

V. METODE SPECTROMETRICE ATOMICE

Metodele spectrometrice care studiază proprietățile spectrale ale speciilor atomice se numesc metode spectrometrice atomice. Deosebim spectrometria atomică de emisie și spectrometria atomică de absorbție.

V.1. Spectrometria de emisie atomică. Principiul metodei

Spectrometria de emisie atomică este o metodă de analiză calitativă și cantitativă, care are la bază interpretarea spectrelor de emisie, generate de către atomii probei de analizat aflați în stare liberă, în condiții bine determinate de excitare.

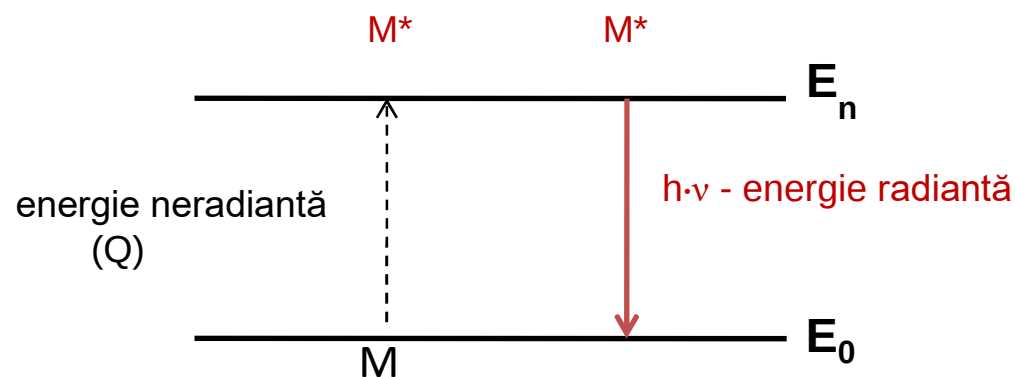
Această metodă se aplică cu succes la determinarea metalelor alcaline, alcalino-pământoase, dar și a unor metale tranziționale, din diverse probe complexe, aflate atât în stare lichidă, cât și solidă.

Spectrele de emisie apar ca urmare a tranzițiilor electronilor din straturile exterioare (electroni de valență) ai atomilor probei de analizat, aduși în prealabil în stare de vapori.

Pentru obținerea unui spectru de emisie atomică este necesar ca:

- specia de analizat să fie sub formă de atomi liberi – se realizează prin aducerea probei la o temperatură suficient de mare, încât moleculele să degradeze în atomii componenți;
- atomii probei de analizat să fie excitați cu ajutorul energiei termice (energie neradiantă - Q), obținută prin combustie sau printr-o descărcare electrică (în arc electric).

Prin absorbție de energie termică, electronii de valență ai atomului (M) trec de pe nivelul energetic fundamental (de energie E_0) pe un nivel energetic excitat (de energie E_n);



Starea excitată (M^*) este stabilă o durată de timp foarte mică, astfel încât după aproximativ 10^{-8} s atomul revine în starea energetică fundamentală (M), diferența de energie dintre cele două stări (ΔE) fiind emisă sub formă de energie radiantă (radiații electromagnetice de frecvență ν), de cele mai multe ori din domeniul UV – VIS:

$$\Delta E = E_n - E_0 = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (5.1)$$

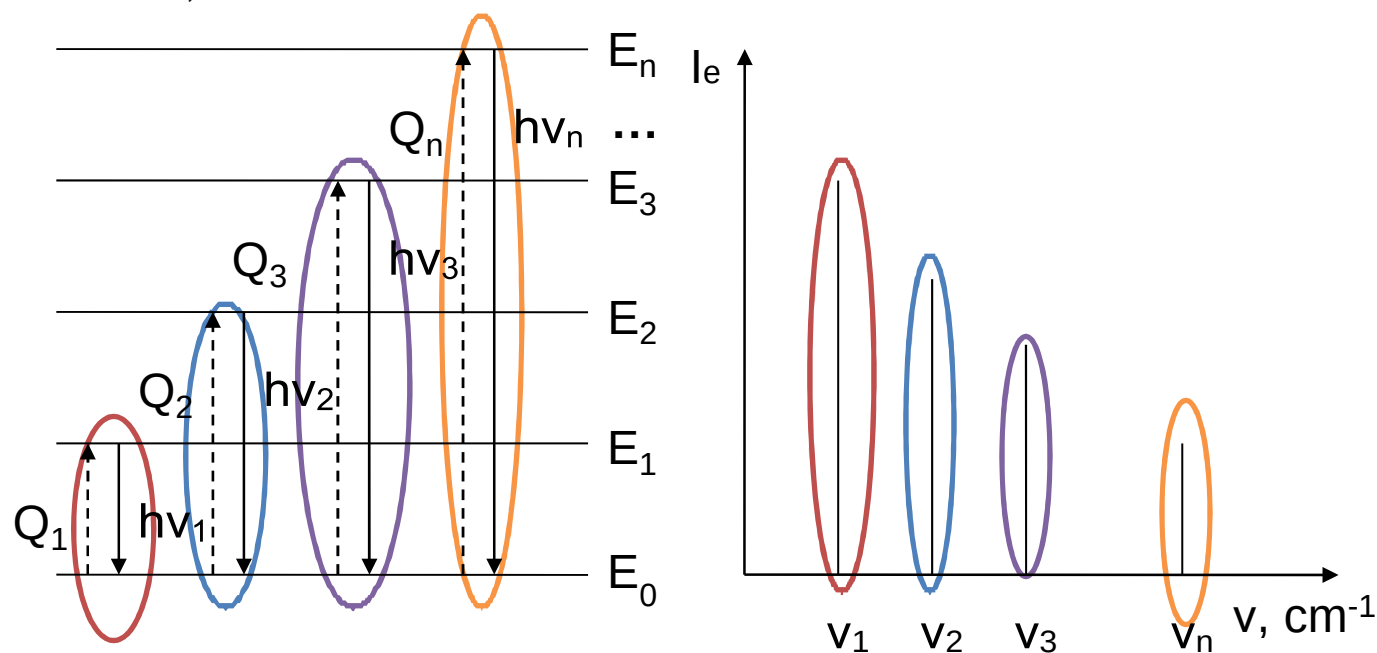
unde: h – constanta lui Plank;

ν și λ – frecvența și lungimea de undă a radiației electromagnetice emise;

c – viteza de propagare a luminii în vid.

Imaginea unei astfel de tranziții electronice între două nivele energetice discrete ale atomului corespunde unei **linii spectrale** în spectrul de emisie.

Totalitatea liniilor spectrale de emisie corespunzătoare tranzițiilor dintre nivelele energetice ale unui atom dat, ordonate în funcție de frecvența lor, alcătuiesc **spectrul de emisie** al atomului respectiv.



Spectrele de emisie astfel obținute se caracterizează prin:

- un număr de linii spectrale egal cu numărul tranzițiilor electronice (care respectă regulile de selecție) din atom;
- liniile spectrale sunt dispuse în serii care converg spre frecvențe din ce în ce mai mare (lungimi de undă din ce în ce mai mici);
- cea mai intensă linie din spectru este **linia de rezonanță**, care este atribuită tranziției cu cea mai mică energie, deci cu probabilitatea cea mai mare.

Observație:

Cu cât atomii au o structură electronică mai complexă, cu atât posibilitățile de tranziție a electronilor de valență sunt mai multe, iar spectrele de emisie atomică obținute au mai multe linii spectrale.

Spectrele de emisie atomică oferă informații:

- **calitative** – **frecvența** (ν) sau **lungimea de undă** (λ) a radiației emise, care permite stabilirea poziției liniilor spectrale în spectru – depinde de natura atomilor din proba analizată, și permite identificarea acestora.
- **cantitative** – **intensitatea radiației emise** (I_e), care este proporțională cu conținutul (concentrația) speciei atomice date în proba de analizat, corelație care stă la baza analizei cantitative.

V.2. Legea cantitativă a spectrometriei de emisie atomică

În spectrometria de emisie atomică, intensitatea liniei spectrale (I_e – semnalul analitic măsurat) este proporțională cu:

- diferența de energie dintre nivelele implicate în tranziție ($\Delta E = h \cdot \nu$);
- numărul de atomi aflați în stare excitată (N_n), capabili să emită radiații caracteristice;
- numărul tranzițiilor posibile între nivelele energetice E_n și E_0 , în unitatea de timp, exprimată de coeficientul de probabilitate a lui Einstein ($A_{n,0}$).

În aceste condiții, intensitatea radiației emise se poate exprima cu ecuația:

$$I_e = N_n \cdot A_{n,0} \cdot h \cdot \nu \quad (5,2)$$

Deoarece numărul de atomi aflați în stare excitată, în condiții de echilibru termodinamic, este dat de legea lui Boltzmann:

$$N_n = N_0 \cdot A_{n,0} \cdot \frac{g_n}{g_0} \cdot e^{-(\Delta E / T \cdot K_B)} \quad (5.3)$$

unde: N_0 , N_n – reprezintă numărul de atomi aflați în stare fundamentală și respectiv excitată (adică populațiile energetice E_0 și E_n);

g_0 , g_n – ponderile statistice ale nivelelor respective;

K_B – constanta lui Boltzmann;

T – temperatura absolută a sursei de excitare.

Astfel, intensitatea liniei spectrale se poate scrie sub forma:

$$I_e = N_0 \cdot A_{n,0} \cdot \frac{g_n}{g_0} \cdot e^{-(\Delta E/T \cdot K_B)} \cdot h \cdot \nu \quad (5.4)$$

Deoarece $A_{n,0} \cdot \frac{g_n}{g_0} \cdot e^{-(\Delta E/T \cdot K_B)} \cdot h \cdot \nu$ pentru o specie dată este o mărime constantă, reesă:

$$I_e = \text{const.} \cdot N_0 \quad \text{sau} \quad I_e = \text{const.} \cdot C \quad (5.5)$$

unde C – concentrația atomilor speciei respectivi în proba analizată.

Ecuția (5.5) reprezintă expresia matematică a legii cantitative a spectrometriei de emisie atomică și arată dependența dintre intensitatea radiației emise (semnalul analitic înregistrat) și concentrația atomilor metalului dat, *care emit radiația*, în proba analizată.

În anumite cazuri, o parte din radiația emisă de către atomii excitați poate fi absorbită de către atomii liberi neexcitați, ai aceluiași element. Acest fenomen se numește **autoabsorbție** și este cu atât mai intens, cu cât concentrația atomilor din probă este mai mare.

Astfel, intensitatea radiației electromagnetice emise de specia dată de atomi din proba de analizat se exprimă cu ecuația:

$$I_e = \text{const.} \cdot C^b \quad (5.6)$$

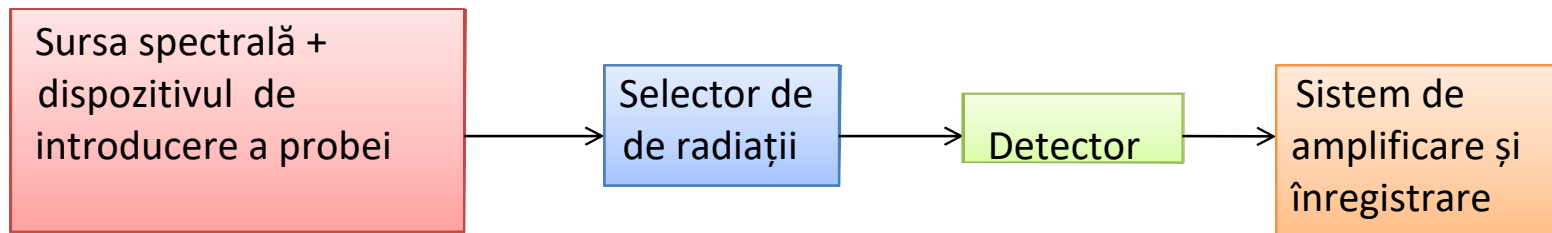
unde: b – coeficient de autoabsorbție.

Conform ecuației (5.6) dependența intensității radiației emise de concentrația atomilor din proba analizată nu mai este una liniară, ceea ce duce la apariția erorilor în calculele analizei. Pentru excluderea posibilelor erori este necesar de minimizat pe cât este posibil fenomenul de autoabsorbție, iar acest lucru se poate face prin:

- prin diluarea probei analizate (în urma diluției concentrația atomilor scade, iar probabilitatea de autoabsorbție este mai mică);
- prin adăugarea în proba analizată a unui tampon spectral (care are rolul de a absorbi radiațiile emise de atomii din probă; cel mai des folosit tampon spectral este grafitul pulbere).

V.3. Aparate utilizate în spectrometria de emisie atomică

Aparatele utilizate în spectrometria de emisie atomică se numesc *spectrometre de emisie atomică*, și sunt alcătuite din părți principale:



Sursa spectrală are rolul de:

- a volatiliza proba (de aduce proba în stare de vapori);
- de a atomiza (trece proba sub formă de atomi liberi);
- de a excita speciile atomice prezente în proba de analizat.

În funcție de natura probei de analizat, sursele spectrale sunt:

- ♦ *surse pentru analiza probelor lichide (sub formă de soluție): flacăra și plasma;*
- ♦ *surse pentru analiza probelor solide: arcul electric și scânteia electrică.*

Dispozitivul de introducere a probei. Probele de analizat, sunt introduse fie în formă de soluție (prin pulverizare) în flacăra sau plasmă, fie în formă solidă (de pulbere) între electrozii de grafit, atunci când sursa spectrală este scânteia electrică sau arcul electric.

Selectorul de radiații. Are rolul de a selecta doar radiațiile electromagnetice de lungimi de undă corespunzătoare atomilor din proba analizată, și pot fi:

- ♦ *filtre de interferență;*
- ♦ *monocromatoare cu prismă optică sau rețea de difracție.*

Detectorul de radiații. Transformă radiația emisă de atomii probei de analizat într-o mărime posibil de măsurat experimental (curent electric sau înnegrirea plăcii fotografice).

Cei mai frecvent utilizați detectori în emisia atomică sunt:

- ♦ *detector fotoelectrici*: celulele fotoelectrice sau fotomultiplicatori – iar aparatele se numesc *spectrometre*;
- ♦ *plăci fotografice* sau *filme fotografice* pe care se înregistrează spectrul de emisie – în acest caz aparatele se numesc *spectrografe*.

Sistemul de amplificare și înregistrare – amplifică semnalul obținut de la detector și îl înregistrează, fie ca spectru de emisie, fie ca diviziuni pe o scală gradată.

Spectrometria de emisie atomică se folosește mai frecvent în analiza metalelor și la stabilirea compoziției aliajelor și minereurilor.

V.4. Spectrometria de emisie atomică în flacără (Flamfotometria)

Spectrometria de emisie atomică în flacără este metoda spectrometriei de emisie atomică, care folosește ca sursă spectrală (sursă de excitare) **flacără**;

În principiu, această metodă constă în:

- | | | |
|--|---|--|
| <ul style="list-style-type: none">- transformarea în atomi liberi a elementelor de analizat;- excitarea acestora; |  | <ul style="list-style-type: none">introducerea probei în flacără urmatăînregistrarea radiațiilor emise și interpretarea acestora. |
|--|---|--|

Flacăra folosită ca sursă de atomizare și excitare în flamfotometrie se obține prin arderea, într-un arzător, a unui amestec de două gaze:

- un **gaz carburant** sau **combustibil** (de ex: metan, acetilenă, hidrogen, etc.);
- un **gaz comburant** sau **oxidant** (de ex: O₂, protoxid de azot, etc.).

Observații:

- În funcție de natura și raportul de amestecare a celor două gaze, flacăra obținută poate avea o temperatură cuprinsă între 1700 și 3200 °C.
- Comparativ cu alte surse spectrale, *flacăra are o temperatură relativ scăzută, de aceea* pot fi determinate elementele cu potențial de ionizare scăzut (de ex.: metalele alcaline, metalele alcalino-pământoase, galiu, indiu, mangan, argint, etc.

Pentru a putea fi utilizată ca sursă spectrală, **flacăra trebuie să îndeplinească următoarele condiții:**

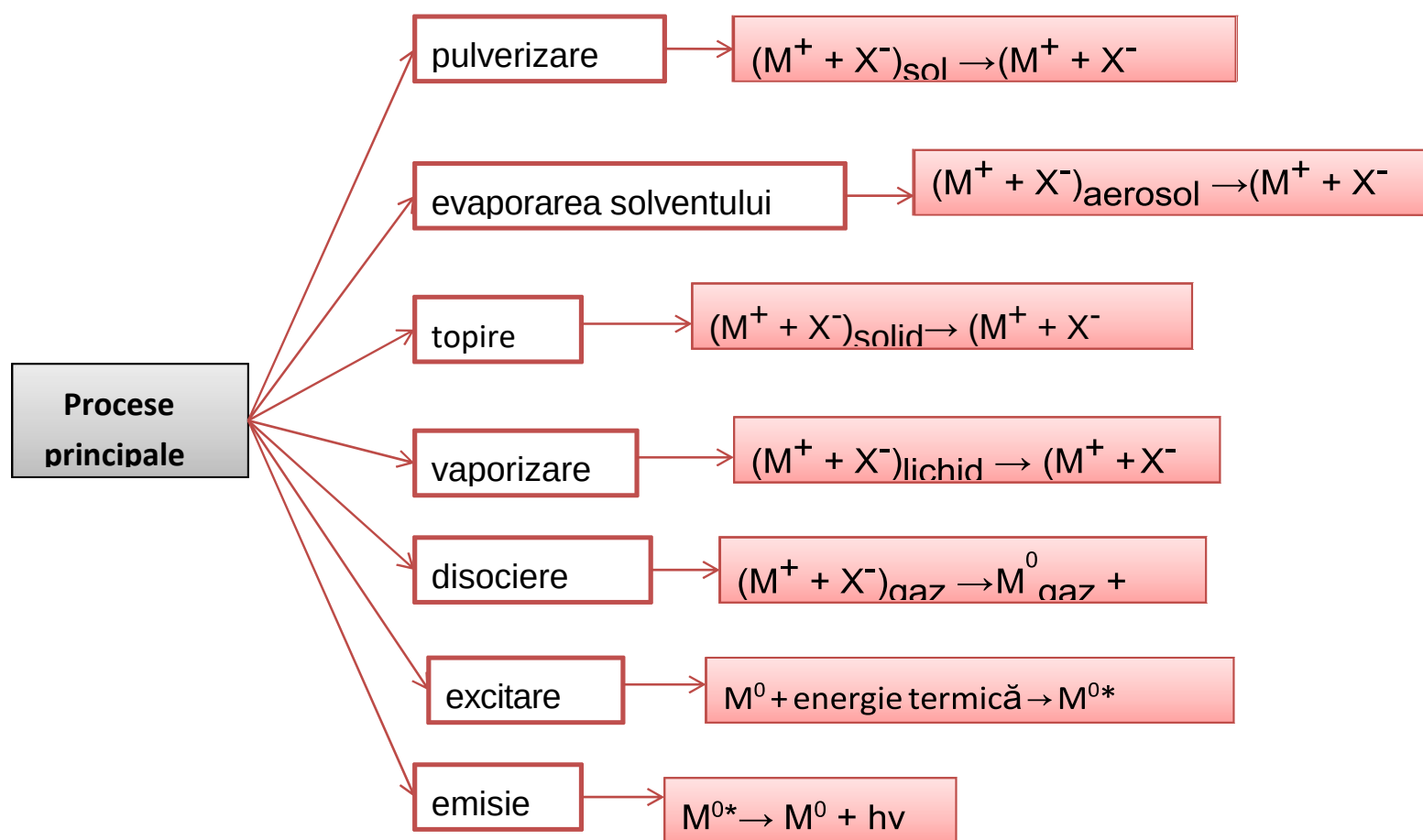
- să nu prezinte un spectru de emisie propriu, sau acesta să fie cât mai redus;
- să funcționeze liniștit într-un spațiu delimitat, unde temperatura să fie constantă și egală sau mai mare de cât

temperatura necesară pentru excitarea atomilor din proba de analizat;

- să permită introducerea uniformă a probei de analizat;
- să nu aibă caracter toxic.

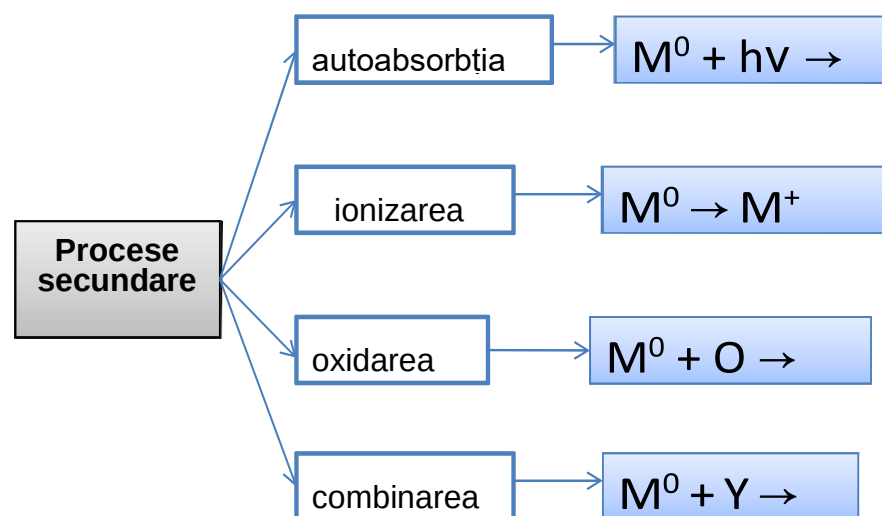
Probele de analizat (care sunt soluții apoase de cele mai multe ori a unor săruri anorganice) sunt dispersate sub formă de aerosoli (picături cu diametrul de 20 - 30 μm) și introduse, prin pulverizare în flacără.

Odată ajunsă în flacără proba participă la o serie de procese principale, în urma cărora este transformată în atomi liberi, aflați în stare de vapori, care sunt excitați, și care la revenirea în stare fundamentală emit radiații caracteristice.



Tot în flacără se desfășoară și o serie de procese secundare, care au un efect negativ asupra intensității radiației

emise.

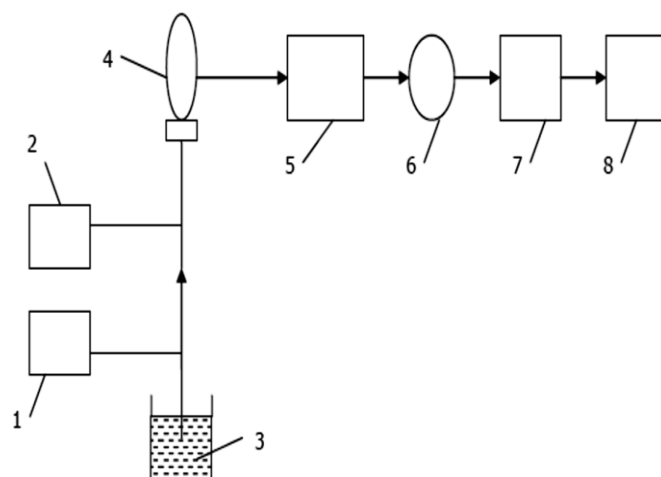


Aceste procese secundare duc la scăderea numărului de atomi liberi care pot emite radiații caracteristice, ceea ce duce la scăderea intensității radiației emise. Din această cauză efectul lor trebuie să fie minimizat.

Minimalizarea proceselor secundare se poate realiza prin reglarea corespunzătoare a parametrilor flăcării și prin menținerea constantă a condițiilor de atomizare și de excitație a probei.

V.5. Aparate utilizate în flamfotometrie

Aparatele utilizate în spectrometria de emisie atomică în flacără se numesc **flamfotometre**.



- 1 - butelie cu gaz carburant;
- 2- butelie cu gaz carburant;
- 3- proba de analizat;
- 4- flacăra;
- 5 - selector de radiații;
- 6 - detector;
- 7 - amplificator;
- 8 - înregistrator.

În curentul de gaz carburant (1) care alimentează flacăra (4), obținută prin arderea gazului cu oxidant (2), se introduce prin pulverizare proba de analizat (3), în stare lichidă sub formă de aerosoli. În flacăra (4), atomii probei de analizat participă la o serie de procese elementare și trec în stare excitată. Radiațiile emise de către atomi la revenirea în stări cu energie mai mică, trec prin selectorul de radiații (5), care selectează doar radiația caracteristică atomilor de analizat. Radiația astfel selectată ajunge la detectorul (6), care transformă semnalul analitic într-un curent electric proporțional, care este apoi amplificat cu amplificatorul (7) și înregistrat cu înregistratorul (8).

V.6. Aplicații analitice ale flamfotometriei

Metoda flamfotometrică se folosește atât în analiza calitativă, cât și în analiza cantitativă: Analiza cantitativă are la bază măsurarea intensității (I_1) a semnalului analitic, care în majoritatea metodelor spectrometrice este proporțională cu concentrația speciei de analizat din probă.

Din punct de vedere experimental, analiza cantitativă se poate efectua prin:

- metode directe;
- metode indirecte (titrări instrumentale).

Metodele directe de analiză flamfotometrică cantitativă au la bază măsurarea intensității (I_1) semnalului analitic în funcție de concentrația componentului analizat, iar determinarea concentrației acestuia dintr-o probă necunoscută se poate face folosind:

- metoda comparației simple;
- metoda adaosului;
- metoda curbei de etalonare.

Metodele indirecte de analiză cantitativă (titrările spectrometrice).

În acest caz se urmărește variația intensității semnalului analitic în funcție de volumul de titrant adăugat, pe parcursul unei titrări;

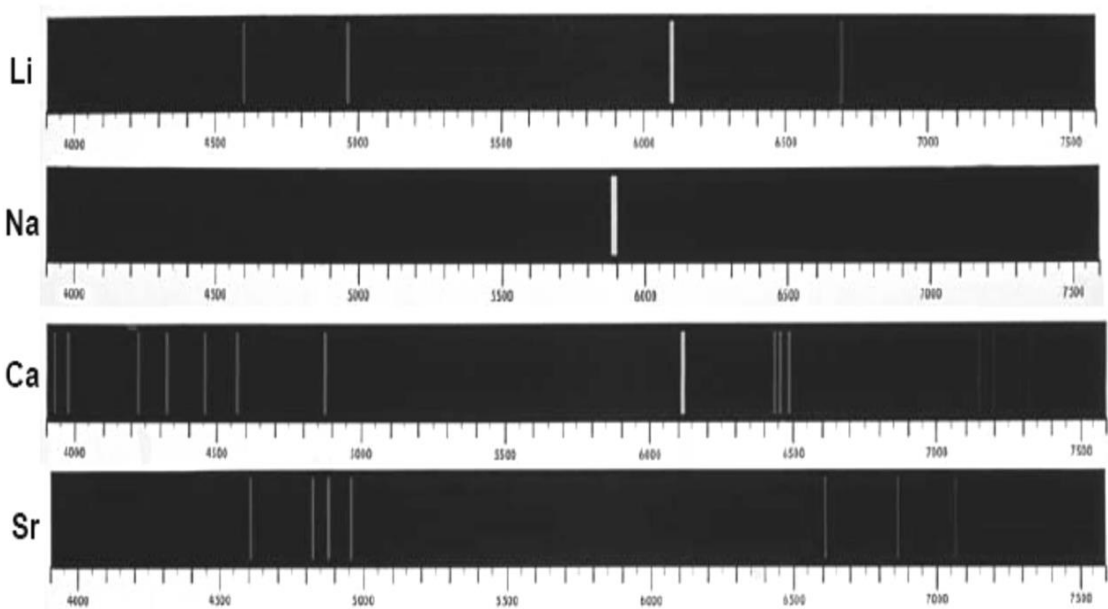
În baza datelor experimentale obținute se reprezintă grafic curba de titrare, din care se determină volumul de titrant consumat până la echivalență;

Se calculează concentrația speciei de analizat din probă, utilizând legea echivalențelor.

Metodele flamfotometrice sunt utilizate exclusiv la analiza soluțiilor apoase, atât din punct de vedere **calitativ**, cât și **cantitativ**.

Analiza calitativă - presupune parcurgerea a două etape:

- înregistrarea spectrului de emisie al probei de analizat – se obține un spectru complex alcătuit din mai multe linii spectrale; numărul liniilor prezente în spectru înregistrat va depinde de natura și de numărul atomilor ce alcătuiesc proba de analizat;
- identificarea atomilor din proba analizată, prin compararea lungimii de undă (poziției) liniilor spectrale înregistrate, cu valorile tabelate (obținute în condiții experimentale similare).



<i>Element</i>	<i>λ, nm</i>
Li 670,	8
Na 588	9
Ca 422	7
Sr 460,	3

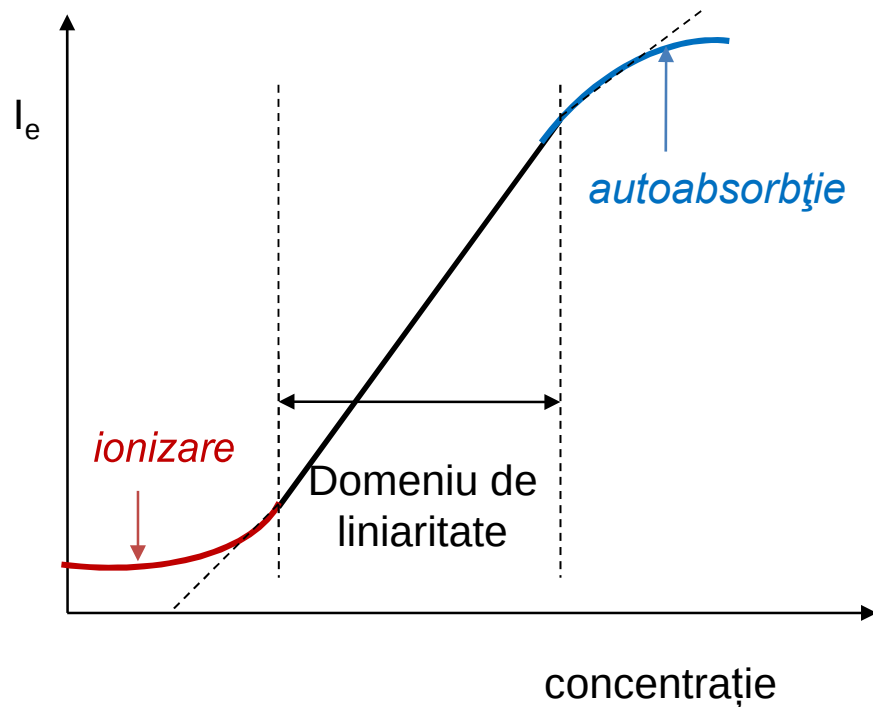
Analiza cantitativă

Pentru determinarea concentrației unui element din proba de analizat se pot folosi:

- metoda comparației simple;
- metoda adaosului;
- metoda curbei de etalonare.

Metoda curbei de etalonare

Reprezentarea grafică a dependenței dintre intensitatea radiației emise (I_e) și concentrație duce la obținerea unei curbe de forma:

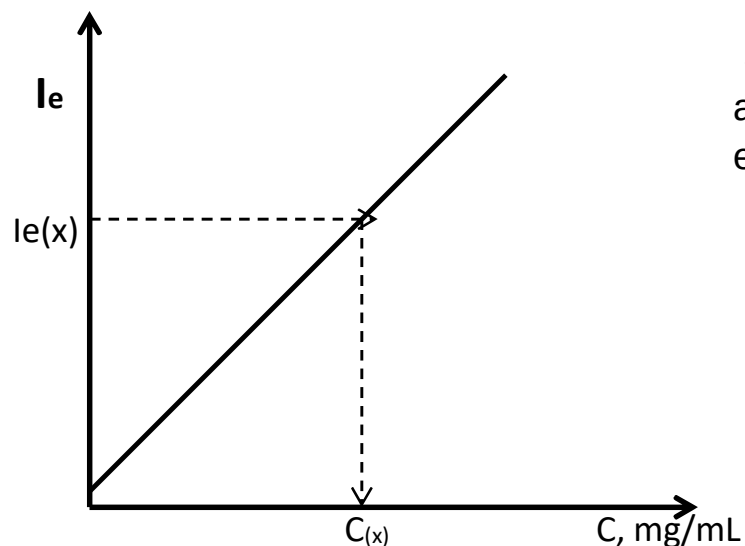


- această dependență este liniară numai pentru un anumit domeniu de concentrații – domeniu de liniaritate;
- la concentrații mai mari curba se aplatizează datorită fenomenului de autoabsorbție
- la concentrații mici aplatizarea este datorată intensificării fenomenului de ionizare

Concentrațiile tuturor soluțiilor etalon necesare pentru trasarea curbei de etalonare și concentrația elementului în soluția de analizat trebuie să se încadreze în **domeniul de liniaritate al metodei**.

Pentru trasarea curbei de etalonare se îndeplinesc următoarele operații și măsurători:

- se prepară o serie de soluții etalon (4 – 6 soluții), care conțin specia analizată în concentrații cunoscute cu exactitate și crescătoare, și care trebuie să aibă compoziția cât mai apropiată de cea a probelor de analizat;
- se măsoară intensitatea radiației emise (I_e) pentru fiecare etalon preparat;
- se reprezintă grafic variația intensității radiației emise (I_e) în funcție de concentrația (C) soluțiilor etalon.



- se măsoară intensitatea radiației emise a probei analizate ($I_{e(x)}$), în aceleași condiții ca și în cazul probele etalon;
- conținutul analitului în proba de analizat (c_x) se determină prin interpolare grafică pe curba de etalonare.

Metoda flamfotometrică se folosește mai mult în analiza cantitativă în deosebi a probelor ce conțin metale, care pot fi relativ ușor trecute în stare atomică excitată. Este o metodă relativ simplă, nu atât de mult costisitoare și respectarea tuturor cerințelor, prevăzute de specificul metodei și metodicele standard respective asigură corectitudinea rezultatelor.

V.7. Spectrometria de absorbție atomică

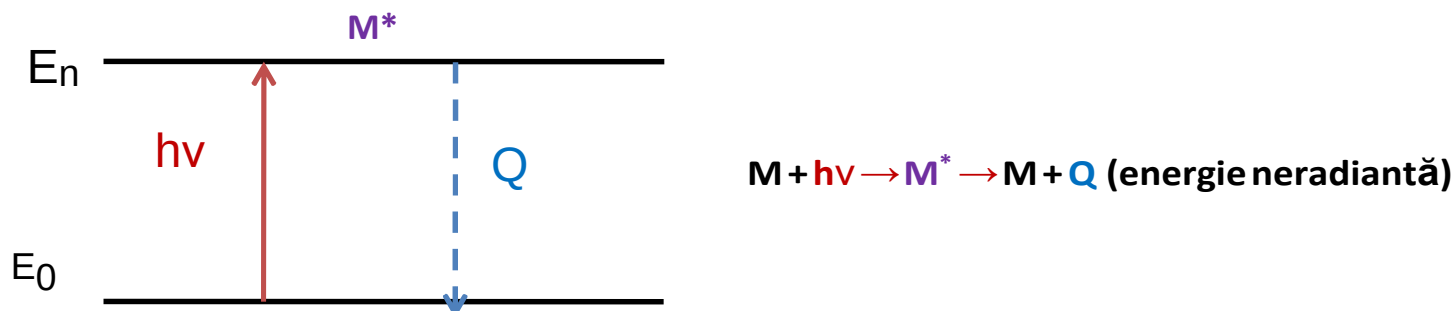
Spectrometria de absorbție atomică este o metodă de analiză cantitativă de înaltă selectivitate, care are la bază fenomenul de absorbție al radiațiilor electromagnetice de către atomii probei de analizat, aflați în stare de vapori.

Principiul metodei și fenomenele care au loc la efectuarea analizei aplicând această metodă sunt:

Proba de analizat (sub formă de soluție) este pulverizată într-un dispozitiv de atomizare, unde au loc o serie de procese elementare care duc la obținerea atomilor liberi.



Atomii liberi astfel obținuți (M) absorb energie radiantă, provenită de la o sursă exterioară de radiații, astfel au loc tranziții ale electronilor de valență din starea fundamentală (E_0) în stări energetice superioare, în general primele nivele excitate (E_n);



Starea excitată (M^*) este stabilă o durată de timp foarte mică (10^{-8} secunde), astfel că după un timp foarte scurt atomii revin în starea fundamentală și eliberează energia absorbită sub formă de energie neradiantă (Q).

Observații:

1 Frecvența radiației absorbite de către atomii probei de analizat aflați în stare liberă ($\nu = \Delta E/h$) trebuie să fie egală cu frecvența radiației emise cu probabilitatea cea mai mare de către atomii aceluiași element se numește *frecvență de rezonanță*.

2 Din această cauză, *sursa de radiații exterioară* utilizată în spectrometria de absorbție atomică *trebuie să fie monocromatică și să emită linia de rezonanță a atomului de analizat*.

▪ Imaginea unei astfel de tranziții între nivelul fundamental și nivelul energetic superior reprezintă **o linie spectrală de absorbție**, iar totalitatea liniilor spectrale formează **spectrul de absorbție al atomului analizat**.

▪ În comparație cu spectrele de emisie atomică, spectrele de absorbție atomică prezintă următoarele caracteristici:

- *sunt mult mai simple decât spectrele de emisie*- probabilitatea suprapunerii liniilor spectrale în cazul absorbției este mult mai mică decât în cazul emisiei;

- *acuratețea spectrelor de absorbție nu este influențată de mici fluctuații ale temperaturii sursei de atomizare* (flacăra)

- mici variații ale debitelor celor două gaze care formează flacăra sunt mai puțin importante, atunci când se înregistrează un spectru de absorbție atomică.

V.8. Legea cantitativă a spectrometriei de absorbție atomică

Atunci când o radiație monocromatică de frecvență ν și intensitate I_0 , parcurge un strat de atomi, aflați în stare de vapori de grosime ℓ , intensitatea radiației transmise (I_t) este dată de legea Lambert – Beer:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-k_\nu \cdot \ell} \quad (5.7)$$

unde: I_0 , I_t – intensitatea radiației incidente și respectiv transmise;

ℓ – grosimea stratului absorbant (cm);

k_ν – coeficient de absorbție atomică pentru frecvența ν , mărimea căruia este proporțională cu numărul de atomi din probă pe unitatea de volum (n): $K_\nu = k \cdot n$; k - constantă de proporționalitate.

Deoarece experimental se măsoară absorbanța (A) definită de: $A = \lg \frac{I_0}{I_t}$ relația de mai sus se poate scrie astfel:

$$A = 2,303 \cdot k \cdot n \cdot \ell \quad (5.8)$$

În condiții experimentale date:

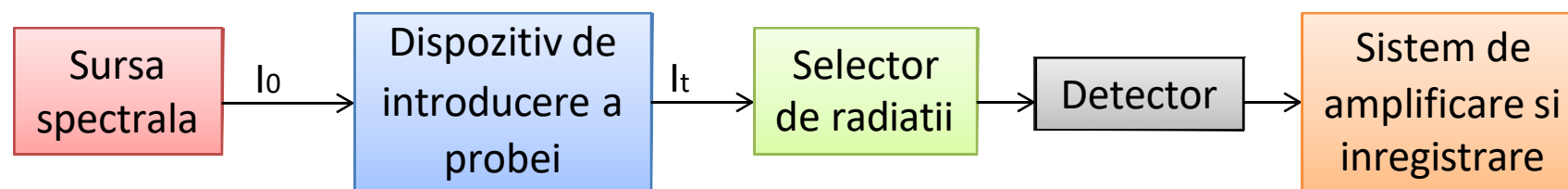
$$A = \text{const.} \cdot C \quad (5.9)$$

unde C este concentrația speciei de analizat din soluție.

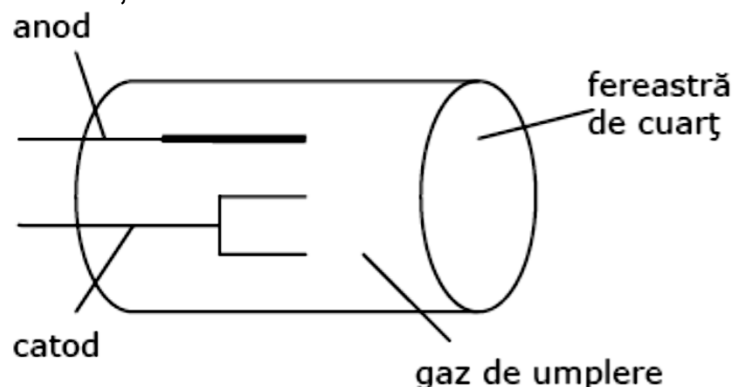
Formula (5.8) reprezintă expresia matematică a legii cantitative a spectrometriei de absorbție atomică conform căreia absorbanta, măsurată experimental, este direct proporțională cu concentrația speciei de analizat din soluție, atunci când grosimea stratului absorbant este menținută constantă.

V. 9. Aparatura utilizată în spectrometria de absorbție atomică

Aparatele utilizate în spectrometria de absorbție atomică se numesc *spectrometre de absorbție atomică* și sunt alcătuite din cinci unități constructive de bază:



Sursa exterioară de radiații trebuie să fie o sursă liniară, care să emită radiații de lungimi de undă specifice (corespunzătoare lungimii de undă a liniei de rezonanță în spectrul de emisie a atomului de analizat), monocromatice, stabile și suficient de intense. Astfel de surse sunt **lămpile cu catod cavităre**.



Lampa cu catod cavităre este alcătuită din doi electrozi (catod și anod) închiși într-un tub de sticlă sau cuarț, în care se află un gaz inert (Ar sau Ne) la presiune mică.

- anodul constă dintr-un fir de wolfram,
- **catodul** este confecționat din **elementul de analizat**, și are o formă scobită, pentru a măări timpul de funcționare a lămpii.

Figura 5.4. Lampă cu catod cavităre

Atunci când, între cei doi electrozi ai lămpii se aplică o tensiune de 200-400 V și un curent de 10-40 mA, în interiorul acesteia au loc descărcări electrice în urma cărora se formează ioni ai gazului inert.

- Ionii gazului inert bombardează catodul și „smulg” atomi (M) de pe suprafața acestuia (figura 5.5. a).

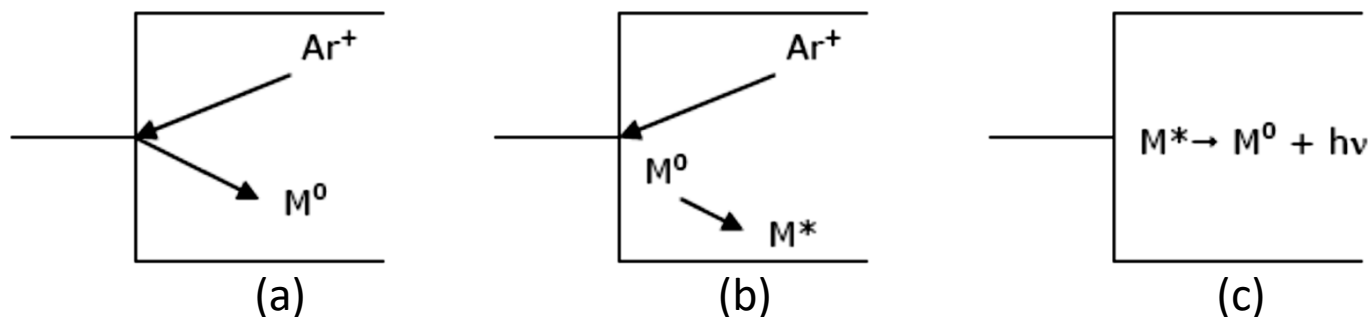


Figura 5.5. Procesele care au loc la funcționarea unei lămpi cu catod cavitat

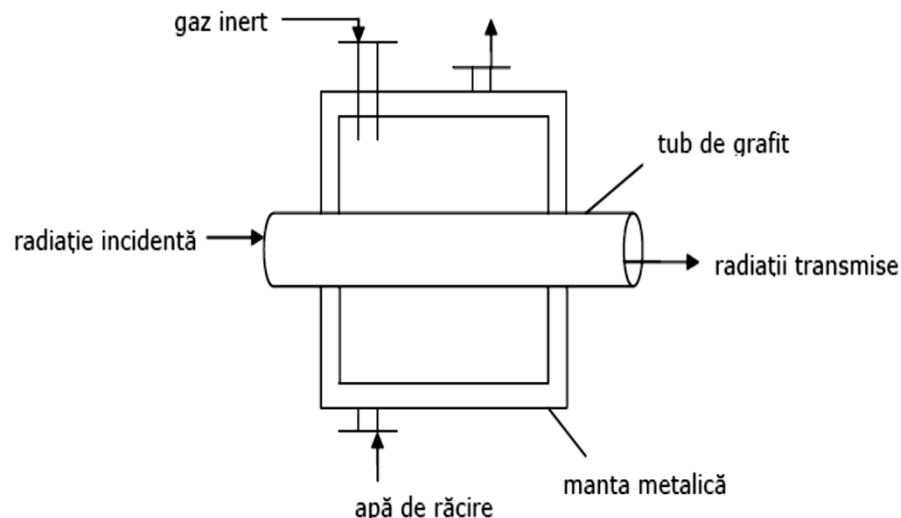
- În urma ciocnirilor dintre atomii expulzați de pe catod și ionii gazului inert se generează atomi excitați (figura 5.5. b);
- La revenirea atomilor excitați în stare fundamentală aceștia emit radiații caracteristice – radiații de rezonanță (figura 5.5. c).

Din punct de vedere al construcției lor, lămpile cu catod cavitat sunt de două tipuri:

- *lămpi monoelement* – unde catodul cavitat este confecționat dintr-un singur element;
- *lămpi multielement* – în acest caz, fie catodul este confecționat dintr-un aliaj (ce conține mai multe elemente), fie în jurul anodului sunt dispuși concentric mai mulți catodi, confecționați din elemente diferite.

Dispozitivul de atomizare. În spectrometria de absorbție atomică sunt utilizate 2 tipuri de dispozitive de atomizare:

- **flacăra** este cel mai frecvent folosită pentru atomizarea probelor sub formă de soluție.
- se obține prin arderea unui amestec de gaze, într-un arzător;
- la pulverizarea soluției de analizat în flacăra, au loc o serie de procedee elementare (vezi flamfotometria), în urma cărora se obțin atomi ai probei de analizat în stare liberă, capabili să absoarbă radiația emisă de sursa exterioară.
- **cuptorul electrotermal (cuptorul Massmann)** – este utilizat atât pentru atomizarea probelor lichide (sub formă de soluție), cât și pentru cele solide.



Cuptorul electrotermal este confecționat dintr-un tub de grafit, acoperit în interior cu grafit pirolitic, plasat orizontal, care este conectat la o sursă de curent alternativ.

Un sistem de răcire cu apă, plasat în jurul tubului de grafit, permite revenirea acestuia la temperatura mediului ambiant, în timp scurt, după terminarea analizei.

De asemenea, un curent de gaz inert (Ar sau N₂) circulă între tubul de grafit și mantaua metalică pentru a evita oxidarea grafitului la temperatura de lucru cu oxigenul din aer.

Probele lichide sunt introduse în cuptor cu o seringă, printr-un orificiu în partea centrală a tubului de grafit, în timp ce probele solide sunt introduse pe la capetele tubului în micro- creuzete de wolfram.

Selectorul de radiații:

- este de tip monocromator, și poate fi cu prismă sau cu rețea de difracție, și acoperă domeniul spectral cuprins între 200 și 850 nm;
- are rolul de a izola domeniului spectral în care se găsește radiația emisă de sursa exterioară, eliminând restul liniilor, indiferent de proveniența lor.

Detectorul:

- este reprezentat de celule fotoelectrice sau de fotomultiplicatori;
- are rolul de a transforma semnalul luminos într-un curent electric proporțional cu intensitatea radiației.

Instrumentul de măsură:

- semnalul analitic obținut de la detector este amplificat, procesat (prin conversie logaritmică) și apoi măsurat direct în unități de absorbanță.

Pentru analizele uzuale, cel mai frecvent utilizate sunt spectrometrele de absorbție atomică în care dispozitivul de atomizare este flacăra.

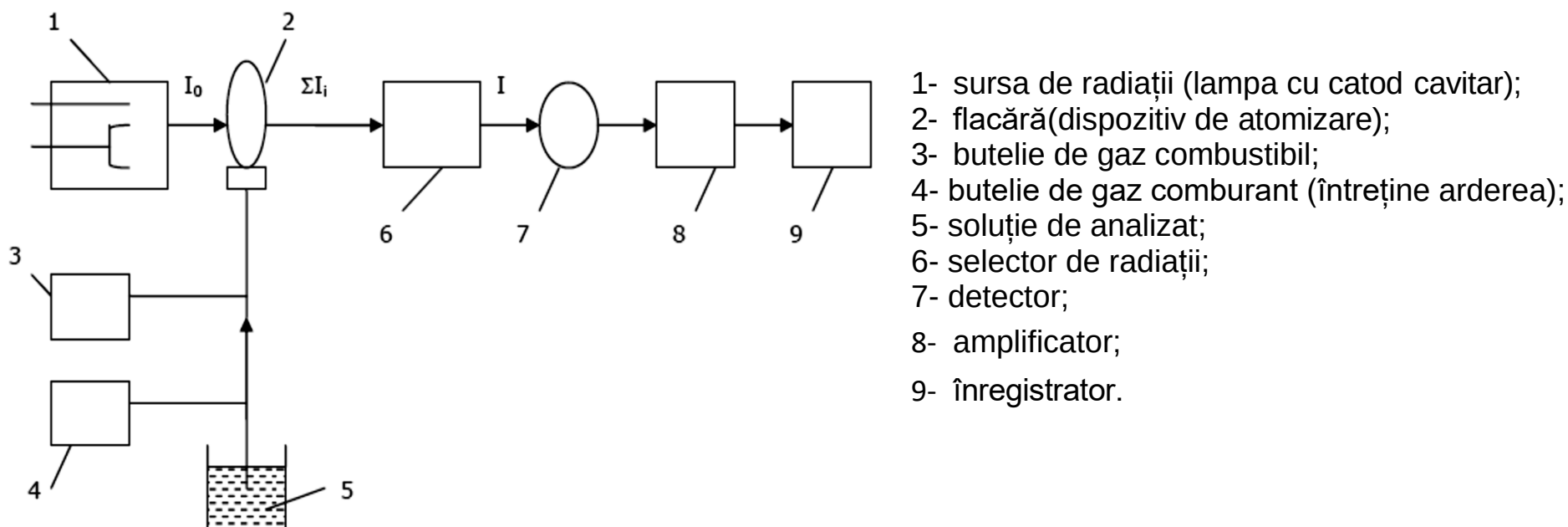


Figura 5.7. Schema bloc a spectrometrului de absorbție atomică

Sursa exterioară de radiații (1) emite radiații de o anumită lungime de undă, caracteristică atomului din soluția de analizat. Aceste radiații străbat flacăra (2) unde se găsesc atomii liberi ai probei, distribuiți uniform, și o parte din radiația incidentă (I_0) este absorbită. Radiațiile transmise (ΣI_i) ajung la selectorul de radiații (6) care izolează radiația caracteristică atomilor de analizat. Radiația selectată (I) ajunge apoi la detectorul (7), unde este transformată într-un curent electric proporțional, care este apoi amplificat (8) și înregistrat (9).

V.10. Analiza cantitativă

Determinările cantitative efectuate prin spectrometrie de absorbție atomică au la bază dependența liniară dintre absorbanță (A – măsurată experimental) și concentrația speciei de analizat, dată de legea Bouguer-Lambert – Beer:

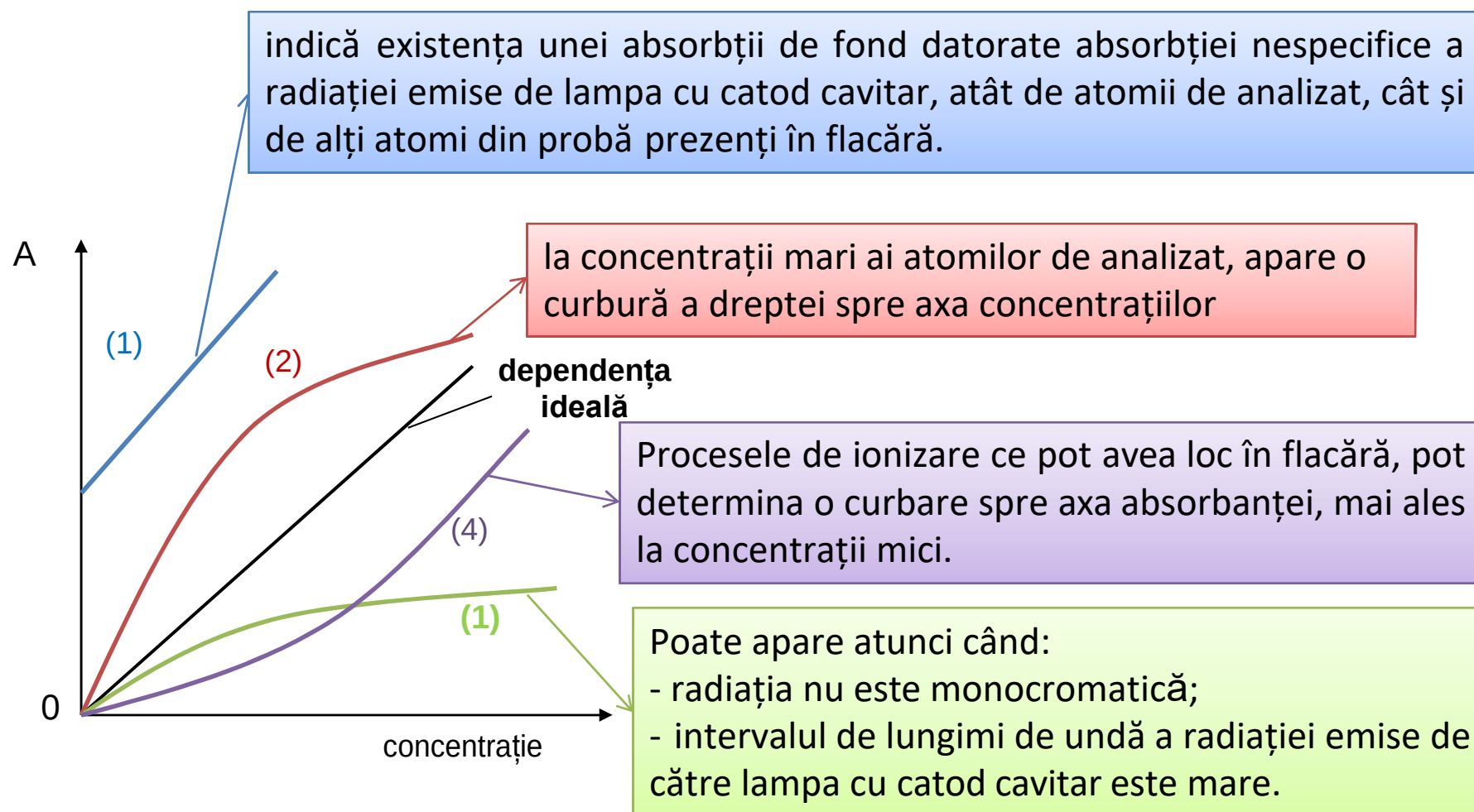
$$A = \text{const} \cdot C$$

Această dependență este liniară, și poate fi utilizată în determinările cantitative, numai:

- pentru un anumit domeniu de concentrații, specific fiecărui element – care se numește *domeniul de liniaritate al metodei*;

- pentru radiații monocromatice, cu o anumită lungime de undă;
- în absența proceselor secundare (autoabsorbție, ionizare sau combinare);

În cazurile când aceste condiții nu sunt respectate apar abateri de la liniaritate și nu se recomandă de folosit metoda de absorbție atomică în determinări cantitative. În figura 5.3 sunt reprezentate unele variante de dependențe a absorbanței de concentrație întâlnite în metoda de absorbție atomică și efectele care cauzează aceste abateri de la linearitate.



Oricare dintre aceste efecte secundare pot fi minimalizate prin alegerea adecvată a condițiilor experimentale și a parametrilor de funcționare a aparatului, iar determinarea cantitativă a concentrației se poate face prin metodele cunoscute: *metoda comparației simple*, *metoda curbei de etalonare* sau *metoda adaosului*.