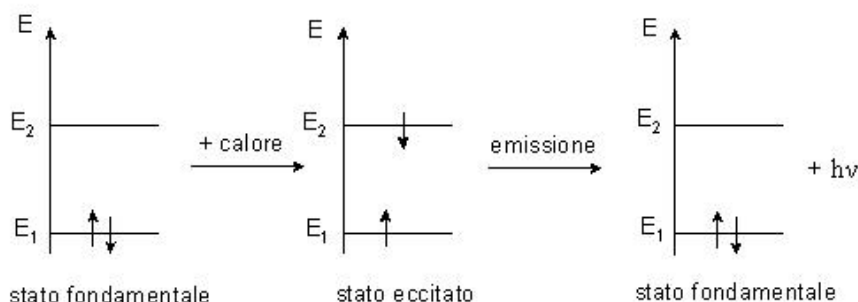


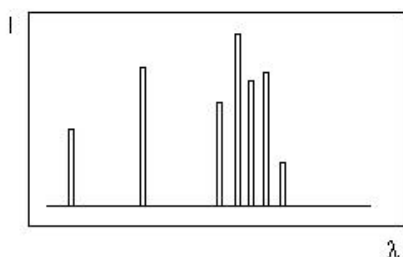
SPETTROFOTOMETRIA IN EMISSIONE

1. L'emissione atomica

Si tratta del **fenomeno opposto all'AA**: in questo caso un atomo viene eccitato termicamente e nel ritorno allo stato fondamentale riemette l'energia assorbita sotto forma di radiazione elettromagnetica:



L'energia assorbita e quella emessa sono pari a $\Delta E = (E_2 - E_1) = h \cdot \nu$ secondo la relazione di Plank. Nell'esempio descritto viene considerato un solo elettrone promosso ad un livello energetico superiore; in realtà gli atomi sono polielettronici e quindi sono possibili varie transizioni.



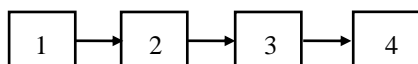
Nell'**emissione atomica** si ottiene in genere uno spettro di emissione a righe, che è tipico di vapori atomici: ogni riga di emissione corrisponde ad una transizione elettronica.

L'energia necessaria per l'eccitazione è elevata e quindi si devono raggiungere temperature elevate, a cui si ha la disgregazione e l'atomizzazione del campione e della matrice; un ulteriore apporto energetico eccita il vapore atomico provocando l'emissione di radiazioni.

Comprende varie tecniche, indicate nel loro complesso come **AES** (Atomic Emission Spectroscopy). Nell'ambito dell'analisi in emissione si distinguono infatti:

- la spettrometria/spetrografia di emissione con eccitazione elettrotermica (con la variante quantometria), in cui l'atomizzazione e l'eccitazione del campione viene realizzata mediante arco o scintilla elettrica;
- spettrometria di emissione a fiamma in cui lo stesso risultato viene raggiunto mediante l'impiego di una fiamma opportuna;
- spettrometria di emissione al plasma, in cui lo stesso risultato viene ottenuto mediante l'impiego del plasma.

In ogni caso vi è un identico schema strumentale, che si differenzia nelle caratteristiche dei singoli componenti nelle diverse tecniche:



1 = sorgente 2 = monocromatore
3 = rivelatore 4 = dispositivo di lettura e/o registrazione

Anche gli aspetti analitici sono comuni per le varie metodologie; in particolare:

- l'**analisi qualitativa** si basa sulla misura della lunghezza d'onda delle radiazioni emesse, poiché ogni elemento presenta un suo insieme caratteristico di righe di emissione, posizionate sempre alla stessa λ caratteristica
- l'**analisi quantitativa** viene realizzata determinando l'intensità di emissione di una particolare riga, la riga analitica, scelta in base ad opportune caratteristiche (elevata intensità, distanza tra le righe vicine, tra le ultime ad attenuarsi al diminuire della concentrazione dell'elemento, ecc.). L'intensità (I) della riga analitica è ovviamente proporzionale alla concentrazione (C) dell'elemento emettitore, cioè vi è una dipendenza lineare tra le due grandezze: $I = k \cdot C$

2. Spettrometria di emissione con eccitazione elettrotermica

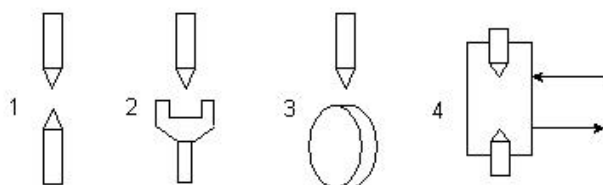
Si tratta di una tecnica piuttosto datata, nota anche come **spettrografia**, che utilizza apparecchi detti spettrometri; gli apparecchi più vecchi, detti spettrografi, in cui la rivelazione avveniva mediante lastra fotografica, oggi sono pressoché abbandonati. La tecnica analitica ancora oggi conserva una sua validità soprattutto in particolari tipi di analisi (metalli e leghe) e viene indicata come **ETAAS**. Uno spettrometro o spettrografo è formato dai componenti descritti di seguito.

2.1. Sorgente

La sorgente contiene l'analita, in forma solida, liquida o gassosa. L'eccitazione viene provocata mediante arco o scintilla elettrica:

Arco: è una scarica elettrica a media-bassa tensione (da 200 a 5000 V), a carattere continuo od oscillatorio a bassa frequenza. Il campione viene posto tra due elettrodi tra cui si produce la scarica, che origina un plasma molto caldo (circa 5000 K) che vaporizza, disgrega atomizzandolo ed eccita l'analita contenuto nel campione.

Vi sono vari tipi di elettrodi:



Il tipo 1 si utilizza per solidi metallici: uno dei due elettrodi è di grafite mentre l'altro viene costruito utilizzando lo stesso campione in polvere, mediante compressione o sinterizzazione.

Il tipo 2 si utilizza per solidi non metallici: entrambi gli elettrodi sono di grafite ed il campione viene depositato all'interno di quello concavo.

Il tipo 3 viene impiegato per soluzioni: la ruota, girando all'interno di una vaschetta piena di campione, si ricopre di un velo di liquido che viene sottoposto in seguito alla scarica.

Il tipo 4 viene utilizzato per campioni gassosi: l'ampolla di quarzo contiene gli elettrodi di grafite ed al suo interno viene fatto affluire il gas ad una pressione opportuna mediante un sistema di valvole.

L'arco raggiunge temperature molto elevate, per cui permette analisi con elevata sensibilità; tuttavia non è molto stabile e tende a modificare nel tempo le sue caratteristiche spettrali. Inoltre vengono eccitati anche gli eventuali elementi interferenti della matrice. Infine tende a consumare in modo anomalo le punte degli elettrodi in quanto la polarità non varia e di conseguenza il segnale prodotto è poco stabile.

Scintilla: è una scarica a media-alta tensione (2000-40000 V) con carattere oscillatorio ad alta frequenza. Viene realizzata con gli stessi tipi di elettrodi già visti per l'arco. Il campione vaporizza tra gli elettrodi e viene eccitato dall'urto del fascio di elettroni ad alta energia che si stabilisce tra di essi. Questa tecnica è meno sensibile dell'arco ma risente in misura minore delle interferenze della matrice. Inoltre il consumo degli elettrodi è più uniforme e quindi il segnale prodotto è più stabile.

2.2. Monocromatore

Serve per disperdere le radiazioni policromatiche prodotte dall'emissione, isolando le singole righe. Si utilizza un reticolo ad alta dispersione montato secondo Rowland in modo da mettere a fuoco su di un arco di cerchio lo spettro prodotto. In tale zona si trova il sistema di rivelazione.

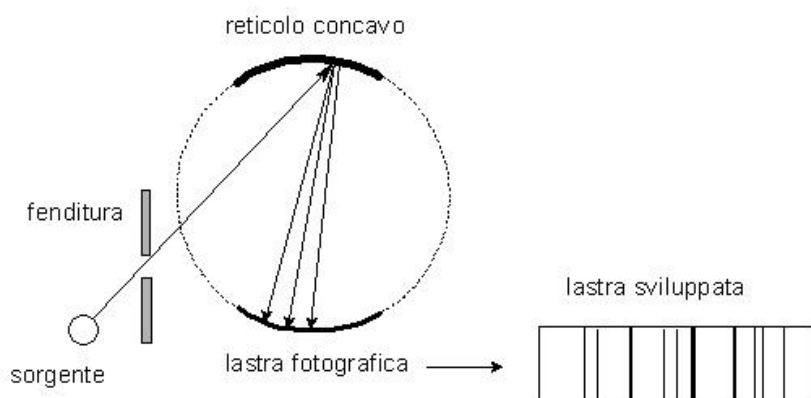
2.3. Rivelatore

Negli apparecchi più vecchi, detti spettrografi, il rivelatore è una lastra fotografica, che viene impressionata dalla luce proveniente dal monocromatore e registra le righe dello spettro. Poiché lo spettro è rilevato nella sua totalità, la lastra fotografica è definita come un rivelatore multicanale, al contrario del fototubo, che rileva una sola lunghezza d'onda alla volta.

Si tratta di una striscia di plastica ricoperta dall'emulsione fotografica (una gelatina contenente AgBr); i fotoni di luce alterano la struttura cristallina dell'AgBr:

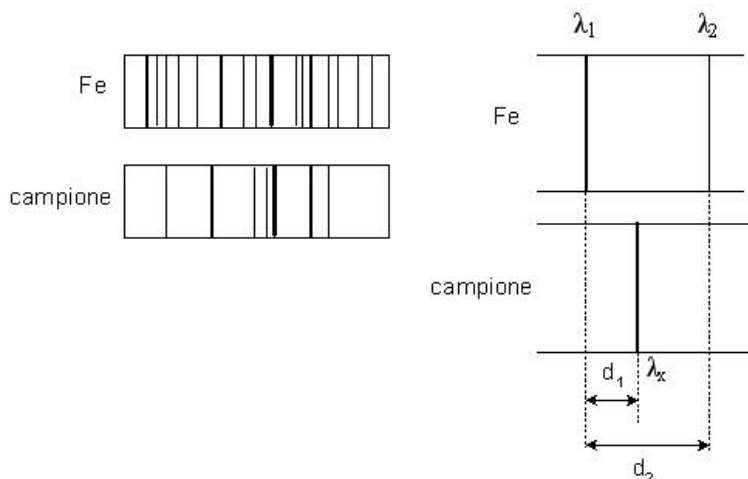
$\text{AgBr} + h\nu \rightarrow \text{AgBr}^*$ con formazione della cosiddetta "immagine latente"; successivamente lo sviluppo, mediante riducenti, provoca la riduzione dei cristalli di AgBr che sono stati colpiti dalla luce, e quindi il deposito di Ag metallico (nero) con formazione dell'immagine in negativo: le righe luminose appaiono come nere, con un'intensità proporzionale alla quantità di luce che le ha prodotte.

Il cerchio di Rowland comprendente il monocromatore a reticolo in riflessione ed il rivelatore a lastra fotografica è mostrato nello schema seguente:



2.4. Analisi qualitativa

Lo spettro di emissione, nel suo complesso, è caratteristico di ogni elemento; l'analisi qualitativa si effettua perciò determinando la lunghezza d'onda delle singole righe. Se la rivelazione è avvenuta mediante lastra fotografica si realizza per confronto con uno spettro di riferimento, dotato di molte righe a lunghezza d'onda nota: di solito si utilizza lo **spettro del Fe**, che contiene moltissime righe, aventi una lunghezza d'onda nota.



La misura si realizza con un **comparatore ottico** che consente di interpolare la posizione delle righe del campione rispetto al riferimento e quindi di valutarne l'esatta lunghezza d'onda.

Si posizionano uno sull'altro i due spettri di emissione, quello di riferimento del Fe e quello prodotto dal campione. Si supponga di voler determinare λ_x incognita, note λ_1 e λ_2 delle due righe del Fe adiacenti alla riga incognita. Si misurano con il comparatore le due distanze d_1 e d_2 e poi si risolve la seguente proporzione:

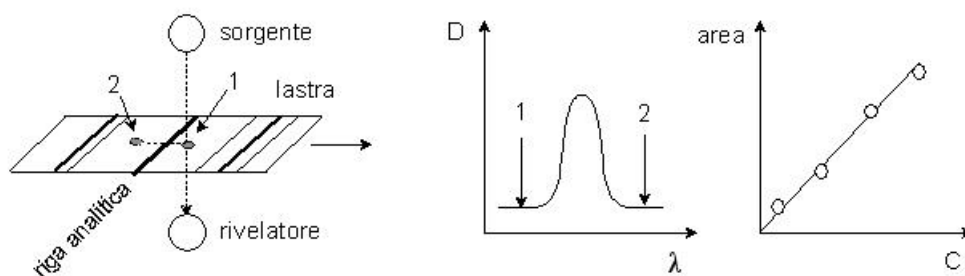
$$\frac{(\lambda_2 - \lambda_1)}{d_2} = \frac{(\lambda_x - \lambda_1)}{d_1} \quad \lambda_x = \lambda_1 + \frac{d_1}{d_2} \cdot (\lambda_2 - \lambda_1)$$

Una volta determinata la lunghezza d'onda di tutte le righe emesse dal campione, mediante tabelle o atlanti di correlazione (eventualmente automatizzando la procedura con l'ausilio di un computer) si risale all'elemento o agli elementi incogniti presenti nel campione analizzato.

2.5. Analisi quantitativa

Nella spettrografia l'analisi quantitativa si basa sul principio che l'annerimento delle righe analitiche di emissione registrate sulla lastra fotografica è proporzionale alla concentrazione dell'elemento che l'ha prodotta.

Si utilizza un **fotodensimetro** (o fotodensitometro), in cui una sorgente policromatica (una lampadina dotata di un filtro per isolare una banda di lunghezze d'onda) proietta un raggio di luce sulla lastra, che viene fatta scorrere lentamente di fronte alla sorgente di luce, ovvero è il raggio di luce che scorre sulla lastrina.



Il raggio di luce inizia la scansione dal punto 1 e termina nel punto 2, attraversando la riga analitica. La lastra sviluppata è infatti costituita da una sottile pellicola di plastica trasparente, con diverso annerimento in corrispondenza delle righe che hanno “fotografato” la luce emessa dal campione nella sorgente.

Tramite il rivelatore (una fotocellula) si misura l’estinzione che subisce il raggio cioè la densità ottica della riga D , ovvero il suo annerimento, durante l’attraversamento della riga analitica. Il risultato è un segnale transiente simile ad una gaussiana: infatti la riga non ha i bordi netti ma sfumati per cui l’annerimento aumenta fino a raggiungere il massimo al centro della riga per poi diminuire in modo simmetrico.

L’area del picco registrato dal fotodensimetro è proporzionale all’annerimento della riga analizzata, a sua volta proporzionale alla concentrazione dell’elemento che ha emesso la riga stessa.

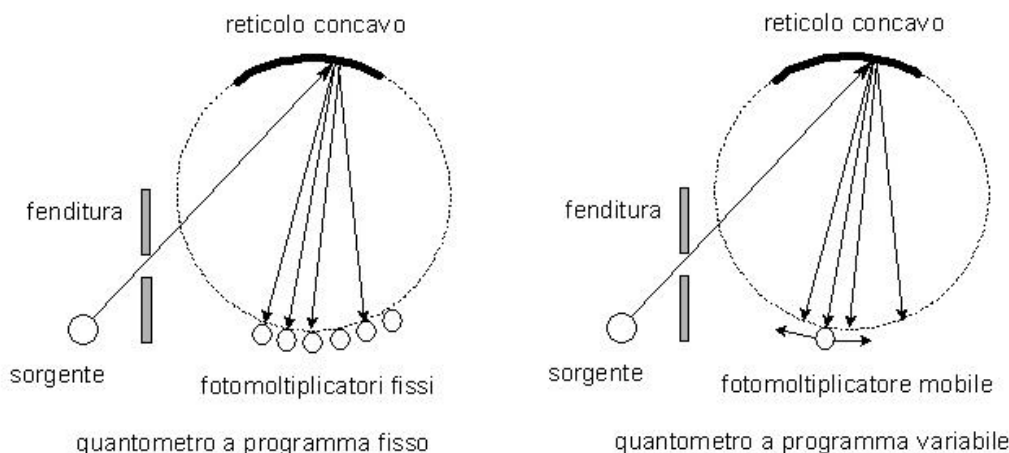
Una qualsiasi tecnica analitica, come ad esempio il metodo della retta di taratura, consente di ricavare la concentrazione incognita di un campione tramite la calibrazione preliminare con standard a concentrazione nota, per i quali si impressiona la relativa lastra fotografica che viene esaminata col fotodensimetro per calcolarne l’area e costruire la retta di lavoro.

2.6. Applicazioni

La spettrografia è una tecnica altamente standardizzata, che richiede tempi lunghi, apparecchiature complesse e personale altamente specializzato. Di conseguenza è adatta ad analisi ripetitive su campioni sempre dello stesso tipo. Si utilizza per l’analisi dei materiali nell’industria metallurgica, vetraria, ceramica e petrolifera.

3. Quantometria

E’ una variante della spettrografia che permette di realizzare la sola **analisi quantitativa**. Infatti lo spettro di emissione del campione, disperso dal monocromatore, viene inviato ad una serie di fotomoltiplicatori, posizionati in corrispondenza delle righe analitiche di vari elementi metallici, che misurano direttamente l’intensità di emissione delle singole righe analitiche per gli elementi per i quali è predisposto lo strumento (programma fisso). In alternativa è presente un solo fotomoltiplicatore che può essere spostato per analizzare una serie di elementi (programma variabile). Il quantometro viene periodicamente calibrato mediante standard a titolo noto e fornisce direttamente risposte in concentrazione. E’ quindi un apparecchio molto rigido, adatto per analisi di routine molto più veloci dello spettrografico. Trova applicazioni nel controllo della composizione dei materiali nell’industria metallurgica e siderurgica.



4. Spettrometria di emissione a fiamma

In questa tecnica analitica, detta **FAES**, il campione viene atomizzato e quindi eccitato mediante una fiamma che assolve le stesse funzioni dell'AA, trasformando la soluzione analitica in aerosol, disgregando la matrice e l'analita con produzione del vapore atomico e quindi provocando l'eccitazione e l'emissione dell'elemento analizzato. In questo caso si ha quindi una vera e propria eccitazione termica.

4.1. Eccitazione termica di un atomo

Questo fenomeno è descrivibile in modo analogo all'eccitazione indotta da radiazioni dell'AA; vale una relazione di tipo esponenziale detta legge di Boltzmann:

$$\frac{N_i}{N_0} = A \cdot e^{\frac{-E_i}{K \cdot T}}$$

N_i = numero di atomi che popolano uno stato eccitato i
 N_0 = numero di atomi che popolano lo stato fondamentale
 A = coefficiente probabilistico relativo alla transizione
 E_i = energia dello stato eccitato
 K = costante di Boltzmann
 T = temperatura assoluta

Come si vede, la popolazione di atomi negli stati eccitati diminuisce esponenzialmente al crescere della loro energia e quindi il livello fondamentale è, normalmente, di gran lunga il più popolato. Inoltre, all'aumentare della T , cresce esponenzialmente il numero di atomi eccitati che diseccitandosi successivamente emetteranno radiazioni. Da dati sperimentali si vede che:

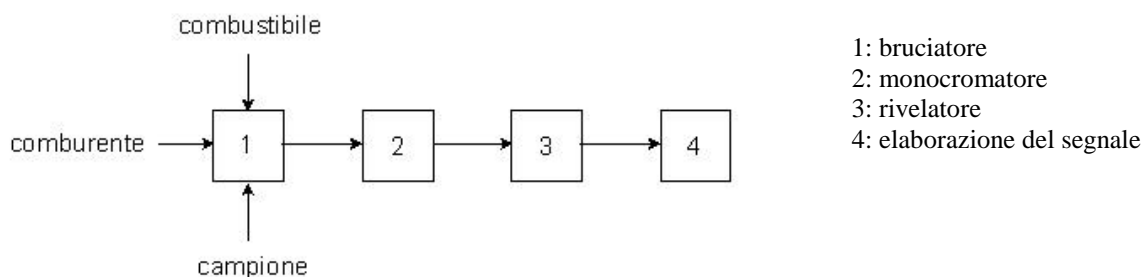
	N_i/N_0		
	2000°K	3000°K	4000°K
Na	$9 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Ca	$1 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Zn	$7 \cdot 10^{-15}$	$6 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-7}$

anche per gli elementi facilmente eccitabili, il rapporto N_i/N_0 è sempre molto basso anche a T elevate; ne consegue che l'emissione derivante dalla diseccitazione di tali atomi produrrà un segnale modesto.

Ciò indica che la sensibilità di un metodo in emissione, come la fotometria di fiamma, è sempre inferiore a quella dello stesso elemento in AA, dove il numero di atomi coinvolti nel fenomeno è molto maggiore. Per esempio il limite di rilevabilità dell'Ag nella fotometria di fiamma è di circa 1 ppm mentre in AA, per lo stesso elemento si ha un limite di rilevabilità di 10^{-3} ppm, cioè mille volte inferiore, a conferma che l'assorbimento atomico è il metodo ideale per l'analisi di metalli in tracce.

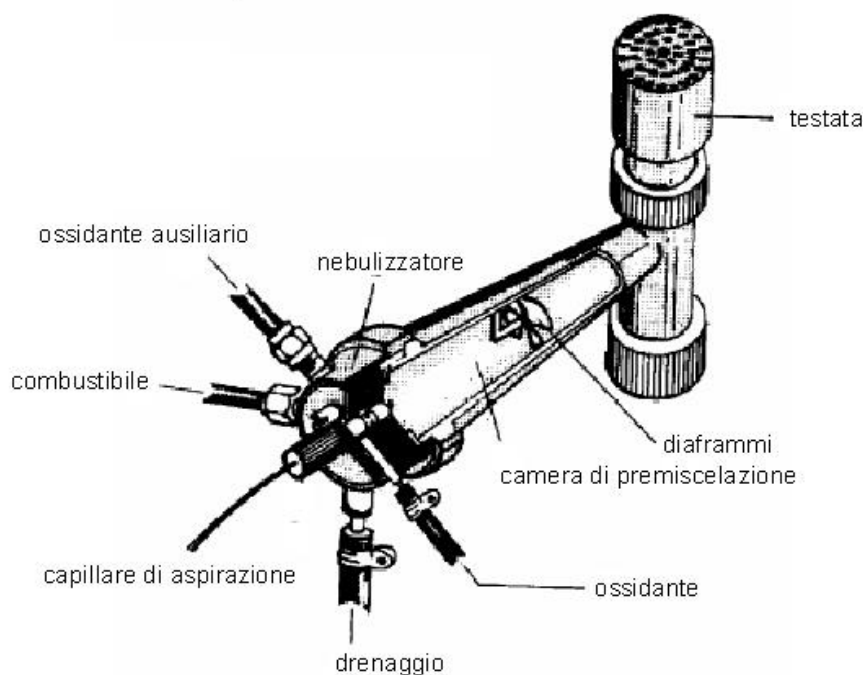
4.2. Schema dell'apparecchio

Gli spettrometri di emissione a fiamma (detti anche **fotometri** o spettrofotometri a fiamma) hanno in genere struttura relativamente semplice e quindi costi contenuti. Il campione in soluzione viene nebulizzato in una fiamma dove si atomizza e si eccita, emettendo il suo spettro di emissione (a righe), che viene scomposto nelle singole radiazioni da un monocromatore e quindi misurate selettivamente da un opportuno rivelatore. Di seguito è rappresentato lo schema di uno spettrometro di emissione a fiamma



Bruciatore

Il tipo più usato è il bruciatore a regime turbolento; questo bruciatore è del tutto simile a quello a flusso laminare già visto nell'AA e si differenzia solo per la testata del bruciatore, circolare e non laminare.



La temperatura raggiunta dalla fiamma non deve essere molto elevata: di conseguenza si usano fiamma aria-butano (o propano) sotto forma di GPL (gas di petrolio liquefatti - miscela di propano, butano e isobutano liquefatti per compressione, derivanti dal topping petrolifero) oppure aria-acetilene. I materiali e le procedure di manutenzione sono del tutto simili a quelle relative all'assorbimento atomico

Monocromatore

Lo spettrofotometro a fiamma viene usato comunemente per l'analisi di metalli facilmente eccitabili (alcalini e alcalino-terrosi), che producono spettri di emissione con un limitato numero di righe. Quindi non è necessario un monocromatore con un elevato potere risolvete: si usano filtri o reticoli con SBW di 5 ÷ 10 nm, posti tra la fiamma e il rivelatore.

Rivelatore

Poiché si lavora nel campo VIS, si usano fototubi per le analisi di routine e fotomoltiplicatori, più sensibili ma più costosi, per le analisi di elementi presenti in tracce (tra 0,1 e 0,01 ppm). I rivelatori sono associati a sistemi elettronici di amplificazione e di integrazione del segnale, che permettono misure accurate e riproducibili nonostante l'instabilità delle radiazioni in arrivo al rivelatore.

Analisi quantitativa

La fotometria di fiamma in emissione viene utilizzata solo per l'analisi quantitativa. Si procede come per l'assorbimento atomico con una serie di operazioni successive:

- scelta della riga analitica dell'elemento da dosare: riga intensa, isolata e persistente anche alle basse concentrazioni
- scelta del tipo di fiamma: dovrà avere una temperatura ed una composizione chimica tali da essere sufficientemente calda e poco ossidante, in modo da ridurre le interferenze derivanti da atomizzazione incompleta
- misura: in questa tecnica si misura l'intensità assoluta di emissione della riga analitica (al contrario in AA si fanno misure relative di assorbanza, con estremo pari a infinito del valore di assorbanza) e quindi i valori misurati saranno comunque finiti. Sono possibili varie tecniche:
 - retta di lavoro: si preparano gli standard a concentrazione nota; a quello con la massima concentrazione si attribuisce, tramite la regolazione del fotometro, il valore di fondo scala, mentre al bianco si attribuisce il valore zero. In tal modo si calibra l'apparecchio per il campo di concentrazione esaminato. In seguito si fanno le letture degli altri standard e quindi del campione, costruendo il diagramma di lavoro o, in molti casi, leggendo direttamente sulla scala dell'apparecchio il valore di concentrazione dell'analita
 - standard interno: si sceglie un elemento in grado di essere il riferimento interno (assente nel campione, con riga analitica non interferente) e quindi si addiziona in quantità nota a tutti gli standard ed al

campione, procedendo come nel caso precedente ma riportando sul diagramma il rapporto delle intensità di emissione misurate alle due diverse righe analitiche I_A/I_{S1}

- metodo delle aggiunte: procedura analoga a quanto detto per l'analisi in UV-VIS

Interferenze

Sono le stesse già viste per l'AA; vengono qui brevemente riassunte:

- interferenze chimiche, dovute ad atomizzazione incompleta o a formazione nella fiamma di composti difficilmente disgregabili
- interferenze fisiche, dovute alle proprietà di scorrimento (densità, viscosità, ecc.) della soluzione cioè della matrice, che ostacolano la nebulizzazione del campione
- interferenze spettrali: emissione continua della fiamma o righe interferenti di elementi estranei presenti nella matrice
- interferenze da ionizzazione, causate dalla parziale ionizzazione (per effetto di temperature eccessive) degli atomi dell'analita

Applicazioni

La fotometria di fiamma in emissione viene utilizzata per determinare principalmente gli elementi facilmente eccitabili, cioè i metalli alcalini ed alcalino-terrosi come: Li, Na, K, Ca e Mg in svariate matrici (nei liquidi biologici in campo chimico-clinico, nei fertilizzanti, ecc.). Sono anche dosabili alcuni altri elementi come: Ba, Cu, Al, Fe, Ag, ecc. ma con sensibilità ridotte a circa 1/1000 rispetto all'assorbimento atomico, che rimane la tecnica di elezione per i metalli pesanti.

5. Spettrometria di emissione al plasma

Un sistema di eccitazione a fiamma presenta i seguenti inconvenienti:

- è instabile, cioè è poco riproducibile nel tempo, a causa delle turbolenze dovute ai gas che producono la fiamma
- non consente di raggiungere temperature molto elevate. La temperatura della fiamma dipende infatti dal potere calorifico dei gas combustibili utilizzati e quindi la temperatura non può salire oltre un certo limite; ciò aggrava l'effetto matrice, che non viene completamente disgregata.

Anche i sistemi elettrotermici presentano inconvenienti:

- non permettono comunque di superare temperature di 4000-5000 K, a cui si manifesta ancora, sia pure in misura inferiore all'eccitazione a fiamma, l'effetto matrice
- sono sistemi molto costosi e di non semplice uso

Una nuova tecnica, emersa nel corso degli ultimi anni, fa uso di una sorgente di eccitazione a plasma. Il **plasma** è un gas elettricamente neutro ma altamente ionizzato, in cui sono presenti in ugual numero ioni ed elettroni; il plasma è quindi un ottimo conduttore elettrico. A partire dagli anni '80 sono state proposte apparecchiature sempre più efficienti ed automatizzate, oggi ormai competitive come costi e prestazioni con l'assorbimento atomico, che tendono a sostituire.

La spettrometria di emissione al plasma è simile alla fotometria di fiamma: il campione viene nebulizzato e quindi iniettato nella sorgente (il plasma) dove viene disgregato ed eccitato; le radiazioni emesse vengono raccolte da un monocromatore e quindi vanno al rivelatore. Il plasma ricorda anche visivamente la fiamma; tuttavia la fiamma è alimentata dall'energia liberata da una reazione chimica (la combustione) mentre il plasma viene generato e poi mantenuto dal rapidissimo trasferimento di energia tra un campo elettromagnetico ed un gas altamente ionizzato.

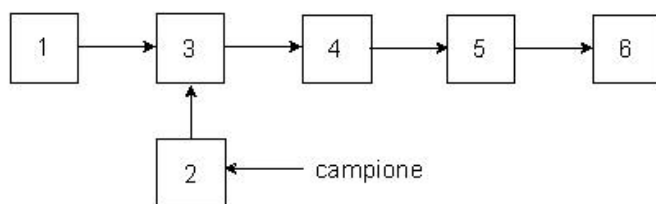
Le prestazioni di uno spettrometro al plasma sono paragonabili a quello di un assorbimento atomico con fornello di grafite, ma il plasma ha il vantaggio di ridurre al minimo le interferenze (visto che la temperatura di esercizio supera i 5000-6000 K) e ha la possibilità di analizzare contemporaneamente decine di elementi chimici diversi: molti apparecchi possono analizzare 35-40 elementi diversi in un minuto circa!

L'elevata temperatura raggiunta ed il fatto di operare in atmosfera inerte (in assenza di O_2) permette di analizzare facilmente e senza problemi anche elementi che tendono a formare ossidi refrattari stabili in assorbimento atomico (Al, Ba, P, ecc.). Anche la ionizzazione dell'analita, che causa gravi problemi in AA, non altera l'analisi con uno spettrometro a plasma dove, al contrario, gli elementi sono presenti quasi totalmente (più del 90%) sotto forma di ioni monovalenti.

La spettrometria a plasma presenta anch'essa alcuni inconvenienti

- la precisione è dell'ordine di 0,5-1%, mentre nell'assorbimento atomico può scendere a 0,1%
- il microforno di grafite in AA permette l'analisi di microcampioni mentre con il plasma sono necessarie discrete quantità di campione
- i costi del plasma sono ancora relativamente elevati.

5.1. Schema dell'apparecchio

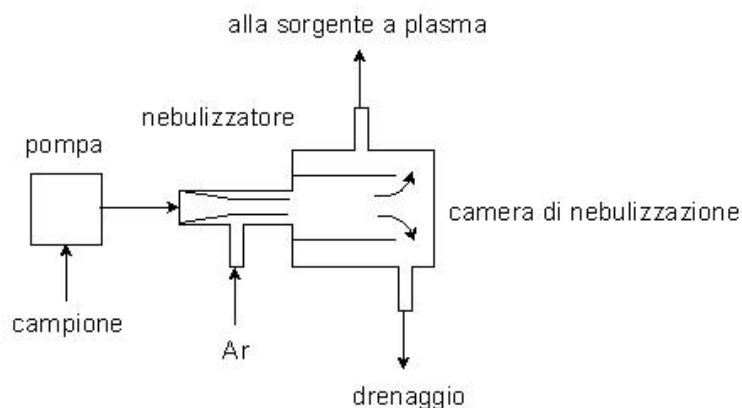


- | | |
|-----------------------|---|
| 1: bombola di Ar | 2: sistema di iniezione |
| 3: sorgente al plasma | 4: monocromatore |
| 5: rivelatore | 6: sistema di elaborazione del segnale e presentazione dei dati |

L'Ar proveniente da una bombola, mediante il quale viene alimentato il plasma, viene introdotto nella sorgente insieme al campione, nebulizzato da un adatto sistema di iniezione. Il campione all'interno del plasma viene disgregato e l'analita, eccitato, emette il suo spettro di emissione (a righe), che viene disperso dal monocromatore. La riga analitica di emissione della sostanza che si vuole dosare viene analizzata dal rivelatore, che produce un segnale elettrico proporzionale all'intensità della luce emessa. Il segnale passa al sistema di elaborazione dei dati e di presentazione dei risultati (interfaccia, microprocessore, unità di input/output come tastiera, video, display e stampante) in cui viene trasformato nella risposta dello strumento (di solito un valore di concentrazione).

Sistema di iniezione

Deve produrre un aerosol finemente disperso che viene in seguito iniettato nel plasma. Vi sono vari sistemi di iniezione; viene di seguito schematizzato il **sistema pneumatico**, che comprende 2 componenti: il nebulizzatore, la camera di nebulizzazione:



Viene rappresentato uno dei sistemi di iniezione pneumatica, che sfrutta il **nebulizzatore a flusso coassiale di Meinhard**. La soluzione analitica, contenente il campione, viene mandata nel nebulizzatore mediante una pompa, che garantisce un flusso costante e continuo. Nel nebulizzatore il campione viene miscelato, tramite un ugello di ingresso, con un flusso di Ar e forma l'aerosol, che passa nella camera di nebulizzazione, dove l'aerosol diminuisce la sua velocità di flusso e permette alle gocce più grandi di depositarsi ed uscire dal tubo di drenaggio. L'aerosol prodotto viene inviato nella sorgente al plasma.

Sorgente al plasma

Esistono vari tipi di sorgente al plasma. Quella più diffusa è il **plasma ad accoppiamento induttivo ICP** (Inductively Coupled Plasma) e la tecnica che lo utilizza è detta **ICP-AES**.

In questo caso il plasma viene ottenuto innescando la formazione di ioni Ar^+ in un flusso di Ar mediante una scarica elettrica; gli ioni vengono accelerati da un campo magnetico oscillante prodotto da una bobina di induzione a radiofrequenza (RF), percorsa da corrente alternata ad elevata frequenza, che si trova attorno al gas.

Il campo magnetico oscillante interagisce con le particelle di Ar^+ trasferendo energia sotto forma di energia cinetica: le particelle di Ar^+ vengono quindi istantaneamente accelerate e si urtano sempre più rapidamente; di conseguenza si ha un rapido innalzamento della temperatura del gas, fino alla formazione del plasma.

Il continuo e rapidissimo trasferimento di energia dalla bobina al plasma di ioni Ar^+ permette di raggiungere temperature molto elevate, intorno a 6000-7000 K, dovute agli urti ad elevata velocità tra le particelle di gas ionizzate che si muovono nel plasma in seguito alle forti correnti elettriche indotte dal campo magnetico oscillante. Il dispositivo che produce il plasma è detto **torcia** perché il plasma prodotto assume visibilmente la forma di una fiammella.

L'aerosol prodotto dal sistema di iniezione viene introdotto nel plasma, si disgrega, si eccita e si ionizza a sua volta, emettendo lo spettro a righe caratteristico degli elementi da analizzare che contiene. La luce prodotta passa al monocromatore dove viene scomposta nelle singole righe analitiche.

Con una sorgente ICP è possibile analizzare contemporaneamente moltissimi elementi chimici in un ampio intervallo di linearità: ciò ha decretato il successo della sorgente ICP rispetto alle altre.

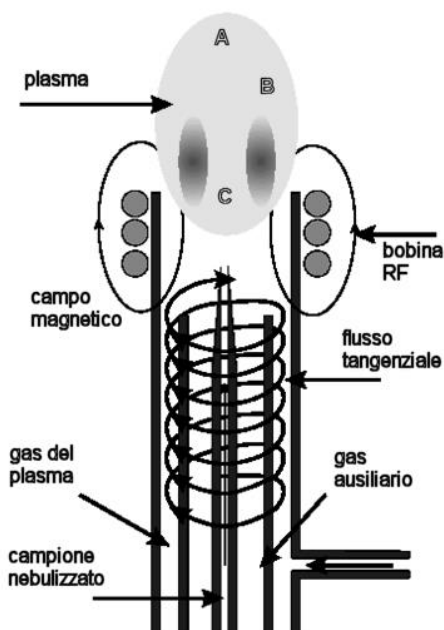
La torcia ha in genere un diametro di 2 cm; è costituita da 3 tubi coassiali di quarzo:

- nel tubo centrale fluisce l'Ar (circa 1 l/min) che trasporta l'aerosol di campione e perciò viene detto flusso del campione
- nel tubo intermedio fluisce Ar (1-3 l/min) detto gas ausiliario, che facilita l'inserimento dell'aerosol al centro del plasma e impedisce a quest'ultimo di arrivare a contatto con le pareti della torcia
- nel tubo più esterno fluisce Ar (7-15 l/min) a spirale e costituisce il gas del plasma: è questo gas a produrre l'anello toroidale di plasma grazie all'accoppiamento con il campo a radiofrequenza prodotto dalla bobina che avvolge la parte superiore della torcia; inoltre contribuisce al raffreddamento della torcia

Al di sopra della torcia si forma un pennacchio luminoso che assomiglia ad una fiamma, costituito da un anello toroidale di plasma mantenuto in tale stato dal trasferimento di energia tra il campo magnetico oscillante generato dalla bobina a RF. In tal modo vengono mantenute le altissime temperature necessarie alla produzione del plasma che si presenta come un anello toroidale (una specie di "ciambella") deformato dal flusso del gas che trasporta il campione nebulizzato.

Si distinguono tre zone:

- A: zona di eccitazione-osservazione
- B: zona del plasma concentrato
- C: zona cava



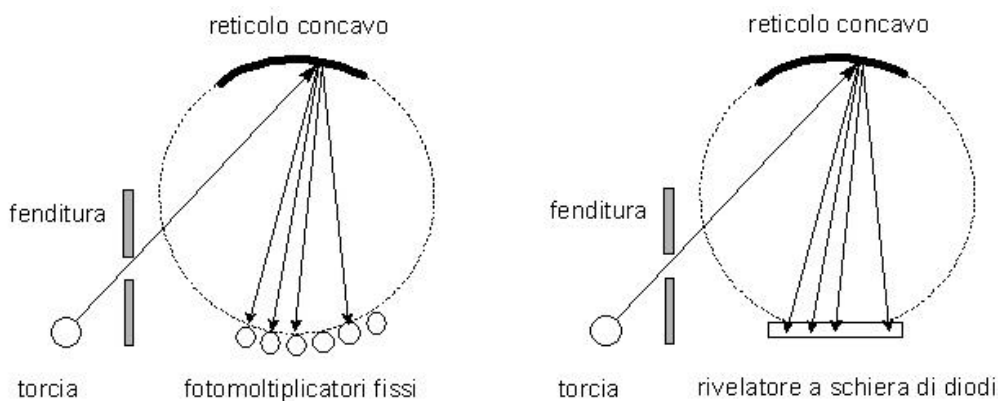
Attraverso il tubo centrale il campione "buca" l'anello toroidale di plasma prodotto dal gas ionizzato e forma il pennacchio luminoso, in cui si possono distinguere 3 zone:

- zona cava, in cui arriva il campione (6500-8000 K)
- zona del plasma concentrato (circa 10000 K)
- zona di eccitazione-osservazione (6000-6500 K) in cui si ha l'eccitazione del campione. Le radiazioni prodotte da questa zona vengono prelevate ed inviate al monocromatore

Monocromatore - Rivelatore

Negli spettrometri ICP si utilizza come elemento disperdente un reticolo, generalmente concavo, come il **reticolo di Paschen-Runge**: si tratta di un reticolo concavo del tipo échellette montato secondo il cerchio di Rowland, su cui si focalizzano le diverse componenti monocromatiche prodotte dal reticolo.

La luce prodotta dalla torcia, tramite una fenditura di ingresso, colpisce il monocromatore concavo, che la scompone nelle singole radiazioni; le radiazioni monocromatiche vengono inviate ad una batteria di rivelatori (fotomoltiplicatori), che misurano simultaneamente la quantità di luce relativa alla riga analitica di svariati elementi. In alternativa vi è un unico rivelatore che può essere posizionato in corrispondenza delle varie righe analitiche.



Gli apparecchi più recenti hanno un **rivelatore a schiera di diodi** (DAD) impressi su di un microchip, per cui possono rilevare contemporaneamente le righe analitiche di 40-50 elementi diversi.

Sistema di elaborazione del segnale e presentazione dei dati

Tutti gli apparecchi sono computerizzati ed automatizzati mediante un microprocessore, che negli strumenti più recenti è costituito da un vero e proprio PC dedicato. Il microprocessore svolge varie funzioni, tra cui:

- scegliere la riga o le righe analitiche relative agli elementi da dosare
- memorizzare varie rette di calibrazione, costruite mediante standard
- controllare ed ottimizzare i diversi parametri di funzionamento dello spettrometro: flussi di Ar, alimentazione della radiofrequenza, accensione e mantenimento del plasma, ecc.
- confrontare i dati ottenuti con una libreria di spettri memorizzati (data base)

5.2. Interferenze

Nel plasma il campione nebulizzato è soggetto alle stesse interferenze già viste nell'assorbimento atomico. Visto le elevate temperature di esercizio, la spettrometria ICP non soffre particolarmente dell'effetto matrice, che viene disgregata in modo pressoché completo.

La ionizzazione del campione, che costituisce un grave problema in AA e causa perdita di segnale, nell'ICP non altera i risultati in quanto tutti gli elementi analizzati sono presenti nel plasma come ioni positivi (con carica unitaria) in percentuale superiore al 90% ed emettono luce quando vengono eccitati in questa forma.

L'elevata temperatura della sorgente garantisce inoltre che la misura sia sufficientemente stabile e riproducibile.

Può invece dare problemi l'introduzione del campione nel plasma, soprattutto in caso di elevata viscosità o elevato contenuto salino della soluzione analitica.

I dati analitici vengono elaborato di solito con il metodo della retta di lavoro; nel caso di matrici particolarmente complesse, si possono usare i metodi dello standard interno e delle aggiunte.

Per molti non metalli, la transizione elettronica tra il primo livello eccitato lo stato fondamentale, che produce la riga analitica, corrisponde all'emissione di radiazioni che cadono nel lontano UV e che quindi possono essere assorbite da O₂ e N₂. L'analisi in ICP di tali elementi deve essere effettuata sotto vuoto spinto oppure (metodo meno costoso) si possono utilizzare altre righe analitiche che cadono in UV-VIS, corrispondenti a transizioni tra livelli eccitati di maggiore energia ma separati da un minor dislivello energetico.

5.3. Applicazioni

La spettrometria di emissione al plasma permette di determinare quasi tutti gli elementi chimici, sia metalli che non metalli, in modo rapido ed affidabile, con limiti di rilevabilità e precisione soddisfacenti e concorrenziali con altre tecniche, come ad esempio l'assorbimento atomico.