

## **Atomización electrotérmica de cadmio: Efecto del paladio, la mezcla paladio-magnesio y la velocidad de calentamiento térmico del atomizador**

**María Angélica Sánchez<sup>1\*</sup>, Carlos Santiago<sup>2</sup> y Dorys María Rojas<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Laboratorio de Espectroscopía Analítica, Departamento de Química,

<sup>2</sup>Laboratorio de Instrumentación Científica,

Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes. Mérida 5101, Venezuela.

\*e-mail: [angelisa@ciens.ula.ve](mailto:angelisa@ciens.ula.ve)

Recibido: 06/06/2006

Revisado: 20/07/2006

Aceptado: 06/12/2006

---

### **RESUMEN**

Los resultados obtenidos en este trabajo indican que la atomización de Cd en ausencia de modificadores está determinada por la disociación térmica del óxido, la vaporización de Cd, y procesos de migración de estas especies en el atomizador. En presencia de Pd y de Pd+Mg se detecta un aumento en la temperatura de aparición del vapor atómico que sugiere un aumento de la estabilidad térmica de los precursores del vapor atómico y los valores de las energías obtenidas son función de la masa de Pd y Mg, lo cual indica la formación de compuestos intermetálicos tipo Cd-Pd y Cd-Mg. **Palabras claves:** Atomización electrotérmica; cadmio; paladio; magnesio, deposición en aerosol.

### **ABSTRACT**

**Electrothermal atomization of cadmium: Effects of palladium, palladium-magnesium mixture and the heating rate of the atomizer.** The results obtained in the present study indicate that the atomization of Cd in the absence of modifiers is determined by the dissociation of cadmium oxide, the vaporization of cadmium and migration process of cadmium species in the atomizer. In the presence of Pd and Pd+Mg an increase on the appearance temperature of Cd is detected, which suggest an increase on the thermal stability of the atomic precursors of Cd, and the energies obtained depend on the mass of Pd and Mg, which indicates the formation of intermetallic compounds Cd-Pd and Cd-Mg. **Key words:** electrothermal atomization; cadmium; palladium; magnesium, aerosol deposition.

### **Introducción**

En la determinación de analitos volátiles, como el Cd en matrices complejas, por espectroscopia de absorción atómica electrotérmica (EAA-ET) comúnmente se emplean modificadores químicos para estabilizar térmicamente al analito. Compuestos de paladio y sus mezclas con otros modificadores químicos, como compuestos de magnesio<sup>1,2</sup> figuran entre los más empleados para este propósito. A pesar que la eficiencia de los mismos como modificadores es divergente, tanto el Pd como su mezcla con Mg ha sido propuesto como modificador universal<sup>3,4</sup>. Además, el mecanismo de acción de estas especies no ha sido elucidado y existe poca información sobre la cinética de generación del vapor atómico del analito en presencia de un modificador químico.

Álvarez y col.,<sup>5</sup> al estudiar el mecanismo de atomización de Cd empleando Pd, en solución y plataformas de grafito recubiertas con Pd, indican que el Pd en solución proporciona mayor estabilidad térmica a los precursores del vapor atómico de Cd. Los autores emplean el modelo cinético reportado por Rojas y Olivares<sup>6</sup> para el cálculo de los parámetros cinéticos del mecanismo de atomización. Para la atomización de Cd solo, obtienen un orden cinético igual a uno y energías de atomización de 88 y 155 kJ/mol, mientras que al emplear Pd en solución y plataformas recubiertas con Pd obtienen energías de 566 y 149 kJ/mol, respectivamente. Los autores concluyen que los resultados dependen del estado de agregación del modificador y que ello es indicativo de que el proceso de atomización de Cd

depende de la naturaleza fisicoquímica de la superficie del atomizador. Indican que la presencia de Pd bloquea los sitios activos del atomizador, minimizando así la interacción Cd-grafito y favoreciendo la interacción Cd-Pd, que probablemente es debida a la formación de compuestos intermetálicos, entre Cd y Pd aumentando la estabilidad térmica del Cd.

Ma y col.,<sup>7</sup> reportaron la determinación de Cd en sedimentos y agua de mar, utilizando una espira de W, ácido tartárico, Pd y la mezcla Pd-ácido tartárico. En los perfiles de absorbancia obtenidos en presencia de Pd detectan dos máximos de absorbancia, los cuales no observan en la atomización de Cd solo ni en presencia de la mezcla Pd-ácido tartárico. Los autores atribuyen el primer máximo de absorbancia a la disociación térmica de la especie CdO y el segundo máximo a la disociación de especies del tipo Pd-Cd. Por otra parte, explican que la baja eficiencia de atomización de Cd en agua de mar se debe a la formación de  $\text{CdCl}_{2(g)}$  durante el proceso de atomización y a la alta señal de absorbancia de fondo originada por la matriz de la muestra. Proponen que la presencia de Pd proporciona estabilidad térmica y solo se pierde el Cd a una temperatura de pirólisis de 800 °C. Por último, indican que Pd y la mezcla Pd-ácido tartárico son los modificadores químicos más eficientes para determinar Cd en muestras ambientales ya que en su presencia se eliminan los efectos de la matriz de la muestra.

Krakovská y Remeteiová<sup>8</sup> investigaron la atomización de analitos volátiles como Cd utilizando un atomizador de W. A partir de las energías de Gibbs obtenidas experimentalmente, proponen que a baja temperatura los componentes de la matriz y el precursor del vapor atómico (CdO) pueden estar en estado sólido ó líquido interactuando con la superficie del atomizador (W) para formar  $\text{WO}_2$  ó  $\text{WO}_3$ . Además, señalan que es posible la interacción directa del nitrato de Cd con el W debido al eficiente contacto de sus fases sólidas, generando Cd atómico. Concluyen que la formación de átomos libres a partir de la evaporación de la forma elemental del analito se produce vía reducción directa del nitrato de Cd por el W.

Por otra parte, Qiao y Jackson<sup>9</sup> estudiaron el efecto de Pd y de sus mezclas con Mg, Mo, ácido ascórbico, y carbono (gas) como modificadores químicos en la atomización de Cd, Pb, Tl, Mn, Se y Co. Proponen como mecanismo de acción de Pd que el analito se disuelve en el óxido de Pd ó en el Pd fundido a baja temperatura, formando otros compuestos, y que la etapa determinante del mecanismo de atomización del analito es su difusión desde el Pd fundido. Indican que el proceso de atomización de Cd, Pb y Tl es afectado en mayor grado por la presencia de Pd ya que estos analitos difunden más lentamente a través de Pd al poseer radios atómicos mayores que el Mn y Co. Adicionalmente, reportan que Mg, Mo y C producen una dispersión homogénea de Pd sobre la superficie del atomizador, lo cual aumenta la difusibilidad del analito en el Pd fundido y que en estas condiciones la forma de los perfiles de absorbancia varía muy poco.

En publicación posterior, Qiao y Jackson<sup>10</sup> reafirman su hipótesis del mecanismo de acción de Pd, y concluyen que la generación del vapor atómico está determinada por procesos físicos como la difusión, donde la etapa determinante es la liberación del analito desde Pd fundido.

Sachsenberg y col.<sup>11</sup>, determinaron Cd, Pb 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 favorece un aumento de la estabilidad térmica a los analitos y que en la atomización de Cd la mezcla con el oxalato es el modificador más útil ya que permite que el analito se evapore antes que el NaCl de la matriz de la muestra. Señalan que el efecto catalítico de Pd esta determinado por la geometría, forma, tamaño y densidad local de Pd sobre la superficie del atomizador. Estas características determinan el mecanismo de estabilización de Pd por efecto catalítico. De ahí el interés en el análisis fractal de las propiedades geométricas de deposición del 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. Indican que la adición de

oxalato genera depósitos de Pd más dispersos y con ello de mayor dimensión fractal. Concluyen que Pd contribuye a mejorar la precisión y exactitud en la determinación de metales en matrices salinas.

Rodríguez y col.<sup>12</sup>, reportan la determinación de Cd en mieles empleando la mezcla Pd+Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> como modificadores. Indican que las cantidades óptimas en la mezcla Pd+Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> son 2400 y 500 mg/l para Pd y Mg, respectivamente.

Al comparar las curvas de calibración sencilla con las de adición de estándar obtienen en presencia de Pd+Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> menor sensibilidad y que el efecto de la matriz de la muestra es ligeramente mayor en presencia de NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Por ello, proponen la determinación de Cd a partir de la curva de calibración sencilla en presencia de Pd+Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Finalmente, los autores concluyen que el método en el cual se emplea NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> presenta mejor límite de detección para la determinación de Cd en mieles en comparación con el método que emplea Pd+Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Sin embargo, en presencia de este último modificador se puede realizar la determinación de Cd a partir de la curva de calibración sencilla, mientras que las demás características analíticas son similares para ambos métodos de análisis. Señalan que si la concentración de Cd es mayor de 0,54 ng/g se puede usar Pd+Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mientras que si se requiere mayor sensibilidad se debe utilizar NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

Acar<sup>13</sup> reporta la determinación de Cu, Cd y Pb en muestras de suelos, sedimentos y agua de mar usando modificadores químicos (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, Sc, Pd, Sc+NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, Pd+NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, Sc+Pd y Pd+Sc+NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) y tubos de grafito con plataforma incorporada. Las masas óptimas utilizadas de los modificadores Sc, Pd y NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> es de 20, 4 y 8 µg, respectivamente. Indica que la mezcla Sc+Pd+NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> es el modificador óptimo para la determinación de los analitos ya que permite utilizar una temperatura máxima de pirólisis sin pérdidas apreciable de los analitos, obteniéndose bajos límites de detección, de masa característica y de señal de absorbancia de fondo. También, en presencia de este modificador obtiene una disminución de la desviación estándar y una mejor exactitud y precisión del método de análisis.

El autor señala la importancia de la adición de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> en la reducción de las interferencias de los cloruros en las muestras de agua de mar ya que en estas muestras, el modificador es convertido en NaNO<sub>3</sub> y NH<sub>4</sub>Cl que se vaporizan a menor temperatura que el NaCl. Por último, concluye que es posible la determinación de Cd, Cu y Pb en muestras de suelos, sedimentos y agua de mar en presencia de un alto contenido de constituyentes y matriz salina en la cual la mezcla Sc+Pd+NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> reduce los problemas originados por los componentes de la matriz.

Piaścik y Bulska<sup>14</sup> estudian la atomización de Cd y el efecto de ácidos minerales (HCl y HNO<sub>3</sub>) y sus mezclas sobre tubos de grafito con metales electrodepositados (Pd, Rh y Pd+Rh). Indican que independientemente del metal electrodepositado la temperatura máxima de pirólisis es de 800 °C en presencia de HNO<sub>3</sub>, mientras que en presencia de HCl la temperatura de pirólisis es de 600 °C al utilizar tubos con Pd y de 500 °C en tubos con Rh y Rh+Pd. Detectan que el HCl favorece pérdidas de Cd, lo cual no observan al emplear HNO<sub>3</sub> y HCl+HNO<sub>3</sub>. Esto lo atribuyen a que el HNO<sub>3</sub> actúa como un modificador y minimiza los efectos de los cloruros.

Al estudiar el tiempo de vida útil de los tubos en presencia de HCl (>28 %) y HNO<sub>3</sub> (>16%) obtienen que los modificadores se mantienen sobre la superficie sin afectar la estabilidad térmica de Cd con una alta reproducibilidad de la señal de absorbancia hasta para 200 ciclos de tratamiento térmico de las muestras.

Señalan que la forma de los perfiles de absorbancia se ensanchan y que la absorbancia máxima disminuye al aumentar el número de ciclos de calentamiento al usar Pd y Rh mientras que con la mezcla Pd+Rh este efecto es despreciable y se atribuye a que la mezcla Pd+Rh es un buen modificador permanente.

Reportan distribución de los metales Pd y Rh sobre la superficie del atomizador en mínima cantidad y a 50 y 100 µm de profundidad de la superficie. Los autores concluyen que los metales electrodepositados presentan un buen desempeño en presencia de una matriz corrosiva así como en la

sensibilidad, la temperatura máxima de pirólisis y en el tiempo de vida útil del tubo de grafito. La estabilidad térmica de Cd es afectada en presencia de HCl, mientras que el HNO<sub>3</sub> ó la mezcla HNO<sub>3</sub>+HCl no la afecta.

Por otra parte, con la deposición de la solución de análisis en forma de aerosol sobre la superficie del atomizador caliente algunos autores señalan que se minimizan los procesos de formación de cristales de gran tamaño, así como la intercalación y difusión de la solución en el grafito, ya que la muestra, depositada en finas gotas, se seca rápidamente al contacto con la superficie del atomizador caliente<sup>15,16</sup>. Estos efectos favorecen la reducción de interferencias para la determinación de analitos volátiles en una matriz refractaria<sup>15</sup>. Esta distribución uniforme de la solución en gotas finas sobre la superficie del atomizador puede conllevar a una distribución del analito en forma de monocapa sobre la superficie del atomizador<sup>17</sup>.

En el presente trabajo la deposición de la solución se realiza en forma de aerosol sobre la superficie del atomizador caliente (380 K), lo cual implica que la solución de la muestra es introducida en el atomizador en gotas finas, y no en una sola gota grande como se realiza en los equipos comunes de EAA-ET. Además, al hacer contacto la solución de análisis con la superficie caliente, el solvente se vaporiza instantáneamente<sup>15,16</sup>.

Adicionalmente, dado que la velocidad de calentamiento térmico ( $\alpha$ ) de la superficie del atomizador determina el tiempo de permanencia del vapor atómico en la celda, su magnitud puede afectar las interacciones del analito con la superficie del atomizador<sup>18</sup> y por lo tanto, la cinética de generación del vapor atómico del analito.

Por lo antes expuesto, en el presente trabajo se estudian los efectos de Pd y de la mezcla Pd-Mg así como de la velocidad de calentamiento térmico del atomizador en la cinética de generación del vapor atómico de Cd, con deposición de la solución de análisis en forma de aerosol sobre la superficie del atomizador caliente.

## Parte experimental

### Instrumental

La detección del vapor atómico de Cd ( $\lambda=228,8$  nm) se realiza mediante un espectrofotómetro de absorción atómica (TJA Smith-Hieftje 4000), el cual está 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 análisis 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 Cd se utilizó un tiempo de deposición de 4 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 el equipo realiza la adquisición de los datos experimentales, de absorbancia y temperatura de atomización, cada 0,05 s. La temperatura durante el ciclo de atomización es detectada automáticamente mediante un sensor de arsenuro de indio que está incorporado en la celda del atomizador. Adicionalmente, este espectrofotómetro permite la determinación simultánea de cuatro elementos y posee el sistema Smith-Hieftje y la lámpara de deuterio como correctores de fondo.

### Reactivos

Se preparó una solución patrón de 1.000  $\mu\text{g/ml}$  de Cd a partir del nitrato de cadmio (J. T. Baker Chemical CO., 99,9% p/p de Cd). 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, la cual garantiza la estabilidad temporal de las mismas. Las soluciones de análisis requeridas para la curva de calibración y otros estudios se prepararon por dilución de la solución patrón con ácido nítrico (0,01 mol/L).

Igualmente, se prepararon soluciones patrones de 1.000  $\mu\text{g/ml}$  de nitrato de paladio (Merck, pa) y de nitrato de magnesio hexahidratado (UCB, pa).

### Procedimiento

Inicialmente se optimizan las temperaturas de pirólisis ( $T_2$ ) y atomización ( $T_3$ ) empleadas en la

atomización de cada sistema estudiado. En la figura 1 se presenta el efecto de las temperaturas  $T_2$  y  $T_3$  para la atomización de 31,0 pg de Cd en ausencia de modificadores, así como en presencia de Pd y de la mezcla Pd+Mg.

En la tabla 1 se presentan las temperaturas de pirólisis y atomización óptimas obtenidas para Cd en ausencia y en presencia de los modificadores que se emplean para cada sistema. Además, en la tabla 2 se presentan los rangos de masas de Cd y de los modificadores Pd y Mg utilizados en los diferentes sistemas estudiados en este trabajo.

La cuantificación de los efectos de los modificadores y de la velocidad de calentamiento térmico en la cinética de atomización electrotrémica de Cd 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 lo cual se emplea el método reportado por Rojas y Olivares<sup>6</sup>. 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<sup>18</sup>.

Tabla 1. Temperaturas óptimas de pirólisis ( $T_2$ ) y atomización ( $T_3$ ) obtenidas para la atomización de Cd solo y en presencia de Pd y de la mezcla Pd+Mg.

Sistema	$T_2$ , K	$T_3$ , K
Cd	570	2170
Cd/Pd	870	2270
Cd/Pd+Mg	670	2270

Tabla 2. Masas utilizadas de Cd y de los modificadores Pd y Mg en los diferentes sistemas.

Sistema	Rango de masa utilizada
Cd (Cd, pg)	3,9 — 61,6
Cd/Pd (Pd, $\mu$ g)	0,19 — 1,93
Cd/Pd+Mg (Mg, $\mu$ g)	0,19 — 1,93

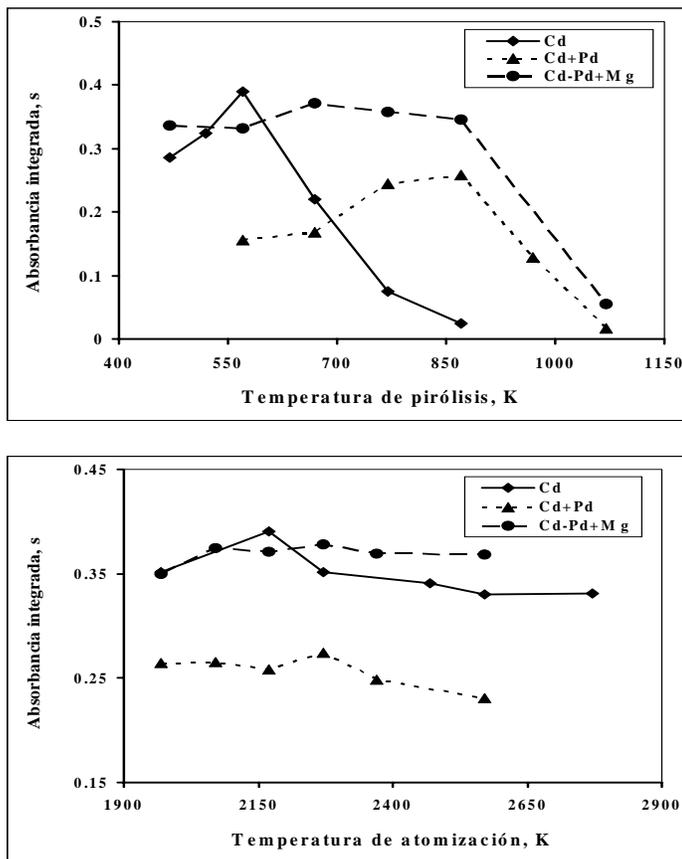


Figura 1. Efecto de la temperatura de pirólisis y de atomización en 31,0 pg de Cd en ausencia de modificador, en presencia de Pd y de la mezcla Pd+Mg, utilizando 1,54  $\mu$ g de Pd y Mg.

## Resultados y Discusión

Para efectos de comparación se caracteriza el proceso de atomización de Cd en ausencia de modificadores y luego en presencia de los mismos, empleando diversas velocidades de calentamiento térmico.

### Caracterización analítica de los perfiles de absorbancia

Los efectos de Pd y Pd+Mg en la atomización electrotrémica de Cd se detectan a través de los perfiles de absorbancia mediante las características analíticas, tales como el área del perfil (Q), la absorbancia máxima (Am), y las temperaturas de aparición del vapor atómico (Ta) y de absorbancia máxima (Tm).

Los perfiles de absorbancia obtenidos para la atomización de masas de Cd entre 3,9 y 61,6 pg, empleando una velocidad de calentamiento ( $\alpha$ ) igual a 547 K/s, muestran un lento retorno a la línea base y una estructura de doble pulso que se resuelve temporalmente a medida que aumenta la masa del analito. Este comportamiento es indicativo de que la generación del vapor atómico Cd ocurre a partir de más de un precursor<sup>19</sup>. También, se obtiene independientemente de la masa inicial de Cd, temperaturas Ta y Tm de 873 ( $\pm 5\%$ ) y 977 K ( $\pm 2\%$ ), respectivamente.

Al emplear velocidades de calentamiento del atomizador menores a 547 K/s, en la atomización de 31,0 pg de Cd, se observa un aumento del área y del ancho a la mitad del perfil de absorbancia (Am/2). Mientras que la absorbancia máxima aumenta para  $\alpha=305$  K/s y disminuye para  $\alpha=234$  K/s. Además, el retorno del perfil a la línea de base es mas lento al disminuir la velocidad de calentamiento y tienden a resolverse temporalmente los precursores del vapor atómico de Cd. Al emplear un  $\alpha=234$  K/s se observa la presencia de tres pulsos en el perfil de absorbancia. Este comportamiento se ilustra en la Fig. 2 para la atomización de 31,0 pg de Cd utilizando diferentes velocidades de calentamiento.

Al utilizar un  $\alpha < 547$  K/s, se observa un aumento en el área del perfil de absorbancia, lo cual es indicativo de un aumento en la eficiencia de atomización de Cd a medida que disminuye la velo-

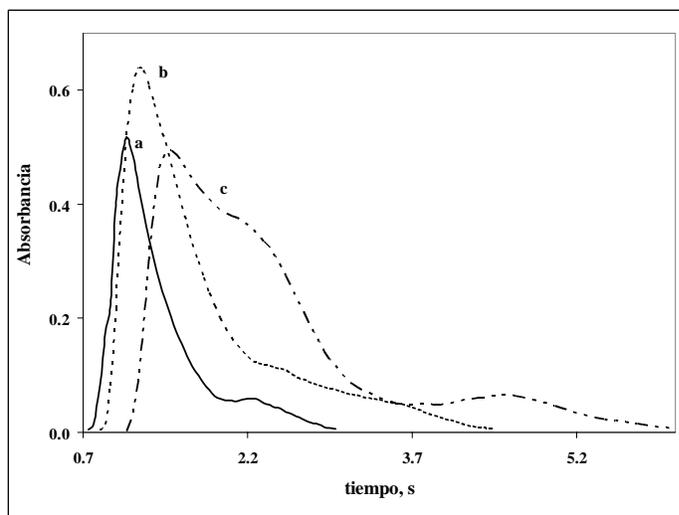


Figura 2. Efecto de la velocidad de calentamiento térmico ( $\alpha$ ) de la superficie del atomizador en la atomización electrotrémica de 31,0 pg de Cd en ausencia de modificadores: (a) 547, (b) 305 y (c) 234 K/s, respectivamente.

cidad de calentamiento. Este comportamiento sugiere la posible migración de especies de Cd durante las primeras etapas del calentamiento<sup>20,21</sup> que, tal como ha sido reportado por Jackson y col.<sup>22</sup>, regresan cuantitativamente a la superficie a medida que aumenta la temperatura de atomización. En este estudio también se detecta una disminución en la absorbancia máxima y un aumento en el ancho mitad del perfil, lo cual ha sido asociado por Güell y Holcombe<sup>23</sup> con mecanismos de atomización en los cuales predomina un alto tiempo de permanencia del analito en la celda. Este es el caso al emplear bajas velocidades de calentamiento ya que el proceso de atomización del analito ocurre lentamente y se favorecen las interacciones analito-superficie.

En el estudio del efecto de la presencia de Pd (0,19 - 1,93  $\mu\text{g}$ ) en la atomización de 31,0 pg de Cd, se observa que los perfiles de absorbancia muestran la estructura de doble pulso con un apreciable aumento en el ancho a la mitad (Am/2) del perfil así como una disminución de la absorbancia máxima (Am) y un lento retorno del perfil a la línea de base.

Estos resultados se ilustran en la Fig. 3, en la cual se muestran los perfiles de absorbancia obtenidos para la atomización de 31,0 pg de Cd en presencia de masas variables de Pd.

En este estudio se obtiene, independientemente de la masa de Pd, una temperatura  $T_a$  de 1.185 K ( $\pm 4\%$ ), la cual representa un aumento de 312 K con respecto a la obtenida para la atomización de Cd en ausencia de modificadores. Además, se obtiene que la temperatura  $T_m$  aumenta de 1.476 a 1.720 K a medida que aumenta la masa de Pd. El aumento en las temperaturas de aparición y de máxima absorbancia sugiere que la presencia de Pd favorece un aumento de la estabilidad térmica de los precursores del vapor atómico de Cd, tal como lo reportan Ma y col.<sup>7</sup>, en la determinación de Cd en sedimentos y agua de mar.

Al estudiar el efecto de la masa de Pd en la atomización de Cd se observa que a medida que aumenta la masa de Pd también aumenta la masa del precursor detectado en la región de alta temperatura, el cual determina la temperatura de absorbancia máxima y por ello se detecta un aumento en  $T_m$ . Este comportamiento se muestra en la Fig. 3, en la cual se observa que en ausencia de Pd predomina el precursor del vapor atómico de Cd detectado en la región de baja temperatura, mientras que a medida que aumenta la masa de Pd se hacen comparables las masas presentes de cada precursor. En particular, los resultados indican que en la atomización de Cd en presencia de 0,58  $\mu\text{g}$  de Pd predomina el primer precursor del vapor atómico de Cd, mientras que en presencia de 1,16 y 1,93  $\mu\text{g}$  de Pd predomina el segundo precursor del vapor atómico de Cd. Además, en presencia de 0,58 y 1,16  $\mu\text{g}$  de Pd los perfiles no muestran una clara resolución temporal de los pulsos de absorbancia, lo cual es indicativo de que los procesos de generación del vapor atómico de Cd están superpuestos en estas condiciones químicas e instrumentales.

El efecto de Pd en la atomización de Cd se detecta con mayor claridad en las derivadas de los perfiles de absorbancia, mostradas en las Figs. 4(A) y (B). En estas figuras se observa que el tiempo de máxima absorbancia de Cd es mayor en presencia de 1,93  $\mu\text{g}$  de Pd que en presencia de 0,77  $\mu\text{g}$  de Pd y que la derivada de los perfiles presenta un máximo y un mínimo en presencia de 0,77  $\mu\text{g}$  de Pd y dos máximos claramente resueltos y un mínimo en presencia de 1,93  $\mu\text{g}$  de Pd. La mayor resolución temporal de los máximos de absorbancia observada

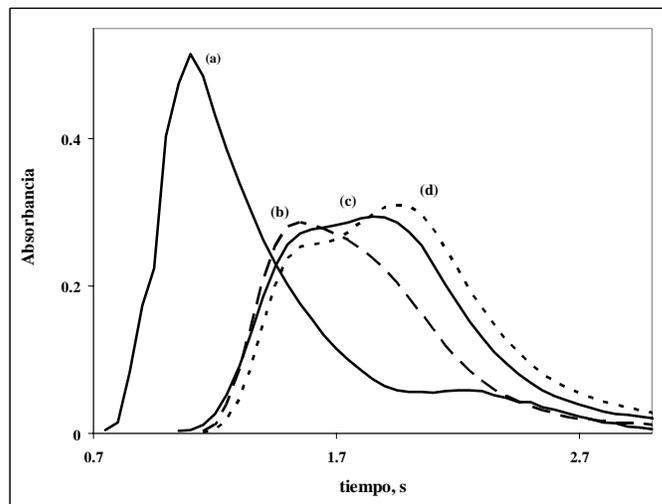


Figura 3. Efecto de la masa de Pd en la atomización de 31,0  $\mu\text{g}$  de Cd: 0,00 (a), 0,58 (b), 1,16 (c) y 1,93 (d)  $\mu\text{g}$  de Pd.

en los perfiles de absorbancia en presencia de 1,93  $\mu\text{g}$  de Pd, se refleja en la obtención de dos máximos en la derivada del perfil de absorbancia. Estos resultados sugieren que las relaciones de masa Cd/Pd determinan los procesos de atomización de Cd en estas condiciones químicas.

En los estudios del efecto de Mg en la atomización de Cd se varió la masa del modificador entre 0,19 y 1,93  $\mu\text{g}$  mientras, que las masas de Cd y Pd se mantuvieron constantes en 31,0  $\mu\text{g}$  y 1,54  $\mu\text{g}$ , respectivamente.

Como se muestra en la Fig. 5, en presencia de Mg y Pd, los perfiles de absorbancia muestran un leve aumento en el ancho a la mitad del perfil de absorbancia ( $A_m/2$ ), en el área del perfil y un lento retorno a la línea base. Además, se obtienen temperaturas de  $T_a$  y  $T_m$  de 1.086 y 1.365 K, respectivamente. Estas temperaturas son mayores que las obtenidas en la atomización de Cd en ausencia de modificadores en 213 y 388 K, respectivamente lo cual es indicativo de un aumento de la estabilidad térmica de los precursores de Cd debido a la presencia de Pd+Mg.

Al variar la masa de Mg entre 0,19 y 0,39  $\mu\text{g}$ , se observa una disminución en la absorbancia máxima y superposición de los precursores del vapor atómico de Cd, mientras que para masas de Mg mayores a 0,39  $\mu\text{g}$  la absorbancia máxima aumenta a medida que aumenta la masa de Mg y tiende a

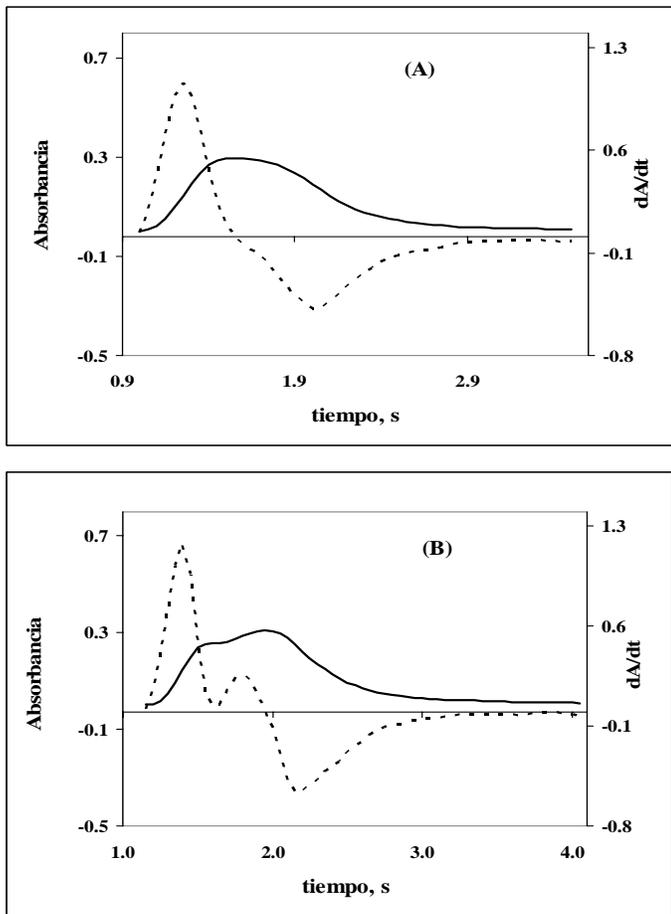


Figura 4. Perfiles de absorbancia y sus respectivas derivadas obtenidas para la atomización de 31,0 pg de Cd en presencia de 0,77 (A) y 1,93 (B)  $\mu\text{g}$  de Pd.

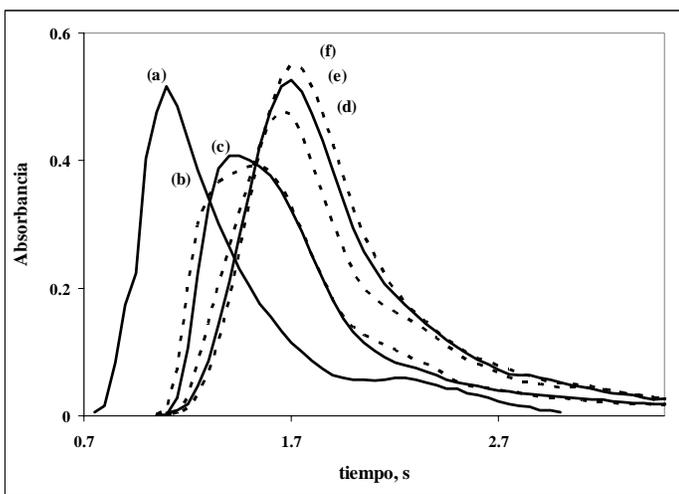


Figura 5. Efecto de la masa de Mg en la atomización de 31,0 pg de Cd utilizando 1,54  $\mu\text{g}$  de Pd y 0,00 (a), 0,19 (b), 0,39 (c), 0,77 (d), 1,54 (e) y 1,93  $\mu\text{g}$  de Mg.

predominar el precursor del vapor atómico que se detecta en la región de alta temperatura. Este comportamiento explica el aumento detectado en la temperatura  $T_m$ . Esto se ilustra en la Fig. 5, en la cual se muestran los perfiles de absorbancia obtenidos para la atomización de 31,0 pg de Cd en presencia de variables masas de Mg.

Adicionalmente, en la Fig. 6 se muestran los perfiles de absorbancia con sus respectivas derivadas para la atomización de 31,0 pg de Cd en presencia de 1,54  $\mu\text{g}$  de Pd y de diferentes masas de Mg. A partir de estas derivadas se observa que en presencia de 0,39 y 0,77  $\mu\text{g}$  de Mg los máximos adicionales detectados no se resuelven totalmente, indicando la presencia de procesos combinados que dan lugar a precursores del vapor atómico superpuestos que no se resuelven temporalmente, mientras que independientemente de la masa de Mg se observa la presencia de múltiples mínimos. Estos comportamientos sugieren la presencia de varios precursores a partir de los cuales se genera el vapor atómico de Cd.

#### Caracterización de los parámetros cinéticos

A partir de las correspondientes gráficas de Arrhenius para la atomización de Cd en ausencia de modificadores, se obtiene un orden cinético igual a uno ( $m=1$ ) y tres energías de atomización.

Empleando una velocidad de calentamiento térmico de la superficie del atomizador ( $\alpha$ ) igual a 547 K/s, se obtienen energías de atomización, que son independientes de la masa de Cd, de 233 ( $\pm 05\%$ ), 110 ( $\pm 10\%$ ) y 261 kJ/mol ( $\pm 15\%$ ), en las regiones de baja, intermedia y alta temperatura, respectivamente. Estas energías pueden correlacionarse con la disociación térmica de óxidos de Cd ( $\text{CdO}/\Delta H_f = 262 \text{ kJ/mol}$ )<sup>24</sup> en las regiones de baja y alta temperatura y la vaporización de Cd (119 kJ/mol)<sup>25</sup> en la región intermedia de temperatura. Estos resultados están en concordancia con lo reportado por Krakovská y Remeteiová<sup>8</sup>, los cuales proponen que el óxido de cadmio (CdO) es el precursor del vapor atómico de Cd.

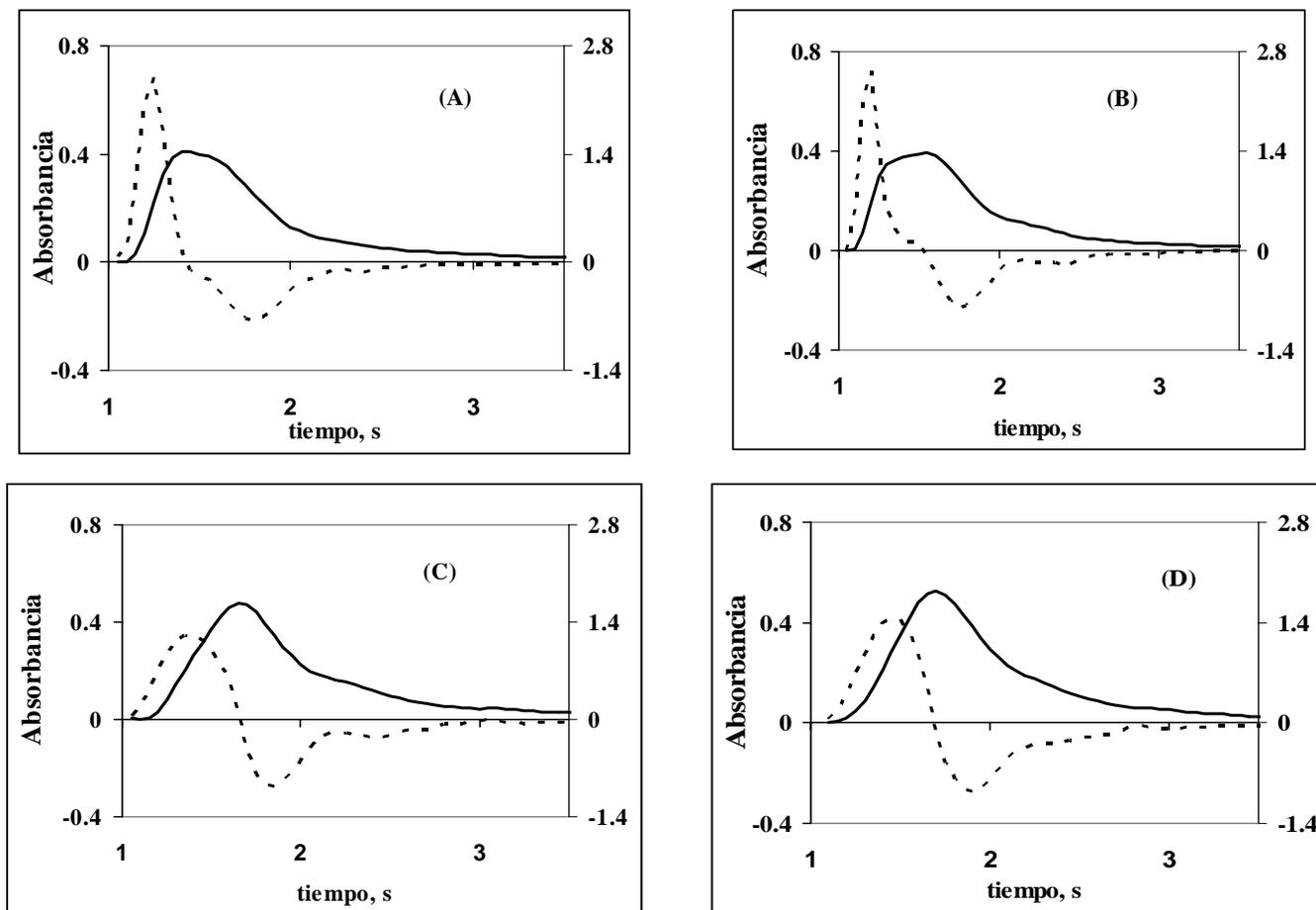


Figura 6. Perfiles de absorbancia y sus respectivas derivadas obtenidas para la atomización de 31,0  $\mu\text{g}$  de Cd en presencia de 1,54  $\mu\text{g}$  de Pd y 0,19 (A), 0,39 (B), 0,77 (C) y 1,54 (D)  $\mu\text{g}$  de Mg.

La energía obtenida en la región de alta temperatura también se correlaciona con la disociación térmica del óxido de Cd, lo cual es un indicativo de la posible migración de este compuesto en las capas de grafito o hacia las zonas menos calientes del tubo de grafito durante el tratamiento térmico de la solución de análisis, que luego al alcanzarse la temperatura necesaria se difunde y vaporiza. Estos resultados concuerdan con lo reportado por Galbács y col.<sup>26</sup>, quienes reportan migración de especies de Cd o incluso la molécula completa dentro del grafito del atomizador. Adicionalmente, Jackson y col.<sup>22</sup> reportaron la migración de Cd durante el proceso de atomización.

El comportamiento de los perfiles de absorbancia descritos en la sección 3.1 se correlaciona con los procesos de migración de Cd, que se sugieren a partir de los resultados cinéticos ya que al disminuir

la velocidad de calentamiento aumenta el área del perfil de absorbancia, lo cual indica que Cd se atomiza cuantitativamente en estas condiciones instrumentales.

En la atomización de Cd en presencia de Pd también se obtienen tres energías de atomización. En general, las energías obtenidas en las regiones de baja ( $E_a^{(1)}$ ) y alta ( $E_a^{(3)}$ ) temperatura presentan valores mayores a las obtenidas en ausencia de Pd, mientras que las energías obtenidas en la región intermedia de temperatura ( $E_a^{(2)}$ ), para masas de Pd entre 1,16 y 1,93  $\mu\text{g}$ , presenta valores similares a los obtenidos para la atomización de Cd en ausencia de Pd. La Fig. 7, muestra el comportamiento de las energías obtenidas para la atomización de 31,0  $\mu\text{g}$  de Cd como función de la masa de Pd añadida a la solución de análisis.

Tabla 3. Efecto de la masa de Mg en la atomización de 31,0  $\mu\text{g}$  de Cd en presencia de 1,54  $\mu\text{g}$  Pd empleando una velocidad de calentamiento de 590 K/s. 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. Entre paréntesis se presenta la desviación estándar relativa porcentual (RSD %).

Mg, $\mu\text{g}$	$E_a^{(1)}$ kJ/mol	$E_a^{(2)}$ kJ/mol	$E_a^{(3)}$ kJ/mol
0,00	233 (5)	110 (10)	261 (12)
0,19	503 (8)	—	362 (11)
0,39	505 (9)	123 (5)	448 (10)
0,77	331 (10)	106 (7)	220 (8)
1,16	346 (5)	100 (8)	195 (5)
1,54	389 (6)	116 (8)	215 (6)
1,93	375 (7)	120 (10)	197 (8)
<b>Promedio</b>	—	113 (9)	—

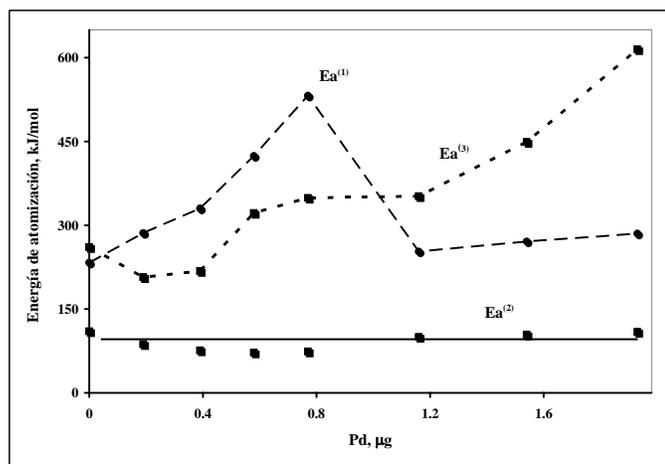


Figura 7. Energías de atomización obtenidas para la atomización de 31,0  $\mu\text{g}$  de Cd como función de la masa de Pd.

Los resultados indican que la energía obtenida en la región de baja temperatura ( $E_a^{(1)}$ ) tiende a aumentar a medida que aumenta la masa de Pd, alcanza su valor máximo a una masa de 0,77  $\mu\text{g}$  de Pd, a partir del cual disminuye y luego presenta un valor promedio igual a 270 kJ/mol ( $\pm 6\%$ ) para masas de Pd mayores a 0,77  $\mu\text{g}$ . Además, la energía obtenida en la región de alta temperatura ( $E_a^{(3)}$ ) inicialmente disminuye levemente en comparación con la obtenida en ausencia de Pd y presenta un valor promedio de 213 kJ/mol ( $\pm 4\%$ ) para masas entre

0,19 y 0,39  $\mu\text{g}$  de Pd, y luego aumenta a medida que aumenta la masa de Pd. El aumento de las energías como función de la masa de Pd sugiere un aumento de las interacciones Cd-Pd, lo cual podría favorecer la formación de compuestos intermetálicos entre Cd y Pd<sup>5,7</sup>.

También se observa que la energía obtenida en la región intermedia de temperatura ( $E_a^{(2)}$ ) oscila entre 72 y 109 kJ/mol con un valor promedio de 89 kJ/mol ( $\pm 17\%$ ). En general, la magnitud de estas energías se correlaciona con la desorción de átomos del analito desde la superficie del atomizador<sup>23</sup>. Esto es un indicativo de la importancia de la superficie del atomizador en el mecanismo de atomización de Cd y de posibles interacciones de tipo físico entre Cd y grafito aun en presencia de Pd<sup>5</sup>.

De acuerdo a los resultados descritos a partir de los perfiles de absorbancia mostrados en la Fig. 3, se observa que para una masa de Pd de 1,16  $\mu\text{g}$  los precursores del vapor atómico de Cd tienden a resolverse temporalmente. Esto se correlaciona con la inversión del comportamiento de las energías a partir de una masa de Pd de 1,16  $\mu\text{g}$ , en la cual la energía  $E_a^{(1)}$  disminuye y tiende a mantenerse constante mientras que la energía  $E_a^{(3)}$  tiende a aumentar a medida que aumenta la masa de Pd, lo cual es indicativo de que las relaciones de masa Cd/Pd determinan la cinética de atomización de Cd.

Es importante notar que en presencia de 0,77  $\mu\text{g}$  de Pd se obtienen energías de 532 y 349 kJ/mol en las regiones de baja y alta temperatura, respectivamente, mientras que en presencia de 1,93  $\mu\text{g}$  de Pd se obtienen energías de 285 y 615 kJ/mol en las regiones de baja y alta temperatura, respectivamente. Estos resultados indican que los procesos que controlan la generación del vapor atómico de Cd en presencia de Pd, se invierten para estas masas de modificador. Así el mecanismo de atomización de Cd en presencia de 0,77  $\mu\text{g}$  de Pd pasa de un control cinético a un control termodinámico en presencia 1,93  $\mu\text{g}$  de Pd. Esto se correlaciona con el comportamiento de  $E_a^{(3)}$  mostrado en la Fig.7 ya que la tendencia de esta energía es a aumentar significativamente para masas de Pd superiores a 1,16  $\mu\text{g}$ .

En general, el aumento reportado por varios autores en la estabilidad térmica de algunos analitos en presencia de Pd, ha sido atribuido a la difusión del analito en el Pd fundido<sup>9,10</sup>, formación de compuestos intermetálicos<sup>5,7</sup> ó formación de una solución sólida analito-Pd<sup>27</sup>. La dependencia de las energías  $E_a^{(1)}$  y  $E_a^{(3)}$  con la masa de Pd, así como el aumento en la temperatura  $T_a$ , indica que la presencia de Pd aumenta la estabilidad térmica de los precursores de Cd y que favorece la formación de compuestos intermetálicos, sin eliminar la ocurrencia de los procesos de tipo físico.

Además, de acuerdo a lo reportado por Curtarolo y col.,<sup>28</sup> en la región del diagrama de fase del sistema Pd-Cd rica en Pd, detectan la presencia del compuesto CdPd<sub>3</sub>. En el presente estudio Pd es el componente mayoritario, por lo cual es de esperarse la posible formación de compuestos entre Cd y Pd.

Por otra parte, para la atomización de Cd en presencia de la mezcla Pd+Mg variando la masa de Mg, se obtienen tres energías excepto en presencia de 0,19 µg de Mg, para la cual se obtienen dos energías.

La tabla 3 muestra las energías obtenidas para la atomización de 31,0 pg de Cd en presencia de 1,54 µg de Pd como función de la masa de Mg. En general, las energías de Cd en presencia de la mezcla Pd+Mg son mayores que las obtenidas en ausencia del modificador. Las energías de atomización obtenidas en la región de baja temperatura presentan un valor promedio de 504 kJ/mol ( $\pm 0,3\%$ ) para masas de Mg entre 0,19 y 0,39 µg, y un valor promedio de 360 kJ/mol ( $\pm 7\%$ ) para masas de Mg entre 0,77 y 1,93 µg. Estas energías podrían correlacionarse con la disociación térmica de un compuesto intermetálico (Cd-Mg). Estos resultados estarían en concordancia con el diagrama de fase de la solución sólida del sistema Cd/Mg<sup>29</sup> que indica que estos elementos forman una solución sólida entre 594 y 922 K, y que al aumentar el porcentaje atómico de Mg de 0 a 100 % se produce la formación de especies intermetálicas del tipo MgCd<sub>3</sub>, MgCd y Mg<sub>3</sub>Cd. Por otra parte, debido a la presencia de Pd no solo podrían formarse especies tipo Cd-Mg sino que también es posible la formación de especies intermetálicas tipo Cd-Pd<sup>28</sup> ó Cd-Pd-Mg.

Además, las energías obtenidas en la región intermedia de temperatura presentan un valor promedio de 113 kJ/mol ( $\pm 9\%$ ), la cual es independiente de la masa de Mg, y puede correlacionarse con procesos físicos como la desorción de átomos de Cd desde la superficie del atomizador<sup>23</sup> ó la vaporización de Cd<sup>25</sup>. Estos resultados indican que aun en presencia de Pd y Mg existe interacción entre Cd y el carbono de la superficie del atomizador.

También, las energías obtenidas en la región de alta temperatura tienden a aumentar a medida que la masa de Mg varía de 0,19 a 0,39 µg y luego se mantiene constante con un valor promedio de 207 kJ/mol ( $\pm 6\%$ ). El comportamiento de estas energías es similar al observado para las energías obtenidas en la región de baja temperatura. Por ello, también podrían correlacionarse con la formación de compuestos intermetálicos (Cd-Mg, Cd-Pd ó Cd-Pd-Mg).

Comparando los perfiles de absorbancia descritos en la sección 3.1 (Fig. 5) con el comportamiento de las energías obtenidas es de esperarse que a partir de una masa de Mg de 0,77 µg las energías sean constantes ya que la forma de los perfiles así como las temperaturas de aparición y de máxima absorbancia no muestran variaciones apreciables.

La posible formación de compuestos intermetálicos de mayor estabilidad térmica en el sistema Cd/Pd+Mg explicaría el aumento detectado en las energías de atomización y en la temperatura de  $T_a$  que puede estar asociado con un aumento de la estabilidad térmica del analito.

Por otra parte, se ha señalado que el efecto dispersante que produce el Mg proporciona una distribución uniforme y altamente dispersa de Pd sobre la superficie del atomizador<sup>9</sup>. Al dispersarse el Pd aumentarían las interacciones del Cd con Pd retrasándose la atomización de Cd tal como lo demuestra el aumento observado en la temperatura de aparición, el lento retorno a la línea base del perfil de absorbancia y el aumento en el ancho mitad del perfil de absorbancia.

**Efecto de la velocidad de calentamiento térmico ( $\alpha$ ) de la superficie del atomizador en los parámetros cinéticos**

A continuación se presenta el efecto de la velocidad de calentamiento térmico de la superficie del atomizador en los parámetros cinéticos de generación del vapor atómico de Cd en ausencia y en presencia de Pd y Pd+Mg.

En la tabla 4 se presentan las energías de atomización obtenidas como función de la velocidad de calentamiento térmico para los tres sistemas en estudio en este trabajo. Estos resultados indican que independientemente de la velocidad de calentamiento aplicada a la superficie del atomizador y de la presencia de Pd ó Pd+Mg se obtienen tres energías de atomización.

Tabla 4. Efecto de la velocidad de calentamiento térmico ( $\alpha$ ) en las energías obtenidas para la atomización de 31,0 pg de Cd en ausencia de los modificadores y en presencia de Pd y de la mezcla Pd+Mg.

Sistema	$\alpha$ , K/s	$Ea^{(1)}$ kJ/mol	$Ea^{(2)}$ kJ/mol	$Ea^{(3)}$ kJ/mol
Cd	547 (12)	233 (5)	110 (10)	261 (12)
	305 (3)	205 (10)	76 (8)	296 (5)
	234 (1)	283 (7)	111 (12)	262 (5)
Cd+Pd	712 (5)	217 (12)	104 (19)	172 (10)
	426 (0.4)	379 (9)	68 (10)	353 (10)
	279 (0.3)	318 (12)	68 (10)	326 (11)
Cd+Pd+Mg	590 (1)	389 (14)	94 (10)	321 (10)
	465 (1)	346 (15)	162 (6)	676 (10)
	348 (0.3)	239 (15)	166 (12)	255 (10)

En la atomización de Cd en ausencia de modificador, la energía obtenida en la región de alta temperatura ( $Ea^{(3)}$ ), independientemente de la velocidad de calentamiento presenta un valor promedio de 273 kJ/mol ( $\pm 7\%$ ) y se correlaciona con la disociación térmica del óxido de Cd<sup>24</sup>.

Además, al emplear un  $\alpha=305$  K/s se obtienen energías de 205 y 76 kJ/mol en las regiones de baja ( $Ea^{(1)}$ ) e intermedia ( $Ea^{(2)}$ ) temperatura, respectivamente. La energía obtenida en la región de baja temperatura podría corresponder a procesos combinados ya que su valor esta entre las

correspondientes a la disociación del óxido de cadmio<sup>24</sup> y la vaporización de Cd<sup>25</sup>, mientras que la energía obtenida en la región intermedia de temperatura es indicativa de procesos físicos, tal como la desorción de átomos de Cd desde la superficie del atomizador<sup>23</sup>. La determinación de una energía ( $Ea^{(1)}$ ) asociada con procesos combinados al emplear un  $\alpha=305$  K/s es posible ya que los perfiles de absorbancia, mostrados en la Fig. 2, indican que los pulsos de absorbancia no se resuelven temporalmente para esta velocidad de calentamiento, debido a que los procesos que generan el vapor atómico están superpuestos.

También, empleando un  $\alpha=234$  K/s, se obtienen energías de 283 y 111 kJ/mol en las regiones de baja e intermedia temperatura, respectivamente. Estas energías se pueden correlacionar con la disociación térmica del óxido de Cd<sup>24</sup> y la vaporización de Cd<sup>25</sup>, respectivamente.

Los resultados obtenidos sugieren que el proceso de generación del vapor atómico de Cd en ausencia de modificadores, es controlado por la velocidad de calentamiento térmico de la superficie del atomizador evidenciándose procesos de migración de Cd a bajas velocidades de calentamiento. Esto sugiere que un calentamiento lento de la superficie favorece mayor interacción entre Cd y grafito.

También se varió la velocidad de calentamiento térmico en la atomización electrotérmica de 31,0 pg Cd en presencia de 1,93  $\mu$ g Pd. Similarmente, a lo mencionado en la sección 3.2 las energías obtenidas en las regiones de baja y alta temperatura al variar la velocidad de calentamiento de la superficie del atomizador entre 712 y 279 K/s, podrían correlacionarse con la formación de compuestos intermetálicos entre Pd y Cd<sup>28</sup>, mientras que las energías obtenidas en la región intermedia de temperatura se correlacionan con la desorción de átomos altamente dispersos sobre la superficie del atomizador<sup>22,23</sup>.

Por otra parte, también se estudió el efecto de la velocidad de calentamiento térmico de la superficie del atomizador entre 590 y 348 K/s, en la atomización de 31,0 pg de Cd en presencia de 1,54 y 0,77  $\mu$ g de Pd y Mg, respectivamente. En general, las energías obtenidas en las regiones de baja y alta

temperatura pueden correlacionarse con la disociación térmica de compuestos intermetálicos tipo Cd-Mg<sup>29</sup>, mientras que la energía de 94 kJ/mol obtenida para  $\alpha=590$  K/s, en la región intermedia de temperatura indica desorción de átomos de Cd desde la superficie del atomizador<sup>23</sup>.

Además, la energía obtenida en la región intermedia de temperatura para velocidades de calentamiento de 465 y 348 K/s, presenta un valor promedio de 164 ( $\pm 2\%$ ) kJ/mol y es un valor intermedio entre la energía asociada con la vaporización Cd<sup>25</sup>, y la disociación térmica del óxido de cadmio<sup>24</sup>, lo cual sería indicativo de la presencia de procesos combinados.

Finalmente, comparando el efecto de la velocidad de calentamiento en la atomización de Cd en ausencia de modificadores, en presencia de Pd y de la mezcla Pd+Mg se observa que las energías obtenidas en las regiones de baja y alta temperatura se corresponden con procesos de tipo químico, mientras que las energías obtenidas en la región intermedia de temperatura se correlacionan con procesos de tipo físico. Sin embargo, estos procesos físicos también son afectados por la presencia del modificador ya que a medida que disminuye la velocidad de calentamiento en el sistema Cd/Pd+Mg la energía  $E_a^{(2)}$  aumenta y cambia de un proceso físico a un proceso químico.

## Conclusiones

Los resultados obtenidos en el presente trabajo indican que en la atomización de Cd en ausencia de modificadores, el mecanismo de atomización está determinado por la disociación térmica del óxido de cadmio y la vaporización de cadmio y por procesos de migración de especies de cadmio en la superficie del atomizador, los cuales son particularmente apreciables a velocidades de calentamiento del atomizador menores a 547 K/s.

En presencia de Pd y de la mezcla Pd+Mg, las energías obtenidas son función de la masa de Pd y Mg, lo cual evidencia que las relaciones de masa Cd/modificador favorecen las interacciones que determinan los mecanismos de atomización de Cd. En general, los valores de las energías son mayores que las obtenidas para la atomización de Cd en

ausencia de modificadores, lo cual es indicativo de interacciones tipo Cd-Pd y Cd-Mg, que podrían favorecer la formación de compuestos intermetálicos. El aumento detectado en la temperatura de aparición del vapor atómico de Cd en presencia de Pd y Pd+Mg sería entonces debido a una mayor estabilidad térmica de las interacciones analito-modificador ó de los compuestos intermetálicos formados.

Por otra parte, al variar la velocidad de calentamiento de la superficie del atomizador, e independientemente de la presencia de Pd y Pd+Mg, en la región intermedia de temperatura se obtienen energías que se corresponden con procesos de tipo físico como la desorción de átomos de Cd desde la superficie del atomizador. Estos resultados indican que el grafito tiene una influencia significativa en los procesos que controlan la atomización de Cd, aun en presencia de modificadores químicos que disminuyen las interacciones analito-superficie.

## Agradecimientos:

Los autores agradecen al CDCHT-ULA por el financiamiento al proyecto de investigación (C-884-EM).

## Referencias Bibliográficas

1. I. Havezov, A. Detcheva and J. Rendl. Study of some palladium-containing chemical modifiers in graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Mikrochim. Acta*, 119, 1995, 147-155.
2. W. Frech, K. Li, M. Berglund and D. C. Baxter. Effects of modifier mass and temperature gradients on analyte sensitivity in electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. of Anal. Atom. Spectrom.*, 7, 1992, 141-145.
3. X.-q. Shan and B. Wen. Is palladium or palladium-ascorbic acid or palladium-magnesium nitrate a more universal chemical modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry?, *J. of Anal. Atom. Spectrom.*, 10, 1995, 791-798.
4. B. Welz, G. Schlemmer and J. R. Mudakavi. Palladium nitrate-magnesium nitrate modifier for

electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 5. Performance for the determination of 21 elements, *J. of Anal. Atom. Spectrom.*, 7, 1992, 1257-1271.

5. M. A. Alvarez, N. Carrión and H. Gutiérrez. Effects of atomization surfaces and modifiers on the electrothermal atomization of cadmium, *Spectrochim. Acta*, 50B, 1995, 1581-1594.

6. D. Rojas and W. Olivares. A method for the determination of the kinetic order and energy of the atom formation process in electrothermal atomization atomic absorption spectrometry (ETA-AAS), *Spectrochim. Acta*, 47B, 1992, 387-397.

7. Y. Ma, Z. Li, X. Wang, J. Wang and Y. Li. Determination of cadmium by electrothermal atomic absorption spectrometry using palladium and tartaric acid as a mixed chemical modifier and a tungsten-foil platform with the possibility of standardless analysis, *J. of Anal. Atom. Spectrom.*, 9, 1994, 679-683.

8. E. Krakovská and D. Remeteiová. Tungsten atomizer-theory of atomization mechanism of some volatile analytes, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 366, 2000, 127-131.

9. H. Qiao and K. W. Jackson. Mechanism of modification by palladium in graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta*, 46B(14), 1991, 1841-1859

10. H. Qiao and K. W. Jackson. Modification by palladium in the analysis of slurries by graphite furnace atomic absorption spectrometry: A physical mechanism, *Spectrochim. Acta*, 47B(11), 1992, 1267-1276.

11. S. Sachsenberg, T. Klenke, W. E. Krumbein, H. J. Schellhuber and E. Zeeck. Direct graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of metals in sea water: Application of palladium modifiers and fractal approach to their analytical support, *Anal. Chim. Acta*, 279, 1993, 241-251.

12. J. C. Rodríguez G., J. Barciela G., C. Herrero L., M. Freire R., S. García M., and R. M. Peña. Comparison of palladium-magnesium nitrate and ammonium dihydrogenphosphate modifiers for cadmium determination in honey samples by

electrothermal atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 61, 2003, 509-517.

13. O. Acar. Determination of cadmium, copper and lead in soils, sediments and sea water by ETAAS using a Sc + Pd + NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> chemical modifiers, *Talanta*, 65, 2005, 672-677.

14. M. Piaścik and E. Bulska. Performance of electrodeposited noble metal as permanent modifiers for the determination of cadmium in the presence of mineral acids by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta*, 56B, 2001, 1615-1623.

15. J. J. Sotera, L. C. Cristiano, M. K. Conley and H. L. Kahn. Reduction of matrix interferences in furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.*, 55, 1983, 204-208.

16. G. R. Dulude and J. J. Sotera. Dealing with interferences in furnace atomizer AAS-Se in nickel alloys, *Spectrochim. Acta*, 39B, 2/3, 1984, 511-518.

17. J. P. Matousek. Aerosol deposition in furnace atomization, *Talanta*, 24, 1977, 315-319.

18. M. A. Sánchez P. y D. Rojas. Atomización electrotrémica de Cu: Efecto de modificadores orgánicos y de la velocidad de calentamiento trémico, *Ciencia*, 8(2), 2000, 199-212.

19. D. Rojas and W. Olivares. Electrothermal atomization of silver in graphite furnaces Part 1. A two-precursor mechanism, *Spectrochim. Acta*, 50B, 1995, 1011-1030.

20. G. Chen, K. W. Jackson. Wall-to-platform migration in electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 2. Low-temperature migration characteristics of thallium, lead, cadmium, and manganese during thermal pretreatment, *Spectrochim. Acta*, 53B, 1998, 981-991.

21. C. C. Eloi, J. D. Robertson and V. Majidi. Rutherford backscattering spectrometry investigation of the permeability of pyrolytically coated graphite substrates, *Appl. Spectrosc.*, 51/2, 1997, 236-239.

22. J. G. Jackson, R. W. Fonseca and J. A. Holcombe. Migration of Ag, Cd and Cu into highly oriented pyrolytic graphite and pyrolytic coated graphite, *Spectrochim. Acta*, 50B, 1995, 1837-1846.

23. O. A. Güell and J. A. Holcombe. Monte Carlo study of analyte desorption, adsorption and spatial distribution in electrothermal atomizers, *J. of Anal. Atom. Spectrom.*, 7, 1992, 135-140.
24. I. Barin. Thermochemical data of pure substances Third Edition, volume 2, VCH, New York, 1995, pp. 1296.
25. Handbook of chemistry and physics. CRC. 52<sup>ND</sup> Edition, The chemical Rubber Company CO, Editor Robert C. Weast, USA, 1971-1972.
26. G. Galbács, J. Sneider, A. Oszkó, F. Vanhaecke and L. Moens. X-ray photoelectron spectroscopic and atomic force microscopic studies of pyrolytically coated graphite and highly oriented pyrolytic graphite used for electrothermal vaporization, *J. of Anal. Atom. Spectrom.*, 12, 1997, 951-955.
27. A. B. Volynsky, V. Krivan and S. V. Tikhomirov. A radiotracer study on effectiveness of platinum metals as chemical modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry: behaviour of selenium in a graphite furnace, *Spectrochim. Acta*, 51B, 1996, 1253-1261.
28. S. Curtarolo, D. Morgan and G. Ceder. Accuracy of ab initio methods in predicting the crystal structures of metal: A review of 80 binary alloys, *CALPHAD*, 2005, 29, 163-211.
29. R. F. Mehl and M. B. Bever. Metallurgy and metallurgical engineering Series, M. Hansen and K. Anderko. Constitution of binary alloys. Second Ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1958.