

14.4 SPETTROMETRIA DI EMISSIONE CON ECCITAZIONE ELETTROTERMICA

La tecnica fa uso di strumenti detti semplicemente **spettrometri** o anche **quantometri**; il termine «spettrografi», che fa riferimento al vecchio sistema di rivelazione fotografica, è stato ormai abbandonato.

I vari tipi di strumento, in sostanza, differiscono fra loro per le modalità di funzionamento della sorgente, in cui il campione viene eccitato mediante energia elettrica. Lo schema di funzionamento è lo stesso degli spettrometri a emissione in genere; in particolare, i sistemi di selezione e rivelazione delle righe (policromatori simultanei oppure monocromatori sequenziali associati a rivelatori) sono del tutto analoghi a quelli per l'ICP.

Gli spettrometri sono strumenti piuttosto costosi e, almeno per il momento, piuttosto «rigidi», nel senso che permettono di analizzare solo gli elementi per cui sono predisposti. Per questo motivo sono particolarmente indicati per il controllo di qualità di materiali, soprattutto nell'industria siderurgica e metallurgica in genere. Dal punto di vista operativo, l'introduzione di sistemi computerizzati per la conduzione delle varie fasi di analisi e per la gestione dei dati ne ha reso molto più agevole l'uso, anche da parte di personale non specializzato.

Questa tecnica consente di effettuare l'analisi qualitativa e quantitativa di alcune decine di elementi in modo praticamente simultaneo, lavorando direttamente su campioni solidi e anche non conduttivi. La velocità di analisi consente di ammortizzare in tempi ragionevoli gli elevati costi iniziali.

■ 14.4.1 Sorgenti

Le prestazioni (e i costi) della strumentazione dipendono in larga misura dal tipo di sorgente; le principali sono:

- arco elettrico;
- scintilla;
- scarica a bagliori (o a incandescenza).

▶ Arco elettrico (*electric arc*)

In questo tipo di sorgente l'eccitazione viene realizzata con un **arco continuo** (*DC arc*) o **intermittente** (*AC arc*), generato fra due elettrodi posti a pochi millimetri di distanza (gap).¹⁶ L'arco provoca la formazione di una nube incandescente, caldissima, in cui il campione può essere eccitato ed emettere il proprio spettro di righe.

In genere, un elettrodo (detto anche **provino**) è costituito dal campione stesso, sagomato in modo opportuno, e l'altro è di grafite. Se il campione non è un conduttore viene depositato (non importa se solido, liquido o in polvere) in una piccola cavità praticata in un apposito elettrodo di grafite.

La grafite presenta numerosi vantaggi: è conduttiva e non fonde nelle condizioni dell'esperimento e inoltre crea un ambiente fortemente riducente, favorevole alla stabilizzazione di specie allo stato atomico neutro; d'altra parte, però, reagisce con l'azoto dell'aria e forma cianogeno (C_2N_2), un gas che emette intensamente fra 360 e 420 nm. L'interferenza può essere eliminata facendo passare un flusso di argon oppure lavorando sotto vuoto.

¹⁶ Il gap, tipicamente, è di 3 mm.

La sensibilità ottenuta con questa sorgente è relativamente alta e per questo l'arco elettrico è adatto alla determinazione di elementi in tracce nelle leghe metalliche, ma anche di particolari miscele (come i carburi di tungsteno) e di materiali non conduttivi (come vetri e ceramiche).

L'effetto matrice è abbastanza significativo, perché le temperature raggiunte (circa 5000 K) non sono sufficienti per eliminarlo; inoltre, con l'arco a corrente continua è difficile controllare la temperatura e la riproducibilità del sistema ne risente in modo significativo. Questo problema è meno accentuato nell'arco a corrente alternata, che però presenta inevitabili fluttuazioni; per questo motivo viene usato di preferenza per analisi quantitative di non grande precisione.

Infine, per alcuni elementi (C, S, P, B, Sn) è opportuno selezionare lunghezze d'onda al di sotto di 200 nm e ciò richiede di lavorare sotto vuoto per evitare l'interferenza dell'ossigeno atmosferico.

► Scintilla (*spark*)

L'eccitazione è fornita direttamente da un'intensa scarica elettrica a elevato voltaggio (15 000 ÷ 40 000 V), che viene ripetuta (anche 1000 volte) pilotando opportunamente il circuito di eccitazione (detto *triggering*).

Le temperature di lavoro sono minori di quelle ottenute con l'arco, ma il fascio di elettroni che investe il campione provoca un'eccitazione relativamente più efficiente, durante la quale si formano ioni. Di conseguenza gli spettri di emissione sono più complessi e comunque diversi da quelli che si possono ottenere con l'arco. Le interferenze di matrice sono minori, ma diminuisce anche la sensibilità.

Il campione viene preparato come nel caso di sorgenti ad arco. Sul mercato sono disponibili elettrodi già predisposti con contenuti standard di materiale per la taratura degli strumenti e sagomati in forme particolari.

La precisione che si può realizzare nell'analisi quantitativa con queste sorgenti (e con quelle ad arco) è migliore dell'1% per concentrazioni maggiori dell'1% e arriva a circa il 5% per concentrazioni minori dello 0,01%. Le sorgenti a scintilla, però, danno migliori prestazioni di quelle ad arco e perciò sono più adatte all'analisi quantitativa, anche se hanno minore sensibilità. Un tipico impiego di questa sorgente riguarda l'analisi dello zinco e delle sue leghe.

► Scarica a bagliori o a incandescenza (*glow discharge*)

Si tratta di un particolare tipo di scarica elettrica, che viene realizzata fra due elettrodi di conformazione non molto dissimile dai precedenti (►fig. 14.17). Il catodo è costituito dal campione stesso, se conduttore; in caso contrario è costituito da una sua lega o da una miscela con materiale conduttore (grafite). Fra i due elettrodi viene mantenuta una atmosfera di argon a bassa pressione.

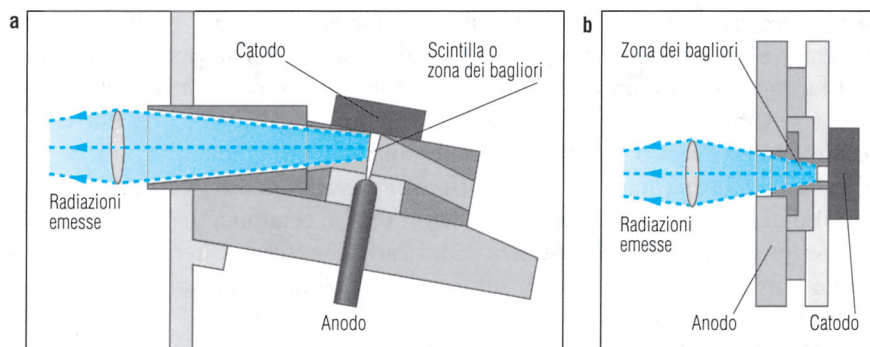
Quando si applica una tensione fra gli elettrodi, si verifica una *scarica a incandescenza* (detta anche *a bagliori*) che provoca la formazione di ioni Ar^+ ; gli ioni bombardano il catodo, che si eccita ed emette radiazioni.

Questo tipo di sorgente, per quanto più costosa, permette di effettuare analisi qualitative e quantitative lavorando su una sola riga di emissione e in una gamma molto ampia di concentrazioni (da poche decine di ppm fino a percentuali a due cifre). L'errore relativo si mantiene a valori molto bassi (circa 1%).

La scarica a bagliori viene usata, per esempio, per l'analisi di tracce di ferro in leghe di rame.

Figura 14.17

Sorgenti per spettrometria di emissione elettrotermica: **(a)** scarica a scintilla; **(b)** lampada a bagliori. Il catodo è costituito (o rivestito) dal campione stesso; le radiazioni emesse vengono focalizzate mediante una lente sulla fenditura di ingresso del monocromatore. (Fonte: Hilger Analytical, cit.)



► Altre sorgenti

Recentemente sono state introdotte **sorgenti a raggi laser** (con cui si realizzano microsonde per l'analisi di superfici estremamente piccole) e **lampade a catodo cavo** del tutto identiche a quelle usate per l'assorbimento atomico, ma smontabili (per l'inserimento del campione).

■ 14.4.2 Rivelatori

Negli spettrografi, usati fino a qualche anno fa, le righe di emissione venivano impressionate su lastre o pellicole fotografiche sensibili anche alle radiazioni UV. Lo spettro di emissione si presentava quindi come una serie di righe nere di densità variabile, che poteva essere misurata con un fotodensimetro.

Oggi si usano fotomoltiplicatori, che sono molto più efficienti e consentono di digitalizzare agevolmente le misure. Inoltre, questi rivelatori presentano una particolare sensibilità all'UV, dove si colloca la maggior parte delle righe analitiche.

■ 14.4.3 Sistemi di elaborazione del segnale

Il segnale proveniente dal fotomoltiplicatore viene inviato in genere a un voltmetro analogico, che fornisce un segnale espresso in unità arbitrarie. L'uso di microprocessori consente, come per i fotometri ICP:

- letture dirette in unità di concentrazione;
- adozione del metodo dello standard interno e preparazione di curve di taratura;
- esecuzione di una serie di procedure automatizzate e memorizzazione di dati.

Le curve di calibrazione sono determinate con il *metodo della regressione lineare*, eventualmente segmentandole secondo le specifiche esigenze di analisi. I programmi di taratura sono predisposti per guidare l'operatore a ottenere risultati sperimentali statisticamente accettabili, che vengono poi confrontati con i valori teorici.