

Assorbimento atomico

La spettrometria di Assorbimento Atomico (A. A.) o Atomic Absorption Spectrometry (AAS) è una tecnica analitica che misura le concentrazioni di elementi.

A. A. è così sensibile che può misurare fino a parti per bilione (p.p.b.) di grammo in un campione, cioè concentrazioni dell'ordine del $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$.

La tecnica si basa sulle lunghezze d'onda della luce (λ) assorbite specificamente da un elemento, lunghezze d'onda che corrispondono alle energie $E = h\nu = hc/\lambda$, necessarie a portare elettroni da un certo livello di energia ad un altro livello di energia superiore.



Assorbimento atomico

...lunghezze d'onda della luce (λ) assorbite specificamente da un elemento ...

Diagramma dei livelli energetici dell'atomo di He

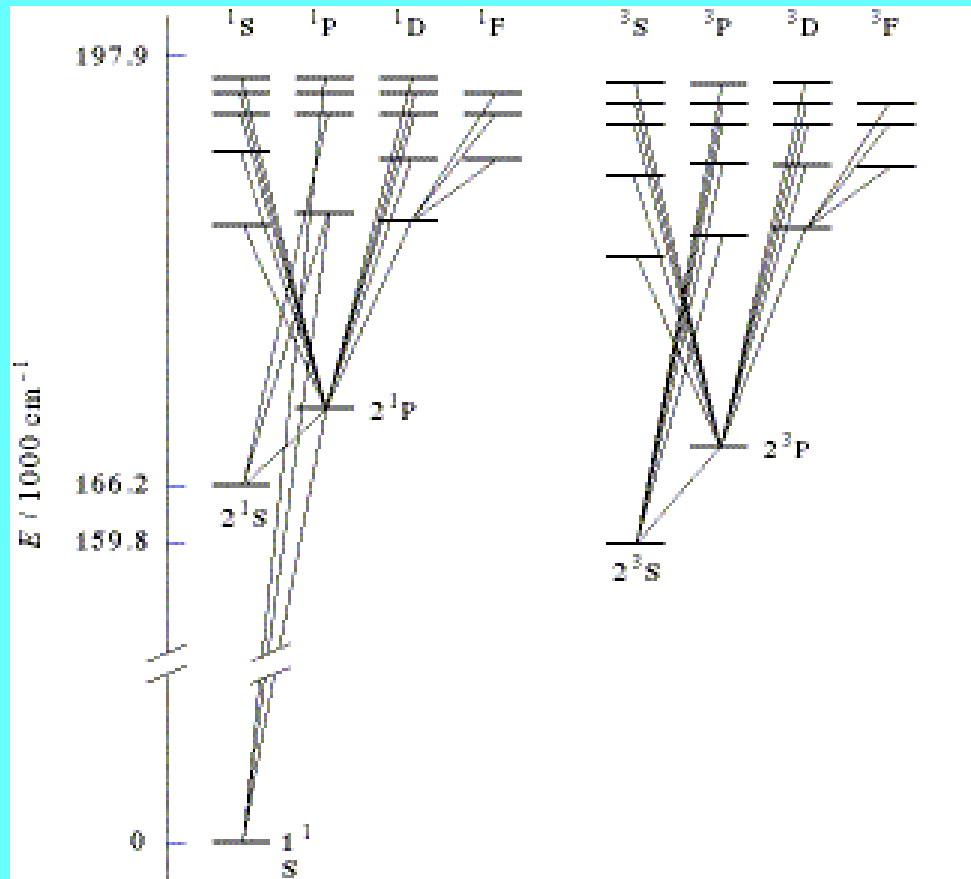
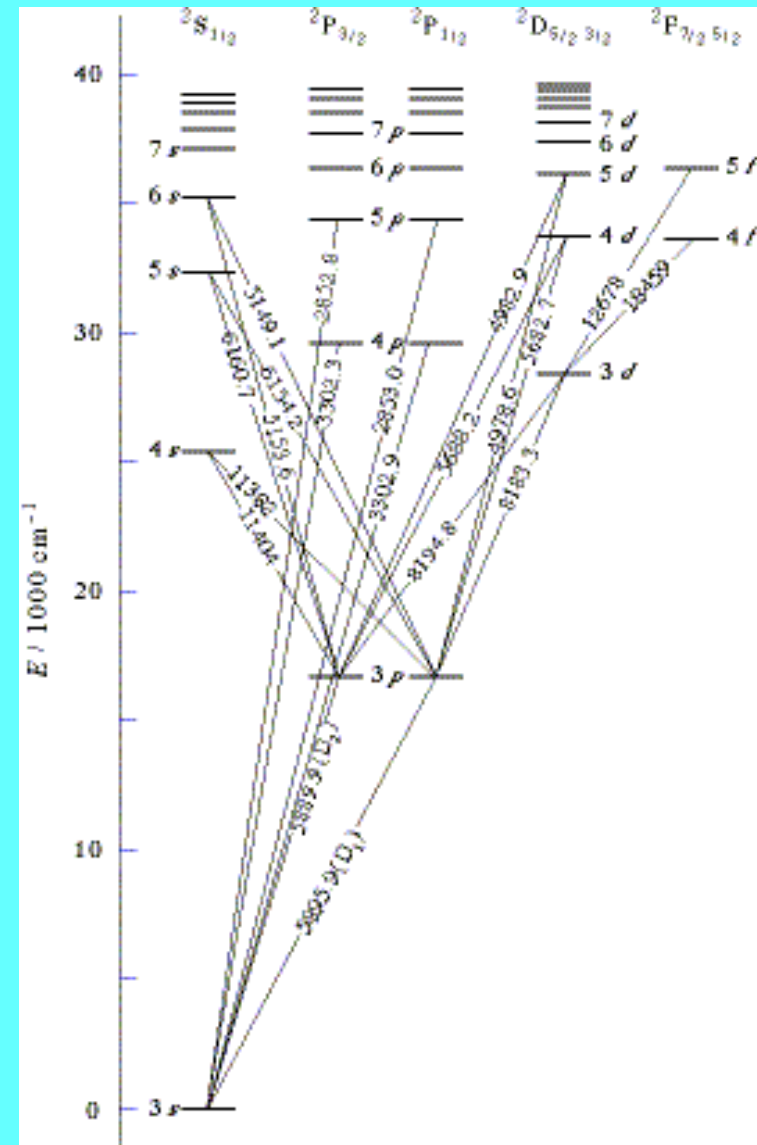


Diagramma dei livelli energetici dell'atomo di Na



Assorbimento atomico

Usi in differenti aree della Chimica

Analisi Cliniche

Determinazione del contenuto di metalli in fluidi biologici come il sangue o l'urina

Analisi **AMBIENTALI**

Controllo dell'ambiente. Ad esempio misura della quantità di vari elementi in fiumi, acqua di mare, acqua potabile, aria, bevande (vino, birra, succhi di frutta)

Farmaceutica

In alcuni processi produttivi farmaceutici un catalizzatore (di solito un metallo) usato nel processo è presente in piccola quantità nel prodotto finale. Si può determinare la quantità di metallo con l'Assorbimento Atomico.

Assorbimento atomico

Usi in differenti aree della Chimica

Industria

Molte materie prime vengono analizzate e l' A.A. è usato ampiamente per controllare che gli elementi voluti siano presenti e che impurità tossiche siano inferiori a un certo limite.

Ad esempio nel cemento, in cui il Ca è un costituente principale, il livello di Piombo (Pb) dovrebbe essere basso a causa della tossicità del Pb.

Assorbimento atomico

Come funziona l'assorbimento atomico (A. A.)

Atomi di elementi differenti assorbono lunghezze d'onda caratteristiche.

Per vedere se un campione contiene un particolare elemento si usa la luce prodotta proprio da quell'elemento.

Ad esempio per il piombo (Pb) una lampada contenente Pb emette luce dagli atomi di Pb eccitati, i quali producono la giusta miscela di lunghezze d'onda che sono assorbite dagli atomi di Pb del campione.

In A. A. il campione viene atomizzato - cioè convertito in atomi liberi nello stato fondamentale e allo stato di gas - e un raggio di radiazione elettromagnetica, emessa da atomi di Pb eccitati, viene fatto passare attraverso il campione vaporizzato. Una parte della radiazione viene assorbita dagli atomi di Pb del campione.

Assorbimento atomico

Come funziona l'assorbimento atomico (A. A.)

...Una parte della radiazione viene assorbita dagli atomi di Pb del campione.

La quantità di radiazione assorbita (Assorbanza A) è proporzionale al numero di atomi di Pb nel campione vaporizzato.

$$A \propto [\text{Pb}]$$

Uno spettrometro A. A. necessita delle seguenti 3 componenti:

- Sorgente di luce.
- Cella campione che produca atomi gassosi.
- Uno strumento di misura dell'intensità della radiazione.

Assorbimento atomico

Sorgente di radiazione elettromagnetica

La più comune sorgente di luce è la

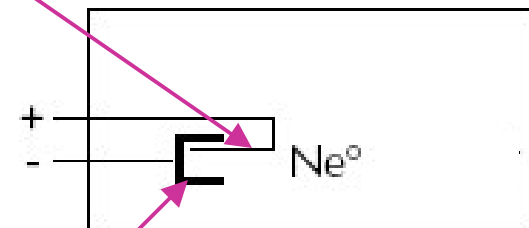
LAMPADA A CATODO CAVO

Questa contiene un anodo di Tungsteno e un catodo cilindrico cavo fatto dell'elemento che si deve determinare. Anodo e catodo sono contenuti in un tubo di vetro riempito con un gas inerte - ad es. Ne oppure Ar - con pressione tra 1 Nm^{-2} e 5 Nm^{-2} .



LAMPADA A CATODO CAVO

anodo



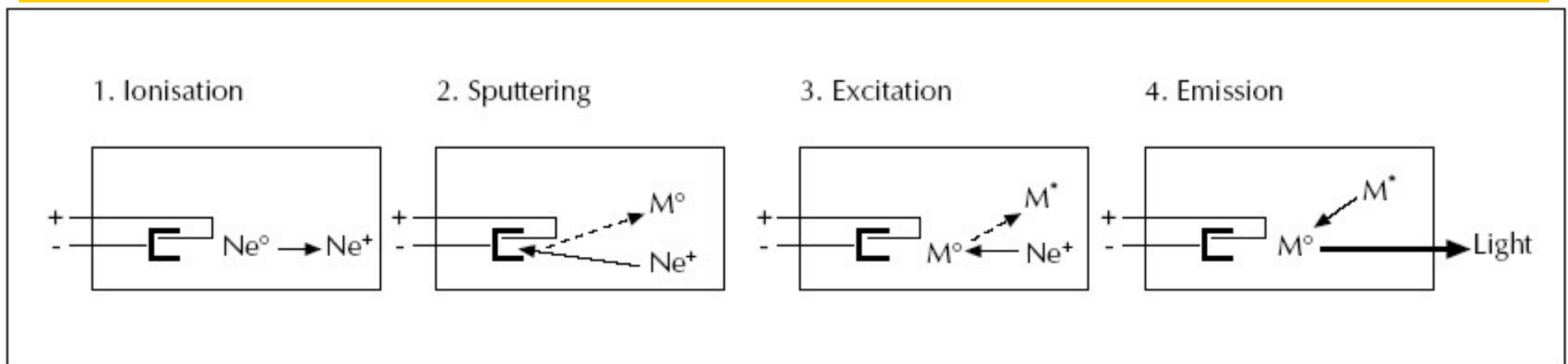
Catodo
cavo

Assorbimento atomico

Sorgente di radiazione elettromagnetica

1. Applicando una d.d.p. di 300-400 V tra anodo e catodo, avviene la ionizzazione di una parte degli atomi gassosi.
2. Gli ioni gassosi colpiscono il catodo estraendo da esso atomi metallici (processo di "sputtering").
3. Alcuni degli atomi estratti sono in stati eccitati e
4. emettono radiazione caratteristica del metallo tornando allo stato fondamentale (processo di emissione spontanea).

Ad esempio $\text{Pb}^* \rightarrow \text{Pb} + h\nu$

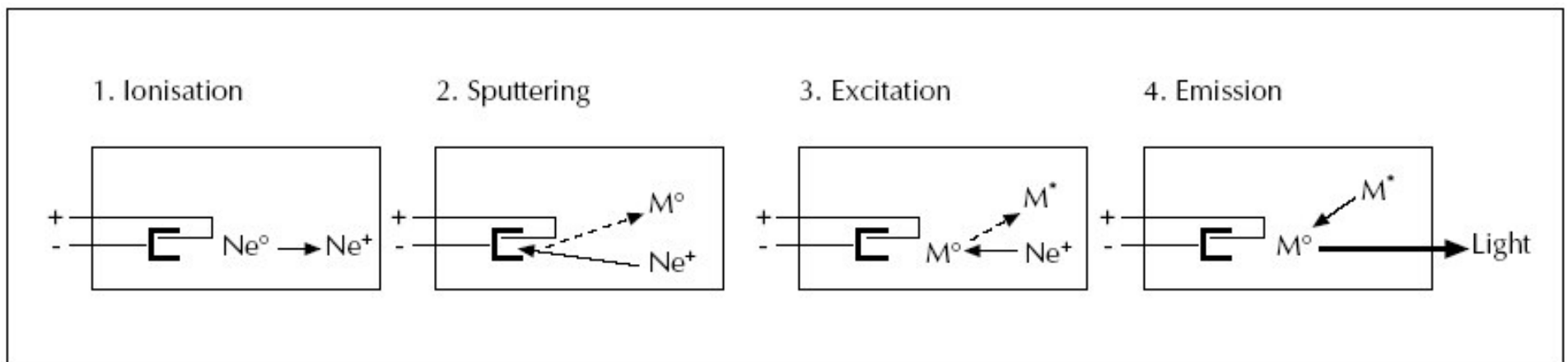


Assorbimento atomico

Sorgente di radiazione elettromagnetica

La forma del catodo concentra la radiazione emessa dagli atomi eccitati in un raggio che esce dalla lampada attraverso una finestra di quarzo.

Inoltre la forma della lampada è tale che la maggior parte degli atomi estratti dal catodo cavo siano in seguito ridepositati sul catodo stesso.



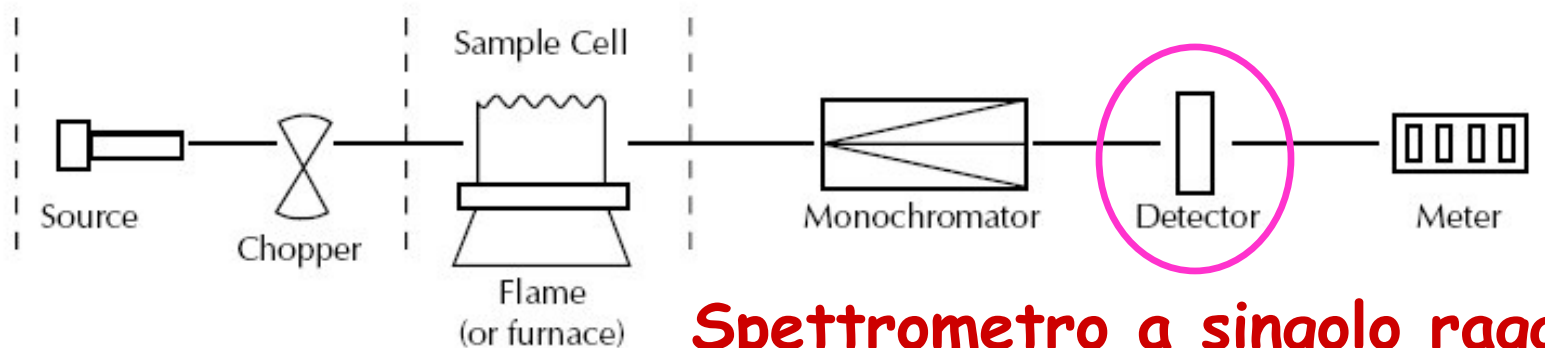
Assorbimento atomico

Sistema ottico e Rivelatore

Per selezionare la specifica lunghezza d'onda della luce - cioè la linea spettrale - che viene assorbita dal campione e per escludere altre lunghezze d'onda, viene usato un **MONOCROMATORE**.

La selezione della lunghezza d'onda specifica permette la determinazione dell'elemento desiderato anche in presenza di altri elementi.

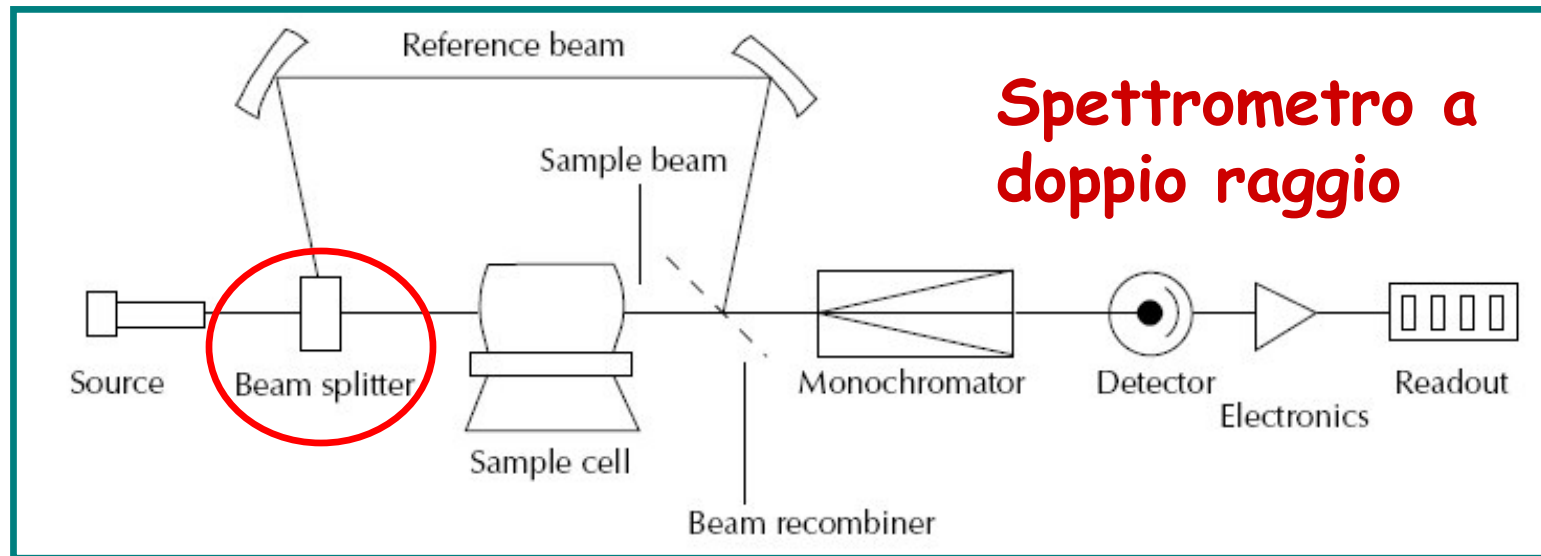
La luce selezionata dal **MONOCROMATORE** viene diretta su un **rivelatore** (di solito un **tubo fotomoltiplicatore**). Quest'ultimo produce un segnale elettrico proporzionale all'intensità della luce.



Spettrometro a singolo raggio

Spettrometri a doppio raggio

I moderni spettrofotometri incorporano un **separatore di raggio (beam splitter)** cosicché una parte del raggio passa attraverso il campione ed l'altra segue un percorso differente e fa da riferimento.



Perché usare spettrometri a doppio raggio

L'intensità della luce della sorgente può **NON ESSERE COSTANTE** durante un'analisi.

- Se un singolo raggio passa attraverso la cella campione è necessario eseguire una lettura con un campione senza il metallo da analizzare (blank) per azzerare l'assorbanza A prima di iniziare l'analisi vera e propria; ma se l'intensità della sorgente cambia prima che il campione da analizzare sia messo nello spettrometro, otterremo una lettura non accurata di A .
- Nello spettrometro a doppio raggio viene eseguito un controllo costante dell'intensità prodotta dalla sorgente, per mezzo del raggio di riferimento.
- Per assicurare la massima sensibilità allo strumento, il **beam splitter** è progettato in modo da far passare attraverso il campione la intensità massima possibile della luce proveniente dalla sorgente.

Per produrre atomi dal campione comunemente vengono usati due diversi sistemi:

- **ad Aspirazione nella fiamma**

prevede di aspirare una soluzione del campione e di inviarla in una fiamma.

- **Atomizzazione elettrotermica**

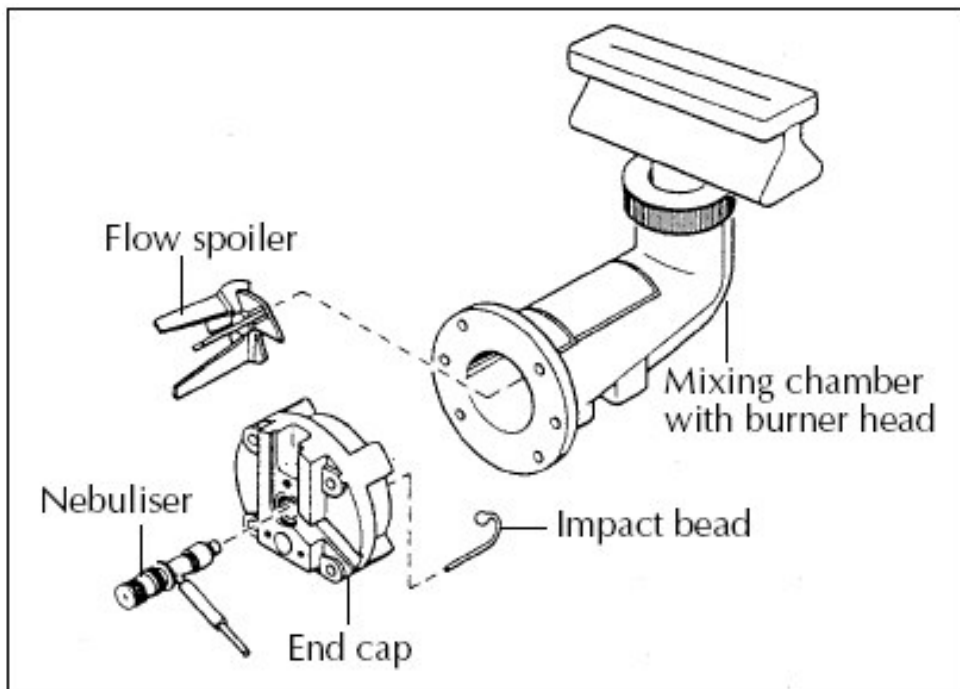
Una goccia o una piccola quantità di campione viene posta all'interno di un tubo di grafite. Il tubo viene poi scaldato elettricamente.

Alcuni spettrometri A. A. hanno entrambi i sistemi di atomizzazione, ma condividono le lampade che possono essere orientate a piacimento verso uno o l'altro dei sistemi di atomizzazione.

Sistema ad Aspirazione nella fiamma

Per la fiamma vengono spesso usate miscele acetilene/aria (temperatura della fiamma di 2200-2400 °C) oppure miscele acetilene/N₂O (temperatura della fiamma di 2600-2800 °C).

Un tubo capillare flessibile connette la soluzione al nebulizzatore. La soluzione viene nebulizzata all'estremità del capillare flessibile. Le goccioline più grandi cadono, mentre quelle più piccole vaporizzano nella fiamma. Solo circa l' 1% del campione viene nebulizzato.



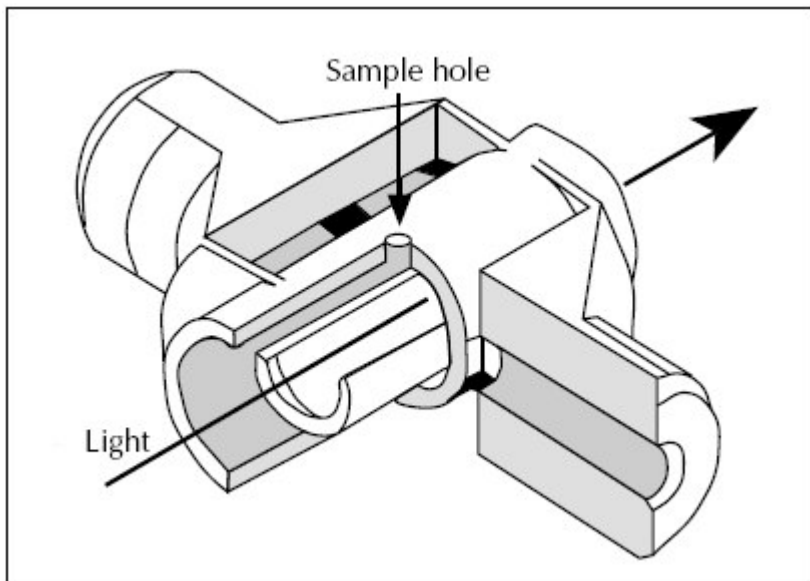
bruciatore e camera di nebulizzazione tipici

Atomizzazione elettrotermica

Circa 25 μl di campione (1/100 di una goccia di pioggia) vengono inseriti attraverso il foro superiore sulla navicella entro tubo di grafite. Il tubo viene riscaldato elettricamente facendolo attraversare da corrente elettrica in una serie di stadi pre-programmati. I dettagli variano a seconda del campione, ma una serie tipica potrebbe essere la seguente:

1° stadio: 30-40 secondi a 150 °C per evaporare il solvente;

2° stadio: 30 secondi a 600 °C per eliminare qualunque materiale organico volatile e portare il campione allo stato di cenere;

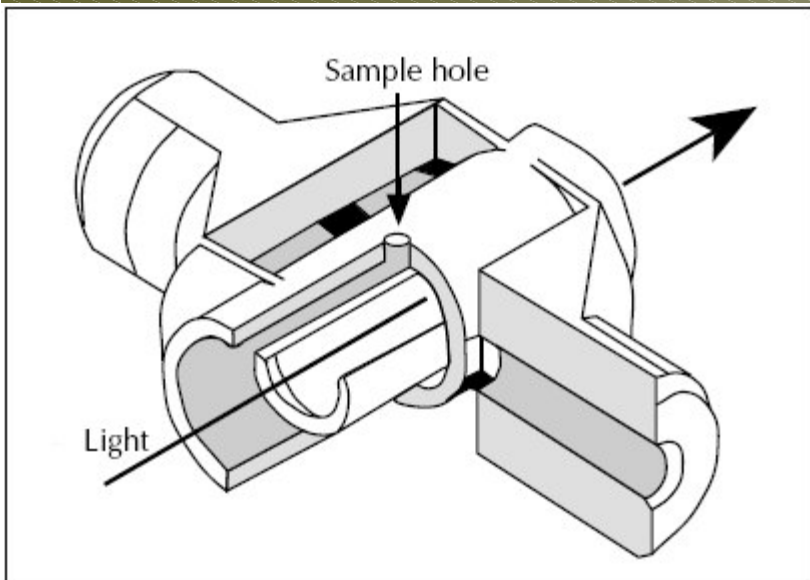


Tubo di grafite

Atomizzazione elettrotermica

3° stadio: 5-10 secondi a 2000-2500 °C, raggiunti con una velocità di riscaldamento molto elevata ($\sim 1500 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$), per vaporizzare e atomizzare gli elementi presenti nel campione, incluso quello da determinare.

4° stadio: Infine il tubo viene riscaldato a una temperatura ancora maggiore - circa 2700 °C - per pulirlo e prepararlo al campione successivo. Durante questo ciclo di riscaldamento il tubo di grafite è tenuto in atmosfera di Ar per evitare che bruci. Nell'atomizzazione elettrotermica quasi il 100% del campione viene atomizzato. Ciò rende la tecnica molto più sensibile dell'atomizzazione nella fiamma.



Tubo di grafite

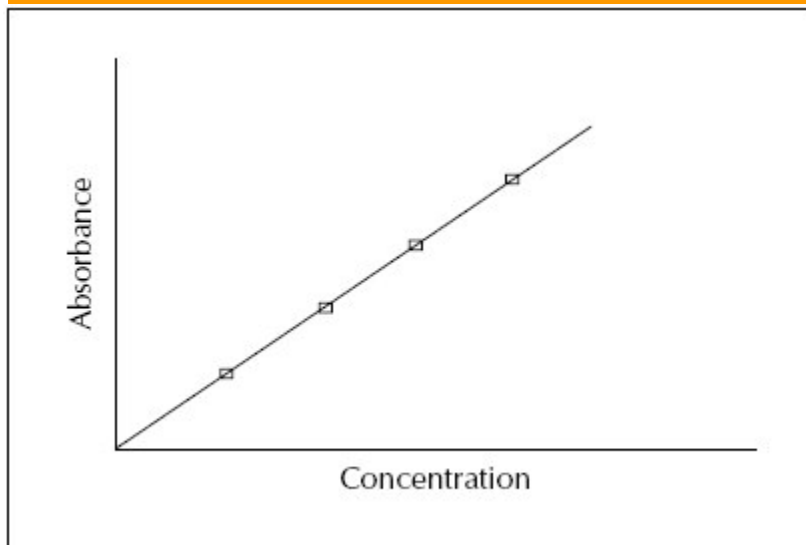
Assorbimento atomico

Esecuzione della misura

Calibrazione: Si usa una curva di calibrazione per determinare la concentrazione incognita di un elemento – ad esempio il Pb – in una soluzione. Lo strumento viene calibrato usando diverse soluzioni a concentrazione nota. Riportando in un diagramma l'assorbanza A di tali soluzioni contro la concentrazione si produce una curva di calibrazione.

Misura: La soluzione campione viene mandata nello strumento e la concentrazione incognita dell'elemento – il Pb – viene determinata dalla misura della sua assorbanza riportata sulla curva di calibrazione.

Calibrazione



Misura

