

ÁNGELES DEL INFIERNO: BENEFICIOS DE LAS INTERFERENCIAS ESPECTRALES Y NO ESPECTRALES EN TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS DE PLASMA

Daniel Torregrosa, Carlos Gómez-Pertusa, Raquel Serrano, Guillermo Grindlay, Luis Gras, Juan Mora

Grupo de Espectrometría Atómica Analítica. Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología, Universidad de Alicante, Apartado de Correos 99, 03080, Alicante

1. Introducción

Las técnicas espectroscópicas de plasma engloban a un conjunto de técnicas analíticas que permiten la determinación de metales, metaloides y algunos no metales en todo tipo de muestras (i.e., líquidas, sólidas o gaseosas). Entre todas estas técnicas, cabe destacar por su popularidad y prestaciones: la Espectrometría de Masas de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS), la Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) y la Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma Inducido por Microondas (MIP-OES). Su principal atractivo radica en la capacidad para determinar un gran número de elementos de forma rápida y sencilla a niveles traza y ultratrazo. En el caso de MIP-OES, y como consecuencia de emplear nitrógeno como gas plasmógeno, habría que resaltar, además, coste y sostenibilidad.

A pesar de los atributos mencionados, estas técnicas no están exentas de problemas. La presencia de distintos concomitantes en la matriz de la muestra y/o los reactivos empleados en la preparación de muestra pueden afectar de forma significativa a la señal analítica (i.e. interferencias), comprometiendo la exactitud y precisión de las determinaciones [1-5]. Si se consulta la bibliografía del área, este tipo de fenómenos presentan habitualmente una connotación negativa y donde el analista se adentra en el infierno o, si tiene un poco de suerte, en el purgatorio. De ahí, que una gran cantidad de investigaciones se hayan centrado precisamente en cómo mitigar las interferencias a nivel metodológico e instrumental. En el Grupo de Espectrometría Atómica Analítica de la Universidad de Alicante, sin embargo, tenemos una percepción radicalmente opuesta del impacto que tienen las interferencias en el análisis mediante estas técnicas. Nuestros estudios (así como los de otros colegas del área) indican que, si se conoce su origen, es posible aprovechar las interferencias en beneficio del analista y mejorar las prestaciones de una determinada metodología analítica (e. g., exactitud, límites de detección, etc.). El objetivo de este trabajo es precisamente mostrar

cómo, en ocasiones, las interferencias pueden ser una especie de Ángel de la Guarda.

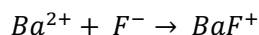
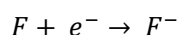
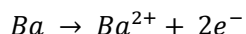
2. Tipos de interferencias en técnicas de espectrometría de plasma

En función de su origen, las interferencias se clasifican en espectrales y no espectrales [6]. Las primeras están relacionadas con especies que emiten a la misma longitud de onda (ICP-OES/MIP-OES) o tienen la misma relación masa/carga (ICP-MS) que el analito/núcleo de interés. En cuanto a las segundas, están relacionadas con variaciones positivas o negativas de la señal de analito en una determinada matriz en comparación con la que se obtiene en una disolución libre de matriz. El origen de las interferencias no espectrales es mucho más complejo y está relacionado con los cambios que produce la matriz y/o los reactivos utilizados durante la preparación de muestra en: (i) la generación y transporte del aerosol; (ii) las características del plasma (i.e. temperatura, densidad electrónica, etc.), y (iii) los mecanismos de atomización, excitación y ionización del analito.

3. Beneficios de las interferencias espectrales

La determinación de no metales mediante técnicas de ICP y MIP-OES es compleja. El elevado potencial de ionización de este tipo de elementos (e. g., F 17,42 eV, Cl 12,96 eV, etc.) provoca que su ionización en el plasma sea poco significativa (<10-20%) y, por tanto, dificulta su determinación mediante ICP-MS. En cuanto a las técnicas ópticas, las líneas de emisión disponibles en la mayor parte de los equipos comerciales (>190 nm) presentan muy baja sensibilidad y se requiere de instrumentación muy específica para el empleo de las líneas de resonancia (120-160 nm). En los últimos años, diversos autores han demostrado que es posible mejorar la detección de este tipo de analitos a través de la formación de una especie molecular con elementos fácilmente ionizables. Así, por ejemplo, Y. Zhu y col. [7] han desarrollado un método para la determinación de fluoruros en agua potable mediante ICP-MS. La metodología se fundamenta en la adición de una

cantidad conocida de Ba a patrones y muestras para que, al atomizar la muestra, se forme la especie molecular BaF⁺:



Esta estrategia presenta un límite de detección (Lod) de 0.06 mg kg⁻¹, 100 veces inferiores a los que se obtienen con un equipo ICP-MS basados en un analizador de masas de sector magnético [7]. Esta misma estrategia se ha empleado en MIP-OES para determinar F⁻ en muestras de té a través de la banda de emisión de BaF⁺ (LoD = 1,1 mg L⁻¹) [8].

Las interferencias espectrales también se han aprovechado para mejorar las prestaciones analíticas de ICP-MS cuando se emplea en el modo de partícula única (*single particle*) para la caracterización de nanomateriales. Se ha observado que la caracterización de nanomateriales con diámetros superiores a 200 nm es inexacta ya que la velocidad de lectura de los detectores en ICP-MS introduce un sesgo en la determinación. Sin embargo, Yamashita y col. [9] han demostrado que es posible caracterizar de forma exacta y precisa nanopartículas de Au hasta un tamaño de 400 nm utilizando como señal analítica la especie poliatómica ¹⁹⁷Au⁴⁰Ar.

4. Beneficios de las interferencias no espectrales

A lo largo de los años, hemos observado que existe una creencia generalizada de que las técnicas de plasma no son adecuadas para muestras de naturaleza orgánica. De hecho, los métodos de pretratamiento habituales para analizar este tipo de muestras es la digestión ácida y apenas se emplean metodologías de extracción/preconcentración.

En principio, la introducción de muestras de naturaleza orgánica en las técnicas de plasma da lugar a un sinnúmero de interferencias no espectrales que dificultan el análisis. Por un lado, debido a las propiedades fisicoquímicas que presentan este tipo de matrices (e. g., tensión superficial y volatilidad), la generación y transporte de aerosol mejora respecto a las disoluciones acuosas. Sin bien esto podría ser beneficioso desde un punto de vista analítico (e. g., mayor señal y menores LoDs), la mayor llegada de aerosol consume una fracción muy significativa de la energía disponible en el plasma, disminuyendo la eficiencia de la atomización, así como de la excitación/ionización del analito. De hecho, en

muchas ocasiones el plasma se extingue cuando se introducen este tipo de muestras. Por otro lado, es habitual que se deposite carbonilla en la antorcha y, en el caso de ICP-MS, la interfase entre el plasma y el analizador de masas. No obstante, es igual de cierto que el analista dispone de numerosas herramientas para mitigar estos inconvenientes (e. g., disminución caudal de nebulización, enfriamiento del sistema de introducción de muestras, adición de oxígeno al plasma, etc.) [4,5]. Si se emplean todas ellas con sabiduría, es posible analizar muestras orgánicas sin ninguna dificultad y sacarle partido al efecto beneficioso de estas matrices en la generación y transporte del aerosol. Como prueba de ello, cabe señalar los trabajos desarrollados por nuestro grupo de investigación donde se combina la Microextracción Dispersiva Líquido-Líquido (DLLME) con ICP-OES [10,11] y MIP-OES [12]. En estos trabajos se demuestra que, independientemente del tipo de disolvente utilizado (CHCl₃, líquidos iónicos, disolventes supramoleculares, etc.), es posible analizar directamente los extractos de DLLME mediante el empleo de una válvula de inyección y optimizando las condiciones experimentales que se emplean para el análisis de muestras acuosas. El gran atractivo de esta propuesta radica en que la sensibilidad y los LoDs mejoran tanto por el propio procedimiento de extracción como por la mayor eficiencia en la generación y transporte del aerosol.

Así, por ejemplo, cuando se emplea cloroformo o 1-undecanol, la sensibilidad se incrementa de promedio 6.5 y 2.2 veces respecto a una muestra de agua. Esta estrategia se ha empleado con éxito en el análisis de As, Cd y Pb en aguas [10,12] y alimentos (e.g., mejillón, arroz, vino o chocolate) [11].

Por otro lado, se ha observado que la presencia del carbono proveniente de matrices orgánicas puede ser enormemente beneficioso para incrementar la ionización y la emisión de algunos elementos en las técnicas de ICP (**Figura 1**). Los principales mecanismos que controlan la ionización y excitación de las especies presentes en un ICP son: (i) excitación y desexcitación por impacto electrónico; (ii) recombinación ion-electrón; (iii) ionización por impacto electrónico; (iv) excitación/ionización Penning con especies metaestables de Ar; y (v) transferencia de carga con Ar⁺ [13,14]. En presencia de niveles de carbono elevados (i.e., >5 g C L⁻¹), se pueden producir reacciones de transferencia de carga entre el ion carbono (o especies metaestables de carbono) y elementos con un elevado potencial de ionización (e. g., Au, As, Se, Te, etc.) [15-18].

Se y Te [17,21]. Aprovechando estos fenómenos, García-Poyo y col. [21] ha propuesto un método de digestión basado en el empleo de ácido sulfúrico para determinar impurezas en muestras de polietileno. La ventaja de esta metodología radica en que el ácido sulfúrico facilita la descomposición del polímero y en que se mejoran los LoDs (e. g., As).

A diferencia de las técnicas de ICP, los cambios en la señal analítica en MIP-OES a través de mecanismos de transferencia de carga por C, S y P no son significativos ya que, al ser un plasma menos energético, la ionización de estas especies es mínima [22]. Para este tipo de plasma, es más beneficioso el empleo de sales como aditivo para mejorar la señal analítica. Si se introducen sales se observa una mejora en la señal de emisión atómica para aquellas líneas en las que el electrón se sitúa en un orbital con una energía inferior a 4 eV. El origen de este cambio se debe a dos factores principales. Por un lado, se produce un incremento de la población atómica debido a que los electrones que aportan las sales desplazan el equilibrio hacia la formación de átomos. Por otro lado, también se produce una mayor eficiencia de la excitación por impacto electrónico [22]. Dado que las líneas más sensibles en MIP-OES son atómicas y presentan energías del orden de 4eV, se pueden conseguir mejoras significativas en la señal y en los LoDs. Así, por ejemplo, la introducción de calcio en el plasma produce una mejora en la señal de Sr y de Mn de 3,4 y 2,2 veces, respectivamente, en comparación con matrices acuosas [22]. Por el contrario, en las técnicas de ICP, la introducción de sales suele provocar un descenso de la emisión atómica e iónica, con lo que esta estrategia no es útil para mejorar los LoDs. En este caso se debe tener en cuenta que es un plasma más energético y con una mayor densidad electrónica, de forma que prevalecen otros efectos frente a la recombinación electrónica [14, 22].

5. Conclusiones

A lo largo de los años, se ha generado la falsa creencia de que las interferencias repercuten negativamente sobre las determinaciones analíticas mediante ICP-MS, ICP-OES y MIP-OES. Sin embargo, como bien atestiguan nuestras investigaciones y las de muchos otros, si se seleccionan las condiciones de trabajo con sabiduría, no hay nada que temer de ellas. Al contrario, se convertirán en unos compañeros de viaje que, con sus más y con sus menos, nos ayudarán de forma silenciosa en el desarrollo de nuestros métodos de análisis.

6. Referencias

- [1] C. Agatemor, D. Beauchemin, *Anal. Chim. Acta.*, 706 (2011) 66-83.
- [2] J. L. Todolí, L. Gras, V. Hernandis, J. Mora, *J. Anal. At. Spectrom.*, 17 (2002) 142-169.
- [3] E. H. Evans, J. J. Giglio, *J. Anal. At. Spectrom.*, 8 (1993) 1-18.
- [4] A. Leclercq, A. Nonell, J. L. Todolí Torró, C. Bresson, L. Vio, T. Vercoouter, F. Chartier, *Anal. Chim. Acta.*, 885 (2015) 33-56.
- [5] A. Leclercq, A. Nonell, J. L. Todolí Torró, C. Bresson, L. Vio, T. Vercoouter, F. Chartier, *Anal. Chim. Acta.*, 885 (2015) 57-91.
- [6] P. W. J. M. Boumans, ed., *Inductively coupled plasma emission spectroscopy, Part I: Methodology, instrumentation and performance*, John Wiley and Sons, New York, 1987.
- [7] Y. Zhu, K. Nakano, Y. Shikamori, *Anal. Sci.*, 33 (2017) 1279-1284.
- [8] A. Akhdhar, M. Schneider, S. Hellmann, A. Orme, E. Carasek, E. M. Krupp, J. Feldmann, *Talanta*, 227 (2021) 122190.
- [9] S. Yamashita, A. Miyake, T. Hirata, *J. Anal. At. Spectrom.*, 35 (2020) 2834-2839
- [10] D. Martínez, D. Torregrosa, G. Grindlay, L. Gras, J. Mora, *Talanta*, 176 (2018) 374-381.
- [11] D. Martínez-Rubio, G. Grindlay, M. Llaver, R. G. Wuilloud, J. Mora, *J. Anal. At. Spectrom.*, 35 (2020) 933-942.
- [12] R. Serrano, G. Grindlay, P. Niedzielski, L. Gras, J. Mora, *J. Anal. At. Spectrom.*, 35 (2020) 1351-1359.
- [13] P. W. J. M. Boumans, ed., *Inductively coupled plasma emission spectroscopy, Part II: Applications and fundamentals*, John Wiley and Sons, New York, 1987.
- [14] K. Satoh, K. Wagatsuma, *Spectrochim. Acta Part B.*, 108 (2015) 21-27.
- [15] G. Grindlay, L. Gras, J. Mora, M. T. C. de Loos-vollebregt, *Spectrochim. Acta Part B.*, 63 (2008) 234-243.
- [16] G. Grindlay, L. Mora, M. T. C. de Loos-vollebregt, F. Vanhaecke, *Spectrochim. Acta Part B.*, 86 (2013) 42-49.
- [17] G. Grindlay, L. Gras, J. Mora, M. T. C. de Loos-vollebregt, *Spectrochim. Acta Part B.*, 115 (2016) 8-15.
- [18] R. Serrano, G. Grindlay, L. Gras, J. Mora, *Spectrochim. Acta Part B.*, 177 (2021) 106070.
- [19] M. R. Flórez, E. García-Ruiz, E. Bolea-Fernández, F. Vanhaecke, M. Resano, *J. Anal. At. Spectrom.*, 31 (2016) 245-251.
- [20] R. Santos, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2 (2014) 152-161.
- [21] M. García-Poyo, G. Grindlay, L. Gras, J. Mora, M. T. C. de Loos-vollebregt, *Spectrochim. Acta Part B.*, 105 (2015) 71-76.
- [22] R. Serrano, G. Grindlay, L. Gras, J. Mora, *J. Anal. At. Spectrom.*, 34 (2019) 1611-1617.