

# **CHIMICA ANALITICA II CON LABORATORIO**

**(AA 2016-17)**

**8 C.F.U. - Laurea triennale in Chimica**

# Spettroscopie atomiche

## ANALISI ELEMENTARI

Spettrometrie di emissione atomica

Spettrometrie di assorbimento atomico

Spettrometria di fluorescenza di raggi X

Analisi di attivazione

Spettrometria di massa inorganica

Evoluzione strumentale negli ultimi 40 anni (specie per la diffusione di ICP-AES, ICP-MS, GF-AAS).

In generale i ***moduli di uno strumento*** sono:

1. **Generazione dell'informazione fisica** (implica l'assorbimento di una energia interna o esterna, seguita da produzione di informazione fisica, come emissione o assorbimento in forma di particolari radiazioni)
2. **Raccolta dell'informazione fisica** (ad esempio con componenti ottiche per raccogliere fotoni, o "ottiche ioniche" per ioni)
3. **Estrazione o isolamento dell'informazione fisica** per selezionare il segnale utile dall'informazione complessiva (es. sistema di dispersione di lunghezze d'onda, di energia, uno spettrometro di massa)
4. **Conversione dell'informazione fisica in informazione elettrica** (corrente o voltaggio) con un rivelatore di fotoni (tubo fotomoltiplicatore, diodo, ecc.) o con un rivelatore di ioni (coppa di Faraday, elettromoltiplicatore ecc.)
5. **Elaborazione dell'informazione elettrica** (elettronica che consente di ottenere rapporti segnale/rumore migliorati e segnali elaborabili da software)
6. **Conversione tramite software dell'informazione in informazione analitica** (analisi qualitativa, statistiche per fornire una curva di calibrazione, LOD, precisione, incertezza ...)
7. **Elaborazione/editing dell'informazione analitica**: reporting, archiviazione, valutazione, controllo di qualità, tracciabilità...

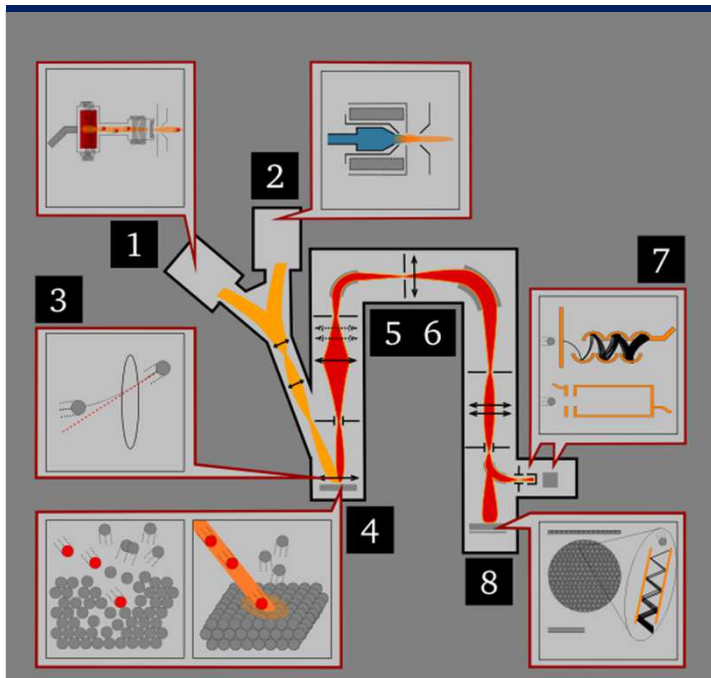
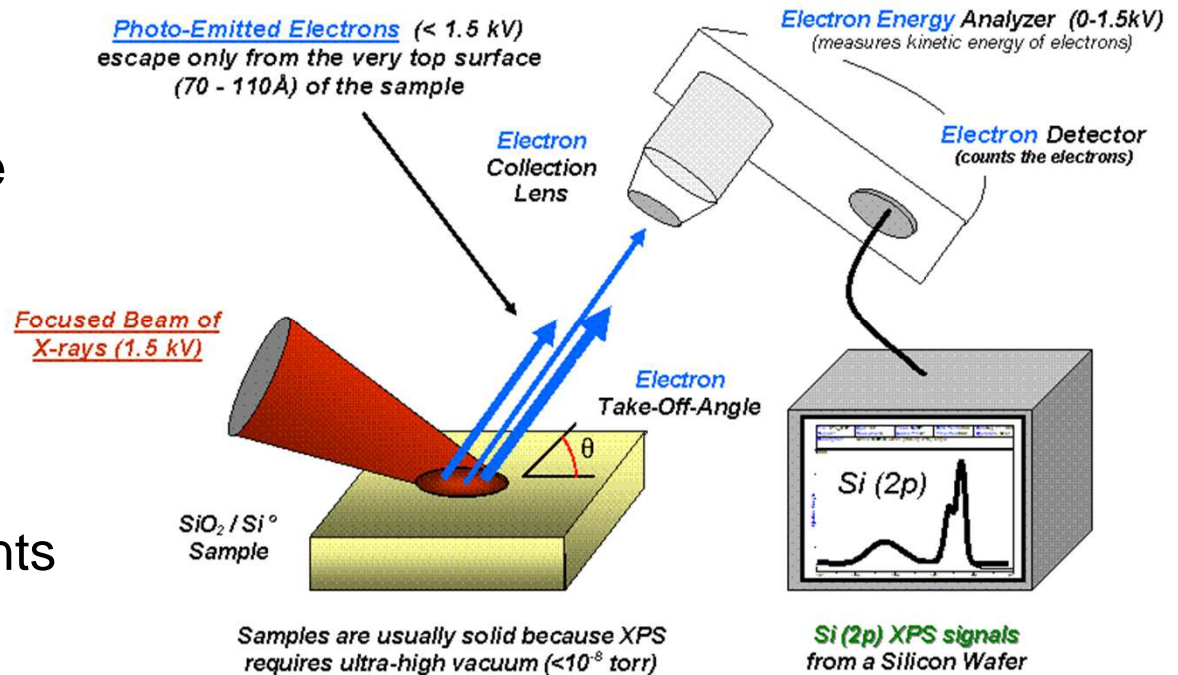
Il software è usato non solo per elaborare dati, ma anche per governare componenti di strumentazione e ottenere un'automazione almeno parziale delle analisi. <sup>3</sup>

- Esempio di somministrazione di energia e produzione di informazione fisica

Table 24.1.1. Examples of energy supply and production of physical information

Energy	Physical information	Analytical method
X-ray photons	X-ray photons	X-ray fluorescence spectrometry (XRF)
X-ray photons	electrons	photoelectronic spectrometry (XPS)
Electrons	electrons	Auger electron spectrometry (AES)
Ions	ions	secondary ion mass spectrometry (SIMS)
Photons	photons	laser-induced fluorescence spectrometry (LIFS)
Thermal energy	photons	atomic emission spectrometry (AES)
Thermal energy	ions	thermo-ionization spectrometry (TIMS)
Electrical field	ions	glow discharge mass spectrometry (GDMS)
Electrical field	photons	glow discharge atomic emission spectrometry (GDAES)

**ES.**  
**X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)** is a surface-sensitive quantitative spectroscopic technique that measures the elemental composition at the parts per thousand range, empirical formula, chemical state and electronic state of the elements that exist within a material.



**SIMS**, dall'inglese **secondary ion mass spectrometry** è una tecnica di spettrometria di massa utilizzata per la caratterizzazione di superfici. Consiste nel bombardare il campione con un fascio di ioni (detti *ioni primari*) ed analizzare gli ioni prodotti dal bombardamento (*ioni secondari*). La tecnica SIMS garantisce un'altissima sensibilità nel rilevare sostanze presenti in traccia (ppm-ppb) e un'eccellente risoluzione in profondità ( $3 \div 10 \text{ nm}$ ).

La **qualità analitica di un sistema d'analisi elementare** è definita da

- N° di elementi che possono essere determinati dal metodo
- Stabilità di lungo periodo
- Selettività
- Robustezza (assenza di effetti matrice, interazioni tra elementi)
- Sensibilità, limite di rilevabilità
- Linearità, range dinamico

Altre **qualità connesse all'operatività**

- Facilità delle operazioni
- Facilità di manutenzione
- Automatizzabilità
- Applicabilità a campioni S, L, G
- Basso consumo di campione (se c'è consumo)
- Dimensioni dello strumento

**qualità connesse all'economia:**

- Produttività
- Affidabilità
- Sicurezza
- Investimento di capitale per l'acquisizione
- Costi d'esercizio

**Table 24.1.2.** Summary of the analytical performance and the characteristics of the most important instruments used in elemental analysis. The analytical performance involves the limits of detection (LOD) either in solution ( $\text{ng ml}^{-1}$ ) or in solid (ppm), the robustness (absence of matrix effects), the selectivity (absence of spectral interferences), and the precision. The instrument characteristics involve the ideal form of the sample, liquid or solid, the minimum sample consumption, and the maximum salt concentration in the case of solutions. AES: atomic emission spectrometry, AAS: atomic absorption spectrometry, MS: mass spectrometry, ICP: inductively coupled plasma, GDL: glow discharge lamp, GF: graphite furnace, TI: thermo-ionization, SS: spark source, LIFS: laser-induced fluorescence spectrometry, WD-XRF: wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry

System	Liquid sample	Solid sample	Sample vol. (mL)	Max. matrix conc. ( $\text{g L}^{-1}$ )	LOD $\text{ng mL}^{-1}$	LOD ppm	Sequential multielement	Simultaneous multielement	Matrix effects	Spectral interferences	Precision %RSD
Spark-AES	a)	ideal	a)	a)	a)	1–10	yes	yes	large	significant	1
Arc-AES	possible	ideal	a)	c)	a)	0.1–1	yes	yes	large	significant	5–10
Flame-AES	ideal	a)	5–10	30	1–100		yes	yes	large	significant	0.5–1
ICP-AES	ideal	possible	1–10	10–100	0.1–10		yes	yes	small	large	0.5–1
GDL-AES	possible	ideal	a)	a)	a)		yes	yes	small	significant	a)
Flame-AAS	ideal	a)	5–10	30	$1-10^3$		possible	no	large	few	0.5–1
GF-AAS	ideal	possible	0.01–0.1	200	$10^{-2}-0.1$		possible	yes	moderate	few	3–10
TIMS	ideal	a)	0.002	1	d)		yes	yes	c)	few	0.05–0.5
ICP-MS	ideal	possible	1–10	0.1–0.5	$10^{-3}-10^{-2}$		yes	yes	moderate	significant	1–3
SSMS	a)	ideal	a)	a)	d)	$10^{-3}-10^{-2}$	no	yes	large	moderate	a)
GDMS	a)	ideal	a)	a)	a)	$10^{-3}-10^{-2}$	yes	yes	small	significant	a)
Furnace-RIMS	ideal	possible	0.001–1	b)	b)		no	no	b)	negligible	b)
GF-LIFS	ideal	possible	0.01–0.1	10	$10^{-3}-10^{-2}$		no	no	moderate	negligible	5
WD-XRF	possible	ideal	c)	c)	c)	$0.1-10^4$	yes	yes	large		1

a) not applicable; b) no accepted values because the technique is still at a research stage; c) depends on the analytical problem or the sample preparation; d) not used for this purpose.

An electric glow discharge is a **plasma** formed by the passage of current at 100 V to several kV through a gas, often **argon** or another **noble gas**.

It is found in products such as **neon lamps** and **plasma-screen televisions**, and is used in **plasma physics** and **analytical chemistry**.

Glow discharges can be used to analyze the elemental, and sometimes molecular, composition of solids, liquids, and gases, but elemental analysis of solids is by far the most common. In this arrangement, the **sample is used as the cathode. Gas ions and atoms striking the sample surface knock atoms off of it** (a process known as **sputtering**). The **sputtered atoms, now in the gas phase, can be detected by** atomic absorption, but this is a comparatively rare strategy. Instead, **atomic emission and mass spectrometry** are usually used. Collisions between the **gas-phase sample atoms and the plasma gas pass energy to the sample atoms. This energy can excite the atoms**, after which **they can lose their energy through atomic emission**. By observing the wavelength of the emitted light, the atom's identity can be determined. By observing the intensity of the emission, the concentration of atoms of that type can be determined. **Energy gained through collisions can also ionize the sample atoms**. The ions can then be detected by mass spectrometry. In this case, it is the mass of the ions that identified the element and the number of ions that reflects the concentration.

# Spettroscopia atomica

- Nella maggior parte delle spettrometrie atomiche il campione è trasformato in atomi (atomizzato) con vari metodi
- Il vapore atomico subisce un'interazione con la luce oppure con un campo magnetico; l'entità di questa interazione fornisce la risposta analitica, qualitativa e quantitativa

Non vanno però dimenticate le tecniche di superficie, in cui una radiazione interagisce con atomi di una superficie: es. fluorescenza di raggi X (spesso accoppiata a microscopia-SEM)



# Tecniche atomiche

A seconda del tipo di interazione che subisce il vapore atomico, si possono avere le seguenti tecniche di spettroscopia atomica:

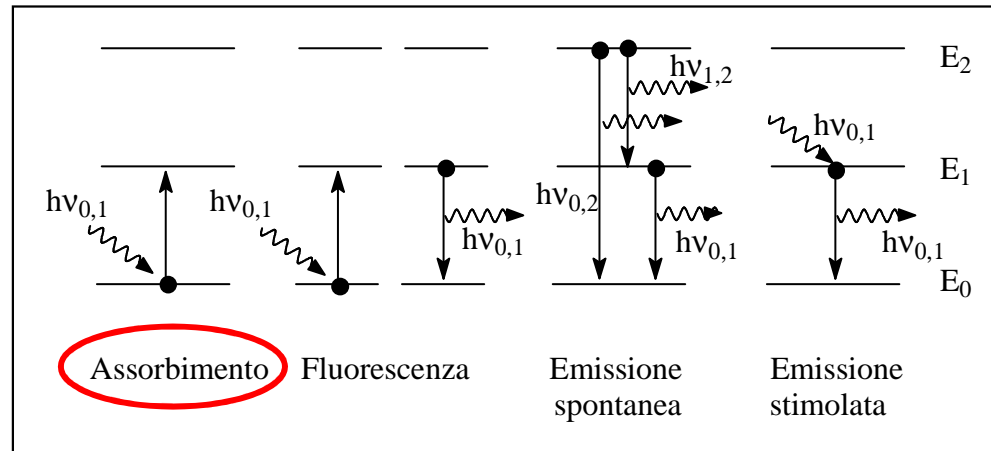
- il vapore subisce un riscaldamento ulteriore e gli atomi emettono il surplus di energia sotto forma di radiazione luminosa
- il vapore è irraggiato con una radiazione monocromatica assorbibile solo dagli atomi di un determinato elemento
- il vapore subisce un riscaldamento ulteriore e gli atomi si trasformano in ioni i quali sono separati e rivelati con uno spettrometro di massa

*Emissione atomica*

*Assorbimento atomico*

*Spettrometria di massa*

# PROCESSI RADIATIVI

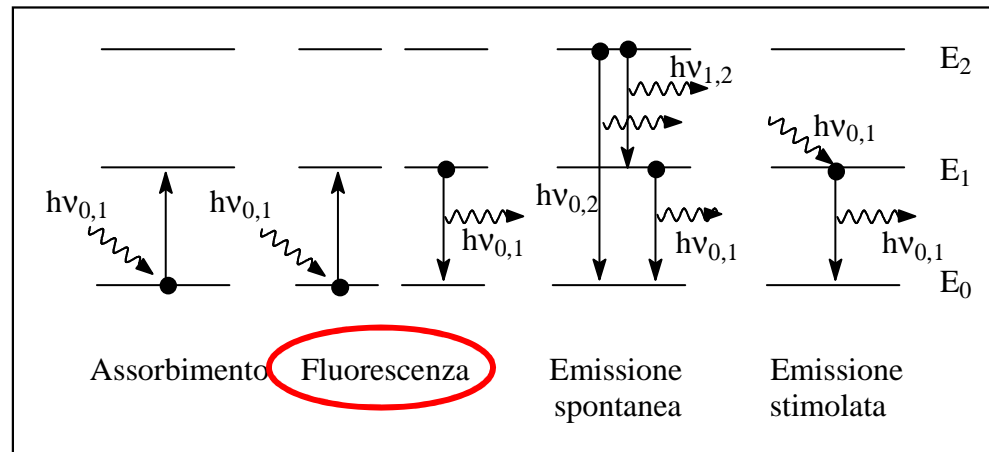


Se una sostanza è irradiata con una radiazione elettromagnetica, le particelle di cui essa è costituita possono interagire con i fotoni della radiazione.

Se una particella ha livelli di energia potenziale  $E_0$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  ecc., ed i fotoni hanno una frequenza  $h\nu_{0,1} = E_1 - E_0$ , oppure  $h\nu_{0,2} = E_2 - E_0$ , ecc., un elettrone della particella può essere eccitato dal livello fondamentale  $E_0$  al livello eccitato  $E_1$  o  $E_2$ , rispettivamente.

Il processo in cui il fotone promuove l'eccitazione dell'elettrone si chiama **assorbimento**.

La particella eccitata si diseccita normalmente per decadimento termico, trasferendo l'eccesso di energia attraverso collisioni con altre particelle: in tal caso il decadimento è un processo non radiativo.

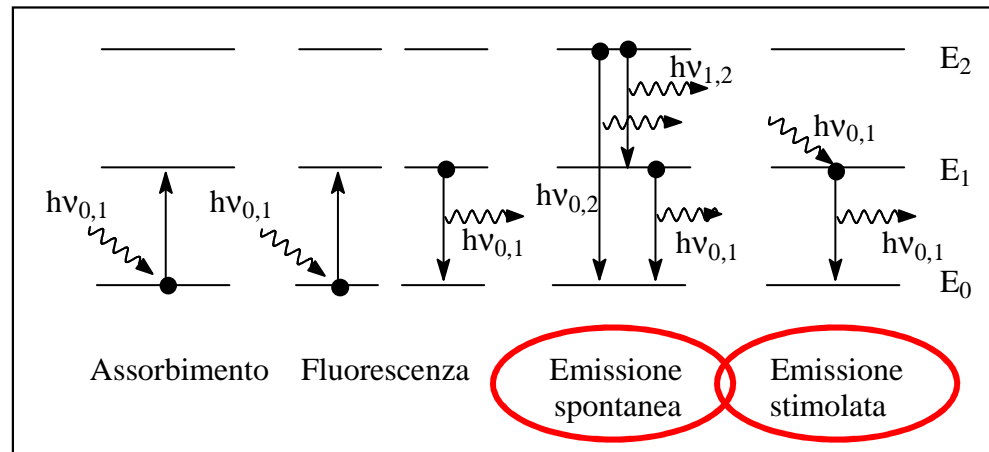


Occasionalmente la particella non decade termicamente ma, dopo pochi ms, riemette il fotone assorbito. Il processo è chiamato **fluorescenza**. In conseguenza del tempo trascorso tra assorbimento e fluorescenza, *la particella perde il suo senso direzionale* e la fluorescenza è emessa nell'intero angolo solido.

La particella può anche essere eccitata termicamente, per esempio in una fiamma: in tal caso l'assorbimento obbedisce alla **legge di Boltzmann**, che **regola la popolazione dei livelli eccitati**

$$n_1 = n_0 \cdot \text{cost} \cdot e^{-\frac{E_1 - E_0}{k \cdot T}}$$

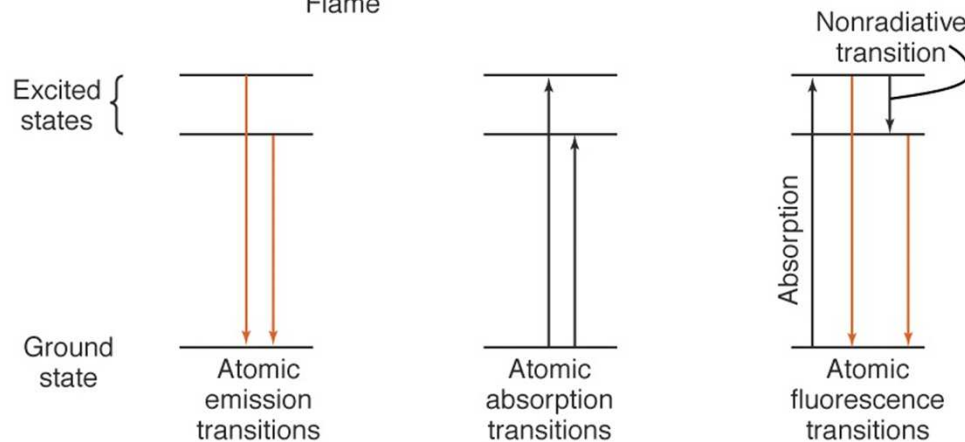
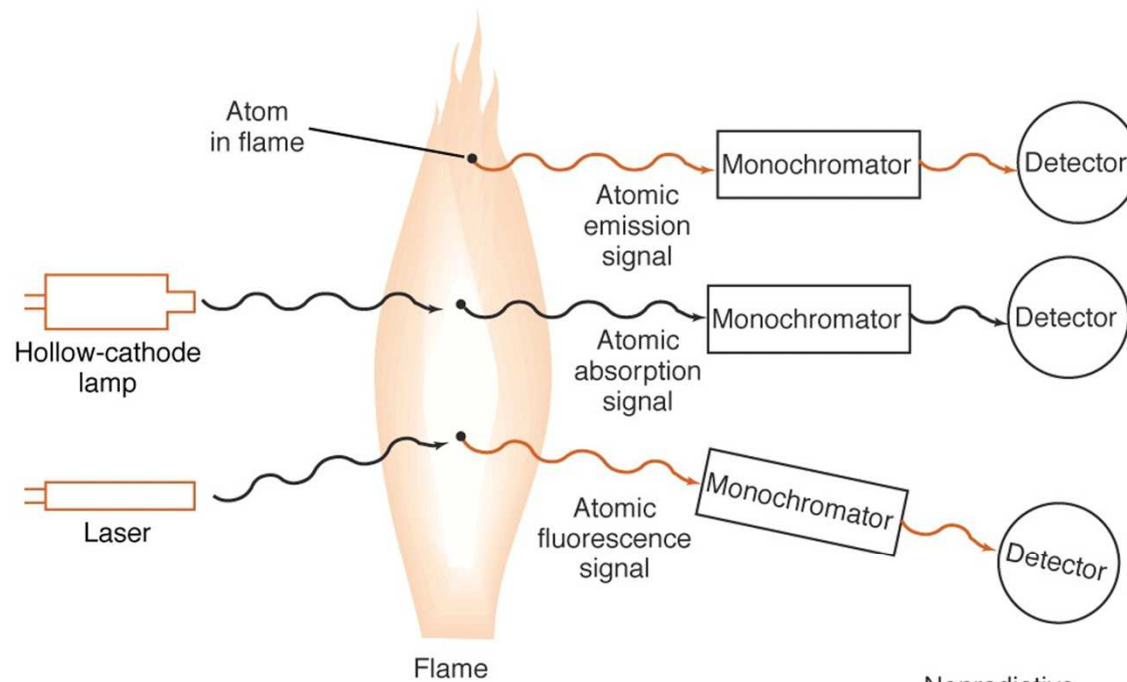
in cui  $n_1$  e  $n_0$  sono il numero di particelle negli stati  $E_1$  e  $E_0$ ,  $\text{cost}$  è una costante dipendente dai livelli coinvolti nella transizione,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/}^\circ \text{ K}$  è la costante di Boltzmann e  $T$  la temperatura assoluta.



I livelli popolati per assorbimento di energia termica (regolato dalla legge di Boltzmann) si possono diseccitare per **emissione spontanea**, cioè mediante emissione dei fotoni  $h\nu_{0,1} = E_1 - E_0$ ,  $h\nu_{1,2} = E_2 - E_1$ , ecc.

Un quarto processo radiativo è l'**emissione stimolata**, che consiste nella riemissione di fotoni aventi la stessa lunghezza d'onda di quelli usati per l'eccitazione in seguito a irraggiamento della particella proprio con una radiazione avente frequenza uguale a quella di eccitazione.

# SPETTROSCOPIA ATOMICA



**Assorbimento, emissione e fluorescenza di atomi in una fiamma**

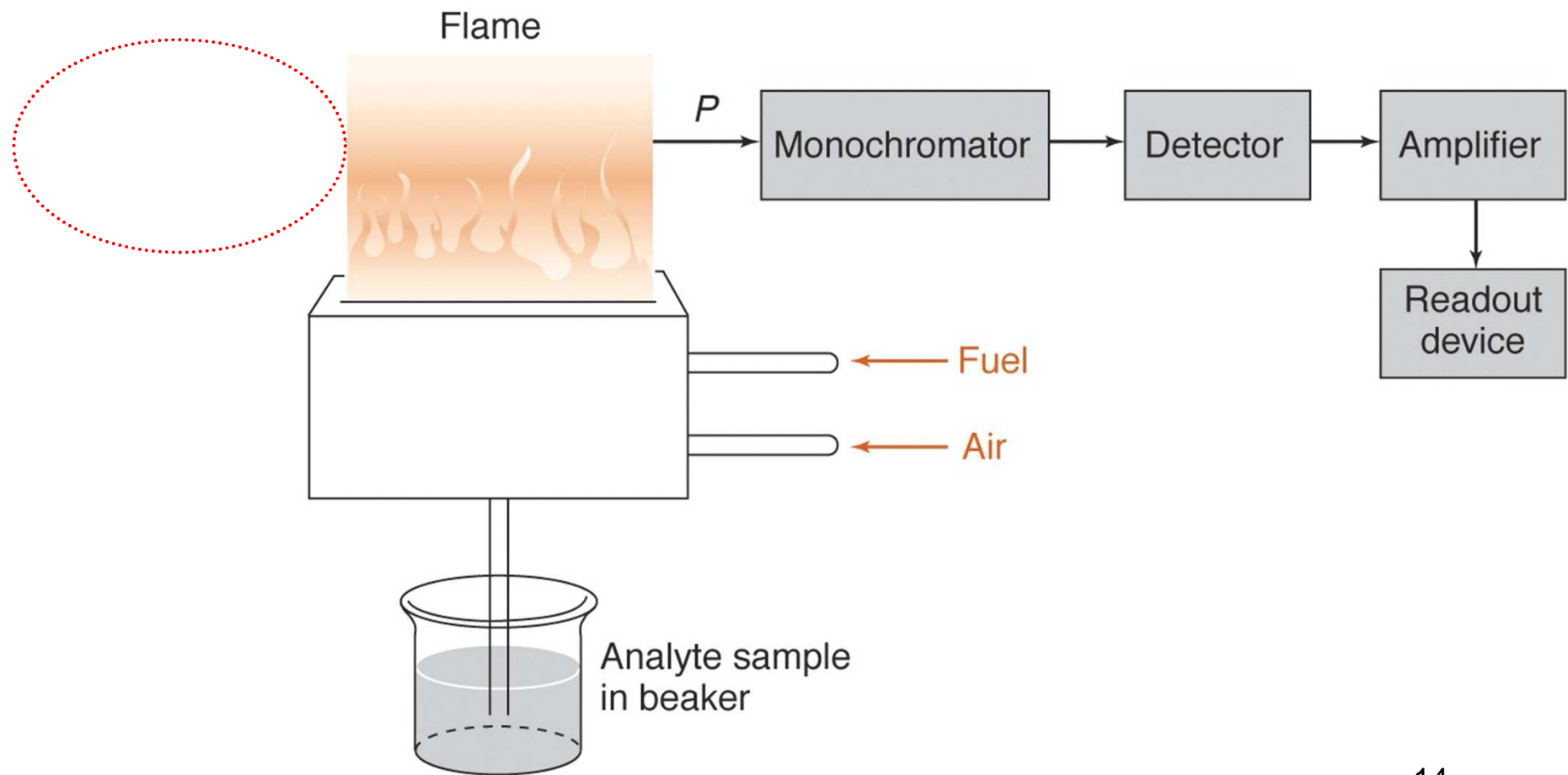
**Assorbimento atomico:** gli atomi assorbono luce da una sorgente e il rimanente raggiunge il rivelatore

**Emissione atomica:** atomi portati ad uno stato eccitato dalla energia della fiamma emettono luce tornando allo stato fondamentale

**Fluorescenza atomica:** gli atomi vengono eccitati da una sorgente di luce ed decadendo allo stato fondamentale emettono luce di eguale o maggiore lunghezza d'onda

# DIAGRAMMA STRUMENTALE PER SPETTROSCOPIA ATOMICA

La strumentazione è simile per **emissione** o assorbimento



Schema a blocchi degli strumenti tipici per spettroscopia di assorbimento (a), fluorescenza (b) ed emissione (c).

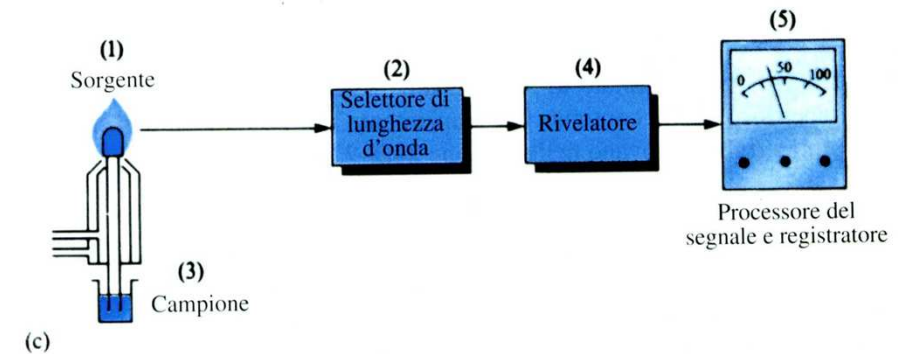
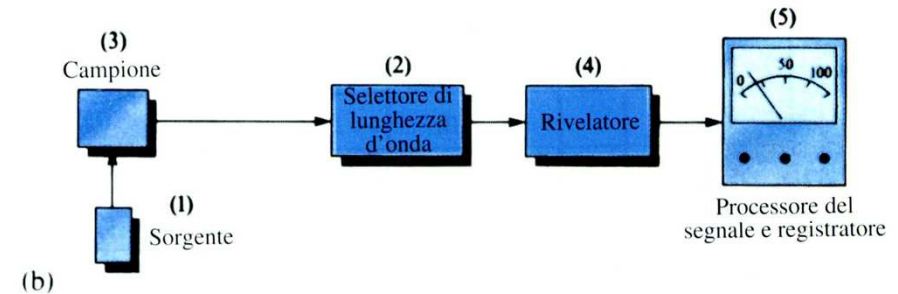
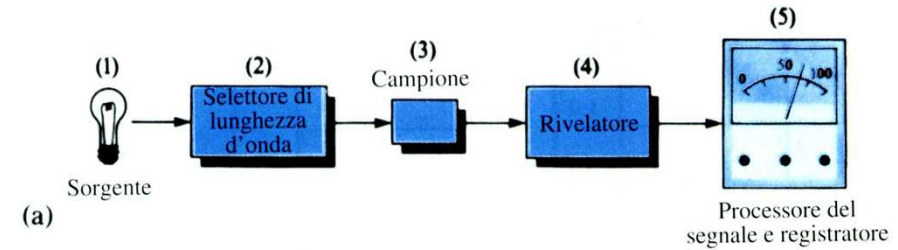
La spettroscopia di emissione non richiede una sorgente di eccitazione distinta dal campione.

Le sorgenti spettroscopiche sono *continue* o *a righe*.

Una normale lampada a filamento di tungsteno (sorgente continua) fornisce uno spettro continuo da 320 a 2500 nm.

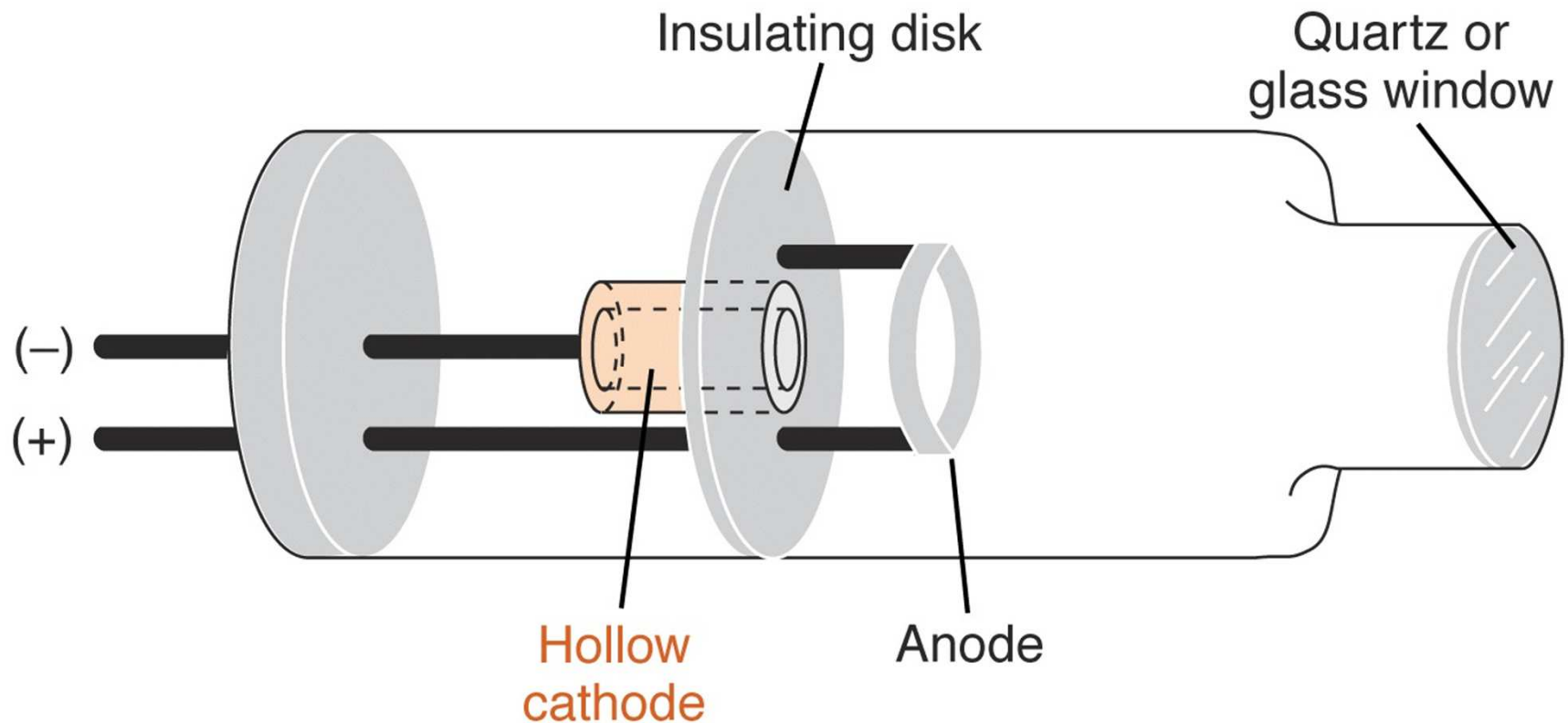
Le più comuni sorgenti continue di radiazione ultravioletta sono le lampade a deuterio (ed anche ad idrogeno), che forniscono una radiazione continua nell'intervallo da 160 a 380 nm.

La sorgente a righe più comune è la lampada a catodo cavo.



# SORGENTE PER SPETTROSCOPIA DI ASSORBIMENTO

## Lampada a catodo cavo



La peculiarità principale consiste nel fornire una **radiazione elettromagnetica** di **lunghezza d'onda** precisa e dall'ampiezza di banda molto ristretta, necessaria per ottenere lo spettro di assorbimento a righe tipico degli **atomi**. Attraverso una **scarica elettrica**, il gas contenuto nella lampada si **ionizza** e cede il suo contenuto energetico alla lamina metallica, che va incontro a un processo di **sputtering**, con produzione di una "nuvola" di atomi che passano a uno **stato eccitato** collidendo con le altre particelle prodotte durante la ionizzazione. Questi atomi, ritornando allo stato fondamentale, emettono successivamente **fotoni** di lunghezza d'onda caratteristica.



## **Selezione della lunghezza d'onda**

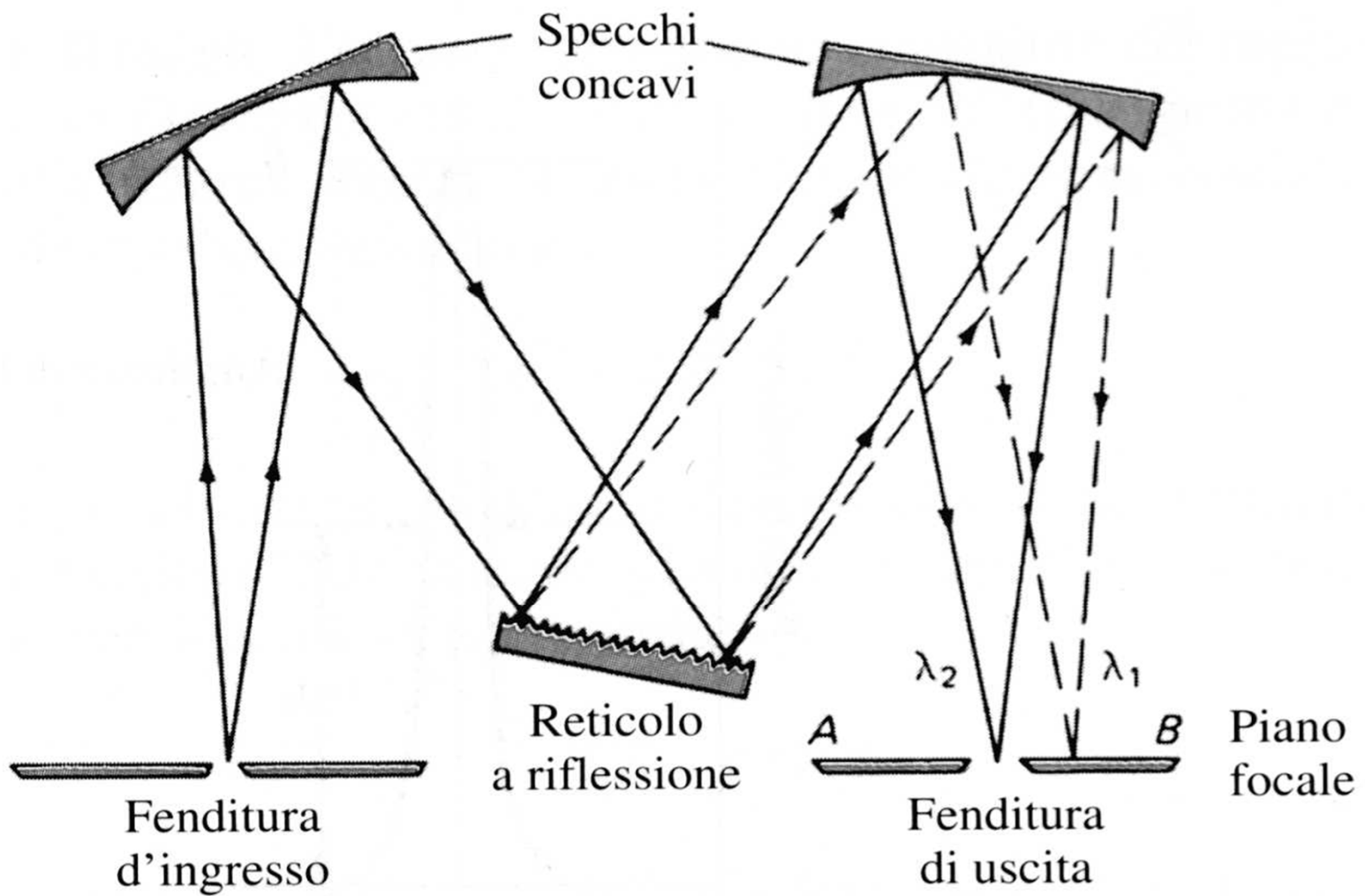
Gli spettrofotometri sono equipaggiati con uno o più dispositivi per selezionare una stretta banda, assorbita o emessa dall'analita (banda passante). Una banda passante stretta aumenta la probabilità che lo strumento risponda linearmente alla concentrazione di analita.

I due tipi principali di selettori di lunghezza d'onda sono i monocromatori ed i filtri.

I monocromatori hanno il vantaggio che la lunghezza d'onda in uscita può essere variata continuamente in un intervallo spettrale considerevole.

I filtri offrono il vantaggio di semplicità, robustezza e basso costo.

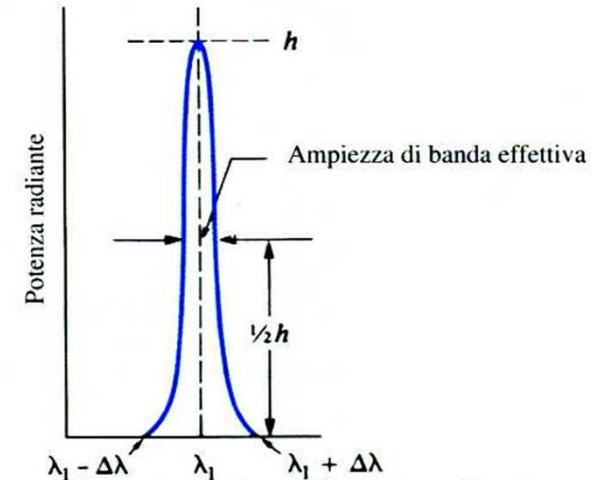
I monocromatori dei moderni spettrofotometri sono prismi e, principalmente, reticoli.



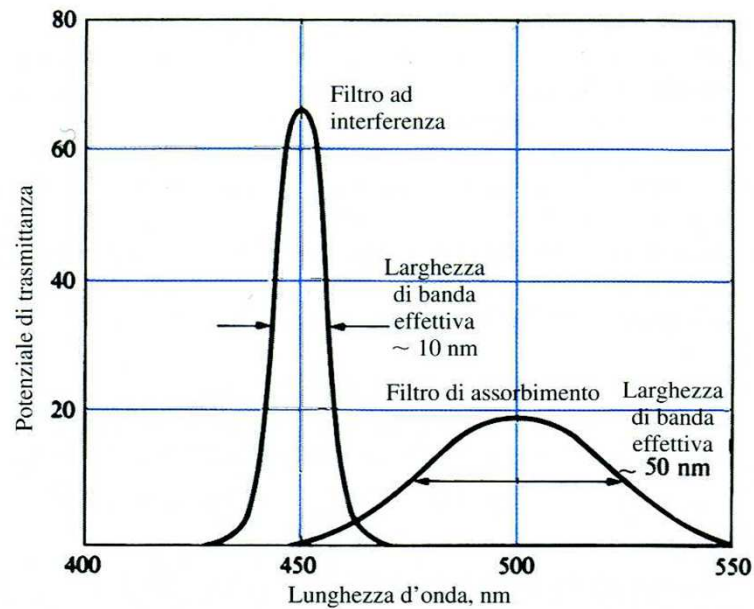
Monocromatore a reticolo di riflessione. Si ricordi che un monocromatore è l'insieme di un reticolo (o di un prisma) e delle fenditure di ingresso e di uscita.

Segnale in uscita da una fenditura.

Stringendo la fenditura diminuisce l'ampiezza di banda ma diminuisce anche la potenza radiante.



Monocromatore per la selezione della lunghezza d'onda



I filtri permettono una selezione limitata di lunghezze d'onda e forniscono bande passanti generalmente più large di quelle di prismi e monocromatori. Essi sono usati nei fotometri (strumenti di bassa qualità).

L'ampiezza di banda effettiva del monocromatore dipende dalle dimensioni e dalla qualità dell'elemento dispersivo, dalla larghezza della fenditura e dalla lunghezza focale del monocromatore.

Un monocromatore di alta qualità avrà un'ampiezza di banda effettiva di pochi decimi di nanometro o meno nelle regioni dell'ultravioletto e del visibile.

L'ampiezza di banda effettiva di un monocromatore, sufficiente **per la maggior parte delle applicazioni quantitative può variare da 1 a 20 nm.**

Molti monocromatori sono equipaggiati con fenditure variabili per permettere un certo controllo della larghezza di banda.

Per l'analisi qualitativa, sono richieste fenditure tanto più strette ed ampiezze di banda effettive tanto minori, quanto più rapidamente varia l'assorbività al variare della lunghezza d'onda.

Per lavori quantitativi, d'altro lato, fenditure più ampie permettono di operare con il sistema di rivelazione ad amplificazione più bassa, che a sua volta fornisce una maggiore riproducibilità della risposta.

# Spettrometria di emissione atomica

Bunsen e Kirchoff

Spettroscopia con atomizzazione a fiamma

**1877** Gouy: nebulizzatore pneumatico => intensità della radiazione emessa proporzionale alla conc. del campione

**1928** Lundegardth: fiamma aria/acetilene e nebulizzatore => grafici di calibrazione per analisi quantitative. AES commerciale (Siemens & Zeiss, negli anni '30)

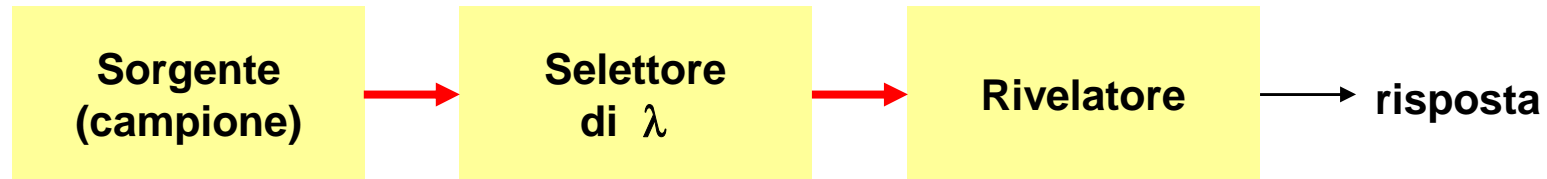
Dagli **anni '60** del secolo scorso la fiamma iniziò a esser affiancata da altre sorgenti di radiazione (es. ICP, commerciale dagli anni '70)

Dagli **anni '20** si iniziarono a usare scintille e archi elettrici per analizzare campioni solidi e quasi tutti gli elementi.

La **rilevazione** veniva effettuata inizialmente con lastre fotografiche e poi con tubi fotomoltiplicatori; strumenti commerciali dalla fine degli anni '40).

Successo della AES è dovuto a **applicabilità, capacità di analisi multi-elemento, analisi quali- e quantitativa, intervallo di concentrazioni analizzabile**. Molte le sorgenti impiegabili che generano atomizzazione : **fiamma e plasma preferite per liquidi, arco e scintilla per solidi.** 21

# MISURE DI EMISSIONE



Nel caso delle tecniche di **emissione** il campione è “integrato” **con la sorgente**: esso infatti **produce direttamente** (ad esempio a seguito di riscaldamento o di eccitazione mediante scarica elettrica) la radiazione elettromagnetica che viene misurata.

# Spettrometria di emissione atomica

Produzione e rilevazione di uno **spettro di linee** emesse durante il rilassamento (de-eccitazione) radiativa degli elettroni coinvolti in una transizione tra livelli superiori eccitati e livelli inferiori o fondamentali.

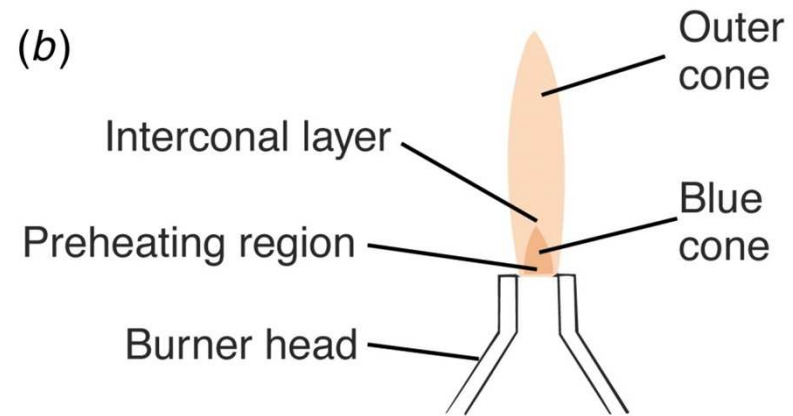
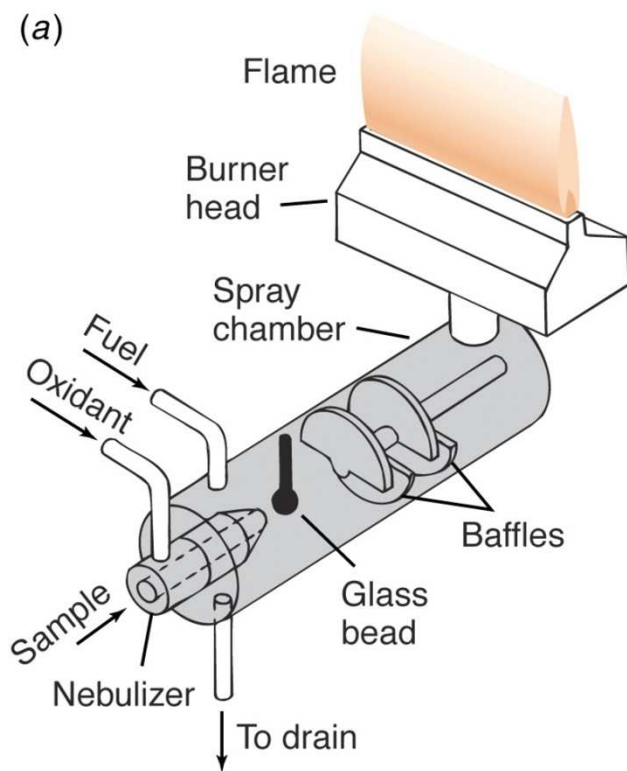
Gli elettroni appartengono ai gusci esterni degli atomi e son chiamati *elettroni ottici*.

Uno spettro di linee è specifico per un elemento; una selezione opportuna di una certa linea e il suo isolamento con un sistema dispersivo, consente di verificare la presenza di un elemento e determinare la sua concentrazione.

Strumento:

- Sorgente di radiazione,
- sistema di introduzione o presentazione del campione
- Sistema dispersivo ottico
- Rilevatore
- Elettronica per l'acquisizione, l'elaborazione e l'editing

# ATOMIZZATORI A FIAMMA



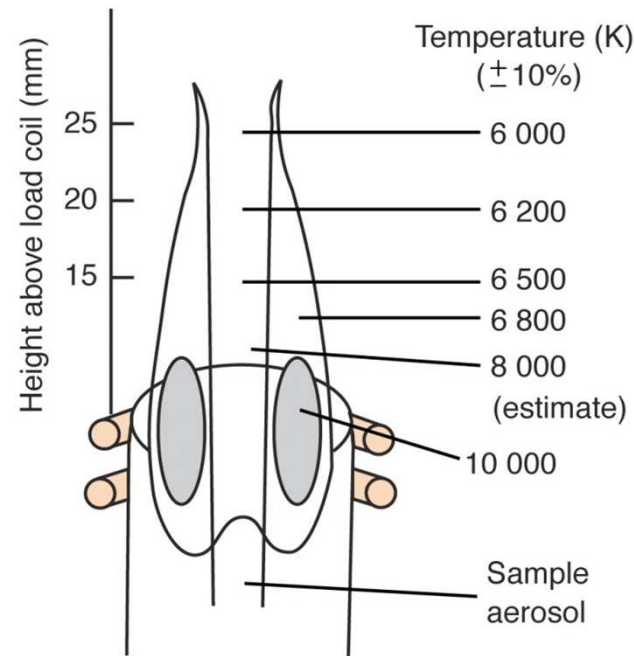
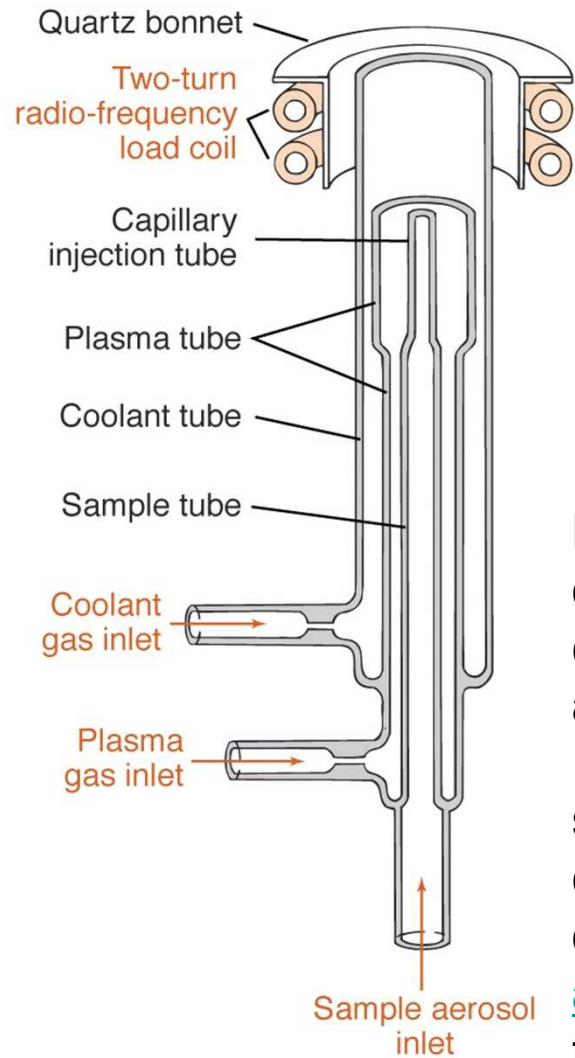
- (a) Bruciatore a premiscelazione  
 (b) Fiamma del bruciatore

**Table 21-1** Maximum flame temperatures

Fuel	Oxidant	Temperature (K)
Acetylene, HC≡CH	Air	2 400–2 700
Acetylene	Nitrous oxide, N <sub>2</sub> O	2 900–3 100
Acetylene	Oxygen	3 300–3 400
Hydrogen	Air	2 300–2 400
Hydrogen	Oxygen	2 800–3 000
Cyanogen, N≡C–C≡N	Oxygen	4 800

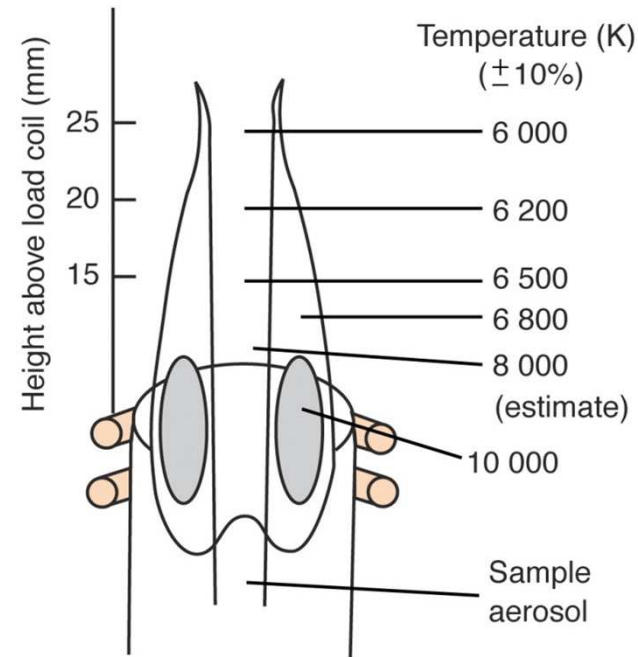
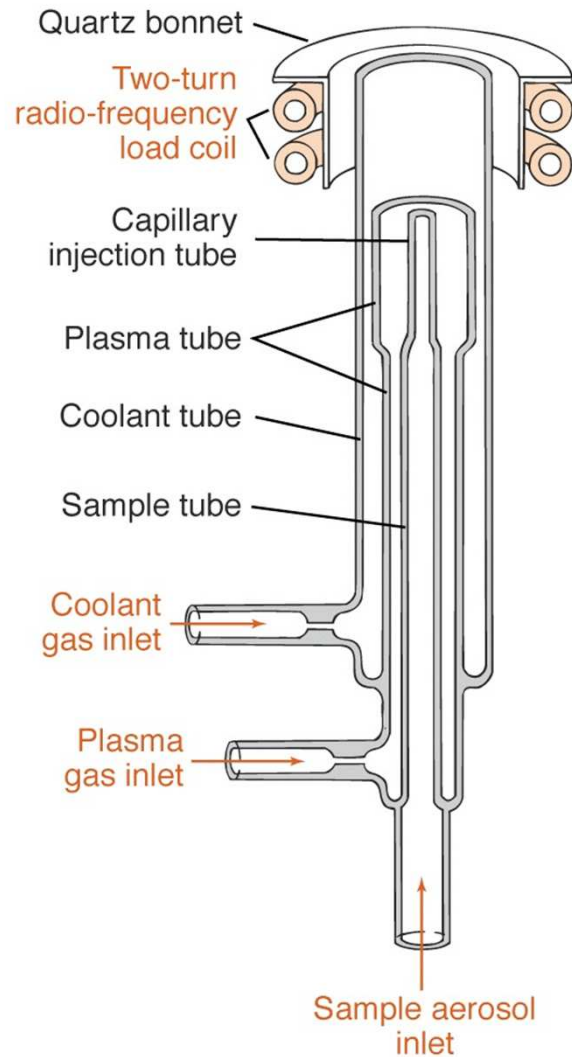


# ATOMIZZATORI ICP



È generato dall'effetto di un campo di [radiofrequenza](#) su una corrente di [gas](#). La scarica viene indotta senza contatto fra gli [elettrodi](#) in una corrente di [argon](#) che sale attraverso un tubo di [quarzo](#) posto all'interno di una spirale stimolata da un generatore di radiofrequenze. Il segnale di radiofrequenza crea un [campo magnetico](#) all'interno della spirale e nella corrente di argon. Il campo magnetico induce una corrente circolare nel conduttore (argon) che serve a riscaldarlo. Per dare inizio alla scarica ICP, viene applicato all'argon una [scintilla](#) o un [arco voltaico](#). Questa carica assorbe energia dal campo magnetico e trasforma l'argon in un plasma stabile la cui temperatura è di  $10\,000\text{ K}$  nella base al centro del plasma

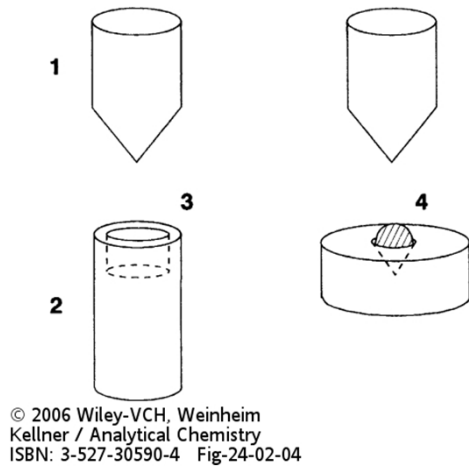
# ATOMIZZATORI ICP



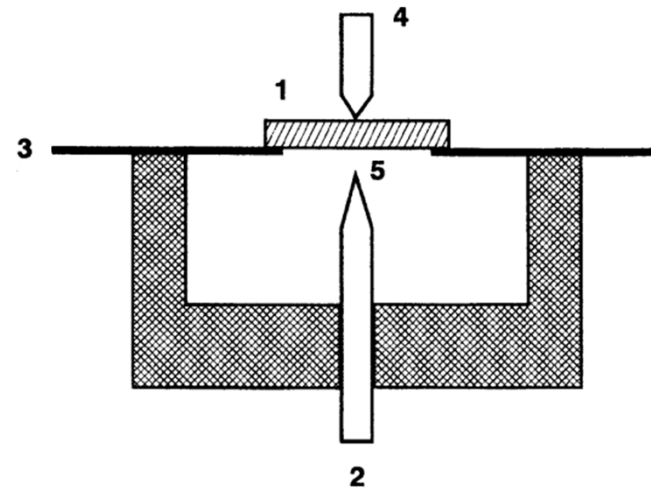
La torcia al plasma con accoppiamento induttivo (ICP) è un sistema di atomizzazione molto più caldo di una fiamma

Temperatura elevata e stabilità del sistema ICP consentono:

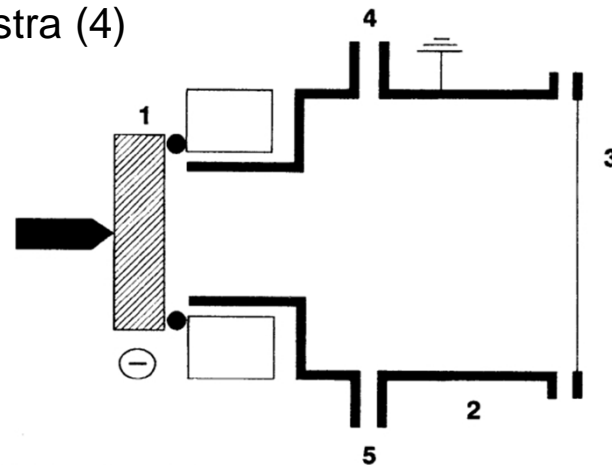
- Eliminazione delle interferenze dell'atomizzatore
- Eccitazione di molti elementi, analisi ICP-EAS di molti elementi, anche contemporaneamente



Atomizzatore ad Arco: a sinistra standard (1) controlettrodo di grafite (2) elettrodo (3) "coppa" porta campione, a destra (4) campione globulare

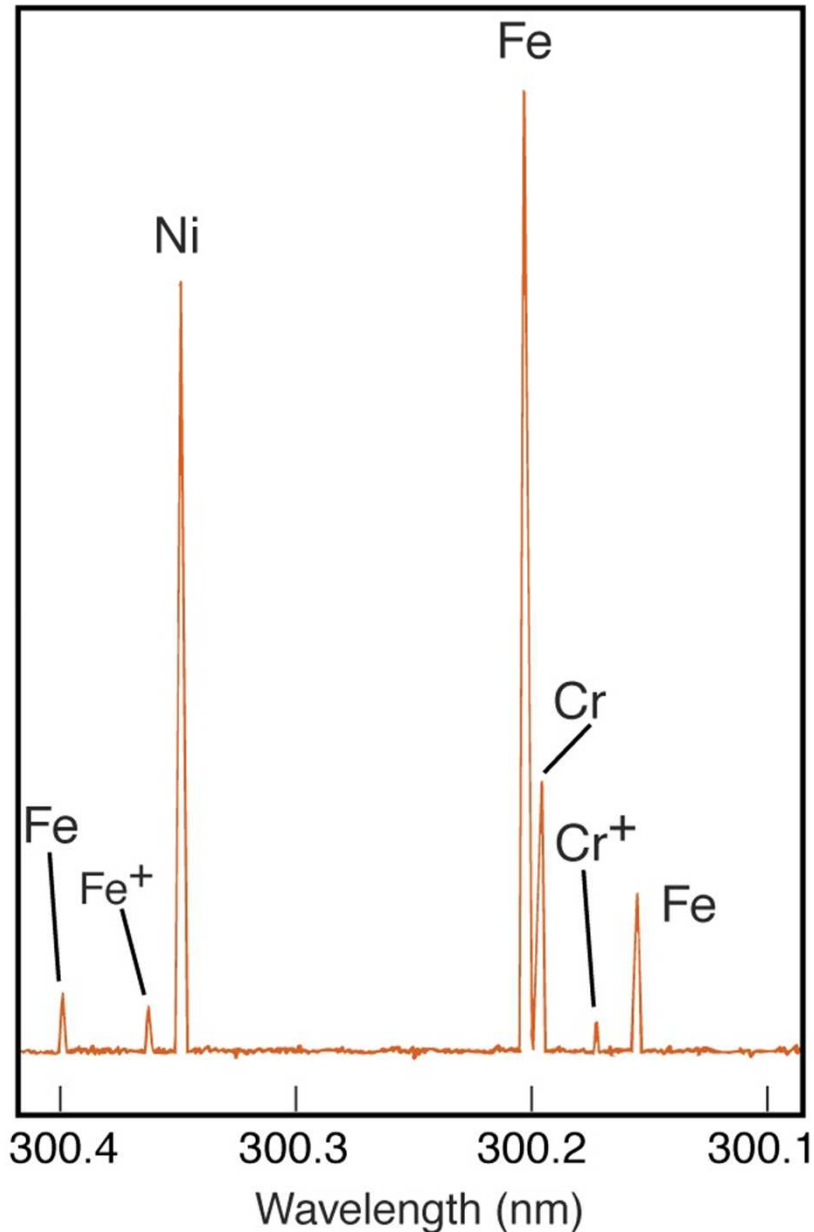


Atomizzatore a scintilla: (1) campione conduttivo che agisce come elettrodo (2) controlettrodo di tungsteno (3) porta campione fatto di materiale isolante, a destra (4) contatto elettrico (5) gap analitico



Lampada "glow discharge" a bagliore di scarica: (1) campione (2) cella di scarica (3) finestra in silice (4) ingresso gas (5) vuoto

# SPETTRI DI ATOMICI DI EMISSIONE

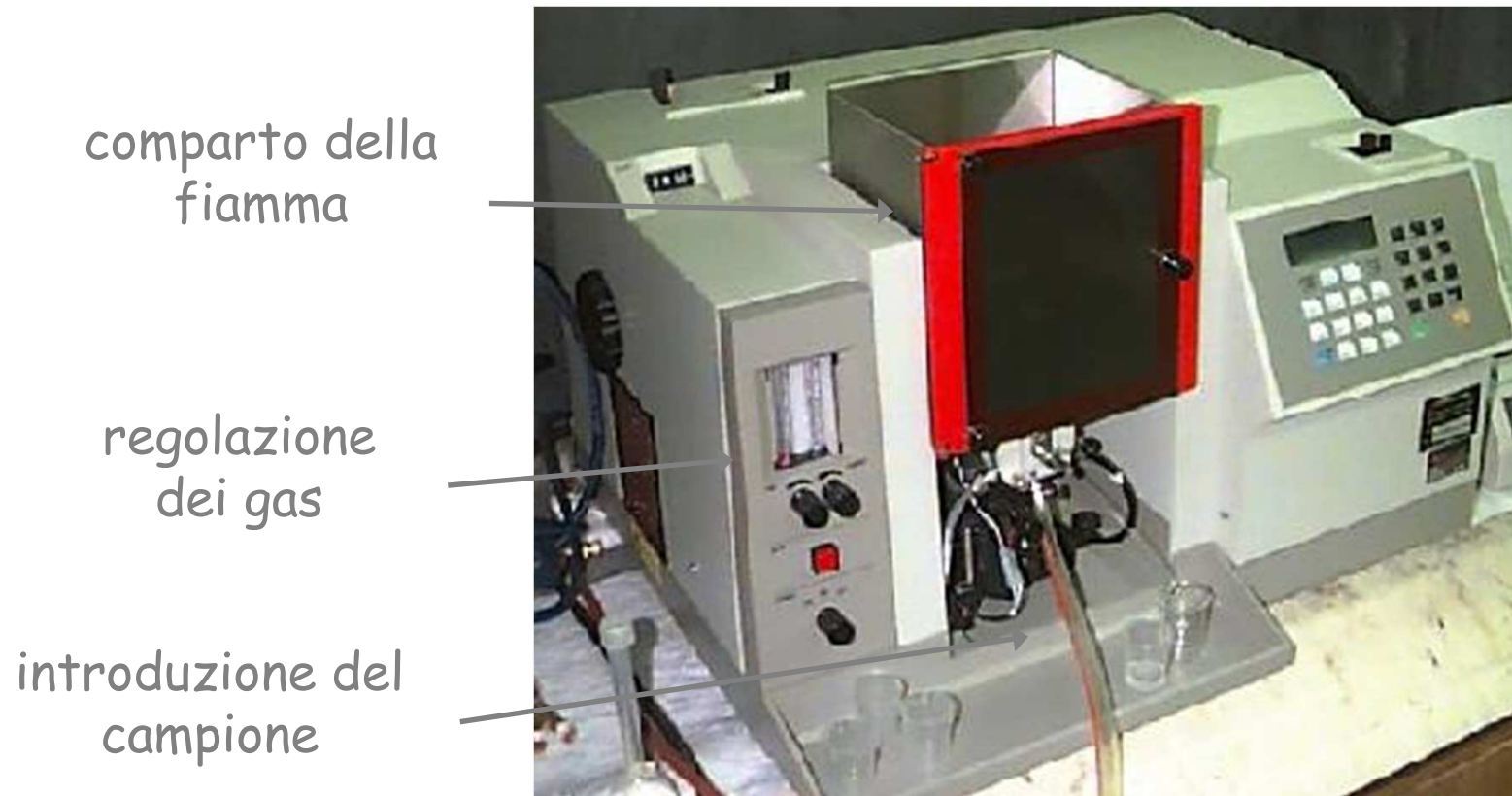


Le molecole emettono  
spettri a bande

Gli atomi emettono  
spettri a righe

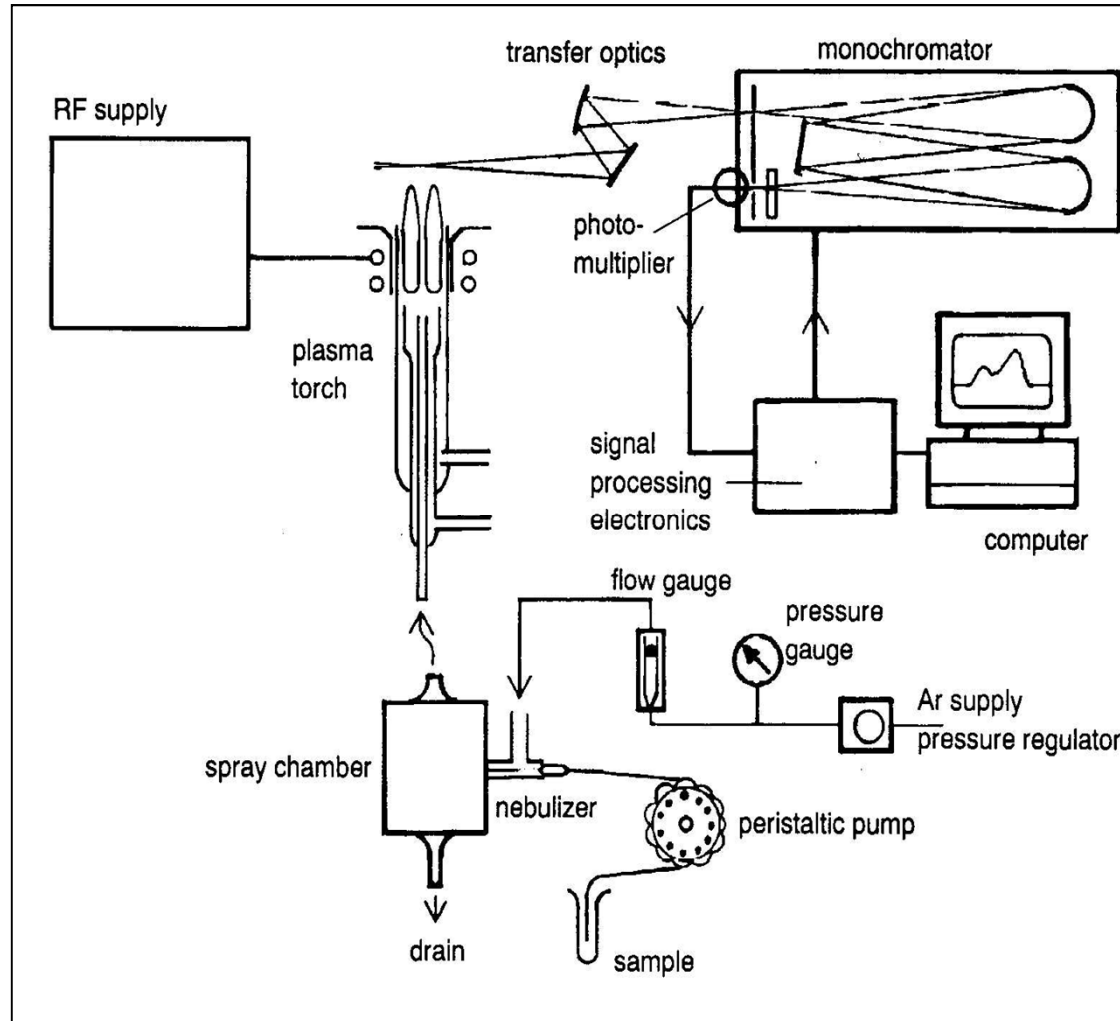
La lampada a catodo  
cavo emette uno spettro  
a righe

# Emissione atomica a fiamma

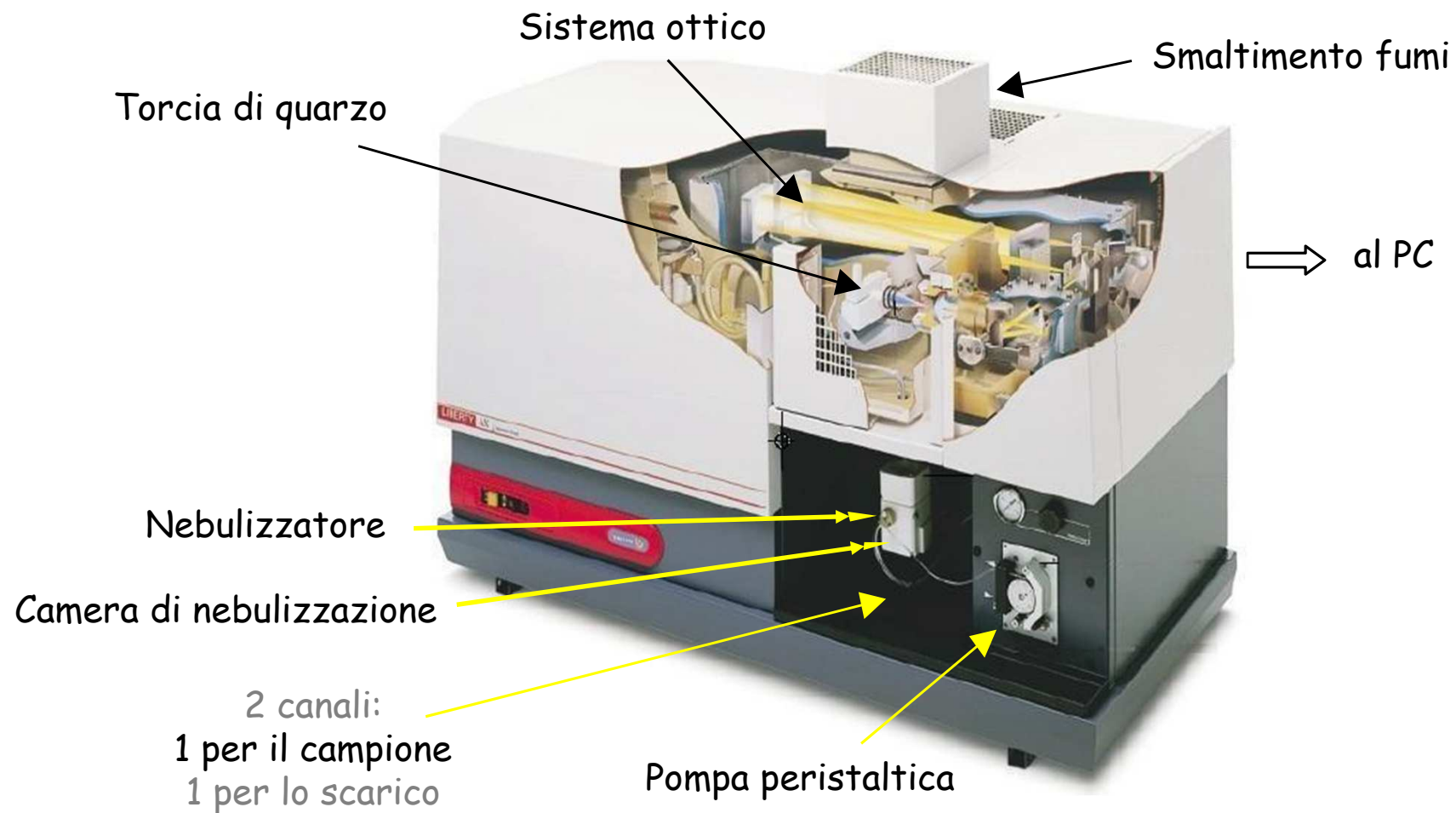


utilizzo lo stesso strumento senza sorgente ottica

# Emissione atomica con plasma (ICP-AES)



# Spettrofotometria ICP-AES

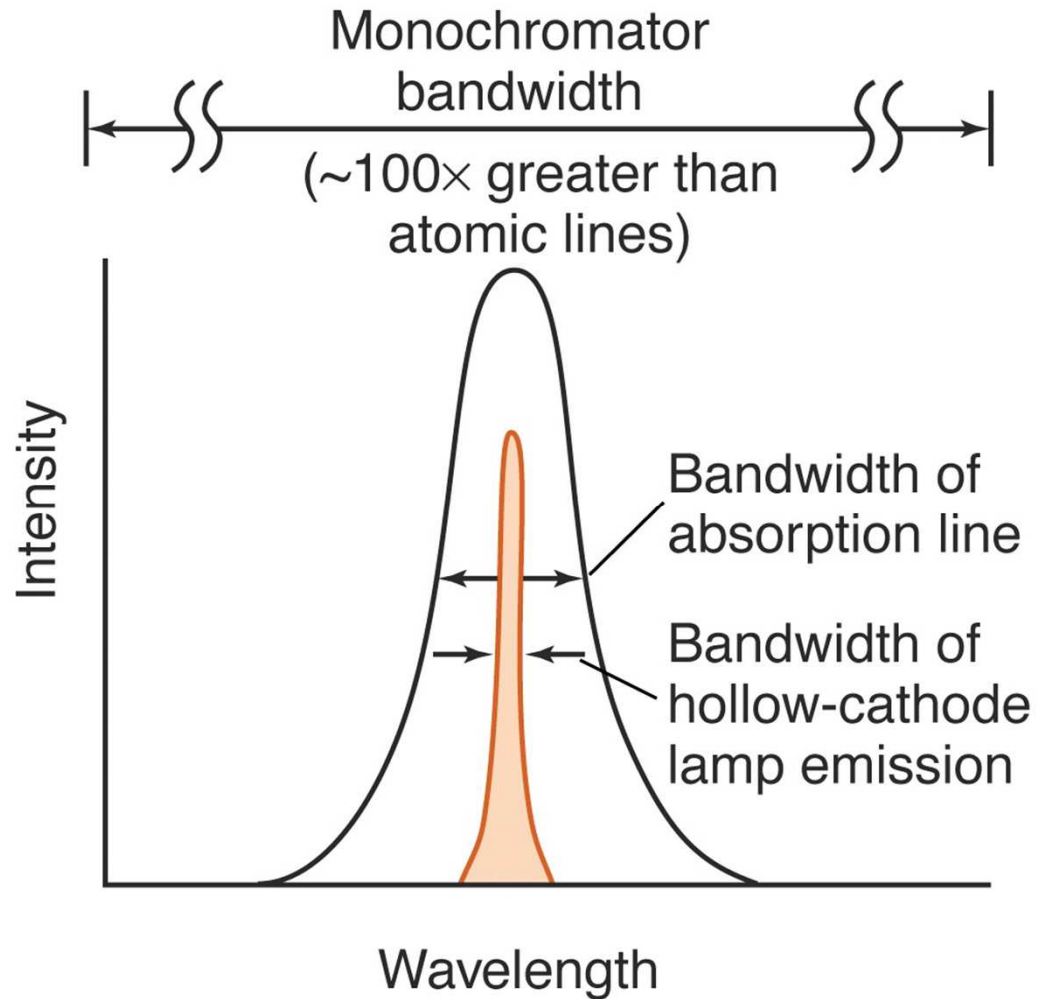


# Spettroscopia atomica: emissione

- il campione è trasformato in atomi con metodi vari di riscaldamento
- il vapore atomico emette luce emessa a righe in conseguenza dell'energia somministrata sotto forma di calore
- le righe emesse vengono separate e misurate
- l'entità dell'emissione fornisce la risposta analitica
  - qualitativa (quali elementi)
    - identificazione attraverso le  $\lambda$  emesse
  - quantitativa (qual è la concentrazione)
    - calibrazione con soluzioni a concentrazione nota
    - intensità proporzionale alla concentrazione ( $I = \propto C$ )



# LARGHEZZA DI BANDA



Confronto tra larghezze di riga di emissione atomica, di assorbimento, e di banda passante di un monocromatore

In spettroscopia atomica il monocromatore viene quindi posto dopo il campione (**ottica inversa**) anche per misure di assorbimento.

# Spettroscopia atomica: assorbimento

- il campione è trasformato in atomi con metodi vari di riscaldamento
- il vapore atomico subisce un'interazione con la luce emessa da una sorgente luminosa (righe)
- la riga viene assorbita solo dagli atomi corrispondenti mediante l'assorbimento di risonanza
- l'entità di questa interazione fornisce la risposta analitica
  - qualitativa (quali elementi)
    - identificazione attraverso le  $\lambda$  assorbite
  - quantitativa (qual è la concentrazione)
    - calibrazione con soluzioni a concentrazione nota
    - legge di Lambert-Beer ( $A = abC$ )

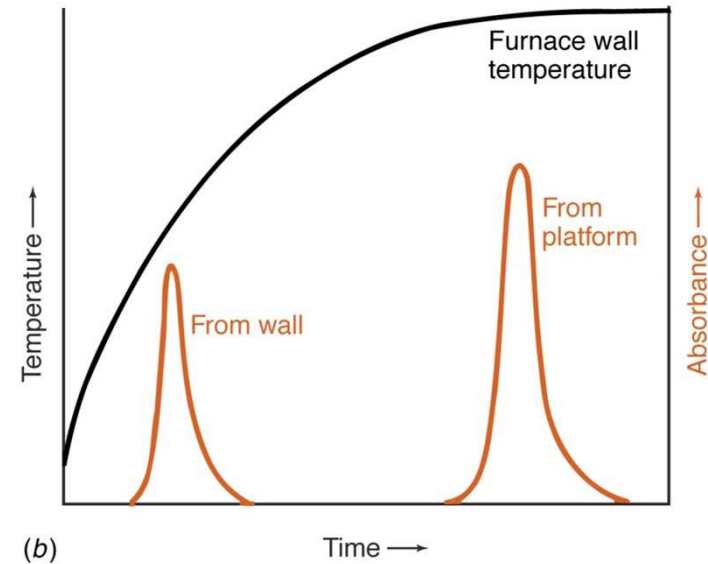
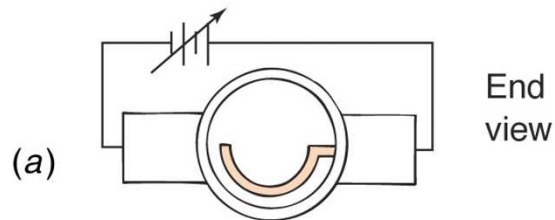
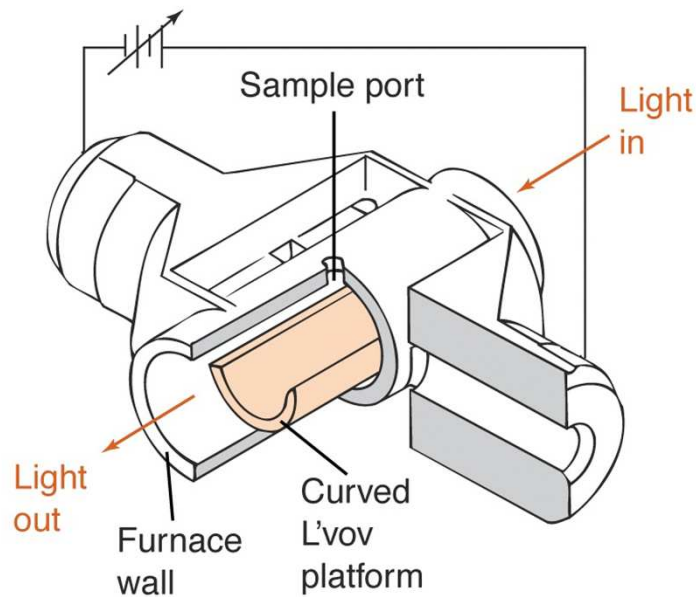
# ATOMIZZAZIONE DEL CAMPIONE

In spettroscopia atomica la “cella” del campione è in realtà il sistema di atomizzazione del campione

- **Atomizzatori a fiamma (AES e AAS)**
- **Atomizzatori a fornetto di grafite (AAS)**



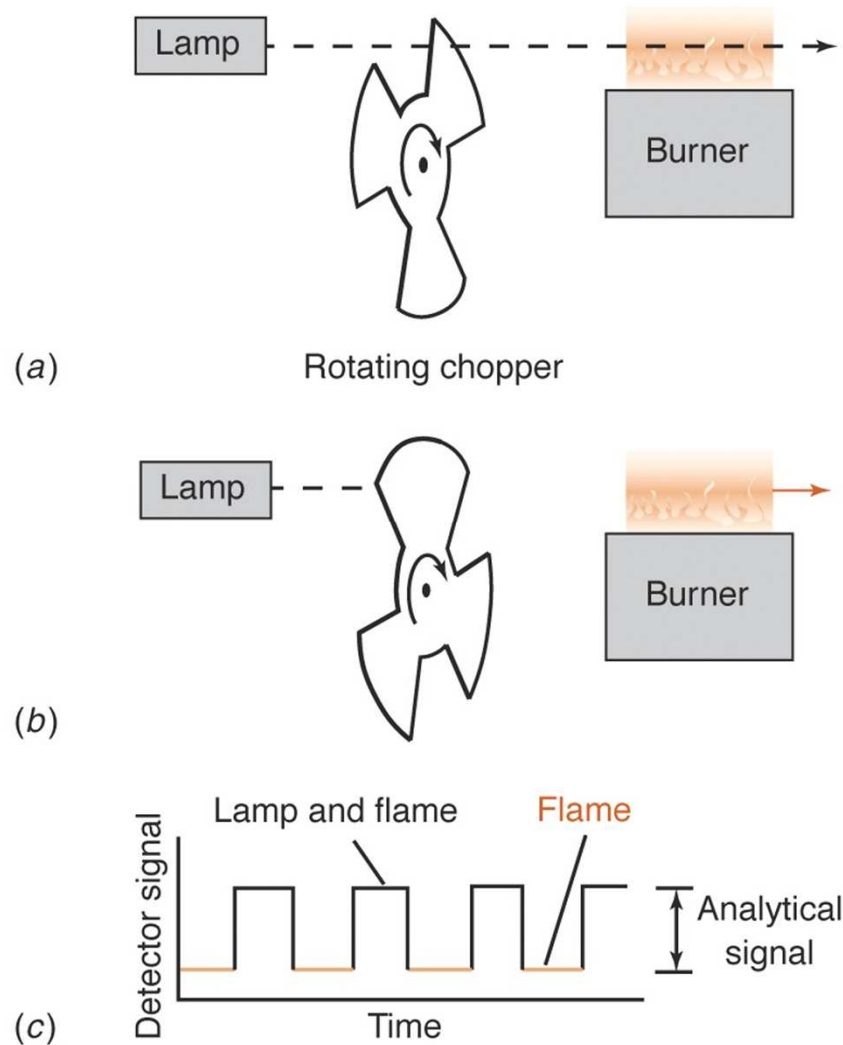
# ATOMIZZATORI A FORNETTO DI GRAFITE



- a) Fornetto di grafite a riscaldamento trasversale
- b) Profilo di riscaldamento del fornetto ed aumento del segnale impiegando la piattaforma

**L'atomizzazione in fornetto di grafite offre una sensibilità maggiore (maggiore tempo di residenza del campione) e volumi di campione inferiori (1 $\mu$ L)**

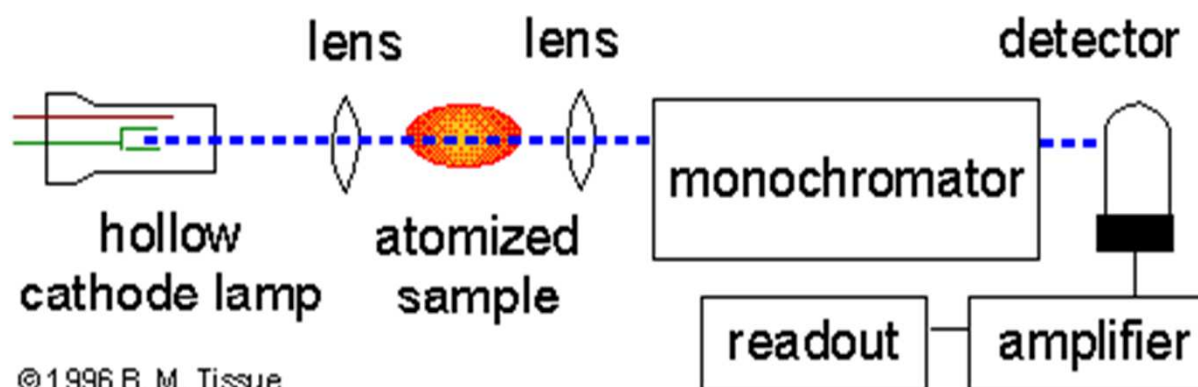
# CORREZIONE DELLA RADIAZIONE DELLA FIAMMA



Il **chopper** sottrae il segnale dovuto alla **emissione di fondo** della fiamma

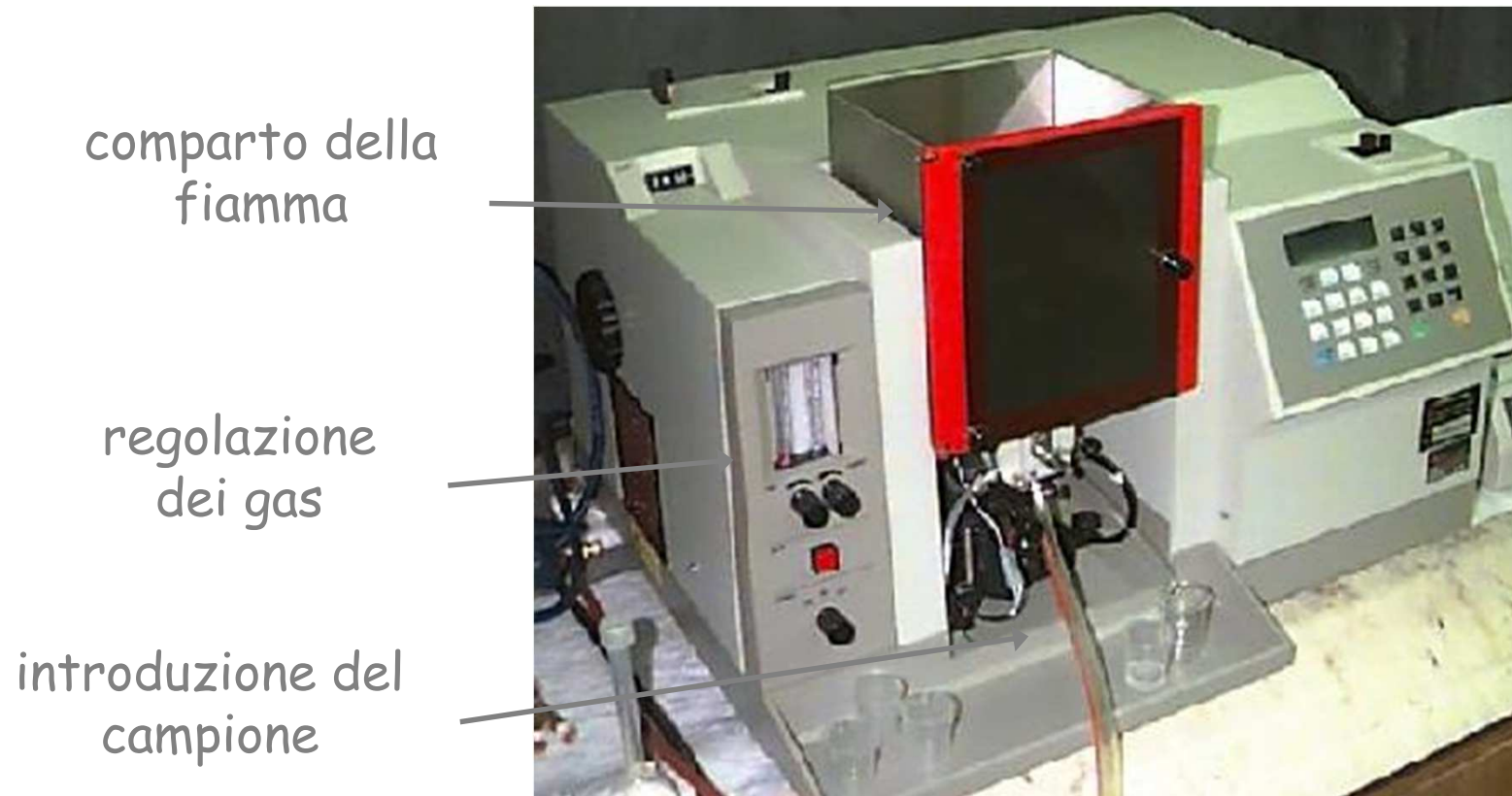
- (a) Sia l'emissione della **fiamma** che quella della **lampada** arrivano al rivelatore
- (b) Soltanto l'emissione della **fiamma** raggiunge il rivelatore
- (c) Segni ad onda quadra risultante dalla **modulazione**

# Spettrofotometria AAS



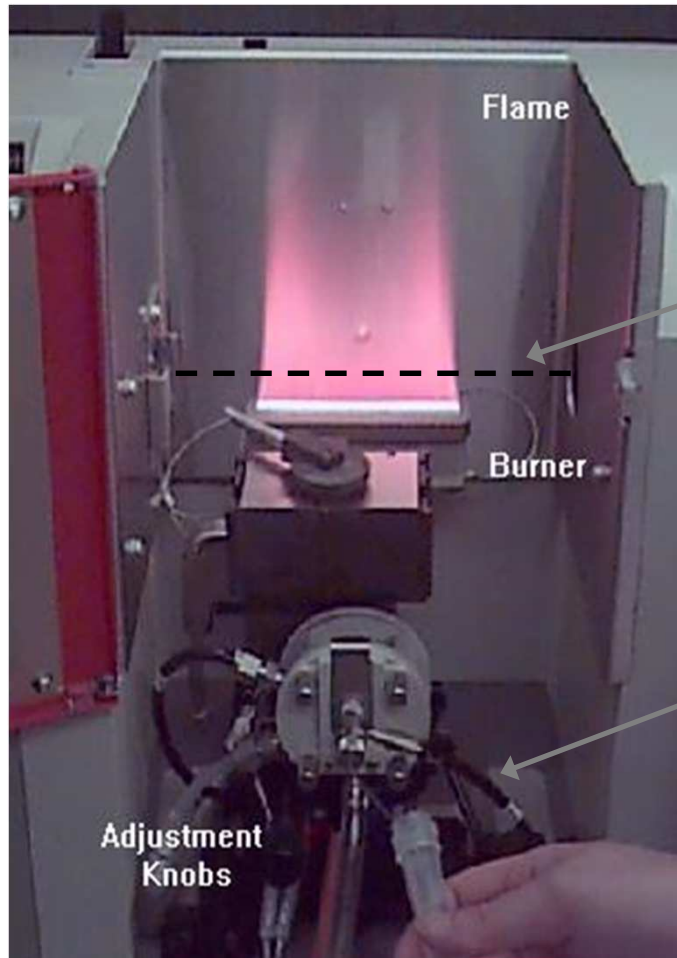
Metodo di atomizzazione	Temperatura di atomizzazione (°C)	Tecnica
Fiamma	1700-3150	FAAS
Elettrotermico	1200-3000	ET-AAS (GF-AAS)

# Assorbimento atomico a fiamma (FAAS)



combustibile (acetilene) + comburente (aria)  $\Rightarrow$  fiamma

# Assorbimento atomico a fiamma (FAAS)

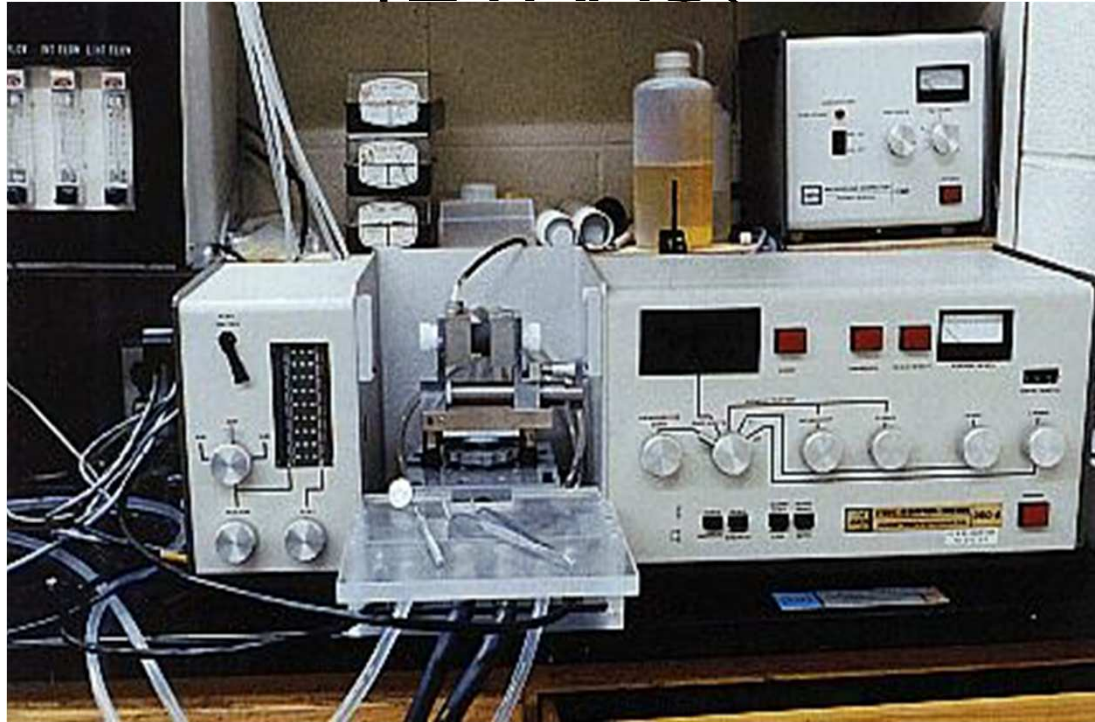


cammino ottico

- aspirazione in continuo
- segnale dipendente dalla concentrazione e non dalla massa

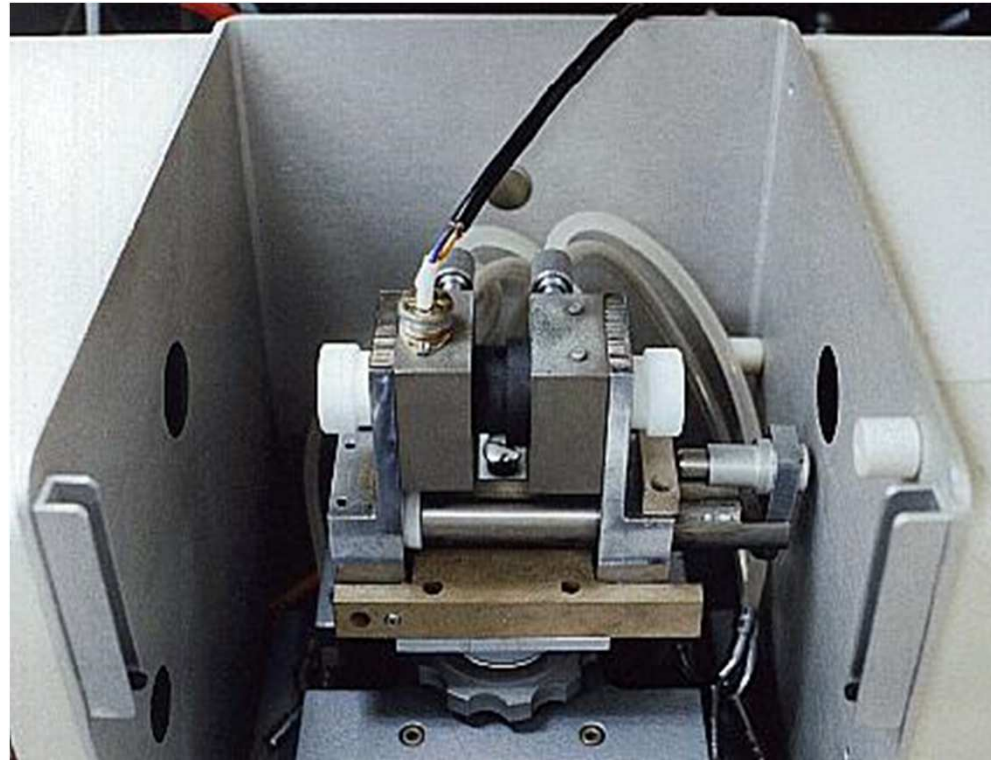


# Atomizzazione elettrotermica (ETAAS)



Elettrotermica (ET): atomizzazione mediante una corrente elettrica ad alta potenza che crea un riscaldamento per effetto Joule

# Atomizzazione elettrotermica (ETAAS)



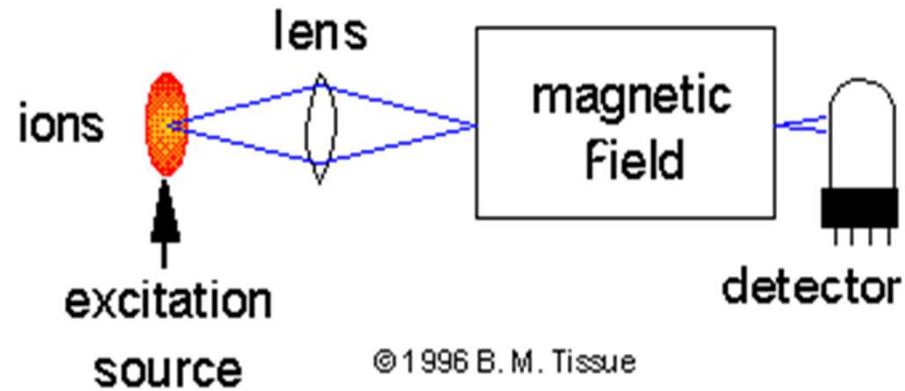
il campione (poche decine di  $\mu\text{l}$ ) viene depositato all'interno di un cilindro di grafite detto *fornetto*, sottoposto poi a cicli di riscaldamento

# Fornetti di grafite

- Il fornello di grafite ha dimensioni di pochi cm
- La tecnica è nota anche come GF-AAS

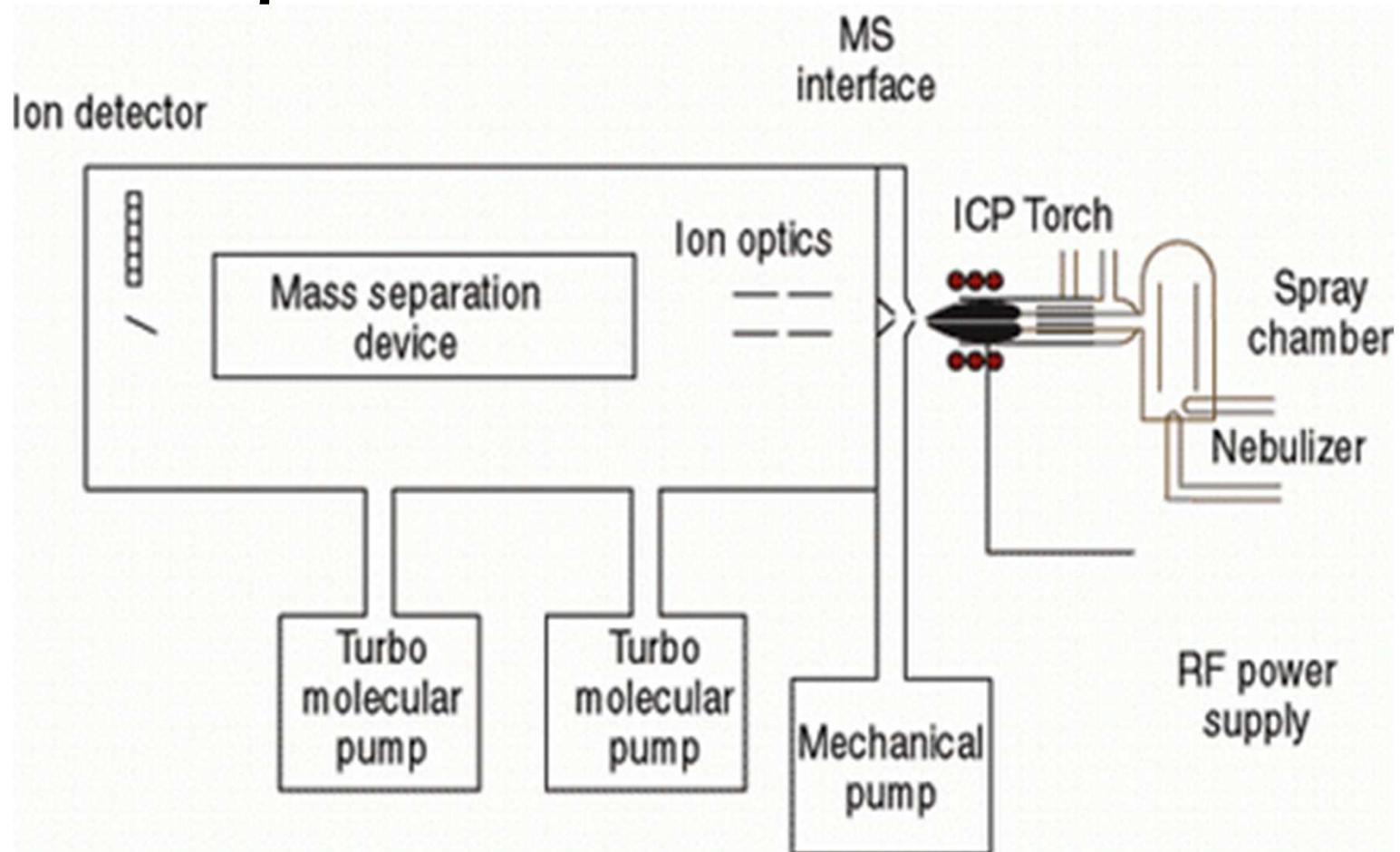


# Spettrometria di massa con plasma (ICP-MS)



Metodo di atomizzazione	Temperatura di atomizzazione (°C)	Tecnica
Plasma IC	6000-8000	ICP-MS

# Spettrometria ICP-MS

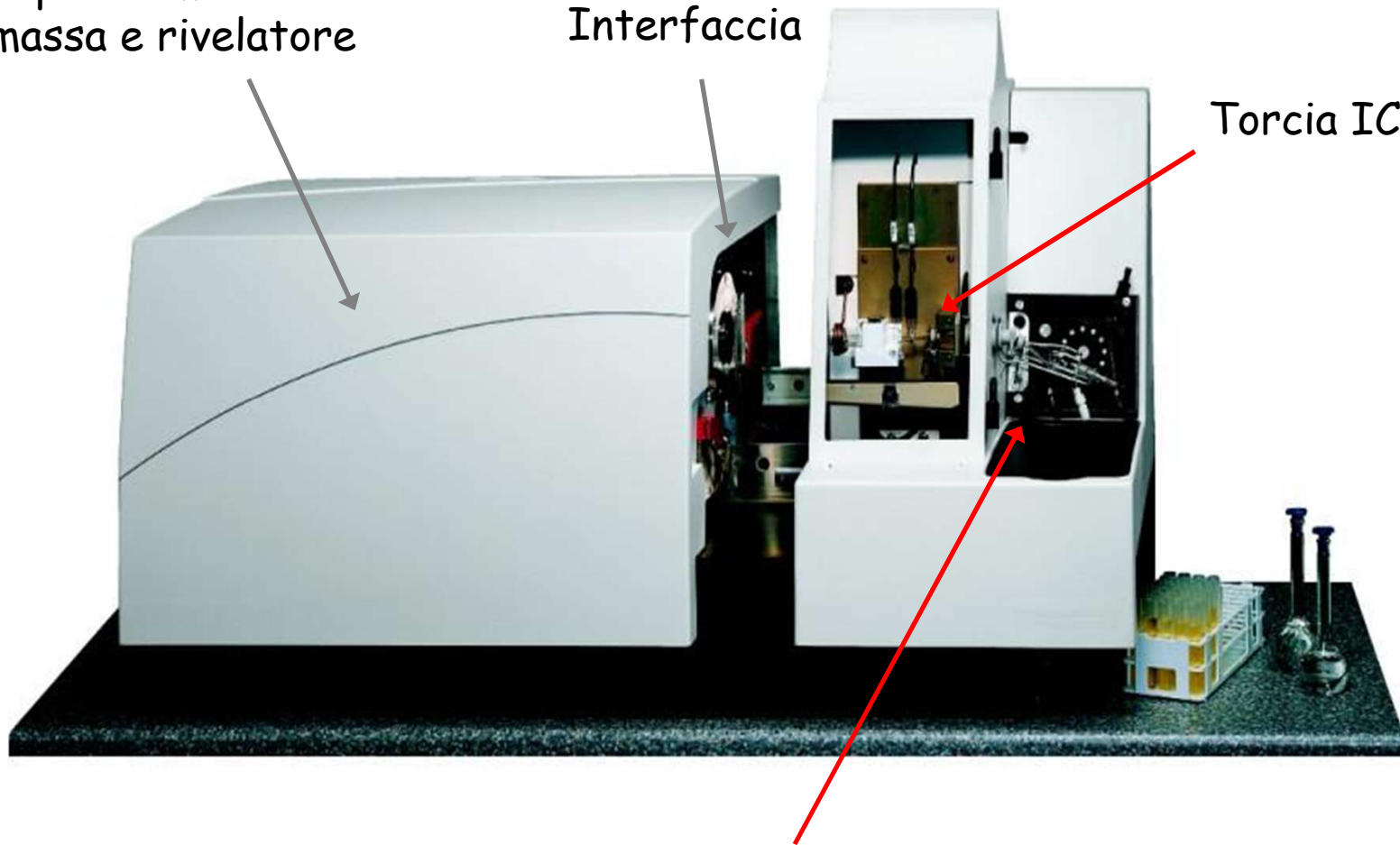


# Spettrometria ICP-MS

Spettrometro di  
massa e rivelatore

Interfaccia

Torcia ICP



Introduzione del campione

# Caratteristiche tecniche

- tecniche distruttive (1500-8000 ° C)
- si determinano elementi
- si analizzano liquidi, solidi se disciolti
- analisi totale del campione
- risultati espressi in concentrazione
- ottima sensibilità
  - mg/l per FAAS e FF
  - µg/l per GFAAS e ICP-AES
  - ng/l per ICP-MS

# Confronto tra tecniche

	ICP-MS	ICP-AES	Flame AAS	GFAAS
<b>Detection limits</b>	Excellent for most elements	Very good for most elements	Very good for some elements	Excellent for some elements
<b>Sample throughput</b>	all elements 2-6 min/sample	5-30 elements /min/sample	15 seconds/ element/sample	4 mins/element /sample
<b>Linear dynamic range</b>	10 <sup>5</sup> (10 <sup>6</sup> with range ext'n)	10 <sup>5</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>
<b>Precision</b>				
Short term	1-3%	0.3-2%	0.1-1%	1-5%
Long term (4hrs)	<5%*	<5%*		
	* precision improves with use of internal standards			
<b>Interferences</b>				
Spectral	few	common	almost none	few
Chemical (matrix)	moderate	almost none	many	many
Ionization	minimal	minimal	some	minimal
Mass effects	high on low	NA	NA	NA
Isotopes	yes	no	no	no
<b>Dissolved solids</b> (maximum tolerable concentration)	0.1-0.4%	2-25%	0.5-3%	>20%
<b>No. of elements</b>	>75	>73	>68	>50
<b>Sample useage</b>	low	high	very high	very low
<b>Semi-quantitative analysis</b>	yes	yes	no	no
<b>Isotope analysis</b>	yes	no	no	no
<b>Routine operation</b>	easy	easy	easy	easy
<b>Method development</b>	skill required	skill required	easy	skill required
<b>Unattended operation</b>	yes	yes	no	yes
<b>Combustible gases</b>	no	no	yes	no
<b>Operating cost</b>	high	high	low	medium
<b>Capital cost</b>	very high	high	low	medium/high



# I limiti di rivelabilità

Table 3. Detection limit comparison ( $\mu\text{g/L}$ )

Element	ICP-MS	ICP-AES	Flame AAS	GFAAS
As	<0.050	<20	<500	<1
Al	<0.010	<3	<50	<0.5
Ba	<0.005	<0.2	<50	<1.5
Be	<0.050	<0.5	<5	<0.05
Bi	<0.005	<20	<100	<1
Cd	<0.010	<3	<5	<0.03
Ce	<0.005	<15	<200000	ND
Co	<0.005	<10	<10	<0.5
Cr	<0.005	<10	<10	<0.15
Cu	<0.010	<5	<5	<0.5
Gd	<0.005	<5	<4000	ND
Ho	<0.005	<1	<80	ND
In	<0.010	<30	<80	<0.5
La	<0.005	<0.05	<4000	ND
Li	<0.020	<1	<5	<0.5
Mn	<0.005	<0.5	<5	<0.06
Ni	<0.005	<10	<20	<0.5
Pb	<0.005	<20	<20	<0.5
Se	<0.10	<50	<1000	<1.0
Tl	<0.010	<30	<40	<1.5
U	<0.010	<30	<100000	ND
Y	<0.005	<0.5	<500	ND
Zn	<0.02	<1.0	<2	<0.01

ICP-MS, ICP-AES, Flame AAS: Detection limits (defined on the basis of 3 standard deviations of the blank)

GFAAS: Sensitivity (0.0044 absorbance) measured with 20  $\mu\text{L}$  of sample

ND: Not determined