

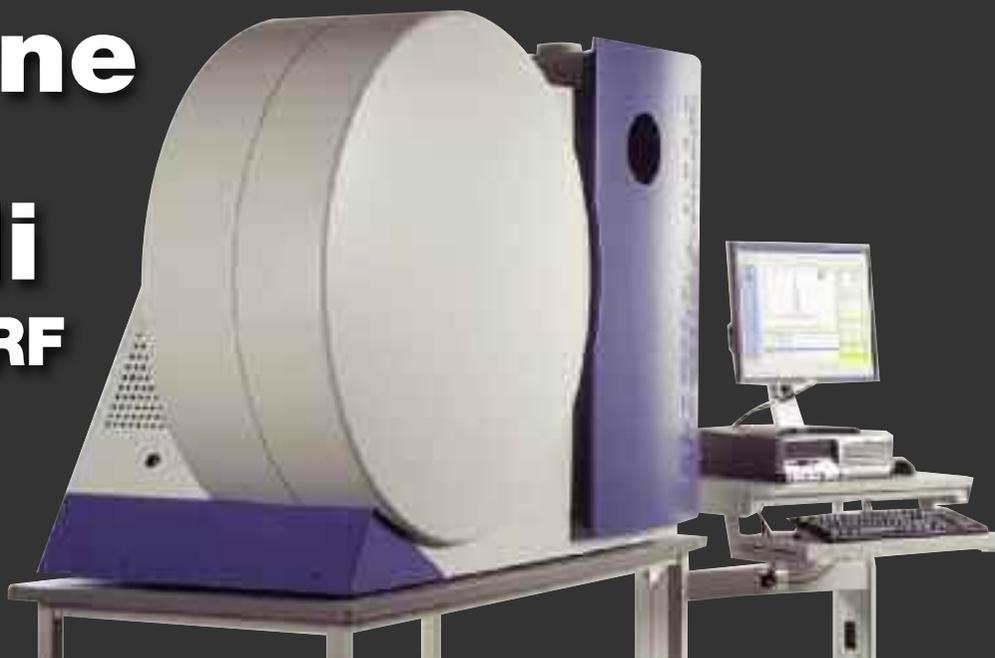


*Oggi le aziende produttrici di strumentazione d'analisi chimica hanno in produzione tutta una serie di strumenti capaci di risolvere concretamente quasi tutte le problematiche per il controllo e il monitoraggio ambientale.*

*Spectro AI, che è parte della divisione Analytical Materials Division di AMETEK, produce strumentazione per l'analisi chimica elementare che sfrutta la particolarità di ogni atomo, opportunamente eccitato, di emettere radiazioni caratteristiche attraverso le quali poter caratterizzare e quantificare in modo preciso ed univoco l'elemento che le ha generate nella matrice che lo contiene*

# Metodologie di laboratorio

**con moderne  
tecniche  
strumentali  
ICP-AES e ED(P)-XRF**





**Spectro AI** è specializzata nella produzione e sviluppo dei sistemi d'analisi che sfruttano l'emissione atomica, come gli spettrometri ottici ICP-AES o i moderni spettrometri di fluorescenza dei raggi-X a dispersione d'energia ad eccitazione POLARIZZATA ED(P) XRF. A causa della consapevolezza dell'impatto ambientale e la preoccupazione per la dipendenza dai combustibili fossili, l'uso alternativo di combustibili, come l'etanolo, diventerà sempre più esteso. Come seconda generazione di biocarburanti, l'etanolo è una soluzione ideale per quanto riguarda molti aspetti; è una risorsa rinnovabile che presenta un buon equilibrio sulla quantità di CO<sub>2</sub> prodotta e soprattutto può essere efficientemente prodotto localmente. In Europa, a partire dal gennaio 2007, la benzina contiene il 2% di etanolo biologicamente prodotto. Per il 2010 è previsto un incremento sino al 6% di aggiunta del bio-carburante. I produttori di motori del settore automobilistico già oggi presentano soluzioni motoristiche che impiegano bio-carburanti. Una miscela etanolo-benzina, contenente 85% di etanolo, denominata E 85, è negli Stati Uniti già sul mercato delle benzine. I requisiti del combustibile E 85 sono specificati nella norma ASTM D 5798-06 (Specifiche standards per i combustibili ad Etanolo (Ed75-Ed85) per i motori a scoppio delle automobili). La norma non prevede l'uso dello spettrometro ICP-AES come

Element	Class 1	Class 2	Class 3
Pb max. [mg/L]	2.6	2.6	3.9
P max. [mg/L]	0.2	0.3	0.4
S max. [mg/kg]	210	260	300
Cu max. [mg/L]	0.07	0.07	0.07

**Tab.1: ASTM D5798-06 - Requirements for Fuel Ethanol (Ed75-Ed85)**

metodo di test, ma è in progetto, un metodo per l'analisi di una miscela con etanolo come componente della benzina dal Comitato Europeo per la Standardizzazione (CEN TC19/WG24) "Direct determination of Copper, phosphorus and sulfur content - Inductively coupled plasma optical emission spectrometric method". Lo spettrometro al plasma ad accoppiamento induttivo (ICP) è una strumentazione largamente impiegata per l'analisi dei campioni organici come i combustibili o gli oli lubrificanti (ASTM 7111-05). Tipici esempi di applicazioni sono la determinazione degli additivi degli oli lubrificanti (Ca, Mg, P, Zn), i metalli d'usura (Fe, Cr, Ni, Mo) negli oli eserciti (ASTM 5185-02) o l'analisi del P, Ca, Mg, Na e K (EN14538, EN14107) nei bio-diesel. In questa relazione (Spectro nr. ICP-54) ICP-AES è stato impiegato per lo studio di un metodo per l'analisi di miscele di etanolo-benzina dove i risultati ottenuti dimostrano che i requisiti per l'analisi del E85 sono ampiamente soddisfatti.

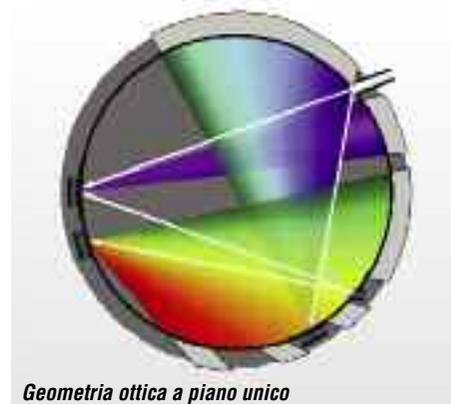
Le misure sono condotte con la spettrometro ICP ARCOS della Spectro, configurato per l'osservazione RADIALE delle emissioni atomiche. Lo Spectro ARCOS è uno spettrometro a lettura simultanea che misura tutte le emissioni atomiche nel range compreso tra 130 e 770 nm ed è lo strumento sul mercato con la migliore risoluzione spettrometrica avendo risoluzione lineare di 8,5 pm nel range compreso tra 130 e 340 nm e di 15 pm nel range tra 340 e 770nm.

Questa unicità di risoluzione è possibile grazie alla particolare geometria della camera spettrometrica, dove il montaggio Paschen-Roungue e l'ausilio di 32 CCD lineari montati su cerchio di Rowland con il particolare alloggiamento ed allineamento dei rivelatori brevettato da Spectro, Optimized Rowland Circle Alignment (ORCA) ha permesso di ottenere una completa acquisizione simultanea e la memorizzazione dello spettro in soli 2 secondi.

## Schema ottico della camera spettrometrica di Spectro ARCOS

La camera spettrometrica ermeticamente chiusa è riempita con Argon (Ar) che viene continuamente riciclato attraverso un filtro di assorbimento per purificarlo dall'ossigeno, dal vapor d'acqua ed altri gas, aumentando sempre di più la trasparenza per le radiazioni della regione VUV e permettere l'analisi delle transizioni dei non-metalli (es. Cl a 134.724 nm).

Il generatore di radiofrequenza raffreddato ad aria è basato su un sistema free-running da 27.12 MHz, tutti i parametri operativi sono controllati via software permettendo una semplice scelta delle migliori condizioni strumentali. Per l'analisi del campione 'tal-qual' di E 85 è stato utilizzato un sistema di introduzione con camera di nebulizzazione ciclonica con camicia di raffreddamento e soluzione di riciclo a 2°C, mentre il nebulizzatore è di tipo Burgener T2002. I parametri operativi del plasma sono riportati nella tabella 2. I campioni di calibrazioni sono stati preparati a partire da soluzioni a 1000mg/l dei singoli elementi diluiti a 42.5g con etanolo p.a. al 99.96% ed ulteriormente diluite con benzina a 50 g.



**Geometria ottica a piano unico**

**Tab.2: ICP Operating Conditions**

Power	1500 W
Coolant flow	14 L/min
Auxiliary flow	1.5 L/min
Nebulizer flow	0.90 L/min
Sample aspiration rate	1.0 mL/min
Replicate read time	26 sec

**Tab.3a: Calibration Standards**

Std.	Cu [mg/kg]	P [mg/kg]	Pb [mg/kg]	S [mg/kg]
Std. 1	0	0	0	0
Std. 2	5	5	5	33.3
Std. 3	10	10	10	333
Std. 4				50
Std. 5				100

**Tab. 3: Limite di rivelabilità (LOD) sulle emissioni selezionate per il combustibile E85 Fuel**

Elemento	Line (nm)	LOD [µg/L]
Cu I	324.754	4
P I	177.495	10
Pb II	220.351	26
S I	180.734	74

**Tab. 4: Accuratezza e Precisione su 5 misure replicate sul combustibile E85**

	Average [mg/kg]	RSD [%]
Std. 3	Cu - 10.08	0.82
	P - 10.07	0.60
	Pb - 10.00	0.63
	S - 328	0.50
Std. 4	S - 56.9	1.67
Std. 5	S - 105	0.68
Std. 6	S - 253	0.85

Per la composizione degli standards per la calibrazione si rimanda alla tabella 3 dove sono riportate le emissioni (nm) caratteristiche selezionate ed i limiti di rivelabilità (LOD) ottenibili. I limiti di rivelabilità sono calcolati secondo la seguente equazione:

**LOD= 3 RSDb c / SBR** dove:

RSDb= deviazione standard relativa di 10 repliche sul bianco.

c= concentrazione dello standard.

SBR= rapporto segnale/fondo.

Dalle misure effettuate ed i risultati ottenuti, (vedi tabella 4), lo spettrometro ICP ARCOS della Spectro ha sicuramente capacità analitiche per la misura delle tracce e degli elementi maggiori nelle miscele Etanolo-Benzina. Sono disponibili altre miscele di bio-combustibile (E75,M85, M100) che possono essere analizzate con la stessa metodologia. Il metodo presenta altri vantaggi come l'alta linearità del range analitico, i bassi tempi d'analisi che rendono il controllo analitico idoneo al controllo del processo produttivo.

## ED(P)-XRF

È dal novembre del 2007 che è stata recepita la norma Europea EN 15309 per la 'Caratterizzazione dei rifiuti e dei suoli - Determinazione della composizione elementare mediante fluorescenza dei raggi-X'. Lo spettrometro XEPOS è uno strumento da banco ad alte prestazioni analitiche, è uno spettrometro di ultima generazione che impiega per la dispersione e misura dei

raggi-X secondari caratteristici emessi dal campione, il moderno rivelatore al silicio S.D.D. (Silicon Drift Detector). L'eccitazione degli elementi del campione, opportunamente preparato, avviene utilizzando un tubo a raggi-X a bassa potenza (50 Watt) e con 50 Kv di tensione di accelerazione, energia più che sufficiente per la caratterizzazione e misura di tutti gli elementi dal Sodio (Na) all'Uranio (U). Risolutivo per l'analisi degli elementi in traccia, con concentrazione a livello di ppm, è di poter eccitare il campione con radiazione primaria che possa generare un basso segnale del fondo, questo è possibile impiegando la radiazione Polarizzata.

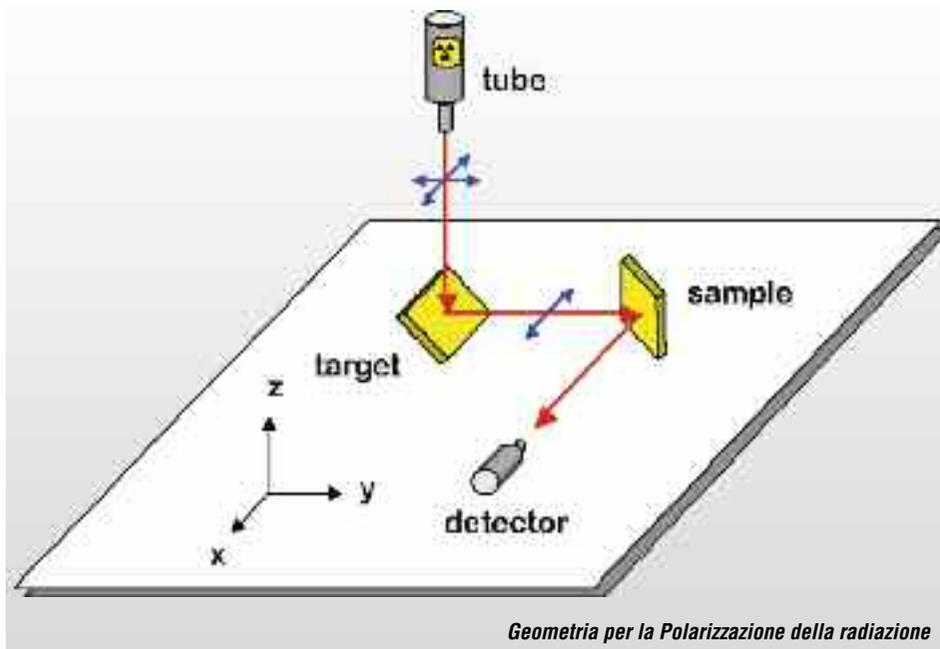
L'eccitazione con radiazione polarizzata genera picchi di fluorescenza X caratteristici ad alto rapporto Picco/Fondo.

## Geometria per la Polarizzazione della radiazione

Spectro XEPOS, nella sua configurazione base ha sette modalità di eccitazione come i polarizzatori di tipo Bragg o Barkla, i target secondari, i filtri secondari e i filtri al rivelatore, con lo scopo di ottimizzare al massimo il rapporto 'segnale/rumore'. La spettrometria XRF è una tecnica di confronto, pertanto per poter ottenere un risultato analitico quantitativo ha necessità di materiali di riferimento per la costruzione delle curve di lavoro. La norma prevede per l'analisi la

**XEPOS, spettrometro SPECTRO a fluorescenza dei raggi-X polarizzati**





**Geometria per la Polarizzazione della radiazione**

preparazione dei campioni solidi in forma di pastiglia o di perla. La preparazione delle pastiglie permette un'accurata misura degli elementi in traccia ed è praticamente obbligatoria per la misura degli elementi volatili, mentre le perle sono idonee per la misura dei maggiori e minori non volatili. La norma UNI EN 15309 è applicata per la determinazione quantitativa dei seguenti elementi: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, T e, I, Cs, Ba, Ta, W, Hg, Tl, Pb, Bi, Th e U, nel range di concentrazione approssimativamente compreso tra 0.0001% e 100% in funzione dell'elemento e della matrice. La dotazione software di Spectro XEPOS è tale da incontrare e superare la richiesta della normativa, permettendo il trattamento delle curve di lavoro con le correzioni interelementari di fluorescenza e di assorbimento con il modello fisico dei parametri fondamentali, il calcolo automatico delle sovrapposizioni spettrali, la correzione interelementare con la misura della transizione Compton e l'utilizzo del software TQ Turbo-Quant che utilizza un nuovo modello di calcolo basato sui parametri fondamentali e sulle proprietà correlate alla misura della riga Compton. In presenza di campioni con matrice molto complessa e di alta disomogeneità, quali i rifiuti

urbani e industriali, i fanghi ed i terreni, risultando quasi impossibile dotarsi di riferimenti certi per la costruzione di curve di lavoro, la norma UNI EN 15309 prevede la possibilità di effettuare uno screening del campione con l'utilizzo dello spettrometro a raggi-X portatile per una caratterizzazione completa a livello semi-quantitativo con l'impiego del software Fundamental Parameters. Lo spettrometro portatile Spectro X-SORT è uno strumento ideale per lo screening dei materiali in quanto risulta leggero, di facile utilizzo, copre un range di analisi elementare tra il Mg e l'U, ha ottima sensibilità e basso limite di rivelabilità analizzando gli elementi a partire da 0,001 al 100%.

### **ED-XRF portatile SPECTRO**

La dotazione software che include la preparazione delle curve di misura, Standard Less, a norma UNI EN, rendono possibile la determinazione 'ON-SITE' di terreni, fanghi, rifiuti elettronici (RoHS, RAEE).

I tempi di misura per la determinazione semi-quantitativa sono selezionabili in funzione della qualità del risultato che si vuole ottenere ed è compreso tra alcuni secondi e 120 secondi.

Tutte le misure, memorizzabili e trasferibili ad un computer, via trasmissione Blue-

tooth, riportano il risultato di tutti gli elementi rivelati. Tutti i sistemi di misura che dipendono dalla caratteristica del rivelatore, come sistema dispersivo delle radiazioni di fluorescenza e come unità di misura delle stesse, hanno la necessità della ricalibrazione. La ricalibrazione per Spectro A.I. è una procedura di estrema importanza tanto che ha creato la procedura ICAL in uso su tutti gli strumenti in produzione. Spectro xSORT utilizza la misura del materiale costitutivo lo 'shutter' per la ricalibrazione, che consiste nella misura e nell'analisi della forma della radiazione, parte continua e discontinua dello spettro, ed il confronto con lo spettro acquisito in fase di calibrazione delle curve di misura; ogni variazione è calcolata ed ogni programma aggiornato in modo che le curve d'analisi siano sempre ottimali. Spectro xSORT è uno spettrometro a raggi-X, pertanto la sicurezza degli operatori è una necessità assoluta, il controllo software sulla emissione della radiazione primaria è tale che è impossibile operare con lo strumento in assenza del campione.



**xSORT, spettrometro portatile SPECTRO**