

Corso di Metodologie Bioanalitiche Ambientali con Lab Mod-A

Orari del corso:

Mcoledì 10:30-12:30

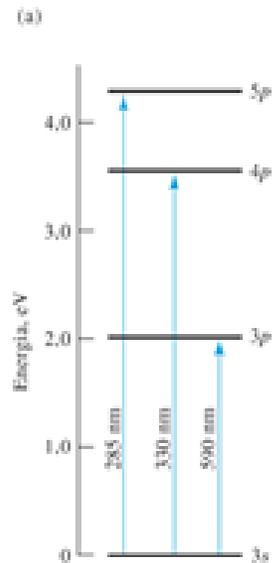
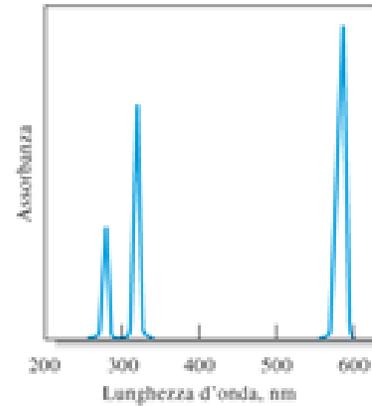
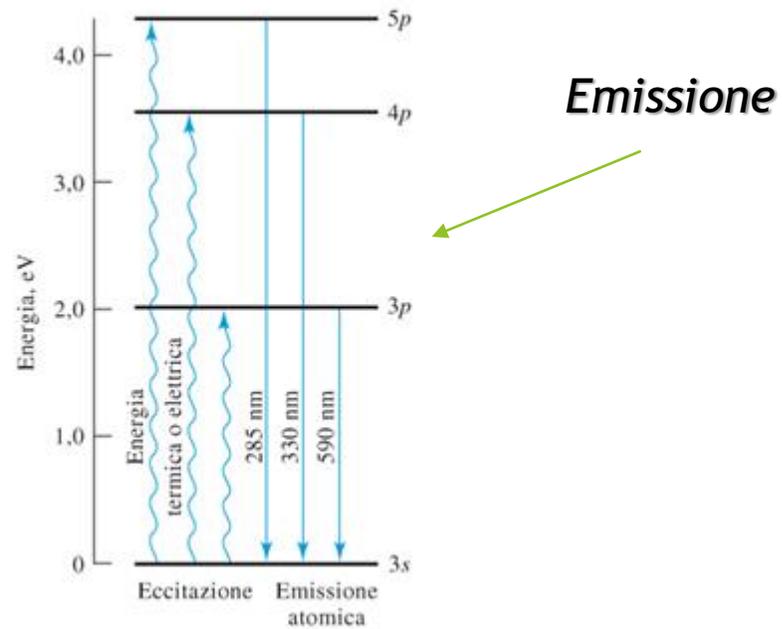
Giovedì 10:30-12:0

Docente

Prof Elena Chianese

Spettroscopia atomica

Gli spettri che osserviamo sono costituiti solo da righe, poiché allo stato di atomi osserviamo solo transizioni di tipo elettronico.

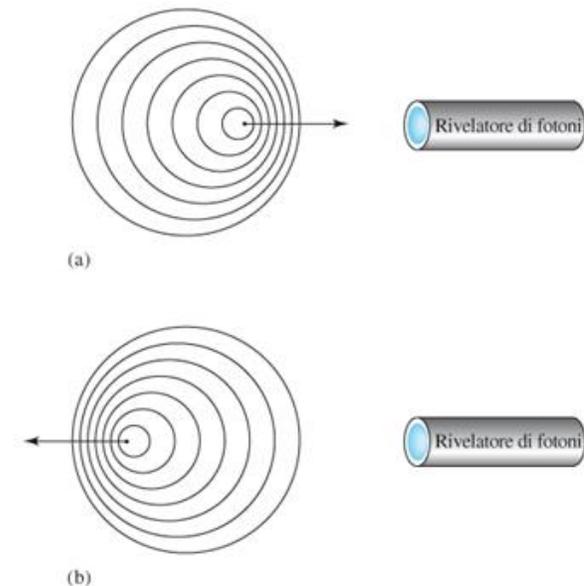


Larghezza delle righe spettrali

Allargamento naturale: legata al tempo di vita di un fenomeno, è inversamente proporzionale. Per un fenomeno di durata pari a 10^{-8} s osserviamo una larghezza del picco di 10^{-5} nm

Allargamento per collisione: è legato alle collisioni tra atomi e molecole in fase gassosa. Maggiore è la concentrazione (pressione delle particelle in fase gassosa), maggiore è l'effetto osservato.

Allargamento Doppler: è legato al movimento degli atomi nello stato energetico eccitato. Nel muoversi, si avvicinano e si allontanano al rivelatore, determinando un accorciamento e un allungamento dell'onda emessa.



Atomizzazione del campione

Quasi sempre ioni o atomi vengono prodotti a partire da campioni in soluzione, in alcuni casi in fase gassosa o solida. I metodi possono essere continui o discreti.

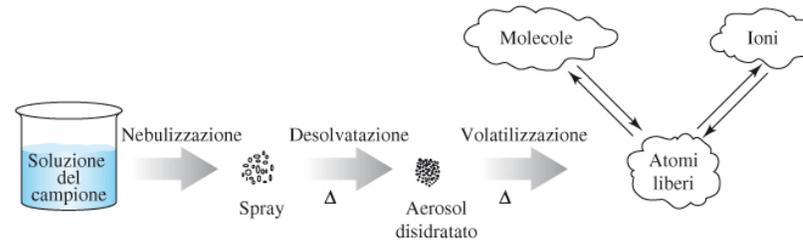
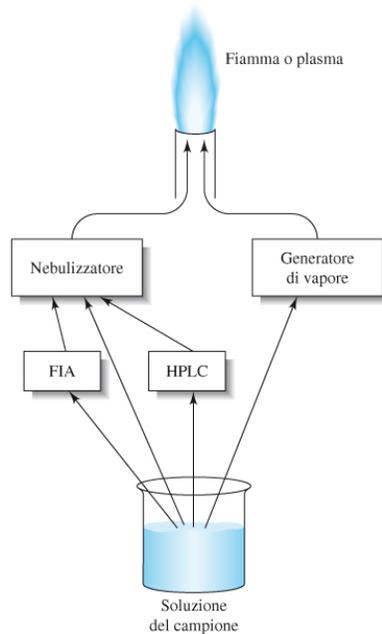


Figura 28-5 Processi di formazione di atomi, molecole e ioni con l'introduzione continua del campione in un plasma o fiamma. Il campione di soluzione viene convertito in uno spray dal nebulizzatore. L'elevata temperatura della fiamma o del plasma causa l'evaporazione del solvente disidratando le particelle di aerosol. Il successivo riscaldamento volatilizza le particelle, producendo specie atomiche, molecolari e ioniche. Queste specie sono spesso in equilibrio, almeno in zone limitate.

 SKOOG e WEST
Fondamenti di Chimica Analitica - III Ed.
EdISES

 SKOOG e WEST
Fondamenti di Chimica Analitica - III Ed.
EdISES

Atomizzatori a plasma (ad accoppiamento induttivo, ICP)

Il plasma è una miscela gassosa conduttrice, contenente una notevole concentrazione di ioni ed elettroni.

Nella sorgente al plasma ad accoppiamento induttivo, la fonte di energia è rappresentata da una sorgente di radio-frequenze.

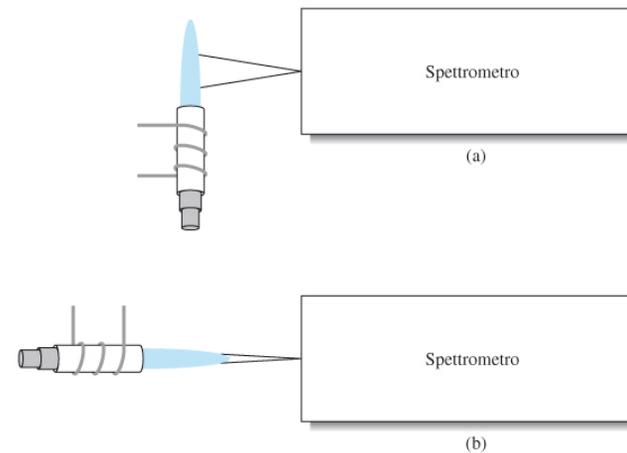
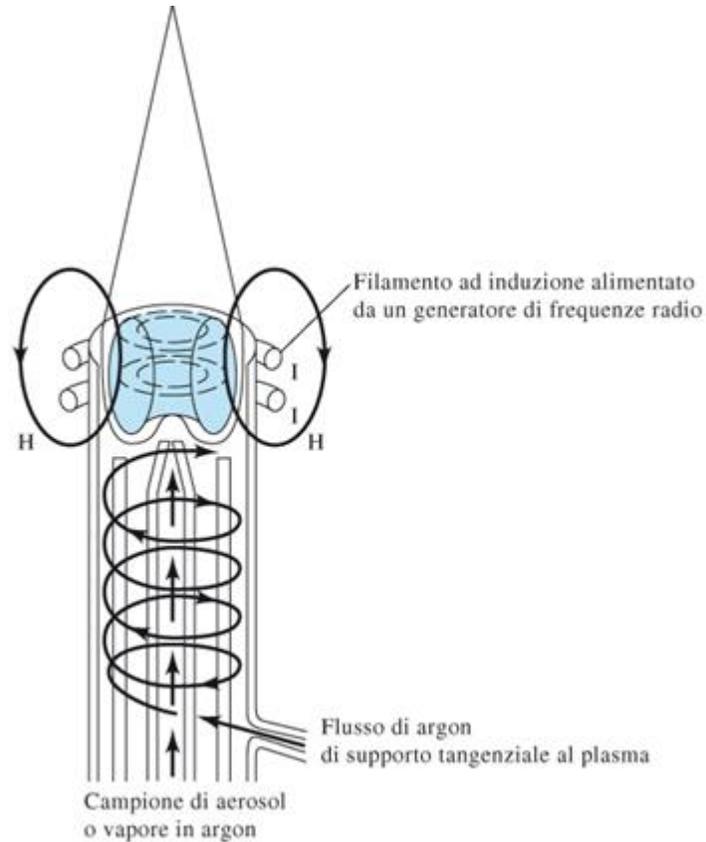
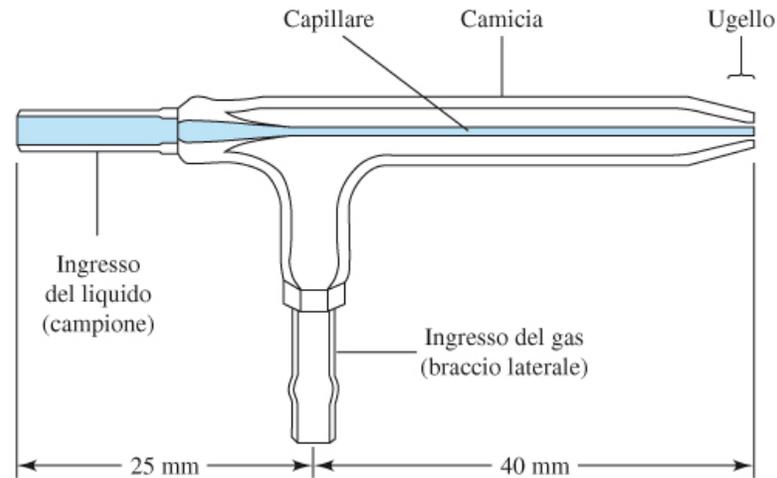


Figura 28-7 Geometrie di osservazione per le sorgenti ICP. (a) Geometria radiale usata negli spettrometri di emissione atomica ICP; (b) geometria assiale usata negli spettrometri di massa ICP e in diversi spettrometri di emissione atomica ICP.

Figura 28-8 Nebulizzatore di Meinhard. Il gas di nebulizzazione fluisce in un tubo che circonda il capillare. Questo causa una riduzione di pressione intorno alla punta, determinando l'aspirazione del campione. L'elevata velocità del gas in punta scompone la soluzione in una nebulina o spray di goccioline di varie dimensioni. (Per gent. conc., della Meinhard Elementa Scientific, Inc).



In questi sistemi ad ICP si riesce ad annullare quasi completamente le interferenze, essendo il campione contenuto in una miscela di gas inerti. Si riesce ad ottenere curve di calibrazioni lineari anche in intervalli molto ampi di concentrazione.



SKOOG e WEST
Fondamenti di Chimica Analitica - III Ed.
EdISES

Atomizzazione a fiamma

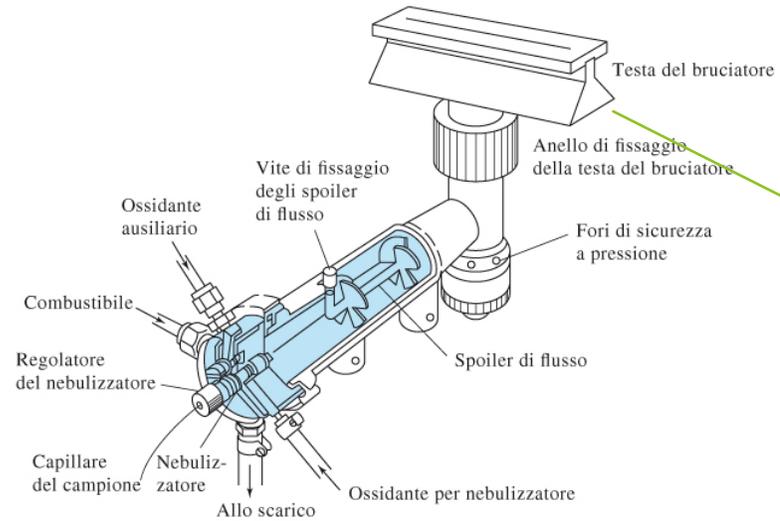
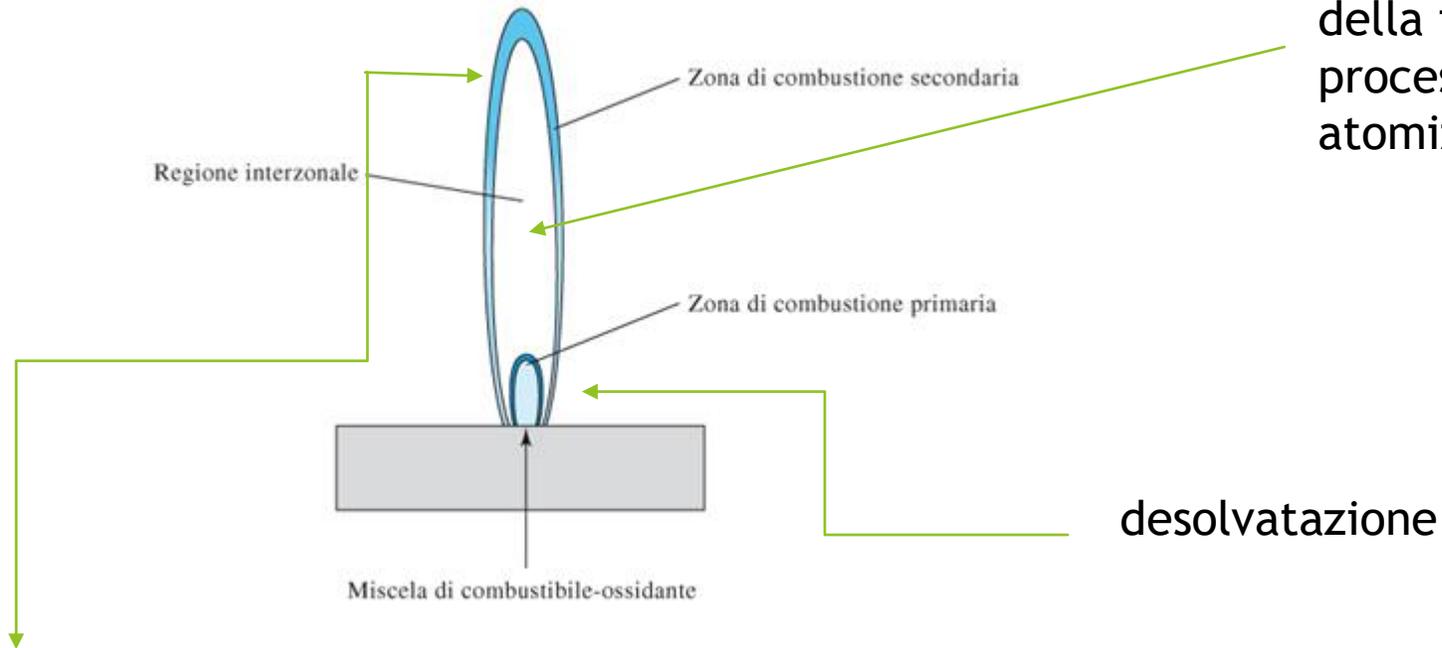


Figura 28-10 Bruciatore a flusso laminare usato nella spettroscopia di assorbimento atomico in fiamma. (Per gentile concessione di PerkinElmer Corporation, Waltham, MA.)





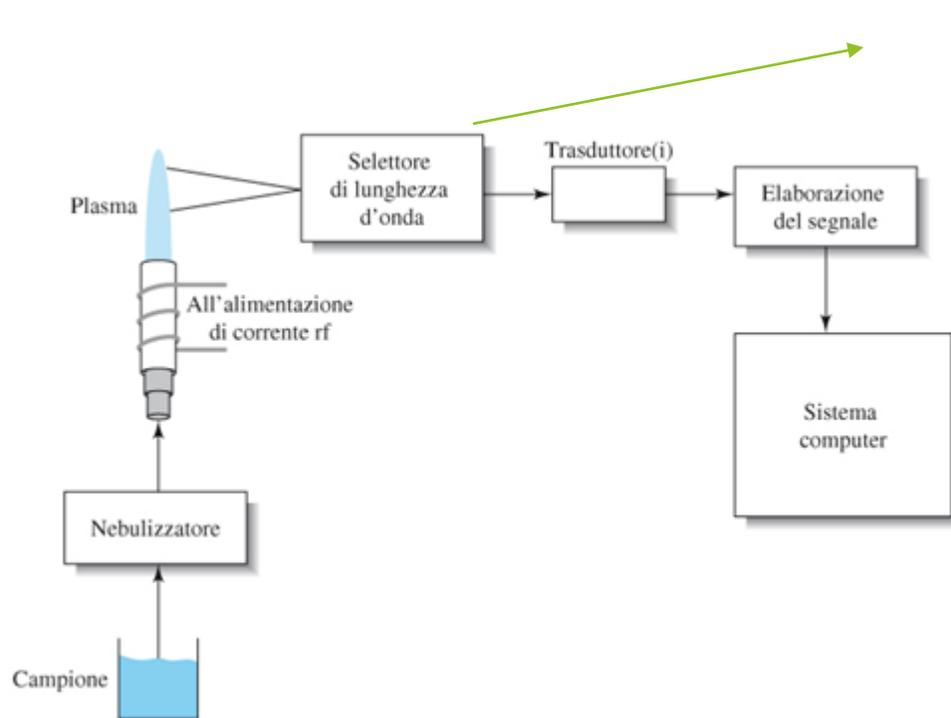
Cono interno, parte più calda della fiamma dove avviene il processo di nebulizzazione ed atomizzazione delle sostanze.

Cono esterno: processi di ossidazione.

desolvatazione

Combustibile/ comburente	T °C
Gas/aria	1700-1900
Gas/O ₂	2700-2800
H ₂ /aria	2000-2100
H ₂ /O ₂	2500-2700
C ₂ H ₂ /Aria	2100-2400
C ₂ H ₂ /O ₂	3050-3150
C ₂ H ₂ /N ₂ O	2600-2800

Spettrometria di emissione ICP



Monocromatore

Schema operativo per l'emissione con ICP

1. Determinazioni multielemento
2. Metodo degli standard esterni
3. Deviazioni dalla linearità (autoassorbimento)
4. Interferenze (di bianco, etc)
5. Applicazioni ambientali: determinazione di metalli in tracce in acque di scarico, acque potabili, acque sotterranee, in prodotti petroliferi, generi alimentari, campioni geologici, materiali biologici. Controllo di qualità industriale.

Spettrometria di assorbimento atomico in fiamma AAS

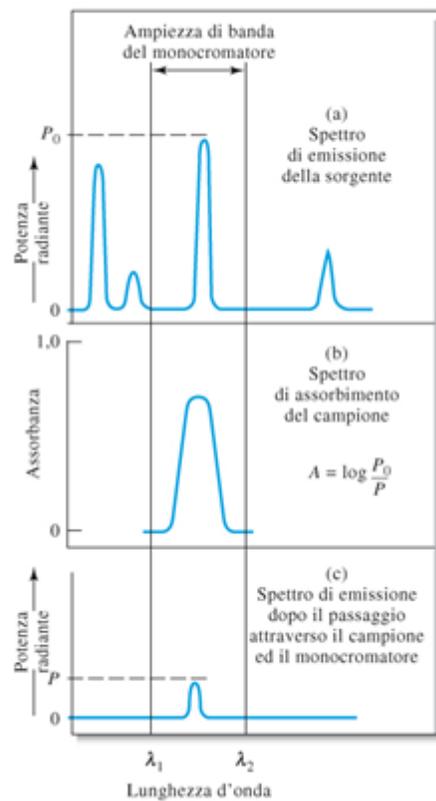
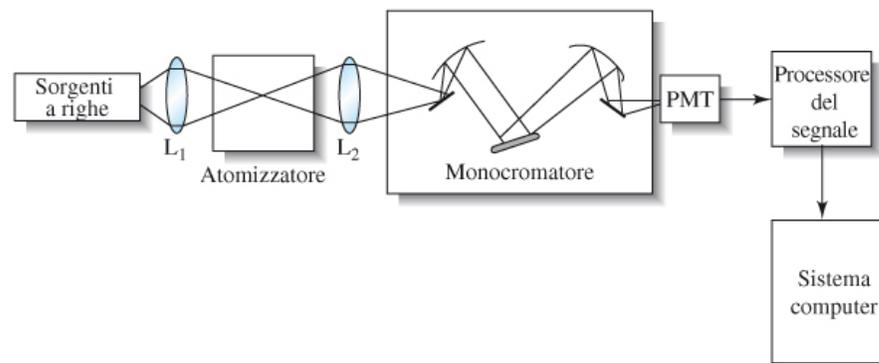


Figura 28-15 Schema a blocchi di uno spettrometro di assorbimento atomico a singolo raggio. La radiazione proveniente da una sorgente a righe viene focalizzata sul vapore atomico in un atomizzatore elettrotermico o in una fiamma. La radiazione della sorgente attenuata arriva quindi sul monocromatore, che isola la linea di interesse. Successivamente, viene misurata, mediante un tubo fotomoltiplicatore (PMT), la potenza radiante proveniente dalla sorgente, attenuata dall'assorbimento. Il segnale viene quindi elaborato e inviato a un sistema di computer che visualizza il risultato.



SKOOG e WEST
Fondamenti di Chimica Analitica - III Ed.
EdiSES



Prof.ssa Elena Chianese

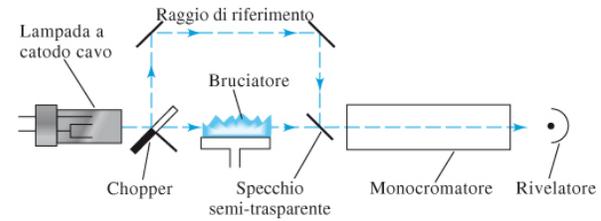


Figura 28-17 Cammini ottici in uno spettrofotometro a doppio raggio per assorbimento atomico. Il chopper converte la radiazione della lampada a catodo cavo in un segnale alternato verso il detector mentre l'emissione della fiamma è un segnale dc continuo.

 **SKOOG e WEST**
Fondamenti di Chimica Analitica - III Ed.
EdiSES

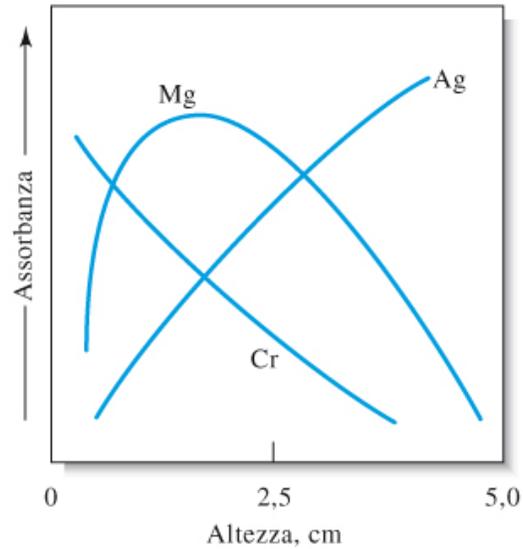


Figura 28-18 Assorbanza per tre elementi in AAS. I grafici mostrano l'assorbanza in funzione della distanza dalla testa del bruciatore per Mg, Ag e Cr.

Il limite, fino a poco tempo fa è rappresentato dalla possibilità di misurare un solo elemento per volta.

Anche in questo caso di usano gli standard esterni oppure il metodo degli standard interni. Le interferenze e le tipologie di applicazione sono analoghe a quelle viste per l'emissione ICP.