

Efectos de paladio, paladio + magnesio y tungsteno en la cinética de la atomización electrotérmica de cobre empleando inyección de la solución en forma de aerosol

María Angélica Sánchez P.* y Dorys María Rojas V.

Laboratorio de Espectroscopía Analítica, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

Resumen

Se presenta un estudio de los efectos que la presencia de Pd, Pd+Mg y W producen en la cinética de atomización electrotérmica de Cu al depositar la solución de análisis en forma de aerosol. En la atomización de Cu, empleando una velocidad de calentamiento de 789 K/s, se obtienen energías de atomización que son independientes de la masa de Cu y que se correlacionan con la vaporización de Cu y la disociación térmica del óxido de Cu. Sin embargo, para la atomización de Cu en presencia de Pd se observa que las energías obtenidas disminuyen a medida que aumenta la masa de Pd y que en general sus valores son mayores que las obtenidas en la atomización de Cu. Adicionalmente, en presencia de la mezcla Pd+Mg, en la zona de baja temperatura se obtiene una energía que es independiente de la masa de Mg, mientras que en la zona de alta temperatura la energía obtenida presenta una dependencia irregular con la masa de Mg. Los resultados antes mencionados sugieren la formación de soluciones sólidas y/o compuestos intermetálicos del analito con Pd y Mg. Por otra parte, al emplear tubos de grafito con recubrimiento de W se obtiene una energía en la zona de baja temperatura que es independiente de la masa de Cu, mientras que la obtenida en la zona de alta temperatura aumenta proporcionalmente con la masa de Cu, indicando formación de especies clusters y por ende un aumento de las interacciones analito-analito. Adicionalmente, los resultados obtenidos evidencian un efecto apreciable de la velocidad de calentamiento térmico de la superficie del atomizador en la atomización de Cu, y en general se observa que el mecanismo cambia de un proceso de dos precursores a un solo precursor del vapor atómico a medida que disminuye la velocidad de calentamiento. Los resultados obtenidos en este trabajo, en comparación con los reportados al emplear deposición de la solución de análisis en forma de gota, indican que la inyección de la solución en forma de aerosol sobre la superficie caliente del atomizador produce un aumento de la sensibilidad de detección de Cu debido a una mayor eficiencia del pre-tratamiento térmico y a la disminución de las interacciones del analito con la superficie del atomizador.

Palabras clave: Atomización electrotérmica; cobre; deposición en aerosol; magnesio; modificadores químicos; paladio; tungsteno.

Effects of palladium, palladium + magnesium and tungsten on the kinetics of the electrothermal atomization of copper employing aerosol deposition of the solution

Abstract

A study of the effects of Pd, the mixture Pd+Mg and W on the kinetics of the electrothermal atomization of copper, employing aerosol deposition of the solution is presented. For the atomization of Cu alone and employing a heating rate $a=789$ K/s, the atomization energies obtained correlates well with the vaporization of Cu and the thermal dissociation of copper oxide. However, for the atomization of Cu in the presence of Pd, it is observed that the energies obtained decreases as the amount of Pd increases and their values are higher than those obtained for the atomization of Cu alone. Furthermore, when Mg is added to the Pd solution, it is observed that the energy obtained for the atomization of Cu in the low temperature region is independent of the mass of Mg, while that obtained in the high temperature region presents an irregular dependency on the mass of Mg. Thus the results above mentioned indicate the formation of solid solutions and/or intermetallic compounds of the analyte with Pd and Mg. Additionally, when graphite tubes coated with W are employed for the atomization of Cu, it is observed that the energy obtained in the low temperature region is independent of the mass of Cu, while that obtained in the high temperature region increases as the amount of Cu, indicating vaporization of Cu from clusters and an increase on the analyte-analyte interactions. The results obtained in the present work, in comparison with those reported by employing deposition of the sample solution as a drop, indicate the aerosol deposition of the solution on the heated surface produce an increase on the sensitivity of Cu due to an increase on the efficiency of the thermal pretreatment and a diminution of the analyte-surface interactions.

Key words: Aerosol deposition; chemical modifiers; copper; electrothermal atomization; magnesium; tungsten; palladium.

Recibido: 27-03-03 Aceptado: 30-03-04

Introducción

En espectroscopía de absorción atómica con atomizadores electrotérmicos (EAA-ET), se

ha reportado la ocurrencia de procesos de migración e intercalación del analito en el tubo de grafito, y re-deposición del vapor atómico (1-3), que afectan la cinética de atomización del analito. Este tipo de procesos se favorece por la presencia de sitios activos en la superficie del atomizador y pueden minimizarse saturando la superficie del atomizador con modificadores metálicos, que como el W formen carburos refractarios. El tungsteno (3-4), por sus altas temperaturas de fusión y evaporación ($T_f = 3956$ K y $T_v = 6206$ K) produce recubrimientos duraderos que permiten estudiar las posibles interacciones del analito con la superficie del atomizador y sus efectos en la cinética de generación del vapor atómico. Por otra parte, Chen y col. (2) reportan que la presencia de Pd produce una significativa disminución de los procesos de migración de los analitos en el grafito.

Un efecto comúnmente reportado al emplear modificadores como W y Pd es un aumento apreciable de la máxima temperatura de pirólisis permitida, lo cual ha sido interpretado en la literatura como un aumento en la estabilidad térmica de los precursores del vapor atómico del analito (5-6). Este efecto se ha correlacionado con: la formación de compuestos térmicamente estables (6), fuertes interacciones del analito con W y Pd (3), y la formación de soluciones sólidas (7).

Alvarez y col. (8) estudiaron la atomización de Cu en presencia de Mo, W y Pd, empleando plataformas de grafito y deposición de la solución en forma de gota. A partir de las energías obtenidas para la atomización de Cu en ausencia y presencia de los modificadores, los autores concluyen que la presencia de W favorece la vaporización del analito a partir de átomos dispersos, mientras que la presencia de Pd favorece la atomización a partir de aglomerados de Cu.

Rojas y col. (3) reportan el efecto de ácido ascórbico, W, Mo y Pd en la atomización de Cu, empleando deposición de la solución en forma de gota. En este trabajo las energías obtenidas para la atomización de Cu en ausencia de modificador, en presencia de W y de ácido ascórbico (133 - 155 kJ/mol) se correlacionan con desorción de Cu desde la superficie del atomizador, mientras que las obtenidas en la zona de baja temperatura en presencia de Pd, y al emplear tubos recubiertos con Mo (192 y 203 kJ/mol) son asociadas con la disociación térmica del dímero. De acuerdo a los resultados obtenidos, concluyen que la presencia de W, Mo y Pd pueden saturar los sitios activos de la superficie del atomizador, favoreciendo las interacciones Cu-Cu y disminuyendo las interacciones Cu-grafito.

Havezov y col. (9) investigaron los efectos de Pd, Pd/Zr, Pd/Zr/ácido cítrico, Pd/W y

Pd/W/ácido cítrico en la atomización de Cu. Mediante espectrometría de difracción de rayos-X los autores detectan estructuras de carbono que sugieren la formación de compuestos del tipo WC a temperaturas mayores de 800 °C. Los autores detectan que al emplear Pd como modificador se forman partículas de variados diámetros y que la adición de elementos refractarios al sistema analito-Pd controla el tamaño y la uniformidad de distribución de las partículas de Pd, favoreciéndose una rápida y uniforme atomización.

Adicionalmente, Welz y col. (10), Shan y Wen (11) y Liang y Xu (12) al investigar el efecto de la mezcla Pd+Mg en la atomización electrotérmica de varios elementos detectan que la misma estabiliza térmicamente a la mayoría de los analitos permitiendo el uso de temperaturas de pirólisis mayores que las permitidas en ausencia del modificador y por ello proponen esta mezcla como un modificador universal. Liang y Xu (12) además reportan que la mezcla Pd+Mg disminuye los efectos de la matriz en la determinación de Pb y atribuyen el efecto estabilizante de la mezcla a una fuerte interacción de Pb con Pd y Mg ó a la posible formación de especies intermetálicas Pb-Pd-Mg.

Por otra parte, Matousek (13) al emplear introducción de la solución en forma de aerosol en la atomización electrotérmica de Cu, Cd y Pb concluye que la alta precisión obtenida en las determinaciones de estos elementos se debe a que este tipo de deposición de la solución permite una distribución uniforme del analito sobre la superficie del atomizador. Sotera y col. (14) al emplear deposición de la solución en forma de aerosol en la determinación de Te, Bi, Tl y Pb en aleaciones de Ni, concluyen que al ser depositada la solución en finas gotas y secada al contacto con la superficie del atomizador caliente, se minimizan los procesos de formación de cristales de gran tamaño, así como la intercalación y la difusión de la solución en el grafito y que ello favorece la disminución de interferencias en la determinación de analitos volátiles en una matriz refractaria. Similarmente, Dulude y col. (15) en la determinación de Se en aleaciones de Ni, atribuyen la disminución de la señal de absorbancia de fondo detectada en este estudio a la formación de cristales de menor tamaño al secarse de forma inmediata la solución al depositarse sobre la superficie caliente (420 K) del atomizador.

En la bibliografía antes citada se observa que en los efectos de W, Pd y Pd+Mg se cuantifican fundamentalmente las características analíticas de los perfiles de absorbancia y no en la cinética de generación del vapor atómico del analito. Por ello, en este trabajo se estudian los efectos que los modificadores W, Pd y la mezcla Pd+Mg producen en los parámetros cinéticos de generación del vapor atómico de Cu a diferentes velocidades de calentamiento de la superficie del atomizador y empleando inyección de la solución en forma de aerosol sobre la superficie caliente (380 K) del atomizador. Finalmente, se

comparan estos resultados con los reportados empleando inyección de la solución en forma de gota.

Parte Experimental

Equipos

Se emplea un espectrofotómetro de absorción atómica con horno de grafito (TJA Smith-Hieftje 4000), equipado con tubo de grafito con recubrimiento pirolítico, para la detección del vapor atómico de Cu a su longitud de onda de resonancia (324,7 nm). Se emplea Ar prepurificado como gas de arrastre y de enfriamiento, el cual se interrumpe en la etapa de atomización. Este equipo emplea un sistema de aire a presión para abrir y cerrar la compuerta del atomizador, nebulizar la solución de análisis y hacer vacío en el módulo del aerosol. La solución de análisis es inyectada en forma de aerosol sobre la superficie caliente (380 K) del tubo de grafito. El tiempo de deposición del aerosol depende del analito y es instrumentalmente controlado y optimizado. En la atomización de Cu se obtuvo un tiempo óptimo de deposición de 6 s. Mediante un sistema automatizado, se realiza la adquisición de los datos experimentales, de absorbancia y temperatura de atomización, cada 0,05 s. La temperatura durante el ciclo de atomización es detectada automáticamente mediante un sensor de temperatura que está incorporado en la celda del atomizador. El espectrofotómetro empleado además permite la determinación simultánea de cuatro elementos y posee el sistema Smith-Hieftje y la lámpara de deuterio como correctores de fondo.

Reactivos

La solución patrón de Cu (1000 µg/mL) se preparó a partir de nitrato de Cu (Riedel-De Haen, 99% p/p), disuelto en ácido nítrico (Fluka AG, 65% v/v), para una concentración final del ácido en la solución de 0,01 mol/L. Las soluciones de análisis requeridas para las curvas de calibración y otros estudios se prepararon por dilución de la solución patrón con ácido nítrico y agua destilada y deionizada.

Similarmente, para el estudio de los efectos de Pd y Mg se prepararon soluciones patrones de 1000 µg/mL de nitrato Pd (Merck, pa) y nitrato de Mg (UCB, pa). La solución de W al 1% p/v se preparó por disolución en caliente del óxido de W (Merck, 99,99% p/p) en hidróxido de sodio 0,1 mol/L (Merck, 99,9% p/p). Para garantizar la estabilidad temporal, se mantiene una concentración de ácido nítrico 0,01 mol/L en las soluciones de trabajo.

Procedimiento

Los modificadores metálicos comúnmente se emplean por recubrimiento directo de la superficie del tubo de grafito o mezclados con la solución de análisis. En este trabajo se emplean ambos procedimientos, y los mismos se describen a continuación.

En el estudio de los efectos del Pd, se mezclan en el mismo frasco las soluciones del analito y del modificador, manteniendo constante la concentración del analito y variando la concentración de Pd. Un procedimiento similar se aplica en el estudio de los efectos de Pd+Mg mantenido constante las concentraciones de Cu y Pd y variando la concentración de Mg.

El tubo de grafito empleado para el estudio del efecto de W se recubrió aplicando un procedimiento similar al reportado por Iwamoto y col. (16). Para garantizar un buen recubrimiento de la superficie del atomizador, se selecciona un tubo de grafito envejecido ($\gg 350$ ciclos de tratamiento térmico) ya que los mismos presentan un gran número de sitios activos que favorecen la formación de un recubrimiento duradero de W. En el proceso de recubrimiento 9,1 μL de una solución de W al 1% p/v es inyectada en el tubo de grafito y luego se aplica el programa de tratamiento térmico optimizado para la detección de Cu. Este procedimiento se repite tres veces en forma consecutiva, luego se inyectan 21,6 μL de la misma solución y se aplica de nuevo el tratamiento térmico. Se repite el procedimiento por otras tres veces para garantizar un recubrimiento completo de la superficie del tubo. Finalmente, para eliminar cualquier residuo de la superficie del tubo, y por tres veces en forma consecutiva, se inyectan 9,1 μL de agua destilada y se aplica el tratamiento térmico.

Para cada sistema estudiado, los parámetros cinéticos tales como la energía de atomización (E_a), el factor pre-exponencial (n) y el orden cinético de generación del vapor atómico (m) se obtienen a partir de las gráficas de Arrhenius. Estas gráficas se construyen empleando el modelo cinético propuesto por Rojas y Olivares (17) y los perfiles experimentales de absorbancia y temperatura de atomización obtenidos para cada sistema. La constante de disipación del vapor atómico es también calculada mediante el método propuesto por Rojas y Olivares (18) para sistemas donde la temperatura de atomización no es constante.

Resultados y Discusión

Atomización de Cu

Inicialmente, se caracteriza cinéticamente la atomización de Cu en ausencia de modificadores como referencia para la cuantificación de los efectos que la presencia de los modificadores produce en la atomización de Cu.

A partir de los perfiles de absorbancia de Cu (0,18 – 1,80 ng) se obtiene una temperatura de aparición (T_a), que es independientemente de la masa del analito, con valores promedios de 1,412 K ($\pm 3\%$) y 1,370 K ($\pm 3\%$) al emplear velocidades de calentamiento de 789 K/s y menores de 500 K/s, respectivamente. Además, se observa que los perfiles de absorbancia obtenidos, empleando velocidades de calentamiento (a) entre 789 y 321 K/s, muestran la estructura de un solo pulso con un lento retorno a la línea de base en la segunda parte del perfil. Sin embargo, las gráficas de Arrhenius obtenidas para las diferentes masas, excepto al emplear un $a = 321$ K/s, muestran dos zonas lineales para un orden cinético igual a uno ($m = 1$). De acuerdo a Rojas y Olivares (18) este tipo de comportamiento es indicativo de la generación del vapor atómico a partir de por lo menos dos precursores. El comportamiento de las gráficas de Arrhenius se muestra en la Figura 1, para la atomización de 0,36 ng de Cu empleando un $a = 789$ K/s.

En estos estudios se observa que las energías de atomización obtenidas son independientes de la masa del analito y su dependencia con la velocidad de calentamiento del atomizador se presenta en la Tabla 1. Los resultados indican que para la atomización de Cu solo, empleando una velocidad de calentamiento de 789 K/s, se obtienen energías de atomización de 291 kJ/mol ($\pm 17\%$) y 384 kJ/mol ($\pm 14\%$), en las zonas de baja ($E_a^{(1)}$) y alta temperatura ($E_a^{(2)}$), respectivamente. Estos valores de energía pueden correlacionarse con la vaporización de Cu (300 kJ/mol) (19-20) y la disociación térmica de óxidos de Cu (CuO/406, Cu₂O/417 kJ/mol) (21) en las zonas de baja (1,443 - 1,786 K) y alta temperatura (1,818- 1,961 K), respectivamente.

Al emplear una velocidad de calentamiento $a = 498$ K/s se obtienen energías de atomización de 181 y 105 kJ/mol, que se correlacionan con la disociación térmica del dímero de Cu (19,22) y desorción del analito desde la superficie de grafito en las zonas de baja (1,370- 1,587 K) y alta temperatura (1,852- 2,083 K), respectivamente. Sin embargo, al emplear un $a = 321$ K/s, se obtiene sola una energía de atomización, con un valor de 190 kJ/mol (1,370- 1,587 K) que como en el caso anterior, se correlaciona con la energía de disociación térmica del dímero de Cu. Estos resultados indican que a medida que disminuye la velocidad de calentamiento se favorecen las interacciones analito-analito.

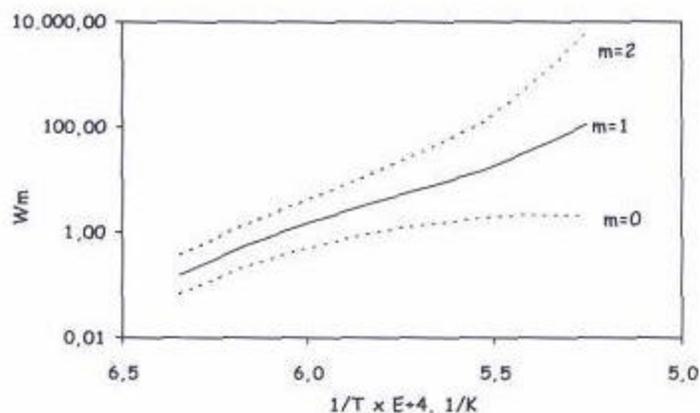


Figura 1. Gráficas de Arrhenius obtenidas para la atomización electrotrémica de 0,36 ng de Cu, empleando una velocidad de calentamiento de 789 K/s.

Tabla 1

Efecto de la velocidad de calentamiento trémico (α) en las energías de atomización de Cu en ausencia de modificadores, en presencia de Pd, en presencia de la mezcla Pd+Mg y empleando tubos de grafito con recubrimiento de W. Los sÍmbolos $Ea^{(i)}$ y $Ea^{(j)}$ corresponden al promedio ($n=4$) de las energías obtenidas en las zonas de baja y alta temperatura, respectivamente. Entre paréntesis se indica la desviación estándar relativa (RSD) y los superÍndices indican los rangos de temperatura en los que se calcularon las energías

Modificador	α (K/s)	$Ea^{(i)}$ kJ/mol	$Ea^{(j)}$ kJ/mol	T (K)
Ninguno	789(12)	291(17) ^a	384(14) ^b	^a 1.443 - 1.786
	498(10)	181(09) ^c	105(10) ^d	^b 1.818 - 1.961
	321(07)	190(04) ^e		^c 1.370 - 1.587 ^d 1.852 - 2.083
Pd	650(09)	445(08) ^a	526(11) ^b	^a 1.530 - 1.700
	406(07)	381(09) ^c		^b 1.780 - 1.980
	309(10)	383(04) ^d		^c 1.484 - 1.990 ^d 1.540 - 1.890
Pd+Mg	623(0,3)	377(06) ^e	471(18) ^b	^a 1.550 - 1.750
	440(0,5)	262(04) ^c	326(05) ^d	^b 1.830 - 2.083
	314(10)	351(10) ^e	273(08) ^d	^c 1.550 - 1.780 ^d 1.840 - 2.140
W	666 (01)	337 (04) ^a	473 (12) ^b	^a 1.470 - 1.700
	427 (02)	255 (05) ^c		^b 1.800 - 2.050
	308 (01)	290 (06) ^d		^c 1.445 - 2.030 ^d 1.500 - 1.980

En la Tabla 1 se presenta además el efecto de la velocidad de calentamiento trémico de la superficie del atomizador en las energías obtenidas para la atomización de Cu en presencia de los modificadores.

Efecto de Pd

En la atomización de Cu en presencia de Pd (0,18 – 1,80 μg), empleando una velocidad de calentamiento de 650 K/s, se observa un aumento en la sensibilidad de detección de Cu y una temperatura de aparición $T_a = 1,561 \text{ K}$ ($\pm 2\%$), la cual es independiente de la masa de Pd y constituye un aumento de 149 K con respecto a la obtenida para la atomización de Cu en ausencia de modificadores. Como se muestra en la Figura 2, para la atomización electrotrémica de 1,40 ng de Cu en ausencia de modificadores y en presencia de 0,18 μg de Pd, los resultados indican un aumento en la temperatura de pirólisis permitida, lo cual sugiere un aumento de la estabilidad térmica del primer precursor del vapor atómico de Cu y se correlaciona con el aumento detectado en la temperatura de aparición.

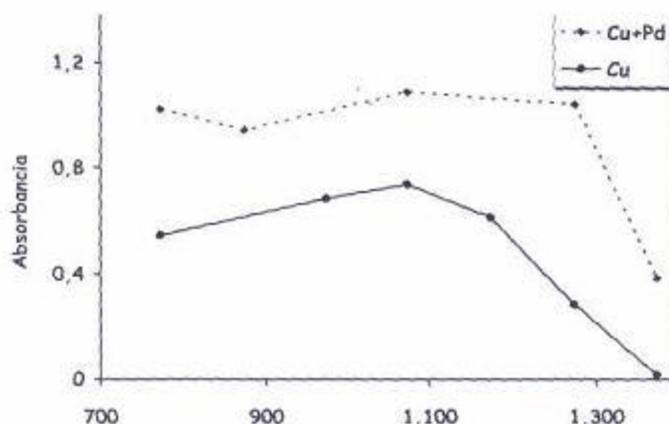


Figura 2. Efecto de la temperatura de pirólisis en el área del perfil de absorbancia obtenida para la atomización de 1,40 ng de Cu en presencia de 0,18 μg de Pd.

Tabla 2

Efecto de la masa de Pd en las energías de atomización de 0,72 ng de Cu ($\alpha = 650 \text{ K/s}$).

Pd (μg)	$E_a^{(1)}$ (kJ/mol)	$E_a^{(2)}$ (kJ/mol)	T (K)
0.18	450 (12) ^a	555 (08) ^b	^a 1,530 - 1,700
0.45	445 (08) ^a	526 (11) ^b	^b 1,780 - 1,980
0.90	390 (03) ^a	428 (08) ^b	^c 1,580 - 2,040
1.35	368 (04) ^a	419 (15) ^b	
1.80	308 (03) ^a	-	

En estas condiciones las gráficas de Arrhenius muestran dos zonas de comportamiento lineal ($m = 1$) para la atomización de Cu en presencia de masas de Pd menores a 1,80 μg , y una zona de comportamiento lineal para una masa de Pd igual a 1,80 μg . Como se muestra en la Tabla 2, las energías obtenidas para la atomización de Cu en presencia de Pd disminuyen a medida que aumenta la masa de Pd y en general, estas energías son mayores que las obtenidas en ausencia de modificadores. Estos resultados parecen indicar

la formación de especies intermetálicas del tipo $\text{Cu}_x\text{-Pd}_y$ y/o de una solución sólida. Además, la energía obtenida para la atomización de Cu en presencia de 1,80 μg de Pd, sugiere que altas masas de Pd favorecen un único precursor del vapor atómico de Cu.

Estos resultados se correlacionan favorablemente con lo reportado en la literatura ya que el diagrama de fases del sistema binario Cu-Pd (23) muestra la formación de una solución sólida continua en el rango de temperatura de 1,356 y 1,827 K y la presencia de las especies PdCu_3 y PdCu a menores temperaturas.

La formación de una solución sólida intermetálica entre el analito y el Pd ha sido propuesta en la literatura por varios investigadores y una revisión de dichos mecanismos ha sido realizada por Volynski y col. (7) Además, Yang y col. (24) empleando espectrometría de fotoelectrón de rayos X, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X reportan que la monofase de Pd predomina en la atomización de Pb, Zn y As al emplear Pd como modificador. En consecuencia estos autores proponen que en la red de la monofase algunos átomos de Pd son sustituidos por átomos del analito, que la misma se forma en el ciclo de pirólisis y es estable hasta que se alcanza una temperatura lo suficientemente alta como para romper la red de la monofase.

Por otra parte, al emplear velocidades de calentamiento menores de 650 K/s para la atomización de Cu en presencia de Pd (0,45 μg) se obtiene una temperatura de aparición de 1,484 K, y como se muestra en la Tabla 1, se obtiene una energía promedio de 382 kJ/mol. Es importante notar que el aumento obtenido en la temperatura de aparición del vapor atómico en estas condiciones es de 114 K con respecto a la obtenida, al emplear bajas velocidades de calentamiento, en la atomización de Cu en ausencia de modificadores. Estos resultados indican que independientemente de la velocidad de calentamiento, la presencia de Pd estabiliza térmicamente el primer precursor del vapor atómico de Cu y que las energías obtenidas pueden correlacionarse con la de disociación de compuestos intermetálicos de Cu y Pd.

Efecto de Pd+Mg

En la atomización de Cu (0,72 ng) en presencia de Pd (0,90 μg) y diferentes masas de Mg (0,45 – 2,25 μg) se obtiene un aumento en la sensibilidad que es proporcional a la masa de Mg. Además, al emplear velocidades de calentamiento entre 623 y 314 K/s se obtiene una temperatura de aparición $T_a = 1,523 \text{ K} (\pm 2\%)$. Este resultado indica un aumento de 111 y 153 K con respecto a las obtenidas al emplear velocidades de calentamiento de 789 y menores de 500 K/s, respectivamente, en la atomización de Cu

solo. Dado que el aumento en la temperatura de aparición de Cu obtenido en estas condiciones es independiente de la masa de Mg y es similar al detectado para la atomización de Cu en presencia de Pd, es posible sugerir, tal como lo han señalado algunos autores (11), que el aumento de la estabilización térmica de Cu se debe principalmente al Pd.

Por otra parte, las gráficas de Arrhenius obtenidas para la atomización electrotrémica de Cu en presencia de la mezcla Pd+Mg, en el rango de masa de Mg empleadas, muestran dos zonas de comportamiento lineal para un orden cinético $m=1$. Las energías de atomización obtenidas en estas condiciones se muestran en la Tabla 3. Los resultados indican que la energía obtenida en la zona de baja temperatura (1,550- 1,750 K) es independiente de la masa de Mg, con un valor promedio de 335 kJ/mol ($\pm 11\%$), mientras que la energía obtenida en la zona de alta temperatura (1,830- 2,083 K) depende de la masa de Mg, pero no muestra una tendencia particular y en general sus valores son mayores que los obtenidos en la atomización de Cu en ausencia de modificadores. El diagrama de fase del sistema Cu-Mg indica que estos elementos forman una solución sólida no continua en el rango de temperatura de 923 a 1,356 K (23), así como la formación de compuestos intermetálicos del tipo $MgCu_2$ y Mg_2Cu . Una característica particular de esta solución sólida es la irregularidad de su comportamiento como función de la temperatura y de la relación de masa Cu/Mg, el cual puede correlacionarse con el comportamiento de las energías de atomización obtenidas, en este estudio, en la zona de alta temperatura.

Tabla 3
Efecto de la masa de Mg en las energías de atomización de 0,72 ng de Cu, en presencia de 0,90 μ g de Pd ($\alpha=623$ K/s)

Mg (μ g)	$E_a^{(1)}$ (kJ/mol)	$E_a^{(2)}$ (kJ/mol)	T (K)
0,45	285 (05) ^a	699 (19) ^b	^a 1,550 - 1,750
0,90	345 (04) ^a	301 (13) ^b	^b 1,830 - 2,083
1,35	315 (03) ^a	377 (12) ^b	
1,80	377 (06) ^a	471 (18) ^b	
2,25	353 (04) ^a	439 (09) ^b	
Promedio	335 (11) ^a	-	

Dado que el Pd también forma solución sólida con el Cu, es posible que en este sistema los resultados sean productos de efectos combinados de Mg y Pd en la atomización del Cu. Por ello, el aumento detectado en la temperatura de aparición del vapor atómico del Cu,

así como los altos valores de las energías obtenidas sugieren que las mismas pueden correlacionarse con la disociación de compuestos intermetálicos de Cu, Pd y Mg (12).

Por otra parte, algunos autores (25-26) han reportado una distribución homogénea de Pd sobre la superficie de grafito en presencia de Mg, por lo que el mismo es considerado como un agente dispersante. Esta distribución debe producir un aumento en la eficiencia de atomización, el cual se manifiesta en el aumento detectado en la sensibilidad de Cu en presencia del modificador Pd+Mg. Además, este tipo de distribución de especies puede modificar las interacciones del analito y del Pd con la superficie, así como las interacciones entre el analito y el Pd y por ende el mecanismo de generación del vapor atómico del analito.

Adicionalmente, en el presente estudio y como se muestra en la Tabla 1, se observa que independientemente de la velocidad de calentamiento, las gráficas de Arrhenius presentan dos zonas de comportamiento lineal. Este comportamiento difiere del observado para la atomización de Cu solo y en presencia de Pd, en los cuales se obtiene solo una zona de comportamiento lineal al emplear bajas velocidades de calentamiento. Esta diferencia puede asociarse al efecto dispersante del Mg el cual favorecería procesos adicionales, tales como intercalación, y por ende aumentaría la complejidad del mecanismo de atomización de Cu a bajas velocidades de calentamiento.

Por otra parte, al emplear velocidades de calentamiento de 440 K/s en el sistema en estudio se obtienen energías de atomización de 262 y 326 kJ/mol, mientras que al emplear un $a = 314$ K/s se obtienen energías de 351 y 273 kJ/mol en las zonas de baja (1,550-1,780 K) y alta temperatura (1,840-2,140 K), respectivamente. Es importante notar que al emplear el $a = 314$ K/s la energía obtenida en la zona de alta temperatura es de menor valor que la obtenida en la zona de baja temperatura, lo cual es indicativo de un proceso controlado cinéticamente. En conclusión, el apreciable aumento detectado en la temperatura de aparición de Cu y el valor de las energías obtenidas se correlacionan con la formación de un sistema intermetálico terciario (Cu-Mg-Pd).

Efecto de W

A partir de los perfiles de absorbancia obtenidos para la atomización de Cu empleando un tubo de grafito con recubrimiento de W se obtiene, independientemente de la velocidad de calentamiento, una temperatura de aparición de 1,470 K ($\pm 2\%$), lo cual indica un aumento de 60 y 102 K con respecto a la obtenida al emplear tubos de grafito sin recubrimiento de W y velocidades de calentamiento de 789 y menores de 500 K/s,

respectivamente. Además, como se muestra en la Tabla 4, al emplear una velocidad de calentamiento del atomizador $a=666$ K/s, se obtiene una energía de atomización promedio de 336 kJ/mol ($\pm 14\%$) en la zona de baja temperatura (1,470-1,700 K), la cual es independiente de la masa de Cu. El aumento de ésta energía (16%) y de la temperatura de aparición (60 K) con respecto a la obtenida al emplear tubos de grafito sin recubrimiento de W indican interacciones de los precursores del vapor atómico de Cu con el recubrimiento de W, y sugieren que las interacciones con la superficie del atomizador son las que determinan la cinética de atomización electrotérmica.

Además, como se muestra en la Tabla 4, la energía obtenida en la zona de alta temperatura aumenta a medida que aumenta la masa de Cu (0,45 a 1,80 ng), lo cual sugiere la formación de especies clusters de alta energía. De acuerdo a estos resultados el recubrimiento del tubo de grafito con W favorece las interacciones analito-analito (3).

Por otra parte, como se muestra en la Tabla 1, al emplear velocidades de calentamiento menores de 666 K/s para la atomización de Cu en presencia de W se obtiene solo una energía de atomización. Este comportamiento se muestra en la Figura 3, donde se presentan las gráficas de Arrhenius obtenidas para la atomización de 1,40 ng de Cu empleando un $a=308$ K/s. Es importante notar que al emplear una velocidad de calentamiento de 427 K/s se obtiene una energía de 255 kJ/mol (1,445-2,030 K), el cual es un valor intermedio entre la energía de disociación del dímero de Cu y la energía de vaporización de Cu. La detección de procesos combinados es posible si el recubrimiento del tubo de grafito no es uniforme y la cinética de generación del vapor atómico está determinada por interacciones del analito con ambas superficies (grafito y W).

Tabla 4
Efecto de la masa de Cu en la atomización electrotérmica de Cu empleando tubos de grafito con recubrimiento de W ($\alpha=666$ K/s)

Cu (ng)	$E_a^{(1)}$ (kJ/mol)	$E_a^{(2)}$ (kJ/mol)	T (K)
0.45	354 (09) ^a	338 (08) ^b	^a 1,470 - 1,700
0.90	326 (14) ^a	451 (10) ^b	^b 1,800 - 2,050
1.40	337 (04) ^a	473 (12) ^b	
1, 80	328 (03) ^a	516 (14) ^b	

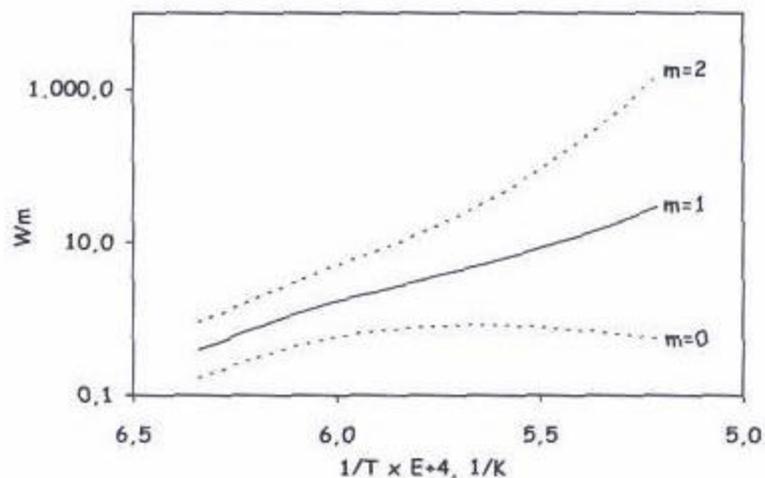


Figura 3. Efecto del W en las gráficas de Arrhenius obtenidas para la atomización electrotrémica de 1,40 ng de Cu, empleando una velocidad de calentamiento de 308 K/s.

Además, al emplear un $a=308$ K/s para la atomización de Cu en presencia de W se obtiene una energía de 290 kJ/mol (1,500-1,980 K), que similarmente con la obtenida en la primera sección de los resultados para la atomización de Cu empleando un $a=789$ K/s, se puede correlacionar con la vaporización de Cu (19). Sin embargo, es importante notar que en las condiciones de la presente sección, se obtiene un aumento de 102 K en la temperatura de aparición del vapor atómico de Cu.

En general, los resultados obtenidos en la atomización de Cu en presencia de W sugieren la estabilización térmica de los precursores del vapor atómico, así como la formación de especies clusters y la eliminación de los óxidos de Cu como precursores del vapor atómico.

En resumen los resultados antes descritos indican que en presencia de Pd y Pd+Mg predominan la formación de especies intermetálicas y/o soluciones sólidas, mientras que en presencia de W la cinética de atomización del Cu está determinada fundamentalmente por la superficie del atomizador.

Comparación de los sistemas de inyección de la solución de análisis

Como se mencionó anteriormente, en este trabajo la solución de análisis se deposita en forma de aerosol sobre la superficie caliente (380 K) del atomizador.

En la literatura se ha reportado que con la deposición de la solución en forma de aerosol el tamaño de las gotas y por ende los cristales que se forman son de menor tamaño y que además la mayor temperatura de la superficie del tubo, en el momento de la deposición

de la solución, debe favorecer la disminución del proceso de intercalación de la solución del analito en el grafito (14). En conclusión, estas características que no son comunes en los equipos de absorción atómica electrotérmica, deben producir una distribución más homogénea de la solución sobre la superficie del tubo y por ende una mayor eficiencia de atomización. Además, el menor tamaño de los cristales formados en estas condiciones debe minimizar los procesos de oclusión del precursor del vapor atómico, los cuales disminuyen la eficiencia del pre-tratamiento térmico y por ende la sensibilidad de detección del analito (14).

Como es entonces de esperar, y similarmente a lo reportado por Matousek (13), en el presente trabajo se observa que para obtener una señal de aproximadamente 0,6 unidades se requiere una masa de 0,55 ng de Cu empleando deposición en aerosol y de 1,2 ng de Cu al emplear inyección en forma de gota.

Para la atomización de Cu en ausencia de modificadores empleando deposición de la solución en forma de gota, Sánchez y Rojas (27) reportan energías que dependen de la velocidad de calentamiento del atomizador y que se correlacionan con la desorción del analito desde la superficie, y la disociación de óxidos y del dímero del analito. Mientras que los resultados descritos en la primera sección de resultados del presente trabajo, indican que con la deposición de la solución en forma de aerosol se disminuyen los procesos físicos de desorción del analito y se favorece la disociación del dímero de Cu. Este comportamiento se correlaciona con una disminución de los procesos de intercalación de la solución en el grafito, así como con un aumento de las interacciones analito-analito favorecidas al disminuir las interacciones del analito con la superficie del atomizador.

Los resultados reportados por Rojas y col. (3) para la atomización de Cu en presencia de Pd y empleando inyección de la solución en forma de gota indican que las energías de atomización obtenidas son independientes de la masa de Pd y pueden correlacionarse con la disociación térmica del dímero y desorción de Cu en las zonas de baja y alta temperatura, respectivamente. Sin embargo, en el presente trabajo se observa que las energías obtenidas dependen de la masa del Pd, e indican que la deposición de la solución en forma de aerosol favorece la formación de una solución sólida Cu-Pd continua. Estos resultados se correlacionan con lo reportado por Havezov y col. (9) quienes indican que el proceso de atomización del analito depende del tamaño y de la distribución de las partículas de Pd sobre la superficie del atomizador. Al tener una distribución más homogénea de Pd sobre la superficie de grafito se aumentan las interacciones del analito con Pd, favoreciéndose la formación de soluciones sólidas y/o de compuestos intermetálicos que aumentan la estabilidad térmica y la eficiencia de atomización del

analito.

Por otra parte, los resultados reportados por Rojas y col. (3) para la atomización de Cu desde un tubo de grafito recubierto con W con inyección de la solución en forma de gota, indican que se obtiene una energía (155 kJ/mol) que es independiente de la masa de Cu. Mientras que los resultados obtenidos en el presente trabajo indican que al emplear deposición de la solución en forma de aerosol se obtienen dos energías, siendo la primera independiente de la masa de Cu, mientras que la segunda energía ($E_a^{(2)}$) aumenta a medida que aumenta la masa de Cu, sugiriendo un aumento de las interacciones Cu-Cu en fase gaseosa.

Conclusiones

En general, los resultados obtenidos en el presente trabajo indican que la deposición de la solución de análisis en forma de aerosol sobre la superficie del atomizador caliente produce un aumento en la sensibilidad de detección de Cu, debido posiblemente a que la distribución más homogénea de la solución sobre la superficie del atomizador favorece la eficiencia del pretratamiento térmico y por ende la eficiencia de atomización.

Al emplear Pd y la mezcla Pd+Mg como modificadores se observa un fuerte efecto de estabilización térmica de los precursores del vapor atómico debido a la posible formación de compuestos intermetálicos y/o solución sólida del analito con Pd y Mg. Por otra parte, la comparación de los resultados obtenidos al emplear tubos de grafito sin y con recubrimiento de W indican una dependencia del proceso de atomización con la superficie del atomizador, así como un aumento en las interacciones analito-analito y de la estabilidad térmica de los precursores del vapor atómico debido a la presencia del W.

En las diferentes condiciones estudiadas también se observa una apreciable dependencia de la cinética de atomización del Cu con la velocidad de calentamiento del atomizador. Los procesos más sencillos de atomización se obtienen, excepto en presencia de Pd+Mg, a velocidades de calentamiento del orden de los 300 K/s. Estos resultados sugieren que el lento calentamiento de las pequeñas partículas, distribuidas homogéneamente sobre la superficie del atomizador, produce una transformación uniforme de los precursores del vapor atómico a un proceso único.

Agradecimientos

Las autoras agradecen el financiamiento al Consejo de Desarrollo Científico Humanístico

y Tecnológico de la Universidad de Los Andes (CDCHT-ULA) al proyecto C-884-EM.

Referencias Bibliográficas

1. JACKSON J.G., FONSECA R.W., HOLCOMBE J. A. **Spectrochim Acta** 50B: 1837-1846, 1995.
2. CHEN G., JACKSON K.W. **Spectrochim Acta** 53B:981-991, 1998.
3. ROJAS D., S ÁNCHEZ M.A., OLIVARES W. **Spectrochim Acta** 52B: 1269-1281, 1997.
4. **Handbook of chemistry and physics CRC.** (Ed. Weast R.C.) 52ND Edition, The chemical Rubber Company CO, (USA), 1971-1972.
5. LUNDBERG E., BERGMARK B., FRECH W. **Anal Chim Acta** 142:129-142, 1982.
6. SHAN X.Q., WANG D. **Anal Chim Acta** 173: 315-319, 1985.
7. VOLYNSKY A. **Spectrochim Acta** 55B: 103-150, 2000.
8. ALVAREZ M.A., CARRIÓN N., GUTIÉRREZ H. **Spectrochim Acta** 51B: 1121-1132, 1996.
9. HAVEZOV I., DETCHEVA A., RENDL J. **Mikrochim Acta** 119:147-155, 1995.
10. WELZ B., SCHLEMMER G., MUDAKAVI J.R. **J Of Anal Atom Spectrom** 7: 1257-1271, 1992.
11. SHAN X-Q., WEN B. **J Anal Atom Spectrom** 10: 791-798, 1995.
12. LIANG Y-Z., XU Y. **J Anal Atom Spectrom** 12: 855-858, 1997.
13. MATOUSEK J.P. **Talanta** 24: 315-319, 1977.
14. SOTERA J.J. **Anal Chem** 55: 204-208, 1983.
15. DULUDE G.R., SOTERA J.J. **Spectrochim Acta** 39B 2/3: 511-518, 1984.

16. IWAMOTO E., SHIMAZU H., YOKOTA K., KUMAMARU T. **J Anal Atom Spectrom** 7: 421-424, 1992.
17. ROJAS D., OLIVARES W. **Spectrochim Acta** 47B: 387-397, 1992.
18. ROJAS D., OLIVARES W. **Spectrochim Acta** 50B: 1011-1030, 1995.
19. STURGEON R.E., CHAKRABARTI C.L., LANGFORD C.H. **Anal Chem** 48(12): 1792-1807, 1976.
20. L'VOV B.V. **Spectrochim Acta** 52B: 1-23, 1997.
21. SHUSTOROVICH E. **Studies in surface science and catalysis. Metal clusters in catalysis** (Eds. Gates B.C., Guzzi L., Knözinger H.) volume 29, CVH Publishers, Elseiver, New York (USA), pp. 34, 62, 1986.
22. **Metal-surface reaction energetics. Theory and applications to heterogeneous catalysis, chemisorption and surface diffusion** (Ed. Shustorovich E.) VCH Publishers, INC, New York (USA), pp. 62, 1991.
23. MEHL R.F., BEVER M.B. **Metallurgy and metallurgical engineering series.** HANSEN M., ANDERKO K. **Constitution of binary alloys**. Second Ed. McGraw-Hill Book Company, New York (USA), 1958.
24. YANG P-Y., NI Z-M., ZHUANG Z-X., XU F-C., JIANG A-B. **J Anal Atom Spectrom** 7: 515-519, 1992.
25. QIAO H., JACKSON K.W. **Spectrochim Acta** 46B: 1841-1856, 1991.
26. FRECH W., LI K., BERGLUND M., BAXTER D.C. **J Anal Atom Spectrom** 7:141-145, 1992.
27. SÁNCHEZ M.A., ROJAS D.M. **Ciencia** 8(2): 199-212, 2000.

* Autor para la correspondencia. E-mail: angelisa@ciens.ula.ve, dorys@ciens.ula.ve