

Tecnica analitica: spettroscopia di risonanza paramagnetica elettronica (EPR)

Campionamento e tipo di analisi: la tecnica EPR consente l'identificazione e la quantificazione delle specie paramagnetiche, ovvero delle specie contenenti almeno un elettrone spaiato, in campioni gassosi, liquidi e solidi.

La tecnica EPR è molto sensibile: si rilevano specie paramagnetiche anche in bassissime concentrazioni ($\geq 10^{12}$ spin/cm ± 5 %).

I campioni vengono analizzati in tubi di quarzo e l'analisi è non distruttiva.

Principio di funzionamento: il campione viene esposto ad una radiazione elettromagnetica nella regione delle microonde con frequenza fissa ν_0 in presenza di un campo magnetico; aumentando linearmente l'intensità del campo magnetico, si ha la transizione spettroscopica tra i 2 stati di spin dell'elettrone spaiato in corrispondenza del valore di campo magnetico di risonanza B_r , tale che $h\nu_0 = g \beta_e B_r$ dove h è la costante di Planck e β_e è il magnetone di Bohr.

Ogni specie paramagnetica contenuta nel campione subisce la transizione spettroscopica ad un campo magnetico di risonanza caratteristico e ha quindi un caratteristico valore di g .

Strumentazione e condizioni sperimentali adottate: è stato utilizzato uno spettrometro Bruker EMX operante in banda X, con frequenza fissa nella regione delle microonde (9 GHz).

Condizioni di registrazione dello spettro: temperatura 298 K, potenza di microonde 1 mW, ampiezza di modulazione del campo 1.0 G, frequenza di modulazione del campo 100.0 kHz.

Il valore di g è stato determinato per standardizzazione con il radicale \bullet , \bullet -difetil- \bullet -picril idrazile ($g = 2.0036 \pm 0.0003$).

Informazioni ottenibili: La caratterizzazione EPR fornisce il segnale in derivata prima della linea di assorbimento.

I valori di g sono caratteristici per un determinato centro paramagnetico e in generale sono collegati alle caratteristiche elettroniche della specie paramagnetica.

L'area del segnale è direttamente proporzionale alla concentrazione dei centri paramagnetici nel campione. La concentrazione delle specie paramagnetiche nel campione si ottiene per doppia integrazione del segnale EPR e per confronto dell'area del segnale così ottenuta con quella di uno standard quantitativo di cui è nota la concentrazione.

Negli inchiostri è possibile rilevare la presenza di centri metallici paramagnetici e di specie radicaliche organiche, distinguibili in base al valore di g e alla larghezza della linea di risonanza.

Esempio di analisi: spettro EPR di inchiostri provenienti da Ercolano (78286) e da Pompei (12724 e 12458 B).

Tutti i campioni mostrano segnali isotropi stretti: un segnale isotropo suggerisce che l'intorno magnetico dell'elettrone spaiato ha simmetria cubica, come si potrebbe avere per un radicale organico. Anche i valori del tensore $g = 2.003$ e la larghezza di linea (≤ 10 Gauss) sono coerenti con quelli di un radicale organico.

I segnali sono molto intensi, dell'ordine di circa 10^{17} spin/g ($\pm 10\%$).

