

**Tecniche analitiche per la
determinazione degli elementi
maggiori ed in tracce
in matrici ambientali**

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.

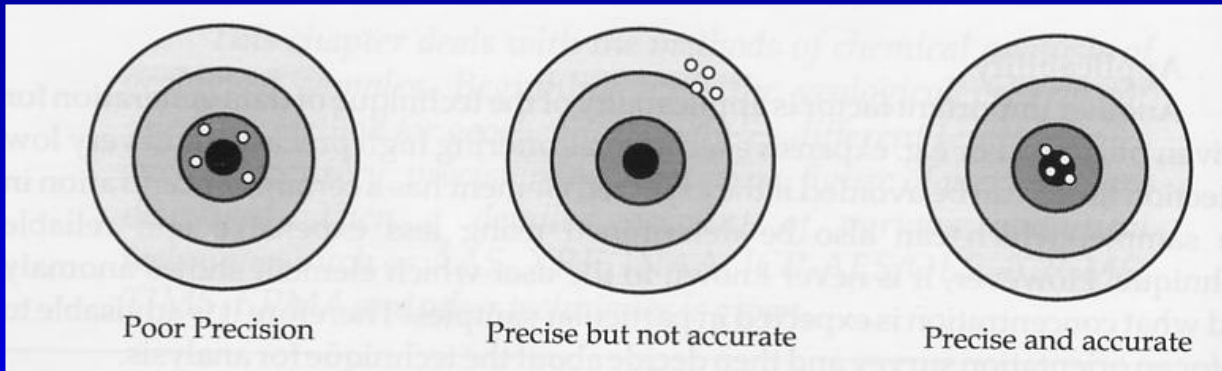
CRITERI PER LA SCELTA DELLA TECNICA ANALITICA - 2

- 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/liquida; distruttiva/conservativa) influenza la decisione sulla tecnica da applicare.*

TERMINOLOGIA – 1/4

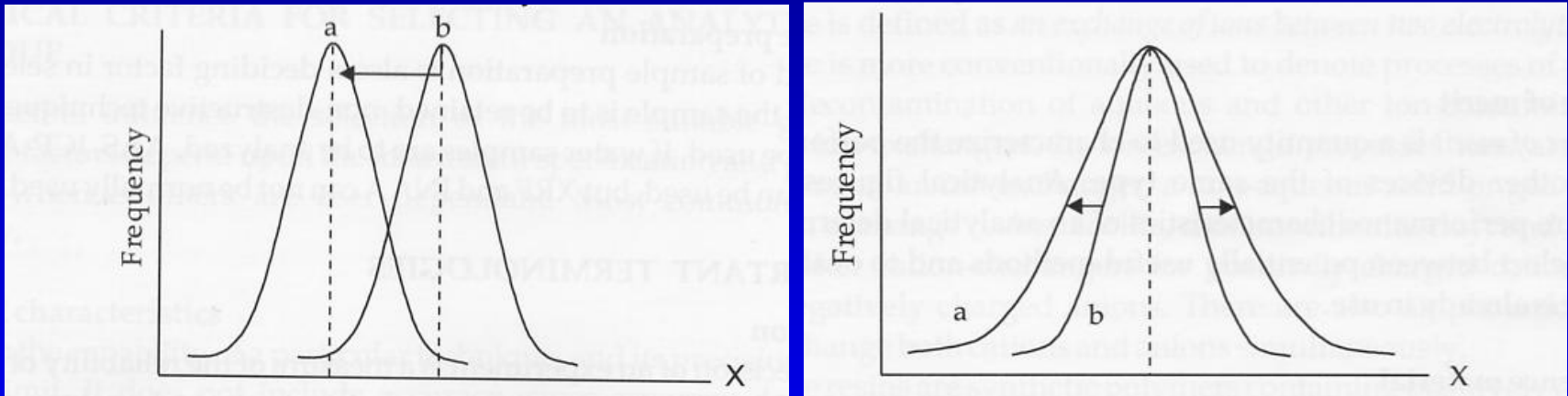
1. Precisione: *misura l'affidabilità della misura e quanto è riproducibile.*



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*

TERMINOLOGIA – 2/4

3. Errore sistematico: è causato da qualunque fattore che influenza la misura del parametro; tende ad essere sempre positivo o negativo



4. 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): indica la minima quantità di analita che lo strumento può distinguere dal rumore di fondo, ma non necessariamente misurare con precisione. Si sa che c'è, ma non esattamente quanto.
7. Limite di quantificazione (LOQ=Limit Of Quantification): indica la minima quantità di analita che lo strumento può misurare con accuratezza e precisione accettabili. Si sa quanto ce n'è.

TERMINOLOGIA – 4/4

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

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

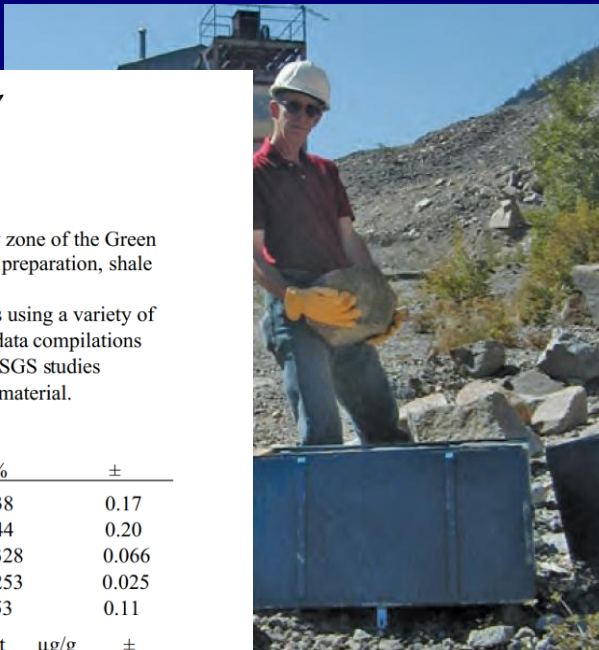
1 di 3 Q Q

Q Cerca documento

Element	µg/g	Element	µg/g	Element	µg/g
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				

Denver, Colorado
revised May 2014

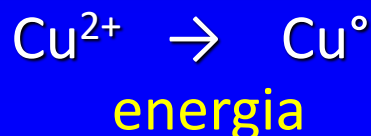
Dr. Stephen Wilson
Reference Material Project, CGGSC



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 (es. Cu° , 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 (**Flame**), fornello di grafite (**Graphite Furnace**);
- riduzione chimica (**CV Cold Vapour**, vapori freddi) o **desorbimento termico** solo per il Mercurio;
- plasma ad accoppiamento induttivo (**ICP Inductive Coupled Plasma**).

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

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

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

«DISTRUTTIVE»

- Spettrometria di assorbimento atomico in fiamma (**FAAS, Flame Atomic Absorption Spectrometry**) o fornello di grafite (**GFAAS, Graphite Furnace**).
- Spettrometria di emissione ottica o atomica induttivamente accoppiata al plasma (**ICP-OES, Optical Emission Spectrometry** o **ICP-AES, Atomic Emission Spectrometry**).
- Spettrometria di massa induttivamente accoppiata al plasma (**ICP-MS, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**)

«NON DISTRUTTIVE»

- Fluorescenza a raggi X (**XRF, X-Ray Fluorescence**)
- 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 acquosa con le tecniche della spettrometria di assorbimento atomico (AAS, GF-AAS) e/o spettrometria accoppiata induttivamente al plasma (ICP-MS, ICP-AES).





Digestore a microonde Multiwave pro della Anton-Paar



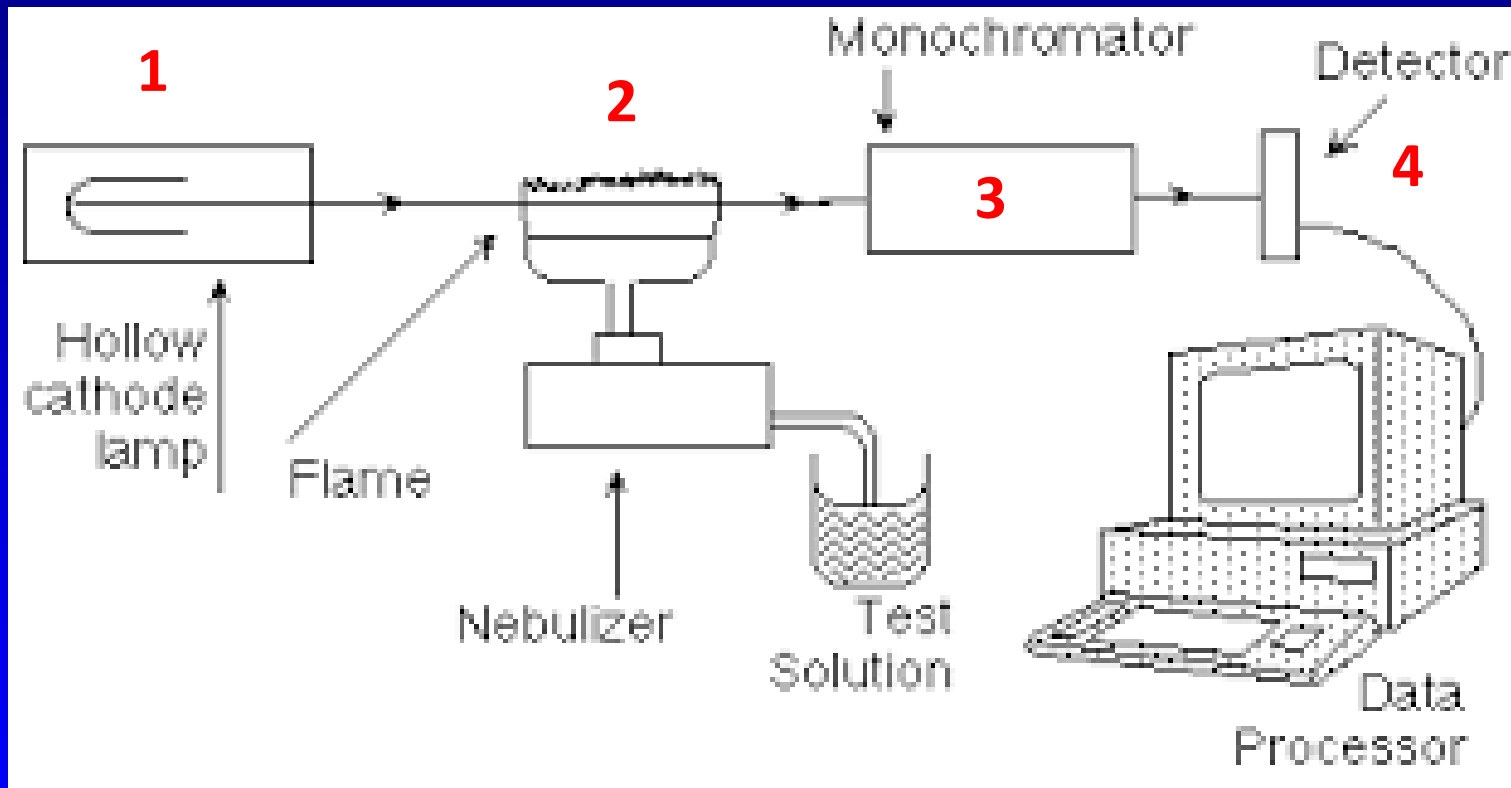
**Contenitori ad elevata
pressione (Teflon bomb)**

Spettrofotometria di assorbimento atomico (AAS Atomic Absorption Spectrometry)

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**.

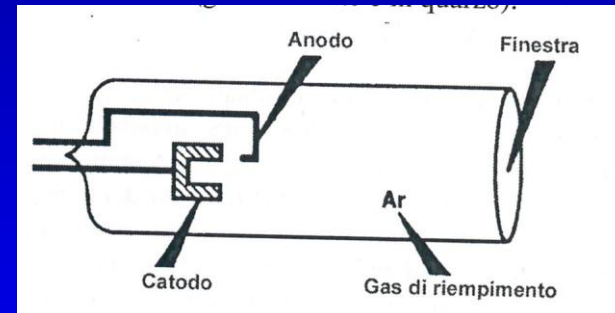
Il «grado» di assorbimento dell'energia luminosa da parte di un elemento è **proporzionale alla sua concentrazione !**

Principali componenti di uno Spettrofotometro ad Assorbimento Atomico (AAS)

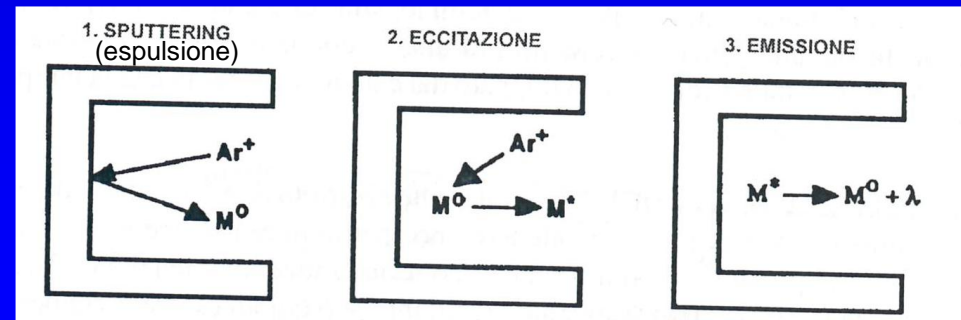


Componenti AAS

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 \Rightarrow $Ar \rightarrow Ar^+$ \Rightarrow



Componenti AAS

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



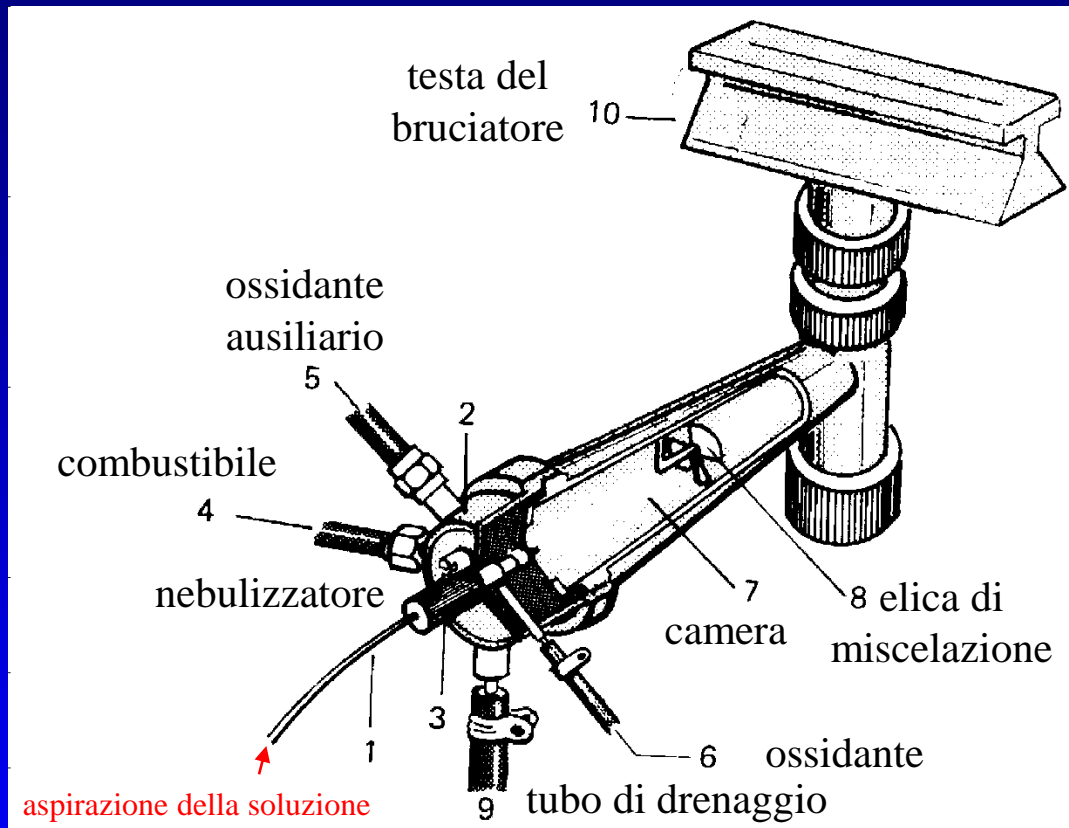
energia
luminosa

Atomo
allo stato
fondamentale

Atomo
allo stato
eccitato

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

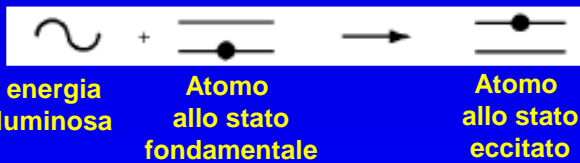
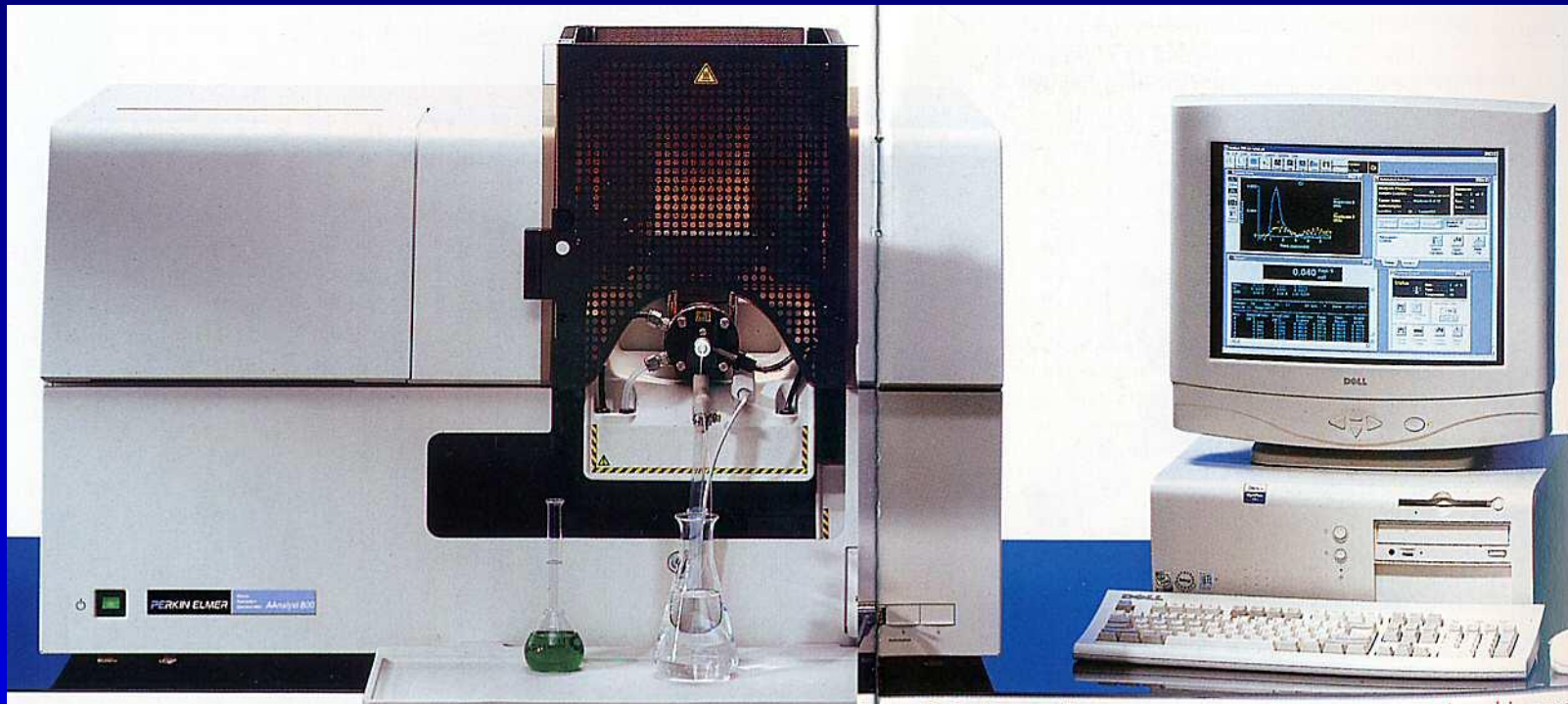
2a) Sistema di atomizzazione: opzione fiamma



- | | |
|-------------------|-------------|
| a) Nebulizzazione | ➤ soluzione |
| b) Desolvatazione | ➤ aerosol |
| c) Fusione | ➤ solido |
| d) Vaporizzazione | ➤ liquido |
| e) Atomizzazione | ➤ gas |
| f) Eccitazione | ➤ gas |
| g) Ionizzazione | ➤ gas |

La fiamma è ottenuta con un **bruciatore laminare** che utilizza una miscela di due gas, comunemente **aria/acetilene (2125-2400°C)** oppure **protossido di azoto/acetilene (2600-2800°C)**.

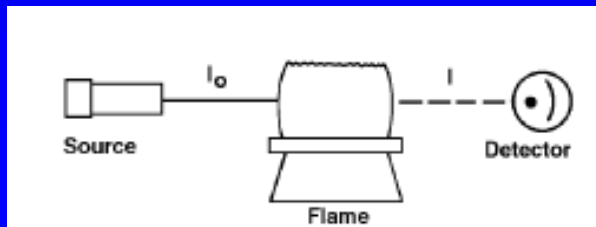
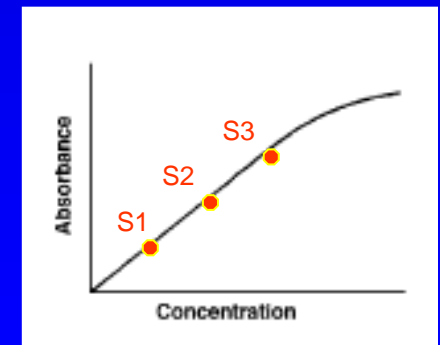
Spettrofotometria di assorbimento atomico in fiamma (FAAS)



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

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

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



o fornello a grafite

2b) Sistema di atomizzazione: opzione fornello



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

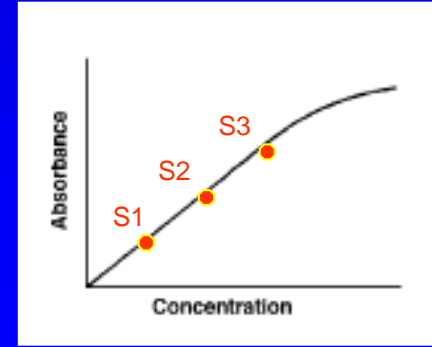
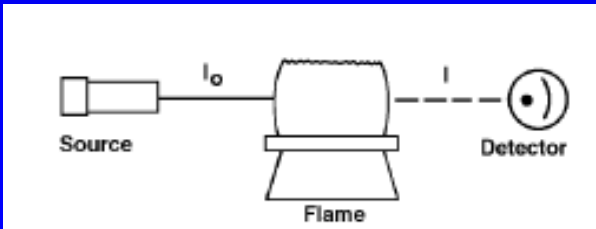
Spettrofotometria ad assorbimento atomico (AAS)



Assorbanza (A) = log (I₀/I)

A = a b c legge di Beer

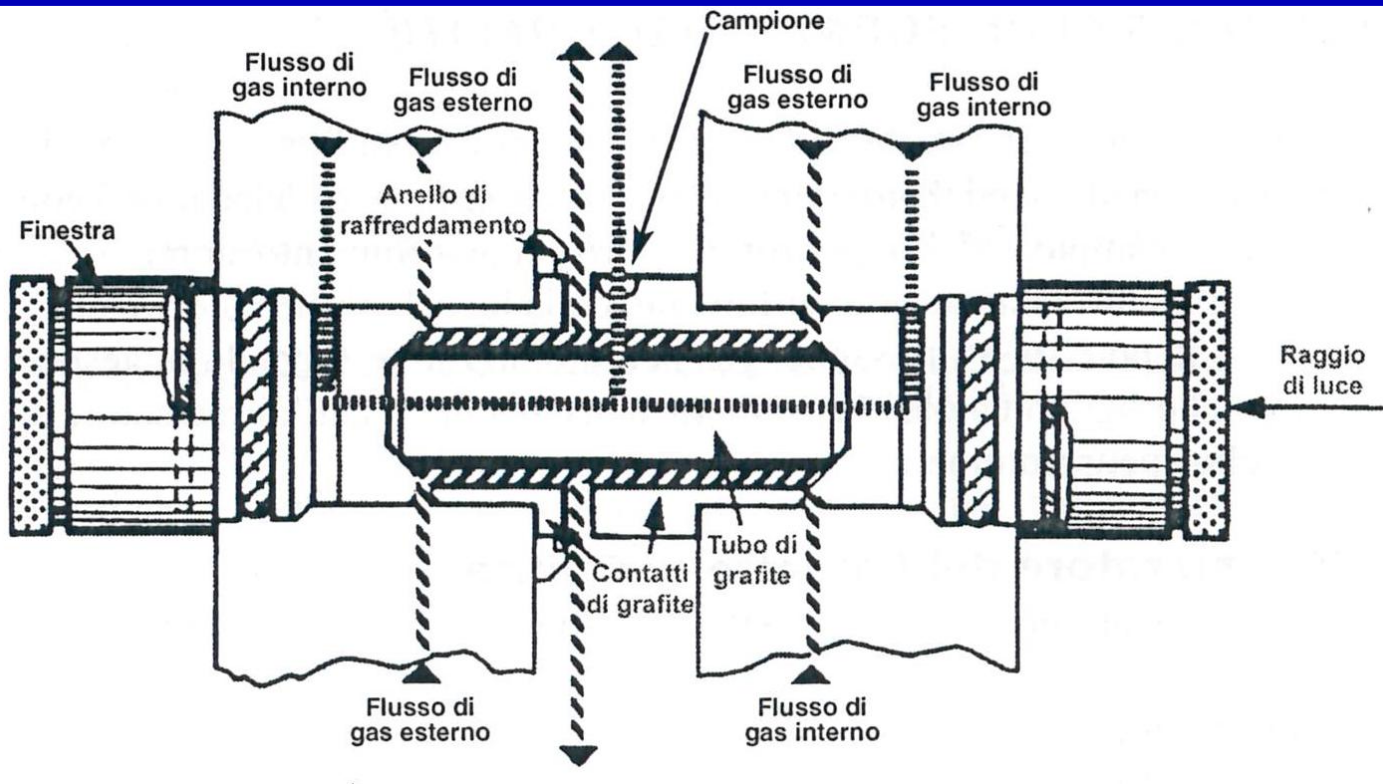
- a** *coefficiente di assorbimento*
- b** *lunghezza della cella*
- c** *concentrazione*



2b) Sistema di atomizzazione: opzione fornetto

Il **fornetto a grafite** permette di **abbassare** (fino a 1000 volte!) il **limite di rivelabilità (LOD)** dell'AAS su fiamma utilizzando un **volume ridotto di campione**

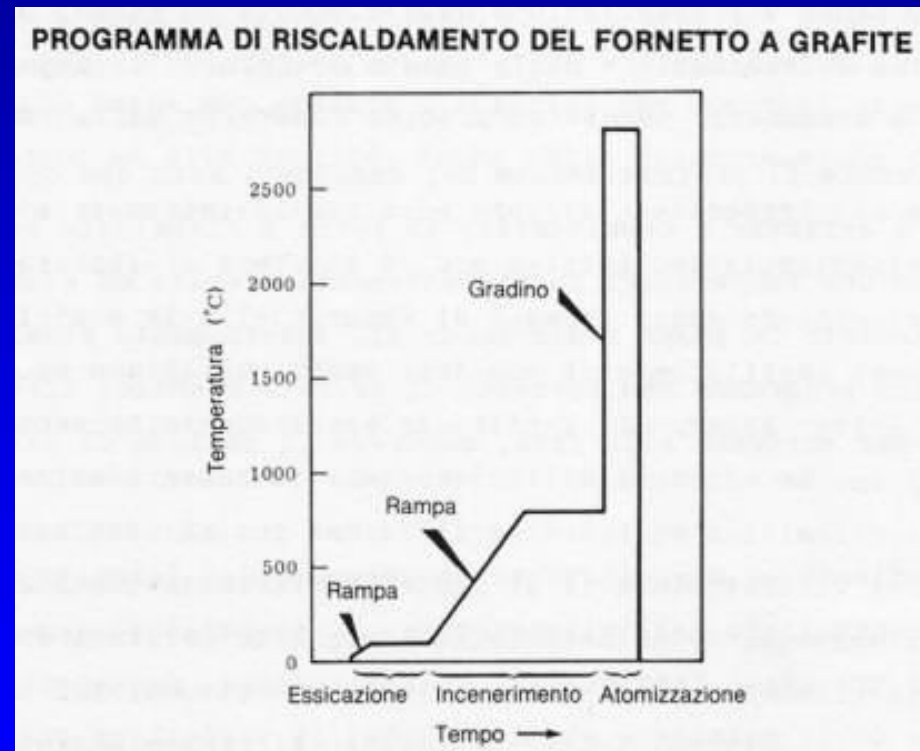
Riscaldamento termoelettrico fino a 2800-3000°C



2b) Sistema di atomizzazione: opzione fornello

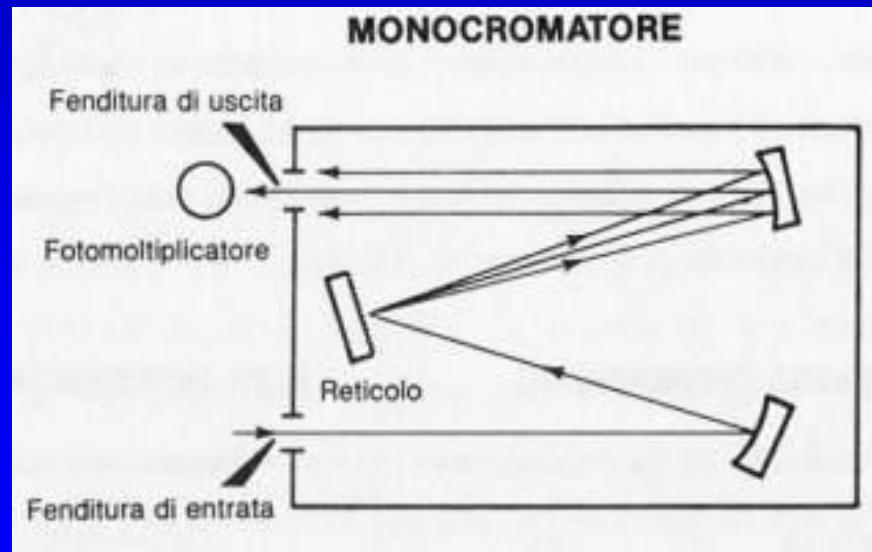
Il riscaldamento elettrotermico del campione nel fornello di grafite comporta tre fasi:

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



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.

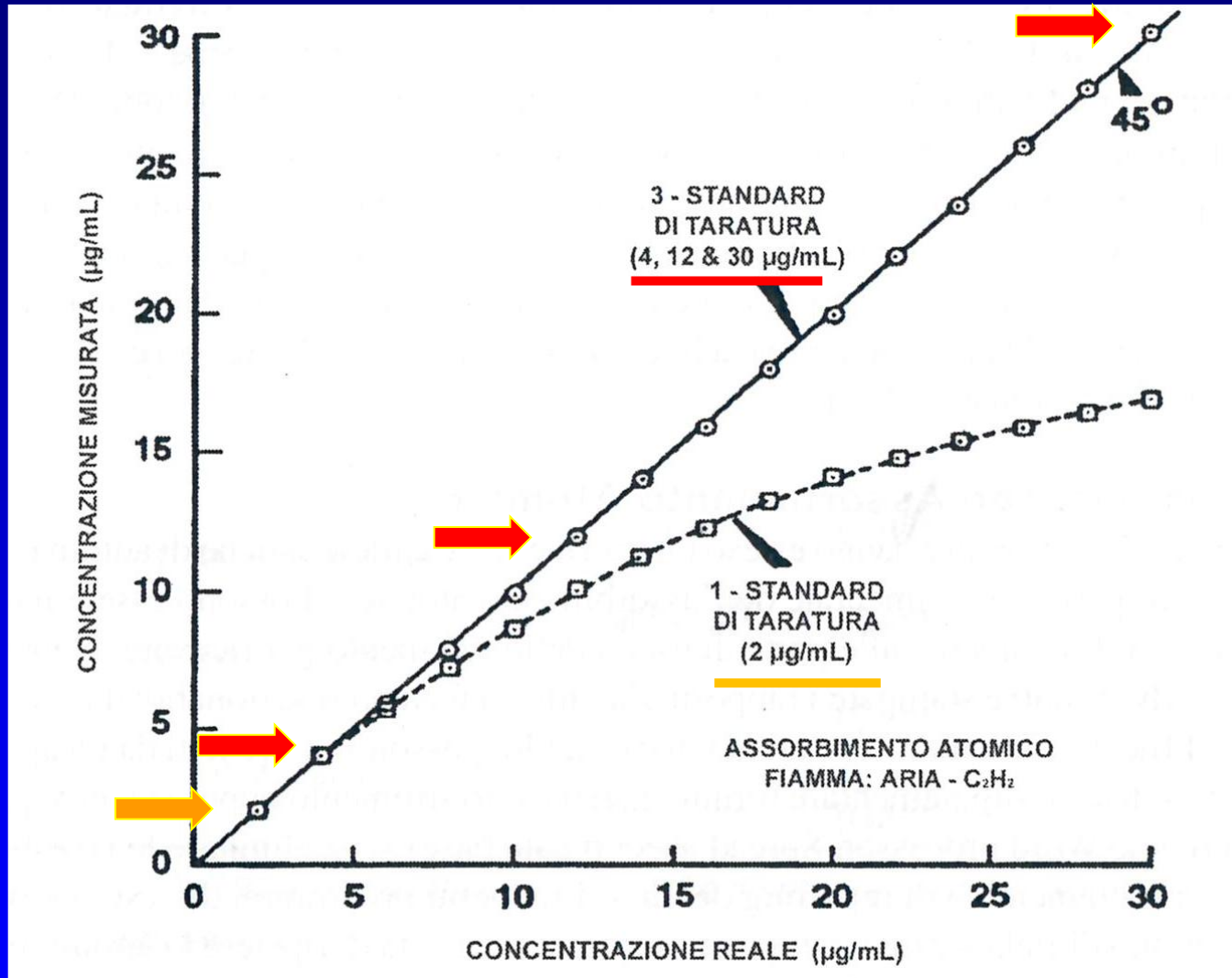


4) Rivelatore (Detector)

Evidenzia una **radiazione incidente** su un elettrodo mediante una **differenza di potenziale**; le differenze possono essere minime perciò si ricorre ad un **fotomoltiplicatore** che **amplifica 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.

La calibrazione



Esempio di curva di calibrazione con 1 e 3 standard

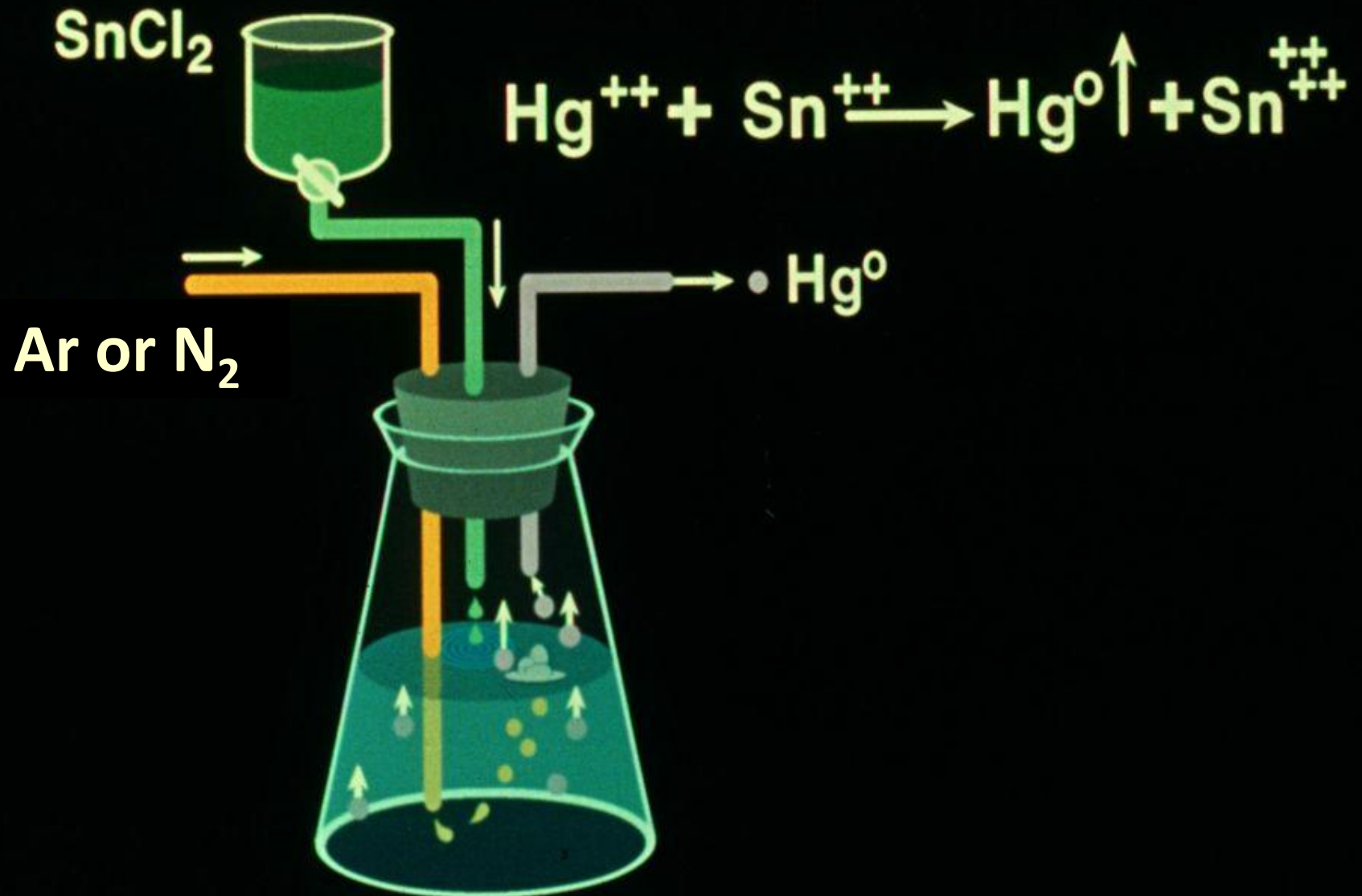
Determinazione del Mercurio per via spettrofotometrica con il metodo dei «vapori freddi»

(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%).

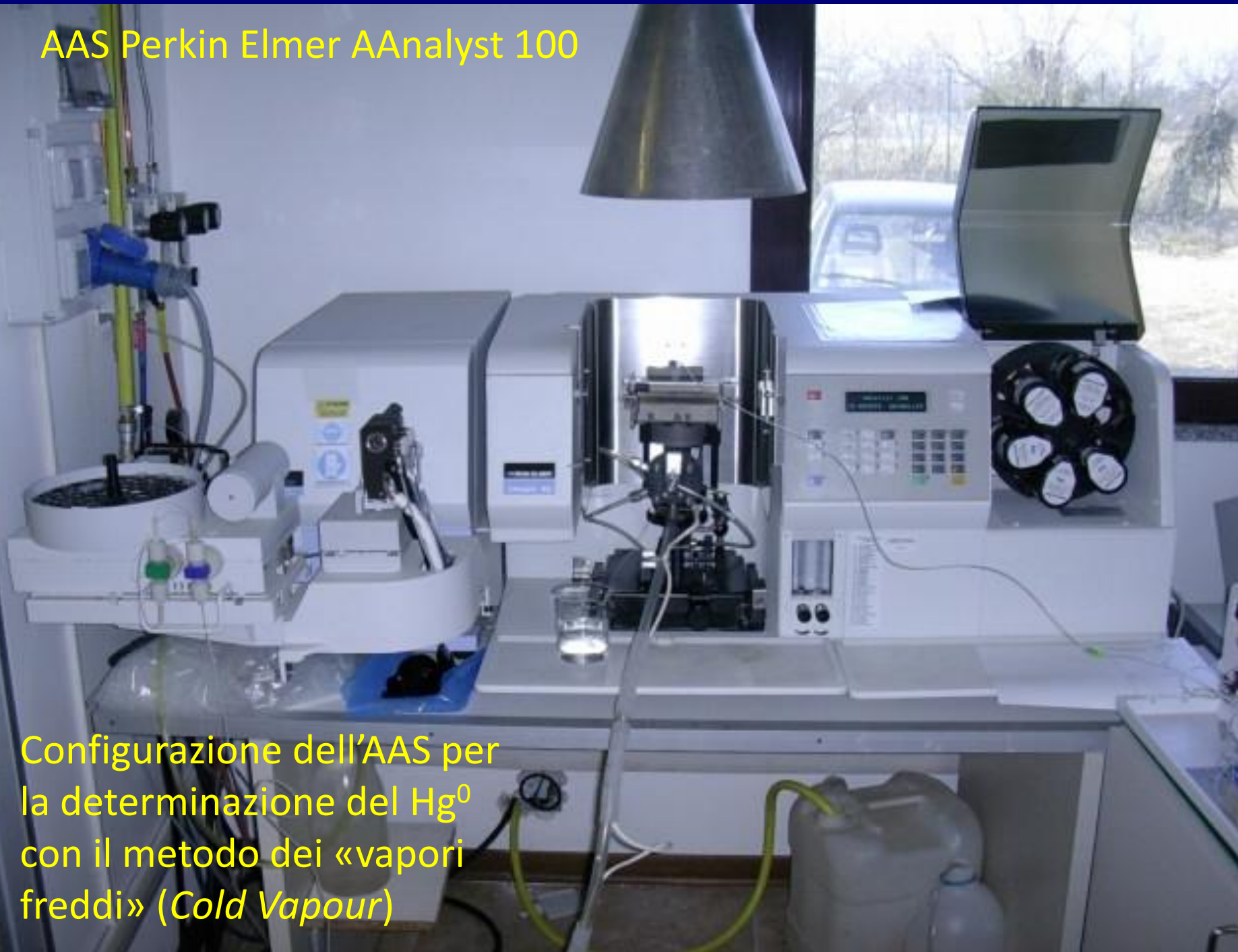
Il Hg^0 così generato, interferisce con la radiazione luminosa all'interno del cammino ottico dello spettrofotometro e ne determina una riduzione dell'intensità, registrata dal rivelatore in termini di assorbanza.

COLD MERCURY VAPOR TECHNIQUE



AAS Perkin Elmer AAnalyst 100

Configurazione dell'AAS per
la determinazione del Hg^0
con il metodo dei «vapori
freddi» (*Cold Vapour*)



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

1) Fiamma (F): LOD = 1 ppm (una parte per milione).

Fornetto (GF): LOD = 1 ppb (una parte per miliardo); In GF non c'è una camera di premiscelazione, nessuna perdita di materiale.

2) L'ambiente in GF è totalmente non ossidante (non ci sono ioni difficili da atomizzare).

3) 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).

4) In GF, temperatura ben definita.

Vantaggi

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

Svantaggi

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

Analizzatore diretto di mercurio (Milestone DMA-80)

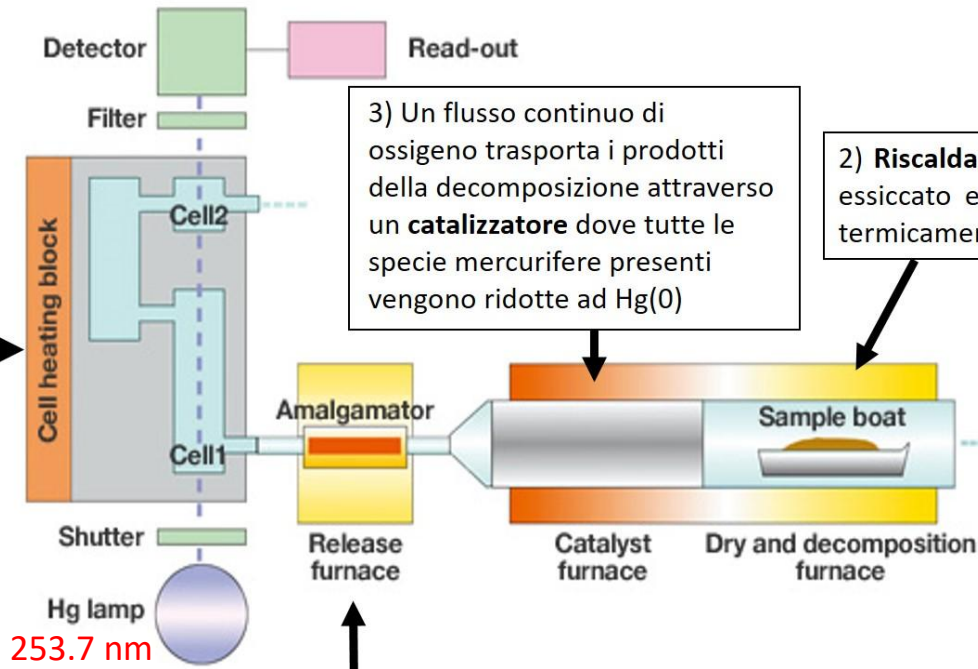
Metodica U.S. EPA 7473



5) I vapori di Hg(0) sono misurati dallo **spettrofotometro**.

Due celle di lettura:

- La PRIMA CELLA per le basse concentrazioni (Abs < 1);
- la SECONDA CELLA per concentrazioni più elevate (Abs > 1)



3) Un flusso continuo di ossigeno trasporta i prodotti della decomposizione attraverso un **catalizzatore** dove tutte le specie mercurifere presenti vengono ridotte ad Hg(0)

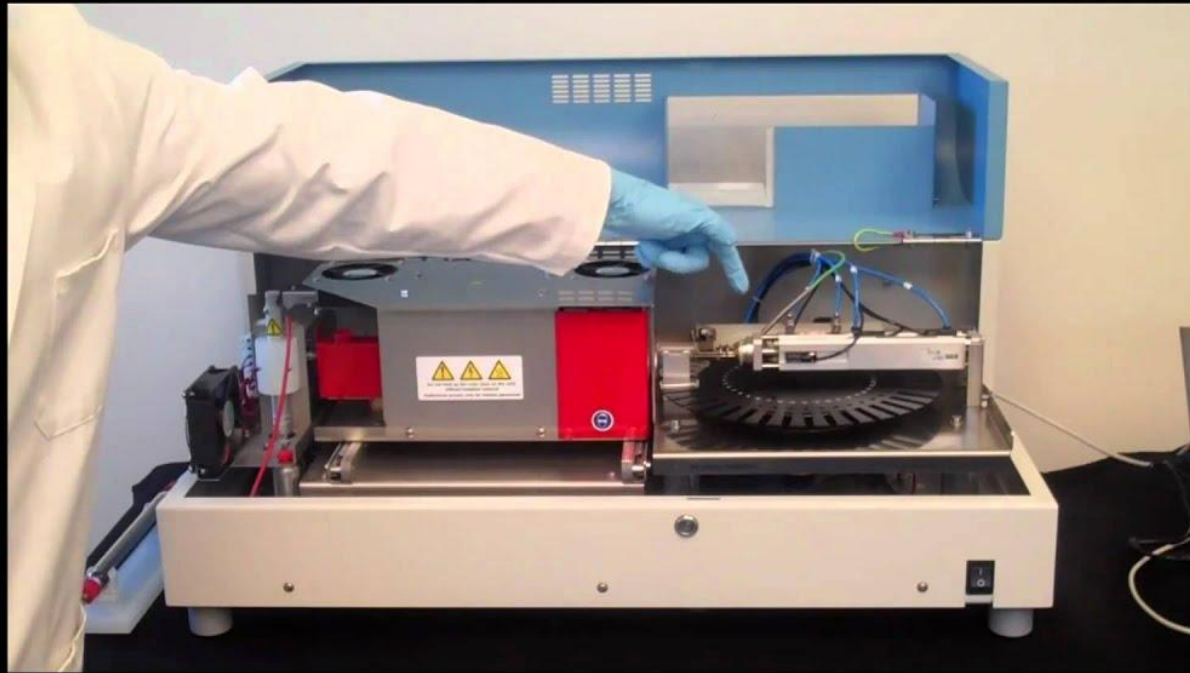
2) **Riscaldamento**: il campione viene essiccato ed in seguito decomposto termicamente in un tubo di quarzo

1) I campioni pesati nelle navicelle in nichel vengono posizionati nell'**autocampionatore**

4) Il Hg(0) arriva ad un sistema di amalgamazione dove viene trattenuto (pre-concentrato) da una **trappola in oro** che successivamente viene riscaldata (T > 800 °C) e rilascia i **vapori di Hg(0)**

Sensibilità Hg = 0.005 e 1200 ng
Concentrazioni misurabili da ppm a ppb

Analizzatore diretto di mercurio (Milestone DMA-80)



Sample	Amount	St	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	

ICP-AES oppure ICP-OES

Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry

oppure

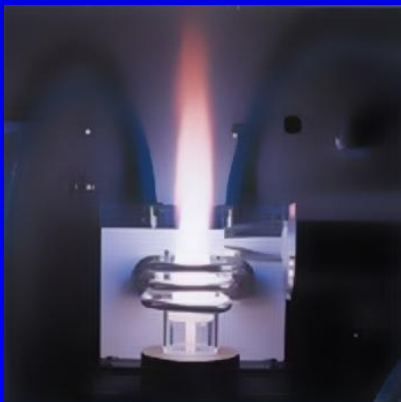
Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry

ICP-MS

Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry

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; i plasma non "bruciano" il campione. **La maggior parte dei plasma analitici opera con argon o elio, cosa che rende la combustione impossibile.**



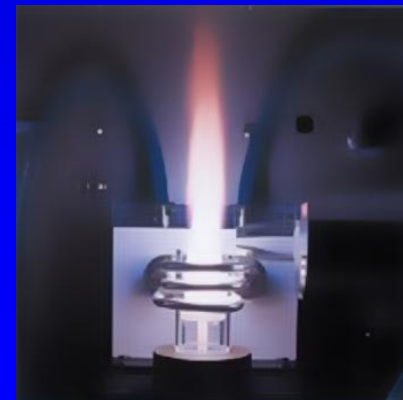
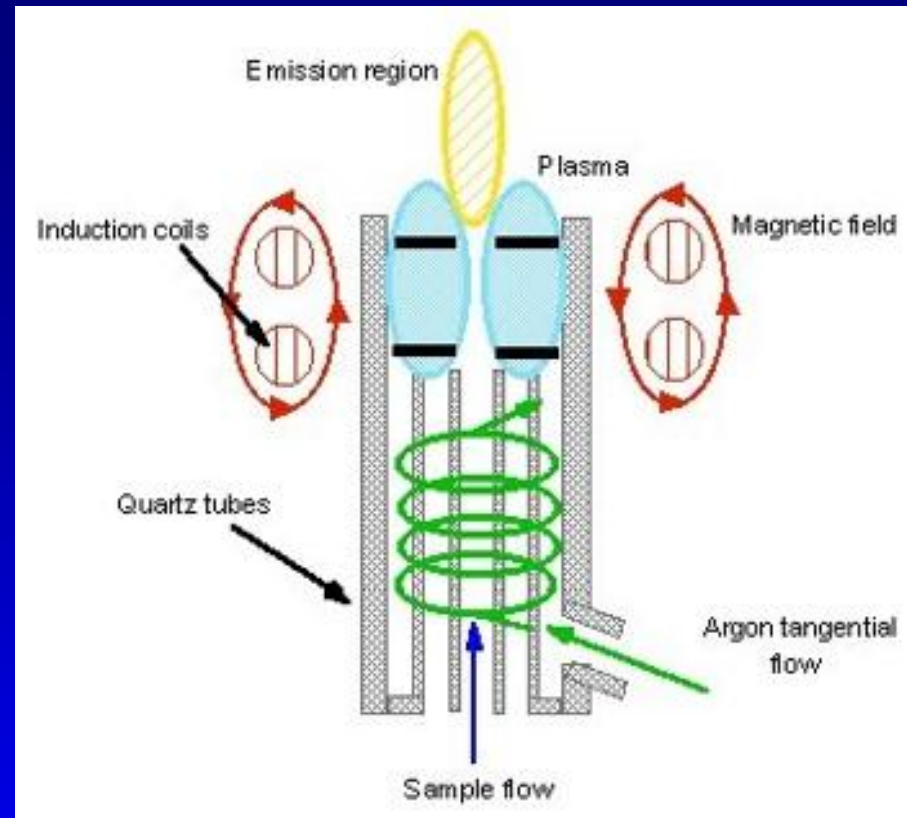
- I plasma sono caratterizzati da **alta temperatura** (tipicamente nel range **6000-8000 K**) e da alta densità ionica ed elettronica

Come si forma il Plasma ? 1/2

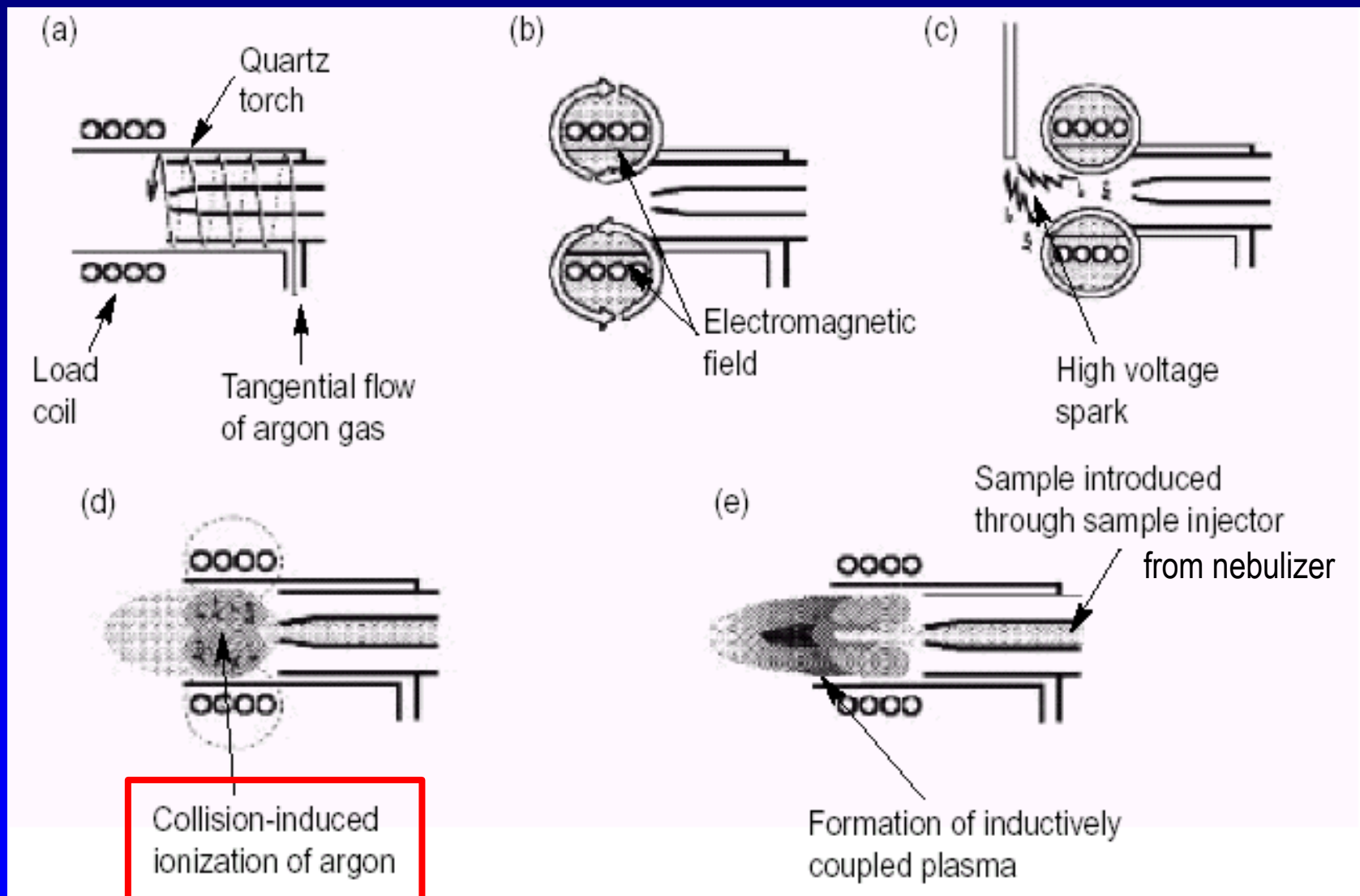
Il plasma ad accoppiamento induttivo (ICP) è indotto da una radiofrequenza nel quale una **spira di induzione (RF coil, generatore di radiofrequenze)** viene utilizzata per produrre un campo magnetico.

La spira è posta attorno ad una **torcia di quarzo (3 tubi circolari concentrici)**: all'interno fluisce il campione nebulizzato, con il flusso intermedio di Ar è alimentato il plasma; il flusso di Ar più esterno è a scopo di raffreddamento.

La **spira metallica** 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 ? 2/2

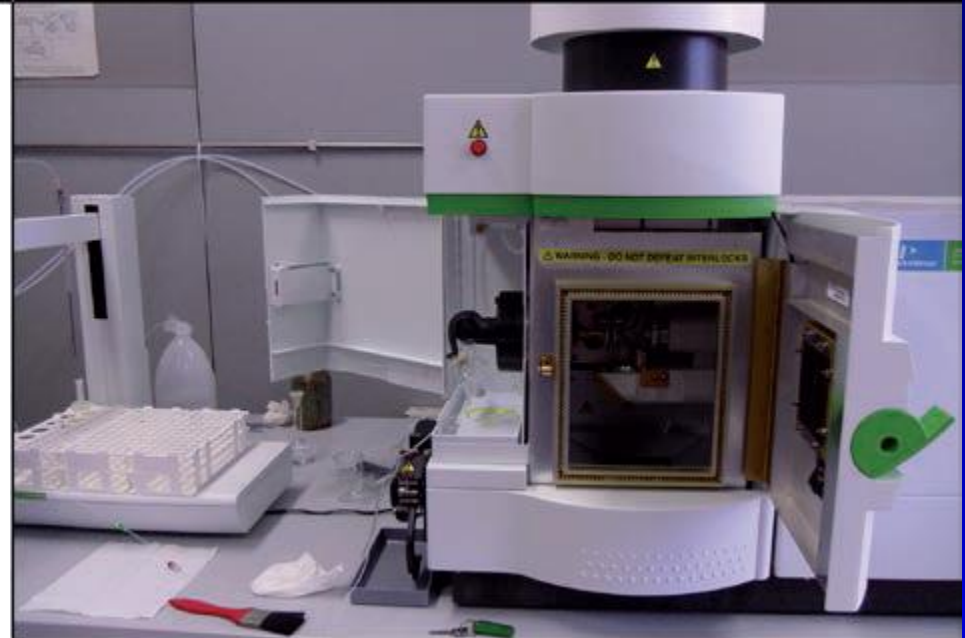
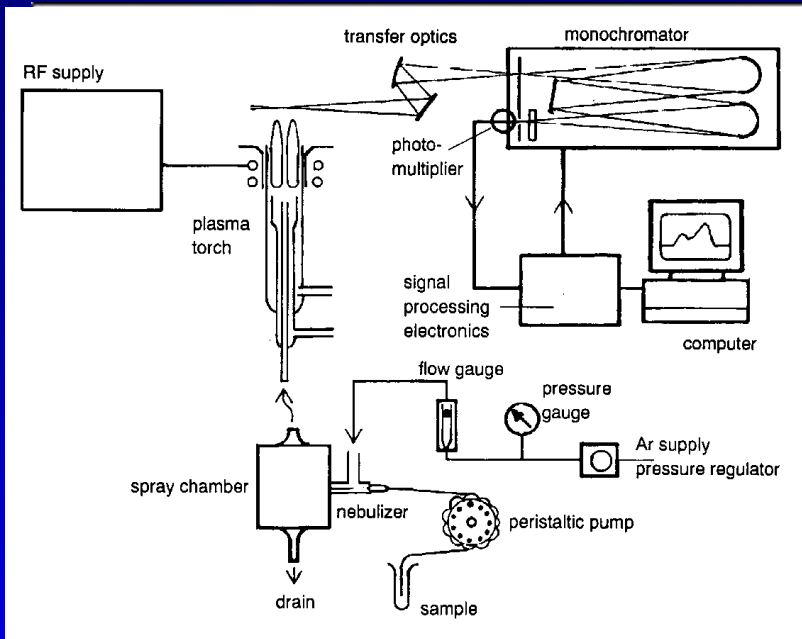


Spettrometria di emissione atomica al plasma accoppiato induttivamente (ICP-OES)

Principio chimico-fisico: Le altissime temperature (6000-7000 °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-OES



- 1) Nebulizzatore: trasforma il liquido in un aerosol
- 2) Torcia al plasma: desolvatazione, vaporizzazione, atomizzazione, eccitazione di atomi e ioni (da aerosol liquido, a particelle solide e a gas)
- 3) Eccitazione elettroni esterni \rightarrow fotoni di luce a λ specifiche (emissione atomica)
- 4) Sistema ottico (reticolo) + monocromatore
- 5) Rivelatore fotoelettrico di righe analitiche e sistema elettronico + PC

Vantaggi

- 1) Determinazione di tutti gli elementi eccetto Ar
- 2) Più λ disponibili per ciascun elemento, cioè determinazione di concentrazioni da ultratracce (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)

Applicazioni dell'ICP-AES/OES

➤ 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
- Acque dolci e marine

➤ 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)

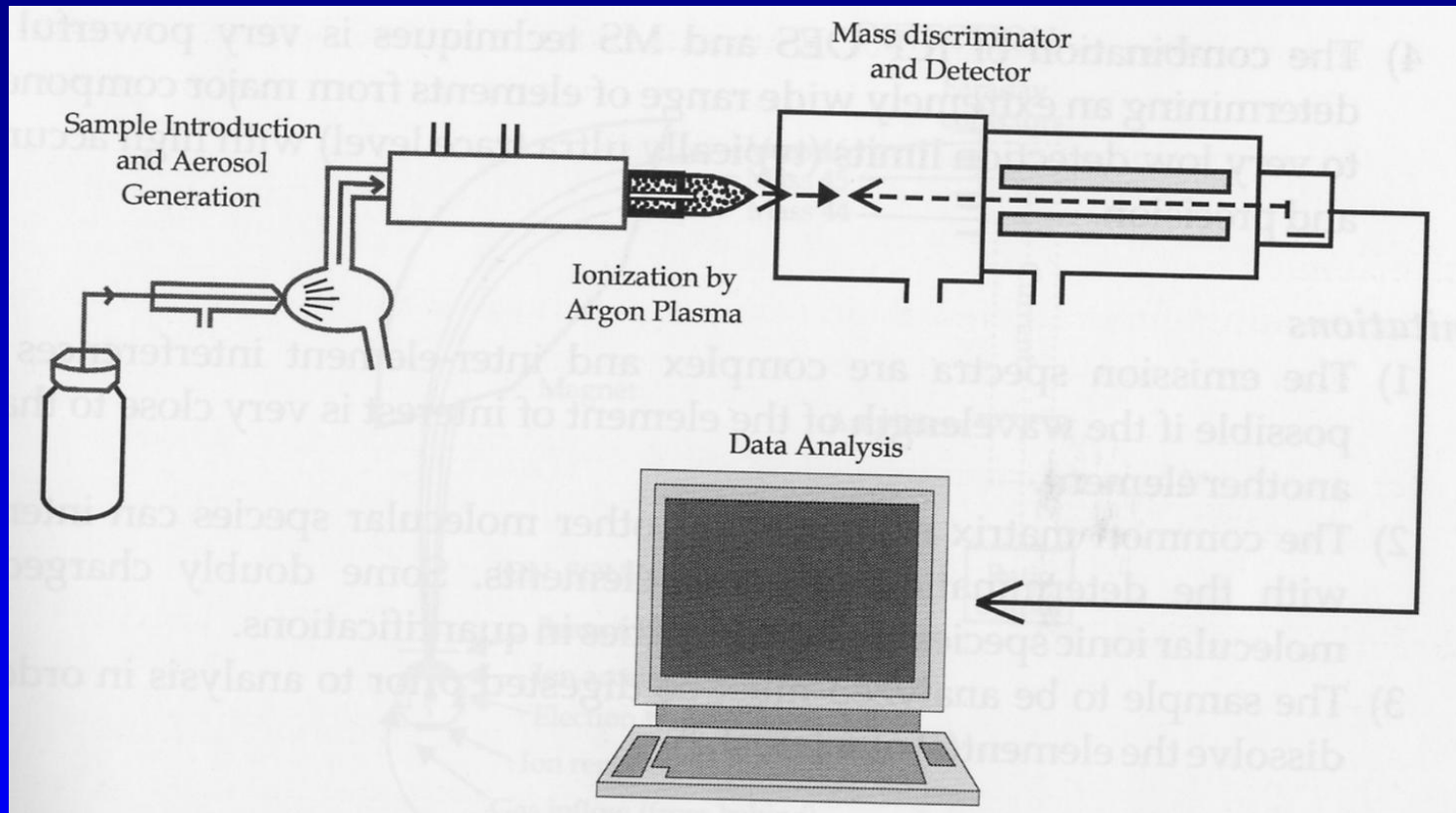
Principio chimico-fisico: lo stesso dell'ICP-OES, dove le altissime temperature (7000-10.000 K) raggiunte dal plasma, generalmente costituito da Argon (Ar), consentono un'**atomizzazione e ionizzazione degli elementi**.

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

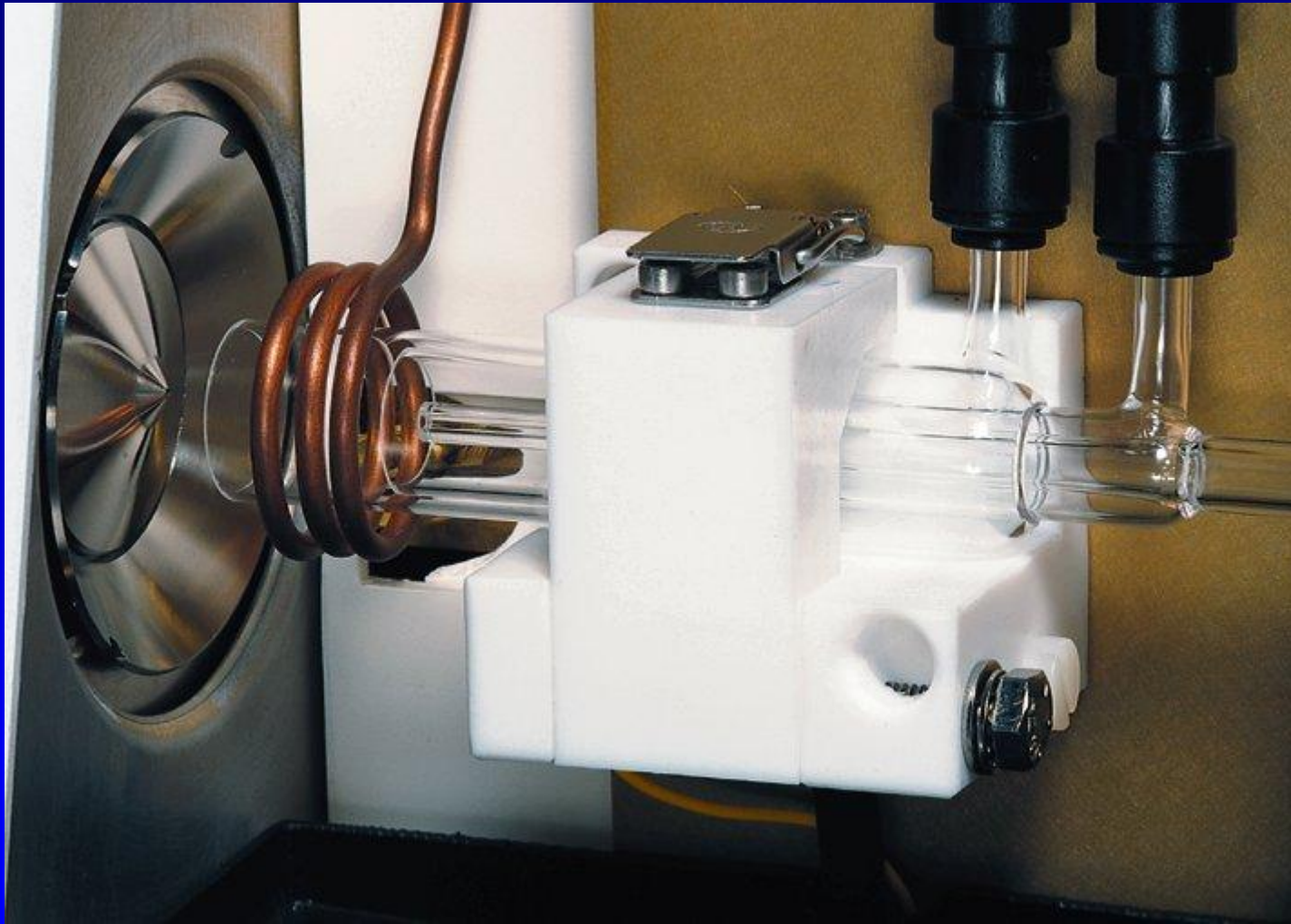


Perkin Elmer NEXION 300 ICP/MS

Principali componenti di un ICP-MS

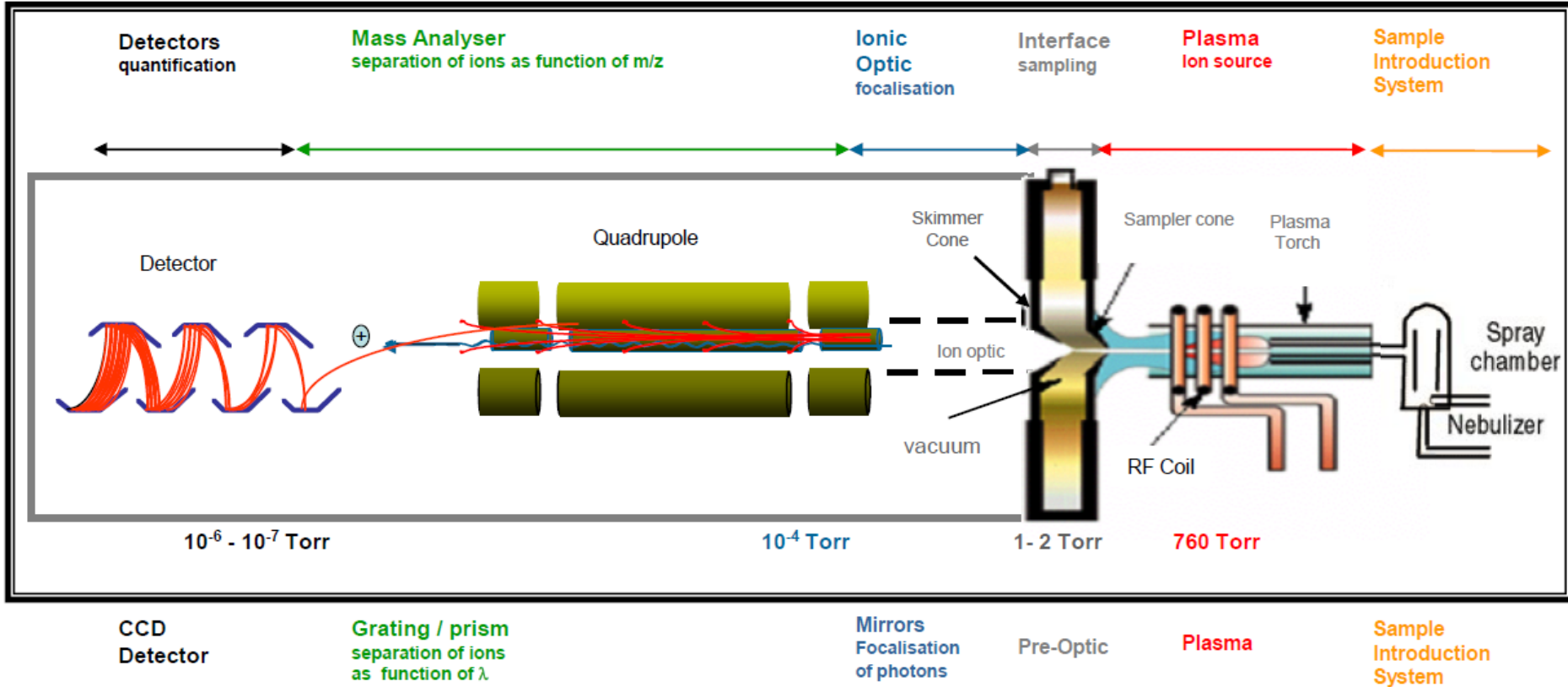


Torcia al plasma in ICP-MS



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

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-OES e MS) fino a ppt
- 3) Elevata stabilità e sensibilità, basso rumore.
- 4) Strumentazione adatta all'automazione con miglioramento di accuratezza e precisione

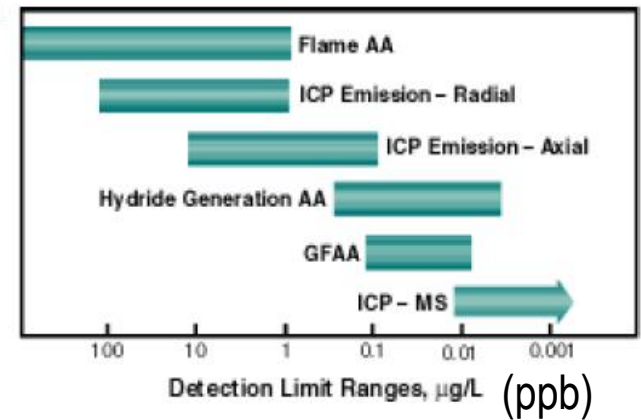
Svantaggi

- 1) Costo
- 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)

Performance e LOD a confronto

1 H 1.008																	2 He 4.003						
3 Li 6.941	4 Be 9.008																	5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 18.99	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31																	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80						
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc 98.91	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3						
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 208.9	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)						
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (147)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0							
			90 Th 232.0	91 Pa (231)	92 U (238)	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (249)	99 Es (254)	100 Fm (255)	101 Md (260)	102 No (259)	103 Lr (262)							

■ ICP/ICP-MS/AA
■ ICP/ICP-MS
■ ICP-MS
■ ICP



Confronto ICP-OES e ICP-MS

Elementi in comune:

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

Differenze:

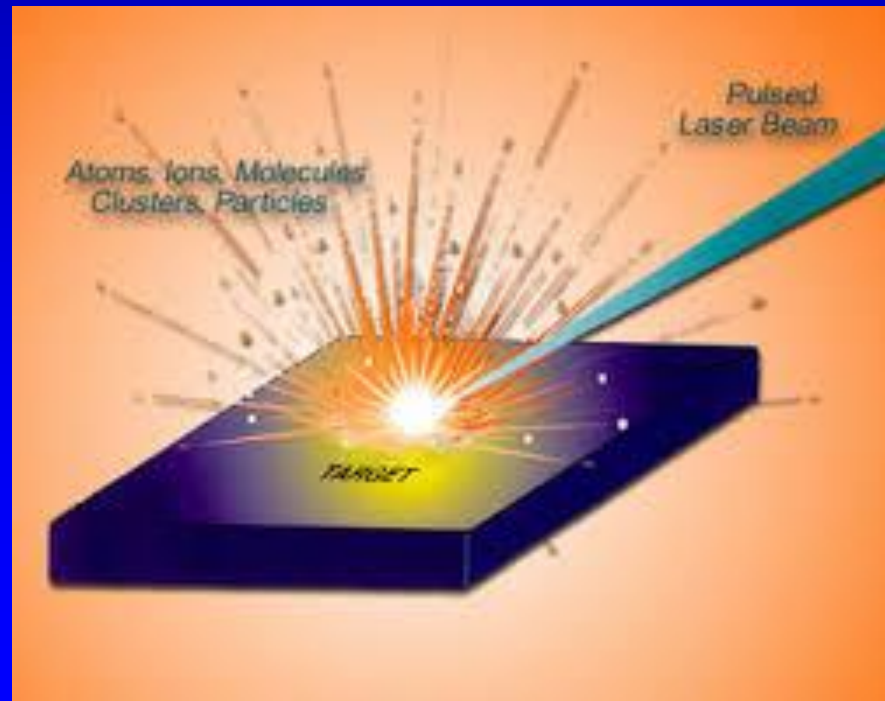
- Segnale analitico (intensità di emissione nell'ICP-OES, conteggio degli ioni nell'ICP-MS)
- Orientazione della torcia (assiale o radiale nell'ICP-OES, sempre assiale per ICP-MS)
- Robustezza (maggiore per ICP-OES)

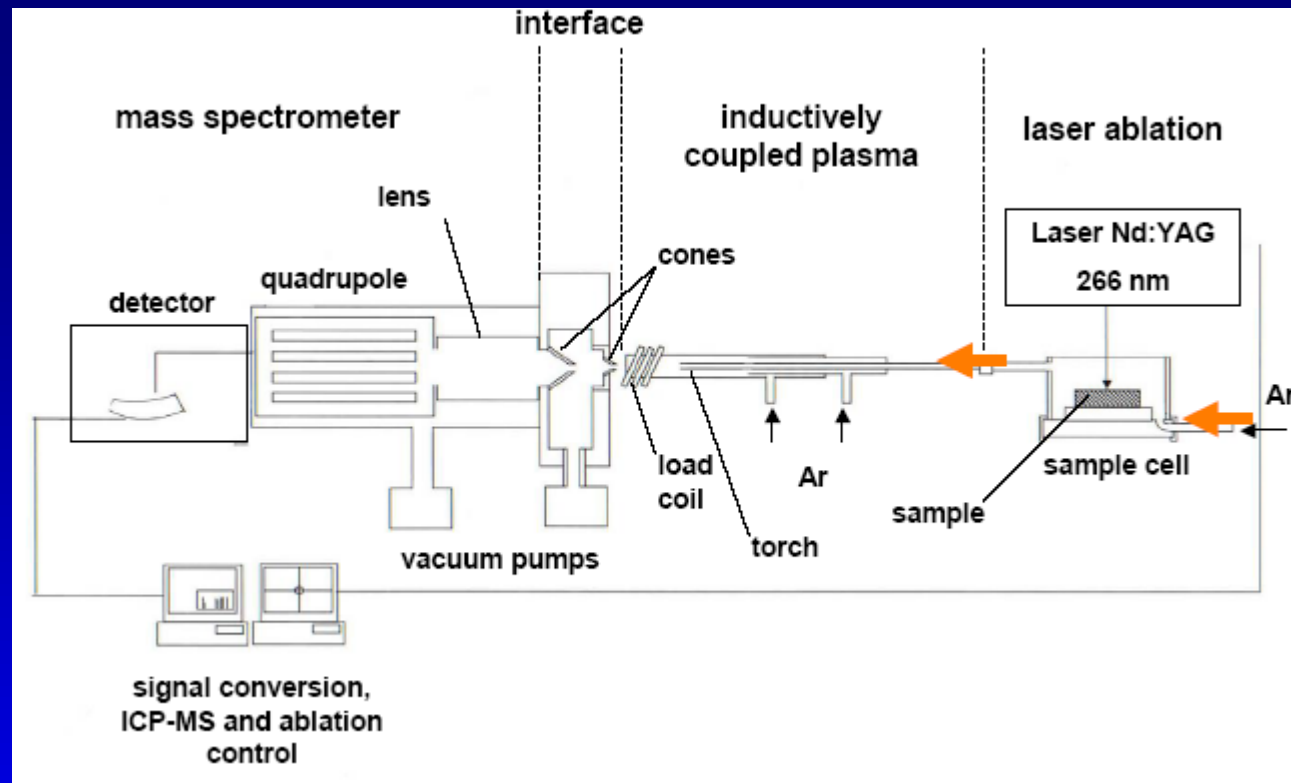
Laser Ablation

L'analisi dei campioni solidi con la spettroscopia 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)

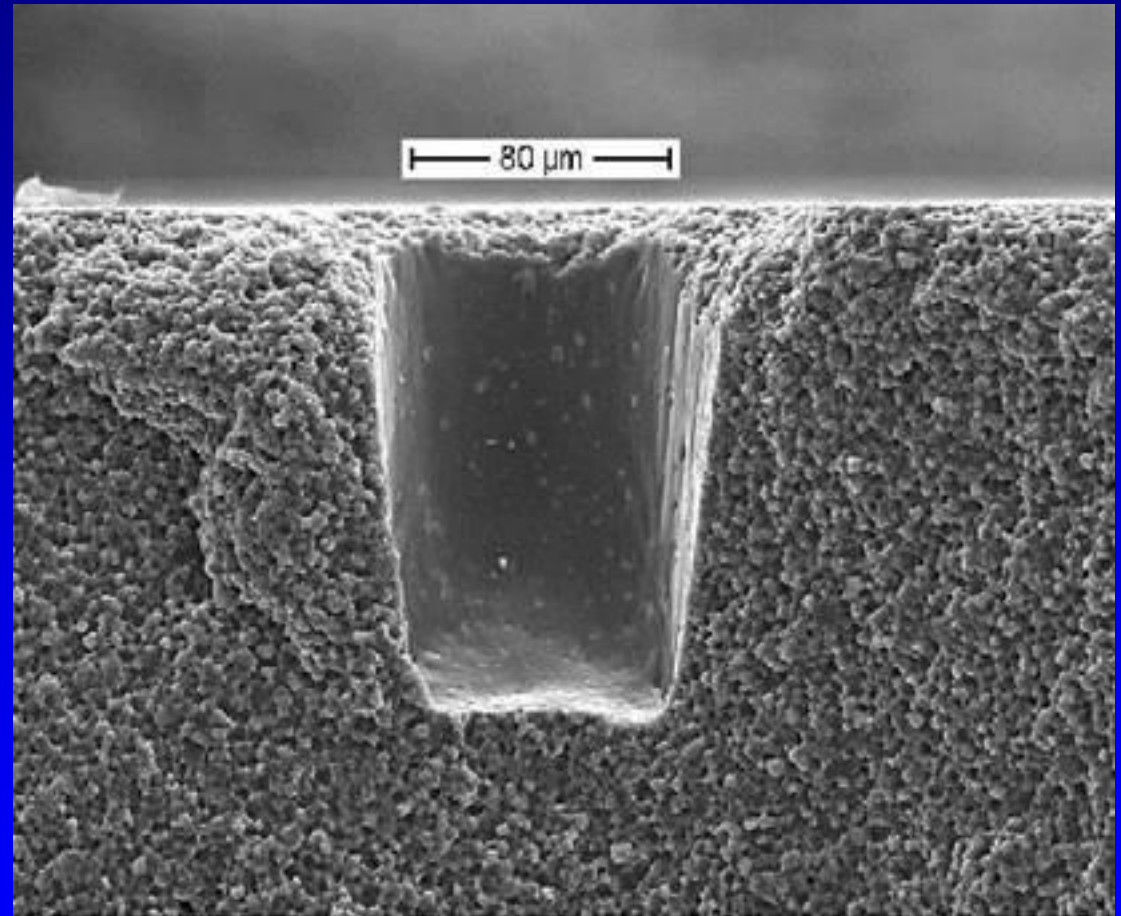




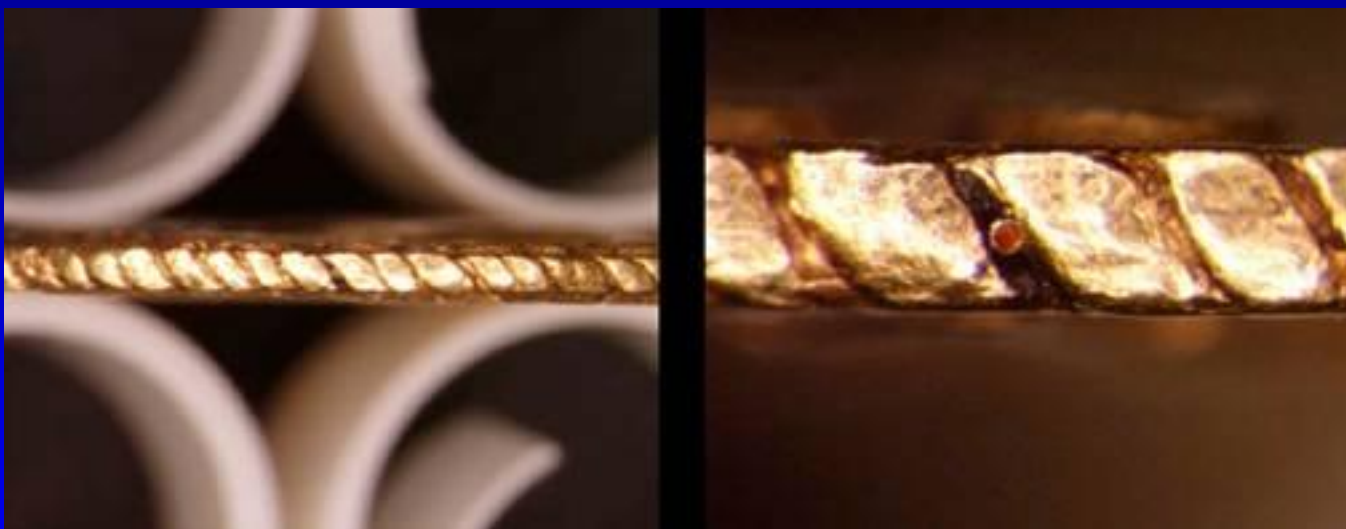
Il campionamento con il Laser provoca la formazione di un **cratere di alcune decine di micron di diametro** e di un «pennacchio» di materiale vaporizzato allo stato atomico, che può essere convogliato in una strumentazione in grado di quantificare gli elementi presenti per via ottica (LA/ICP-OES) o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

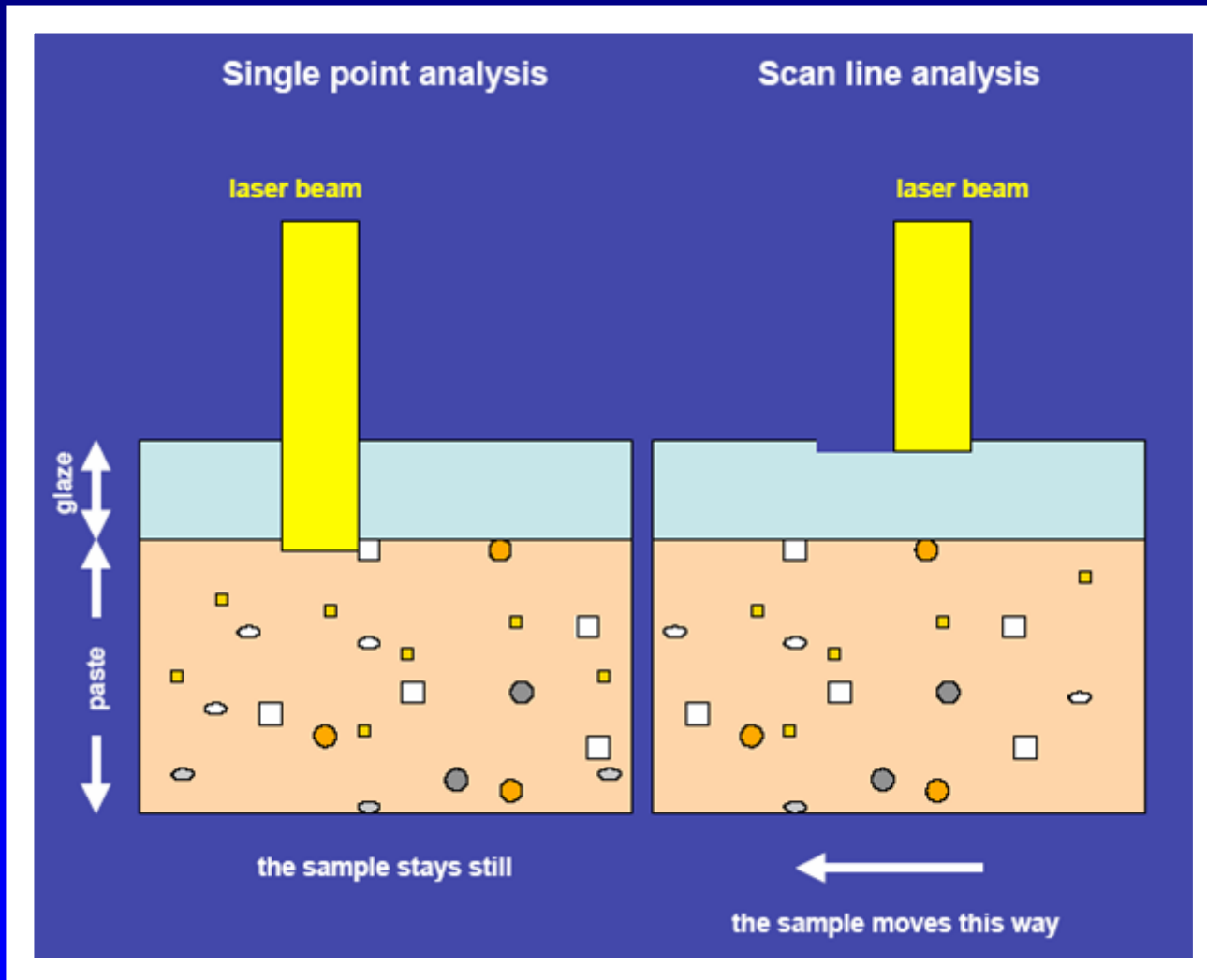


Analisi Laser Ablation su moneta d'oro

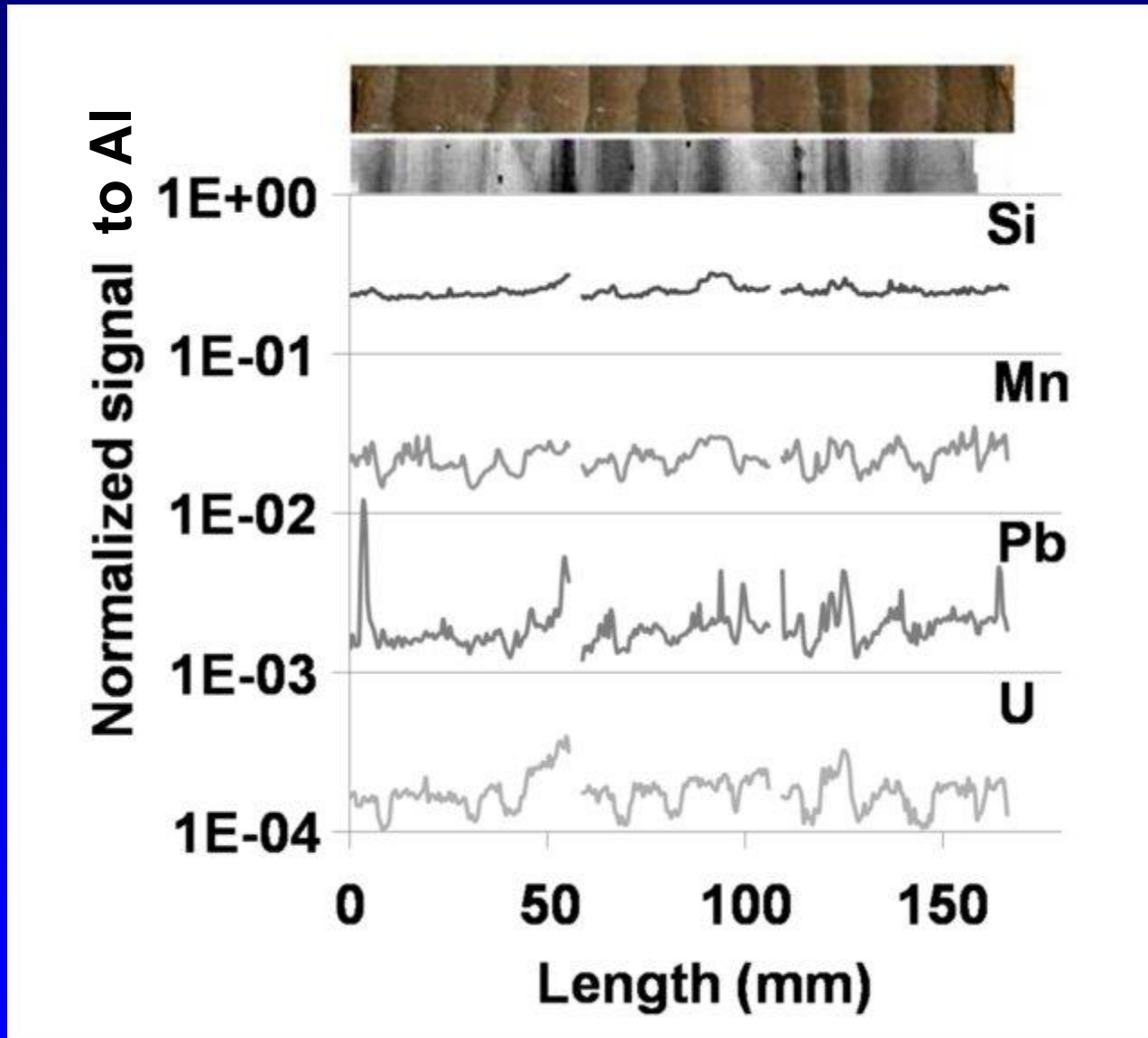


cratere da 100 μm

Analisi in scansione XY



Applicabilità della configurazione LA-ICP MS



sezione di carota di sedimento con varve

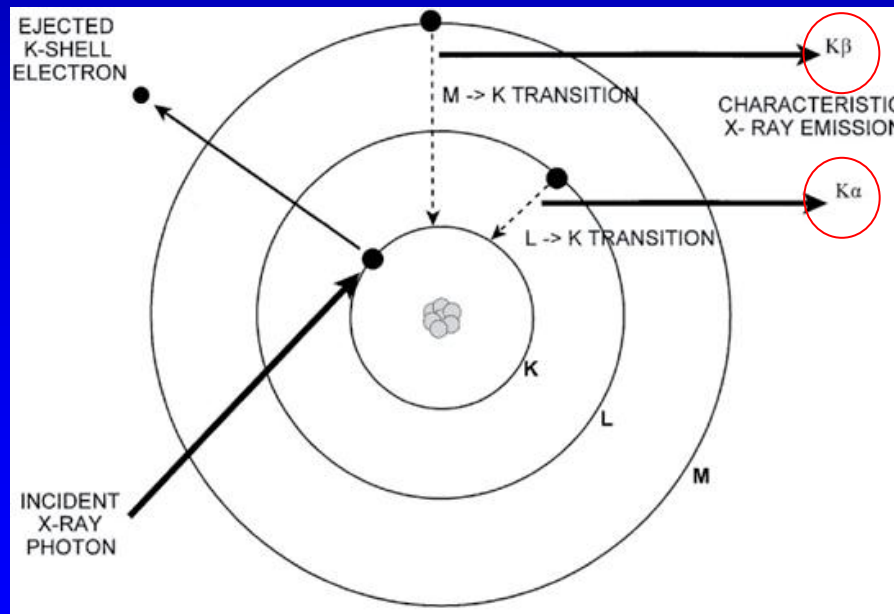
La Fluorescenza a Raggi X (XRF, X-Ray Fluorescence spectroscopy)

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



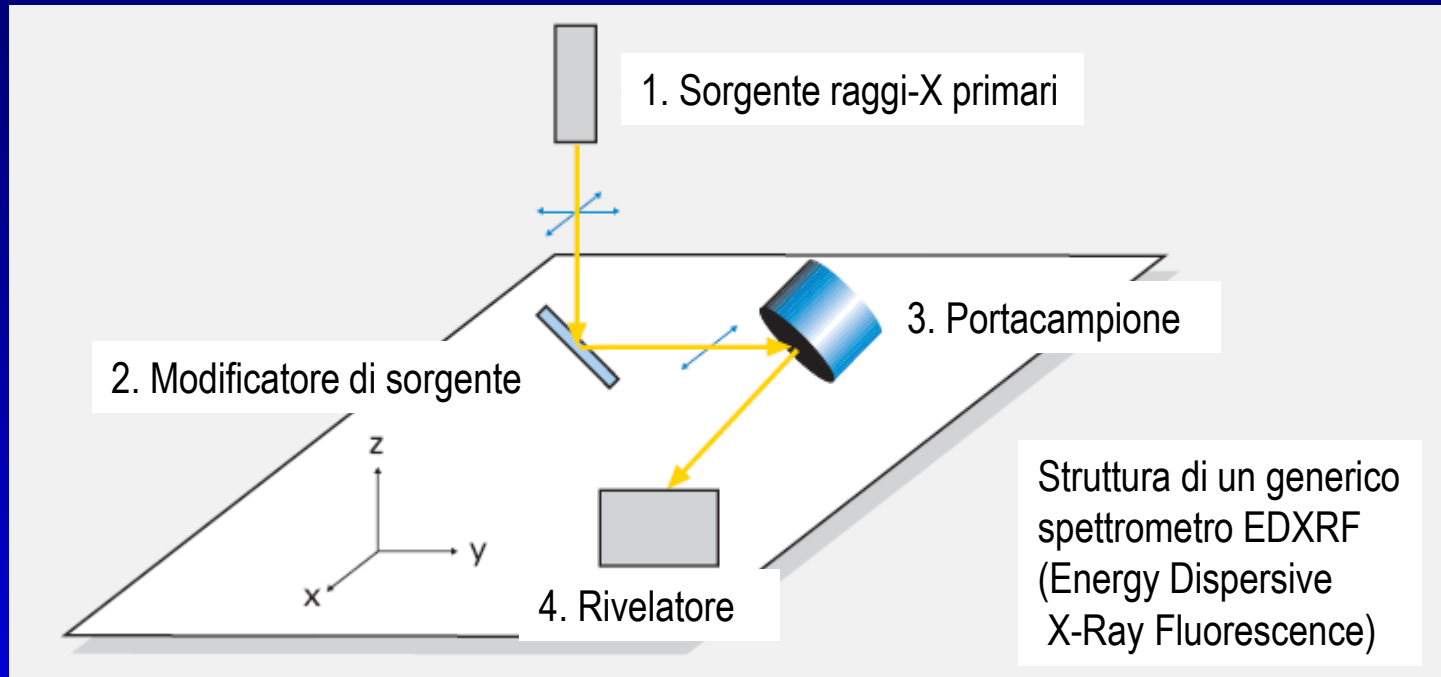
Ba>U



Na>Mo

Sono usate le linee spettrali più sensibili K α e K β

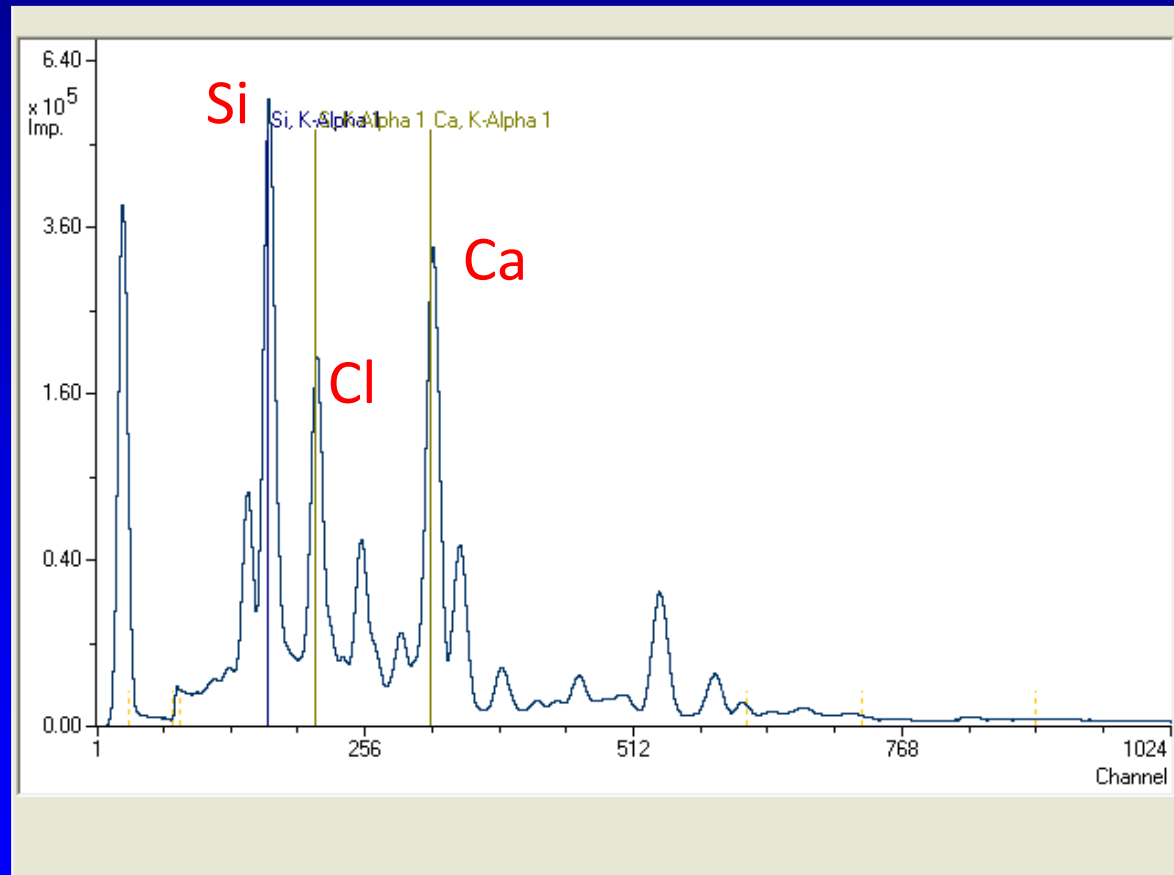
Principali componenti di un XRF



- 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) 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	solfoato 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 concentrazioni metalli
M_BCR-877-1	matrice ferrosa	M_NIST-2711	terreno con elevate concentrazioni metalli
M_Geo-AN	gesso	M_NIST-2781	fango domestico
M_Geo-BaH	bauxite	M_NIST-2782	fango industriale
M_Geo-Baryt	barite	M_NIST-89	
M_Geo-BM	alluminosilicati	M_SARM-08	minerale di cromo
M_Geo-GM	granito	M_SARM-13	zirconio concentrato
M_Geo-GnA	granito	M_SARM-18	carbone sudafricano
M_Geo-GXR-3	rame	M_SARM-19	carbone
M_Geo-KH-2	calcare	M_SARM-20	carbone
M_Geo-MRG-1	gabbro	P_GSS-1	terreno
M_Geo-NOD-P-1	noduli di manganese		

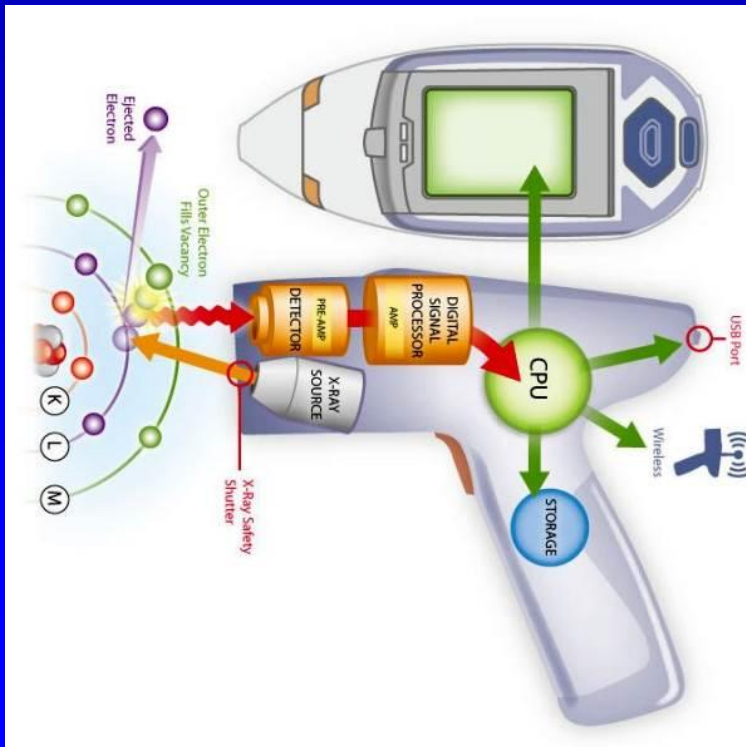
Materiali di riferimento (CRM) a composizione elementale nota utilizzati per la calibrazione relativa alle pastiglie pressate o per validare la precisione ed accuratezza su specifiche matrici.

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

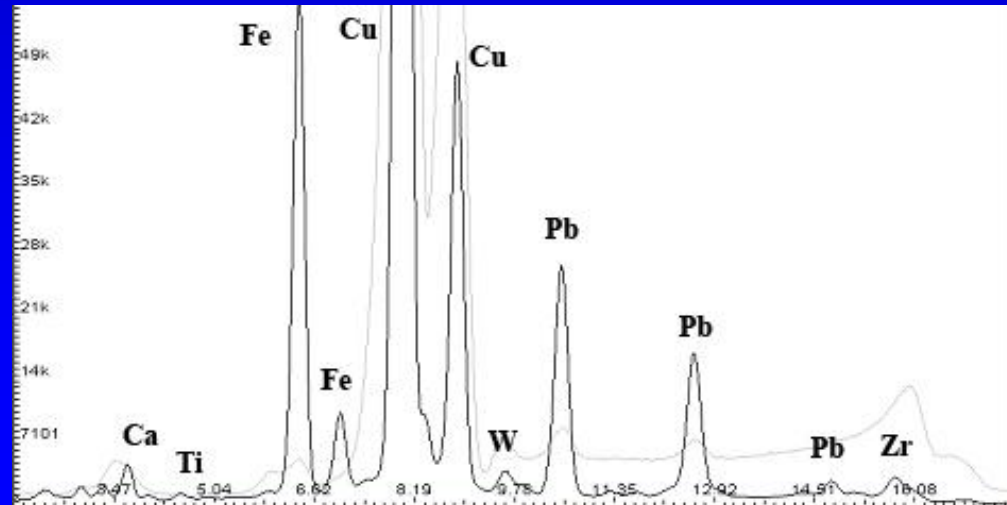


Fluorescenza a raggi X (XRF)

XRF portatile (pXRF)

– Vantaggi:

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



Fluorescenza a raggi X (XRF)

XRF portatile (pXRF)

– Svantaggi:

Non efficace per alcuni **elementi** – es. Li, Na, Be, B e C



soil-Extra

Elapsed time: 31.8s

El	PPM	+/- 3σ
Fe	14.92%	0.80
Zn	4.86%	0.26
Ba	1.234%	0.065
Ti	1.07%	0.26
Pb	7860	490
V	3770	800
As	2090	290
Mn	1500	530

Raggi X attivati Esp. 2 of 3 (1/3) OLYMPUS



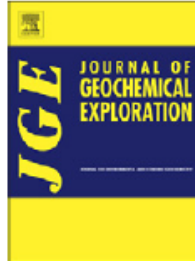
pXRF in laboratorio



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Geochemical Exploration

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



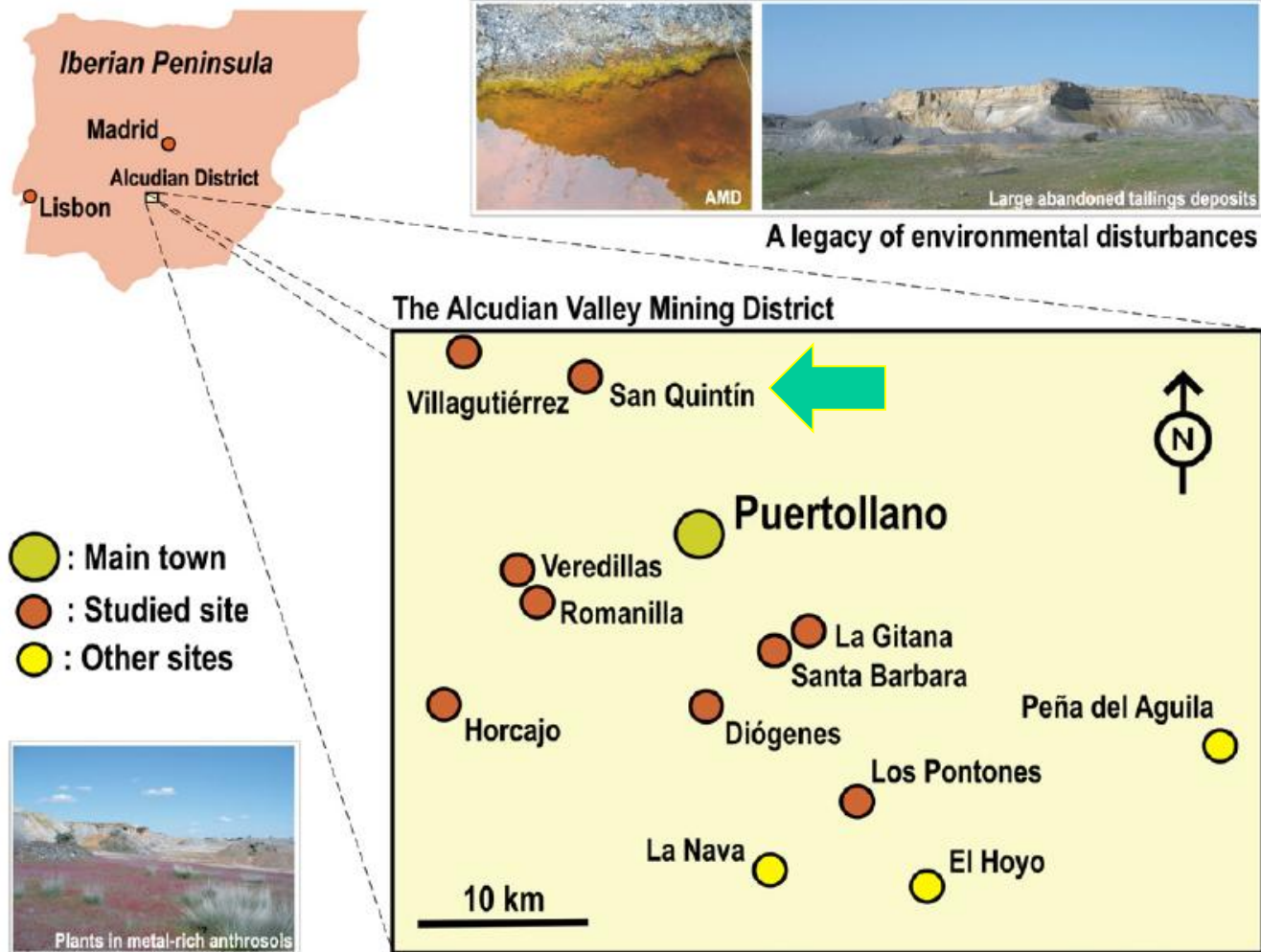
Low-cost geochemical surveys for environmental studies in developing countries: Testing a field portable XRF instrument under quasi-realistic conditions

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

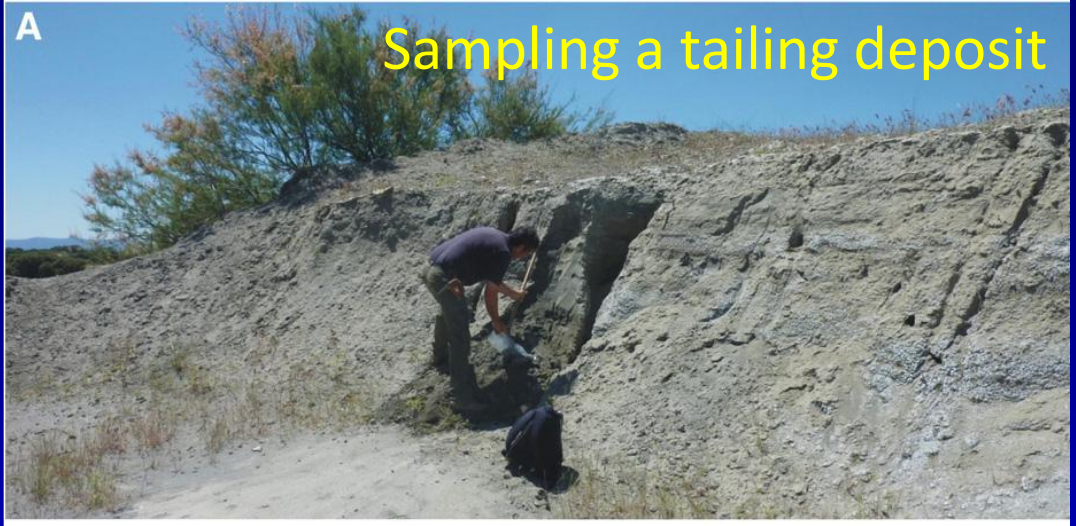


A legacy of environmental disturbances

Fig. 1. Location map of the Alcudian mining district. AMD: Acid Mine Drainage. Left bottom corner: a field of *Rumex bucephalophorus* (dark red flowers) and *Spergularia purpurea* (pink flowers) surrounding tailing deposits at San Quintín. These plants are usually associated with mine anthrosols in Spain (Oyarzun et al., 2010c).

A Alcurdia Valley mining district (Zn-Pb)





Sampling soils at test site (with a grid)

pXRF set up for field analysis

pXRF set up for bench-top analysis

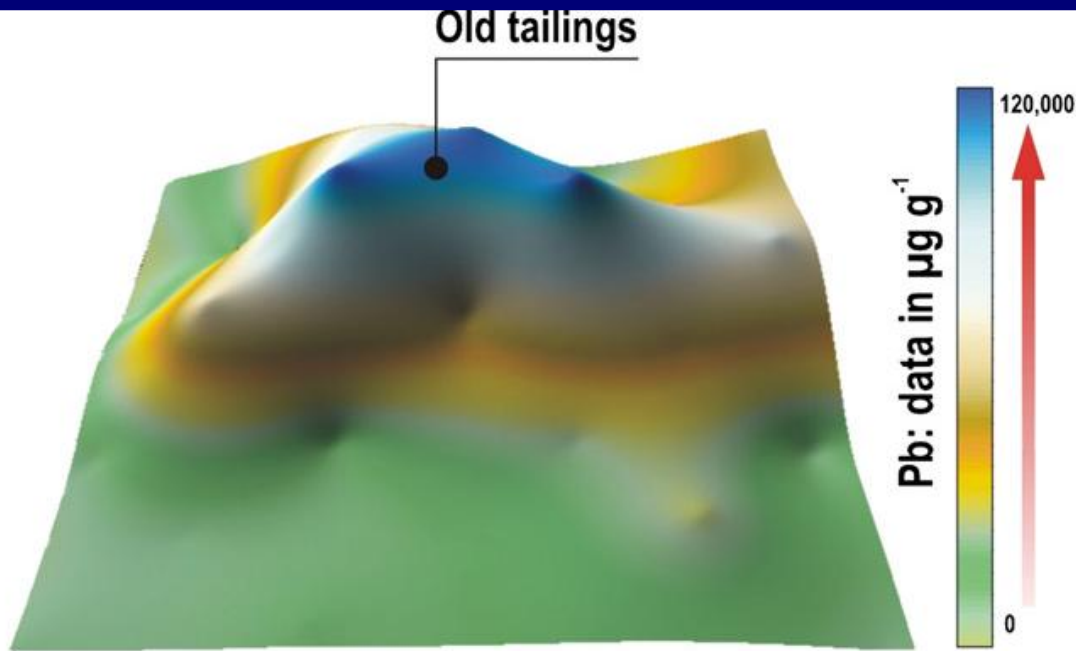
A systematic
geochemical survey at
San Quintín East
Mining area
(soil and tailings)

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

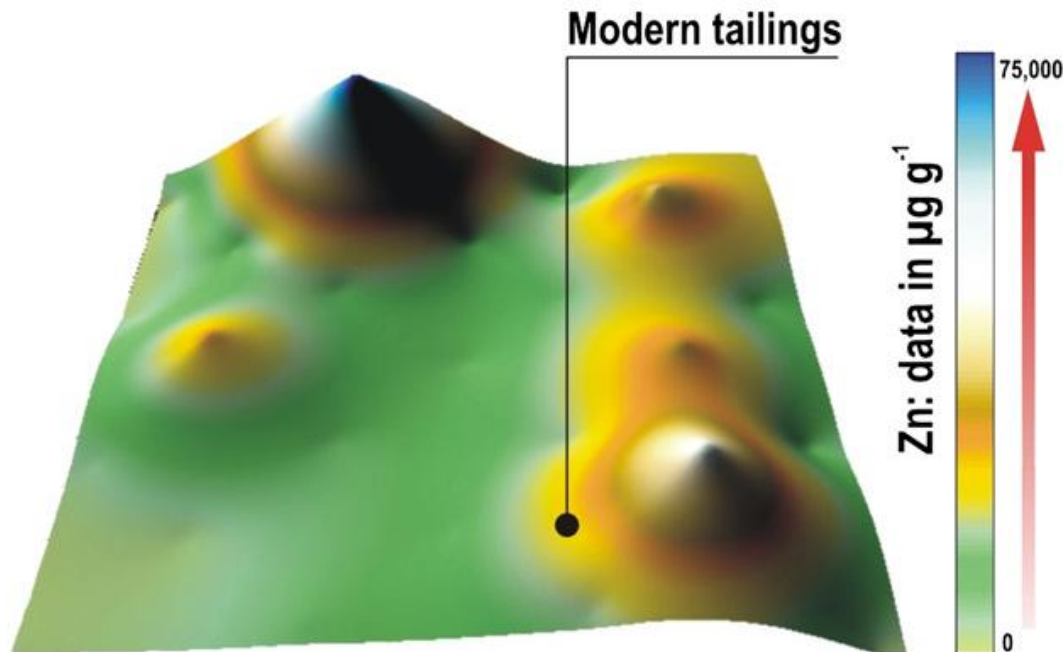
Example:

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



B

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

C

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

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 Alcludian 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.

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

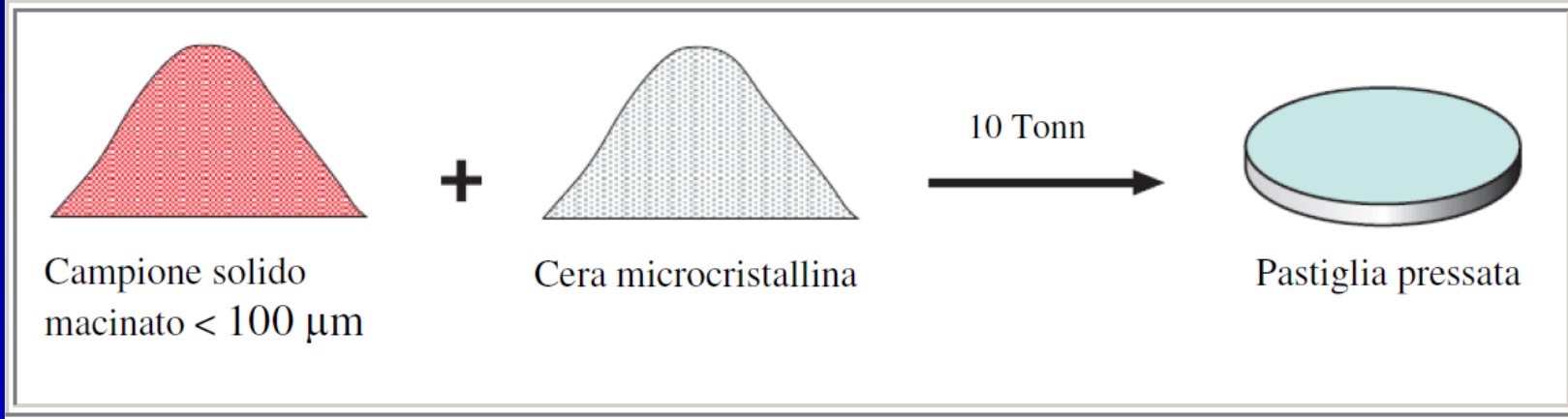


– Svantaggi:

- 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 μm (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)



PREPARAZIONE DEL CAMPIONE (opzione 2)



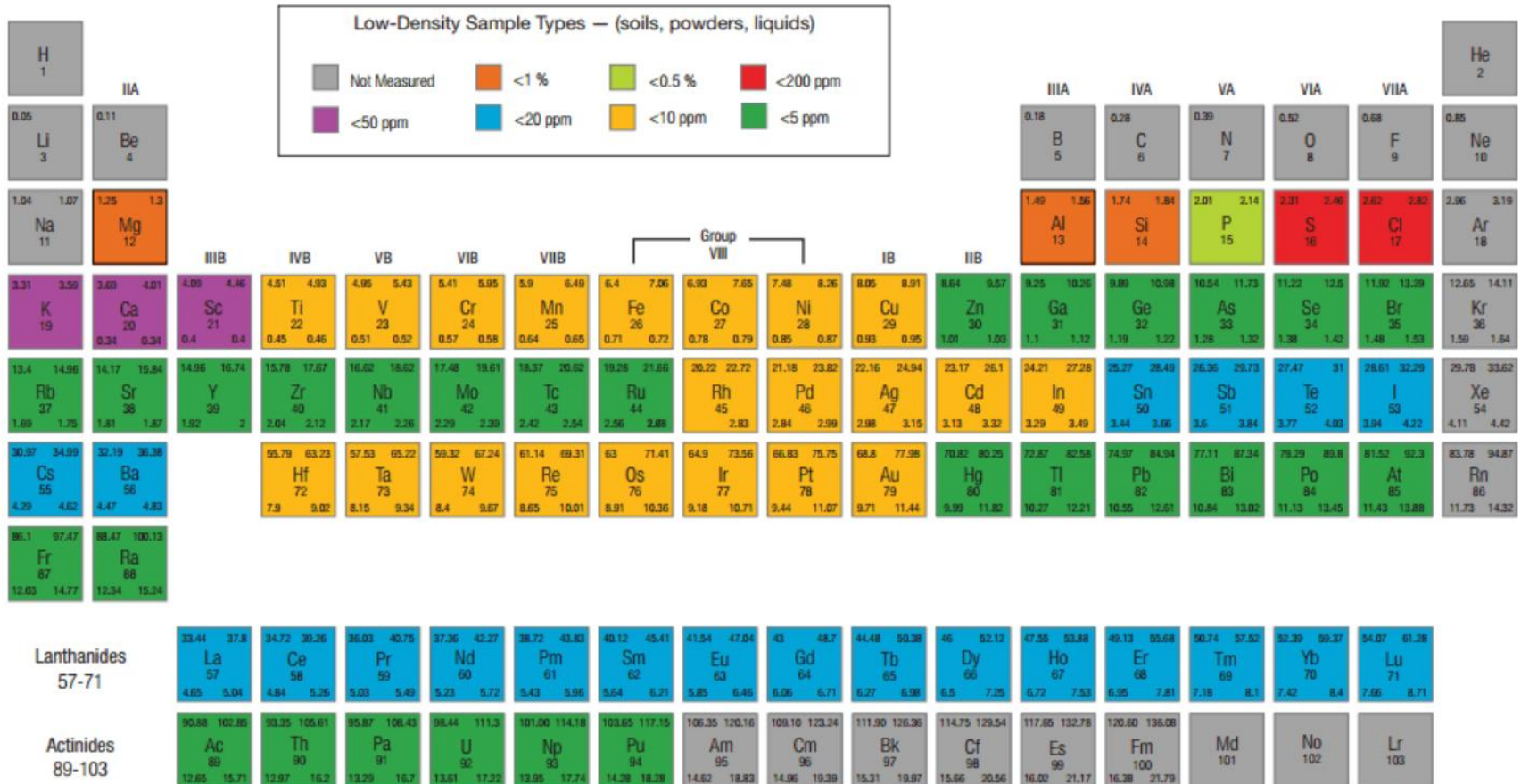
La “Perla” è un disco di vetro risultato della **fusione** (1000°C, 20-40 min) di un campione in polvere **con un opportuno fondente** (es. Tetraborato di Litio).

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

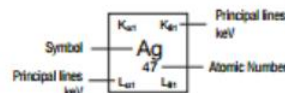
Vantaggi: omogeneità del campione rispetto al campione in polvere

Determinazione: Na, Mg, Al, Si, P, K, Ti, Mn, Fe in ossidi ed elementi in tracce

Limits of Detection



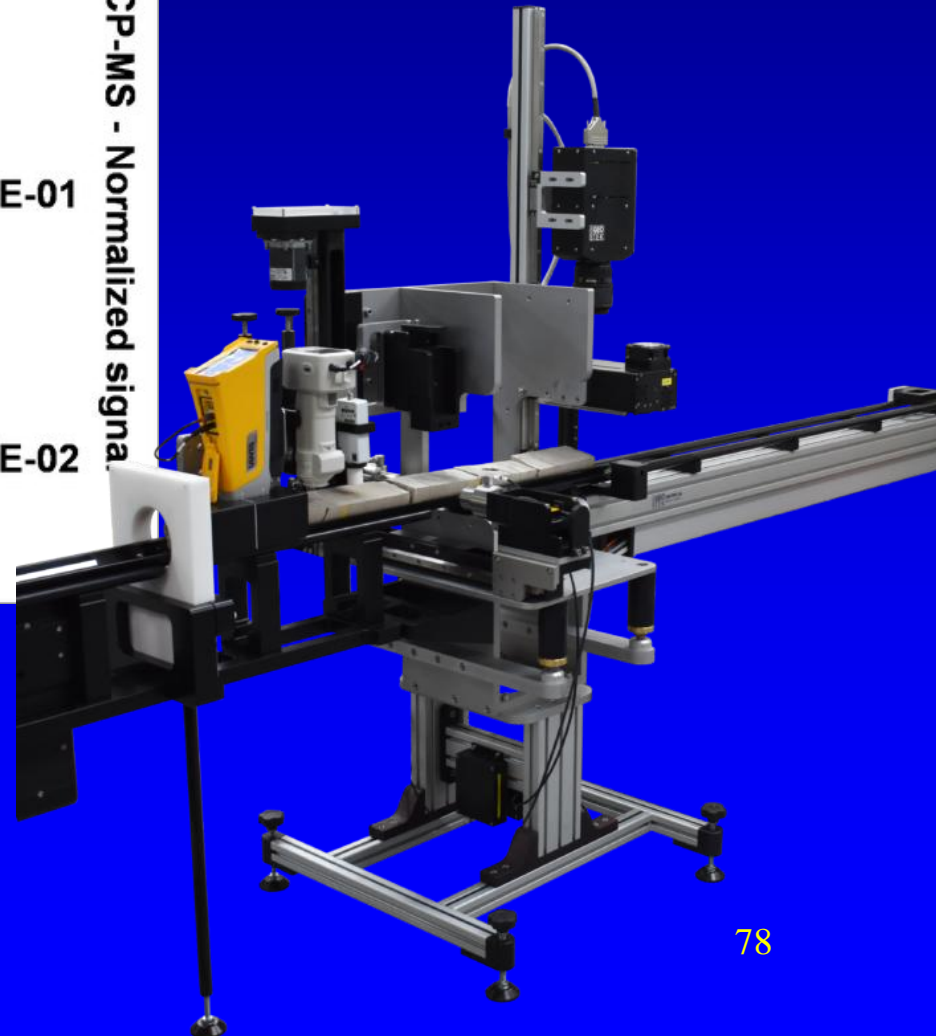
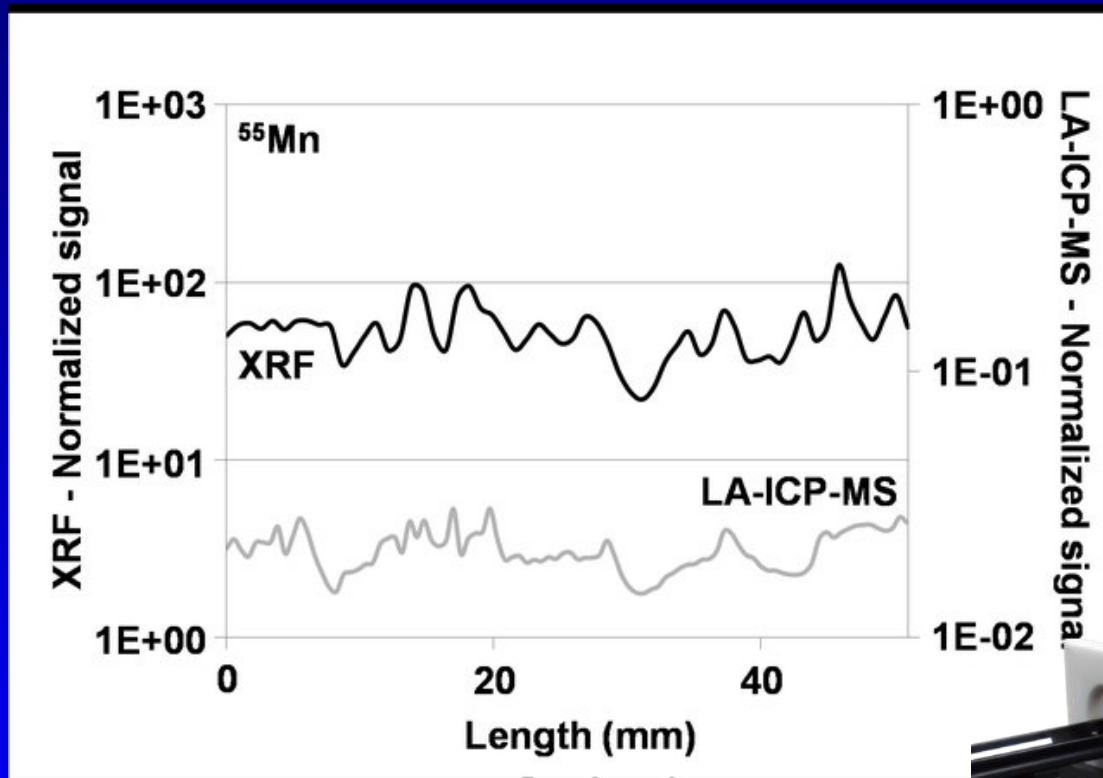
Alloy Analysis:
 Elements detected: Magnesium (Mg, Z=12) through Sulfur (S, Z=16) and Titanium (Ti, Z=22) through Plutonium (Pu, Z=94).



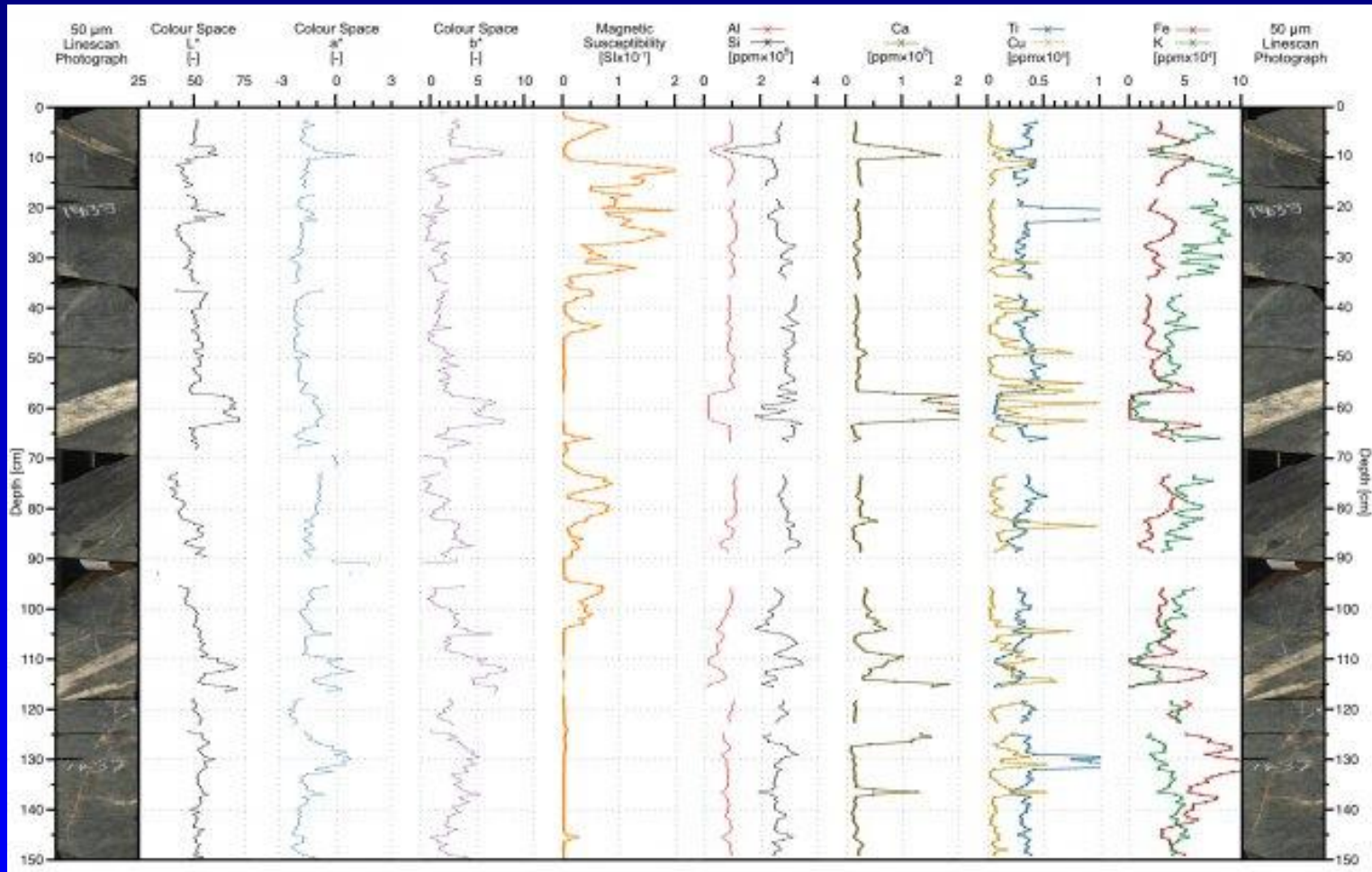
Please see separate Alloy Analysis LOD Specifications.

Detection limits are a function of testing time, sample matrix and presence of interfering elements. Detection limits are estimates based on 1-2 minutes test times and detection confidence of 3σ (99.7% confidence). Interference-free detection limits are indicated on the detection limits chart. Please contact Olympus Innov-X to discuss your specific application.

Confronto profili di Mn in una sezione di una carota di sedimento analizzata con pXRF e LA-ICP-MS



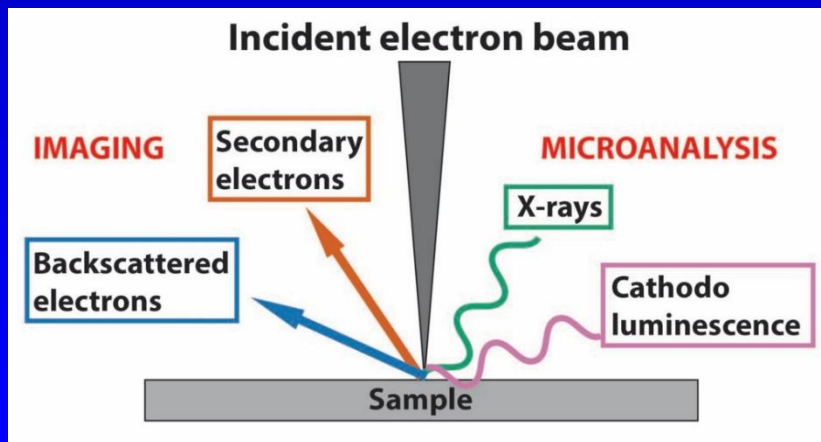
MSCL-XRF: X-ray Fluorescence (XRF) spectroscopy and Multi-Sensor Core Logging



Example MSCL dataset with XRF, colour spectrophotometry, magnetic susceptibility, and high resolution linescan image

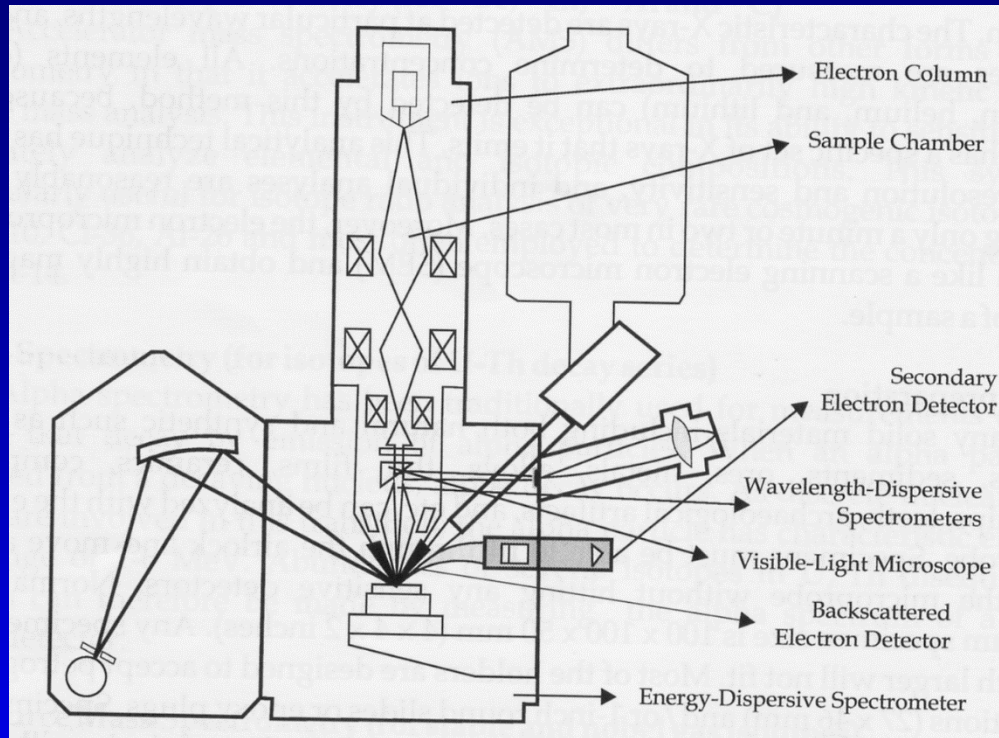
Microsonda Elettronica (Energy-dispersive X-ray Spectrometer EDS)

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 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 di orbitale interno.

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

Esempio di microanalisi semi-quantitativa su concrezioni e cristalli in campioni di miniera

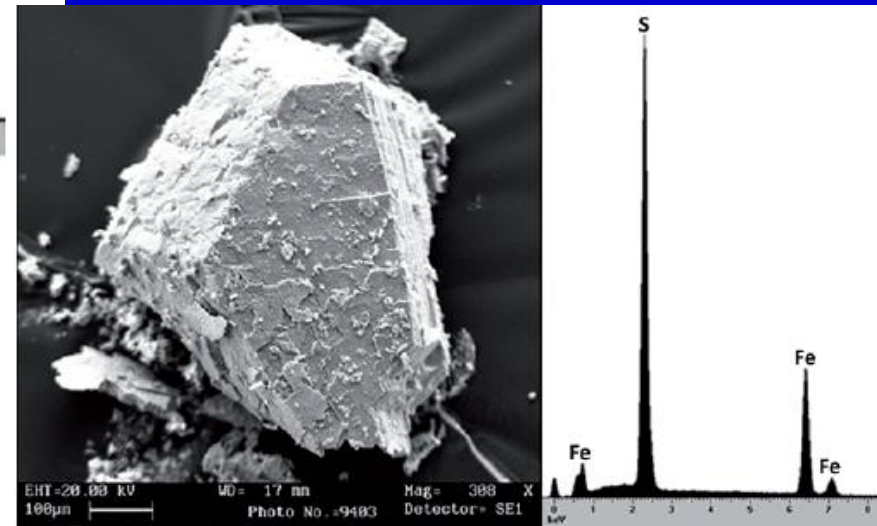
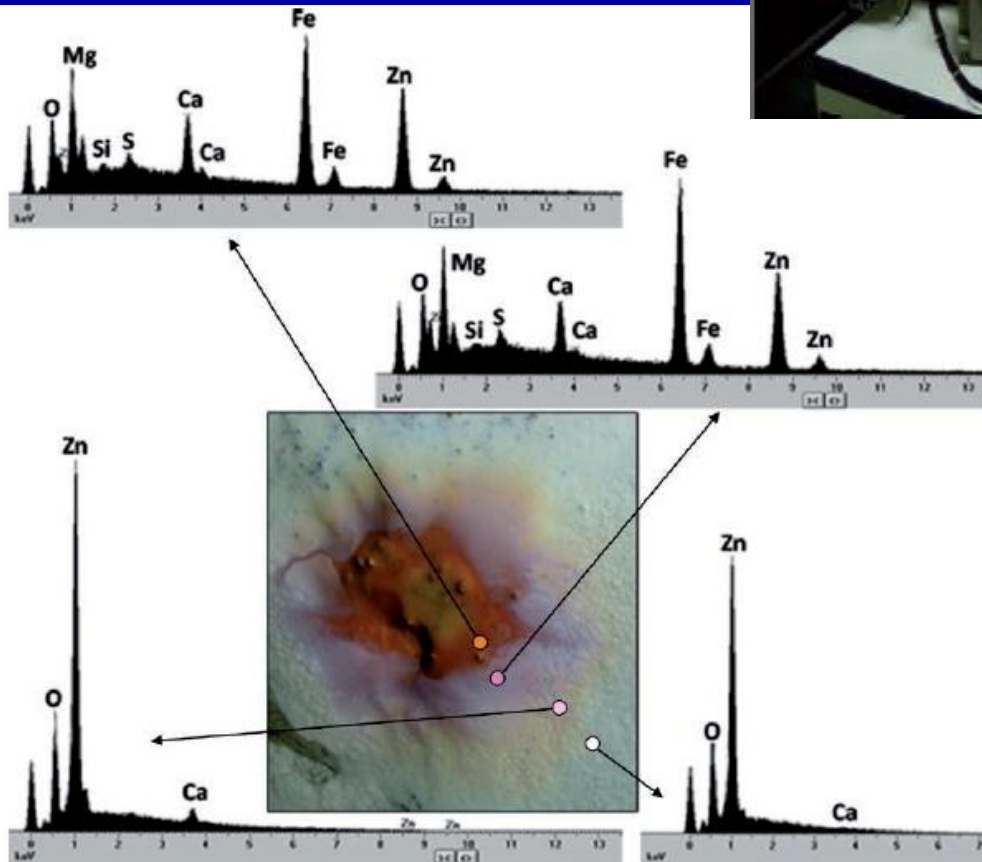


Figura 4.3.1.2 Risultati della microanalisi chimica semi-quantitativa eseguita sul campione SF₀₃.

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)