

PAGINA DE QUIMICA ANALITICA

MODELOS CINETICOS PROPUESTOS PARA EL ESTUDIO DE MECANISMOS DE ATOMIZACION ELECTROTÉRMICA EN HGA

MARIA A. SANCHEZ P.

Introducción

La espectroscopía de absorción atómica con atomizadores electrotérmicos (EAAE), presenta ciertas ventajas para la determinación de metales a nivel de trazas en una gran variedad de muestras de interés orgánico e inorgánico. Entre estas se tienen, alta sensibilidad, alta selectividad, requiere bajo volumen de muestra del orden de los microlitros, calentamiento controlado permitiendo una buena separación analito-matriz entre otras.

Sin embargo, se han observado ciertas interferencias debidas a la naturaleza del analito, componentes de la matriz y a la reactividad de la superficie del atomizador¹⁻⁴. Para tratar de eliminar y/o minimizar estos inconvenientes se han utilizado los modificadores químicos, los cuales son sustancias químicas que pueden reaccionar con el analito, con la matriz o con la superficie del atomizador minimizando la interferencia presente. Entre las observaciones que han sido detectadas y atribuidas a la presencia de un modificador químico se tiene que aportan estabilidad térmica a analitos muy volátiles, aumentan la volatilidad en el caso de analitos o matrices muy estables térmicamente, disminución de la interacción del analito con la superficie y por ende se minimizan los procesos de difusión, condensación, reabsorción, recombinación, etc., los cuales causan efectos de memoria, pérdida de sensibilidad y baja reproducibilidad en el análisis^{3,5-8}.

Los trabajos publicados para explicar los efectos observados en presencia de un modificador químico por lo general se discuten en base a los cambios detectados en las características analíticas de los perfiles de absorbancia por la presencia del modificador. Entre las características analíticas más importantes se tienen, tiempo y temperatura de aparición (t_a y T_a), tiempo y temperatura de máxima absorbancia (t_m y T_m), absorbancia máxima (A_m) y área bajo la curva (Q), las cuales aportan información valiosa acerca de la sensibilidad y la estabilidad térmica del analito en presencia de un modificador, pero no permiten cuantificar los efectos cinéticos de dichos modificadores ya que las conclusiones derivadas de estos análisis es solo cualitativa y por ende son insuficientes para el estudio de mecanismos de atomización.

Para cuantificar los efectos que los modificadores tienen en la cinética de generación y disipación del vapor atómico se han pro-

puesto algunos modelos cinéticos a partir de los cuales se elaboran las correspondientes gráficas de Arrhenius y se obtienen los parámetros cinéticos más importantes como son, energía de atomización (E_a), factor pre-exponencial (ν), constante de velocidad de generación y disipación del vapor atómico (k_1 y k_2) y orden cinético de generación del vapor atómico (m). Estos parámetros cinéticos se obtienen tanto para el analito solo como para el analito en presencia de un modificador químico y luego son correlacionados con las características químicas de los modificadores y con las características analíticas de los perfiles de absorbancia para así inferir acerca de los posibles mecanismos de acción de un modificador dado, bajo ciertas condiciones experimentales de análisis.

La importancia de realizar estos estudios de mecanismos de atomización radican en la información que se obtiene sobre los mecanismos de generación y disipación del vapor atómico de los analitos, cuantificación de interferencias físicas y químicas, caracterización del efecto de un modificador, mecanismo de acción de un modificador entre otras. A continuación se describen brevemente los modelos cinéticos más utilizados para los estudios de mecanismos de atomización y su evolución a través de los últimos años.

Modelo Cinético de B. Smets⁹

Este modelo propone que la velocidad de cambio del número de átomos con el tiempo (dn/dt) viene dada por:

$$dn/dt = R_{form} - R_{dis} \quad (1)$$

Donde; R_{form} es la velocidad de formación del vapor atómico y R_{dis} es la velocidad de disipación del vapor atómico.

El modelo asume un orden cinético igual a uno para todos los casos, evaporación del analito a partir de una monocapa y que la disipación del vapor atómico esta controlada fundamentalmente por procesos de difusión:

$$R_{dis} = \frac{8D}{l^2} n \quad (2)$$

Donde, D es el coeficiente de difusión del metal en el gas de arrastre el cual se asume como constante para las condiciones de trabajo, l es la longitud del horno y n es el número de átomos.

Concluye que la absorbancia integrada es proporcional a la velocidad de formación del vapor atómico, a la eficiencia de atomización (β) y al número de átomos iniciales (N_0) dado por;

$$\int_0^{\infty} R_{form} dt = \beta N_0 \quad (3)$$

En la cual define la velocidad de formación del vapor atómico como:

$$R_{form} = k_1 Nt \quad (4)$$

Donde; k_1 es la constante de formación del vapor atómico y Nt es el número de átomos en la monocapa a un tiempo t.

Finalmente, obtiene que k_1 esta definida por la Ec.5

$$k_1 = \frac{1}{\beta} \frac{A}{\int_t^{\infty} Adt} \quad (5)$$

Donde; A es la absorbancia y k_2 es la constante de disipación del vapor atómico. La gráfica de Arrhenius viene determinada mediante un gráfico del logaritmo de k_1 versus el inverso de la temperatura de atomización.

Restricciones del modelo:

Este modelo sólo es válido para ordenes cinéticos de generación del vapor atómico iguales a uno. Propone un estado estacionario que solo es válido cuando la absorbancia alcanza su máximo valor, en el resto del perfil de absorbancia esta proposición no es válida. Asume que la velocidad de disipación del vapor atómico es una constante a través del tiempo.

Modelo cinético de Y. Xiuping¹⁰

Este modelo cinético es una proposición mejorada del modelo de Smets en el cual se incluyen ciertas consideraciones muy importantes que fueron omitidas en el modelo anterior, como por ejemplo incluye ordenes cinéticos de generación del vapor atómico iguales y diferentes de uno, efecto de la velocidad de calentamiento del atomizador (α) en el proceso de atomización, influencia del coeficiente de difusión (D). Aunque el marco teórico propuesto es similar al resolver las ecuaciones finales obtiene que la velocidad de generación del vapor atómico es proporcional a la función Y, la cual esta definida por las ecuaciones. ^{6,7}

$$\ln Y = \ln \left(\left\{ \ln \left[\frac{k_2 \int_0^{\infty} Adt}{k_2 \int_t^{\infty} Adt - A} \right] \right\} / T^2 \right) \quad (6)$$

Para $x=1$

$$\ln Y = \ln \left(\frac{\left(k_2 \int_t^{\infty} Adt - A \right)^{1-x} - \left(k_2 \int_0^{\infty} Adt \right)^{1-x}}{T^2 (x-1)} \right) \quad (7)$$

Para $x \neq 1$

Donde; k_2 es la constante de velocidad de disipación del vapor atómico, A es la absorbancia, T es la temperatura, y x es el orden cinético de generación del vapor atómico.

Finalmente, obtiene la ecuación (8) la cual describe una gráfica de Arrhenius para un proceso de atomización mediante un gráfico del lnY versus el inverso de la temperatura de atomización.

$$\ln Y = -Ea / RT + \ln [k_0 p^{x-1} R (1 - 2RT / Ea) / \alpha Ea] \quad (8)$$

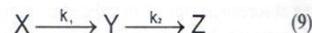
Donde; Ea es la energía de atomización, R es la constante de los gases, k_0 es el factor pre-exponencial y p es la eficiencia de atomización.

Restricciones del modelo:

Entre las limitaciones del modelo podemos enumerar: se propone que k_2 es constante en el tiempo, lo cual genera dispersión en las gráficas de Arrhenius además que la zona que escoge para el cálculo de k_2 aun no ha alcanzado un valor constante de temperatura y sobreestima la difusión. Al resolver la expresión final emplea un argumento matemático que solo es válido para valores de $Ea/RT < 3/2\pi$, lo cual puede cumplirse para baja temperatura y alta Ea; en el caso de bajos valores de esta expresión el argumento no es válido y la aproximación lineal se pierde, obteniéndose valores de Ea 35% mas altos de lo que deberían ser.

Modelo cinético de D. Rojas y W. Olivares¹¹

Proponen que el mecanismo de generación y disipación del vapor atómico puede ser descrito a través del siguiente mecanismo consecutivo:



Donde; X es la especie que genera el vapor atómico Y y Z es la especie disipada, k_1 y k_2 son las constantes de velocidades de generación y disipación del vapor atómico, respectivamente.

Asumen que el proceso de disipación del vapor atómico está controlado por procesos de difusión y que la dependencia de la velocidad de generación del vapor atómico con la temperatura puede ser descrita de la forma tipo Arrhenius:

$$k_2(T(t)) = k_2^0 \left[\frac{T(t)}{T_0} \right]^n \quad (10)$$

$$k_1 = \nu \exp(-Ea / (RT)) \quad (11)$$

Donde; T es la temperatura, n es el factor de difusión, k_2^0 es la constante de difusión a T_0 (273.15K), Ea es la energía de atomización, ν es el factor pre-exponencial, y R es la constante de los gases.

Resolviendo las ecuaciones cinéticas del modelo encuentran que k_1 es proporcional a la función W_m a través de la constante de proporcionalidad β que relaciona la señal de absorbancia (A) con el número de átomos.

$$W_m(t) = \frac{\left(k_2(t)A(t) + \frac{dA}{dt} \right)}{\left[\int_t^\infty k_2(\tau)A(\tau)d\tau - A(t) \right]^m} \quad (12)$$

Donde; m es el orden cinético de generación del vapor atómico y dA/dt es la derivada de la absorbancia con respecto al tiempo.

Finalmente, se obtiene la Ec. (13) la cual describe una gráfica de Arrhenius para un proceso de atomización.

$$\ln W_m(t) = \ln(\nu\beta^{1-m}) - \frac{Ea}{RT(t)} \quad (13)$$

Luego, un gráfico del logaritmo de la función W_m versus el inverso de la temperatura dará una línea recta para el orden cinético correcto, de cuya pendiente se obtiene el valor de la energía de atomización y del intercepto el factor pre-exponencial.

Aportes del modelo:

Este modelo es válido en condiciones no isotérmicas ya que considera la dependencia de la velocidad de generación del vapor atómico con la temperatura. Asume ordenes cinéticos generales sin restricción alguna. Demuestra lo inadecuado de las gráficas de Arrhenius del tipo $\log A(t)$ vs. $1/T$ para el cálculo de los parámetros cinéticos.

Modelo cinético de dos precursores del vapor atómico de D. Rojas and W. Olivares¹³

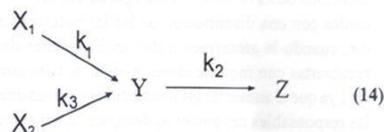
Teóricamente, para el orden cinético correcto una gráfica de Arrhenius debería de tener un comportamiento completamente lineal en todo el rango de temperatura, tanto a altas temperaturas como a bajas temperaturas. Sin embargo, se ha observado en este

tipo de estudios la pérdida de la linealidad en las gráficas de Arrhenius en ciertas regiones de temperatura muy específicos y para ciertos analitos estudiados. Estas desviaciones han sido atribuidas a diferentes efectos tales como, un cambio en el mecanismo de atomización del elemento originado bien sea por el gradiente de temperatura del atomizador, por reactividad de la superficie dando lugar a la aparición de procesos secundarios tales como; redeposición, condensación, difusión, aumento de las interacciones analito-analito entre otras.

B. L'vov¹² en su teoría macrocinética estudia procesos de vaporización aplicando diferentes condiciones que incluyen la vaporización sobre un poro, sobre la superficie considerando la contribución de procesos de difusión y revela diferentes zonas cinéticas que son atribuidas a alteraciones en el mecanismo de atomización. A partir de estas consideraciones, Rojas¹³ propone un nuevo modelo cinético de dos precursores del vapor atómico.

En este modelo se asume que la pérdida de la linealidad y la obtención de más de una pendiente en las gráficas de Arrhenius de algunos analitos, es atribuible a la presencia de por lo menos dos precursores del vapor atómico. Estos posibles precursores del vapor atómico están en cantidades definidas y la resolución espacial que puede obtenerse en los perfiles de absorbancia, vendría determinada por la estabilidad térmica de cada precursor del vapor atómico y en parte por la velocidad de calentamiento aplicada al atomizador.

Este modelo cinético asume que el proceso de generación del vapor atómico puede ser descrito a través del siguiente mecanismo:



Donde; X_1 y X_2 son dos especies independientes a partir de las cuales se puede generar el vapor atómico Y, k_1 y k_3 son las constantes de velocidad de formación del vapor atómico y k_2 es la constante de velocidad de disipación del vapor atómico Z.

El modelo cinético asume el estudio de los precursores del vapor atómico como si se tratase de dos procesos independientes, para lo cual emplea velocidades de calentamiento del atomizador bajas (300°C/s), esto con la finalidad de obtener mayor resolución espacial en los perfiles de absorbancia correspondientes al proceso de atomización generado a partir de cada precursor del vapor atómico.

Resolviendo las ecuaciones cinéticas del modelo se obtienen las expresiones siguientes:

$$\ln W_m(t) = \ln(v_1 \beta^{1-m}) - \frac{Ea^{(1)}}{RT(t)} \quad (15)$$

$$\ln W_m(t) = \ln(v_3 \beta^{1-m}) - \frac{Ea^{(3)}}{RT(t)} \quad (16)$$

Donde; $Ea^{(1)}$, $Ea^{(3)}$, v_1 y v_3 son las energías de atomización y el factor pre-exponencial correspondiente a cada precursor del vapor atómico.

Estas son ecuaciones límites válidas para cuando prevalece en el proceso de atomización la vaporización de un precursor del vapor atómico, en cierta región de temperatura o concentración. Por lo tanto, estas ecuaciones describen las gráficas de Arrhenius correspondientes a cada precursor del vapor atómico y la función W_m determina los parámetros cinéticos que corresponden solamente a este precursor.

Conclusiones

Por último, los estudios de mecanismos de atomización electrotrémica han permitido obtener información concreta acerca de los posibles mecanismos de acción de ciertos modificadores químicos como es el caso del Pd para el cual se ha reportado un aumento de la estabilidad térmica de analitos volátiles lo cual concuerda con el aumento observado en la energía de atomización y en la temperatura de aparición de estos analitos en presencia del Pd¹⁴⁻¹⁵.

La obtención de perfiles de absorbancia más simétricos y los aumentos observados en su energía de atomización han sido asociados con una disminución de las interacciones analito-superficie; cuando la atomización del analito ocurre desde superficies recubiertas con modificadores metálicos tales como W, Ta, Mo, etc., ya que al aumentar las interacciones analito-analito estas serían las responsables del aumento detectado en la energía de atomización y de la simetría del perfil de absorbancia¹⁵.

En la actualidad, estos modelos cinéticos continúan aplicándose a una gran cantidad de elementos de interés con diferentes modificadores químicos para continuar estudiando los mecanismos de acción de los modificadores con la finalidad de seleccionar el modificador químico de acuerdo a su mecanismo de acción y no por ensayo y error como aún se realiza.

Referencias

1. M. Tominaga and Y. Umezaki, *Anal. Chim. Acta*, **139**, 279-285, 1982.
2. D. L. Tsalev, V. Y. Slaveykova and P. B. Mandjukov, *Spectrochim. Acta. Rev.*, **13**, 225-274, 1990.

3. N. Zhe-Ming and S. Xiao-Quan, *Spectrochim. Acta*, **42B**, 937-949, 1987.
4. D. K. Eaton and J. A. Holcombe, *Anal. Chem.*, **55**, 949-950, 1983.
5. G. Gilchrist, C. Chakrabarti, J. Byrne and M. Lamoureux, *J. Anal. At. Spectrom.*, **5**, 175-181, 1990.
6. B. L'vov y col. *Spectrochim. Acta*, **43B**, 1141-1146, 1988.
7. C. Bendicho and M. De Loss- Vollebregt, *Spectrochim. Acta*, **45B**, 679-693, 1990.
8. X. Weikang, *Spectrochim. Acta*, **47B**, 4, 545-551, 1992.
9. B. Smets, *Spectrochim. Acta*, **35B**, 33-42, 1980.
10. Y. Xiuping, L. Tiezheng and L. Zhijun, *Talanta*, **37**, 167-171, 1990.
11. D. Rojas and W. Olivares, *Spectrochim. Acta*, **47B**, 387-397, 1992.
12. B. L'vov and P. Bayunov, *Zh. Analit. Khim.*, **40**, 614, 1985.
13. D. Rojas and W. Olivares, *Spectrochim. Acta*, **50B**, 1011-1030, 1995.
14. L. Yan- Zhong, V. Slaveykova and P. Mandjukov, *Spectrochim. Acta*, **49B**, 3, 229-241, 1994.
15. María A. Sánchez P., "Influencia de surfactantes, ácidos orgánicos y modificadores metálicos en la cinética de atomización electrotrémica de Cu, Co y Ni", Mérida, ULA, Facultad de Ciencias, Trabajo Especial de Licenciatura, 1996.

María Angélica Sánchez Palacios

Facultad de Ciencias, Escuela de Química
Postgrado en Química Analítica
Universidad Central de Venezuela
Apartado Postal 47102 - Caracas 1020A

DEPOSITOS BANCARIOS

Se recuerda a los miembros de la S.V.Q.
que el número de Cuenta Corriente en la
cual pueden hacer su depósito es

BANCO PROVINCIAL 15-00866-H

Para enviar el comprobante del depósito puede
hacerlo a través del Fax: 02-662.8834
atención: Bernardo Méndez