

SPETTROFOTOMETRIA DI ASSORBIMENTO ATOMICO

E' una delle tecniche più usate oggi per l'analisi degli **elementi in tracce** (soprattutto metalli) in matrici di ogni genere.

- Acque
- Terreni
- Alimenti
- Leghe metalliche.

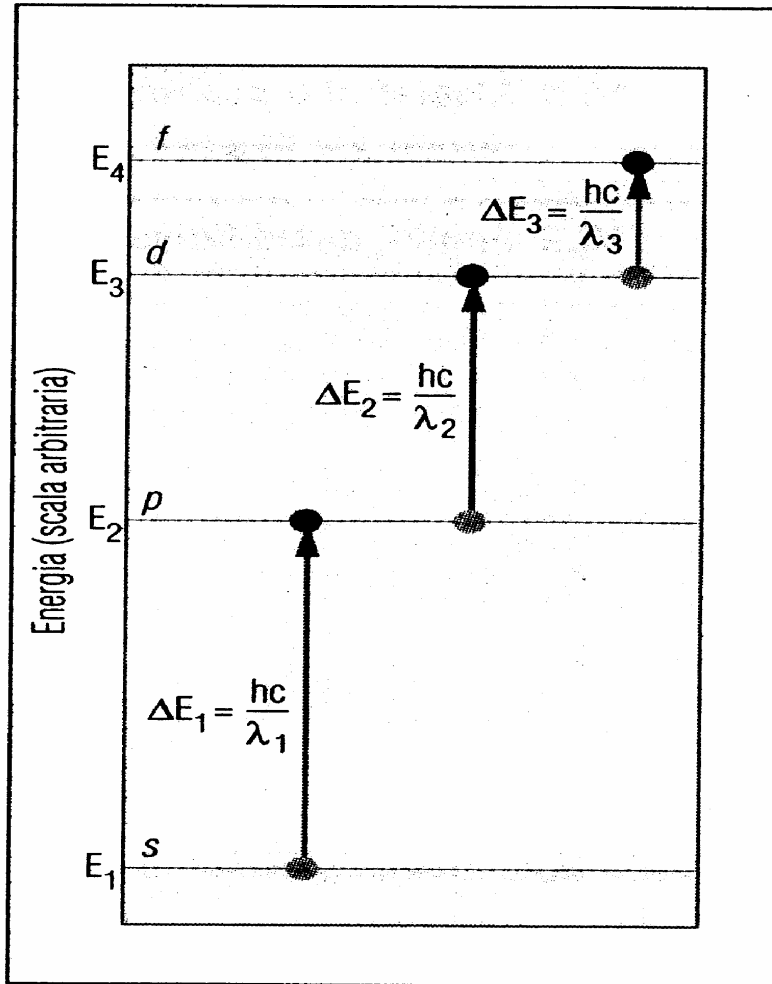
Viene usata quasi esclusivamente per l'analisi quantitativa!

L'elemento in esame viene atomizzato e bersagliato con radiazioni di lunghezza d'onda opportuna; per effetto *dell'assorbimento atomico*, l'intensità del raggio diminuisce e l'attenuazione può essere correlata alla concentrazione dell'elemento nel campione mediante una legge formalmente analoga alla legge di Beer

Limiti:

- assorbimento dell'ossigeno dell'aria (al disotto di 200 nm)
- i gas caldi assorbono le radiazioni in determinate regioni spettrali.

ASSORBIMENTO ATOMICO



L'assorbimento atomico è seguito da un processo di rilassamento che avviene prevalentemente per via termica, non radiante (in inglese, *quenching*)

Solo una frazione molto piccola degli atomi eccitati da luogo a fluorescenza atomica

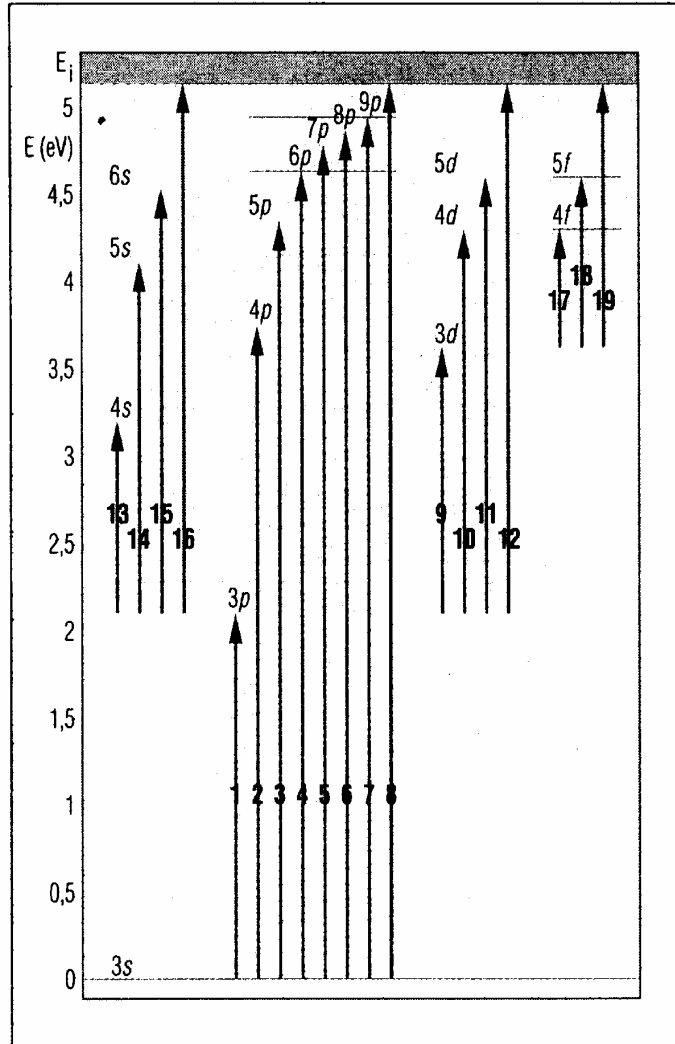
SPETTRI DI ASSORBIMENTO ATOMICO

L'insieme delle possibili transizioni elettroniche verso orbitali più esterni è caratteristico di ciascun elemento.

Ogni transizione corrisponde all'assorbimento di una precisa energia e produce una riga spettrale con una caratteristica lunghezza d'onda

In genere le righe si raggruppano in serie, che corrispondono a transizioni che avvengono a partire da uno stesso orbitale

Per esempio nel caso del sodio si distinguono quattro serie:



- serie diffusa (transizioni $3p \rightarrow nd$, con $n=3, 4, 5, 6, \dots$);
- serie principale (transizioni $3s \rightarrow np$, con $n=3, 4, 5, 6, \dots$);
- serie netta o stretta (transizioni $3p \rightarrow ns$, con $n=4, 5, 6, \dots$);
- serie fondamentale o di Bergmann (transizioni $3d \rightarrow nf$, con $n=4, 5, \dots$).

Ogni riga spettrale in realtà, è doppia, perché ogni transizione elettronica può generare due stati eccitati dell'atomo, di energia molto simile, caratterizzati da un diverso numero quantico totale di spin (1/2 o 3/2)

Principali transizioni elettroniche dell'atomo di sodio				
Serie	Riga	Transizione	λ (nm)	ΔE (eV)
Principale*	1	$3s \rightarrow 3p_{1/2}$	589,593	2,1028
		$3s \rightarrow 3p_{3/2}$	588,9963	2,1049
	2	$3s \rightarrow 4p_{1/2}$	330,294	3,7536
		$3s \rightarrow 4p_{3/2}$	330,234	3,7543
	3	$3s \rightarrow 5p_{1/2}$	285,303	4,3456
		$3s \rightarrow 5p_{3/2}$	285,283	4,3459
	4	$3s \rightarrow 6p$	268,04	4,6261
	5	$3s \rightarrow 7p$	259,39	4,7797
6	$3s \rightarrow 8p$	254,4	4,8734	
7	$3s \rightarrow 9p$	251,2	4,9355	
Diffusa	8	$3s \rightarrow E_i^{**}$	242,15	5,12
	9	$3p_{3/2} \rightarrow 3d$	819,482	1,5129
		$3p_{1/2} \rightarrow 3d$	818,330	1,5150
10	$3p_{3/2} \rightarrow 4d$	568,822	2,1796	
	$3p_{1/2} \rightarrow 4d$	568,267	2,1817	
11	$3p_{3/2} \rightarrow 5d$	499,287	2,4881	
	$3p_{1/2} \rightarrow 5d$	497,861	2,4903	
12	$3p \rightarrow E_i$	410,911	3,01782	
Netta (stretta)	13	$3p_{3/2} \rightarrow 4s$	1140,42	1,0871
		$3p_{1/2} \rightarrow 4s$	1138,24	1,0892
	14	$3p_{3/2} \rightarrow 5s$	616,073	2,0124
		$3p_{1/2} \rightarrow 5s$	615,421	2,0146
15	$3p_{3/2} \rightarrow 6s$	515,365	2,4057	
	$3p_{3/2} \rightarrow 6s$	514,909	2,4078	
16	$3p \rightarrow E_i$	410,911	3,0172	
Fondamentale (o di Bergmann)	17	$3d \rightarrow 4f$	1845,95	0,6716
	18	$3d \rightarrow 5f$	1267,76	0,9779
	19	$3d \rightarrow E_i$	824,171	1,5043

* La lettera iniziale del nome di ciascuna serie di righe coincide, non a caso, con il tipo di orbitale in cui arriva l'elettrone (le righe della serie Principale, per esempio, si riferiscono a transizioni in cui l'elettrone arriva in orbitali di tipo p).

** E_i è il potenziale di ionizzazione; la transizione, dunque, porta alla espulsione dell'elettrone nella cosiddetta regione del continuo. La corrispondente riga spettrale definisce il limite della serie.

ALLARGAMENTO DELLE RIGHE SPETTRALI

Le righe degli spettri di assorbimento (e di emissione) **non sono perfettamente monocromatiche**;

Si presentano come bande con una ampiezza dell'ordine di **0,002 nm**

L'allargamento delle righe spettrali è dovuto a tre fenomeni principali: *allargamento di Lorentz, Doppler e naturale.*

Allargamento di Lorentz. Gli atomi si urtano continuamente e le collisioni ne fanno variare, anche se di poco, i livelli energetici. Di conseguenza, l'assorbimento di radiazioni non avviene a un'unica frequenza, ma in una gamma comunque molto ristretta di frequenze. Dato che gli urti sono casuali, **la banda è di tipo gaussiano.**

Allargamento Doppler. Quando gli atomi assorbono radiazioni sono in continuo movimento sia rispetto alla sorgente sia rispetto al rivelatore. Di conseguenza, per effetto Doppler, la frequenza assorbita da ogni atomo è, sia pure lievemente, diversa da quella emessa dalla sorgente (o raccolta dal rivelatore).

Allargamento naturale. La materia ha una doppia natura: si comporta sia come una particella sia come un'onda.

Principio di indeterminazione di Heisenberg

Esiste una ben precisa relazione fra il tempo (Δt) che un atomo trascorre in un determinato stato quantico e l'energia di questo stato. Tale energia non è ben definita, ma si colloca in un intervallo (ΔE) di possibili valori; precisamente:

$$\Delta E \Delta t \geq h/2\pi$$

ASSORBIMENTO ATOMICO E CONCENTRAZIONE

Per determinare la quantità di un elemento, si può **atomizzare** il campione in cui è contenuto, **eccitare i suoi atomi** con radiazioni di opportuna lunghezza d'onda e misurare la radiazione assorbita (più precisamente, il **flusso radiante**).

Con i comuni sistemi di atomizzazione termica, **almeno il 99,9% degli atomi di un elemento si trova nel livello elettronico fondamentale**; in prima approssimazione, dunque, tutti gli atomi generati dal sistema di atomizzazione, indipendentemente dalla energia di eccitazione e dalla temperatura, vengono eccitati dalla radiazione che li investe (e di cui si misura l'assorbimento).

Percentuale di atomi eccitati (Cs, Na, Ca, Zn) a diverse temperature in corrispondenza della riga di risonanza principale

Elemento	Riga di risonanza* (nm)	$\frac{N}{N_0} \cdot 100^{**}$		
		2000 K	3000 K	4000 K
Cs	852,1	0,04	0,72	2,98
Na	589,0	1×10^{-3}	0,06	0,44
Ca	422,7	1×10^{-5}	4×10^{-3}	0,06
Zn	213,9	7×10^{-13}	6×10^{-8}	1×10^{-5}

* L'energia necessaria per eccitare l'elettrone più esterno dei metalli alcalini è relativamente bassa, perciò la corrispondente riga di risonanza cade a lunghezze d'onda relativamente alte.

** N indica il numero di atomi nello stato eccitato, mentre N_0 indica il numero di atomi nello stato fondamentale.

L'assorbimento, che dipende dal numero di atomi nello stato fondamentale, è direttamente proporzionale all'intera popolazione di atomi presenti sul cammino ottico della radiazione e quindi alla concentrazione dell'elemento nel campione.

In queste condizioni l'assorbimento atomico, sia pure in un intervallo di linearità abbastanza ristretto, segue una legge analoga alla legge di Beer, descritta per l'assorbimento molecolare

Per un generico elemento, eccitato da una radiazione monocromatica, i cui atomi siano dispersi in fase gassosa vale:

$$A = x b N$$

Dove:

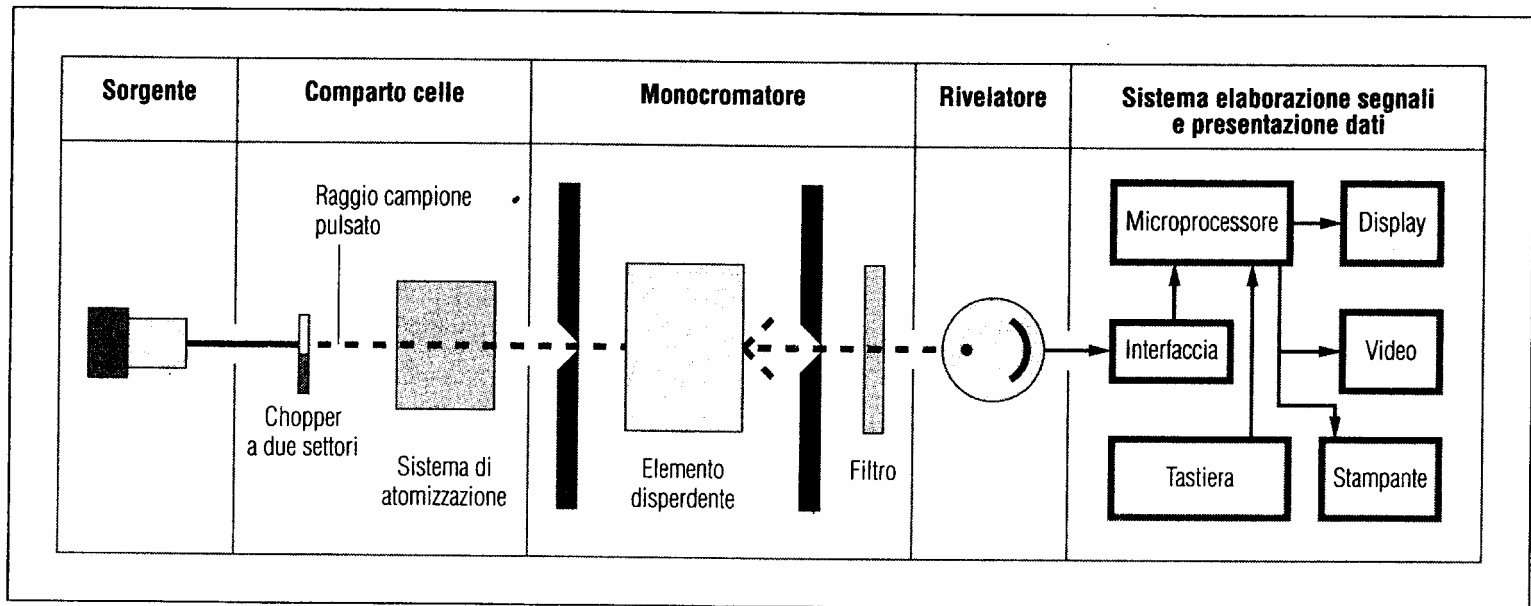
x è il **coefficiente spettrale di assorbimento atomico**

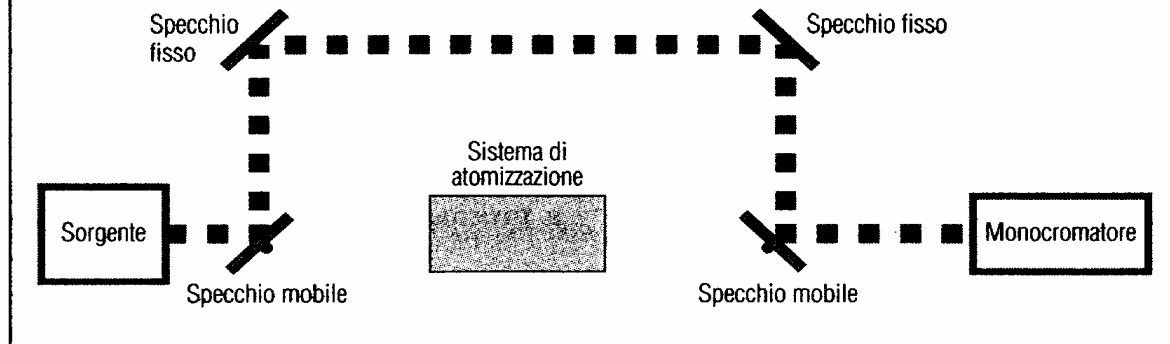
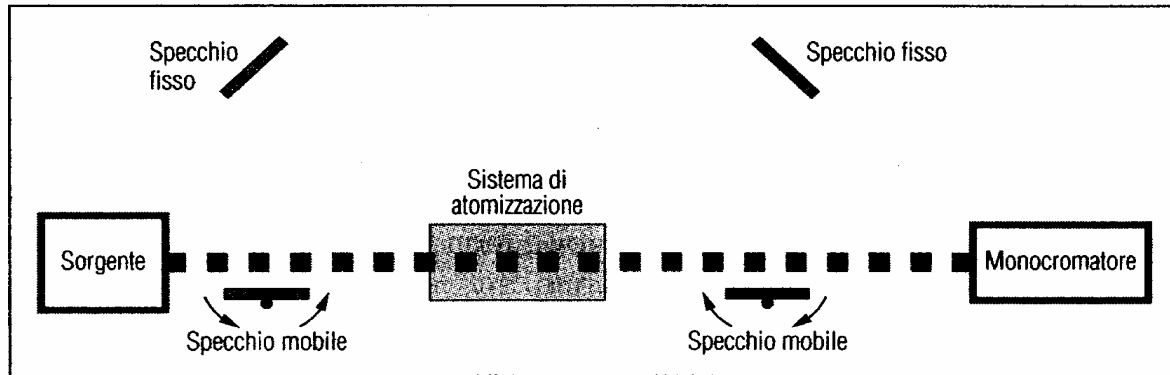
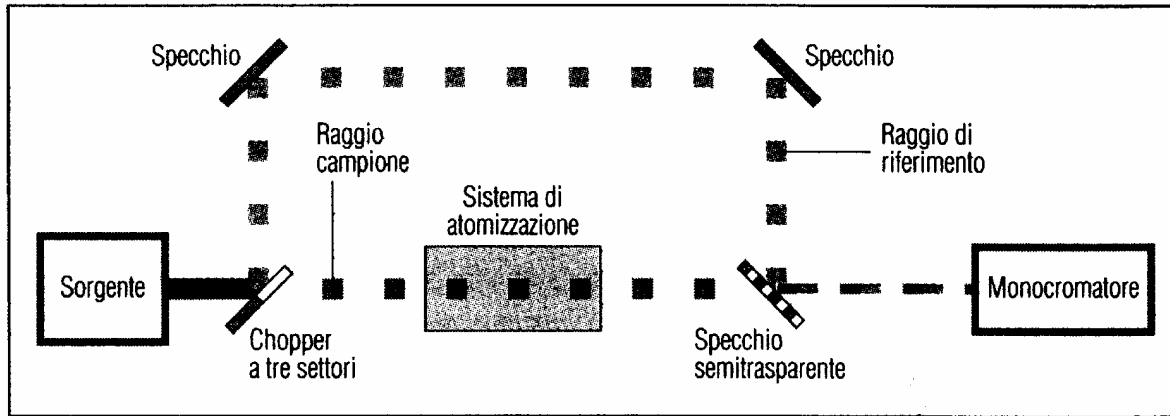
b lo spessore dello strato assorbente

N il numero totale di atomi liberi.

STRUMENTAZIONE

Lo spettrofotometro per assorbimento atomico può essere di tipo *monoraggio* o *doppio raggio*.





SORGENTI

Tutte le **sorgenti per assorbimento atomico** si basano sul principio di eccitare gli atomi dell'elemento da analizzare in modo che emettano radiazioni alle caratteristiche lunghezze d'onda; queste vengono poi assorbite dal campione allo stato di gas atomico.

L'assorbimento atomico è destinato quasi esclusivamente a indagini di tipo quantitativo, che non richiedono la registrazione di spettri, e quindi non è necessario che la lampada emetta in tutto il campo spettrale.

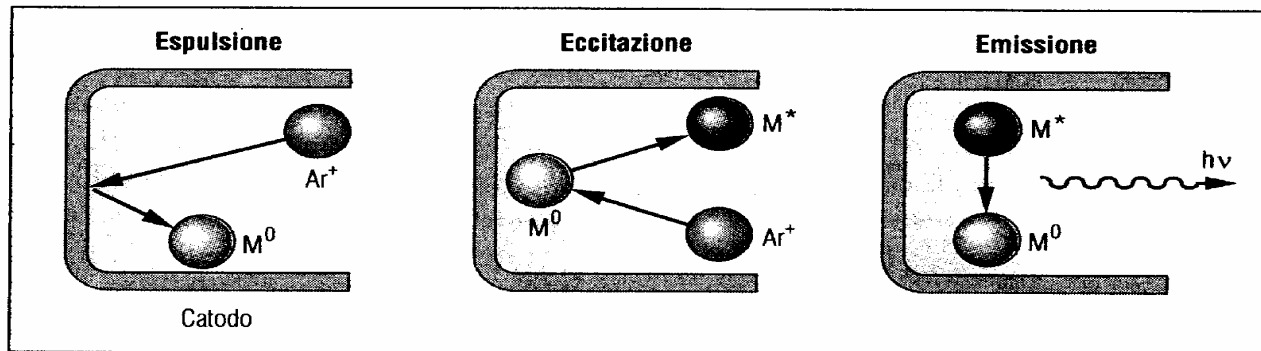
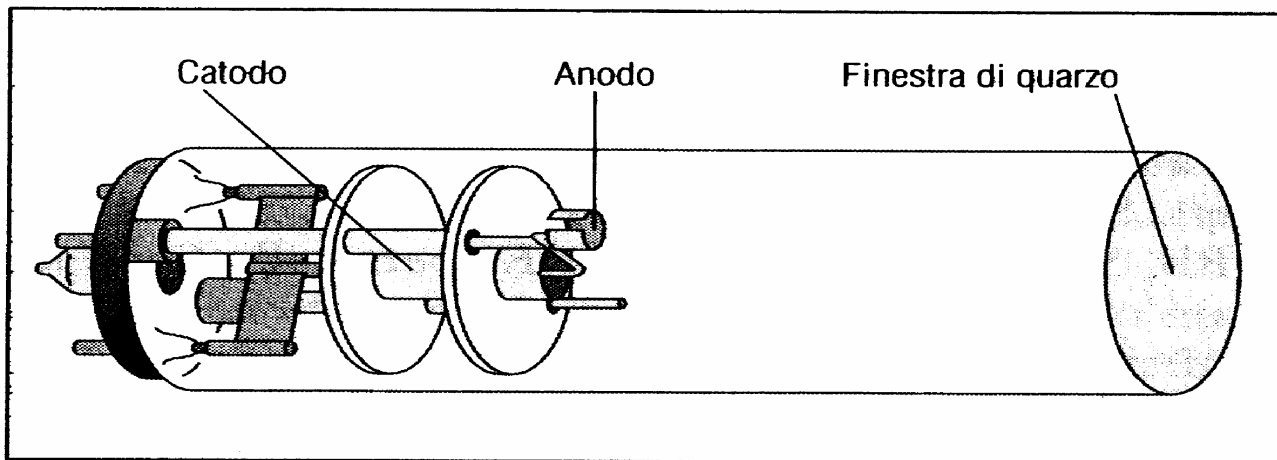
I tipi di sorgente più usati sono tre:

- *lampada a catodo cavo;*
- *lampada a scarica elettrodica di gas;*
- *lampada a scarica di radiofrequenza.*

In genere il raggio della sorgente viene pulsato, per distinguerlo dalla radiazione continua emessa dalla fiamma

Lampade a catodo cavo

Sono le sorgenti più usate, anche se presentano qualche problema per l'analisi di metalli alcalini e di elementi molto volatili (come As, Se, Cd), che hanno vita molto breve e danno emissioni di bassa intensità.



Sono disponibili due tipi di lampade a catodo cavo:

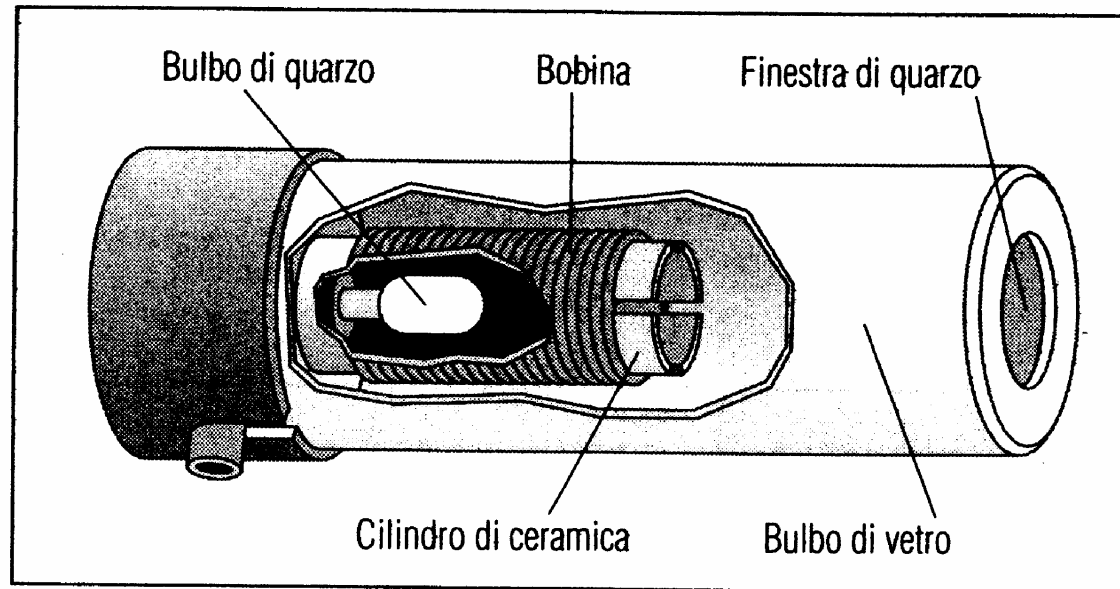
- **a singolo elemento**, utili per le analisi di routine di un singolo elemento e quando è richiesta una elevata sensibilità;
- **multielemento**, per analisi saltuarie di diversi elementi in sequenza. Sono meno sensibili delle lampade a singolo elemento e possono dare origine a sovrapposizione fra le righe spettrali, dannose soprattutto nel caso di analisi in tracce (condotte vicino ai limiti di rivelabilità).

Lampade a scarica elettrodica di gas.

Sono costituite da un'ampolla di vetro in cui è posto il metallo insieme a una coppia di elettrodi. Applicando una d.d.p. opportuna fra i due elettrodi, si produce una scarica elettrica: il metallo si vaporizza e i suoi atomi, eccitati, emettono le caratteristiche radiazioni.

Lampade a scarica in radiofrequenza

Sono disponibili per l'analisi di: Sb, As, Bi, Cd, Cs, Ge, Pb, Hg, P, K, Rb, Se, Te, Tl, Sn, Ti, Zn.

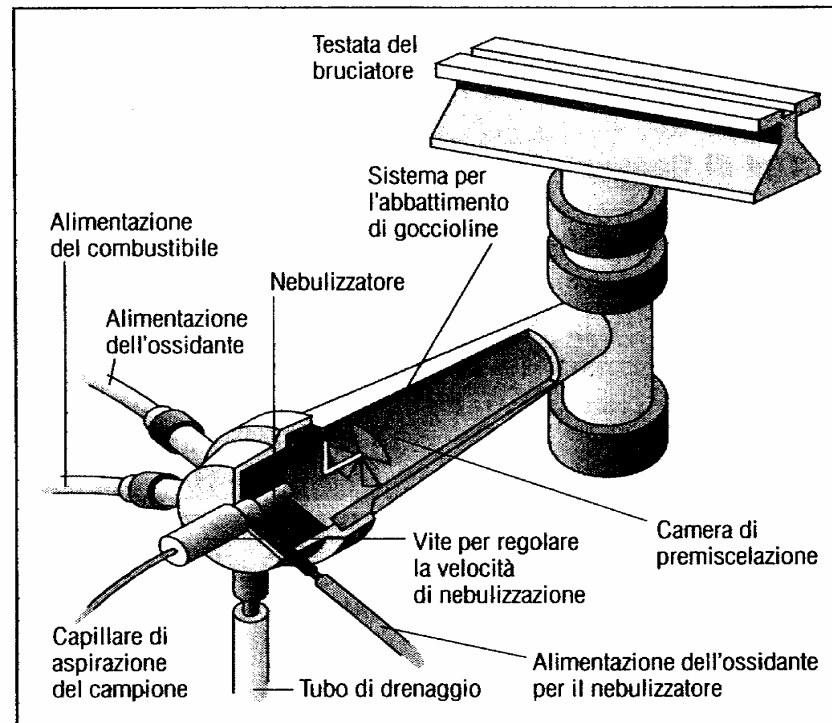


Rispetto alle lampade a catodo cavo, richiedono un'ottica e una alimentazione specifiche. Il comparto per la lampada, oltre al sistema di aggancio e allineamento dei bulbi, contiene anche un dispositivo per erogare corrente elettrica in modo controllato.

SISTEMI DI ATOMIZZAZIONE

ATOMIZZATORE A FIAMMA

Il sistema di atomizzazione più diffuso sfrutta una fiamma, alimentata a gas, in cui viene nebulizzata una soluzione del campione. Il dispositivo è costituito da un bruciatore a flusso laminare con premiscelatore.



La combustione e l'atomizzazione avvengono sulla testata del bruciatore.

I bruciatori possono avere **testate** di diverso tipo, più o meno adatte alle diverse miscele combustibile/comburente e al tipo di matrice analizzata:

- da 10 cm, con una fenditura, per fiamma aria-acetilene; è la più usata;
- da 10 cm, con tre fenditure, per soluzioni ad alto contenuto di solidi disciolti;
- da 5 cm, per fiamma protossido di azoto-acetilene e per fiamma aria-acetilene quando si deve ampliare l'intervallo di linearità senza alterare i limiti di rivelabilità.

Tipi di fiamma

Temperature medie di alcune fiamme per AAS	
Fiamma	Temperatura (°C)
Aria-metano	1850-1900
Aria-gas di città*	1700-1900
Aria-idrogeno	2000-2050
Aria-acetilene	2125-2400
Protossido di azoto-acetilene	2600-2800

* Con questa fiamma, Walsh effettuò i primi lavori applicativi.

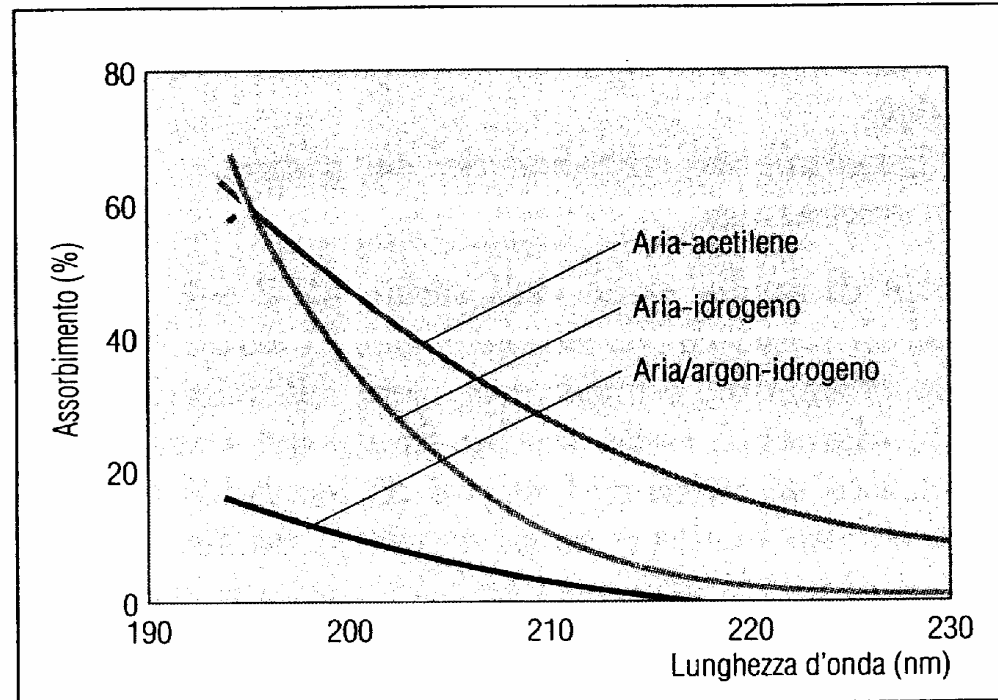
Tutte le fiamme danno un «assorbimento di fondo», particolarmente intenso nel lontano UV (190-200 nm), che può interferire con l'analisi di elementi che assorbono in quella regione spettrale (come As e Se).

Fiamma protossido di azoto-acetilene

La temperatura di fiamma arriva fino a 2800 °C. Viene usata per l'analisi di elementi (come Al, Ba, V, Ti, Si, Zr) che tendono a formare composti indissociati

Fiamma aria/argon-idrogeno

La temperatura di fiamma è piuttosto bassa, fra 300 e 800 °C. Come ossidante si usa l'aria dell'ambiente. L'assorbimento di fondo nel lontano UV è molto minore rispetto a quello delle altre fiamme



Fiamma protossido di azoto-acetilene

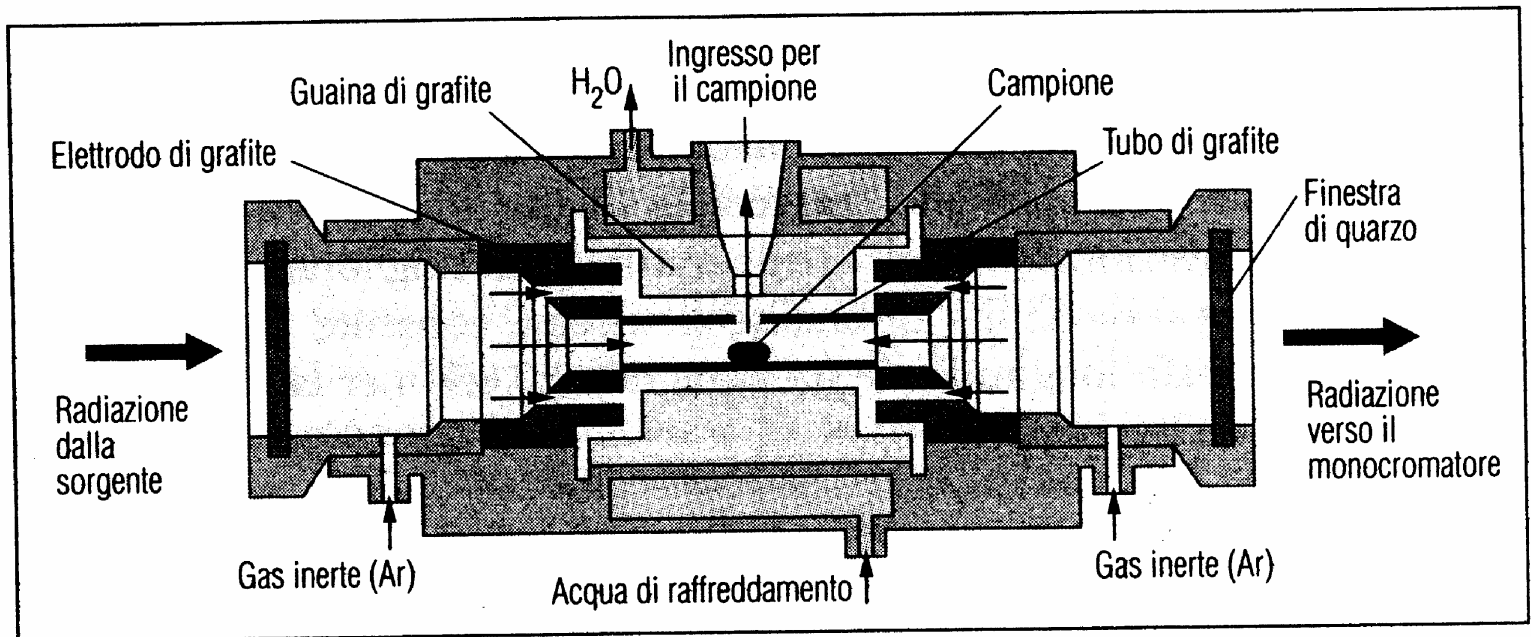
La temperatura di fiamma arriva fino a 2800 °C. Viene usata per l'analisi di elementi (come Al, Ba, V, Ti, Si, Zr) che tendono a formare composti indissociati (perlopiù ossidi) e che quindi richiedono temperature più elevate.

Fiamma aria/argon-idrogeno

La temperatura di fiamma è piuttosto bassa, fra 300 e 800 °C. Come ossidante si usa l'aria dell'ambiente.

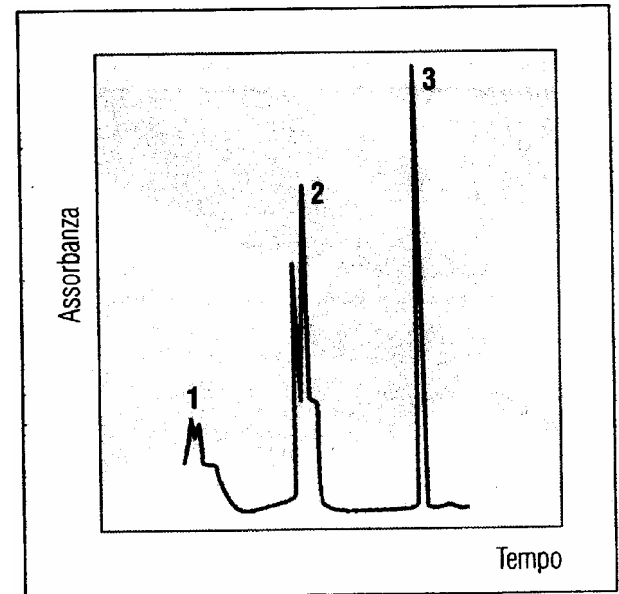
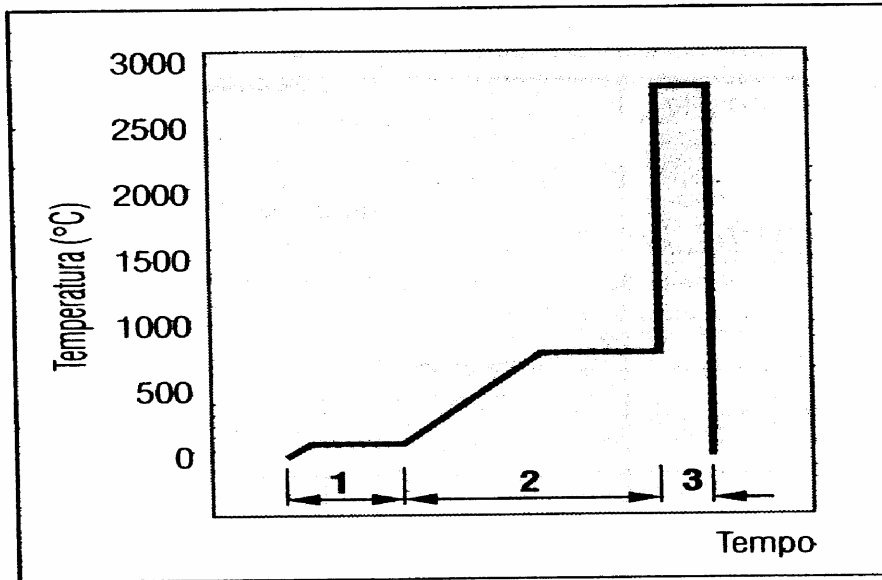
FORNETTO DI GRAFITE

Si tratta di un sistema interamente automatizzato, che consente di abbassare notevolmente (fino a 1000 volte) i limiti di rivelabilità tipici della spettrofotometria di fiamma; inoltre consente di lavorare su aliquote molto piccole di campione, sia in soluzione sia allo stato solido.



In genere il programma di riscaldamento prevede tre stadi successivi, di diversa durata, condotti a temperature crescenti:

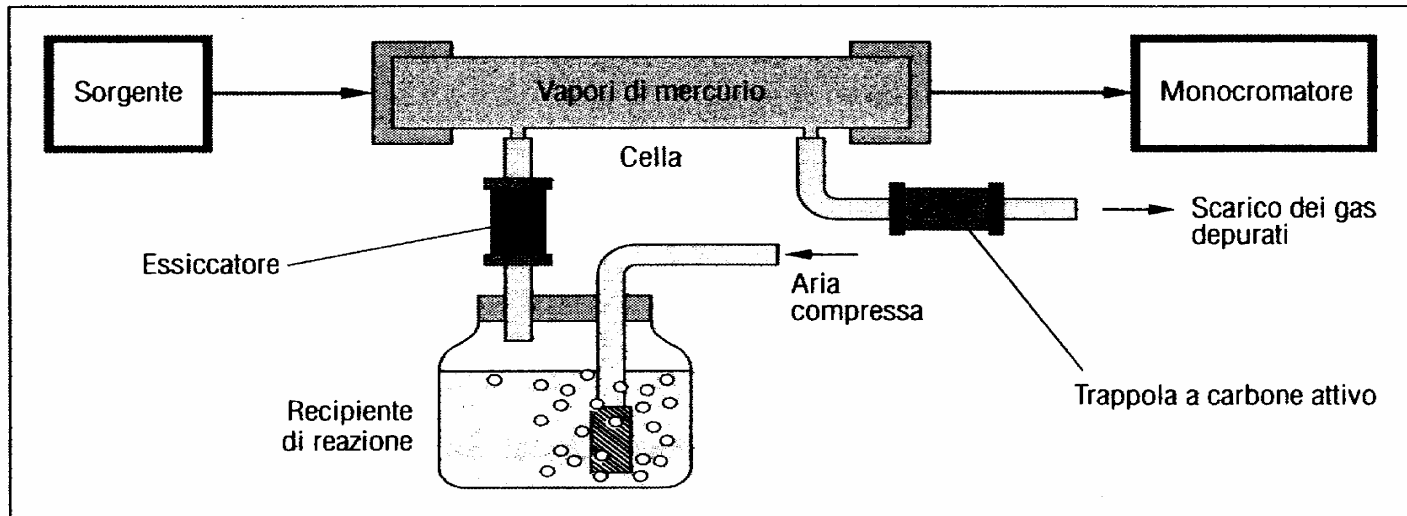
1. rimozione del solvente o essiccamento del campione (se si tratta di un solido);
2. incenerimento (pirolisi) del campione;
3. atomizzazione.



L'assorbanza viene misurata solo in corrispondenza della fase di atomizzazione (3).

ALTRI SISTEMI DI ATOMIZZAZIONE SENZA FIAMMA

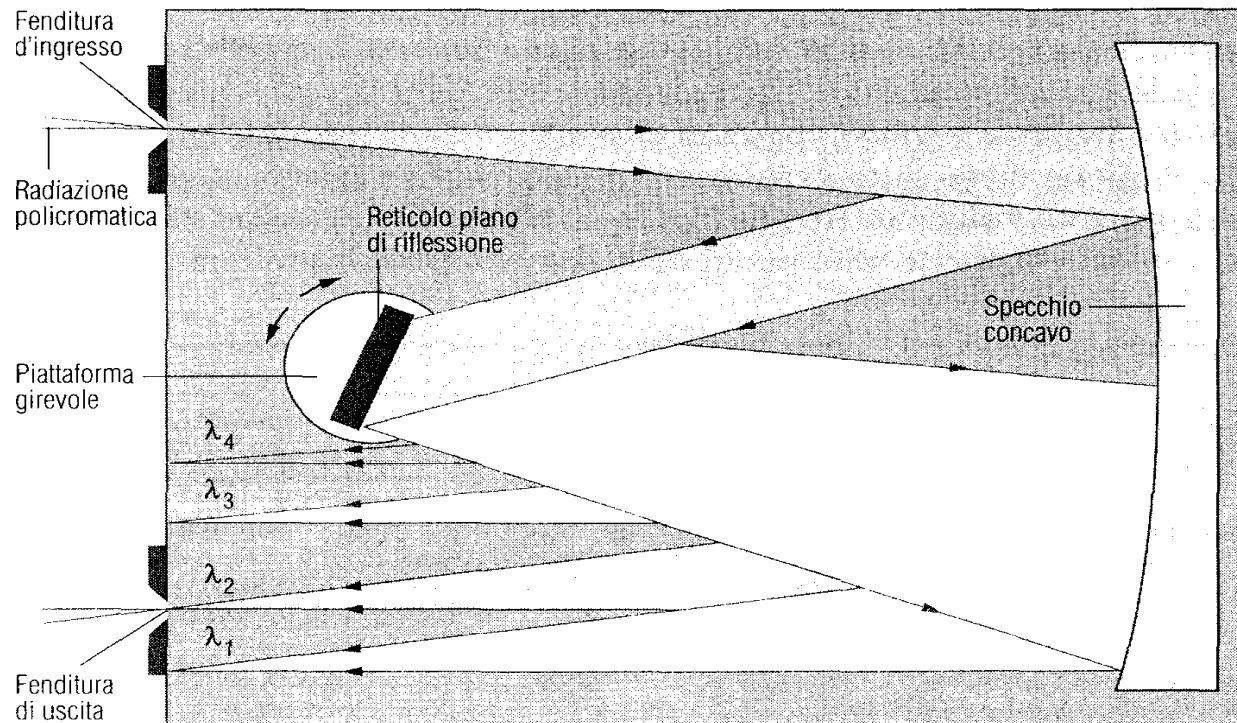
Nel caso del mercurio si può migliorare notevolmente la sensibilità analitica misurando l'assorbimento da parte di vapori ottenuti per via chimica, invece che in una fiamma; perciò si parla di sistema a **vapori freddi**.



Per ottenere una maggiore sensibilità si può **preconcentrare il mercurio**, sfruttando la sua proprietà di formare amalgami con l'oro. In questo caso i vapori di mercurio vengono fatti passare su fili d'oro, sui quali vengono assorbiti; in seguito vengono desorbiti termicamente e infine convogliati alla cella di assorbimento.

MONOCROMATORI E SISTEMA OTTICO

Il **monocromatore** è il fulcro del sistema ottico; esso, infatti, deve «ripulire» la radiazione (policromatica) in uscita dalla fiamma da tutte le componenti spurie e dirigerla sul rivelatore.



Negli strumenti a elevate prestazioni possono essere presenti due monocromatori: uno disperde nell'UV e l'altro nel visibile, in modo da ridurre le perdite di energia

RIVELATORI E SISTEMA DI LETTURA DEI SEGNALI

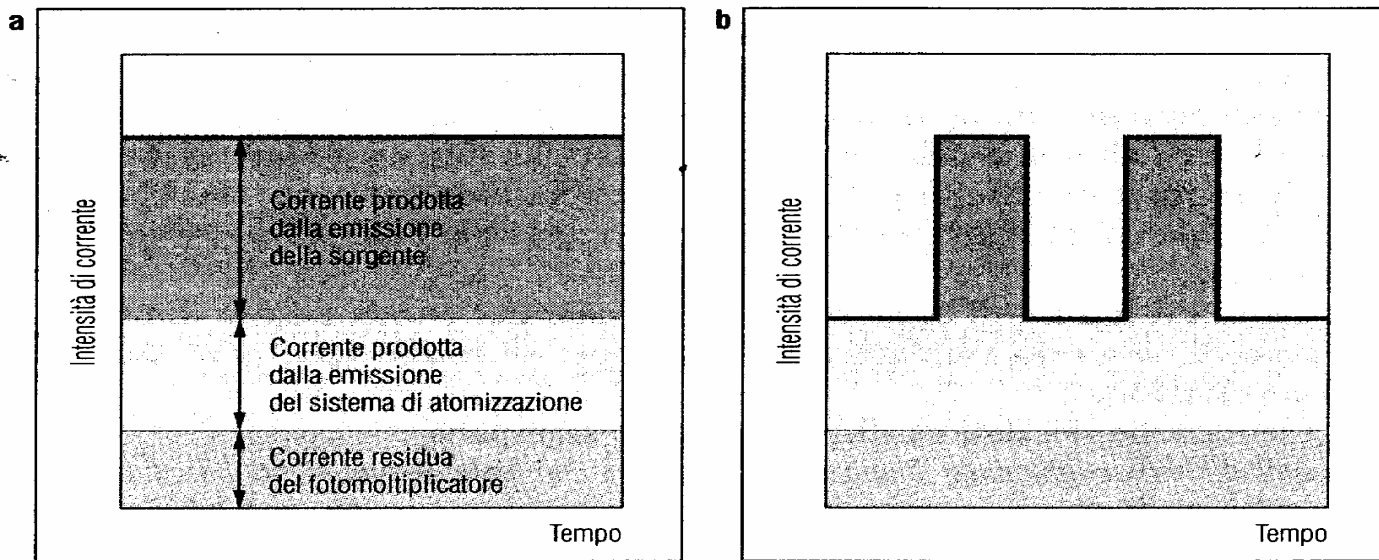
I rivelatori usati nelle analisi di assorbimento atomico sono perlopiù tubi **fotomoltiplicatori**, del tutto analoghi a quelli per l'UV/visibile

La qualità di un fotomoltiplicatore è definita dalla **corrente di fondo**, cioè la corrente che fluisce nel tubo fotomoltiplicatore per effetto della tensione applicata, quando sul catodo non incide alcuna radiazione. Alla corrente di fondo è dovuto, in gran parte, il **rumore di fondo** (in inglese, *noise*) delle misure, che aumenta al crescere della tensione applicata al rivelatore.

Un altro parametro che definisce la qualità di un fotomoltiplicatore è la **resa quantica** del fotocatodo, cioè il numero di fotoni necessario per produrre l'espulsione di un elettrone dal catodo.

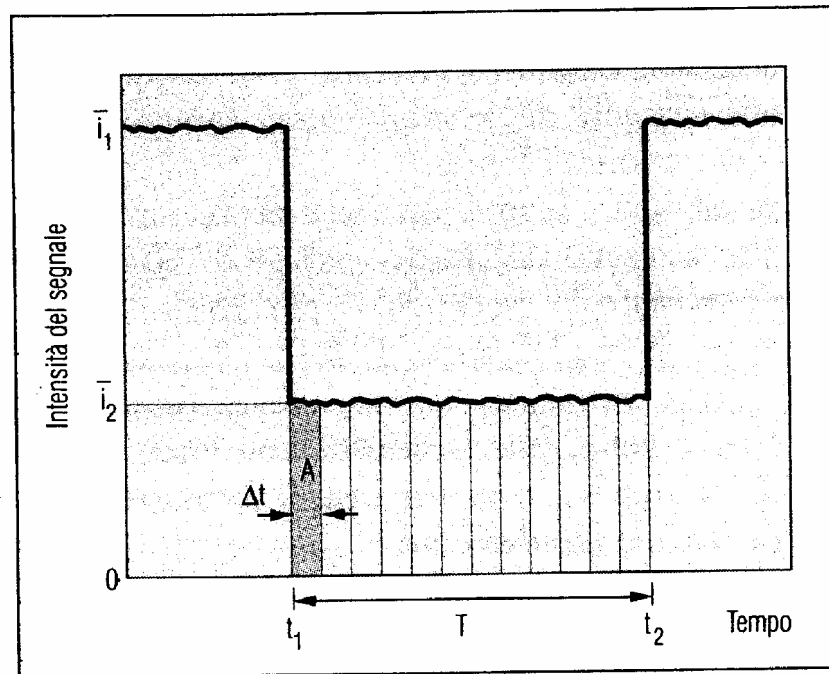
Sistema di lettura dei segnali

La corrente in uscita dal fotomoltiplicatore, in realtà, è costituita da tre diverse componenti:



1. La corrente residua del fotomoltiplicatore, cioè la corrente che fluisce nel rivelatore quando non è irraggiato;
2. La corrente dovuta alla emissione (di ampio spettro) del sistema di atomizzazione, che «accompagna» sempre la riga analitica;
3. La corrente dovuta alla emissione della sorgente (che è l'unica componente di interesse analitico ed è distinta dalle altre due perché è pulsata).

Il segnale uscente dal fotomoltiplicatore è, per sua natura, fluttuante e deve essere «filtrato» prima di essere trasmesso al microprocessore; i filtri, in pratica, sono circuiti elettronici che compensano le fluttuazioni di intensità.



Il sistema più comune usa un *timer* con cui viene fissata la **costante di tempo** (Δt in genere 0,2 ms), cioè l'intervallo durante il quale il microprocessore accumula il segnale, sommando molti valori successivi. Questo corrisponde, in termini matematici, a una integrazione, cioè al calcolo di un'area (A). Alla fine, il valore medio del segnale (i) viene ottenuto dividendo l'integrale (cioè l'area A) per la costante di tempo (Δt): $i = A/\Delta t$.

ANALISI QUANTITATIVA

Ogni spettrofotometro per assorbimento atomico è corredato di un manuale che, per ciascun elemento, riporta:

- le diverse righe analitiche,
- l'ampiezza ottimale della fenditura,
- la sensibilità relativa per una determinata riga spettrale
- l'intervallo di linearità

Tutti i dati sono riferiti a una testata standard da 10 cm di cammino ottico per la **fiamma aria-acetilene** o alla testata da *5 cm* per la **fiamma protossido di azoto-acetilene**.

La scelta della riga analitica e dei diversi parametri operativi dipende fortemente dalla **concentrazione dell'analita** e dalla **matrice**. Per le analisi in tracce si usa la riga di emissione più intensa della lampada.

Se invece il campione è piuttosto concentrato, per evitare diluizioni eccessive (e aumento dell'errore) si deve effettuare la determinazione al di fuori dell'intervallo di linearità oppure usare una riga analitica poco intensa

METODO DELLA RETTA DI TARATURA

E' il metodo più semplice, e il più usato. Consiste nel costruire una **retta di taratura** preparando **soluzioni standard** e misurandone l'assorbanza; dalla retta, in base ai valori di assorbanza, si può poi risalire alla concentrazione dell'analita in campioni incogniti.

Il manuale dello strumento riporta il **limite di linearità** per ogni elemento e quindi, secondo l'abilità e l'esperienza dell'analista, si possono verificare diversi casi:

- un analista esperto e preciso può costruire la retta di taratura con due soli punti: lo zero e il valore limite dell'intervallo di linearità;
- un analista meno esperto e meno ottimista prepara da tre a cinque standard che cadono nell'intervallo di linearità;
- spesso è inevitabile tracciare la retta di taratura anche oltre l'intervallo di linearità, che in genere non è molto ampio.

In molti casi si può individuare più di un tratto rettilineo (anche se con diversa pendenza) e in un intervallo di concentrazioni molto più ampio di quello indicato dal manuale.

