

Atomización electrotérmica de Cu: efecto de modificadores orgánicos y de la velocidad de calentamiento térmico

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.

Recibido: 25-10-99. Aceptado: 10-04-2000

Resumen

En este trabajo se determinan los efectos de la glucosa, albúmina y de los ácidos ascórbico, oxálico y cítrico en la cinética de atomización electrotérmica de Cu empleando diferentes condiciones de tratamiento térmico de la muestra. Un comportamiento lineal se observa en las gráficas de Arrhenius obtenidas para la atomización de Cu solo y en presencia de albúmina y de los ácidos ascórbico, oxálico y cítrico, al emplear velocidades de calentamiento en el ciclo de atomización que varían entre 500 y 700 K/s. En estos casos se obtiene una energía de atomización de 147 kJ/mol, la cual se correlaciona con la energía de desorción del analito a partir de la superficie del atomizador. Sin embargo, al emplear bajas temperaturas de pirólisis y velocidades de calentamiento mayores de 700 K/s, las gráficas de Arrhenius obtenidas para la atomización de Cu solo y en presencia de los ácidos ascórbico y oxálico presentan desviaciones negativas de la linealidad, en la zona de alta temperatura. Este tipo de comportamiento es característico de sistemas con procesos de redeposición del vapor atómico, los cuales se favorecen por gradientes de temperatura y una alta interacción del analito con la superficie del atomizador. Las energías de atomización obtenidas, en la zona de baja temperatura, para la atomización de Cu en presencia de los ácidos indican que en estos casos el proceso de generación del vapor atómico está determinado por la temperatura de pirólisis y la velocidad de calentamiento en el ciclo de atomización. Además, la energía obtenida para la atomización de Cu solo permanece en el rango de la correspondiente a la desorción del analito a partir de la superficie del atomizador. Adicionalmente, al emplear altas temperaturas de pirólisis y velocidades de calentamiento menores de 500 K/s, dos zonas de comportamiento lineal se detectan en las gráficas de Arrhenius obtenidas para la atomización de Cu solo y en presencia de los ácidos ascórbico y oxálico. Este comportamiento es característico de sistemas con por lo menos dos precursores del vapor atómico. En estos casos, la energía obtenida en la zona de baja temperatura corresponde a la disociación de óxidos de Cu ó del dímero, dependiendo del modificador empleado. Además, la energía obtenida en la zona de alta temperatura se correlaciona con procesos de vaporización del analito que ha migrado en el grafito en las etapas iniciales del tratamiento térmico. En síntesis, los resultados indican que la cinética de atomización de Cu está determinada por las interacciones del analito con la superficie del atomizador, y por ende de la temperatura de la pirólisis, la velocidad de calentamiento del atomizador, así como de los productos de la pirólisis de los modificadores orgánicos.

Palabras clave: Atomización electrotérmica; cobre; energía de atomización; modificadores orgánicos.

* Autor para la correspondencia. Fax: 58-74-448723. E-mail: angelisa@ciens.ula.ve, dorys@ciens.ula.ve

Electrothermal atomization of Cu: effects of organic modifiers and the heating rate

Abstract

The effects of glucose, albumin, and the ascorbic, oxalic and citric acids on the electrothermal atomization of Cu employing different thermal treatments are studied. A linear behavior of the Arrhenius plots is obtained for the atomization of Cu alone and in the presence of albumin and the ascorbic, oxalic and citric acids, when atomization heating rates between 500 and 700 K/s are employed. In these cases, an atomization energy of 147 kJ/mol is obtained, which corresponds to the desorption of the analyte from the surface of the atomizer. However, negative deviations from the linear behavior is observed in the Arrhenius plots obtained for the atomization of Cu alone and in the presence of ascorbic and oxalic acid, when low pyrolysis temperature and atomization heating rates higher than 700 K/s are employed. This non-linear behavior, observed in the high temperature range, is characteristic of systems with redeposition of the atomic vapor, which are promoted by temperature gradients and a high analyte-surface interaction. The atomization energies obtained in the low temperature range, for the atomization of Cu in the presence of the acids, indicates that the process of generation of the atomic vapor is determined by the pyrolysis temperature and the heating rate. However, the energy obtained for the atomization of Cu alone corresponds to the desorption of the analyte from the surface of the atomizer. Additionally, when high pyrolysis temperature and heating rates lower than 500 K/s are employed, two linear ranges are observed on the Arrhenius plots obtained for the atomization of Cu alone and in the presence of ascorbic and oxalic acids. This behavior suggests the atomization of Cu by at least two precursors. The atomization energy obtained in the low temperature range corresponds to the dissociation of Cu oxide or the dimer of Cu, depending of the modifier employed. However, the energy obtained in the high temperature range corresponds to the vaporization of the analyte that migrates into the graphite tube during the initial steps of the heating treatment. In summary, it is observed that the atomization of Cu is determined by the interactions of the analyte with the surface of the atomizer, and therefore by the pyrolysis temperature, the heating rate, so as of the compounds produced by the pyrolysis of the modifiers.

Key words: Atomization energy; copper; electrothermal atomization; organic modifiers.

Introducción

Los ácidos ascórbico, oxálico y cítrico son modificadores orgánicos comúnmente empleados, en espectroscopía de absorción atómica electrotérmica, para eliminar efectos de interferencias de matrices cloradas en la determinación de diversos elementos (1). Gilchrist *et al.* (2) al emplear ácido ascórbico, como modificador en la detección de Pb en matrices cloradas, detectan un aumento en la temperatura de aparición del vapor atómico y en la sensibilidad de detección de

Pb. Estos efectos son atribuidos a los gases generados durante la etapa de pirólisis del ácido ascórbico (i.e. H₂, CO₂ y CO). También detectan una disminución de las pérdidas de PbCl que atribuyen a la generación de HCl en las primeras etapas del calentamiento de la muestra. En este trabajo se reporta que a temperaturas entre 850 y 1200 K se produce la mayor cantidad de los gases y que por lo tanto la atomización de analitos con temperaturas de aparición en este rango debe ser afectada por la pirólisis del ácido as-

córbico. Por otra parte, Byrne *et al.* (3) al emplear los ácidos ascórbico y oxálico, como modificadores en la atomización electrotrémica del Pb, detectan una disminuci3n en la temperatura de aparici3n del vapor at3mico (Ta), el cual es m3s apreciable en presencia del 3cido asc3rbico. Estos autores tambi3n proponen que el efecto detectado es originado por los productos de la pir3lisis de los 3cidos (i.e H₂ y CO). Al emplear microscopía electr3nica, detectan que el 3cido ox3lico al pirolizarse no deja recubrimiento org3nico sobre la superficie del atomizador. Bas3ndose en estas observaciones los autores atribuyen el efecto detectado en la temperatura de aparici3n de Pb a la alteraci3n de la composici3n de la fase gaseosa al pirolizarse los 3cidos, en lugar del aumento de sitios activos sobre la superficie del atomizador (4). Adem3s, los autores concluyen que la cantidad de gases generados depende de la temperatura de pir3lisis, la edad del tubo y del modificador empleado. Imai *et al.* (4) estudian los efectos de matrices org3nicas (metanol, etanol, butanol, pentanodiol-1,5, etil acetato, propanol, hexano, ciclohexano e isobutil metil cetona) en la atomizaci3n electrotrémica de Au. En este trabajo se reporta la detecci3n de dos m3ximos en el perfil de absorbancia de Au, as3 como un aumento en el tiempo del primer m3ximo de absorbancia al emplear algunos de estos modificadores org3nicos. Los autores proponen que la pir3lisis de estas matrices org3nicas generan carbono activo y residuos de carbono t3rmicamente estables, que producen un aumento de los sitios activos sobre la superficie del atomizador. Dado que el Au puede ser absorbido por el carbono activo y luego difundir a trav3s del mismo en el ciclo de atomizaci3n, los cambios observados en las caracteristicas analíticas de los perfiles de absorbancia son atribuidos a un aumento de las interacciones analito-superficie. Reportan que al aumentar la temperatura de pir3lisis se disminuyen los efectos de dichos modificadores ya que se disminuye el aumento de los sitios activos sobre la superficie del atomizador.

Volynsky *et al.* (5) al emplear 3cido asc3rbico para eliminar las interferencias de los boranos en la determinaci3n de Sn, reportan que la pir3lisis del 3cido origina carbono, con el cual se forma B₄C_(s), liber3ndose as3 el Sn. Tambi3n, Imai *et al.* (6) estudian la pir3lisis del 3cido asc3rbico mediante el uso de vaporizaci3n electrotrémica acoplado con plasma de inducci3n de arg3n y espectroscopía de masa (ETV-ICP-MS) y espectroscopía Raman. En estos estudios se detectan valores de masa/carga (m/z) que corresponden a especies poliat3micas (¹³C, ¹²C₂, ¹²C¹⁶O y ¹²C⁴⁰Ar) a temperaturas menores de 580 K, compuestos gaseosos como hidrocarburos (CO y CO₂) a temperaturas entre 600 y 1100 K, especies de carbono activo y residuos de carbono amorfo a temperaturas entre 1000 y 1200 K, as3 como la liberaci3n de residuos via descomposici3n de las especies de carb3n a temperaturas entre 1200 y 2400 K. Imai *et al.* (7) al emplear 3cido asc3rbico y sucrosa en la atomizaci3n electrotrémica de In y Ga detectan un aumento en la sensibilidad de detecci3n de ambos analitos. Los autores proponen que este efecto es debido a la reducci3n del analito por los productos de la pir3lisis y posterior adsorpci3n en el carb3n amorfo generado. Reportan que en ambos casos el aumento en la sensibilidad es mayor en presencia del 3cido asc3rbico, lo cual atribuyen a la generaci3n de una mayor cantidad de productos de pir3lisis. Adem3s, Volynsky *et al.* (8) observan un aumento en el tiempo y la temperatura de aparici3n de Pb, Sn y Ga al emplear 3cido asc3rbico como modificador. Los autores proponen que los analitos son retenidos por los residuos de carb3n generados en la pir3lisis del modificador. En consecuencia atribuyen el aumento en las temperaturas de aparici3n a que la etapa determinante en el proceso de atomizaci3n, es la lenta difusi3n del analito absorbido en los residuos de carb3n a trav3s de los poros del carb3n. Tambi3n reportan que el aumento en la sensibilidad detectado en la atomizaci3n de Pb, Sn y otros analitos es debido a cambios en la composici3n de la fase gaseosa.

sa durante la atomización en condiciones sin estabilización de temperatura de la plataforma (condiciones non-STPF).

Por otra parte, Alvarez *et al.* (9) estudian los efectos de diferentes superficies de atomización y de modificadores en la cinética de atomización de Cu. Una energía de atomización es determinada a partir de las gráficas de Arrhenius obtenidas para la atomización de Cu empleando plataformas de grafito pirolítico, con un valor de 68-94 kcal/mol, la cual corresponde a procesos de desorción a partir de la superficie como átomos altamente dispersos. Sin embargo, al emplear Pd y W como modificadores, los autores determinan dos energías de atomización a partir de las gráficas de Arrhenius y por ello proponen la existencia de dos posibles precursores en la generación del vapor atómico. Los autores reportan que la energía obtenida en estas condiciones en la zona de baja temperatura corresponde a la obtenida para la atomización de Cu empleando plataformas de grafito pirolítico, mientras que la energía obtenida en la zona de alta temperatura les indica la vaporización a partir de agregados. Los autores también detectan un ensanchamiento en la segunda mitad del perfil de absorbancia al emplear Pd y W como modificadores.

De acuerdo con la literatura antes citada, se observa que existe divergencia en relación con el mecanismo de acción de los modificadores orgánicos. Los efectos detectados en presencia de estos modificadores han sido atribuidos a la generación de sitios activos sobre la superficie del atomizador (4-5 y 7) y a la alteración de la composición de la fase gaseosa durante el tratamiento térmico de la muestra (2, 3, 7 y 8). Además, a excepción del estudio cinético reportado por Alvarez *et al.* (9), se observa que dichos efectos han sido detectados a través de las características analíticas de los perfiles de absorbancia, sin la caracterización cinética de los procesos de generación y disipación del vapor atómico que originan la forma de los perfiles de absorbancia y por ende sus ca-

racterísticas analíticas. La caracterización cinética permite establecer si la presencia de los modificadores altera el mecanismo de atomización del analito y por ende aporta información sobre la acción de los modificadores y las posibles especies precursoras del vapor atómico.

En este trabajo se determinan los parámetros cinéticos de los procesos de generación y disipación del vapor atómico de Cu en ausencia y en presencia de los modificadores orgánicos (glucosa, albúmina, ácido ascórbico, oxálico y cítrico). Además, para verificar el efecto de la temperatura de pirólisis y por ende de los productos de la pirólisis de los modificadores en la fase gaseosa o en la superficie del atomizador, se estudia el efecto del tratamiento térmico de la muestra en los perfiles de absorbancia de Cu.

Materiales y Métodos

Instrumental

Un horno de grafito (PE HGA-2100), equipado con tubo de grafito con recubrimiento pirolítico, es empleado como atomizador. Como gas de arrastre y de enfriamiento se emplea argón prepurificado, el cual se interrumpe en la etapa de atomización para eliminar los procesos de convección en la disipación del vapor atómico. Un volumen de 20 μ l de las soluciones de análisis se inyectan en el horno de grafito mediante un automuestreador (PE AS-1). La temperatura de atomización se determina a partir de la señal de emisión del horno, la cual es medida con un fotodiodo enfocado en la parte central del tubo de grafito. Los perfiles de absorbancia, a la longitud de onda de resonancia de Cu (324 nm), y perfiles de temperatura son registrados cada 0,02 s. La adquisición de estos datos (perfiles de absorbancia y temperatura) se realiza mediante un microcomputador compatible IBM, equipado con una tarjeta de interfase con el espectrómetro y un programa de adquisición de datos, el cual fue diseñado en el laboratorio para este tipo de trabajo de investigación (10).

La optimización del tratamiento térmico de la muestra se realiza mediante gráficos de la señal de absorbancia de Cu como función de las temperaturas de pirólisis y de atomización. Inicialmente, para garantizar máxima eficiencia de atomización de Cu se seleccionó una temperatura de pirólisis de 970 K. Sin embargo, esta temperatura se varía para verificar el efecto de la presencia de los gases producto de la pirólisis de los modificadores orgánicos en la atomización de Cu. En la Tabla 1 se presenta el programa de tratamiento térmico empleado en cada caso.

Reactivos

Soluciones patrones de 1000 µg/ml de Cu se prepararon a partir de cloruro de cobre (Merck al 99% p/p de pureza) en ácido clorhídrico (Merck al 35% p/p). Igualmente, se prepararon soluciones patrones al 1% p/v de los modificadores, a partir de ácido ascórbico (Merck, p.a), ácido oxálico (Merck, p.a), ácido cítrico (Merck, p.a), albumina bovina (Sigma 98-99%) y glucosa (Dextrose Anhydrous Hi Media Laboratorys). Para garantizar su estabilidad temporal, las soluciones de trabajo se prepararon en ácido clorhídrico 0,01 M.

Consideraciones teóricas

Los parámetros cinéticos de los procesos de generación del vapor atómico se determinan de las gráficas de Arrhenius obtenidas empleando el método reportado por Rojas y Olivares (10). Este método se basa en el modelo de un precursor del vapor atómico, descrito por el siguiente mecanismo:



donde X es la especie que genera el vapor atómico Y, Z es la especie disipada, $k_1(t)$ y $k_2(t)$ son las constantes de velocidad de generación y disipación del vapor atómico, respectivamente.

En este modelo se asume que la dependencia de $k_1(t)$ con la temperatura es de tipo Arrhenius y que la disipación del vapor atómico ocurre fundamentalmente por procesos de difusión. Por lo tanto $k_1(t)$ y $k_2(t)$ se describen mediante las siguientes expresiones:

$$k_1(t) = \nu \exp(-Ea / (RT(t))) \quad [2]$$

$$k_2(t) = k_2^0 \left[\frac{T(t)}{T_0} \right]^n \quad [3]$$

donde Ea es la energía de atomización, ν el factor pre-exponencial, R la constante de los gases, T es la temperatura de atomización, k_2^0 es la constante de difusión a una temperatura de referencia $T_0 = 273,15$ K y n es el factor de difusión. Al resolver las ecuaciones cinéticas del modelo, los autores obtienen que la constante de velocidad $k_1(t)$ es directamente proporcional a la función $Wm(t)$ definida por:

$$Wm(t) = \beta^{1-m} k_1(t) = \frac{k_2(t)A(t) + D(t)}{\left[\int_t^{\infty} k_2(\tau)A(\tau)d\tau - A(t) \right]^m} \quad [4]$$

donde β es una constante de proporcionalidad que relaciona la absorbancia $A(t)$ con el número de átomos Y. Esta ecuación nos indica que $k_1(t)$ está determinada por el orden cinético de generación del vapor atómico m .

Tabla 1

Programa de tratamiento térmico empleado en la atomización electrotérmica de Cu en ausencia y presencia de los modificadores orgánicos

| Ciclo | Temperatura (K) | Rampa (s) | Tiempo (s) |
|-------------|-----------------|-----------|------------|
| Secado | 370 | 30 | 50 |
| Pirólisis | Variable | 10 | 20 |
| Atomización | 2770 | Variable | 10 |

el perfil de absorbancia $A(t)$, su derivada en el tiempo $D(t)$ y la constante de disipación del vapor atómico $k_2(t)$.

A partir de las ecuaciones [2] y [4] se obtiene:

$$\ln Wm(t) = (v\beta^{1-m}) - \frac{Ea}{RT(t)} \quad [5]$$

De acuerdo a la Ecuación [5], un gráfico del logaritmo de $Wm(t)$ versus el inverso de la temperatura, definido como gráfico de Arrhenius, debe dar una línea recta para el orden cinético correcto. A partir de la pendiente y el intercepto, iguales a $-Ea/R$ y $\ln(v\beta^{1-m})$, se obtiene la energía de atomización y el factor pre-exponencial, respectivamente.

Los perfiles de absorbancia se obtienen experimentalmente para cada sistema y mediante un programa de ajuste Cubic Spline se obtienen sus respectivas derivadas en el tiempo, $D(t)$. Similarmente, a partir de las medidas de la señal de emisión del tubo de grafito durante el ciclo de atomización se obtiene el perfil de temperatura $T(t)$.

La constante de disipación del vapor atómico se calcula empleando el método propuesto por Rojas y Olivares (11), el cual es válido aun para condiciones en las cuales la temperatura de atomización varía con el tiempo. De acuerdo con este método los valores de k_2^0 y n se obtienen a partir de un gráfico del logaritmo de $(D(t)/A(t))$ versus el logaritmo de $(T(t)/273,15)$, de acuerdo a la ecuación:

$$\ln\left(-\frac{D(t)}{A(t)}\right) = \ln k_2^0 + n \ln\left(\frac{T(t)}{273,15}\right) \quad [6]$$

la cual es válida para tiempos t mayores de un tiempo t_e , a partir del cual los procesos de generación del vapor atómico son despreciables en comparación con los procesos de disipación del vapor atómico. El valor del tiempo t_e se define como el tiempo en el cual el valor de la absorbancia es igual a la absorbancia máxima dividida entre el número e

(ie. $A_e = Am/e$). Con los valores de k_2^0 , n y empleando la Ec. [3], se calcula la constante de velocidad de disipación del vapor atómico $k_2(t)$.

Así, empleando la Ecuación [4], los perfiles experimentales de absorbancia y temperatura y los valores de $k_2(t)$, se calculan los valores de la función $Wm(t)$ para diversos ordenes cinéticos m y se construyen las gráficas de Arrhenius ($\ln Wm(t)$ vs $(1/T)$). Finalmente, a partir de estas gráficas y como se mencionó anteriormente, se determinan los parámetros cinéticos de generación del vapor atómico para cada sistema estudiado. Alteraciones de estos parámetros en presencia de los modificadores orgánicos sugieren alteraciones de los mecanismos de atomización por cambios en los precursores del vapor atómico o por alteraciones de las interacciones analito-superficie.

Resultados y Discusión

La cuantificación de los efectos de los modificadores en la cinética de atomización de Cu, se realiza a través de los perfiles de absorbancia de Cu obtenidos en ausencia y presencia de los mismos. Inicialmente se estudian los efectos de la temperatura de pirólisis y de la velocidad de calentamiento en el ciclo de atomización, ya que estos parámetros determinan la composición de la fase gaseosa (3) y los productos de la pirólisis de los modificadores (1-8).

Considerando todos los sistemas experimentales en el cálculo de la constante de disipación del vapor atómico, se obtienen valores promedios de K_2^0 y n iguales a $0,017 (\pm 6\%) \text{ s}^{-1}$ y $1,75 (\pm 2\%)$, respectivamente. Estos resultados indican que la disipación del vapor atómico de Cu, independientemente del modificador orgánico empleado, está controlado principalmente por procesos de difusión.

Efecto de la temperatura de pirólisis

En esta sección se estudia el efecto de la temperatura de pirólisis en la atomización

de Cu en presencia de los ácidos ascórbico y oxálico, ya que estos son los modificadores orgánicos más comúnmente empleados en atomización electrotérmica. Para ello se varía la temperatura de pirólisis (T_2) entre 570 y 970 K y se analizan los perfiles de absorbancia obtenidos para la atomización de 1,2 ng de Cu en ausencia y en presencia de 0,01% p/v de los ácidos ascórbico y oxálico.

La velocidad de calentamiento (α), la temperatura de aparición (T_a) y las energías de atomización (E_a) obtenidas para la atomización de Cu solo y en presencia de los ácidos ascórbico y oxálico se presentan en las Tablas 2, 3 y 4, respectivamente.

Los resultados presentados en la Tabla 2 indican que la temperatura de aparición de Cu disminuye al aumentar la temperatura de pirólisis entre 570 a 970 K, lo cual podría indicar un control cinético del proceso de generación del vapor atómico. La gráfica de Arrhenius obtenida para la atomización de Cu solo y empleando una temperatura de pirólisis de 970 K, tal y como ha sido previamente reportado (12), muestra una zona lineal en todo el rango de temperatura para un orden cinético $m = 1$. Sin embargo, las gráficas de Arrhenius obtenidas para la atomización de Cu solo, empleando temperaturas de pirólisis de 570 y 770 K, presentan un comportamiento lineal en la zona de baja temperatura y desviaciones negativas

de la linealidad a temperaturas de atomización mayores de 1800 K (i.e valores de $1/T$ menores que $5.6 \times 10^3 \text{ K}^{-1}$). Estas desviaciones negativas indican la ocurrencia de procesos de redeposición del vapor atómico de Cu (12). Como se puede observar en la Tabla 2, la energía obtenida en la zona de baja temperatura (E_a^1) aumenta levemente al aumentar la temperatura de pirólisis, pero se mantiene en el orden de la correspondiente a procesos de desorción del analito desde la superficie del atomizador. En conclusión, la tendencia de T_a (con un valor promedio de $1370 \text{ K} \pm 5\%$) y el valor promedio de E_a^1 ($130 \text{ kJ/mol} \pm 10\%$) son indicativos de que prevalecen procesos de interacción física del analito con la superficie del atomizador (9, 13-14).

Los resultados obtenidos para la atomización de 1,2 ng de Cu, en presencia de los ácidos ascórbico y oxálico, presentados en las Tablas 3 y 4, muestran que la temperatura de aparición también disminuye al aumentar la temperatura de pirólisis entre 570 y 970 K. Por otra parte, las gráficas de Arrhenius obtenidas para la atomización de Cu en presencia de ambos modificadores, y empleando las tres temperaturas de pirólisis, presentan desviaciones negativas de la linealidad a temperaturas mayores de 1800 K. Este comportamiento se ilustra en la Figura 1 para la atomización de 1,2 ng de Cu en presencia de 0,01% p/v de ácido oxálico.

Tabla 2
Efecto de la temperatura de pirólisis (T_2) en la atomización de 1,2 ng de Cu en ausencia de modificador

| T_2 (K) | (K/s) | T_a (K) | E_a^1 (kJ/mol) * | E_a^2 (kJ/mol) * |
|-----------|---------|-----------|--------------------|--------------------|
| 570 | 900 (5) | 1425 (4) | 118 (6) | D.N |
| 770 | 850 (4) | 1385 (5) | 126 (8) | D.N |
| 970 | 700 (3) | 1300 (7) | 145 (7) | |
| 970 | 500 (5) | 1400 (6) | 476 (8) | 184 (3) |
| 970 | 300 (5) | 1470 (4) | 357 (5) | 124 (9) |

*Los símbolos E_a^1 y E_a^2 indican las energías de atomización obtenidas en las zonas de baja y alta temperatura, respectivamente. D.N. indica desviaciones negativas de la linealidad. () Entre paréntesis se indica la desviación estándar relativa (%) de cada parámetro.

Tabla 3
Efecto de la temperatura de pirólisis en la atomización de 1,2 ng de Cu
en presencia de 0,01% p/v de ácido ascórbico

| T_2 (K) | (K/s) | T_a (K) | Ea^1 (kJ/mol) | Ea^2 (kJ/mol) |
|-----------|----------|-----------|-----------------|-----------------|
| 570 | 1387 (5) | 1667 (5) | 248 (5) | D.N |
| 770 | 1248 (2) | 1435 (3) | 182 (8) | D.N |
| 970 | 918 (4) | 1377 (6) | 147 (6) | D.N |
| 970 | 523 (6) | 1398 (8) | 166 (6) | |
| 970 | 386 (4) | 1428 (6) | 431 (8) | 134 (7) |

Tabla 4
Efecto de la temperatura de pirólisis en la atomización de 1,2 ng de Cu
en presencia de 0,01% p/v de ácido oxálico

| T_2 (K) | (K/s) | T_a (K) | Ea^1 (kJ/mol) | Ea^2 (kJ/mol) |
|-----------|----------|-----------|-----------------|-----------------|
| 570 | 1387 (5) | 1670 (4) | 208 (7) | D.N |
| 770 | 1248 (2) | 1585 (6) | 171 (7) | D.N |
| 970 | 873 (4) | 1269 (9) | 154 (5) | D.N |
| 970 | 528 (5) | 1384 (5) | 172 (3) | |
| 970 | 369 (4) | 1410 (3) | 213 (4) | 135 (6) |

A partir de las Tablas 3 y 4 se observa que los valores de Ea^1 obtenidos al emplear una temperatura de pirólisis de 570 K se correlacionan con la energía de disociación del dímero de Cu (190 kJ/mol (15)), mientras que los valores de Ea^1 obtenidos al emplear la temperatura de pirólisis de 970 K corresponden a procesos de desorción de Cu desde la superficie del atomizador. La formación del dímero de Cu ha sido propuesta por Akman, *et al* (16) cuando emplean altas velocidades de calentamiento.

En las Tablas 3 y 4 además se observa que los valores de Ea^1 obtenidos al emplear la temperatura de pirólisis de 770 K corresponden a valores intermedios a los antes mencionados, lo cual sugiere la detección de ambos procesos en forma simultánea (i.e. disociación del dímero y procesos de desorción del analito), los cuales no se logran resolver temporalmente debido posiblemente a la alta velocidad de calentamiento. Esta secuencia de procesos, (i.e. disociación del dímero, proce-

sos combinados y procesos de desorción) explica claramente la disminución observada en la temperatura de aparición del Cu al aumentar la temperatura de pirólisis.

La variación de la energía de atomización al aumentar la temperatura de pirólisis esta en concordancia con lo reportado por Gilchrist *et al* (2) sobre la mayor generación de gases productos de la pirólisis de los ácidos, lo cual conllevaría a una eficiente reducción del precursor del vapor atómico. Estos resultados indican que el mecanismo de acción del modificador depende de la temperatura de pirólisis, ya que este parámetro determina la eficiencia de pirólisis de los ácidos.

Además, como se muestra en las Tablas 2, 3 y 4, se observa que la velocidad de calentamiento inicial en el ciclo de atomización depende de la temperatura de pirólisis y del modificador empleado. Las características químicas del modificador y sus proce-

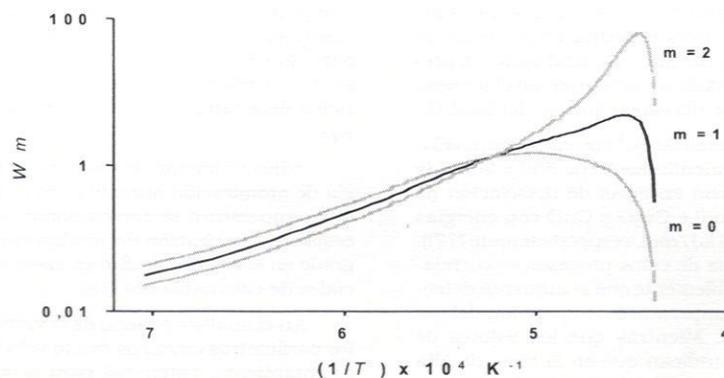


Figura 1. Gráficas de Arrhenius obtenidas para la atomización de 1,2 ng de Cu, en presencia de 0,01% p/v de ácido oxálico.

ductos de pirólisis alteran la superficie del atomizador y con ello la velocidad efectiva de calentamiento inicial del mismo. Dado que la velocidad de calentamiento determina las interacciones del analito con la superficie del atomizador, así como la posibilidad de resolución temporal de los procesos de generación del vapor atómico, en la siguiente sección se estudia el efecto de la velocidad de calentamiento en los parámetros cinéticos de atomización electrotrémica de Cu.

Efecto de la velocidad de calentamiento

En la sección anterior, como se observa en las Tablas 2-4, al aumentar la temperatura de pirólisis se obtiene una disminución en la velocidad de calentamiento ya que se mantienen constantes el tiempo y la temperatura en el ciclo de atomización. En consecuencia, al variar la temperatura de pirólisis se detectan conjuntamente los efectos de la pirólisis y los de la velocidad de calentamiento.

De acuerdo a los resultados anteriores, al emplear una temperatura de pirólisis de 970 K (i.e. $T_2 = 970$ K) se observa que predominan los procesos de desorción del analito en el mecanismo de atomización. Por ello en

esta sección se selecciona y se mantiene constante esta temperatura y se varía instrumentalmente la velocidad de calentamiento en el ciclo de atomización. La velocidad de calentamiento, $\alpha = \Delta T / \Delta t$, se calcula a partir de la pendiente de la zona lineal del perfil de temperatura (T vs t) al inicio del ciclo de atomización. Los parámetros cinéticos obtenidos para la atomización de 1,2 ng de Cu solo y en presencia de 0,01% p/v de los ácidos ascórbico y oxálico, se muestran en la parte inferior de las Tablas 2, 3 y 4, respectivamente.

A partir de la Tabla 2 se observa que los valores de T_a y E_a^1 , obtenidos para la atomización de Cu solo y una temperatura de pirólisis de 970 K, aumentan a medida que la velocidad de calentamiento disminuye. Como se observa en la parte superior de la Tabla 2, este comportamiento de la temperatura de aparición con la velocidad de calentamiento es contrario al observado al variar la temperatura de pirólisis, lo cual indica que tanto la temperatura de pirólisis como la velocidad de calentamiento determinan los procesos de generación del vapor atómico.

Al emplear velocidades de calentamiento de 500 y 300 K/s y la temperatura de

pirólisis de 970 K, se observa que las gráficas de Arrhenius presentan dos zonas de comportamiento lineal, lo cual indica la presencia de más de un precursor en el proceso de generación del vapor atómico del Cu (11).

Los valores de Ea^1 obtenidos para velocidades de calentamiento de 500 y 300 K/s se asocian con energías de disociación de óxidos de Cu (i.e. Cu_2O y CuO con energías de 417 y 406 kJ/mol, respectivamente (17)). La ocurrencia de estos procesos se correlaciona favorablemente con el aumento detectado en la temperatura de aparición del vapor atómico. Mientras que los valores de energía Ea^2 indican que en la zona de alta temperatura la generación del vapor atómico ocurre por la disociación del dímero de Cu para $\alpha = 500$ K/s y la vaporización del analito, que ha migrado en el grafito, para velocidades de calentamiento de 300 K/s (18).

Un análisis completo de la variación de los parámetros cinéticos con la velocidad de calentamiento, presentados en la Tabla 2, nos indican que la atomización de Cu ocurre con redeposición del vapor atómico para valores de α mayores de 700 K/s, a través de un precursor para valores de α del orden de 700 K/s y a través de por lo menos dos precursores para valores de α iguales y menores de 500 K/s. Esta disminución de los procesos de redeposición para velocidad de calentamiento de 500 y 300 K/s indica un calentamiento más uniforme del tubo al emplear estas condiciones experimentales.

Por otra parte, en las Tablas 3 y 4 se observa que los valores de Ta y Ea^1 obtenidos para la atomización de Cu en presencia de los ácidos también aumentan a medida que α disminuye. En estas condiciones, los valores de Ea^1 obtenidos, al emplear valores de α del orden de 400 K/s, indican la disociación del óxido de Cu y del dímero de Cu, respectivamente. Además, la energía de atomización obtenida en ambos sistemas para valores de α del orden de los 500 K/s está en el orden de la correspondiente a procesos de desorción del analito a partir de la superficie del

atomizador. Esta secuencia de procesos, i.e. desorción del analito y disociación de óxidos ó del dímero, se correlaciona favorablemente con la variación en la temperatura de aparición detectada al variar α entre 900 y 370 K/s.

Adicionalmente, los valores de la energía de atomización obtenidos en la zona de alta temperatura se correlacionan con procesos de vaporización del analito que ha migrado en el tubo de grafito en las etapas iniciales de calentamiento (18).

En el análisis general de la variación de los parámetros cinéticos con la velocidad de calentamiento, obtenidas para la atomización de Cu en presencia de los ácidos, se observa que la atomización de Cu ocurre con procesos de redeposición del vapor atómico para valores de α mayores de 870 K/s, a través de un precursor para valores de α mayores de 500 K/s y a través de por lo menos dos precursores para valores de α del orden de 370 K/s.

En resumen, los resultados de estas dos secciones indican atomización de Cu a partir de un precursor para velocidades de calentamiento entre 700 y 500 K/s, con una energía indicativa de procesos de desorción del analito desde la superficie del atomizador. También se observa que a altas velocidades de calentamiento, α mayores de 700 K/s, las gráficas de Arrhenius presentan desviaciones negativas de la linealidad en la zona de alta temperatura, lo cual es indicativo de procesos de redeposición del vapor atómico. Estos procesos son favorecidos por los gradientes de temperatura que se pueden producir en el tubo de grafito durante el tratamiento térmico al emplear velocidades de calentamiento que no producen un calentamiento uniforme del atomizador durante el tiempo de atomización. Al emplear velocidades de calentamiento iguales y menores de 500 K/s se logran resolver dos procesos de generación del vapor atómico de Cu en todos los sistemas estudiados. Estos resultados indican un fuerte efecto de la veloci-

Tabla 5
Efecto de modificadores orgánicos en los parámetros cinéticos de atomización electrotérmica de Cu
(Temperatura de pirólisis = 970 K)

| Modificador | (K/s) | Ta (K) | Ea ¹ (kJ/mol) | Ea ² (kJ/mol) |
|-----------------|----------|----------|--------------------------|--------------------------|
| Ninguno | 700 (3) | 1300 (5) | 145 (7) | |
| Acido ascórbico | 918 (4) | 1377 (6) | 147 (6) | D.N |
| Acido oxálico | 873 (4) | 1269 (5) | 154 (5) | D.N |
| Acido cítrico | 639 (5) | 1381 (7) | 130 (9) | |
| Albúmina | 661 (10) | 1215 (4) | 144 (7) | |
| Glucosa | 691 (4) | 1319 (3) | 127 (16) | 80 (13) |

dad de calentamiento en los procesos de generación del vapor atómico de Cu, lo cual se correlaciona con las posibles interacciones analito-analito y analito-superficie (9, 14).

Efecto de los modificadores

De acuerdo a los resultados de las secciones previas, al emplear una temperatura de pirólisis de 970 K, en condiciones normales de calentamiento térmico del horno de grafito (i.e. $\alpha = 700$ K/s) para la atomización de Cu solo se obtiene la generación del vapor atómico a través de un proceso sencillo de desorción del analito desde la superficie del atomizador. Por ello, en esta sección se seleccionan estas condiciones experimentales para el estudio de los efectos de los modificadores orgánicos en la atomización de Cu.

Se observa que los perfiles de absorbancia obtenidos para la atomización de Cu en presencia de los ácidos ascórbico, oxálico y cítrico muestran un aumento en la sensibilidad, en términos de área y absorbancia máxima, el cual es proporcional a la masa del modificador. Sin embargo, para la atomización de Cu en presencia de albúmina y glucosa no se detectan alteraciones apreciables en las características analíticas de los perfiles de absorbancia. En estas condiciones, como se muestra en la Tabla 5, se observa que las velocidades de calentamiento del atomizador es del orden de 900 K/s al emplear los ácidos ascórbico y oxálico y del

orden de 700 K/s al emplear el ácido cítrico, la glucosa y la albúmina.

Adicionalmente, se observa que la temperatura de aparición del vapor atómico de Cu en ausencia y presencia de los modificadores, como se presenta en la Tabla 5, presenta un valor promedio de $1310 \pm 5\%$ K, lo cual indica que, en las condiciones de trabajo, los modificadores no alteran la estabilidad térmica del precursor inicial del vapor atómico.

Por otra parte, las gráficas de Arrhenius obtenidas para la atomización de Cu en presencia de albúmina y de ácido cítrico presentan el comportamiento lineal característico de un precursor del vapor atómico, con una energía que se correlaciona con procesos de desorción del analito a partir de la superficie del atomizador. Este comportamiento se muestra en la Figura 2 para la atomización de 1.2 ng de Cu en presencia de 0.01% p/v de albúmina. Estos resultados concuerdan satisfactoriamente con los obtenidos en las secciones anteriores al emplear velocidades de calentamiento entre 500 y 700 K/s, para la atomización de Cu solo y en presencia de los ácidos ascórbico y oxálico.

Como se discutió en la sección anterior, al emplear estas condiciones experimentales para la atomización de Cu en presencia de los ácidos ascórbico y oxálico, se detecta una mayor velocidad de calentamiento del atomizador y las gráficas de

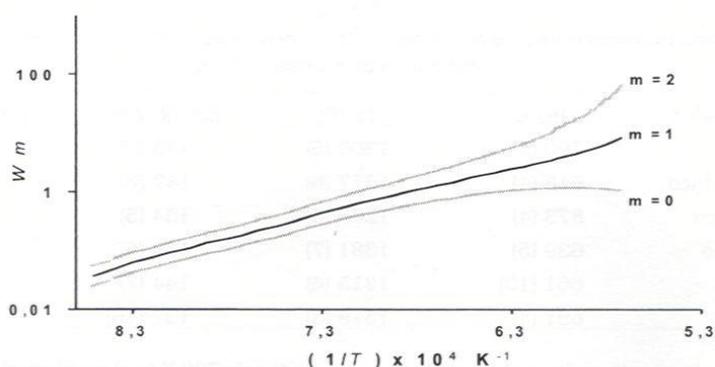


Figura 2 Gráficas de Arrhenius obtenidas para la atomización de 1,2 ng de Cu, en presencia de 0,01% p/v de albúmina.

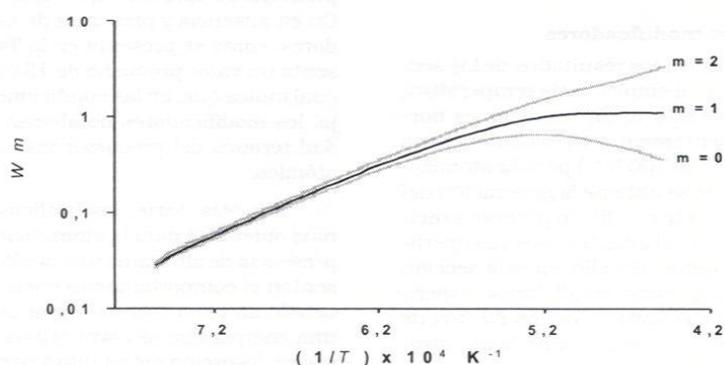


Figura 3. Gráficas de Arrhenius obtenidas para la atomización de 1,2 ng de Cu en presencia de 0,05% p/v de glucosa.

Arrhenius presentan desviaciones negativas de la linealidad en la zona de alta temperatura.

Por otra parte, las gráficas de Arrhenius obtenidas para la atomización de Cu en presencia de glucosa se observan dos zonas lineales, lo cual es característico de dos precursores del vapor atómico (11). Este comportamiento se ilustra en la Figura 3 para la atomización de 1,2 ng de Cu en presencia de 0,05 % p/v de glucosa. Es importante notar que las energías de atomización obtenidas

en ambas regiones de temperatura se correlacionan con procesos de interacción física del analito con la superficie del atomizador. De acuerdo con los resultados obtenidos en la sección anterior, en este sistema, con un α de 691 K/s, se debería obtener un solo precursor del vapor atómico. Sin embargo, la existencia de un segundo proceso resuelto en el tiempo, indica un fuerte efecto de los productos de la pirólisis de la glucosa sobre la superficie del tubo de grafito, lo cual favorece las interacciones analito-superficie.

Los valores de energía obtenidos para este sistema en las zonas de baja y alta temperatura se correlacionan con procesos de desorción del analito y de difusión del analito que ha migrado en las etapas de pretratamiento térmico, respectivamente. Dado que el analito que ha migrado en el grafito debe difundir a través del mismo para su detección, su atomización se detecta en la zona de alta temperatura aun cuando su energía es menor que la correspondiente a la desorción y por lo tanto lo podemos considerar como un proceso controlado cinéticamente.

Los valores de energías de atomización presentados en la Tabla 5 indican que en la zona de baja temperatura se obtiene una energía de atomización (Ea^1) promedio de $141 \pm 12\%$ kJ/mol para todos los sistemas estudiados. Este valor de energía se ha asociado en la literatura con procesos de desorción de Cu desde la superficie del atomizador (9, 13-16 y 18).

Conclusiones

Al emplear una temperatura de pirólisis de 970 K y una velocidad de calentamiento entre 500 y 700 K/s, los valores de Ea^1 obtenidos, tanto para Cu solo como en presencia de los modificadores orgánicos, indican que la etapa determinante del mecanismo de atomización de Cu es su desorción desde la superficie del atomizador. Sin embargo, al emplear velocidades de calentamiento mayores de 700 K/s las gráficas de Arrhenius indican la ocurrencia de procesos de redeposición del vapor atómico, mientras que al emplear velocidades de calentamiento menores de 400 K/s las gráficas de Arrhenius indican la generación del vapor atómico a partir de dos precursores.

Los resultados indican que tanto el gradiente de temperatura como el tipo de modificador químico determinan la generación de sitios activos sobre la superficie del atomizador, los cuales determinan los procesos de redeposición del vapor atómico. Los resulta-

dos también evidencian que al disminuir la velocidad de calentamiento se favorecen procesos adicionales de mayor complejidad que alteran el mecanismo de atomización.

El efecto de la temperatura de pirólisis en el mecanismo de atomización de Cu parece indicar que al aumentar la temperatura de pirólisis se disminuyen los productos de la pirólisis y los sitios activos sobre la superficie del atomizador, los cuales tienen una influencia significativa en el mecanismo de atomización de Cu.

En conclusión, la pirólisis de los modificadores orgánicos altera el mecanismo de atomización de elementos que como Cu tiene afinidad con el grafito. Estos resultados indican que la alteración de la superficie del atomizador es el efecto predominante de los modificadores orgánicos.

Agradecimiento

Los autores agradecen al CDCHT-ULA por el financiamiento del proyecto (C-712).

Referencias Bibliográficas

1. TOMINAGA M., UMEZAKI Y. *Anal Chim Acta* 139: 279-285, 1982.
2. GILCHRIST G., CHAKRABARTI C., BYRNE J., LAMOUREUX M. *J of Anal Atom Spectrom* 5: 175-181, 1990.
3. BYRNE J., CHAKRABARTI C., GILCHRIST G., LAMOUREUX M., BERTELS P. *Anal Chem* 65: 1267-1272, 1993.
4. IMAI S., OKUHARA K., TANAKA T., HAYASHI Y., SAITO K. *J of Anal Atom Spectrom* 10: 37-41, 1995.
5. VOLYNSKY A. B., SEDYKH E. M., BANYKH L.N. *Talanta* 38(7): 761-765, 1991.
6. IMAI S., NISHIYAMA Y., TANAKA T., HAYASHI Y. *J of Anal Atom Spectrom* 10: 439-442, 1995.
7. IMAI S., NISHIYAMA Y., HAYASHI Y. *J Chem Research* (S): 218-219, 1998.

8. VOLYNSKY A., TIKHOMIROV S., SENIN V., KASHIN A. *Anal Chim Acta* 284: 367-377, 1993.
9. ALVAREZ M.A. CARRION N., GUTIERREZ H. *Spectrochim Acta* 51B:1121-1132, 1996.
10. ROJAS D., OLIVARES W. *Spectrochim Acta* 47B: 387-397, 1992.
11. ROJAS D., OLIVARES W. *Spectrochim Acta* 50B: 1011-1030, 1995.
12. ROJAS D., SANCHEZ M.A., OLIVARES W. *Spectrochim Acta* 52B: 1269-1281, 1997.
13. WANG P., MAJIDI V., HOLCOMBE J.A. *Anal Chem* 61: 2652-2658, 1989.
14. BLACK S.B., RIDDLE M.R., HOLCOMBE J.A. *App Spectros* 40(7): 925-933, 1986.
15. **Studies in Surface Science and Catalysis. Metal Clusters in Catalysis**, (Eds. Gates B.C., Guzzi L. and Knözinger H.), Vol. 29, Elsevier, N.Y. (USA), pp. 34, 1986.
16. AKMAN S., GENÇ O., BEKTAS S. *Spectrochim Acta* 46B: 1829-1839, 1991.
17. BENZIGER J.B. **Metal-Surface reaction energetics. Theory and applications to heterogeneous catalysis, chemisorption and surface diffusion** (Ed. Evgeny Shustorovich), VCH Publishers, Inc., N.Y. (USA), pp. 62, 1991.
18. JACKSON J., FONSECA R., HOLCOMBE J. *Spectrochim Acta* 50B: 1837-1846, 1995.