

Assorbimento atomico

La spettrofotometria di **assorbimento atomico** è una tecnica analitica impiegata per la determinazione quantitativa di ioni metallici in soluzione.

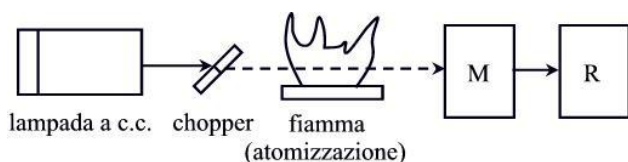
La spettrometria di assorbimento atomico (AAS) è ancora oggi, a più di 40 anni dalla sua introduzione come procedura analitica, una tecnica irrinunciabile per qualunque laboratorio di analisi, nonostante l'introduzione di tecniche alternative basate sull'emissione in plasma (ICP). Questo è dovuto principalmente alla sua elevata specificità e selettività, nonché al fatto che è una strumentazione d'uso relativamente semplice. Questa tecnica è inoltre in grado di assolvere numerosi compiti routinari nei laboratori, dalla misura di elementi in tracce alla determinazione dei componenti maggioritari.

La spettrofotometria di assorbimento atomico si basa sull'assorbimento degli atomi degli elementi di alcune radiazioni di definita lunghezza d'onda. L'assorbimento atomico è seguito da un processo di rilassamento che avviene per via non radiante (termica) o radiante (emissione di radiazioni).

L'assorbimento è direttamente proporzionale all'intera popolazione di atomi presenti nel cammino ottico e quindi alla concentrazione dell'elemento nel campione.

Il principio chimico-fisico su cui si basa questa tecnica è il fatto che i livelli energetici atomici sono quantizzati, pertanto le transizioni elettroniche permesse per eccitazione radiativa ($h\nu$) sono caratteristiche per ogni atomo. A differenza delle molecole però, gli atomi non contengono sottostrutture rotazionali o vibrazionali e pertanto l'assorbimento di una radiazione elettromagnetica per eccitazione ad un livello energetico superiore non avviene in una banda di frequenze ma ad una e una sola frequenza e lunghezza d'onda. Tutto ciò implica che ogni atomo avrà il suo spettro di assorbimento caratteristico e per ogni lunghezza d'onda a cui corrisponde una transizione sufficientemente probabile è possibile effettuare misure quantitative applicando la legge di Lambert-Beer.

STRUMENTAZIONE



Lo spettrofotometro per AA può essere monoraggio e doppio raggio. Il raggio emesso dalla sorgente attraversa il sistema di atomizzazione, che contiene il campione allo stato di gas atomico, arriva al monocromatore, che elimina le radiazioni che non interessano; poi la radiazione monocromatica passa al rivelatore.

Sorgente

L'AA è usato per le analisi quantitative, quindi non è necessario una lampada che emetta in tutto il campo spettrale. Per questo è indispensabile usare sorgenti che emettano spettri di righe, che hanno bande passanti molto piccole (0,002 nm). Per evitare che l'energia assorbita dal campione sia troppo bassa rispetto a quella emessa dalla lampada è necessario usare radiazioni molto monocromatiche; le radiazioni della sorgente devono essere molto intense, per compensare le dispersioni di energia che si verificano nel sistema.

La lampada più usata è quella a **catodo cavo**: è costituita da un bulbo in vetro, con finestra di quarzo in cui al suo interno contiene un catodo e un anodo; l'ambiente interno è riempito di gas (Ar o Ne). Il catodo è costituita da una capsulina, la quale nel fondo contiene l'elemento caratterizzante della lampada. Quando viene applicata una d.d.p. agli elettrodi, il gas di riempimento si ionizza (+); gli ioni positivi urtano il catodo provocando l'espulsione degli atomi superficiali, i quali eccitati dal gas di riempimento, ritornano allo stato fondamentale emettendo energia radiante.

Questa radiazione viene raccolta e inviata al comparto di atomizzazione dove sono presenti gli atomi del campione da analizzare.

La lampada a catodo cavo (Hollow Cathode Lamp, HCL) emette quindi uno spettro molto ristretto e caratteristico dell'elemento di cui è fatto il catodo stesso.

Queste lampade possono essere selettive per una sola specie quando il catodo è rivestito di un solo metallo (sodio, cromo, litio, ...) oppure possono essere lampade composite adatte all'analisi di più specie analitiche quando il catodo è rivestito di più metalli. Naturalmente le lampade specifiche offrono una maggiore affidabilità, stabilità e durata rispetto alle lampade composite.

Le lampade a catodo cavo hanno una vita non lunghissima dopo pochi anni infatti consumandosi vanno sostituite.

Sistemi di atomizzazione

Atomizzazione a fiamma

È costituito da un tubo cilindrico diviso in due zone, la camera di nebulizzazione e la camera di premiscelazione; il tutto è collegato ad una testata dove avviene la combustione e l'atomizzazione. Il campione viene aspirato nel nebulizzatore, trasformato in aerosol e immesso nella camera di premiscelazione, dove si mescola con il gas combustibile e con il gas comburente (ossidante, es.: aria). Il gas comburente serve per mantenere viva la fiamma, ma funge anche da gas di trasporto nel nebulizzatore; ciò consente di variare il flusso del nebulizzatore senza variare il flusso alla testata. Nella camera di premiscelazione è presente un dispositivo che serve per abbattere le goccioline di soluzione troppo grosse. La velocità con cui il nebulizzatore aspira deve essere regolata ed ottimizzata qualunque volta che si inizia un'analisi; la velocità non deve superare un certo valore perché abbasserebbe la temperatura della fiamma riducendo l'efficienza di atomizzazione (quindi, la sensibilità dell'analisi). Tutti i materiali sono inerti. La testata del bruciatore è in titanio, per resistere alla corrosione e al calore.

Possono essere usati vari tipi di fiamma a seconda dell'elemento da analizzare: aria-acetilene (2300 °C), aria-idrogeno (2050 °C), protossido d'azoto-acetilene (2800 °C) e aria/argon-idrogeno (300-800 °C).

Fornetto di grafite

Si tratta di un sistema interamente automatizzato, che consente di abbassare notevolmente (1000 volte) i limiti di rivelabilità, inoltre consente di lavorare su aliquote molto piccole di campione.

Un piccolo volume di campione viene introdotto nel tubo di grafite, posto sul cammino ottico della radiazione emessa dalla sorgente. Nel tubo fluisce un gas inerte, che espelle l'aria rendendo l'atmosfera non ossidante e quindi adatta a far rimanere gli atomi del campione allo stato fondamentale. Il tubo viene riscaldato elettricamente secondo un programma a tre stadi, condotti a temperature crescenti:

- Evaporazione del solvente
- Incenerimento
- Atomizzazione

La misura di assorbimento viene fatta sui vapori atomici che si liberano rapidamente nello stadio finale del riscaldamento. Il segnale che si ottiene è un picco la cui area (altezza) è direttamente proporzionale alla massa dell'analita.

Monocromatore

Il monocromatore, è un sistema di lenti e specchi che serve per collimare, indirizzare e gestire la radiazione proveniente dalla lampada e in uscita dal campione. In particolare, il monocromatore è di fondamentale importanza ai fini analitici; questo serve per rendere la radiazione elettromagnetica il più possibile monocromatica (ovvero con un campo spettrale molto ridotto) prima di inviarla al rivelatore. Svolge la sua funzione sfruttando i principi di diffrazione della luce.

Rivelatore

Il rivelatore, è l'organo sensoriale dell'apparecchio; si tratta, solitamente, di un fotoelettrodo che sfrutta la proprietà particellare della luce per evidenziare una radiazione incidente su un elettrodo mediante una differenza di potenziale; talvolta però, le differenze possono essere minime perciò si ricorre ad un fotomoltiplicatore che moltiplica di molte volte il segnale originale permettendo una migliore interpretazione (a discapito di parte dell'accuratezza analitica)