



Caracterización analítica y cinética de la atomización electrotrémica de plomo: efectos de cadmio y cobre

María A. Sánchez^{1*}, Dorys M. Rojas¹ y Pablo E. Carrero²

- 1) Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Laboratorio de Espectroscopia Analítica. Mérida-Venezuela. AP.5101.
- 2) Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Laboratorio de Espectroscopia Molecular

(*) angelisa@ula.ve

Recibido: 08/04/2010

Revisado: 25/07/2010

Aceptado: 01/08/2010

Resumen:

En la atomización de Pb en presencia de Cd y Cu se observó un aumento en la eficiencia y en la energía de atomización ($E_a^{(1)}$). Los resultados obtenidos sugieren un aumento de las interacciones Pb-Pb, que evidencian la presencia de efectos interelementos. Además, se evidencia buena correlación de los resultados y los correspondientes diagramas de fase, lo cual sugiere que en presencia de Cu la atomización de Pb ocurre a través de la disociación térmica de una solución sólida ó de la formación de especies clusters de Pb.

Palabras clave: atomización electrotrémica, plomo, cobre, cadmio, efectos interelementos.

Abstract

When Pb was atomized in presence of Cd and Cu, it was observed an enhancement in the atomization efficiency and in the atomization energy ($E_a^{(1)}$). The obtained results suggest an increase in the Pb-Pb interactions, which seems to evidence interelements effects. Thus, in presence of Cu, the atomization of Pb probably occurs through thermal dissociation of a solid solution or by formation of clusters of Pb. This conclusion is consistent with the good correlation observed between the results and the corresponding diagram of phases.

Keywords: electrothermal atomization, lead, copper, cadmium, interelement effects.

Introducción

Los efectos de una matriz metálica en un análisis por espectroscopia de absorción atómica electrotrémica (EAA-ET) se han explicado en base a la presencia de efectos interelementos que pueden ocurrir entre el analito y el componente metálico¹. Estos efectos han sido explicados a través de la formación de compuestos intermetálicos^{2,3}, formación de una solución sólida⁴, difusión del analito en las microgotas formadas del componente metálico mayoritario⁵, entre otras. Los efectos interelementos se pueden minimizar con el uso de modificadores químicos, y en general, masas de los mismos del orden de los microgramos ó mayores disminuyen cuantitativamente los efectos de la matriz metálica. No obstante, la presencia de trazas metálicas puede causar este tipo de efectos¹.

Por otra parte, la cinética de generación y disipación del vapor atómico de un analito en presencia de una matriz

metálica, ha sido poco reportada en la literatura y de allí el interés en la realización de este tipo de estudios.

Al respecto L'vov^{6,7} estudia el mecanismo de modificación de Pd e indica que puede generarse la retención de un analito en el Pd, a través de una interacción química que el autor denomina quimisorción disociativa y en la cual la relación temperatura de aparición del vapor atómico a energía de atomización (T_a/E_a) es igual a 3,6 K* mol/kJ , mientras que si predominan procesos físicos como la desorción del analito desde la superficie del atomizador, la relación T_a/E_a es igual a 5,8 K* mol/kJ .

Sánchez y Rojas⁸ reportaron los efectos de Pd y Pd+Mg en la atomización electrotrémica de Pb. En ausencia de modificadores obtienen para Pb (0,18-1,80 ng) una temperatura de aparición del vapor atómico (T_a) de 1.012 K y energías de atomización de 458 y 85 kJ/mol en las regiones de baja y alta temperatura que asocian con la disociación térmica de PbO y de Pb₂, respectivamente.

Detectan en presencia de Pd (0,03 – 0,18 μg) que disminuye la sensibilidad de detección, aumenta en 300 K la temperatura de pirólisis máxima permitida y una temperatura T_a de 1.206 K. Obtienen que las energías disminuyen al aumentar la masa de Pd, lo que asocian a formación de especies intermetálicas Pb-Pd. Resultados similares obtienen con la mezcla Pd (0,09 μg)+Mg (0,27-2,28 μg) pero en este caso, las energías aumentan. Asocian el comportamiento de las energías con la disociación térmica de compuestos tipo Pb-Pd-Mg ó un aumento de las interacciones Pb-Pd. Concluyen que la presencia de Pd y Pd+Mg afecta los procesos de generación del vapor atómico de Pb.

Rodríguez y colaboradores⁹ investigaron los efectos interelementos en la cinética de atomización electrotérmica de Ag y Pb. Observan en los perfiles de absorbancia de Pb (2,55 ng) en presencia de Ag (0-6,0 μg) que la amplitud del primer pulso disminuye, mientras que la del segundo aumenta para masas de $\text{Ag} > 13$ ng, lo que atribuyen a una redistribución de los precursores del vapor atómico debido a interacciones Pb-Ag. Además, detectan que aumentan las temperaturas de aparición y de máxima absorbancia (T_m) que relacionan con un aumento de la estabilidad térmica de Pb. Reportan que la energía de atomización en la región de baja temperatura, aumenta proporcional con la masa de Ag indicando formación de especies clusters, mientras que la energía en la región de alta temperatura tiene un valor de 87 kJ/mol que asocian con desorción de átomos de Pb. Sugieren la posibilidad de utilizar Ag como un modificador de Pb. Además, la atomización de Ag es afectada apreciablemente solo, en presencia de masas de Pb del orden de los microgramos lo que sugiere que la interacción Ag-Pb se da en fase de vapor.

Yasuda y colaboradores¹⁰ estudian la atomización electrotérmica de Pb en presencia de Pd y detectan un aumento apreciable en el tiempo de aparición, en el área y en la absorbancia máxima. Indican que la atomización de Pb ocurre entre 1.170 y 1.870 K correspondientes a las temperaturas de fusión de las fases Pd_3Pb_2 , Pd_3Pb y Pd que muestra el diagrama de fases del sistema Pb-Pd. Además,

reportan una disminución del coeficiente de actividad de Pb en el compuesto intermetálico Pb-Pd. Concluyen que al formarse un compuesto intermetálico entre el analito y el modificador se retrasa la atomización del analito a alta temperatura.

El objetivo de este trabajo, es estudiar los posibles efectos interelementos que los elementos Cd y Cu producen en la cinética de atomización de Pb. Para ello, la masa del elemento metálico (Cd y Cu) se selecciona de manera que incluya masas del orden de los nanogramos (ng) y hasta los microgramos (μg). De acuerdo a la literatura masas del orden de los μg , son las que comúnmente se emplean de los modificadores químicos (Pd, Mg, Mo, W ó sus mezclas, etc.)^{3,5}. Sin embargo, se ha reportado que la presencia de bajas masas (del orden de los nanogramos ó menos) de un elemento metálico, puede alterar el proceso de generación del vapor atómico de un analito en particular¹.

Parte experimental

Metodología

Se emplea la espectroscopía de absorción atómica para la detección del vapor atómico generado por calentamiento electrotérmico de la solución. A partir de los perfiles de absorbancia y los perfiles de temperatura experimentales, se determinan las características analíticas tales como tiempo y temperatura de aparición (t_a y T_a), tiempo y temperatura de absorbancia máxima (t_m y T_m), absorbancia máxima (A_m) y área bajo la curva (Q). Por otra parte, a partir de los perfiles de absorbancia y empleando el método reportado por Rojas y Olivares^{11,12} se construyen las gráficas de Arrhenius y de las cuáles se determinan los parámetros cinéticos del proceso de generación del vapor atómico, tales como el orden cinético (m) y la energía de atomización (E_a). Para cuantificar los efectos interelementos, la caracterización analítica y cinética se realiza para la atomización del analito solo, y en presencia de masas variables de los elementos Cd y Cu.

Tabla 1 Programa de calentamiento térmico empleado en el estudio de los efectos interelementos para Pb.

Etapa	Secado	Pirólisis	Atomización	Limpieza
Temperatura, K	380	570	2170	2370
Tiempo en horno, s	4	9	4	1
Tiempo de rampa, s	2	17	1	1

Instrumental

Para la detección del vapor atómico de Pb ($\lambda=283,3$ nm) 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 el cual, se interrumpe en la etapa de atomización. Las soluciones de análisis son inyectadas en forma de aerosol durante un tiempo de deposición de 6 s. Mediante un sistema automatizado, se 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 arseniuro de indio que está incorporado en la celda del atomizador. No se detecta señal de absorbancia de fondo, por lo cual no se emplea corrector de fondo.

Reactivos

Se prepararon soluciones patrones de 1.000 $\mu\text{g/ml}$ de cada uno de los analitos de interés, a partir de las respectivas sales nitradas grado analítico (J.T. Baker Chemical CO., 99,9 %p/p de Cd, Riedel-De Haen 99 %p/p de Cu y AnalaR 99,5 %p/p de Pb). La disolución de las sales se realizó con ácido nítrico (Fluka AG 65% p/v), para una concentración final en las soluciones patrones 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).

Programa de calentamiento térmico

Previo al estudio de los efectos interelementos de Pb se optimizan las temperaturas de pirólisis y de atomización en ausencia de la matriz metálica. El programa de calentamiento térmico que se utiliza se presenta en la tabla 1.

Resultados y discusión

A partir de la curva de calibración de Pb (0,18 a 2,70 ng) se seleccionó una masa de 0,9 ng, ubicada en el centro de la curva con un valor de absorbancia máxima y área de aproximadamente 0,5 unidades de absorbancia, de manera que aumentos ó disminuciones de la sensibilidad por efectos de la presencia de Cd ó Cu sean claramente detectados.

Atomización de Pb

En este caso se tienen temperaturas de aparición y de absorbancia máxima de 984 K ($\pm 5\%$)** y 1.118 K ($\pm 6\%$), respectivamente. A partir de las gráficas de Arrhenius y para un orden cinético igual a uno ($m=1$) se obtienen energías de 409 y 81 kJ/mol en las regiones de baja ($E_a^{(1)}$)

y alta temperatura ($E_a^{(2)}$), respectivamente. Estas energías se correlacionan con la disociación térmica del óxido de Pb ($\text{PbO}/(398^{13} / 351^{14} \text{ kJ/mol})$) y la vaporización de Pb^{15} ó la desorción de átomos de Pb desde la superficie del atomizador^{16,17}.

** Todos los valores corresponden al promedio y su desviación estándar relativa (SDR), cuatro réplicas por cada masa de Pb, Cd ó Cu estudiada, $n=80$.

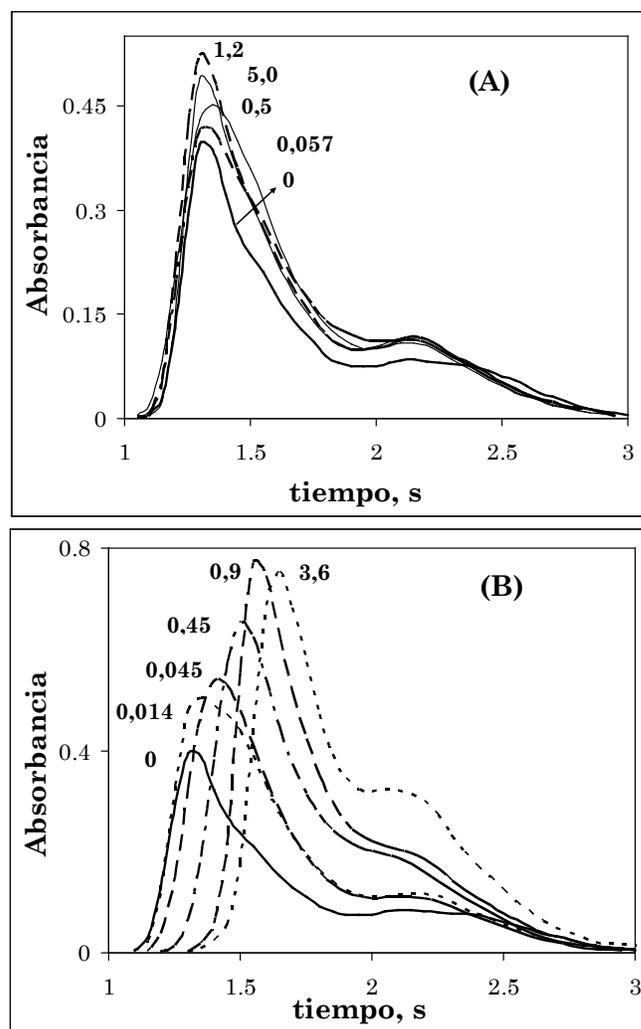


Figura 1 Efecto de la masa de Cd en los perfiles de absorbancia de Pb (0,9 ng). Masas del orden de: nanogramos (A) y microgramos (B). Valor (0) indica en ausencia de Cd

Efecto de Cd y Cu en las características analíticas de los perfiles de absorbancia

Efecto de Cd. Los perfiles de absorbancia (Figs. 1(A) y (B)) obtenidos en presencia de masas de Cd entre 0,027 ng y 3,6 μg , muestran una estructura de doble pulso independientemente de la masa de Cd y un aumento del área y de la absorbancia máxima indicando un aumento de la eficiencia de atomización de Pb. Este aumento es

apreciable para masas de Cd del orden de los μg . Además, en presencia de masas de Cd del orden de los nanogramos, no se observan variaciones apreciables en el tiempo de aparición y el pulso de absorbancia detectado en la región de alta temperatura presenta una mayor resolución temporal, mientras que en presencia de masas de Cd del orden de los microgramos el tiempo de aparición, el tiempo de absorbancia máxima (t_m) y la amplitud del pulso de absorbancia detectado en la región de alta temperatura tienden a aumentar. En concordancia como se observa en la Fig. 2, las derivadas de los perfiles de absorbancia muestran que al aumentar la masa de Cd aumenta la amplitud y la resolución temporal de un segundo mínimo así como el tiempo, al cual la derivada se hace igual a cero y que se corresponde con el tiempo t_m . La detección de múltiples mínimos en la derivada es indicativa de la presencia de varios precursores del vapor atómico¹².

Por otra parte, se obtienen temperaturas T_a y T_m de 969 ($\pm 2\%$) y 1.081 ($\pm 1\%$) K, respectivamente para masas de Cd menores de 0,014 μg y de 1.063 ($\pm 3\%$) y 1.182 ($\pm 3\%$) para masas mayores. Esto evidencia, que la estabilidad térmica de Pb no se altera apreciablemente para masas de Cd del orden de los nanogramos y solo ligeramente en presencia de masas del orden de los microgramos.

Efecto de Cu. En general, en presencia de masas de Cu entre 0,015 ng y 2,7 μg , los perfiles de absorbancia presentan un leve aumento del área, indicativo de un aumento de la eficiencia de atomización. Específicamente, para masas de Cu entre 0,015 y 90 ng los perfiles de absorbancia muestran la estructura de doble pulso (Fig. 3(A)), en los cuales el pulso detectado en la región de baja temperatura determina la absorbancia máxima y por lo tanto la temperatura T_m .

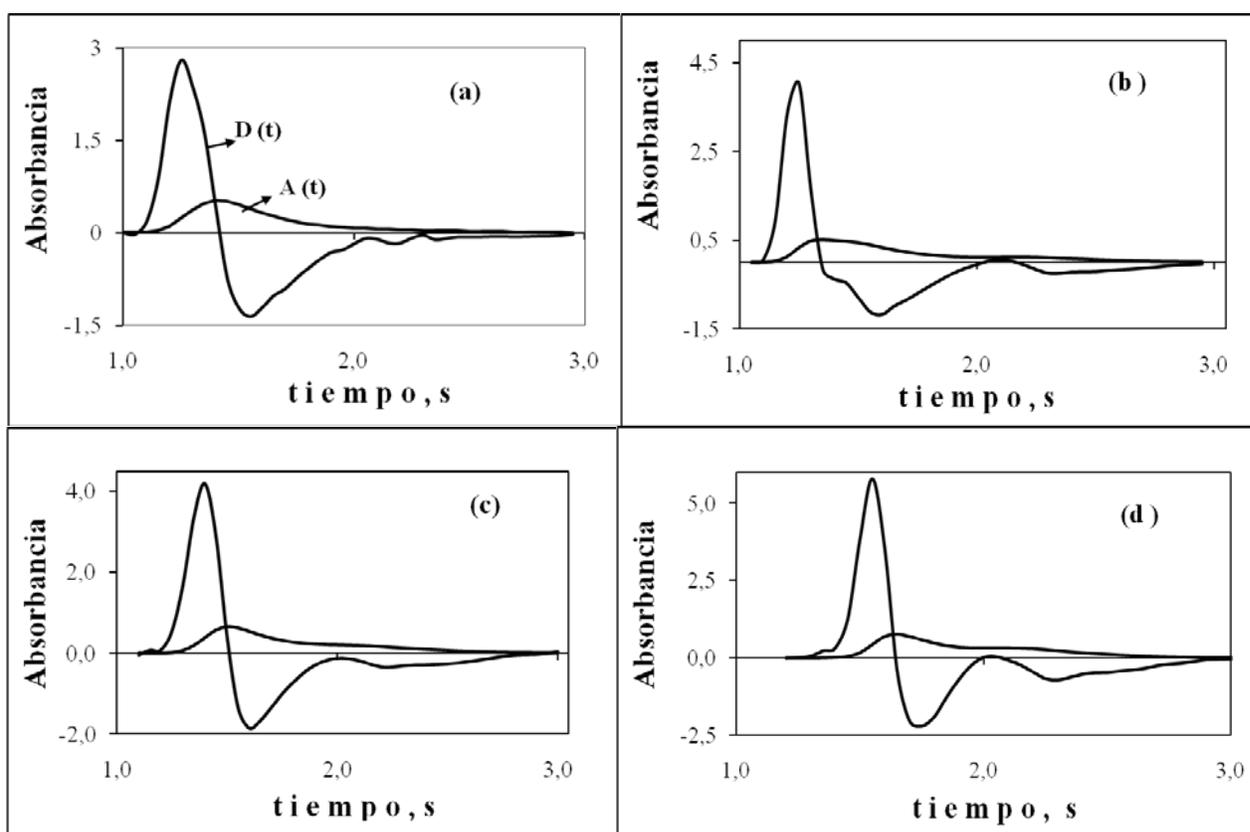


Figura 2 Perfiles de absorbancia $A(t)$ y sus derivadas $D(t)$ obtenidas en la atomización de 0,9 ng de Pb a diferentes masas de Cd: (a) 0, (b) 14 ng, (c) 0,45 y (d) 3,6 μg .

Además, para masas de Cu entre 0,23 y 2,7 μg los perfiles de absorbancia (Fig. 3(B)), muestran un aumento en el ancho a la mitad del perfil y en el tiempo de aparición del vapor atómico. Observándose que para masas de Cu mayores de 1,35 μg la señal del precursor detectado en la

región de alta temperatura, aumenta y pasa a determinar el tiempo y por ende la temperatura de absorbancia máxima, lo que explica el aumento significativo de la misma.

También se observa (Fig. 3) que pequeñas variaciones de la masa de Cu afectan significativamente las características

analíticas de los perfiles de absorbancia evidenciándose, que las relaciones de masa Cu/Pb controlan los procesos de atomización de Pb.

Por otra parte, las derivadas mostradas en la Fig. 4 en presencia de masas de Cu del orden de los microgramos, muestran dos máximos claramente resueltos temporalmente, cuya amplitud aumenta al aumentar la masa de Cu. Esto se correlaciona con las observaciones descritas de los perfiles de absorbancia e indican la presencia de múltiples precursores del vapor atómico de Pb, que controlan su atomización en presencia de Cu¹² y que aumentan la complejidad de la cinética.

En este estudio se obtiene una temperatura de aparición de 1.022 K (± 5 %) y una temperatura de absorbancia máxima de 1.134 K (± 5 %), para masas de Cu entre 0,015 ng y 1,35 μg , en tanto que para masas de Cu mayores de 1,8 μg , se detecta una inversión de los pulsos y se obtiene un aumento significativo de la temperatura T_m , con un valor promedio de 1.407 K (± 1 %).

Efecto de Cd y Cu en las características cinéticas de Pb

Utilizando las gráficas de Arrhenius se calculan las energías de atomización y se obtiene que la energía en la región de baja temperatura ($E_a^{(1)}$) presenta un valor promedio de 578 (± 14 %) kJ/mol. La magnitud de esta energía sugiere interacciones entre Pb y Cd. Mientras que la energía en la región de alta temperatura ($E_a^{(2)}$) tiene un valor promedio de 77 (± 8 %) kJ/mol entre 0,027 ng y 0,045 μg de Cd y de 56 (± 16 %) kJ/mol entre 0,225 y 3,6 μg que pueden correlacionarse con la desorción de átomos de Pb desde la superficie de grafito^{16,17}.

A través de estudios adicionales, en el intervalo de temperatura comprendido entre 736 (± 6 %) y 871 K (± 4 %) correspondiente a las temperaturas de aparición y de máxima absorbancia, respectivamente se debe vaporizar la mayor cantidad de Cd en presencia de Pb. Esto sugiere que de no darse la formación de especies intermetálicas de mayor estabilidad térmica entre Pb y Cd; en el momento que comienza la vaporización de Pb prácticamente se ha completado la vaporización de Cd, ya que según los resultados de la sección 3.2.1, la mayor cantidad de Pb se vaporizaría entre 969 (± 2 %) y 1.081 (± 1 %) K, en presencia de masas de Cd del orden de los nanogramos (<0,014 μg) y entre 1.063 (± 3 %) y 1.182 (± 3 %) en presencia de masas de Cd del orden de los microgramos (>0,014 μg). Por lo tanto, la probabilidad de interacción Pb-Cd en fase gaseosa es mínima y esto conlleva a señalar que Cd favorece un aumento de las interacciones Pb-Pb, lo que explicaría el aumento de la energía en la región de baja temperatura.

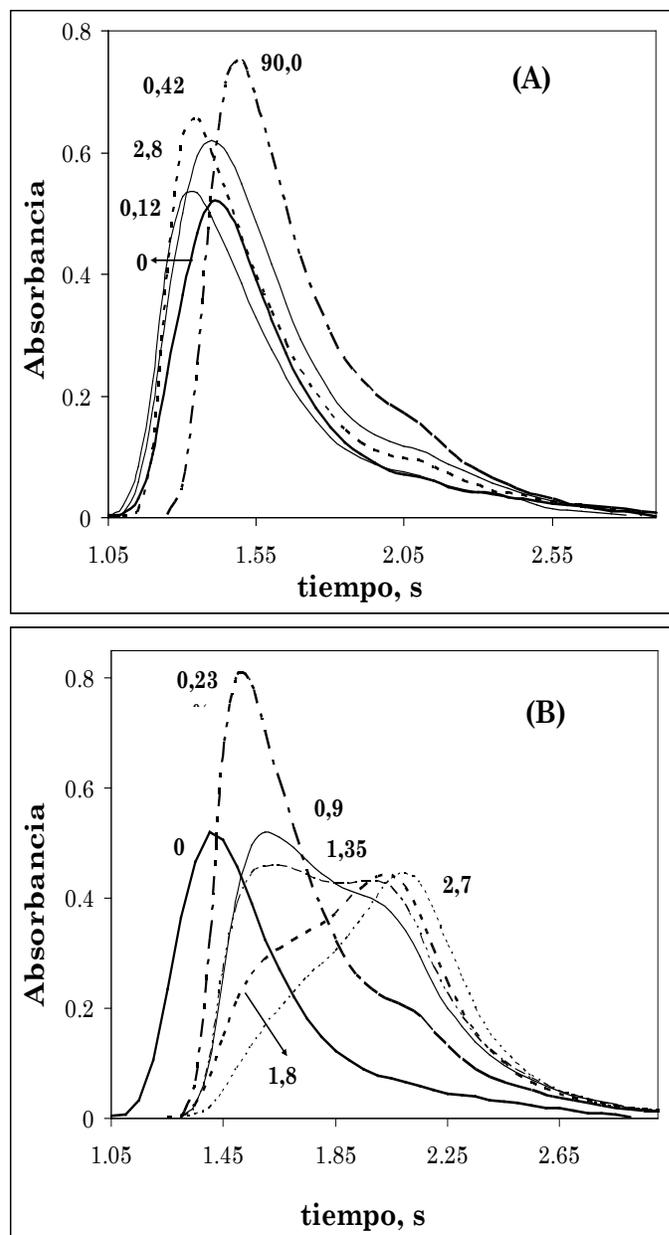


Figura 3 Efecto de la masa de Cu en los perfiles de absorbancia de Pb (0,9 ng). Masas de Cu del orden de: en nanogramos (A), en microgramos (B). Valor (0) indica en ausencia de Cu.

Además, el diagrama de fase del sistema Pb-Cd indica que estos elementos forman una solución sólida entre 600 y 594 K, correspondientes a las temperaturas de fusión de Pb y Cd, respectivamente¹⁸. Los resultados obtenidos muestran que el proceso de vaporización de Pb ocurre a una temperatura mayor. Por ello, los efectos interelementos detectados no se pueden atribuir a la formación de una solución sólida como el paso determinante en la atomización de Pb en presencia de Cd.

En cuanto a los efectos de Cu en las características cinética de Pb, se observa que la energía ($E_a^{(1)}$) tiende a aumentar

levemente (de 541 a 683 kJ/mol) proporcional con la masa de Cu en el rango de 0,015 a 1,17 ng, mientras que para masas de Cu > 1,17 ng esta energía tiene un valor de 535 kJ/mol ($\pm 14\%$). En general, la magnitud de estas energías sugieren fuertes interacciones Pb-Cu y debido a la mayor masa presente de Cu y la dependencia de la E_a con la masa de Cu es posible la formación de especies clusters de Pb¹⁹. Adicionalmente, la energía ($E_a^{(2)}$) tiene un valor promedio de 82 kJ/mol ($\pm 14\%$) que se puede atribuir a la desorción de átomos de Pb desde la superficie de grafito¹⁶.

A partir de los resultados presentados en la sección 3.2.2 se observa que en presencia de masas de Cu menores de 1,8 μg la mayor cantidad de Pb se vaporiza entre 1.022 y 1.134 K, mientras que para masas mayores de 1,8 μg la vaporización de Pb ocurre entre 1.022 y 1.407 K. Esto

permite sugerir la posibilidad de formación de una solución sólida entre Pb y Cu ya que el diagrama de fase del sistema Pb-Cu muestra que esta se forma entre 600 y 1.356 K, correspondientes a las temperaturas de fusión de Pb y Cu, respectivamente¹⁸.

Por otra parte, se tiene que las relaciones $T_a/E_a^{(1)}$ en presencia de Cd y Cu están entre 1,5 y 2,5 $\text{K}^*\text{mol}/\text{kJ}$. Estos son menores al reportado por L'vov (3,6 $\text{K}^*\text{mol}/\text{kJ}$) para explicar el mecanismo de retención de un analito en un modificador químico, como un proceso de quimisorción disociativa^{6,7}. En consecuencia dada la magnitud de las energías obtenidas los procesos que determinan la atomización de Pb en presencia de Cd y Cu pueden correlacionarse con procesos de tipo químico.

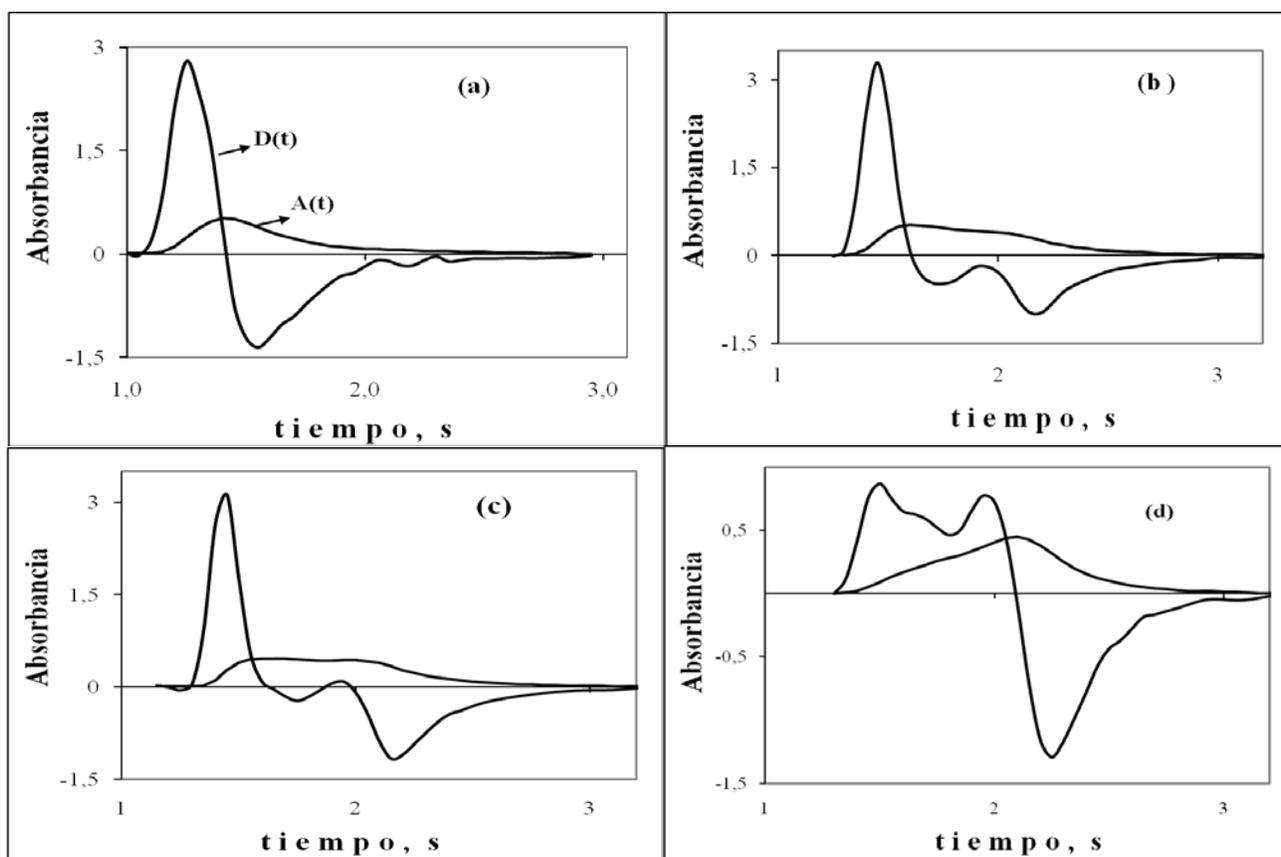


Figura 4 Perfiles de absorbancia $A(t)$ y sus derivadas $D(t)$ obtenidas en la atomización de 0,9 ng de Pb a diferentes masas de Cu: (a) 0, (b) 0,9 (c) 1,35 y (d) 2,7 μg .

Atomización de Pb en presencia de una matriz metálica y posibles modificadores

En general, en la literatura²⁰ se ha reportado que para la determinación de Pb por espectroscopia de absorción atómica uno de los inconvenientes comúnmente detectados, radica en las características del analito como es

su alta volatilidad y la dependencia del comportamiento termoquímico del analito con los componentes de la matriz de la muestra. Por ello, para su determinación se requiere la presencia de modificadores químicos como paladio, magnesio, tungsteno, entre otros ó sus mezclas²⁰ que aporten estabilidad térmica y permitan una determinación

cuantitativa con mínimas pérdidas. Por otra parte, el modificador se emplea en proporciones de masa mayoritarias con respecto a la masa de analito. En estas condiciones químicas, el modificador tiende a ejercer un mayor efecto en comparación con los componentes de la matriz de la muestra, minimizándose el efecto de la matriz.

En presencia de Cd, a niveles de nanogramos y microgramos se detecta un aumento de la eficiencia de atomización y de la estabilidad térmica de Pb, por lo cual podría emplearse como un posible modificador químico en la atomización de Pb. Un comportamiento similar se observa en presencia de Cu.

Conclusiones

Las energías de atomización indican que ocurren efectos interelementos que están controlados a través de procesos de tipo químico que determinan la atomización de Pb en presencia de Cd y Cu. Probablemente, ocurre un aumento de las interacciones Pb-Pb en presencia de Cd, mientras que se favorece la formación de especies tipo clusters de Pb ó formación de solución sólida en presencia de Cu.

La atomización de Pb en presencia de Cd y Cu del orden de los microgramos, favorecen un aumento de la eficiencia de atomización y de la estabilidad térmica, haciéndolos útiles como posibles modificadores de matriz en la determinación de Pb.

Referencias

1. S Chen, C Chang, C Li, S Jane. Binary modifiers for the determination of zinc in pure copper and nickel-based alloy by longitudinal Zeeman electrothermal atomic absorption spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, **550**, 156-163 (2005).
2. W Wendll, G Müller-Vogt. Chemical reactions of lead in graphite furnace atomic absorption spectrometry. **J. Anal. Atom. Spectrom.**, **3**, 63-66 (1988).
3. X Weikang. Effects of Pd and Mg nitrate on the atomization of Ge in graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochim. Acta**, **47B(4)**, 545-551 (1992).
4. A Volynsky, V Krivan, S 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**, 1253-1261 (1996).
5. H Qiao, K Jackson. Mechanism of modification by palladium in graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochim. Acta**, **46B**, 1841-1859 (1991).
6. B L'vov. Mechanism of action of a palladium modifier". **Spectrochim. Acta**, **55(B)**, 1659-1668 (2000).
7. B L'vov. A physical approach to the interpretation of the mechanism and kinetics of analyte release in electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochim. Acta Rev.**, **56B**, 1503-1521 (2001).
8. M Sánchez, D Rojas. Atomización electrotérmica de plomo en presencia de paladio y la mezcla paladio + magnesio. Efecto de la velocidad de calentamiento. **Ciencia**, **14(2)**, 218-232 (2006).
9. D Rodríguez, M Sánchez, D Rojas. Efectos interelementos en la atomización electrotérmica de Ag y Pb. **Av. Quim.**, **3(3)**, 79-85 (2008).
10. K Yasuda, Y Hirano, T Kamino, K Hirokawa. Relationship between the formation of intermetallic compounds by matrix modifiers and atomization in graphite furnace-atomic absorption spectrometry, and an observation of the vaporization of intermetallic compounds by means of electron microscopy. **Anal. Sci.**, **10**, 623-631 (1994).
11. D Rojas, 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**, 387-397 (1992).
12. D Rojas, W Olivares. Electrothermal atomization of silver in graphite furnaces Part 1. A two-precursor mechanism. **Spectrochim. Acta**, **50B**, 1011-1030 (1995).
13. M Ball, A Norbury. Physical data for inorganic chemists, Longman, London, pp.108 (1974).
14. M Suzuki, K Ohta, T Yamakita, T Katsuno. Electrothermal atomization with a metal micro-tube in atomic absorption spectrometry. **Spectrochim. Acta**, **36B**, 679-686 (1981).
15. R Sturgeon, C Chakrabarti, C Langford. Studies on the mechanism of atom formation in graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Anal. Chem.**, **48(12)**, 1792-1807 (1976).
16. S Lynch, R Sturgeon, V Luong, D. Littlejohn. Comparison of the energetics of desorption of solution and vapor phase deposited analytes in graphite furnace atomic absorption spectrometry. **J. Anal. Atom. Spectrom.**, **5**, 311-319 (1990).
17. Y Liang, Z Ni, X Yan. Determination of kinetic parameters for atom formation at constant temperature in graphite furnace atomic absorption spectroscopy. **Spectrochim. Acta**, **50B**, 725-737 (1995).
18. R Mehl, M Bever. Metallurgy and metallurgical engineering Series Hansen M., Anderko K. Constitution of binary alloys Second Ed., McGraw-Hill Book Company, New York, pp.432,610 1958.
19. E. Bernstein. Studies in physical and theoretical chemistry 68. Atomic and molecular clusters. Elsevier Amsterdam, pp.221, (1990).
20. D Tsalev, V Slaveykova, P Mandjukov. Chemical modification in graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochim. Acta Rev.**, **13R**, 225-274 (1990).