



Efectos interelementos en la atomización electrotérmica de Ag y Pb.

Damelys Rodríguez, María Angélica Sánchez* y Dorys Rojas

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

(*) angelisa@ula.ve

Recibido: 11/07/2008

Revisado: 21/11/2008

Aceptado: 03/12/2008

Resumen:

En la atomización de Pb se obtiene una energía $E_a^{(1)}$ que varía de 630 a 850 kJ/mol a medida que la masa de Ag aumenta de 0 a 6,0 μg , lo cual indica la formación de clusters que aumentan de tamaño proporcionalmente con la masa de Ag. Sin embargo, se observa que la atomización de Ag solo es afectada por la presencia de masas de Pb del orden de los microgramos. En ambos casos, se obtienen valores de energía $E_a^{(2)}$ que corresponden a procesos de desorción de átomos desde la superficie del atomizador.

Palabras clave: atomización electrotérmica, Ag, Pb

Abstract

An energy $E_a^{(1)}$ that varies from 630 to 850 kJ/mol as the mass of Ag increases from 0 to 6,0 μg is obtained for the atomization of Pb. This behavior indicates the formation of clusters, whose size increases proportionally with the mass of Ag. However, it is observed that the atomization of Ag is only affected by the presence of mass of Pb of the order of micrograms. In both cases, the values of energy $E_a^{(2)}$ corresponds to desorption process.

Keywords: electrothermal atomization, Ag, Pb.

Introducción

En espectroscopía de absorción atómica con horno de grafito (EAA-ET) se detectan efectos de interferencias que se han tratado de eliminar mediante el uso de especies químicas que modifican la estabilidad térmica de las especies precursoras del vapor atómico¹⁻⁹. Los efectos de estos modificadores, en especial de Pd, se han tratado de explicar mediante la formación de compuestos intermetálicos analito-Pd^{3,5-7}, procesos físicos⁴, procesos catalíticos⁵ y la generación de soluciones sólidas analito-Pd⁶⁻⁷. Estudios realizados en nuestro laboratorio, indican que la formación de soluciones sólidas explica la mayoría de los efectos que el Pd produce en la atomización de una variedad de elementos⁸⁻⁹. Una correlación entre el comportamiento del diagrama de fases y los efectos del Pd en los mecanismos de atomización de los analitos nos podría ayudar a predecir el más adecuado modificador en un determinado análisis.

En la determinación de Sb en muestras de aguas de río, Yasuda y colaboradores¹⁰ concluyen que Ag es más efectivo como modificador de matriz que el Pd. Los autores reportan que el sistema Sb-Ag forma compuestos

intermetálicos, que detectan mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, y que el Sb tiene un menor coeficiente de actividad en el compuesto intermetálico.

Dado que el sistema binario Ag-Pb presenta un diagrama de fases similar al del sistema Sb-Ag, es posible que el efecto de Ag en la atomización del Pb sea similar al reportado para la atomización del Sb. Por ello, en el presente trabajo estudiamos los efectos interelementos Ag-Pb mediante la detección simultánea de los perfiles de absorbancia de ambos elementos. Para ello, se estudia la atomización de cada elemento solo y en presencia de masas variables del otro elemento, de forma tal que el % atómico analito/modificador varíe de 0 a 100. Esto implica que la masa del modificador ó segundo elemento varía de los nanogramos a los microgramos, que es el orden de las masas comúnmente empleadas en los modificadores.

Experimental

Para la detección de los perfiles de absorbancia, se emplea un espectrofotómetro de absorción atómica con horno de grafito (Smith-Hieftje 4000) y Ar prepurificado como gas

de arrastre y enfriamiento. Este sistema nos permite la detección simultánea de los perfiles de absorbancia y de la temperatura de atomización. Longitudes de onda de 328,10 y 283,30 nm se emplearon para la detección de Ag y Pb, respectivamente. Al estudiar la variación de las señales de absorbancia como función de la temperatura de pirólisis se obtienen como temperaturas óptimas de pirólisis 773 y 673 K para la atomización de Ag y Pb, respectivamente. Similarmente, como temperaturas óptimas de atomización se obtiene 2.373 y 2.273 K para la atomización de Ag y Pb, respectivamente.

Las soluciones de trabajo se prepararon empleando AgNO_3 (Merck 99,8% p/p), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Analytical reagent, 99,5% p/p) y ácido nítrico (Fluka AG, 65% p/v). Para garantizar la estabilidad temporal de las soluciones de análisis se mantuvo una concentración final del ácido en 0,01 mol/l.

A partir de los perfiles experimentales de absorbancia y de temperatura se evaluaron las características analíticas de: absorbancia máxima (A_m), área del perfil (Q), temperatura y tiempo de aparición del vapor atómico (T_a , t_a), temperatura y tiempo de máxima absorbancia (T_m , t_m). Además, empleando los modelos cinéticos propuestos por Rojas y Olivares¹¹⁻¹² se construyen los gráficos de Arrhenius y se determinan las energías de atomización de los precursores del vapor atómico.

Resultados y discusión

1. Efecto de la presencia de Ag en la atomización de Pb.

Para este estudio se emplean 2,55 ng de Pb y se añaden a la solución de análisis masas de Ag que varían de 0 a 6,0 μg , lo cual corresponde a una variación del % atómico

Ag/Pb de 0 a 99,98. Para propósitos de comparación y cuantificación de los efectos, en este trabajo se presenta la atomización de Pb en ausencia de Ag, lo cual se indica como % atómico Ag/Pb igual a cero (0). En la Fig. 1, se presentan los perfiles de absorbancia obtenidos para la atomización de Pb en ausencia de Ag (0% atómico Ag/Pb) y en presencia de diferentes masas de Ag añadidas a la solución de análisis. Como se observa en esta figura, los perfiles de absorbancia muestran una estructura de doble pulso que indica que la generación del vapor atómico ocurre a partir de múltiples precursores¹².

Los resultados indican que para masas de Ag añadidas mayores a 13 ng la amplitud del primer pulso del perfil disminuye, mientras que la del segundo pulso aumenta, a medida que aumenta la masa de Ag añadida a la solución de análisis. Para la adición de 1,28 μg de Ag los pulsos se unen generando un perfil aplanado en su máxima valor. En consecuencia, la absorbancia A_m presenta un valor de 0,789 ($\pm 0,06$) para masas de Ag menores a 13 ng, una disminución para masas de Ag entre 13 ng y 1,28 μg y finalmente presenta un aumento progresivo para masas de Ag entre 1,7 y 6,0 μg . Similarmente, el área del perfil de absorbancia (Q) presenta un valor promedio de 0,436 ($\pm 0,04$) para masas de Ag menores a 13 ng y aumenta levemente para masas de Ag entre 13 ng y 6,0 μg .

* Todos los valores corresponden al promedio y su desviación estándar (SD), cuatro replicas por cada masa de Ag estudiada, $n=80$.

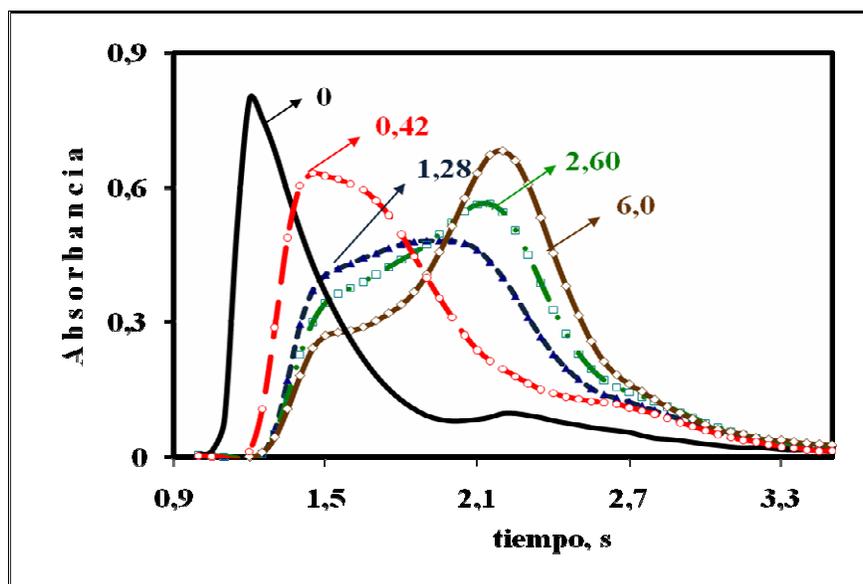


Fig. 1. Efecto de la masa de Ag (μg) añadida a la solución de análisis en los perfiles de absorbancia de 2,55 ng de Pb. El perfil "0" corresponde a la atomización de Pb en ausencia de Ag.

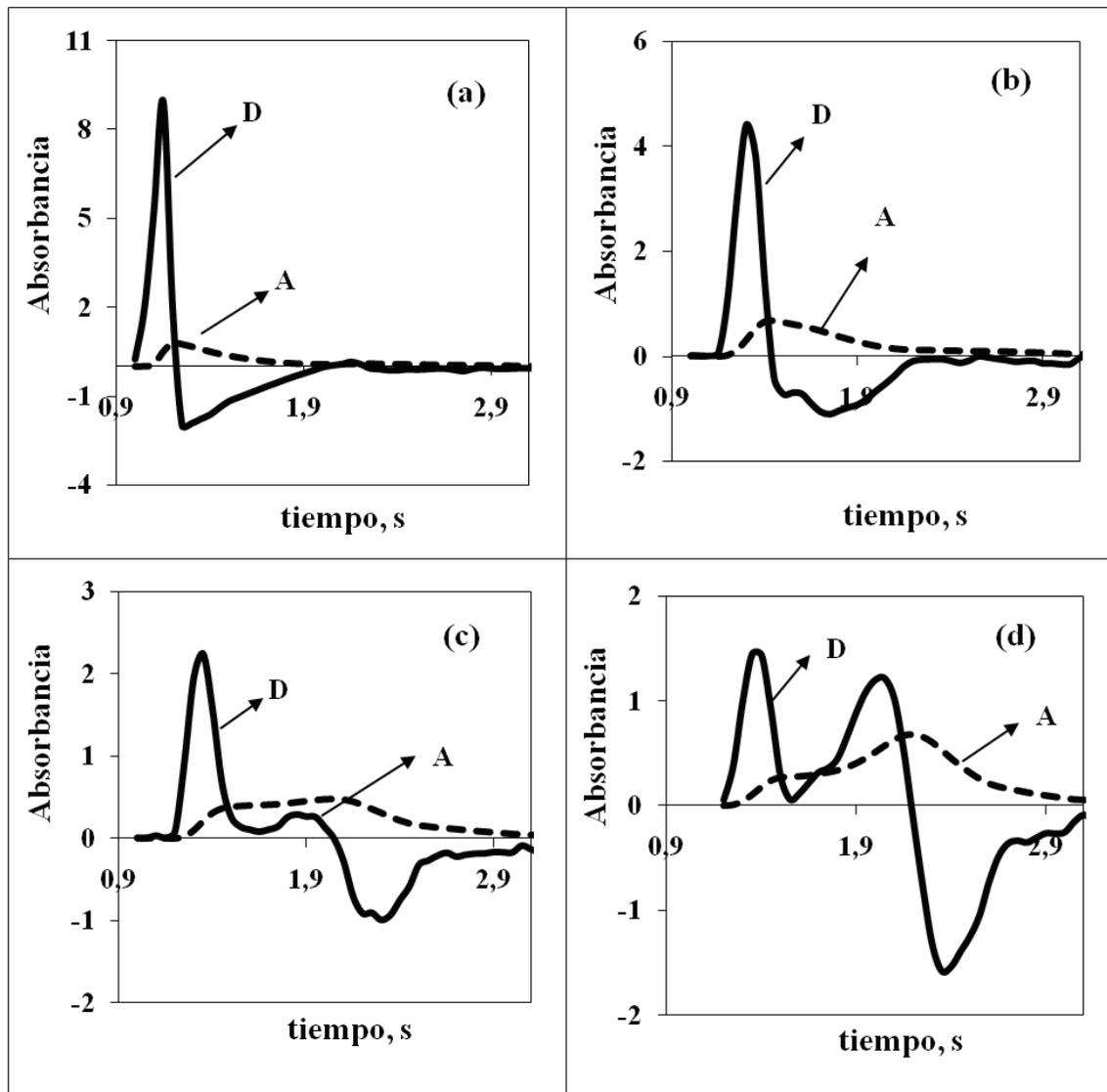


Fig. 2 Perfiles de absorbancia (líneas punteadas) y las derivadas de los perfiles (líneas continuas) obtenidas para la atomización de 2,55 ng Pb en presencia de % atómicos Ag/Pb iguales a: (a) 0, (b) 99,56, (c) 99,92 y (d) 99,98.

La variación de la amplitud de los pulsos de absorbancia como función de la masa de Ag añadida indica que a medida que aumenta la masa de Ag se produce una redistribución de precursores de Pb, y en consecuencia una variación en la relación de masas de los precursores del vapor atómico. Para masas de Ag añadidas menores a 1,28 μg predomina la masa del precursor que se vaporiza a baja temperatura y para mayores masas de Ag predomina la masa del precursor de Pb que se vaporiza a altas temperaturas. Los resultados indican un aumento en la eficiencia de atomización de Pb, reflejado en el valor de Q, y un cambio en el mecanismo de atomización de Pb que depende de la interacción de sus especies precursoras con las especies de Ag.

La redistribución de las especies precursoras del vapor atómico de Pb y la resolución del segundo proceso de

generación del vapor atómico se ilustra claramente en la Fig. 2, donde se presentan los perfiles de absorbancia de Pb, con sus respectivas derivadas, para diferentes % atómicos Ag/Pb. En esta figura se observa que a medida que aumenta el % atómico Ag/Pb, por un aumento en la masa de Ag añadida, la magnitud del primer máximo de las derivadas disminuye, mientras que la magnitud del segundo máximo aumenta.

En las figuras 1 y 2, también se detecta que el tiempo, y por ende las temperaturas T_a y T_m aumentan a medida que aumenta la masa de Ag añadida a la solución de Pb. Se obtiene que la temperatura T_a presenta un valor promedio de 1.049 K (± 16) para la atomización de Pb en presencia de masas de Ag menores a 0,17 μg , y aumenta, levemente con la masa de Ag añadida, hasta un valor de 1.108 K (± 22) para masas de Ag entre 3,0 y 6,0 μg . La tendencia de

aumento de la temperatura T_a podría indicar estabilización térmica de los precursores del vapor atómico de Pb debida a la presencia de Ag. Similarmente, la temperatura T_m presenta un valor promedio de 1.146 K (± 23) para masas de Ag añadidas menores que 0,17 μg (lo cual corresponde a un % atómico de Ag/Pb 99,22) y un aumento exponencial a medida que aumenta la masa de Ag. Este comportamiento es debido a la inversión de la distribución de masas de los precursores del vapor atómico de Pb y la

resolución del segundo proceso de generación del vapor atómico. El comportamiento de las temperaturas T_a y T_m se ilustran en la Fig. 3.

Es importante señalar que la atomización de Pb es particularmente afectada por la presencia de masas de Ag del orden de los microgramos, que es la magnitud comúnmente empleada de los modificadores en atomización electrotrémica

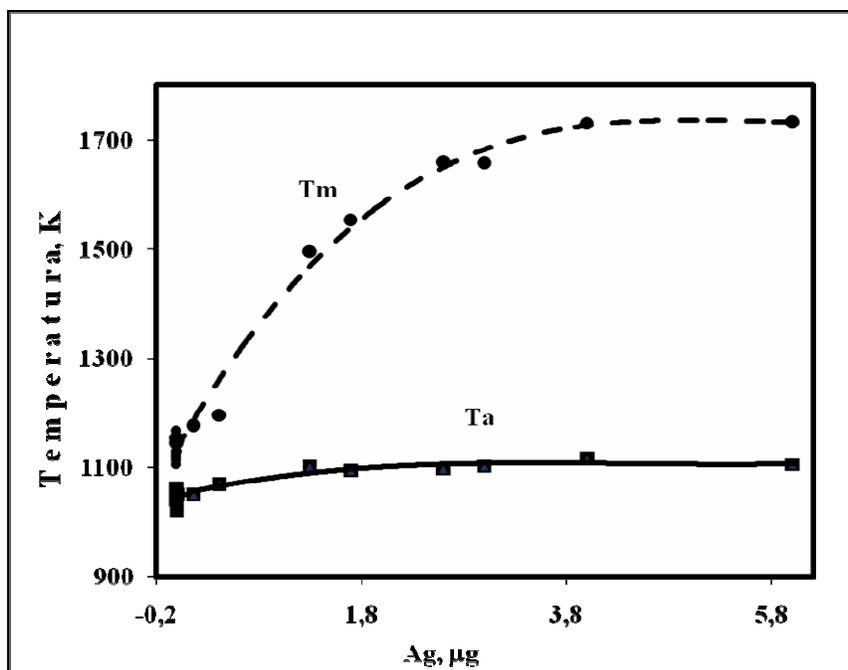


Fig. 3 Temperatura de aparición del vapor atómico (T_a) y de máxima absorbancia (T_m) de Pb como función de la masa de Ag añadida a la solución de análisis.

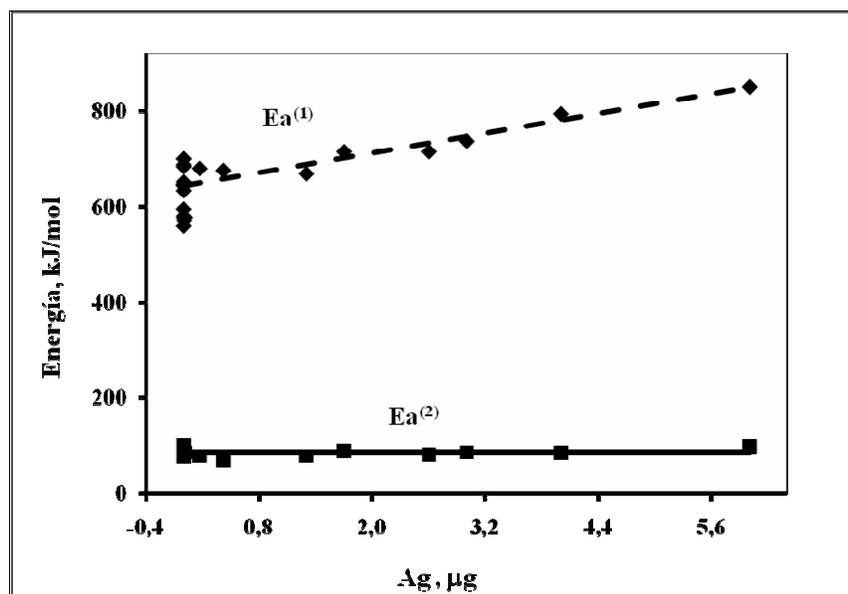


Fig. 4 Efecto de la presencia de Ag en las energías de atomización de Pb. Los símbolos $E_{a(1)}$ y $E_{a(2)}$ corresponden a las energías obtenidas en las zonas de baja y alta temperatura, respectivamente.

A partir de las gráficas de Arrhenius se obtienen dos energías de atomización de Pb, cuya variación con la masa de Ag añadida se muestra en la Fig. 4. La energía $E_a^{(1)}$, obtenida en la zona de baja temperatura, presenta un valor promedio de 630 kJ/mol (± 50) para masas de Ag menores de 13 ng (90,56 % atómico Ag/Pb), y aumenta proporcionalmente con la masa de Ag añadida hasta un valor de 850 kJ/mol para 6,0 μg de Ag (99,98 % atómico Ag/Pb). Esta dependencia de $E_a^{(1)}$ con la masa de Ag sugiere una interacción Pb-Ag que aumenta proporcionalmente con la masa de Ag, debido probablemente a la formación de clusters que aumentan de tamaño a medida que aumenta la masa de Ag. Formación de pequeños clusters de Ag ha sido reportado por Ganz y col.¹³ y Minot y col.¹⁴ cuyo tamaño aumenta con la masa de Ag.

En la Fig. 4 también se observa que la energía $E_a^{(2)}$, obtenida en la zona de alta temperatura, es independiente de la masa de Ag y presenta un valor promedio de 87 kJ/mol (± 9). Como ha sido antes reportada, este valor de energía corresponde a procesos de desorción de átomos del analito desde la superficie del atomizador^{5,12}.

2. Efecto de la presencia de Pb en la atomización de Ag.

En esta sección se estudia el efecto que masas variables de Pb, entre 0,01 ng y 4,26 μg , producen en la atomización electrotérmica de 0,09 ng de Ag, lo cual corresponde a una variación de 7,455 y 99,996 % atómico de Pb/Ag.

En este estudio los perfiles de absorbancia obtenidos presentan una estructura de un pulso excepto para un %

atómico de Pb/Ag de 99,996, donde se resuelven dos pulsos de absorbancia. Y en general presentan un lento retorno a la línea de base. Se observa que el valor de A_m aumenta en 30% para un % atómico de 99,996 con respecto al valor promedio (0,628 ($\pm 0,044$)) obtenido para el resto del estudio, mientras que el área del perfil (0,316 ($\pm 0,012$)) muestra ser independiente de la masa de Pb añadida a la solución de Ag. Además, las temperaturas T_a y T_m de Ag presentan promedios de 1.192 K (± 72) y 1.434 K (± 72), respectivamente para % atómicos entre 7,45 y 97,43 y aumentos de hasta 9 y 8%, respectivamente, para % atómicos entre 99,737 y 99,996. Estos resultados indican que la atomización de Ag es apreciablemente afectada por la presencia de masas de Pb del orden de los microgramos.

El efecto del Pb en la forma de los perfiles de absorbancia de Ag se aprecia más claramente en las derivadas de los perfiles de absorbancia. Como se puede observar en la Fig. 5 las derivadas de los perfiles de absorbancia obtenidos para la atomización de Ag en ausencia de Pb ("0") y en presencia de 0,07 μg de Pb presenta el mismo comportamiento de un máximo y un mínimo que es característico de un perfil de un solo pulso. Sin embargo, el perfil obtenido para la atomización de Ag en presencia de 4,26 μg de Pb (99,996 % atómico de Pb/Ag) presenta además un prepulso inicial y un segundo mínimo en la derivada. Estos resultados indican que la presencia de masas de Pb del orden de los microgramos cambia apreciablemente el mecanismo de atomización de Ag, generando múltiples precursores del vapor atómico¹².

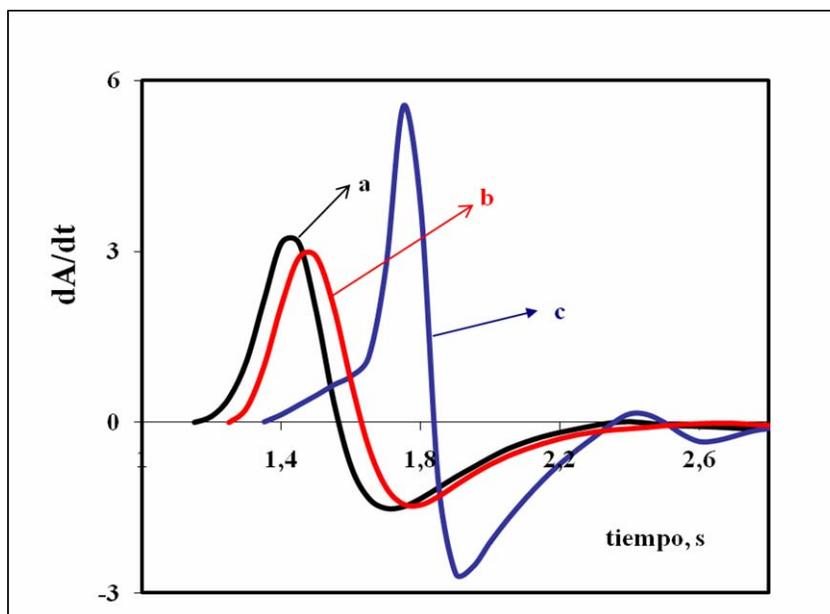


Fig. 5 Derivadas de los perfiles de absorbancia obtenidos para la atomización de 0,09 ng de Ag en ausencia de Pb a) y en presencia de: (b) 0,07 y (c) 4,26 μg de Pb.

En concordancia con las observaciones anteriores, a partir de las gráficas de Arrhenius se obtienen dos energías de atomización, excepto para 99,996 % atómico de Pb/Ag. La energía $E_a^{(1)}$ presenta un valor promedio de 441 (± 53) kJ/mol para % atómicos menores a 99,737 y una disminución a 343 KJ/mol para 99,996 % atómico Pb/Ag. Similarmente, la energía $E_a^{(2)}$ presenta un valor promedio de 123 (± 11) kJ/mol hasta un 97,43 % atómico de Pb/Ag y un aumento a 200 kJ/mol para un % atómico Pb/Ag de 99,996. Este valor de energía se correlaciona con la energía de desorción de átomos desde la superficie del atomizador⁵. Adicionalmente, la presencia de un 99,996 % atómico de Pb/Ag permite que se resuelva un tercer precursor del vapor atómico en una región intermedia de temperatura, con una energía igual a 710 (± 57) kJ/mol, la cual es indicativa de interacciones Ag-Pb. En general, los resultados de esta sección sugieren que el Pb se volatiliza antes que la Ag y que por ello, al estar en bajas masas sus vapores no interactúan, mientras que al aumentar la masa de Pb, al orden de los microgramos, persiste suficiente vapor de Pb al iniciarse la vaporización de Ag que logran interactuar y formar compuestos ó precursores Pb-Ag de alta energía.

Conclusiones

La dependencia de la absorbancia máxima, la temperatura de máxima absorbancia, y la energía $E_a^{(1)}$ de Pb con la masa de Ag añadida a la solución de análisis, indican una interacción Ag-Pb que es determinante en el mecanismo de atomización del Pb. Los resultados sugieren la posible formación de clusters cuyo tamaño aumenta a medida que aumenta la masa de Ag y el potencial uso de Ag como modificador en la determinación de Pb.

Sin embargo, la atomización de Ag es apreciablemente afectada solo por la presencia de masas de Pb del orden de los microgramos, que es la magnitud comúnmente empleada como modificador en atomización electrotrémica. Es posible que debido a su alta volatilidad el Pb se vaporice antes que la Ag y por ello, su efecto sea menor que el detectado en la atomización de Pb en presencia de Ag lo cual, sugiere que la interacción de los precursores de estos elementos ocurre en fase de vapor.

En ambos sistemas se obtienen energías en la zona de alta temperatura que se correlacionan con procesos de desorción de átomos del analito desde la superficie del atomizador, indicando la ocurrencia de procesos de redeposición y re-vaporización del analito¹².

Agradecimientos

Los autores agradecen al CDCHT-ULA por el financiamiento del presente trabajo (C-1198-03).

Referencias

1. D. L. Tsalev, V. I. Slaveykova and P. B. Mandjukov, Chemical modification in graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Rev.**, **13R**, 225-274 (1990).
2. B. Welz, G. Schlemmer and J. R. Mudakavi, Palladium nitrate-magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 5. Performance for the determination of 21 elements. **J. Anal. Atom. Spectrom.**, **7**, 1257-1271 (1992).
3. X. Shan and D. Wang, X-ray photoelectron spectroscopic study of the mechanism of palladium matrix modification in the electrothermal atomic absorption spectrometric determination of lead and bismuth. **Analytical Chimica Acta**, **173**, 315-319 (1985).
4. H. Qiao and K. W. Jackson, Mechanism of modification by palladium in graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta**, **46B**, 1841-1859 (1991).
5. A. B. Volynsky, S. Tikhomirov and A. Elagin, Proposed mechanism for the action of palladium and nickel modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analyst**, **116**, 145-148 (1991).
6. Y.-z Liang and Z.-m Ni, Atom release of Mn, Co, Ag and Tl in graphite furnace atomizer with and without palladium modifier. **Spectrochimica Acta**, **49B**, 229-241 (1994).
7. A. B. Volynsky, V. Krivan and S. V. Tikhomirov, A radiotracer study on effectiveness of platinum metals as chemical modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry: behaviour of selenium in a graphite furnace. **re Spectrochimica Acta**, **51B**, 1253-1261 (1996).
8. María A. Sánchez P. "Estudio cinético de la atomización electrotrémica de Cu, Pb y Cd en matrices de fluidos biológicos y en presencia de modificadores químicos". Tesis de Maestría, Universidad Central de Venezuela, Caracas (2000).
9. Moreno J. Estudio de efectos interelementos en la cinética de atomización electrotrémica del Pd y elementos volátiles (Pb, In y Ga). Trabajo especial de grado en la Licenciatura en Química, Universidad de Los Andes, Mérida (2002).
10. K. Yasuda, K. Yamamoto, T. Yaguchi, K. Uchino, and K. Hirokawa. Electron microscope observation of thermal pre-treatment and vaporization process of Ag-Sb and Pd-Sb system in graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta**, **54B**, 2095-2104 (1999).
11. D. Rojas and W. Olivares, A method for the determination of the kinetic order and energy of the atom formation process in electrothermal atomization atomic absorption spectrometry (ETA-AAS). **Spectrochimica Acta**, **47B**, 387-397 (1992).

12. D. Rojas and W. Olivares, Electrothermal atomization of silver in graphite furnaces. Part I. A two-precursor mechanism. **Spectrochimica Acta**, **50B**, 1011-1030 (1995).
13. E. Ganz, K. Sattler and J. Clarke, Scanning tunneling microscopy of Cu, Ag and Al adatoms, small clusters, and islands on graphite. **Surface Science**, **219**, 33-67 (1988).
14. C. Minot, B. Bigot, and A. Hariti, A theoretical investigation of the two-dimensional growth of silver clusters: The silver bubble. **Surface Science**, **203**, 525- 553 (1988).