

A03

64

Marco Grotti
**Metodi spettroscopici
per l'analisi elementare**



Copyright © MMXII
ARACNE editrice S.r.l.

www.aracneeditrice.it
info@aracneeditrice.it

via Raffaele Garofalo, 133/A-B
00173 Roma
(06) 93781065

ISBN 978-88-548-4699-9

*I diritti di traduzione, di memorizzazione elettronica,
di riproduzione e di adattamento anche parziale,
con qualsiasi mezzo, sono riservati per tutti i Paesi.*

*Non sono assolutamente consentite le fotocopie
senza il permesso scritto dell'Editore.*

I edizione: aprile 2012

Alla mia famiglia

Non si può fare a meno di essere in soggezione quando si contemplanò i misteri dell'eternità, della vita e della meravigliosa struttura della realtà. È sufficiente cercare di comprendere un po' di mistero ogni giorno. La cosa importante è non smettere mai di fare domande.

Albert Einstein

Sommario

17 *Prefazione*

19 *Introduzione*

23 **Capitolo I**
Teoria della spettroscopia atomica

1.1. La radiazione elettromagnetica, 23 – 1.2. Spettri atomici di emissione e di assorbimento, 27 – 1.3. Interpretazione degli spettri atomici, 29 – 1.4. Probabilità di transizione e intensità delle righe spettrali, 42 – 1.5. Legge di Maxwell-Boltzmann, 47 – 1.6. Effetto Zeeman, 49 – 1.7. Ampiezza delle righe spettrali, 52 – 1.8. Proprietà fondamentali di un plasma, 56

63 **Capitolo II**
Spettrometria di emissione atomica

2.1. Introduzione, 63 – 2.2. Spettrometria di emissione atomica con sorgente a fiamma, 64 – 2.3. Spettrometria di emissione atomica con sorgente ad arco o scintilla, 64 – 2.4. Spettrometria di emissione atomica con sorgente a plasma, 66 – 2.5. Spettrometria di emissione atomica con sorgente a scarica a bagliore, 127 – 2.6. Spettrometria a plasma indotto da laser, 130

133 **Capitolo III**
Spettrometria di assorbimento atomico

3.1. Introduzione, 133 – 3.2. Strumentazione, 134 – 3.3. Interferenze, 170 – 3.4. Prestazioni analitiche e applicazioni, 178

10	<i>Sommario</i>
185	Capitolo IV <i>Spettrometria di fluorescenza atomica</i> 4.1. Introduzione, 185 – 4.2. Teoria, 185 – 4.3. Strumentazione, 189 – 4.4. Interferenze, 193 – 4.5. Prestazioni analitiche e applicazioni, 193
197	Capitolo V <i>Spettrometria di massa atomica</i> 5.1. Introduzione, 197 – 5.2. Spettrometria di massa con sorgente a plasma accoppiato induttivamente, 198 – 5.3. Spettrometria di massa con sorgente a scintilla, 260 – 5.4. Spettrometria di massa con sorgente a scarica a bagliore, 262 – 5.5. Spettrometria di massa a ioni secondari, 263 – 5.6. Spettrometria di massa con ionizzazione termica, 276
279	Capitolo VI <i>Spettrometria atomica a raggi X</i> 6.1. Introduzione, 279 – 6.2. Fluorescenza di raggi X, 279 – 6.3. Analisi mediante microsonda elettronica, 293 – 6.4. Emissione di raggi X indotta da particelle, 295
297	Capitolo VII <i>Spettroscopia elettronica</i> 7.1. Introduzione, 297 – 7.2. Spettroscopia fotoelettronica a raggi X, 298 – 7.3. Spettroscopia Auger, 305 – 7.4. Visione d'insieme delle tecniche di analisi di superficie, 308
313	<i>Appendici</i>
323	<i>Bibliografia</i>
324	<i>Fonti delle illustrazioni</i>

Indice dei contenuti

<i>Prefazione</i>	17
<i>Introduzione</i>	19
1 <i>Teoria della spettroscopia atomica</i>	23
1.1 La radiazione elettromagnetica	23
1.2 Spettri atomici di emissione e di assorbimento	27
1.3 Interpretazione degli spettri atomici	29
1.4 Probabilità di transizione e intensità delle righe spettrali	42
1.5 Legge di Maxwell–Boltzmann	47
1.6 Effetto Zeeman	49
1.7 Ampiezza delle righe spettrali	52
1.7.1 Allargamento naturale	53
1.7.2 Allargamento per effetto Doppler	53
1.7.3 Allargamento per pressione	54
1.8 Proprietà fondamentali di un plasma	56
2 <i>Spettrometria di emissione atomica</i>	63
2.1 Introduzione	63
2.2 Spettrometria di emissione atomica con sorgente a fiamma	64
2.3 Spettrometria di emissione atomica con sorgente ad arco o scintilla	64
2.4 Spettrometria di emissione atomica con sorgente a plasma	66
2.4.1 Strumentazione	66
2.4.1.1 Sistema d'introduzione del campione	67
2.4.1.1.1 Nebulizzazione pneumatica	67
2.4.1.1.2 Nebulizzazione ad ultrasuoni	76
2.4.1.1.3 Generazione di idruri	79
2.4.1.1.4 Vaporizzazione elettrotermica	81
2.4.1.1.5 Tecniche cromatografiche	84
2.4.1.1.6 Ablazione mediante scarica elettrica	84
2.4.1.1.7 Ablazione laser	85

2.4.1.2	Sorgente a plasma	87
2.4.1.2.1	Plasma accoppiato induttivamente	87
2.4.1.2.2	Plasma in corrente continua	94
2.4.1.2.3	Plasma indotto da microonde	95
2.4.1.3	Sistema ottico	97
2.4.1.3.1	Ottica di trasferimento	97
2.4.1.3.2	Ottica di selezione	98
2.4.1.3.3	Prestazioni di un selettore di lunghezze d'onda	104
2.4.1.4	Rivelatore	108
2.4.2	Interferenze	111
2.4.2.1	Interferenze spettrali	112
2.4.2.2	Interferenze fisiche	118
2.4.2.3	Interferenze chimiche	120
2.4.3	Prestazioni analitiche e applicazioni	121
2.4.3.1	Applicabilità	122
2.4.3.2	Sensibilità e limiti di rilevabilità	122
2.4.3.3	Precisione	124
2.4.3.4	Accuratezza	124
2.4.3.5	Linearità	124
2.4.3.6	Confronto con le altre tecniche di spettrometria atomica	125
2.4.3.7	Applicazioni	125
2.5	Spettrometria di emissione atomica con sorgente a scarica a bagliore	127
2.6	Spettrometria a plasma indotto da laser	130

3 *Spettrometria di assorbimento atomico* 133

3.1	Introduzione	133
3.2	Strumentazione	134
3.2.1	Sorgente	135
3.2.2	Sistema di atomizzazione	142
3.2.2.1	Atomizzazione in fiamma	142
3.2.2.2	Atomizzazione elettrotermica	146
3.2.2.3	Generazione chimica di vapori	154
3.2.3	Sistema d'introduzione del campione	159
3.2.4	Sistema di correzione del fondo	160
3.2.4.1	Metodo della sorgente continua	161
3.2.4.2	Metodi basati sull'effetto Zeeman	162
3.2.5	Sistema ottico	169
3.2.6	Rivelatore	169
3.3	Interferenze	170
3.3.1	Interferenze spettrali	170
3.3.2	Interferenze fisiche	172
3.3.3	Interferenze chimiche	172
3.3.3.1	Interferenze chimiche nella FAAS	173
3.3.3.2	Interferenze chimiche nella ETAAS	174
3.3.3.3	Interferenze chimiche nella HG-AAS e CV-AAS	176

3.4	Prestazioni analitiche e applicazioni	178
3.4.1	Applicabilità	179
3.4.2	Sensibilità e limiti di rilevabilità	179
3.4.3	Precisione	180
3.4.4	Accuratezza	181
3.4.5	Linearità	181
3.4.6	Confronto con le altre tecniche di spettrometria atomica	181
3.4.7	Applicazioni	182
4	<i>Spettrometria di fluorescenza atomica</i>	185
4.1	Introduzione	185
4.2	Teoria	185
4.2.1	Transizioni di fluorescenza atomica	186
4.2.2	Intensità della radiazione di fluorescenza	187
4.2.3	Saturazione ottica	188
4.2.4	Autoassorbimento	189
4.3	Strumentazione	189
4.3.1	Sorgente	191
4.3.2	Atomizzatore	192
4.4	Interferenze	193
4.5	Prestazioni analitiche e applicazioni	193
5	<i>Spettrometria di massa atomica</i>	197
5.1	Introduzione	197
5.2	Spettrometria di massa con sorgente a plasma accoppiato induttivamente	198
5.2.1	Strumentazione	198
5.2.1.1	Sistema d'introduzione del campione	198
5.2.1.1.1	Nebulizzazione pneumatica	199
5.2.1.1.2	Nebulizzazione ad ultrasuoni	200
5.2.1.1.3	Generazione chimica di vapori	200
5.2.1.1.4	Analisi ad iniezione di flusso	201
5.2.1.1.5	Vaporizzazione elettrotermica	203
5.2.1.1.6	Tecniche cromatografiche	204
5.2.1.1.7	Ablazione laser	207
5.2.1.2	Sorgente a plasma	208
5.2.1.3	Interfaccia	210
5.2.1.4	Ottica ionica	212
5.2.1.5	Analizzatore di massa	215
5.2.1.5.1	Prestazioni di un analizzatore di massa	215
5.2.1.5.2	Analizzatore a quadrupolo	217
5.2.1.5.3	Settore magnetico a doppia focalizzazione	223
5.2.1.5.4	Analizzatore a tempo di volo	232

5.2.1.5.5	Considerazioni conclusive sull'analizzatore di massa	236
5.2.1.6	Cella di reazione/collisione	237
5.2.1.7	Rivelatore	241
5.2.1.7.1	Rivelatori digitali	242
5.2.1.7.2	Rivelatori analogici	243
5.2.1.7.3	Rivelatori a doppio stadio	244
5.2.1.7.4	Parametri di acquisizione del segnale	245
5.2.2	Interferenze	248
5.2.2.1	Interferenze spettrali	248
5.2.2.2	Interferenze non spettrali	254
5.2.3	Prestazioni analitiche e applicazioni	255
5.2.3.1	Applicabilità	255
5.2.3.2	Sensibilità e limiti di rilevabilità	256
5.2.3.3	Precisione	256
5.2.3.4	Accuratezza	258
5.2.3.5	Linearità	258
5.2.3.6	Confronto con le altre tecniche di spettrometria atomica	258
5.2.3.7	Applicazioni	259
5.3	Spettrometria di massa con sorgente a scintilla	260
5.4	Spettrometria di massa con sorgente a scarica a bagliore	262
5.5	Spettrometria di massa a ioni secondari	263
5.5.1	Teoria	263
5.5.2	Strumentazione	269
5.5.2.1	Colonna degli ioni primari	269
5.5.2.2	Sistema di estrazione degli ioni secondari	271
5.5.2.3	Analizzatore di massa	271
5.5.2.4	Rivelatori	272
5.5.3	Interferenze	273
5.5.4	Prestazioni analitiche e applicazioni	274
5.6	Spettrometria di massa con ionizzazione termica	276
6	<i>Spettrometria atomica a raggi X</i>	279
6.1	Introduzione	279
6.2	Fluorescenza di raggi X	279
6.2.1	Teoria	279
6.2.2	Strumentazione	283
6.2.2.1	Sorgente di raggi X	285
6.2.2.2	Selettore di lunghezze d'onda	288
6.2.2.3	Rivelatore	290
6.2.3	Prestazioni analitiche e applicazioni	292
6.3	Analisi mediante sonda elettronica	293
6.4	Emissione di raggi X indotta da particelle	295

7	<i>Spettroscopia elettronica</i>	297
7.1	Introduzione	297
7.2	Spettroscopia fotoelettronica a raggi X	298
7.2.1	Teoria	298
7.2.2	Strumentazione	301
7.2.2.1	Sorgente	302
7.2.2.2	Portacampione	302
7.2.2.3	Analizzatore	303
7.2.2.4	Rivelatore	304
7.2.3	Prestazioni analitiche e applicazioni	304
7.3	Spettroscopia Auger	305
7.3.1	Teoria	305
7.3.2	Strumentazione	307
7.3.3	Prestazioni analitiche e applicazioni	307
7.4	Visione d'insieme delle tecniche di analisi di superficie	308
	<i>Appendici</i>	313
A1	Acronimi	313
A2	Simboli, unità di misura e fattori di conversione	316
A2.1	Grandezze fisiche, unità di misura e simboli	316
A2.2	Costanti fisiche fondamentali	317
A2.3	Fattori di conversione	318
A2.4	Prefissi moltiplicativi	319
A3	Glossario	320
	<i>Bibliografia</i>	323
	<i>Fonti delle illustrazioni</i>	324

Prefazione

Questo libro nasce dall'esigenza di fornire agli studenti del corso di Laurea Magistrale in Scienze Chimiche un sussidio per lo studio dei principi e dei metodi della spettroscopia atomica, argomento di primaria importanza nell'ambito della chimica analitica strumentale. Il testo è rivolto anche agli studenti di discipline affini (biochimica, fisica, geologia, scienze ambientali, scienze forensi) e a chi, utilizzando una o più tecniche esaminate, desidera conoscere gli aspetti fondamentali delle stesse. Il livello di approfondimento scelto si colloca tra una presentazione introduttiva dei metodi strumentali e una trattazione approfondita ed esauriente, i cui riferimenti sono citati in Bibliografia. Inoltre, le tecniche sono trattate con diverso grado di dettaglio, privilegiando i metodi maggiormente diffusi.

Il capitolo I è dedicato alla teoria della spettroscopia atomica. Dopo un breve richiamo alla radiazione elettromagnetica e agli spettri atomici, sono presentati gli aspetti fondamentali della teoria moderna per l'interpretazione della posizione, intensità e ampiezza delle righe spettrali e dell'effetto del campo magnetico sugli spettri atomici. Inoltre, sono illustrate le proprietà fondamentali di un plasma, sistema fisico su cui sono basate alcune delle tecniche più importanti di spettrometria atomica. I capitoli II, III e IV trattano delle tecniche di spettrometria ottica basate su emissione, assorbimento e fluorescenza atomica. Per ciascuna tecnica, con un diverso grado di dettaglio a seconda dell'importanza della stessa, sono illustrati gli aspetti fondamentali relativi alla strumentazione, alle potenziali interferenze e ai metodi per ridurle, alle prestazioni analitiche e alle applicazioni. Il capitolo V è dedicato alla spettrometria di massa atomica, che comprende tecniche

importanti caratterizzate da prestazioni analitiche d'eccellenza. Come nei capitoli precedenti, la trattazione include la presentazione della strumentazione, l'illustrazione delle possibili interferenze e dei metodi sviluppati per la loro correzione, e la discussione delle prestazioni analitiche, anche in confronto con altre tecniche di spettrometria atomica. Il capitolo VI è inerente alla spettrometria a raggi X e, in particolare, alle tecniche basate sull'emissione, metodi importanti di analisi elementare. In questo caso la teoria, la strumentazione e le prestazioni analitiche sono illustrate nelle loro linee generali. Il capitolo VII presenta i principi e le caratteristiche fondamentali delle tecniche di spettroscopia elettronica, che costituiscono un insieme di metodi largamente impiegati per l'analisi delle superfici. Alla fine del capitolo, viene inoltre presentata una visione d'insieme delle tecniche di analisi di superficie e alcuni criteri per una loro valutazione comparativa.

Infine, desidero ringraziare alcuni colleghi che hanno revisionato i diversi capitoli del libro, offrendo importanti suggerimenti e correzioni: Proff. Ornella Abollino (Università di Torino), Carlo Barbante (Università di Venezia), Nicola Cioffi (Università di Bari) e Massimo Ottonelli (Università di Genova). Sono inoltre grato al Dr. Francisco Ardini per l'accurata correzione delle bozze.

Con la speranza che la lettura o uno studio più approfondito di questo libro possa suscitare molte domande e offrire qualche risposta, auguro a tutti una proficua lettura.

Marco Grotti

Introduzione

La chimica analitica è una disciplina scientifica che sviluppa e applica metodi, strumenti e strategie per ottenere informazioni sulla composizione della materia. Dopo un periodo in cui la chimica analitica sembrava esercitare unicamente un ruolo di supporto per altre discipline, essa ha assunto le caratteristiche e l'importanza proprie di una scienza autonoma, costituendo oggi un settore fondamentale delle scienze chimiche. I problemi ambientali, gli studi sui materiali più avanzati, le esigenti ricerche di chimica clinica, le problematiche merceologiche, la moderna geochimica terrestre ed extraplanetaria — per citare solo i campi attualmente più trainanti della ricerca — richiedono, in misura crescente, la possibilità di analisi sempre più sofisticate, l'impiego di strumentazione articolata e tecnologicamente avanzata e, in definitiva, l'acquisizione di dati il più possibile accurati e precisi, spesso riferiti a livelli di concentrazione molto bassi. Da qui lo sviluppo imponente, e tuttora in corso, della chimica analitica di base e applicata, il suo ruolo determinante in un contesto multidisciplinare vasto e articolato, l'apporto significativo e qualificante del dato analitico ai più attuali problemi scientifici.

La chimica analitica strumentale è la branca della chimica analitica che si avvale di tecniche di analisi strumentali. Oggigiorno, i metodi strumentali sono predominanti e in rapida espansione rispetto ai metodi analitici classici, includendo metodi per la separazione, l'identificazione e la determinazione quantitativa dei componenti di un campione. Tra le diverse tecniche strumentali, i metodi spettroscopici rivestono una particolare importanza. Nella definizione originaria, il termine "spettroscopia" definisce lo studio dell'interazione tra materia

e radiazione elettromagnetica e la parola “spettrometria” si riferisce alla misura sperimentale dell'intensità della radiazione in funzione della sua lunghezza d'onda. Successivamente, tali termini hanno assunto un significato più ampio, comprendendo l'interazione tra la materia e particelle diverse dai fotoni, quali ioni ed elettroni, e la loro misura sperimentale. Le spettroscopie elettroniche e le tecniche di spettrometria di massa rientrano perciò in questa classe di metodi strumentali.

I metodi spettroscopici sono ampiamente applicati per l'analisi di molecole e di elementi. In particolare, l'analisi elementare consiste nella determinazione di quali elementi chimici e in quale quantità questi sono presenti in un dato campione. Mentre in chimica organica l'analisi elementare si riferisce alla determinazione della frazione di massa di carbonio, idrogeno, azoto ed eteroatomi (analisi CHNX), in chimica analitica il termine ha un'accezione molto più ampia, includendo la determinazione di tutti gli elementi stabili del sistema periodico e, talvolta, della loro composizione isotopica, naturale o artificialmente alterata. L'analisi elementare riveste una notevole importanza in numerosi settori e per diversi motivi. Innanzitutto, molti elementi presenti in natura svolgono un ruolo essenziale di regolazione dei sistemi viventi, spesso agendo a livelli di concentrazione molto bassi. Ad esempio, i meccanismi di trasmissione nervosa e di contrazione/rilassamento muscolare sono controllati da flussi di ioni K, Na e Ca, e molti processi cellulari sono regolati da elementi quali Cu, Fe, Se e Zn. Perciò la loro determinazione risulta importante nei settori della ricerca medica e della biochimica. Inoltre, molti elementi esplicano un effetto tossico se presenti in concentrazione superiore ad un certo limite. Ad esempio, As, Cd, Cr e Hg sono stati responsabili di contaminazioni ambientali e intossicazioni umane importanti, anche su vasta scala. Per alcuni elementi, la differenza di concentrazione tra effetto essenziale e tossico è molto sottile. Perciò la loro accurata determinazione risulta fondamentale nel controllo della qualità degli alimenti e nella salvaguardia dell'ambiente e della salute. Inoltre, non solo la concentrazione totale influenza l'effetto essenziale o tossico di un dato elemento, ma anche la forma chimica con la quale tale elemento è presente nel campione, ad esempio il suo stato di ossidazione o il composto del quale l'elemento è parte. Perciò, la chimica analitica è