



Universidad de Oviedo

MÁSTER EN CIENCIAS ANALÍTICAS Y BIOANALÍTICAS

Trabajo Fin de Máster

**EVALUACIÓN PRELIMINAR DE UNA METODOLOGÍA
INNOVADORA PARA EL ANÁLISIS CUANTITATIVO
DE MUESTRAS SÓLIDAS EN PLASMAS DE
DESCARGAS LUMINISCENTES (GD)**

Jonatan Fandiño Rodríguez

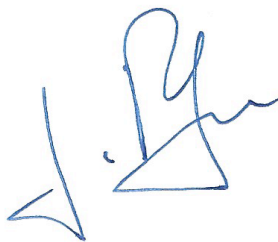
Julio de 2013, Oviedo

JORGE PISONERO CASTRO, Profesor Titular del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo.

CERTIFICA:

Que el presente trabajo titulado **“EVALUACIÓN PRELIMINAR DE UNA METODOLOGÍA INNOVADORA PARA EL ANÁLISIS CUANTITATIVO DE MUESTRAS SÓLIDAS EN PLASMAS DE DESCARGAS LUMINISCENTES (GD)”** ha sido realizado por **Jonatan Fandiño Rodríguez**, en el Departamento de Física y en el Departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Oviedo, bajo su dirección constituyendo el Trabajo Fin de Máster del interesado, cuya presentación autorizamos.

Oviedo, Julio 2013



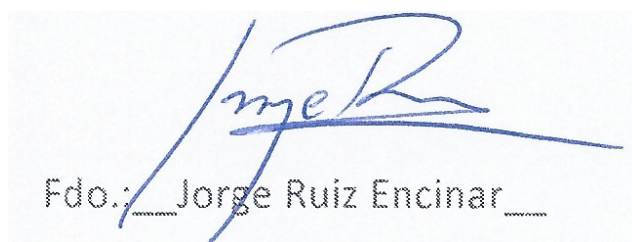
Fdo. Jorge Pisonero Castro

JORGE RUIZ ENCINAR, Profesor Titular del Departamento de Química Física y Analítica de la Facultad de Química de la Universidad de Oviedo.

CERTIFICA:

Que el presente trabajo titulado “**EVALUACIÓN PRELIMINAR DE UNA METODOLOGÍA INNOVADORA PARA EL ANÁLISIS CUANTITATIVO DE MUESTRAS SÓLIDAS EN PLASMAS DE DESCARGAS LUMINISCENTES (GD)**” ha sido realizado por **Jonatan Fandiño Rodríguez**, en el Departamento de Física y Departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Oviedo, bajo su dirección constituyendo el Trabajo Fin de Máster del interesado, cuya presentación autorizamos.

Oviedo, Julio 2013



Fdo.: _____ Jorge Ruiz Encinar _____

Aprovecho estas líneas para plasmar mis agradecimientos.

En primer lugar a mis tutores. Al Dr. Jorge Pisonero Castro por estar conmigo día a día y hacerme ver el lado bueno cuando las cosas no iban bien. Y al Dr. Jorge Ruiz Encinar por estar siempre disponible para mis dudas, por ayudarme en tantos problemas durante el Máster y orientarme en cada decisión tomada.

A la Dr. Nerea Bordel García, por guiarme en este trabajo y acogerme desde el primer día en el grupo.

A la Dr. Cristina González Gago, por estar conmigo día a día, ayudarme en todo y por todas las sugerencias dadas a lo largo de este trabajo.

A Silvia Diez, por regalarme tanto tiempo, ayudarme y animarme cada día.

A mis compañeros del Máster, en especial a Lía y Romy por ayudarme, apoyarme, aguantarme y regalarme su amistad en este año.

A mis personas especiales:

Adán, Llara, Gadía y Olaya, porque sin los momentos a vuestro lado todo esto no merecería la pena.

A ti, Nere, por aguantarme sobre todas las cosas y enseñarme a vivir. Por encaminarme en la vida, por vivir tus mejores momentos a mi lado, por dejarme vivir los míos al tuyo. Porque has pasado por todas mis etapas y sigues ahí, aguantándome después de casi 6 años.

Y a mi madre, Fátima, por dar cada instante de tu vida por mí y demostrarme cada día que soy lo más importante para ti.

A todos ellos,
¡MUCHAS GRACIAS!

Índice

1. Introducción	3
1.1. Descargas luminiscentes como técnica analítica	6
1.1.1. Fundamentos de las descargas luminiscentes	6
1.1.1.1. Procesos de colisión	7
1.1.1.2. Modos de Operación	8
1.1.2. Características analíticas principales	9
1.1.3. Aplicaciones analíticas de la GD	9
1.2. Espectrometría de emisión atómica	10
1.2.1. Espectrometro Czerny-Turner y detector CCD	10
1.3. Espectrometría de masas	12
1.3.1. Analizadores	12
1.3.1.1. Sector magnético y analizador electrostático	12
1.3.1.2. Cuadrupolo	13
1.3.1.3. Tiempo de vuelo (TOF)	14
1.3.1.4. Otros analizadores	14
1.3.2. Detectores	14
1.3.2.1. Copa Faraday	14
1.3.2.2. Multiplicador de electrones secundarios	15
1.3.2.3. Detector de iones en plato de microcanales	15
1.4. Nebulizadores	16
2. Objetivos	19
3. Experimental	21
3.1. Instrumentación utilizada	22
3.1.1. Sistema experimental utilizado en GD-OES	22
3.1.1.1. Cámara de descarga	22
3.1.1.2. Sistema de detección	26
3.1.1.3. Introducción de muestra	28
3.1.2. Equipo ICP: Agilent 8800 Triple-Cuadrupolo	29
3.1.2.1. Introducción de muestra	29
3.1.2.2. Atomizador (ICP)	30
3.1.2.3. Interfase	32
3.1.2.4. Lentes iónicas	32
3.1.2.5. Analizador: triple cuadrupolo	32
3.1.2.6. Detector	33

3.1.3. Otros equipos y material de laboratorio.....	33
3.1.4. Reactivos y disolventes.....	33
3.2. <i>Procedimientos</i>	34
3.2.1. Preparación de las muestras patrón que serán utilizadas posteriormente.....	34
3.2.1.1. Para el uso en ICP-MS.....	34
3.2.1.2. Para el uso en GD-OES.....	35
3.2.2. Equipo ICP-MS.....	36
3.2.2.1. Puesta a punto.....	36
3.2.2.2. Calibrado elementos de interés.....	37
3.2.3. Equipo GD-OES.....	38
3.2.3.1. Optimización de las condiciones de vacío.....	38
3.2.3.1.1. Primera cámara de descarga.....	38
3.2.3.1.2. Segunda cámara de descarga.....	39
3.2.3.2. Optimización de las condiciones de trabajo.....	41
3.2.3.2.1. Optimización de la potencia y flujo de Ar.....	41
3.2.3.2.2. Optimización del flujo de introducción de muestra.....	43
3.2.3.3. Medidas.....	44
3.2.3.3.1. Muestra sin cobre.....	44
3.2.3.3.2. Muestra con cobre.....	47
4. Conclusiones y trabajos futuros.....	51
4.1. <i>Conclusiones</i>	52
4.2. <i>Trabajos futuros</i>	52
5. Bibliografía.....	54

1. Introducción

Tanto la industria como los diferentes campos de investigación están interesados en el desarrollo de nuevos materiales (e.g. materiales con recubrimientos, materiales nano estructurados...). Las propiedades físicas de estos materiales están muy relacionadas con su composición química y su distribución espacial. En este sentido es necesario desarrollar nuevas técnicas analíticas y nuevos modelos que permitan llevar a cabo análisis de materiales con alta sensibilidad, alta resolución espacial...

Existen actualmente dos tipos de técnicas:

- Técnicas que requieren la disolución de la muestra. Como ICP-MS
- Técnicas de análisis directo de sólidos. Como GD-MS, GD-OES, LA-ICP-MS.

Las ventajas de las segundas radican en el hecho de que se evita un alto porcentaje de la preparación de las muestras, evitando posibles fuentes de contaminación.

Sin embargo, una de las mayores desventajas de las técnicas analíticas de análisis directo de sólidos es la necesidad de calibrar el equipo con muestras de composición conocida. La falta de materiales de referencia apropiados para una amplia variedad de muestras de interés, restringe significativamente las aplicaciones cuantitativas de estas técnicas. En este contexto, una innovadora descarga luminiscente (GD), que actúa como fuente de excitación/ionización, se investiga para obtener análisis cuantitativos rápidos y directos de muestras sólidas (sin la necesidad de materiales de calibración externos sólidos). Para ello se pretende nebulizar distintas concentraciones de elementos que se excitaría/ionizaría junto a la muestra sólida en un plasma de descarga luminiscente. De esta manera se haría un calibrado por adiciones estándar eliminando una calibración con muestras conocidas.

En un trabajo futuro se utilizará la dilución isotópica (IDA). El análisis por dilución isotópica es una técnica analítica basada en la medida de relaciones isotópicas de muestras cuya composición isotópica ha sido alterada al añadir una cantidad perfectamente conocida de un elemento o compuesto, previamente

enriquecido también conocido como spike. Es decir, un isótopo cuya abundancia haya sido modificada artificialmente constituye un patrón interno ideal para la medida por espectrometría de masas de un elemento considerado. A continuación se puede ver un ejemplo que explica lo anterior dicho.

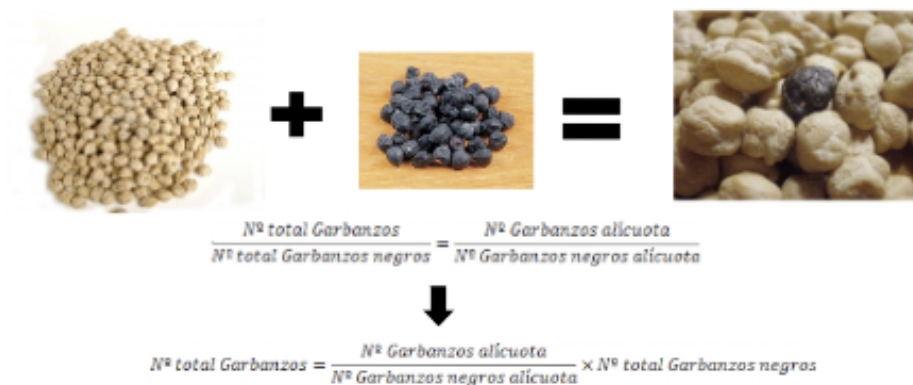


Imagen 1. Ejemplo de IDA

1.1. Descargas luminiscentes como técnica analítica

Los plasmas analíticos de descarga luminiscente están ganando importancia como fuentes de atomización, excitación e ionización debido a la gran capacidad de estos plasmas a baja presión de generar poblaciones excitadas e iónicas directamente de muestras solidas.

1.1.1. Fundamentos de las descargas luminiscentes

La descarga luminiscentes consiste en un plasma creado a baja presión en una cámara en la que se establece una diferencia de potencial entre dos electrodos, el cátodo con un potencial negativo y el ánodo con un potencial positivo. Ambos, están en contacto con un gas inerte de descarga que circula por la cámara, generalmente ese gas es un gas noble puro como el Helio o el Argón. La propia descarga comienza con la aplicación de un alto potencial entre los dos electrodos. El gas se ioniza y forma electrones e iones cargados que se ven acelerados hacia la superficie del cátodo. Cuando los iones positivos acelerados se dirigen hacia la muestra, que es la que actúa normalmente como cátodo, chocan con ella lo que hace que se transfiera energía a la muestra y se provoque el arrancado (“sputtering”) de material de la propia muestra. El arrancado se produce capa a capa lo que hace que se forme un cráter uniforme en la superficie del material. En la cámara de descarga se producen colisiones de átomos, iones y electrones secundarios que se liberan de la muestra por el proceso de “sputtering”. Esto hace que se produzcan excitaciones y nuevas ionizaciones que a su vez generan fotones e iones. Así es como se genera el plasma a baja presión.^[1] En la siguiente figura se puede ver el esquema típico de una GD.

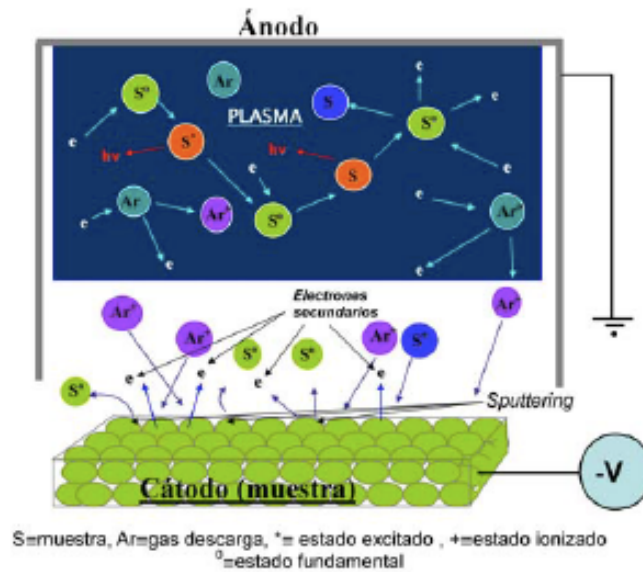
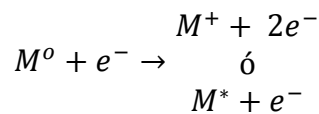


Imagen 2. Esquema de las descargas luminiscentes.

1.1.1.1. Procesos de colisión

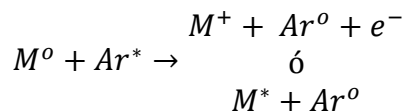
Durante la formación del plasma en la cámara de descarga luminiscente conviven varios tipos de partículas (electrones, iones, átomos neutros, moléculas y fotones). Para comprender adecuadamente que sucede durante la descarga se deben considerar todas las colisiones entre estas partículas pero algunas de ellas son más probables que otras. El material arrancado es excitado/ionizado por colisiones en el plasma, estas colisiones se nombran a continuación^{[2],[3]}:

Ionización/excitación por impacto electrónico:



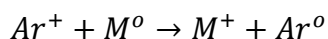
Donde M^0 es el átomo de analito en estado fundamental, M^+ el ión analito y M^* el átomo analito excitado.

Ionización/excitación Penning^[4]:



Donde Ar^o es el átomo de argón en estado fundamental y Ar^* el átomo de argón excitado.

Ionización por transferencia de carga



1.1.1.2. Modos de Operación

Los instrumentos más tradicionales de GD trabajan con fuentes de corriente continua como sistema de alimentación. Trabajar en este modo requiere que la muestra sea un material conductor (o integrado en una matriz conductora). Por otro lado están las descargas de radiofrecuencia (GD-rf) que pueden aplicarse directamente a conductores, semiconductores e incluso aislantes^[5].

Por su parte la GD-rf pulsada ofrece una forma de control adicional del plasma gracias a los parámetros del pulso. Además incluye algunas ventajas frente al modo continuo. Estas ventajas hacen posible la obtención de no solo información elemental, si no también información molecular. También hace que los efectos térmicos en la muestra sean menor por lo que permite analizar muestras inestables térmicamente.

En la siguiente tabla se pueden ver los parámetros experimentales que se pueden optimizar en cada modo de trabajo.

Tabla 1. Parámetros experimentales objeto de optimización.

Radiofrecuencia	Radiofrecuencia pulsada	Corriente continua
Presión del gas	Presión del gas	Presión del gas
Potencia de radiofrecuencia	Potencia de radiofrecuencia	Intensidad de corriente
	Ancho de pulso	Voltaje
	Frecuencia de pulso	

1.1.2. Características analíticas principales

Las interesantes características analíticas de las técnicas basadas en descargas luminiscentes se describen a continuación^[6].

-Tipo de muestra: Estas técnicas admiten principalmente muestras sólidas, tanto conductoras como no conductoras, pero también permite el análisis de líquidos incluso de gases.

-Consumo de gases: Bajo. El flujo de gas utilizado se encuentra por debajo de 1 L/min. Además la utilización del gas es muy flexible pudiendo emplear otros gases o mezclas de los mismos, aunque se utiliza fundamentalmente el Argón.

-Arrancado de la muestra: Es uniforme.

-Análisis multielemental: Prácticamente toda la tabla periódica con buenos límites de detección (ppm en óptico y ppb en masas).

-Sensibilidad: Alta.

-Efectos de matriz: Son bajos ya que existe independencia entre el proceso de atomización y la posterior excitación e ionización.

-Detección: Se puede utilizar espectrometría óptica (fluorescencia, absorción o emisión) o espectrometría de masas.

Esta técnica también tiene ciertos inconvenientes:

-Es un método destructivo, el análisis se realiza sobre el material que se va arrancando.

-Resolución lateral baja.

-Se necesitan patrones para cuantificar.

1.1.3. Aplicaciones analíticas de la GD

A continuación se nombran algunas de las aplicaciones de la técnica GD-RF.

-Análisis de composición global ("bulk"). Tanto cuantitativo como cualitativo.

-Análisis de materiales con capas^[7]. Se puede determinar la concentración así como el espesor de las mismas.

1.2. Espectrometría de emisión atómica

La espectrometría de emisión atómica (también conocida como emisión óptica, OES) utiliza átomos excitados generalmente generados por energía colisional inherente en un atomizador a alta temperatura. La intensidad de emisión de los átomos depende del número de átomos excitados y de la probabilidad de transición entre niveles energéticos involucrados. La temperatura de equilibrio del plasma afecta al número de átomos excitados.

Tipos de fuentes de emisión atómica:

- Con plasma de acoplamiento inductivo (ICP).
- Plasma DC.
- De descarga de arco y de chispa.
- De descomposición inducida por láser.
- Descarga luminiscente.

1.2.1. Espectrometro Czerny-Turner y detector CCD

Los instrumentos que se utilizan para la discriminación en diferentes longitudes de onda de la emisión emitida por las distintas fuentes son los espectrómetros (e.g. monocromadores, policromadores o espectrógrafos).

El espectrómetro dispersa la radiación que proviene del plasma con el fin de obtener la intensidad en función de la longitud de onda. En particular el espectrómetro de tipo Czerny-Turner tiene la siguiente configuración.

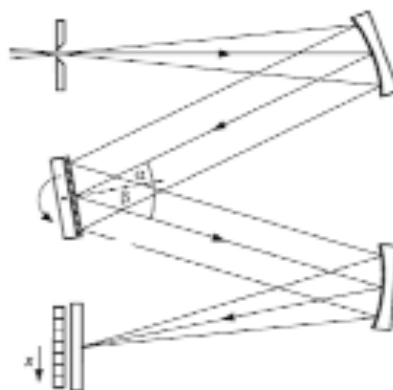


Imagen 3. Espectrógrafo Czerny-Turner

La radiación que pasa por la rendija de entrada es direccionada por un espejo cóncavo hacia una red de difracción. Esta consta de una serie de ranuras paralelas y espaciadas igualmente que aprovecha los fenómenos de interferencia y difracción para separar la luz incidente en sus longitudes de onda.

El detector sólido utilizado durante este trabajo es el llamado dispositivo de unión de carga o CCD. La CCD está compuesta por un chip que tiene una matriz de fotosensores o pixeles. Al incidir la luz sobre la CCD cada fotón da lugar a uno o más pares de electrón que se van almacenando en los pixeles mientras se recoge la luz. A continuación se lee la carga acumulada transformando la señal analógica resultante en una señal digital. [8] [9]

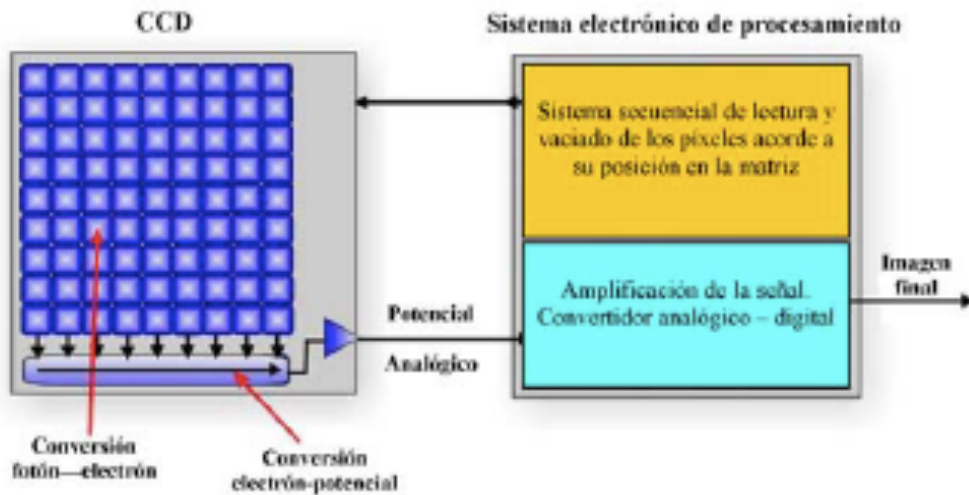


Imagen 4. Representación de la estructura de un dispositivo CCD y el procesamiento de la señal acumulada.

1.3. Espectrometría de masas^[10]

La espectrometría de masas es una de las técnicas que va ganando cada vez más sitio dentro de las técnicas analíticas. Es una técnica que proporciona información elemental e isotópica de manera rápida y precisa. La espectrometría de masas permite analizar prácticamente todos los elementos de la tabla periódica.

Los componentes principales de un espectrómetro de masas son:

-La fuente de ionización, que es donde se generan los iones a partir de una muestra líquida, gaseosa o sólida. E.g. Ionización por impacto electrónico (EI), Ionización Química (CI), Ionización por Electrospray (ESI), Ionización química a presión atmosférica (APCI), plamsas (ICP, GD)

-El analizador de masas donde los iones son separados en función de su relación masa/carga.

-El detector que registra la carga inducida o la corriente producida.

1.3.1. Analizadores

Para la separación de los iones con diferente relación m/z se dispone de varios dispositivos. Los analizadores deberían ser capaces de distinguir diferencias muy pequeñas de masa (resolución de masas). Existen distintos tipos de analizadores.

1.3.1.1. *Sector magnético y analizador electrostático*

Los sectores magnéticos utilizan un imán para que el haz procedente de la fuente de iones se desplace con una trayectoria circular. Cada ión con una cierta relación m/z tiene un radio de giro diferente.

Los analizadores electrostáticos por su parte son dos platos cilíndricos a los que se aplica una diferencia de potencial. Permite filtrar iones con la misma relación m/z pero distinta energía.

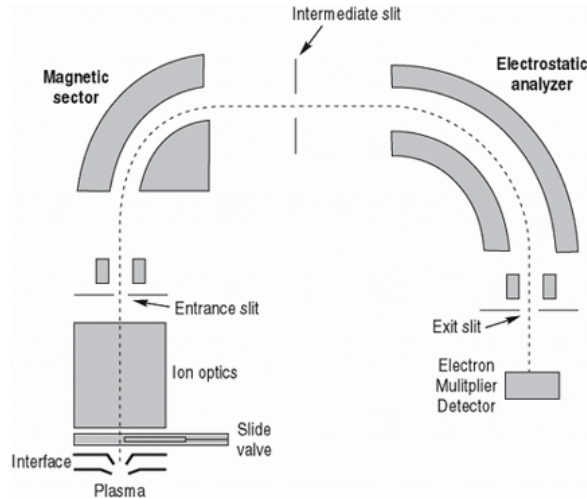


Imagen 5. Sector magnético y analizador electrostático.

1.3.1.2. Cuadrupolo

Un cuadrupolo son cuatro barras metálicas de sección hiperbólica que se encuentran paralelas y equidistantes respecto a un eje. Cada pareja de barras opuestas tiene potenciales distintos (una pareja negativo y otra pareja positivos) formados por una parte de continua y otra de alterna. Cambiando estos potenciales se puede seleccionar que ión nos interesa que pase a través del cuadrupolo, ya que la tensión aplicada afecta a las trayectorias de los iones que vuelan por el cuadrupolo.

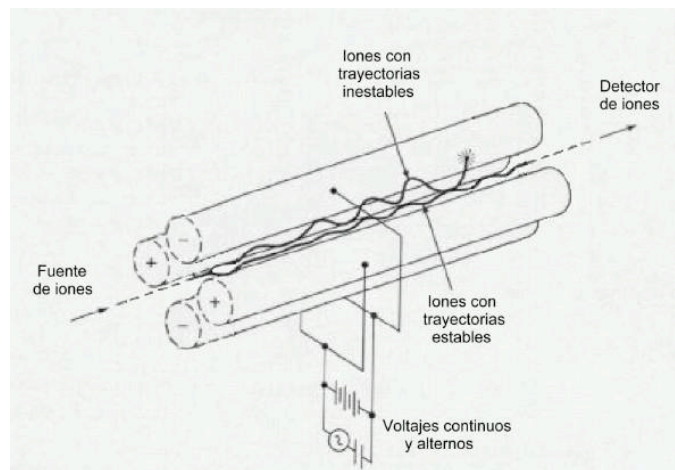


Imagen 6. Cuadrupolo.

1.3.1.3. *Tiempo de vuelo (TOF)*

Se aplica un alto voltaje durante un corto periodo de tiempo (aceleración) de tal manera que todos los iones adquieren la misma energía cinética. Posteriormente se dejan volar a los iones en una región libre de campos electromagnéticos de tal forma que los iones más ligeros irán más rápido que los pesados. Se miden los tiempos que tardan los iones en llegar al detector y se relacionan con la relación masa/carga del ion.

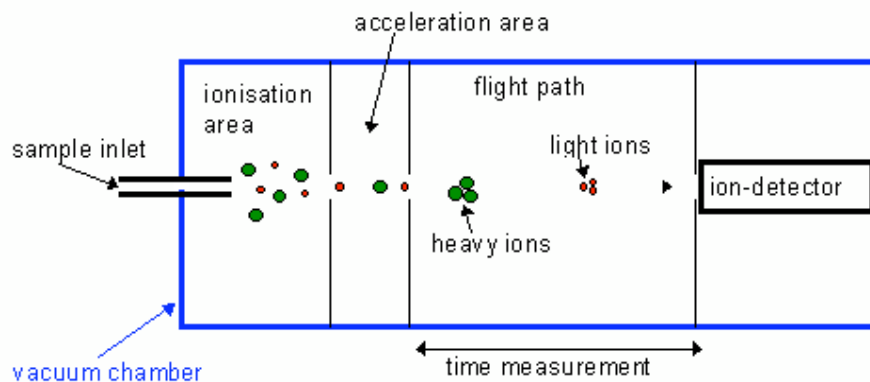


Imagen 7. Esquema de un TOF

1.3.1.4. *Otros analizadores*

Existen otros analizadores de masas como la trampa de iones o el orbitrap.

1.3.2. Detectores

1.3.2.1. *Copa Faraday*

Es una copa de metal diseñada para atrapar partículas cargadas en el vacío. La corriente resultante se mide para determinar el número de iones o electrones que golpean el detector.

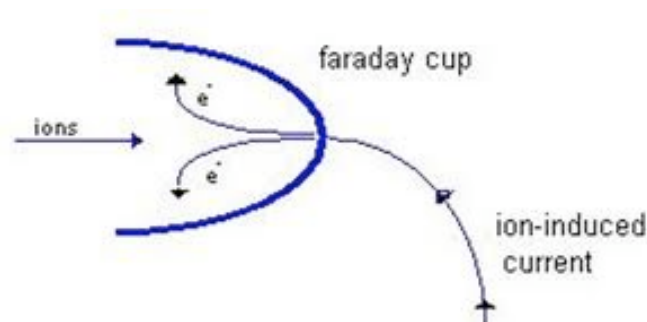


Imagen 8. Esquema de una copa Faraday.

1.3.2.2. *Multiplicador de electrones secundarios*

Se basa en el efecto cascada producido al impactar un determinado ion (o iones) en el mismo. Aplicando una diferencia de potencial entre sus extremos, se consigue aumentar el factor de amplificación, que vendrá determinado por el número de subetapas amplificadoras que componen el detector.

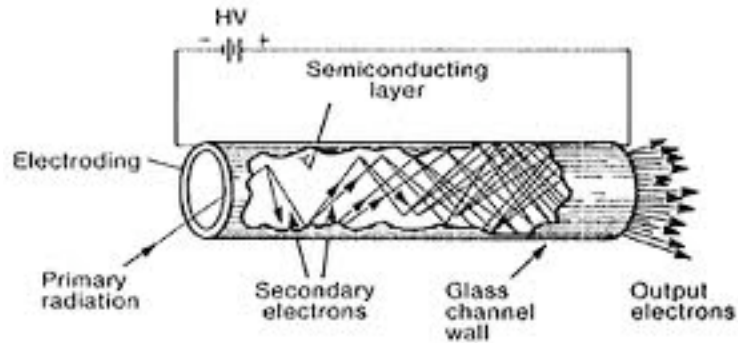


Imagen 9. Esquema de un SEM.

1.3.2.3. *Detector de iones en plato de microcanales*

Es un detector planar que tiene muchos canales multiplicadores de electrones.

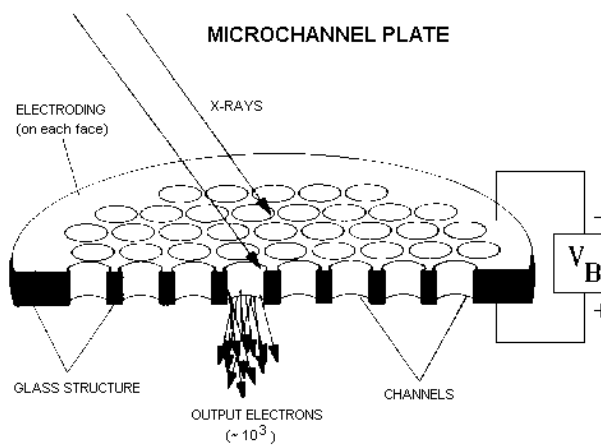


Imagen 10. Esquema de un plato microcanales.

1.4. Nebulizadores^[12]

La introducción de muestra es un proceso crítico en la mayoría de las técnicas analíticas. Cuando se trabaja con muestras líquidas es necesario transformarlas en un aerosol antes de introducirlas en el plasma para que este sea capaz de vaporizar, atomizar y excitar/ionizar las diferentes especies. En este sentido, un nebulizador es un aparato que sirve para transformar un líquido en partículas muy finas.

La eficiencia del transporte del aerosol se define como el porcentaje de masa de solución nebulizada que llega al plasma. Para que este porcentaje sea alto es necesario que el nebulizador produzca gotas inferiores a 10 μm de diámetro.

Existen distintos tipos de nebulizadores: Neumáticos, térmicos, hidráulicos, ultrasónicos electrostáticos o rotatorios. Para este trabajo interesan los neumáticos, los principales se comentan a continuación:

-Nebulizador Cross-Flow o flujo cruzado. Se basa en un spray ascendente donde un chorro horizontal de gas pasa o cruza la parte superior del tubo por donde se inyecta la muestra donde se rompe en una nube de gotas pequeñas.

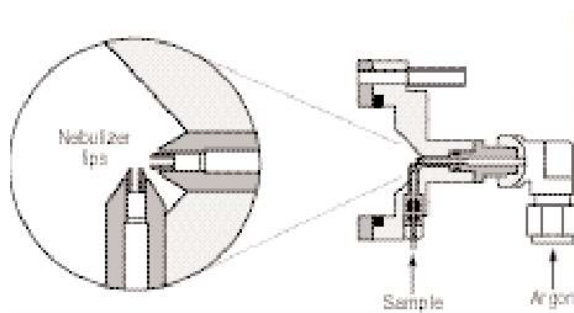


Imagen 11. Nebulizador Cros-Flow

-Nebulizador Concéntrico o Meinhard. Están basados en la pulverización de la muestra líquida introducida a través de un tubo central por medio de un flujo de Ar que viaja en un tubo externo y concéntrico al de la muestra.

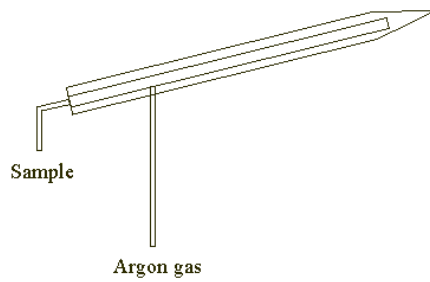


Imagen 12. Nebulizador Meinhard

-Nebulizador microconcentrico o de consumo total. Es un tipo Meinhard con una apertura del tubo de muestra mucho más pequeña. Es perfecto para la inyección de volúmenes pequeños de muestra.

-Nebulizador Babington. Este tipo de nebulizadores están formados por una esfera hueca de vidrio en la que hay uno o más orificios a través de los cuales sale el gas de nebulización. La muestra líquida se transporta a través de un capilar y se deposita perpendicularmente sobre la superficie de la esfera.

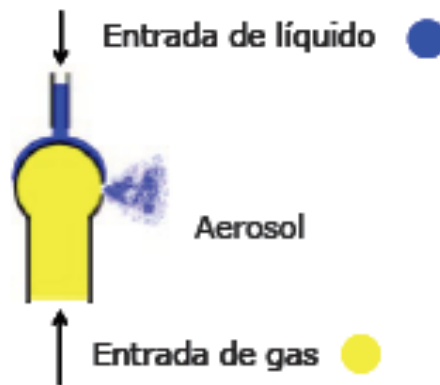


Imagen 14. Nebulizador Babington.

-Nebulizador de flujo paralelo. Su diseño se basa en dos conductos paralelos y juntos a través de los cuales se suministran la muestra líquida y la corriente gaseosa hasta la punta donde se produce la interacción y la generación del aerosol.

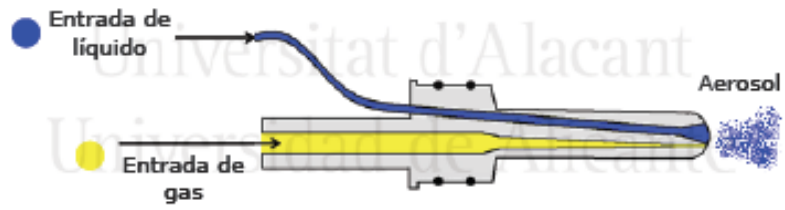


Imagen 15. Nebulizador de flujo paralelo

-Otros tipos de nebulizador. Existen otros tipos que son utilizados para usos más específicos. Nebulizador de surco en V, nebulizador cónico, nebulizador de vidrio fritado, nebulizador de rejilla, etc.

2. Objetivos

El avance de la ciencia de los materiales, y con ello la aparición de nuevos materiales, se interrelaciona con la investigación de nuevas técnicas de análisis.

En la actualidad el análisis directo de sólidos con GD-OES/MS requiere calibraciones con patrones externos (materiales de referencia). Por ello sería innovadora una técnica que utilizara patrones líquidos introducidos en un equipo GD-OES/MS en forma de aerosol para conseguir un calibrado por adiciones estándar. Una vez conseguido esto se podrían utilizar patrones líquidos con isótopos enriquecido a través de un análisis por dilución isotópica con un equipo GD-MS.

Por todo ello, el objetivo del presente trabajo fin de máster consiste en realizar la evaluación preliminar de esta innovadora idea. Para abordar este objetivo general se seguirán los siguientes objetivos parciales:

1. En primer lugar se intentará realizar el montaje de un sistema experimental de descargas luminiscentes no comercial.
2. Se realizará una optimización de las condiciones de trabajo mediante la técnica GD-OES.
3. Se realizarán estudios preliminares para comprobar la estabilidad del plasma de descarga con la introducción de muestra líquida.
4. Se analizará la influencia de la introducción de muestras líquidas de Cu sobre la señal producida por una muestra sólida de Cu y otra muestra sólida sin Cu en su composición.

3. Experimental

3.1. Instrumentación utilizada

3.1.1. Sistema experimental utilizado en GD-OES

El equipo utilizado es un equipo desarrollado en el laboratorio que se puede ver en la siguiente Imagen.

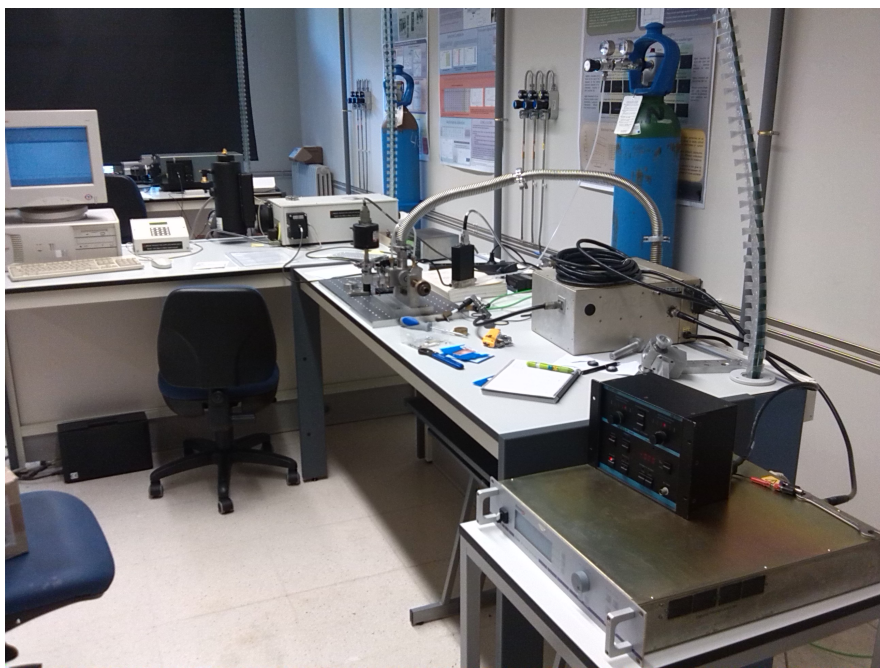


Imagen 16. Equipo experimental.

Al ser un equipo no comercial no es compacto por lo que ocupa mucho espacio. A continuación se detallarán las distintas partes del mismo.

3.1.1.1. *Cámara de descarga*

Por cámara se entiende donde se produce el plasma pero también incluye los elementos principales para el control del mismo.

La cámara es donde se genera el plasma y donde los procesos de excitación tienen lugar. Está construida en acero inoxidable y es de forma cilíndrica en su interior. Tiene dos entradas de gases, que se encontrarán cerradas durante el estudio y una de vacío. En la parte frontal tiene una venta de cuarzo para la transmisión de la luz producida. Lateralmente hay una abertura para la medición de presión. En la parte posterior hay un orificio donde se sitúa el disco limitador (ánodo) con un orificio en la parte central, este ánodo tiene en la parte superior una entrada de Ar.

Para tener una distancia constante y fija de separación entre cátodo (muestra) y ánodo (disco limitador) se utiliza una junta tórica. Para aplicar la

energía eléctrica a la muestra se utiliza una pieza conductora de bronce. Esta pieza está refrigerada.

En la siguientes Imágenes se pueden ver las distintas partes antes descritas y el detalle de la conexión entre ánodo, cátodo y generador de corriente.

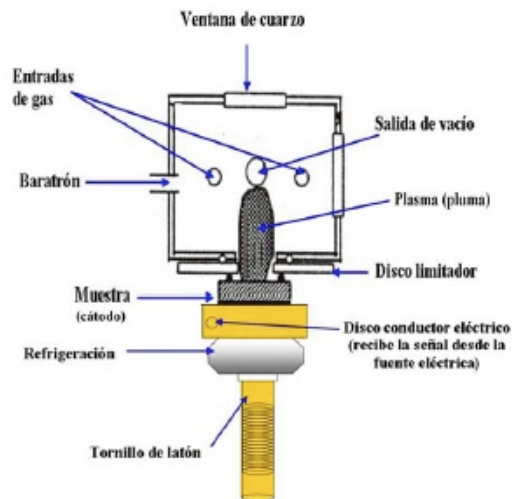


Imagen 17. Esquema de la cámara de descarga

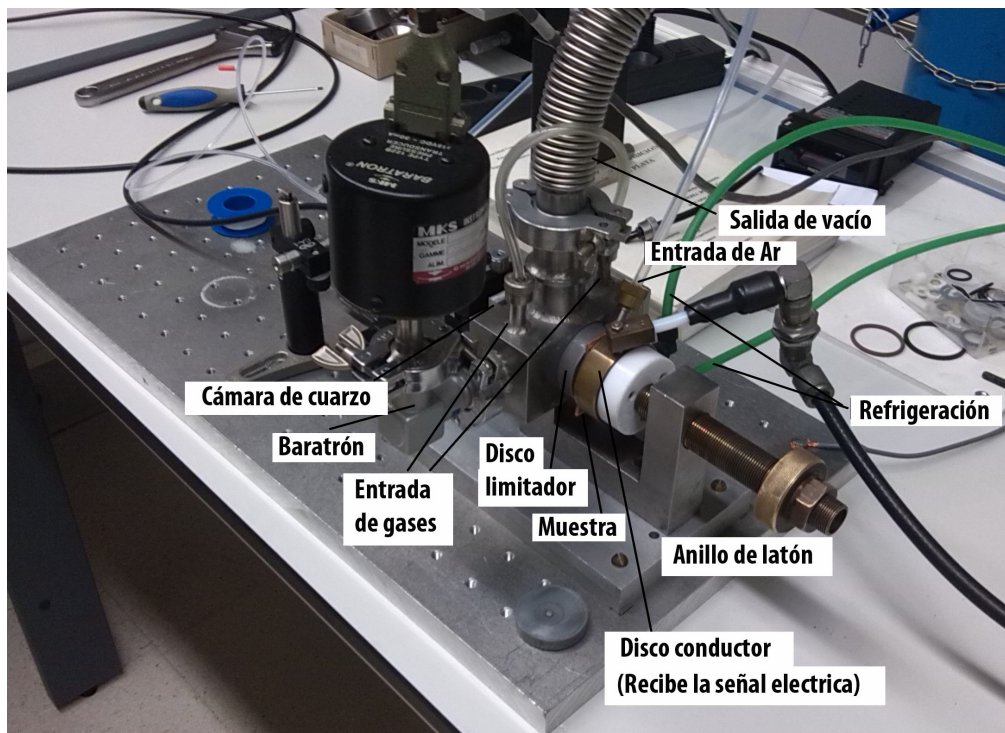


Imagen 18. Cámara de descarga experimental.

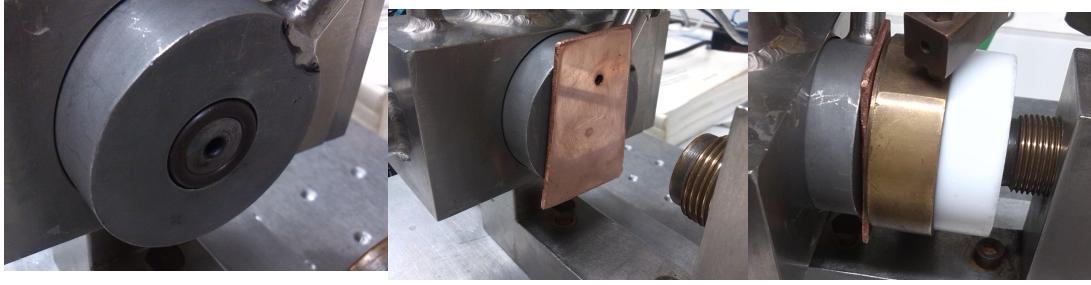


Imagen 19. Detalles: (a) Junta tórica, (b) Muestra y (c) Conexión ánodo/cátodo/generador

Como ya se ha dicho la cámara también son los elementos que se utilizan para controlar el plasma. Otros elementos:

- Generación de la descarga:

Se utiliza una fuente de radiofrecuencia. El sintonizador de radiofrecuencia permite sintonizar la impedancia del plasma con la de salida de la fuente rf para disminuir la potencia reflejada. Además también permite la lectura directa del DC bias aplicado a la muestra (DC bias es un voltaje DC creado en la superficie de la muestra al aplicar un voltaje de RF a una GD).

- Bomba de vacío:

Se utiliza una bomba rotatoria.

- Medidor de presión:

Se utiliza un baratrón

- Controlador de flujo másico:

El controlador nos permite seleccionar la cantidad de gas que se introduce además de seleccionar y leer el flujo de gas que se introduce realmente en la cámara de descarga.

En las siguientes Imágenes pueden verse en detalle estos elementos.



Imagen 20. Bomba rotatoria

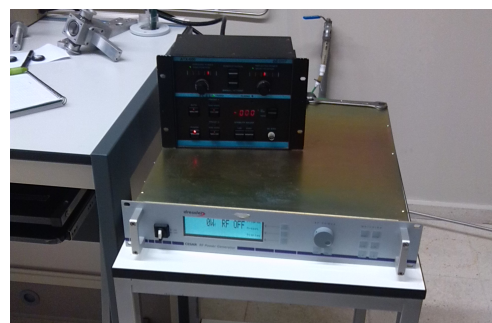


Imagen 21. Generador y sintonizador

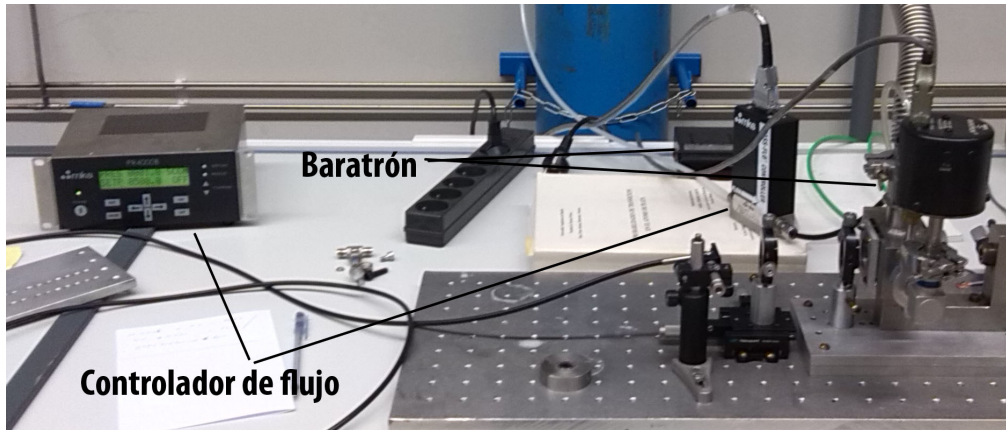


Imagen 22. Controlador de flujo y baratrón

Durante este trabajo se han utilizado dos sistemas distintos de introducción de gas Ar. Una conexión directa desde el controlador de flujo y a través del nebulizador de consumo total. En las imágenes se pueden ver estas dos conexiones.

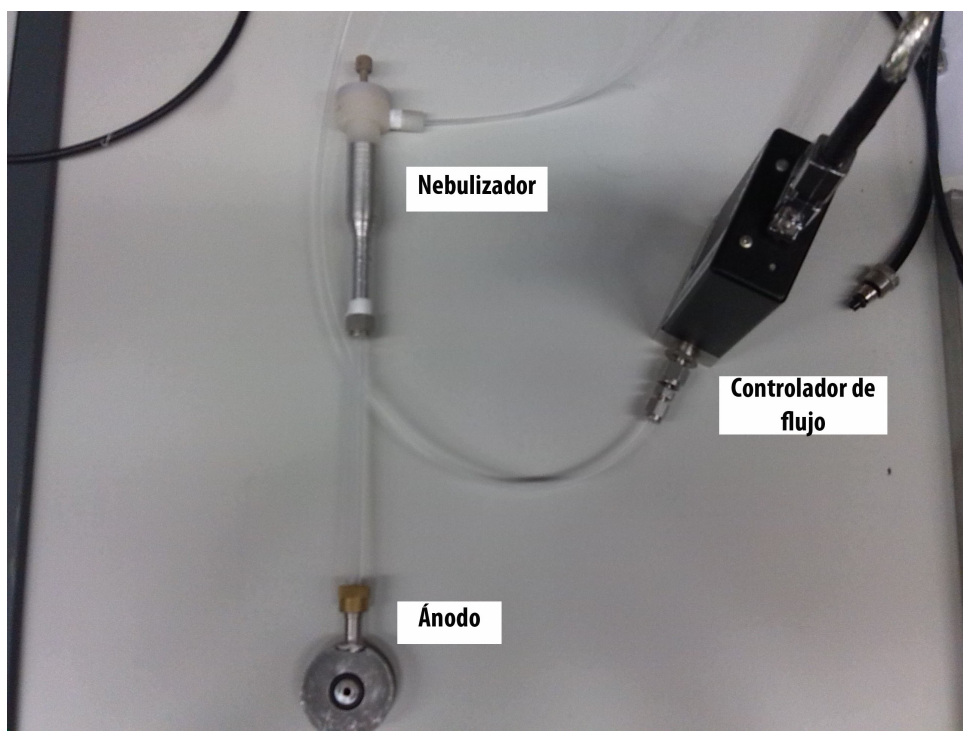


Imagen 23. Conexión nebulizador.



Imagen 24. Conexión directa

3.1.1.2. Sistema de detección

Una vez excitada la muestra la luz se transmite al sistema de detección mediante fibra óptica. Las partes del sistema de detección son las siguientes:

- Espectrógrafo dotado de tres redes de difracción de 600, 1200 y 2400 líneas/mm. Con una distancia focal de 0,5 m y configuración tipo analizador secuencial Czerny-Turner. Este monocromador está formado por dos espejos cóncavos y una red de difracción plana. El primer espejo colima la luz que pasa a través de la rendija de entrada, y el segundo espejo focaliza la luz difractada en el plano focal de salida. La anchura de la rendija puede variar desde 25 a 75 μm .

- Detector CCD (charge coupled device) que consta de una matriz de 1100x330 detectores individuales (píxeles) fotosensibles. El obturador de la luz es externo y está situado delante de la rendija de entrada del espectrógrafo. Los tiempos de apertura del obturador son controlados por software. El detector está refrigerado por nitrógeno líquido.

- Controlador del espectrógrafo. Este dispositivo permite seleccionar el tipo de red de difracción, la longitud de onda en la que se debe centrar la red, realizar un barrido entre dos longitudes de onda seleccionadas, etc. El funcionamiento del controlador puede ser manual o a través del software.

- Software: Winspec/32, para controlar tanto el detector como el espectrógrafo, permitiendo seleccionar la red de difracción, la longitud de onda en la que se centra, el tiempo de exposición, la ganancia de la iCCD o el numero de acumulaciones, entre otros muchos parámetros de operación. Además permite visualizar y manipular los espectros obtenidos.

- Haz de fibras ópticas: Transmiten la luz que llega desde el plasma hasta la entrada del espectrógrafo.

- Sistema de lentes: Enfocan la luz procedente de un punto del plasma en el haz de fibras ópticas.

En la siguiente imagen se puede ver el sistema de detección y sus distintas partes.

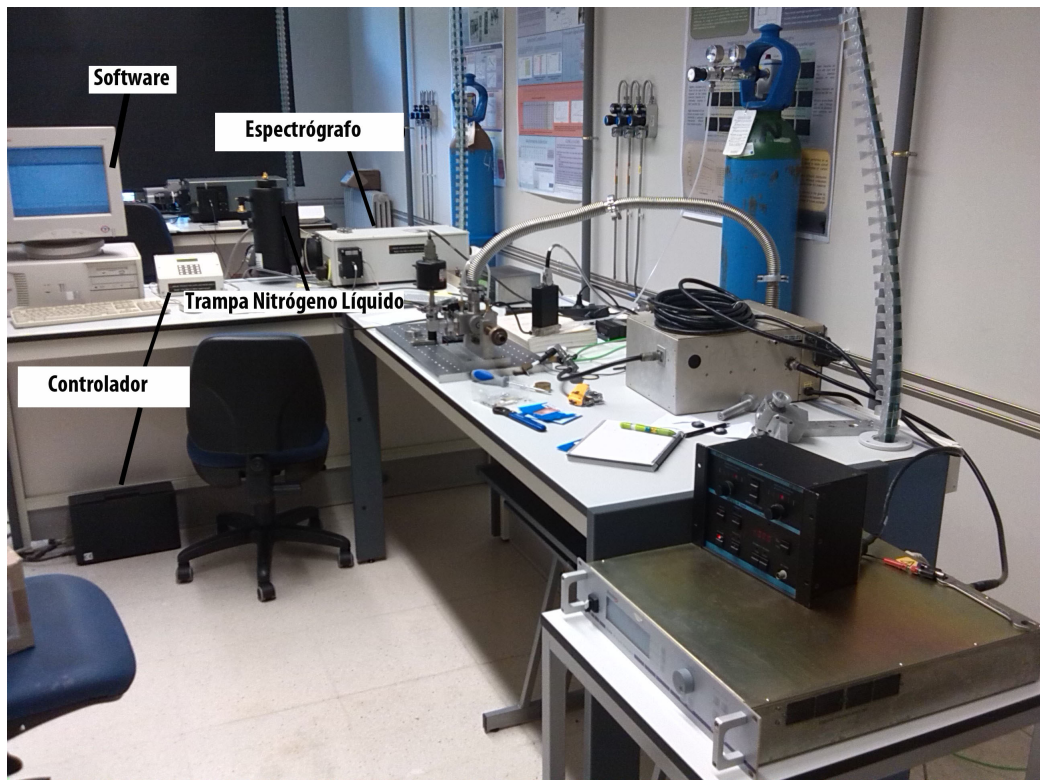


Imagen 25. Sistema de detección.

En la siguiente imagen se puede ver en detalle la posición de las lentes y la fibra óptica.

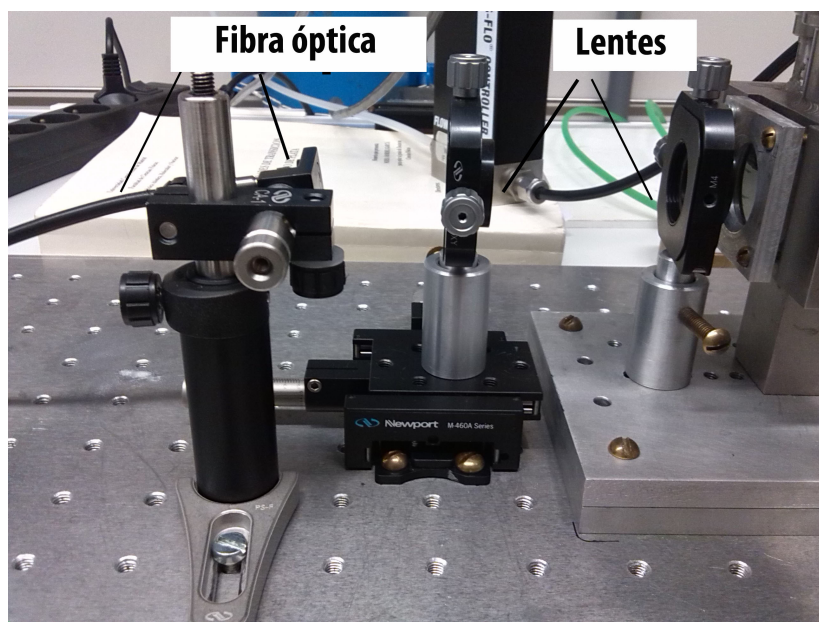


Imagen 26. Lentes y fibra óptica.

3.1.1.3. Introducción de muestra

Durante este trabajo se introducirá junto a la muestra sólida normalmente utilizada en GD, que actúa como cátodo, una muestra líquida a través del nebulizador. Se ha comprobado el correcto funcionamiento del nebulizador utilizando un ICP-MS.

3.1.2. Equipo ICP: Agilent 8800 Triple-Cuadrupolo

El equipo utilizado es de la casa Agilent, concretamente el 8800 series triple-cuadrupolo.

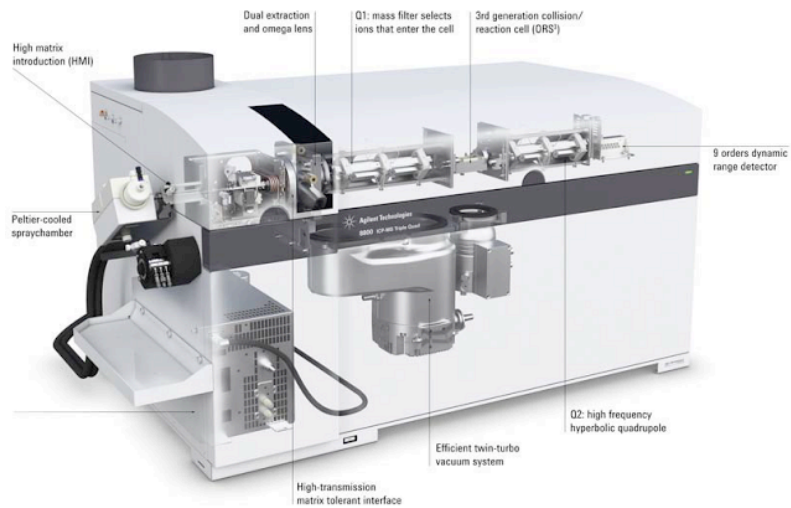


Imagen 27. Esquema del Agilent 8800 series.



Imagen 28. Agilent 8800 series

3.1.2.1. *Introducción de muestra*

Para introducir la muestra a la antorcha se hace en forma de aerosol originado en un nebulizador. Se utiliza un nebulizador de tipo consumo total. Este nebulizador está basado en la pulverización de la muestra introducida de forma líquida por un tubo central por medio de un flujo de Argon que viaja por el externo que es concéntrico al de la muestra. Se trabaja a flujos menores a 10 μl /min.

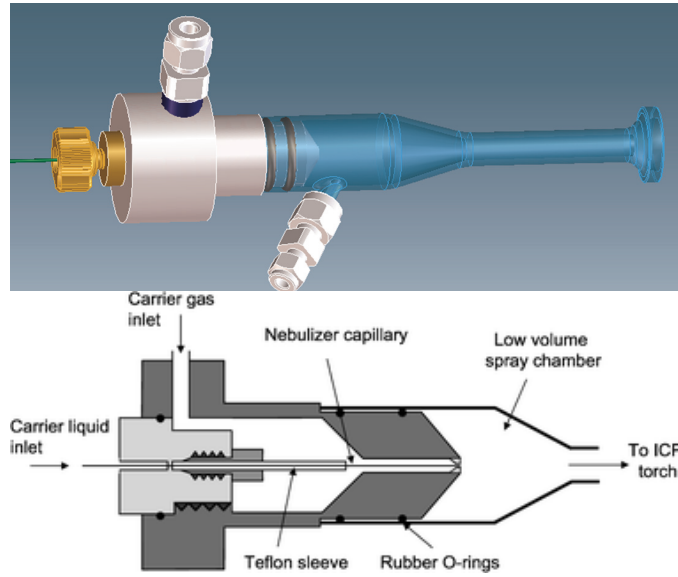


Imagen 29. Nebulizador de consumo total

La muestra llega al nebulizador gracias a una bomba de jeringa que introduce la muestra a un flujo constante. Como se puede ver en la imagen siguiente un desplazador mueve el embolo de la jeringa.



Imagen 30. Bomba de jeringa

3.1.2.2. Atomizador (ICP)

Todo el flujo de muestra se dirige a la antorcha de cuarzo en la que se generará el plasma ICP. El aerosol formado se lleva a la antorcha con un flujo de Argon de 1L/min, aproximadamente.

La antorcha tiene tres canales concéntricos. Por el canal interno se introduce la corriente de muestra arrastrada por el Argon que se ha nebulizado.

Por el canal más externo se introduce una corriente de Argon que enfría las paredes externas para que no se fundan con el calor del plasma. Y en el canal intermedio se introduce también una corriente de Argon que se utiliza para que el plasma no toque los tubos. Todo el Argon que se introduce se ve involucrado en la generación del plasma.

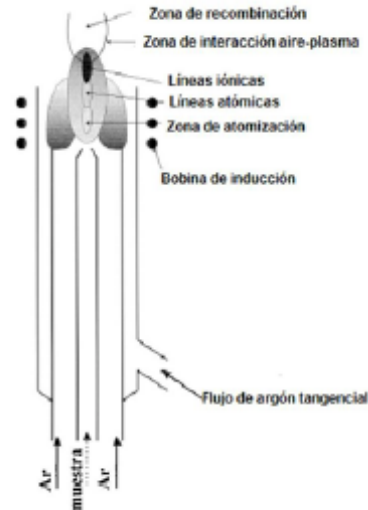


Imagen 31. Antorcha ICP

La antorcha se rodea en la parte superior por una bobina de inducción (bobina de radiofrecuencia) que produce una potencia de 1,5 kW. Está refrigerada por agua. La ionización del Argon se produce con una chispa que proviene de la bobina. Los iones resultantes y sus electrones interactúan con el campo magnético oscilante que se produce en la bobina, moviéndose en trayectorias circulares. La potencia se utiliza para mantener el plasma. El plasma se genera a presión atmosférica.

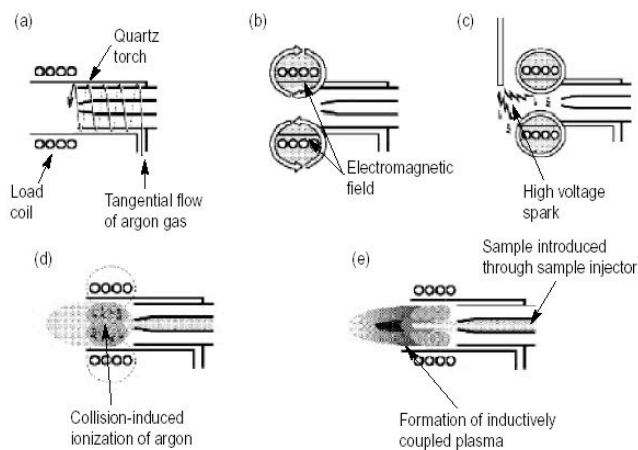


Imagen 32. Pasos en la generación de un plasma

3.1.2.3. *Interfase*

La función de la interfase es extraer el gas del plasma que es representativo de la muestra original.

La interfase está compuesta por dos conos, sampler y skimmer que inyectan el flujo del plasma gracias a un vacío diferencial (pasa de presión atmosférica a una presión de 1 mbar, aproximadamente).

Pasa aproximadamente el 1% de la muestra atomizada por el plasma. La interfase está refrigerada ya que en MS la muestra tiene que estar a baja temperatura y presión.

Como se puede ver en la Imagen 7 el skimmer es más largo que el sampler.

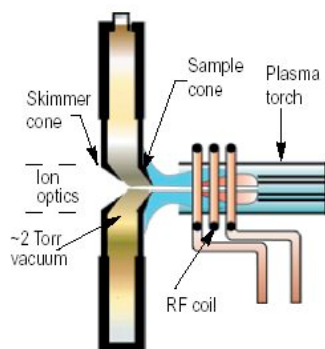


Imagen 33. Interfase

3.1.2.4. *Lentes iónicas*

La función de las lentes iónicas es focalizar los iones que salen del Skimmer. Hay cuatro. En primer lugar hay dos con forma de cono a las que se le aplica dos potenciales distintos, con estas lentes se aceleran los iones. Después se sitúan cuatro lentes enfrentadas dos a dos (las primeras positivo vs negativo y las segundas invirtiendo su orden). La entrada y la salida de estas lentes están a distinta altura para guiar las partículas cargadas de una forma más eficaz y desechar las neutras.

3.1.2.5. *Analizador: triple cuadrupolo*

Se llama generalmente triple cuadrupolo pero en realidad el equipo solo tiene dos el tercero es un hexapolo u octapolo.

Están colocados de la siguiente manera: Cuadrupolo-Hexapolo-Cuadrupolo. Los cuadrupolos son los analizadores de masas (MS1 y MS2) que funcionan como filtros.

El hexapolo se encuentra metido en una “lata” presurizada con un gas. No filtra masas, puede dirigir (sin gas inerte) o fragmentar (con gas inerte) para evitar interferencias poliatómicas. Es en él en el que se generan los iones fragmento. Se suele llamar celda de colisión (CC).

3.1.2.6. **Detector:**

Como detector se utiliza un Secondary Electron Multiplier (SEM), puede trabajar tanto en digital como en analógico. Los electrones se multiplican al llegar al dinodo, por cada electrón incidente se crean 2-4 electrones en cada dinodo.

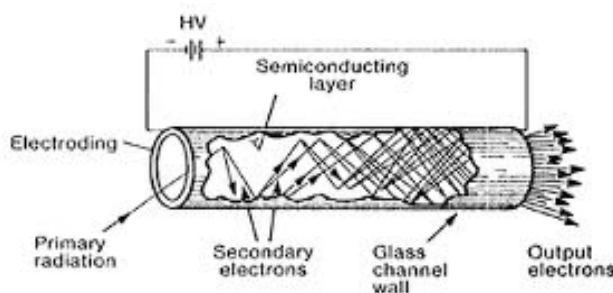


Imagen 34. Secondary Electron Multiplier

3.1.3. **Otros equipos y material de laboratorio**

- Sistema de purificación de agua con modulo de pretratamiento.
- Balanza de precisión.
- Pipetas pasteur de plástico.
- Tubos de poliestireno de 10 mL
- Tubos de poliestireno de 50 mL.
- Tubos Eppendorf de 2 mL.
- Micropipetas Eppendorf de distinto rango de utilización.
- Lijadora-pulidora para preparación de muestras.

3.1.4. **Reactivos y disolventes**

- Patrones de 1000 ppm de Ge, Fe, Cu, Pb y Hg estabilizados en medio ácido (HNO₃ al 2 %).
- Ácido nítrico al 65% para preparar las disoluciones.

3.2. Procedimientos

3.2.1. Preparación de las muestras patrón que serán utilizadas posteriormente

3.2.1.1. *Para el uso en ICP-MS*

A partir de los elementos en stock (Zn, Cu, Fe, Pb) de 1000 ppm se prepara por pesada una única disolución de los patrones de 50 ppm en HNO₃ al 2%. En la siguiente tabla se pueden ver, a modo de ejemplo, los datos resumidos de dicha preparación

Tabla 2. Datos preparación muestra de 50 ppm

	g de patrón	g totales de disolución	Concentración final (ppm)
Zn	0,5022	10,4268	48,16
Cu	0,5161		49,49
Pb	0,5102		48,93
Fe	0,5034		48,28

A partir de esta muestra se prepara una disolución de 2,3 ppm.

Tabla 3. Datos preparación de muestra de 2,3 ppm

g de patrón de 50 ppm	g totales de disolución		Concentración final (ppm)
0,5056	10,2146	Zn	2,38
		Cu	2,45
		Pb	2,42
		Fe	2,39

Y finalmente a partir de esta última se generan los distintos puntos de calibrado (25, 50, 120, 240 y 360 ppb).

Tabla 4. Datos preparación de los puntos del calibrado

	g de patrón de 2,3 ppm	g totales de disolución	Zn (ppb)	Cu (ppb)	Pb (ppb)	Fe (ppb)
25 ppb	0,1025	10,0129	24,36	25,08	24,77	24,47
50 ppb	0,2041	10,0573	48,30	49,72	49,11	48,50
120 ppb	0,5038	10,0317	119,53	123,04	121,53	120,03
240 ppb	1,0118	10,0531	239,54	246,58	243,56	240,54
360 ppb	1,5156	10,0170	360,10	370,69	366,15	361,61

3.2.1.2. *Para el uso en GD-OES*

Se preparan las disoluciones de igual manera que para ICP-MS. Para este estudio se preparan disoluciones de Cu de concentraciones 10, 25, 50 y 100 ppm

Tabla 5. Datos preparación muestras para el análisis en GD-OES

	g de patrón de 1000 ppm	g totales de disolución	Cu (ppm)
10 ppm	0,0502	5,0120	10,02
25 ppm	0,1262	5,0573	24,95
50 ppm	0,2464	5,0331	48,96
100 ppm	0,5069	4,9612	102,17

3.2.2. Equipo ICP-MS

3.2.2.1. Puesta a punto

Antes de comenzar a trabajar con el equipo se debe comprobar si el nebulizador está bien, es decir, si nebuliza o esta obturado. Tras la confirmación del buen funcionamiento se comprueba que pase muestra por todas las partes de la introducción de muestra.

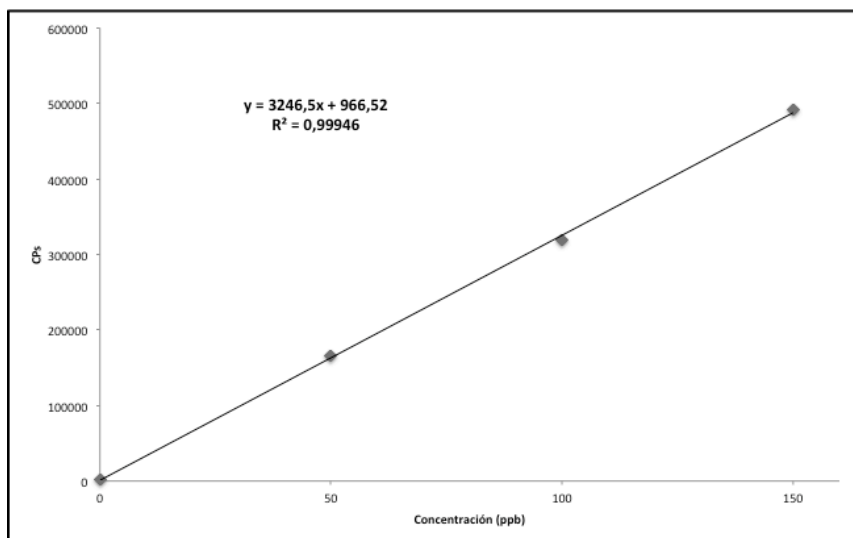
Se enciende el equipo y se introduce muestra de "tunning" monitorizando la señal de un elemento para ver que la señal es constante.

Si todo está OK se introduce una de las muestras que se va a analizar para optimizar el flujo de carrier y la posición de capilar.

Para comprobar que el equipo está midiendo bien y el nebulizador cumple su función se hace un calibrado de concentraciones conocidas. En este caso se hace un calibrado de concentraciones crecientes (0, 50, 100 y 150 ppb) a partir de un patrón de 1000 ppm de Ge. Las disoluciones se hicieron por pesada en HNO₃ (2% aproximadamente).

Tabla 6. Puntos de calibrado de Ge

Concentración (ppb)	Señal (CPS)	RSD (%)
0	1362,7	5,6
50	166205,14	0,5
100	318599,39	1,2
150	491646,82	0,7



Gráfica 1. Calibrado de Ge

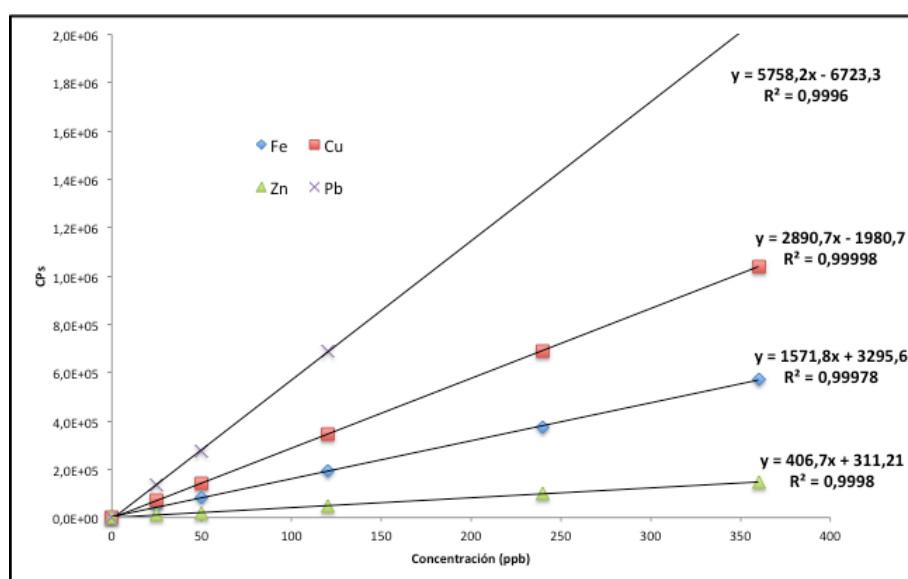
$$\text{Límite de Detección (LD)}: \frac{3s_b}{k} = \frac{3 \times 76}{3246,5} = 0,07 \text{ ppb}$$

3.2.2.2. Calibrado elementos de interés

Los elementos que se monitorizaron fueron: Fe, Cu, Zn y Pb. Las disoluciones se hicieron por pesada a partir de patrones de 1000 ppm de los elementos, en medio HNO₃ (2% aproximadamente).

Tabla 7. Puntos calibrados de Fe, Cu, Zn y Pb

Conc. (ppb)	Fe (CPS)	SD (CPS)	Cu (CPS)	SD (CPS)	Zn (CPS)	SD (CPS)	Pb (CPS)	SD (CPS)
0	3771	196	232	14	87	12	122	10
25	44900	673	70916	567	10647	245	132186	925
50	81439	1629	140229	1683	19999	380	276302	2487
120	191439	1914	344134	1721	49367	987	687351	12372
240	374759	5621	690943	7600	99287	993		
360	573053	6304	1039773		145804	2041		
LD (ppb)	0,02		0,0006		0,004		0,0002	



Gráfica 2. Calibrado de Fe, Cu, Zn y Pb

3.2.3. Equipo GD-OES

3.2.3.1. Optimización de las condiciones de vacío

3.2.3.1.1. Primera cámara de descarga

Al comenzar este estudio se había seleccionado una cámara de descarga distinta a la utilizada finalmente. En la siguiente imagen se puede ver la primera cámara que se intentó adaptar a este estudio.

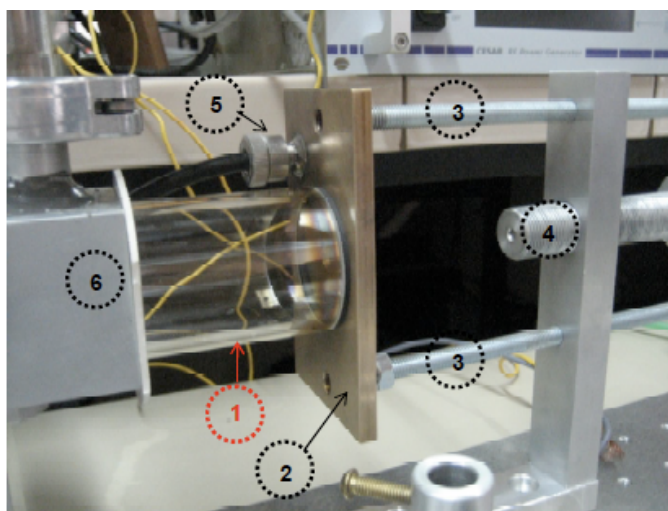


Imagen 35. Primera cámara de descarga.

En esta imagen se pueden ver las distintas partes de la cámara. 1) Cilindro de cuarzo; 2) Cámara de descarga con forma rectangular con un orificio en el centro para la formación del plasma; 3) Tornillos de sujeción de la cámara de descarga; 4) Tornillo para fijar la muestra; 5) Entrada del gas; 6) Pieza metálica con las salidas de vacío y medidor de presión.

Esta cámara finalmente no fue utilizada por las dificultades producidas durante las pruebas para mantener el vacío. Como se puede ver en la imagen anterior la ventana de cuarzo se sujeta sobre la cámara de descarga por presión de los tornillos de sujeción sobre una junta torica de caucho. Esto hacía que la precisión al colocar la ventana fuera extrema, de tal manera que dificultaba la facilidad de trabajo no consiguiendo en la mayoría de las ocasiones mantener el vacío necesario para un estudio con GD.

Por estos motivos se decidió cambiar a una cámara más compacta.

3.2.3.1.2. Segunda cámara de descarga

Una vez cambiada la cámara de descarga se continuó estudiando el vacío ya que es uno de los puntos críticos de GD.

Para este estudio se conectó la cámara a la entrada de gas, salida a la bomba rotatoria y baratrón. Además de colocar una muestra como si fuera a ser medida. Una vez realizado esto se enciende la bomba rotatoria y se mide la presión a través de la pantalla digitalizada del baratrón. También se mide el tiempo que tarda la cámara en perder el vacío. En la siguiente tabla se pueden ver los primeros resultados obtenidos.

Tabla 8. Prueba de vacío con conexión directa

Valor obtenido en el baratrón (unidades baratrón)	-0,008
Tiempo en llegar a 0,000 unidades baratrón (minutos:segundos)	3:43
Tiempo en llegar a 0,043 unidades baratrón (minutos:segundos)	8:57

El vacío obtenido puede ser bueno para realizar medidas en GD, tiene que ser un valor por debajo de 0, pero en este caso se va a conectar un nebulizador por lo que puede haber perdidas por alguna conexión por lo que se intentaron mejorar las condiciones. Para ello se revisaron todas las conexiones y se volvieron a realizar por si alguna hubiese estado mal. Se volvieron a hacer las medidas.

Tabla 9. Prueba de vacío con conexión directa

Valor obtenido en el baratrón (unidades baratrón)	-0,024
Tiempo en llegar a 0,000 unidades baratrón (segundos)	9,32
Tiempo en llegar a 0,043 unidades baratrón (segundos)	18,12

Como se puede ver, las condiciones de vacío mejoraron por lo que a continuación se realizaron las pruebas de vacío conectando a la entrada de Ar el nebulizador, esta conexión se puede ver en la siguiente imagen.

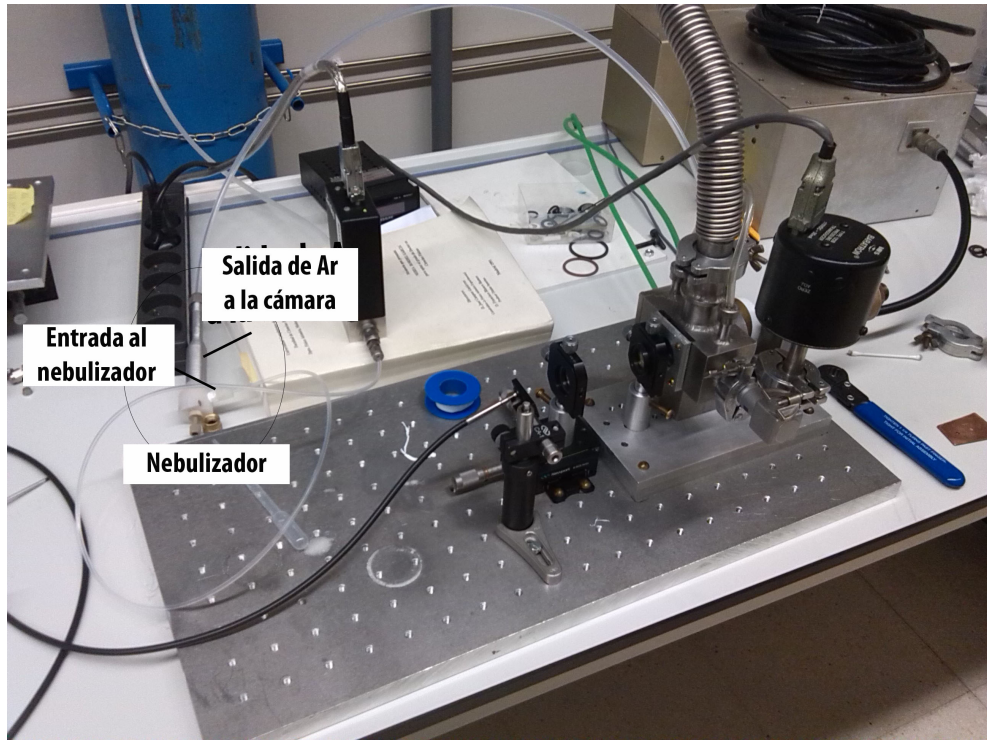


Imagen 36. Conexiones del nebulizador.

L

os resultados de la prueba de vacío con el nebulizador se pueden ver a continuación.

Tabla 10. Prueba de vacío con conexión con el nebulizador

Valor obtenido en el baratrón (unidades baratrón)	-0,010
Tiempo en llegar a 0,000 unidades baratrón (segundos)	4,87
Tiempo en llegar a 0,043 unidades baratrón (segundos)	8,31

Para intentar optimizar estos valores se buscaron fugas en las conexiones del nebulizador. Este nebulizador tiene tres conexiones distintas, en la parte trasera tiene la entrada de muestra que durante las pruebas de vacío estuvo cerrada; la entrada de Ar que consiste en un tubo de plástico unido al nebulizador a través de una rosca con una tuerca de plástico y la salida del nebulizador que se hace a través de un tubo de acero inoxidable que encaja con el nebulizador y se encuentra sellado gracias a dos juntas, este tubo de acero inoxidable está conectado a un tubo de plástico a través de una tuerca de acero inoxidable.

Las dos conexiones que pueden dar problemas son la entrada de Ar y la salida del nebulizador, por lo que se intentaron sellar ambas con teflón.

Tabla 11. Prueba de vacío con conexión con el nebulizador tras las mejoras

Valor obtenido en el baratrón (unidades baratrón)	-0,016
Tiempo en llegar a 0,000 unidades baratrón (segundos)	8,25
Tiempo en llegar a 0,043 unidades baratrón (segundos)	18,35

Una vez más las condiciones de vacío mejoraron aunque no se consiguieron los valores obtenidos con una conexión directa. Para siguientes trabajos se ha de mejorar la conexión del nebulizador ya que el teflón puede ser una técnica provisional.

3.2.3.2. Optimización de las condiciones de trabajo

Las condiciones de trabajo que se optimizaron durante este estudio fueron: potencia de RF, flujo de Ar y flujo de introducción de muestra. Esta optimización se hizo con una muestra con matriz de Cu.

3.2.3.2.1. Optimización de la potencia y flujo de Ar

Antes de comenzar a introducir muestra se buscó la potencia y flujo de Ar óptimo con conexión directa y con nebulizador. El software utilizado permite tomar medidas en continuo sin guardar las medidas. Se utilizó esta opción para ver como afectaba al espectro un cambio en las condiciones de trabajo.

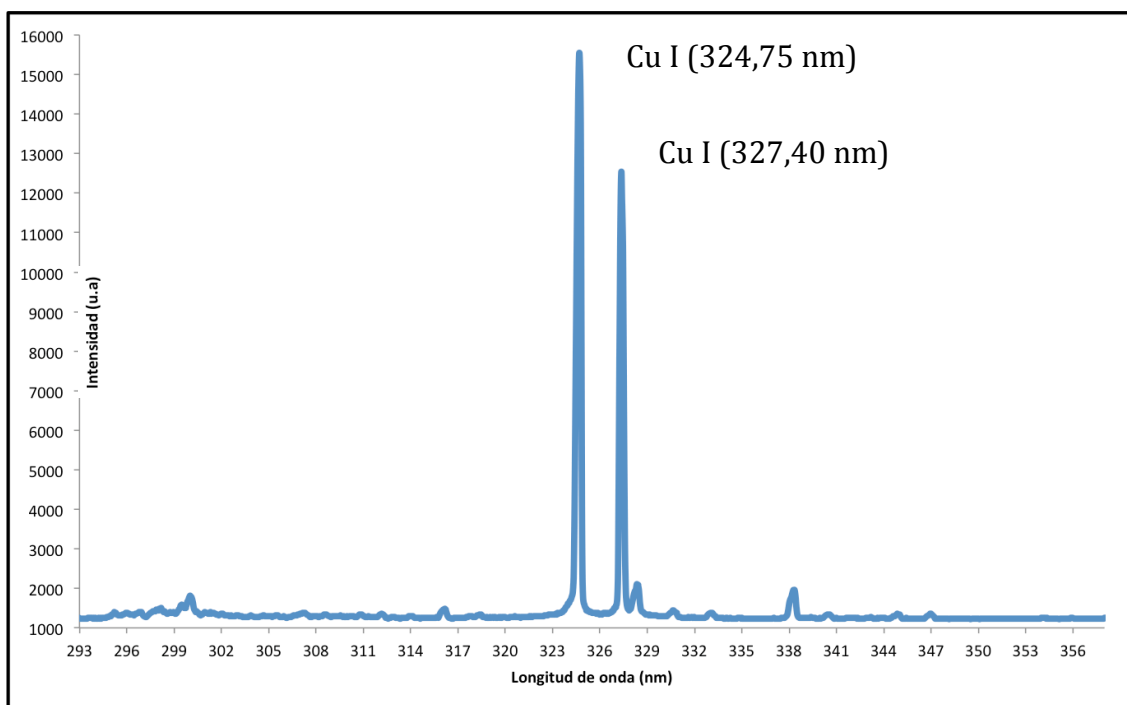
Se centró el espectrógrafo en 326 nm para medir las líneas del Cu I a 324,75 y 327,40 nm.

El rango de potencias en el que se trabajó fue de 30 W, aproximadamente a esta potencia se enciende el plasma, a 80 W cuando el plasma comenzaba a ser inestable (parpadeo continuo de la luz).

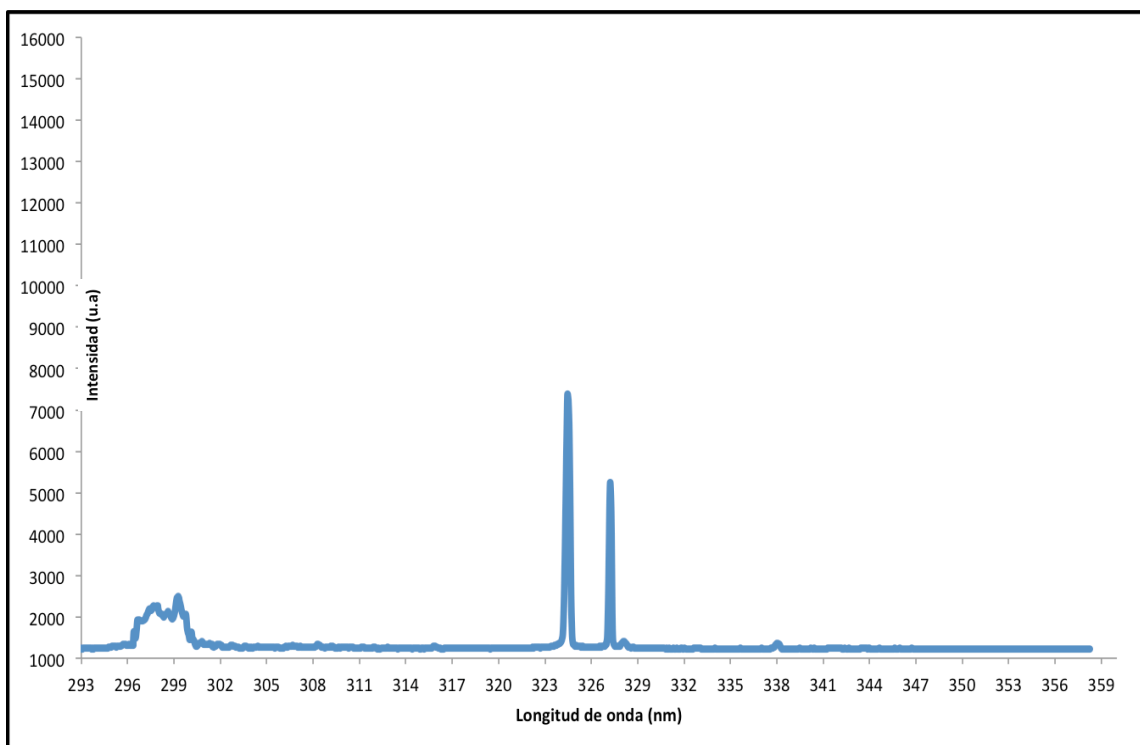
Se comprobó que la potencia óptima en conexión directa se acerca al valor mínimo de 30 W. A esta potencia las líneas de Cu alcanzaban cuentas máximas mientras que el fondo se hacía mínimo. Mientras que cuando la conexión se hacía a través del nebulizador la potencia necesaria para que las cuentas del Cu se hicieran máximas es de 60 W.

En cuanto al flujo de Ar se varió entre los 350 mL/h y los 850 mL/h. Para el flujo óptimo no hay casi variación entre las conexiones siendo el flujo óptimo en torno a los 800 mL/h.

Se muestran a continuación los espectros en condiciones óptimas para ambas conexiones.



Espectro 1. Espectro de emisión centrado en 326 nm con conexión directa



Espectro 2. Espectro de emisión centrado en 326 nm con conexión con el nebulizador

El Espectro 1 muestra los resultados de una conexión directa mientras que el Espectro 2 lo es de la conexión con nebulizador.

Se puede ver como la intensidad del Cu al utilizar nebulizador disminuye casi a la mitad mientras que aparece en torno a los 296-300 nm una banda que puede ser producida por alguna molécula debida posiblemente a alguna pequeña fuga en las conexiones de la cámara de nebulización en la cámara de nebulización.

3.2.3.2.2. Optimización del flujo de introducción de muestra

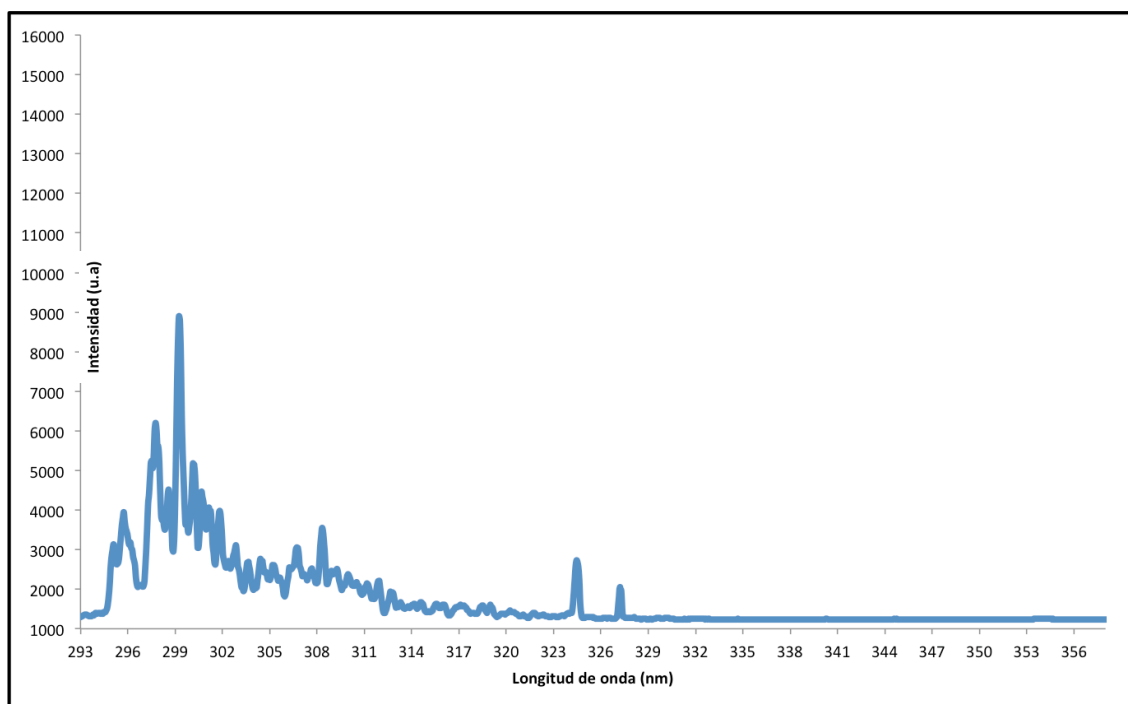
Para comenzar con esta optimización en primer lugar se realiza una comprobación de a partir de que flujo se produce nebulización. Esta prueba se hace introduciendo agua miliQ a través de la jeringa con el flujo de Ar óptimo y comprobando que un papel se humedece al estar en contacto con el chorro de salida del nebulizador. Esto ocurre a partir de los 2 $\mu\text{L}/\text{min}$.

Tras cerciorarse de la nebulización se busca el flujo óptimo seleccionando la potencia y flujo de Ar óptimo y variando el flujo de muestra que se introduce. La muestra introducida es el blanco de los puntos que se prepararon con anterioridad, es decir, HNO_3 al 2%.

Con esta prueba, además de buscar el flujo óptimo, se comprueba el efecto de introducir HNO_3 al plasma.

Se comprobó que a flujos superiores a 7 $\mu\text{L}/\text{min}$ en los espectros aparecen bandas que dificultan distinguir las líneas del Cu. Finalmente se realizó el trabajo con un flujo de 5 $\mu\text{L}/\text{min}$.

El siguiente espectro muestra el resultado en condiciones óptimas de potencia y flujo de Ar a un flujo de introducción de muestra de 5 $\mu\text{L}/\text{min}$.



Espectro 3. Espectro de emisión centrado en 326 nm con introducción de muestra

En este espectro se puede ver, comprándolo con los dos anteriores, como la señal de las líneas de Cu ha bajado y han aumentado las bandas a la izquierda de estas líneas.

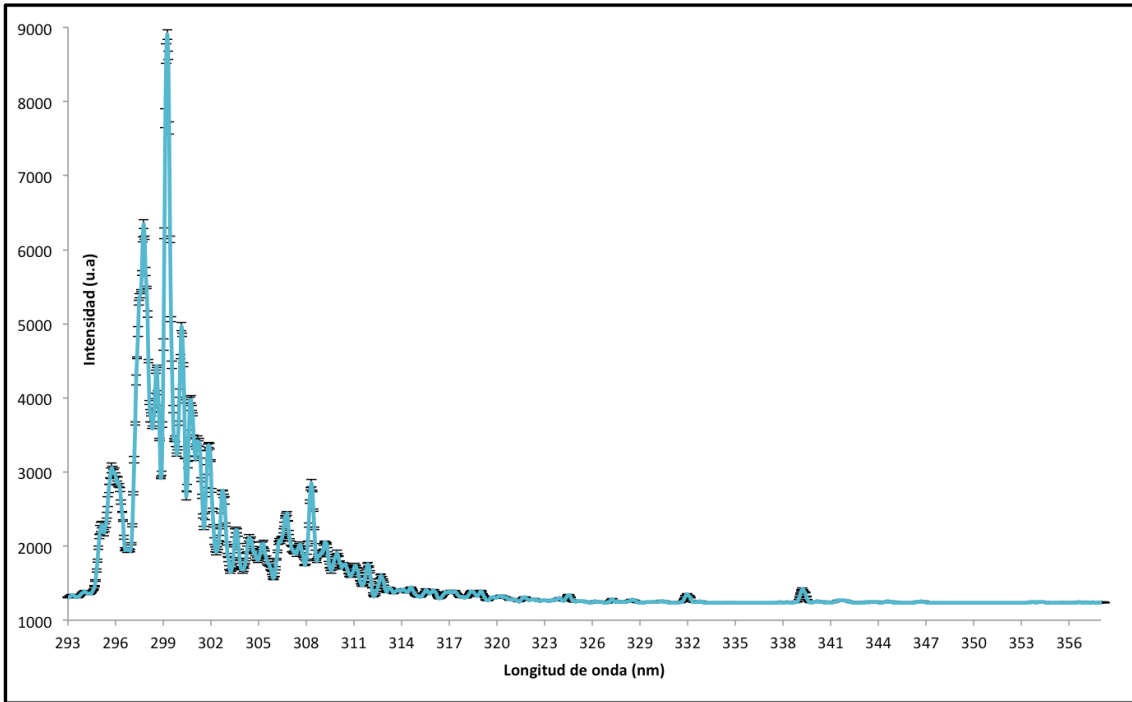
3.2.3.3. *Medidas*

Durante estas medidas se introducen las muestras preparadas anteriormente de 10, 25, 50 y 100 ppm de Cu para comprobar el aumento de la señal en las líneas del Cu. Estas medidas se realizaron en primer lugar con una muestra colocada en la GD que no contenía cobre, y posteriormente con una muestra con matriz de Cu.

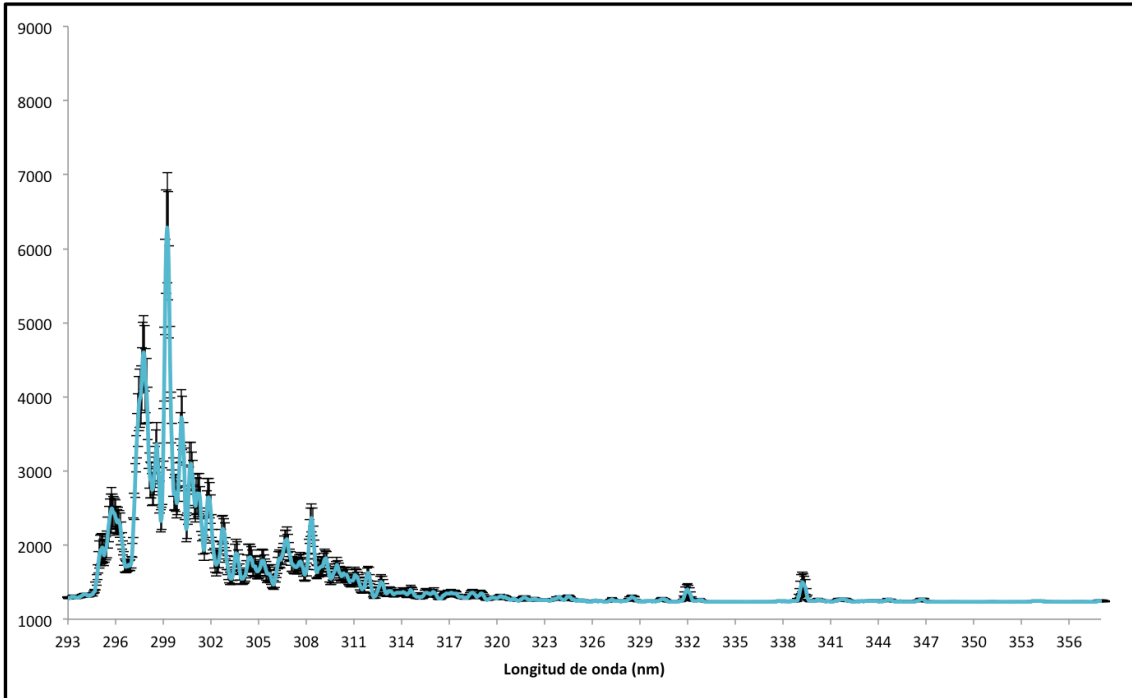
3.2.3.3.1. Muestra sin cobre

La muestra utilizada fue la CZ 2014 matriz de Zn con un 97,5%. Una vez hechas todas las conexiones, incluido el nebulizador, se enciende el plasma en condiciones óptimas y se introducen las muestras en orden ascendente de concentraciones.

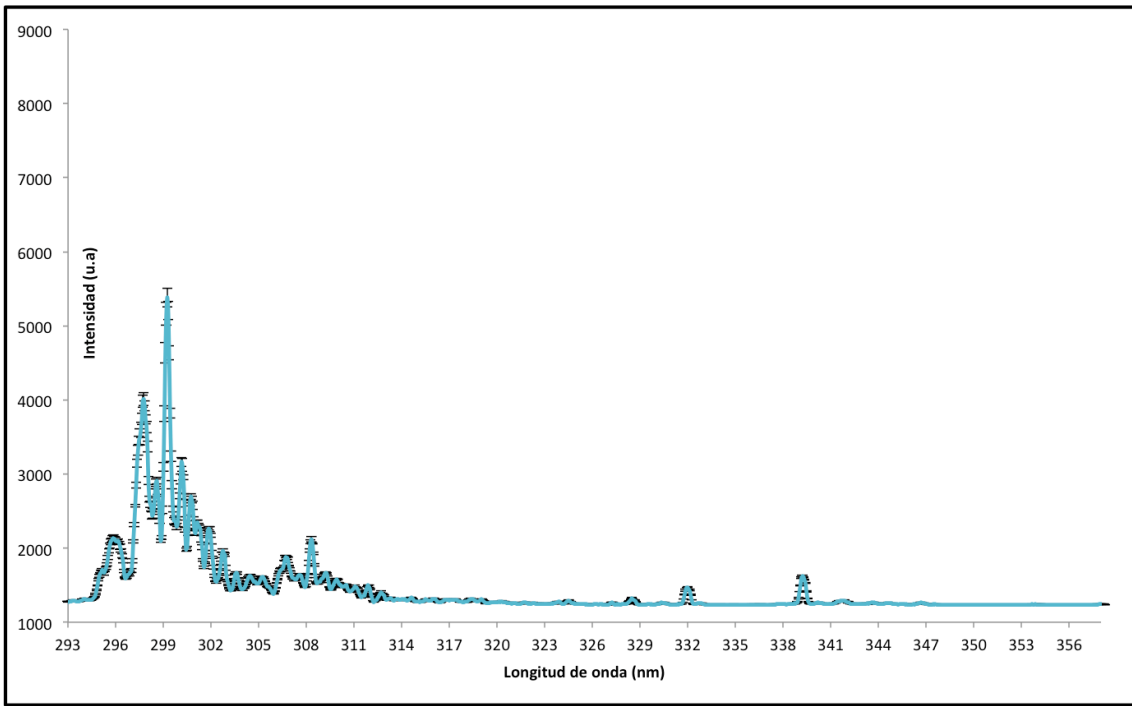
A continuación se pueden ver los espectros introduciendo muestras de 10, 25, 50 y 100 ppm respectivamente. Para cada espectro se realizaron 5 medidas por lo que se representa el mismo con sus barras de errores.



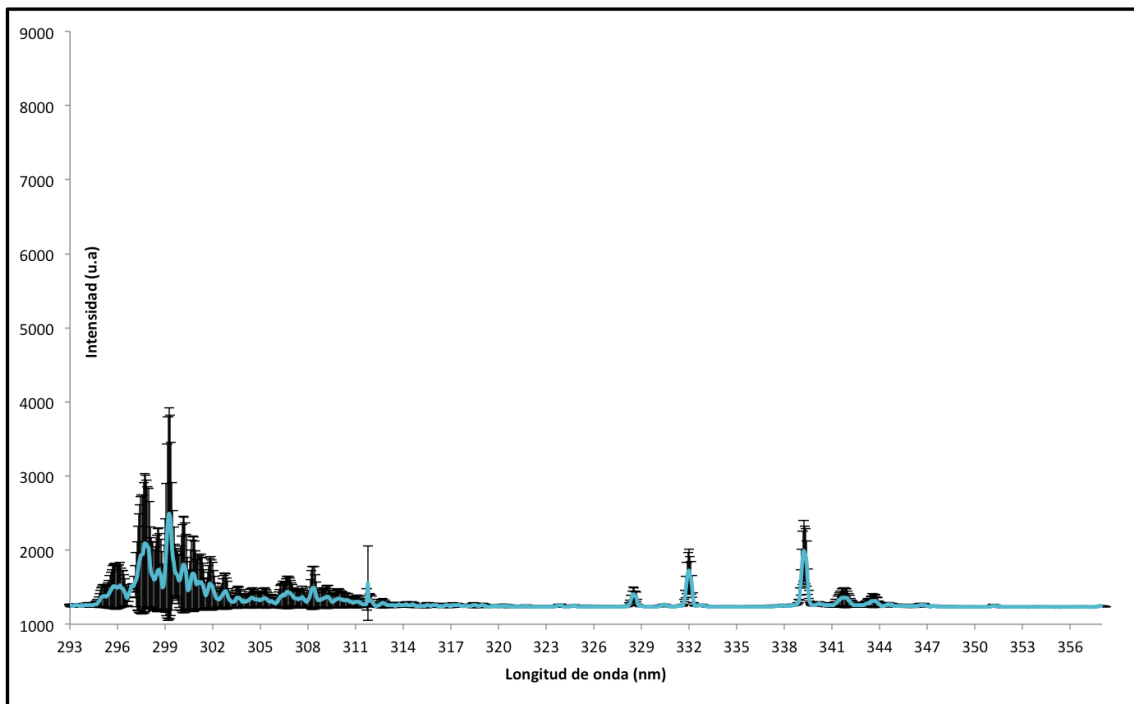
Espectro 5. 10 ppm



Espectro 4. 25 ppm.



Espectro 6. 50 ppm



Espectro 7. 100 ppm

Como se puede ver en los espectros aún introduciendo concentraciones ascendentes de Cu no aparecen las líneas a 324,75 y 327,40 nm .

En la siguiente imagen se puede ver como queda la muestra tras el análisis.



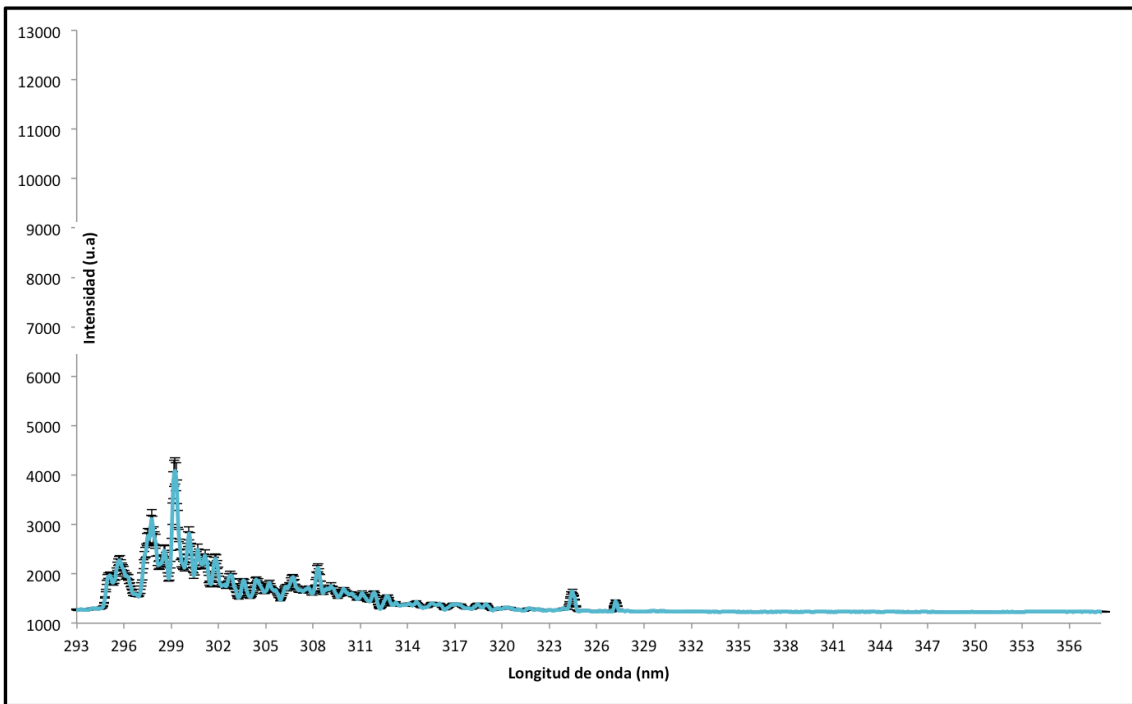
Imagen 37. Cráter en la muestra sin cobre

Para cada nueva muestra introducida se cambió la posición de la muestra de tal manera que por cada nueva muestra nebulizada se formará un cráter teniendo al final del análisis cuatro distintos.

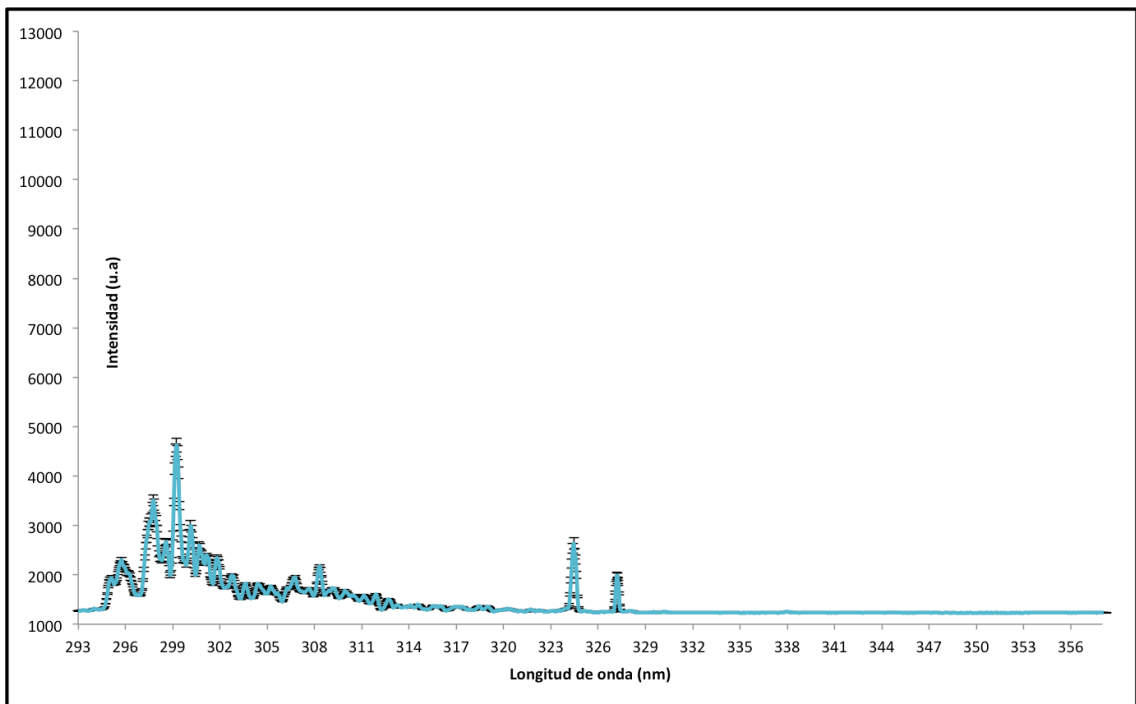
3.2.3.3.2. Muestra con cobre

La muestra utilizada tenía matriz de Cu. Una vez hechas todas las conexiones, incluido el nebulizador, se enciende el plasma en condiciones óptimas y se introducen las muestras en orden ascendente de concentraciones.

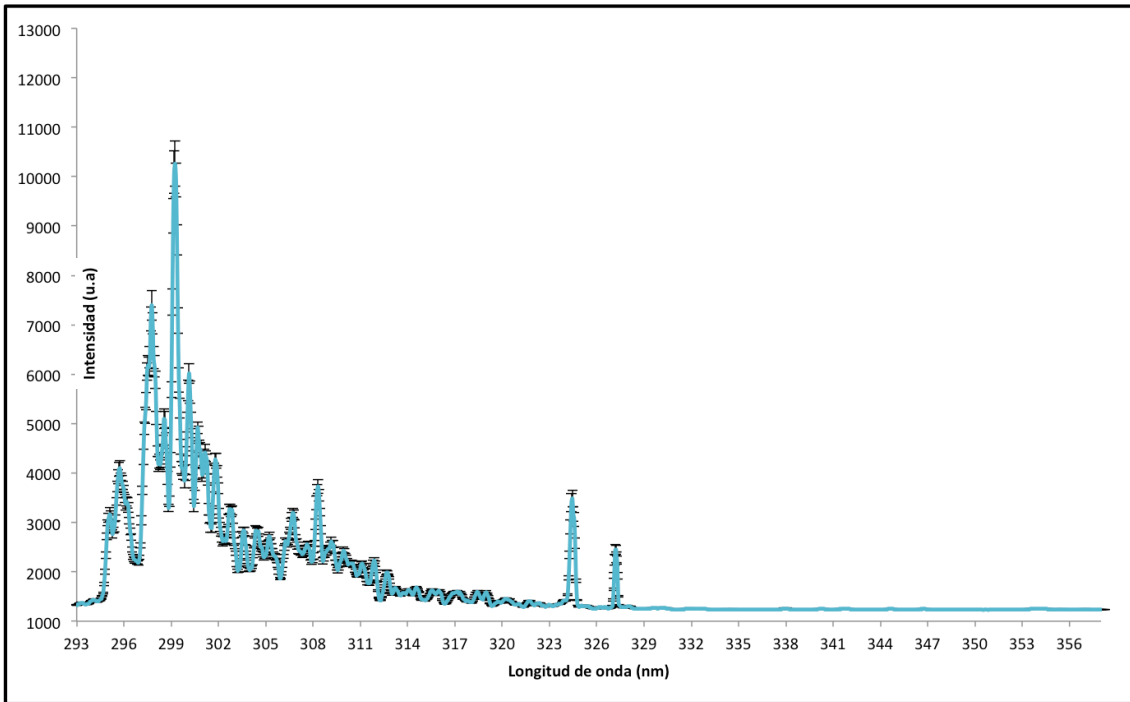
A continuación se pueden ver los espectros introduciendo muestras de 10, 25, 50 y 100 ppm respectivamente. Para cada espectro se realizaron 5 medidas por lo que se representa el mismo con sus barras de errores.



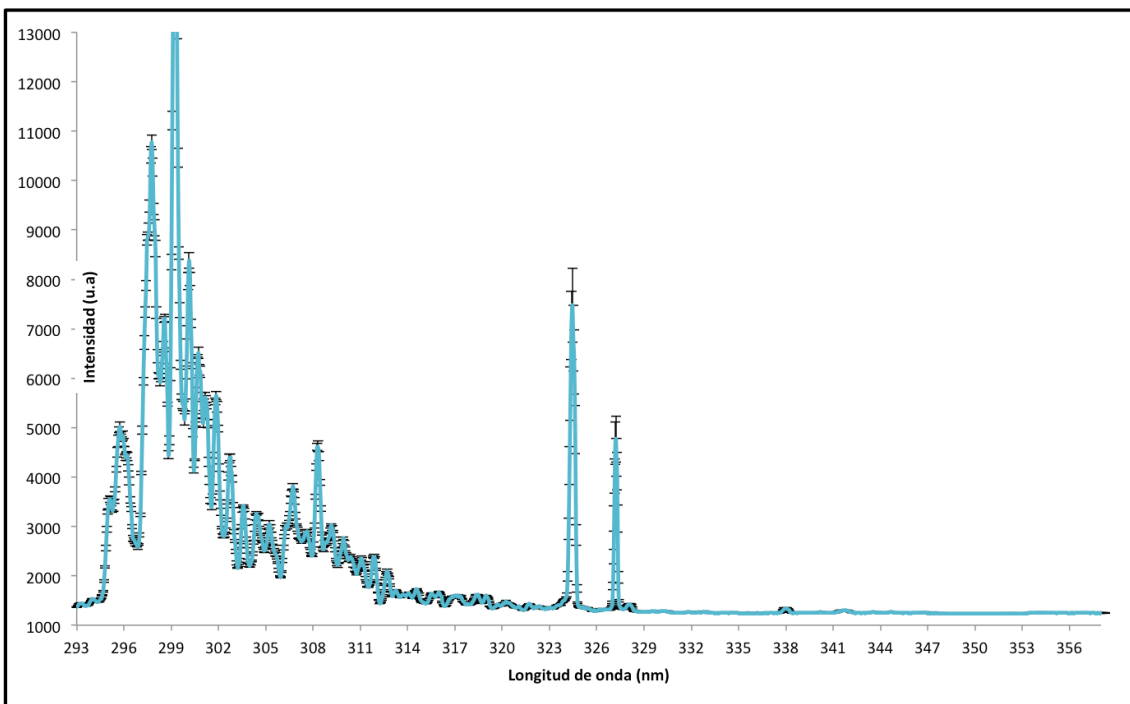
Espectro 8. 10 ppm



Espectro 9. 25 ppm



Espectro 7. 50 ppm



Espectro 11. 100 ppm

Como se puede ver en los espectros a medida que se introduce una mayor concentración de Cu a través del nebulizador las líneas de Cu aumentan sus cuentas pero también aumentan las bandas que aparecen a la izquierda de las

líneas del cobre. En la siguiente tabla se pueden ver las señales obtenidas tanto en las líneas como en el pico más intenso de la banda.

Tabla 12. Señales obtenidas

ppm	Señal 1ª	Cu I (324 nm)	Cu I (327 nm)
10	4035	1646	1442
25	4623	2632	1983
50	10260	3483	2448
100	15707	7477	4770

En la siguiente imagen se puede ver como queda la muestra tras el análisis.



Imagen 38. Cráter en la muestra con cobre

Para cada nueva muestra introducida se cambió la posición de la muestra de tal manera que por cada nueva muestra nebulizada se formará un cráter teniendo al final del análisis cuatro distintos.

Quizás hubiera sido mejor no cambiar la posición de la muestra. Al cambiar el cráter se puede estar colocando la muestra de distinta forma y puede afectar a la reproducibilidad de las medidas. El hecho de que la banda tenga mayor o menor intensidad puede estar relacionado con este hecho.

4. Conclusiones y trabajos futuros

4.1. Conclusiones

A partir de los estudios realizados en el presente trabajo fin de máster, encaminado hacia el desarrollo de un nuevo método de cuantificación basado en GD-OES/MS para análisis directo de sólidos, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. Se ha logrado montar un equipo experimental de GD-OES, optimizar las condiciones de trabajo y realizar análisis sobre muestras sólidas.

2. A través de la introducción de muestra líquida se ha demostrado que el plasma no se apaga y se mantiene encendido con cierta estabilidad.

3. Se han adquirido las siguientes competencias/habilidades:

-Teoría y práctica con plasma a presión atmosférica y espectrometría de masas (ICP-MS).

-Teoría y práctica con nebulizadores (nebulizador de consumo total).

-Teoría y práctica con plasma a baja presión y espectroscopia de emisión (GD-OES).

4.2. Trabajos futuros

Este trabajo abre la puerta a trabajos futuros en este campo. Una vez demostrada la posibilidad de introducción de muestra a través de un nebulizador en el sistema se debe mejorar el sistema GD.

En primer lugar se ha de mejorar el aislamiento del nebulizador para mejorar el vacío y eliminar las interferencias aparecidas de algunas moléculas. Esto puede hacerse con una atmósfera de Ar con por ejemplo una “caja”.

En segundo lugar se debe mejorar la conexión nebulizador-disco limitador que puede ser un problema. Una opción sería diseñar una nueva conexión más directa ya que se puede estar produciendo condensación en la conexión actual, por ejemplo calentando la línea de transferencia.

En estudios futuros se intentará obtener señales procedentes de los analitos introducidos mediante el nebulizador. Todos los trabajos realizados hasta ahora son preliminares y de puesta a punto del sistema experimentalero.

5. Bibliografía

- [1] R.K.Marcus, J.A.C. Broekaert, *Glow discharge plasmas in analytical spectroscopy* (2003) John Wiley and Sons, Ltd.
- [2] A.Bogaerts, R. Gijbels, *Description of the argon-excited levels in a radio-frequency and direct current glow discharge*, Spectrochim. Acta Part B, 55 (2000) 263-278.
- [3] A. Bogaerts, R.Gijbels, *Modeling of metaestable argon atoms in a direct-current glow discharge*, Phys. Rev. A, 52 (1995) 3743-3751
- [4] V.A. Sheverev, N.A. Khromov, D.R. Kojiro, *Penning ionization electron spectroscopy in glow discharge: another dimension for gas chromatography detectors*, Anal. Chem, 74 (2002) 5556-5563
- [5] M.R. Winchester, R. Payling, *Radio-Frequency flow discharge spectrometry: A critical review*, Spectrochim. Acta Part B, 59 (2004) 607-666
- [6] A. Bogaerts, R. Gijbels, *Fundamental aspect and applications of glow discharge spectrometric techniques*, Spectrochim. Acta, Part B, 53 (1998)1-42
- [7] T. Nelis, J. Pllosi, *Glow Discharge as a tool for surface and interface analysis*, Applied Spectroscopy Reviews, 41 (2006) 227-258
- [8] M.R.Winchester, C.Lazik, R. K. Marcus, *Characterization of a radiofrequency flow discharge emission source*, Spectrochim. Acta, 46B (1991) 483-499
- [9] R.K.Marcus, *Operation principles and design considerations for radiofrequency powered flow discharge devices*. J. Anal. At. Spectrom., 8 (1993) 935-943
- [10] J.H.Gross, *Mass Spectrometry: a textbook*, (200) Springer
- [11] R. Thomas, *A beginner's guide to ICP-MS. Part I a Part XI*, (2001) Tutorial Spectroscopy
- [12] B.Almagro Fernandez, *Desarrollo de nebulizadores neumáticos basados en las tecnologías Flow Focusing y Flow Blurring para su uso en técnicas analíticas basadas en plasma de acoplamiento inducido*. (2008)