

SPETTROSCOPIA ATOMICA

La **spettroscopia atomica** studia l'assorbimento, l'emissione o la fluorescenza di atomi o di ioni metallici. Le regioni dello spettro interessate sono: **UV/Visibile** e **raggi X**.

Gli spettri di emissione, di assorbimento e di fluorescenza di particelle atomiche gassose sono costituiti da righe strette e ben definite dovute alle transizioni elettroniche degli elettroni più esterni. Per i metalli le energie di queste transizioni corrispondono a quelle degli UV, visibile e NIR.



Spettri di emissione

Si registra lo spettro di emissione del campione atomizzato in una sorgente di calore.



Spettri di assorbimento

In un gas caldo gli atomi assorbono le radiazioni di λ caratteristica delle transizioni elettroniche



Spettri di fluorescenza

Si ottengono quando si irradia con una sorgente intensa che emette λ che l'elemento può assorbire.

SPETTROSCOPIA ATOMICA: TRANSIZIONI

Una transizione verso o dallo stato fondamentale è chiamata transizione di risonanza e la linea spettrale risultante linea di risonanza.

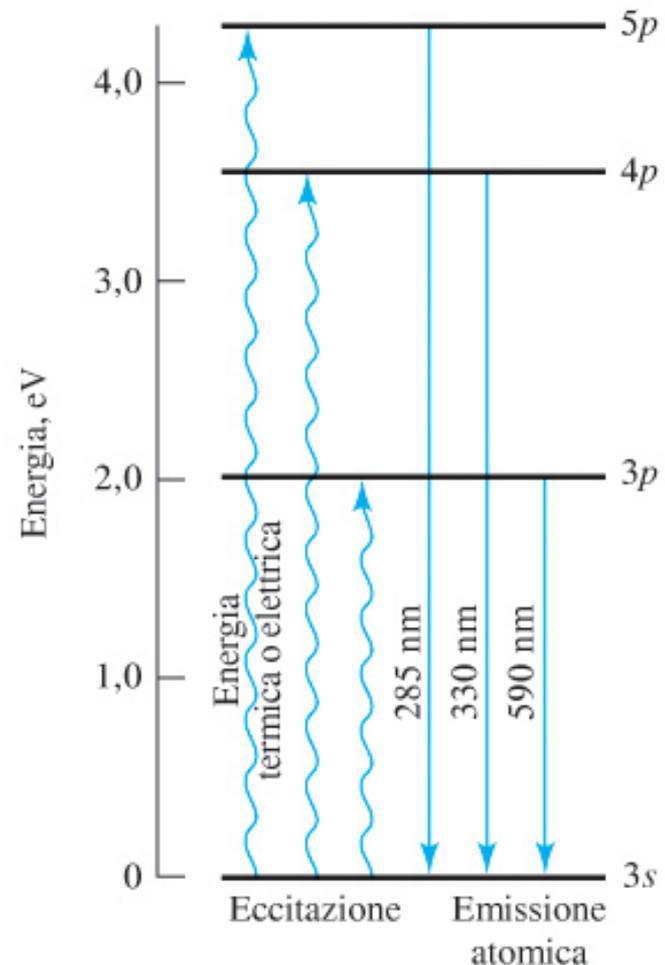
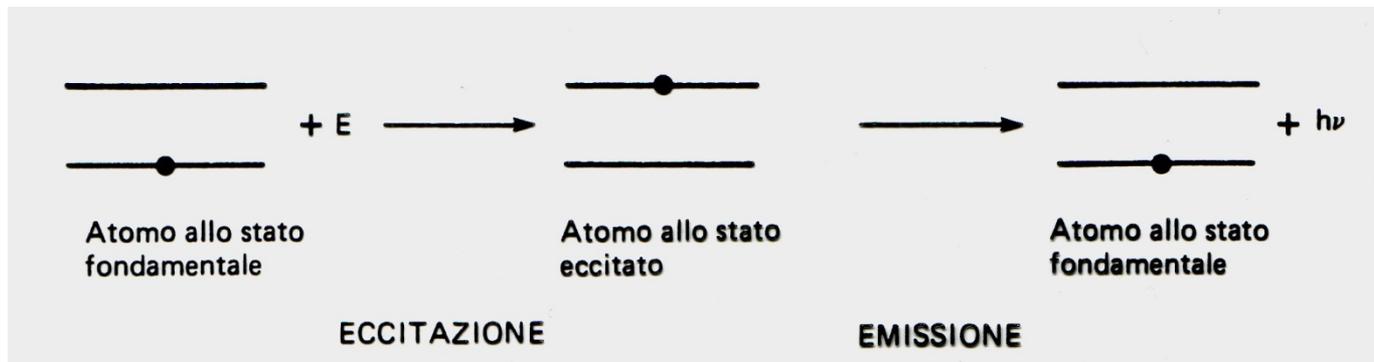


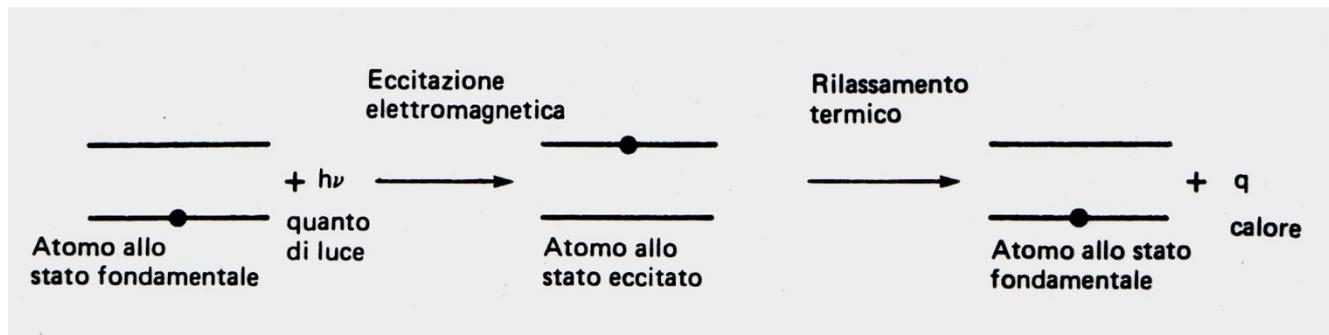
Figura 28-1 Origine delle tre linee di emissione del sodio.

SPETTROSCOPIA ATOMICA: TRANSIZIONI

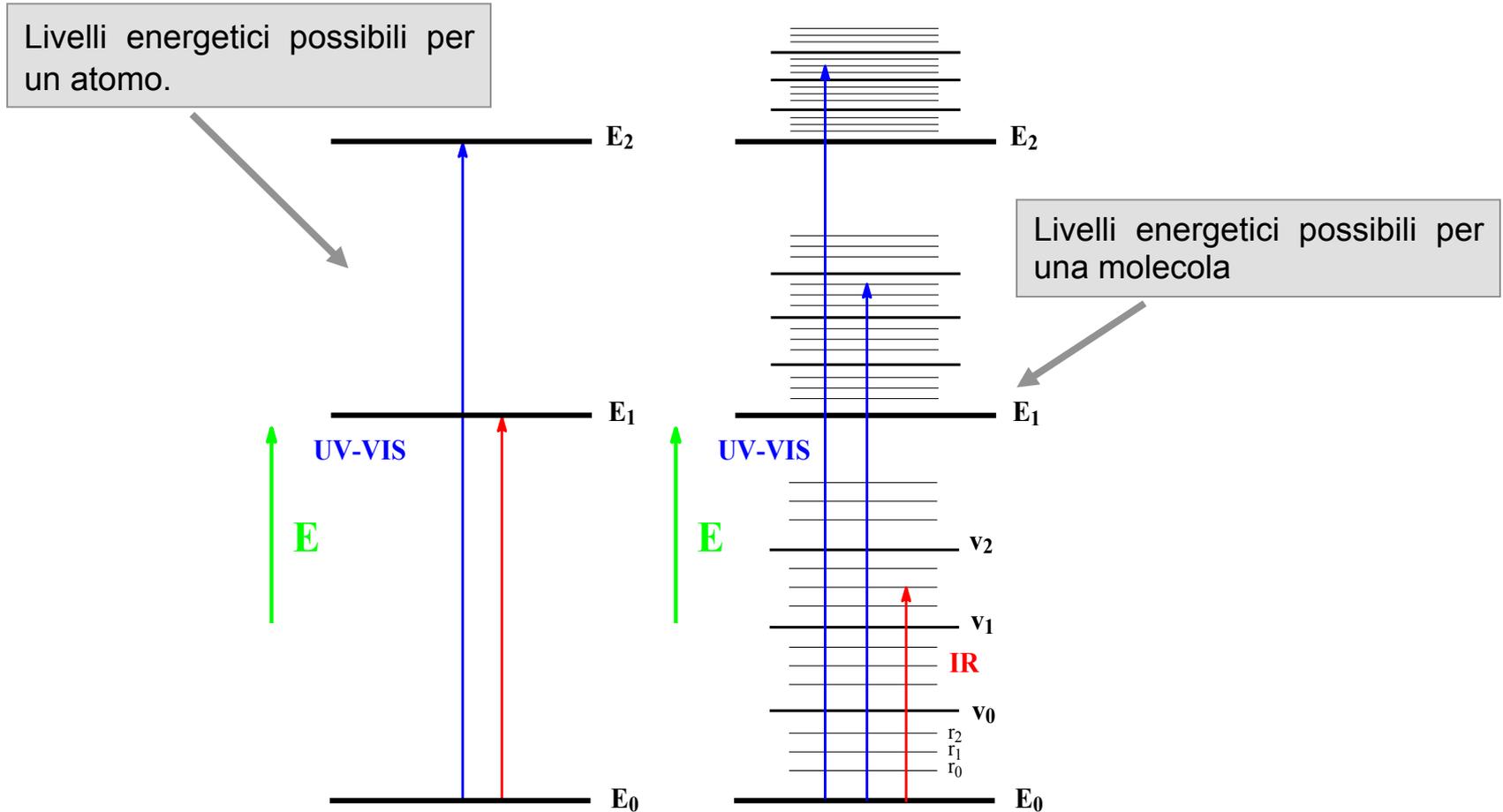
Emissione atomica



Assorbimento atomico

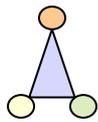


SPETTROSCOPIA ATOMICA: TRANSIZIONI



In spettroscopia atomica l'analita è presente sotto forma di nube atomica. Essendo impossibili vibrazioni e rotazioni, lo spettro atomico è di righe, non a bande (una banda è l'involuppo di numerosissime righe).

SPETTROSCOPIA DI ASSORBIMENTO ATOMICO



L'atomo viene eccitato da energia elettromagnetica di λ opportuna (ampiezza della banda di assorbimento = 0.002 mm).



Dallo stato eccitato l'atomo ricade rapidamente allo stato fondamentale restituendo l'energia assorbita sotto forma di calore (meccanismo di rilassamento per via termica).

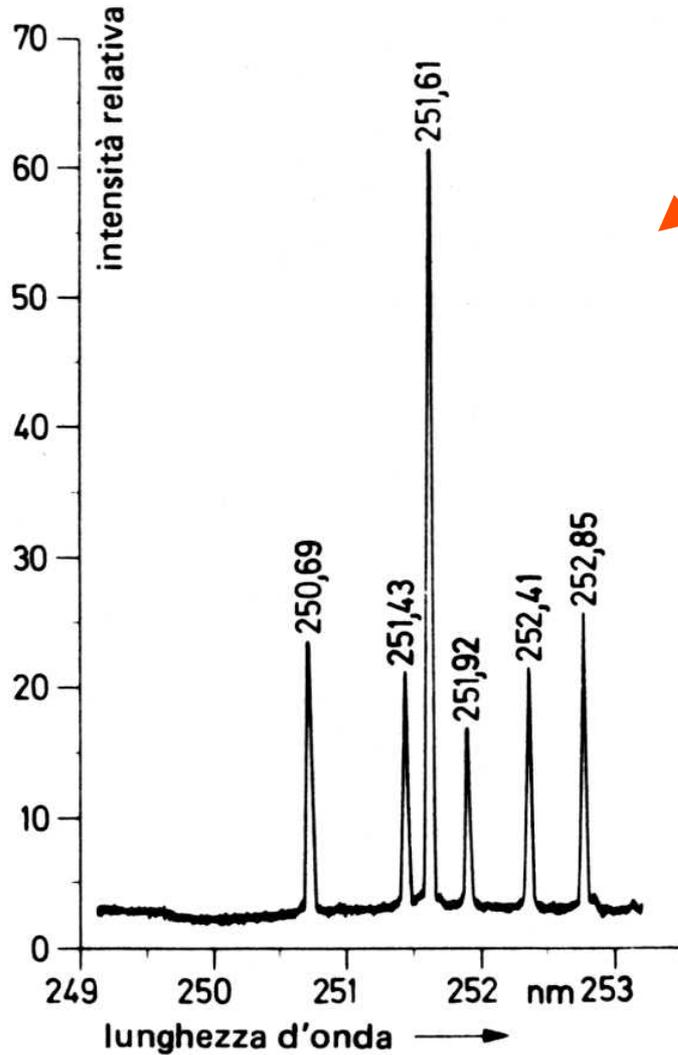


La misura è effettuata lungo la direzione del raggio incidente (non interferisce la fluorescenza). La fiamma deve solo atomizzare il campione e non eccitare gli atomi.



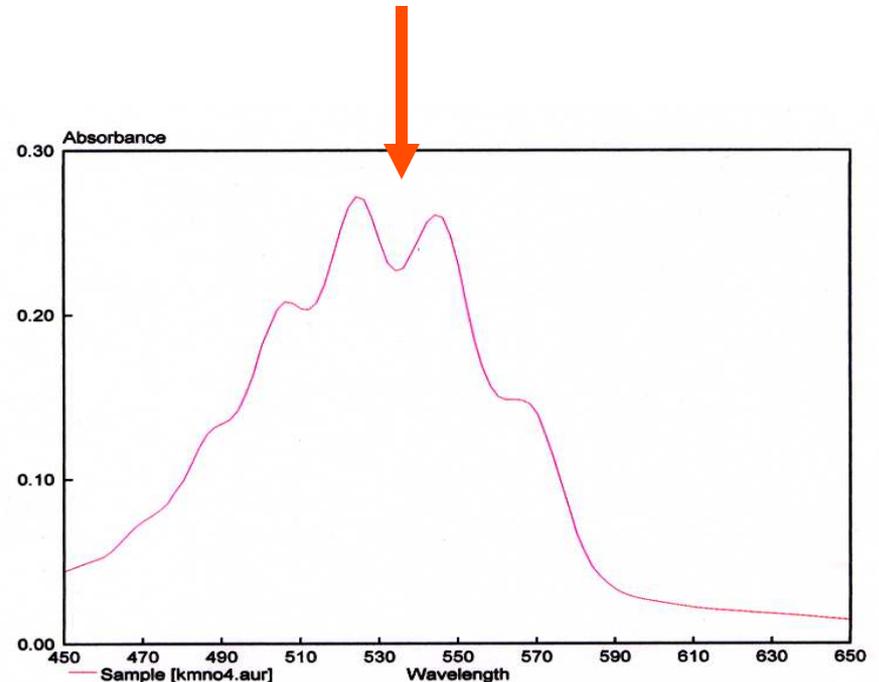
Limiti: $\lambda > 200$ nm.

SPETTRI DI RIGHE: ESEMPI



Spettro di assorbimento di atomi di silicio nell'intervallo 250 – 253 nm.

Spettro di assorbimento del permanganato nell'intervallo 450 – 650 nm.



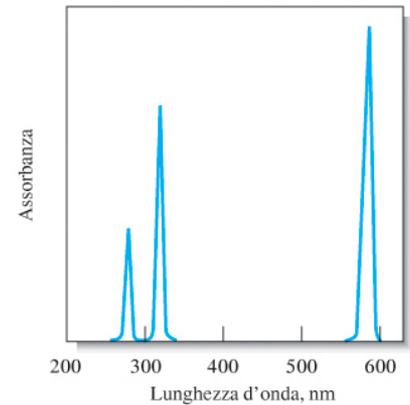
LARGHEZZA DELLE RIGHE ATOMICHE SPETTRALI

Processi fisiche che ne provocano “allargamento”

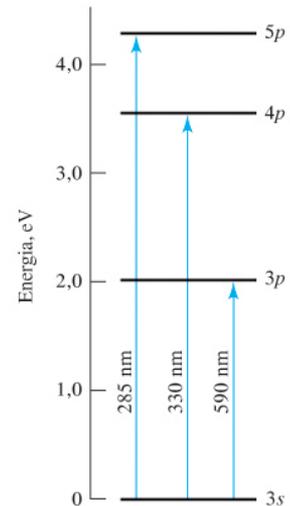
Larghezza naturale: è determinato dal tempo di vita della particella ($\sim 10^{-8}$ s) e dal principio di Heisenberg (più breve il tempo di vita, maggiore l'allargamento). L'allargamento è $\sim 10^{-5}$ nm

Effetto di pressione: le collisioni tra atomi portano ad una disattivazione dello stato eccitato e quindi ad un allargamento che aumenta all'aumentare della temperatura. Per Na nella fiamma (figura a lato) può essere di $\sim 3 \times 10^{-3}$ nm

Effetto Doppler: è dovuto al rapido movimento degli atomi che assorbono o emettono una radiazione. Gli atomi che si muovono verso il rivelatore emettono lunghezze d'onda “più corte” di quelli che si muovono ad angolo retto ($\sim 4-5 \times 10^{-3}$ nm)



(a)



(b)

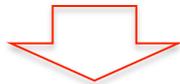
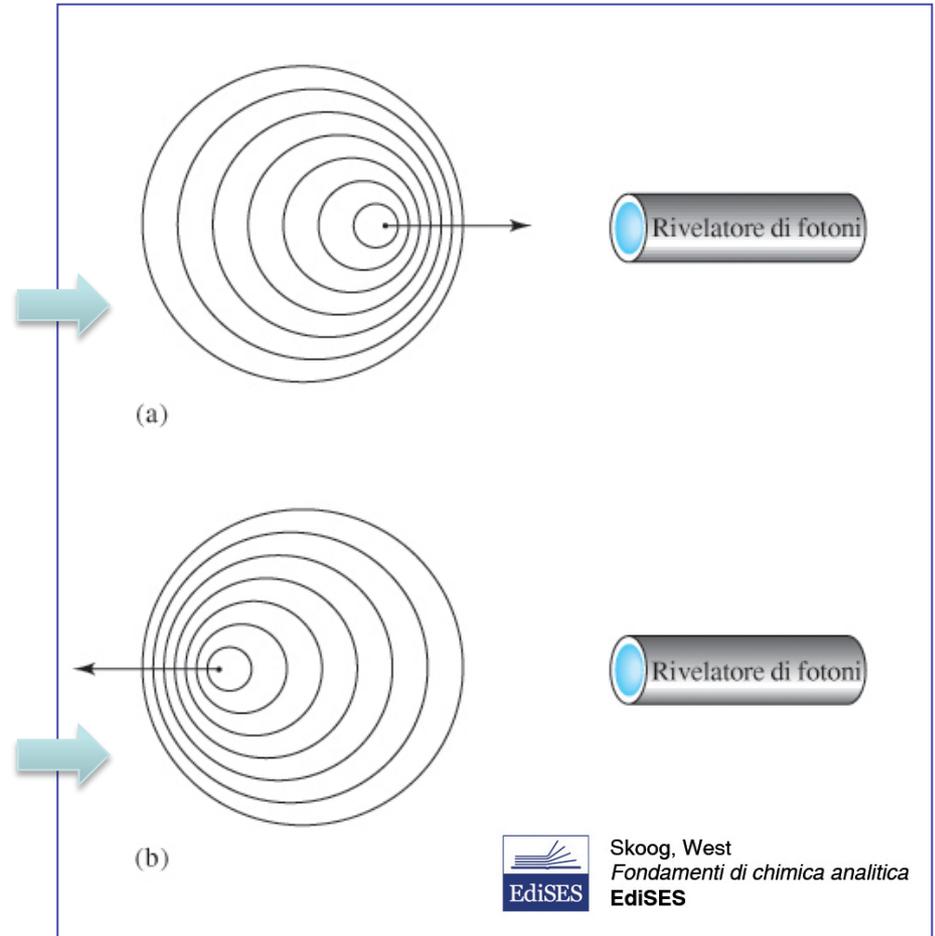
Figura 28-2 (a) Spettro parziale di assorbimento del sodio allo stato di vapore. (b) Transizioni elettroniche, responsabili delle linee di assorbimento in (a).

Effetto Doppler

Allargamento dovuto all'effetto Doppler

(a) quando un atomo si muove verso un rivelatore di fotoni ed emette radiazioni, il rivelatore "vede" più spesso i massimi d'onda e rivela le radiazioni a una frequenza più alta

(b) quando un atomo si allontana da un rivelatore, il rivelatore "vede" i massimi d'onda più lontani e quindi rivela le radiazioni ad una frequenza più bassa



Il risultato finale in un mezzo energetico è una **distribuzione statistica delle frequenze** e quindi un allargamento delle linee spettrali

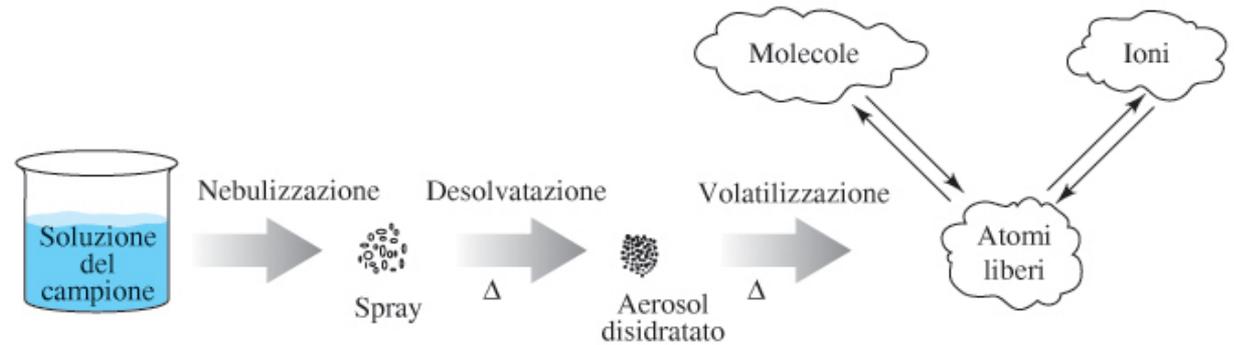
Tabella 24-1

Classificazione dei metodi spettrali atomici

Metodo di atomizzazione	Temperatura tipica di atomizzazione, °C	Base del metodo	Nome comune ed abbreviazione del metodo
Fiamma	1700–3150	Assorbimento	Spettroscopia di assorbimento atomico, AAS
		Emissione	Spettroscopia di emissione atomica, AES
		Fluorescenza	Spettroscopia di fluorescenza atomica, AFS
Elettrotermico	1200–3000	Assorbimento	Spettroscopia di assorbimento atomico elettrotermico, ETAAS
		Fluorescenza	Spettroscopia di fluorescenza atomica elettrotermica
Plasma ad accoppiamento induttivo	6000–8000	Emissione	Spettroscopia con plasma ad accoppiamento induttivo, ICP
		Fluorescenza	Spettroscopia di fluorescenza con plasma ad accoppiamento induttivo
Plasma a corrente continua	6000–10000	Emissione	Spettroscopia con plasma DC, DCP
Arco elettrico	4000–5000	Emissione	Spettroscopia di emissione con arco
Scintilla	40000 (?)	Emissione	Spettroscopia di emissione a scintilla

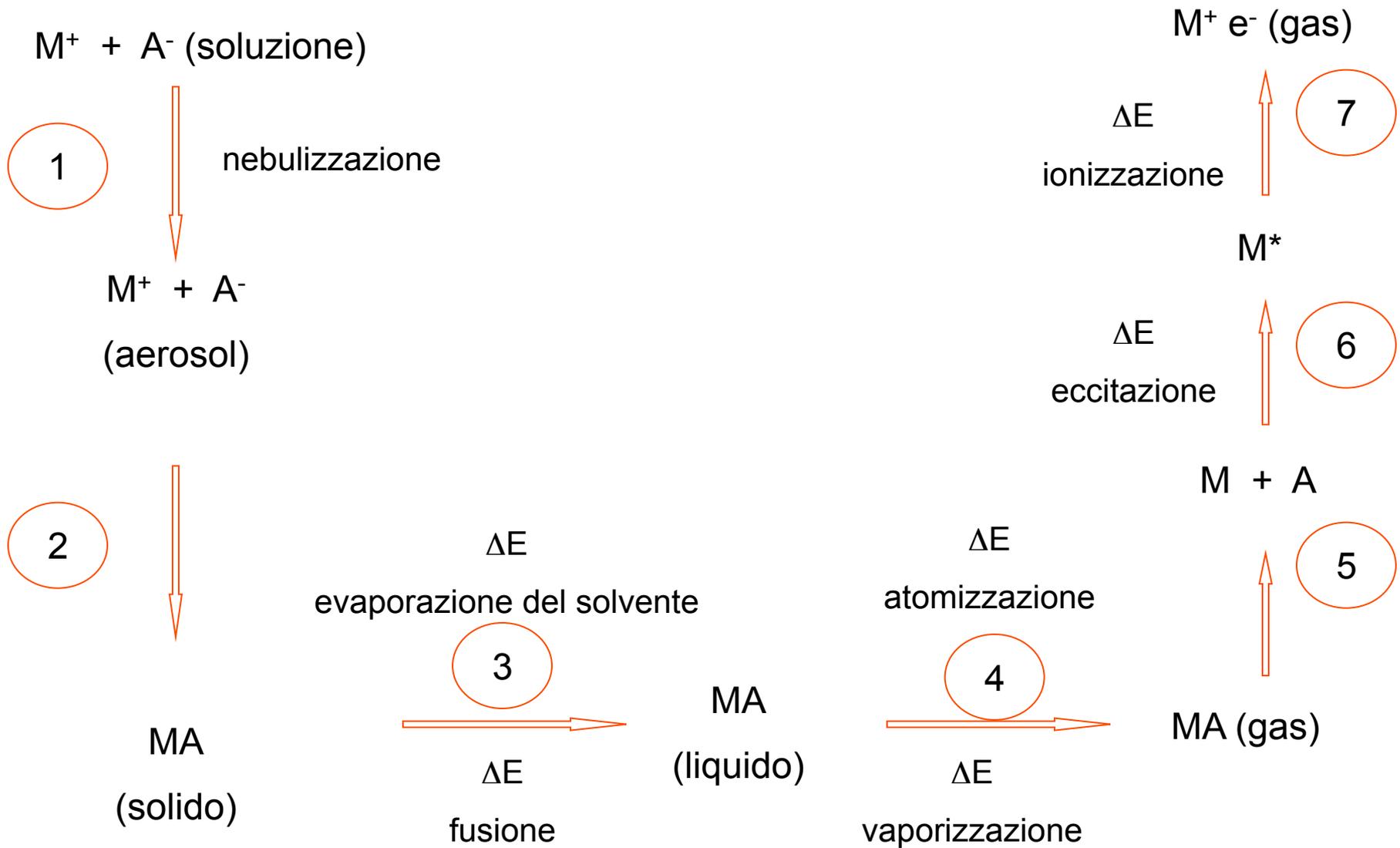
Processi che portano all'atomizzazione

Figura 28-6 Processi di formazione di atomi, molecole e ioni con l'introduzione continua del campione in un plasma o fiamma. Il campione di soluzione viene convertito in uno spray dal nebulizzatore. L'elevata temperatura della fiamma o del plasma causa l'evaporazione del solvente disidratando le particelle di aerosol. Il successivo riscaldamento volatilizza le particelle, producendo specie atomiche, molecolari e ioniche. Queste specie sono spesso in equilibrio, almeno in zone limitate.

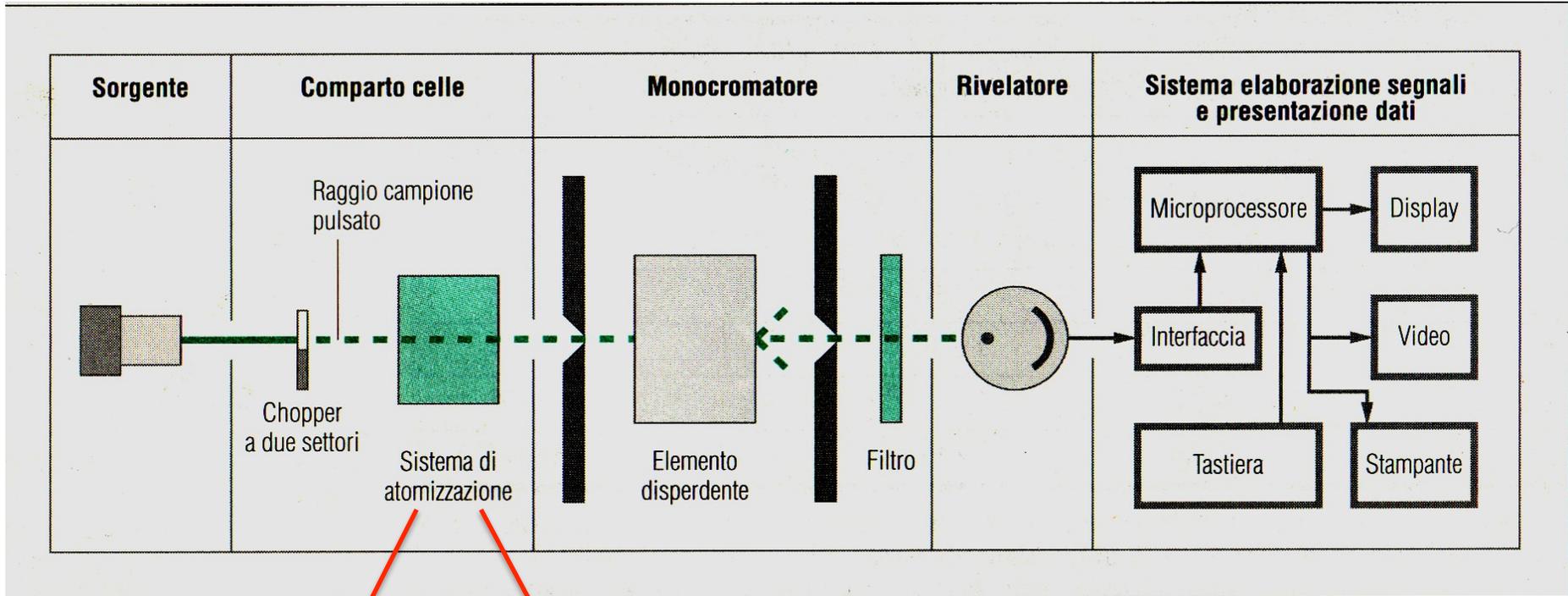


Skoog, West
Fondamenti di chimica analitica
EdiSES

Processi che portano all'atomizzazione



Schema a blocchi spettrofotometro assorbimento atomico



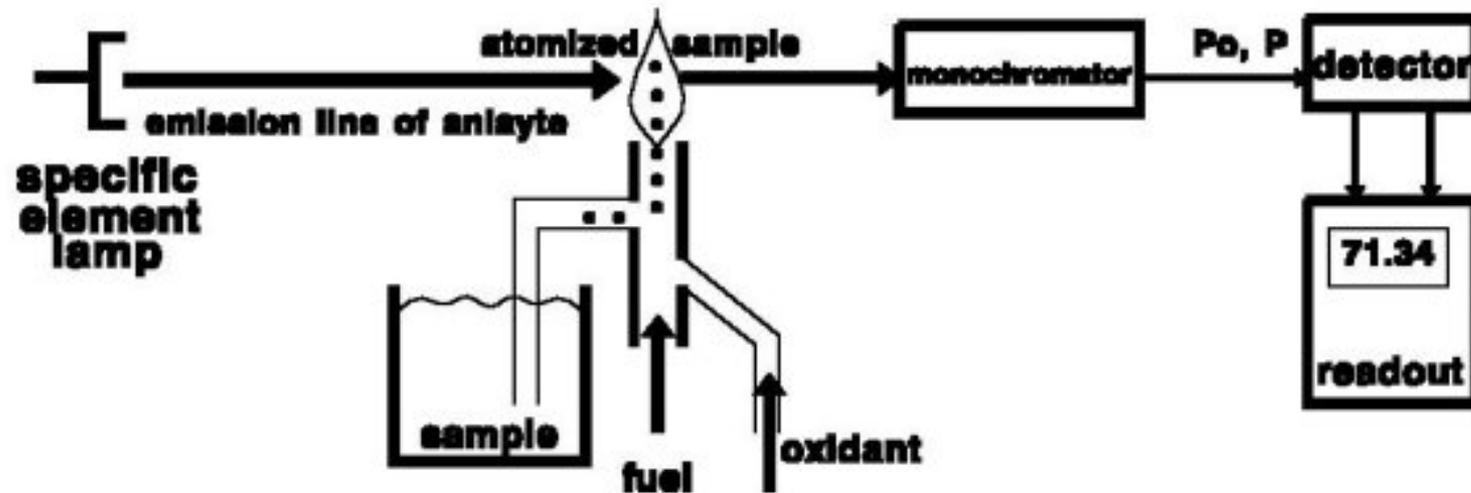
Atomizzatore a Fiamma (F-AAS)

Atomizzatore a Fornetto di Grafite (GF-AAS)/
Elettrotermico (ET-AAS)

Schema a blocchi spettrofotometro assorbimento atomico con atomizzatore a fiamma (F-AAS)

Atomic Spectroscopy with Flames

Atomic Absorption Spectroscopy



P_0 = light intensity w/ blank

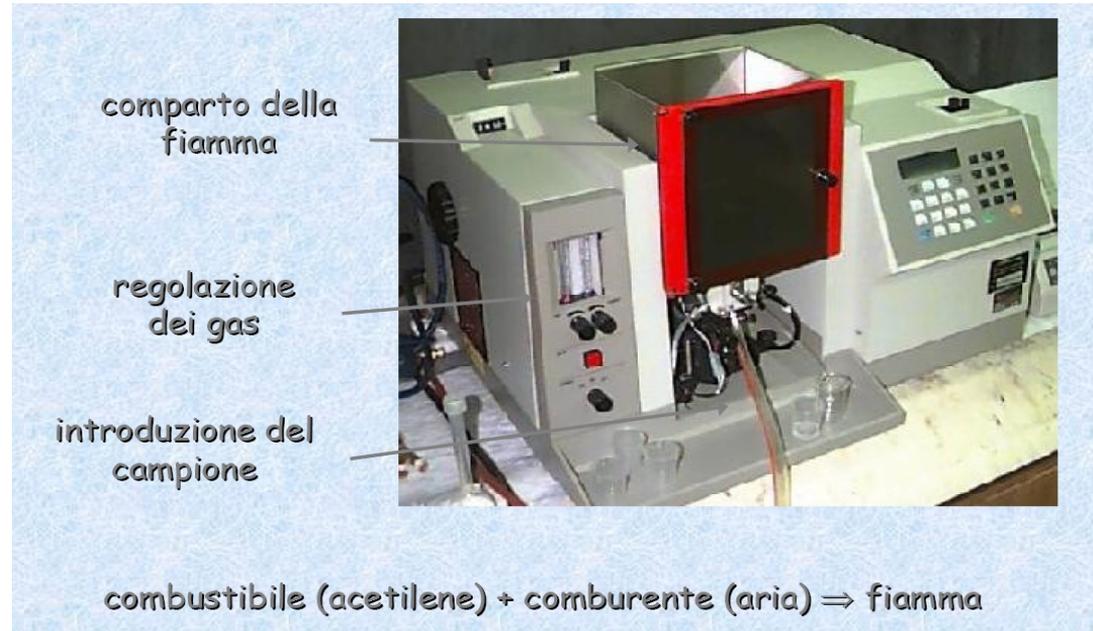
P = light intensity w/ sample

$$A = \log[P_0/P] = kbC$$

b = flame path; C = sample concn

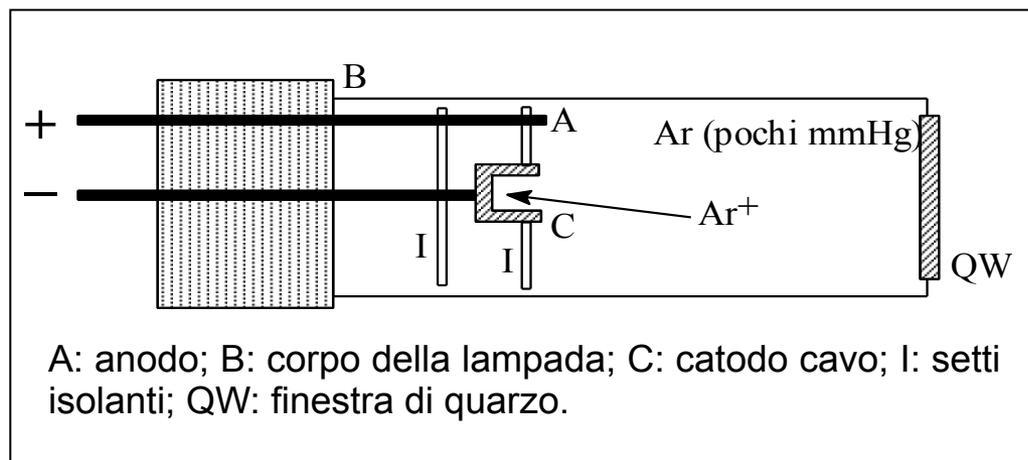
k depends on absorptivity and flow

Foto spettrofotometro assorbimento atomico con atomizzatore a fiamma (F-AAS)



Sorgenti di righe per Assorbimento Atomico: Lampada a catodo cavo

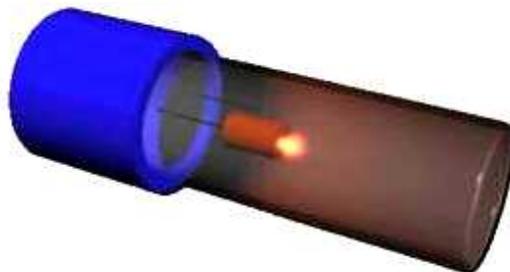
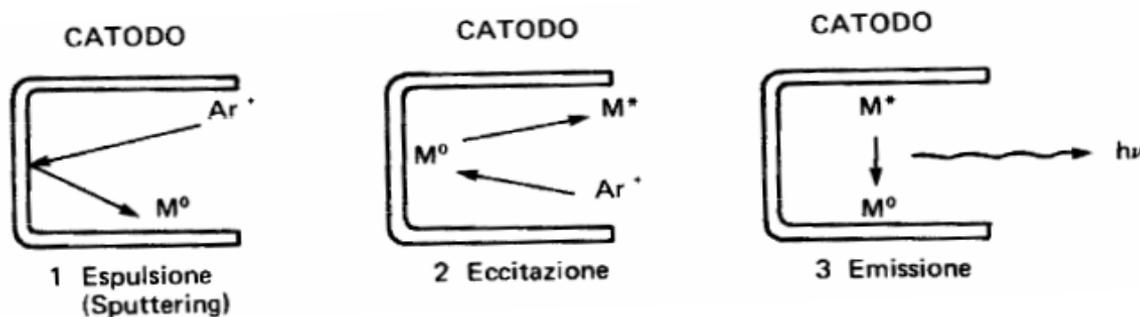
Una lampada a catodo cavo (HCL, Hollow Cathode Lamp) consiste in un tubo di vetro riempito di un gas inerte (Ne o Ar) nel quale sono inseriti un anodo costituito da un filamento e un catodo contenente l'elemento di cui si desidera ottenere l'emissione delle righe di risonanza.



Applicando agli elettrodi un campo elettrico di alcune centinaia di volt, i pochi ioni ed elettroni presenti nel gas inerte vengono accelerati e riescono a raggiungere un'energia cinetica sufficiente a ionizzare per urto altri atomi.

Sorgenti di righe per Assorbimento Atomico: Lampada a catodo cavo

Gli ioni positivi del gas, accelerati dal campo elettrico, urtano il catodo e provocano l'espulsione degli atomi superficiali. Tale fenomeno porta alla formazione di atomi vaporizzati che, eccitati dagli urti col gas di riempimento, emettono energia luminosa.



Sistema di atomizzazione in F-AAS

Bruciatori a flusso laminare

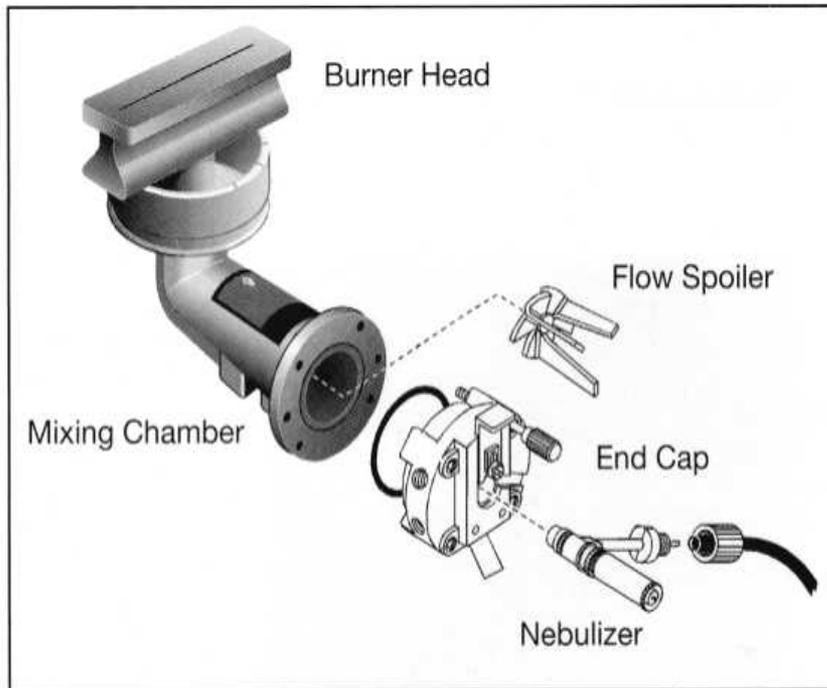
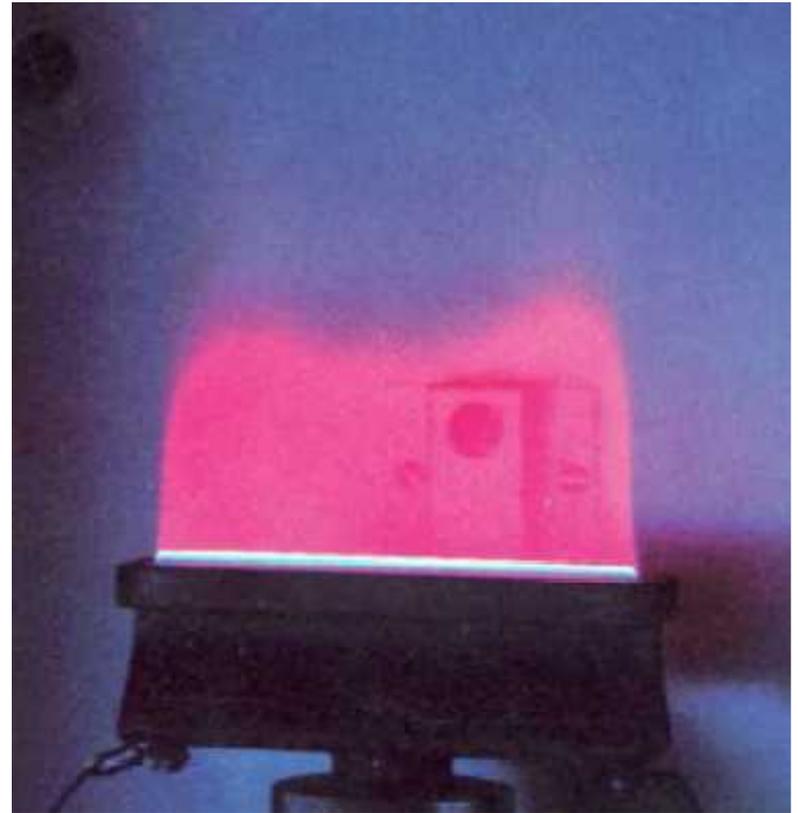
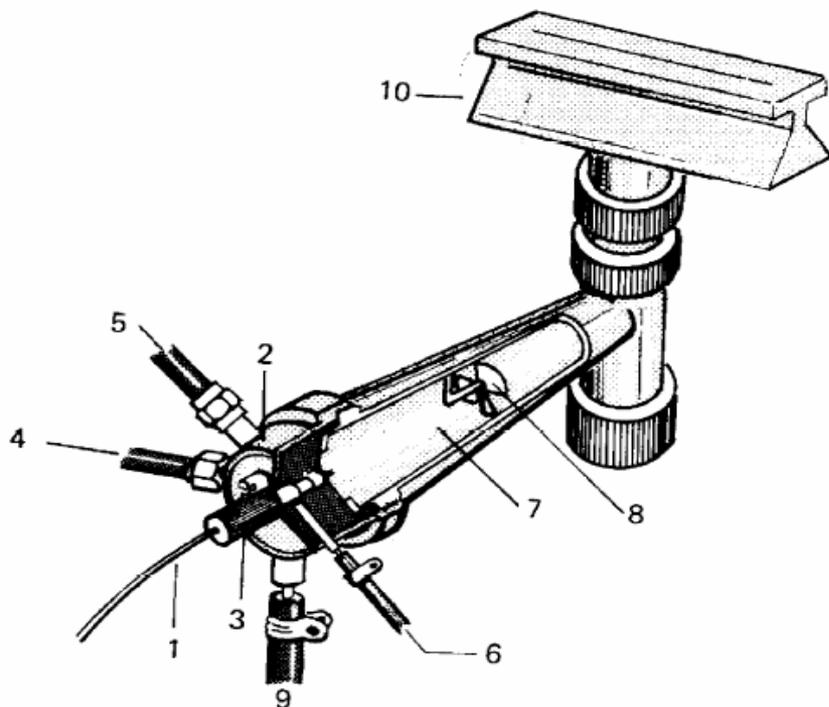


Figure 11. The AAAnalyst 700/800 burner system.



ATOMIZZATORE A FIAMMA



La fiamma in genere è ottenuta in un bruciatore laminare che utilizza una miscela di due gas, comunemente aria/acetilene.

Tipologie di fiamma e relativa temperatura

Tabella 24-2

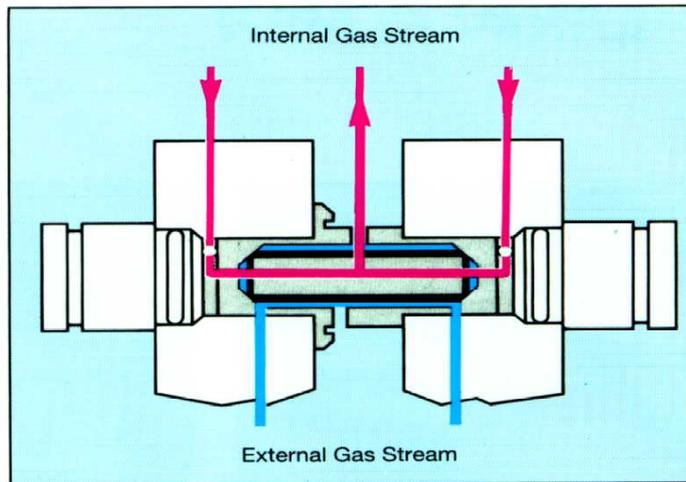
Fiamme usate nella spettroscopia atomica

Combustibile e comburente	Temperatura, °C
Gas/Aria	1700–1900
Gas/O ₂	2700–2800
H ₂ /Aria	2000–2100
H ₂ /O ₂	2550–2700
*C ₂ H ₂ /Aria	2100–2400
*C ₂ H ₂ /O ₂	3050–3150
*C ₂ H ₂ /N ₂ O	2600–2800

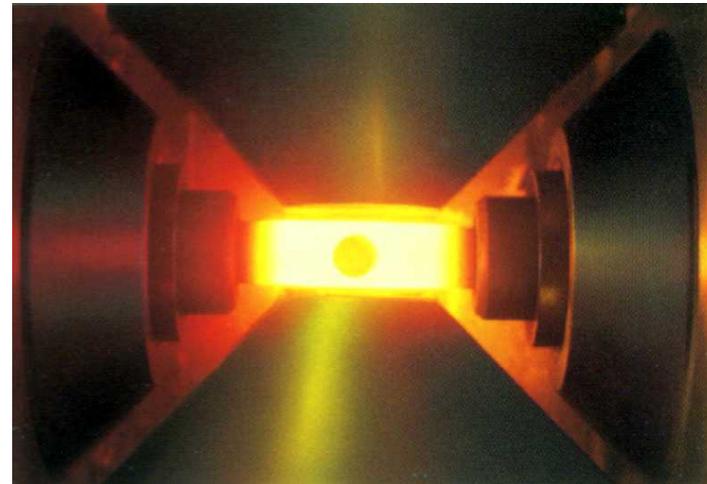
* Acetilene

ASSORBIMENTO ATOMICO CON ATOMIZZAZIONE ELETTROTERMICA (ETAAS) o GF-AAS (GRAPHITE FURNACE ATOMIC ABSORPTION)

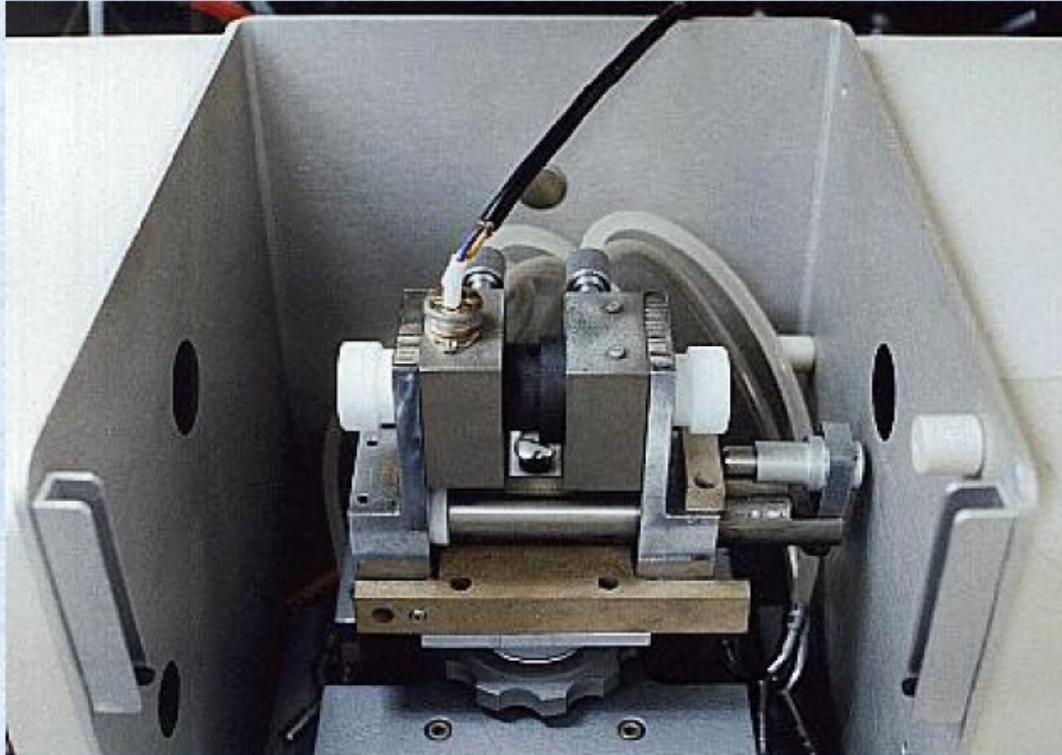
Il campione viene introdotto in un tubicino di grafite per mezzo di una micropipetta o di un campionatore automatico. Per mezzo di un opportuno programma termico automatizzato (essiccamento, incenerimento, atomizzazione) si provoca l'atomizzazione dell'analita in presenza di minimi residui di matrice.



HGA furnace cross section

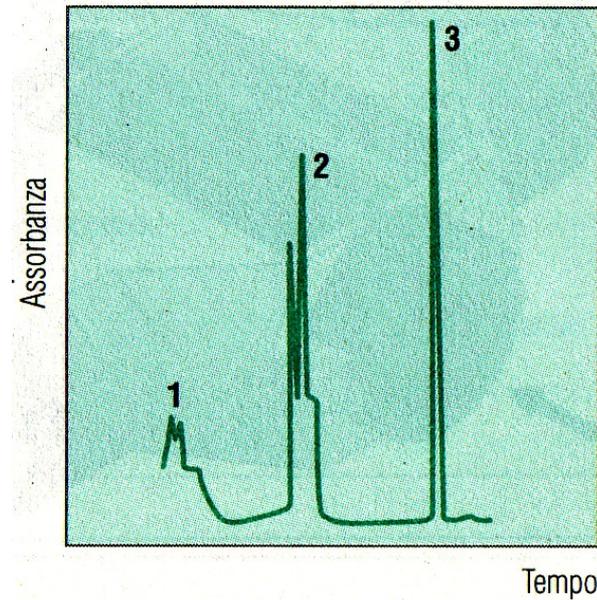
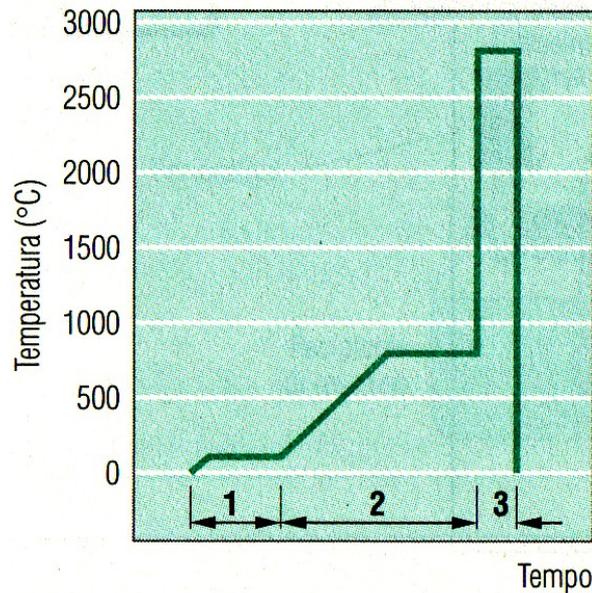
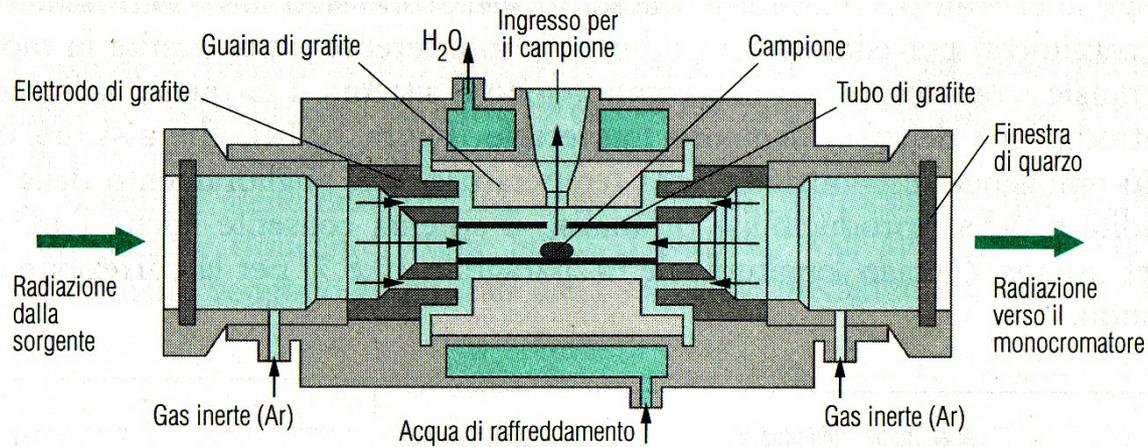


ASSORBIMENTO ATOMICO CON GF-AAS (GRAPHITE FURNACE ATOMIC ABSORPTION)



Il campione (poche decine di μl) viene depositato all'interno di un cilindro di grafite detto *fornetto*, sottoposto poi a cicli di riscaldamento

Fornetto di grafite



Interferenze spettrali in F-AAS e GF-AAS

Interferenze da **emissione**

Sono dovute alla emissione da parte di particelle che si trovano lungo il cammino ottico.

Interferenze **spettrali atomiche**

Quando siamo in presenza di un elemento con una linea spettrale in prossimità della linea di risonanza.

Interferenze **spettrali molecolari**

Specie molecolari possono assorbire; si possono eliminare utilizzando fiamme più calde.

Interferenze di **scattering**

Diffusione della luce da parte di particelle saline o gocce di soluzione non ben vaporizzate.

Interferenze non spettrali in F-AAS e GF-AAS

Interferenze **fisiche**

Se il campione ha una **viscosità** o una **tensione superficiale** diversa da quella delle soluzioni standard non si ha riproducibilità (percentuale di atomi che si eccitano).

Interferenze **chimiche**

Formazione di composti termicamente stabili (in FAAS). In GFAAS si può usare un modificatore che renda più volatile la matrice o meno volatile l'analita.

Interferenze da **ionizzazione**

Per evitare una ionizzazione indesiderata si può aggiungere al campione e agli standard un metallo alcalino ad alta concentrazione (1000-2000 ppm).

Relazione tra AA e concentrazione

La quantità della luce assorbita è proporzionale al numero di atomi interessati al fenomeno.

AA segue la legge di Beer (simile assorbimento molecolare ma include N)

$$A = x b N$$

x = coefficiente di assorbimento atomico

b = spessore dello strato assorbente

N = numero totale di atomi liberi

$$A = \log I_0/I$$

Limiti di rivelabilità con le diverse tecniche

Tabella 10.2 *Limiti di rivelabilità (valori medi ricavati dai bollettini delle ditte produttrici)*

Elemento	AA di fiamma (µg/l)	Emissione di fiamma (µg/l)	AA fornello di grafite ^(*) (ng/l)	Sistema a idruri e per Hg (µg/l)	ICP (ng/l)
Alluminio	25-30 ^{1,2}	5	10-20		10-30
Antimonio	30-40 ¹		80-200	0,1	40-80
Argento	0,9-1,2 ³		1-5		2-3
Arsenico	100-140 ³		80-200	0,02	20-50
Bario	8-12 ^{1,2,6}	1	40		0,5-3
Bismuto	20-30 ³		10-100	0,02	35-60
Boro	700 ^{1,2}		20.000		3-5
Cadmio	0,5-1 ³		0,2-3		1,5-4
Calcio	1-2 ³		10-50		0,1-1
Cobalto	4-6 ³		8-20		2-6
Cromo	2-3 ³		4-10		3-8
Ferro	3-5 ³		10-20		2-3
Fosforo	30.000-50.000 ^{1,2}		20.000-40.000		16-200
Litio	0,5-1 ³	0,03	10-300		1-2
Magnesio	0,01-0,3 ³		0,2-4		0,1-20
Manganese	1-1,8 ³		0,5-10		0,3-1
Mercurio	140-200 ³		200-2.000	0,001 ⁷	5-12
Molibdeno	25-30 ^{1,2}		20-30		4-10
Nichel	4-5 ³		50-100		4-20
Niobio	1.000-2.000 ^{2,6}				3-20
Oro	6 ³		10-100		10
Piombo	9-10 ³		7-50		20-25
Platino	40-50 ³		200		16-30
Potassio	1-2	0,5	4-20		30-120
Rame	1-1,8 ³		5-20		1-6
Selenio	70-80 ^{3,8}		50-500	0,02	30-60
Silicio	60 ^{1,2}		100-600		4-6
Sodio	0,2-0,4	0,5	4-10		7-40
Stagno	90-100 ^{1,2}		30-200		6-30
Tallio			10-100		27-90
Tantalio	800-1.000 ¹²				13-90
Tellurio	20-30 ³		30-100	0,02	20-180
Titanio	50-60 ^{1,2}		300-500		1-4
Uranio	7.000-11.000 ^{1,2}		30.000		50-200
Vanadio	25-40 ^{1,2}	10	100-200		3-50
Wolfranio	500-1.000 ^{1,2}				14-40
Zinco	0,8-1,2		1		2
Zirconio	400-2.000 ^{1,2}				2-4
Zolfo					20-50 ³