

# Atomización electrotérmica de plomo en presencia de paladio y de la mezcla paladio + magnesio. Efecto de la velocidad de calentamiento

*María Angélica Sánchez y Dorys María Rojas*

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

Recibido: 18/04/05 Aceptado: 15/03/06

## Resumen

En este trabajo se estudia el efecto que la presencia de cantidades variables de Pd y de la mezcla Pd+Mg y el efecto de la velocidad de calentamiento de la superficie del atomizador producen en la atomización electrotérmica de Pb. En la atomización de Pb en ausencia de modificadores, las energías de atomización obtenidas se correlacionan con la disociación térmica de óxidos de Pb y de posibles aglomerados de Pb en las regiones de baja y alta temperatura, respectivamente. Para la atomización de 1,40 ng de Pb en presencia de Pd y empleando una velocidad de calentamiento de 634 K/s, se observa un aumento de 194 K en la temperatura de aparición del vapor atómico de Pb y que las energías obtenidas en las regiones de baja y alta temperatura disminuyen a medida que la masa de Pd añadida varía entre 0,03 y 0,18  $\mu\text{g}$ . Estos resultados sugieren la formación de compuestos intermetálicos del tipo  $\text{Pb}_x\text{-Pd}_y$  como los precursores del vapor atómico de Pb. Sin embargo, en la atomización de Pb en presencia de la mezcla Pd+Mg, empleando una velocidad de calentamiento de 565 K/s, se observa que la temperatura de aparición aumenta en 200 K y que las energías obtenidas en las regiones de baja y alta temperatura tienden a aumentar a medida que aumenta la masa de Mg. También se observa que las energías obtenidas en estas condiciones son mayores que las obtenidas en ausencia de Mg y se correlacionan con la disociación de especies intermetálicas que involucran interacciones Pb-Pd y/o Pb-Pd-Mg. En general, los resultados obtenidos indican que al emplear velocidades de calentamiento menores de 400 K/s, se resuelven temporalmente un mayor número de procesos que participan en la generación del vapor atómico de Pb. También, se observa que la actividad de la superficie del atomizador tiene una influencia significativa en el proceso de generación del vapor atómico de Pb.

**Palabras clave:** Atomización electrotérmica; deposición en aerosol; magnesio; plomo; paladio.

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

# Electrothermal atomization of lead in presence of palladium and palladium + magnesium. Effect of the heating rate

## Abstract

The effect that variable amounts of Pd and the mixture Pd+Mg and the effect that the heating rate of the surface of the atomizer produces on the electrothermal atomization of Pb is studied. The energies obtained for the atomization of Pb in the absence of the modifiers correlates with the dissociation energies of lead oxide and lead agglomerates in the low and high temperature regions, respectively. In the atomization of 1.40 ng of Pb in the presence of Pd and employing a heating rate of 634 K/s it is observed that the appearance temperature increases in 194 K and that the energies obtained in the low and high temperature regions decrease as the mass of Pd increases from 0.03 to 0.18  $\mu\text{g}$ . These results indicate the formation of intermetallic species ( $\text{Pb}_x\text{Pd}_y$ ) as the precursors of the atomic vapor of Pb. However, in the atomization of Pb in the presence of the mixture Pd+Mg, employing a heating rate of 565 K/s, it is observed that the appearance temperature increases in 200 K and that the energies obtained in the low and the high temperature regions increases as the mass of Mg increases. It is also observed that the energies obtained under this conditions are higher than those obtained in the absence of Mg, and they are correlated with the dissociation of intermetallic species involving interactions Pb-Pd and/or Pb-Pd-Mg. In general, the results obtained indicates that heating rates of the surface of the atomizer lower than 400 K/s allows the temporal resolution of a higher number of processes of generation of the atomic vapor of Pb. It is also observed that the activity of the surface of the atomizer has a significant influence on the atomization mechanism of Pb.

**Key words:** Aerosol deposition; electrothermal atomization; lead; magnesium; palladium.

## 1. Introducción

En espectroscopía de absorción atómica electrotrémica (EAA-ET), se han empleado los modificadores químicos para minimizar los procesos de re-adsorción del vapor atómico y migración del analito en el grafito, así como la interacción analito-superficie (1). Al minimizarse estos procesos se simplifican los procesos de generación del vapor atómico y se podría aumentar la eficiencia de atomización.

En particular, en la atomización electrotrémica de Pb se han empleado muchos modificadores entre los cuales se encuentran Pd y su mezcla con Mg. Los efectos de estos modificadores se describen en los siguientes trabajos.

Qiao y Jackson (2) emplean Pd y sus mezclas con Mg, Mo, ácido ascórbico, y carbono (gas) en la atomización de Pb, Tl, Cd, Mn, Se y Co. Estos autores proponen que el analito se disuelve a baja temperatura en el óxido de Pd ó en el Pd fundido y sugieren que la difusión del analito desde el Pd fundido es la etapa determinante del mecanismo de generación del vapor atómico. Además, los autores indican que Pb, Cd y Tl difunden mas lentamente en el Pd fundido ya que poseen mayor radio atómico que Mn y Co y que por ello la atomización de Pb, Cd y Tl es afectada en mayor grado por la presencia de Pd que la atomización de Mn, Co y Se. Además, reportan que Mg, Mo y C favorecen una dispersión homogénea de Pd sobre la superficie del atomizador, lo cual aumenta la difusividad del analito en el Pd

fundido y que en estas condiciones la forma de los perfiles de absorbancia no se alterará.

Frech y col. (3) estudiaron el efecto de Pd, Cu, Ni y Pd+Mg, en la atomización electrotérmica de Pb y Cd. En la atomización de Pb observan que a medida que aumenta la masa de Ni se produce una disminución en la sensibilidad del analito, la cual es aun mayor al emplear Cu como modificador. Sin embargo, en presencia de Pd detectan que la disminución en la sensibilidad de Pb se minimiza al aumentar la temperatura de atomización y el tiempo de integración de la señal. También, detectan que a medida que aumenta la masa de Pd, los perfiles de absorbancia de Pb muestran un lento regreso a la línea base. Estos autores también reportan la acumulación de Pd y Pb en los extremos del tubo de grafito y una mayor dispersión de Pd sobre la superficie del tubo al añadir Mg. Concluyen que todos los analitos se acumulan sobre la superficie de grafito solo que unos en mayor grado que otros.

Matousek (4) reporta para la atomización de Cu, Cd y Pb un aumento significativo en la sensibilidad y sugiere que al depositar la solución de análisis en forma de aerosol se obtiene una distribución uniforme de la misma sobre la superficie del atomizador, lo cual conlleva a la atomización de los analitos a partir de una monocapa.

Slaveykova y col. (5) investigaron la eficiencia de Mg, Pd+Mg e Ir+Mg en la determinación de Pb y Sn en suspensiones de sedimentos marinos y plantas. Los autores, para evitar el deterioro de la superficie del atomizador y de la sensibilidad, utilizan la mínima cantidad posible de modificador que establezca térmicamente los analitos y que permita utilizar 1.000 °C como temperatura máxima de pirólisis. Reportan que la máxima temperatura de pirólisis permitida es 600 °C para la atomización de Pb solo, y de 900 y 1.200 °C en presencia de Mg, y la mezcla Pd+Mg, respectivamente. Los autores concluyen que los modificadores estabilizan térmicamente a Pb y Sn, siendo la mezcla Pd+Mg la que produce la mayor estabilización térmica. Indican que el uso de altas masas de modificador genera un aumento de la señal de fondo y sobre-estabilización térmica del analito.

Wendl y col. (6) al estudiar la atomización de Pb en presencia de Pd, reportan un aumento de la sensibilidad y de la estabilidad térmica del analito lo cual permite utilizar una temperatura de pirólisis de 1.500 K. Mediante estudios de difracción de rayos-X los autores detectan la existencia de especies como PbO, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y PbO<sub>2</sub>, e indican que estas se forman por oxidación del PbO a temperaturas mayores de 500 K. Sin embargo, en la atomización de Pb en presencia de Pd detectan Pb, Pd<sub>3</sub>Pb y Pd<sub>3</sub>Pb<sub>2</sub> a temperaturas mayores de 1.100 K. Por ello, proponen que el efecto estabilizante de Pd es debido a la formación de Pd<sub>3</sub>Pb, el cual se descompone cerca de 1.500 K.

Rettberg y col. (7) investigaron el efecto de Pd en la atomización electrotérmica de Pb y Cd, empleando 5% de hidrógeno junto con argón como gas de arrastre para acelerar el proceso de reducción de Pd. Los autores detectan cambios apreciables en la forma de los perfiles de absorbancia, aumentos en la estabilidad térmica y de la sensibilidad, que son proporcionales a la concentración de Pd. Dado que los efectos observados aumentan al disminuir la temperatura de pirólisis los autores proponen que la interacción Pd/H<sub>2</sub> se produce a baja temperatura, donde es posible la reducción del Pd por el H<sub>2</sub>.

Sachsenberg y col. (8) determinaron Pb, Cd y Mn en agua de mar, usando cloruro de tetra-amino Pd (II) y su mezcla con oxalato de amonio como modificadores. Reportan que la mezcla de los modificadores proporciona la mayor estabilidad térmica a Pb, siendo posible utilizar 1.200 °C como temperatura de pirólisis óptima, con una disminución no significativa en la sensibilidad. Adicionalmente, señalan que el efecto catalítico de Pd está determinado por la geometría, forma, tamaño y densidad local de Pd sobre la superficie del atomizador. De ahí el interés en el análisis fractal de las propiedades geométricas de Pd sobre la superficie del atomizador. Los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido (SEM) indican que Pd se encuentra en estructura interna ligeramente concentrado y localmente en alta concentración. Reportan que la presencia de oxalato de amonio genera depósitos de Pd más dispersos, produciendo una mayor dimensión fractal de Pd. Por últi-

mo, concluyen que el análisis fractal de la microestructura y microcomposición de la superficie catalíticamente activa, proporciona información sobre la geometría y las posibles propiedades de los reactantes ó de su distribución general.

Welz y col. (9) estudiaron el efecto de la mezcla Pd+Mg en la atomización electrotérmica de 21 elementos, entre los cuales se tiene Pb. Los autores observan que la mezcla Pd+Mg estabiliza térmicamente estos analitos y permite utilizar temperaturas de pirólisis mas altas en comparación cuando esta ausente el modificador. Proponen que la mezcla Pd+Mg es un modificador universal ya que puede ser utilizado en una gran variedad de elementos y en una amplia diversidad de matrices.

Shan y Wen (10) investigaron el efecto de Pd, Pd+ácido ascórbico y Pd+Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en la determinación de varios elementos, entre estos Pb, en muestras ambientales. En base a sus resultados los autores indican que los tres modificadores estabilizan térmicamente a los analitos y asocian este comportamiento con cambios físico-químicos de la naturaleza de la superficie del tubo de grafito que ocurren durante los experimentos. Observan que la señal de absorbancia de fondo al emplear la mezcla Pd+Mg es de 1 a 2 ordenes de magnitud mayor que la detectada en presencia de Pd y de la mezcla Pd+ácido ascórbico. En la atomización de Pb en presencia de los modificadores observan cambios en la forma del perfil de absorbancia y aumentos en las temperaturas de aparición del vapor atómico y de máxima absorbancia, lo cual asocian a un efecto estabilizante del Pd. El comportamiento de los tres modificadores es similar en cuanto a la temperatura de pirólisis permitida, la masa característica obtenida, el rango de concentración de interferente permitido y la forma del perfil de absorbancia.

Liang y col. (11) reportaron que la presencia de Pd+Mg reduce considerablemente los efectos de la matriz de la muestra (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub> y Fe<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) y obtienen un aumento de la temperatura de pirólisis, lo cual atribuyen a una fuerte interacción de Pb con Pd y Mg ó a la posible formación de una especie intermetálica Pb-Pd-Mg.

Acar y col. (12) determinaron Bi, In y Pb en muestras geológicas y en agua de mar empleando Ni, Ni+Pd, Ni+Rh, Ni+Pt, Ni+Ru y sus mezclas con ácido tartárico (TA) como modificadores químicos. Estos autores reportan que los modificadores favorecen un aumento de la temperatura de pirólisis máxima permitida sin perdida apreciable del analito. Proponen que el mecanismo de estabilización térmica involucra la reducción del analito y del modificador para formar un compuesto intermetálico ó una solución sólida en presencia de Ni+Pd+TA ó Ni+Pt+TA. En el análisis de las muestras geológicas detectan una disminución de la señal de absorbancia de fondo y un aumento de la señal del analito en presencia de Ni+Pd, Ni+Pt y sus mezclas con ácido tartárico. Por otra parte, indican que la presencia de sustancias orgánicas como el TA remueven los cloruros de la matriz de la muestra por la formación de HCl<sub>(g)</sub> a baja temperatura, con lo cual se disminuye la pérdida del analito.

La literatura antes citada indica que el Pd y su mezcla con Mg producen un aumento en la estabilidad térmica de Pb, pero que la magnitud del efecto depende de la distribución del Pd sobre la superficie del atomizador y que la presencia de Mg favorece una mayor dispersión del Pd sobre la superficie del atomizador (3, 8). Entre los mecanismos propuestos en esta literatura para explicar los efectos de los modificadores se tienen la difusión del analito en Pd fundido, la formación de compuestos intermetálicos (2, 6, 11-12), efecto catalítico (8). También se concluye que la deposición de la solución de la muestra en forma de aerosol aumenta la dispersión del analito sobre la superficie del atomizador lo que conllevaría a la atomización del analito a partir de una monocapa (2-4).

Por otra parte, la velocidad de calentamiento térmico ( $\alpha$ ) de la superficie del atomizador, también tiene una influencia significativa en la cinética de generación del vapor atómico ya que determina el tiempo de permanencia del vapor atómico en la celda y con ello la magnitud de las interacciones en fase de vapor y las interacciones del analito con la superficie del atomizador.

Es por ello que en este trabajo se emplea la inyección de la solución en forma de aerosol y se estudian los efectos de la velocidad de calentamiento térmico de la superficie del atomizador y de la presencia de Pd y de su mezcla con Mg en la cinética de generación del vapor atómico de Pb.

La literatura antes citada indica que los efectos de los modificadores Pd y Pd+Mg en la atomización electrotérmica de los analitos han sido detectadas a través de las características analíticas de los perfiles de absorbancia, sin una cuantificación de los efectos de los modificadores en los parámetros cinéticos de los procesos de generación y disipación del vapor atómico del analito.

En este trabajo se determinan los parámetros cinéticos de generación y disipación del vapor atómico de Pb en ausencia y presencia de los modificadores para obtener información sobre los procesos que determinan el mecanismo de atomización del analito y los posibles mecanismos de modificación. Adicionalmente, las características analíticas de los perfiles de absorbancia se emplean para complementar la información aportada por los parámetros cinéticos.

## 2. Materiales y Métodos

### 2.1. Instrumental

Para la detección del vapor atómico de Pb se empleó un espectrofotómetro de absorción atómica (TJA Smith-Hieftje 4000), equipado con horno de grafito y tubo de grafito con recubrimiento pirolítico. Se emplea Ar prepurificado como gas de arrastre y de enfriamiento, el cual se interrumpe en la etapa de atomización. En este sistema las soluciones de las muestras son inyectadas en forma de aerosol durante un tiempo de deposición que depende del analito y el cual es instrumentalmente controlado y optimizado. Para la deposición de las soluciones de Pb se emplea un tiempo de deposición de 6 s. Este equipo emplea un sistema de aire a presión para abrir y cerrar la compuerta del atomizador, nebulizar y hacer vacío en el módulo del aerosol.

Mediante un sistema automatizado, se realiza la adquisición de los datos experimentales de absorbancia y temperatura de atomización cada 0,05 s. La detección de Pb se realiza a su longitud de onda de resonancia de 283,3 nm. La temperatura durante el ciclo de atomización es detectada automáticamente mediante un sensor de arsenuro de indio que está incorporado en la celda del atomizador. Este equipo permite la determinación simultánea de cuatro elementos y posee el sistema Smith-Hieftje y la lámpara de deuterio como correctores de fondo.

### 2.2. Reactivos

Se preparó una solución patrón de 1.000  $\mu\text{g}/\text{mL}$  de Pb a partir de su respectiva sal nitrada (BDH 99,9% p/p de Pb). La disolución de la sal se realizó con ácido nítrico (Fluka AG 65% p/v), para una concentración final en la solución patrón de 0,01 mol/L. Las soluciones de análisis requeridas para la curva de calibración y otros estudios se prepararon por dilución de la solución patrón con ácido nítrico y agua destilada y deionizada. Para garantizar la estabilidad temporal, de las soluciones de análisis se mantiene una concentración de ácido nítrico 0,01 mol/L en las mismas.

Similarmente, para los estudios de los efectos de los modificadores se prepararon soluciones patrones de 1.000  $\mu\text{g}/\text{mL}$  de nitrato de paladio (Merck, pa) y de nitrato de magnesio hexahidratado (UCB, pa).

## 3. Procedimiento

La cuantificación de los efectos de la velocidad de calentamiento térmico en la cinética de atomización electrotérmica de Pb en presencia de Pd y de la mezcla Pd+Mg se realiza mediante el cálculo de los parámetros cinéticos, tales como la energía de atomización ( $E_a$ ) y el orden cinético de generación del vapor atómico ( $m$ ). Para estos cálculos se emplean los métodos reportados por Rojas y Olivares (13-14). Además, la velocidad de calentamiento térmico ( $\alpha$ ) de la superficie del tubo de grafito se calcula de acuerdo al procedimiento reportado por Sánchez y Rojas (15).

## 4. Resultados y Discusión

### 4.1. Atomización de Pb

Al emplear una temperatura de pirólisis ( $T_2$ ) de 570 K y una velocidad de calentamiento ( $\alpha$ ) de 478 K/s se obtienen perfiles de absorbanza de Pb (0,18 - 1,80 ng) que muestran una estructura de doble pulso. Este comportamiento es indicativo de la presencia de por lo menos dos precursores del vapor atómico (14). A partir de estos perfiles se obtiene una temperatura de aparición ( $T_a$ ) de 1.012 K ( $\pm 1\%$ ) que muestra ser independiente de la masa de Pb.

Las gráficas de Arrhenius obtenidas en este estudio (0,18 - 1,80 ng de Pb) muestran, para un orden cinético igual a uno ( $m=1$ ), dos zonas de comportamiento lineal. Este comportamiento se muestra en la Figura 1 donde se presentan las gráficas de Arrhenius obtenidas para la atomización de 1,80 ng de Pb.

Los resultados indican que en las regiones de baja y alta temperatura se obtienen energías ( $E_a^{(1)}$  y  $E_a^{(3)}$ ) de 458 kJ/mol ( $\pm 12\%$ ) y 85 kJ/mol ( $\pm 10\%$ ), respectivamente que son independientes de la masa de Pb. Estas energías se pueden correlacionar con la disociación térmica del óxido de Pb ( $PbO/414$  kJ/mol) (16) y la disociación térmica de  $Pb_2$  (96 kJ/mol) (16-18).

Estos resultados se correlacionan con lo reportado por Wendl y Müller-Vogt (6) los cuales,

al emplear una temperatura de pirólisis de 500 K, detectan la presencia de  $PbO$ .

#### 4.1.1. Efecto de la velocidad de calentamiento térmico ( $\alpha$ )

Debido a que la velocidad de calentamiento térmico ( $\alpha$ ) de la superficie del atomizador controla la velocidad de generación del vapor atómico de los analitos (14-15, 19), en este trabajo también se estudia el efecto que la misma produce en la cinética de atomización de Pb en ausencia y presencia de Pd y Pd+Mg. En la Tabla 1 se presentan las energías de atomización obtenidas para estos sistemas como función de la velocidad de calentamiento térmico de la superficie del atomizador.

A partir de los resultados presentados en la Tabla 1, se obtiene que para la atomización de Pb solo, e independientemente de la velocidad de calentamiento térmico empleada se obtienen dos zonas de comportamiento lineal.

En la atomización de Pb solo y empleando un  $\alpha=412$  K/s se obtiene en la región de baja temperatura una energía de 289 kJ/mol, la cual se puede correlacionar con la disociación térmica del óxido de Pb ( $PbO_2/277$  kJ/mol) (16 y 20). Además, al emplear un  $\alpha=344$  K/s se obtiene en la región de baja temperatura una energía de 331 kJ/mol. Esta energía presenta un valor intermedio entre los valores de las energías correlacionadas con la atomización de Pb a partir de los óxi-

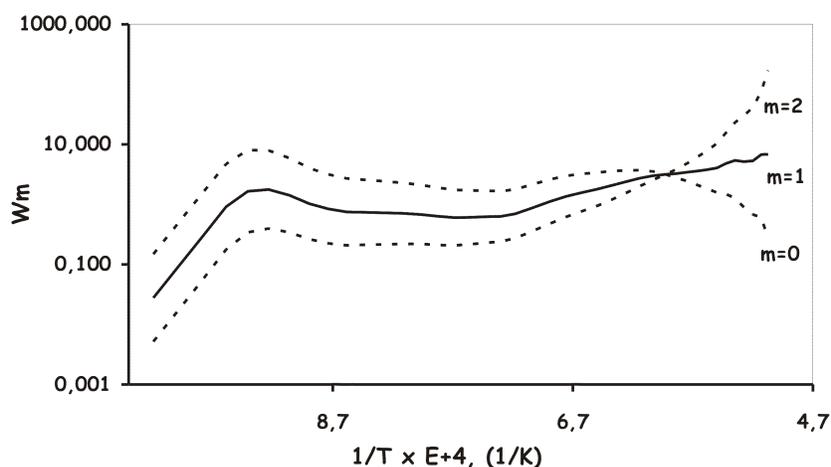


Figura 1. Gráficas de Arrhenius obtenidas para la atomización de 1,80 ng de Pb.

Tabla 1

Efecto de la velocidad de calentamiento térmico ( $\alpha$ ) en las energías obtenidas para la atomización de Pb solo, en presencia de Pd y de Pd+Mg. Los símbolos  $E_a^{(1)}$ ,  $E_a^{(2)}$  y  $E_a^{(3)}$  corresponden a las energías obtenidas en las regiones de baja, intermedia y alta temperatura, respectivamente. Entre paréntesis se indica la desviación estándar relativa (RSD).

Sistema	$\alpha$ (K/s)	$E_a^{(1)}$ kJ/mol	$E_a^{(2)}$ kJ/mol	$E_a^{(3)}$ kJ/mol	$E_a^{(4)}$ kJ/mol
Pb	478 (01)	458 (07)	—	85 (10)	—
	412 (08)	289 (10)	—	121 (12)	—
	344 (03)	331 (05)	—	151 (12)	—
Pb+Pd	634 (04)	172 (04)	222 (05)	121 (15)	—
	449 (01)	252 (15)	207 (03)	405 (10)	—
	271 (01)	469 (10)	233 (03)	342 (10)	762 (15)
Pb+Pd+Mg	565 (01)	525 (05)	233 (09)	216 (05)	—
	453 (08)	389 (10)	236 (05)	151 (08)	670 (04)
	343 (02)	263 (08)	292 (04)	111 (05)	568 (03)

dos PbO (414 kJ/mol) y PbO<sub>2</sub> (277 kJ/mol). La obtención de este valor de energía es indicativa de la presencia de procesos combinados a partir de los cuales se genera el vapor atómico de Pb.

Por otra parte, en la atomización de Pb solo y empleando velocidades de calentamiento entre 478 y 344 K/s, se observa que la energía obtenida en la región de alta temperatura, aumenta levemente a medida que disminuye la velocidad de calentamiento térmico. Este aumento en la energía sugiere un aumento de las interacciones Pb-Pb, las cuales pueden originar la formación de aglomerados de Pb cuyo tamaño y energía aumenten con las interacciones analito-analito favorecidas con la disminución de la velocidad de calentamiento térmico de la superficie del atomizador. En este caso, las energías de disociación correspondientes a las especies Pb<sub>2</sub>, Pb<sub>3</sub> y Pb<sub>4</sub> son 96, 222 y 414 kJ/mol (18), respectivamente. Las obtenidas en esta sección del trabajo podrían corresponder a combinaciones de procesos que involucren interacciones analito-analito.

En general, los resultados obtenidos indican que la velocidad de calentamiento térmico de la superficie del atomizador tiene una in-

fluencia significativa en el mecanismo de atomización de Pb en ausencia de modificador.

#### 4.1.2. Efecto de la temperatura de pirólisis

En la literatura se ha justificado la variedad de mecanismos de atomización propuestos para la atomización de Pb como debido a las diversas temperaturas de pirólisis empleadas en los diferentes estudios (21). Por esto, a continuación se presenta el efecto de la temperatura de pirólisis en la cinética de atomización de Pb en ausencia de modificadores.

Al variar la temperatura de pirólisis ( $T_2$ ) entre 470 y 970 K, se observa que la sensibilidad disminuye y que la estructura de doble pulso desaparece, obteniéndose perfiles de absorbancia que presentan solo un máximo de absorbancia, y en consecuencia un mínimo en la derivada del perfil de absorbancia  $D(t)$ . Estos resultados se muestran en la Figura 2(A) donde se presentan los perfiles de absorbancia y la derivada obtenida para la atomización de 0,91 ng de Pb, empleando temperaturas de pirólisis de 570 y 870 K.

Sin embargo, las gráficas de Arrhenius obtenidas para la atomización de Pb, al emplear

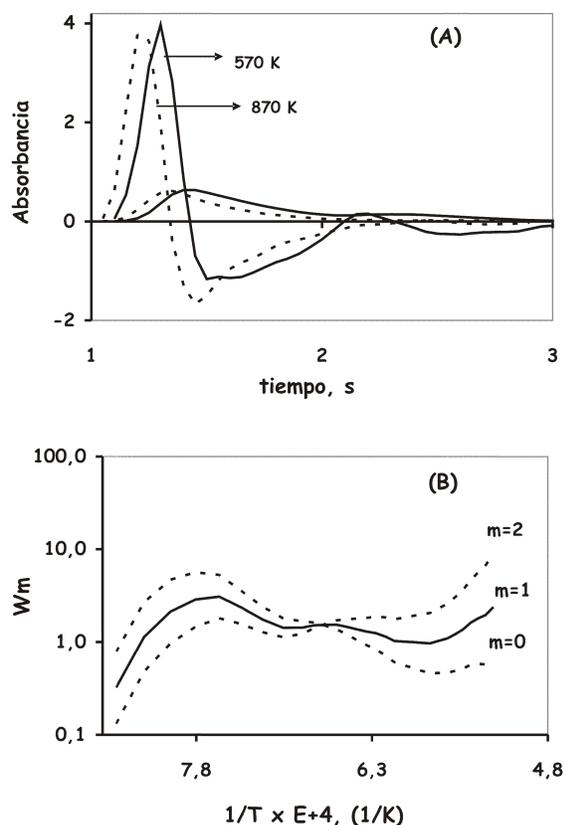


Figura 2. Efecto de la temperatura pirólisis en la atomización de 0,91 ng Pb. (A) Perfiles de absorbancia y su derivada empleando temperaturas de pirólisis de 570 y 870 K. (B) Gráficas de Arrhenius obtenidas empleando una temperatura de pirólisis de 870 K.

una temperatura  $T_2$  de 870 K, muestran la presencia de por lo menos dos zonas de comportamiento lineal. Este comportamiento se ilustra en la Figura 2(B), para la atomización de 0,91 ng de Pb ( $\alpha=552 \text{ K/s} \pm 4\%$ ).

En estas condiciones ( $T_2=870 \text{ K}$  y  $\alpha=552 \text{ K/s}$ ) se obtiene una temperatura de aparición del vapor atómico de Pb de 1.156 K ( $\pm 2\%$ ) lo cual representa un aumento en  $T_a$  de 144 K con respecto a la obtenida al emplear un  $T_2=570 \text{ K}$  ( $\alpha=478 \text{ K/s}$ ). Esto es indicativo de un precursor

inicial del vapor atómico de mayor estabilidad térmica.

Además, al emplear una temperatura  $T_2$  de 870 K se obtienen energías de 331 y 168 kJ/mol en las regiones de baja y alta temperatura, respectivamente. La energía obtenida en la región de baja temperatura presenta un valor intermedio entre la energías asociadas con la disociación térmica de los óxidos PbO (414 kJ/mol) (16) y PbO<sub>2</sub> (277 kJ/mol) (16 y 20) lo cual, sugiere que el proceso de atomización de Pb ocurre a partir de procesos combinados. Este comportamiento es similar al descrito en la sección 4.1.1 para la atomización de Pb empleando un  $\alpha=344 \text{ K/s}$  y una  $T_2=570 \text{ K}$ .

Por otra parte, la energía obtenida en la región de alta temperatura puede correlacionarse con la vaporización de Pb (185 kJ/mol) (20) ó con la disociación de especies aglomerados de Pb. Esto se corresponde con lo reportado por Wendl y Müller-Vogt (6) que al emplear una temperatura de pirólisis de 900 K detectan la presencia de PbO y Pb.

Al comparar los resultados obtenidos en esta sección utilizado una temperatura  $T_2$  de 870 K y un  $\alpha=552 \text{ K/s}$ , con los resultados obtenidos empleando una temperatura  $T_2$  de 570 K y un  $\alpha=478 \text{ K/s}$ , se observa que al disminuir la temperatura de pirólisis también disminuye la velocidad de calentamiento térmico de la superficie del atomizador. A partir de los resultados obtenidos se observa que tanto la temperatura de pirólisis como la velocidad de calentamiento tienen una influencia significativa en la cinética de generación del vapor atómico de Pb.

Los resultados obtenidos indican que el pretratamiento térmico de la solución de análisis es una etapa determinante en el proceso de generación del vapor atómico de Pb.

Finalmente, los resultados obtenidos sugieren que el mecanismo de atomización de Pb, ocurre a través de la descomposición térmica del PbNO<sub>3</sub> para generar óxidos de Pb, que al descomponerse genera Pb atómico, a partir del cual se pueden formar pequeños aglomerados de Pb.

#### 4.1.3. Efecto de la superficie del atomizador

Para estos estudios se empleó un tubo de grafito envejecido (aproximadamente 350 ciclos de calentamiento) el cual ha perdido parte del recubrimiento pirolítico y por ello debe presentar una gran cantidad de sitios activos.

Los perfiles de absorbancia obtenidos en estas condiciones muestran la estructura de doble pulso, en los cuales la proporción del segundo pulso aumenta considerablemente con respecto al obtenido para la atomización de Pb desde un tubo de grafito nuevo. Este comportamiento está en concordancia con lo señalado por Bass y Holcombe (22) los cuales sugieren que en el proceso de generación del vapor de Pb, la relación PbO/Pb que se genera depende de la actividad de la superficie del atomizador. Para propósitos de comparación en la Figura 3(A) se muestran los perfiles de absorbancia obtenidos para la atomización electrotérmica de 0,91 ng de Pb desde un tubo de grafito nuevo y un tubo viejo.

En este estudio al emplear una temperatura  $T_2$  de 570 K y un  $\alpha=555$  K/s, se obtiene una temperatura de aparición del vapor atómico de Pb de 897 K ( $\pm 2\%$ ) lo cual indica una disminución de 115 K en la temperatura  $T_a$  de Pb, con respecto a la obtenida para la atomización de Pb desde un tubo de grafito nuevo.

Además, las gráficas de Arrhenius obtenidas en la atomización de 0,91 ng de Pb, desde un tubo de grafito viejo (Figura 3(B)), muestran por lo menos tres zonas lineales con energías de 217 kJ/mol ( $\pm 7\%$ ), 169 kJ/mol ( $\pm 16\%$ ) y 111 kJ/mol ( $\pm 15\%$ ). La energía obtenida en la región de baja temperatura puede correlacionarse con la disociación térmica del  $\text{PbO}_{(\text{s,amarillo})}$  (218 kJ/mol) (20), mientras que las energías obtenidas en las regiones de media y alta temperatura se correlacionan con la vaporización de Pb (185 kJ/mol) (20) y la desorción de Pb desde la superficie de grafito, respectivamente.

La secuencia de los procesos (vaporización y desorción) que participan en la generación del vapor atómico de Pb desde un tubo viejo, sugiere que Pb migra dentro de las capas de grafito tal como lo reporta Eloi y col. (23) ó se deposita en las grietas que se forman en la superficie del tubo

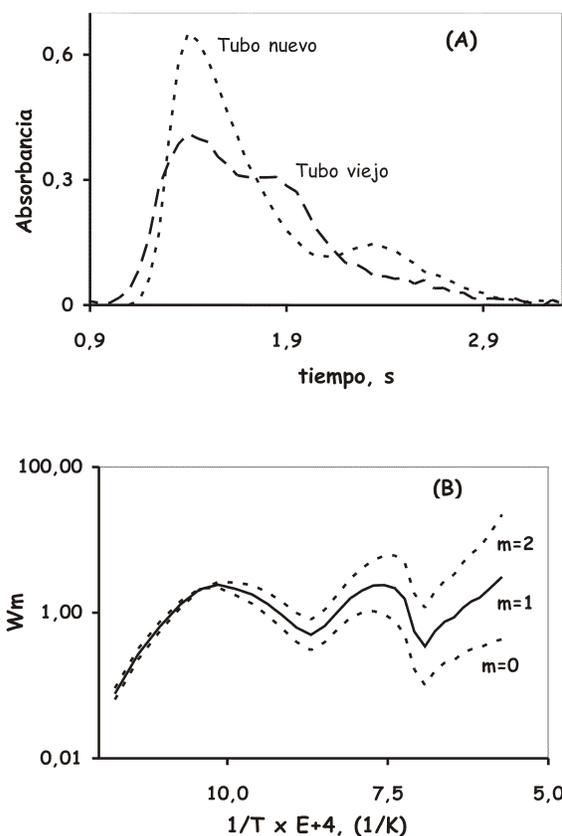


Figura 3. Influencia de la superficie del atomizador en la atomización de 0,91 ng de Pb. (A) Perfiles de absorbancia. (B) Gráficas de Arrhenius.

como consecuencia del desgaste del recubrimiento pirolítico.

Estos resultados indican predominio de un control cinético del mecanismo de atomización de Pb en un tubo viejo donde, primero se detecta la porción de Pb que se vaporiza desde la superficie (169 kJ/mol) y por último la parte de Pb que ha migrado (111 kJ/mol) ó que se ha intercalado en las grietas de la superficie del atomizador.

Por otra parte, la disminución de la temperatura de aparición y por ende de la estabilidad térmica del precursor del vapor atómico de Pb puede atribuirse a una disminución en la temperatura de reducción del precursor de Pb la cual, estaría favorecida por la presencia de sitios acti-

vos sobre la superficie de grafito envejecida. De acuerdo a Volynsky y col. (24) la atomización de Pb en presencia de modificadores con propiedades catalíticas como Pd y Ni puede acelerar el proceso de reducción del precursor de Pb y por lo tanto podría disminuir su temperatura de reducción con lo cual, puede disminuir la temperatura de aparición del vapor atómico de Pb.

Los resultados obtenidos en esta sección indican una alta dependencia del proceso de generación del vapor atómico de Pb con la actividad de la superficie del atomizador.

#### 4.2 Efecto de Pd en la atomización de Pb

Los perfiles de absorbancia obtenidos en la atomización de Pb (1,40 ng) en presencia de Pd (0,03 - 0,18 µg) muestran una disminución en la sensibilidad de Pb que es proporcional a la masa de Pd. Además, se obtiene una temperatura de pirólisis ( $T_2$ ) máxima permitida de 870 K, sin pérdidas significativas de la sensibilidad de Pb, lo cual indica un aumento de 300 K con respecto a la obtenida en la atomización de Pb solo (570 K). Similarmente, se obtiene una temperatura  $T_a=1.206$  K ( $\pm 6\%$ ) la cual indica un aumento de 194 K con respecto a la obtenida en la atomización de Pb solo. El aumento obtenido en  $T_2$  y  $T_a$  indica que la presencia de Pd estabiliza térmica los precursores del vapor atómico de Pb.

Los perfiles de absorbancia de Pb obtenidos en estas condiciones muestran estructuras de doble pulso cuya resolución temporal aumenta al añadir mayor masa de Pd. Este comportamiento se muestra en las Figuras 4(A) y (B) donde se presentan los perfiles de absorbancia y las respectivas derivadas, obtenidas en la atomización de 1,40 ng de Pb en presencia de 0,05 y 0,18 µg de Pd, respectivamente.

A partir de la Figura 4(A) se observa que el perfil de absorbancia obtenido para la atomización de Pb en presencia de 0,05 µg de Pd muestra un inicio del perfil bastante lento y la derivada muestra dos máximos y dos mínimos resueltos temporalmente. Mientras que en la Figura 4(B) se observa que el perfil de absorbancia obtenido para la atomización de Pb en presencia de 0,18 µg

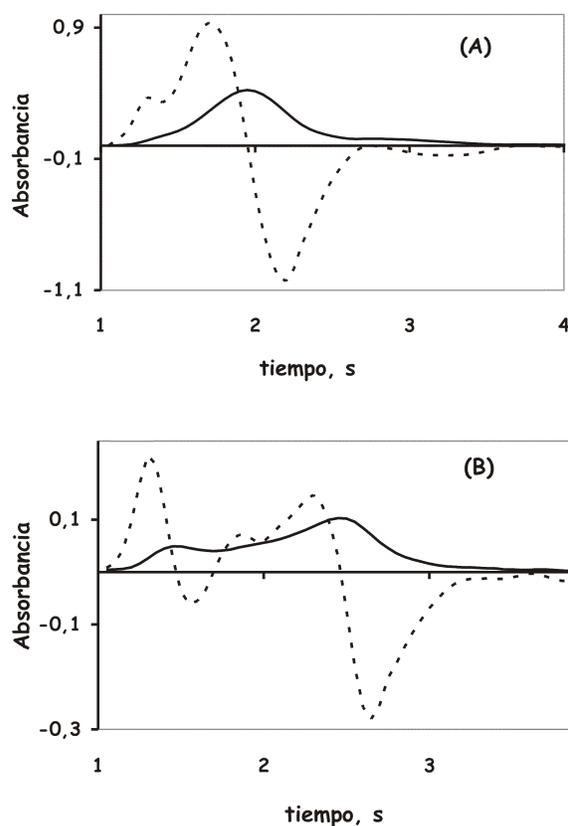


Figura 4. Efecto de la masa Pd en la atomización de 1,40 ng de Pb. (A) 0,05 y (B) 0,18 µg de Pd.

de Pd muestra dos máximos claramente resueltos y la derivada muestra tres máximos resueltos temporalmente y un mínimo.

La presencia de múltiples máximos y mínimos en la derivada del perfil de absorbancia es un indicativo de la presencia de varios precursores del vapor atómico de Pb (14).

En consecuencia, las gráficas de Arrhenius obtenidas para la atomización de Pb en presencia de Pd, independientemente de la masa de Pd y para un orden cinético  $m=1$ , presentan tres regiones de comportamiento lineal, excepto en presencia de 0,18 µg de Pd para el cual se obtienen cuatro regiones de comportamiento lineal.

Al estudiar el efecto de la masa de Pd en la atomización electrotrémica de 1,40 ng de Pb se ob-

tienen los resultados presentados en la Tabla 2. En esta Tabla se observa que, en general, las energías ( $E_a^{(1)}$  y  $E_a^{(3)}$ ) obtenidas en la región de baja y alta temperatura tienden a disminuir a medida que aumenta la masa de Pd. Mientras que las energías obtenidas en la región intermedia de temperatura ( $E_a^{(2)}$ ) no muestran una tendencia en particular con respecto a la masa de Pd. En general, los valores de energía obtenidos a baja temperatura son menores que los obtenidos en ausencia de Pd, mientras que los obtenidos en la región de alta temperatura son mayores que los obtenidos para la atomización de Pb en ausencia de Pd.

Por otra parte, la cuarta energía obtenida en presencia de 0,18  $\mu\text{g}$  de Pd puede corresponder, dada su magnitud, a la disociación térmica de compuestos intermetálicos entre Pb y Pd.

Los resultados obtenidos en esta sección indican una fuerte dependencia de las energías de atomización de Pb con la masa de Pd.

De acuerdo a la literatura, Pb y Pd forman una solución sólida no continua en el rango de temperatura entre 538 y 1.814 K (25) y el diagrama de fase que describe el sistema Pb-Pd indica la formación de especies intermetálicas de diferente estequiometría ( $\text{Pd}_3\text{Pb}$ ,  $\text{Pd}_3\text{Pb}_2$ ,  $\text{PdPb}$  y  $\text{PdPb}_2$ ) lo cual, evidencia que las relaciones de masa Pb/Pd son importantes. Adicionalmente, Wendl y col. (6) reportan la presencia de compuestos intermetálicos ( $\text{Pd}_3\text{Pb}$  y  $\text{Pd}_3\text{Pb}_2$ ), a tem-

peraturas mayores de 1.100 K, en la atomización de Pb en presencia de Pd.

En consecuencia se tiene que la dependencia de las energías de atomización de Pb con la masa de Pd podría ser un indicativo de la formación de diferentes especies intermetálicas Pb-Pd lo cual, también explicaría el aumento detectado en la temperatura de aparición del vapor atómico de Pb en presencia de Pd.

La disminución de la sensibilidad de Pb al aumentar la masa de Pd puede estar correlacionada con una disminución de la velocidad de evaporación del analito, tal como ha sido reportado por Mandjukov y col. (26) para la atomización de Pb en presencia de altas masas de W.

#### 4.2.1. Efecto de la velocidad de calentamiento térmico en la atomización de Pb en presencia de Pd

Adicionalmente, se estudió el efecto de la velocidad de calentamiento térmico en la atomización de Pb en presencia de Pd. En estos estudios se observa que a medida que disminuye la velocidad de calentamiento térmico ( $\alpha$ ) los valores de las energías de atomización obtenidos en la región de baja temperatura aumentan apreciablemente. La energía obtenida en la región intermedia de temperatura muestra ser independiente de la velocidad de calentamiento y presenta un valor promedio de 221 kJ/mol ( $\pm 6\%$ ). Mientras que la energía obtenida en la región de alta tem-

Tabla 2  
Efecto de la masa de Pd en la atomización de 1,40 ng de Pb ( $\alpha=634$  K/s).

Pd ( $\mu\text{g}$ )	$E_a^{(1)}$ (kJ/mol)	$E_a^{(2)}$ (kJ/mol)	$E_a^{(3)}$ (kJ/mol)	$E_a^{(4)}$ (kJ/mol)
0,00	458 (07)	—	85 (10)	—
0,03	420 (12)	127 (07)	144 (08)	—
0,05	305 (09)	124 (10)	148 (10)	—
0,09	172 (04)	222 (05)	121 (15)	—
0,11	281 (04)	176 (04)	116 (10)	—
0,14	261 (03)	135 (15)	109 (12)	—
0,18	253 (17)	197 (03)	176 (15)	762 (15)

peratura muestra un comportamiento irregular con la velocidad de calentamiento.

En la Tabla 1 se observa que independientemente de la velocidad de calentamiento se obtienen tres energías de atomización, excepto al emplear una velocidad de calentamiento de 271 K/s para el cual se obtienen cuatro energías de atomización.

Dado el aumento obtenido en la temperatura de aparición del vapor atómico y en la temperatura de pirólisis al añadir Pd como modificador en la atomización de Pb, las energías obtenidas en esta sección deben corresponder a la disociación térmica de compuestos intermetálicos del tipo Pb-Pd y/o de una solución sólida como la etapa determinante del mecanismo de atomización de Pb en presencia de Pd.

Por otra parte, la magnitud de la energía obtenida en la cuarta región de temperatura para la atomización de Pb en presencia de Pd y empleando un  $\alpha=271$  K/s, con un valor de 762 kJ/mol, evidencia la formación de compuestos intermetálicos entre Pb y Pd térmicamente estables que se disocian a alta temperatura.

Los resultados obtenidos en esta sección indican que a bajas velocidades de calentamiento de la superficie del atomizador se resuelven varios procesos que conllevan a la generación del vapor atómico y que ponen de manifiesto la complejidad del proceso de generación del vapor atómico de Pb y la importancia de la velocidad de calentamiento térmico en los mecanismos de atomización electrotérmica.

En general, en ausencia de Pd se tiene que en la atomización de Pb predomina la disociación térmica de óxidos de Pb y de especies aglomerados de Pb mientras que en la atomización de Pb en presencia de Pd, los resultados sugieren la disociación térmica de compuestos intermetálicos del tipo  $Pb_x-Pd_y$ .

#### 4.3 Efecto de Pd+Mg en la atomización de Pb

En esta sección, se varió la masa de Mg entre 0,27 y 2,28  $\mu\text{g}$  mientras, que la masa de Pd se mantuvo constante en 0,09  $\mu\text{g}$ . Los perfiles de ab-

sorbancia obtenidos en presencia de la mezcla Pd+Mg muestran una disminución en la sensibilidad de Pb y se obtiene una temperatura  $T_a=1.212$  K ( $\pm 3\%$ ) lo cual, corresponde a un aumento de 200 K en la temperatura de aparición del vapor atómico de Pb, con respecto a la obtenida para la atomización de Pb solo. Debido a la similitud de las características analíticas de los perfiles de absorbancia obtenidos en la atomización de Pb en presencia de Pd con los obtenidos en presencia de la mezcla Pd+Mg es posible sugerir que los efectos observados en esta sección son similares a los obtenidos en presencia de Pd.

Las energías obtenidas en la atomización de Pb (0,91 ng) en presencia de Pd (0,09  $\mu\text{g}$ ) y variables masas de Mg se presentan en la Tabla 3. En esta tabla se observa que las energías obtenidas en las zonas de baja y alta temperatura tienden aumentar hasta masas de Mg de 1,37  $\mu\text{g}$  y que para masas mayores se obtienen valores promedio de 551 y 220 kJ/mol, respectivamente. Sin embargo, la energía obtenida en la región intermedia de temperatura presenta un valor promedio de 219 ( $\pm 8\%$ ) kJ/mol.

Similar al comportamiento obtenido para la atomización de Pb en presencia de Pd, en este sistema también existe una dependencia de los valores de energía con la masa de Mg. Sin embargo, a diferencia del sistema Pb-Pd en el sistema Pb-Pd-Mg las energías de atomización tienden a aumentar en lugar de disminuir y en general, los valores de energía son mayores que los obtenidos para la atomización de Pb en presencia de solo Pd. En consecuencia estas energías de atomización pueden estar asociadas a la disociación térmica de compuestos intermetálicos Pb-Pd-Mg ó también podrían favorecerse aun mas las interacciones Pb-Pd ya que habría una mayor dispersión de Pd sobre la superficie del atomizador tal y como ha sido reportado por Frech y col. (3).

Los resultados obtenidos para la atomización de Pb en presencia de la mezcla Pd+Mg y como función de la masa de Mg indican que la energía obtenida en la región de baja temperatura presenta un valor mas alto con respecto a las energías obtenidas en las regiones de intermedia y alta temperatura, lo cual indica un control ciné-

Tabla 3  
Efecto de la masa de Mg en la atomización de 0,91 ng de Pb en presencia de 0,091  $\mu\text{g}$  Pd ( $\alpha=560$  K/s).

Mg ( $\mu\text{g}$ )	Ea <sup>(1)</sup> (kJ/mol)	Ea <sup>(2)</sup> (kJ/mol)	Ea <sup>(3)</sup> (kJ/mol)
0,00	172 (04)	222 (05)	121 (15)
0,27	205 (07)	200 (03)	147 (08)
0,46	249 (05)	194 (08)	166 (07)
0,91	402 (08)	237 (06)	233 (09)
1,37	562 (06)	223 (10)	241 (05)
1,82	525 (04)	233 (06)	216 (06)
2,28	565 (05)	224 (04)	202 (08)
Promedio	—	219 (08)	—

tico del mecanismo de atomización de Pb en presencia de la mezcla Pd+Mg y como función de la masa de Mg.

Por otra parte, las gráficas de Arrhenius obtenidas muestran, independientemente de la masa de Mg, tres regiones lineales para  $m=1,5$ . Este comportamiento se ilustra en la Figura 5 en la cual se muestran las gráficas de Arrhenius obtenidas para la atomización de 0,91 ng de Pb en presencia de 0,09  $\mu\text{g}$  de Pd y 0,27  $\mu\text{g}$  de Mg.

#### 4.3.1. Efecto de la velocidad de calentamiento térmico en la atomización de Pb en presencia de la mezcla Pd+Mg

Adicionalmente, en este trabajo se estudia el efecto de la velocidad de calentamiento térmico de la superficie del atomizador en la atomización de Pb en presencia de la mezcla Pd+Mg.

En la Tabla 1 se presentan las energías obtenidas para la atomización de Pb en presencia de la mezcla Pd+Mg y como función de la velocidad de calentamiento térmico de la superficie del atomizador. En esta tabla se observa que también en este caso hay una dependencia de las energías obtenidas en función de la velocidad de calentamiento térmico de la superficie del atomizador. Se observa que las energías obtenidas en las regiones de baja y alta temperatura disminuyen a medida que disminuye la velocidad de calentamiento térmico, mientras

que la energía obtenida en la región intermedia de temperatura presenta un valor promedio de 254 kJ/mol ( $\pm 13\%$ ). En general, estas energías pueden asociarse con la atomización de Pb a partir de compuestos intermetálicos del tipo Pb-Pd, Pb-Mg ó Pb-Pd-Mg (11).

Además, al emplear un  $\alpha=343$  K/s se obtiene en la tercera región de temperatura una energía de 111 kJ/mol que se pueden correlacionar con la desorción de Pb desde la superficie del atomizador.

Por otra parte, empleando velocidades de calentamiento de 453 y 343 K/s se obtienen en la cuarta región de temperatura energías de 670 y 568 kJ/mol, respectivamente. Estas energías son indicativas de la formación de compuestos intermetálicos del tipo Pb-Mg, Pb-Pd ó Pb-Pd-Mg y de un control termodinámico del proceso de generación del vapor atómico de Pb en estas condiciones.

En general, los resultados sugieren que la formación de compuestos intermetálicos del tipo Pb-Mg, Pb-Pd ó Pb-Pd-Mg de alta estabilidad térmica serían los responsables del aumento obtenido en la estabilidad térmica de Pb en presencia de la mezcla Pd+Mg. Además, de acuerdo con el diagrama de fase de la solución sólida Pb-Mg (25), es posible la formación de compuestos intermetálicos del tipo  $\text{Mg}_2\text{Pb}$ .

Por otra parte, en la atomización de Pb en presencia de la mezcla Pd+Mg se observa que la

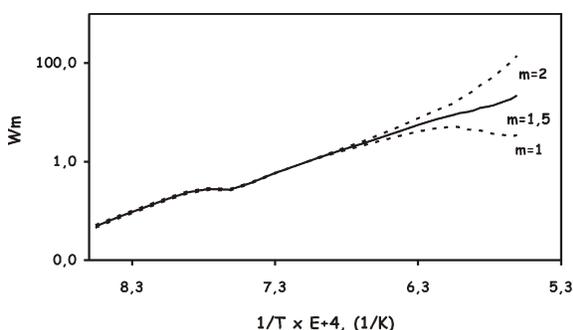


Figura 5. Gráficas de Arrhenius obtenidas para la atomización de 0,91 ng de Pb en presencia de 0,09 y 0,27  $\mu$ g de Pd y Mg, respectivamente.

presencia de Mg altera significativamente el proceso de generación del vapor atómico de Pb ya que la obtención de un orden cinético fraccionario ( $m=3/2$ ) no se obtiene para los sistemas Pb solo ni Pb en presencia de Pd y que pone de manifiesto la fuerte interacción del Mg con el analito y el Pd en el sistema estudiado.

## 5. Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo indican que, independiente de la velocidad de calentamiento térmico aplicada a la superficie del atomizador, el mecanismo de atomización de Pb en ausencia de modificadores esta controlado por la disociación de óxidos de Pb y por la formación de especies aglomerados de Pb en las regiones de baja y alta temperatura, respectivamente.

En la atomización de Pb en presencia de Pd y de la mezcla Pd+Mg se observa un aumento en las temperaturas de pirólisis y de aparición del vapor atómico y una alta dependencia de las energías de atomización de Pb con las masas de Pd y de Mg. Estos resultados sugieren la posible formación de compuestos intermetálicos entre Pb, Pd y Mg.

Finalmente, los resultados obtenidos indican que la presencia de Pd y su mezcla con Mg, así como la velocidad de calentamiento térmico y la actividad de la superficie del atomizador afectan considerablemente los procesos de generación del vapor atómico de Pb, siendo la presencia del Mg el que mas afecta estos procesos.

## Agradecimientos

Las autoras agradecen al CDCHT-ULA el financiamiento de este proyecto de investigación (C-884-EM).

## Referencias Bibliográficas

1. ROJAS D., SÁNCHEZ M.A., OLIVARES W. *Spectrochim Acta* 52B: 1269-1281, 1997.
2. QIAO H., JACKSON K. W. *Spectrochim Acta* 46B(14): 1841-1859, 1991.
3. FRECH W., LI K., BERGLUND M., BAXTER D. C. *J Anal Atom Spectrom* 7: 141-145, 1992.
4. MATOUSEK J.P. *Talanta* 24: 315-319, 1997.
5. SLAVEYKOVA V.I., HOENIG M. *Analyst* 122: 337-343, 1997.
6. WENDL W., MÜLLER-VOGT G. *J of Anal Atom Spectrom* 3: 63-66, 1988.
7. RETTBERG T.M., BEACH L. M. *J of Anal Atom Spectrom* 4: 427-432, 1989.
8. SACHSENBERG S., KLENKE T., KRUMBEIN W.E., SCHELLNHUBER H. J., ZEECK E. *Anal Chim Acta* 279: 241-251, 1993.
9. WELZ B., SCHLEMMER G., MUDAKAVI J.R. *J of Anal Atom Spectrom* 7: 1257-1271, 1992.
10. SHAN X., WEN B. *J Anal Atom Spectrom* 10: 791-798, 1995.
11. LIANG Y., XU Y. *J Anal Atom Spectrom* 12: 855-858, 1997.

12. ACAR O., KILIÇ Z., TÜRKER A.R. *Anal Chim Acta* 382: 329-338, 1999.
13. ROJAS D., OLIVARES W. *Spectrochim Acta* 47B: 387-397, 1992.
14. ROJAS D., OLIVARES W. *Spectrochim Acta* 50B: 1011-1030, 1995.
15. SÁNCHEZ M.A., ROJAS D. *Ciencia* 8(2): 1999-212, 2000.
16. Handbook of chemistry and physics CRC (Ed. Weast R. C.) 52<sup>ND</sup> Edition, The chemical Rubber Company CO, (USA), pp. F-178, 1971-1972.
17. STURGEON R.E., CHAKRABARTI C.L., LANGFORD C.H. *Anal Chem* 48(12): 1792-1807, 1976.
18. **Studies in physical and theoretical chemistry 68, Atomic and molecular clusters.** (Ed. Bernstein E. R) Elsevier, Amsterdam, pp. 221, 1990.
19. ROJAS D. *Spectrochim Acta* 50B: 1031-1044, 1995.
20. BARIN I. **Thermochemical data of pure substances** Third Edition, volume 2, VCH, New York (USA), pp. 1296, 1995.
21. STURGEON R.E., MITCHELL D.F., BERMAN S.S. *Anal Chem* 55: 1059-1064, 1983.
22. BASS D.A., HOLCOMBE J.A. *Anal Chem* 59: 974-980, 1987.
23. ELOI C.C., ROBERTSON J.D., MAJIDI V. *Appl Spectrosc* 51(2): 236-239, 1997.
24. VOLYNSKY A., TIKHOMIROV S., ELAGINA. *Analyst* 116: 145-148, 1991.
25. 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), 912-1095, 1958.
26. MANDJUKOV P.B., TSAKOVSKI S.L., SIMENEONOV V.D., STRATIS J.A. *Spectrochim Acta* 50B: 1733-1746, 1995.