

# CHIMICA ANALITICA

## SPETTROSCOPIA ATOMICA

**La spettroscopia atomica (di **assorbimento, AAS** o di **emissione, AES**) è ancora oggi una tecnica analitica irrinunciabile per qualunque laboratorio d'analisi, grazie anche all'introduzione di tecniche alternative basate sull'emissione di plasma (ICP).**

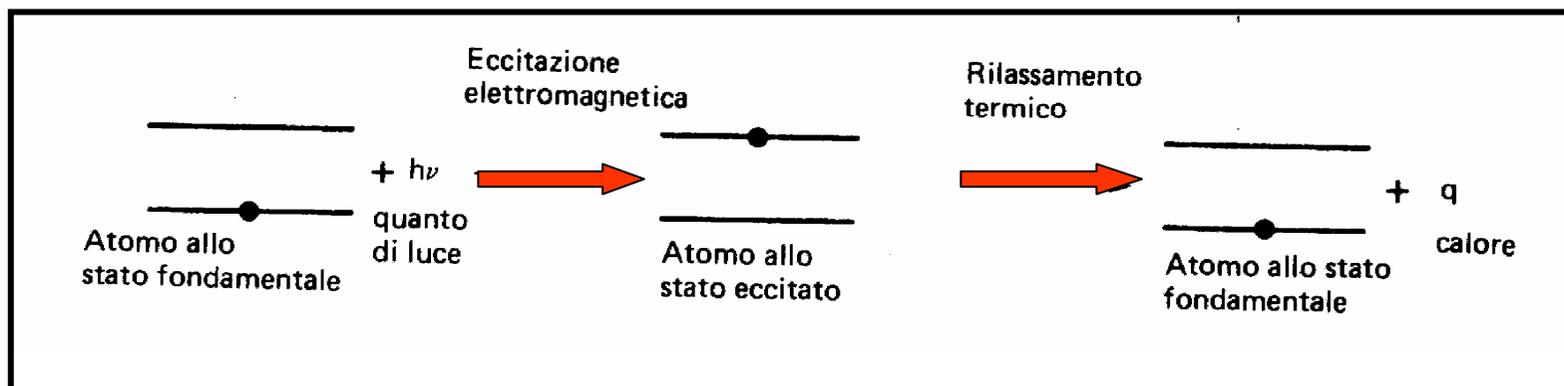
**Essa permette di eseguire l'analisi di elementi in tracce (soprattutto metalli), in matrici di ogni genere: da quelle farmaceutiche a quelle ambientali, come acque e terreni, fino agli alimenti e leghe metalliche.**

**Come visto nel caso della spettrofotometria UV-VIS, quando un atomo viene posto nelle condizioni di acquistare energia elettromagnetica di intensità adeguata, uno o più elettroni possono abbandonare gli orbitali nei quali si trovano per venire promossi ad orbitali più ricchi di energia. Di conseguenza l'atomo passa dallo stato energetico fondamentale ad un livello energetico più ricco di energia e quindi meno stabile (stato eccitato).**

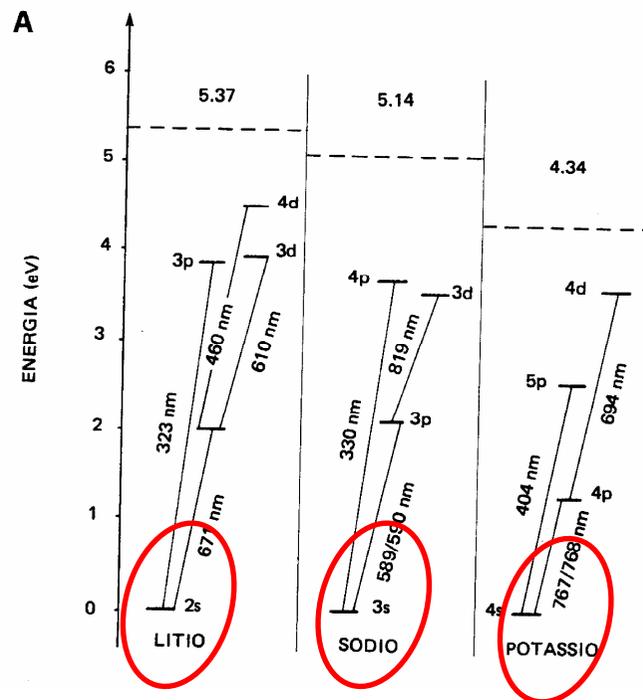
**Da questo stato eccitato l'atomo ricade rapidamente allo stato fondamentale, restituendo all'ambiente l'energia appena acquisita. La variazione dell'energia è data dalla costante di Planck per la frequenza, a sua volta uguale alla velocità della luce divisa per la lunghezza d'onda:**

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

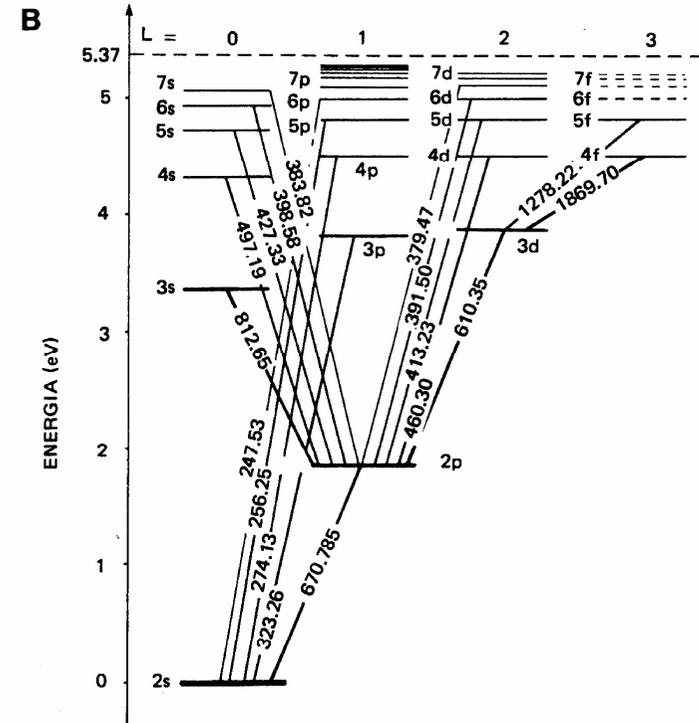
# Spettroscopia di assorbimento atomico



**Livelli energetici per litio, sodio e potassio con le transizioni più probabili.**



## Diagramma dettagliato delle transizioni energetiche tipiche del litio.



L'allargamento della riga spettrale deriva dalla somma di tre contributi:

- ✓ *Allargamento naturale*
- ✓ *Allargamento Doppler*
- ✓ *Allargamento dovuto alla pressione*

# RELAZIONE FRA ASSORBIMENTO ATOMICO E CONCENTRAZIONE

In definitiva la quantità d'energia radiante assorbita, che è direttamente proporzionale al numero di atomi che si trovano allo stato fondamentale, risulta anche proporzionale nella pratica all'intera popolazione d'atomi presenti sul cammino ottico della radiazione, e dunque alla concentrazione del campione. Il numero di atomi eccitati elettronicamente dalla fiamma è basso.

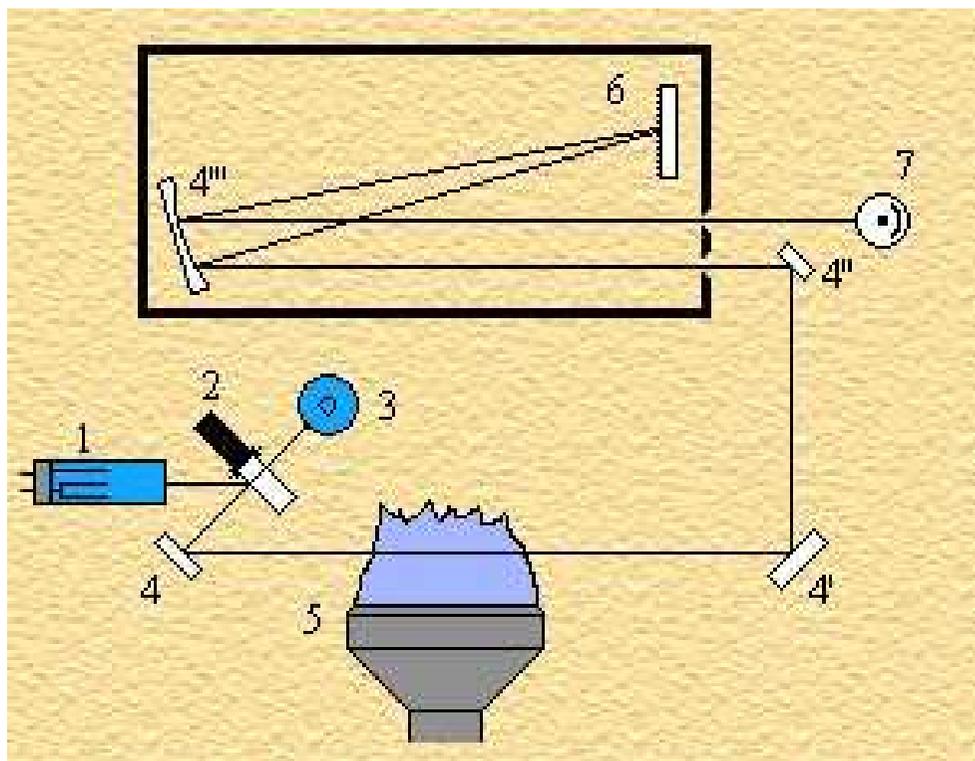
**Tabella 10.1** Percentuale di atomi eccitati alle varie temperature per Cs, Na, Ca, Zn in corrispondenza della principale riga di risonanza.

$N_{ecc}$  = numero di atomi eccitati

$N_o$  = numero di atomi allo stato fondamentale.

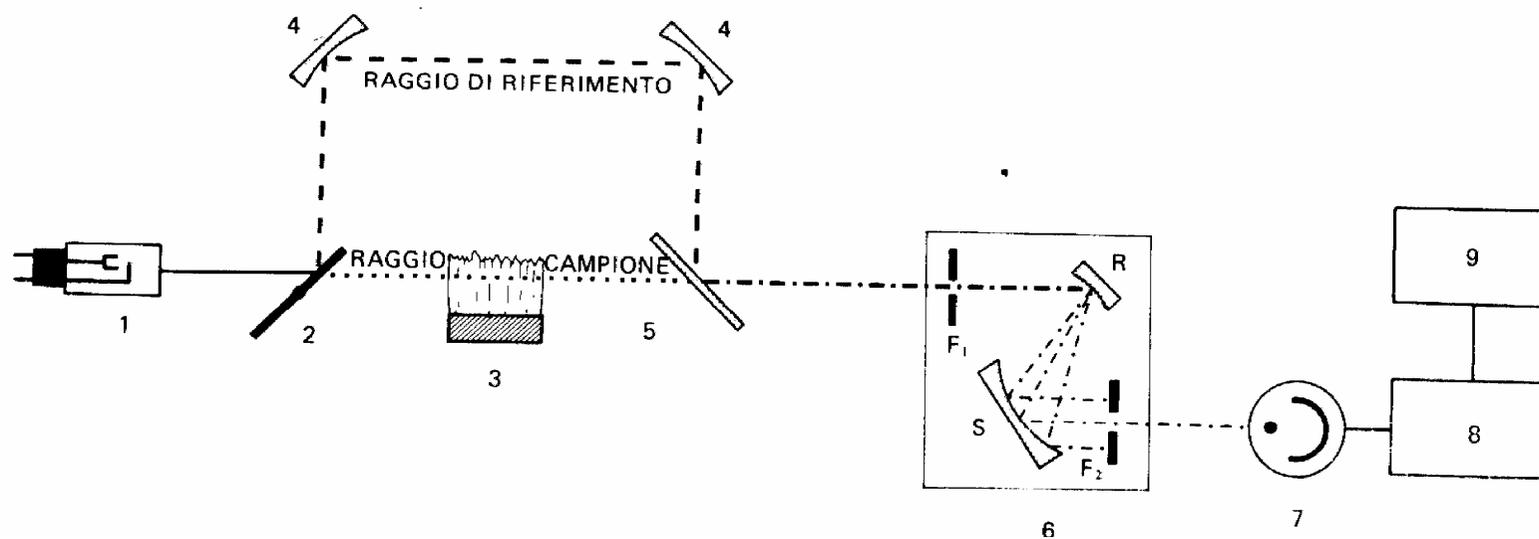
Elemento	Riga di risonanza (nm)	$\frac{N_{ecc}}{N_o} \cdot 100$		
		a 2.000 °K	a 3.000 °K	a 4.000 °K
Cs	852,1	0,04	0,72	2,98
Na	589,0	$1 \cdot 10^{-3}$	0,06	0,44
Ca	422,7	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-3}$	0,06
Zn	213,9	$7 \cdot 10^{-13}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-5}$

# Schema di uno spettrofotometro AA a singolo raggio con correttore di fondo



- 1) Lampada a catodo cavo
- 2) Chopper
- 3) Lampada a deuterio
- 4) Parti ottiche
- 5) Sistema di Atomizzazione
- 6) Monocromatore
- 7) Detector

## Schema di uno spettrofotometro AA a doppio raggio

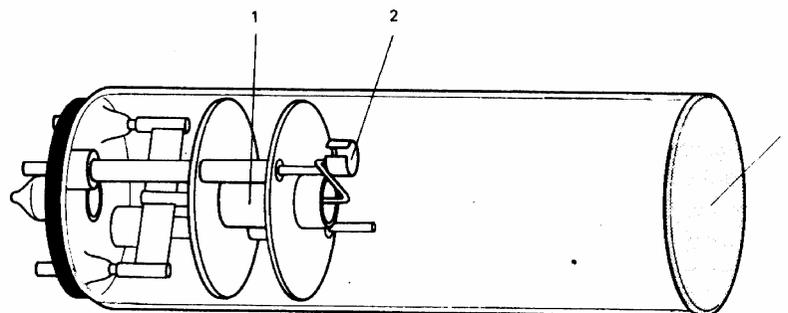


## *Fotografia di uno spettrofotometro AA.*



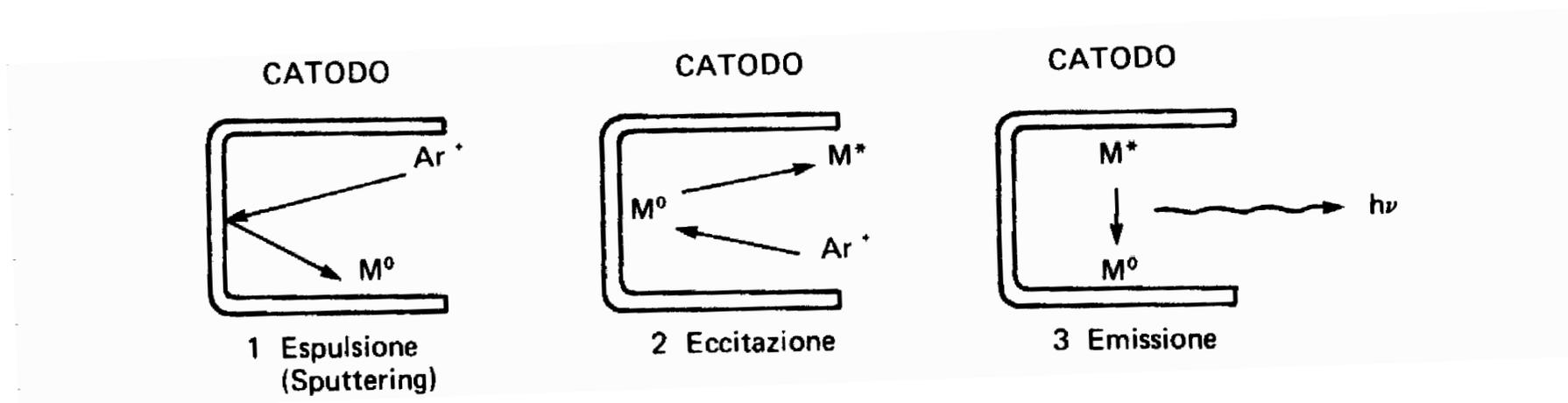
# LA SORGENTE

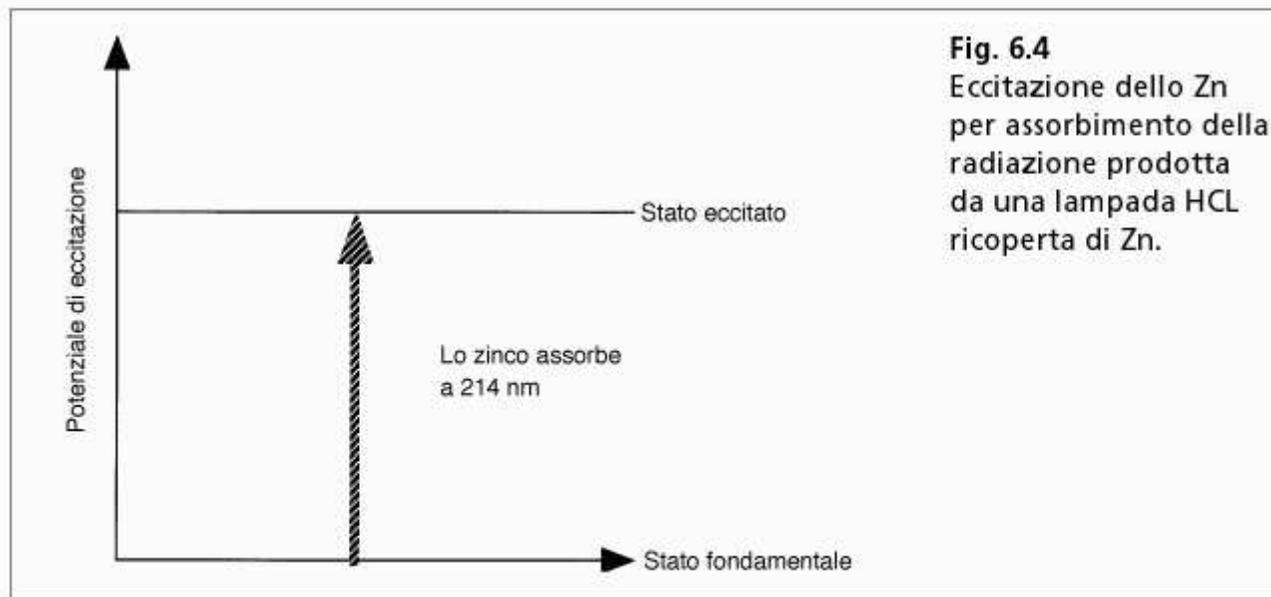
## 1) Lampada a catodo cavo (*Hollow Cathode Lamp, HCL*)



**È costituita da un catodo cilindrico cavo (1), composto o ricoperto dallo stesso elemento da analizzare. Il bulbo della lampada è in vetro con una finestra di quarzo trasparente alle radiazioni (3), mentre l'interno è riempito con neon o argon. Quando viene applicata una d.d.p. agli elettrodi, si verifica una parziale ionizzazione del gas di riempimento.**

**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.**





David G. Watson  
Chimica Farmaceutica  
EdiSES

In commercio esistono due tipi di lampada a catodo cavo:

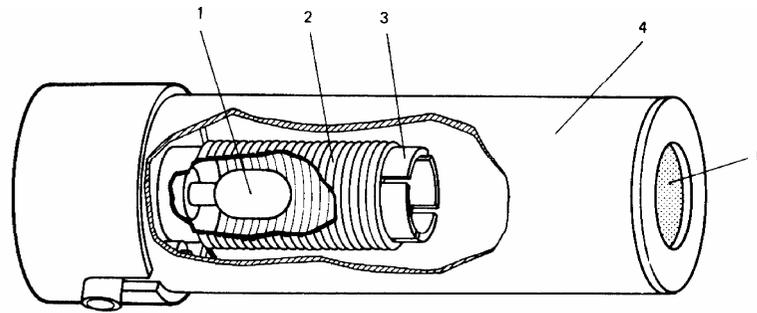
**Singolo elemento:** con le quali si possono effettuare analisi di singoli elementi (circa 70).

**Multielemento:** con le quali è possibile analizzare diversi elementi in successione, il catodo di queste lampade è costituito da più elementi in lega.

## Lampada a scarica elettrica di gas

Tali lampade venivano utilizzati in passato per Hg, Zn, Tl e metalli alcalini.

## Lampada a scarica in radiofrequenza (RFL - EDL)



**Figura 10.8** Lampada a scarica in radiofrequenza. 1. Bulbo di quarzo; 2. bobina che produce il campo radiofrequenza; 3. cilindro di ceramica; 4. bulbo di vetro; 5. finestra di quarzo.

**Attualmente sono in commercio lampade di questo tipo per: Sb, Al, As, Bi, Cd, Cs, Ge, Pb, Hg, P, K, Rb, Se, Te, Sn, Ti e Zn.**

## **CHOPPER (modulazione della sorgente)**

**Il chopper è un dispositivo che, variando l'intensità della radiazione in uscita dalla lampada ad una frequenza costante, la modula e permette al detector di distinguerla dalle radiazioni emesse dalla fiamma.**

**Usualmente viene accoppiato con sistemi a doppio raggio in modo da prevenire le variazioni di intensità nell'emissione della lampada che provocherebbero un errore nell'analisi.**

**La radiazione emessa dalla lampada a catodo cavo passa attraverso il chopper e, grazie ad un sistema di specchi, si scinde in due raggi.**

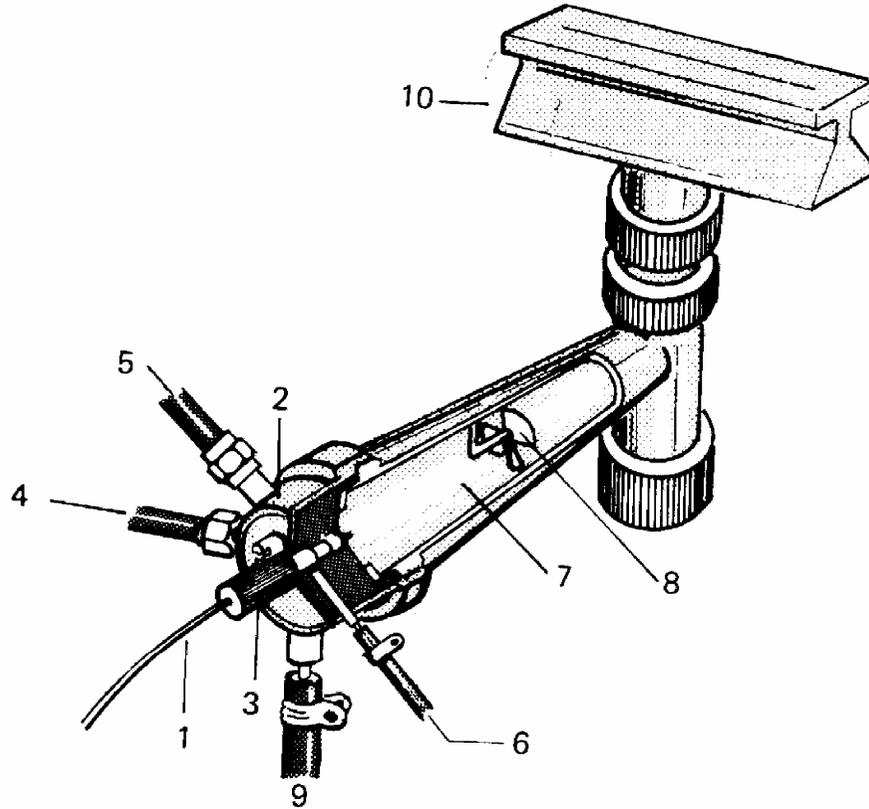
**Il primo raggio attraversa la fiamma dove gli analiti vengono atomizzati e si riunisce al raggio di riferimento, quindi vengono entrambi mandati al monocromatore che seleziona la lunghezza d'onda da analizzare e li rimanda al detector che produce un'intensità di corrente proporzionale all'intensità del raggio incidente.**

# **SISTEMA DI ATOMIZZAZIONE**

**In AAS viene sfruttata la capacità che hanno gli atomi allo stato fondamentale di assorbire determinate radiazioni nel campo dell'UV.**

**L'atomizzazione è la prima fase della tecnica di assorbimento atomico e consiste in una serie di reazioni che portano alla dissociazione termica delle singole molecole o dei singoli ioni in atomi isolati. L'atomizzazione può avvenire nella fiamma, o nel fornello di grafite ed è lo stadio più critico dell'analisi.**

# ATOMIZZATORE A FIAMMA



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

**La miscela da analizzare nella forma di soluzione è aspirata nel bruciatore dopo essere stata preventivamente nebulizzata. Alle temperature raggiunte dalla fiamma, fra i 2.000 ed i 3.000°C, gli equilibri di dissociazione sono in genere fortemente spostati verso la produzione di atomi.**

## Tipi di fiamma

### ☺ *Fiamma aria-acetilene*

La temperatura che si raggiunge è dell'ordine dei 2300°C  
Metalli alcalini, Ca, Ag, Fe, Cr, Pb, Sn e molti altri

### ☺ *Fiamma aria-idrogeno*

La miscela permette di raggiungere 2000-2100°C.  
Questa fiamma viene usata in genere per i metalli alcalini,  
in quanto consente una notevole diminuzione della loro  
ionizzazione

### ☺ *Fiamma protossido d'azoto-acetilene*

Si raggiungono al massimo i 2800°C.

Viene usata per elementi che tendono a dare composti indissociati (per lo più ossidi) e che quindi richiedono l'impiego di temperature più alte (Al, Ba, V, Ti, Si, Zr).

### ☺ *Fiamma aria / argo-idrogeno*

La fiamma così alimentata raggiunge temperature piuttosto basse: 300-800° C

### ☺ *Fiamma aria-propano*

Questa fiamma raggiunge i 1900°C è ormai praticamente abbandonata

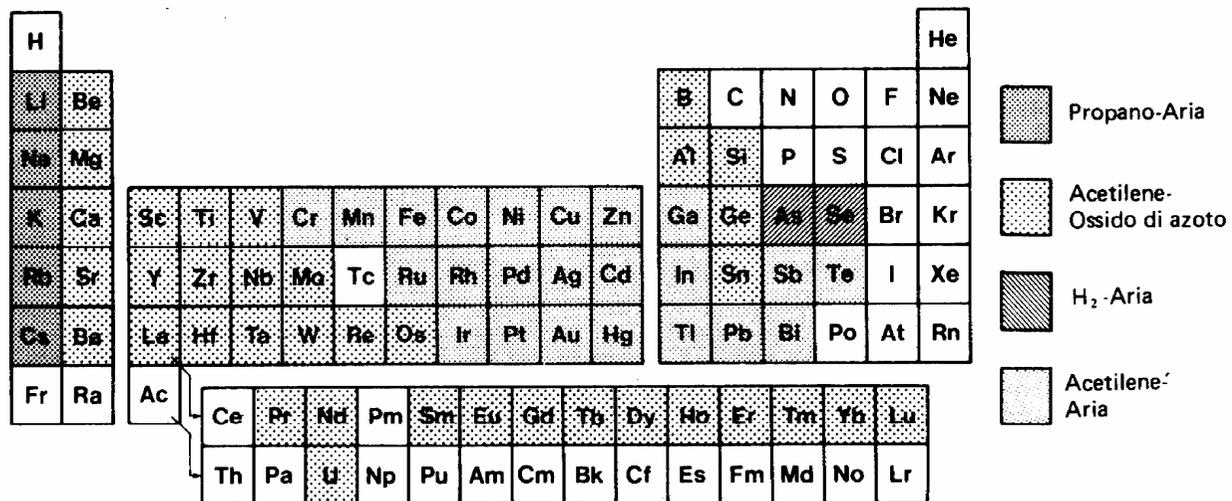


Figura 10.10 Fiamme consigliate dalla Varian-Techtron per la spettroscopia di assorbimento atomico.

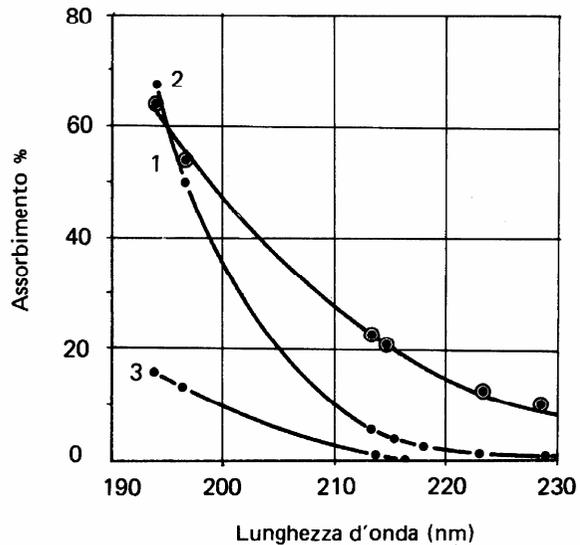


Figura 10.11 Tipico assorbimento caratteristico di alcune fiamme in funzione della lunghezza d'onda.

# MONOCROMATORE

**Compito del monocromatore nell'assorbimento atomico è quello di separare la riga analitica da tutte quelle emesse dalla lampada; esso è del tipo a reticolo, ad alta dispersione e alto numero di linee per millimetro (fino a 3000).**

# RIVELATORE

**Il detector è un fotomoltiplicatore che trasforma l'energia radiante in un segnale elettrico che viene trasferito ad un indicatore digitale o analogico.**

# MICROPROCESSORE

- ☺ *Tempo di lettura o d'integrazione*
- ☺ *Deviazione standard*
- ☺ *Autocalibrazione (autozero)*
- ☺ *Correttore di curvatura*
- ☺ *Fattore di espansione*
- ☺ *Blocco della lettura e stampa dei dati*
- ☺ *Area del picco d'assorbimento*
- ☺ *Ricerca automatica delle  $\lambda_{max}$*
- ☺ *Misura automatica del picco di assorbimento*
- ☺ *Correttore automatico del fondo (Background corrector)*

## Dispositivi per analisi particolari

- ✓ ***Sistema a vapori freddi***  
(migliora la sensibilità analitica del mercurio)
- ✓ ***Sistema di campionamento con formazione di idruri volatili*** (consente di eliminare l'interferenza di matrici complesse)
- ✓ ***Sistema a navicella o a coppetta di Delves***  
(consente di aumentare il limite di rivelabilità)

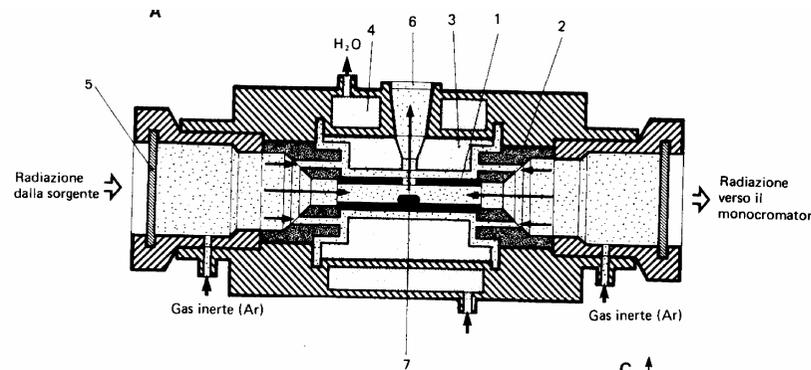
# Fornetto di grafite



Permette di abbassare (nei casi più fortunati fino a 1000 volte) il limite di rivelabilità dell'AA su fiamma.

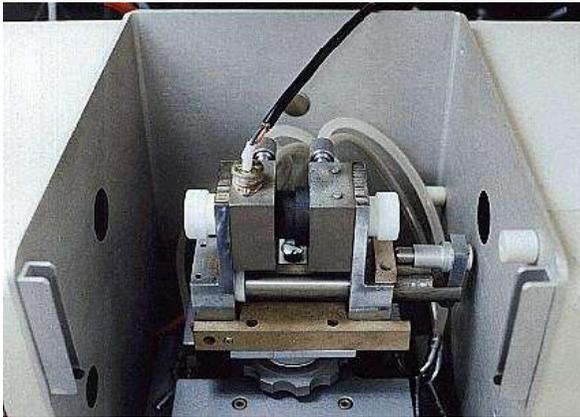
Il riscaldamento elettrotermico del campione nel fornello di grafite comporta tre fasi:

- ✓ Rimozione del solvente o essiccamento
- ✓ Incenerimento del campione
- ✓ Atomizzazione

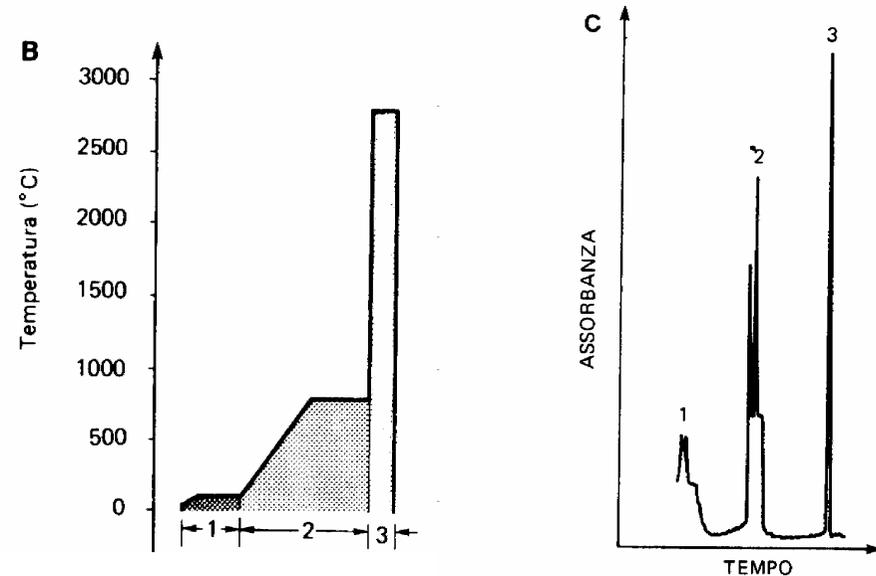


**Tale sistema è particolarmente adatto per la determinazione del Pb.**

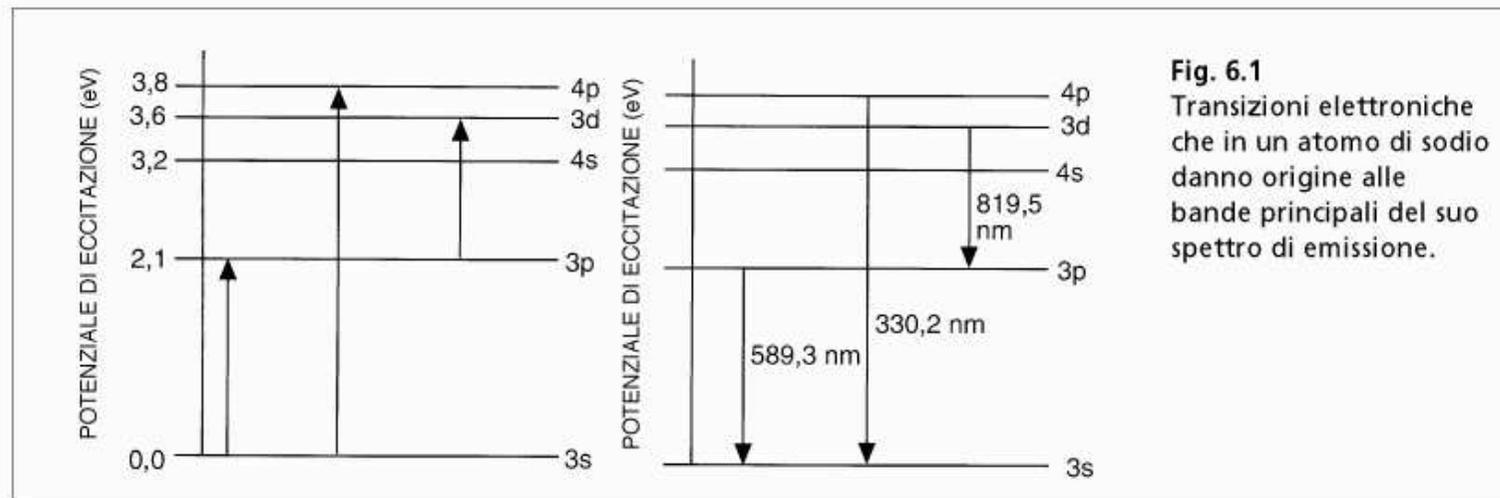
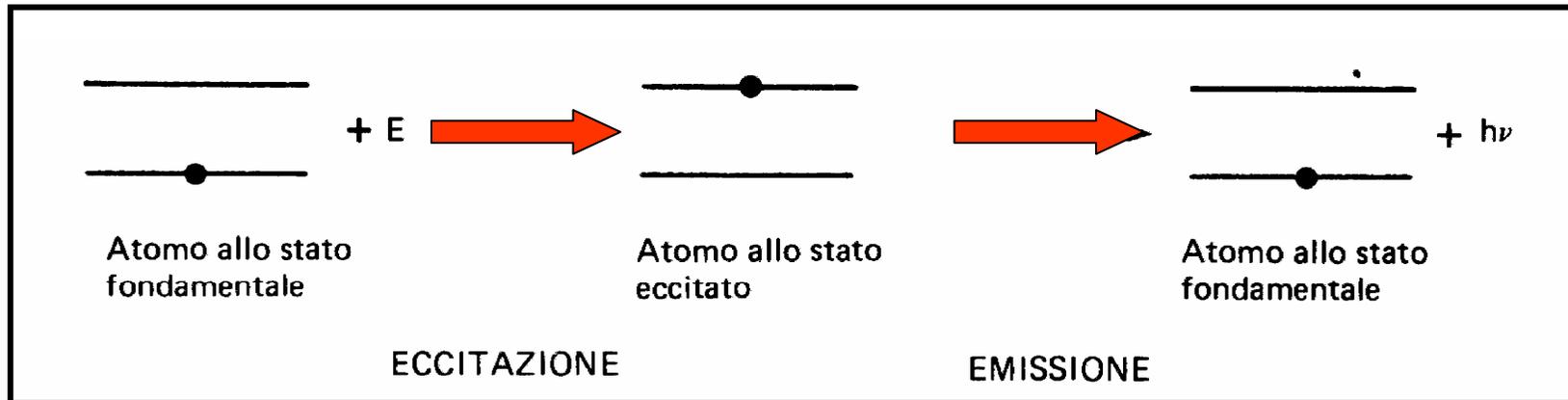
**Esempio di un programma di riscaldamento del tubo di grafite**



**Tipici assorbimenti che si osservano durante le diverse fasi di riscaldamento**



# Spettroscopia di emissione atomica



**Fig. 6.1**  
Transizioni elettroniche che in un atomo di sodio danno origine alle bande principali del suo spettro di emissione.

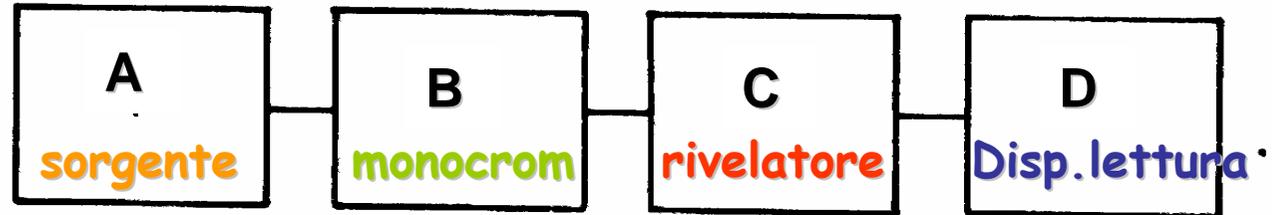


David G. Watson  
Chimica Farmaceutica  
Edises

**La AES è una metodica relativamente economica, veloce e meno soggetta ad interferenze. Viene utilizzata prevalentemente per i metalli alcalini e alcuni alcalino-terrosi.**

**Oltre alle applicazioni di tipo quantitativo, la spettroscopia d'emissione atomica è utile per l'analisi di tipo qualitativo.**

# STRUMENTI



Possiamo suddividere gli strumenti in quattro categorie principali

1 Quantometri

2 Spettrografi

3 Fotometri a fiamma

4 Spettrofotometri ad emissione di plasma

## 1) Quantometri

**a) ad eccitazione termica (arco elettrico)**

**b) ad eccitazione elettronica (scintilla)**

***Il monocromatore:*** è a reticolo di riflessione ad alta dispersione lineare, piano o concavo (cerchio di Rowland)

***I rivelatori:*** sono fotomoltiplicatori particolarmente sensibili nella regione UV

**È molto indicato per analisi quantitative di routine, nel controllo di materiali, soprattutto nel settore siderurgico e metallurgico.**

## 2) Spettrografi

Le sorgenti sono del tutto simile a quelle usare per il quantometro. Il sistema di lettura è a lastra o pellicola fotografica. Particolarmente sensibile alle radiazione tra 220-700 nm. L'intensità dell'annerimento è misurata da un fotodensitometro. Con questo tipo di strumento è possibile, in linea di principio, effettuare un'analisi qualitativa di tutti gli elementi che si trovano in un campione.

Le applicazioni riguardano soprattutto l'analisi qualitativa nell'industria metallurgica, vetraria, ceramica e petrolifera.



### 3) Fotometri a fiamma

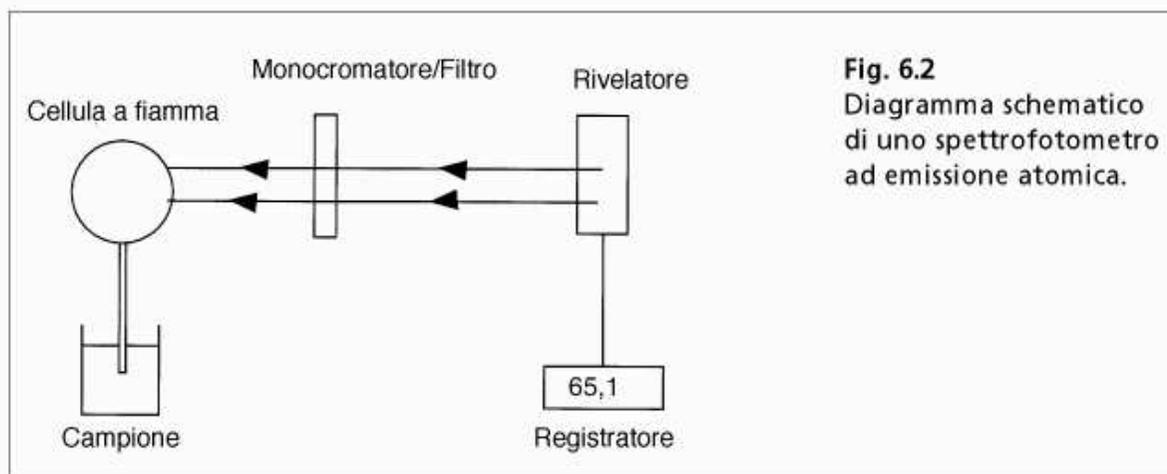
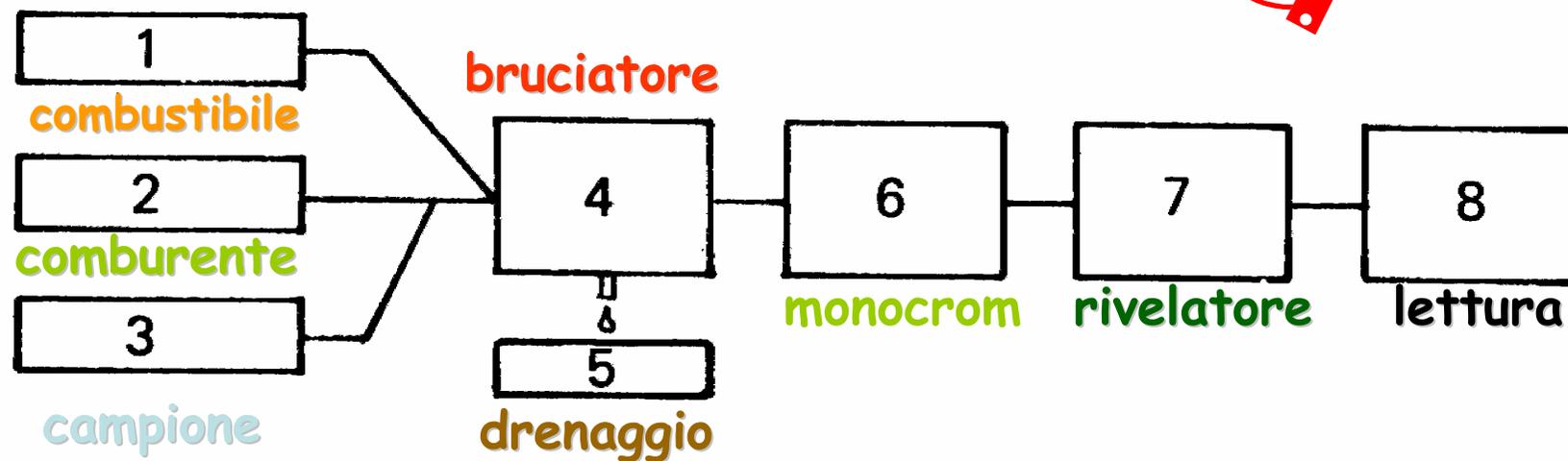
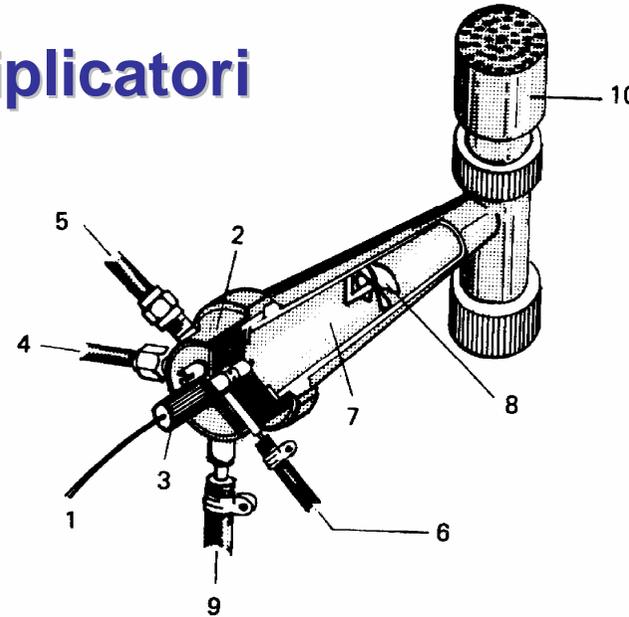


Fig. 6.2  
Diagramma schematico  
di uno spettrofotometro  
ad emissione atomica.

**Fiamma e bruciatore:** aria/acetilene 2000-2500°C

**Rivelatore:** Fototubi, fotomoltiplicatori



**Il campo d'utilizzo dei fotometri a fiamma è relativamente ridotto: si possono dosare con successo i metalli alcalini e alcalini terrosi. Con un buon monocromatore si possono anche determinare Cs, Rb, Sr, Ba, Cu, Cr, Ga, In, Fe, Pb, Mn, Tl e B.**

## *Prestazioni della spettrofotometria di fiamma rispetto all'AA*

**Con l'analisi in emissione, si può effettuare una ricerca qualitativa analizzando lo spettro d'emissione complessivo, ciò che non è praticamente fattibile in AA.**

<b>Tabella 11.2</b> <i>Limiti di rivelabilità per elementi determinabili in AA e Fotometria di fiamma.</i>		
Limite di rivelabilità (µg/ml)	Tecnica	
	Assorbimento atomico	Fotometria di fiamma
<10 <sup>-4</sup>	.....	Ca, Li, Na
<10 <sup>-3</sup>	Ag, Ca, Hg, Cd	Sr
<10 <sup>-2</sup>	Au, Be, Co, Cr, Mn, Fe, Cu, K, Li,	Al, Ba, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In,
<10 <sup>-1</sup>	Na, Ni, Pb, Rb, Sr, Zn	K, Mg, Mn, Rb, V
<1	Al, As, Ba, Pt, Sb, Se, Sn, V, Ti	Ag, Be, Co, Mo, Tl, Y
	Hg	Ge, Ni, Pb, Sn

## 4) Spettrofotometri ad emissione di plasma

La più comune sorgente di plasma, usata per scopi analitici, è costituita da un flusso di argon ionizzato da una scarica elettrica ed accelerato in un movimento rotazionale da un campo magnetico. Si possono raggiungere temperature di 6000-8000°C.

**Plasma ad accoppiamento induttivo (ICP, *Inductively Coupled Plasma*)**



Questa tecnica consente migliori limiti di rivelabilità per quegli elementi refrattari (che generano in pratica ossidi stabili alle temperature di normale esercizio degli spettrofotometri) come Ca, Cr, Mn, U, W, Zr, P, B, Ti, V.

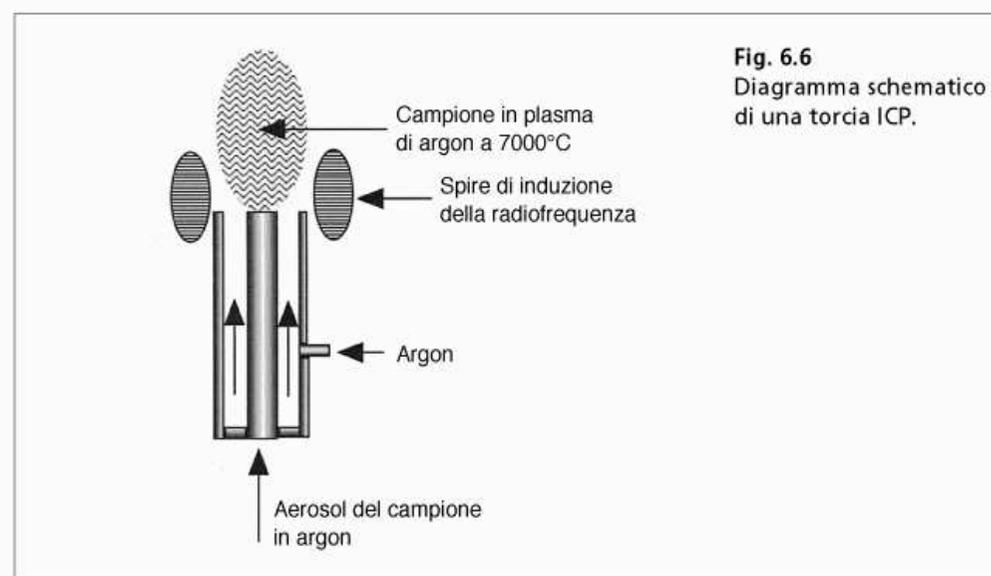
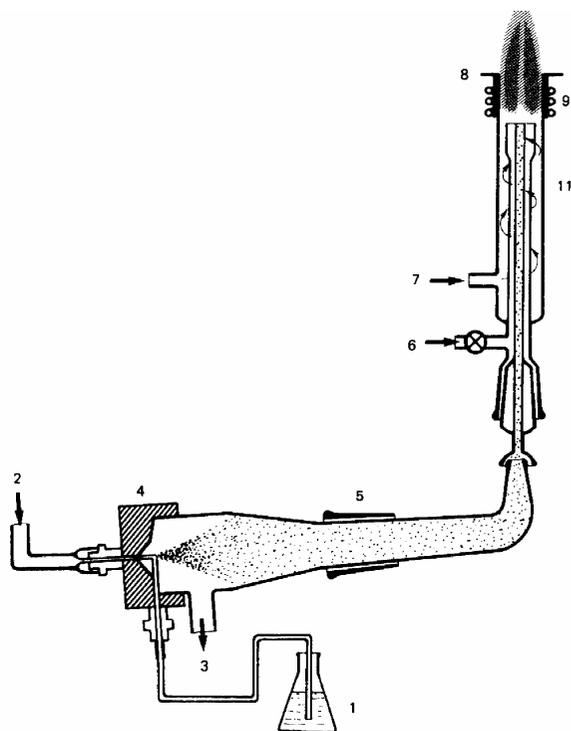


Fig. 6.6  
Diagramma schematico  
di una torcia ICP.



David G. Watson  
Chimica Farmaceutica  
EdiSES

## **Vantaggi:**

**Presenta minori interferenze dovute all'effetto matrici, mentre l'interferenza da ionizzazione è quasi annullata. Alta stabilità e ottimi limiti di rivelabilità**

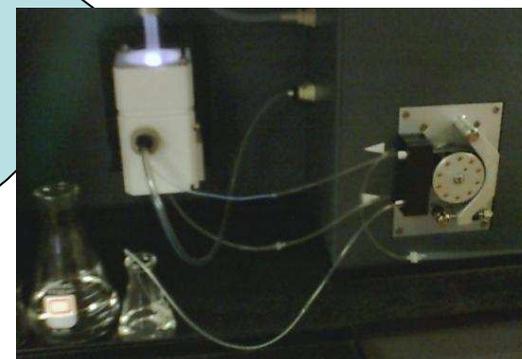
## **Svantaggi**

**Sono simili a quelli caratteristici di tutte le tecniche d'emissione; la possibilità cioè che si verifichino interferenze di tipo spettrale, da luce diffusa e vari tipi d'interferenze di fondo. Elevato costo.**

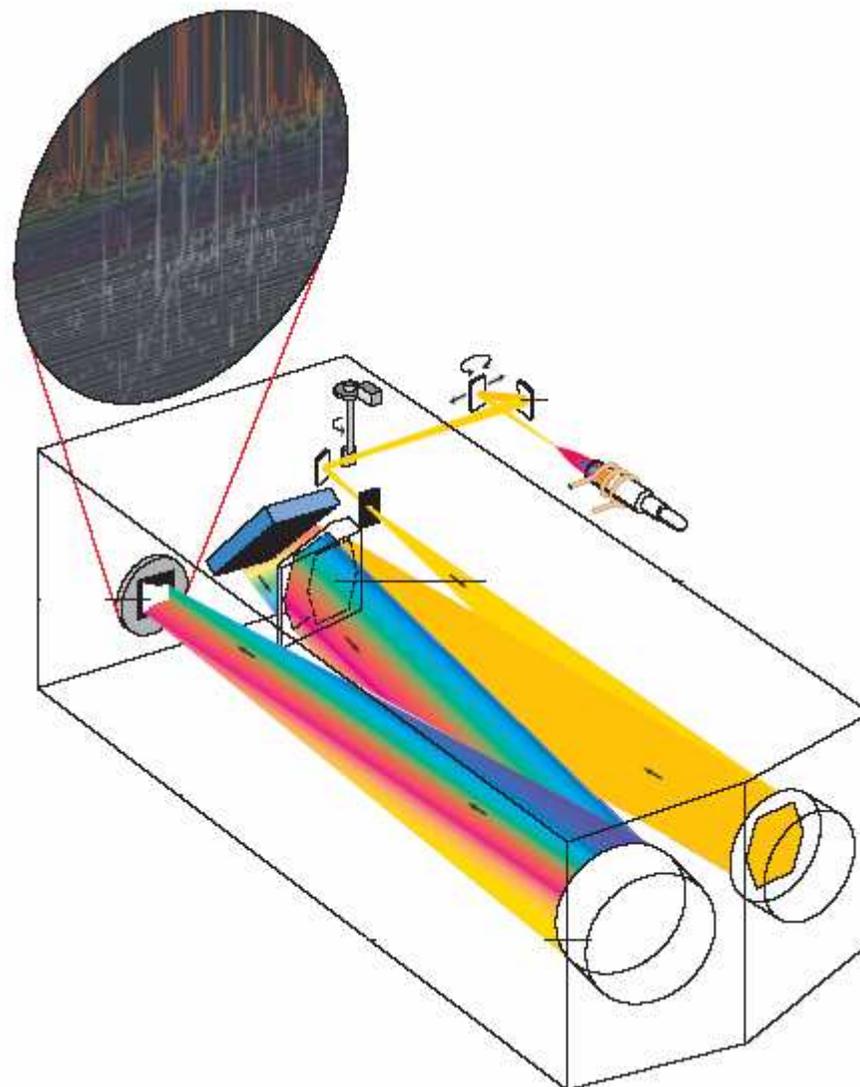
## Varian Vista CCD Simultaneous ICP-AES



**73 elementi in 35 secondi**



**CCD (Charge-coupled devices)**  
**RIVELATORE A CARICA ACCOPPIATA**  
**(167–785 nm)**



# Inductively Coupled Plasma Spectrometer



Resume



Stop



Title



Schematic



Single  
Element



Multi  
Element



Plasma



Credits

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