

CHIMICA ANALITICA II

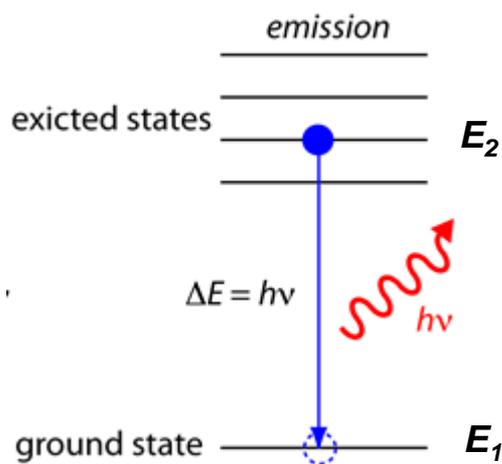
CON LABORATORIO

(AA 2020-21)

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

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:

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

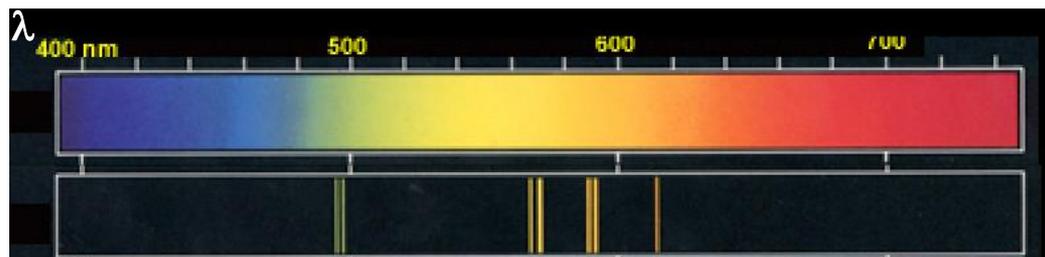
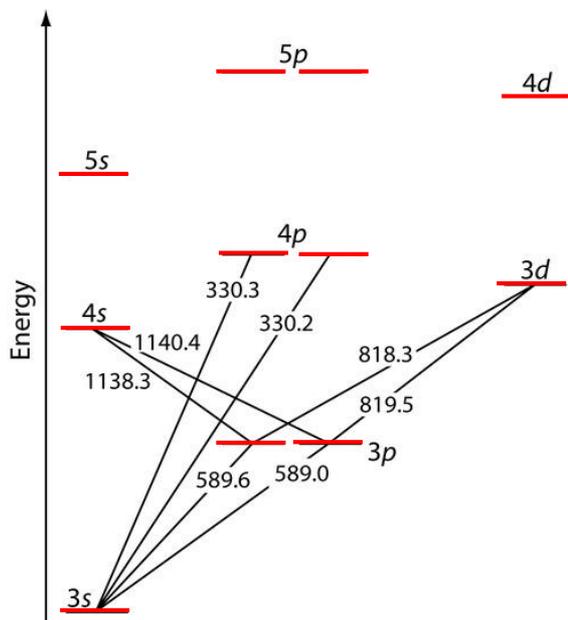
con un processo detto **rilassamento**.

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 →

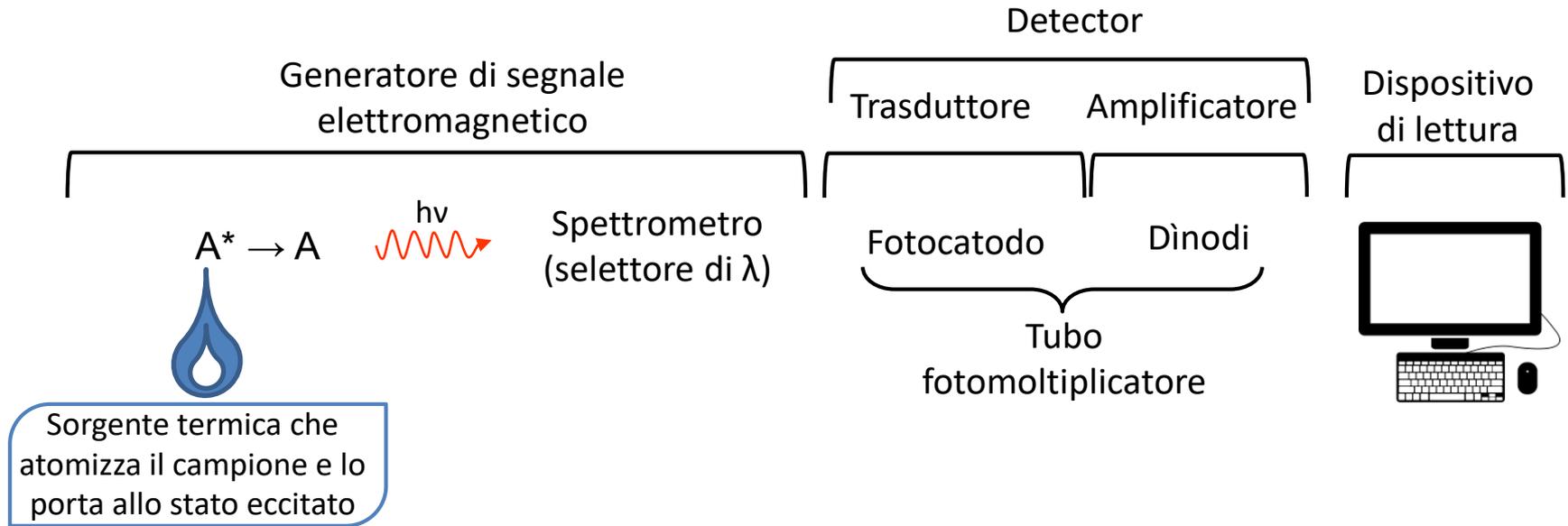
$$I_{\lambda} = \text{cost} \cdot N$$

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

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.

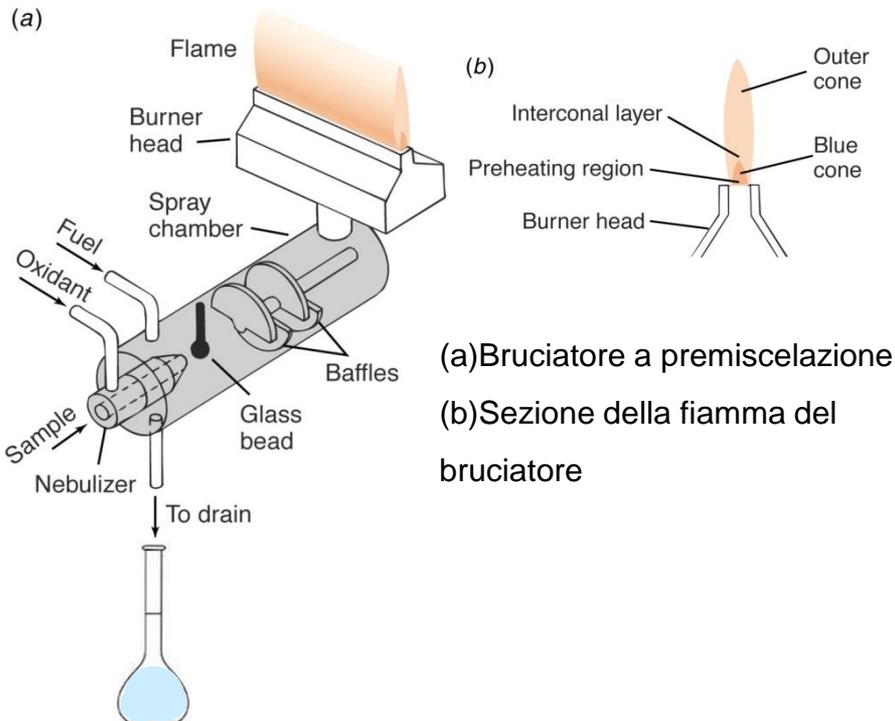
Il funzionamento dello **Tubo fotomoltiplicatore** verrà discusso nelle prossime slides. Altri tipi di detector verranno discussi nella trattazione della Spettroscopia di assorbimento atomico

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.

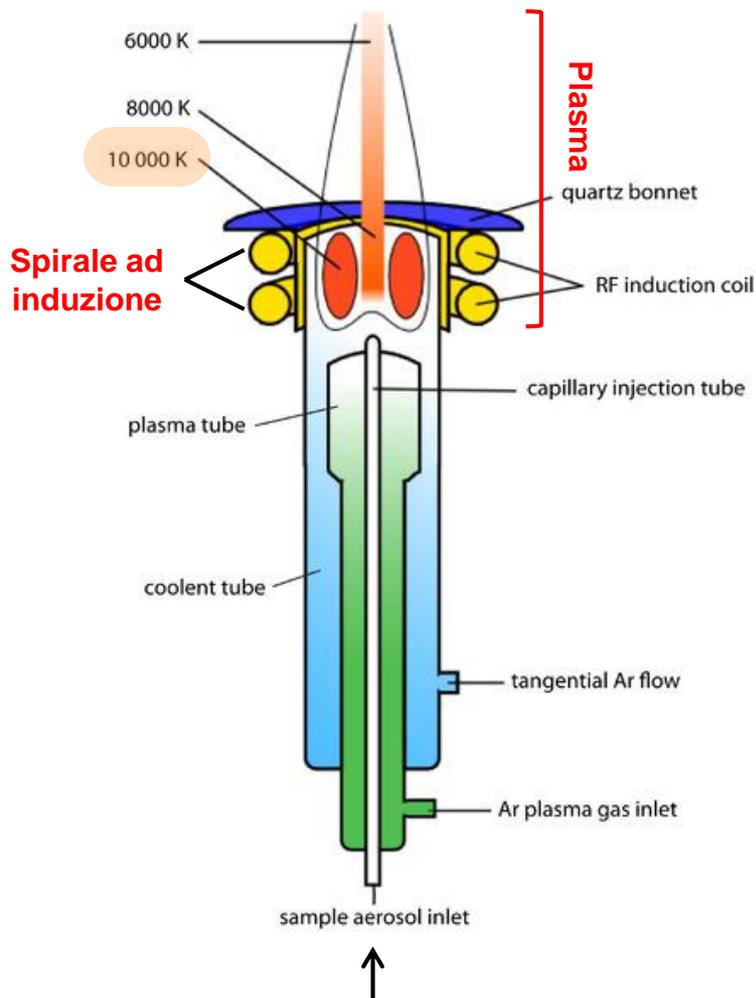
Nel plasma induttivamente accoppiato (ICP) viene applicato un campo elettrico ad alta frequenza (**radiofrequenza**) attraverso l'utilizzo di una **spirale ad induzione**.

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**.



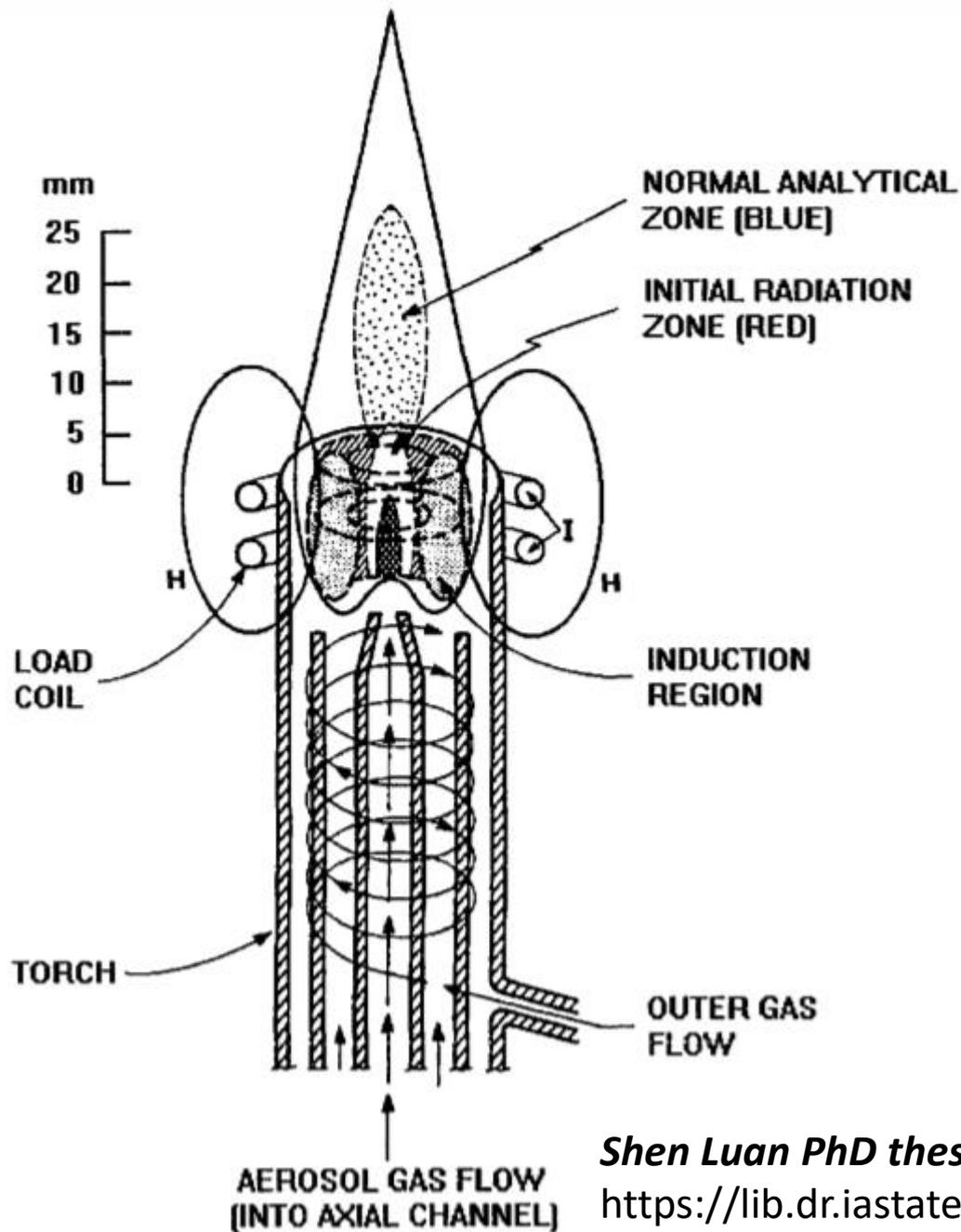
Il campione introdotto deve essere sotto forma di aerosol. L'aerosol si ottiene tramite un nebulizzatore alimentato da una pompa peristaltica



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.



Shen Luan PhD thesis

<https://lib.dr.iastate.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=12013&context=rtd>

Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry

Xiandeng Hou and Bradley T. Jones

in

Encyclopedia of Analytical Chemistry

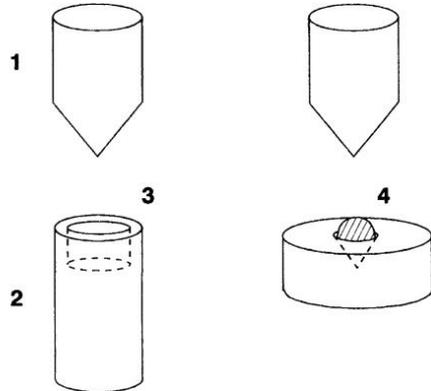
R.A. Meyers (Ed.)

pp. 9468–9485

John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000

https://www.unil.ch/idyst/files/live/sites/idyst/files/shared/Labos/Hou%26Jones_2000.pdf

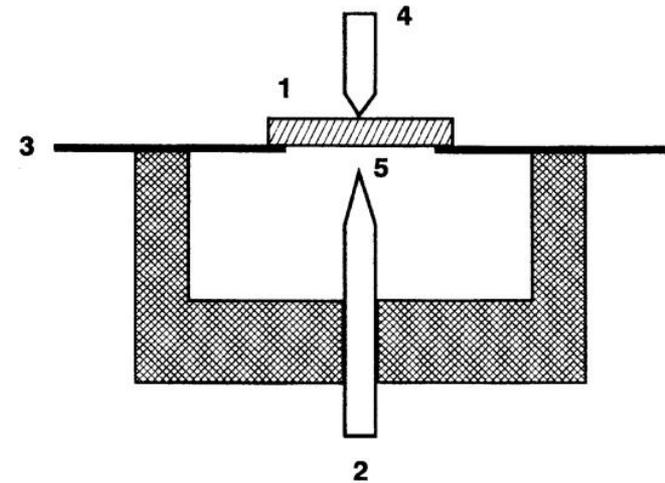
Sorgenti arc e spark (per campioni solidi)



© 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)*

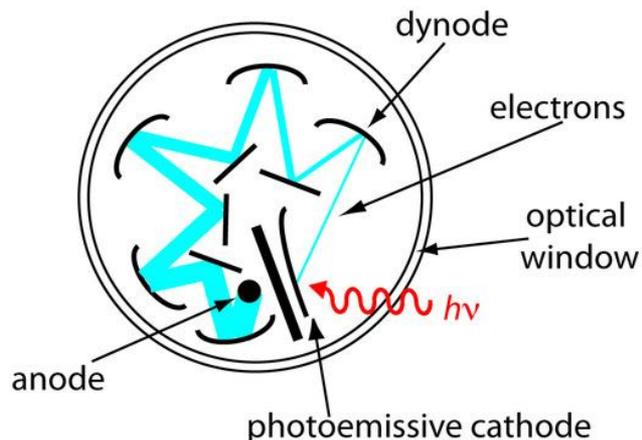


© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig-24-02-05

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:

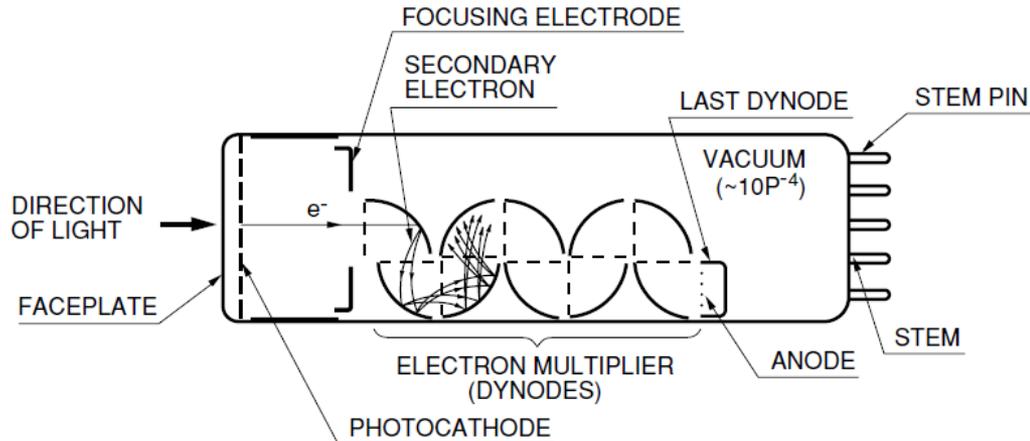
- Trasduttore: il fotocatodo che converte i fotoni incidenti in elettroni, cioè in energia elettrica;
- Amplificatore: il sistema di dinodi che serve per amplificare il numero di elettroni, cioè il segnale elettrico.

Per materiali dinodi convenzionali, come BeO e MgO, è normalmente possibile ottenere un fattore di moltiplicazione di 10 per ogni stadio del dinodo.

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

PHOTOMULTIPLIER TUBES – BASICS AND APPLICATIONS. 3rd EDITION, 2007

Hamamatsu Photonics Ltd



La conversione fotoelettrica è un effetto fotoelettrico in cui fotoelettroni sono emessi nel vuoto da un materiale

The quantum efficiency $\eta(\nu)$, i.e the ratio of output electrons to input photons, is given by:

$$\eta(\nu) = (1-R) \frac{P\nu}{k} \cdot \left(\frac{1}{1+1/kL}\right) \cdot P_s$$

where

- R : reflection coefficient
- k : full absorption coefficient of photons
- $P\nu$: probability that light absorption may excite electrons to a level greater than the vacuum level
- L : mean escape length of excited electrons
- P_s : probability that electrons reaching the photocathode surface may be released into the vacuum
- ν : frequency of light

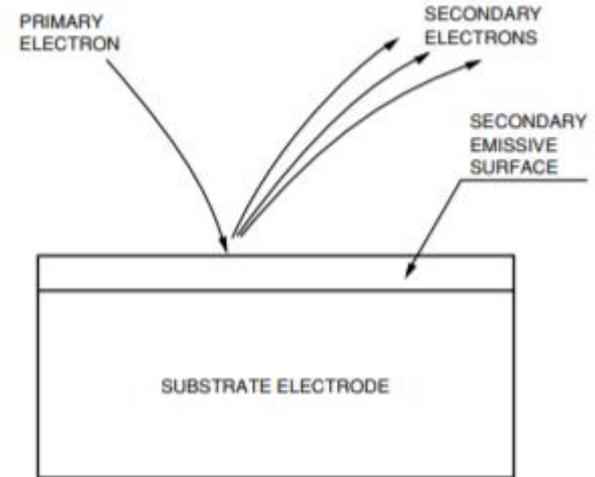
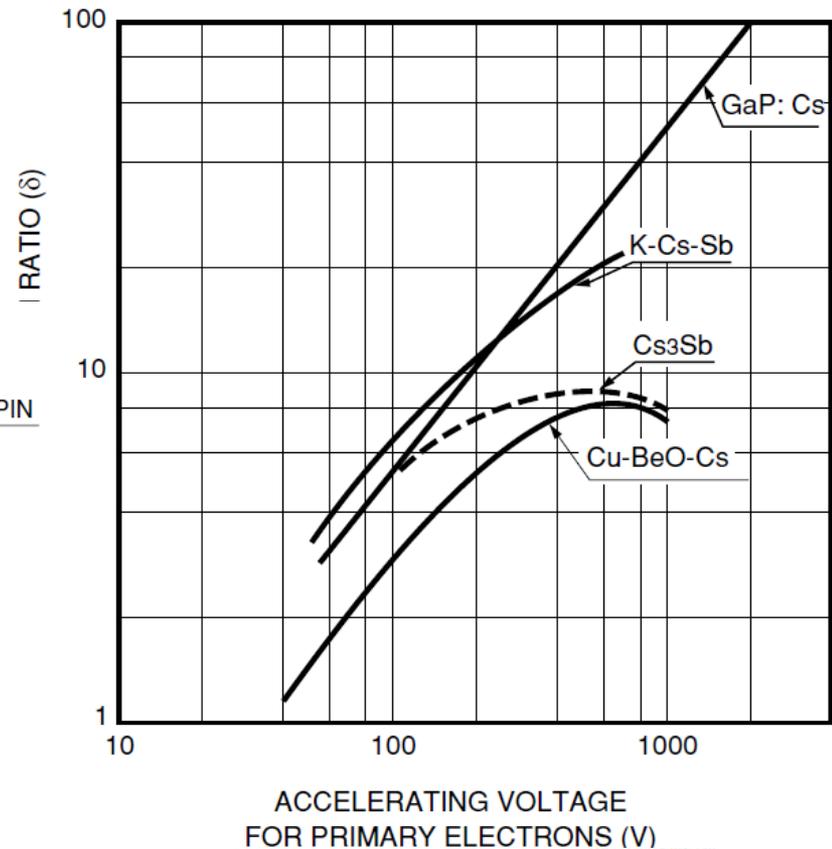
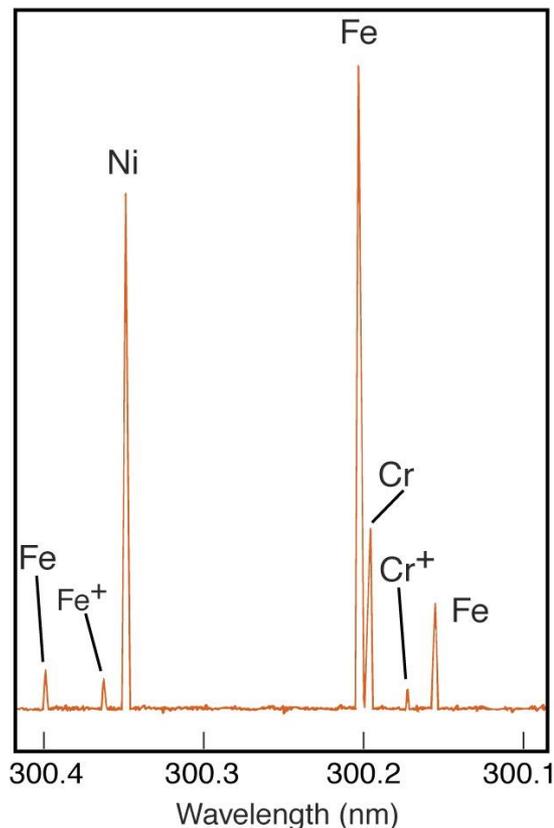


Figure 2-6: Secondary emission of dynode

Analisi chimica qualitativa e quantitativa

Spettro atomico di emissione
multielemento:



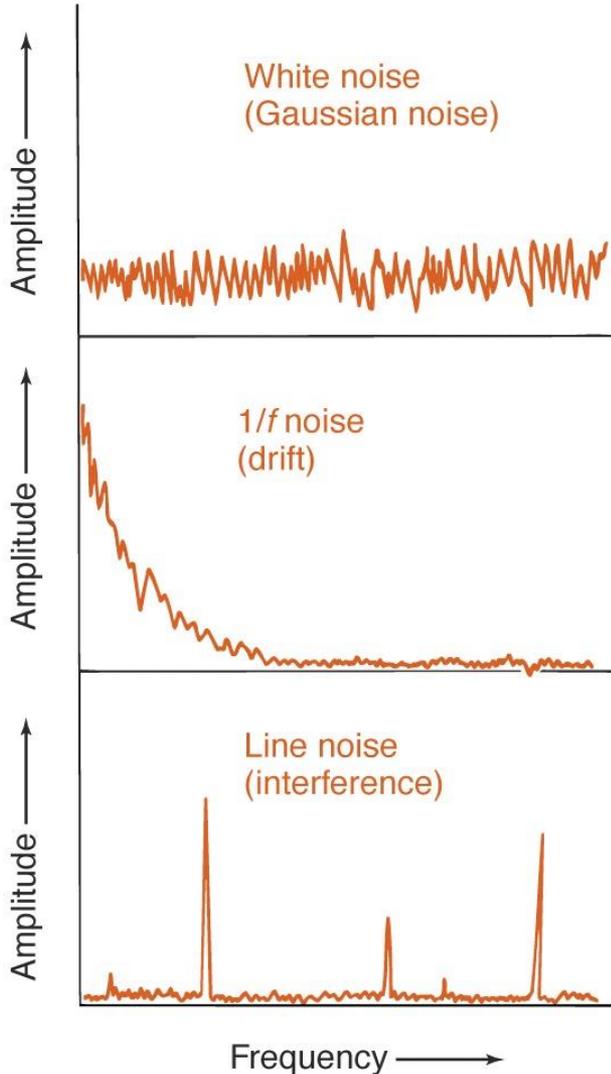
La spettroscopia di emissione atomica è ideale per effettuare **analisi multielemento** perché tutti gli analiti nel campione vengono eccitati contemporaneamente.

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 (segnale generato al detector) per ottenere una analisi quantitativa, e così via per tutti gli elementi da quantificare.

Tipi di rumore



Il *rumore bianco* (gaussiano) è dovuto al moto casuale degli elettroni di un circuito elettrico

Il *rumore 1/f* (deriva) è a bassa frequenza ed è generato da variazioni di voltaggio nella alimentazione dello strumento o da variazioni della risposta di componenti strumentali

Il *rumore di linea* (interferenza) si presenta a frequenze precise, come ad esempio alla frequenza della rete elettrica (50 Hz in Europa)

segue →

Impossible to detect a signal when the S/N becomes less than about 2.

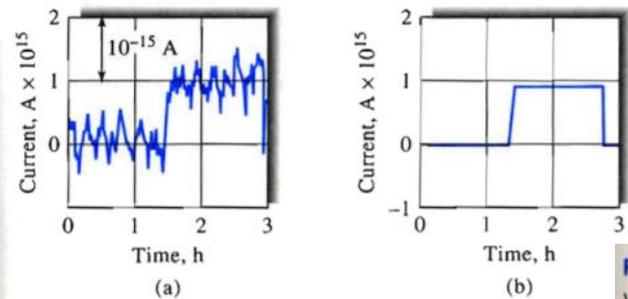


FIGURE 5-1 Effect of noise on a current measurement: (a) experimental strip-chart recording of a 0.9×10^{-15} A direct current, (b) mean of the fluctuations. (Adapted from T. Coor, *J. Chem. Educ.*, **1968**, *45*, A594. With permission.)

FIGURE 5-10 Effect of signal averaging. Note that the vertical scale is smaller as the number of scans increases. The signal-to-noise ratio is proportional to \sqrt{n} . Random fluctuations in the signal tend to cancel as the number of scans increases, but the signal itself accumulates. Thus, the S/N increases with an increasing number of scans.

Effect of S/N Ratio on Measurement Quality

Ensemble Signal Averaging

scansioni ripetute (n) di un intervallo di misura per diminuire il rumore

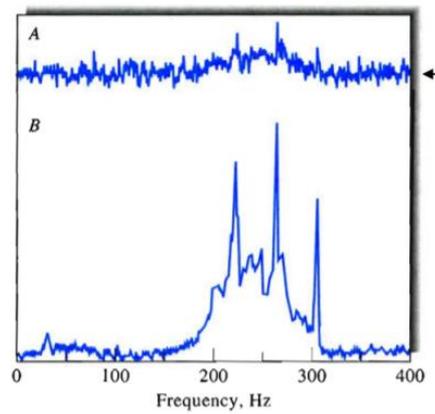
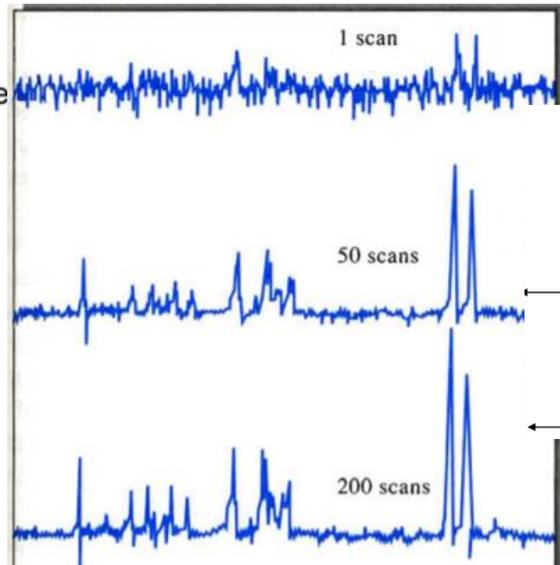


FIGURE 5-2 Effect of signal-to-noise ratio on the NMR spectrum of progesterone: A, $S/N = 4.3$; B, $S/N = 43$. (Adapted from R. R. Ernst and W. A. Anderson, *Rev. Sci. Inst.*, **1966**, *37*, 101. With permission.)

Only a couple of the peaks can be recognized and measured with certainty.

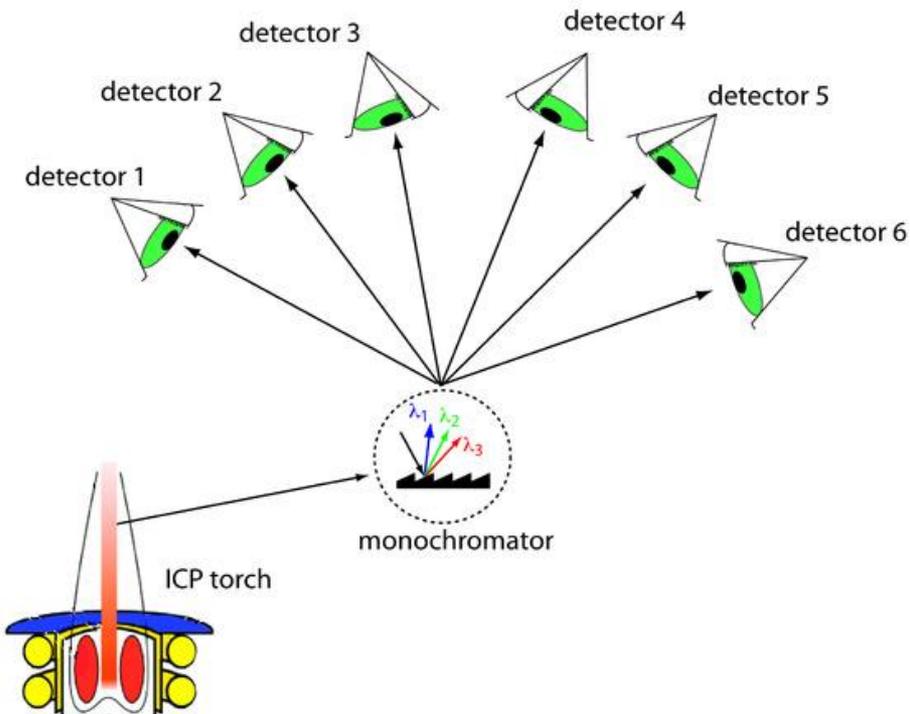


$$\left(\frac{S}{N}\right)_n = (n)^{1/2} \left(\frac{S}{N}\right)_1$$

Factor ~7 improvement

Factor ~14 improvement

Se lo strumento include un monocromatore a scansione, possiamo programmarlo per spostarsi rapidamente alla lunghezza d'onda desiderata di un analita, fare una pausa per registrare la sua intensità di emissione e quindi passare alla lunghezza d'onda dell'analita successivo. Questa analisi sequenziale consente una velocità di campionamento di 3–4 analiti al minuto.



Un altro approccio all'analisi multielementale consiste nell'utilizzare uno strumento multicanale che ci permette di monitorare simultaneamente molti analiti. Un design semplice per uno spettrometro multicanale accoppia un monocromatore con più rilevatori che possono essere posizionati in una matrice semicircolare attorno al monocromatore in posizioni corrispondenti alle lunghezze d'onda degli analiti

Standardizing the Method

From equation 10.30 we know that emission intensity is proportional to the population of the analyte's excited state, N^* . If the flame or plasma is in thermal equilibrium, then **the excited state population is proportional to the analyte's total population, N** , through the Boltzmann distribution (equation 10.31).

A calibration curve for flame emission is usually linear over two to three orders of magnitude, with ionization limiting linearity when the analyte's concentration is small and self-absorption limiting linearity for higher concentrations of analyte. **When using a plasma, which suffers from fewer chemical interferences, the calibration curve often is linear over four to five orders of magnitude** and is not affected significantly by changes in the matrix of the standards.

Emission intensity may be affected significantly by many parameters, including the temperature of the excitation source and the efficiency of atomization. An increase in temperature of 10 K, for example, produces a 4% increase in the fraction of Na atoms occupying the 3p excited state. This is potentially significant uncertainty that may limit the use of external standards. The method of internal standards can be used when variations in source parameters are difficult to control. To compensate for changes in the temperature of the excitation source, **the internal standard is selected so that its emission line is close to the analyte's emission line.** In addition, the internal standard should be subject to the same chemical interferences to compensate for changes in atomization efficiency. To accurately compensate for these errors the analyte and internal standard emission lines must be monitored simultaneously.

Strumentazione per emissione atomica a fiamma

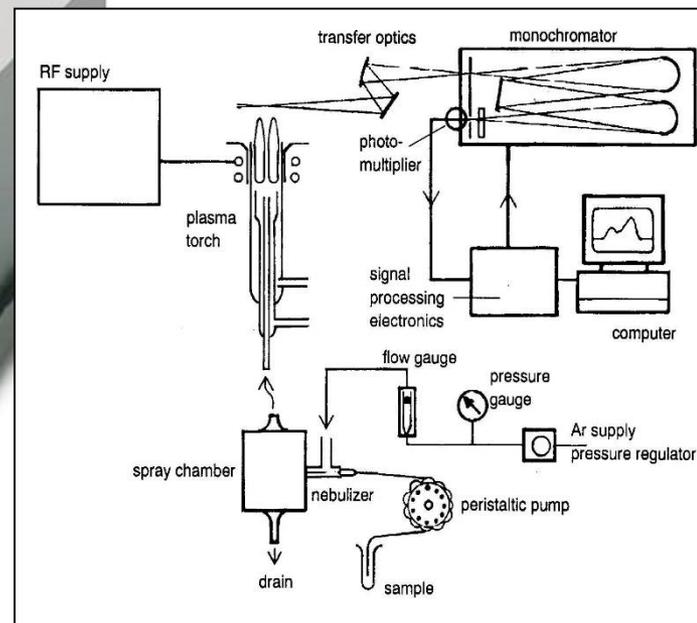
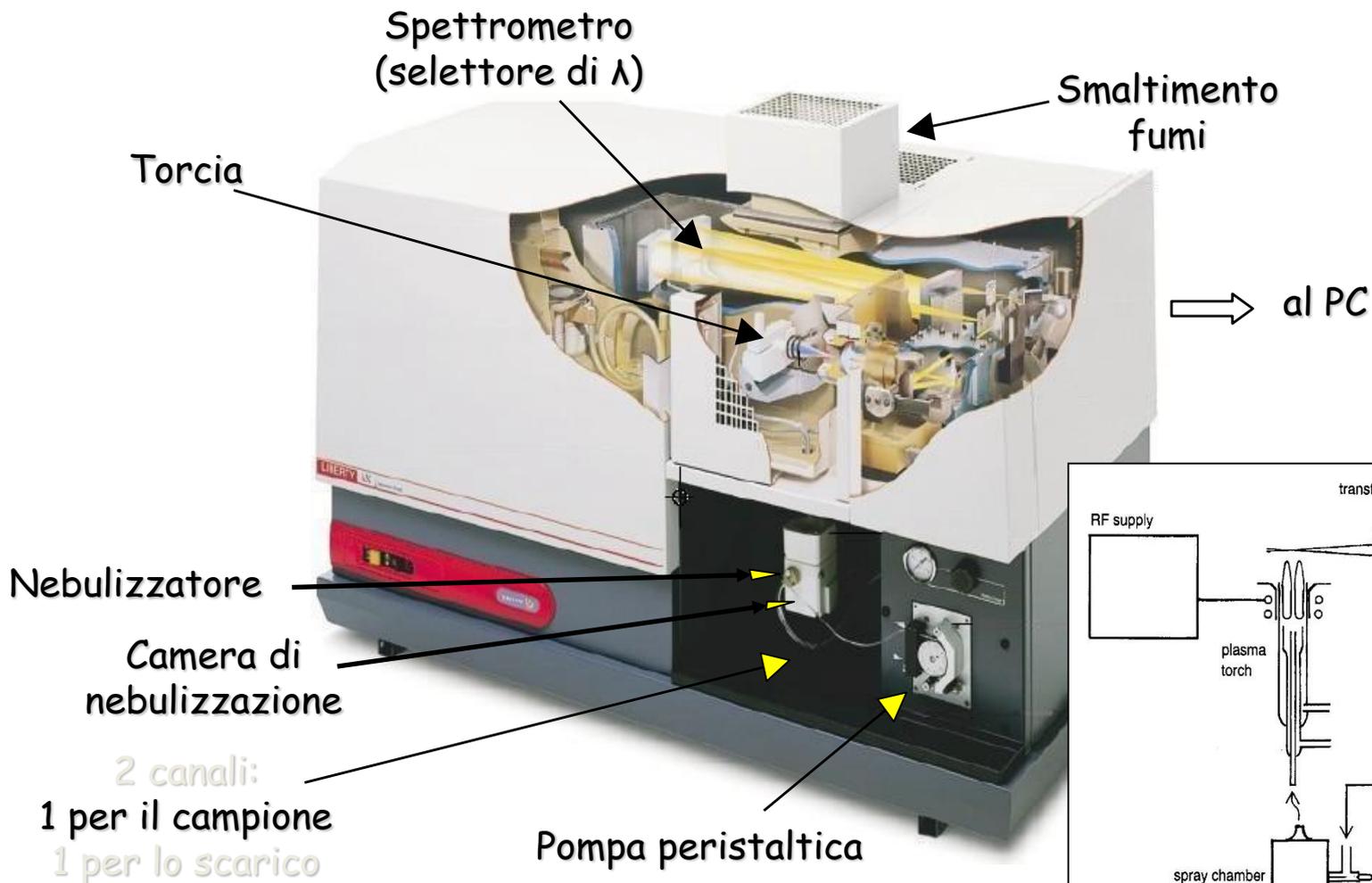
comparto della
fiamma

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