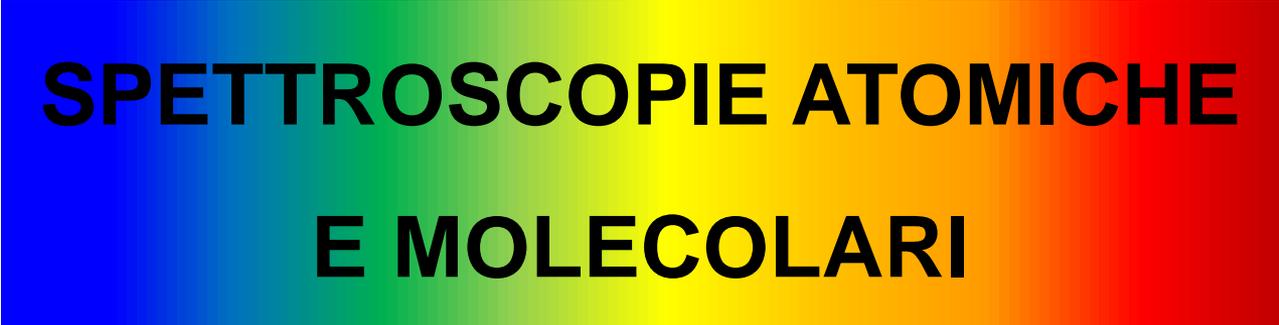


CHIMICA ANALITICA II

CON LABORATORIO

(AA 2018-19)

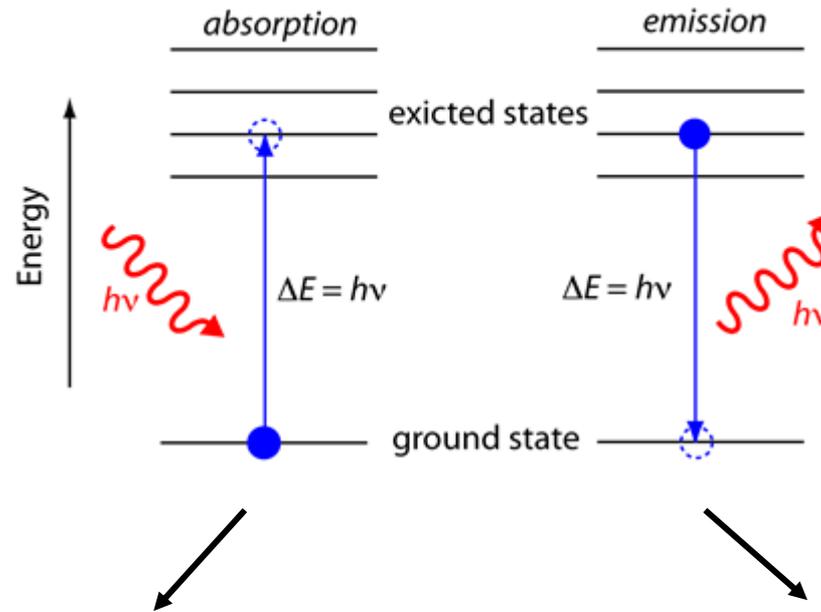
8 C.F.U. - Laurea triennale in Chimica



**SPETTROSCOPIE ATOMICHE
E MOLECOLARI**

Le Spettroscopie Atomiche

Le Spettroscopie Atomiche possono essere di Assorbimento o di Emissione a seconda del processo che avviene, cioè l'assorbimento di un fotone o l'emissione di un fotone

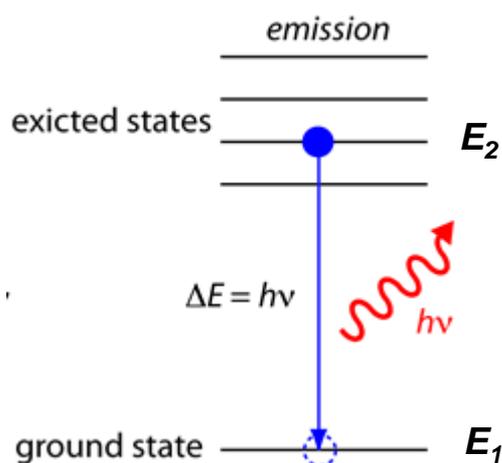


Nella **Spettroscopia Atomica di Assorbimento** un fotone viene assorbito dall'atomo che quindi passa da uno stato a più bassa energia ad uno a più alta energia.

Nella **Spettroscopia Atomica di Emissione** un atomo emette un fotone dopo essere stato portato ad uno stato eccitato fornendogli energia termica

La Spettroscopia Atomica di Emissione

Nella **Spettroscopia Atomica di Emissione** un atomo emette un fotone dopo essere stato portato ad uno stato eccitato fornendogli energia termica



Un atomo in uno stato eccitato possiede una energia E_2 più alta della sua energia allo stato fondamentale E_1 . Quando l'atomo ritorna allo stato fondamentale rilascia la differenza di energia:

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

con un processo detto **rilassamento**.

Nel processo di emissione atomica

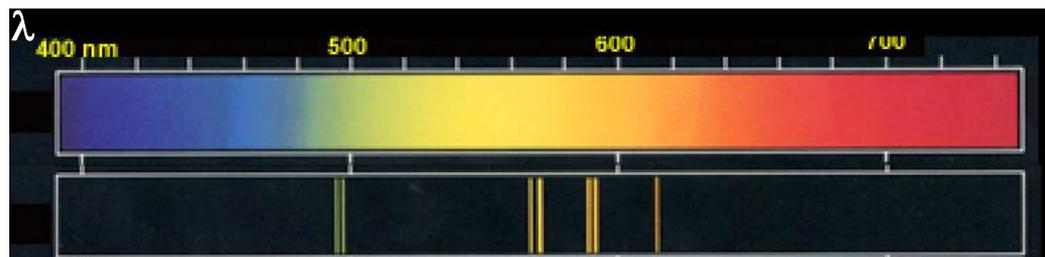
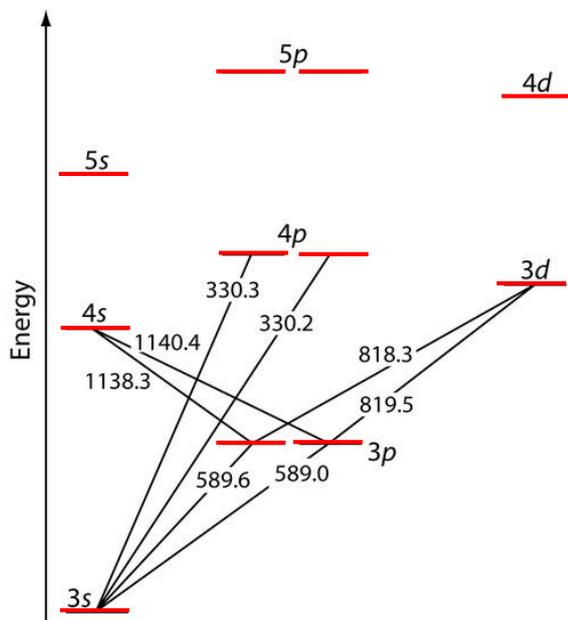
il rilassamento comporta l'emissione di un fotone la cui energia è pari a

$\Delta E = h \cdot \nu$, cioè avviene il processo:



Lo spettro di emissione di una specie atomica

Lo spettro di emissione interessa gli elettroni di valenza di un atomo. A causa della struttura ad orbitali l'energia che accompagna il rilassamento di un elettrone in un atomo è quantizzata, cioè per ogni salto quantico (da uno stato a più alta energia ad uno a più bassa) viene emesso un fotone ad una determinata lunghezza d'onda. Ciò comporta che gli atomi abbiano degli spettri di emissione a bande molto strette, i così detti **spettri a righe**.



Spettro di emissione a righe del sodio

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \longrightarrow \Delta E = h \frac{c}{\lambda}$$

Guscio di valenza dell'atomo di sodio

L'analisi quantitativa in spettroscopia atomica di emissione

La quantificazione è possibile poiché l'intensità dell'emissione (I_λ) per ogni riga dello spettro (quindi per ogni λ) è proporzionale al numero di atomi n^* presenti allo stato eccitato A^* .

$$I_\lambda \sim \Delta E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot n_\lambda^*$$

dove ΔE_λ è la differenza di energia tra il livello energetico superiore e quello inferiore della transizione a lunghezza d'onda λ e A_λ è la probabilità della transizione (cioè il numero di possibili transizioni tra i due livelli per unità di tempo – è stata definita da Einstein).

L'intensità dell'emissione può essere misurata sperimentalmente, quindi è necessario trovare la relazione matematica che correla n^* con N numero totale di atomi del campione, come segue. La relazione tra la popolazione di due livelli energetici E_1 (inferiore) ed E_2 (superiore) viene descritta dall'equazione di Boltzmann:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2 \cdot e^{-E_2/kT}}{g_1 \cdot e^{-E_1/kT}}$$

(equazione relativa ad una riga dello spettro a lunghezza d'onda λ , che corrisponde ad un'emissione di energia $\Delta E_\lambda = E_2 - E_1$)

dove n_2 è la popolazione dello stato ad energia superiore (eccitato) e n_1 quella dello stato ad energia inferiore; k è la costante di Boltzmann ($0,695 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T è la temperatura della sorgente di radiazione termica; g_1 e g_2 sono fattori statistici che dipendono dal numero di livelli energetici equivalenti dello stato energetico più alto e più basso, rispettivamente.

Dato che la popolazione del livello energetico più alto (n_2) è proporzionale a $e^{-E_2/kT}$, a parità di temperatura T , più alto è il valore di E_2 meno sarà popolato il livello rispetto a E_1 . Per aumentare n_2 bisogna aumentare T in modo da ridurre il fattore $e^{-E_2/kT}$. Quindi è necessario utilizzare sorgenti di radiazione termica ad alta temperatura.

segue →

Per correlare n^* (indicato in precedenza come n_2 nelle formule) con la popolazione totale di tutti i livelli $N = (n_0 + n_1 + \dots + n_i)$ utilizzando l'equazione di Boltzmann, è prima necessario definire la somma di tutti i termini $g_i \cdot e^{-E_i/kT}$ per tutti i possibili livelli definendo la funzione di partizione Z come segue:

$$Z = g_0 + g_1 \cdot e^{-E_1/kT} + \dots + g_i \cdot e^{-E_i/kT}$$

Quindi l'equazione di Boltzmann diventa:

$$\frac{n^*}{N} = \frac{g^* \cdot e^{-E^*/kT}}{Z}$$

quindi la funzione di partizione Z è funzione di T . Tuttavia a temperature molto alte (2000 – 7000 K, o più) la variazione di T porta a variazioni trascurabili di Z . Pertanto a valori molto alti e pressoché costanti di T anche Z è costante. Per cui ne deriva che l'intensità di emissione ad una determinata λ è esprimibile come:

$$I_\lambda = k \left(\frac{h \cdot c}{\lambda} \right) \cdot A_\lambda \cdot \left(N \cdot \frac{g^* \cdot e^{-E^*/kT}}{Z} \right) \quad (I_\lambda \sim \Delta E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot n_\lambda^*)$$

dove k è una costante che tiene conto del fatto che l'emissione è isotropica in tutte le direzioni.

Infine, dato che ad una determinata lunghezza d'onda (riga di emissione) g^*, A_λ e E^* sono costanti e che T e Z sono considerabili costanti nelle condizioni sperimentali per quanto affermato in precedenza, l'equazione soprastante si può ridurre a:

segue →

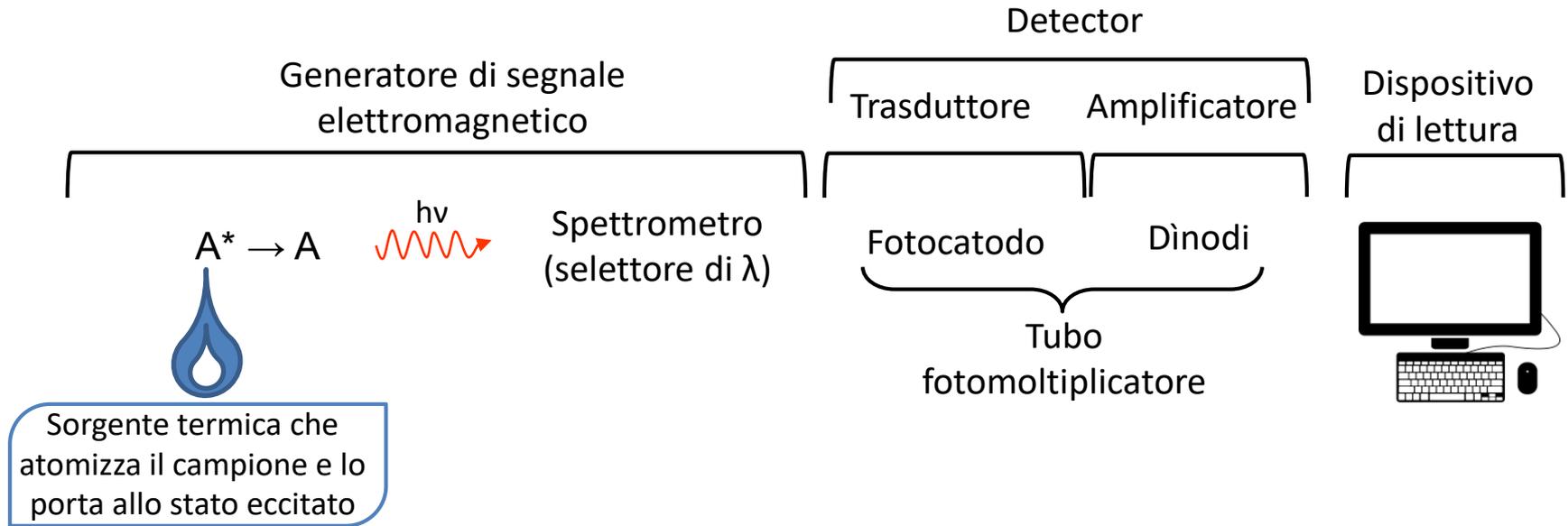
$$I_{\lambda} = \text{cost} \cdot N$$

$$\left(\text{con } \text{cost} = k \left(\frac{h \cdot c}{\lambda} \right) \cdot A_{\lambda} \cdot \left(\frac{g^* \cdot e^{-E^*/kT}}{Z} \right) \right)$$

N è il numero di atomi presenti nel campione, quindi correlabile con la concentrazione dell'analita nel campione stesso.

Questa tecnica è di fatto **una tecnica analitica relativa**, quindi è necessario costruire una curva di taratura con soluzioni standard dell'analita, poiché sarebbe molto difficile determinare il valore esatto della costante (*cost*) dell'equazione che coinvolge molti parametri sia fisici che strumentali.

Spettroscopia atomica di emissione: la strumentazione



Le **sorgenti** termiche verranno discusse in dettaglio nelle prossime slides.

Il funzionamento dello **Spettrometro** verrà discusso nella trattazione della Spettroscopia di assorbimento atomico.

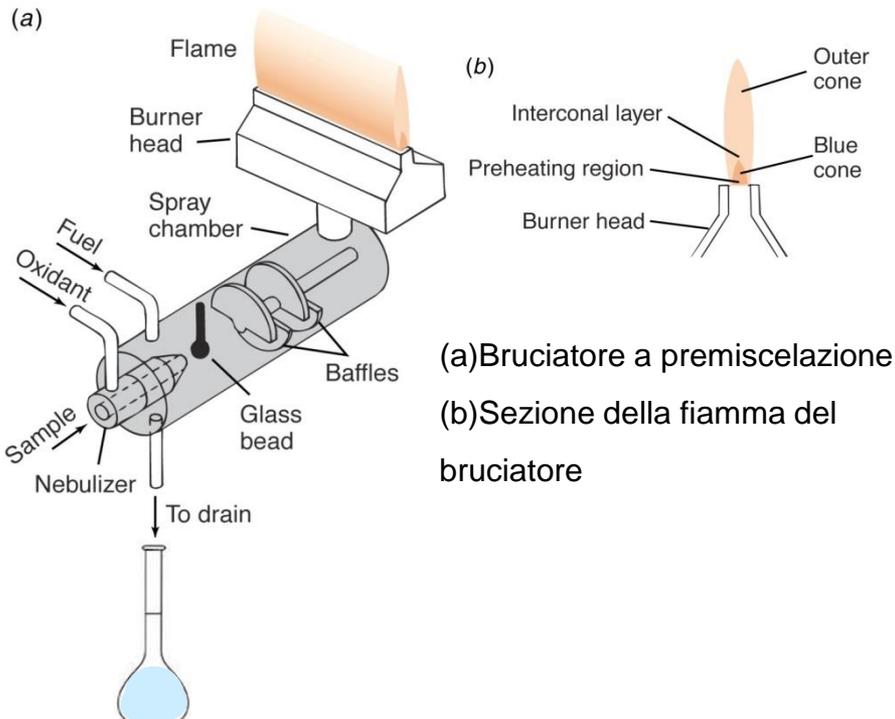
Il funzionamento dello **Tubo fotomoltiplicatore** verrà discusso nelle prossime slides. Altri tipi di detector verranno discussi nella trattazione della Spettroscopia di assorbimento atomico

Le sorgenti termiche di atomizzazione ed eccitazione

Le **sorgenti** termiche di atomizzazione ed eccitazione sono classificate in due categorie:

- Le sorgenti per analizzare analiti in soluzione (fiamma e plasma)
- Le sorgenti per analisi diretta di analiti in solidi (arc e spark)

Sorgenti a fiamma



Una fiamma è una reazione chimica esotermica controllata ottenuta dalla miscelazione di uno o più gas combustibili (acetilene, propano, idrogeno) e un gas ossidante (ossigeno – anche in aria, protossido di azoto). Il tipo di miscela determina la temperatura della fiamma.

Maximum flame temperatures

Fuel	Oxidant	Temperature (K)
Acetylene, $\text{HC}\equiv\text{CH}$	Air	2 400–2 700
Acetylene	Nitrous oxide, N_2O	2 900–3 100
Acetylene	Oxygen	3 300–3 400
Hydrogen	Air	2 300–2 400
Hydrogen	Oxygen	2 800–3 000
Cyanogen, $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$	Oxygen	4 800

Sorgenti al plasma induttivamente accoppiato (ICP)

Il **plasma** è un gas ionizzato "macroscopicamente" neutro, cioè possiede lo stesso numero di particelle positive (ioni) e particelle negative (elettroni). Per il plasma alcune proprietà generali dei gas come la pressione ed il volume possono ancora essere applicate, altre come la viscosità e la conduttività termica differiscono significativamente da quelle dei gas ideali a causa della presenza di particelle cariche.

Il plasma di solito si ottiene dalla ionizzazione di gas rari (usualmente Ar).

Per ionizzare il gas e mantenere il plasma a T costante è necessaria una **fonte esterna di energia** nella forma di un campo elettrico che trasferisce energia al plasma, il quale poi utilizza parte di questa energia per atomizzare e portare allo stato eccitato gli analiti del campione.

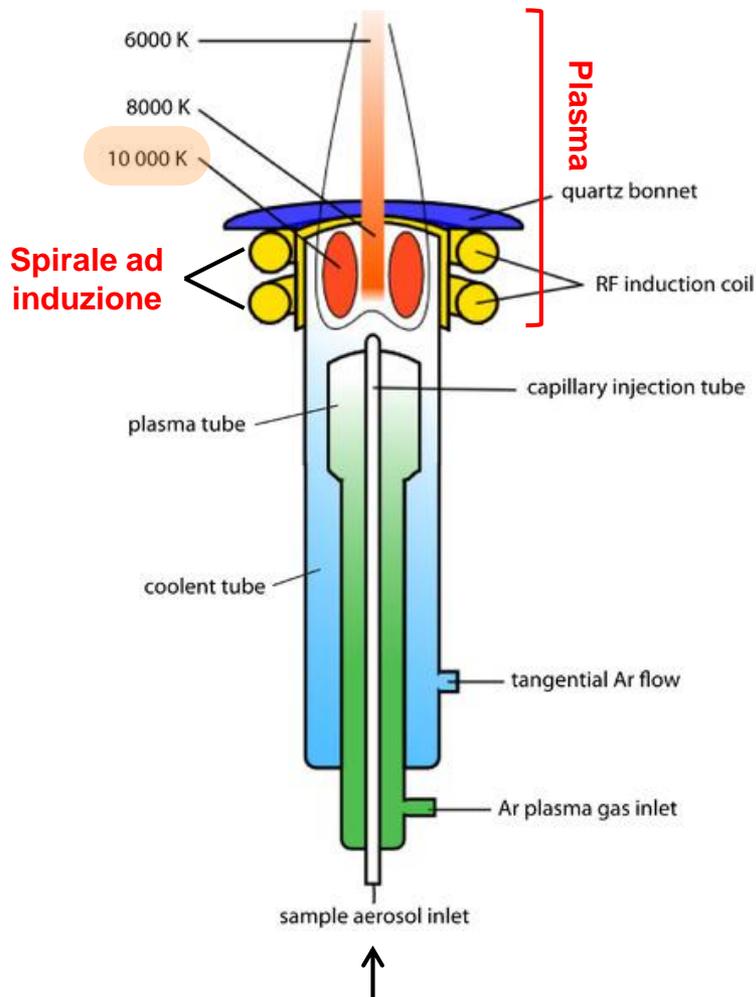
Nel plasma induttivamente accoppiato (ICP) viene applicato un campo elettrico ad alta frequenza (**radiofrequenza**) attraverso l'utilizzo di una **spirale ad induzione**.

Il campo elettrico applicato deve essere in grado di compensare perturbazioni indotte nel plasma dall'introduzione del campione, così da mantenere stabili le proprietà del plasma stesso per avere elevate prestazioni analitiche di misura.

Il plasma consente di generare temperature (10000 K)

molto più alte di una fiamma (max 4800 K)

Il plasma viene generato in una **torcia**.



Il campione introdotto deve essere sotto forma di aerosol. L'aerosol si ottiene tramite un nebulizzatore alimentato da una pompa peristaltica

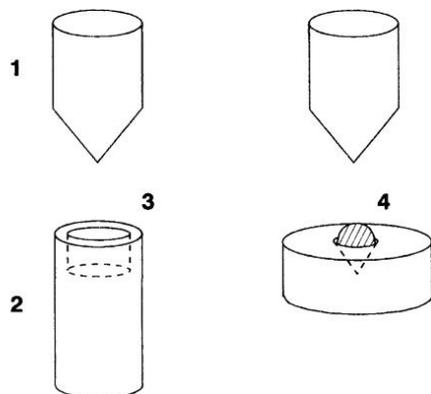


Il campo a radiofrequenza alternata nella spirale di induzione genera un campo magnetico al suo interno e conseguentemente nella corrente di gas (Ar) che passa all'interno della torcia. Il campo magnetico induce gli ioni Ar e gli elettroni a muoversi secondo una corrente circolare. **Le collisioni tra ioni Ar⁺ e gas ancora non ionizzato dà origine ad una emissione termica che porta il plasma a temperature di circa 10 000 K, nella base al centro del plasma.** Per dare inizio alla scarica di generazione del plasma (cioè per generare i primi ioni Ar⁺ che verranno indotti a muoversi dal campo magnetico), al gas viene applicata una scintilla (tramite una "spirale di Tesla").

L'utilizzo di Ar consente di:

- conoscere le interferenze di background dovute alla sorgente di atomizzazione (lo spettro di emissione di Ar è noto e semplice, rispetto a quello di una fiamma);
- eccitare e ionizzare la maggior parte degli elementi della tavola periodica, grazie alle proprietà intrinseche di Ar;
- evitare la formazione di composti stabili che interferiscano con la misura, poiché Ar è inerte.

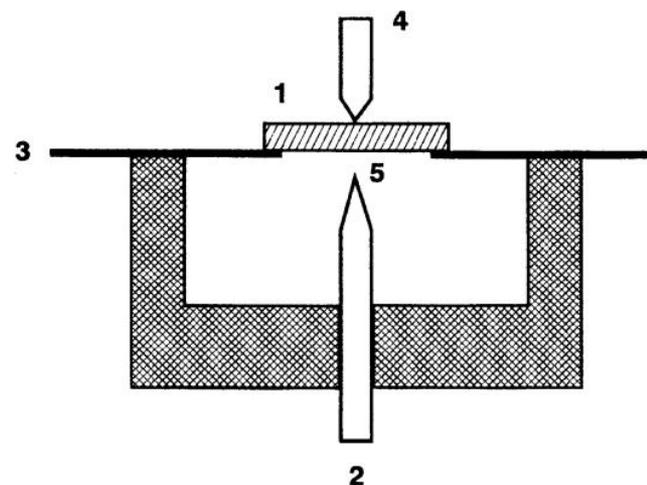
Sorgenti arc e spark (per campioni solidi)



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig-24-02-04

Atomizzatore ad Arco (arc) :

standard – a sinistra → (1)
controelettrodo di grafite (2) elettrodo
(3) “coppa” porta campione;
campione globulare – a destra → (4)

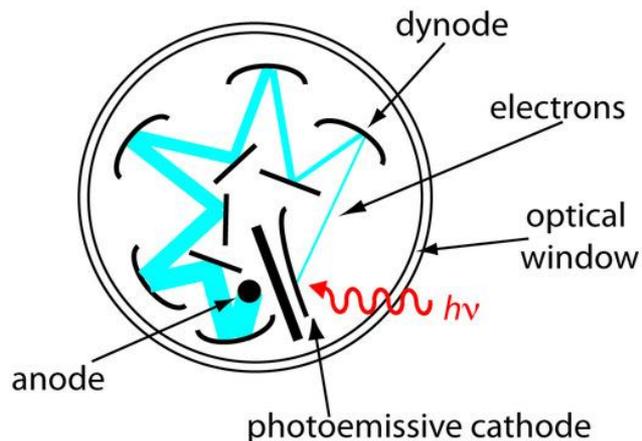


© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig-24-02-05

Atomizzatore a scintilla (spark):

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

Detector: il tubo fotomoltiplicatore



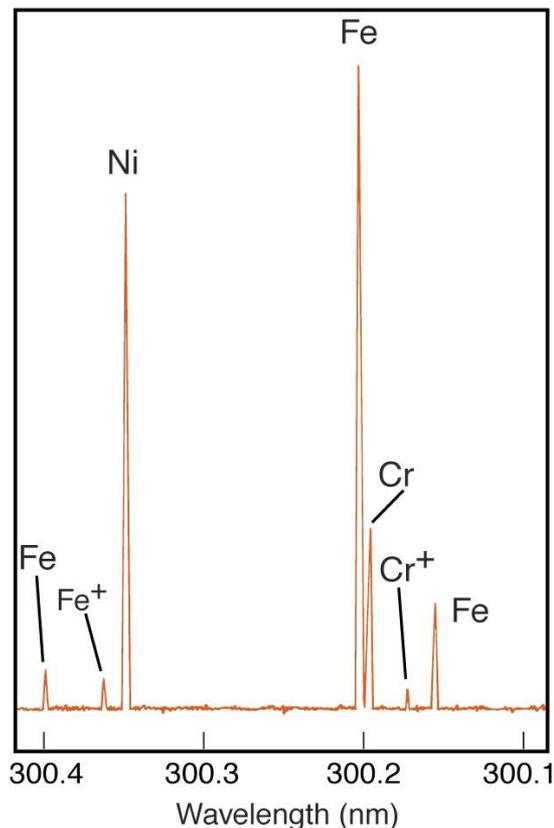
Il tubo fotomoltiplicatore consta di due parti principali:

- Trasduttore: il fotocatodo che converte i fotoni incidenti in elettroni, cioè in energia elettrica;
- Amplificatore: il sistema di dinodi che serve per amplificare il numero di elettroni, cioè il segnale elettrico.

Altri tipi di detector verranno discussi nella trattazione della Spettroscopia di assorbimento atomico

Analisi chimica qualitativa e quantitativa

Spettro atomico di emissione
multielemento:



La spettroscopia di emissione atomica è ideale per effettuare **analisi multielemento** perché tutti gli analiti nel campione vengono eccitati contemporaneamente.

Se il selettore di lunghezza d'onda (Spettrometro) lavora in modalità "a scansione", si può rilevare l'intensità di emissione per ogni lunghezza d'onda in un certo intervallo predeterminato, ottenendo uno spettro come quello indicato in figura.

Poiché gli spettri atomici di emissione degli elementi sono noti, si può effettuare l'**analisi qualitativa** del campione.

Per effettuare **l'analisi quantitativa** è sufficiente che lo spettrometro si mantenga ad una certa λ predefinita (in base alla specie atomica da quantificare) per un sufficiente periodo di tempo al fine di registrare l'intensità di emissione per ottenere una analisi quantitativa, e così via per tutti gli elementi da quantificare.

Strumentazione per emissione atomica a fiamma

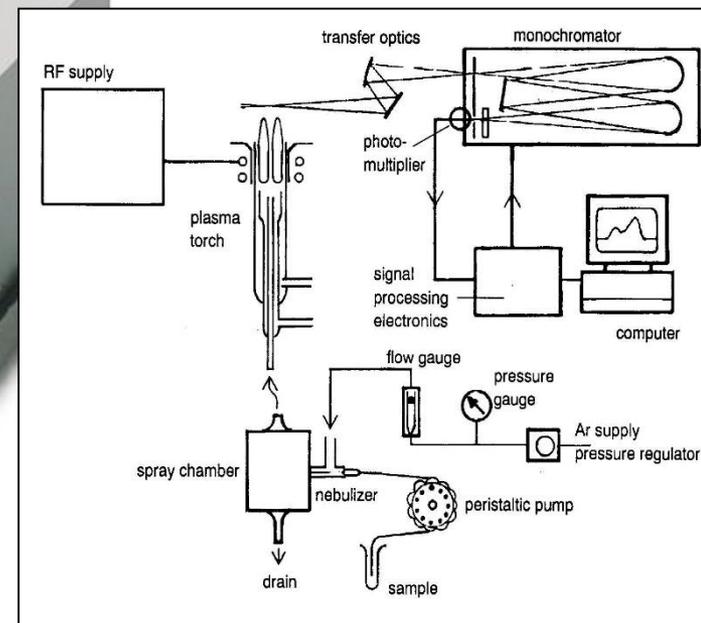
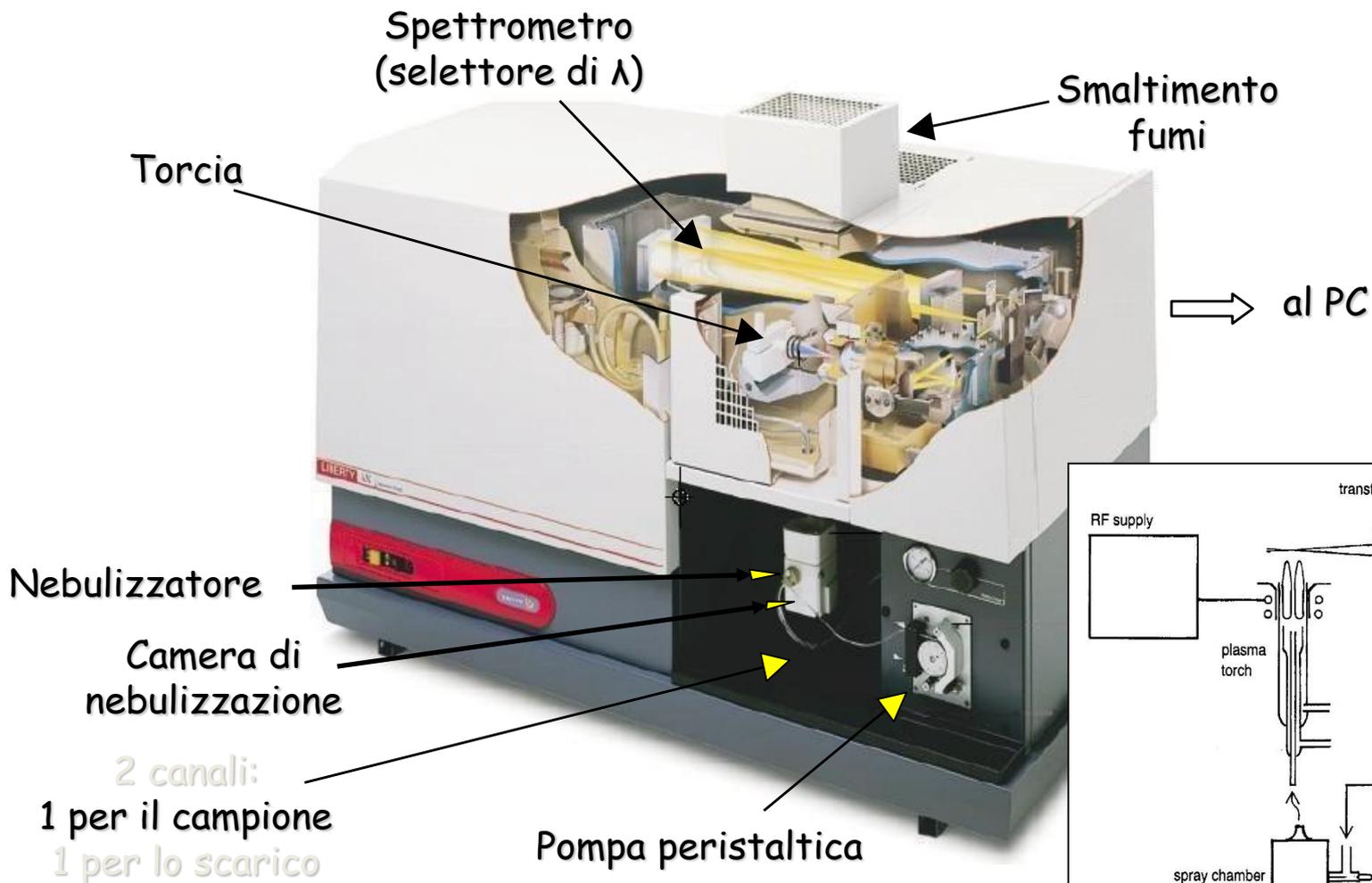
comparto della
fiamma

regolazione
dei gas



introduzione del
campione

Strumentazione per emissione atomica al plasma induttivamente accoppiato (ICP-AES)



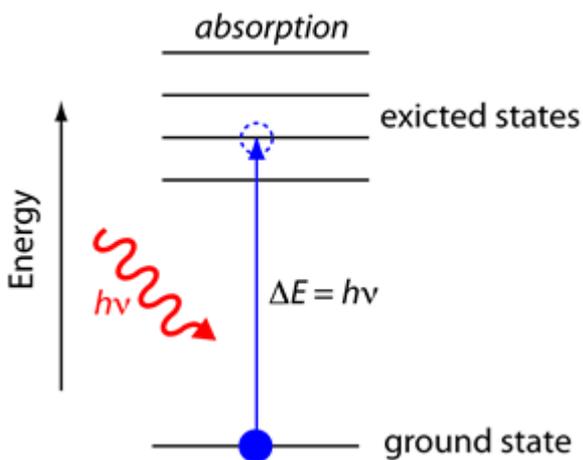
Sensibilità della strumentazione a confronto

Limit of detection (LOD) in $\mu\text{g ml}^{-1}$

Specie	Fiamma	ICP
Ag	2	0.2
Al	3	0.2
As	2000	2
Ca	0.1	0.0001
Cd	300	0.07
Co	5	0.1
Cr	1	0.08
Fe	10	0.09
Hg	150	1
K	0.01	30
Li	0.001	0.02
Mg	1	0.003
Mn	1	0.01
Na	0.01	0.1
Ni	10	0.2
Pb	0.2	1
Pt	2000	0.9
Sn	100	3
Zn	1000	0.1

La Spettroscopia di Assorbimento Atomico

Nella **Spettroscopia di Assorbimento Atomico** un fotone viene assorbito dall'atomo che quindi passa da uno stato a più bassa energia ad uno a più alta energia.

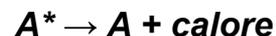


Un atomo passa ad uno stato di energia E_2 più alta della sua energia allo stato E_1 quando il fotone incidente ha una energia $h \cdot \nu$ uguale alla differenza di energia tra i due stati, cioè:



$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu$$

Nel processo di assorbimento atomico il successivo rilassamento comporta una emissione termica dovuta alla collisione tra atomi allo stato eccitato e atomi rimasti allo stato fondamentale:



Nella tecnica di spettroscopia di assorbimento atomico E_1 è lo stato fondamentale, cioè $E_1 = E_0$. Un atomo sottrae intensità ad una radiazione elettromagnetica solo alle lunghezze d'onda che corrispondono ai suoi salti quantici. Quindi lo spettro di assorbimento di un atomo è il "negativo" del suo spettro di emissione:



L'analisi quantitativa in spettroscopia di assorbimento atomico

Nell'assorbimento atomico la radiazione rilevata al detector ha una intensità (I) minore di quella generata dalla sorgente elettromagnetica (I_0), a causa del processo $A + h \cdot \nu \rightarrow A^*$. Allo stesso tempo il processo di rilassamento di A^* non contribuisce all'intensità rilevata al detector perché non produce fotoni (cioè è un processo non radiativo). Pertanto I è direttamente correlabile al numero di atomi (n_0) presenti allo stato fondamentale:

$$I \sim n_0$$

Dato che gli atomi passano allo stato eccitato solo se assorbono un fotone la cui energia corrisponde ad un salto quantico, la sorgente elettromagnetica in questa tecnica non potrà essere continua, ma sarà discreta, cioè emetterà fotoni solo a determinate ed appropriate λ a seconda dell'analita da quantificare.

Si definisce **trasmissione** T il rapporto tra l'intensità di radiazione uscente I (cioè quella che rimane dopo il passaggio attraverso il campione) e l'intensità di radiazione incidente I_0 (cioè della sorgente).

$$T = \frac{I}{I_0}$$

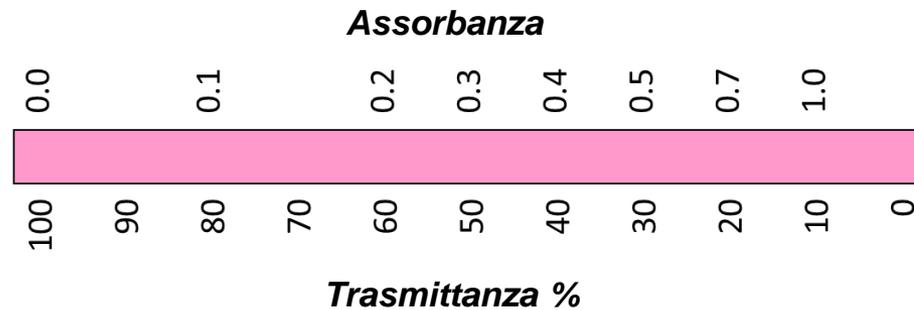
segue →

Si definisce **assorbanza** A_{abs} il logaritmo in base dieci dell'inverso di T :

$$A_{abs} = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I}$$

A_{abs} e T sono correlati rispettivamente alla frazione di energia radiante assorbita o trasmessa dal campione, quindi sono numeri puri. La trasmittanza viene anche espressa come trasmittanza percentuale $T\% = T \cdot 100$:

$$A_{abs} = \log \frac{100}{T\%} = 2 - \log T\%$$

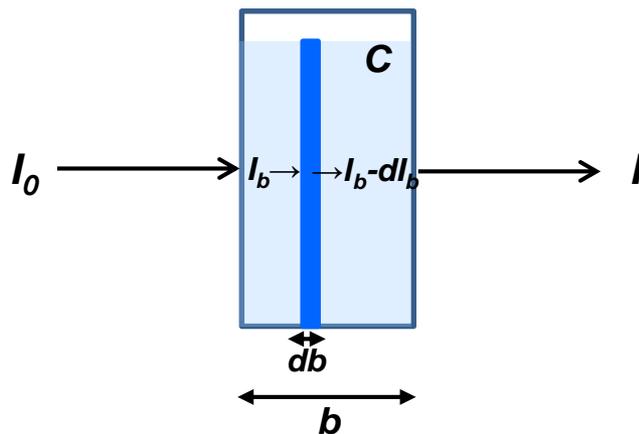


segue →

La legge di Bouguer-Lambert-Beer o legge di Beer

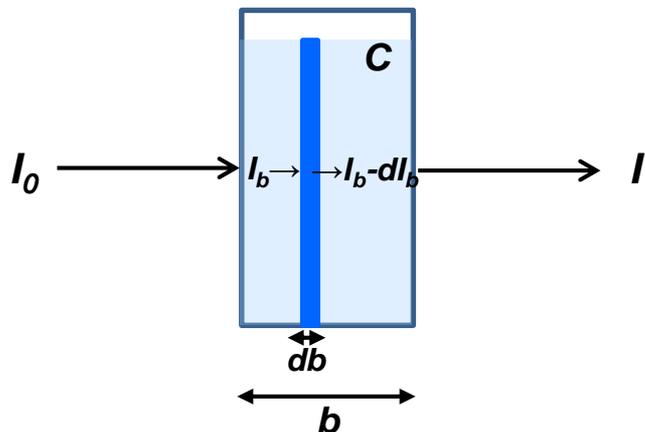
La legge di Beer è una legge generale a cui obbediscono i fenomeni di assorbimento di radiazione elettromagnetica. La dimostrazione della legge di Beer è stata sviluppata considerando come modello l'assorbimento di radiazione da parte di analiti in soluzione. E' stato dimostrato che l'intensità della radiazione I uscente dal campione è funzione:

- della radiazione incidente I_0 ;
- del cammino ottico b (cioè della lunghezza del percorso che fa la radiazione all'interno della soluzione);
- della concentrazione C dell'analita in soluzione.



Si immagini di suddividere la soluzione in un numero molto elevato di strati assorbenti ("fettine") posti uno accanto all'altro, ognuno di uno spessore infinitesimo db . La radiazione I_b incidente un singolo strato, a causa degli analiti presenti, quando esce dallo strato diventa di intensità $I_b - dI_b$. La variazione dI_b è direttamente proporzionale a db , I_b ed alla concentrazione C , che è costante in tutta la soluzione.

segue →



Quindi:

$$dI_b = -K \cdot I_b \cdot db \cdot C \quad \text{con } K = \text{costante di assorbimento}$$

K è caratteristica del mezzo assorbente e dipende dalla λ della radiazione incidente (di intensità I_0). K può essere espressa come:

$$K = -\frac{dI_b}{I_b} \cdot C \cdot db$$

La costante K rappresenta la frazione di luce assorbita dalla soluzione, per unità di spessore, alla concentrazione costante C . Tutti gli strati di spessore db assorbono quindi una uguale frazione (dI_b) della luce che li attraversa.

Pertanto la radiazione totale assorbita lungo il cammino ottico b è uguale alla somma di ogni db , cioè comporta calcolare l'integrale dell'equazione seguente:

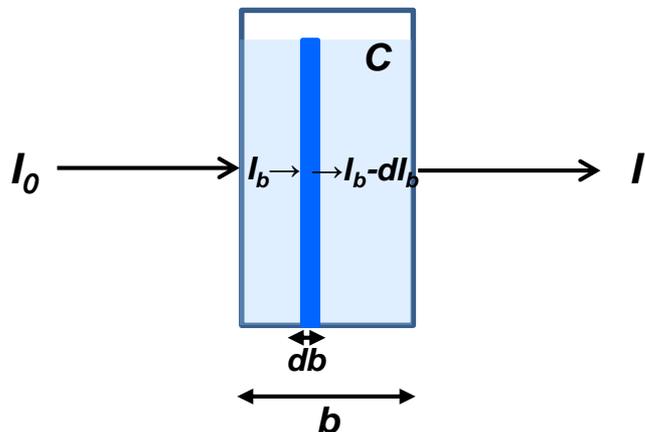
$$\frac{dI_b}{I_b} = -K \cdot C \cdot db$$

L'integrale del primo membro viene calcolato da I_0 ad I e quello del secondo membro da 0 a b , come segue:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI_b}{I_b} = -K \cdot C \cdot \int_0^b db$$

C può essere portata fuori dall'integrale se si suppone che essa sia costante per tutta la soluzione.

segue →



Risolviendo l'integrale si ottiene:

$$[\ln I_b]_{I_0}^I = -K \cdot C \cdot [b]_0^b$$

↓

$$\ln I - \ln I_0 = -K \cdot C \cdot (b - 0)$$

↓

$$\ln \frac{I}{I_0} = -K \cdot C \cdot b$$

L'equazione si può convertire in termini di logaritmi decimali:

$$\log \frac{I}{I_0} = -\frac{K \cdot C \cdot b}{2.303}$$

Ponendo $\epsilon = K/2.303$ e moltiplicando entrambi i membri per -1 , si ottiene:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot b \cdot C$$

Considerando che $A_{abs} = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I}$ si esprime la legge di Beer come: $A_{abs} = \epsilon \cdot b \cdot C$

ϵ è il coefficiente di assorbimento molare, dipende dalla lunghezza d'onda della radiazione assorbita, dal solvente e dalla specie chimica che dà l'assorbimento, quindi la legge di Beer si scrive più correttamente: $A_{abs\lambda} = \epsilon_{\lambda} \cdot b \cdot C$

segue →

$$A_{\text{abs}\lambda} = \epsilon_{\lambda} \cdot b \cdot C$$

Nella spettroscopia di assorbimento atomico b ed ϵ_{λ} non sono noti, quindi questa tecnica è **una tecnica analitica relativa**, poiché è necessario costruire una curva di taratura con soluzioni standard dell'analita.

In base ad una dimostrazione (qui non riportata) che coinvolge l'utilizzo dell'equazione della distribuzione di Boltzmann, i coefficienti di assorbimento atomico di Einstein e la legge di Planck sulla radiazione del corpo nero, risulta che:

$$A_{\text{abs}\lambda} \sim n_0$$

con n_0 = numero di atomi del campione che si trovano allo stato fondamentale.

Quindi è necessario che le specie atomizzate provenienti dal campione si trovino allo stato fondamentale (no stati eccitati), pertanto la sorgente di atomizzazione non deve portare il campione a temperature troppo elevate.

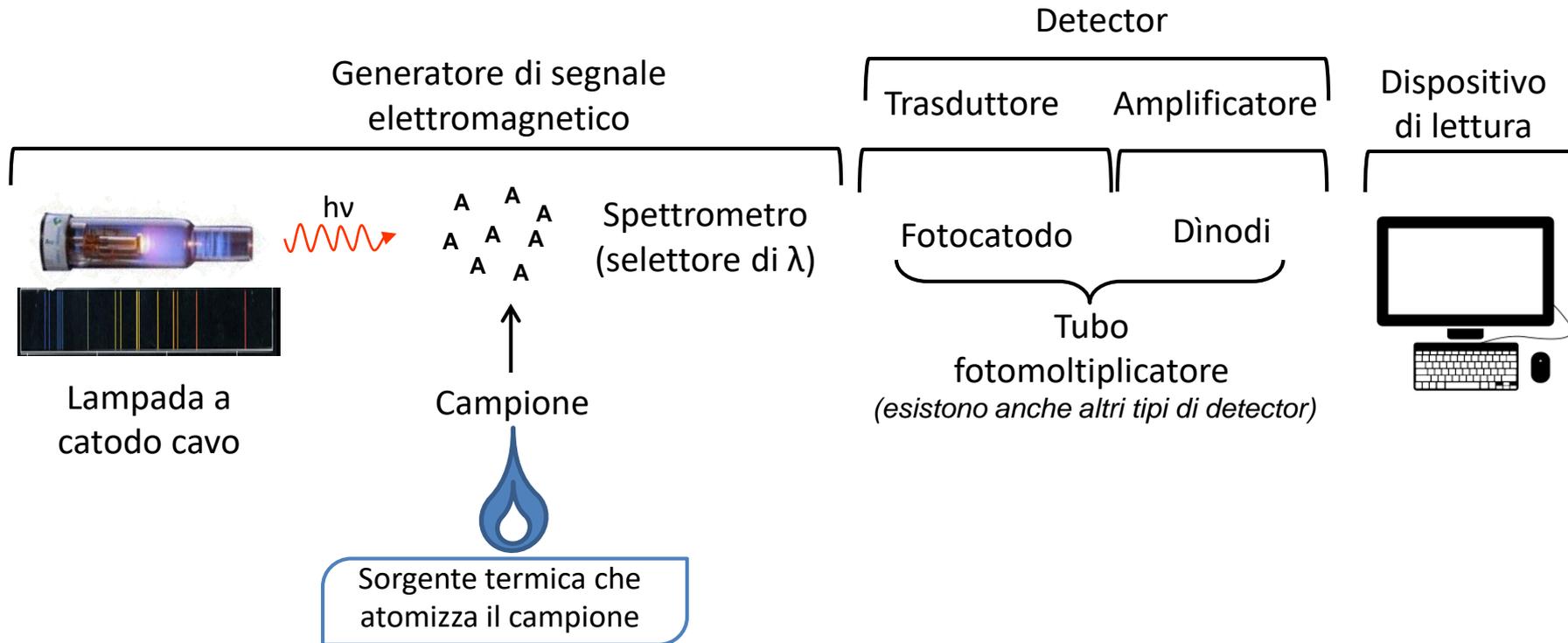
Come viene fornita la radiazione elettromagnetica che viene poi assorbita dal campione, rendendo possibile l'utilizzo della legge di Beer per la quantificazione dell'analita?

Tramite l'utilizzo della **lampada a catodo cavo**:



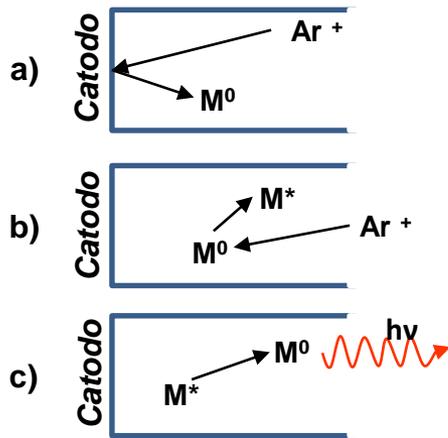
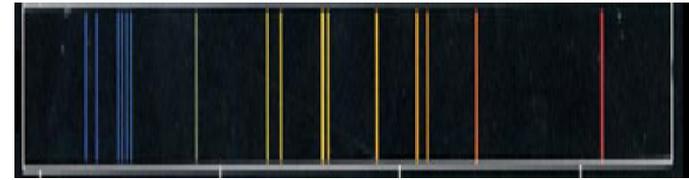
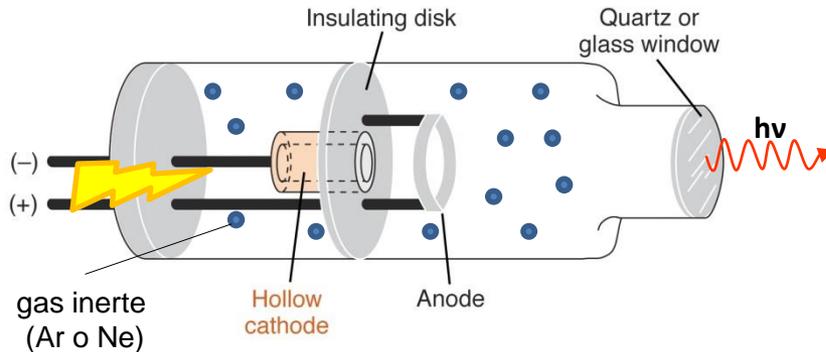
segue →

Spettroscopia di assorbimento atomico: la strumentazione



Nella spettroscopia di assorbimento atomico la sorgente termica serve solamente ad atomizzare il campione, la sorgente di segnale elettromagnetico è la lampada a catodo cavo.

La sorgente di radiazione primaria: la lampada a catodo cavo



Il catodo è formato da un metallo ad alta purezza (o anche più di uno nelle lampade multielemento).

La lampada contiene un gas inerte (Ar o Ne) ad una pressione di 1-5 Torr.

Attraverso una scarica elettrica, il gas inerte si ionizza e cede il suo contenuto energetico alla lamina metallica, che va incontro a un processo di sputtering (a), con espulsione di una "nube" di atomi allo stato fondamentale che passano a uno stato eccitato collidendo (b) con altre specie cariche del gas inerte prodotte durante la ionizzazione.

Gli atomi del metallo, ritornando allo stato fondamentale (c), emettono successivamente fotoni di lunghezza d'onda caratteristica cioè un tipico spettro di emissione della specie metallica al catodo.

Per evitare di sommare il contributo emissivo del gas inerte a quello del metallo è necessario realizzare una modulazione della sorgente o utilizzando un componente meccanico (chopper) oppure (più frequentemente) pulsando la corrente in ingresso alla lampada.

segue →