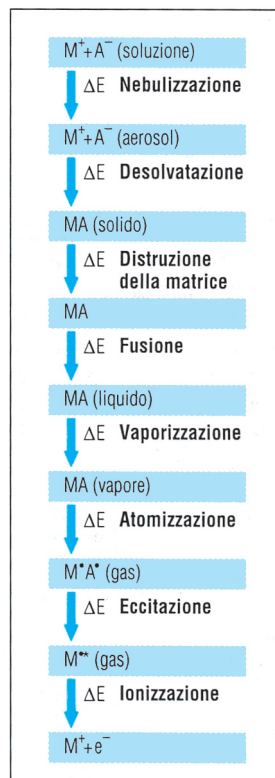


9.8 SISTEMI DI CORREZIONE DELL'ASSORBIMENTO DI FONDO

All'interno del sistema di atomizzazione, il campione va incontro a una serie di fenomeni molecolari concatenati (►fig. 9.22).

Figura 9.22

Fenomeni che si verificano durante l'atomizzazione in una fiamma o in fornetto di grafite di una soluzione contenente l'analita in forma ionica (M^+) e un controione (A^-). Nel tubo di grafite non avviene la fase di nebulizzazione.



FAAS. Se l'atomizzazione viene ottenuta per mezzo di una fiamma, il campione deve essere prima portato in soluzione (in genere acquosa). Questa viene aspirata dal suo contenitore, nebulizzata e inviata al bruciatore, dove il solvente evapora e la matrice viene distrutta; il sale rimasto si essicca e poi fonde, passando rapidamente allo stato gassoso. Fin qui, l'elemento da analizzare è legato a un controione in una molecola che non dà luogo ad alcun assorbimento. La fiamma, però, fornisce energia per la dissociazione omolitica della molecola in atomi liberi, i cui elettroni esterni vengono eccitati.²⁷

L'assorbimento dipende dal numero di atomi presenti sul cammino della radiazione emessa dalla sorgente e quindi la temperatura di fiamma (*v.* tabella 9.3) è un parametro davvero fondamentale. Per evitare errori analitici grossolani è importante la regolarità del flusso di campione, oltre al controllo della alimentazione e della stechiometria di fiamma. Le misure di assorbanza, infatti, vengono effettuate confrontando il campione con soluzioni standard e quindi il processo di atomizzazione (e, in particolare, il numero di atomi che si formano) deve essere riproducibile e dipendente solo dalla concentrazione.²⁸

L'errore nelle misure di assorbimento può essere dovuto anche all'interferenza di specie chimiche diverse dall'analita, che assorbono nelle condizioni dell'esperimento.

GFAAS. Nel fornetto di grafite avvengono gli stessi fenomeni, tranne la nebulizzazione della soluzione campione, ma la concatenazione degli eventi può (e deve) essere controllata secondo un programma specifico per ogni esigenza analitica.

²⁷ Nel caso dei metalli alcalini le elevate temperature di fiamma possono anche causare la ionizzazione (indesiderata) degli atomi.

²⁸ Per questo motivo le soluzioni usate per costruire la retta di taratura devono avere una matrice il più possibile simile alla soluzione da analizzare.

Uno dei problemi fondamentali è quello di distruggere la matrice e di asportare i fumi generati prima di vaporizzare l'analita, senza causare perdite di quest'ultimo.

I primi sistemi a fornetto di grafite erano afflitti da interferenze di ogni genere, in parte analoghe a quelle per i sistemi a fiamma; ciò, comunque, non ha bloccato lo sviluppo di questa tecnica, che promette ulteriori interessanti sviluppi.

Le interferenze possono essere classificate sostanzialmente in due categorie, sia per i sistemi a fiamma sia per il tubo di grafite:

1. *interferenze non spettrali* (per es. interferenze chimiche e fisiche), che incidono sulla formazione degli atomi dell'analita;
2. *interferenze spettrali*, dovute all'assorbimento da parte di specie diverse dall'analita, che provocano errori nelle misure di assorbanza.

■ 9.8.1 Interferenze non spettrali

Possono essere di vario tipo: *interferenze fisiche* (o *da matrice*), *interferenze chimiche* e *interferenze da ionizzazione*.

► Interferenze fisiche

Dipendono dalle caratteristiche fisiche (come per esempio la viscosità) della matrice in cui è disperso l'elemento da determinare.

FAAS. Se la soluzione del campione ha una viscosità o una tensione superficiale diversa dalle soluzioni standard, si comporta diversamente nella fase di nebulizzazione; ciò impedisce la riproducibilità delle misure, perché varia il numero di atomi che raggiungono la fiamma. Gli acidi (come H_3PO_4), per esempio, fanno aumentare la viscosità peggiorando la resa di nebulizzazione; i solventi organici, invece, fanno diminuire la tensione superficiale e quindi migliorano la resa. È fondamentale preparare soluzioni standard con una matrice molto simile al campione, oppure usare il *metodo dell'aggiunta*.

► Interferenze chimiche

Dipendono dalla presenza di specie chimiche, nella matrice e nel sistema di atomizzazione, che possono interagire con gli atomi dell'analita formando composti che non danno assorbimento.

FAAS. La presenza nella matrice di specie che possono formare composti refrattari, cioè termicamente molto stabili, con l'elemento in analisi può causare una interferenza e un abbassamento dell'assorbimento. La presenza di fosfati, per esempio, interferisce nella determinazione del calcio, perché si forma il pirofosfato, che non si dissocia (e quindi l'assorbimento diminuisce). Questa interferenza può essere eliminata con l'aggiunta di una piccolissima quantità (circa l'1%) di un composto di lantanio, che dà un fosfato più stabile di quello di calcio. Oppure si può aggiungere un eccesso di EDTA, che complessa il calcio e ne impedisce la combinazione con il fosfato; il chelato calcio-EDTA si decompone rapidamente nella fiamma e quindi non interferisce. Oppure, ancora, si può usare una fiamma più calda (come quella protossido di azoto-acetilene).

In alcuni casi è necessario separare la specie che interferisce con metodi chimici, che però richiedono l'aggiunta di sostanze estranee alla matrice del campione; queste sostanze devono perciò essere aggiunte anche alle soluzioni standard.

GFAAS. Le interferenze chimiche, in questo tipo di analisi, sono dovute a ogni fattore che può impedire la completa atomizzazione dell'analita e dipendono, in genere, dalle

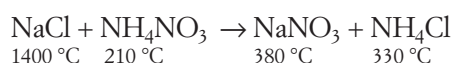
caratteristiche della matrice. Possono essere rappresentate, schematicamente, da una reazione del tipo:



dove M^{\bullet} indica l'elemento atomizzato X^{\bullet} una specie chimica contenuta nella matrice o, soprattutto, il carbonio delle pareti del fornello.

Per ovviare alla possibile formazione di carburi stabili, si usa grafite trattata piroliticamente; questo processo, oltre ad allungare la durata del tubo, rende la superficie di grafite più liscia e compatta, eliminando le porosità (che favoriscono reazioni indesiderate).

Spesso, per risolvere il problema delle possibili interferenze da matrice si può usare un **modificatore**, cioè un reagente che rende più volatile la matrice o meno volatile l'analita. Per esempio una matrice costituita di NaCl (poco volatile) può essere modificata con l'aggiunta di NH_4NO_3 perché si formano componenti più volatili e quindi più facili da allontanare:



Analogamente, si possono aggiungere reagenti che aumentano la temperatura di decomposizione dell'analita, in modo da poter decomporre la matrice a temperatura più elevata, prima di effettuare lo stadio di atomizzazione.

Per minimizzare l'effetto matrice è necessario effettuare le misure con il *metodo dell'aggiunta*, anche se ciò può essere, a sua volta, fonte di errore; infatti può accadere che i componenti della matrice che ostacolano l'atomizzazione dell'analita agiscano in diversa misura sulle aliquote aggiunte. Di conseguenza, anche se si registrano ottime rette di taratura, l'analisi può risultare errata.

► Interferenze da ionizzazione

Gli ioni di un elemento, in genere, danno una resa di assorbimento diversa da quella dei suoi atomi e quindi possono interferire nelle analisi.

FAAS. La fiamma aria-acetilene raggiunge temperature abbastanza elevate (v. tabella 9.3), che possono causare una parziale ionizzazione degli elementi alcalini e alcalino-terrosi. Per minimizzare questa interferenza si aggiunge al campione (e agli standard) un agente «schermante», cioè un altro metallo alcalino in concentrazione massiccia (1000 ÷ 2000 ppm); questo, ionizzandosi, produce un gran numero di elettroni, che conferiscono alla fiamma un carattere riducente e inibiscono la ionizzazione dell'analita.²⁹

GFAAS. L'atmosfera è di per sé molto riducente e quindi questo tipo di interferenza non si verifica.

■ 9.8.2 Interferenze spettrali

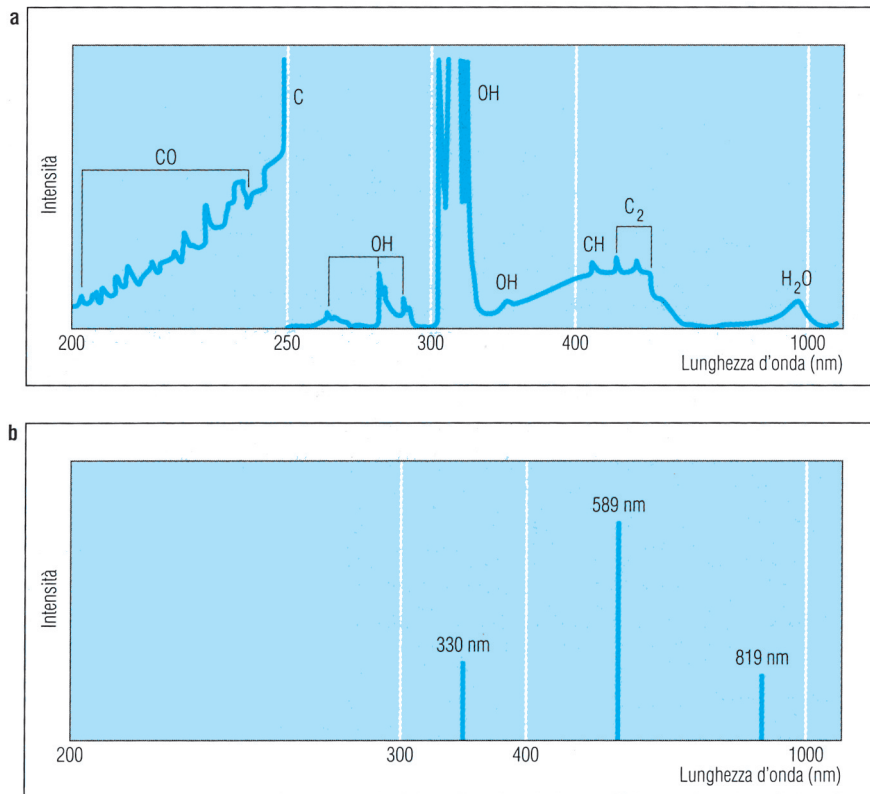
Possono essere di vario tipo: *interferenze da emissione, atomiche, molecolari* e di *scattering*.

► Interferenze da emissione

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

FAAS. I sistemi di atomizzazione sono posti lungo il cammino ottico dello strumento e quindi è inevitabile che lo spettro di emissione delle particelle prodotte in questi dispositivi si sovrapponga a quello della lampada.

²⁹ Nella pratica si osserva tuttavia che i benefici che derivano dall'introduzione dello schermante sono spesso poco significativi e anzi si «inquina» il bruciatore con tale elemento.

**Figura 9.23**

(a) Spettro di emissione di una fiamma aria-acetilene e (b) del sodio. Lo spettro di fiamma mostra molte bande, abbastanza allargate, alcune delle quali si sovrappongono alle righe del sodio. (La scala delle lunghezze d'onda non è lineare.)
[Fonte: H. Willard, L. Merritt, J. Dean, *Methods of Analysis*, Litton Ed. Publishing, 1965]

Per esempio nella determinazione del sodio in una matrice semplice, costituita solo da acqua e ioni cloruro, alla fine del processo di atomizzazione si rileva la presenza nella fiamma di numerose specie chimiche:

Na⁺, Na^{*}, Cl⁻, Cl^{*} (da NaCl);
H⁺, H^{*}, OH⁻, OH^{*}, O^{*} (dall'acqua);
CO^{*}, CO₂, C^{*}, CH^{*}, C₂^{*} e così via (dal processo di combustione dell'acetilene).

Queste specie non solo emettono radiazioni (►fig. 9.23), ma in parte possono assorbire la radiazione emessa dalla sorgente.

GFAAS. Nel tubo di grafite, in seguito all'incenerimento della matrice, si formano dei fumi, difficili da rimuovere, che inevitabilmente interferiscono con l'assorbimento del campione. Inoltre lo stesso tubo di grafite dà un'intensa emissione di ampio spettro che, alle temperature di esercizio, può essere assimilata alla emissione di un corpo nero (►fig. 9.24). Questa emissione si somma alla radiazione che colpisce il fotomoltiplicatore con il rischio di saturarlo. Questa interferenza può essere minimizzata adottando ottiche più raffinate e riducendo l'angolo di esposizione del fotomoltiplicatore e la fenditura di uscita dal monocromatore.

► Interferenze spettrali atomiche

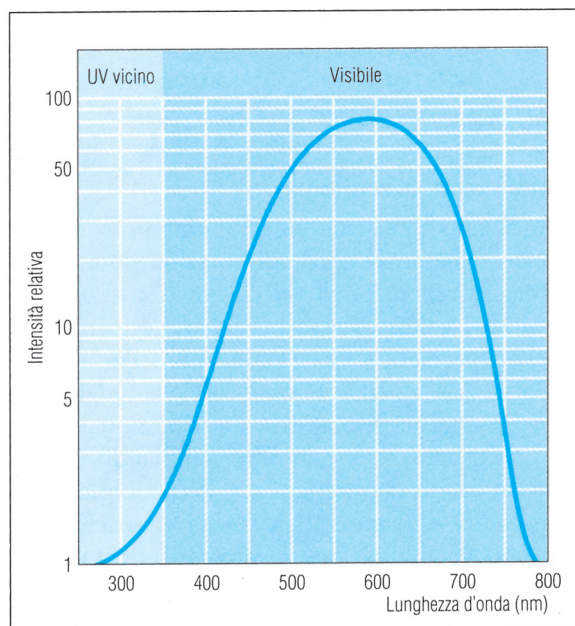
Se nella matrice si trova un elemento, diverso dall'analita, che dà una riga spettrale (anche secondaria) vicino alla riga analitica, l'assorbanza aumenta.

In genere, la metodica o il manuale fornito dal costruttore segnalano le principali interferenze. Le sovrapposizioni, comunque, non sono molto frequenti, perché la sorgente fornisce linee di risonanza molto strette (0,001-0,002 nm). Nel caso di lampade

multielemento, se la fenditura è troppo ampia, le righe secondarie di alcuni elementi possono aggiungersi a quella dell'analita, interagendo con i vapori atomici da esso prodotti; queste eventualità, comunque, sono segnalate nel manuale.

Figura 9.24

Spettro della radiazione emessa da un fornetto di grafite.



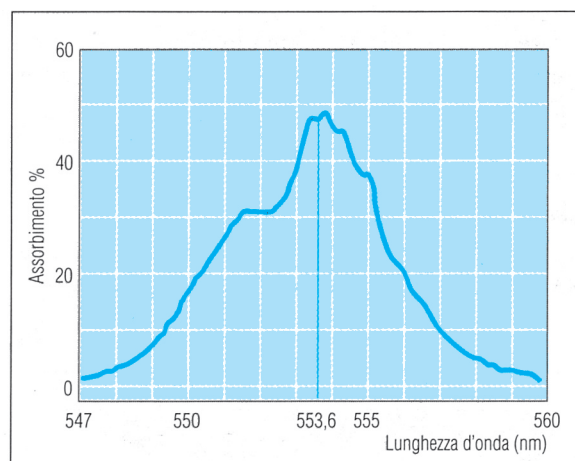
► Interferenze spettrali molecolari o radicaliche

L'assorbimento da parte di specie molecolari (o radicaliche) presenti nella fiamma non è frequente, ma può generare notevoli errori nell'analisi. Per esempio, la presenza di calcio nella matrice di un campione di bario può provocare un errore (in eccesso) nella determinazione del bario. Infatti, il radicale CaOH assorbe a 554 nm, molto vicino alla riga di risonanza del bario (553,6 nm); una concentrazione di calcio dell'1% dà lo stesso assorbimento del bario in concentrazione di 75 ppm (►fig. 9.25). Anche i metalli alcalini in concentrazioni elevate possono dare assorbimenti molecolari apprezzabili, soprattutto al di sotto di 300 nm.

In generale, questo tipo di interferenza può essere minimizzato usando fiamme più calde o temperature più elevate nel tubo di grafite, per migliorare l'efficienza di atomizzazione. E, infatti, nel caso del bario, l'interferenza del calcio scompare usando una fiamma protossido di azoto-acetilene.

Figura 9.25

Spettro di assorbimento del radicale CaOH nell'intorno della riga di risonanza del bario (553,6 nm).



► Interferenze di *scattering*

Nella fiamma e nel fornetto di grafite possono esservi particelle solide o, nel caso della fiamma, gocce di soluzione non perfettamente vaporizzate che provocano fenomeni di diffusione (*scattering*), aumentando l'assorbimento (e quindi i valori di assorbanza). Questo tipo di diffusione obbedisce alla legge di Rayleigh.³⁰

Questo fatto, in pratica, può creare qualche problema al di sotto di 250 nm, ma in parte si può ovviare cambiando il rapporto combustibile/comburente, in modo da ottenere una più completa distruzione della matrice. La temperatura di fiamma, però, non può essere aumentata eccessivamente, per evitare la volatilizzazione di alcuni elementi; per questo motivo, quando si effettua l'analisi di un metallo volatile in una matrice termoresistente si deve necessariamente tollerare un certo assorbimento di fondo.

³⁰ L'intensità della radiazione diffusa è inversamente proporzionale alla quarta potenza della lunghezza d'onda.

■ 9.8.3 Correzione dell'assorbimento di fondo

L'insieme di interferenze spettrali dovute all'assorbimento molecolare della matrice e allo *scattering* è detto **assorbimento di fondo** (*background absorption*); si tratta di un assorbimento a banda larga, che copre un intervallo molto ampio (fino a 10 ÷ 100 nm). Per eliminarlo, o perlomeno per ridurne l'ampiezza, non è sufficiente restringere la fenditura di ingresso del fotomoltiplicatore o usare (in tutti i casi) dei modificatori di matrice; perciò si deve ricorrere a specifici sistemi di correzione. Di questi, in particolare, ne illustriamo quattro:

- *metodo delle linee*, valido solo per spettrofotometri a fiamma;
- *sistema a sorgente continua*, che richiede l'uso di una lampada a deuterio (o altra sorgente a emissione continua) in aggiunta alla sorgente di righe;
- *sistema Zeeman*, applicato soprattutto nelle analisi con fornetto di grafite;
- *sistema Smith-Hieftje*.

► Metodo delle linee

Si misurano due valori di assorbanza: quella dell'analita, in corrispondenza della riga di risonanza, e un valore di confronto, a una lunghezza d'onda abbastanza vicina (a circa due bande passanti di distanza) alla riga di risonanza. Sottraendo il valore di confronto alla assorbanza dell'analita, si può essere ragionevolmente sicuri di eliminare la componente dovuta a interferenze. Ovviamente, è assolutamente necessario che l'analita non dia alcun assorbimento alla lunghezza d'onda scelta per il confronto. Nei sistemi a policromatore con rivelatori CCD (v. figura 9.20) il metodo è molto semplice, basta sottrarre l'intensità di un punto a scelta dell'operatore nella zona «nera» all'intensità di una linea analitica (punto luminoso).

► Sistema a sorgente continua

Questo sistema può essere usato se il segnale di fondo non supera le 2 unità di assorbanza; tuttavia, per ottenere risultati analitici più attendibili, è opportuno che non superi valori di 0,5-1 unità.

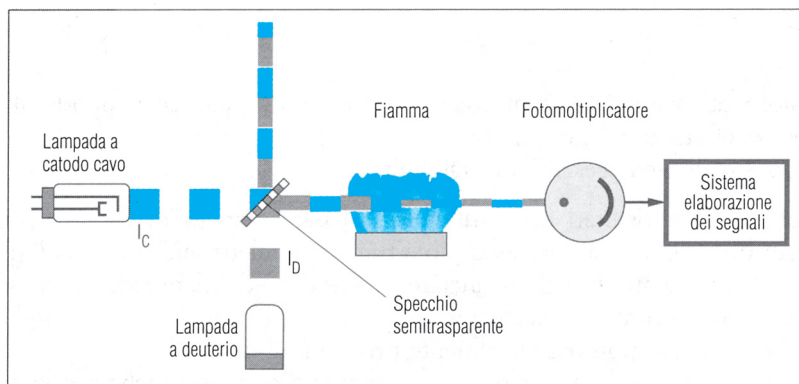
In pratica, insieme alla sorgente di emissione, si usa una lampada a deuterio, che emette uno spettro continuo nell'UV; per lavorare nel visibile, invece, è meglio usare una sorgente a emissione continua che copra solo questa regione.

Per poter applicare questo sistema di correzione è indispensabile che l'intensità di emissione delle due lampade sia simile; perciò lo strumento comprende un sistema elettronico di equalizzazione che, quando non si verifica assorbimento, uguaglia i segnali

dei due raggi all'uscita del fotomoltiplicatore. Inoltre è fondamentale che l'assorbimento di fondo faccia diminuire nella stessa misura l'intensità dei due raggi; in altri termini, l'assorbimento di fondo deve essere *aspecifico e a banda larga* (►fig. 9.26).

Figura 9.26

Sistema a sorgente continua, per la correzione del disturbo di fondo, in uno strumento monoraggio con atomizzatore a fiamma. I raggi pulsati che provengono alternativamente dalla lampada a catodo cavo e dalla lampada a deuterio vengono allineati sullo stesso cammino ottico dallo specchio semitrasparente; dopo avere attraversato la fiamma, arrivano al fotomoltiplicatore e infine al sistema di elaborazione dei segnali.



Il sistema a sorgente continua presenta diversi limiti:

- non fornisce risultati accurati quando l'assorbimento di fondo ha una struttura fine, dovuta per esempio a transizioni elettroniche molecolari;
- è oggettivamente difficile bilanciare i raggi delle due lampade, di cui è richiesto un accurato allineamento;
- la linea di base può dare facilmente problemi di deriva;
- per coprire tutto l'intervallo delle lunghezze d'onda analitiche sono necessarie due diverse sorgenti a emissione continua.

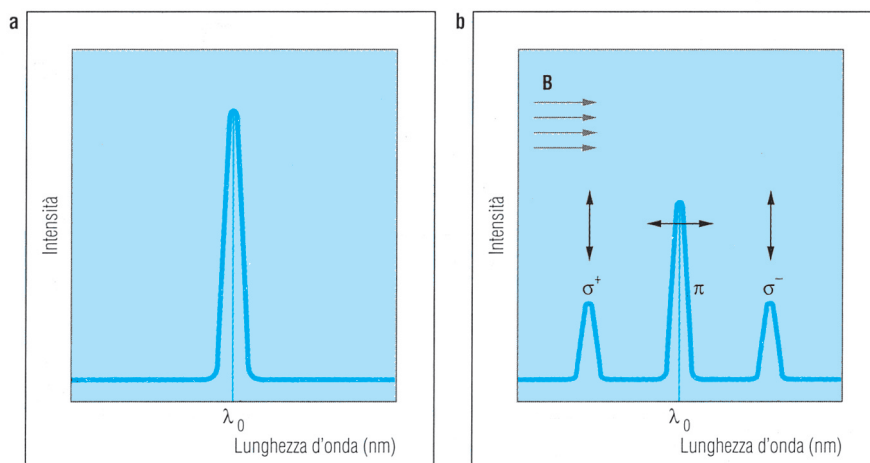
► Sistema Zeeman

Questo sistema consente di evitare molti inconvenienti tipici del sistema a sorgente continua e si presta particolarmente per analisi condotte con il fornello di grafite.

Quando un atomo è immerso in un campo magnetico (**B**) di elevata intensità, le righe spettrali di assorbimento (o di emissione) si suddividono in più componenti, diversamente polarizzate; il fenomeno, studiato da Zeeman, è dovuto alle complesse interazioni fra gli elettroni e campi magnetici esterni all'atomo. Nel caso più semplice (**effetto Zeeman normale**), la riga spettrale, osservata in direzione perpendicolare al campo magnetico, appare suddivisa in tre componenti (►fig. 9.27b); una centrale (π), che cade alla frequenza di assorbimento (o emissione), e due laterali (σ), simmetriche rispetto alla prima.

Figura 9.27

Effetto Zeeman. (a) Riga spettrale di assorbimento (o emissione) atomico. (b) Se si applica un intenso campo magnetico (**B**) nella direzione indicata dalle frecce grigie, la riga spettrale si suddivide in tre componenti, tutte linearmente polarizzate, ma in direzioni diverse. Le doppie frecce indicano la direzione di oscillazione del campo elettrico (**E**) associato a ciascuna componente.



La componente centrale è linearmente polarizzata, con il campo elettrico (E) che oscilla nella stessa direzione del campo magnetico; anche le due componenti laterali sono linearmente polarizzate, ma in una direzione ruotata di 90° .

Per sfruttare questo fenomeno, si usa un dispositivo che consente di applicare un *campo magnetico trasversale*, rispetto al sistema di atomizzazione, e *pulsato* a intervalli di pochi millisecondi. La riga emessa dalla sorgente viene linearmente polarizzata,³¹ in modo che il campo elettrico oscilli in direzione perpendicolare al campo magnetico.

Quando il campo magnetico è azzerato, la radiazione emessa dalla lampada subisce sia l'assorbimento di fondo sia quello dovuto all'analita (►fig. 9.28, al centro). Quando il campo magnetico è attivato, le righe di assorbimento risentono dell'effetto Zeeman (►fig. 9.28, a destra): si suddividono in diverse componenti, ma solo la componente centrale (π) ha la lunghezza d'onda adatta per indurre assorbimento. Questa riga, però, è polarizzata in direzione perpendicolare alla riga emessa dalla lampada e quindi quest'ultima subisce solo l'assorbimento di fondo (non polarizzato).

Il sistema elettronico di elaborazione dei segnali, poi, calcola la differenza fra i due segnali, con e senza campo magnetico, rivelati dal fotomoltiplicatore e calcola l'assorbimento netto dovuto all'analita.

Questo sistema presenta numerosi vantaggi:

- la correzione dell'assorbimento di fondo viene effettuata alla stessa lunghezza d'onda della riga di risonanza, eliminando qualsiasi errore di misura;
- si possono correggere assorbanze specifiche maggiori di 2 unità;
- la correzione non risente di assorbimenti di fondo a struttura fine;
- si possono correggere anche le interferenze spettrali, se cadono a una distanza maggiore di 0,02 nm.

Oltre a essere piuttosto costoso, il sistema presenta anche alcuni limiti:

- le curve di calibrazione sono curve a campana, cioè hanno un punto di flesso in cui si inverte la pendenza, e quindi spesso l'intervallo di lavoro viene limitato a 0,5 unità di assorbanza;
- una ridotta sensibilità;
- la polarizzazione provoca perdite di energia;
- l'assorbimento di fondo dipende anche dalla intensità del campo magnetico e dalla polarizzazione della emissione di sorgente.

In questi ultimi anni, date le interessanti prestazioni del sistema Zeeman, sono state introdotte e perfezionate alcune varianti, che ne hanno favorito la diffusione:

- sistema a campo magnetico continuo;
- sistema a campo magnetico trasversale;
- sistema a campo magnetico pulsato longitudinale.

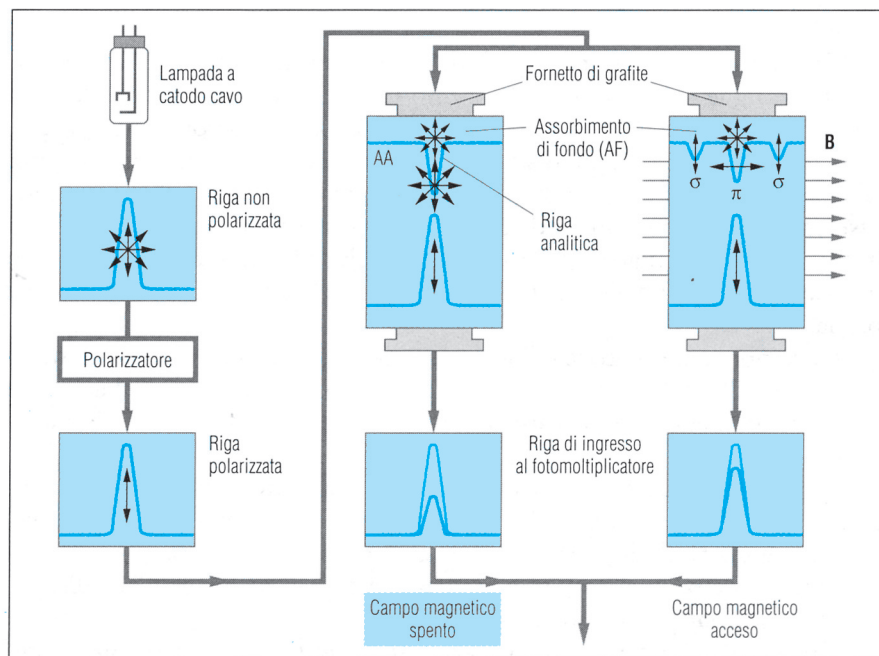
Sistema a campo magnetico continuo (DC Zeeman). Il campo magnetico, sempre acceso, viene pulsato facendo ruotare o vibrare il polarizzatore; ciò consente di misurare separatamente il segnale analitico combinato (assorbimento atomico + assorbimento di fondo) e il solo assorbimento di fondo. Il sistema comporta minori costi di gestione (si riducono i consumi di corrente), ma è poco sensibile e l'intervallo analitico di lavoro è più ristretto rispetto agli altri due sistemi.

³¹ Mediante un filtro polarizzatore (v. paragrafo 6.4.4, Capitolo 6).

Figura 9.28

Correzione con effetto Zeeman a campo trasversale e pulsato. Quando il campo magnetico è azzerato (*al centro*), la riga emessa dalla sorgente (polarizzata) subisce sia l'assorbimento di fondo (AF) sia l'assorbimento dell'analita (AA). Quando invece il campo magnetico è attivato (*a destra*), la riga subisce solo l'assorbimento di fondo, perché la componente π della riga di assorbimento dell'analita è polarizzata in direzione perpendicolare a quella della sorgente.

[Fonte: B. Casetta, *Strumenti, Tecniche, Metodiche*, Perkin Elmer, n. 1 (ott. 1984)]



Sistema a campo magnetico trasversale (Transverse AC Zeeman). Il campo magnetico è pulsato in una direzione perpendicolare a quella del raggio emesso dalla sorgente; il polarizzatore, invece, è fisso (v. figura 9.28).

Sistema a campo magnetico pulsato longitudinale (Longitudinal AC Zeeman). Il magnete è disposto in modo che le linee di forza del campo siano parallele al cammino ottico. Di conseguenza, quando il campo è attivato, il rivelatore non può cogliere la componente π della riga di assorbimento e quindi sulla riga di risonanza della sorgente viene misurato solo l'assorbimento di fondo; quando il campo magnetico è azzerato, invece, viene raccolto il segnale combinato (assorbimento atomico + assorbimento di fondo). Poiché il sistema è privo di polarizzatore l'energia della sorgente non viene attenuata e quindi le prestazioni risultano migliori. Questo sistema, di recente introduzione, richiede l'impiego del dispositivo di riscaldamento trasversale (v. figura 9.14).

► Sistema Smith-Hieftje

Questo sistema comporta una particolare alimentazione, con impulsi di elevata intensità della lampada a catodo cavo. L'ampiezza della banda di emissione della lampada aumenta al crescere di intensità della corrente di alimentazione (►fig. 9.29a). Tuttavia, quando questa è molto elevata, nel catodo si vaporizzano molti atomi e, di questi, solo una frazione è eccitata; di conseguenza, la radiazione emessa dalla lampada viene riassorbita in parte dagli atomi non eccitati (fenomeno di autoassorbimento) e la banda spettrale presenta un avvallamento centrale in corrispondenza del punto di massimo della riga analitica. Gli atomi non eccitati, infatti, sono «più freddi» e si muovono con velocità relativamente più basse; questo riduce l'effetto doppler, che è la principale causa dell'allargamento delle bande (v. paragrafo 9.1.2), e l'assorbimento si concentra al centro della banda di emissione.

In pratica, mediante un sistema elettronico di controllo la lampada viene alimentata con corrente di diversa intensità per intervalli di tempo opportuni (►fig. 9.29b). Quando è alimentata con una corrente di bassa intensità, si misura la somma dei due assorbimenti, analitico e di fondo. Successivamente, con un impulso di elevata intensità, si provoca l'autoassorbimento; la riga analitica scompare quasi completamente dall'e-

missione della sorgente e quindi l'analita dà un assorbimento quasi nullo. In questa fase, dunque, si misura il solo assorbimento di fondo.

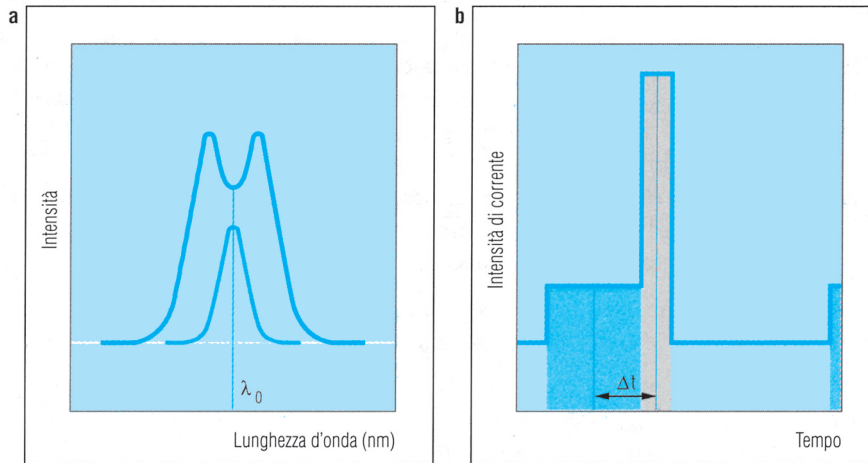


Figura 9.29

Sistema Smith-Hieftje per la correzione dell'assorbimento di fondo. **(a)** Bande di emissione di una lampada a catodo cavo alimentata con corrente di bassa intensità (curva più chiara) e con un impulso di elevata intensità (curva più scura). **(b)** Diagramma di alimentazione della lampada; a una fase di alimentazione con corrente di normale intensità (segue un breve impulso di elevata intensità). Il segnale viene integrato nell'intervallo Δt .

Il sistema, ovviamente, richiede l'impiego di lampade che possano sopportare impulsi di corrente elevata. I vantaggi, oltre a quelli già citati per il sistema Zeeman, sono due:

- le curve di calibrazione non presentano inversione di pendenza;
- non si ha perdita di energia per effetto della polarizzazione.

Tra gli svantaggi:

- in realtà, quando la corrente è intensa, l'assorbimento atomico dell'analita non è del tutto trascurabile; per questo motivo il sistema viene accoppiato a una lampada a deuterio;
- in genere, la sensibilità è inferiore a quella ottenuta con la lampada a deuterio.