

Efectos de matriz en espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado y el uso de la relación de intensidad Mg II 280 nm / Mg I 285 nm

Xiomara Romero

*Laboratorio de Espectroscopía Analítica. Departamento de Química.
Facultad de Ciencias. Universidad de Los Andes. Mérida. 5101.*

Recibido: 13-02-06 Aceptado: 13-12-06

Resumen

En este trabajo se describe la utilización de la relación Mg II 280 nm/ Mg I 285 nm, como criterio práctico de la robustez del plasma ICP de argón. Esta relación varía ampliamente en función de la potencia de RF aplicada, del flujo de gas portador de aerosol, de la altura de observación del plasma, del diámetro interno del inyector de la antorcha y de la composición de la solución aspirada. Valores de la relación mayores de 8 se obtienen para soluciones acuosas, con nebulizadores neumáticos y flujo de gas portador entre 0,4-0,6 L/min y potencia de RF entre 1,2-1,5 kW, para los dos sistemas ICP radiales utilizados. Cuando se trabaja a condiciones no robustas (potencia < 1,2 kW y flujo de gas portador > 0,8 L/min), la relación fue degradada en la presencia de 10 g/L de Na. Las intensidades de emisión de las líneas iónicas estudiadas de Ba, Mg y Zn aumentan a bajas alturas de observación y disminuyen para alturas mayores de observación. Esto produce la presencia de un punto de cross-over, donde la interferencia de Na desaparece. Cuando se utilizan condiciones robustas, la relación de Mg fue prácticamente insensible a la presencia de Na. No se observa más la presencia del punto de cross-over, solamente una ligera disminución en la intensidad de emisión, probablemente relacionada con la formación y transporte del aerosol. Por lo tanto se recomienda el uso de condiciones robustas, incluyendo un inyector con un gran diámetro interno, para minimizar el efecto del Na debido al plasma y para evaluar la contribución del proceso de formación y transporte del aerosol.

Palabras clave: Efecto de Na; espectrometría de emisión atómica; ICP; robustez.

Matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and the use of the Mg II 280 nm / Mg I 285 nm line intensity ratio

Abstract

The Mg II 280 nm/Mg I 285 nm line intensity ratio has been used as a practical criterium for argon ICP robustness. This ratio varies widely as function of applied RF power, the carrier gas flow rate, i.d. of the central torch injector and composition of the aspirated solution. Values

* Autor para la correspondencia. Tel: 58-274-2401373. Fax: 58-274-2401286. E-mail: roxio@ula.ve

of the Mg II/Mg I line intensity ratio above 8 are obtained for aqueous solutions with pneumatic nebulizers with carrier gas flow rates between 0.4-0.6 L/min and forward powers from 1.2-1.5 kW, for the two radially viewed ICP used. The Mg II/Mg I line ratio increases with increasing RF power and decreasing the carrier gas flow rate. Under non-robust conditions (<1.2 kW, > 0.8 L/min), the ratio was degraded in the presence de 10 g/L of Na. The emission intensities of the ionic lines of Ba, Mg and Zn increase for low observation heights, whereas a depressive effect is observed for high observation heights. This results in the presence of a cross-over point, where the effect of Na disappears. When robust conditions were used, the ratio was insensitive to the presence of Na. No cross-over point was observed, but only a slight depression, probably related to the aerosol formation and transport. Use of robust conditions, including a large injector bore, make possible to minimize the Na effect due to the plasma and to assess the contribution of the aerosol formation and transport.

key words: Atomic emission spectrometry; effect of Na; ICP; robustness.

Introducción

El análisis cuantitativo elemental permite determinar la concentración de los elementos en un compuesto con el fin de relacionar esta concentración a las propiedades físicas, químicas, biológicas, térmicas, etc., del compuesto. Desde hace mas de treinta años, los métodos de análisis instrumental han tenido un desarrollo importante y son ampliamente utilizados en forma rutinaria en laboratorios de control y de investigación. Entre estos métodos, los métodos espectrales y en particular la Espectroscopía de Emisión Atómica utilizando un Plasma de Aco-plamiento Inductivo (ICP-AES) ha tenido una gran aceptación desde su introducción (1-2). Esta aceptación de la Espectrometría de Plasma ICP es justificada por las características analíticas de este método (3):

- Un gran número de elementos determinables (≈ 70)
- Una reproducibilidad de hasta 0,3% en los mejores casos
- Buena exactitud
- Límites de detección entre 0,1 y 10 $\mu\text{g/L}$
- Pocos efectos de matriz
- Una dinámica lineal de concentración cubriendo varios órdenes de magnitud

La principal limitación de este método es la riqueza de los espectros para ciertos elementos (U, W, Ta, Co, Fe, ciertos tierras raras), riqueza que provoca la presencia de interferencias espectrales sobre las líneas de análisis más sensibles.

Debido a que la técnica ICP-AES ha sido introducida comercialmente desde hace treinta años, se podría pensar que ésta ha alcanzado una excelente madurez. En efecto esta técnica es utilizada para todo tipo de aplicaciones: ambiental, biología, geología, electrónica, metales y aleaciones, reactivos de alta pureza, productos petroleros, productos manufacturados, etc. En la mayor parte de las aplicaciones esta técnica da resultados satisfactorios desde un punto de vista analítico. Sin embargo, está limitada desde un punto de vista de reproducibilidad y exactitud para soluciones altamente concentradas o en presencia de altas concentraciones de ácidos. En este caso, se puede observar un mal funcionamiento de los nebulizadores, punto débil del sistema y un error sistemático en la determinación de las concentraciones de los analitos. Este problema puede ser resuelto mediante una exacta reconstitución de la matriz y de la concentración de los reactivos lo cual solo es posible, cuando se domina toda la cadena analítica y en el caso de la puesta en solución de la muestra. Para solu-

ciones desconocidas, la reconstitución de la matriz puede ser problemática.

Robustez de los plasmas ICP

El ICP tiene una excelente reputación con respecto a los efectos de matriz, particularmente cuando se compara con métodos alternativos como la Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS). Sin embargo, los efectos de matriz pueden ser observados en ICP-AES, aunque usualmente la magnitud del efecto es baja (4). En el caso de soluciones, el concepto de matriz incluye no solo el (los) elemento (s) mayoritario (s), sino los reactivos tales como solventes ácidos u orgánicos, debido a que su naturaleza y concentración pueden influir en la intensidad de la señal del analito.

El concepto de robustez fue usado (5) para describir la capacidad de un método analítico para aceptar un cambio en la composición de la matriz, sin producir un cambio en la señal del analito. La robustez está ligada a la capacidad del plasma para aceptar un cambio en la matriz sin que se modifiquen las condiciones del plasma; sin que cambien por ejemplo, la temperatura, la densidad electrónica y la distribución espacial de las diferentes especies. Para medir estas características, se han sugerido técnicas sofisticadas, siendo las más potentes la dispersión Thompson y la Rayleigh (6-9). Debido a su gran complejidad, estas técnicas no pueden ser fácilmente implementadas en sistemas comercialmente disponibles. Por lo tanto, existe una necesidad de experimentos simples, para estimar si el plasma está bajo condiciones robustas de trabajo.

Dado que las líneas iónicas son más sensibles a cualquier cambio en las condiciones del plasma que las líneas atómicas, es conveniente utilizar para propósitos de diagnósticos, la relación de la intensidad de una línea iónica sobre la intensidad de una línea atómica. La ventaja de tal relación, es que se normaliza el comportamiento de la línea iónica con relación a la atómica, por lo

que esta relación es independiente de las condiciones de adquisición de los datos, por ejemplo, del voltaje del tubo fotomultiplicador.

El magnesio ha sido ampliamente usado para este propósito (10-11), particularmente la relación de intensidades Mg II 280 nm/Mg I 285 nm. Se ha estimado que una relación mayor de 8 en la zona normal de observación corresponde a condiciones robustas del plasma y que las interferencias inducidas por la presencia de Na, Ca y ácidos minerales son relativamente pocas y de igual magnitud, cuando se utilizan sistemas ICP con configuraciones radial y axial (12).

Basado en el uso de la relación de Mg, se ha demostrado que se pueden obtener condiciones robustas cuando se utiliza una alta potencia de RF (>1,2 kW), bajo flujo de gas portador del aerosol y una carga de solvente moderada. El valor de la velocidad de flujo de gas portador del aerosol, depende del diámetro interno del tubo inyector.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos cuando se utiliza la relación de Mg como criterio para la optimización de los parámetros de operación del plasma. Se muestran los resultados para la optimización de la potencia de RF, flujo de gas nebulizador y cantidad de solución utilizando un plasma axial. Los dos sistemas ICP radiales: Liberty 220 de Varian y Optima 3000 de Perkin Elmer fueron utilizados para optimizar la altura de observación en el plasma y para estudiar el efecto que produce la presencia de Na en la relación de intensidades de Mg. Ya que el diámetro interno del inyector es diferente para cada uno de estos sistemas radiales, se evaluará el rol de éste en la optimización de los parámetros y en el efecto de interferencia producido por la presencia de cloruro de sodio en la solución. El sistema Liberty de Varian, es además utilizado para estudiar el efecto del sodio en la intensidad de emisión de líneas iónicas tales como: Ba II 455 nm, Mg II 279 nm y Zn II 202 nm.

Materiales y Métodos

Las principales características de los sistemas ICP comerciales utilizados en este trabajo se presentan en la Tabla 1. Para el sistema Optima 3000 se utilizó un nebulizador de flujo cruzado, mientras que para el sistema Liberty 220 se utilizó un nebulizador concéntrico Glass Expansion. A condiciones robustas del plasma, la altura de observación por encima de la espira cargada fue de 3 mm y 5 mm para los sistemas Optima 3000 y Liberty 220, respectivamente. Las líneas Mg II 280 nm y Mg I 285 nm, fueron utilizadas para evaluar la relación de Mg. Se preparó una solución multielemental con una concentración de 10 mg/L de Ba y de Zn y 0,5 mg/L de Mg; la concentración de sodio fue de 10 g/L.

Resultados y Discusión

Influencia de la transferencia de energía

Aunque el ICP de argón exhibe una alta temperatura cinética, la transferencia de energía desde los alrededores del plasma hacia el canal central, donde está localizada la muestra, puede ser ineficiente. Esta transferencia de energía dependerá de algunos parámetros de operación del ICP tales como potencia de radiofrecuencia, velocidad de flujo de gas portador, diámetro interno del inyector, cantidad de aerosol (5, 10, 13), de la utilización de un gas de recubrimiento y de la presencia de gases moleculares (14-15). En particular, la velocidad del aerosol a la salida del inyector depende de la velocidad de flujo de gas portador y del diámetro interno del inyector.

Tabla 1
Características principales de los sistemas ICP usados en este trabajo.

Sistemas	Optima 3000 Radial	Liberty 220 Radial	Liberty Serie II Axial
Generador	40 MHz oscilador libre	40 MHz controlado por cristal	40 MHz controlado por cristal
Potencia (kW)			
Condiciones Robustas	1,5	1,5	1,4
No Robustas	1,0	1,0	1,0
Gas plasma (L/min)	15	15	15
Gas auxiliar (L/min)	1,0	1,0	1,0
Gas portador (L/min)			
Condiciones Robustas	0,6	0,4	20 psi
No Robustas	1,0	0,8	30 psi
d.i. inyector (mm)	2,0	1,4	2,3
Tipo nebulizador	Flujo Cruzado	Concéntrico Glass Expansion	Concéntrico Meinhard
Tipo cámara aerosol	Doble paso Ryton	Ciclona doble paso (Sturman-Masters)	Ciclona
Sistema dispersivo	CCD segmentado	Tubo fotomultiplicador	Tubo fotomultiplicador

Efecto de la potencia

En la Figura 1 se presentan los resultados obtenidos utilizando el equipo ICP Liberty serie II axial de Varian, el cual posee un diámetro interno del inyector de 2,3 mm. Si se utiliza una presión de gas nebulizador de 30 psi y se aumenta la potencia de RF entre 1,0-1,5 kW, se puede observar que la relación de Mg aumenta. A la potencia más alta aplicada de 1,5 kW, el valor de la relación se encuentra dentro del rango esperado (10) (entre 10 y 13) para un plasma en equilibrio térmico local (LTE, por sus siglas en inglés).

Rol del tiempo de residencia

Aunque el rol de la potencia incidente es importante, el diámetro interno del inyector tiene que ser considerado, ya que el tiempo de residencia está relacionado con la velocidad de flujo de gas portador y con este diámetro. El concepto de tiempo de residencia está relacionado a la velocidad del gas frío a la salida del inyector y a la aceleración (20-30 m/s) de este gas dentro del plasma (16-17). Una disminución en el flujo de gas portador resulta en un mayor tiempo de residencia debido a la reducción en la velocidad del gas a la salida del inyector y una disminución en la cantidad de aerosol a ser evaporada y volatilizada. Además, un menor flujo de gas portador resulta en un camino mayor en la descarga, ya que la atomización comienza en una zona más baja del plasma.

En la Figura 2 se presentan los resultados obtenidos al variar la presión de gas nebulizador a una potencia fija de 1,4 kW y utilizando el equipo axial de Varian. En ella se puede observar el cambio drástico que se produce en la relación de Mg, cuando la presión del gas nebulizador se aumenta a valores mayores de 20 psi.

Rol de la cantidad de aerosol

A la salida de la cámara de nebulización se obtiene una mezcla de aerosol líquido y vapor, incluyendo agua residual en argón. La cantidad de aerosol varía con el flujo

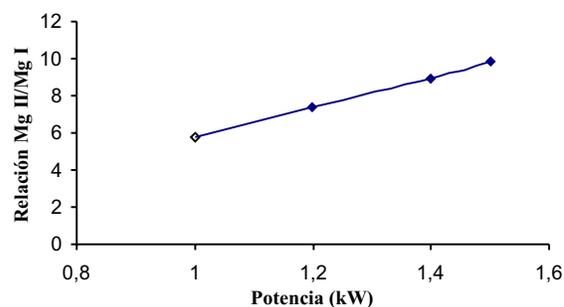


Figura 1. Efecto de la potencia de RF en la relación Mg II/Mg I. Sistema Liberty Serie II Axial. Presión gas nebulizador 30 psi y velocidad de la bomba peristáltica 15 rpm.

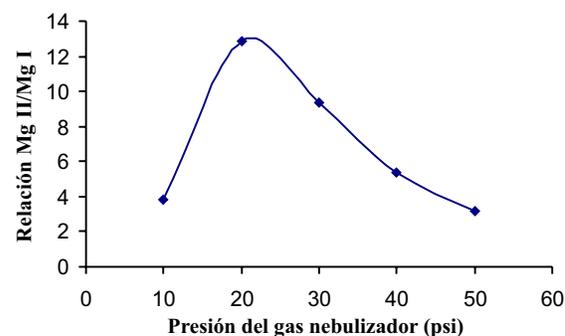


Figura 2. Efecto de la presión del gas nebulizador en la relación Mg II/Mg I. Sistema Liberty Serie II Axial. Potencia de RF 1,4 kW y velocidad de la bomba peristáltica 15 rpm.

de gas portador y también tiene que ser tomada en cuenta (18). Para un determinado flujo de gas portador, cambiando la velocidad de aspiración de la muestra, es posible modificar la carga de solvente. La cantidad de agua puede ser expresada ya sea en $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ o en mg/L de argón (5). Utilizando un nebulizador concéntrico Meinhard y un flujo de gas portador de 0,6 L/min, Romero (19) reporta entre 21-25 mg/min a velocidades de aspiración entre 0,6 y 2,0 mL/min. Al cambiar el flujo de gas portador a 1,0 L/min, se obtuvo entre 36 y 46 mg/min.

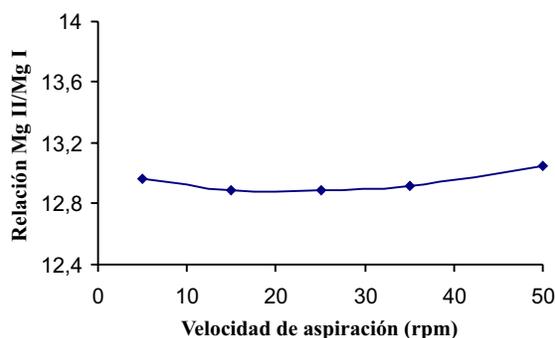


Figura 3. Efecto de la cantidad de solución aspirada en la relación Mg II/Mg I. Sistema Liberty Serie II Axial. Potencia de RF 1,4 kW y presión de gas nebulizador 20 psi.

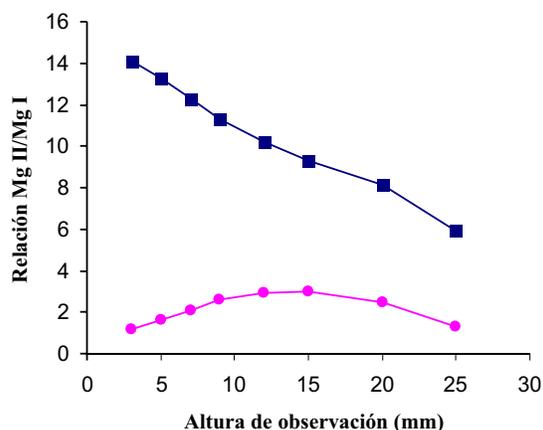


Figura 4. Efecto de la altura de observación en la relación Mg II/Mg I. ■ Condiciones robustas: 1,5 kW y 0,4 L/min. ● Condiciones no robustas: 1,0 kW y 0,8 L/min. Sistema Liberty 220, d.i 1,4 mm. Nebulizador concéntrico Glass Expansion de Varian.

La Figura 3 muestra los resultados obtenidos para la relación Mg II/Mg I, al variar la velocidad de aspiración, mediante variación de la velocidad de la bomba peristáltica entre 5 y 50 rpm. A una presión de gas portador de 20 psi y una potencia de 1,4 kW, con el sistema ICP axial, la relación de Mg tiende a aumentar con aumento de la veloci-

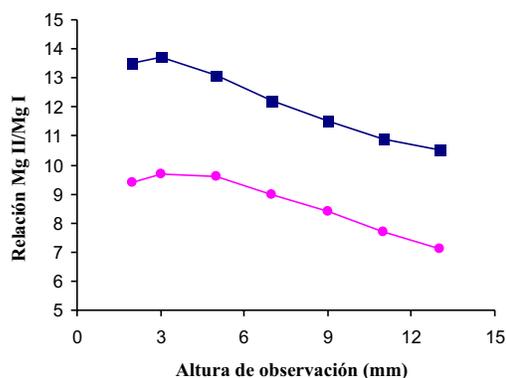


Figura 5. Efecto de la altura de observación en la relación Mg II/Mg I. ■ Condiciones robustas: 1,5 kW y 0,6 L/min. ● Condiciones no robustas: 1,0 kW y 1,0 L/min. Sistema Optima 3000, d.i. 2,0 mm. Nebulizador flujo cruzado de Perkin Elmer.

dad de aspiración. La potencia de RF y el tiempo de residencia utilizados son suficientes para asegurar la evaporación y disociación completa del agua, y para aprovechar la presencia del hidrógeno molecular para mejorar la transferencia de energía (20).

Efecto de la altura de observación

Dada la influencia significativa de la potencia de RF y del flujo de gas portador, se ha sugerido el concepto de condiciones robustas y no robustas de operación (5); estas condiciones corresponden a una eficiente y no eficiente transferencia de energía, respectivamente.

En los sistemas ICP radiales, la altura de observación en el plasma es un parámetro importante y debe ser optimizado. Las Figuras 4 y 5 muestran como la relación de Mg es función de la altura de observación y de las condiciones robustas en los sistemas en estudio. Para el sistema Liberty 220 (Figura 4) la condición de robustez se obtiene a una potencia de 1,5 kW y a un flujo de gas portador de aerosol de 0,4 L/min. Mientras que para el sistema Optima 3000 (Figura 5) la robustez se obtiene a potencia de 1,5 kW y flujo de gas portador de 0,6 L/min. En ambos sistemas la

relación Mg II/Mg I es mayor de 10, lo cual está dentro de lo esperado para un plasma en condiciones (LTE) de equilibrio térmico local. Esto coincide con lo reportado por Nowak et al. (21) quienes observaron una aproximación a las condiciones de equilibrio térmico cuando utilizaron alta potencia y un flujo de gas portador < 0,5 L/min.

Es importante comparar los valores de la relación de Mg obtenidos con ambos sistemas cuando se utilizan condiciones no robustas. Valores menores de cuatro se obtienen con el Liberty 220; para conseguir condiciones completamente no robustas con el sistema Optima, debido al mayor diámetro interno del inyector, se necesitaría trabajar a un flujo de gas portador mucho mayor de 1,0 L/min.

Los valores de la relación de Mg obtenidos para el sistema Optima 3000, fueron multiplicados por 1,85 para compensar por la diferencia en eficiencia de la red (22).

Influencia de la presencia de sodio en la transferencia de energía

El cambio en el comportamiento de las condiciones de ionización/excitación del plasma como una función de las condiciones de operación, particularmente la relación de intensidades Mg II/Mg I, ha sido descrito con anterioridad (5). Esto ha sido confirmado usando el sistema Liberty 220. En la Figura 6 se observa que la relación de Mg fue poco sensible a la presencia de sodio en condiciones robustas del plasma, independientemente de la altura de observación. Para el sistema Optima 3000, se obtuvieron resultados similares (Figura 8).

Claramente, a condiciones robustas, no hubo cambios significativos en las condiciones de excitación y de ionización en el plasma. Estos resultados confirman que el valor de la relación Mg II/Mg I a una altura de observación de unos pocos mm por encima de la espira cargada, es un eficiente indicador de la robustez del plasma. Sin embar-

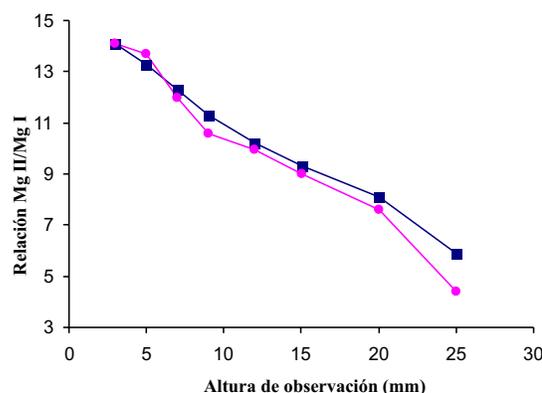


Figura 6. Efecto de la presencia de 10 g/L de sodio en la relación Mg II/Mg I. ■ Ausencia de sodio • Presencia de sodio. Sistema Liberty 220, condiciones robustas.

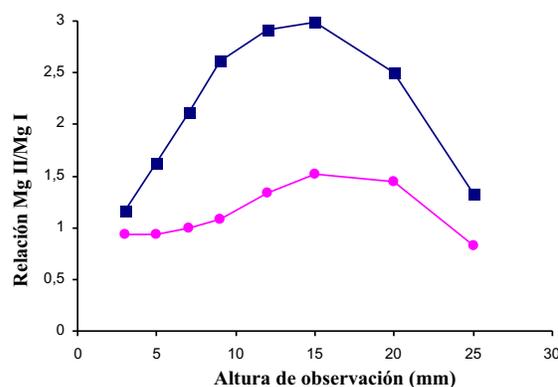


Figura 7. Efecto de la presencia de 10 g/L de sodio en la relación Mg II/Mg I. ■ Ausencia de sodio • Presencia de sodio. Sistema Liberty 220, condiciones no robustas.

go, aunque la relación permaneció constante, hubo una disminución similar (resultados no mostrados) en las intensidades de la línea iónica y atómica y probablemente esto tenga relación con los procesos de formación y de transporte del aerosol.

Cuando se utilizan condiciones no robustas del plasma, Figuras 7 y 9, la presencia de sodio conduce a una disminución de

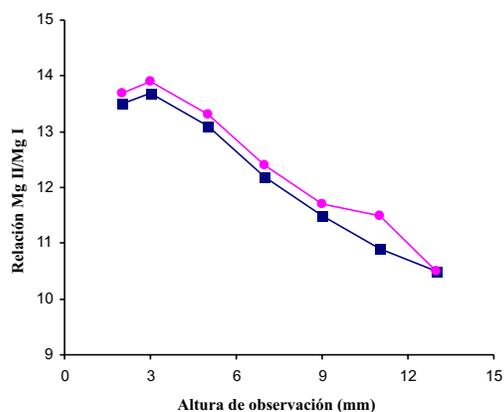


Figura 8. Efecto de la presencia de 10 g/L de sodio en la relación Mg II/Mg I. ■ Ausencia de sodio • Presencia de sodio. Sistema Optima 3000, condiciones robustas.

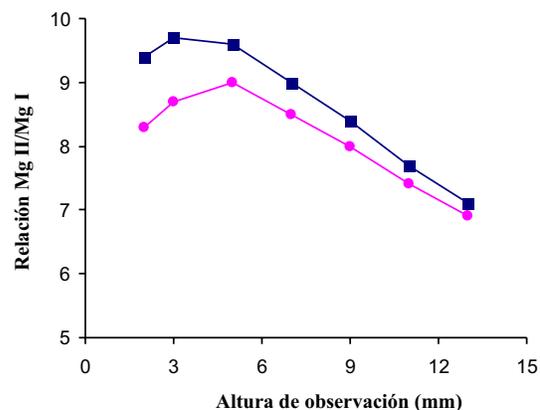


Figura 9. Efecto de la presencia de 10 g/L de sodio en la relación Mg II/Mg I. ■ Ausencia de sodio • Presencia de sodio. Sistema Optima 3000, condiciones no robustas.

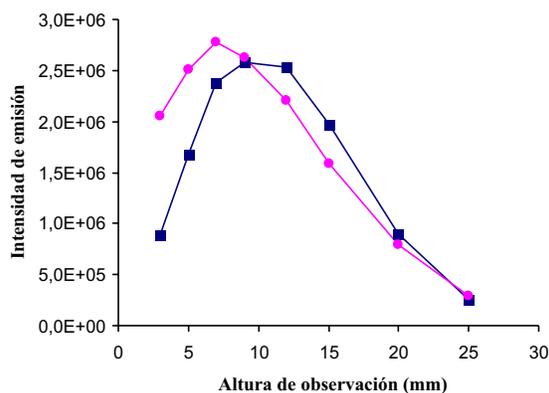


Figura 10. Efecto de la presencia de 10 g/L de sodio en el perfil de emisión de la línea Ba II 455 nm. ■ Ausencia de sodio • Presencia de sodio. Sistema Liberty 220, condiciones no robustas.

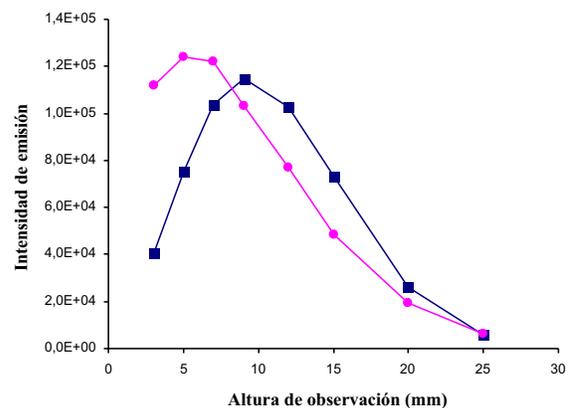


Figura 11. Efecto de la presencia de 10 g/L de sodio en el perfil de emisión de la línea Mg II 279 nm. ■ Ausencia de sodio • Presencia de sodio. Sistema Liberty 220, condiciones no robustas.

la relación Mg II/Mg I. Para el caso del sistema Liberty 220 (Figura 7), las condiciones pocas satisfactorias son aún más degradadas, cuando se compara con el sistema Optima 3000, (Figura 9). Estos resultados se atribuyen al diámetro interno del inyector y ponen de manifiesto la importancia de este parámetro en la robustez del plasma (11).

Efecto de las condiciones de operación en la observación del punto de Cross-Over

Los elementos fácilmente ionizables (siglas en inglés, EIEs), figuran entre las matrices más ampliamente estudiadas en ICP-AES (22-36). Trabajos previamente publicados han mostrado que el efecto de la presen-

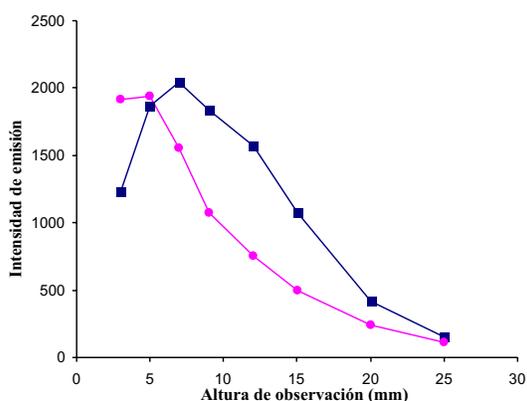


Figura 12. Efecto de la presencia de 10 g/L de sodio en el perfil de emisión de la línea Zn II 202 nm. ■ Ausencia de sodio • Presencia de sodio. Sistema Liberty 220, condiciones no robustas.

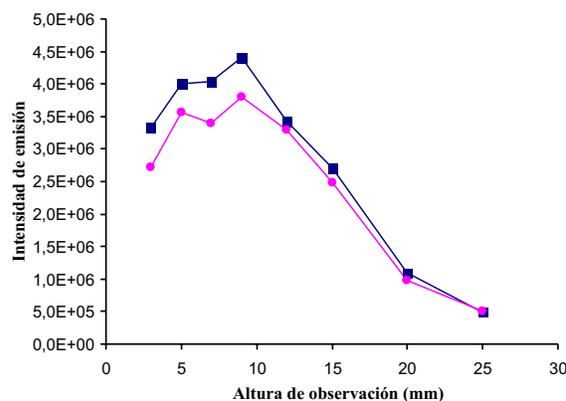


Figura 13. Efecto de la presencia de 10 g/L de sodio en el perfil de emisión de la línea Ba II 455 nm. ■ Ausencia de sodio • Presencia de sodio. Sistema Liberty 220, condiciones robustas.

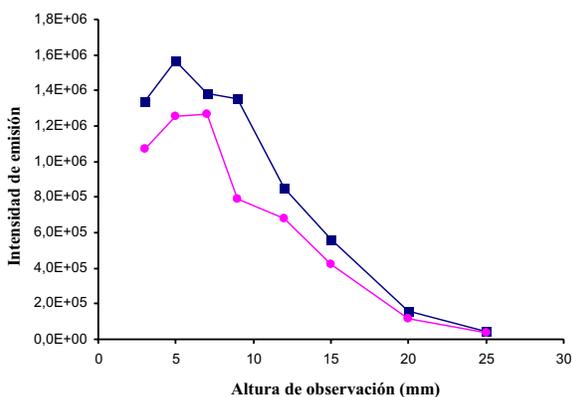


Figura 14. Efecto de la presencia de 10 g/L de sodio en el perfil de emisión de la línea Mg II 279 nm. ■ Ausencia de sodio • Presencia de sodio. Sistema Liberty 220, condiciones robustas.

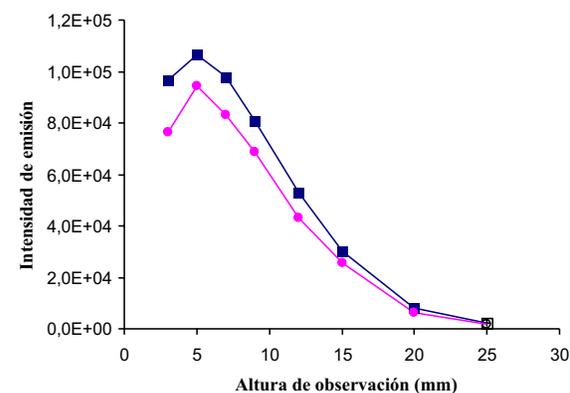


Figura 15. Efecto de la presencia de 10 g/L de sodio en el perfil de emisión de la línea Zn II 202 nm. ■ Ausencia de sodio • Presencia de sodio. Sistema Liberty 220, condiciones robustas.

cia de los EIEs, es más bien compleja y ninguna evidencia clara ha sido presentada sobre su origen. Aumentos y disminuciones en la intensidad de las líneas han sido reportadas (24, 26-31) así como un punto de encuentro de los perfiles, con y sin sodio presente. Este punto de encuentro ha sido llamado punto de Croos-Over (26).

En las Figuras 10-12 se presentan los resultados del efecto del sodio en los perfiles de emisión para las líneas iónicas, Ba II 455 nm, Mg II 279 nm y Zn II 202 nm. Se utilizó el sistema Liberty 220, por ser este el equipo que tiene el menor diámetro interno del inyector, Tabla 1. A condiciones no robustas del plasma, para las tres líneas se producen aumentos en la intensidad de emisión a ba-

jas alturas de observación y disminuciones para mayores alturas. Además, se puede observar que la presencia de sodio ocasiona un desplazamiento del máximo de la intensidad de emisión, hacia menores alturas de observación y que existe un punto donde se cruzan los perfiles con y sin sodio presente. Este punto sería, la altura de observación a utilizar para evitar la interferencia del sodio cuando se utilizan condiciones no robustas del plasma. Sin embargo, es importante resaltar que este punto depende de la energía suma, $E_{\text{suma}} (E_{\text{exc}} + E_{\text{ion}})$ de la línea iónica utilizada para el análisis; en nuestro caso dicha E_{suma} para las líneas de Ba, Mg y Zn estudiadas son: 7,93, 12,08 y 15,40 eV. Wu *et al.* (29) reportaron que la posición de este punto de reencuentro, está relacionada con el elemento interferente y con la línea del analito. También se ha reportado (22) que la observación de este punto de reencuentro depende del sistema nebulizador - cámara de nebulización utilizado. Estos resultados son muy importantes desde el punto de vista de la capacidad de análisis multielemental de la técnica ICP-AES, ya que sería muy difícil decidir cual altura de observación es la apropiada para analizar muestras conteniendo altas concentraciones de sodio y en condiciones de operación no robustas del plasma.

Los perfiles de emisión para las mismas líneas Ba, Mg y Zn, pero utilizando condiciones robustas del plasma, se presentan en las Figuras 13-15. Como puede observarse, para las tres líneas se produce una leve disminución en la señal de emisión en presencia de Na, pero sin ninguna modificación de los perfiles de emisión. Estos resultados enfatizan la ventaja de utilizar condiciones robustas del plasma, para realizar análisis químico con mínimo efecto de interferencia, producido por la presencia de sodio.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo nos permiten concluir que determinando la relación de intensidad de Mg II

280 nm/Mg I 285 nm, se puede verificar fácilmente la optimización de los parámetros de operación de un plasma ICP de argón.

Esta relación es una herramienta útil para cuantificar la robustez del plasma en respuesta a cambios en las condiciones de operación del ICP, carga y composición del aerosol y del solvente. La utilización de una alta potencia de RF (> 1,2 kW) y un bajo flujo de gas portador del aerosol (<0, 7 L/min), proporciona un plasma de argón robusto, con una relación Mg II/Mg I > de 8.

El flujo de gas portador está directamente relacionado con el diámetro interno del inyector, ya que ambos fijan el tiempo de residencia de los átomos en el camino óptico. A mayor diámetro interno, mayor es el tiempo de residencia y mejor es la transferencia de energía entre el plasma y la muestra.

En condiciones robustas, no hay cambios significativos en las condiciones de excitación y de ionización en el plasma. La relación Mg II/Mg I permite evaluar, si el cambio en la intensidad de emisión de la línea en estudio se debe a variaciones en las propiedades del plasma.

El uso de condiciones robustas del plasma, hace posible la minimización de los efectos de matriz producidos por la presencia de sodio.

Referencias Bibliográficas

1. GREENFIELD S., JONES I.L., BERRY C.T. **Analyst** 89: 713-720, 1964.
2. WENDT R.H., FASSEL V.A. **Anal Chem** 37: 920-922, 1965.
3. MERMET J.M. **J Anal At Spectrom** 20: 11-16, 2005.
4. MERMET J.M. **J Anal At Spectrom** 13: 419- 422, 1998.
5. NOVOTNY I., FARIÑAS J.C., JIA-LIANG W., POUSSEL E., MERMET J. M. **Spectrochim Acta** 51 B: 1517-1526, 1996.
6. MARSCHALL K.A., HIEFTJE G.M. **Spectrochim Acta** 43 B: 841-849, 1988.

7. MARSCHALL K.A., HIEFTJE G.M. **Spectrochim Acta** 43 B: 851-865, 1988.
8. HUANG M., HIEFTJE G.M. **Spectrochim Acta** 44 B: 739-749, 1989.
9. HANSELMAN D.S., SESI N.N., HUANG M., HIEFTJE G.M. **Spectrochim Acta** 49 B: 495-526, 1994.
10. MERMET J.M. **Spectrochim Acta** 44 B: 1109-1116, 1989.
11. MERMET J.M. **Anal Chim Acta** 250: 85-94, 1991.
12. BRENNER I.B., ZANDERA T. **Spectrochim Acta** 55 B: 1195-1240, 2000.
13. ROMERO X., POUSSEL E., MERMET J.M. **Spectrochim Acta** 52 B: 487-493, 1997.
14. MURILLO M., MERMET J.M. **Spectrochim Acta** 42 B: 1151-1162, 1987.
15. MURILLO M., MERMET J.M. **Spectrochim Acta** 44 B: 359-366, 1989.
16. DIEMIASZONEK R., TRASSY C. **J High Temp Chem. Processes** 3: 449-458, 1994.
17. CICERONE M.T., FARNSWORTH P.B. **Spectrochim Acta** 44 B: 897-907, 1989.
18. FARINO J., MILLER J.R., SMITH D.D., BROWNER R.F. **Anal Chem** 59: 2303-2309, 1987.
19. ROMERO X. Possibilités et limitations de l'étalonnage interne en spectrométrie d'émission plasma ICP, (Thèse Diplôme de Doctorat), Université Claude Bernard, Lyon I (France), pp. 72, 1996.
20. TANG Y.Q., TRASSY C. **Spectrochim Acta** 41 B: 143-150, 1986.
21. NOWAK S., VAN DER MULLER J.A.M., SCHRAM, D.C. **Spectrochim Acta** 43 B: 1235-1245, 1988.
22. ROMERO X., POUSSEL E., MERMET J.M. **Spectrochim Acta** 52 B: 495-502, 1997.
23. BROEKAERT J.A.C., LEIS F., LAQUA K. **Spectrochim Acta** 34 B: 167-175, 1979.
24. BLADES M.W., HORLICK G. **Spectrochim Acta** 36 B: 881-890, 1981.
25. KOIRTYOHANN S.R., JONES J.S., JESTER C.P., YATES, D.A. **Spectrochim Acta** 36 B: 49-59, 1981.
26. REZAAIYAAN G., OLESIK J.W., HIEFTJE G.M. **Spectrochim Acta** 40 B: 73-83, 1985.
27. OLESIK J.W., SMITH L.J., WILLIAMSEN E. **J Anal Chem** 61: 2002-2008, 1989.
28. OLESIK J.W., WILLIAMSEN E. **J Appl Spectrosc** 43: 1223-1232, 1989.
29. WU M., HIEFTJE G.M. **Spectrochim Acta** 49 B: 149-161, 1994.
30. GALEY P., HIEFTJE G. **Spectrochim Acta** 49 B: 703-724, 1994.
31. IVALDI J.C., TYSON J.F. **Spectrochim Acta** 50 B: 1207-1226, 1995.
32. DUBUISSON C., POUSSEL E., MERMET J.M. **J Anal At Spectrom** 12: 281-286, 1997.
33. BRENNER I.B., ZANDER A., COLE M., WISEMAN A. **J Anal At Spectrom** 12: 897-906, 1997.
34. DUBUISSON C., POUSSEL E., MERMET J.M. **Spectrochim Acta** 53 B: 593-600, 1998.
35. DENNAUD J., HOWES A., POUSSEL E., MERMET J. M. **Spectrochim Acta** 56 B: 101-112, 2001.
36. TODOLI J.L., GRAS L., HERNANDIS V., MORA J. **J Anal Atom Spectrom** 17: 142-169, 2002.