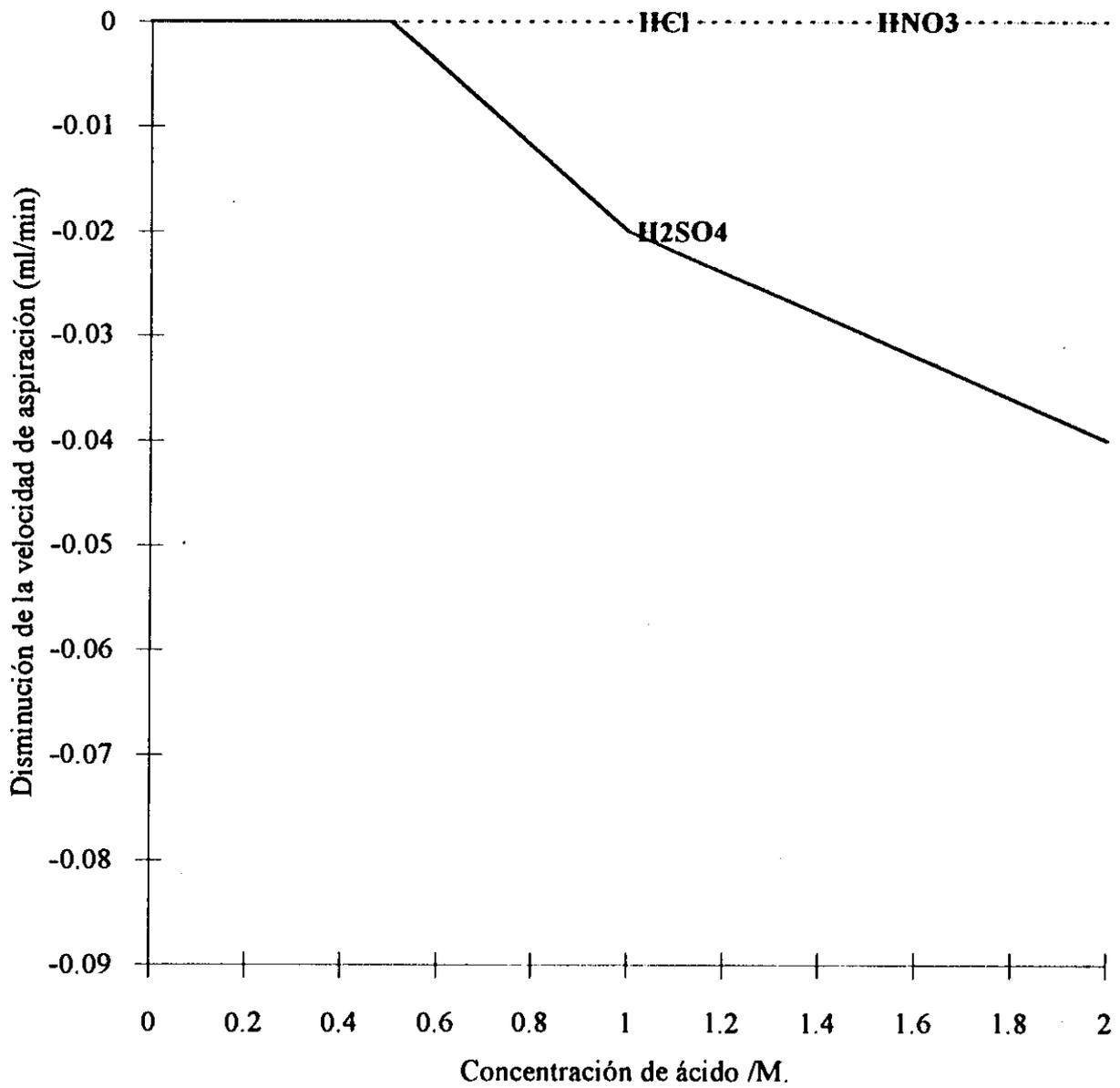


Figura 51. Disminución de la velocidad de aspiración de la solución en función de la concentración de ácido. Nebulizador Meinhard TR-20-02, flujo de argón 1.00 l/min.

solución al plasma independientemente de las características físicas de solución que se nebuliza y corregir parcialmente efectos de matriz⁶²⁻⁶⁴.

En el caso de la interferencia causada por los ácidos minerales podemos observar, que si bien es cierto un incremento del flujo de gas portador compensa las diferencias de velocidad de aspiración de soluciones de diferente concentración de ácido, lo que permitiría corregir la interferencia física, es necesario tomar en cuenta que es precisamente a flujos elevados del gas portador que la interferencia al nivel del plasma se magnifica.

Los resultados obtenidos en los estudios de la eficiencia de nebulización y transporte nos indican que existen cambios en el tamaño de las gotas del nebulizado primario y en la velocidad de aspiración de la solución que se nebuliza, a medida que se aumenta la concentración de ácido (particularmente en el caso del ácido sulfúrico) que pueden en principio disminuir la sensibilidad de la señal de emisión de los elementos que se miden en el plasma. Estos cambios en la nebulización y el transporte son independientes de la naturaleza de la línea, del elemento que se mide así como del flujo de gas protector y por lo tanto no pueden ser empleados como única explicación de la interferencia observada por la presencia de los ácidos estudiados.

2. Alteraciones En La Composición Química Del Nebulizado.

Algunos autores han sugerido la modificación de la concentración del analito en el nebulizado como consecuencia de cambios de la concentración de la matriz ácida que acompaña al analito⁴¹ de forma similar como ha sido reportado en el caso de matrices formadas por mezclas de iones de metales alcalinos y alcalino-térreos⁶⁴. Para evaluar los posibles cambios en la concentración del analito en el aerosol con respecto a su concentración en la solución como consecuencia de la variación de la concentración matriz ácida, se diseñó una experiencia en donde se evalúa la concentración del analito en el aerosol que llega al plasma en función de la concentración de ácido nítrico, clorhídrico y sulfúrico en la solución aspirada por el nebulizador.

En la figura 52 se muestra el dispositivo diseñado para atrapar el aerosol terciario, aerosol que llega al plasma. Este sistema fue ensamblado empleando el nebulizador y la cámara de nebulización utilizado en el equipo JY-24 de 40 MHz. El aerosol que deja la cámara de sedimentación se hace pasar por un tubo refrigerante en forma de "U" el cuál está colocado

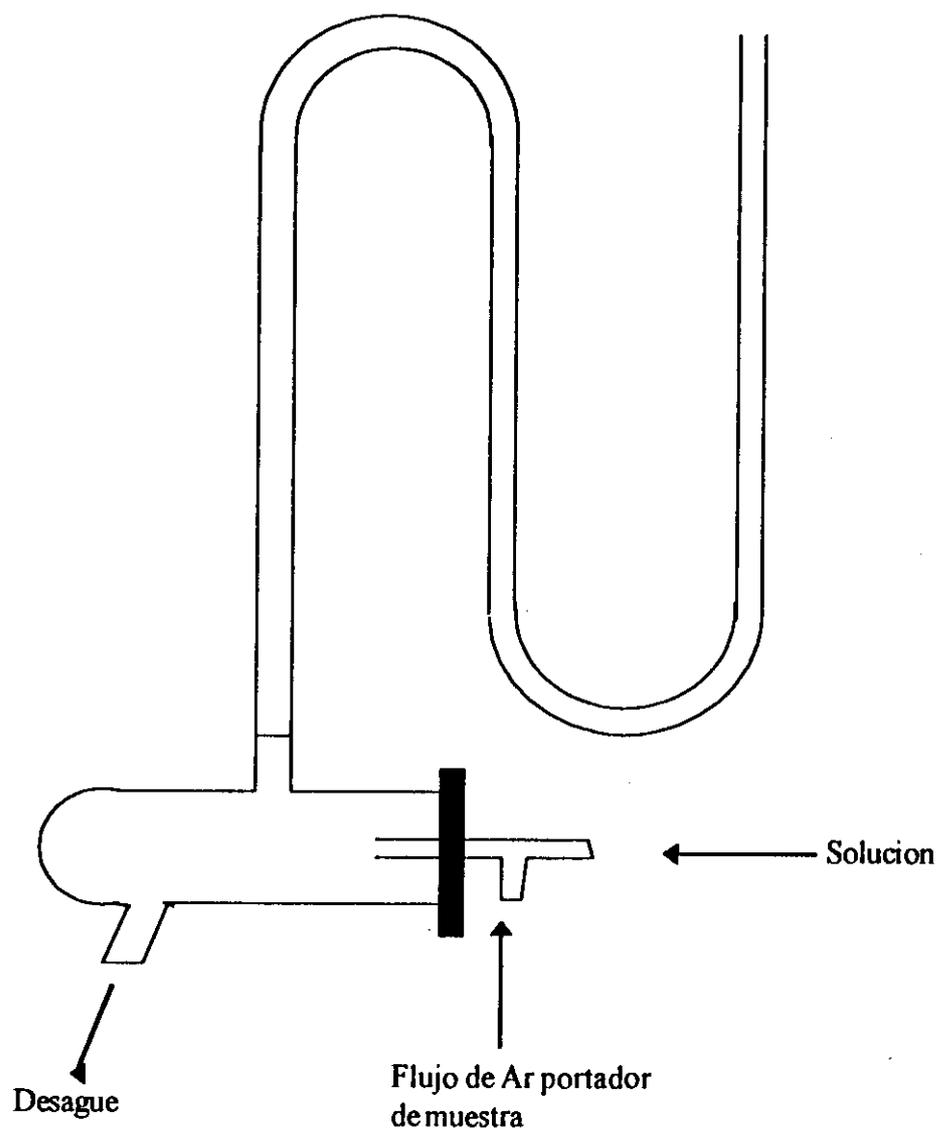


Figura 52. Diagrama esquemático del sistema empleado para atrapar el nebulizado terciario

dentro de un vaso térmico que contiene una mezcla frigorífica de hielo y cloruro de sodio, para garantizar que el aerosol sea atrapado. Las diferentes soluciones que se desean estudiar son aspirada por el nebulizado por un tiempo fijo y el nebulizado atrapado se trasvasa cuantitativamente a balones volumétricos, para luego ser medidas. El flujo de argón portador de la muestra se controla y se mide empleando los mismos de flujo empleados en el equipo de plasma de 40 y 64 MHz, de forma de garantizar la estabilidad y reproducibilidad de los mismos.

La concentración del analito de las diferentes soluciones que contienen el nebulizado atrapado son determinadas empleando espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito. Este estudio se llevó a cabo empleando soluciones de Cu preparadas en presencia de concentraciones de ácido dentro de un intervalo de concentración de 0 a 2 molar. En la tabla 28 se presentan los resultados obtenidos para los tres ácidos estudiados. Los valores de concentración reportados son promedios de tres réplicas reportados con su desviación media.

Tabla 28. Concentración de cobre en el nebulizado terciario para diferentes concentraciones de HNO₃, HCl y H₂SO₄.

Concentración de ácido M.	Concentración de Cu (µg/l)		
	HNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄
0	110 ± 3	109 ± 4	108 ± 6
0.5	112 ± 5	110 ± 4	111 ± 5
1.0	113 ± 3	109 ± 5	110 ± 7
1.5	110 ± 4	110 ± 3	105 ± 6
2.0	107 ± 5	108 ± 3	108 ± 6

Los resultados obtenidos demuestran que dentro del intervalo estudiado, la concentración del analito en el aerosol terciario no se modifica como consecuencia de cambios en la concentración de ácido en la solución que se aspira, en el intervalo de concentración estudiado.

CONCLUSIONES

La discusión e interpretación de los resultados experimentales del estudio de la interferencia ácida sobre la señal de analitos en la espectroscopia de emisión con plasma por acoplamiento inductivo, ha permitido llegar a las siguientes conclusiones:

- Las señales de emisión de los analitos disminuyeⁿ al incrementarse la concentración de los ácidos estudiados. La depresión más importante ocurre en el intervalo de 0 a 1 M. A Concentraciones mayores de ácido y hasta el máximo estudiado de 2 M, la señal de emisión continúa disminuyendo pero ésta ocurre con una menor pendiente.
- La magnitud de esta depresión depende de la naturaleza de la línea considerada, atómica o iónica. Se encuentra que la depresión es significativamente mayor para las líneas iónicas que para las líneas atómicas.
- El efecto interferente de los ácidos en las señales de emisión de las líneas iónicas es fuertemente dependiente de las condiciones instrumentales de operación, pudiendo estar asociada a la disminución en la temperatura de excitación y la densidad electrónica producto de la modificación de éstas condiciones.
- En el caso de las líneas iónicas y para los diferentes generadores estudiados, se encuentra que para el conjunto de condiciones instrumentales de operación para las cuales se obtienen los mayores valores de densidad electrónica y temperatura de excitación, la magnitud de la interferencia ácida alcanza un valor máximo de un 5 %, para una concentración de ácido de 2 M. Esta depresión es independiente de la energía de excitación de la línea del analito considerado. Por otra parte, cuando se opera el plasma bajo condiciones tales que se produce una descarga con los menores valores de la temperatura de excitación y densidad electrónica, la interferencia ácida se incrementa notablemente y su magnitud es significativamente dependiente de la energía.

- En el caso de la señal de emisión de las líneas atómicas de baja energía de excitación, menor de 5 eV, se obtiene que el efecto interferente de los ácidos se puede considerar independiente de las condiciones de operación del plasma. Esta interferencia está asociada con los cambios en la eficiencia de la producción y en el transporte del aerosol de la muestra, cambios éstos producidos por la modificación de las propiedades físicas de las soluciones a diferentes concentraciones del ácido.
- En el caso de las líneas atómicas de alta energía, se obtiene una mayor depresión comparada con la obtenida para las líneas atómicas de baja energía. Esta interferencia se incrementa al aumentar la energía de excitación de la línea considerada. Este comportamiento es similar al encontrado para las líneas iónicas.
- Los parámetros instrumentales de operación del plasma que poseen un efecto estadísticamente significativo en la magnitud de la interferencia ácida son: el flujo de gas portador de la muestra y el flujo del gas protector. Ambos flujos determinan, en parte, el tiempo de residencia del analito dentro de la fuente de emisión y por consiguiente poseen una marcada influencia en el proceso de transferencia de energía entre las partículas del aerosol de la muestra y el plasma. Adicionalmente, el flujo de gas protector posee una marcada influencia en la eficiencia de este proceso de transferencia de energía.
- Se encuentra que para el conjunto de condiciones de operación que producen un mayor tiempo de residencia del analito, esto es: los menores flujos de gas portador y gas protector, la temperatura de excitación y la densidad electrónica de la descarga no se alteran sensiblemente por la introducción de soluciones de los ácidos HNO_3 , HCl y H_2SO_4 .
- Por el contrario cuando el flujo de gas portador y/o el flujo de gas protector son elevados, produciéndose una disminución apreciable del tiempo de residencia del analito, se encuentra que la densidad electrónica disminuye al incrementarse la concentración de ácido no ocurriendo igual con la temperatura de excitación la cual permanece constante.
- La interferencia ácida sobre la señal de emisión puede ser debida a la disminución observada en la densidad electrónica y se encuentra que es fuertemente dependiente de la energía de las líneas involucradas, por estas razones se propone una explicación a partir de modelos propuestos para la descripción de los mecanismos de excitación en el plasma de argón inductivamente acoplado:

- i. Las líneas atómicas cuyas energías de excitación son menores de 5 eV se originan predominantemente por efecto de la alta temperatura del plasma, mecanismo térmico. Se obtiene que la introducción de soluciones ácidas al plasma no modifica la temperatura de excitación de la descarga, haciendo esto que la intensidad de emisión de estas líneas no sean afectadas por la presencia del interferente.
- ii. El mecanismo predominante para las líneas iónicas y las atómicas de alta energía es el de transferencia de carga entre los átomos neutros del analito y los electrones. Así una disminución de la densidad electrónica del plasma produciría una depresión de la señal de emisión de este tipo de línea, como la observada.
- Las alteraciones que suceden en el proceso de nebulización del analito como producto de los cambios de la concentración de ácido en la solución, son determinados por las propiedades físicas del ácido. Se encuentra que en el caso del ácido sulfúrico se producen los cambios mas notables en el proceso de nebulización, lo que conduce a obtener una mayor depresión cuando este ácido está presente. Sin embargo estas alteraciones no explican por si solas muchos de los aspectos de la interferencia ácida observada.
 - Se encuentra que la interferencia ácida tiene características similares en los tres generadores estudiados: 27, 40 y 64 MHz, lo que parece indicar que la frecuencia del generador no posee influencia en la magnitud de la interferencia ácida.

BIBLIOGRAFIA

1. Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy. P.W.J.M. Bumans Ed. John Wiley and Sons New York 1987.
2. Les Aplications Analytiques des Plasmas HF. C. Trassy et JM. Mermet. Techniques & Lavoisier. Paris 1984.
3. Miguel Murillo, Etude et modifications du transfert d'energie dans les plasmas induit par haute frequence. Univesitité Claude Bernard, Tésis Doctoral, Lyon 1987.
4. Mhamad Anward Batal, Contribution au diagnostic spectroscopique d'un plasma d'argon induit par haute frequence . Université Claude Bernard. Tésis Doctoral. Lyon 1980.
5. A. Goldwasser and JM. Mermet Spectrochimica Acta, **41B**, 725 (1986).
6. H.R. Griem, Plasma Spectroscopy, McGraw-Hill, New York (1964).
7. P.W.J.M. Boumans, Theory of Spectrochemical Excitation, Hilger and Watts London (1966).
8. C. Park, J.Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **22**, 113(1979)
9. Raijmakers, P.W.J.M. Boumanns, B. Van der Sijde y D.C. Schram, Spectrochimica Acta, **38B**, 397 (1983).
10. JM. Mermet y J. Robin. J. Quant. Spectrosc. Radiat Transfer, **17**, 237 (1977).
11. H.R. Griem, Spectral line broadening in plasmas. New York 1974.
12. Videll, J. Cooper y W. Smith, Astrophys. J. Suppl. Series # 214, **24**, 37 (1973).
13. B.L. Caughlin y M.W. Blades Spectrochim. Acta **39B** , **12**, 1583-1602 (1984).
14. Raijmakers, I.J.L., P.W.J.M. Boumanns, B. Van Der Sijde y D.C. Scharm, Spectrochim. Acta, **38B**, 397 (1983).
15. J.M. Mermet Analytica Chimica Acta, **250**, 85(1991).
16. P.W.J.M. Boumans, ICP Inf. Newsl., **4**, 89 (1978).
17. T. Edmonds y G. Horlick, Appl. Spectrosc., **31**, 383 (1977).
18. M. Murillo y J.M. Mermet, Spectrochimica Acta, **42B**, 1151 (1987).
19. Barry L. Sharp. J. Anal. At. Spectrom. **3**, 613 (1988).
20. R.F. Browner, A.W. Boorn and D.D. Smith, Anal. Chem. **54**, 1411 (1982).
21. J.F. Alder, R.M. Bombelka y G.F. Kirbringt, Spectrochimica Acta, **35B**, 163, 1980.
22. Boorn y R.F. Browner, Analitical Chemistry, **54**, 1402, 1982.
23. Boumans y M.C. Lux-Steiner, Spectrochimica Acta **37B**, 97, 1982.
24. Nukiyama S. y Tanasawa R., Experiments on the Atomization of liquids in an Air Stream, (E. Hope Transl.) Defense Research Board, Departament of National Defense, Ottawa, Canada (1950).
25. M.D. Bitron , Ind. Eng. Chem. **47**, 23 (1973) Gusstavsson A., Analitical Chemistry **56**, 815 (1984).

26. George Box, William Hunter y J. Stuart Hunter, *Statistics for experimenters*, John Wiley & Sons New York 1978.
27. Grieffield S., Jones I. y Berry C., *Analyst*, **89**, 89 (1964).
28. Fassel V. Y Knisley R. *Anal. Chem.*, **46**, pp 1155A (1974).
29. Blades M. y Horlick G. *Spectromchimica Acta* **36B**, pp.881 (1986).
30. Maessen F., Balke J. y de Boer F. *Spectromchimica Acta*, **37B**, pp 517 (1986).
31. Lee J. Sedcole J.R., Pritchard M. *Spectromchimica Acta*. **41B**, pp 217 (1987).
32. Greenfield S., Mc Geachim H. y Smith P. *Analitycal Chimica Acta*. **84**, pp 67 (1976).
33. Dahlquist R.L. y Knoll J.W., *Applied Spectroscopy*, **32**, 1 (1978).
34. H. Kawaguchi, T. Ito, K. Ota y H. Mizuike, *Spectrochimica Acta*, **35B**, 199 (1980).
35. Shen Xi-en y Chen Qi-lan, *Spectrochimica Acta*, **38B**, 1, 115 (1983).
36. F.J. Maessen, J. Balke y J. De Boer, *Spectrochimica Acta*, **37B**, 6, 517 (1982).
37. J. Farino, J. Miller, D. Smith y R. Browner, *Analitycal Chemistry*, **59**, 18 (1987).
38. Chudinov E.G., Ostroukhova I.I. y Varvanina G.V., *Frezenius Z. Analitycal Chemistry*, **335**, 25 (1989).
39. E. Yoshimura, H. Suzuki, S. Yamazaki y S. Toda, *The Analyst*, **167**, 115, (1990).
40. N. Carrión, A. Fernández, E. Eljuri, M. Murillo y M. Franceschetto. *Atomic Spectroscopy*, **12**, 5 (1991).
41. Marichy M., Mermet M. y Mermet J.M. *Spectrochimica Acta*, **45B**, 11, 1195 (1990).
42. N.R. McQuaker, P.D. Klucker y G.N. Chang, *Analitycal Chemistry*. **51**, 888 (1979).
43. M. Thomson, M.H. Ramsey y B.J. Coles, *Analyst*, **107**, 1286 (1982).
44. E.D. Salin y G. Horlick, *Analitycal Chemistry*, **52**, 1578 (1980).
45. G.J. Schimdt y W. Slavin, *Analitycal Chemistry*, **56**, 1227 (1983).
46. S.A. Myers y D. Tracy, *Spectrochimica Acta*, **38B**, 1227 (1983).
47. R. I. Botto, *Spectrochimica Acta*, **40B**, 1, 397 (1985).
48. JM. Mermet y C. Trassy, *Applied Spectroscopy* **3**, 237 (1977).
49. JM. Mermet, M. Carré, A. Fernández y M. Murillo. *Spectrochimica Acta*, **46B**, 6/7, 941 (1991).
50. J. Jarosz, J.M. Mermet y J. Robin. *Spectrochimica Acta*, **33B**, 55 (1978).
51. C.H. Corliss y W.R. Bozman, *Experimental Transition Probabilities for Spectral lines of Seventy Elements*, National Bureau of Standard Monograph 53 (1962).
52. H.R. Griem, A.C. Kolb y K.Y. Shen, *J. Astrophys*, **135**, 272 (1962).
53. R.A. Hill, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **4**, 857 (1964), R.A. Hill, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **7**, 401 (1967).
54. *Tables of spectral lines*. A.Z. Zaidel', V.K. Prokof'ev, S.M. Raiskii, V.A. Slavnyi y E.Ya. Shreider. Plenum Data Corp. New York 1970.

55. B.L. Caughling y M.W. Blades *Spectrochimica Acta*, **40B**, 10, 1539-1554 (1985).
56. B. Capelle, JM. Mermet y J. Robin, *Applied Spectroscopy*, **35**, 102 (1982).
57. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Robert C. Weast Editor, 60 th edición. CRC Press, Inc. (1979).
58. D. Smith y R.F. Browner, *Analytical Chemistry*, **56**, 2702 (1984).
59. J. Spar y J.B. Dawson, *Applied Optics*, **7**, 1351 (1968).
60. R.F. Browner, A.N. Boor y D.D. Smith, *Analytical Chemistry*, **54**, 1411 (1982).
61. A. Canals, J. Wagner y R.F. Browner, *Spectrochimica Acta*, **43B**, 9, 1321 (1988).
62. P.W.J.M. Boumans, *Frezenius Z. Analytical Chemistry* **229**, 337 (1979)
63. J.A.C. Broekaer y F. Leis, *Analytical Chimica Acta* **109**, 73 (1979).
64. G. Ackermann y Munx, *Talanta* **24**, 91 (1976).
65. J.A. Borowiec, A.W. Boorn, J.H. Dillard, M. S. Cresser y R.F. Browner, *Analytical Chemistry*, **52**, 1054, 1980.

