

SPETTROSCOPIA ATOMICA

Tecnica utilizzata per analisi di metalli

Può essere sia di emissione che di assorbimento.

Il campione viene *atomizzato* prima della misura con varie fonti di energia termica.

E' utilizzata per circa 70 elementi.

In spettroscopia atomiche è necessario atomizzare il campione convertendolo in atomi e ioni in fase gassosa.

I campioni vengono portati nell'atomizzatore in forma di soluzione, sebbene alcune volte si introducono dei gas e dei solidi.

Il dispositivo di atomizzazione deve svolgere il compito complesso di convertire le specie dell'analita presenti in soluzione in atomi liberi o ioni elementari, o entrambi, in fase gassosa.

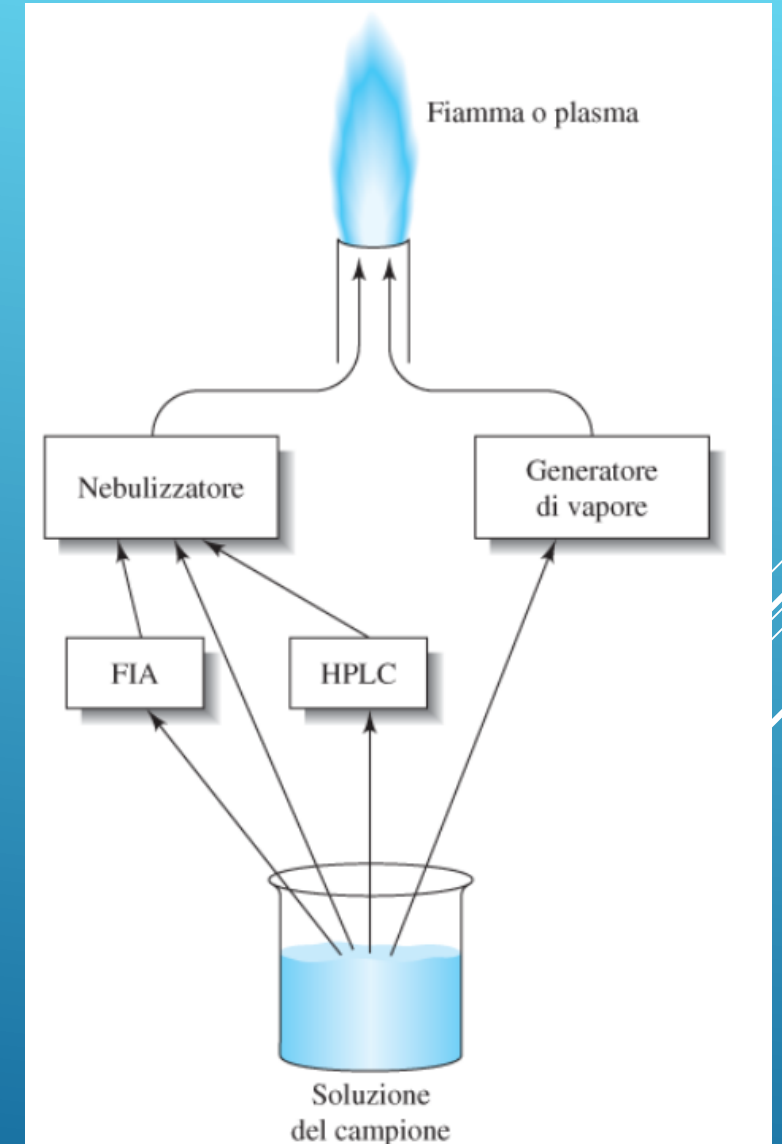
Il nebulizzatore introduce in maniera continua i campioni sotto forma di uno spray di piccole goccioline, chiamato aerosol.

Metodi generali di introduzione di campioni di soluzione nel plasma e nella fiamma

La nebulizzazione diretta è quella che viene usata più spesso: il nebulizzatore introduce in maniera continua i campioni sotto forma di uno spray di piccole goccioline, chiamato aerosol.

Con l'introduzione continua del campione in una fiamma o nel plasma si ha una popolazione costante di atomi, di molecole e di ioni.

Quando si utilizza l'iniezione in flusso o la cromatografia liquida, il campione che viene nebulizzato varia con il tempo producendo una popolazione in fase vapore che dipende dal tempo



SPETTRI ATOMICI

L'assorbimento o l'emissione di energia da parte di un atomo può essere descritta nel modo più semplice con la teoria dei quanti (meccanica di Bohr) secondo cui le orbite in cui può trovarsi un elettrone sono quantizzate
 n = numero quantico principale

L'energia associata alla transizione elettronica (assorbimento o emissione) è
 $\Delta E = h\nu$ dove ν è la frequenza della radiazione spettrale

Ogni possibile transizione è pertanto associata:

- ad una luminosa nello spettro di emissione
- ad una oscura nello spettro di assorbimento

SPETTRI ATOMICI

ΔE è legata inversamente a n^2 per cui all'aumentare di n ΔE diminuisce (diminuisce la frequenza ed aumenta la lunghezza d'onda). Se l'energia fornita è sufficiente ad allontanare l'elettrone si ha la formazione di uno ione positivo (potenziale di ionizzazione).

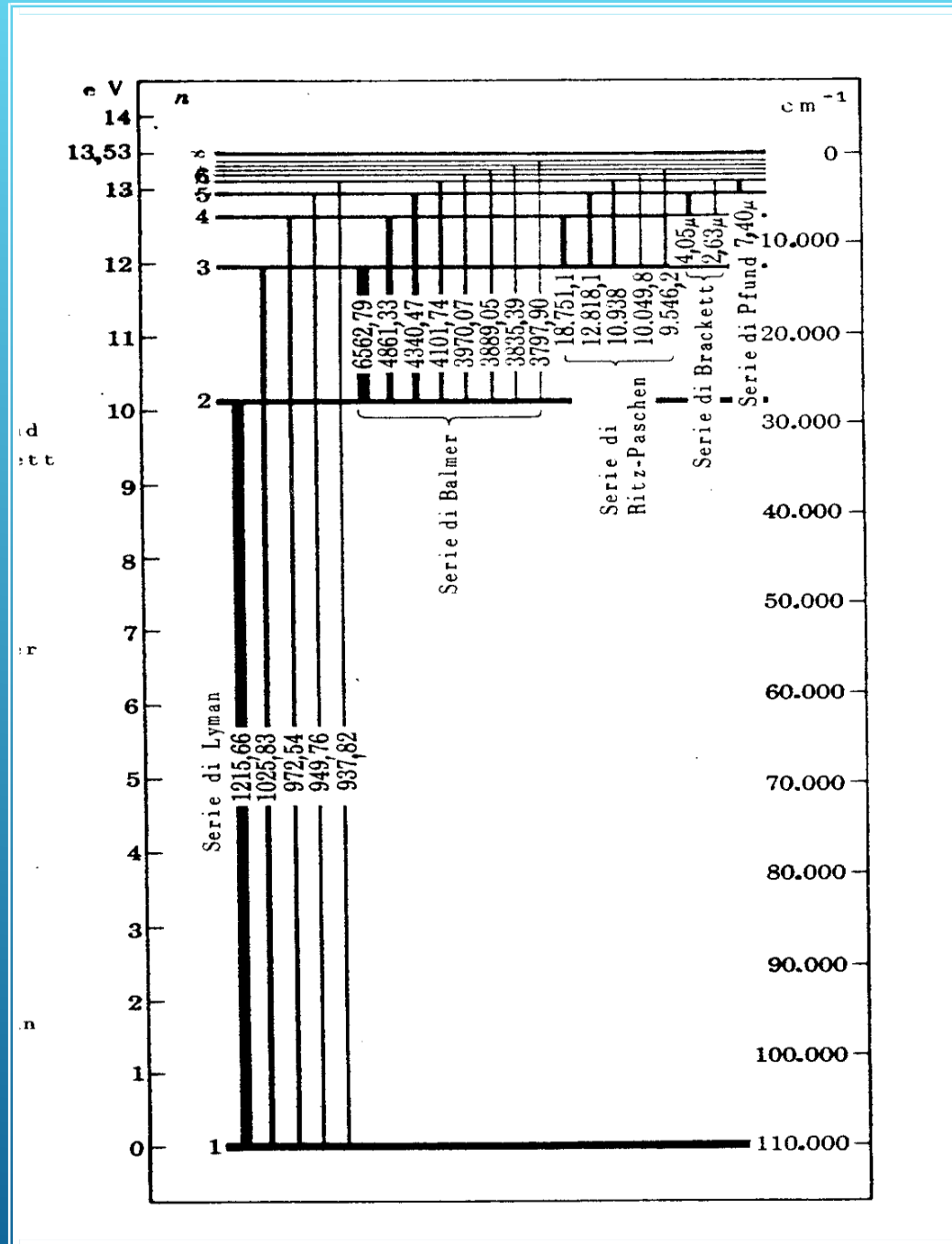
L'intensità di una riga spettrale è dipendente dalla probabilità del corrispondente salto elettronico, quindi saranno più intense le righe con una minore energia di eccitazione, la riga di "risonanza" (più basso livello eccitato) è quindi la più intensa.

L'atomo neutro ha proprietà diverse da quello ionizzato!

p.es. 213,85 Zn I è la riga dell'atomo neutro (per lo ionizzato si usa Zn II, Zn III e così via)

TRANSIZIONI ELETTRONICHE

L'insieme delle transizioni energetiche di un atomo di idrogeno può essere rappresentato in un diagramma di Grotrian che fornisce i valori dei livelli in scala proporzionale al numero d'onda (numero di onde per unità di lunghezza)



Transizioni elettroniche

Atomi complessi

Per atomi (e ioni) più complessi la situazione si complica perchè dobbiamo prendere in considerazione anche il contributo energetico dovuto agli altri numeri quantici dovuti al momento angolare dell'elettrone (numero quantico l), allo spin (numero quantico s) e al momento magnetico (numero quantico m)

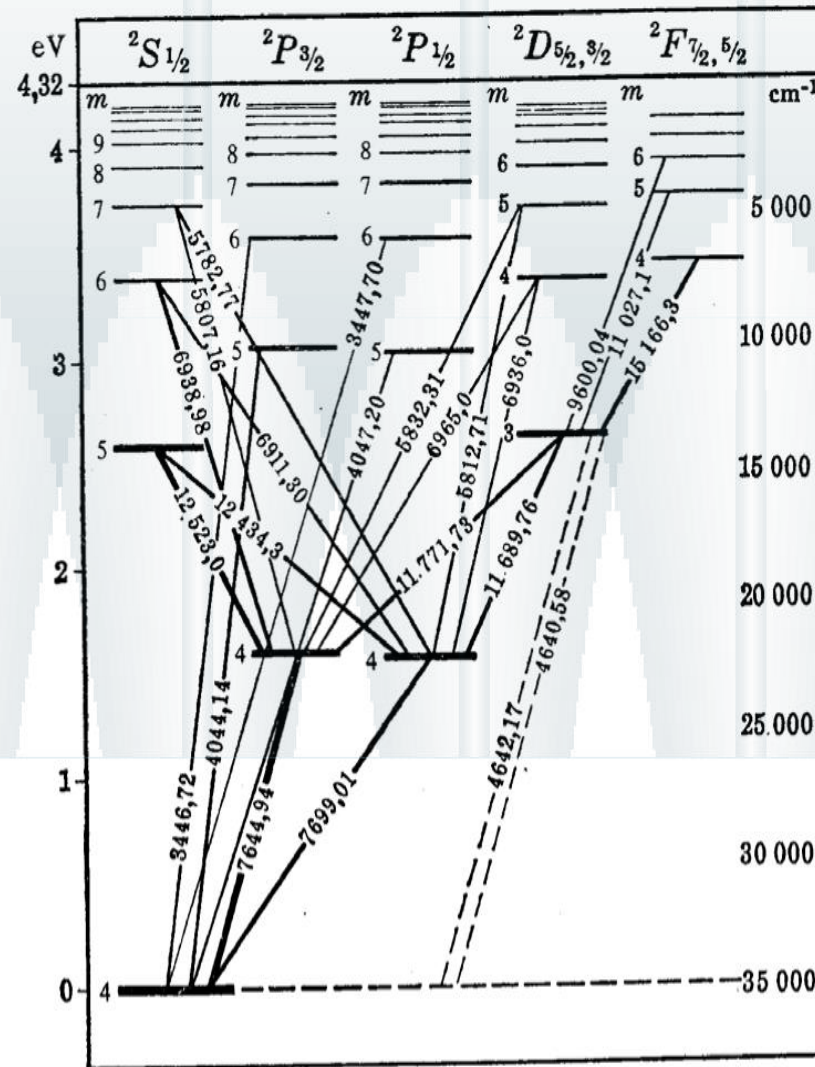


Fig. 5: Diagramma dei livelli energetici del potassio

FOTOMETRIA DI FIAMMA

Spettroscopia di emissione

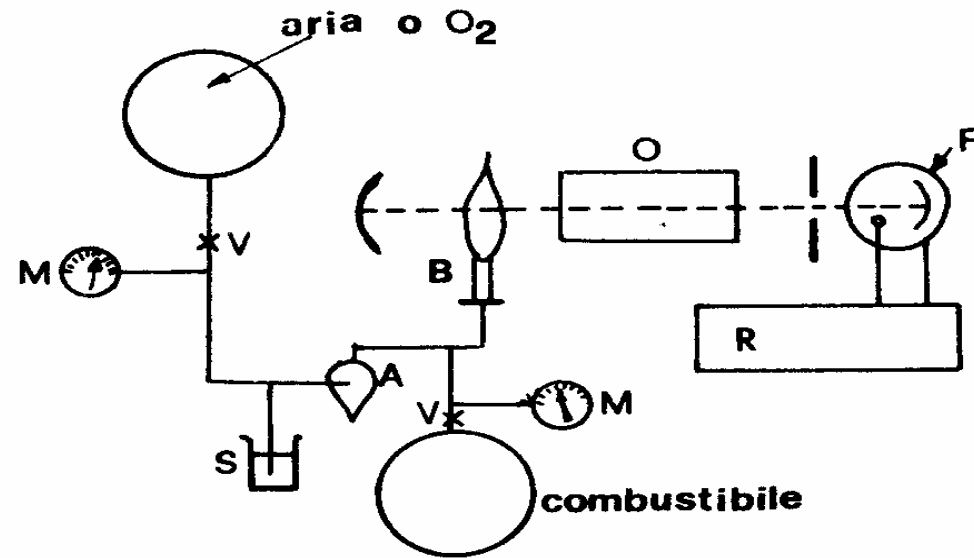
Sorgente di eccitazione → fiamma

Rivelatore → sistema fotoelettrico

Strumentazione simile a quella spettrofotometrica ma il campione viene nebulizzato in una fiamma sotto forma di soluzione

La radiazione emessa viene risolta da un sistema ottico opportuno e l'intensità della riga prescelta misurata con il rivelatore

Molte righe spettrali dei metalli alcalini sono doppie, es. la riga gialla del sodio è in realtà costituita da 2 righe a 589,0 e a 589,6 nm a causa dell'effetto del momento angolare di spin (S).



V = regolatori di pressione; M = manometri; A = atomizzatore; B = bruciatore;
 O = sistema ottico; F = fotocellula; R = strumento di misura

Fig. 1: Diagramma schematico di un fotometro a fiamma

Secondo il tipo di fiamma usata si possono eccitare vari atomi ad energia di eccitazione diversa:

- 1100-1300 °C i metalli alcalini
- 3000 °C circa 50 elementi diversi

La fotometria di fiamma è molto utilizzata per gli elementi del I e II gruppo del sistema periodico. p.es. il limite di rivelabilità per il sodio può essere fino a 0.2 µg/L con precisione dello 0.5%

Tavola 10.2. *Fiamme usate nell'emissione e nell'assorbimento atomico*

Miscela gassosa	Temperatura Massima ° C
Aria-Gas di carbone	1825
Aria-Propano	1725
Aria-Idrogeno	2045
Aria-Acetilene	2250
Ossigeno-Idrogeno	2677
Ossigeno-Acetilene	3060
Ossido nitroso-Acetilene	2955
Argon-Idrogeno-Aria	1577

A causa delle temperature relativamente basse si ottengono degli spettri poveri di righe, per la misura del sodio (doppietto a 589 nm) e del potassio (doppietto a 768 nm) è sufficiente un filtro per isolare la radiazione desiderata, per gli altri elementi è necessario utilizzare un monocromatore

Interferenze:

Gli spettri di righe sono sovrapposti allo spettro continuo dovuto alla fiamma stessa, quindi si deve effettuare un bianco in assenza di analita.

Il tipo di solvente organico utilizzato influenza la viscosità del campione e quindi la velocità alla quale viene bruciato. Inoltre i solventi organici alterano la temperatura della fiamma favorendo l'emissione ed aumentando la sensibilità.

L'energia termica della fiamma può essere sufficiente a ionizzare alcuni elementi; ciò influenza la curva di calibrazione dell'elemento. Per eliminare il problema si usano dei "tamponi spettroscopici" (p.es. il cesio) a bassa energia di ionizzazione

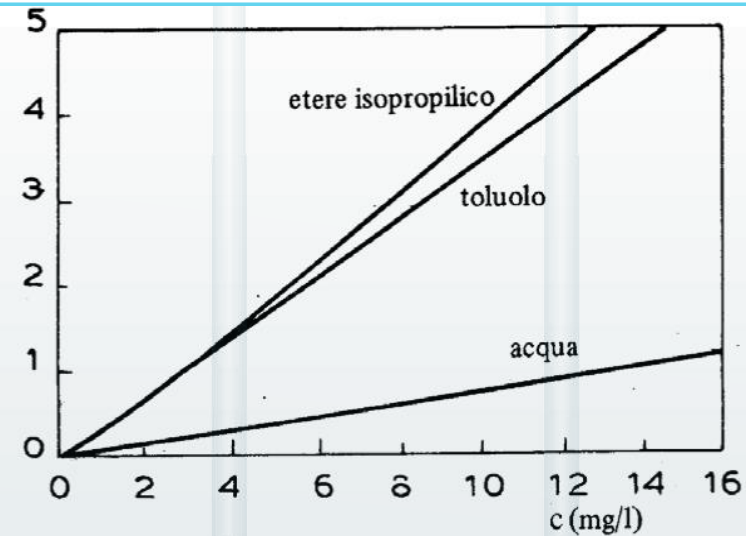


Fig. 4: Effetto di vari solventi sull'intensità di emissione del Ba a 870 nm in una fiamma propano-aria

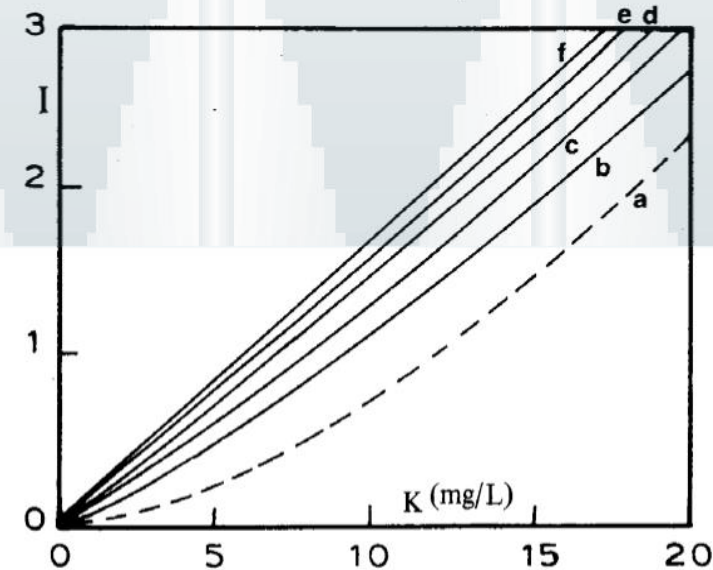


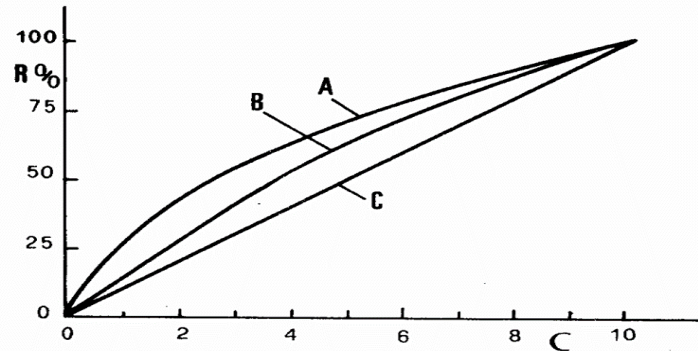
Fig. 5: Interferenza dell'emissione del sodio su quella del potassio - Fiamma a- etilene-aria. mg/L di Na: a = 0; b = 50; c = 100; d = 150; e = 200; f = 250

ANALISI QUANTITATIVA

Interpolazione di rette di calibrazione ottenute da soluzioni standard nel solvente o nella matrice di misura

Uso di uno standard interno (p.es litio; 671 nm) nelle ordinate della retta di calibrazione si riporta il rapporto tra le 2 righe.

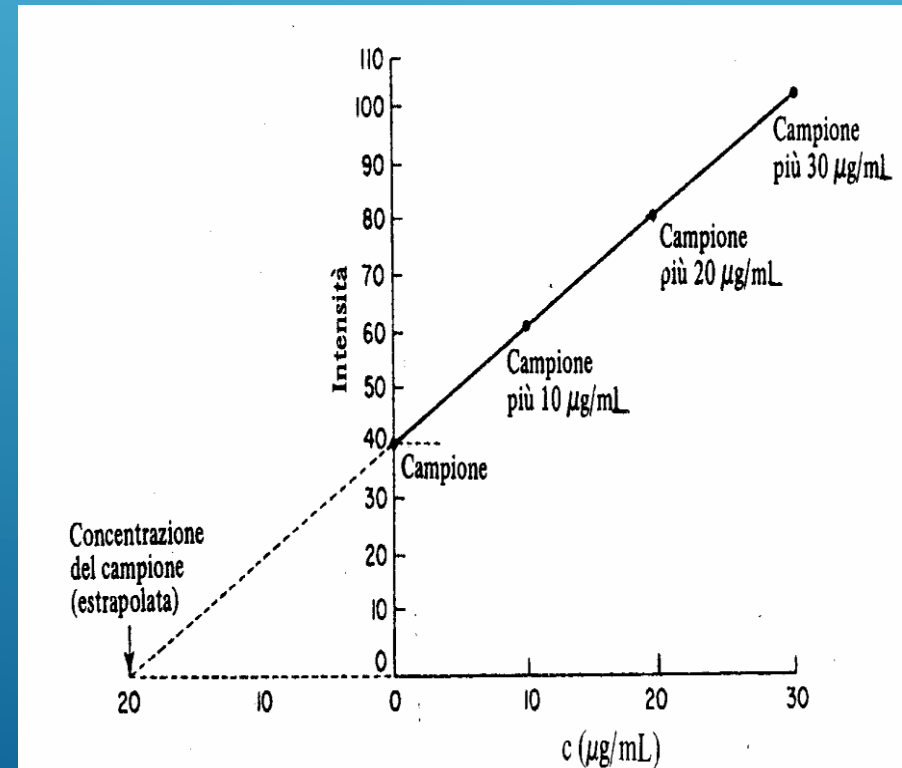
Ad alte concentrazioni di analita si ha invece autoassorbimento della radiazione per collisione con atomi della stessa specie allo stato fondamentale



curva A: da 0 a 1000 mg/L
curva B: da 0 a 10 mg/L
curva C: da 0 a 1 mg/L

Fig. 6: Curva di taratura per un fotometro a fiamma per lo ione sodio (risposta del rivelatore in percento contro la concentrazione)

Il *metodo delle aggiunte*, elimina qualsiasi interferenza dovuta alla composizione del campione, gli standards vengono aggiunti al campione. La concentrazione viene determinata dal valore relativo all'intersezione della retta ottenuta con l'asse delle ascisse



ASSORBIMENTO ATOMICO

E' molto importante sia nella spettroscopia di emissione sia in quella di assorbimento conoscere il n di atomi che si trovano allo stato fondamentale (p.es. in una fiamma).

Gli elettroni sono statisticamente distribuiti tra i vari livelli energetici secondo l'espressione di Maxwell-Boltzmann

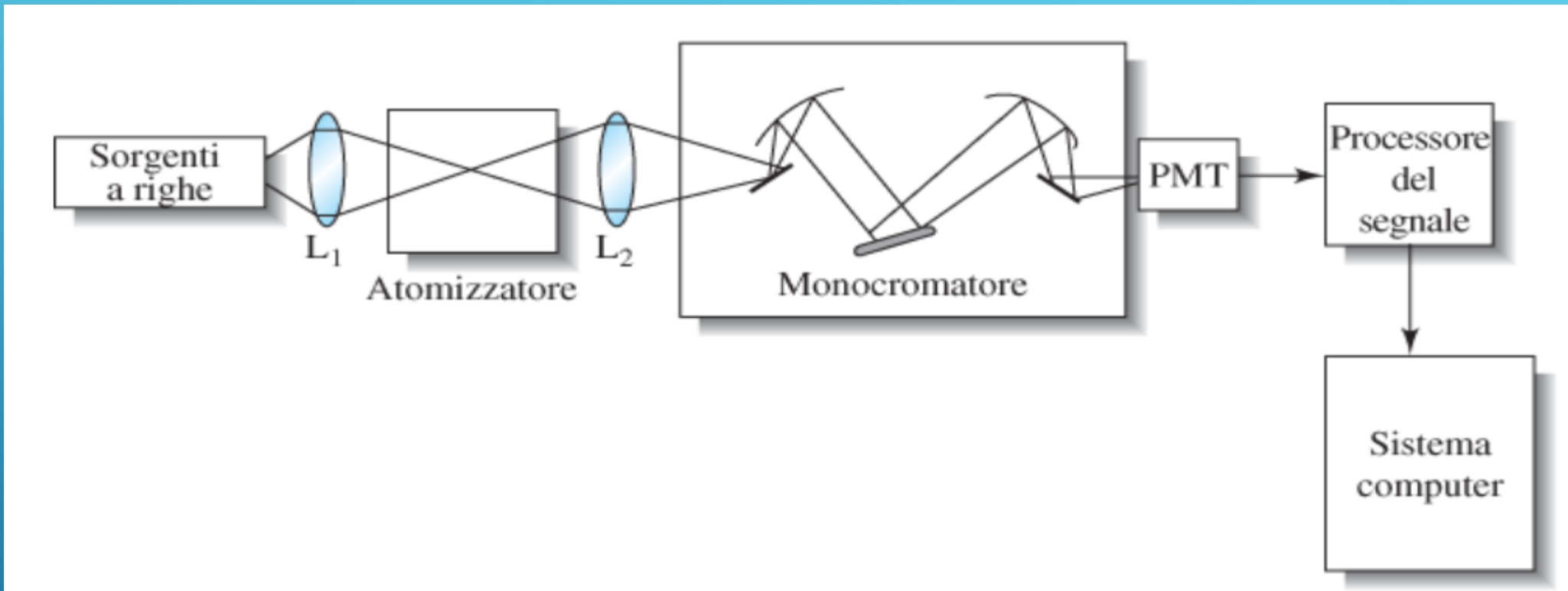
$$N_u/N_0 = g_u/g_0 e^{-(E_u - E_0) / kT}$$

N_u = stato eccitato, N_0 = stato fondamentale, g_u e g_0 = pesi statistici dei livelli (probabilità che un elettrone rimanga ad un dato livello energetico), E = energia del livello, k = costante di Boltzmann

Tavola 10.1. Valori di N_u/N_0 per diverse righe di risonanza

Righe di risonanza	Energia di Eccitazione (eV)	g_u/g_0	N_u/N_0		
			2000 K	3000 K	4000 K
Cs 852.1	1.46	2	4.44×10^{-4}	7.24×10^{-3}	2.98×10^{-2}
Na 589.0	2.11	2	9.86×10^{-6}	5.88×10^{-4}	4.44×10^{-3}
Ca 422.7	2.93	3	1.21×10^{-7}	3.69×10^{-5}	6.04×10^{-4}
Zn 213.8	5.80	3	7.29×10^{-15}	5.38×10^{-10}	1.48×10^{-6}

Schema a blocchi di uno spettrometro di assorbimento atomico a singolo raggio.



La radiazione proveniente da una sorgente a righe viene focalizzata sul vapore atomico in un atomizzatore elettrotermico o in una fiamma. La radiazione della sorgente attenuata arriva quindi sul monocromatore, che isola la linea di interesse. Successivamente, viene misurata, mediante un tubo fotomoltiplicatore (PMT), la potenza radiante proveniente dalla sorgente, attenuata dall'assorbimento. Il segnale viene quindi elaborato e inviato a un sistema di computer che visualizza il risultato.

ASSORBIMENTO ATOMICO vs FOTOMETRIA A FIAMMA

Nella fotometria di fiamma si misura una proprietà degli atomi allo stato eccitato, nell'assorbimento atomico una proprietà degli atomi allo stato fondamentale, quindi, vista la popolazione relativa di atomi, per la maggior parte degli elementi sarà più sensibile l'assorbimento atomico piuttosto che l'emissione (in fiamma!).

I metalli alcalini si possono misurare con buona sensibilità perché il limite di rilevabilità dipende dal rumore del rivelatore (fotomoltiplicatore) e della fiamma, il segnale va da zero ad una quantità finita.

In assorbimento si misura la differenza di 2 segnali con rumore molto simile ed il limite di rilevabilità dipende dal rumore di entrambi.

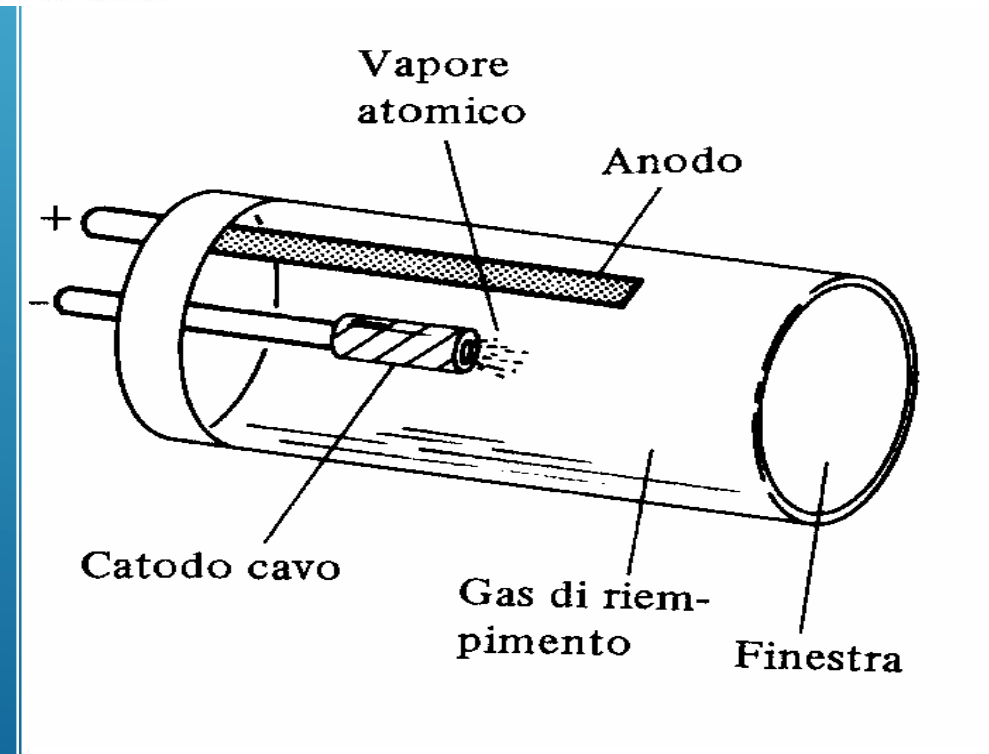
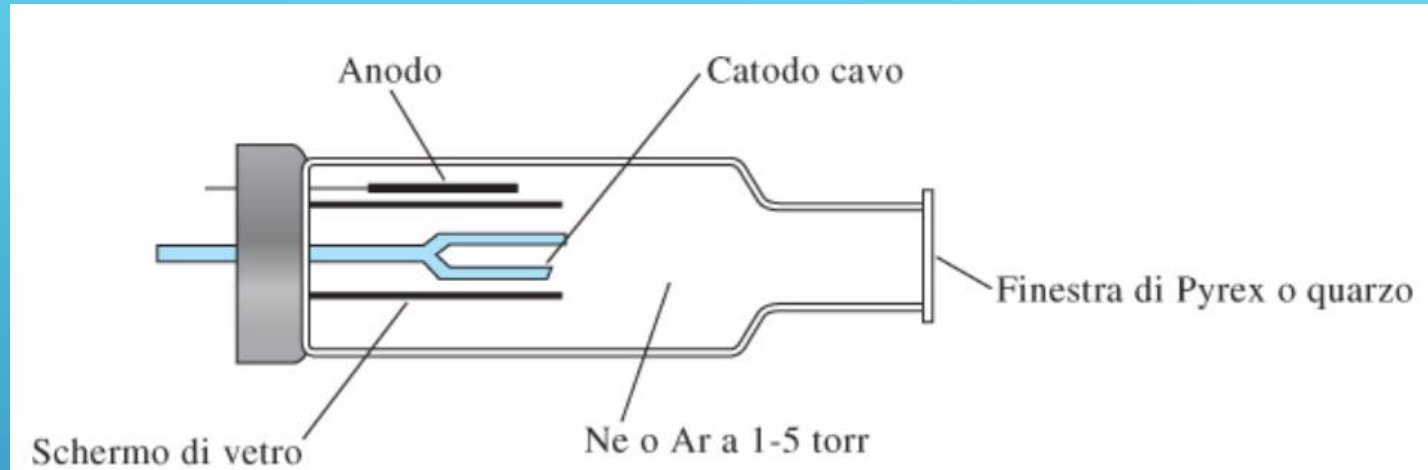
La sorgente (di righe) più comune nell'A.A. è la *lampada a catodo cavo*.

LAMPADA A CATODO CAVO

La sorgente (di righe) più comune nell'A.A. è la *lampada a catodo cavo*.

Il catodo è fabbricato con l'elemento che si vuole determinare (o una lega), l'anodo è di tungsteno. Viene riempita a bassa pressione con argon o neon e si applica un potenziale tale da generare una corrente costante tra 1 e 50 mA.

Il gas viene ionizzato all'anodo e accelerato verso il catodo provocando l'emissione di atomi metallici eccitati che emettono lo spettro del materiale catodico.



FORNETTO DI GRAFITE

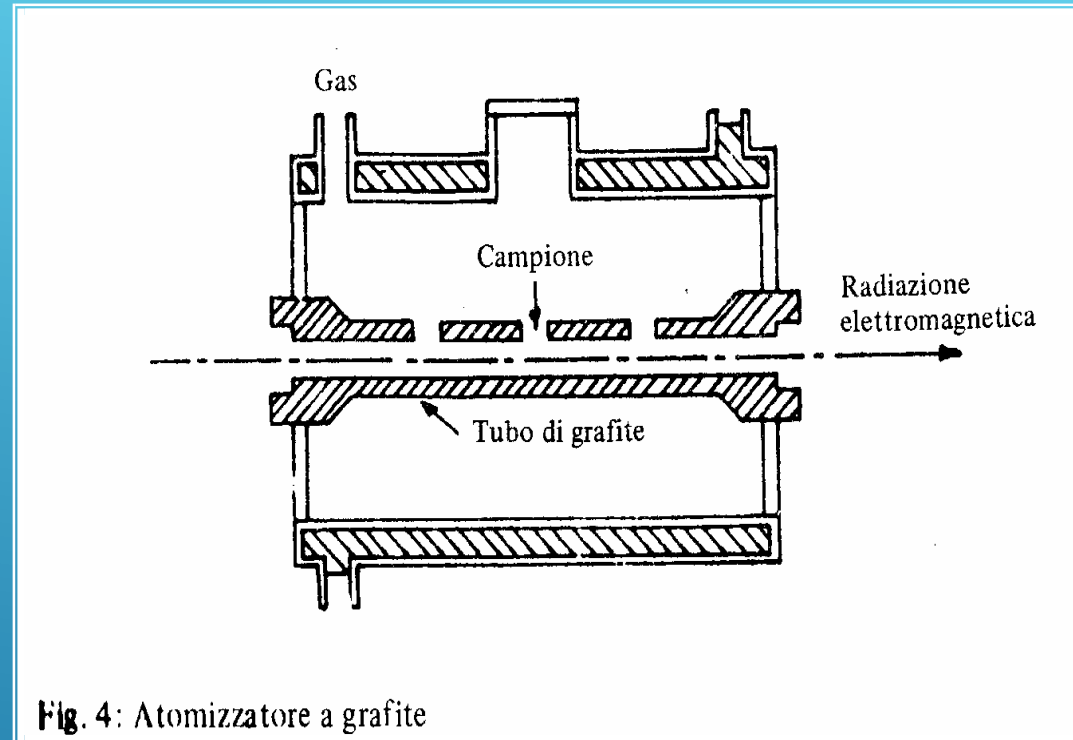


Fig. 4: Atomizzatore a grafite

Maggiore sensibilità per l'atmosfera inerte in cui viene atomizzato il campione, il mezzo altamente riducente (carbonio ad elevate T) e la scarsa emissione di fondo. La T max è dello stesso ordine di grandezza della fiamma. Si può lavorare con quantità minime di campione (0.1 mg). Si procede prima all'eliminazione del solvente (100 °C), poi all'incenerimento (T secondo la matrice) ed in ultima fase all'atomizzazione.

SPETTROSCOPIA DI EMISSIONE A PLASMA

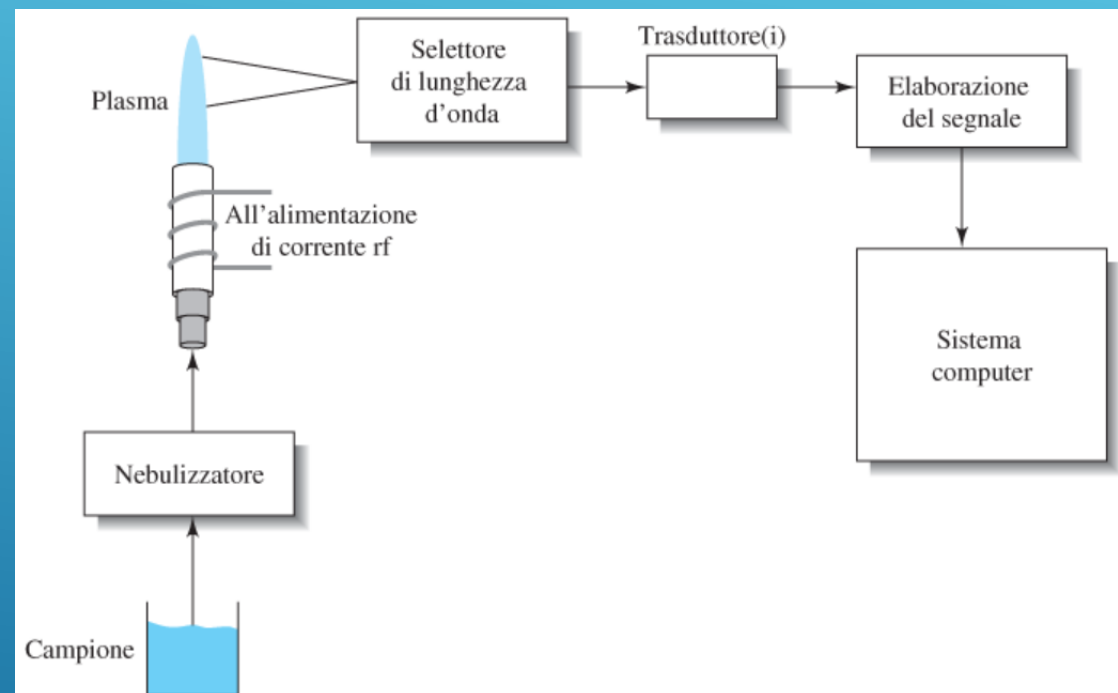
La spettrometria di emissione atomica è ampiamente usata nell'analisi elementare.

L'ICP è diventata la sorgente più usata per la spettroscopia di emissione.

Viene spesso utilizzata per le determinazioni multielemento. Mediante un monocromatore ed esegue in sequenza la scansione delle diverse linee di emissione.

Il suo successo risiede nella sua elevata stabilità, basso rumore, basso fondo e indipendenza da molte interferenze.

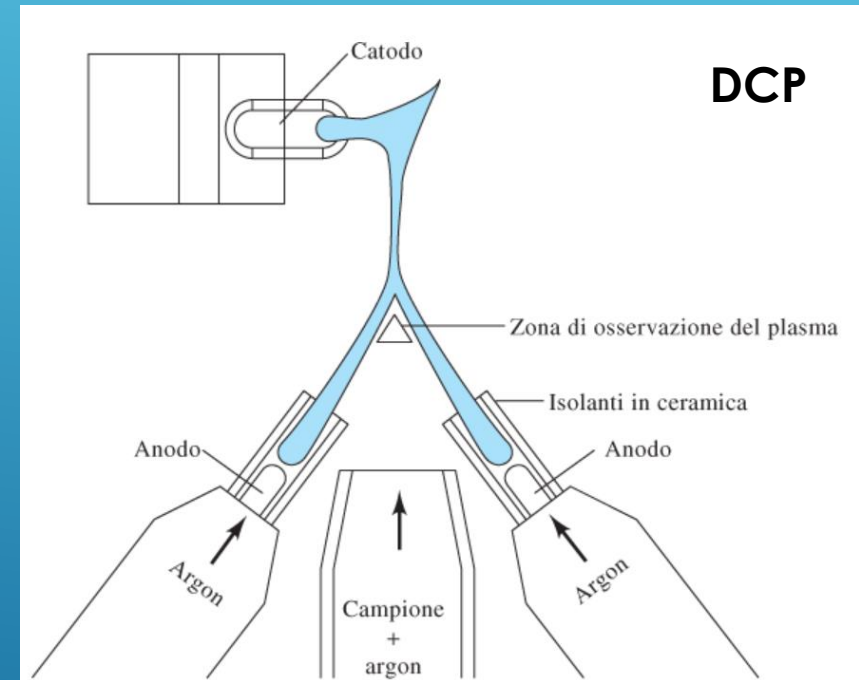
Le sorgenti ICP sono relativamente costose sia per quanto riguarda l'acquisto che il funzionamento.



SPETTROSCOPIA DI EMISSIONE A PLASMA

Il “plasma” viene definito come un gas elettricamente neutro in uno stato di elevata ionizzazione e quindi composto di atomi, molecole, ioni ed elettroni liberi.

Si può indurre in un flusso di argo con un forte campo elettrico (DCP, Direct Current Plasma) o un forte campo a radiofrequenza (ICP, Inductively Coupled Plasma) .
Le temperature raggiunte sono tra i 7000 e 15000 °C.



Sorgenti a plasma

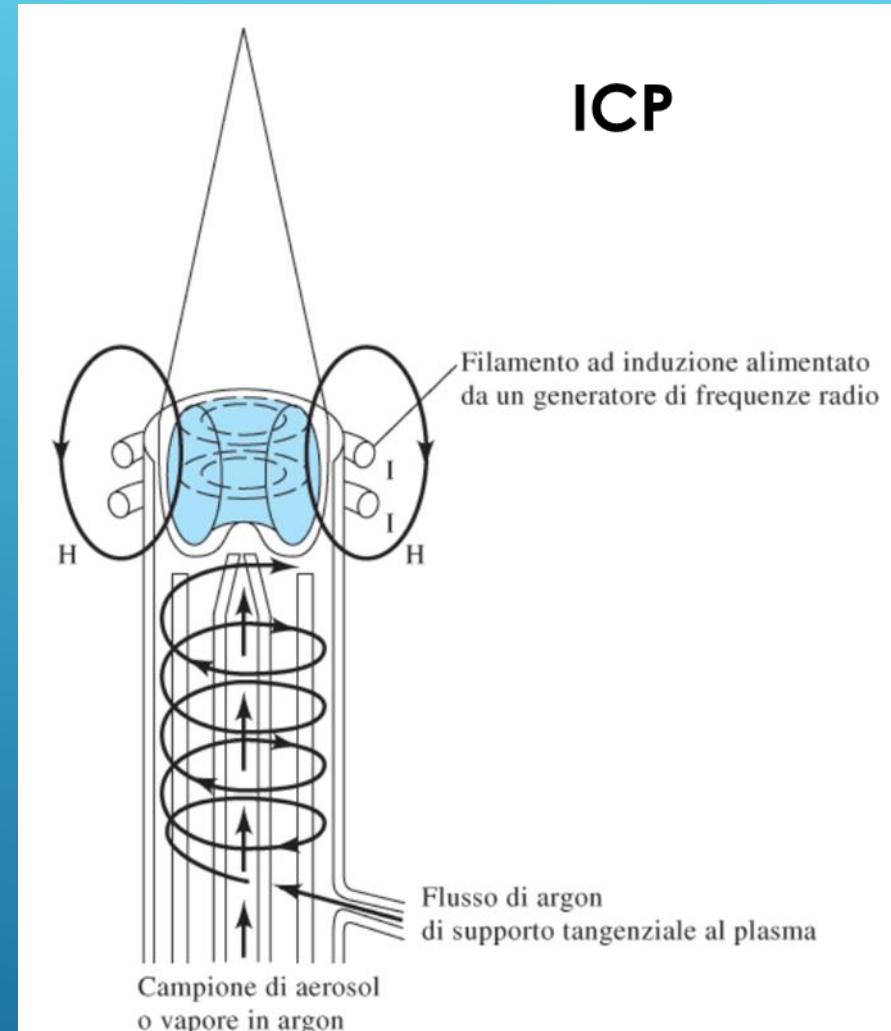
Il plasma è una miscela gassosa conduttrice, contenente una notevole concentrazione di ioni ed elettroni.

Nel plasma ad argon impiegato per la spettroscopia atomica, gli ioni argon e gli elettroni sono le principali specie conduttrici, sebbene vi contribuiscano anche i cationi del campione.

Gli ioni argon formati assorbono energia da una sorgente esterna per mantenere la temperatura; si possono raggiungere $T > 10000$ K.

La ionizzazione dell'argon ha inizio da una scintilla da un filamento: gli ioni e gli elettroni associati, interagiscono con il campo magnetico fluttuante.

Il riscaldamento è la conseguenza della loro resistenza a questo movimento.



Atomizzazione e ionizzazione dell'analita.

Gli atomi e gli ioni del campione raggiungono in 2 ms temperature che vanno dai 6000 K agli 8000 K, 2-3 volte maggiori delle fiamme di combustione (acetilene/ossido nitroso).

La desolvatazione e la vaporizzazione sono complete e l'efficienza di atomizzazione è alta.

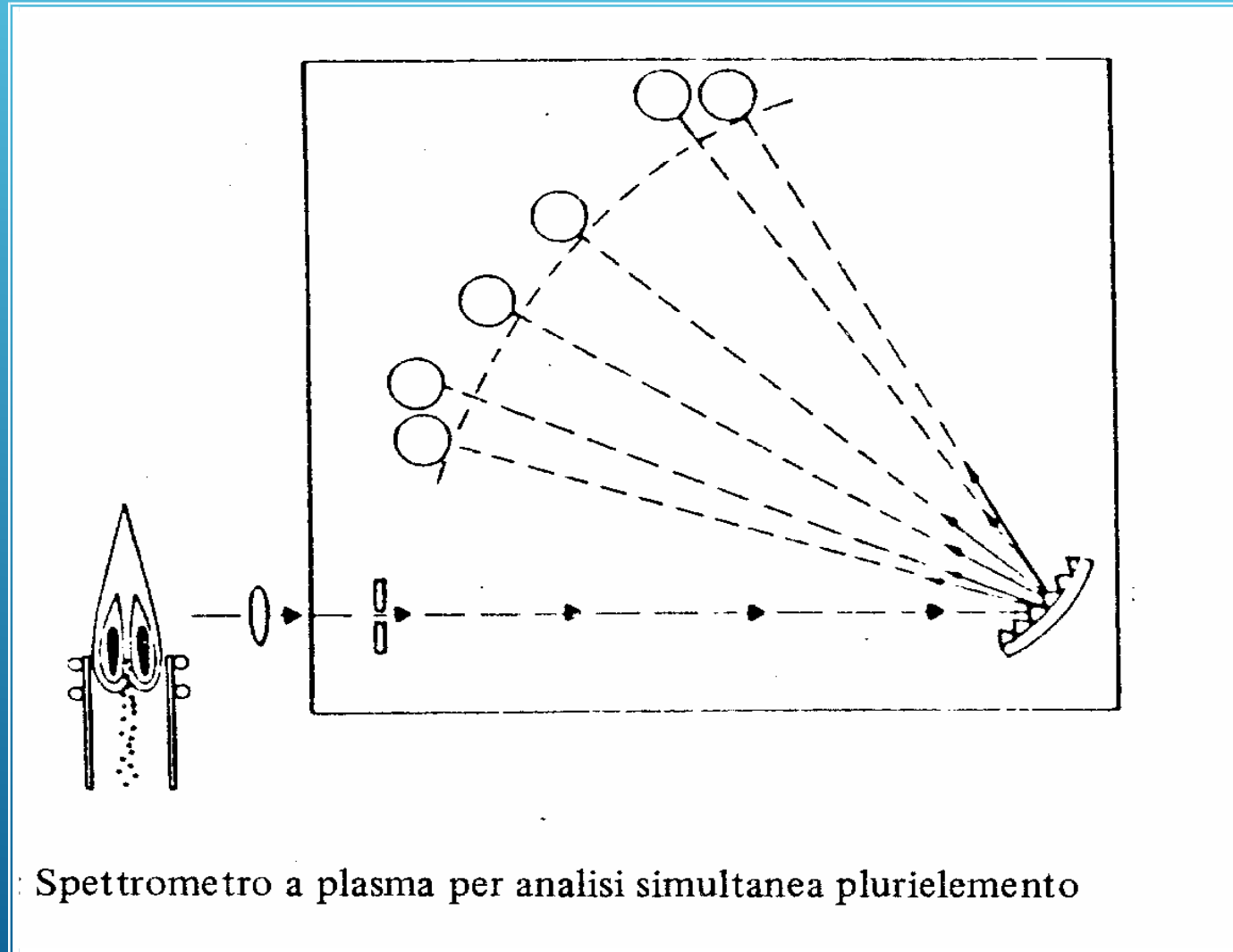
Nell'ICP ci sono poche interferenze chimiche rispetto alle fiamme di combustione: la grande concentrazione di elettroni provenienti dalla ionizzazione dell'argon mantiene nel plasma una concentrazione di elettroni costante.

Vantaggi rispetto alle sorgenti a fiamma e al plasma.

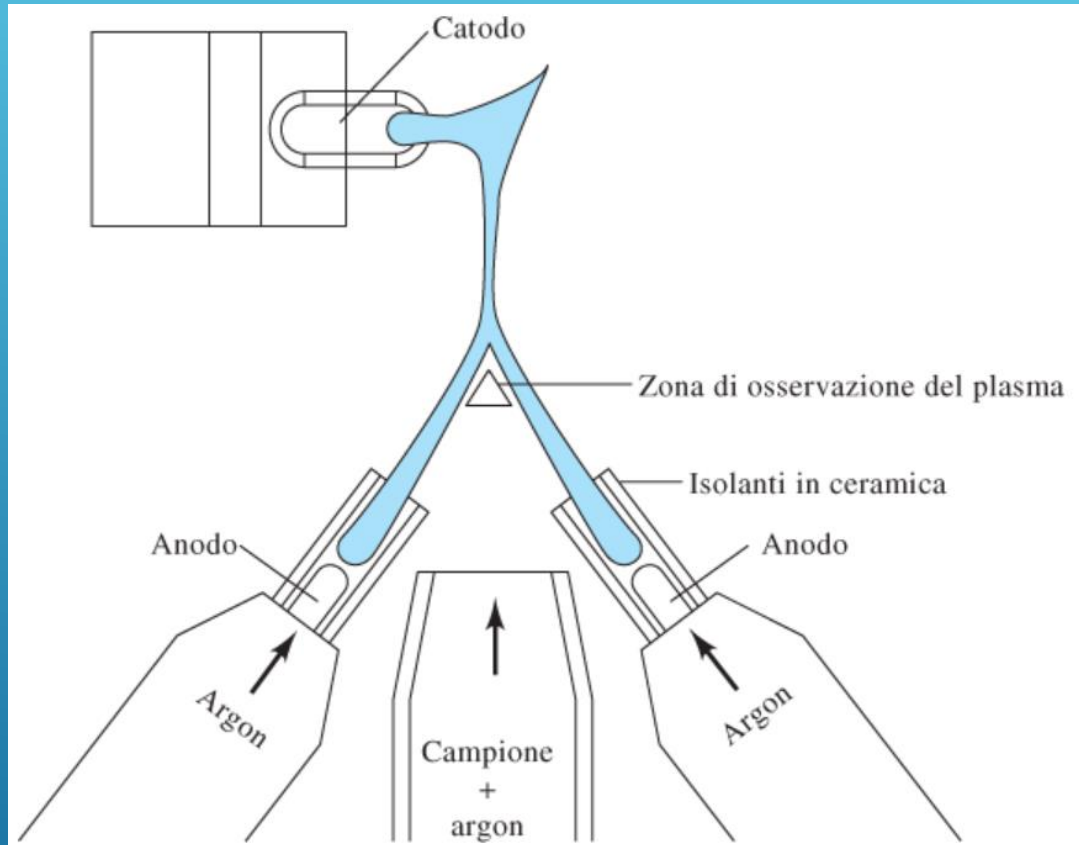
- L'atomizzazione avviene in un ambiente chimicamente inerte, mentre nelle fiamme, le condizioni sono drastiche ed altamente reattive.
- La temperatura del plasma lungo la sua sezione trasversa è uniforme.
- Il plasma ha un cammino ottico piccolo, il che minimizza l'autoassorbimento: lineare per diversi ordini di grandezza di concentrazione.
- La ionizzazione è significativa: ICP come sorgente di ionizzazione per la MS.

Non tollera molto i solventi organici, quindi depositi di carbonio tendono a ricoprire il tubo di quarzo con conseguente contaminazione e intasamento.

rispetto all'A.A. ha il vantaggio che è possibile fare delle analisi multielemento in sequenza o utilizzando una serie di rivelatori posizionati opportunamente



Sorgenti a plasma a corrente continua (DCP)



Gli spettri DCP hanno meno linee di ICP, più dagli atomi che dagli ioni.
Le sensibilità DCP sembra da un ordine di grandezza inferiore, fino allo stesso ordine di grandezza di quelle ottenibili con l'ICP.

Molto meno argon è richiesto per DCP, e l'alimentazione ausiliaria è più semplice e meno costosa.

Le sorgenti DCP riescono a trattare le soluzioni organiche ed acquose con un elevato contenuto di solidi meglio di quelle ICP.

In DCP la volatilizzazione del campione è incompleta a causa dei bassi tempi di residenza nella regione ad elevata temperatura.

Inoltre, gli elettrodi di grafite devono essere rimpiazzati ad intervalli di poche ore, mentre la sorgente ICP non richiede che poca o nessuna manutenzione.

Limiti di rivelabilità (ng/mL) dei metodi di spettroscopia atomica per alcuni elementi*

Elemento	AA in fiamma	Elettrotermico AA [†]	Emissione in fiamma	Emissione ICP	ICPMS
Ag	3	0,02	20	0,2	0,003
Al	30	0,2	5	0,2	0,06
Ba	20	0,5	2	0,01	0,002
Ca	1	0,5	0,1	0,0001	2
Cd	1	0,02	2000	0,07	0,003
Cr	4	0,06	5	0,08	0,02
Cu	2	0,1	10	0,04	0,003
Fe	6	0,5	50	0,09	0,45
K	2	0,1	3	75	1
Mg	0,2	0,004	5	0,003	0,15
Mn	2	0,02	15	0,01	0,6
Mo	5	1	100	0,2	0,003
Na	0,2	0,04	0,1	0,1	0,05
Ni	3	1	600	0,2	0,005
Pb	5	0,2	200	1	0,007
Sn	15	10	300	1	0,02
V	25	2	200	8	0,005
Zn	1	0,01	200	0,1	0,008

*Valori presi da V. A. Fassel and R. N. Knisely, *Anal. Chem.*, **1974**, 46, 1110A, DOI: 10.1021/ac60349a023; J. D. Ingle, Jr., and S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1988; C. W. Fuller, *Electrothermal Atomization for Atomic Absorption Spectroscopy*, London: Chemical Society, 1977; *Ultrapure Water Specifications, Quantitative ICP-MS Detection Limits*, Fremont, CA, Balazs Analytical Services, 1993.