

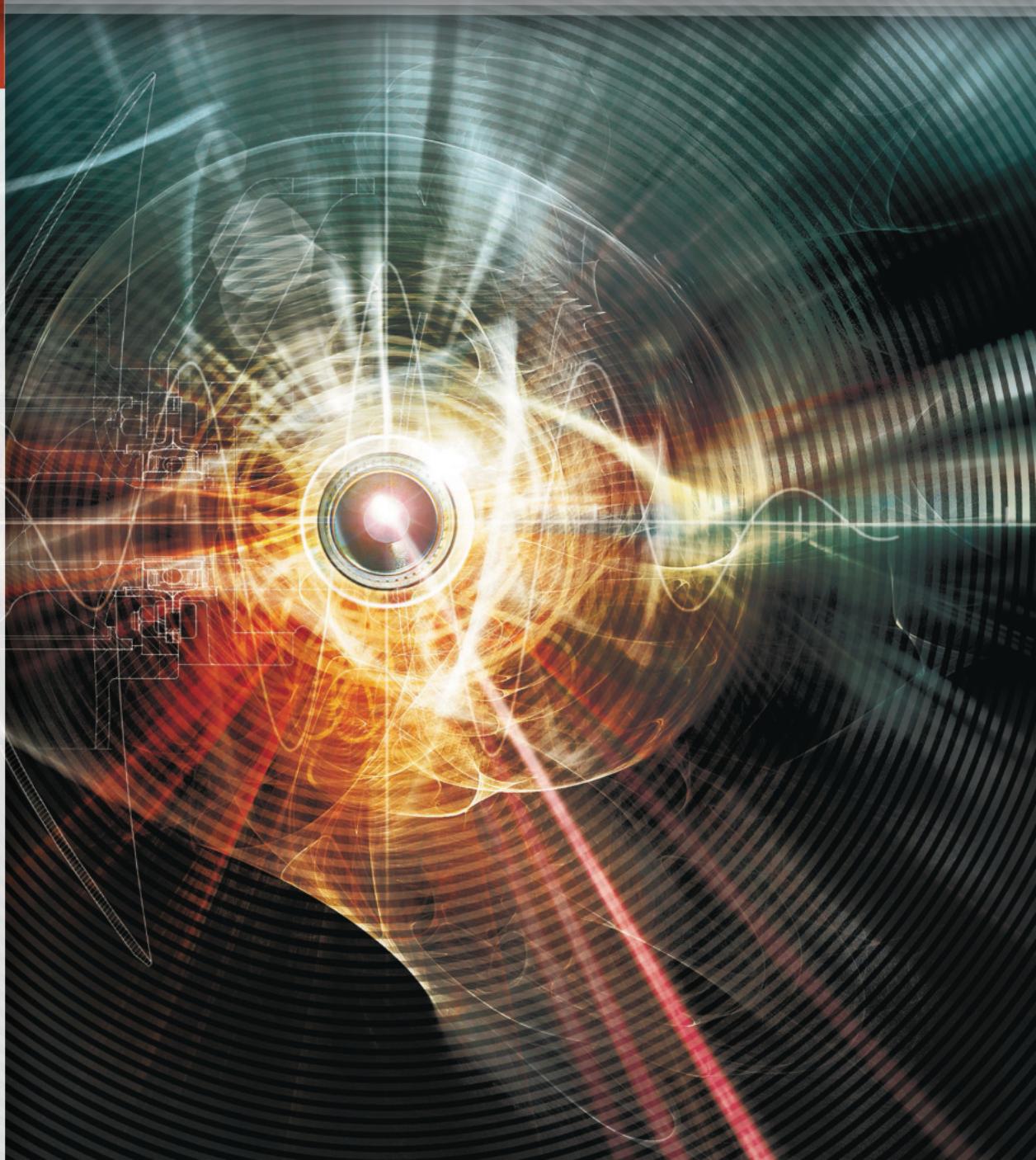
Comprende versione
ebook



D.A. Skoog • F.J. Holler • S.R. Crouch

Chimica Analitica Strumentale

III Edizione



Accedi ai contenuti digitali

Espandi le tue risorse
un libro che **non pesa**
e si **adatta** alle dimensioni
del **tuoi lettore!**



Utilizza il codice personale contenuto nel riquadro per registrarti al sito **edises.it** e accedere ai contenuti digitali.

Scopri il tuo **codice personale** grattando delicatamente la superficie

Il volume NON può essere venduto, né restituito, se il codice personale risulta visibile.
L'accesso ai contenuti digitali sarà consentito per 18 mesi.

Per attivare i **servizi riservati**, collegati al sito **edises.it** e segui queste semplici istruzioni

Se sei registrato al sito

- clicca su *Accedi al materiale didattico*
- inserisci email e password
- inserisci le ultime 4 cifre del codice ISBN, riportato in basso a destra sul retro di copertina
- inserisci il tuo **codice personale** per essere reindirizzato automaticamente all'area riservata

Se non sei già registrato al sito

- clicca su *Accedi al materiale didattico*
- registrati al sito **edises.it**
- attendi l'email di conferma per perfezionare la registrazione
- torna sul sito **edises.it** e segui la procedura già descritta per *utenti registrati*



I contenuti digitali sono accessibili dalla propria **area riservata** secondo la procedura indicata nel frontespizio.

Dalla sezione **materiali e servizi** della tua area riservata potrai accedere all'**Ebook**, ovvero la versione digitale del testo in formato epub, standard dinamico che organizza il flusso di testo in base al dispositivo sul quale viene visualizzato. Fruibile mediante l'applicazione gratuita BookShelf, consente una visualizzazione ottimale su lettori e-reader, tablet, smartphone, iphone, desktop, Android, Apple e Kindle Fire.

L'accesso ai contenuti digitali sarà consentito per **18 mesi**.

Chimica Analitica Strumentale

Terza edizione

Douglas A. Skoog

Stanford University

F. James Holler

University of Kentucky

Stanley R. Crouch

Michigan State University

Titolo originale:

Douglas A. Skoog, F. James Holler and Stanley R. Crouch

PRINCIPLES OF INSTRUMENTAL ANALYSIS - VII ed.

Copyright © 2018, 2007, Cengage Learning

CHIMICA ANALITICA STRUMENTALE - III ed.

Copyright © 2024, EdiSES Edizioni S.r.l - Napoli

9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

2028 2027 2026 2025 2024

Le cifre sulla destra indicano il numero e l'anno dell'ultima ristampa effettuata



A norma di legge è vietata la riproduzione anche parziale del presente volume o di parte di esso con qualsiasi mezzo.

L'editore

L'Editore ha effettuato quanto in suo potere per richiedere il permesso di riproduzione del materiale di cui non è titolare del copyright e resta comunque a disposizione di tutti gli eventuali aventi diritto.

Fotocomposizione:

V colore di Francesco Omaggio - Pordenone

Stampato presso la

PrintSprint S.r.l – Napoli

per conto della

EdiSES Edizioni S.r.l. - Piazza Dante Alighieri, 89 - Napoli

www.edises.it

assistenza@edises.it

ISBN 9788836231690

I curatori, l'editore e tutti coloro in qualche modo coinvolti nella preparazione o pubblicazione di quest'opera hanno posto il massimo impegno per garantire che le informazioni ivi contenute siano corrette, compatibilmente con le conoscenze disponibili al momento della stampa; essi, tuttavia, non possono essere ritenuti responsabili dei risultati dell'utilizzo di tali informazioni e restano a disposizione per integrare la citazione delle fonti, qualora incompleta o imprecisa.

Realizzare un libro è un'operazione complessa e, nonostante la cura e l'attenzione poste dagli autori e da tutti gli addetti coinvolti nella lavorazione dei testi, l'esperienza ci insegna che è praticamente impossibile pubblicare un volume privo di imprecisioni. Saremo grati ai lettori che vorranno inviarci le loro segnalazioni e/o suggerimenti migliorativi su assistenza.edises.it

Edizione italiana a cura di «»

Denise Biagini

Università degli Studi di Pisa

Luca Cappellin

Università degli Studi di Padova

Valerio Di Marco

Università degli Studi di Padova

Roger Fuoco

Università degli Studi di Pisa

Silvia Ghimenti

Università degli Studi di Pisa

Tommaso Lomonaco

Università degli Studi di Pisa

Andrea Pastore

Università degli Studi di Padova

Paolo Pastore

Università degli Studi di Padova

Hanno collaborato alla precedente edizione:

Mariagrazia Manzari, Jolanda Monterisi, Luigia Sabbatini

Sommario

Prefazione XIII

CAPITOLO UNO Introduzione 1

SEZIONE UNO

Le basi della misura 21

CAPITOLO DUE Circuiti elettrici e loro componenti 22

CAPITOLO TRE Gli amplificatori operazionali nella strumentazione chimica 46

CAPITOLO QUATTRO Elettronica digitale ed elaboratori 64

CAPITOLO CINQUE Segnali e rumore 89

Analisi strumentale in azione – Il laboratorio analitico elettronico



SEZIONE DUE

Spettroscopia atomica 103

CAPITOLO SEI Introduzione ai metodi spettrometrici 104

CAPITOLO SETTE Componenti degli strumenti ottici 130

CAPITOLO OTTO Introduzione alla spettrometria atomica ottica 175

CAPITOLO NOVE Spettrometria di assorbimento e di fluorescenza atomica 188

CAPITOLO DIECI Spettrometria di emissione atomica 208

CAPITOLO UNDICI Spettrometria di massa atomica 227

CAPITOLO DODICI Spettrometria atomica a raggi X 246

Analisi strumentale in azione – Monitoraggio del mercurio



SEZIONE TRE

Spettroscopia molecolare 271

CAPITOLO TREDICI Introduzione alla spettroscopia di assorbimento molecolare nell'ultravioletto e nel visibile 272

CAPITOLO QUATTORDICI Applicazioni della spettroscopia di assorbimento molecolare nell'ultravioletto e nel visibile 298

CAPITOLO QUINDICI Spettroscopia di luminescenza molecolare 324

CAPITOLO SEDICI Introduzione alla spettroscopia infrarossa 349

CAPITOLO DICIASSETTE Applicazioni della spettroscopia infrarossa 370

CAPITOLO DICIOTTO Spettroscopia Raman 393

CAPITOLO DICIANNOVE Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare 408

CAPITOLO VENTI Spettrometria di massa molecolare 451

CAPITOLO VENTUNO Caratterizzazione di superfici mediante spettroscopia e microscopia 483

Analisi strumentale in azione – Accertamento di autenticità della mappa di Vinland: analisi di superficie al servizio di storia, arte e scienza forense



SEZIONE QUATTRO

Chimica elettroanalitica 513

CAPITOLO VENTIDUE Introduzione alla chimica elettroanalitica 514

CAPITOLO VENTITRE Potenziometria 539

CAPITOLO VENTIQUATTRO Coulombometria 571

CAPITOLO VENTICINQUE Voltammetria 586

Analisi strumentale in azione – Misurare le parti per comprendere il tutto: il microfisiometro online



SEZIONE CINQUE**Metodi di separazione 621****CAPITOLO VENTISEI** Introduzione alle separazioni cromatografiche 622**CAPITOLO VENTISETTE** Gascromatografia 644**CAPITOLO VENTOTTO** Cromatografia liquida ad alta prestazione 669**CAPITOLO VENTINOVE** Cromatografia ed estrazione con fluido supercritico 703**CAPITOLO TRENTA** Elettroforesi capillare, elettrocromatografia capillare e frazionamento a flusso di campo 713**Analisi strumentale in azione - La controversia sul bisfenolo A****SEZIONE SEI****Metodi misti 733****CAPITOLO TRENTUNO** Metodi termici 734**CAPITOLO TRENTADUE** Metodi radiochimici 747**CAPITOLO TRENTATRE** Metodi di analisi automatizzati 763**CAPITOLO TRENTAQUATTRO** Determinazione delle dimensioni delle particelle 780**Analisi strumentale in azione - Il caso John F. Kennedy****APPENDICE UNO** Valutazione dei dati analitici 791**APPENDICE DUE** Coefficienti di attività 811**APPENDICE TRE** Alcuni valori di potenziali elettrodici standard e formali 814**APPENDICE QUATTRO** Composti suggeriti per la preparazione delle soluzioni standard di alcuni elementi comuni 817**RISPOSTE A PROBLEMI SELEZIONATI****INDICE ANALITICO 819**

Indice generale

Prefazione XIII

CAPITOLO UNO

Introduzione 1

- 1A Classificazione dei metodi analitici 1
- 1B Tipi di metodi strumentali 2
- 1C Strumenti per l'analisi 3
- 1D Calibrazione di metodi strumentali 9
- 1E La scelta di un metodo analitico 15
- Domande e problemi 18

SEZIONE UNO

Le basi della misura 21

CAPITOLO DUE

Circuiti elettrici e loro componenti 22

- 2A Circuiti e procedimenti di misura in corrente continua 22
- 2B Circuiti in corrente alternata 27
- 2C Semiconduttori e dispositivi a semiconduttori 34
- 2D Alimentatori e regolatori 39
- 2E Dispositivi di presentazione dei segnali 41
- Domande e problemi 42

CAPITOLO TRE

Gli amplificatori operazionali nella strumentazione chimica 46

- 3A Proprietà degli amplificatori operazionali 46
- 3B Circuiti che utilizzano amplificatori operazionali 48
- 3C Amplificazione e misura dei segnali dei trasduttori 52
- 3D Applicazione degli amplificatori operazionali al controllo della tensione e della corrente 55
- 3E Applicazione degli amplificatori operazionali alle operazioni matematiche 56

- 3F Applicazioni degli amplificatori operazionali per la comparazione di segnali 58

Domande e problemi 59

CAPITOLO QUATTRO

Elettronica digitale ed elaboratori 64

- 4A Segnali analogici e digitali 65
- 4B Metodi di conteggio e aritmetica con la numerazione binaria 65
- 4C Componenti fondamentali di un circuito digitale 66
- 4D Elaboratori e strumenti accoppiati ad elaboratori 72
- 4E Componenti di un elaboratore 74
- 4F Software dell'elaboratore 77
- 4G Applicazioni degli elaboratori 83
- 4H Reti di elaboratori 84
- Domande e problemi 87

CAPITOLO CINQUE

Segnali e rumore 89

- 5A Rapporto segnale/rumore 89
- 5B Sorgenti di rumore nelle analisi strumentali 90
- 5C Incremento del rapporto segnale/rumore 92
- Domande e problemi 100

Analisi strumentale in azione – Il laboratorio analitico elettronico



SEZIONE DUE

Spettroscopia atomica 131

CAPITOLO SEI

Introduzione ai metodi spettrometrici 104

- 6A Proprietà generali della radiazione elettromagnetica 104
- 6B Proprietà ondulatorie della radiazione elettromagnetica 105

- 6C Le proprietà quanto-meccaniche della radiazione 113
- 6D Aspetti quantitativi delle misure spettrochimiche 124
 - Domande e problemi 126

CAPITOLO SETTE

Componenti degli strumenti ottici 130

- 7A Caratteristiche generali degli strumenti ottici 130
- 7B Sorgenti di radiazioni 132
- 7C Selettori di lunghezza d'onda 142
- 7D Contenitori del campione 154
- 7E Trasduttori di radiazione 154
- 7F Elaboratori e indicatori di segnale 164
- 7G Ottiche a fibre 164
- 7H Tipi di strumenti ottici 165
- 7I P rincipi delle misure ottiche in trasformata di Fourier 1166
 - Domande e problemi 171

CAPITOLO OTTO

Introduzione alla spettrometria atomica ottica 175

- 8A Spettri atomici ottici 175
- 8B Metodi di atomizzazione 181
- 8C Metodi di introduzione del campione 181
 - Domande e problemi 185

CAPITOLO NOVE

Spettrometria di assorbimento e di fluorescenza atomica 188

- 9A Tecniche di atomizzazione del campione 188
- 9B Strumenti per l'assorbimento atomico 194
- 9C Interferenze nella spettroscopia di assorbimento atomico 197
- 9D Tecniche analitiche della spettroscopia di assorbimento atomico 201
- 9E Spettroscopia di fluorescenza atomica 203
 - Domande e problemi 204

CAPITOLO DIECI

Spettrometria di emissione atomica 208

- 10A Spettroscopia di emissione con sorgenti a plasma 209
- 10B Spettroscopia di emissione con sorgenti ad arco e a scintilla 221
- 10C Sorgenti eterogenee per la spettroscopia di emissione ottica 222
 - Domande e problemi 224

CAPITOLO UNDICI

Spettrometria di massa atomica 227

- 11A Caratteristiche della spettrometria di massa atomica 227
- 11B Lo spettrometro di massa 228
- 11C Spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente 236

- 11D Spettrometria di massa con sorgente a scintilla 242
- 11E Spettrometria di massa con sorgente a scarica a bagliore 243
- 11F Altri metodi di spettrometria di massa 243
 - Domande e problemi 244

CAPITOLO DODICI

Spettrometria atomica a raggi X 246

- 12A Principi fondamentali 246
- 12B Componenti della strumentazione 251
- 12C Metodi di fluorescenza a raggi X 258
- 12D Metodi di assorbimento di raggi X 265
- 12E La microsonda elettronica 267
 - Domande e problemi 267

Analisi strumentale in azione - Monitoraggio del mercurio



SEZIONE TRE

Spettroscopia molecolare 271

CAPITOLO TREDICI

Introduzione alla spettroscopia di assorbimento molecolare nell'ultravioletto e nel visibile 272

- 13A Misurazione della trasmittanza e dell'assorbanza 272
- 13B La legge di Beer 273
- 13C Effetti del rumore strumentale sulle analisi spettrofotometriche 277
- 13D Strumentazione 282
 - Domande e problemi 293

CAPITOLO QUATTORDICI

Applicazioni della spettroscopia di assorbimento molecolare nell'ultravioletto e nel visibile 298

- 14A Ordine di grandezza delle assorbività molari 298
- 14B Specie assorbenti 298
- 14C Applicazioni qualitative della spettroscopia di assorbimento nell'ultravioletto/visibile 302
- 14D Analisi quantitative mediante misurazioni dell'assorbimento 304
- 14E Titolazioni fotometriche e spettrofotometriche 308
- 14F Metodi cinetici spettrofotometrici 309
- 14G Studi spettrofotometrici di ioni complessi 311
 - Domande e problemi 317

CAPITOLO QUINDICI

Spettroscopia di luminescenza molecolare 324

- 15A Teoria della fluorescenza e della fosforescenza 325
- 15B Strumenti per misurare la fluorescenza e la fosforescenza 334
- 15C Applicazioni dei metodi di fotoluminescenza 340
- 15D Chemiluminescenza 342
 - Domande e problemi 345

CAPITOLO SEDICI**Introduzione alla spettroscopia infrarossa 349**

- 16A Teoria della spettroscopia di assorbimento infrarosso 350
- 16B Strumentazione infrarossa 356
- 16C Sorgenti e rivelatori per infrarosso 365
 - Domande e problemi 367

CAPITOLO DICIASSETTE**Applicazioni della spettroscopia infrarossa 370**

- 17A Spettrometria di assorbimento nel medio IR 370
- 17B Spettrometria a riflessione nel medio IR 383
- 17C Spettroscopia infrarossa fotoacustica 385
- 17D Spettroscopia nel vicino IR 386
- 17E Spettroscopia nel lontano IR 387
- 17F Spettroscopia infrarossa di emissione 388
- 17G Microscopia e imaging IR 388
 - Domande e problemi 389

CAPITOLO DICIOTTO**Spettroscopia Raman 393**

- 18A Teoria della spettroscopia Raman 393
- 18B Strumentazione 399
- 18C Applicazioni della spettroscopia Raman 403
- 18D Altri tipi di spettroscopia Raman 404
 - Domande e problemi 406

CAPITOLO DICIANNOVE**Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare 408**

- 19A Teoria della NMR 409
- 19B Effetti dell'intorno chimico sugli spettri NMR 418
- 19C Spettrometri NMR 427
- 19D Applicazioni della NMR protonica 431
- 19E NMR del carbonio-13 433
- 19F Applicazione della NMR ad altri nuclei 436
- 19G NMR a impulso multiplo e multidimensionale 437
- 19H Visualizzazione di immagini mediante risonanza magnetica 439
 - Domande e problemi 443

CAPITOLO VENTI**Spettrometria di massa molecolare 451**

- 20A Spettri di massa molecolari 452
- 20B Sorgenti ioniche 452
- 20C Spettrometri di massa 463
- 20D Applicazioni della spettrometria di massa molecolare 475
- 20E Applicazioni quantitative della spettrometria di massa 478
 - Domande e problemi 480

CAPITOLO VENTUNO**Caratterizzazione di superfici mediante spettroscopia e microscopia 483**

- 21A Introduzione allo studio delle superfici 483
- 21B Metodi di superficie spettroscopici 484

- 21C Spettroscopia elettronica 485

- 21D Tecniche spettroscopiche ioniche 494

- 21E Metodi spettroscopici fotonici di superficie 496
- 21F Metodi microanalitici con stimolazione elettronica 498

- 21G Microscopi con sonde a scansione 504

- Domande e problemi 510

**Analisi strumentale in azione –
Accertamento di autenticità della
mappa di Vinland: analisi di superficie al
servizio di storia, arte e scienza forense**

**SEZIONE QUATTRO****Chimica elettroanalitica 513****CAPITOLO VENTIDUE****Introduzione alla chimica elettroanalitica 514**

- 22A Celle elettrochimiche 514
- 22B Potenziali nelle celle elettroanalitiche 519
- 22C Potenziali elettrodici 520
- 22D Calcolo dei potenziali di cella dai potenziali elettrodici 527
- 22E Correnti nelle celle elettrochimiche 528
- 22F Tipi di metodi elettroanalitici 532
 - Domande e problemi 533

CAPITOLO VENTITRE**Potenziometria 539**

- 23A Principi generali 539
- 23B Elettrodi di riferimento 540
- 23C Elettrodi indicatori metallici 542
- 23D Elettrodi indicatori a membrana 544
- 23E Transistori ione-selettivi ad effetto di campo 554
- 23F Sistemi elettrodici selettivi verso specie molecolari 554
- 23G Strumenti per misurare i potenziali di cella 560
- 23H Misure potenziometriche dirette 561
- 23I Titolazioni potenziometriche 566
 - Domande e problemi 567

CAPITOLO VENTIQUATTRO**Coulombometria 571**

- 24A Relazioni corrente-potenziale durante l'elettrolisi 571
- 24B Una introduzione ai metodi coulombometrici di analisi 574
- 24C Coulombometria a potenziale controllato 576
- 24D Titolazioni coulombometriche 579
 - Domande e problemi 583

CAPITOLO VENTICINQUE**Voltammetria 586**

- 25A Segnali di eccitazione in voltammetria 587
- 25B Strumentazione voltammetrica 588

- 25C Voltammetria idrodinamica 592
- 25D Voltammetria ciclica 604
- 25E Voltammetria ad impulso 608
- 25F Voltammetria ad alta frequenza e ad alta velocità 610
- 25G Applicazioni della voltammetria 612
- 25H Metodi a strippaggio 613
- 25I Voltammetria con microelettrodi 615
 - Domande e problemi 618
- Analisi strumentale in azione - Misurare le parti per comprendere il tutto: il microfisiometro**



SEZIONE CINQUE

Metodi di separazione 621

CAPITOLO VENTISEI

Introduzione alle separazioni cromatografiche 622

- 26A Descrizione generale della cromatografia 622
- 26B Velocità di migrazione dei soluti 625
- 26C Allargamento delle bande ed efficienza della colonna 627
- 26D Ottimizzazione delle prestazioni di una colonna 633
- 26E Sommario delle relazioni cromatografiche 638
- 26F Applicazioni della cromatografia 638
 - Domande e problemi 641

CAPITOLO VENTISETTE

Gascromatografia 644

- 27A Principi della GLC 644
- 27B Strumenti per GLC 645
- 27C Colonne gascromatografiche e fasi stazionarie 655
- 27D Applicazioni della gascromatografia 660
- 27E Progressi in GC 662
- 27F Cromatografia gas-solido 663
 - Domande e problemi 664

CAPITOLO VENTOTTO

Cromatografia liquida ad alta prestazione 669

- 28A Scopo dell'HPLC 670
- 28B Efficienza della colonna in LC 670
- 28C Strumentazione per cromatografia liquida 671
- 28D Cromatografia di ripartizione 680
- 28E Cromatografia di adsorbimento 688
- 28F Cromatografia ionica 688
- 28G Cromatografia ad esclusione dimensionale 693
- 28H Cromatografia di affinità 696
- 28I Cromatografia su strato sottile 696
 - Domande e problemi 699

CAPITOLO VENTINOVE

Cromatografia ed estrazione con fluido supercritico 703

- 29A Proprietà dei fluidi supercritici 703
- 29B Cromatografia con fluido supercritico 704
- 29C Estrazione con fluido supercritico 709
 - Domande e problemi 712

CAPITOLO TRENTA

Elettroforesi capillare, elettrocromatografia capillare e frazionamento a flusso di campo 713

- 30A Cosa è l'elettroforesi 713
- 30B Elettroforesi capillare 714
- 30C Applicazioni della elettroforesi capillare 721
- 30D Elettrocromatografia su colonna impaccata 727
- 30E Frazionamento a flusso di campo 727
 - Domande e problemi 731



Analisi strumentale in azione - La controversia sul bisfenolo A

SEZIONE SEI

Metodi misti 733

CAPITOLO TRENTUNO

Metodi termici 734

- 31A Analisi termogravimetrica 734
- 31B Analisi termica differenziale 737
- 31C Calorimetria a scansione differenziale 739
- 31D Analisi microtermica 743
 - Domande e problemi 745

CAPITOLO TRENTADUE

Metodi radiochimici 747

- 32A Nuclidi radioattivi 747
- 32B Strumentazione 752
- 32C Metodi di attivazione neutronica 754
- 32D Metodi di diluizione isotopica 759
 - Domande e problemi 760

CAPITOLO TRENTATRE

Metodi di analisi automatizzati 763

- 33A Considerazioni generali 763
- 33B Analisi per iniezione in flusso 765
- 33C Microfluidica 772
- 33D Sistemi automatici discreti 774
 - Domande e problemi 779

CAPITOLO TRENTAQUATTRO

Determinazione delle dimensioni delle particelle 780

- 34A Introduzione all'analisi delle dimensioni delle particelle 780
- 34B Diffusione a basso angolo della luce laser 781

34C Diffusione dinamica della luce 784

34D Fotosedimentazione 787

Domande e problemi 790

Analisi strumentale in azione – 
Il caso John F. Kennedy

APPENDICE 1

Valutazione dei dati analitici 791

a1A Precisione e accuratezza 791

a1B Trattazione statistica degli errori casuali 794

a1C Verifica di ipotesi 803

a1D Metodo dei minimi quadrati 804

Domande e problemi 806

APPENDICE 2

Coefficienti di attività 811

a2A Proprietà dei coefficienti di attività 811

a2B Determinazione sperimentale dei coefficienti di attività 812

a2C Equazione di Debye-Hückel 812

APPENDICE 3

Alcuni valori di potenziali elettrodici standard e formali 814

APPENDICE 4

Composti suggeriti per la preparazione delle soluzioni standard di alcuni elementi comuni 817

RISPOSTE A PROBLEMI SELEZIONATI

INDICE ANALITICO 819



Prefazione

Oggi si dispone di una gamma impressionante di strumenti allo stesso tempo potenti e sofisticati per ottenere informazioni qualitative e quantitative sulla composizione e la struttura della materia. Gli studenti di chimica, biochimica, fisica, geologia, scienze della salute, scienze forensi e scienze ambientali, per i quali è pensato questo testo, devono imparare a comprendere questi strumenti ed essere consapevoli che il loro utilizzo può portare alla risoluzione dei problemi analitici specifici in questi campi di studio. Questo libro è pensato per soddisfare le necessità di questi studenti e altri utenti degli strumenti analitici.

Quando chi utilizza uno strumento è familiare con i principi fondamentali che regolano le strumentazioni analitiche moderne, egli può fare scelte appropriate e utilizzarlo efficacemente. Per ogni singolo problema analitico sembra che esistano un incredibile numero di alternative per ottenere le informazioni desiderate. Comprendendo i vantaggi e le restrizioni dei diversi apparati, si possono fare scelte adatte, e l'utente può capire i limiti di sensibilità, precisione e accuratezza. Inoltre, l'utilizzo di metodi strumentali dovrebbe essere accompagnato dalla conoscenza delle varie tecniche per la calibrazione e la standardizzazione degli strumenti e per la convalida delle misurazioni effettuate. Il nostro obiettivo è quindi fornire ai lettori un'introduzione completa ai principi dell'analisi strumentale, inclusi i metodi spettroscopici, eletrochimici, cromatografici, radiochimici, termici e di analisi di superficie. Studiando attentamente questo testo, i lettori scopriranno i tipi di strumenti disponibili e i loro punti di forza e limiti.

ORGANIZZAZIONE DI QUESTA EDIZIONE

Il testo è organizzato in sezioni come nella precedente edizione. Dopo un breve capitolo introduttivo, il testo è diviso in sei sezioni.

- » La Sezione 1 contiene quattro capitoli dedicati ai circuiti elettrici di base, agli amplificatori operazionali, all'elettronica digitale e ai computer, ai segnali, al rumore e al miglioramento del rapporto segnale/rumore.
- » La Sezione 2 si articola in sette capitoli dedicati ai vari metodi di spettrometria atomica. Viene in-

clusa un'introduzione alla spettroscopia e alla sua strumentazione ed alcuni capitoli su spettroscopia di assorbimento ed emissione atomica, spettrometria di massa atomica e spettrometria a raggi X.

- » La Sezione 3 è dedicata alla spettroscopia molecolare. Essa si articola in nove capitoli che trattano i metodi di assorbimento, emissione, luminescenza, infrarosso, Raman, risonanza magnetica nucleare, spettrometria di massa e analisi di superficie.
- » La Sezione 4 è costituita da quattro capitoli incentrati sulla chimica eletroanalitica, inclusa la potenziometria, la coulombometria e la voltammetria.
- » La Sezione 5 contiene cinque capitoli che si occupano dei metodi di separazione analitici, come gascromatografia, cromatografia liquida, cromatografia con fluidi supercritici, elettroforesi e frazionamento in flusso a campo.
- » La Sezione 6 è costituita da quattro capitoli dedicati ai metodi di strumentazione mista, con particolare enfasi sui metodi termici, radiochimici e automatizzati. Questa sezione contiene anche un capitolo sull'analisi delle dimensioni delle particelle.

A partire dalla pubblicazione della prima edizione americana di questo testo nel 1971, il settore dell'analisi strumentale si è così esteso e diversificato che è diventato impossibile trattare tutte le moderne tecniche strumentali in un corso di uno o due semestri. Inoltre, diversi insegnanti hanno opinioni differenti per quanto riguarda quali metodi debbano essere presi in considerazione e quali no. Per questa ragione, abbiamo incluso in questo testo una quantità di materiale maggiore di quanto non sia possibile trattare in un solo corso di analisi strumentale, quindi questo testo esauriente sarà un valido riferimento negli anni a venire. Un importante vantaggio dell'organizzazione del materiale in sezioni è che gli insegnanti possono selezionare e scegliere gli argomenti da far studiare. Pertanto, come nella scorsa edizione, le sezioni sulla spettroscopia atomica e molecolare, sull'eletrochimica e sulla cromatografia, iniziano con capitoli introduttivi che precedono i metodi specifici per ogni tipo. Una volta che lo

studente abbia assimilato questo contenuto introduttivo, è possibile assegnargli i capitoli seguenti in qualunque ordine. Per assistere lo studente durante l'utilizzo del testo, le soluzioni di circa la metà dei problemi è disponibile come contenuto online.

NOVITÀ DI QUESTA EDIZIONE

- » Poiché molte tecniche strumentali sono state o sono utilizzate nell'esplorazione di Marte da parte della NASA, abbiamo cercato di presentare i principi e le applicazioni di questi metodi ove appropriato.
- » Abbiamo incluso in questo libro nuovi o aggiornati approfondimenti *Analisi strumentale in azione* alla fine di ogni sezione. Uno dei nuovi casi di studio discute la controversia sul bisfenolo A e il ruolo della cromatografia in questo problema ambientale. Il secondo riguarda il ruolo dell'analisi di attivazione neutronica nelle numerose indagini sull'assassinio di John F. Kennedy. I casi analizzati ampliano i metodi introdotti in ogni sezione e mostrano come possono essere applicati a specifici problemi analitici. Questi stimolanti esempi sono stati selezionati dalle aree forense, ambientale e biomedica.
- » Gli *identificatori di oggetti digitali* (DOI) sono stati aggiunti alla maggior parte dei riferimenti nella bibliografia. Questi identificatori universali semplificano notevolmente il compito di individuare gli articoli tramite un collegamento dal sito web www.doi.org. Un DOI può essere digitato in un modulo di questo sito web e il browser trasferisce direttamente all'articolo sul sito dell'editore. Ad esempio, il DOI 10.1351/goldbook.S05812 può essere digitato nel modulo e il browser viene indirizzato all'articolo IUPAC *sull'errore di larghezza di banda spettrale*. In alternativa, i DOI possono essere inseriti direttamente nella barra di qualsiasi browser dopo aver aggiunto il prefisso <http://dx.doi.org/> al DOI come segue: <http://dx.doi.org/10.1351/goldbook.S05812>. Si noti che studenti o docenti devono avere accesso autorizzato alla pubblicazione di interesse per recuperare gli articoli. Molte riviste consentono agli utenti non autorizzati di accedere agli abstract degli articoli senza un abbonamento. Quindi è possibile effettuare una ricerca preliminare senza avere accesso all'intero articolo.
- » Tutti i capitoli sono stati rivisti e aggiornati con recenti riferimenti alla letteratura di chimica analitica. Tra i capitoli che sono stati ampiamente modificati ci sono quelli sui componenti degli strumenti ottici (Capitolo 7), sulla spettrometria di emissione atomica al plasma (Capitolo 10), sulla spettrometria di massa atomica (Capitolo 11), sulla spettrometria a raggi X (Capitolo 12), sulla spettrometria di massa molecolare (Capitolo 20) e sulla cromatografia fluida supercritica (Capitolo 29). In tutto il libro vengono descritti metodi e tecniche nuovi e aggiornati e, ove opportuno, sono state aggiunte foto di specifici stru-

menti commerciali. Alcuni di questi argomenti aggiunti includono la spettrometria laser, lo spegnimento della fluorescenza, la spettrometria di massa tandem e i biosensori.

- » Molti diagrammi e grafici nuovi e rivisti contengono dati, curve e forme d'onda calcolati dalla teoria o ottenuti dalla letteratura originale per fornire una rappresentazione accurata e realistica.

ASPETTI FONDAMENTALI PER QUESTA EDIZIONE

- »  Sono state incluse applicazioni di fogli di calcolo per illustrare come questi potenti programmi possano essere applicati a metodi strumentali. I problemi accompagnati da questa icona  incoraggiano l'uso di fogli di calcolo.
- » Il libro è stampato in due colori. Questa caratteristica aiuta a comprendere le numerose figure e diagrammi nel testo. Il secondo colore chiarisce i grafici; aiuta a seguire il flusso di dati nei diagrammi; fornisce chiavi per correlare i dati che appaiono in più grafici e diagrammi, infine rende l'aspetto generale più piacevole.
- » Un *problema di sfida* fornisce un'eccellente esperienza di ricerca per ogni capitolo. Tali problemi sono pensati per essere più impegnativi del normale. Questi problemi possono consistere in più passaggi, dipendenti l'uno dall'altro, oppure possono richiedere ricerche in biblioteca o sul web per trovare informazioni. Ci auguriamo che questi problemi di sfida stimolino la discussione ed estendano gli argomenti dei capitoli in nuove aree. Incoraggiamo studenti e istruttori a usarli in modi innovativi, come per progetti di gruppo, compiti di apprendimento basati sulla ricerca e discussioni di casi di studio. Poiché molti problemi di sfida sono aperti e possono avere soluzioni multiple, non forniamo risposte o spiegazioni per essi.
- » In tutto il testo, abbiamo cercato di presentare il materiale in uno stile di facile utilizzo per gli studenti, che sia attivo e coinvolgente. Gli esempi sono disseminati in ogni capitolo per aiutare a risolvere problemi rilevanti e interessanti. Le soluzioni ai problemi in ogni esempio sono indicate in modo che gli studenti possano facilmente separare l'impostazione del problema dalla soluzione dello stesso.
- » Per snellire il testo e renderlo più facilmente fruibile, alcuni contenuti sono disponibili in versione digitale con facile accesso attraverso l'utilizzo di codici QR: lo svolgimento degli *Esempi*, le *Bibliografie*, le *Risposte agli esercizi* e gli approfondimenti *Analisi strumentale in azione*. Segui le istruzioni all'inizio del libro per accedere a questi e altri contenuti digitali collegati all'acquisto di questo testo.

Segnali e rumore

Ogni misura sperimentale è costituita da due componenti. Una di esse, il **segnale**, contiene le informazioni di interesse per lo scienziato, ad esempio riguardanti l'analita. La seconda componente, detta **rumore**, contiene informazioni estranee, indesiderate in quanto diminuiscono il grado di accuratezza e di precisione di un'analisi e pongono anche un limite inferiore alla quantità di analita che è possibile determinare. In questo capitolo descriveremo alcune delle più comuni sorgenti di rumore e il modo in cui se ne possono minimizzare gli effetti.

5A RAPPORTO SEGNALE/RUMORE

L'effetto del rumore* su un segnale è mostrato dalla Figura 5-1a, che rappresenta la registrazione di un segnale debole in corrente continua, pari a circa 10^{-15} A. La Figura 5-1b è la rappresentazione grafica teorica della medesima corrente in assenza di rumore.¹ La differenza tra i due tracciati è costituita dal rumore associato all'esperimento. Purtroppo, in laboratorio non è possibile ottenere dati privi di rumore come quelli mostrati nella Figura 5-1b, poiché alcune forme di rumore derivano da effetti termodinamici e quantistici che non possono essere eliminati dal procedimento di misura.

Nella maggior parte delle misure, l'intensità media del rumore N è costante e indipendente dall'intensità del segnale totale S . Pertanto, l'effetto del rumore sull'errore relativo di una misura diviene sempre maggiore al diminuire della grandezza della quantità misurata. Il *rapporto segnale/rumore*, o S/N (*Signal/Noise*), costituisce quindi un dato assai più indicativo, rispetto al semplice rumore, per descrivere la qualità di un metodo analitico o le prestazioni di uno strumento.

Per un segnale in corrente continua, del tipo di quello mostrato nella Figura 5-1a, è opportuno definire l'entità del rumore attraverso la deviazione standard s di numerose misure dell'intensità del segnale, mentre il segnale è dato dal valore medio \bar{x} delle misure effettuate. Quindi, il rapporto S/N è dato da

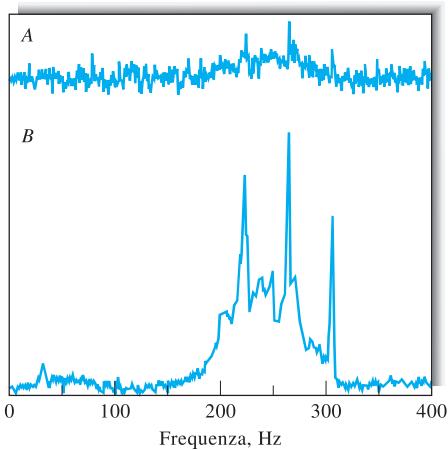
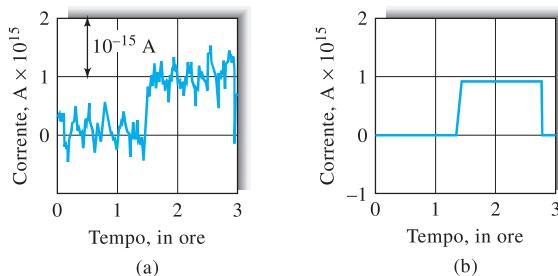
$$\frac{S}{N} = \frac{\text{media}}{\text{deviazione standard}} = \frac{\bar{x}}{s} \quad (5-1)$$

Si noti che il rapporto segnale/rumore \bar{x}/s è l'inverso della deviazione standard relativa RSD (si veda il Paragrafo a1B-1, Appendice 1) dell'insieme di misure, cioè

$$\frac{S}{N} = \frac{1}{\text{RSD}} \quad (5-2)$$

Per un segnale registrato come quello mostrato nella Figura 5-1a, si può facilmente calcolare la deviazione standard con un livello di fiducia del 99% dividendo per cinque

* Il termine *rumore* è tratto dalla radiotecnica, in cui la presenza di un segnale estraneo si manifesta all'orecchio sotto forma di scariche, o appunto rumore. Attualmente, si utilizza questo termine in campo scientifico e tecnico per descrivere le fluttuazioni casuali che si osservano effettuando misure ripetute di segnali registrati in modo continuo. Le fluttuazioni casuali vengono descritte e trattate mediante metodi statistici (si veda il Paragrafo a1B, Appendice 1).



la differenza tra il valore massimo e il valore minimo del segnale. In questo caso, si assume che le escursioni rispetto al valore medio siano casuali e possano quindi essere tratte statisticamente. La Figura a1-5 dell'Appendice 1 mostra che il 99% dei dati considerati dalla curva dell'errore normale è compreso nell'intervallo $\pm 2,5\sigma$. Si può quindi affermare, con un grado di certezza pari al 99%, che l'escursione massima al di sopra e al di sotto del valore medio si estende su un intervallo pari a 5σ ; prendendo quindi un quinto della differenza tra i due valori estremi, si ottiene una misura ragionevole della deviazione standard.

Come regola generale, si può affermare che non è possibile rivelare con certezza un segnale quando il rapporto segnale/rumore è inferiore a due o tre. La Figura 5-2 illustra questa regola. Il grafico superiore rappresenta uno spettro di resonanza magnetica nucleare (NMR) del progesterone con un rapporto segnale/rumore pari a circa 4,3. Nel grafico inferiore tale rapporto è pari a 43. Nel primo caso è possibile individuare con sicurezza solo alcuni dei numerosi picchi.

5B SORGENTI DI RUMORE NELLE ANALISI STRUMENTALI

Le analisi chimiche sono affette da due tipi di rumore, il rumore chimico e il rumore strumentale.

5B-1 Rumore chimico

Il rumore chimico deriva da un insieme di variabili incontrollabili che condizionano la chimica del sistema sottoposto ad analisi. Ne sono esempi variazioni non rilevate di temperatura e di pressione che influenzano la posizione degli equilibri chimici, fluttuazioni del valore di umidità relativa che causano cambiamenti del contenuto di essa nei campioni, vibrazioni che provocano la stratificazione dei solidi in polvere, variazioni dell'intensità luminosa che alterano i materiali fotosensibili e fumi presenti nel laboratorio che possono interagire con i campioni o i reagenti. Nei capitoli successivi, nei quali si esamineranno specifici metodi strumentali, verranno riportate altre informazioni relative agli effetti del rumore chimico. In questo capitolo ci occuperemo esclusivamente del rumore strumentale.

5B-2 Rumore strumentale

Il rumore è associato a tutte le componenti dello strumento, ossia alla sorgente, al trasduttore del segnale in ingresso, agli elementi che presiedono all'elaborazione del segnale e al trasduttore del segnale in uscita. Inoltre, il rumore legato a ciascuno di questi elementi può essere di diversi tipi ed avere diverse origini. Quindi, il rumore effettivamente osservato è un insieme complesso che, in genere, non può essere completamente caratterizzato. È tuttavia possibile individuare alcuni tipi di rumore strumentale. Essi comprendono (1) il rumore termico (o di Johnson), (2) il rumore istantaneo o granulare (shot), (3) il rumore di sfarfallamento (o $1/f$) e (4) il rumore ambientale.

Rumore termico o rumore di Johnson

Il rumore termico è provocato dall'agitazione termica degli elettroni, o di altri portatori di carica, nelle resistenze, nei condensatori, nei rivelatori di radiazione, nelle celle elettrochimiche e in altri componenti dello strumento dotati di resistenza. Questa agitazione delle particelle cariche è casuale e dà origine periodicamente a mancanze di omogeneità della carica, che a loro volta creano fluttuazioni di tensione che si manifestano poi come rumore nel segnale misurato. È importante osservare che il rumore termico è presente anche se l'elemento resistivo non è percorso da corrente e scompare solo allo zero assoluto.

In base a considerazioni termodinamiche si può facilmente ricavare la grandezza del rumore termico² in un elemento resistivo, che è data da

$$\bar{v}_{\text{rms}} = \sqrt{4kTR\Delta f} \quad (5-3)$$

dove \bar{v}_{rms} è il valore efficace (radice quadrata del valore quadratico medio) della tensione di rumore compreso in una banda di frequenza di Δf Hz, k è la costante di Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K), T è la temperatura in kelvin e R è la resistenza in ohm dell'elemento resistivo.

Nel Paragrafo 3B-4 abbiamo analizzato la relazione tra il tempo di salita t_r e la larghezza di banda Δf di un amplificatore operazionale. Tali variabili vengono anche utilizzate per caratterizzare la capacità di strumenti nel trasdurre e trasmettere informazioni, poiché

$$\Delta f = \frac{1}{3t_r} \quad (5-4)$$

Il tempo di salita di uno strumento è il tempo necessario, espresso in secondi, perché esso risponda ad un'improvvisa

variazione del segnale in ingresso. Generalmente, si assume come tempo di salita il tempo occorrente al segnale in uscita per passare dal 10 al 90% del suo valore finale. Quindi, se il tempo di salita è 0,01 s, la larghezza di banda Δf è 33 Hz.

Dall'Equazione 5-3 risulta evidente che il rumore termico può essere diminuito restringendo la larghezza di banda. Tuttavia, se si restringe la larghezza di banda, la risposta dello strumento ad una variazione di segnale diviene più lenta e occorre un tempo più lungo per effettuare una misura affidabile.

ESEMPIO 5-1



Qual è l'effetto sul rumore termico della diminuzione del tempo di risposta di uno strumento da 1 s a 1 μ s?

Come mostra l'Equazione 5-3, si può ridurre il rumore termico anche diminuendo la resistenza elettrica dei circuiti e abbassando la temperatura dei componenti dello strumento. Si può spesso ridurre il rumore termico nei rivelatori ricorrendo al raffreddamento. Per esempio, abbassando la temperatura di un rivelatore per l'UV-visibile a serie di fotodiodi dal valore ambiente (298 K) a quello dell'azoto liquido (77 K), il rumore termico viene dimezzato.

È importante osservare che il rumore termico, benché dipenda dalla larghezza di banda, è indipendente dalla frequenza; per questa ragione, è talvolta chiamato *rumore bianco*, in analogia alla luce bianca, che contiene tutte le frequenze visibili. Si noti anche che il rumore termico è indipendente dalle dimensioni fisiche dell'elemento resistivo.

Rumore istantaneo (shot)

Il rumore istantaneo o granulare o "shot" compare ogni volta una corrente implica un movimento di elettroni o di altre particelle cariche attraverso una giunzione. In un circuito elettronico, tali giunzioni corrispondono alle interfacce *pn*; nelle fotocellule e nei tubi elettronici, la giunzione è costituita dallo spazio evacuato compreso tra anodo e catodo. In questi dispositivi, il passaggio di corrente implica una serie di eventi quantizzati, corrispondenti al trasferimento dei singoli elettroni attraverso la giunzione. Questi eventi sono comunque casuali e la velocità alla quale si verificano è quindi soggetta a fluttuazioni statistiche, descritte dall'equazione

$$i_{\text{rms}} = \sqrt{2Ie\Delta f} \quad (5-5)$$

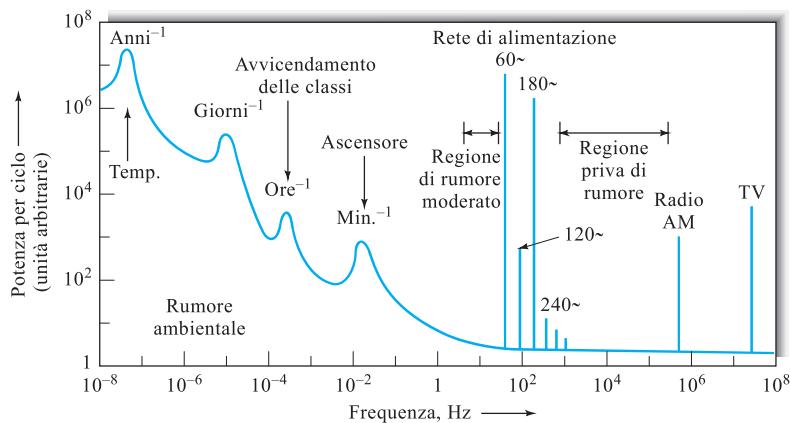


FIGURA 5-3 Alcune fonti di rumore ambientale in un laboratorio universitario. Si osservi la dipendenza dalla frequenza e le regioni nelle quali avvengono i vari tipi di interferenze. (Riproduzione autorizzata da T. Coor, *J. Chem. Educ.*, 1968, 45, A583).

dove i_{rms} è il valore efficace della corrente (radice quadrata del valore quadratico medio delle fluttuazioni di corrente associate alla corrente continua media I), e è la carica dell'elettrone, $1,60 \times 10^{-19}$ C, e Δf è di nuovo la larghezza della banda di frequenze considerata. Come il rumore termico, il rumore istantaneo ha uno spettro "bianco" e quindi non varia con la frequenza.

Dall'Equazione 5-5 risulta evidente che il rumore istantaneo in una misura di corrente può essere minimizzato solo riducendo la larghezza di banda.

Rumore di sfarfallamento

Il rumore di sfarfallamento è caratterizzato dal fatto di avere un'intensità inversamente proporzionale alla frequenza del segnale osservato; di conseguenza, talvolta lo si chiama rumore *1/f* (*uno su effe*). La causa del rumore di sfarfallamento non è nota con esattezza; è comunque possibile individuarne la costante presenza grazie alla sua dipendenza dalla frequenza. Il rumore di sfarfallamento diviene significativo a frequenze inferiori a 100 Hz. La deriva a lungo termine osservata negli amplificatori, nelle sorgenti di luce, nei voltmetri e nei misuratori in corrente continua è una manifestazione del rumore di sfarfallamento. In alcuni casi, si può ridurre in misura significativa il rumore di sfarfallamento utilizzando resistenze a filo o a film metallico invece del più comune tipo di impasto a base di carbone.

Rumore ambientale

Il rumore ambientale è un insieme di rumori che hanno origine dall'intorno dello strumento. La Figura 5-3 indica alcune tipiche fonti di rumore ambientale in un laboratorio universitario.

Gran parte del rumore ambientale trae origine dal fatto che in uno strumento ciascun conduttore è potenzialmente un'antenna in grado di captare la radiazione elettromagnetica e di convertirla in un segnale elettrico. Nell'ambiente vi sono numerose sorgenti di radiazione elettromagnetica, comprese le linee di corrente alternata, le stazioni radio e TV, i sistemi di accensione dei motori a benzina, gli interruttori a spegnimento d'arco, le spazzole nei motori elettrici, i fulmini e i disturbi ionosferici. Si osservi che alcune di queste sorgenti, come ad esempio la rete elettrica e le stazioni radio, generano rumore le cui frequenze sono comprese entro bande limitate.

Il grafico mostrato in Figura 5-3, che riporta l'ampiezza del rumore in funzione della frequenza, è chiamato spettro rumore-potenza. È opportuno osservare che tale spettro presenta un'ampia regione di rumore continuo a basse frequenze. Tale rumore ha le stesse proprietà del rumore di sfarfallamento; le sue origini sono sconosciute. Al rumore di sfarfallamento si sovrappongono picchi di rumore associati alle variazioni di temperatura annuali e diurne e ad altri fenomeni periodici legati all'uso del laboratorio.

Infine, vi sono due regioni di frequenza silenziose, in cui il livello dei rumori ambientali è basso, come indica la Figura 5-3: la regione che si estende da circa 3 Hz fino a quasi 60 Hz e quella nell'intervallo 1-500 kHz, o frequenze alle quali sono prevalenti i segnali radio AM. Spesso, i segnali vengono convertiti a queste frequenze per ridurre il rumore durante la loro elaborazione.

5C INCREMENTO DEL RAPPORTO SEGNALE/RUMORE

Molte misurazioni di laboratorio richiedono solo uno sforzo minimo per mantenere il rapporto segnale/rumore ad un livello accettabile. Ne sono esempi le misure di peso effettuate nel corso di una sintesi chimica o l'uso della colorimetria per confronto per la determinazione del cloro contenuto nell'acqua di una piscina. In questi esempi, il segnale è intenso rispetto al rumore e la precisione e l'accuratezza richieste sono minime. Tuttavia, quando sono necessarie più elevate sensibilità e accuratezza, il rapporto S/N costituisce spesso il fattore limitante della precisione di una misura.

Vi sono due metodi che consentono di migliorare il rapporto segnale/rumore di un metodo strumentale, uno basato sull'apparato strumentale (hardware) e l'altro sui programmi di elaborazione (software). Il primo permette di ridurre il rumore inserendo nello strumento componenti appositi, quali filtri, chopper, schermi, modulatori e rivelatori sincroni, che eliminano o attenuano il rumore senza influenzare in misura significativa il segnale analitico. Il secondo si basa su vari algoritmi utilizzabili in un elaboratore, che consentono di separare il segnale da un ambiente rumoroso. Come minimo, i metodi di programma richiedono un apparato strumentale sufficiente a ricevere il segnale generato dallo strumento e a convertirlo dalla forma analogica in quella digitale. Generalmente, i dati vengono acquisiti mediante un computer provvisto di un modulo di acquisizione dati, come descritto nel Capitolo 4. I segnali possono, quindi, essere estratti dal rumore utilizzando lo stesso computer per l'acquisizione dati o un altro ad esso connesso mediante una rete.

5C-1 Alcuni dispositivi strumentali per la riduzione del rumore

Questo paragrafo presenta brevemente alcuni dispositivi e tecniche strumentali utilizzati per migliorare il rapporto segnale/rumore.

Messa a terra e schermatura

Si può spesso diminuire in modo decisivo il rumore derivante dalla radiazione elettromagnetica di origine ambientale schermendo, mettendo a terra e riducendo al minimo la lunghezza dei conduttori presenti nel sistema strumentale. La scherma-

tura consiste nel circondare un circuito, o i suoi elementi conduttori più critici, con un materiale conduttore collegato a terra. La radiazione elettromagnetica viene così assorbita dalla schermatura, anziché dai conduttori che essa racchiude. Si può quindi minimizzare l'insorgenza di rumore e nei limiti del possibile l'amplificazione del rumore nel circuito dello strumento. Può risultare alquanto sorprendente che le tecniche per minimizzare il rumore mediante messa a terra e schermatura richiedano spesso più arte che scienza, soprattutto negli strumenti che contengono circuiti sia analogici che digitali. La configurazione ottimale spesso si raggiunge solo dopo aver fatto numerosi tentativi e commesso altrettanti errori.³

La schermatura diventa particolarmente importante quando viene amplificato il segnale emesso da un trasduttore ad alta impedenza, come l'elettrodo di vetro. In questi casi, anche piccolissime correnti indotte causano elevate cadute di tensione e quindi grandi fluttuazioni nel segnale misurato.

Amplificatori differenziali e strumentali

Qualsiasi rumore generato nel circuito del trasduttore risulta particolarmente critico perché appare in forma amplificata nella rappresentazione dei dati fornita dallo strumento. Per attenuare questo tipo di rumore, la maggior parte degli strumenti utilizza, per il primo stadio di amplificazione, un amplificatore differenziale, come quello mostrato in Figura 3-13. In genere, il rumore di modo comune si presenta in fase sia al terminale invertente che a quello non invertente dell'amplificatore, risultando così in gran parte cancellato dal circuito. Nei casi in cui un amplificatore differenziale non sia sufficiente a rimuovere il rumore, si utilizza un amplificatore strumentale come quello mostrato in Figura 5-4.

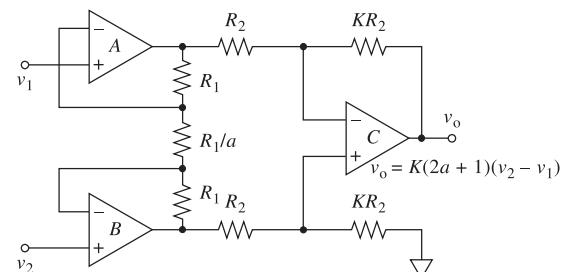


FIGURA 5-4 Amplificatore strumentale per la riduzione degli effetti del rumore comune ad entrambi gli ingressi. Il guadagno del circuito è controllato dalle resistenze R_1/a e KR_2 .

Gli amplificatori strumentali sono costituiti da tre op amp disposti così come mostrato in Figura 5-4. L'op amp A e l'op amp B costituiscono lo stadio di ingresso dell'amplificatore strumentale nel quale i due op amp sono incrociati con le tre resistenze R_1 , R_1/a e R_1 . Il secondo stadio del modulo è l'amplificatore differenziale dell'op amp C. Il guadagno totale del circuito è dato da⁴

$$v_o = K(2a + 1)(v_2 - v_1) \quad (5-6)$$

L'Equazione 5-6 evidenzia due vantaggi dell'amplificatore strumentale: (1) il guadagno totale dell'amplificatore può essere controllato variando una singola resistenza R_1/a , e (2) il secondo stadio differenziale rigetta i segnali di modo comune. Inoltre, gli op amp A e B sono inseguitori di tensione con resistenze di ingresso molto elevate, cosicché l'amplificatore strumentale presenta effetti di carico trascurabili

sul circuito del suo trasduttore. La combinazione dei due stadi è in grado di rigettare il rumore di modo comune di un fattore pari a 10^6 o superiore, mentre il segnale viene amplificato di un fattore 1000.

Questi dispositivi vengono spesso usati con livelli di segnale bassi in ambienti rumorosi quali quelli negli organismi biologici, nei quali l'organismo agisce da antenna. La strumentazione elettrocardiografica sfrutta i vantaggi degli amplificatori strumentali. Un'altra applicazione tipica è quella dell'amplificatore a guadagno programmabile (PGIA), mostrato in Figura 4-12, di un modulo di acquisizione dati del computer. In questo caso, il guadagno dell'amplificatore strumentale è controllato da un computer che varia la resistenza R_1/a di Figura 5-4 usando degli interruttori a stato solido a controllo digitale.

Filtraggio analogico

Uno dei metodi più comuni per migliorare il rapporto segnale/rumore negli strumenti analitici consiste nell'utilizzare filtri passa-basso analogici, come quello mostrato nella Figura 2-11b. Il motivo di un impiego così diffuso è che la maggioranza dei segnali analitici è a bassa frequenza, con larghezze di banda che si estendono solo in un intervallo di alcuni hertz. Quindi, un filtro passa-basso caratterizzato dal diagramma di Bode mostrato nella Figura 2-12b può effettivamente eliminare molte delle componenti ad alta frequenza del segnale, incluse quelle derivanti da rumore termico o di tipo shot. La Figura 5-5 descrive l'uso di un filtro RC passa-basso per ridurre il rumore da cui è affetto un segnale in corrente continua che varia lentamente.

Quando il segnale dell'analita presenta una frequenza relativamente alta, trovano ampia applicazione negli strumenti analitici i filtri passa-alto del tipo di quello mostrato nella Figura 2-11a. In questi casi, il filtro riduce l'effetto di deriva e altri rumori di sfarfallamento a bassa frequenza.

Per attenuare il rumore situato al di fuori della banda attesa di frequenze del segnale, vi sono anche filtri elettronici a banda stretta. Abbiamo già sottolineato che l'entità del rumore fondamentale è direttamente proporzionale alla radice quadrata della larghezza della banda di frequenze del segnale. Quindi il rumore può essere ridotto in misura significativa restringendo il segnale in ingresso ad una stretta banda di frequenze e utilizzando un amplificatore sintonizzato con questa banda. Occorre sottolineare che la banda

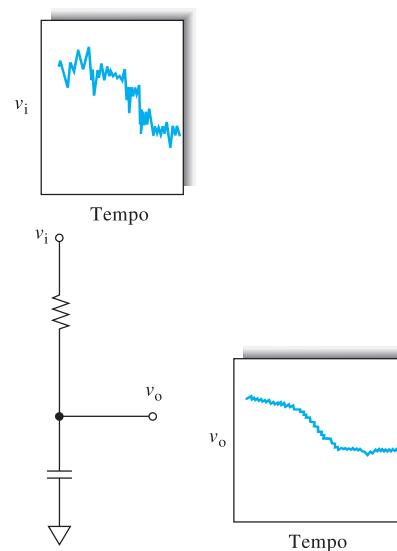


FIGURA 5-5 Impiego di un filtro passa-basso con elevata costante di tempo per eliminare il rumore da una tensione in corrente continua che varia lentamente.

trasmessa dal filtro deve essere sufficientemente ampia per consentire il passaggio di tutte le frequenze del segnale.

Modulazione

L'amplificazione diretta di un segnale di bassa frequenza o in corrente continua è particolarmente difficoltosa, a causa della deriva dell'amplificatore e del rumore di sfarfallamento. Spesso, questo rumore $1/f$ è assai maggiore di altri tipi di rumore che predominano a frequenze superiori, come viene mostrato nello spettro rumore-potenza riportato in Figura 5-3. Pertanto, i segnali di bassa frequenza o in corrente continua generati dai trasduttori vengono spesso convertiti a frequenze superiori, alle quali il rumore $1/f$ è di minore entità. Questo processo è detto *modulazione*. Dopo l'amplificazione, il segnale modulato può essere liberato dal rumore $1/f$ dall'amplificatore mediante un filtro passa-alto; la demodulazione e il filtraggio mediante un filtro passa-basso generano poi un segnale amplificato in corrente continua, adatto a pilotare un dispositivo di rappresentazione dei dati.

La Figura 5-6 rappresenta schematicamente il flusso di un segnale attraverso un sistema come quello descritto. In que-

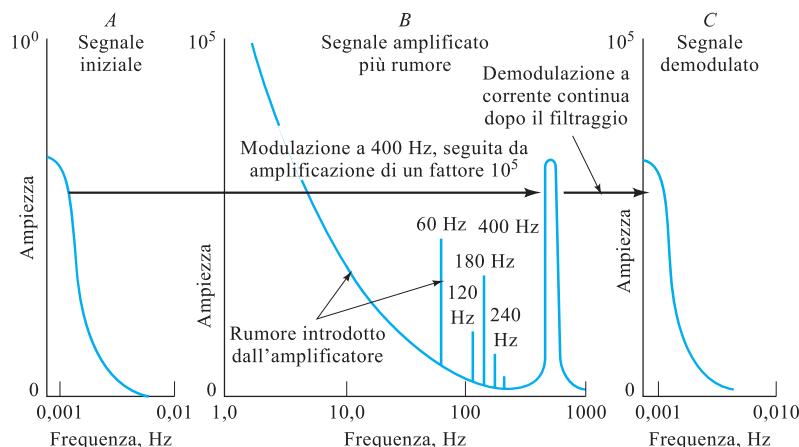


FIGURA 5-6 Amplificazione di un segnale modulato in corrente continua. (Adattato da T. Coor, *J. Chem. Educ.*, 1968, 45, A583. Riproduzione autorizzata).

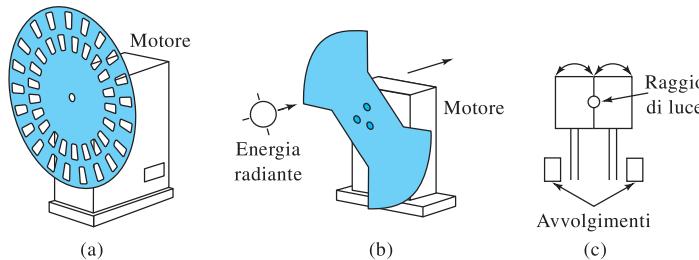


FIGURA 5-7 Sistemi meccanici (*chopper*) per la modulazione di un fascio di luce: (a) modulatore a disco rotante, (b) modulatore a paletta rotante, (c) schema di un diapason oscillante nel quale il movimento di due palette provoca l'interruzione periodica del raggio di luce.

sto esempio, la corrente continua iniziale mostrata nello spettro *A* viene modulata per ottenere un segnale a banda stretta a 400 Hz, poi amplificato di un fattore 10^5 . Come mostra lo spettro *B*, riportato nella parte centrale della figura, l'amplificazione introduce rumore $1/f$ e rumore dovuto alla rete di alimentazione; si può tuttavia eliminare gran parte di tale rumore mediante un opportuno filtro passa-alto, come quello mostrato in Figura 2-11a. La demodulazione del segnale così filtrato produce il segnale amplificato in corrente continua il cui spettro è mostrato in *C*.

La modulazione di un segnale analitico può essere eseguita in diversi modi. Nella spettroscopia, le sorgenti di radiazione spesso vengono modulate mediante l'uso di dispositivi meccanici chiamati "*chopper*", come illustrato in Figura 5-7. Tali dispositivi bloccano in modo periodico il passaggio del fascio di luce mediante interruzione fisica. L'intensità della radiazione prodotta oscilla da zero ad un valore massimo. La sua conversione in segnale elettrico genera un'onda quadra alla frequenza della modulazione. In alternativa, si possono usare delle sorgenti pulsate elettronicamente per produrre lo stesso effetto di modulazione.

La spettroscopia di assorbimento atomico (si veda il Capitolo 9) fornisce un esempio dell'uso di un chopper (modulatore) meccanico per la modulazione del segnale. Il rumore costituisce uno dei maggiori problemi della rivelazione e

misura dei segnali provenienti dalle sorgenti di assorbimento atomico a causa delle fluttuazioni a bassa frequenza presenti nella fiamma e negli altri dispositivi di atomizzazione. Allo scopo di minimizzare gli inconvenienti dovuti al rumore, le sorgenti negli strumenti per l'assorbimento atomico sono sottoposte a modulazione mediante l'inserimento sul cammino del raggio di un disco rotante a fessure, come illustrato in Figura 5-8. La rotazione di questo modulatore dà origine a un segnale radiante che oscilla periodicamente da zero ad un dato valore massimo di intensità. Dopo l'interazione con il campione nella fiamma, il segnale viene convertito dal trasduttore in un segnale elettrico a corrente alternata ad onda quadra, la cui frequenza dipende dalle dimensioni delle fessure e dalla velocità di rotazione del disco. Il rumore generato dalla fiamma e dagli altri dispositivi di atomizzazione è solitamente a bassa frequenza e può essere significativamente ridotto mediante l'uso di un amplificatore a corrente alternata che viene sintonizzato alla frequenza della modulazione. L'amplificatore in corrente alternata non solo amplifica il segnale e lo distingue dal rumore, ma lo converte anche da onda quadra ad un segnale sinusoidale, come mostrato nella Figura 5-8.

Demodulazione sincrona

Il processo di modulazione e di amplificazione sintonizzata mostrato in Figura 5-8 produce un segnale sinusoidale in fase con il chopper ed avente la medesima frequenza. L'inter-

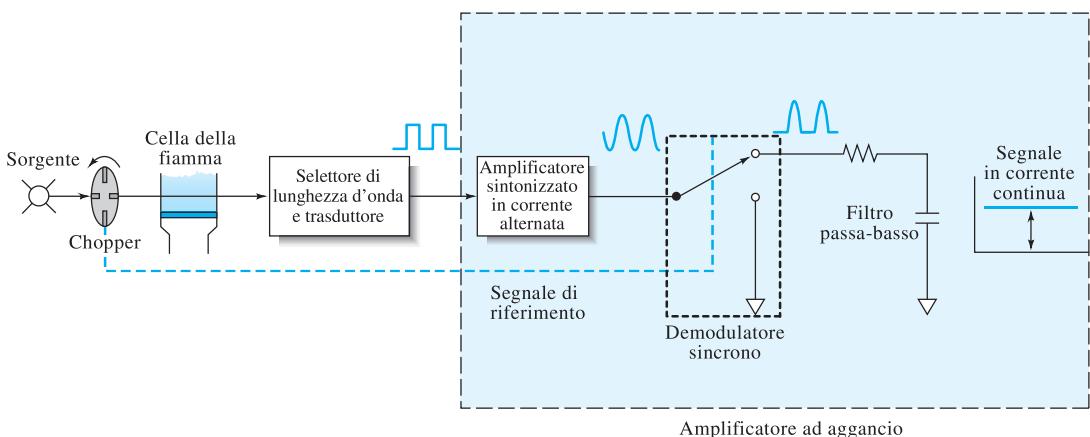


FIGURA 5-8 Amplificatore ad aggancio per misure spettroscopiche di assorbimento atomico. Il modulatore converte il raggio proveniente dalla sorgente in un segnale on-off che passa attraverso la cella della fiamma nella quale avviene l'assorbimento. Dopo che la lunghezza d'onda è stata selezionata e convertita in un segnale elettrico, il segnale in corrente alternata ad onda quadra in ingresso all'amplificatore ad aggancio viene amplificato e convertito in un segnale sinusoidale mediante l'amplificatore sintonizzato. Il demodulatore sincrono è in fase con il segnale in corrente alternata ed esegue il raddrizzamento della semionda del segnale. Il filtro passa-basso converte il segnale demodulato in un segnale in corrente continua che può essere misurato.

ruttore mostrato in figura alterna tra il filtro passa-basso in uscita e la terra. Se l'interruttore opera in fase con il chopper, si avrà il passaggio del segnale sinusoidale durante la semionda positiva e il blocco durante quella negativa. Come si può vedere dalla forma d'onda, questa è una forma di *radrizzamento, sincrona* con il chopper. In genere, viene fornito tramite il chopper un segnale di riferimento per guidare l'interruttore. Tale segnale ha la stessa frequenza del segnale analitico ed una determinata relazione di fase con esso. Il segnale di riferimento potrebbe essere fornito da un altro raggio passante attraverso il chopper, ma non attraverso la fiamma, oppure potrebbe essere ottenuto dal motore guida del chopper. La demodulazione sincrona genera un segnale in corrente continua che può quindi essere inviato al filtro passa-basso, che produce il segnale finale in uscita in corrente continua, come mostrato in Figura 5-8.

Amplificatori ad aggancio

L'amplificatore sintonizzato, il demodulatore sincrono, il segnale in ingresso di riferimento e il filtro passa-basso di Figura 5-8 costituiscono un *amplificatore ad aggancio* (lock-in). Tali amplificatori consentono di recuperare segnali che risultano completamente sommersi dal rumore. In genere, il demodulatore sincrono di un amplificatore ad aggancio esegue l'operazione di raddrizzamento sull'intera onda, e non solo sulla semionda come mostrato in Figura 5-8. Tale raddrizzamento viene eseguito facendo passare inalterato il segnale sinusoidale durante la prima semionda ed invertendo la polarità durante l'altra semionda, in modo da ottenere un segnale fluttuante in corrente continua che risulta relativamente facile da filtrare con un filtro passa-basso. Generalmente, nei demodulatori sincroni si utilizzano dei dispositivi a stato solido, definiti *moltiplicatori analogici*, in luogo degli interruttori meccanici.

Un amplificatore ad aggancio è in genere relativamente privo di rumore, poiché vengono amplificati e demodulati solo i segnali che sono sincronizzati con il segnale di riferimento. Il sistema esclude tutte le altre fasi e frequenze.

5C-2 Metodi che utilizzano programmi di elaborazione

Grazie alla sempre maggiore diffusione dei computer da laboratorio, molti dei dispositivi destinati ad aumentare il rapporto segnale-rumore, descritti nel paragrafo precedente, sono stati sostituiti o integrati da programmi adatti al computer. Questi ultimi comprendono programmi di routine per effettuare vari tipi di medie, il filtraggio digitale, la trasformata di Fourier, la riduzione del rumore di una curva (smoothing) e tecniche di correlazione. In genere, queste procedure possono essere applicate a forme d'onda non periodiche o irregolari, come ad esempio uno spettro di assorbimento, a segnali che non presentano onde di sincronizzazione o di riferimento, e a segnali periodici. Nei paragrafi seguenti si descriveranno brevemente alcuni di questi metodi che utilizzano programmi di elaborazione.

Calcolo della media di insieme

Nel calcolo della media di insieme, si acquisiscono serie successive di dati (*disposizioni ordinate*) e si memorizza la somma di tali serie, calcolate punto per punto per eseguirne la media. Questo processo viene spesso chiamato *coaddizione*. Termi-

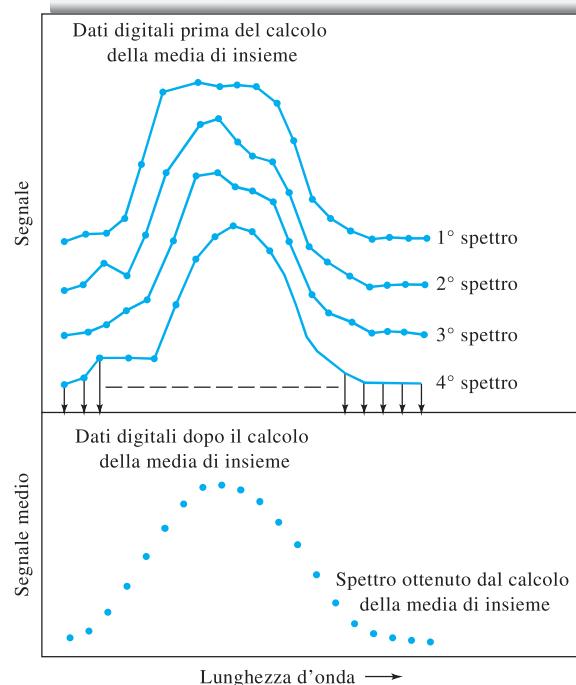


FIGURA 5-9 Calcolo della media di insieme applicato a uno spettro. (Riproduzione autorizzata da D. Binkley and R. Dassy, *J. Chem. Educ.*, 1979, 56, 148, DOI:10.1021/ed056p148).

nate l'acquisizione e la somma, viene calcolata la media dei dati dividendone la somma punto per punto per gli insiemi di dati sommati. La Figura 5-9 descrive il calcolo della media di insieme nel caso di un semplice spettro di assorbimento.

Per comprendere come la media di insieme consenta in realtà di aumentare il rapporto segnale/rumore di segnali acquisiti digitalmente, supponiamo di voler misurare l'intensità di un segnale S in corrente continua. Ipotizziamo di effettuare n repliche della misura di S e di calcolare il valore medio del segnale dall'equazione

$$S_x = \frac{\sum_{i=1}^n S_i}{n} \quad (5-7)$$

dove S_i , con $i = 1, 2, 3, \dots, n$, sono le singole misure del segnale, incluso il rumore. Il rumore di ciascuna misura è quindi $S_i - S_x$. Se eleviamo al quadrato e sommiamo le deviazioni del segnale dal valore medio S_x e dividiamo per il numero di misure n , otteniamo il valore quadratico medio del rumore, dato da

$$\text{valore quadratico medio del rumore} = \sigma_i^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (S_i - S_x)^2}{n} \quad (5-8)$$

Il valore quadratico medio del rumore, σ_i^2 , è la *varianza* del segnale, mentre la *radice quadrata del valore quadratico medio*, o *rms*, del rumore è la deviazione standard (si veda l'Appendice 1, Paragrafo a1B-1):

$$\text{rms del rumore} = N_i = \sigma_i = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - S_x)^2}{n}} \quad (5-9)$$

Se noi sommiamo n misure per ottenere la media di insieme, il segnale S_i si somma ad ogni ripetizione. Il segnale

totale S_n è dato da $S_n = \sum_{i=1}^n S_i = nS_i$. Per il rumore, la varianza è additiva (si veda l'Appendice 1, Tabella a1-6). La varianza totale è $\sigma_n^2 = \sum_{i=1}^n \sigma_i^2 = n\sigma_i^2$. La deviazione standard, o rms del rumore totale, è $\sigma_n = N_n = \sqrt{n\sigma_i} = \sqrt{n}N_i$. Il rapporto segnale/rumore dopo n ripetizioni (S/N) è dato da

$$\left(\frac{S}{N}\right)_n = \frac{nS_i}{\sqrt{n}N_i} \quad (5-10)$$

$$\left(\frac{S}{N}\right)_n = \sqrt{n} \left(\frac{S}{N}\right)_i \quad (5-11)$$

L'ultima espressione mostra che il rapporto segnale/rumore è proporzionale alla radice quadrata del numero di dati accumulati per eseguire la media di insieme. Si noti come si ottiene un miglioramento del rapporto segnale/rumore dello stesso ordine di grandezza utilizzando il calcolo della media di impulso rettangolare e il filtraggio digitale, descritti nei paragrafi successivi.

L'aumento del rapporto S/N che si ha effettuando il calcolo della media del segnale viene utilizzato in molte aree scientifiche; la spettroscopia NMR e quella infrarossa in trasformata di Fourier costituiscono due tra gli esempi più rappresentativi della strumentazione chimica. Il calcolo della media del segnale e altri aspetti relativi all'acquisizione digitale di dati verranno trattati in maniera più dettagliata nei capitoli ad essi dedicati.

Perché il calcolo della media di insieme sia vantaggioso e per mantenere al tempo stesso tutte le informazioni contenute nel segnale di forma d'onda, è necessario misurare i punti con una frequenza che sia almeno il doppio della componente di frequenza più elevata presente nella forma d'onda. Tale asserzione è una conseguenza del *teorema di campionamento di Nyquist*, che afferma che il campionamento di un segnale a banda limitata deve avvenire ad una frequenza che deve essere almeno il doppio della componente di frequenza più elevata f della forma d'onda di interesse. Vale a dire che la frequenza di acquisizione dati deve essere almeno $2f = 1/\Delta t$,

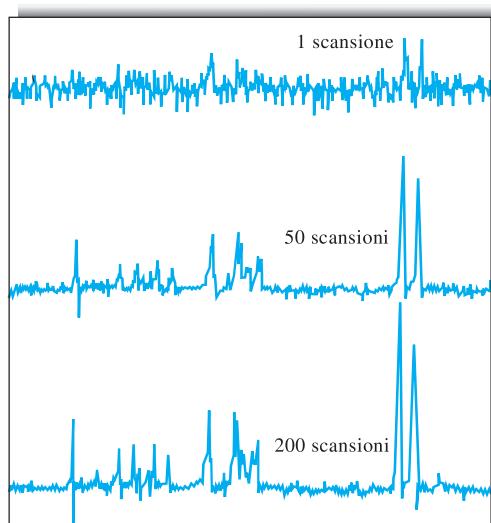


FIGURA 5-10 Effetto della determinazione della media di un segnale. Si noti che la scala verticale diminuisce all'aumentare del numero di scansioni. Il rapporto segnale/rumore è proporzionale a \sqrt{n} . Ciò significa che le fluttuazioni casuali nel segnale tendono ad annullarsi all'aumentare del numero di scansioni, a differenza dell'intensità del segnale che risulta amplificata. Quindi, il rapporto S/N aumenta all'aumentare del numero di scansioni.

dove Δt è l'intervallo di tempo tra due campionamenti del segnale. Per esempio, se la componente di massima frequenza in un segnale strumentale è 150 Hz, i dati devono essere campionati ad una velocità almeno di 300 campioni/s affinché il segnale sia riprodotto accuratamente.

Frequenze di campionamento molto maggiori di quelle di Nyquist non forniscono ulteriori informazioni, e possono introdurre altro rumore. Comunque, è consuetudine campionare ad una frequenza circa dieci volte maggiore della frequenza di Nyquist, per assicurarsi l'integrità del segnale. Inoltre, è estremamente importante campionare la forma d'onda in modo riproducibile, cioè iniziando sempre nello stesso identico punto di ogni onda. Per esempio, se la forma d'onda è uno spettro di assorbimento nel visibile, ciascuna scansione dello spettro deve iniziare esattamente alla stessa lunghezza d'onda e deve essere effettuata con la stessa velocità di variazione della lunghezza d'onda. In genere, per soddisfare il primo requisito si utilizza un impulso sincronizzante, ricavato dalla forma d'onda stessa o dall'evento sperimentale che genera l'onda, quale un impulso laser o un impulso di una radiazione di radiofrequenze. Questo impulso dà poi inizio alla registrazione dei dati per ciascuna scansione della forma d'onda.

Il calcolo della media di insieme può produrre un notevole miglioramento del rapporto segnale/rumore, come dimostrano i tre spettri NMR della Figura 5-10. Questo esempio mostra che nello spettro ottenuto con una singola scansione si possono individuare solo alcuni picchi di risonanza, poiché la loro intensità è confrontabile con l'ampiezza dell'oscillazione della risposta del rivelatore dovuta al rumore casuale. Il miglioramento che si ha a seguito del calcolo della media risulta evidente dagli spettri mostrati in Figura 5-10. Un'ulteriore trattazione del teorema di campionamento di Nyquist e dei suoi effetti è riportata nel Capitolo 19 a proposito della spettroscopia NMR in trasformata di Fourier.

Calcolo della media di impulso rettangolare (boxcar)

Il calcolo della media di impulso rettangolare è un procedimento per l'eliminazione delle irregolarità ed il miglioramento del rapporto segnale/rumore di un'onda, assumendo che queste irregolarità siano dovute al rumore. Si assume cioè che il segnale analitico analogico vari solo lentamente nel tempo e che la media di un piccolo numero di punti adiacenti sia una misura del segnale migliore di quella fornita dai singoli punti. La Figura 5-11b descrive il risultato dell'applicazione di questo metodo ai dati riportati nel grafico della Figura 5-11a. Il primo punto del grafico ottenuto con il metodo dell'impulso rettangolare è la media dei punti 1, 2 e 3 della curva iniziale; il punto 2 è la media dei punti 4, 5 e 6, e così via. Nella pratica, per ottenere un punto finale si calcola la media su un numero di punti da 2 a 50. Molto spesso, il calcolatore determina questa media in tempo reale, cioè durante l'acquisizione dei dati (a differenza di quanto accade per il calcolo della media di insieme, per il quale occorre che i dati vengano memorizzati e successivamente elaborati). Come dimostra la Figura 5-11, la media di impulso rettangolare annulla i particolari e questo è pertanto un limite nell'elaborazione di segnali complessi che variano rapidamente in funzione del tempo. Tuttavia, essa è molto utile per segnali a onda quadra o a impulsi ripetuti, per i quali è significativa solo l'ampiezza media.



D.A. Skoog • F.J. Holler • S.R. Crouch

Chimica Analitica Strumentale

Accedi ai contenuti digitali ➤ Espandi le tue risorse ➤ con un libro che **non pesa** e si **adatta** alle dimensioni del tuo **lettore**



All'interno del volume il **codice personale** e le istruzioni per accedere ai contenuti digitali.
L'accesso alle risorse digitali è **gratuito** ma limitato a **18 mesi dalla attivazione del servizio**.