



Interferencia espectral generada por el modificador de fosfato en la determinación de Talio mediante EAA AE empleando corrector de fondo basado en el efecto Zeeman

Ygmar Jimenez^{1*} y María A. Alvarez²

- 1) Dpto. de Química, Facultad de Ciencias y Tecnología, Universidad de Carabobo. Valencia 2001, Venezuela.
- 2) Centro de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, A.P. 47102, Caracas 1041-A, Venezuela.

(*) yjimenez@uc.edu.ve

Recibido: 09/09/2011

Revisado: 25/01/2012

Aceptado: 01/02/2012

Resumen:

En este trabajo se estudió el efecto de la interferencia espectral producida por el modificador $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ sobre el Tl, Pb y Cd cuando se emplea en presencia de un campo magnético. Se encontró que este modificador produce una interferencia espectral sobre el Tl a 276.8 nm, debido al desdoblamiento de la molécula de PO que produce el campo magnético aplicado por el sistema de corrección de fondo, que afecta negativamente su masa característica y límite de detección. El $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ aumenta esta interferencia con el Tl, pero mejora su límite de detección. El empleo de atomizadores EC-THGA disminuye la interferencia del fosfato sobre los tres analitos.

Palabras claves: EAA AE; correctores de fondo basados en el efecto Zeeman; interferencias espectrales; talio; fosfato.

Abstract

In this work was studied the effect of the spectral interference produced by modifier $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ on Tl, Pb and Cd when it is used in the presence of a magnetic field. It was found that this modifier produces a spectral interference on the Tl to 276,8 nm, due to the splitting of the PO molecule that produces the magnetic field applied by the background correction system, which adversely affects its mass characteristic and limit of detection. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ increases this interference with the Tl, but it improves its limit of detection. The use of EC-THGA atomizer reduces the interference of phosphate on the three analytes.

Keywords: ET AAS; Zeeman background correction; spectral interferences; thallium; phosphate.

Introducción

Cuando se emplean sistemas de corrección basados en el efecto Zeeman y el campo magnético se aplica sobre la fuente de atomización (sistema inverso), pueden producirse interferencias espectrales por el solapamiento entre las líneas de los diferentes elementos o moléculas, que se encuentran en el atomizador, debido al desdoblamiento simultáneo que sufren en presencia del campo magnético. Una de las interferencias espectrales por bandas moleculares más importante es la producida por el desdoblamiento de la banda molecular de PO, la cual conduce a errores por sobre-corrección de la señal atómica de ciertas líneas analíticas¹⁻⁵. La molécula de PO se produce en el atomizador a partir del fosfato de amonio, modificador ampliamente empleado, de ahí la importancia del estudio de esta interferencia espectral³. Para esta

molécula se han reportado dos fuertes bandas, que corresponden a los sistemas β y γ , y que aparecen en los rangos 358,7-319,8 nm y 275,0-228,0 nm respectivamente⁶. Ohlsson y Frech³ trabajaron con un espectrómetro de alta resolución y mostraron que solo ciertas bandas de PO son modificadas por el campo magnético, produciendo la sobre-corrección de líneas analíticas 326,1nm del Cd, 247,6 nm del Pd, 246,3 nm del Fe, y 328 nm de la Ag.

Esta interferencia parece ser independiente de la forma de aplicación del campo magnético, ya que se ha demostrado el desdoblamiento de la banda de PO y su efecto sobre la línea 326,1 nm de Cd al aplicar el campo transversalmente⁵, en la línea 228,8 nm del Cd al aplicarlo longitudinalmente¹ y también se ha observado en las líneas 253,7 nm de Hg, 247,6 nm de Pd, 246,3 nm de Fe y 328,1nm de Ag al aplicar el campo transversalmente³.

Se ha reportado que el desdoblamiento del PO interfiere la determinación del Pb y que la interferencia es mayor a longitudes de onda menores, aumentando cuando la aplicación del campo magnético es longitudinal, en comparación a la transversal². Esta interferencia parece ser más notoria a medida que aumenta la concentración de los metales alcalinos presentes en la muestra (Na, Ca y Mg) y pudo ser disminuida pasando un miniflujo de argón durante la atomización². Otra manera de reducir este tipo de interferencia sobre el Pb es empleando tubos calentados transversalmente *end capped* (EC-THGA)⁴, los cuales tienen el mismo diseño, pero poseen de manera adicional, sendos discos de carbón en los extremos del tubo que reducen la abertura de 5,8 mm a 3,2 mm.

También se ha observado que la mezcla típica de modificadores $Mg(NO_3)_2 + NH_4H_2PO_4$ afecta la línea de 228,8 nm de Cd, la cual sufre una sobre-corrección de la señal atómica en presencia de la mezcla¹. Esta sobre-corrección parece disminuir al aumentar la concentración de magnesio con respecto a la de fosfato de amonio. Efectos similares fueron observados para el Pb a 283,3 nm y para el Ni a 332,0 nm aplicando el campo magnético de manera longitudinal (Perkin Elmer 4100 ZL). Estos resultados son de suma importancia, pues tanto el $NH_4H_2PO_4$ como el $Mg(NO_3)_2$ son recomendados por muchos autores como modificadores de matriz para una amplia gama de metales, entre ellos el Cd y el Pb⁷⁻¹⁵. Nomura y col.¹⁶ reportan una fuerte interferencia del fosfato sobre la señal del Se, empleando W + Rh como modificador permanente.

La información descrita anteriormente estimuló el interés hacia el estudio de una posible interferencia espectral producida por el modificador de fosfato sobre el Tl, ya que surge como interrogante si el desdoblamiento de la banda de PO, producida cuando se emplea el modificador de fosfato en presencia de un campo magnético, también ocurre a la longitud de onda del Tl (276,8 nm), que se encuentra entre las del Cd (228,8 nm) y la del Pb (283,3 nm), y, cuál es su efecto sobre las figuras de mérito de los analitos interferidos, ya que en los diversos trabajos dedicados al estudio de esta interferencia no ha sido evaluado, por lo que este modificador sigue recomendándose para la determinación de algunos de los elementos que interfiere, como el Cd y el Pb. Así, el objetivo del presente trabajo fue estudiar la posible presencia de la interferencia espectral producida por el modificador químico de fosfato sobre el Tl, cuando se emplea en presencia de un campo magnético y determinar el efecto de dicha interferencia espectral sobre las figuras de mérito del Cd, Pb y Tl cuando se emplean atomizadores calentados transversalmente (THGA), evaluando además,

la eficiencia de los atomizadores EC-THGA para corregir y/o compensar el efecto de dicha interferencia.

Parte experimental

Equipos: el instrumento empleado fue un Espectrómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer, modelo SIMAA 6000, provisto con un horno de grafito calentado transversalmente, un corrector de fondo basado en el efecto Zeeman longitudinal y un automuestreador modelo AS-72. El equipo fue operado en modo unielemental y multielemental, empleando lámparas de descarga sin electrodo (EDL System 2) para el Tl (276,8 nm, 340 mA) y para el Cd (228,8 nm, 220 mA) y una lámpara de cátodo hueco (HCL) para el Pb (283,3 nm, 10 mA). Se emplearon atomizadores de grafito THGA y EC-THGA.

Reactivos: las soluciones de analitos y modificador empleadas se prepararon a partir de una solución estándar multielemental PE Pure Atomic Spectroscopy Standard 100 µg/mL de Tl, 50 µg/mL de Cd y Pb; PE Atomic Modifier Solution 10% de $NH_4H_2PO_4$ y Merck Matrix Modifier 10,0 g/L de $Mg(NO_3)_2$. Los blancos y las soluciones fueron preparados empleando agua destilada y desionizada Milli-Q y llevadas a 1% de HNO_3 con ácido nítrico (J.T. Baker, grado metal traza, "intra-analyzed").

Procedimiento: se estudió la presencia de la interferencia espectral en la línea atómica de Tl producida por el modificador de fosfato, obteniendo y evaluando los perfiles de absorbancia atómica y del fondo, obtenidos en atomizadores THGA a 1600 °C, empleando soluciones acuosas, conteniendo: a) 100 pg de Tl; b) 100 pg de Tl y 50 µg del modificador químico de fosfato; y c) 50, 100, 200 y 400 µg del modificador de fosfato, sin analito. Se exploraron los cambios en los perfiles de atomización obtenidos para 200 µg de Tl al emplear como modificadores 50 µg del modificador de fosfato y la mezcla de 50 µg del modificador de fosfato y 5 µg de $Mg(NO_3)_2$, así como variando la temperatura de atomización entre 1400-1900 °C. Para efectos de comparación, se realizó un estudio similar para los elementos Cd y Pb, para los cuales ya ha sido reportada la interferencia espectral por el modificador de fosfato.

Para determinar el efecto sobre las figuras de mérito de Tl, Pb y Cd, de la interferencia espectral del fosfato, éstas se determinaron en soluciones acuosas de los tres elementos empleando 50 µg de fosfato (cantidad empleada usualmente como modificador), así como agregando 5µg de $Mg(NO_3)_2$ al modificador de fosfato. Este estudio se realizó empleando atomizadores THGA y EC-THGA a una temperatura de atomización de 1600 °C. Para descartar la presencia de cualquier otra posible interferencia, el estudio se realizó, para cada elemento, bajo el modo

unielemental del espectrómetro. Todas las soluciones se prepararon al 0,1% de HNO₃ y en todos los casos se

empleó un programa rápido de calentamiento que no contempla la etapa de calcinado, mostrado en la Tabla 1.

Tabla 1: Programa de calentamiento para el estudio de las interferencias espectrales.

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo de permanencia (s)
Secado 1	110	3	25
Secado 2	130	15	30
Enfriamiento	30	3	2
Atomización	Variable	0	6
Limpieza	2400	1	3

Discusión de resultados

En la figura 1 se muestran los perfiles de las señales de absorbancia atómica y fondo obtenidos, en la línea atómica de Tl, para: a) 100 pg de Tl; b) 100 pg de Tl y 50 µg del modificador químico de fosfato; y c) 50 µg del modificador de fosfato sin analito. En esta figura puede observarse claramente, que al agregar el modificador de fosfato a la solución de Tl aparece una importante señal de fondo que presenta dos lomos, y que la señal atómica del analito se deprime intensamente en el centro de su perfil de absorbancia, por debajo de la cola del primer y segundo

lomo del fondo. Cuando se atomiza el modificador solo, el perfil de la señal atómica presenta una porción negativa del área, lo cual representa una señal típica de sobre-corrección. Los perfiles de absorbancia atómica y de fondo, obtenidos a la longitud de onda del Tl, para soluciones acuosas sin analito conteniendo entre 100 µg y 400 µg mostraron, en todos los casos, una señal de absorbancia integrada negativa que aumenta con la masa de modificador de fosfato, tal como se muestra en la figura 2.

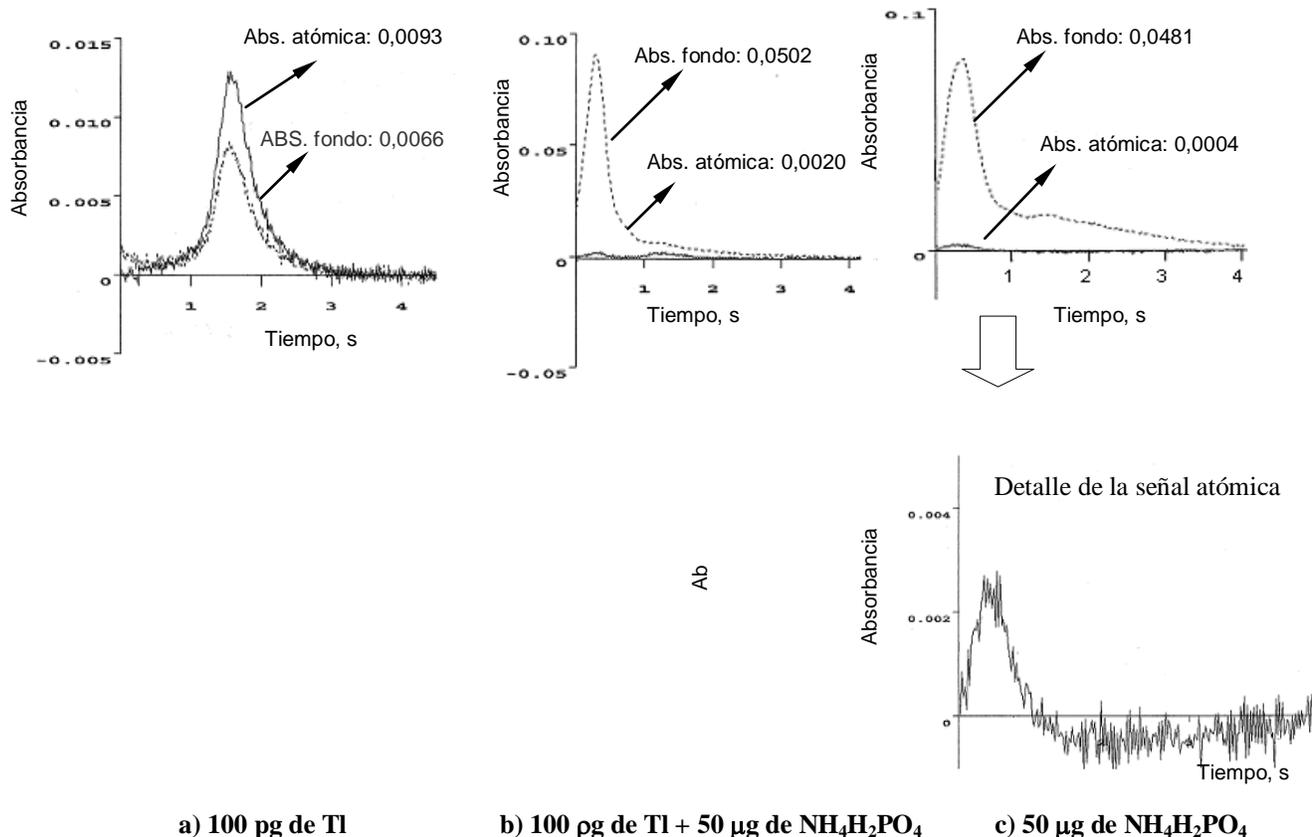


Fig. 1: Perfiles de las señales atómicas y fondo obtenidas en la línea del Tl, 276,8 nm. T. atomización: 1600 °C.

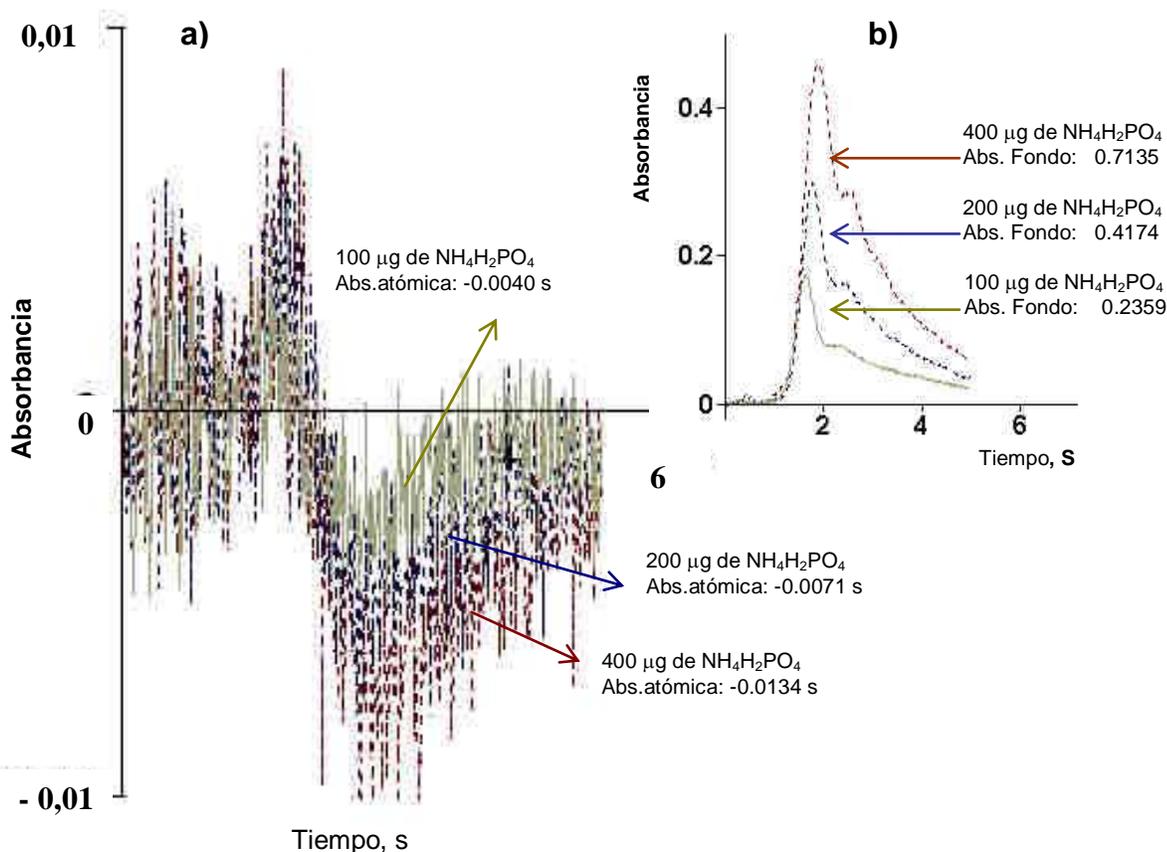


Fig. 2: a) Perfiles de las señales atómicas y b) señales de fondo, obtenidos en la línea del Tl, 276,8 nm, para diferentes masas de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. T. atomización: 1600 °C.

La señal integrada del fondo producida por el modificador de fosfato es baja, comparada a los niveles que un sistema de corrección basado en el efecto Zeeman puede corregir, por lo que una señal atómica negativa para la solución de modificador, en ausencia de analito, indica que el fondo absorbe más en presencia del campo magnético que en ausencia del mismo. Esto solo puede producirse si hay una modificación espectral de la señal del fondo en presencia del campo magnético. Por ello, probablemente la sobre-corrección observada en la señal atómica del Tl en presencia del modificador de fosfato es de tipo espectral y es producida por el efecto del campo magnético sobre la banda de alguna especie producida por el modificador de fosfato. Esta interferencia, que no ha sido reportada hasta la fecha para el Tl, pudiera atribuirse al desdoblamiento que sufre la banda de la especie molecular PO en el campo magnético, tal como se ha reportado que ocurre para los elementos Cd y Pb¹⁻³.

La variación de la temperatura de atomización no puede modificar el desdoblamiento de una banda molecular por el campo magnético, aunque puede modificar la

estabilidad térmica de su especie, y con ello, su magnitud y tiempo de aparición. En condiciones de temperatura tales, que el fondo se elimine, su desdoblamiento bajo el campo magnético no será apreciable.

Para una solución que contiene solo 200 μg de modificador de fosfato, se observa en la figura 3, que en la línea atómica del Tl, la señal atómica integrada, ubicada en la misma posición donde se observó la depresión de la señal atómica del analito, es siempre negativa y aumenta con la temperatura de atomización. Esto confirma el origen espectral de la interferencia y además, indica que el aumento de la temperatura modifica la generación de la especie molecular interferente, produciendo cambios en la magnitud y forma del perfil del fondo y de la señal sobre corregida. El aumento de la temperatura de atomización permite disminuir la sobre-corrección de la señal, pero no puede eliminarla dentro del rango de temperaturas considerado. Un aumento de la temperatura de atomización es inapropiado, ya que a temperaturas mayores no puede determinarse el elemento.

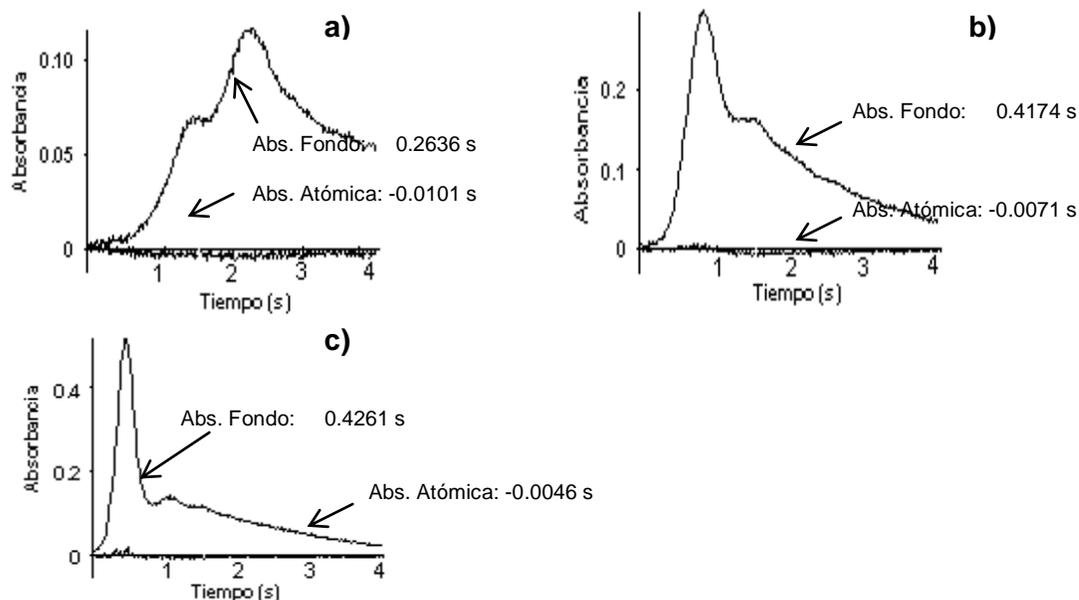


Fig. 3: Perfiles de atomización y fondo obtenidos en la línea del Tl, 276.8 nm, para 200 μg de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a diferentes temperaturas de atomización: a) 1400 °C; b) 1600 °C; y c) 1900 °C

En las experiencias similares realizadas para el Pb y el Cd (figuras 4 y 5), para quienes ha sido reportada la sobre-corrección por el modificador de fosfato, se observa también la señal atómica sobre corregida en presencia del mencionado modificador. La magnitud del fondo y de la sobre-corrección son mayores en el caso del Cd y menores para el Pb. Al aumentar la temperatura de atomización, el fondo aumenta para ambos analitos, pero la sobre-corrección de la señal atómica aumenta para el Cd y disminuye para el Pb. Es importante destacar que a 1400 °C la señal más sobre corregida es la del Tl y la menor es la

del Pb, y a 1600 °C la sobre-corrección es comparable para los tres elementos. Las diferencias observadas para los tres elementos se deben al efecto de la temperatura de atomización sobre el tiempo de aparición, magnitud y forma del fondo en cada línea espectral de los analitos. El efecto de la masa de fosfato sobre la señal atómica del Tl, parece ser diferente que sobre la del Cd y el Pb, tal como se aprecia en la figura 6, donde se presenta, para cada analito, la absorbancia integrada relativa obtenida en función de la masa de fosfato empleado.

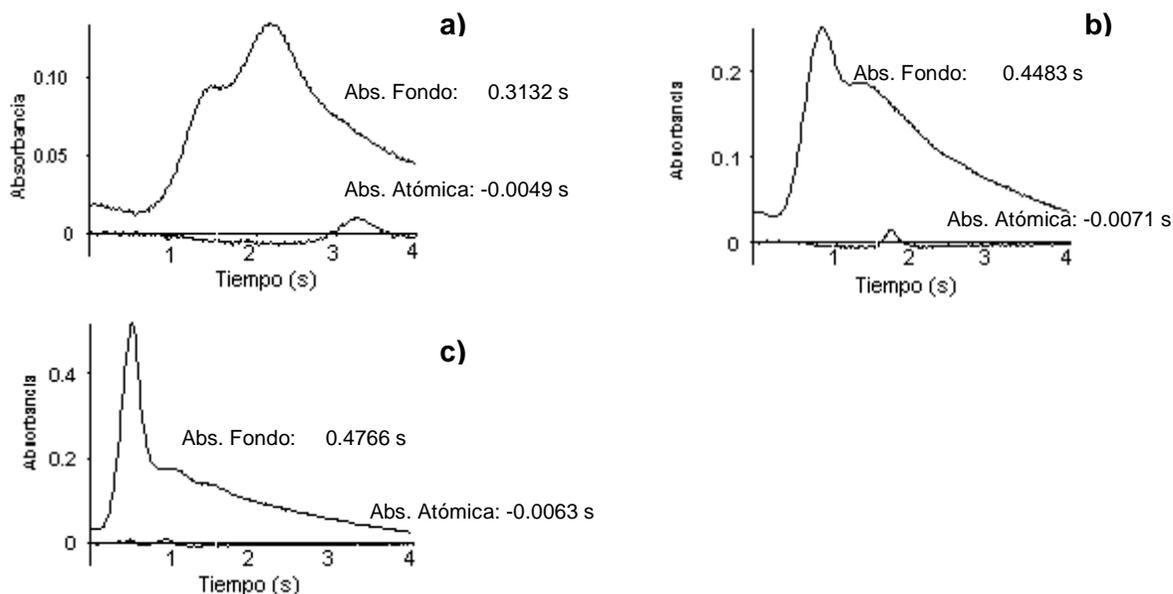


Fig. 4: Perfiles de atomización y fondo obtenidos en la línea del Cd, 228,8 nm, para 200 μg de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a diferentes temperaturas de atomización: a) 1400 °C, b) 1600 °C y c) 1900 °C

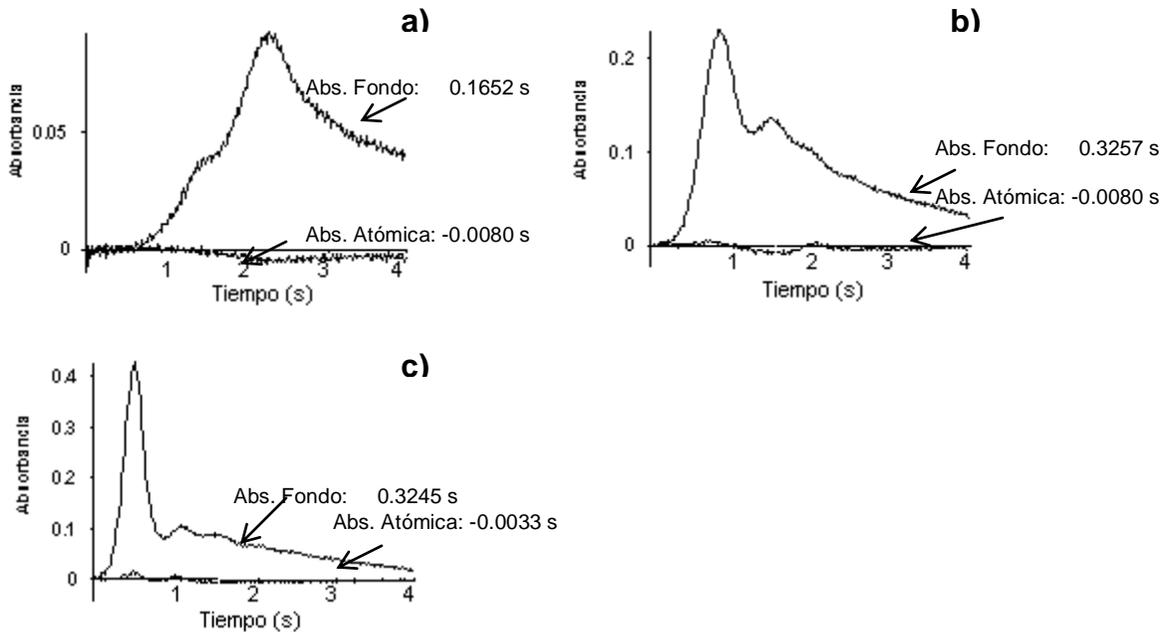


Fig. 5: Perfiles de atomización y fondo obtenidos en la línea del Pb, 283,3 nm, para 200 μg de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a diferentes temperaturas de atomización: a) 1400 $^\circ\text{C}$; b) 1600 $^\circ\text{C}$; y c) 1900 $^\circ\text{C}$

La señal relativa (A_R) es la señal atómica integrada obtenida en cada caso, A_i , normalizada por la obtenida en ausencia de modificador, A_o , ($A_R = A_i \cdot 100 / A_o$). En esta figura se observa que la señal relativa para el Cd y el Pb no cambian de manera apreciable, y las variaciones observadas pueden estar asociadas a cambios en los procesos de difusión del analito, que pueden ser alterados por la cantidad de especies dentro del atomizador en cada caso. El escaso efecto de la interferencia del fosfato sobre la señal del Cd y Pb, explica el porqué el modificador de fosfato sigue empleándose para estos elementos. Sin embargo, la señal del Tl es afectada notablemente con la cantidad de fosfato, observándose una disminución del 50% con 10 μg de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ y 70% con 50 μg $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

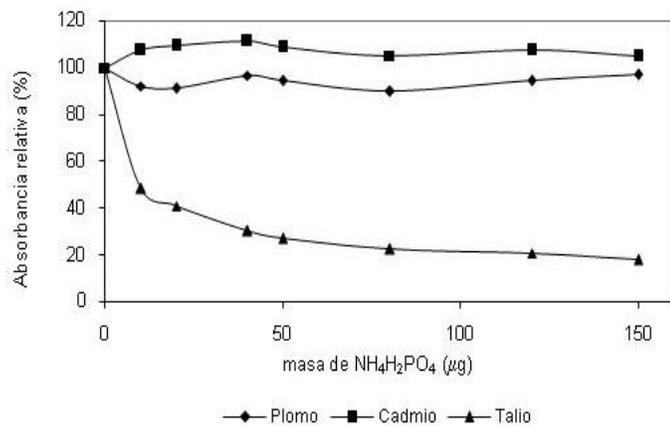


Fig. 6: Efecto de la masa del modificador $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ sobre la señal atómica de 125 pg de Cd, 250 pg de Pb y 250 pg de Tl, empleando tubos THGA. T. atomización: 1600 $^\circ\text{C}$

Las diferencias en el efecto de la sobre-corrección producida por el fosfato sobre la señal de los tres analitos, es resultado de una combinación de factores tales como, la magnitud del fondo presente en cada línea analítica a una temperatura dada, la posición relativa de ambos perfiles determinada por el tiempo de aparición del fondo y de cada analito y las diferencias en la estabilización térmica que produce el modificador sobre cada analito.

En el caso del Tl, el modificador de fosfato no parece estabilizar al analito (figura 1), por lo que la superposición temporal de las señales del analito y el fondo es importante. Para los elementos Cd y Pb, figura 7, el modificador de fosfato estabiliza térmicamente a los analitos y contribuye a separar los perfiles del fondo y del analito, por lo que el solapamiento entre ambas señales disminuye y, por ende, la sobre-corrección es relativamente menos importante.

El agregado de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ al modificador de fosfato, puede modificar la forma del perfil de absorción del fondo y su posición en relación a las señales atómicas de los analitos. En la Figura 8 puede observarse que para el Tl, el agregado de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ayuda al fosfato a estabilizar al analito provocando que su perfil de atomización se desplace a mayores tiempos de aparición, sin embargo también desplaza la señal de fondo y se solapan mucho más la señal del analito y la del fondo, por lo que, aunque la señal de fondo disminuye, la señal analítica disminuye notablemente. En el caso del Pb, el $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ disminuye la señal del fondo y ayuda al fosfato a

estabilizar al plomo, disminuyendo el solapamiento entre los perfiles del fondo y aumentando la señal atómica, y para el cadmio disminuye la señal de fondo y el analito se

estabiliza, sin embargo no cambia significativamente la absorbancia de la señal atómica del Cd.

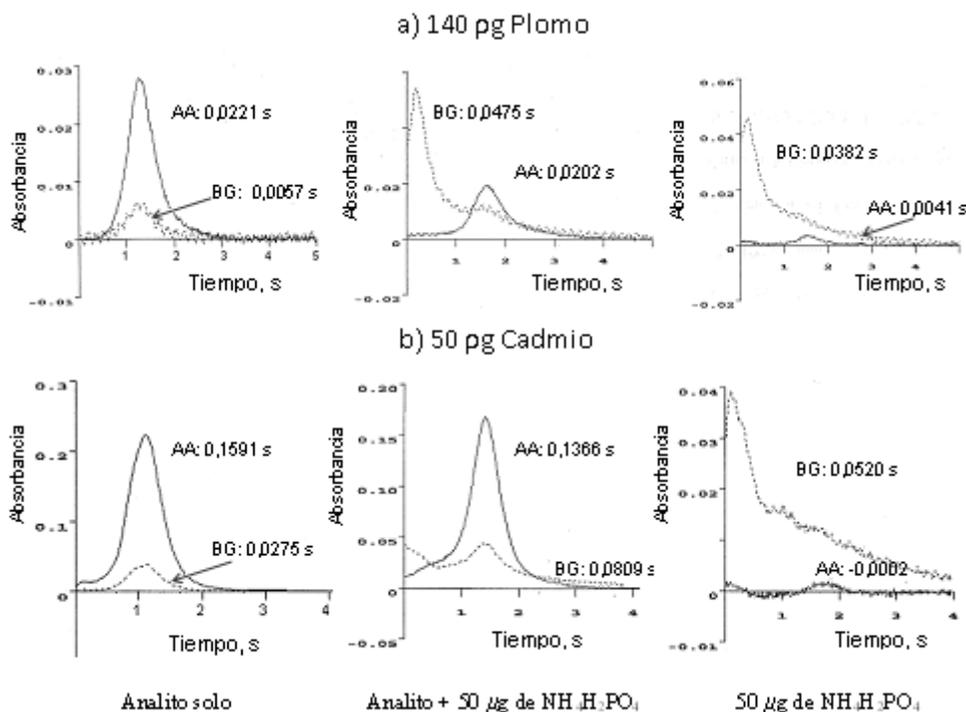


Fig. 7: Perfiles de las señales atómicas (AA) y fondo (BG) obtenidos en las líneas de: a) Plomo, 283,3 nm y b) Cadmio, 228,8 nm. T. atomización: 1600 °C

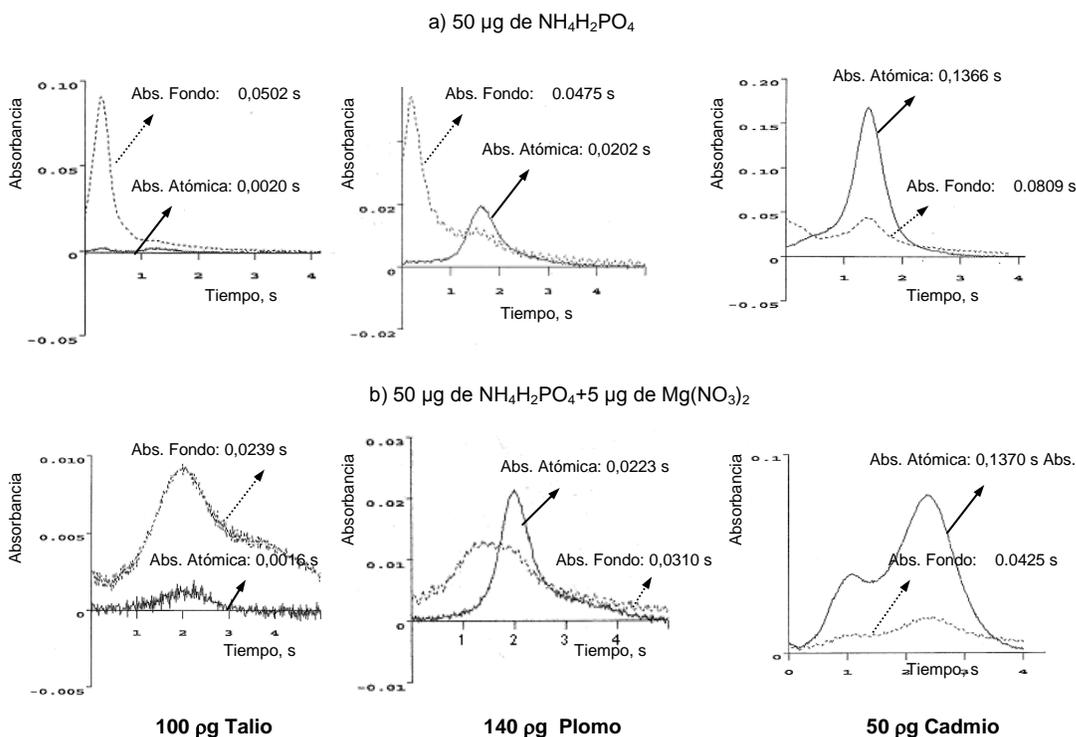


Fig. 8: Perfiles de la absorción atómica y de fondo obtenidos para Tl, Pb y Cd, en presencia de 50 μg de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ y 50 μg de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 5 μg de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. T. atomización: 1600 °C

El efecto de los modificadores $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ y la combinación $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ sobre las figuras de mérito, masa característica (m_o) y límite de detección ($L.D.$), de los elementos estudiados se presenta en la Tabla 2. La m_o es la masa de analito que proporciona 0,0044 unidades de absorbancia atómica integrada, y el $L.D.$ es la masa de analito que proporciona una señal equivalente a la absorbancia atómica integrada promedio de un blanco medido 10 veces más tres veces su desviación estándar.

El modificador de fosfato aumenta significativamente, con un 95% de confianza, la masa característica del Tl por un

factor de 3,7, mientras que la del Cd y la del Pb no son afectadas, y degrada significativamente los límites de detección por un factor de 1,8; 2,3 y 6,4 para el Cd, Pb y Tl, respectivamente. El agregado de 5 μg de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ al modificador de fosfato no altera significativamente las figuras de mérito del Cd, mejora significativamente los límites de detección del Tl y el Pb por un factor de 2,1 y 1,6, respectivamente y empobrece significativamente la masa característica del Tl por un factor de 1,4, y la del Pb por 1,1.

Tabla 2: Figuras de mérito para el Cd, Pb y Tl en presencia de los modificadores $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ y $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ obtenidas en atomizadores THGA ^a

Elemento	Figura de mérito	Sin modificador	50 μg $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	50 μg $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 5 μg de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
Cd	m_o , pg	$1,4 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$
	$L.D.$, pg	$0,26 \pm 0,05$	$0,46 \pm 0,05$	$0,40 \pm 0,05$
Pb	m_o , pg	36 ± 2	35 ± 1	38 ± 1
	$L.D.$, pg	11 ± 1	25 ± 1	16 ± 1
Tl	m_o , pg	$59,1 \pm 0,5$	218 ± 20	295 ± 10
	$L.D.$, pg	$7,4 \pm 0,5$	47 ± 9	22 ± 4

^a Los rangos de trabajo fueron: 5-70 μg para Cd, 20-100 μg para Pb y 25-100 μg para Tl. Los valores promedio y sus desviaciones estándar fueron obtenidos para tres réplicas. T. atomización: 1600 °C

El mejoramiento del $L.D.$ del Tl y el Pb en presencia $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ se debe a la disminución del fondo y de la dispersión de las señales, atribuido al efecto del modificador de magnesio sobre la generación de microgotas de menor tamaño y homogéneamente distribuidas dentro del atomizador¹⁷, por lo cual es empleado usualmente en combinación con el $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ en la determinación de Pb y Cd^{11,12}. En este caso, la desviación típica de la curva del talio en presencia del fosfato, disminuyó a la mitad al agregar el modificador de magnesio, 0,000932 y 0,000423 respectivamente. En el caso del Tl, el empobrecimiento de la masa característica en presencia de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ es una consecuencia de la mayor superposición de la señal atómica del Tl con la del fondo, que conduce a una disminución de la señal atómica, tal como se mostró anteriormente.

El empleo de atomizadores EC-THGA propicia, en comparación a los THGA, una disminución importante de las señales de fondo producidas por el modificador de fosfato, tal como puede observarse en la figura 9. Esto se debe al aumento de las pérdidas del fondo por difusión a través del orificio de inyección de estos atomizadores, que es mayor que en los THGA. De manera adicional, se

observó un aumento de la señal atómica, figura 10, que se atribuye al aumento del tiempo de residencia del analito en el atomizador y la menor pérdida por difusión, a través de los extremos de menor apertura de los atomizadores EC-THGA, tal como ha sido destacado por Frech y L'Vov B¹⁸.

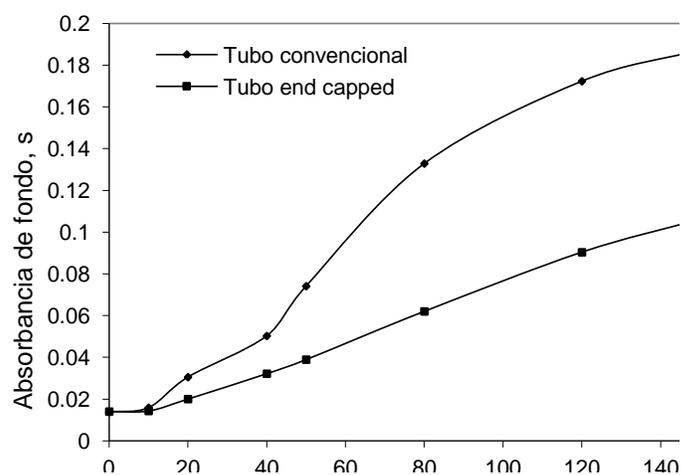


Fig. 9: Efecto de la masa del modificador $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ sobre la señal de fondo del Tl empleando atomizadores THGA y EC-THGA. T. atomización: 1600 °C

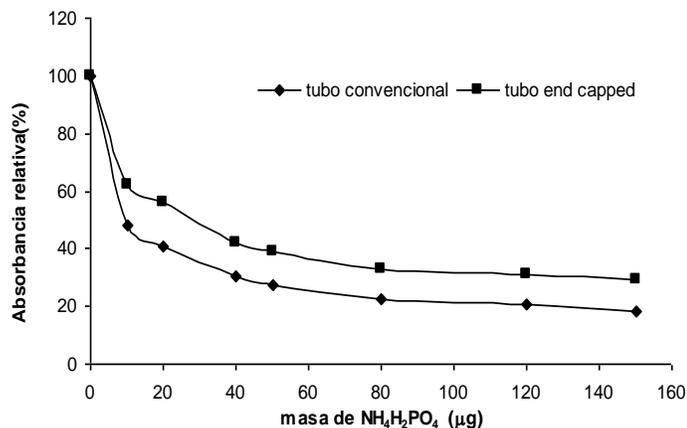


Figura 10: Efecto de la masa del modificador $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ sobre la señal atómica relativa de 250 pg de Tl, empleando atomizadores THGA y EC-THGA. T. atomización: 1600 °C

Hadgu y Frech¹⁹ también observaron una disminución de la señal de fondo y de la interferencia provocada por el Na_2SO_4 en la determinación de Pb, cuando emplearon tubos EC-THGA y atribuyeron este efecto a la disminución de las pérdidas del analito por difusión y la disminución de la cantidad de vapores de matriz que salen a través de los extremos del tubo, además de que el calentamiento en este tipo de tubos es más homogéneo. Sin embargo, reportaron que la interferencia que causa el NaCl sobre el Tl, es mayor cuando se emplean tubos EC-THGA,

y lo atribuyen a que hay mayor superposición entre la señal atómica y la señal de fondo.

La disminución del fondo de fosfato, disminuye la sobre-corrección de la señal de los analitos y, aunado a la mejora en la reproducibilidad que proveen los atomizadores EC-THGA, también observada en este trabajo y reportada previamente por Hoening y Dheere²⁰, permite mejorar la m_o y el $L.D.$, tal como se presenta en la tabla 3. En esta tabla puede apreciarse nuevamente, el efecto negativo del modificador de fosfato sobre la m_o del Tl y el empeoramiento de su $L.D.$, al agregar el modificador de magnesio.

Al comparar estadísticamente las figuras de mérito obtenidas en atomizadores THGA (tabla 2) y EC-THGA (Tabla 3), mediante una prueba t por parejas, se encontraron diferencias significativas para el $L.D.$ y la m_o del Pb y el Tl cuando no se emplearon modificadores, y diferencias significativas para los tres elementos, cuando se emplearon los modificadores de fosfato y la mezcla de fosfato con el modificador de magnesio. La disminución del fondo y de la sobre-corrección del modificador de fosfato sobre la señal del Pb, cuando se emplean atomizadores EC-THGA, ha sido observada previamente por Zong y col.⁴, quienes reportan mejoras en la sensibilidad.

Tabla 3: Figuras de mérito de Cd, Pb y Tl en presencia de los modificadores $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ y $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ obtenidas en atomizadores EC-THGA^a

Elemento	Figura de mérito	Sin modificador	50 µg $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	50 µg $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 5 µg de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
Cd	m_o , pg	1,43 ± 0,02	1,45 ± 0,02	1,46 ± 0,06
	$L.D.$, pg	0,29 ± 0,01	0,35 ± 0,01	0,43 ± 0,02
Pb	m_o , pg	26 ± 4	30 ± 4	28 ± 3
	$L.D.$, pg	3,9 ± 0,5	26 ± 2	14 ± 2
Tl	m_o , pg	51 ± 1	92 ± 9	120 ± 3
	$L.D.$, pg	4,3 ± 0,1	12 ± 1	15 ± 1

^a Los rangos de trabajo fueron: 5- 70 pg para Cd, 20 - 100 pg para Pb y 25 - 100 pg para Tl. Los valores promedio y sus desviaciones estándar fueron obtenidos para tres réplicas. T. atomización: 1600 °C.

Los factores de mejoramiento de las figuras de mérito, producidas por el empleo de los atomizadores EC-THGA pueden apreciarse en la Tabla 4. En ausencia de modificador, se obtuvieron mejoras en la m_o de los tres elementos de hasta 1,4 veces y para el $L.D.$ de hasta 2,8 veces. Mejoras similares han sido reportadas para Cd, Pb y Cr al ser determinados en diferentes tipos de muestras, empleando programas rápidos de calentamiento, sin etapa de calcinado ni modificadores químicos²⁰, y en estudios de

interferencias físicas y vapores de la matriz para Ag, Cu, Pd y otros elementos¹⁸. No se han reportado estudios que aporten información adicional sobre las mejoras que proveen los atomizadores EC-THGA empleando diferentes modificadores. En este trabajo se obtuvo que empleando el modificador de fosfato, los atomizadores EC-THGA mejoran la m_o del Cd, Pb y Tl por un factor de 1,1, 1,2 y 2,4, respectivamente, y de los $L.D.$ por un factor de 1,3 para el Cd y 3,9 para el Tl. Asimismo, en los atomizadores

EC-THGA, se observaron mejoras en las figuras de mérito cuando se agrega el modificador de magnesio al de fosfato, por factores de 2,2; 1,1 y 1,5 en la m_o y de 1,1; 1,4 y 2,4 en los $L.D.$, para el Cd, Pb y Tl, respectivamente. El mejoramiento que provee el atomizador EC-THGA sobre

las figuras de mérito del Tl es mayor que las obtenidas para los otros elementos, porque en su caso, la magnitud del fondo y la sobre-corrección de la señal, producida por el modificador de fosfato, es mayor.

Tabla 4: Factores de mejoramiento de las figuras de mérito del Cd, Pb y Tl por el empleo de atomizadores EC-THGA vs THGA.

Elemento	Figura de mérito	Sin modificador	50 μg $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	50 μg $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 5 μg de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
Cd	m_o , pg	1.0	1,1	1,1
	$L.D.$, pg	0,9	1,3	2,2
Pb	m_o , pg	1,4	1,2	1,4
	$L.D.$, pg	2,8	1.0	1,1
Tl	m_o , pg	1,2	2,4	2,5
	$L.D.$, pg	1.7	3,9	1,5

Conclusiones

Los resultados del estudio realizado indican que en ET AAS, cuando se emplea un equipo con corrector de fondo basado en el efecto Zeeman, el modificador de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ produce una interferencia espectral sobre la línea analítica del Tl, 276,8 nm, la cual experimenta una sobre-corrección importante de la señal, que pudiera ser atribuida al desdoblamiento de la molécula de PO por el campo magnético, tal como se ha explicado la sobre-corrección sobre el Cd y Pb por el mismo modificador de fosfato. Esta sobre-corrección de la señal del Tl por el fosfato en presencia del campo magnético, no puede ser corregida, modificando la temperatura de atomización o empleando modificadores adicionales como el de magnesio.

Su efecto sobre las figuras de mérito del Tl es significativo y produce un deterioro importantísimo de su m_o y $L.D.$, por un factor de 3,7 y 6,3, respectivamente. Por el contrario, esta misma interferencia, reportada previamente para el Cd y Pb, no afecta significativamente sus m_o , por lo que se entiende por qué dicho modificador siga empleándose para estos elementos. Sin embargo, la presencia del $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ deteriora sus $L.D.$, por un factor de 1,8 y 2,3 para el Cd y Pb, respectivamente, lo que se debe a la poca reproducibilidad de la señal del fondo producida por el fondo del modificador de fosfato, tal como ocurre en el caso del Tl.

Se ha mostrado que el agregado de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, produce una modificación de la forma y magnitud del fondo producido por el modificador de fosfato. La disminución importante del fondo y la mejor reproducibilidad producida al emplear el modificador de magnesio, conduce a una mejora sustantiva en los $L.D.$ de los tres analitos, por un factor de 1,2 para el Cd, 1,5 para el Pb y 2,1 para el Tl.

Sin embargo, también produce un aumento de la masa característica del Tl, por un factor de 1,3, a consecuencia del aumento de la superposición del perfil atómico con el del fondo de fosfato producido por el modificador de magnesio, lo cual conduce a un aumento de la sobre-corrección de la señal analítica del Tl producida por el fosfato. El aumento de la superposición parece deberse a una estabilización del fondo del fosfato por el modificador de magnesio.

Este trabajo aporta datos que indican de manera definitiva, que el empleo de los atomizadores EC-THGA, permiten disminuir el efecto negativo del modificador de fosfato sobre los $L.D.$ de los tres analitos y sobre la m_o del Tl. Para este elemento, se obtuvieron las mejoras más importantes de la m_o y del $L.D.$, por factores de 2,4 y 3,9, respectivamente, lo cual es consecuencia de la reducción importante del fondo, debido a la mayor remoción del mismo a través del orificio de inyección, permitiendo disminuir la sobre-corrección que produce el fosfato sobre este analito, y de las mejores figuras de mérito que caracterizan a los atomizadores EC-THGA en comparación a los THGA. Sin embargo, aun empleando atomizadores EC-THGA, el efecto del modificador de fosfato sobre las figuras de mérito del Tl es tan importante, que descarta su empleo como modificador químico en la determinación multielemental de Cd, Pb y Tl.

Referencias

1. U Heitmann, M Schütz, H Becker-Rob. S Florek. Measurements on the Zeeman-splitting of analytical lines by means of a continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometer with a linear charge coupled device array. *Spectrochimica Acta*, **51B**, 1095-1105 (1996).

2. Y Zong, P Parson, W Slavin. Background overcorrection problems for lead in the presence of phosphate with various metals in Zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta**, **49B**, 1667-1680 (1994).
3. K Ohlsson, W Frech. Photographic observation of molecular spectra in inverse Zeeman effect graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, **4**, 379-385 (1989).
4. Y Zong, P Parson, W Slavin. Background correction errors for lead in the presence of phosphate with Zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta**, **53B**, 1031-1039 (1998).
5. R Carnrick, W Barnett, W Slavin. Spectral interferences using the Zeeman effect for furnace atomic absorption spectroscopy. **Spectrochimica Acta**, **41B**, 9, 991-997 (1986).
6. R Pearse, A Gaydon, The identification of molecular spectra. Third Edition. Chapman & Hall LTD, (1963).
7. A Volynsky, V Krivan. Colloidal palladium – a promising chemical modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta**, **52B**, 1293-1304 (1997).
8. I López-García, E Navarro, P Viñas, M Hernández-Córdoba. Rapid determination of lead, cadmium and thallium in cements using electrothermal atomic absorption spectrometry with slurry sample introduction. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, **357**, 642-646 (1997).
9. I Shuttler, H Delves. Determination of lead in blood by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization. **Analyst**, **111**, 651-656 (1986).
10. P Parsons, W Slavin. A rapid Zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometric method for the determination of lead in blood. **Spectrochimica Acta**, **48B**, 925-939 (1993).
11. C Yen, W Chen, C Hu, B Wei, C Chung, S Huo. Lead determination in whole blood by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Atomic Spectroscopy**, **18(2)**, 64-69 (1997).
12. P Correia, E Oliveira P Oliveira. Simultaneous determination of Cd and Pb in foodstuffs by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, **405**, 205-211 (2000).
13. Z Zuo, M Zhang, Z Sun, D Wang. Determination of lead in grape wine by graphite furnace atomic absorption spectrometry with ammonium dihydric phosphate as modifier. **Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi**, **22(5)**, 859-861 (2002).
14. F Kummrow, F Silva, R Kuno, A Souza, P Oliveira. Biomonitoring method for the simultaneous determination of cadmium and lead in whole blood by electrothermal atomic absorption spectrometry for assessment of environmental exposure. **Talanta**, **75(1)**, 246-252 (2008).
15. J Rodríguez-García, J Barciela-García, C Herrero-Latorre, M Freire-Rodríguez, S García-Martín, R Peña-Creciente. Comparison of palladium–magnesium nitrate and ammonium dihydrogenphosphate modifiers for cadmium determination in honey samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, **61(4)**, 509-517 (2003).
16. C Nomura, P Correia, P Oliveira, E Oliveira. W+Rh as permanent chemical modifier in simultaneous atomic absorption spectrometry: interference studies on As, Cd, Pb and Se determination. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, **15(1)**, 75-82 (2004).
17. H Qiao, K Jackson. Mechanism of modification by palladium in graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta**, **46B**, 1841-1859 (1991).
18. W Frech, B L'vov. Matrix vapours and physical interference effects in graphite furnace atomic absorption spectrometry-II. Side-heated tubes. **Spectrochimica Acta**, **48B**, 11, 1371-1379 (1993).
19. N Hadgu, W Frech. Performance of side-heated graphite atomizers in atomic absorption spectrometry using tubes with end caps. **Spectrochimica Acta**, **49B**, 445-457 (1994).
20. M Hoening, O Dheere. Evaluation of end-capped tubes for transverse heated graphite atomizer electrothermal atomic absorption spectrometry. **Mikrochimica Acta**, **119**, 259-264 (1995).