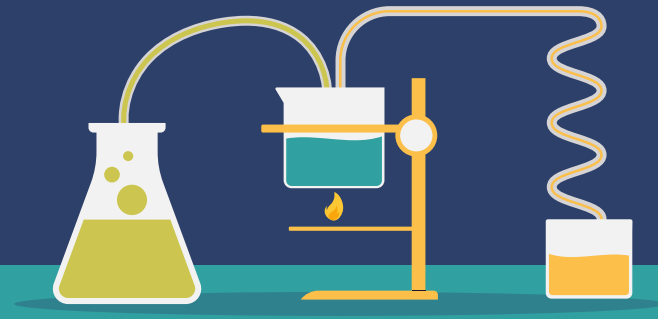
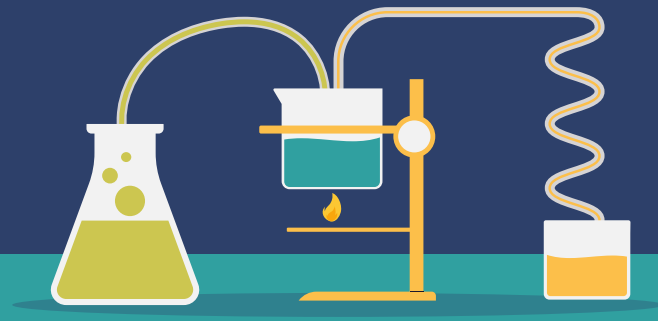


Determinazione analitica degli elementi maggiori ed in tracce



Criteri per la scelta della tecnica analitica e terminologia



Negli ultimi 50 anni si sono sviluppate numerose tecniche analitiche che oggi sono disponibili, ciascuna con le proprie caratteristiche e le cui *performance* o capacità sono a volte sovrapponibili.

Conoscere limiti e pregi di ciascuna tecnica permette al geochimico di scegliere quella più adatta per l'analisi di un determinato elemento in una determinata matrice.

CRITERI PER LA SCELTA DELLA TECNICA ANALITICA - 1

- a) **Caratteristiche analitiche**: si riferisce alle capacità di una particolare tecnica, alla sua **precisione, sensibilità e limite di rivelabilità (LOD)**; include la tipologia di campione (solido, liquido), tempistica analitica e produttività.

- b) **Logistica e costi**: il costo delle analisi dipende dal tipo di progetto (privato o ricerca accademica), dalla disponibilità dello strumento nella struttura e dalla necessità o meno di un operatore specializzato.

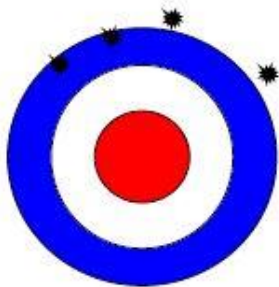
- c) **Applicabilità**: una tecnica costosa ed ultrasensibile può essere superflua se le concentrazioni dell'elemento da analizzare sono molto elevate; importanza di un **pre-survey** prima di decidere la tecnica.

CRITERI PER LA SCELTA DELLA TECNICA ANALITICA - 2

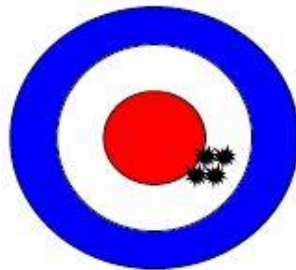
- d) **Garanzia di qualità**: *grosso dispendio di energie che deve assicurare la qualità del dato che dipende dal laboratorio e da 1) l'utilizzo di metodi standard, 2) se la strumentazione è performante in termini di accuratezza, precisione e limite di rivelabilità, 3) controllo di qualità (accreditamento del laboratorio).*
- e) **Preparazione del campione**: *la preparativa del campione (solido/liquido; distruttiva/non distruttiva) influenza la decisione sulla tecnica da applicare.*

TERMINOLOGIA – 1/4

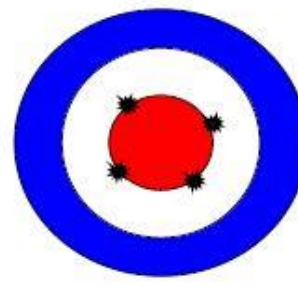
1. **Precisione**: *misura l'affidabilità della misura e quanto è **riproducibile**.*
2. **Accuratezza**: *misura di quanto **vicino ad un valore vero** o accettabile è la determinazione, cioè una misura della qualità e della correttezza del dato analitico*



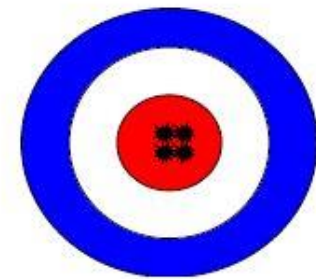
Poor precision
poor accuracy



Good precision
poor accuracy



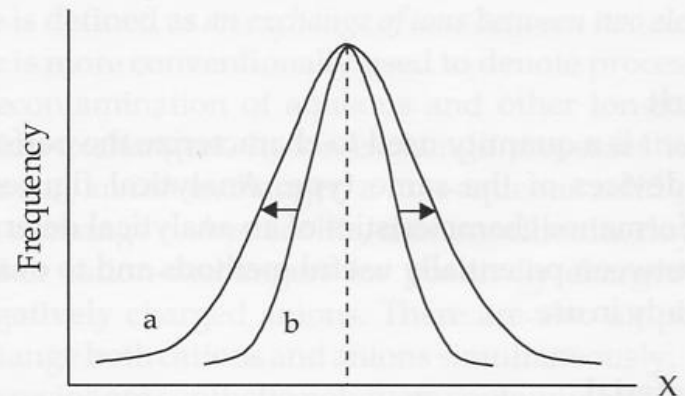
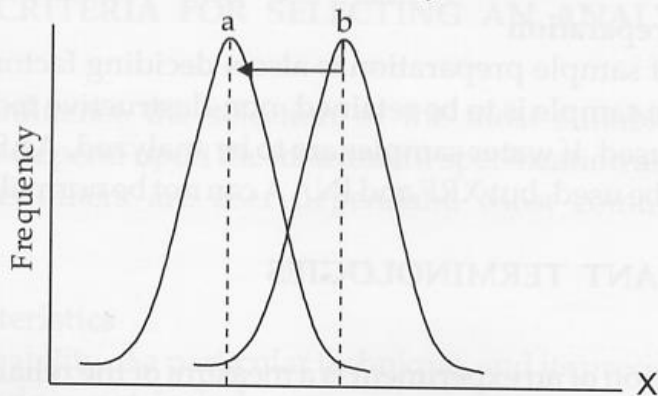
Good mean accuracy
poor precision



Good accuracy
good precision

TERMINOLOGIA – 2/4

- Errore sistematico**: è causato da qualunque fattore che influenza la misura del parametro; tende ad essere sempre positivo o negativo
- Errore casuale o random**: qualunque errore che casualmente incida sulla misura; influenza la variabilità dei risultati ma non il valor medio della performance, paragonabile quindi ad un disturbo di fondo.



TERMINOLOGIA – 3/4

5. **Sensibilità**: è definita come il rapporto fra l'intervallo di output e quello di input, cioè una misura del segnale analitico per unità di concentrazione (*pendenza retta di calibrazione*).

$$\text{Sensibilità} = \frac{(\text{max output} - \text{min output})}{(\text{max input} - \text{min input})}$$

6. **Limite di rivelabilità (LOD=Limit Of Detection)**: stima delle concentrazioni di cui si può essere certi della presenza di un determinato analita, cioè la concentrazione più bassa che un certo strumento può rilevare.

TERMINOLOGIA – 4/4

7. **Effetto matrice**: è in relazione alla composizione totale del campione che può influenzare il segnale analitico, togliendo la linearità in funzione della concentrazione.
8. **Certificate Reference Material (CRM)**: è definito come materiale o sostanza, solitamente certificata da un'organizzazione internazionale, sufficientemente omogenea usata per la calibrazione dello strumento, del metodo di misura o per assegnare un determinato valore ai materiali.
9. **Valore certificato**: accompagna il materiale certificato insieme all'unità di misura, l'incertezza ed il grado di confidenza.

United States Geological Survey Certificate of Analysis

Green River Shale, SGR-1

Sample for this reference material was collected from the Mahogany zone of the Green River Formation. It is a petroleum and carbonate-rich shale. At the time of preparation, shale oil tests yield 51 to 57 gallons per ton.

Element concentrations were determined by cooperating laboratories using a variety of analytical methods. Certificate values are based primarily on international data compilations (Abbey, 1983, Gladney and Roelandts, 1988, Govindaraju, 1994). Initial USGS studies (Flanagan, 1976) provide limited background information on this reference material.

Recommended values

Oxide	Wt %	±	Oxide	Wt %	±
SiO ₂	28.2	0.21	CaO	8.38	0.17
Al ₂ O ₃	6.52	0.21	MgO	4.44	0.20
K ₂ O	1.66	0.10	P ₂ O ₅	0.328	0.066
Na ₂ O	2.99	0.13	TiO ₂	0.253	0.025
Fe ₂ O ₃ T	3.03	0.14	S _{tot}	1.53	0.11

Element	µg/g	±	Element	µg/g	±	Element	µg/g	±
As	67	5	Eu	0.56	0.09	Sb	3.4	0.5
B	54	3	F	1960	240	Sc	4.6	0.7
Ba	290	40	Hf	1.4	0.14	Sm	2.7	0.3
Ce	36	4	La	20	1.8	Sr	420	30
Co	12	1.5	Li	147	26	Th	4.8	0.21
Cr	30	3	Mn	267	34	U	5.4	0.4
Cs	5.2	0.3	Mo	35	0.9	V	130	6
Cu	66	9	Nd	16	1.7	W	2.6	0.06
Er	1.1	0.14	Pb	38	4	Zn	74	9

1 di 3 🔍

Q Cerca documento

Element	µg/g	Element	µg/g	Element	µg/g
C _{tot}	28	Cinorg	3.2		
Cd	0.9	Ho	0.4	Sn	1.9
Cl	32	Li	147	Tm	0.17
Dy	1.9	Nb	5.2	Y	13
Ga	12	Ni	29	Yb	0.94
Gd	2	Se	3.5	Zr	53
Hg	0.3				



USGS Reference I
Serving the needs of



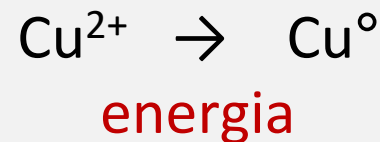
Analisi degli elementi maggiori ed in tracce: concetti di base



Analisi degli elementi maggiori ed in tracce – 1/2

Generalmente, attraverso l'analisi elementare si determina la **concentrazione totale** dell'elemento nel campione, indipendentemente dalle forme chimiche in cui si trova (Cu^0 , Cu^{2+} , Cu^+).

Le tecniche per l'analisi elementare, descritte di seguito, richiedono un **processo di atomizzazione** per trasformare l'elemento presente nel campione nella sua forma atomica allo stato gassoso (atomi neutri e ioni).



Analisi degli elementi maggiori ed in tracce – 2/2

L'**atomizzazione** può essere effettuata con diverse tecniche, fra cui:

- fiamma (**F**), fornetto di grafite (**GF**);
- decomposizione termica di idruri (**Hydride Generation**) per alcuni elementi del IV, V, VI (As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn, Te);
- riduzione chimica (**CV Cold Vapour**, vapori freddi, solo per Hg);
- plasma ad accoppiamento induttivo (**ICP Inductively Coupled Plasma**).

La **rivelazione degli atomi** per l'analisi quali-quantitativa tramite:

- Spettrofotometria di assorbimento atomico (**AAS**)
- Spettrometria di emissione atomica (**AES**)
- Spettrometria di massa (**MS**)

Tecniche analitiche più utilizzate nella determinazione degli elementi maggiori ed in tracce

«DISTRUTTIVE»

- Spettrofotometria di assorbimento atomico in fiamma (**FAAS, Flame Atomic Absorption Spectrophotometry**) o fornello di grafite (**GFAAS, Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry**)
- Spettrometria di emissione ottica o atomica al plasma accoppiato induttivamente (**ICP-OES, Optical Emission Spectrometry o ICP-AES, Atomic Emission Spectrometry**)
- Spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente (**ICP-MS**)

«NON DISTRUTTIVE»

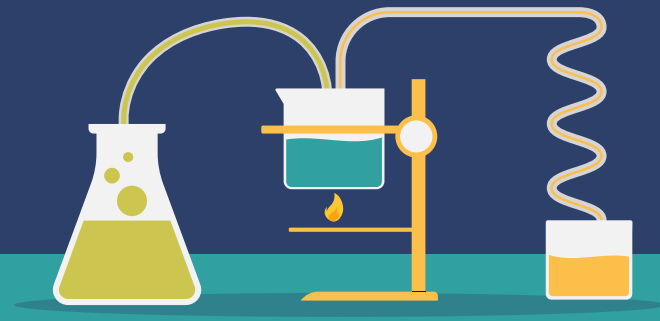
- Fluorescenza a raggi X (**XRF, X-Ray Fluorescence spectrometry**)
- Attivazione Neutronica (**INAA, Instrumental Neutron Activation Analysis**)

Approccio analitico «distruttivo» nella determinazione degli elementi

Consiste nella **solubilizzazione** “per via umida” (attacco acido) e successiva analisi strumentale in **matrice liquida** con le tecniche della spettrofotometria di assorbimento atomico (AAS, GF-AAS) e/o spettrometria accoppiata induttivamente al plasma (ICP-MS, ICP-AES).



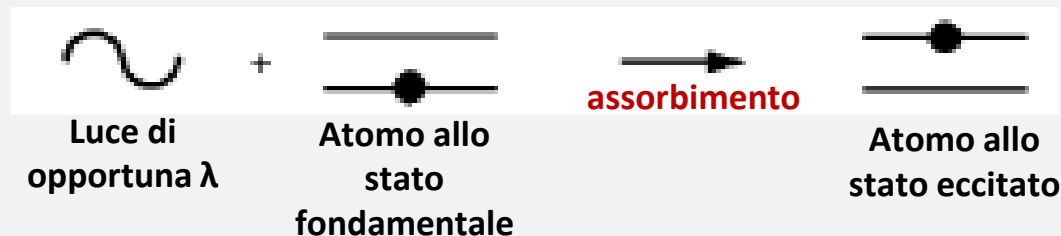
Spettrofotometria di assorbimento atomico (AAS Atomic Absorption Spectrophotometry)



Spettrofotometria di assorbimento atomico (AAS Atomic Absorption Spectrophotometry)

Principio chimico-fisico: i livelli energetici atomici sono discreti, pertanto le transizioni elettroniche permesse per effetto dell'eccitazione dovuta ad una sorgente di radiazione elettromagnetica sono caratteristiche per ogni elemento che **assorbe energia di una determinata lunghezza d'onda (λ)**.

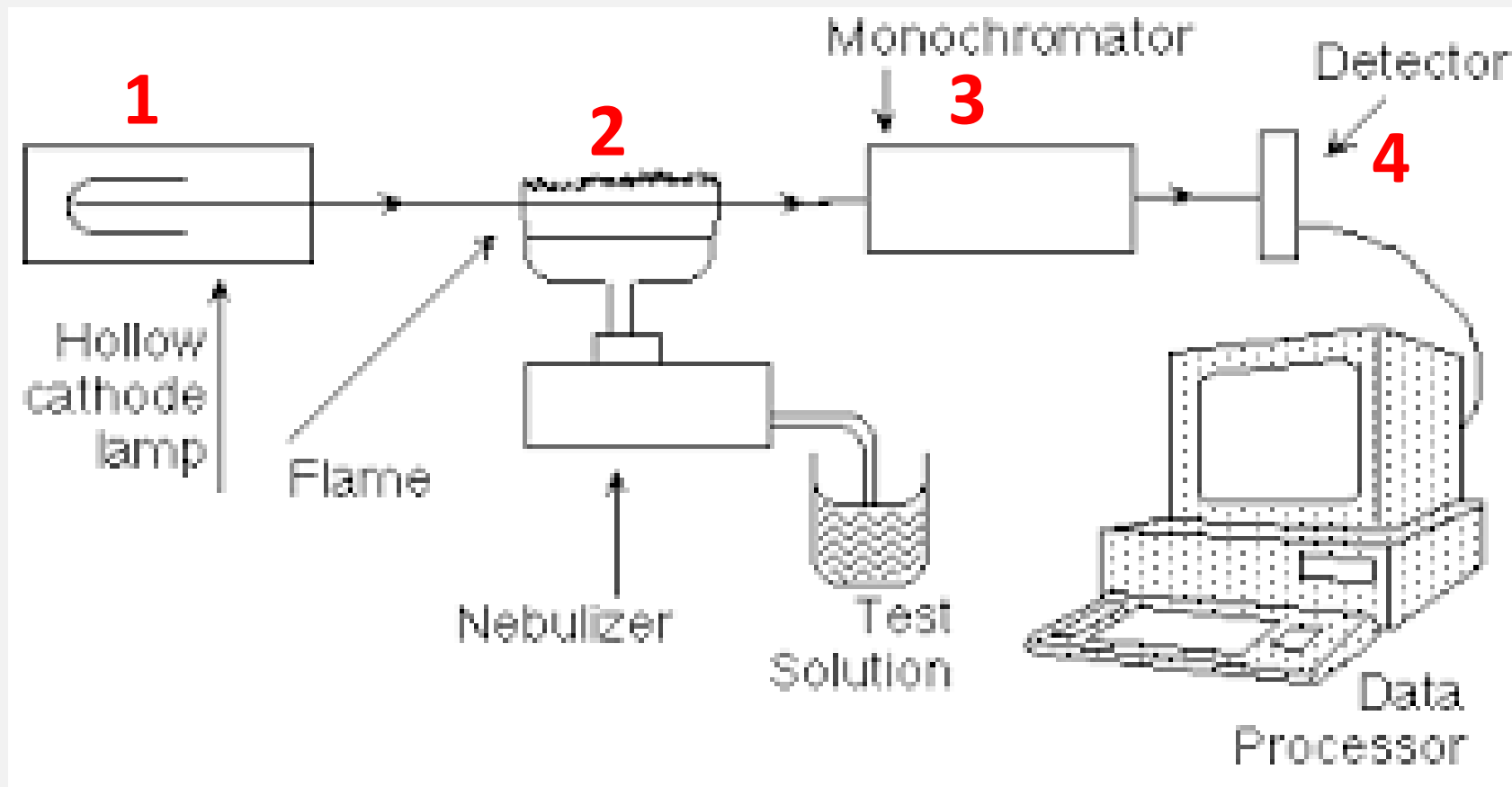
Assorbimento atomico



La spettrofotometria di assorbimento utilizza la capacità di un atomo di assorbire la luce a una λ ben definita.

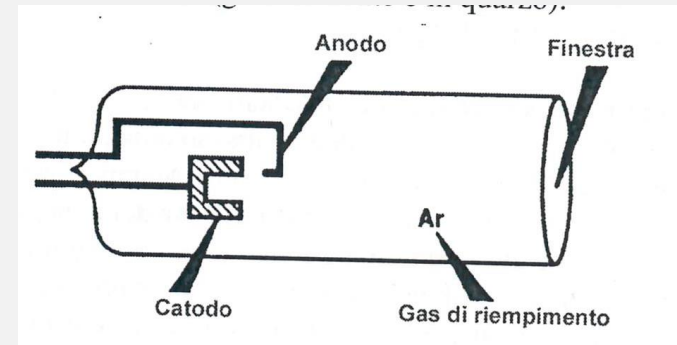
Il **grado di assorbimento** dell'energia luminosa da parte di un elemento è **proporzionale alla sua concentrazione** !

Principali componenti di uno Spettrofotometro ad Assorbimento Atomico (AAS)

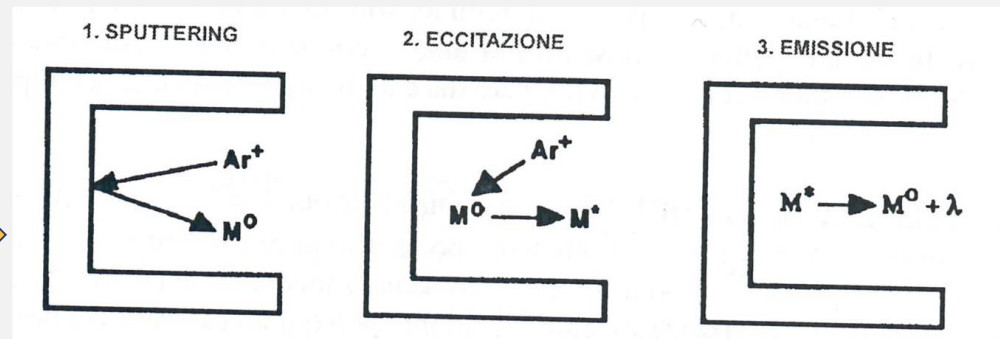


Principali componenti di uno Spettrofotometro ad Assorbimento Atomico (AAS)

1) Sorgente radiazione elettromagnetica: lampada a catodo cavo (HCL, Hollow Cathode Lamp) che **emette lo spettro di luce caratteristica dell'elemento** di cui è costituito il catodo stesso

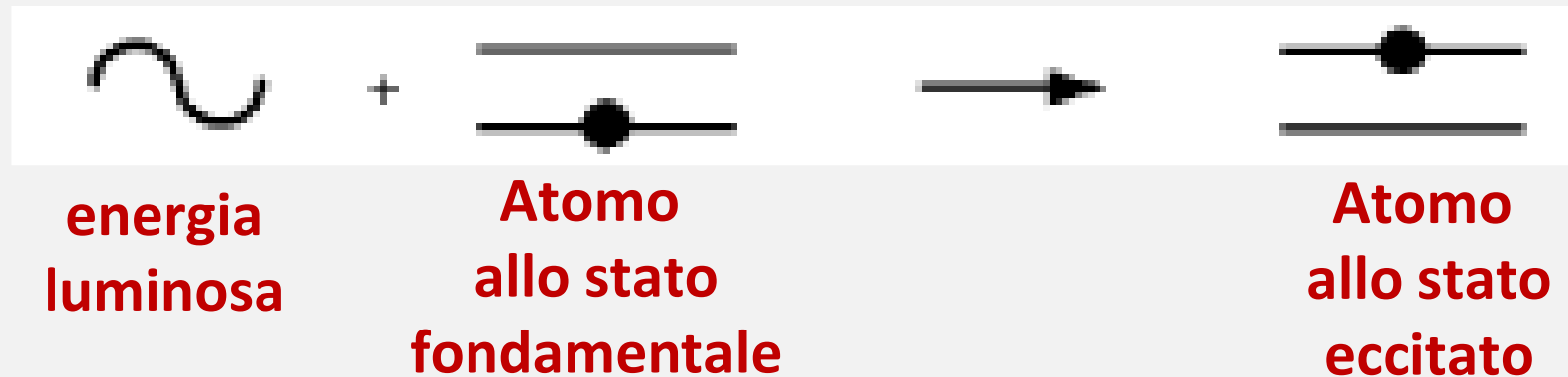


Differenza di potenziale



Principali componenti di uno Spettrofotometro ad Assorbimento Atomico (AAS)

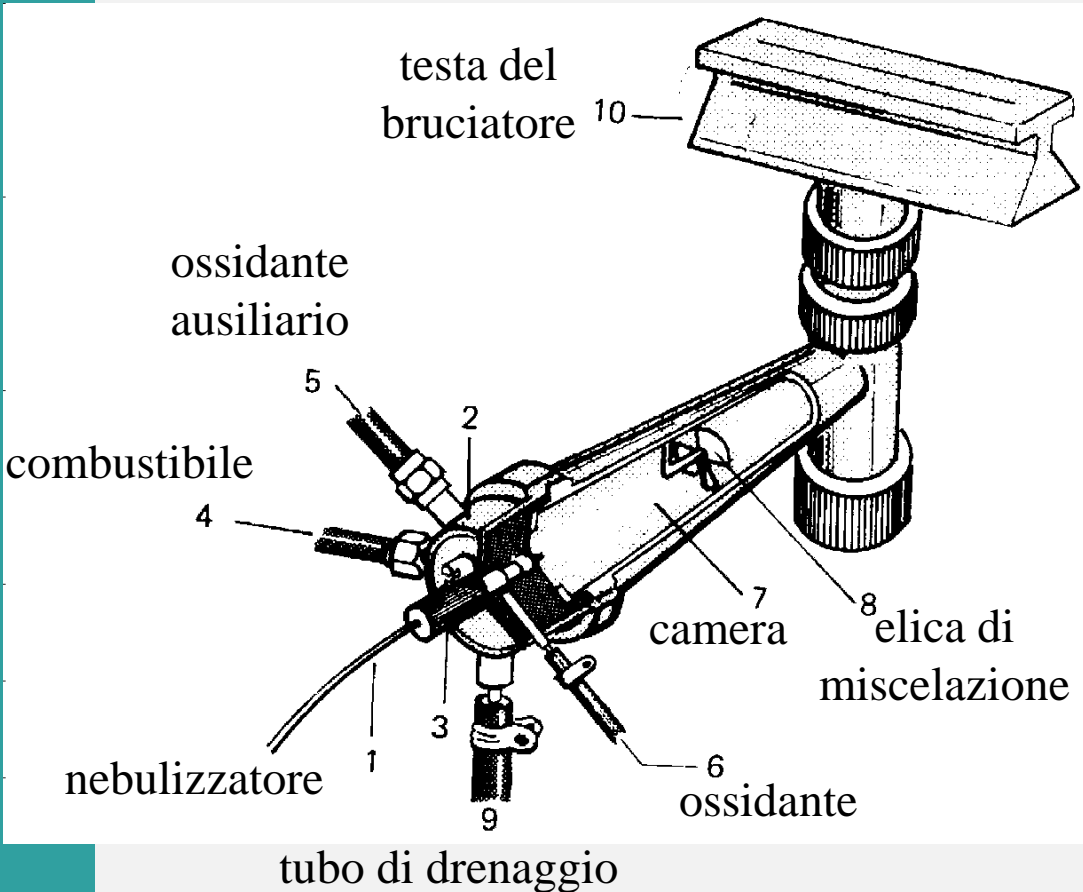
2) Sistema di atomizzazione: il campione viene ridotto allo stato di gas monoatomico, condizione necessaria per l'assorbimento della radiazione elettromagnetica mediante gli elettroni del guscio più esterno.



La quantità di luce assorbita aumenta all'aumentare del numero di atomi nel cammino ottico

Principali componenti di uno Spettrofotometro ad Assorbimento Atomico (AAS)

2) Sistema di atomizzazione



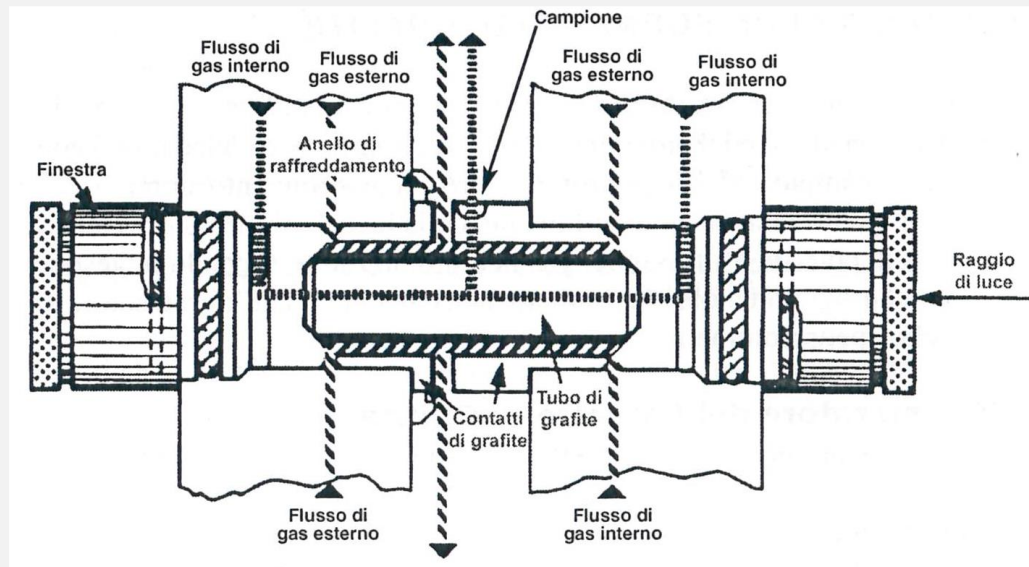
1. Nebulizzazione ➤ soluzione
2. Desolvatazione ➤ aerosol
3. Fusione ➤ solido
4. Vaporizzazione ➤ liquido
5. Atomizzazione ➤ gas
6. Eccitazione ➤ gas
7. Ionizzazione ➤ gas

Principali componenti di uno Spettrofotometro ad Assorbimento Atomico (AAS)

2) Sistema di atomizzazione

Il **fornetto di grafite** permette di abbassare (fino a 1000 volte!) il limite di rivelabilità dell'AAS su fiamma.

Riscaldamento termoelettrico fino a 2800-3000°C



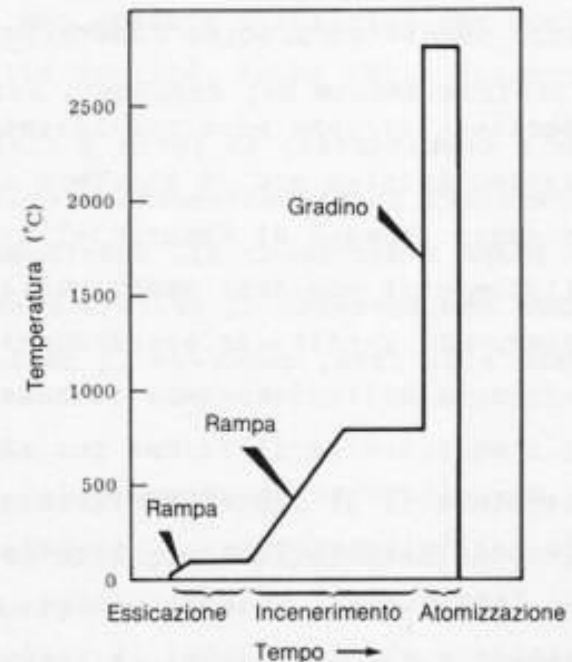
Principali componenti di uno Spettrofotometro ad Assorbimento Atomico (AAS)

2) Sistema di atomizzazione

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

1. Rimozione del solvente o essiccazione
2. Incenerimento del campione
3. Atomizzazione

PROGRAMMA DI RISCALDAMENTO DEL FORNETTO A GRAFITE



Principali componenti di uno Spettrofotometro ad Assorbimento Atomico (AAS)

2) Sistema di atomizzazione

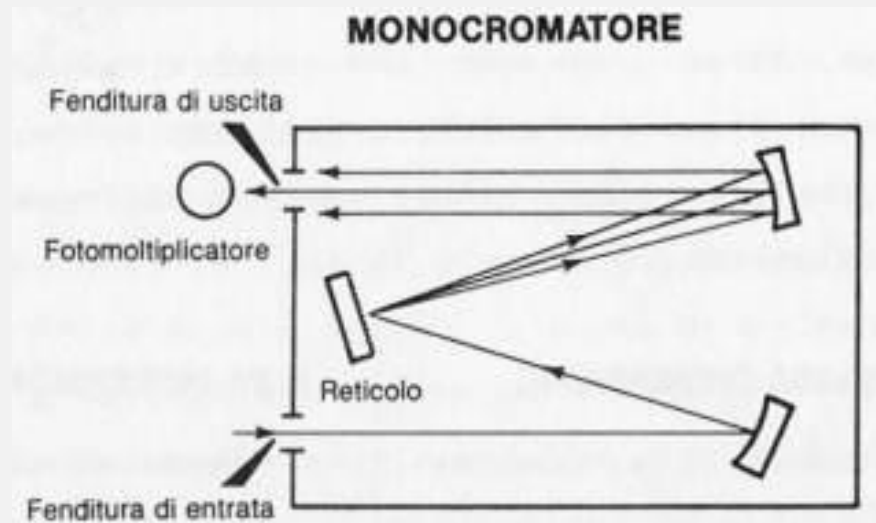


L'atomizzazione elettrotermica mediante fornetto di grafite consente la determinazione di specie metalliche in varie matrici

Principali componenti di uno Spettrofotometro ad Assorbimento Atomico (AAS)

3) Monocromatore

Il **sistema ottico e il monocromatore** rendono la radiazione elettromagnetica il più possibile **monocromatica** (ovvero con un campo spettrale molto ridotto) prima di inviarla al rivelatore. Svolge la sua funzione sfruttando i principi di diffrazione della luce.



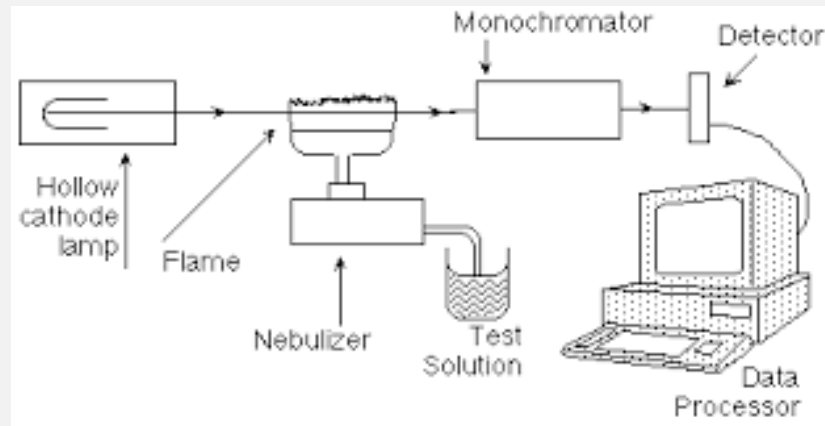
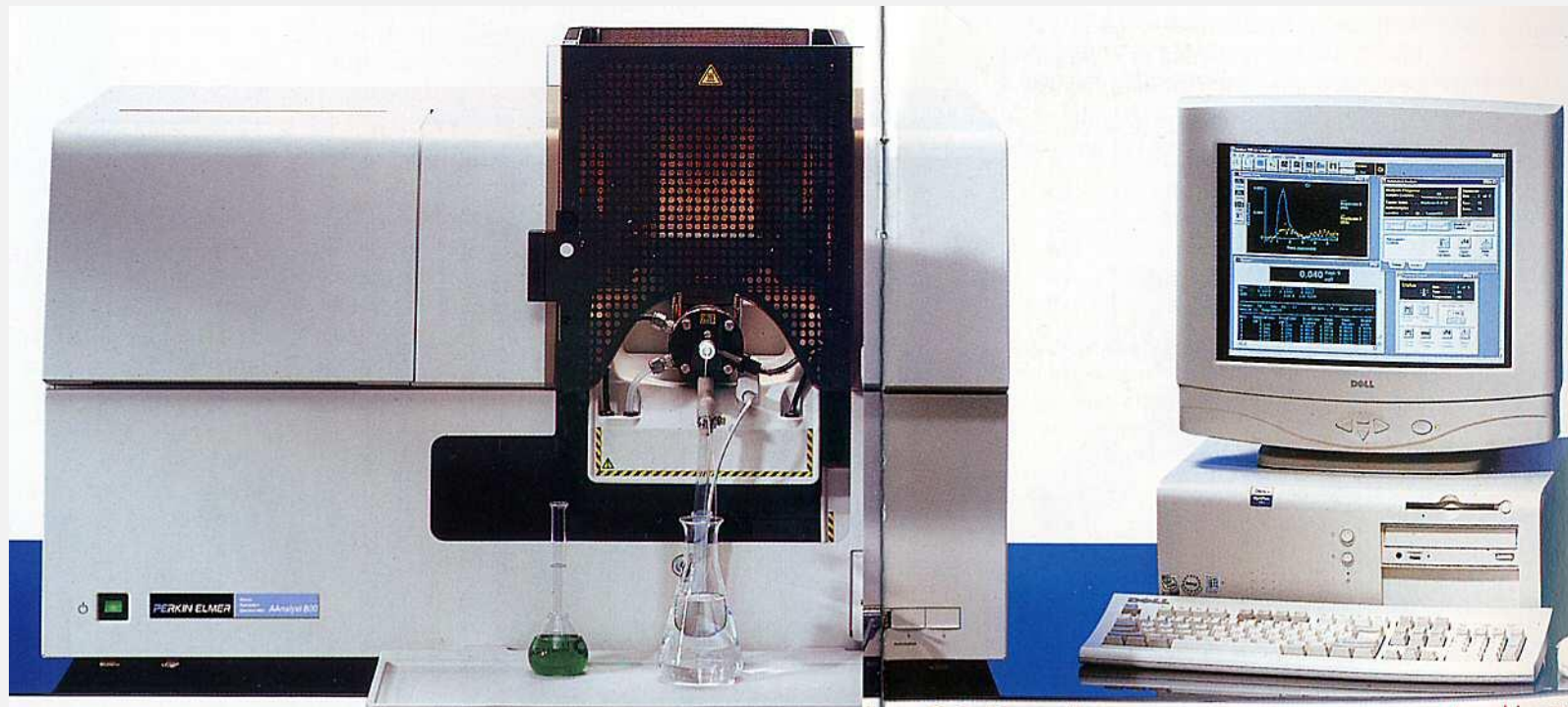
Principali componenti di uno Spettrofotometro ad Assorbimento Atomico (AAS)

4) Rilevatore

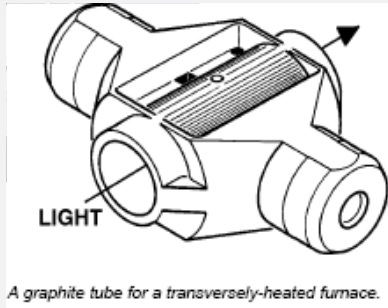
Evidenzia una radiazione incidente su un elettrodo mediante una differenza di potenziale; le differenze possono essere minime perciò si ricorre ad un **fotomoltiplicatore** che **moltiplica di molte volte il segnale** originale permettendo una migliore interpretazione.

Il PC elabora il **segnale elettrico** proveniente dal rivelatore e esprime il risultato della misura in **unità di assorbanza**, che è la capacità degli atomi (e delle molecole) di assorbire energia da una radiazione elettromagnetica.

Spettrofotometria di assorbimento atomico in fiamma (AAS)



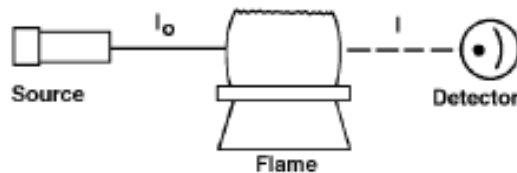
Spettrofotometria ad assorbimento atomico fornetto di grafite (GFAAS)



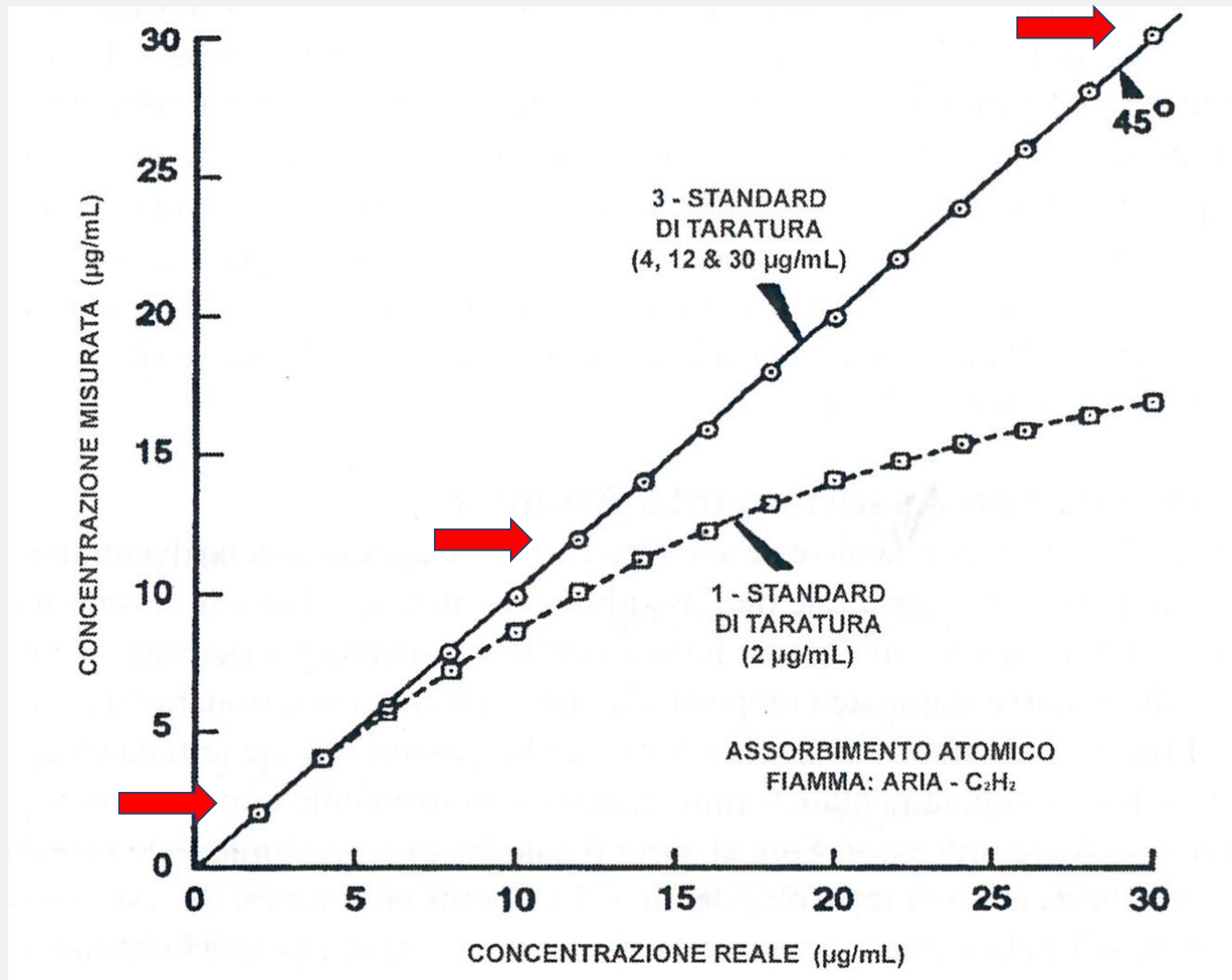
$$\text{Assorbanza (A)} = \log (I_0/I)$$

$$A = a b c \text{ legge di Beer}$$

- a* coefficiente di assorbimento
- b* lunghezza della cella di misura
- c* concentrazione



o fornetto a grafite



Esempio di taratura con 1 e 3 standard

Meglio in fiamma (F) o fornello di grafite (GF)?

- 1) GF: LOD=1 ppb (una parte per miliardo);
F: LOD=1 ppm (una parte per milione).
- 2) In GF non c'è una camera di premiscelazione, no perdita di materiale.
- 3) L'ambiente in GF è totalmente non ossidante (non ci sono ioni difficili da atomizzare).
- 4) In GF, gli atomi permangono sul cammino ottico per un tempo maggiore di quello relativo alla lettura (la fiamma è invece irregolare e irripetibile ed il tempo di lettura breve).
- 5) In GF, temperatura ben definita.

Spettrofotometria ad assorbimento atomico con vapori freddi (CV-AAS)



Determinazione del Mercurio per via spettrofotometrica con il metodo dei «vapori freddi»

(CV-AAS, *Cold Vapour Atomic Absorption Spectrophotometry*)

Principio chimico-fisico: l'atomizzazione del Hg avviene per **riduzione del Hg^{2+}** presente in soluzione a **Hg^0** con un agente riducente (es. NaBH_4 o SnCl_2) in ambiente acido (HCl 1.5%).

Il Hg^0 così generato, interferisce con la radiazione luminosa all'interno del cammino ottico dello spettrofotometro e ne determina una riduzione dell'intensità, registrata dal rivelatore in termini di assorbanza.

COLD VAPOR AAS FOR Hg

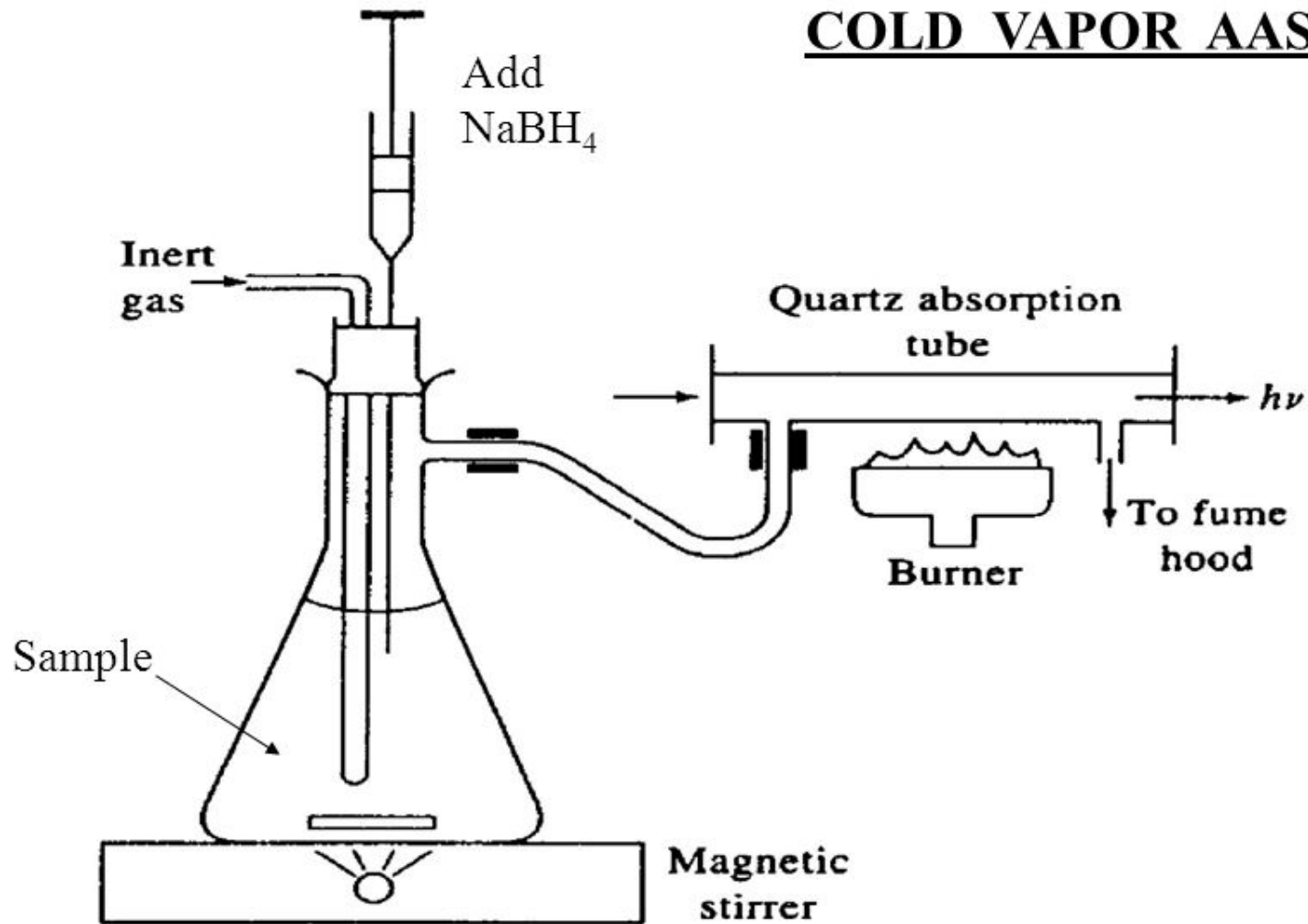


Figure 9-9 A hydride generation and atomization system for atomic absorption spectrometry.

Skoog et al., 5th ed.

AAS Perkin Elmer AAnalyst 100

modulo FIAS 100 della
Perkin-Elmer per la
generazione del Hg^0 con il
metodo dei «vapori freddi»
(cold vapor)

AAS Perkin Elmer AAnalyst 100

modulo FIAS 100 della
Perkin-Elmer per la
generazione del Hg^0 con il
metodo dei «vapori freddi»
(cold vapor)

AAS - Vantaggi

1. Quantificazione di circa 70 elementi in campioni provenienti da matrici variegata (sensibilità a livello di ppm o inferiore)
2. Semplicità, bassi costi, accuratezza.
3. Campioni d'acqua analizzati tal quali
4. Campi di applicazioni vari (medicina, alimenti, ambiente)

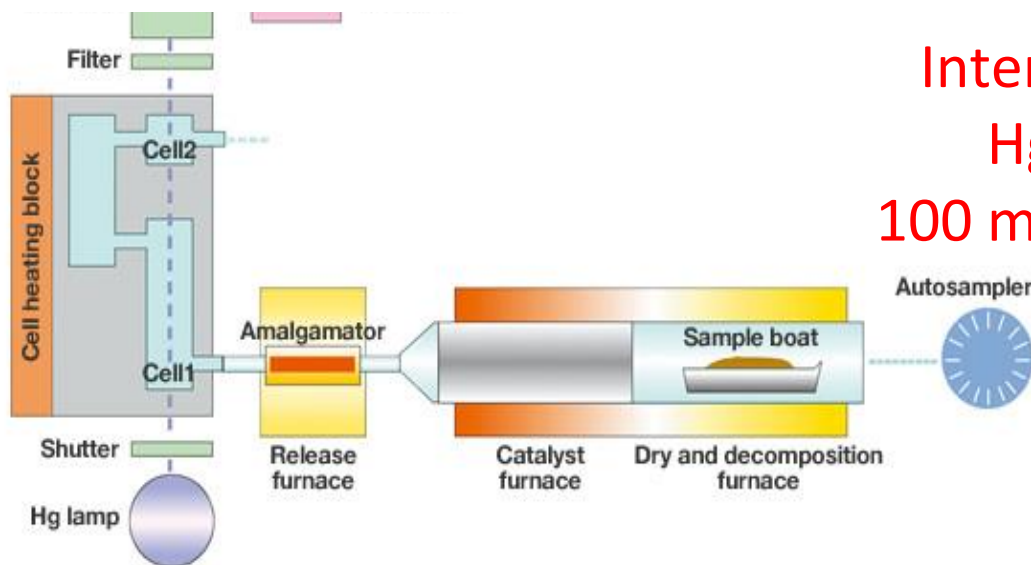
AAS - Svantaggi

1. Preparazione del campione lunga
2. Analisi distruttiva
3. Determinazione di un elemento alla volta
4. Bassa linearità

Direct Mercury Analyser (DMA)

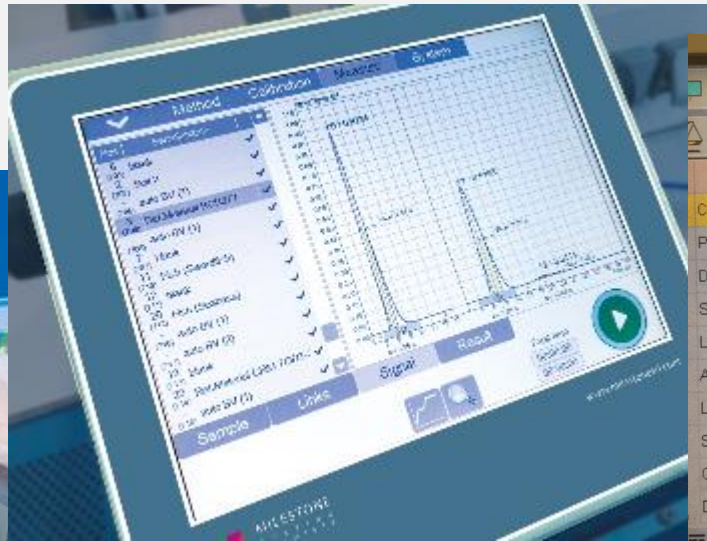
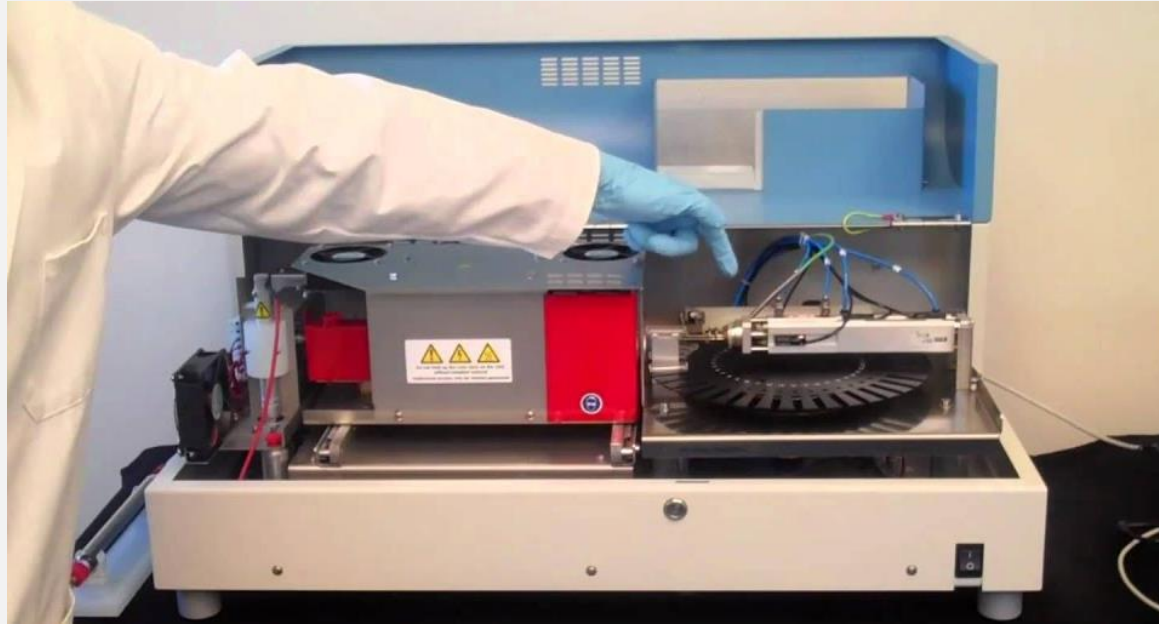


Analizzatore diretto di mercurio (Milestone DMA-80)



Intervallo di concentrazione
Hg = 0.001 e 30.000 ng
100 mg campione = 300 mg/kg

Analizzatore diretto di mercurio (Milestone DMA-80)



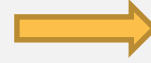
Sample	Amount	Status	Height	Hg [ng]	[mg/k]	Cal-Factor	Σ
Covelli	0.0028g	✓	0.0829	1.1275	0.4027	1.0000	
Paola_amica Covelli	0.0025g	✓	0.0444	0.0012	0.0005	1.0000	
Daniele Kar	0.0022g	✓	0.0305	0.0000	0.0000	1.0000	
Stella	0.0056g	✓	0.0643	0.5841	0.1043	1.0000	
Luigi	0.0113g	✓	0.3169	7.9564	0.7041	1.0000	
Alessio	0.0063g	✓	0.0849	1.1856	0.1882	1.0000	
Lorenzo	0.0028g	✓	0.2610	6.3262	2.2594	1.0000	
Stefano	0.0071g	✓	0.1438	2.9043	0.4091	1.0000	
Covelli_r2	0.0044g	✓	0.0844	1.1693	0.2658	1.0000	
Daniele Kar_r2	0.0069g	✓	0.1171	2.1236	0.3078	1.0000	

Analisi speciativa del Mercurio

Opzioni per l'analisi speciativa del Mercurio



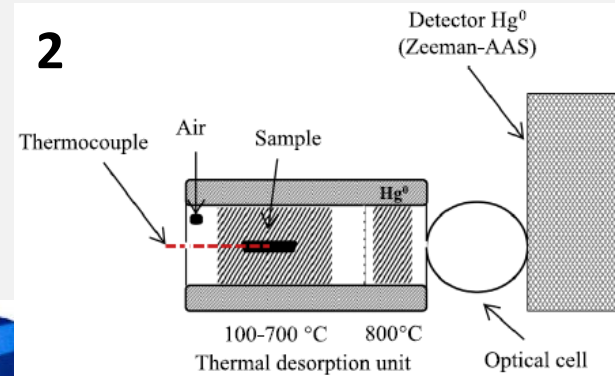
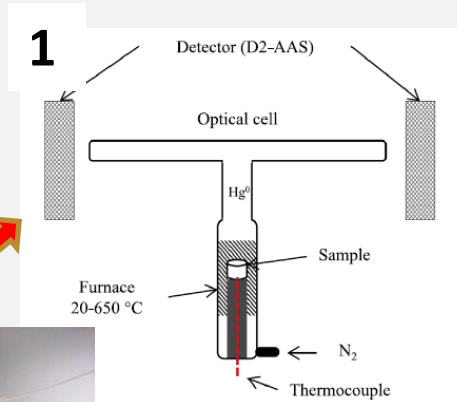
via pirolitica



via chimica

1. Tecnica pirolitica con riscaldamento progressivo del campione

An electronically controlled heating unit and a mercury detection unit (AAS)

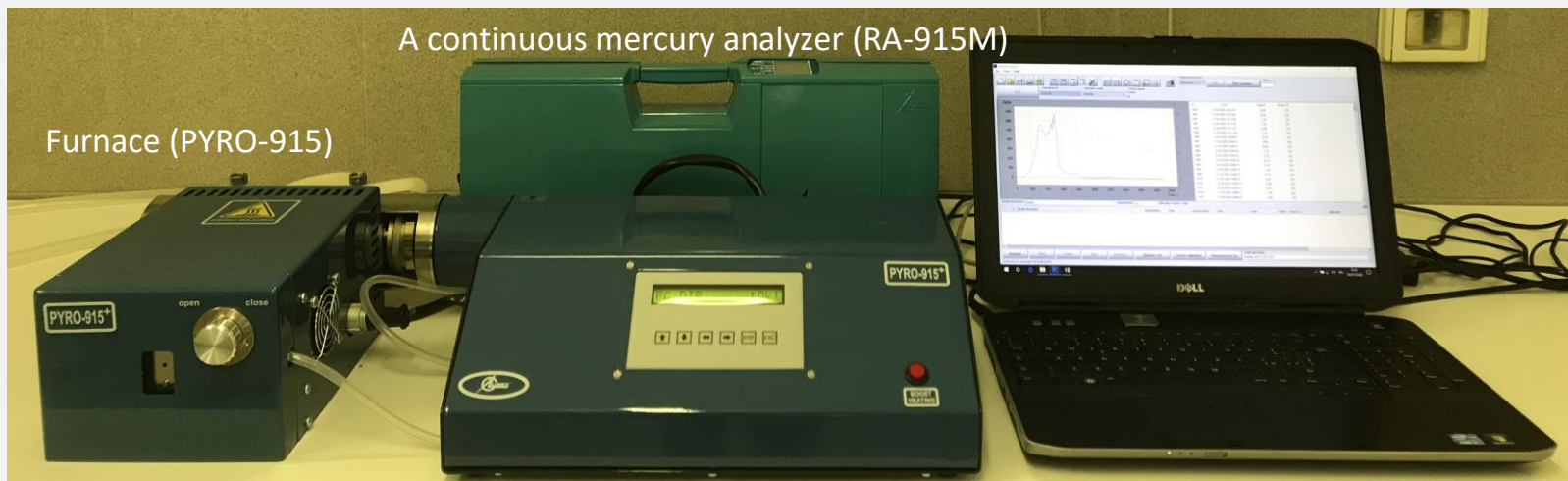


A continuous mercury analyzer (RA-915) coupled to a furnace (PYRO-915) from Lumex

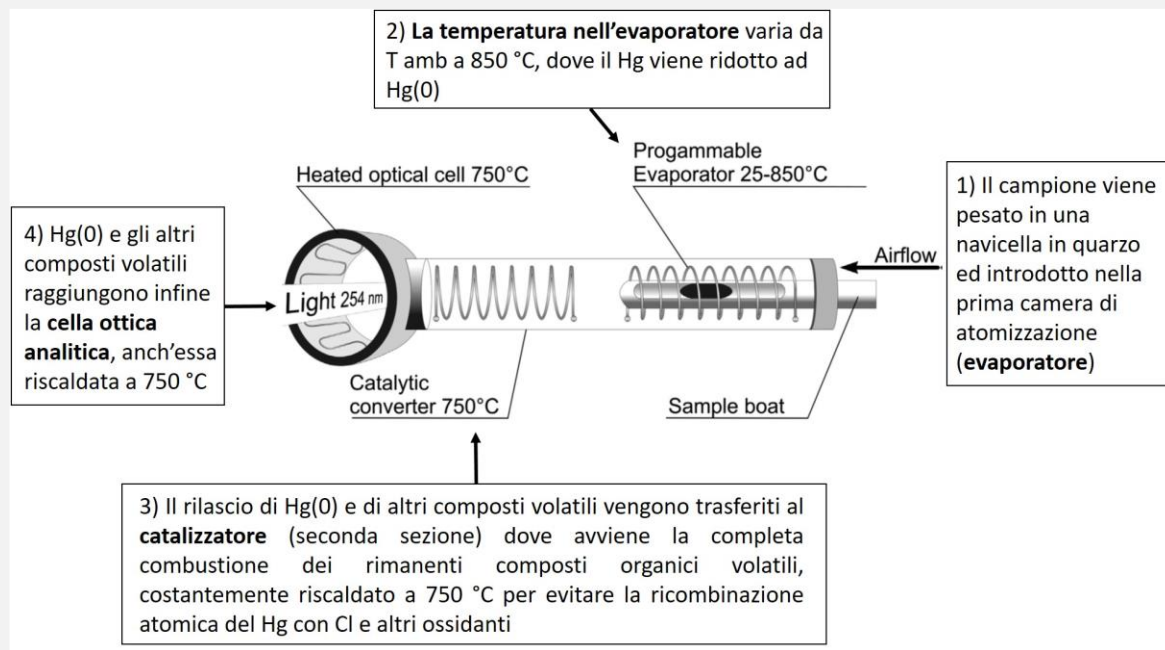
Rumayor et al. (2016) Talanta

Biester et al. (1999) J. Geochem. Explor.

Analisi speciativa del Mercurio



$\text{Hg}^0 = 2 - 30.000 \text{ ng m}^3$

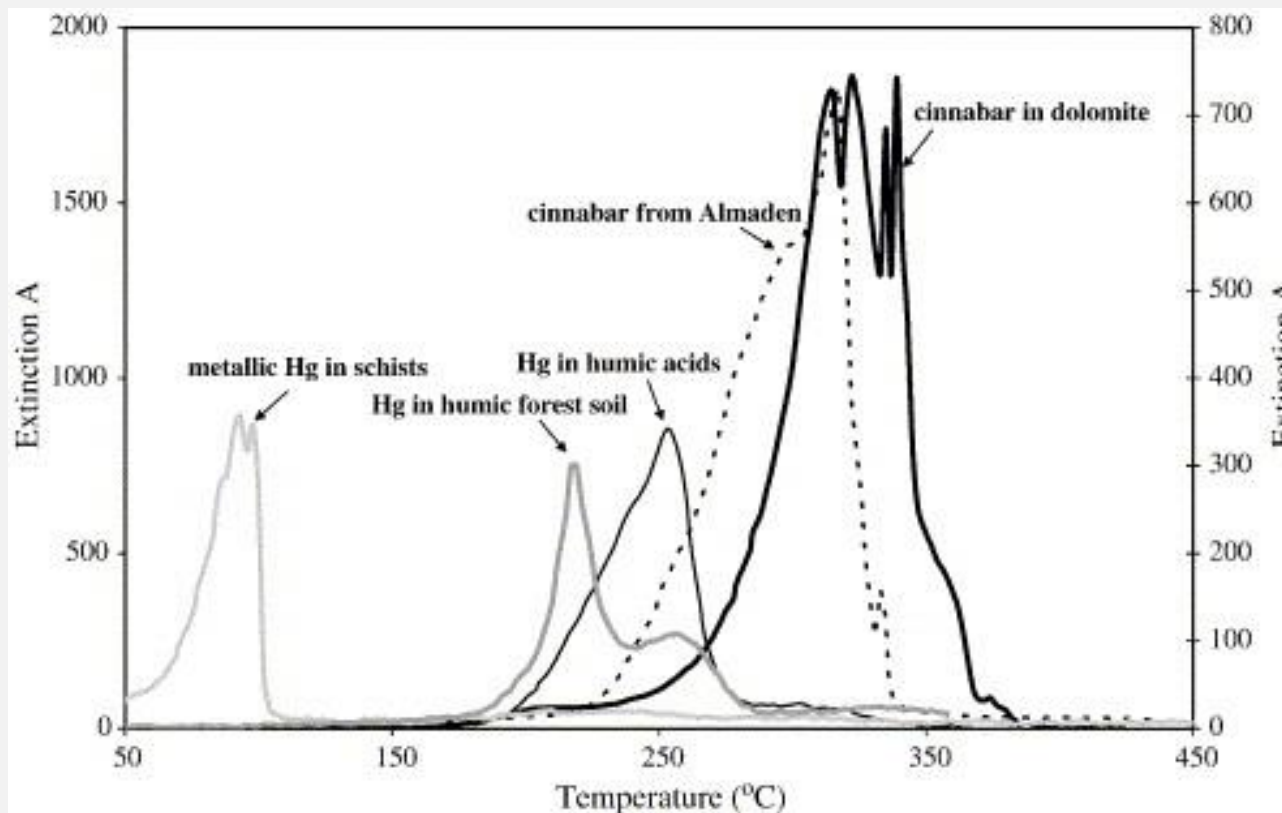


Binding of mercury in soils and attic dust in the Idrija mercury mine area (Slovenia)

Mateja Gosar ^{a,*}, Robert Šajn ^a, Harald Biester ^b

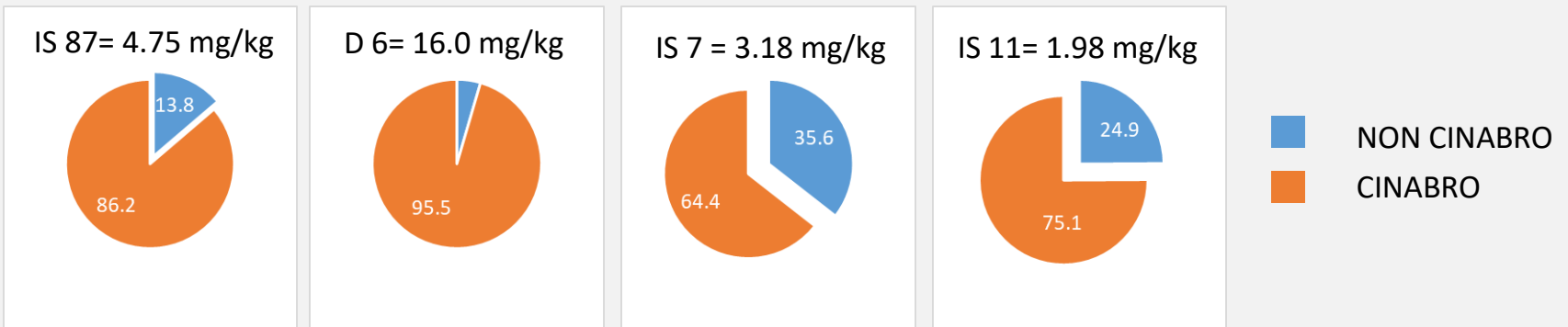
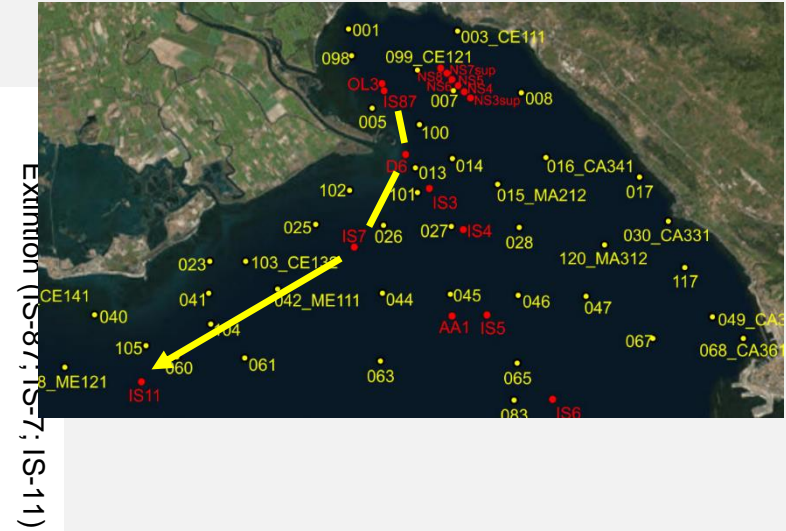
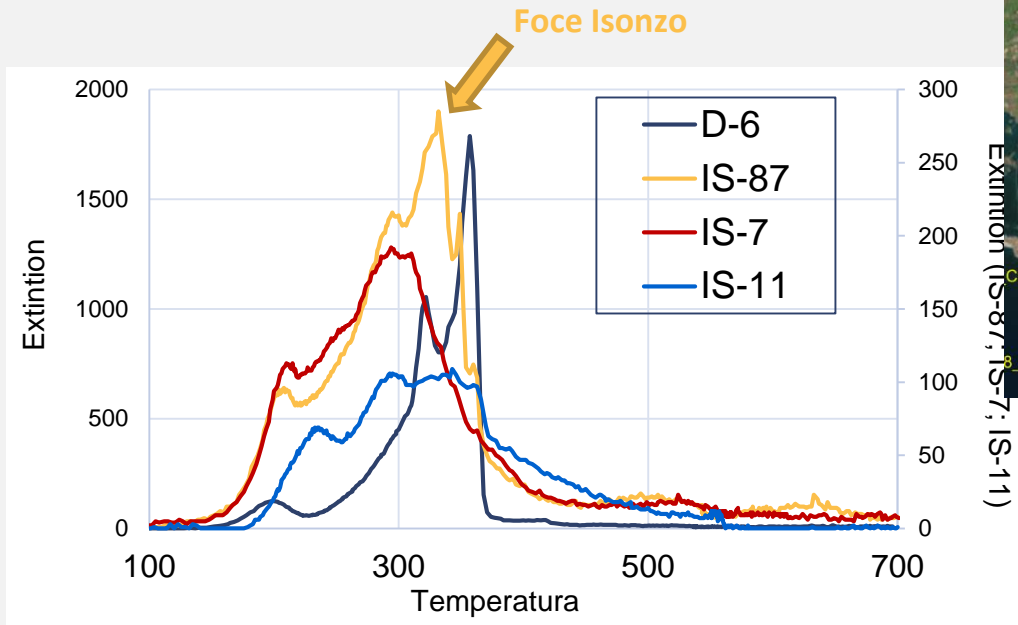
^a Geological Survey of Slovenia, Dimiceva 14, SI-1000 Ljubljana, Slovenia

^b Institute of Environmental Geochemistry, INF 236, 69120 Heidelberg, Germany



Curve di rilascio termico di mercurio associato a diverse matrici

Transetto litorale (Baia di Panzano – Grado)



Spettrometria ottica e di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-AES, ICP-MS)



ICP-AES oppure ICP-OES

Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry
oppure

Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry

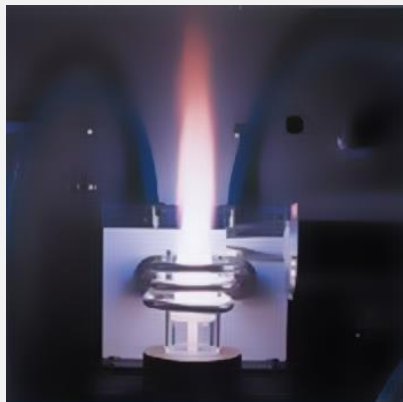
ICP-MS

Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry

ICP-AES e ICP-MS

Le tecniche ICP-AES e ICP-MS utilizzano un **plasma** come sorgente di atomizzazione ed eccitazione

- Il plasma è un **gas elettricamente neutro** con una certa percentuale di ionizzazione ($\sim 5\%$). Il sole, i fulmini e l'aurora boreale sono esempi di plasma in natura
- L'energia che mantiene un plasma analitico deriva da un **campo elettrico** o magnetico; essi non "bruciano" il campione. La maggior parte dei plasma analitici opera con argon o elio, cosa che rende la combustione impossibile.



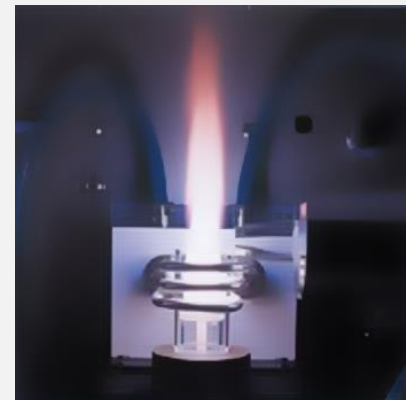
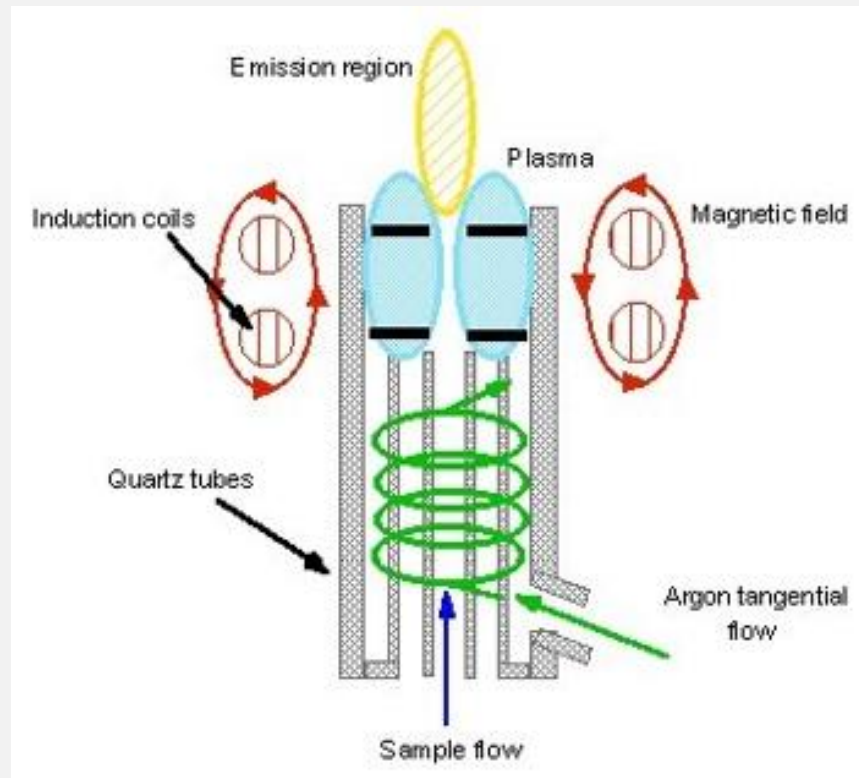
- I plasma sono caratterizzati da alta temperatura (tipicamente nel range 6000-8000 K) e da alta densità ionica ed elettronica

Cos'è il Plasma?

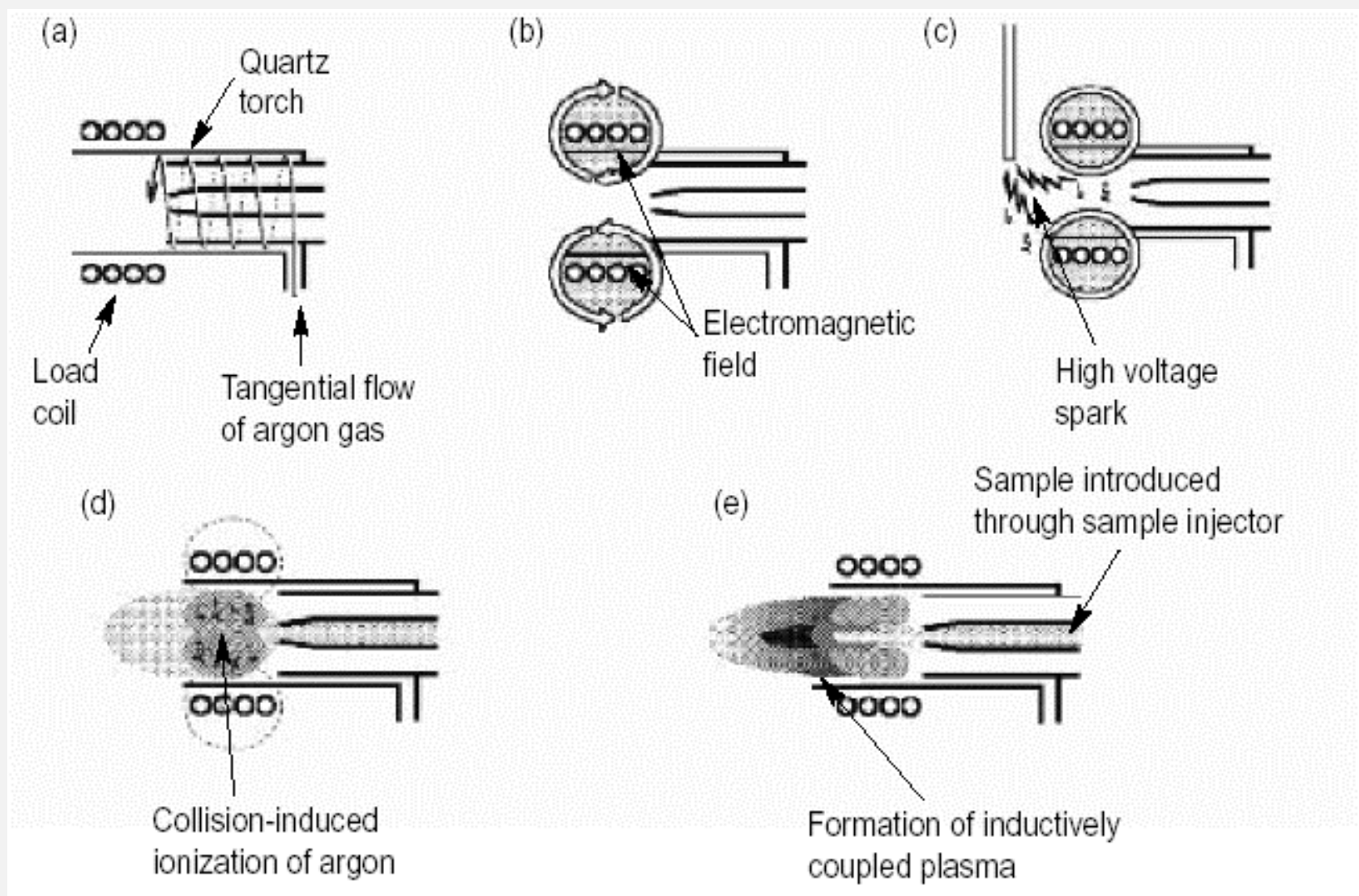
Il plasma ad accoppiamento induttivo (ICP) è un plasma indotto da una radiofrequenza nel quale una **spira di induzione (RF coil, generatore di radiofrequenze)** viene utilizzata per produrre un campo magnetico.

La spira è posta attorno ad una **torcia di quarzo** all'interno della quale si genera il plasma; al suo esterno scorre Ar a scopo di raffreddamento.

La spira è di rame o placcata in oro o argento per fornire la minima resistenza elettrica alla radiofrequenza (non si formano ossidi)



Come si forma il plasma?

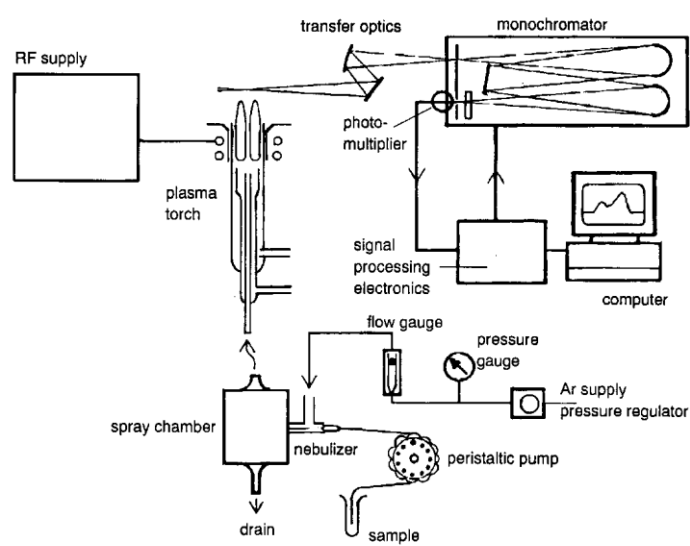


Spettrometria di emissione atomica al plasma accoppiato induttivamente (ICP-AES)

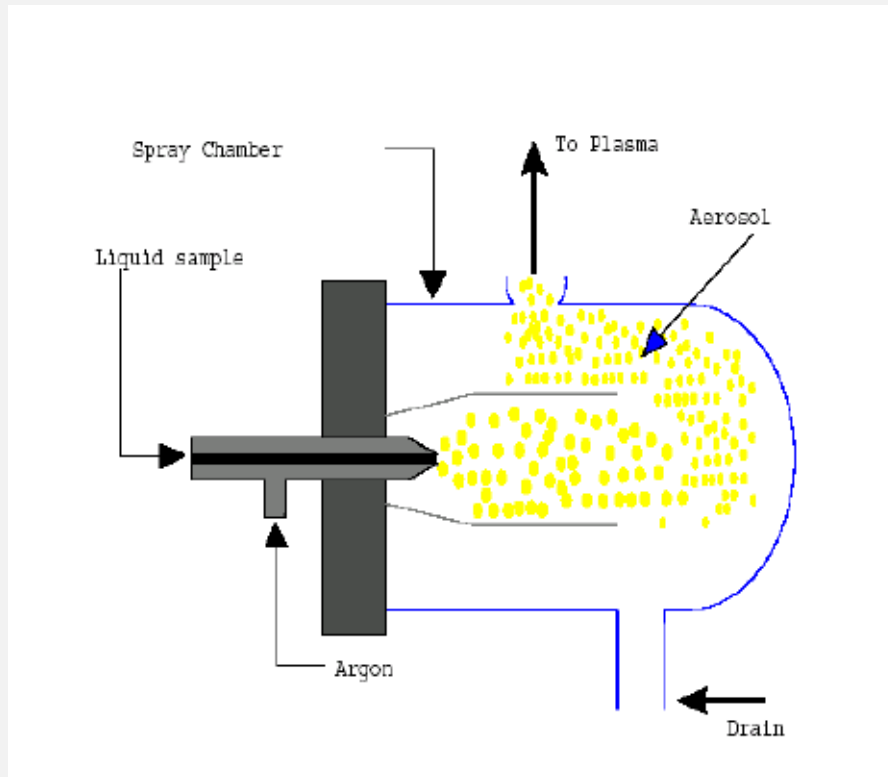
Principio chimico-fisico: Le altissime temperature (7000-10.000 K), raggiunte dal plasma, generalmente costituito da Argon (Ar) o Elio (He), consentono un'**atomizzazione** del campione molto efficiente ad elevati stati di energia (**stato eccitato**).

- Il ritorno a condizioni di stabilità da parte degli elettroni comporta un'**emissione di radiazione a λ caratteristica** dell'elemento.
- **L'intensità della radiazione è proporzionale alla concentrazione dell'elemento nel campione.**
- La calibrazione dello strumento viene effettuata usando standard sintetici o naturali.

Principali componenti di un ICP-AES



- 1) Sistema di introduzione del campione (autocampionatore + pompa peristaltica)
- 2) Nebulizzatore: trasforma il liquido in un aerosol
- 3) Torcia al plasma: desolvatazione, vaporizzazione, atomizzazione, eccitazione di atomi e ioni
- 4) Generatore di radiofrequenze
- 5) Sistema ottico
- 6) Spettrometro + Rivelatori e sistema elettronico associato + PC



Nel nebulizzatore pneumatico, il campione viene trascinato attraverso un tubo capillare per mezzo di un flusso di gas nebulizzante (il cosiddetto effetto Bernoulli).

L'aerosol generato nella camera di nebulizzazione subisce una selezione sulla base delle dimensioni: le gocce più piccole ($\sim 1-2\%$) sono trasportate al plasma, mentre quelle più grosse sono scartate

Le diverse fasi dell'analisi

1. Sample Preparation: Some samples require special preparation steps including treatment with acids, heating, and microwave digestion.

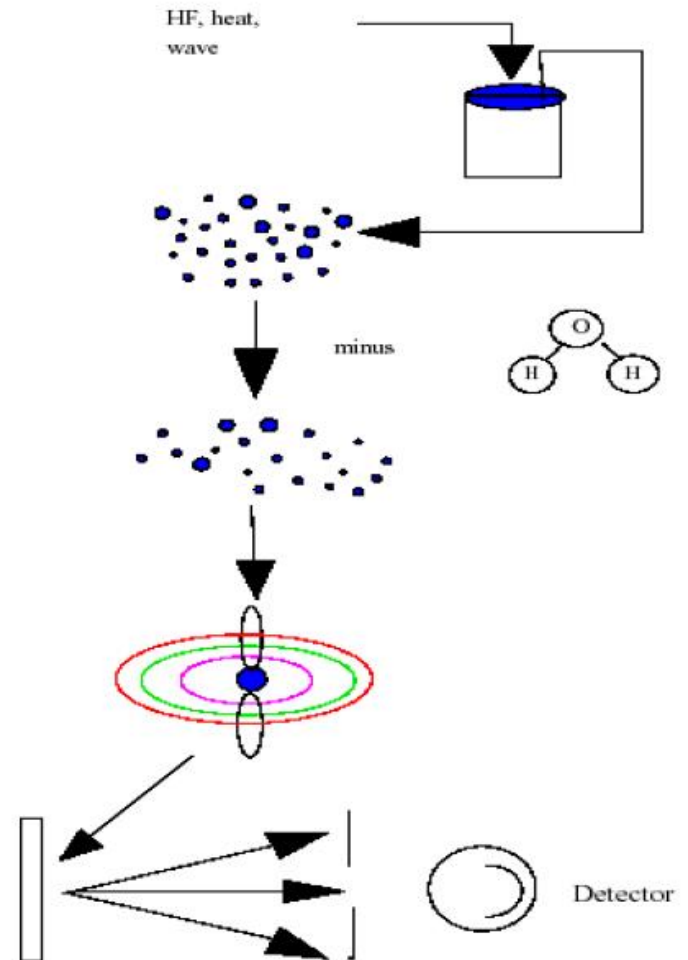
2. Nebulization: Liquid converted to aerosol.

3. Desolvation/Volatization: Water is driven off, and remaining solid and liquid portions are converted to gases.

4. Atomization: Gas phase bonds are broken, and only atoms are present. Plasma temperature and inert chemical environment are important at this stage.

5. Excitation/Emission: Atoms gain energy from collisions and emit light of a characteristic Wavelength.

6. Separation/Detection: A grating disperses light that is quantitatively measured.



Spettrometria di emissione atomica al plasma accoppiato induttivamente (ICP-AES)

Vantaggi

- 1) Determinazione di tutti gli elementi eccetto Ar
- 2) Più λ disponibili per ciascun elemento, cioè determinazione di concentrazioni da tracce (ppb) ad elevate (%)
- 3) Elevata riproducibilità, stabilità e sensibilità, basso rumore.
- 4) Velocità di analisi multielementare (30 s) con volume ridotto di campione (0.5 ml)

Svantaggi

- 1) Costi elevati e strumentazione complessa
- 2) Alcuni elementi più instabili richiedono particolari accorgimenti per gestire il plasma
- 3) Difficoltà nel gestire gli alogeni (alta energia di ionizzazione)

Spettrometria di emissione atomica al plasma accoppiato induttivamente (ICP-AES)

Applicazioni

• Ambientale

- Acqua potabile
- Terreni, scarichi

• Metalli, Materiali e Reagenti

- Leghe per alte T
- Metalli ad alta purezza
- Scorie industriali

• Scienze della Terra

- Rocce ignee
- Sedimenti, suoli
- Acqua di mare e dolce

• Scienze Naturali

- Sangue, urina
- Composti farmaceutici
- Tessuti, alimenti, agricoltura

• Scienze biologiche

- Organismi animali
- Organismi vegetali

• Studi di speciazione

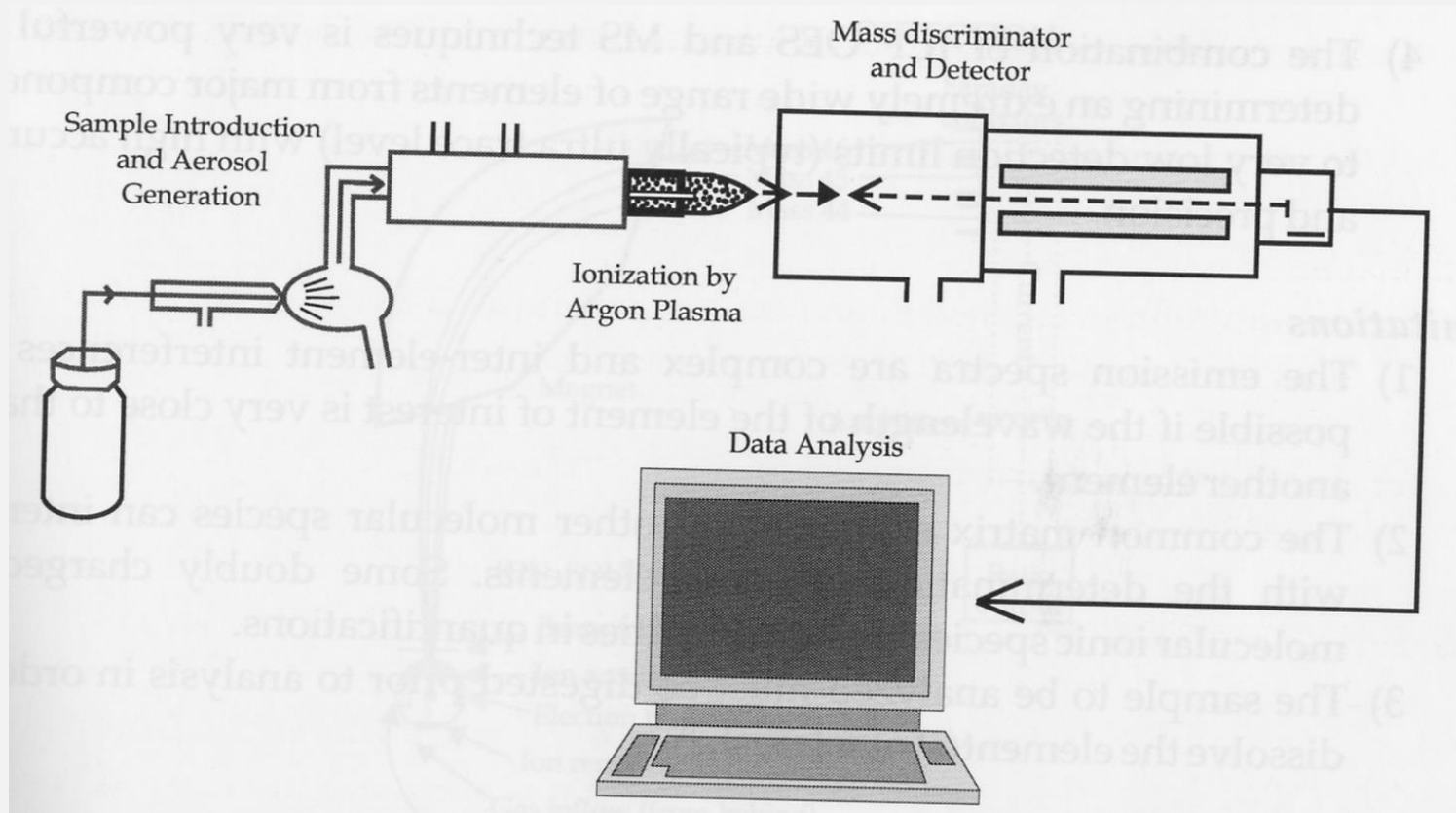
- Cr(III)/Cr(VI)
- Composti organometallici

Spettrometria di massa accoppiata induttivamente al plasma (ICP-MS)

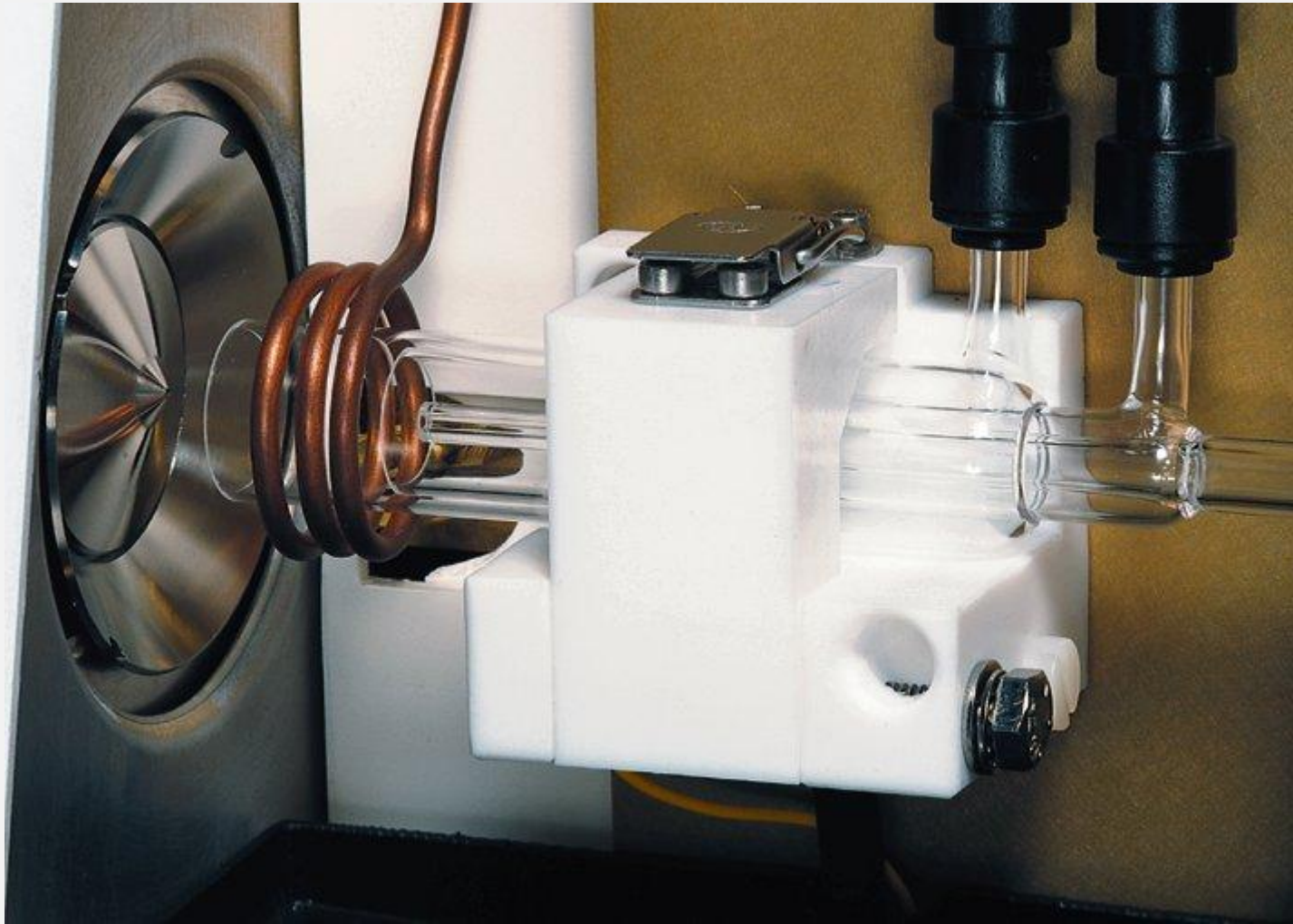
Principio chimico-fisico: lo stesso dell'ICP-AES, dove le altissime temperature (7000-10.000 K) raggiunte dal plasma, generalmente costituito da Argon (Ar), consentono un'**atomizzazione e ionizzazione degli elementi**.

Gli isotopi degli elementi sono identificati dal loro **rapporto m/e (massa/carica)** e l'intensità dello specifico picco è proporzionale alla quantità dell'isotopo.

Principali componenti di un ICP-MS



Torcia al plasma in ICP-MS



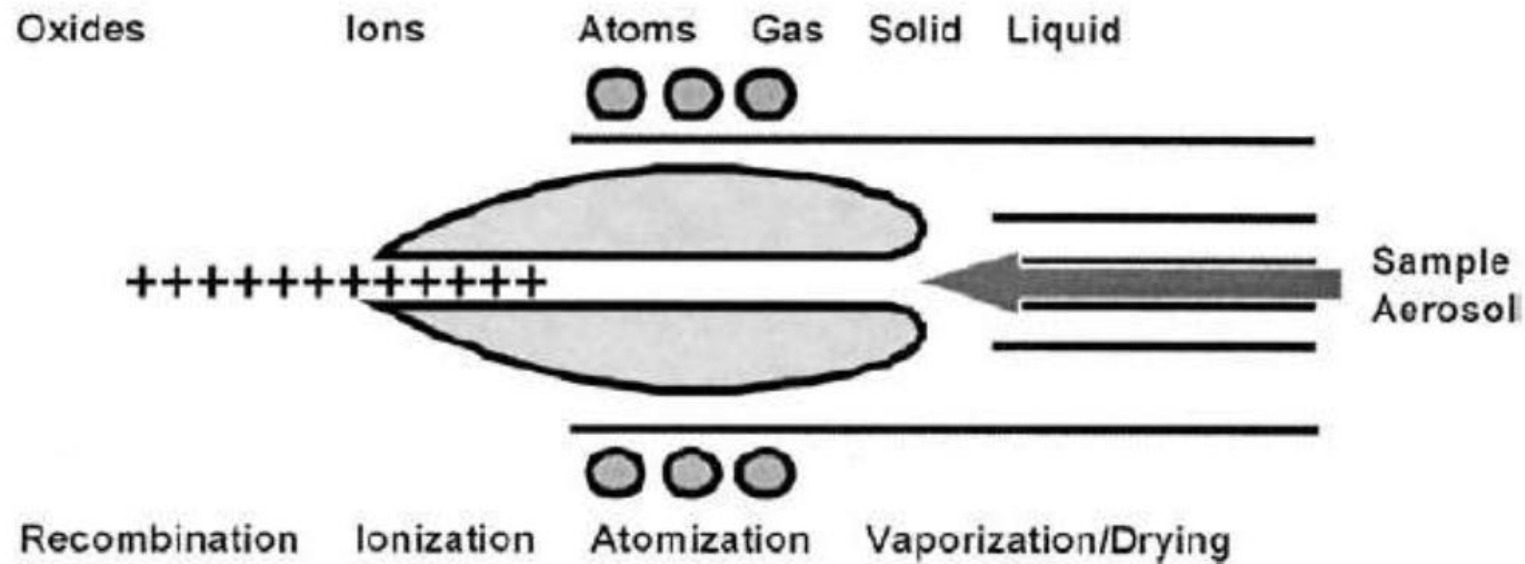
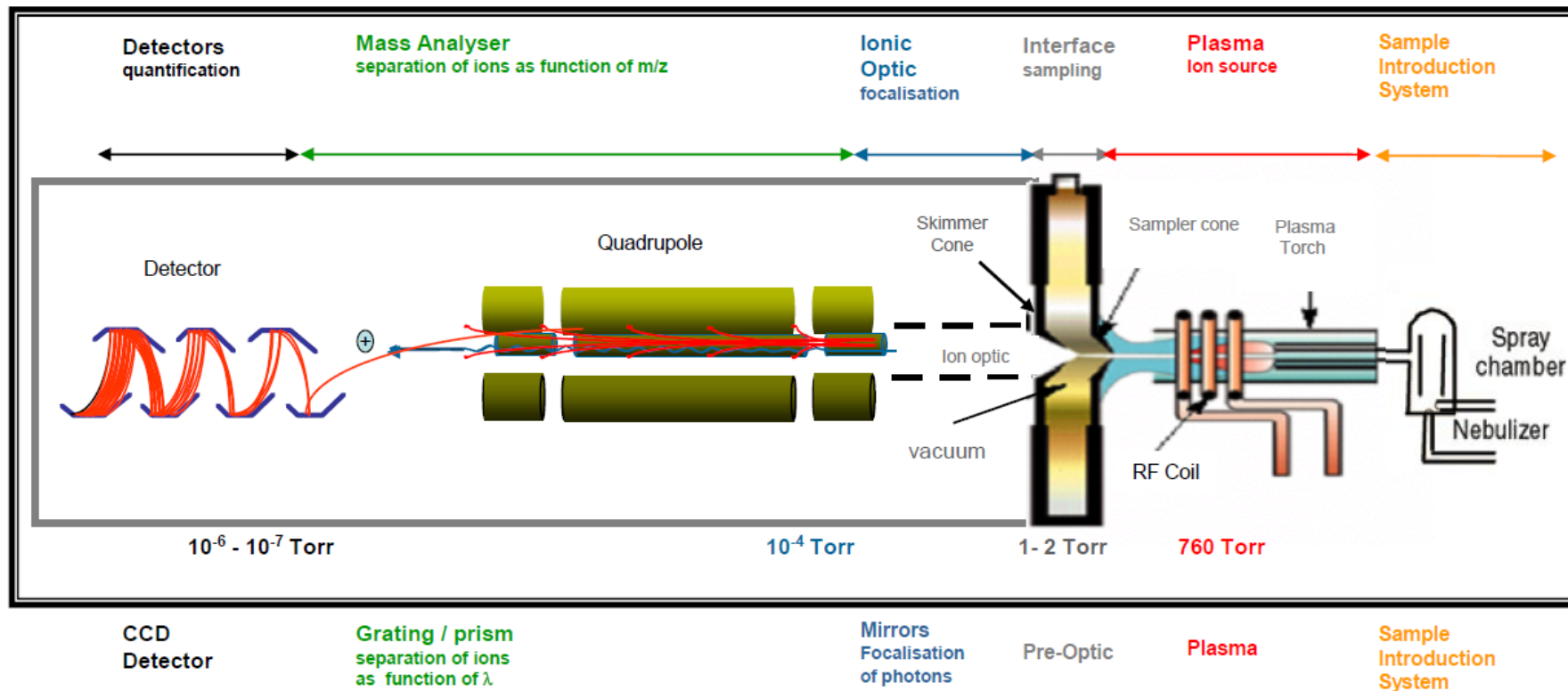


FIGURE 2.1 Generation of positively charged ions in the plasma.

Principali componenti di un ICP-MS (cfr. con ICP-OES)

ICP-MS : Inductively **C**oupled **P**lasma - **M**ass **S**pectrometry



ICP-OES : Inductively **C**oupled **P**lasma - **O**ptical **E**mission **S**pectroscopy



Perkin Elmer NEXION 300 ICP/MS

<https://www.youtube.com/watch?v=4PRS17oa3I4>

Stadi critici in un ICP-MS

- Interfaccia tra il plasma (opera a pressione ambiente) e lo spettrometro di massa (necessita di alto vuoto)
- Introduzione del campione (deve essere ottimizzata la resa in ioni elementari da parte del plasma e deve essere minimizzata la formazione di ossidi che possono occludere parzialmente l'orifizio del cono di campionamento)
- Sistema di trasferimento degli ioni nello spettrometro MS (deve fornire all'analizzatore un fascio ben collimato di ioni elementari per permettere un'adeguata risoluzione di massa allo spettrometro)

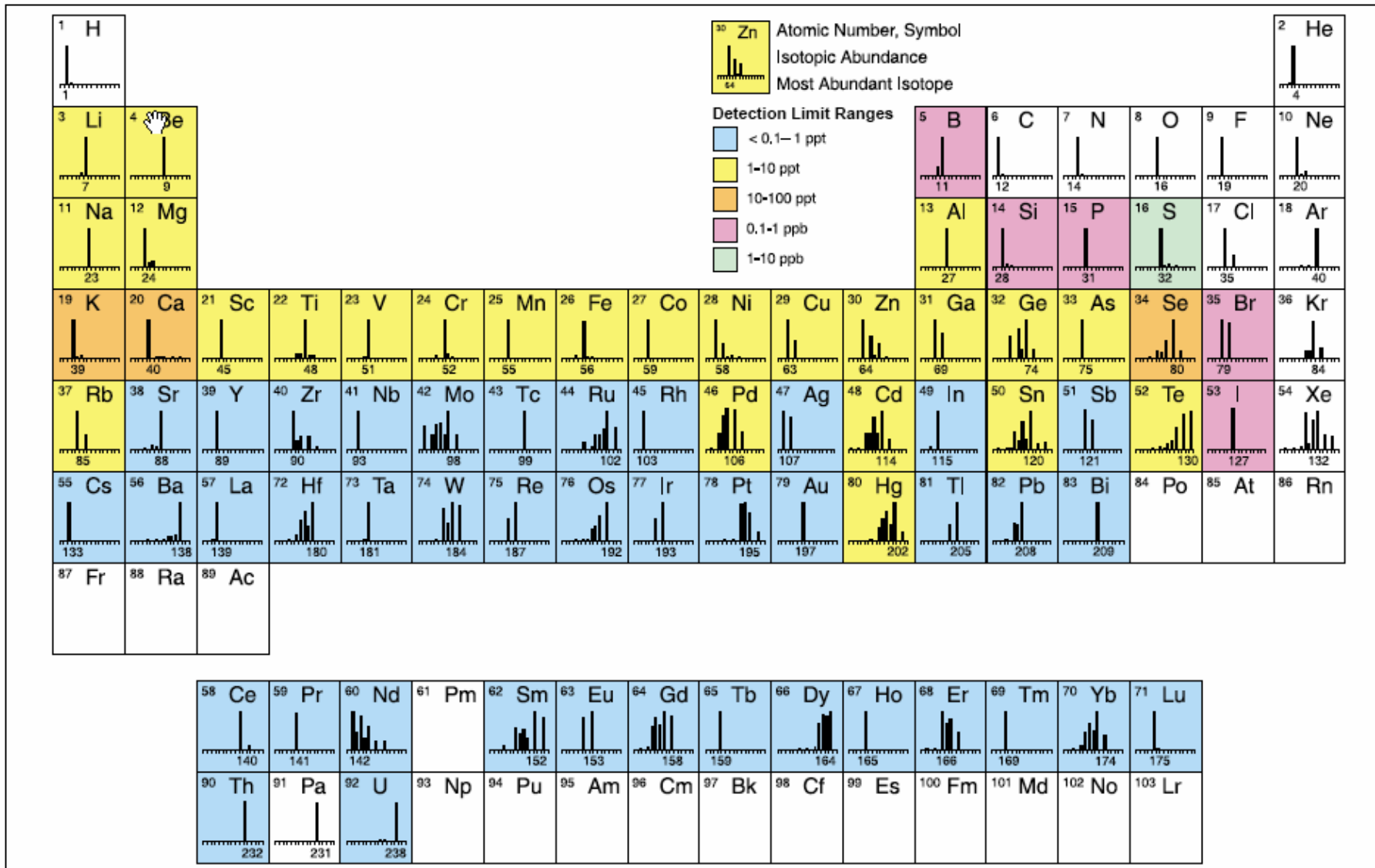
Spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS)

Vantaggi

- 1) Determinazione simultanea di tutti gli elementi (fino a 70)
- 2) Intervallo di lavoro su diversi ordini di grandezza (migliora con la combinazione ICP-AES e MS)
- 3) Elevata stabilità e sensibilità, basso rumore.
- 4) Strumentazione adatta all'automazione con miglioramento di accuratezza e precisione

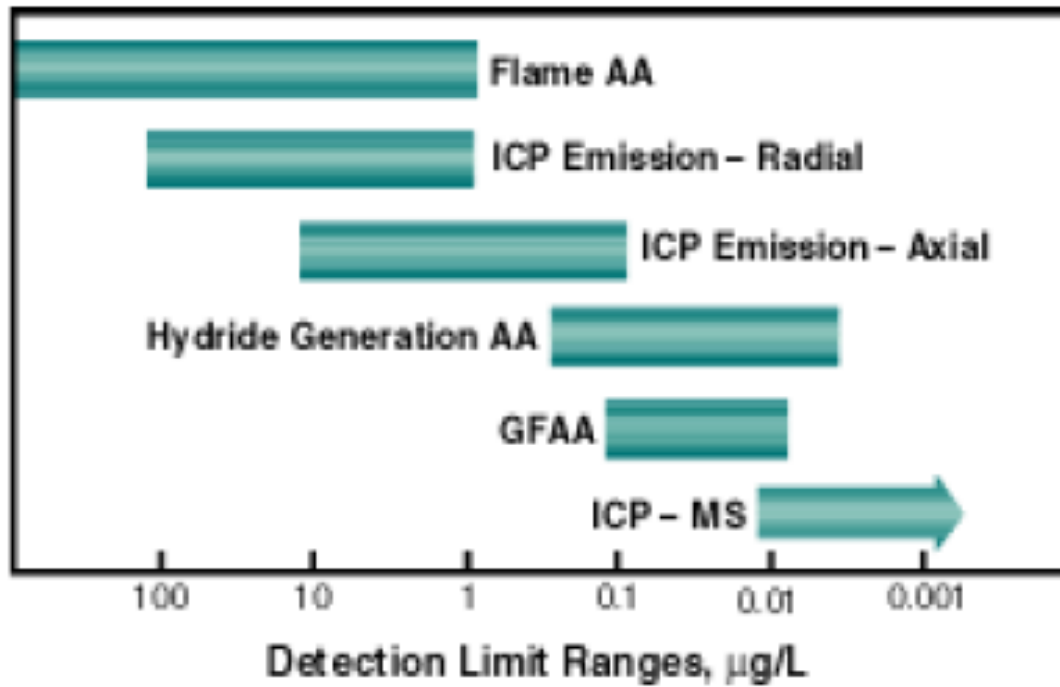
Svantaggi

- 1) Costi elevati e strumentazione complessa
- 2) Spettri emessi complessi con interferenze poliatomiche
(es. $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ su $^{56}\text{Fe}^+$, $^{35}\text{Cl}^{40}\text{Ar}^+$ su $^{75}\text{As}^+$).
- 3) La matrice comune degli elementi può interferire sulla determinazione di qualche elemento (es. viscosità, sospensioni, salinità soluzione)



Perkin Elmer Quadrupole ICPMS Instrument Detection limits, 3σ

Performance e LOD a confronto



Confronto ICP-AES e ICP-MS

Elementi in comune:

- Atomizzazione con il plasma
- Analisi su un flusso continuo di campione
- Risposta dipendente dalla concentrazione

Differenze:

- Segnale analitico (intensità di emissione nell'ICP-AES, conteggio degli ioni nell'ICP-MS)
- Orientazione della torcia (verticale o orizzontale nell'ICP-AES, sempre orizzontale nell'ICP-MS)
- Sensibilità (maggiore per ICP-MS)
- Robustezza (maggiore per ICP-AES)

Laser Ablation (LA-ICP-AES e LA-ICP-MS)

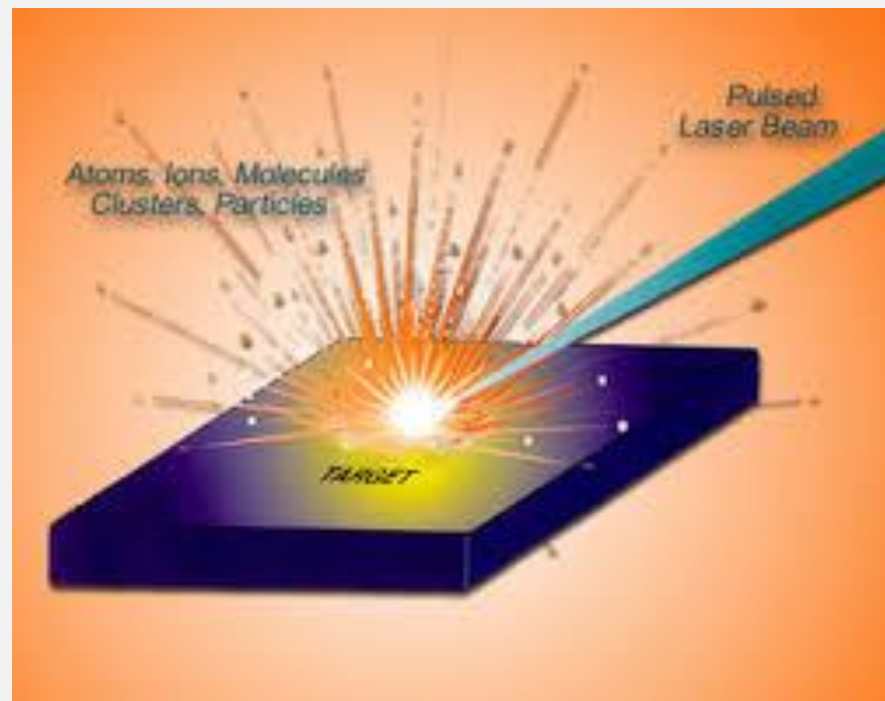


Laser Ablation

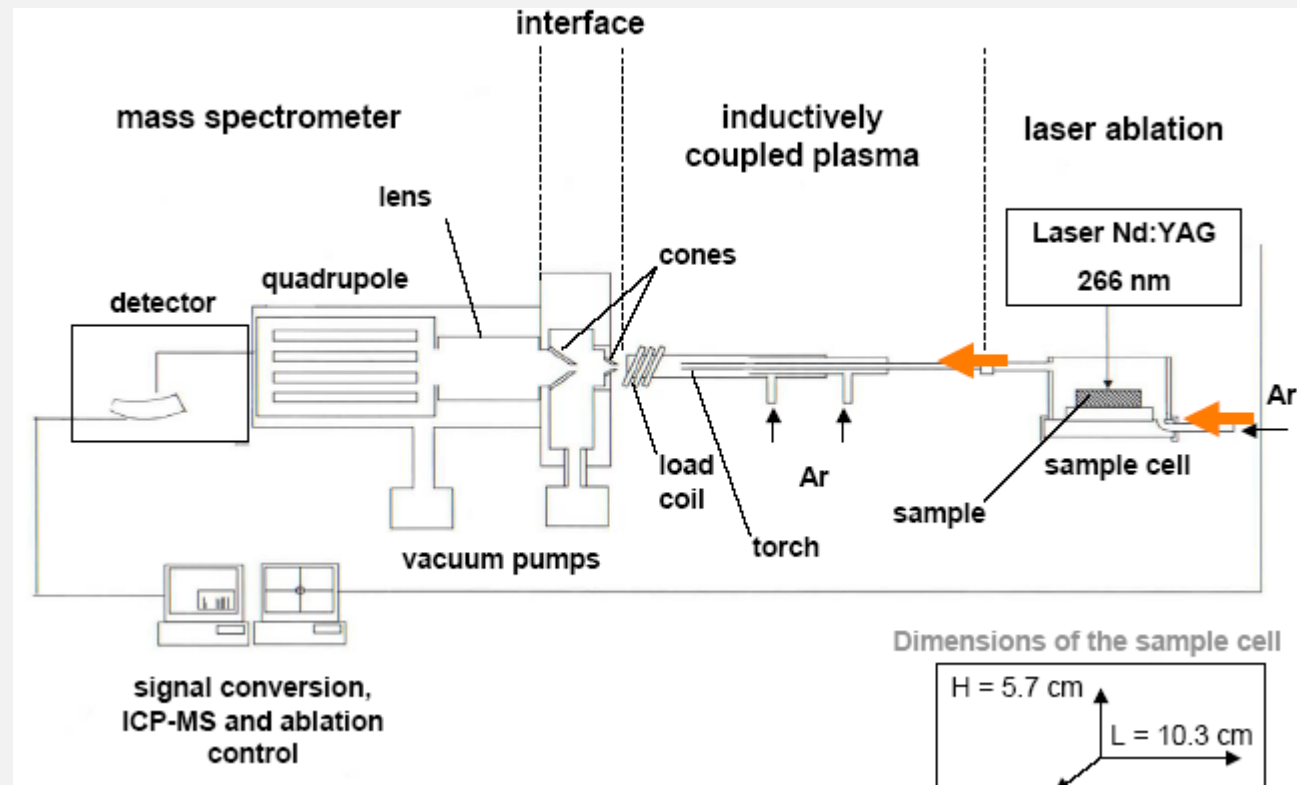
L'analisi dei campioni solidi con la spettrometria atomica è possibile applicando la tecnica **Laser Ablation**, nella quale **un raggio laser è impiegato per vaporizzare un punto della superficie del campione**

Non è una tecnica analitica a sé stante ma un accessorio per rendere possibile l'analisi di campioni solidi senza doverli portare in soluzione.

In campo archeometrico permette l'analisi senza prelievo di campione (vetro, rocce, ceramica, metalli, pigmenti, materiali organici)



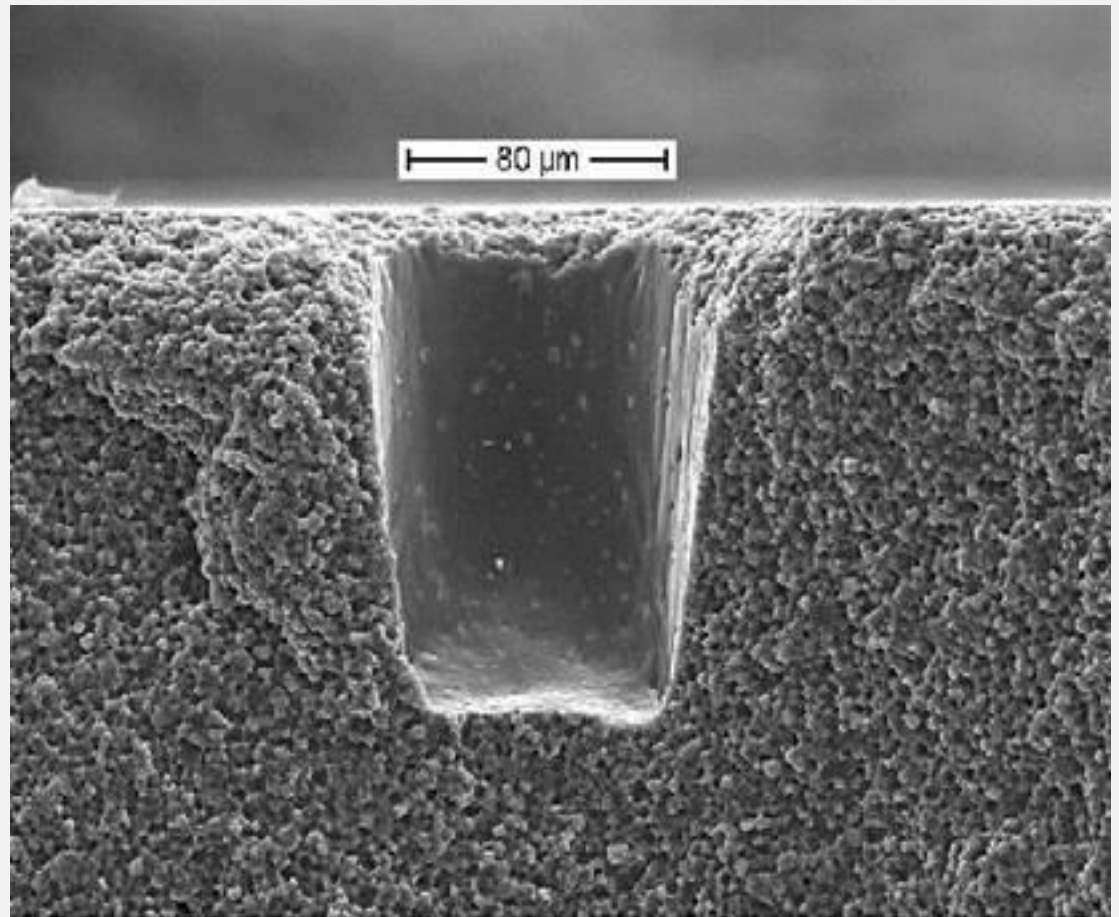
Laser Ablation



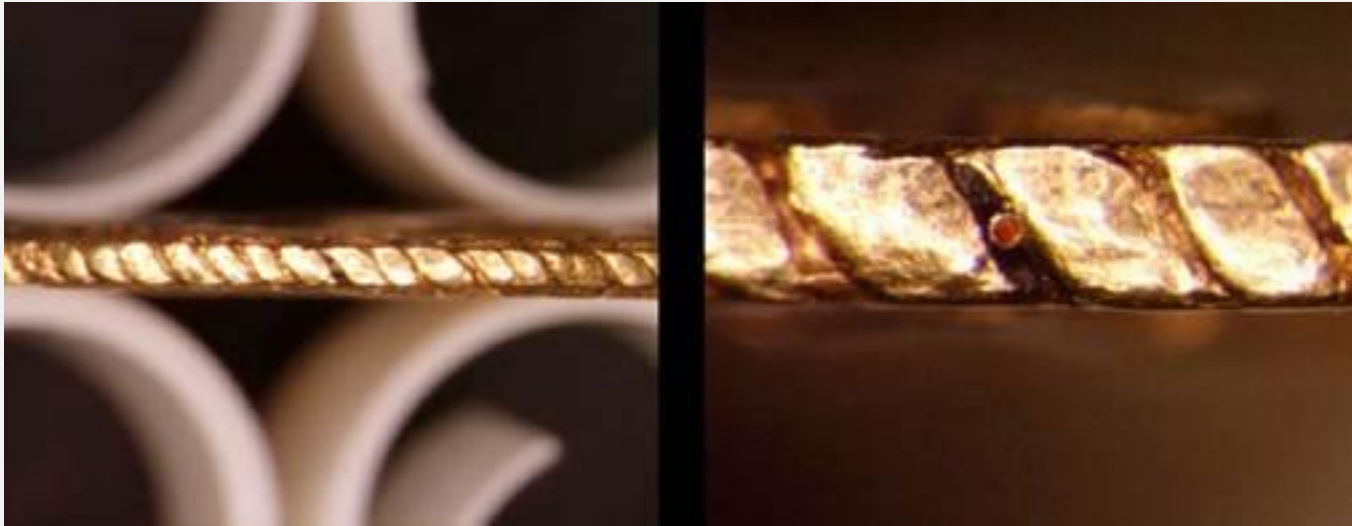
Il campionamento con il Laser provoca la **formazione di un cratere** di alcune decine di micron di diametro e di un **«plume» di materiale vaporizzato** allo stato atomico, che può essere convogliato in una strumentazione in grado di quantificare gli elementi presenti per via ottica (LA/ICP-AES) o con spettrometria di massa (LA/ICP-MS)

Cratere Laser Ablation

L'usura del campione analizzato è limitata alla formazione del cratere, quasi invisibile ad occhio nudo



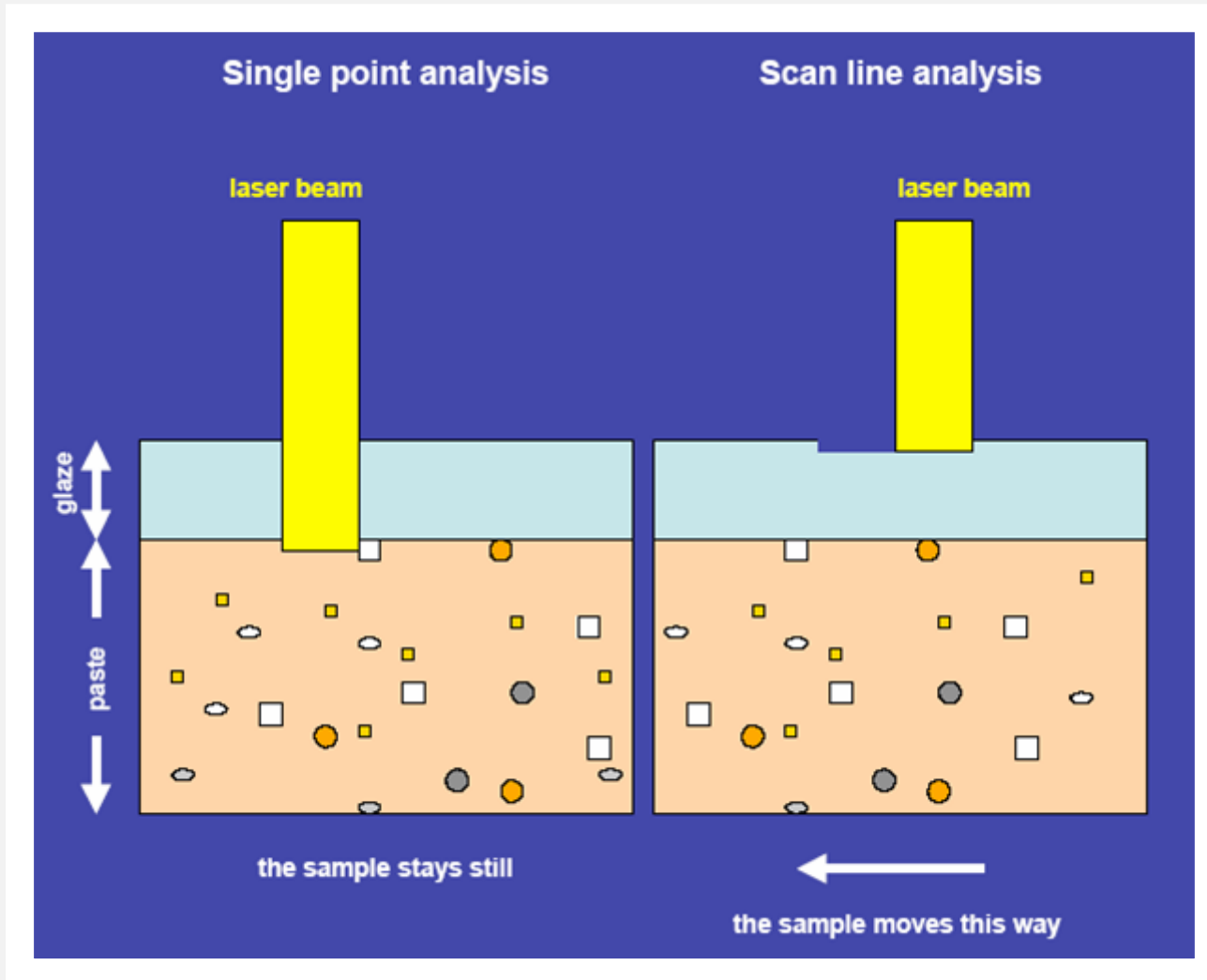
Analisi Laser Ablation su moneta d'oro



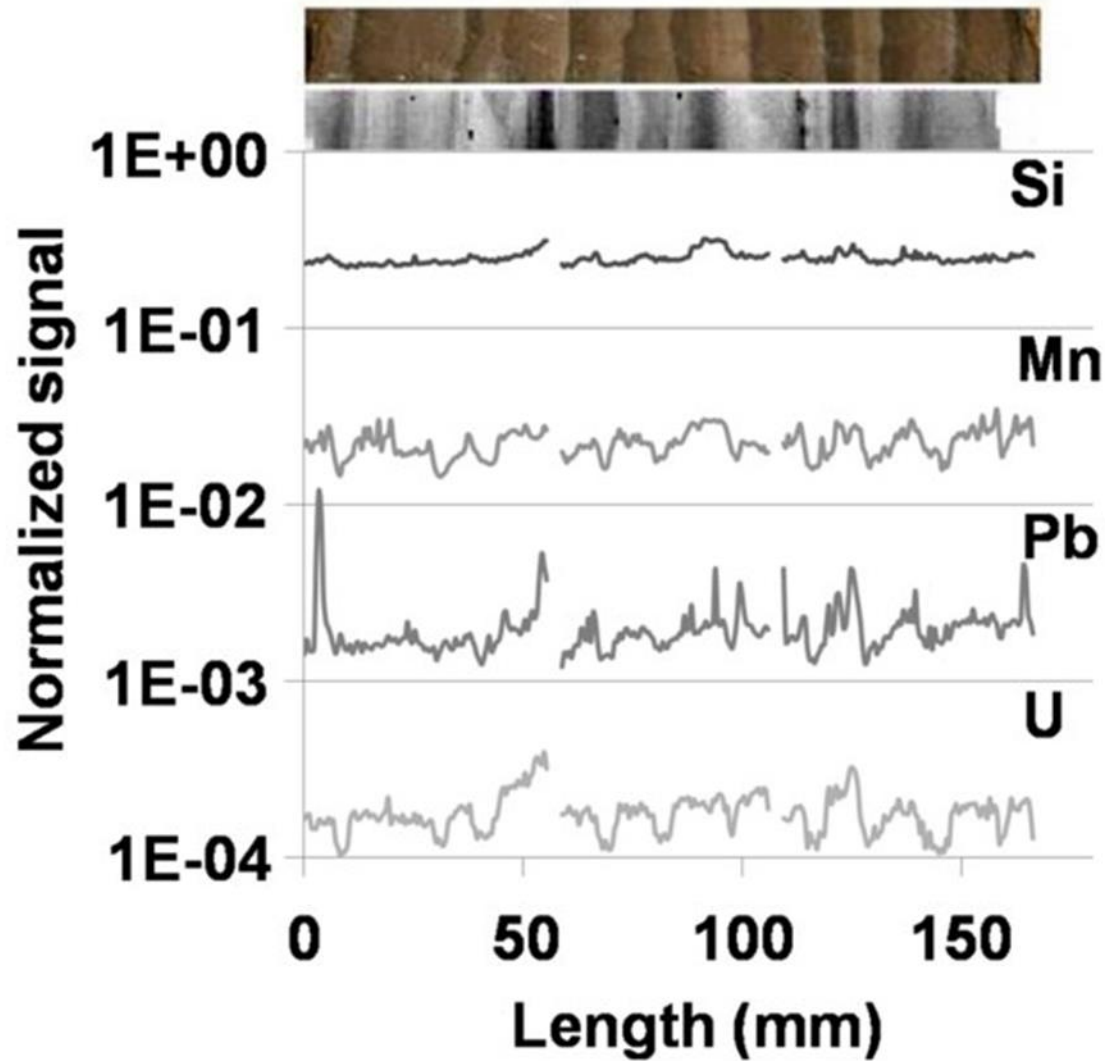
cratere da 100 μm

Laser Ablation

Analisi in scansione XY



Laser Ablation



Fluorescenza a Raggi X (XRF, X-Ray Fluorescence Spectroscopy)



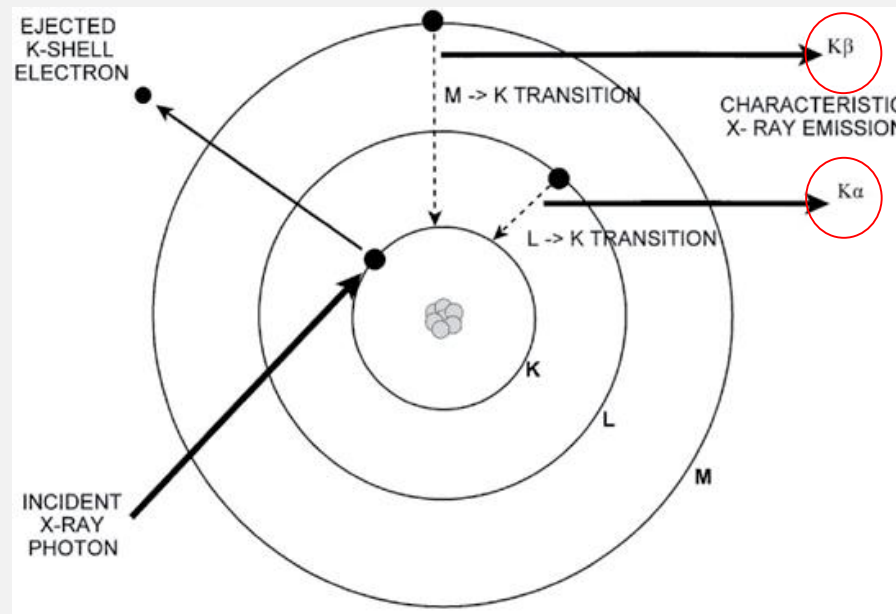
Fluorescenza a Raggi X (XRF, X-Ray Fluorescence Spectroscopy)

E' una tecnica analitica, veloce ed affidabile, in grado di determinare il contenuto totale di vari elementi in diverse matrici sia solide che liquide (es. suoli, scorie, prodotti da costruzione).

Per contenuto totale s'intende l'effettiva concentrazione dell'elemento, indipendentemente dalla forma chimica e dallo stato di ossidazione in cui l'elemento stesso si trova all'interno della matrice.

Fluorescenza a raggi X (XRF)

Principio chimico-fisico: irradiazione (raggi X) → stato di eccitazione → perdita dell'elettrone più vicino al nucleo (stato instabile) → spostamento di elettroni esterni ed **emissione di raggi X secondari** la cui energia è caratteristica degli elementi presenti nel campione

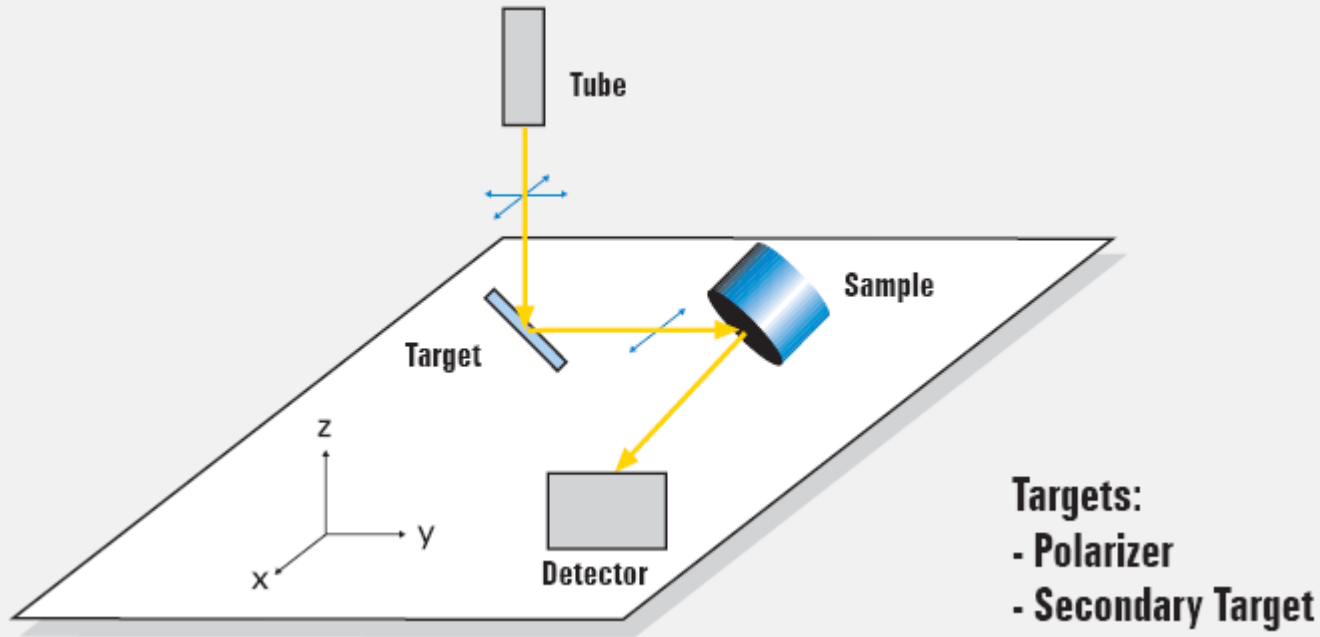


→ Ba>U

→ Na>Mo

Sono usate le linee spettrali più sensibili $K\alpha$ e $K\beta$

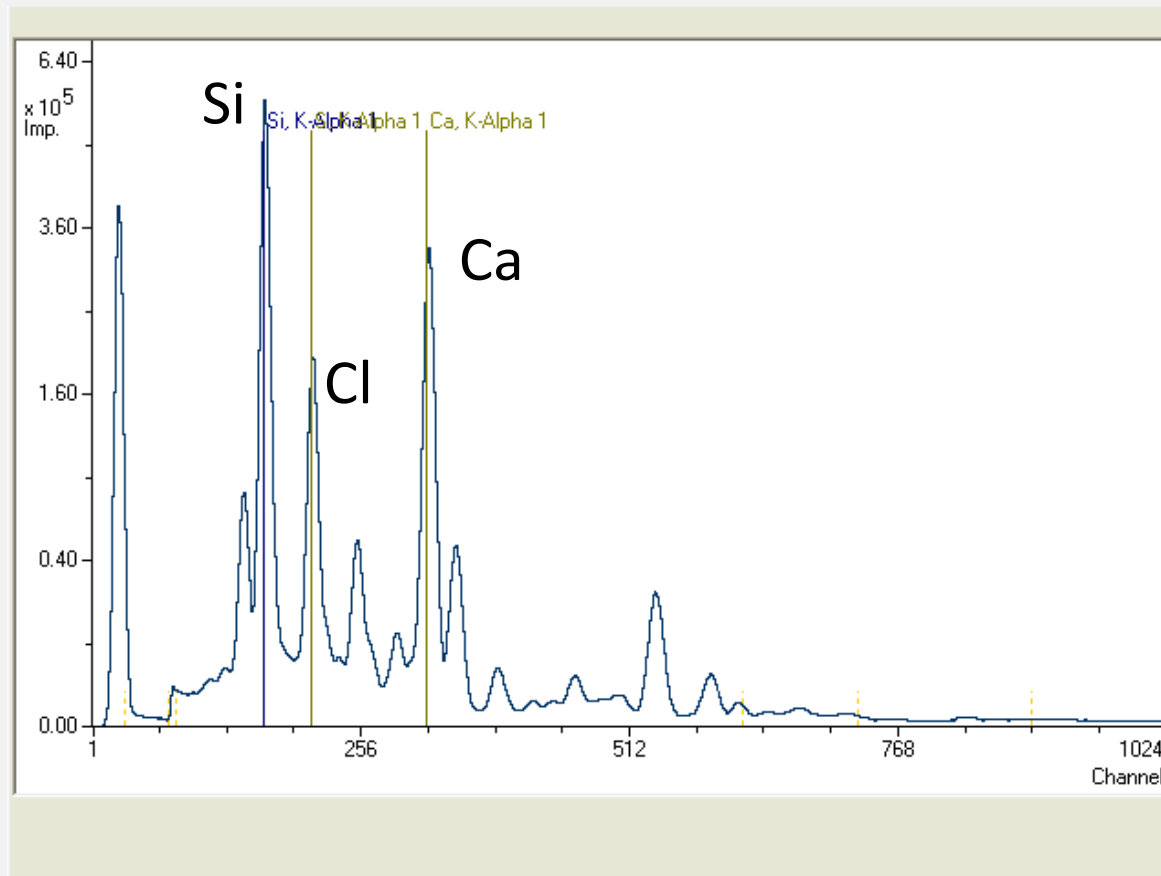
Principali componenti di un XRF



- 1) **Sorgente di energizzazione** (^{55}Fe , ^{57}Co , ^{109}Cd e ^{241}Am)
- 2) Modificatori di sorgente per cambiare forma ed intensità dello spettro o del raggio
- 3) Vano portacampione
- 4) **Rivelatore di raggi X**: converte la radiazione di fluorescenza, emessa dagli atomi, in impulsi elettrici che risultano direttamente proporzionali all'energia della radiazione rilevata, un PC per l'elaborazione del segnale

Il risultato: gli spettri strumentali

Ogni elemento può avere diverse emissioni, con energia che dipende dalla transizione atomica dalla quale è stata generata e con numero di conteggi proporzionale alla concentrazione dell'elemento.



L'elaborazione avviene grazie ad algoritmi di calcolo strumentali in funzione della retta di calibrazione utilizzata.

Qualità del dato

Le rette di calibrazione per gli strumenti in fluorescenza a raggi X sono acquistate e certificate dalla casa costruttrice; tali rette rimangono valide per anni grazie all'estrema stabilità strumentale.

La **precisione** e l'**accuratezza** dei dati ottenuti da ciascuna delle rette di calibrazione sono verificate annualmente da un tecnico della casa madre il quale rilascia un certificato di controllo strumentale ed un certificato di controllo della qualità delle calibrazioni.

M_12_MgO	magnesio ossido	M_Geo-SY-3	sienite
M_14_SQ1	vetro	M_Geo-TB	argilla scistosa
M_15_(NH4)2HPO4	fosfato d'ammonio	M_GSD-12	sedimento fluviale
M_16_Na2SO4	solfato di sodio	M_GSR-01	granito
M_19_NaCl	cloruro di sodio	M_GSR-02	andesite
M_22_TiO2	ossido di titanio	M_GSR-03	basalto
M_23_V2O5	ossido di vanadio	M_GSR-04	arenaria
M_25_MnO	ossido di manganese	M_GSR-05	scisto
M_25_MnO2	ossido di manganese	M_GSR-06	roccia
M_26_Fe2O3	ossido di ferro	M_GSR-07	roccia
M_27_Co3O4	ossido di cobalto	M_GSR-08	roccia
M_28_NiO	ossido di nichel	M_GSR-10	roccia
M_29_CuO	ossido di rame	M_GSS-5	suolo
M_30_ZnO	ossido di zinco	M_GSS-6	suolo
M_33_As2O3	ossido di arsenico	M_HWC	cera
M_42_MoO3	ossido di molibdeno	M_msk-Avicel	cellulosa microcristallina
M_74_WO3	ossido di tungsteno	M_msk-Borat	tetraborato di litio
M_BCR-10	minerale di stagno	M_msk-HWC	cera
M_BCR-100	organico	M_msk-PC-2	policarbonato
M_BCR-101	organico	M_msk-PE_klar	polietilene
M_BCR-142R	terreno sabbioso	M_msk-PE_weiss	polietilene
M_BCR-143R	fango da liquami	M_msk-PTFE	teflon
M_BCR-144R	liquami di origine domestica	M_msk-SQ1	quarzo
M_BCR-145R	liquami di origine mista	M_NIST-120c	roccia fosfatica
M_BCR-146R	liquami di origine industriale	M_NIST-1515	foglie di mela
M_BCR-348	alluminosilicati	M_NIST-1547	foglie di pesco
M_BCR-353	calcio silicati	M_NIST-1570a	foglie di spinacio
M_BCR-372_1	cemento portland	M_NIST-1573a	foglie di pomodoro
M_BCR-382_1	scoria basica	M_NIST-1632b	carbone
M_BCR-402	trifoglio	M_NIST-2556	terreno
M_BCR-60	organico	M_NIST-2557	terreno
M_BCR-62	foglie di olivo	M_NIST-2709	terreno
M_BCR-679	cavolo bianco	M_NIST-2710	terreno con elevate
M_BCR-877-1	matrice ferrosa		concentrazioni metalli
M_Geo-AN	gesso	M_NIST-2711	terreno con elevate
M_Geo-BaH	bauxite		concentrazioni metalli
M_Geo-Baryt	barite	M_NIST-2781	fango domestico
M_Geo-BM	alluminosilicati	M_NIST-2782	fango industriale
M_Geo-GM	granito	M_NIST-89	
M_Geo-GnA	granito	M_SARM-08	minerale di cromo
M_Geo-GXR-3	rame	M_SARM-13	zirconio concentrato
M_Geo-KH-2	calcare	M_SARM-18	carbone sudafricano
M_Geo-MRG-1	gabbro	M_SARM-19	carbone
M_Geo-NOD-P-1	noduli di manganese	M_SARM-20	carbone
		P_GSS-1	terreno

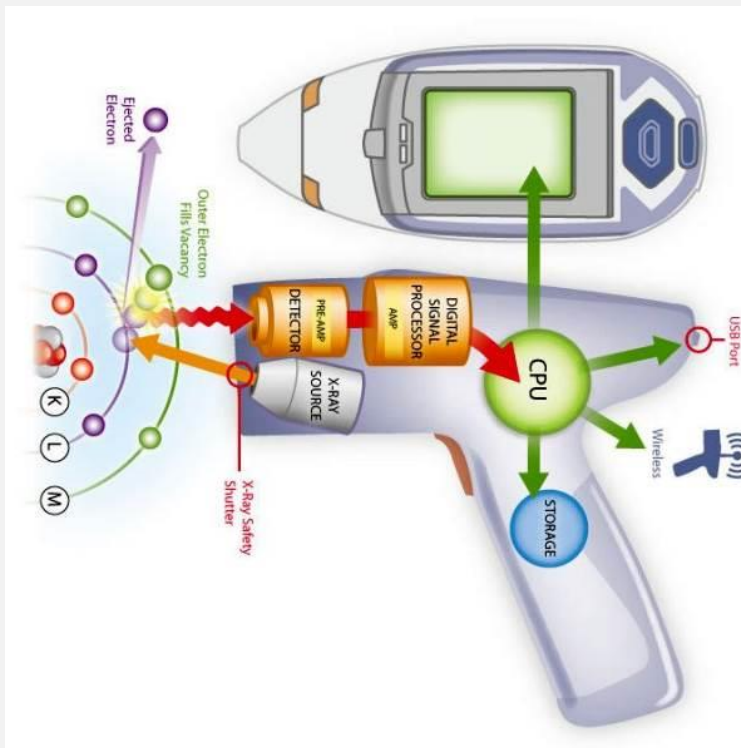
Materiali di riferimento utilizzati per la calibrazione relativa alle pastiglie pressate.

Regolarmente vengono eseguiti i controlli qualità valutando la risposta dei monitor sample, dei blank test e dei materiali di riferimento.

Fluorescenza a raggi X (XRF)

Due modelli:

- portatile – “pistola”
- da banco (laboratorio): quantità di campione < 1 g

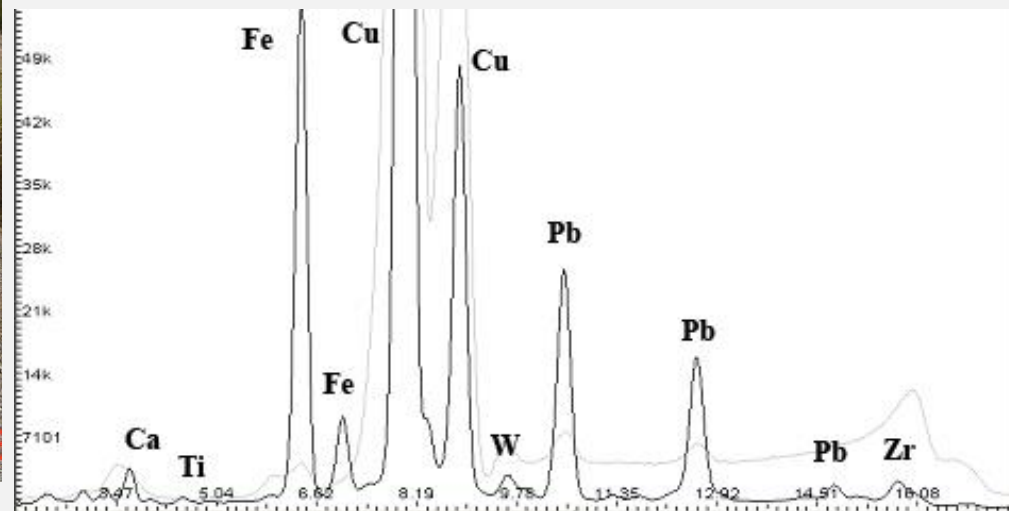


Fluorescenza a raggi X (XRF)

XRF portatile

Vantaggi:

- Possibilità di disporre di un “laboratorio multielementare” a costo molto basso
- Immediatezza dei risultati
- Precisione ed accuratezza adeguati per una prima caratterizzazione geochemica



Fluorescenza a raggi X (XRF)

XRF portatile

Svantaggi:

Non efficace per alcuni elementi – Sb, Mo, Se





ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Geochemical Exploration

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jgeoexp



Low-cost geochemical surveys for environmental studies in developing countries: Testing a field portable XRF instrument under quasi-realistic conditions

P. Higuera^{a,*}, R. Oyarzun^b, J.M. Iraizoz^c, S. Lorenzo^a, J.M. Esbrí^a, A. Martínez-Coronado^a

^a Instituto de Geología Aplicada-Laboratorio de Biogeoquímica de Metales Pesados, Universidad de Castilla-La Mancha, Pl. Manuel Meca, 1, 13400 Almadén (Ciudad Real), Spain

^b Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain

^c Instituto de Geología Aplicada-Área de Explotación de Minas, Universidad de Castilla-La Mancha, Pl. Manuel Meca, 1, 13400 Almadén (Ciudad Real), Spain

A B S T R A C T

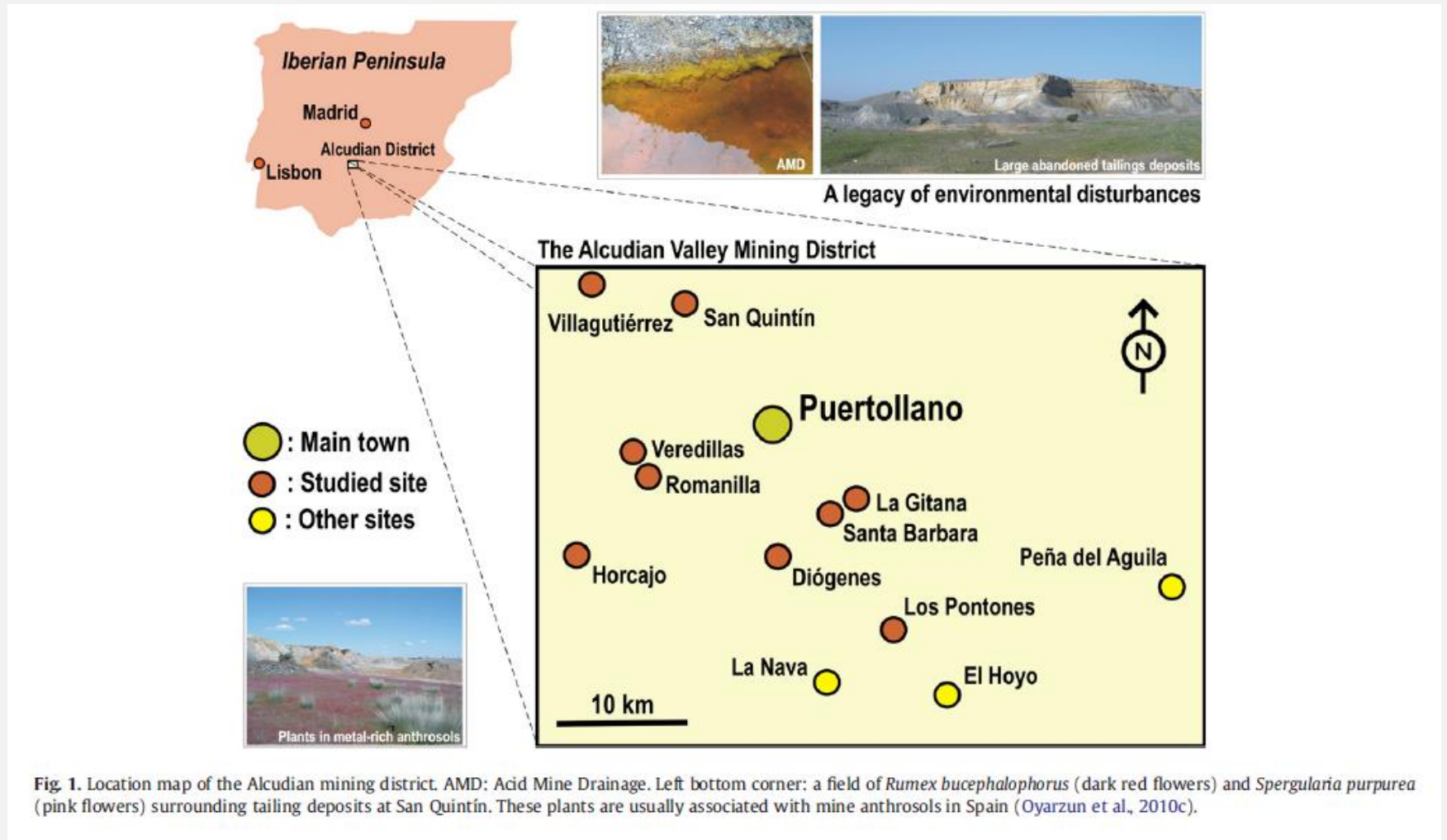
Environmental monitoring, as a prerequisite for environmental risk assessment, is crucial in developing nations from Africa, Latin America, South East Asia, or Melanesia, where conspicuously most of the World's mining activity concentrates. One of the most important environmental problems relates to the disposal of mine concentrates to river systems (e.g., Irian Jaya or Papua New Guinea). However, environmental monitoring is severely restricted in developing countries due to the chronic lack of funds. This paper explores the potential for a wider use of Field Portable X-Ray Fluorescence Spectroscopy instruments (FPXRFs) in fast, real-time, cost-effective environmental surveys for heavy metal dispersal in developing countries, where access to fully equipped geochemical labs is not usually a viable option. We simulated a scenario resembling conditions to be found in a remote region affected by mining-derived metal pollution where no proper laboratory facilities existed. We used an OXFORD X-MET 3000TX XRF analyzer under quasi-realistic conditions, relying solely on the instrument to allow geochemical characterization of a highly polluted Pb–Zn old mining district in the Alcudian Valley of central Spain. Our results for Pb, Zn, Cu, As, and Cd from 12 mine sites showed an excellent performance of the instrument, both under real-time and laboratory conditions. Furthermore, the instrument proved to be fit to endure a variety of field operational conditions and was able to deal with different types of samples, including tailings, soils, and stream sediments. Thus, taking into account the affordability of FPXRFs in relation to bench-top laboratory metal analyzers and their operational simplicity, we suggest that these portable instruments should become 'the equipment of choice' for environmental monitoring in developing countries. In this respect, FPXRFs satisfy the system-independence criterion for sustainable development, i.e., the instrument can stand alone and do its job with few or no other supporting facilities or devices. We go further on these matters providing some hints on how FPXRFs could become widely available via international cooperation, and the technical and social benefits that such equipments could bring to foreign aid recipient countries.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

Alcudian mining district

Pb-Zn

Contenuti variabili di Ag, Cu, Sb, Sn, W, As, Bi



A



Tailing deposits



Acid Mine Drainage



Sulfate



Sampling a taling deposit

Sampling soils at test site (with a grid)



XRF set up for bench-top analysis

XRF set up for field analysis

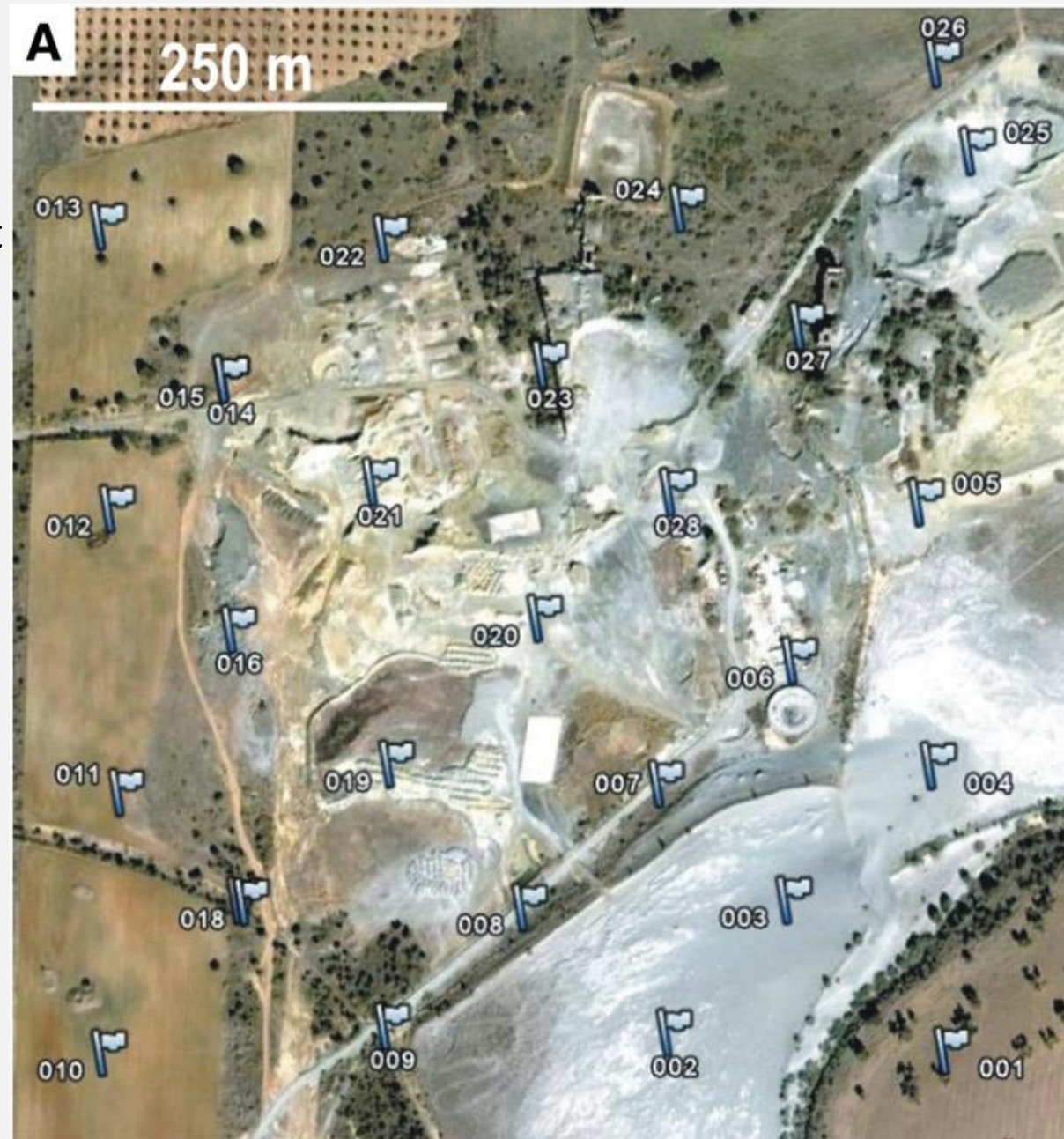


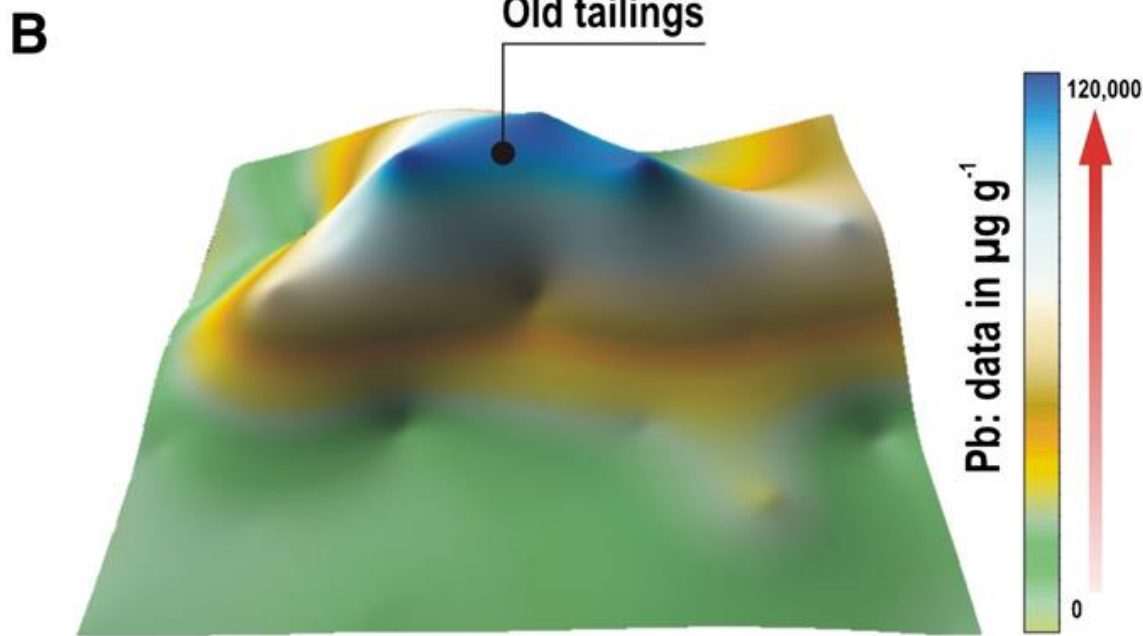
A soils and tailings systematic geochemical survey at San Quintín East Mining area

A: Sample location (light blue flags) plotted on a Google Earth image.

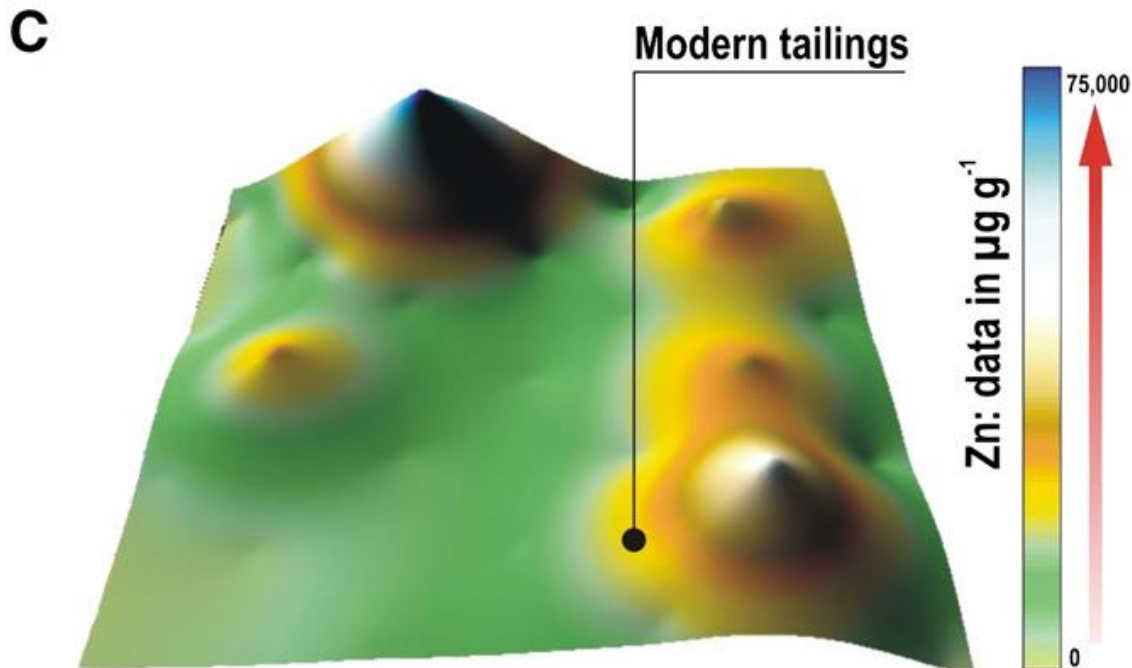
Example:

- 3 people
- 25-39 samples (soils, stream sediments, tailings)
- 1 site/day (8h)
- area: 0.5 km²





B: 3D kriging representation (Surfer 8) of Pb concentration on the above depicted sampling grid.



C: 3D kriging representation (Surfer 8) of Zn concentration on the above depicted sampling grid.

Fluorescenza a raggi X (XRF)

XRF da laboratorio

Vantaggi:

- Non distruttivo
- Preparazione minima del campione
- Analisi veloce e risultati simultanei su più elementi
- Facile utilizzo e completa automatizzazione

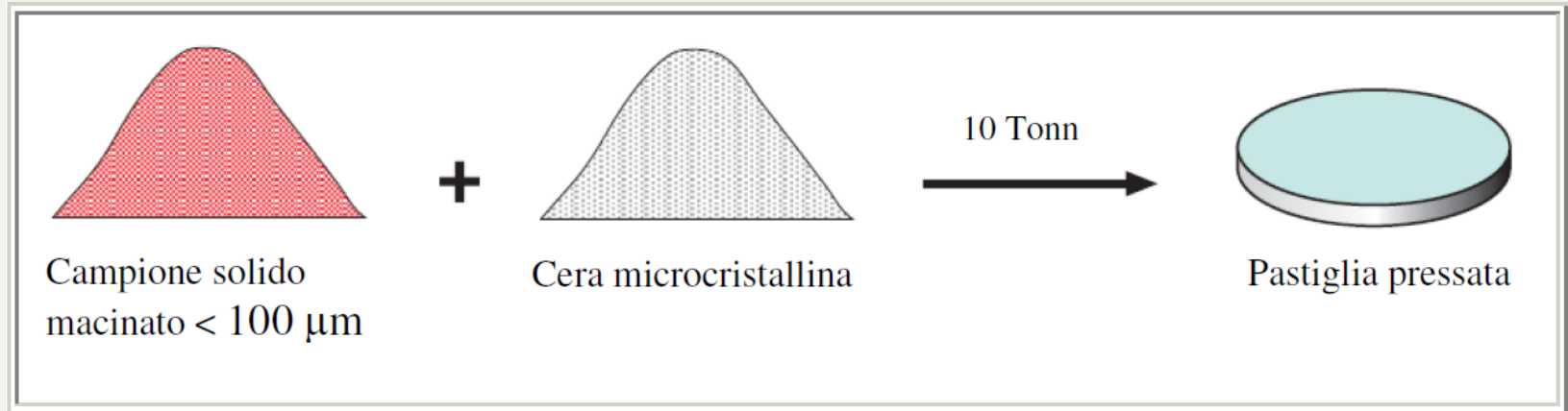


Svantaggi:

- Costo elevato (?)
- Elevati LOD
- Interferenze dovute alla matrice



PREPARAZIONE DEL CAMPIONE



Il campione viene essiccato e macinato fino ad ottenere una pezzatura inferiore a $100 \mu\text{m}$ (mulini in carburo di tungsteno o giare in ossido di zirconio).

La lettura avviene su pastiglia pressata; se il campione non possiede capacità autoaggregante, esso viene addizionato di cera microcristallina (5 g : 1 g)

Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cr, V, Ba, e U



PREPARAZIONE DEL CAMPIONE (opzione 2)

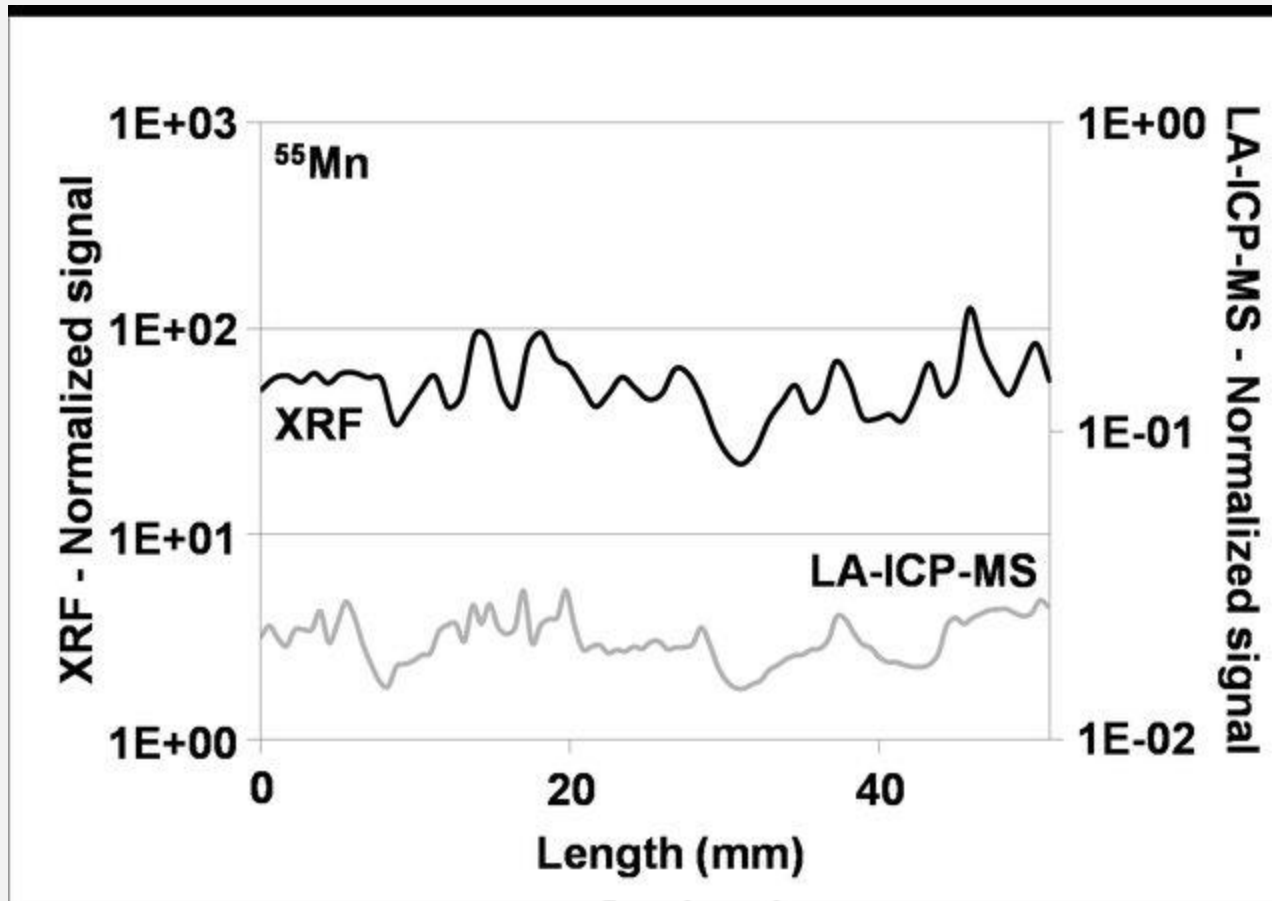


Na, Mg, Al, Si,
P, K, Ti, Mn,
Fe

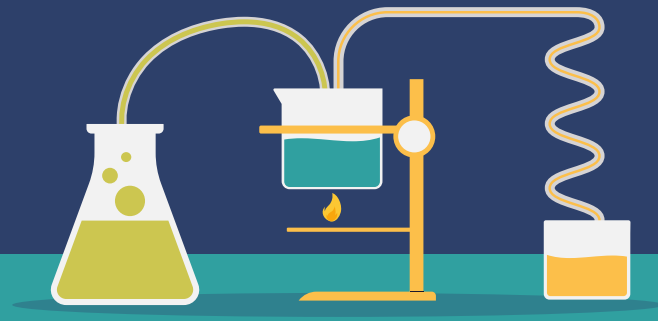
La “Perla” è un disco di vetro risultato della fusione (1000°C, 20-40 min) di un campione in polvere con un opportuno fondente (es. Tetraborato di Litio).

- preparazione di una miscela;
- riscaldamento della miscela fino alla temperatura di fusione;
- raffreddamento veloce del fuso in condizioni tali da ottenere un vetro.

Confronto profili di Mn in una sezione di una carota sedimenta analizzato con XRF e LA-ICP-MS



Microsonda Elettronica (EPMA - Electron Probe Micro Analyzer)



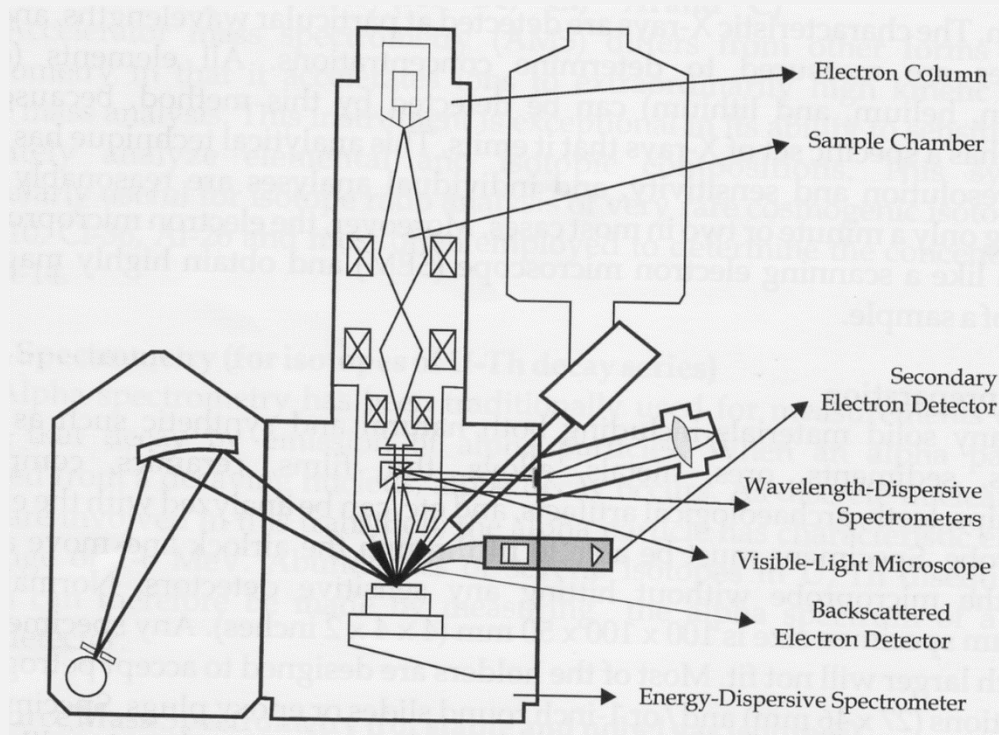
Microsonda Elettronica (EPMA – Electron Probe Micro Analyzer)

Principio chimico-fisico: la superficie del campione è bombardato con un **fascio accelerato di elettroni** che producono **raggi-X caratteristici a particolari λ** , le cui **intensità sono proporzionali alle concentrazioni**.

Elevata **risoluzione spaziale e sensibilità** con analisi in tempi brevi (1-2 min). Può funzionare anche come **microscopio a scansione elettronica** (SEM, Scanning Electron Microscope).

Preparazione campione: materiali solidi vari (rocce, minerali, sedimenti, metalli, leghe, ceramiche, reperti archeologici, ecc.); dimensioni max 100x100x50 mm (ma anche sezioni sottili); devono essere conduttivi (rivestiti con con oro o carbonio)

Principali componenti di un EPMA



1) Cannone ad elettroni in tubo di Tungsteno

2) Sistema di lenti convergenti il fascio di elettroni fino ad un diametro di $0.1 \mu\text{m}$

Quando il campione è bombardato, l'atomo subisce una ionizzazione del livello orbitale interno.

Quando un elettrone degli orbitali esterni prende il suo posto emette energia in forma di raggi-X caratteristici rilevati da uno spettrometro.

Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray Microanalysis (SEM- EDS)

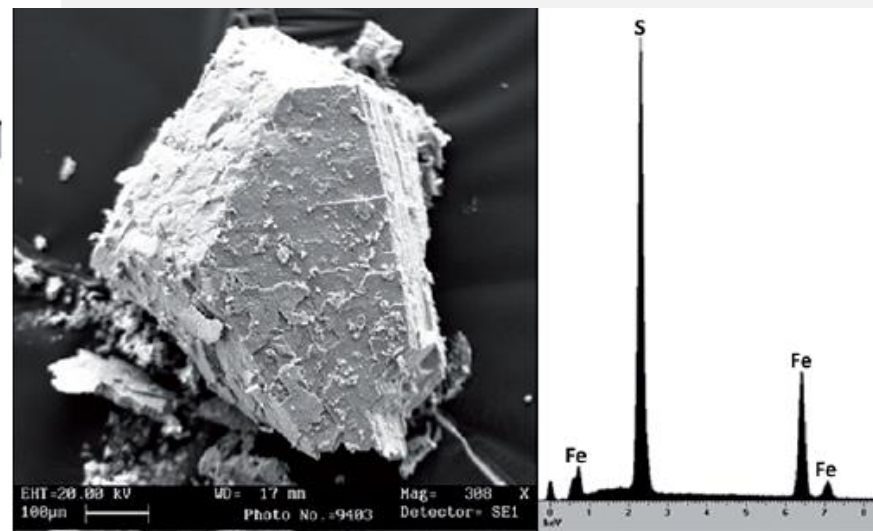
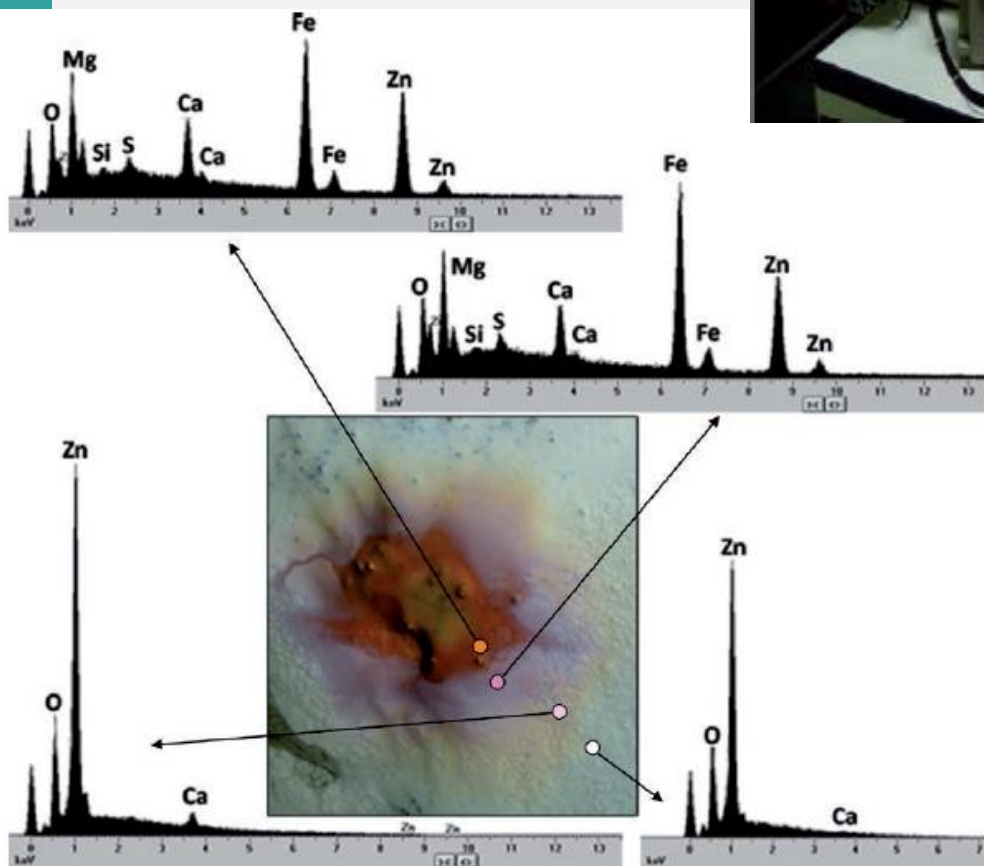


Figura 4.3.1.2 Risultati della microanalisi chimica semi-quantitativa eseguita sul campione SF₆3.

Vantaggi

- 1) Analisi non distruttiva
- 2) Campioni analizzati molto piccoli (ed in più punti)
- 3) Analisi di gran parte degli elementi (eccetto H, He, Li)
- 4) Analisi molto veloce
- 5) Variabilità della composizione chimica superficiale

Svantaggi

- 1) Dimensione del campione limitata
- 2) Analisi a «spot»
- 3) Non è in grado di misurare la composizione isotopica come la microsonda ionica (SIMS – Secondary Ionization Mass Spectrometer)