

14.2 SPETTROMETRIA DI EMISSIONE DI FIAMMA

Quando si ricorre al classico saggio alla fiamma, per verificare l'eventuale presenza di sodio in un granello di materiale in base alla caratteristica colorazione gialla impartita alla fiamma, si effettua un'analisi qualitativa fotometrica con il rivelatore più immediato ed economico: l'occhio umano. La **spettrometria di emissione di fiamma** (*Flame Emission Spectrometry FES*), in pratica, è la versione strumentale di questa semplice tecnica di emissione; utilizza infatti come fonte di eccitazione il calore prodotto da una fiamma e vi associa, per le misure, un sistema monocromatore e un rivelatore fotometrico.

Con una fiamma, in genere, si raggiungono temperature minori di 3000 K, che consentono di eccitare in modo significativo (e di determinare con adeguata precisione) soprattutto i metalli alcalini⁶ e alcalino-terrosi. Per questo motivo molti degli strumenti oggi in commercio sono dedicati all'analisi quantitativa di questi elementi, anche se di fatto la tecnica consente di analizzare fino a 70 elementi (usando una fiamma protossido di azoto-acetilene), di cui 40 a livello di ppm e molti anche di ppb.

In pratica, Li, Na, K, Ca e Mg possono essere dosati in qualsiasi soluzione, compresi i liquidi biologici; i campioni solidi possono essere disgregati e portati in soluzione con trattamenti del tutto simili a quelli usati per l'assorbimento atomico. Con un monocromatore di buona qualità si possono determinare anche Cs, Rb, Sr, Ba, Cu, Cr, Ga, In, Fe, Pb, Mn, Tl, B con una precisione che va dallo 0,5 al 2%, secondo le prestazioni dello strumento e il metodo di misura.

⁶ A temperature minori di 3000 K solo i metalli alcalini si trovano in uno stato eccitato in percentuale sufficientemente elevata da fornire righe di emissione di intensità rilevabile (v. tabella 10.2, Capitolo 10).

■ 14.2.1 Strumentazione

Gli spettrometri di emissione a fiamma (► fig. 14.3) hanno in genere una struttura relativamente semplice e quindi costi contenuti.

Come nella spettroscopia di assorbimento atomico, il campione (in genere una soluzione acquosa) viene nebulizzato nella fiamma, dove si atomizza. La fiamma, dunque, ha una duplice funzione: atomizzare il campione ed eccitare gli atomi prodotti. Le radiazioni emesse dal campione vengono selezionate dal *monocromatore* e infine raccolte e misurate selettivamente da opportuni *rivelatori*.

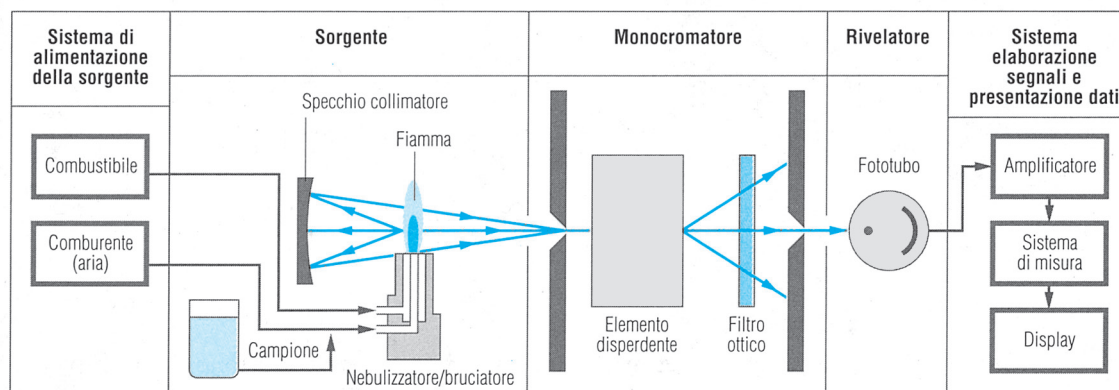


Figura 14.3
Schema a blocchi di uno spettrofotometro a fiamma. L'elemento disper-

dente può essere un filtro, un prisma o un reticolo; il filtro ottico elimina le radiazioni di ordine superiore.

► Fiamma e bruciatore

La fiamma viene ottenuta dalla combustione con aria di gas liquido (butano-propano) o di acetilene. Il bruciatore è simile a quello usato per la spettrofotometria di assorbimento atomico: a premiscelazione con iniettore per nebulizzare il campione nei gas di combustione. La testata, però, è cilindrica (► fig. 14.4), con numerosi fori per la fuoriuscita dei gas; questa struttura consente di ottenere una buona stabilità della fiamma. I materiali, e quindi le procedure di manutenzione, sono del tutto simili a quelli usati per i bruciatori dell'assorbimento atomico.

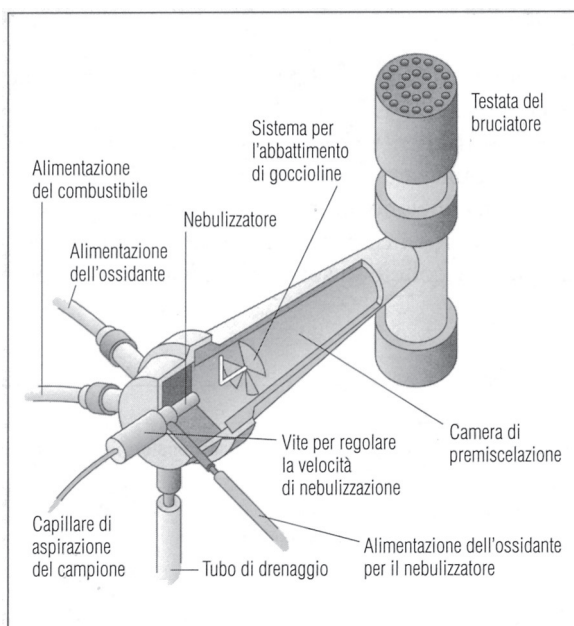


Figura 14.4

Bruciatore a premiscelazione per spettrofotometri a fiamma. Il campione viene aspirato tramite il capillare di ingresso, nebulizzato e miscelato con gas combustibile e comburente (l'ossidante) nella camera cilindrica.

► Monocromatore

Lo spettrofotometro a fiamma è usato comunemente per l'analisi di Li, Na, K, Ca, Mg e quindi non è necessario un monocromatore con potere risolvante molto elevato; perciò si usano anche filtri interferenziali con bande passanti di $5 \div 10$ nm, posti tra la fiamma e il rivelatore, in genere senza l'uso di fenditure o specchi (o lenti) collimatori. Gli strumenti più moderni dispongono di reticoli e quindi anche di un'ottica più sofisticata.

► Rivelatore

Per le normali determinazioni si usano fototubi, mentre per le analisi in tracce (dell'ordine di $0,1 \div 0,01$ ppm) si usano tubi fotomoltiplicatori (più costosi). I rivelatori sono associati a un sistema di amplificazione e a uno di integrazione dei segnali, per ottenere misure accurate e riproducibili nonostante l'instabilità del segnale in arrivo al rivelatore. Il sistema filtro-rivelatore-amplificatore-integratore è detto **canale**; in molti strumenti sono presenti diversi canali per la determinazione simultanea di più elementi.

► Dispositivi di lettura

I dispositivi di lettura sono semplici; in genere consistono in un display, che fornisce il segnale in unità arbitrarie; i valori e possono essere espressi direttamente in termini di concentrazione.

Gli strumenti più elaborati sono provvisti di un microprocessore per la predisposizione di rette di taratura e di un doppio canale di lettura (cioè di una coppia di rivelatori e dell'ottica a essi associata) che consente di effettuare misure con il **metodo dello standard interno**. In pratica, mentre un rivelatore registra l'emissione della riga dell'analita, l'altro registra la riga di un elemento (di solito Li) aggiunto in concentrazione nota alla soluzione in esame.

Il segnale relativo all'analita viene confrontato con il segnale relativo allo standard interno; in questo modo si possono compensare le fluttuazioni tipiche di questa tecnica, dovute soprattutto a turbolenze della fiamma.

■ 14.2.2 Interferenze

Gli atomi del campione, quando raggiungono la fiamma, sono soggetti ad alcuni processi che possono competere con l'eccitazione atomica:

- associazione con altre specie chimiche;
- ionizzazione;
- autoassorbimento.

Associazione con altre specie chimiche

Si formano composti, più o meno refrattari, che impediscono l'emissione dell'analita (*v.* paragrafo 10.8.1).

Ionizzazione

Gli atomi possono ionizzarsi e gli ioni, a loro volta, possono eccitarsi; le righe spettrali di emissione degli ioni sono praticamente uguali a quelle degli atomi corrispondenti, ma la loro *resa di eccitazione* è diversa.⁷ Per questo motivo la ionizzazione deve essere evitata il più possibile o, perlomeno, si deve fare in modo che avvenga in uguale misura sia nelle soluzioni standard sia in quella del campione. La tabella 14.2 riporta le percentuali di ionizzazione di alcuni elementi, secondo il tipo di fiamma.

⁷ In altri termini, l'intensità di emissione di una determinata popolazione di ioni non è uguale a quella di una identica popolazione di atomi.

Tabella 14.2		Percentuali di ionizzazione di metalli alcalini e alcalino-terrosi nelle diverse fiamme		
Metallo	Potenziale di ionizzazione (eV)	Aria-propano (2200 K)	Aria acetilene (2450 K)	Protossido di azoto-acetilene (3200 K)
Li	5,37	0,6	3	63
Na	5,14	1,1	5	78
K	4,34	9	33	98,5
Rb	4,16	14	45	99,0
Cs	3,87	30	71	99,7
Mg	7,61	0,003	0,003	3
Ca	6,09	2,2	1,0	39
Sr	5,67	0,5	3	68
Ba	5,19	2	9	91

Autoassorbimento

Le radiazioni emesse dagli atomi eccitati possono essere assorbite, in parte, dagli

atomi non eccitati distribuiti intorno alla zona più calda (emittente) della fiamma.⁸ Di conseguenza, l'energia raccolta dal rivelatore risulta attenuata. A questi processi si aggiungono interferenze di tipo fisico (v. paragrafo 13.8.1, Capitolo 13) e interferenze spettrali vere e proprie, dovute a:

- emissione di fondo della fiamma;
- sovrapposizione di righe di emissione di specie atomiche e molecolari presenti nella matrice;
- assorbimento parziale o completo, da parte di queste ultime specie, della riga analitica.

Per correggere l'emissione di fondo si sottrae, all'intensità della riga analitica (misurata in corrispondenza del massimo di emissione), l'intensità del segnale immediatamente a destra o a sinistra di tale massimo. Le fluttuazioni strumentali, invece, vengono compensate con il metodo dello standard interno, mentre l'effetto matrice può essere compensato con il *metodo dell'aggiunta* o mediante l'uso di un modificatore di matrice (v. paragrafo 13.8.1, Capitolo 13).

⁸ Si tratta del fenomeno che viene sfruttato in spettrofotometria di assorbimento atomico per correggere l'assorbimento di fondo con il sistema Smith Hieftje (v. paragrafo 10.3, Capitolo 10).