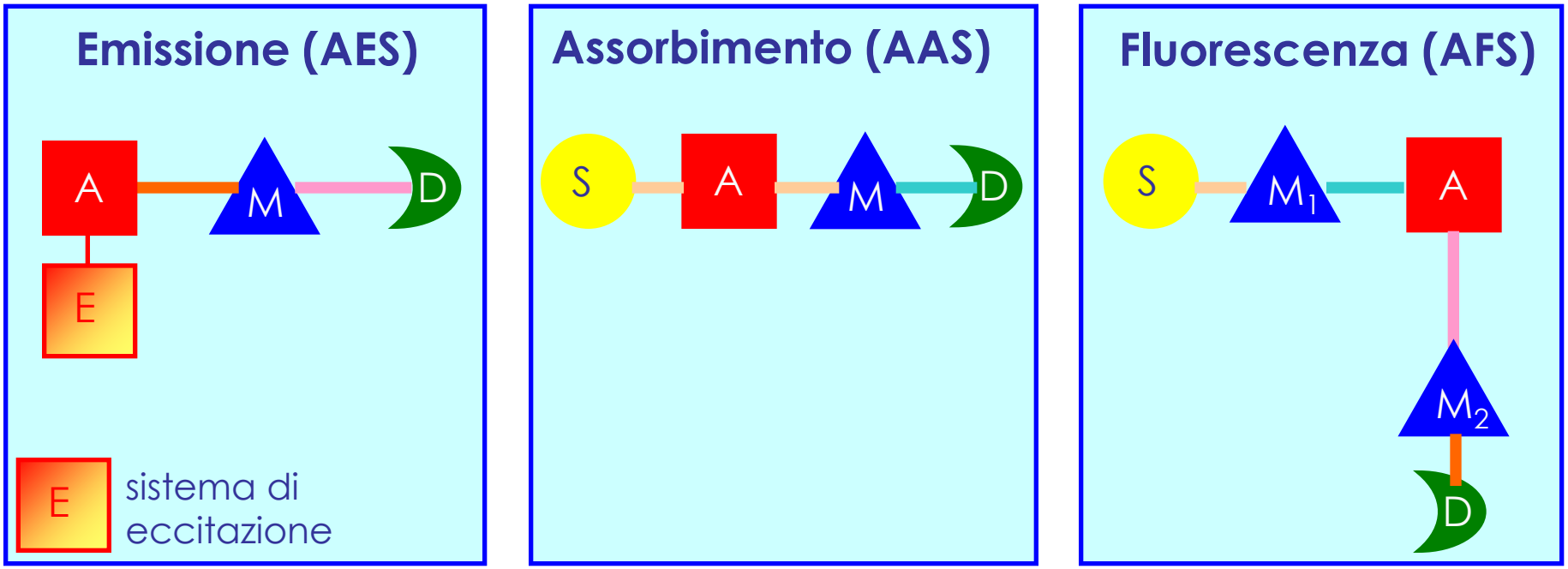
Spettroscopia atomica

La spettroscopia atomica fornisce informazioni qualitative e quantitative sugli elementi presenti all'interno di un campione.

Può essere classificata in tre tecniche:

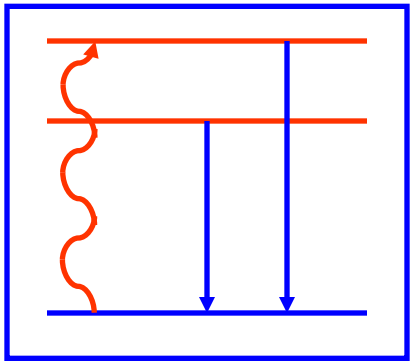


A atomizzatore

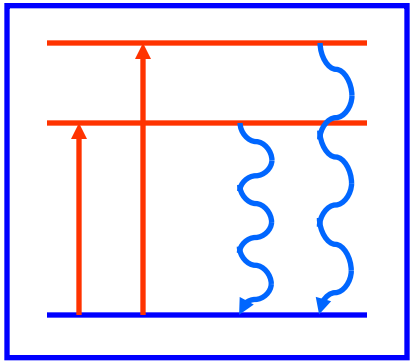
S sorgente

M monocromatore

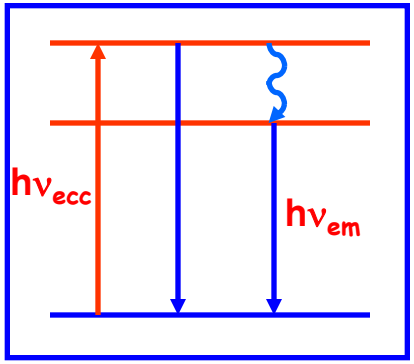
D rivelatore



Emissione: l'eccitazione è non-radiativa, tipicamente di tipo termico, mentre la diseccitazione avviene per emissione di radiazione



Assorbimento: l'eccitazione avviene per assorbimento di radiazione, la diseccitazione è non-radiativa



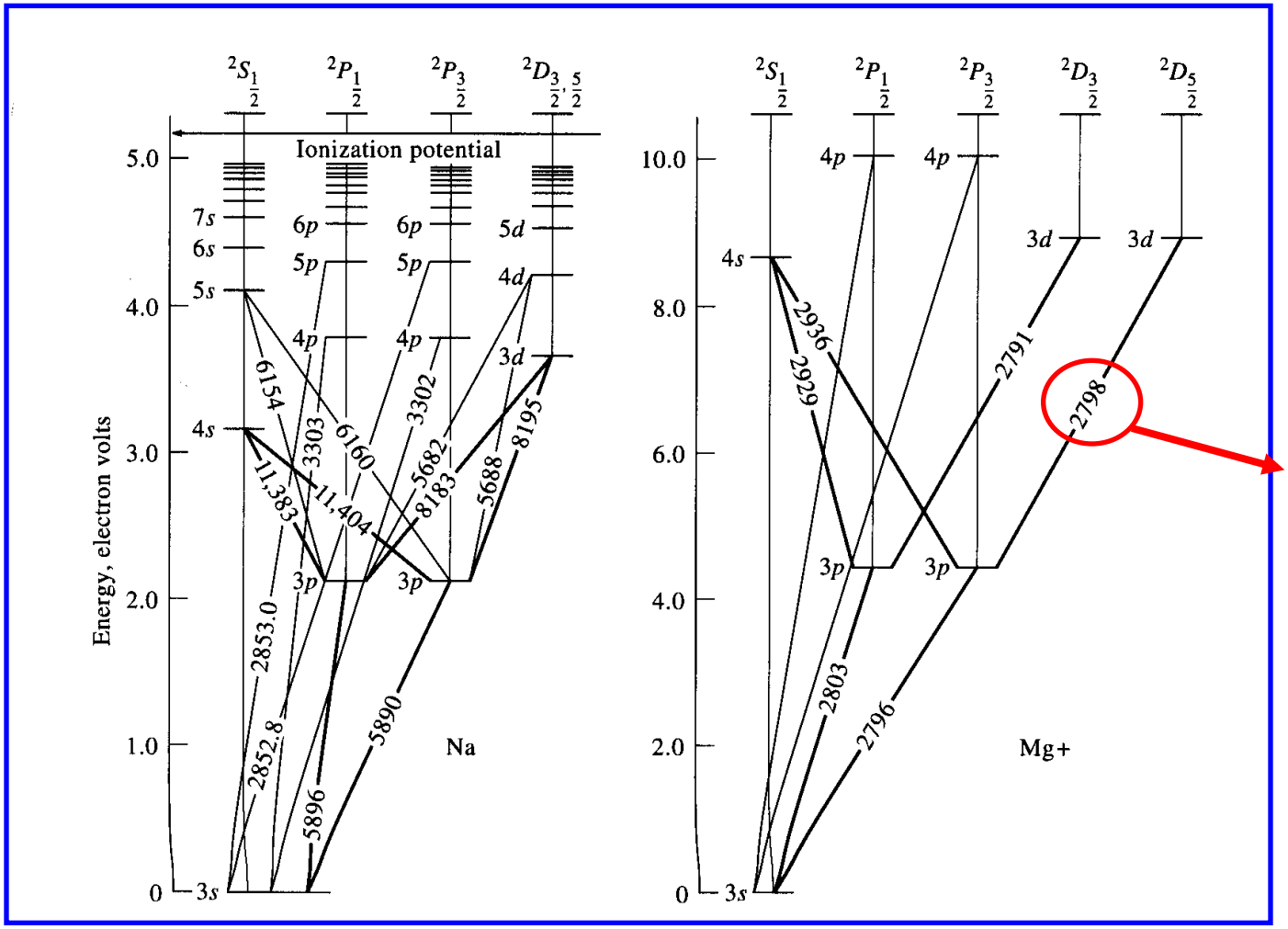
Fluorescenza: l'eccitazione avviene per assorbimento di radiazione, la diseccitazione è anch'essa radiativa ma solitamente preceduta da parziale rilassamento non radiativo (quindi $\nu_{em} \leq \nu_{ecc}$)

Principali tecniche di spettroscopia atomica

Principio	Atomizzazione
Emissione	Fiamma (Flame-AES)
	Plasma in corrente continua (DCP-AES)
	Plasma accoppiato induttivamente (ICP-AES)
	Arco elettrico
	Scintilla elettrica
Assorbimento	Fiamma (Flame-AAS)
	Elettrotermica (ETAAS)
	Generazione di idruri/vapori freddi
Fluorescenza	Fiamma (Flame-AFS)
	Elettrotermica (ETAFS)

Generalità sulle transizioni atomiche

La rappresentazione globale delle possibili transizioni fra livelli elettronici di un atomo è fornita dai **diagrammi di Grotrian**:



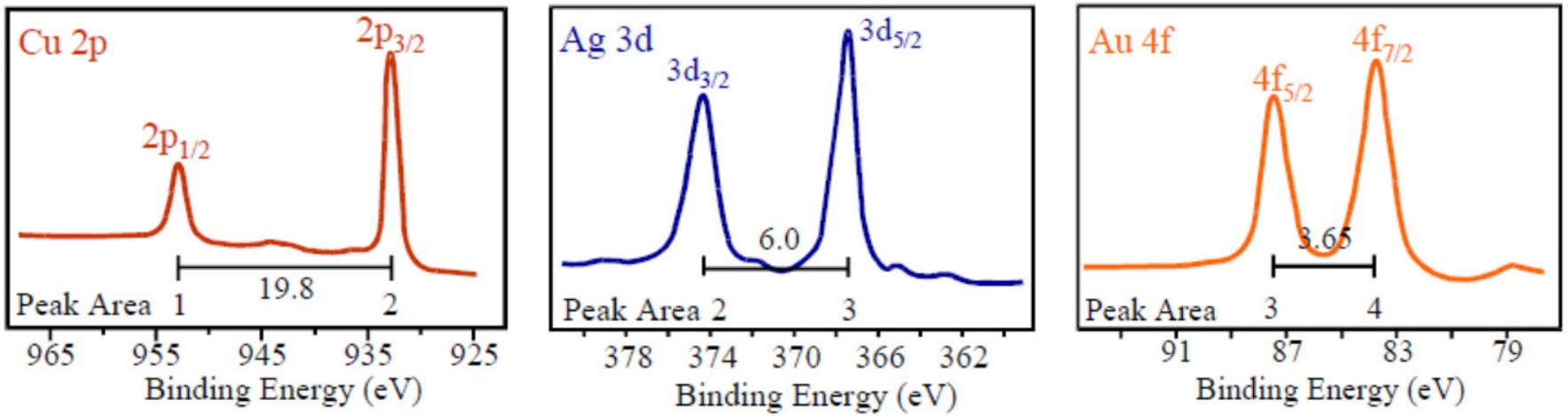
Valore (in Å) della lunghezza d'onda a cui si osserva la transizione

Accoppiamento spin-orbita

Per alcuni livelli atomici si osserva una separazione in due livelli, legata alle due possibili combinazioni fra il numero quantico di spin dell'elettrone (s = +1/2, -1/2) ed il numero quantico angolare (l).

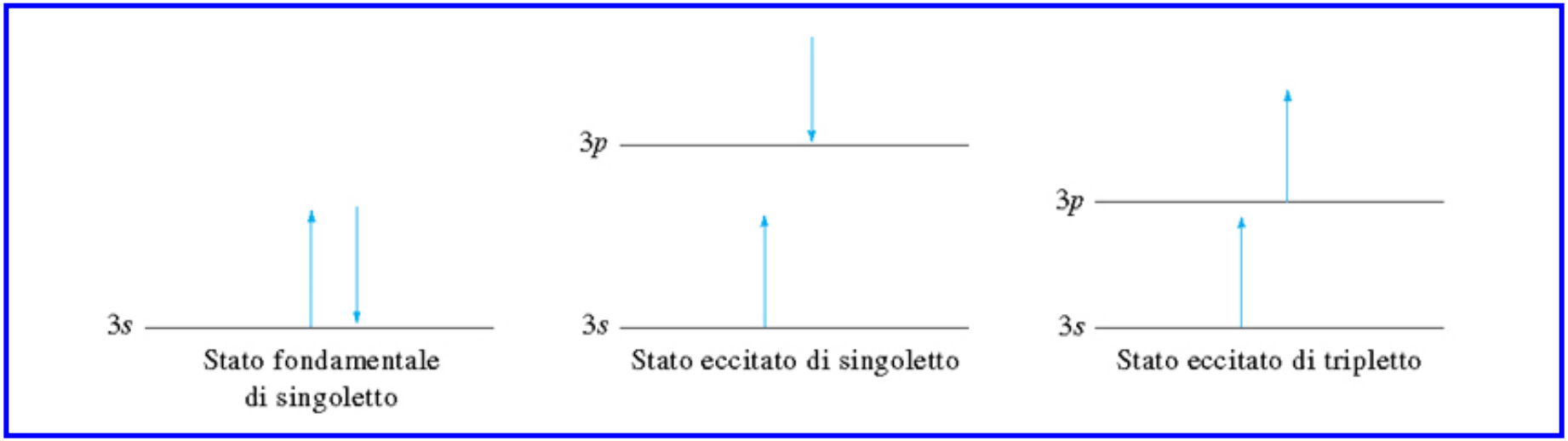
Nel caso degli orbitali p (l=1) le combinazioni sono 1+1/2, 1-1/2, ossia 1/2 e 3/2
nel caso degli orbitali d (l=2) le combinazioni sono 2+1/2, 2-1/2, ossia 3/2 e 5/2
nel caso degli orbitali f (l=3) le combinazioni sono 3+1/2, 3-1/2, ossia 5/2 e 7/2.

Una evidente dimostrazione sperimentale dell'accoppiamento spin-orbita si può notare negli spettri fotoelettronici a raggi X (XPS) relativi a segnali correlati ad orbitali p, d, f, ecc.:



Molteplicità di spin

Quando nella configurazione elettronica dell'atomo vi è più di un elettrone esterno sono possibili diverse molteplicità di spin, ad esempio per 2 elettroni sono possibili stati di singoletto e di tripletto:



Accoppiamento LS (o di Russell-Saunders)

Un particolare livello elettronico atomico può essere indicato, quantomeno per atomi relativamente leggeri, con i termini LS:

$$^{2S+1}L_J$$

S è il numero quantico di spin totale, corrispondente al valore massimo che può assumere la sommatoria $|\mathbf{S}_i s_i|$, dove s_i sono i numeri quantici di spin degli elettroni presenti

L rappresenta il numero quantico orbitale totale in notazione spettroscopica, corrispondente al massimo valore che può assumere la sommatoria $\mathbf{S}_i m_{l_i}$, dove m_{l_i} sono i numeri quantici magnetici dei singoli elettroni.
Il numero ottenuto viene poi trasformato in una lettera maiuscola:
L=0 → S; L=1 → P; L=2 → D; L=3 → F (e, a seguire, le altre lettere, in ordine alfabetico).

J è il numero quantico angolare totale e assume tutti i valori distanti 1 unità compresi fra |L-S| e L+S.

Alcuni esempi:

- 1 elettrone s $\Rightarrow$ L = 0, S = 1/2, J = 1/2, 2S + 1 = 2, quindi si ha: $^2S_{1/2}$
- 1 elettrone p $\Rightarrow$ L = 1, S = 1/2, J = 1/2, 3/2, quindi si ha: $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$
- 2 elettroni s con spin antiparallelo $\Rightarrow$ L = 0, S = 0, J = 0, 2S + 1 = 1 quindi si ha: $^1S_0$
- 1 elettrone s e 1 elettrone p con spin antiparallelo $\Rightarrow$ L = 1, S = 0, J = 1, 2S + 1 = 1, quindi si ha: $^1P_1$
- 1 elettrone s e 1 elettrone p con spin parallelo: $\Rightarrow$ L = 1, S = 1, J = 0, 1, 2 2S + 1 = 3, quindi si ha: $^3P_0$, $^3P_1$, $^3P_2$

Nel caso degli elettroni d occorre considerare le diverse configurazioni possibili. La seguente tabella aiuta a comprendere la tipologia di termine di Russell-Saunders per gli stati fondamentali associati a numeri crescenti di elettroni presenti negli orbitali d:

d^n	2	1	0	-1	-2	L	S	Ground Term
d^1	↑					2	1/2	^2D
d^2	↑	↑				3	1	^3F
d^3	↑	↑	↑			3	3/2	^4F
d^4	↑	↑	↑	↑		2	2	^5D
d^5	↑	↑	↑	↑	↑	0	5/2	^6S
d^6	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	2	^5D
d^7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3	3/2	^4F
d^8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	3	1	^3F
d^9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	2	1/2	^2D

Ad esempio, nel caso di 2 elettroni d con spin parallelo risulta:

L = 3; S = 1; J = 2, 3, 4; 2S + 1 = 3, quindi si ha: $^3F_2$, $^3F_3$, $^3F_4$.

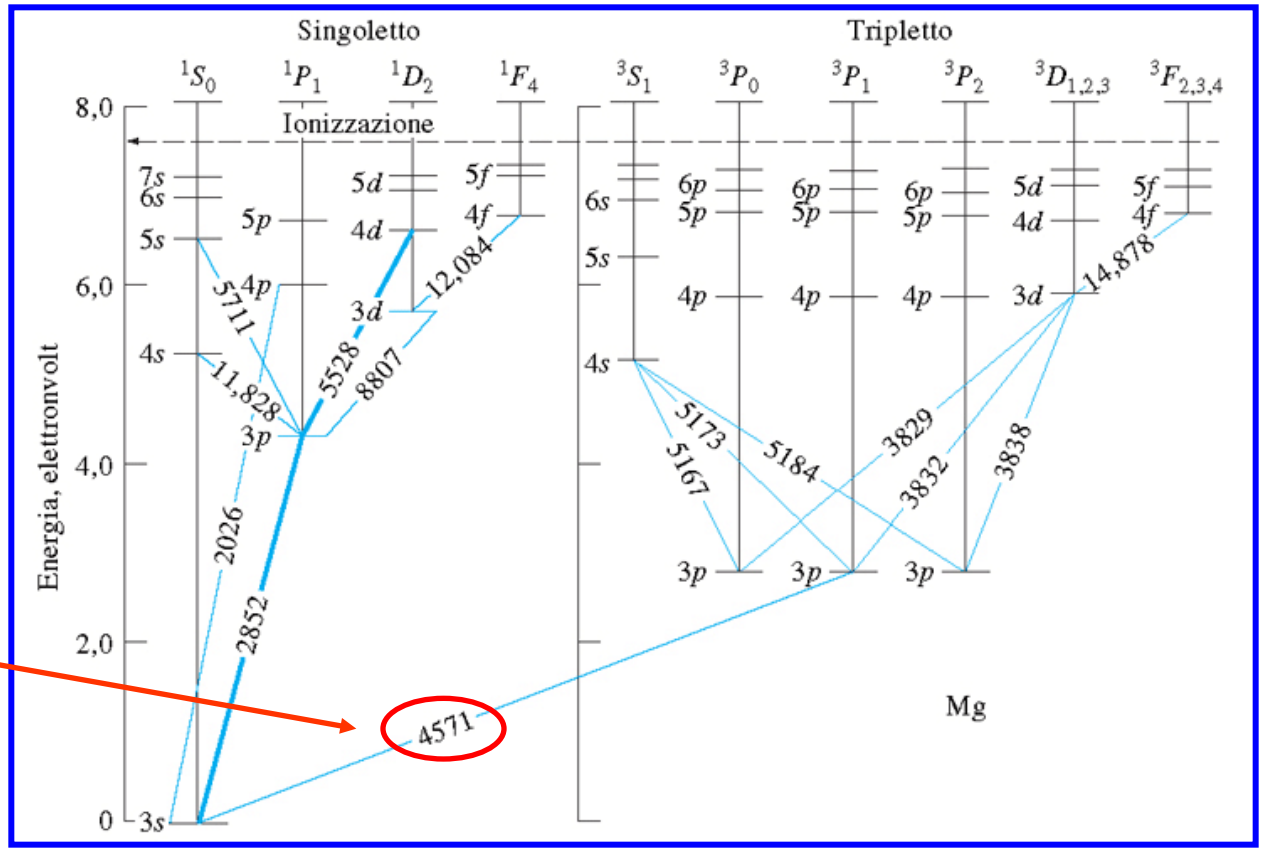
Regole di selezione

Non tutte le transizioni sono possibili ma solo quelle che obbediscono a particolari regole:

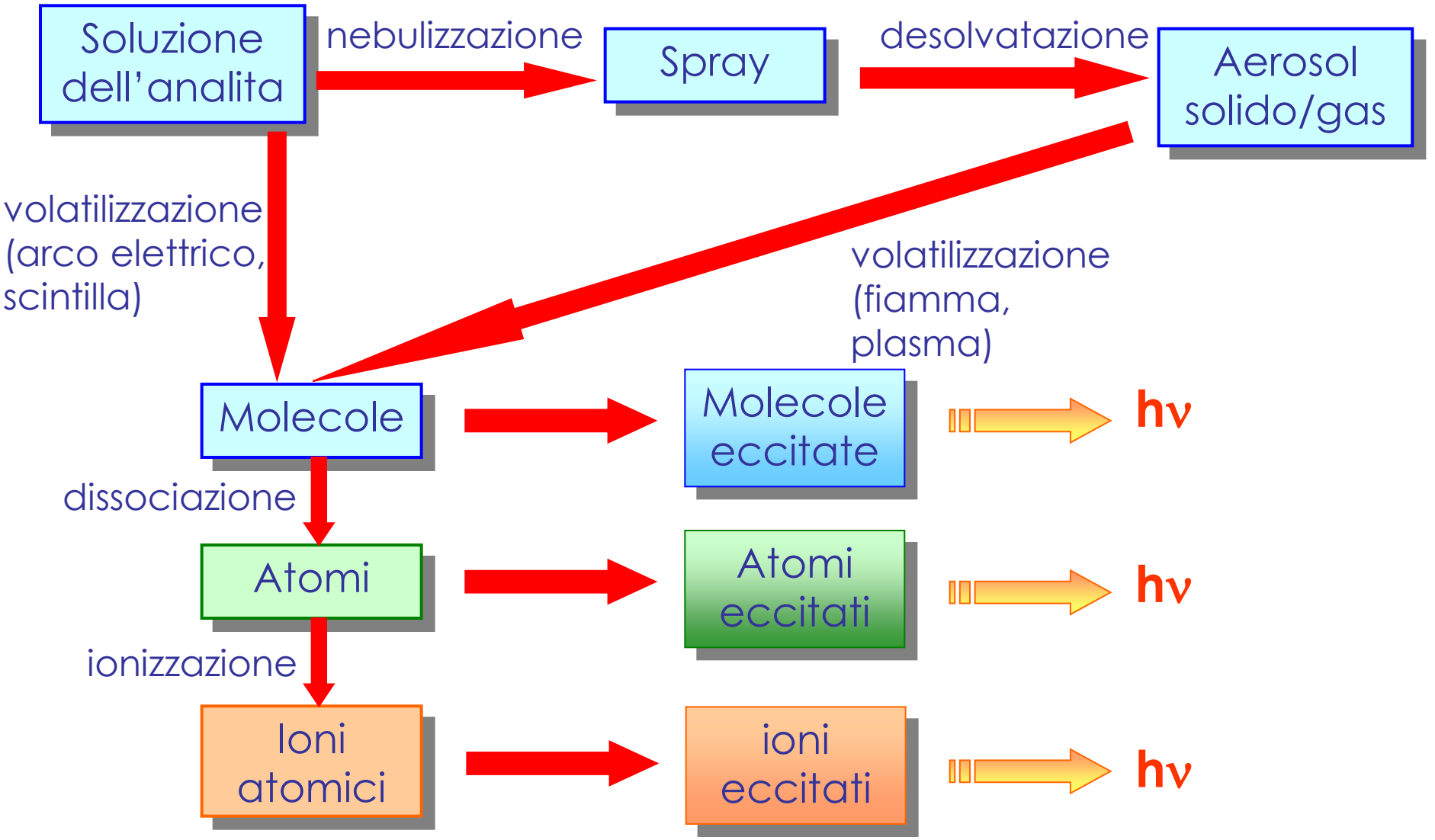
Δn: nessuna restrizione $\Delta L = \pm 1$ $\Delta S = 0$ $\Delta J = 0, \pm 1$

In realtà le cosiddette "transizioni proibite" non sono impossibili ma solo estremamente improbabili.

Un esempio tipico è la transizione fra uno stato di singoletto e uno di tripletto ($\Delta S \neq 0$)



Spettroscopia atomica di emissione (AES)



Effetto della temperatura sugli spettri di emissione

L'intensità della radiazione emessa in spettroscopia di emissione da un livello j è legata al numero di atomi eccitati a quel livello N_j:

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)$$

dove:

N_0 = il numero di atomi allo stato fondamentale

P_j e P_0 = fattori legati al numero di stati a uguale energia presenti per i livelli j e fondamentale, rispettivamente

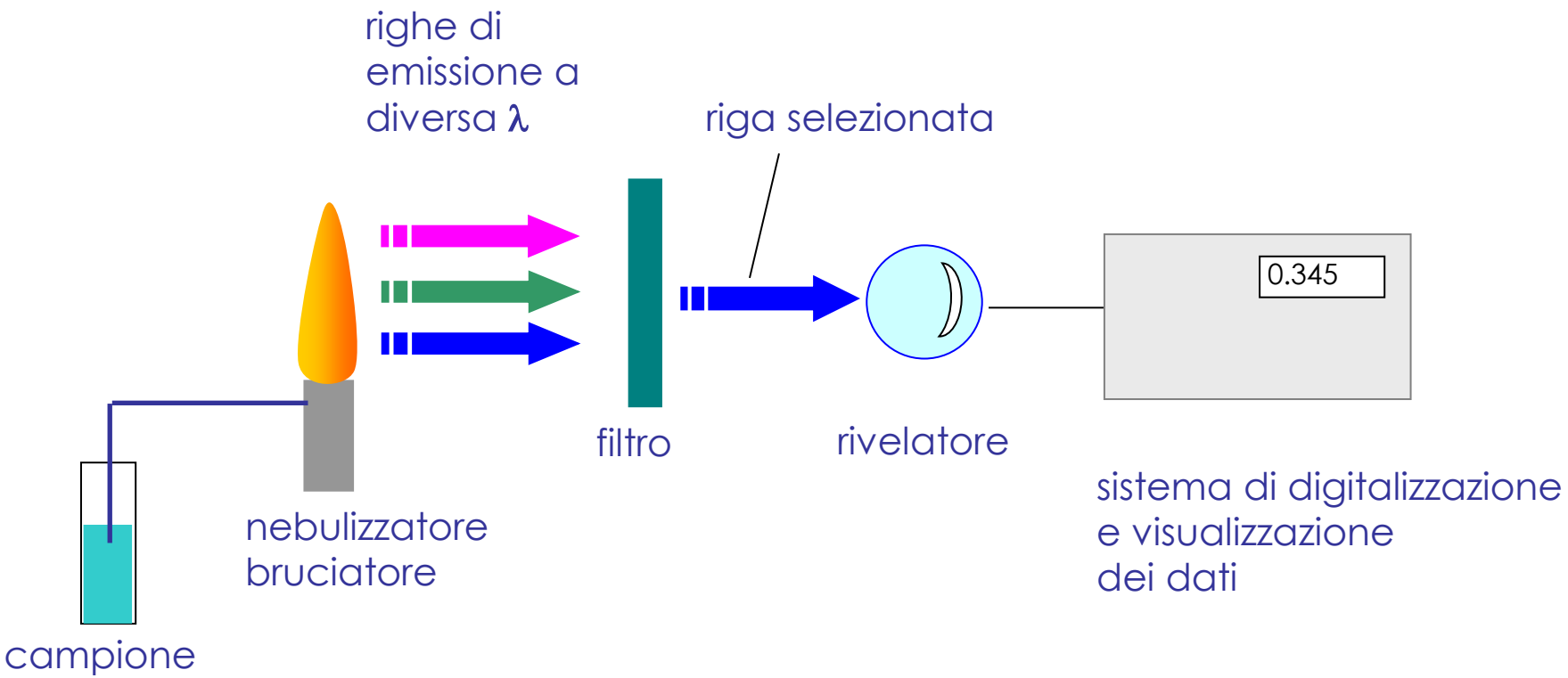
k = costante di Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K)

E_j = differenza di energia fra i livelli j e fondamentale

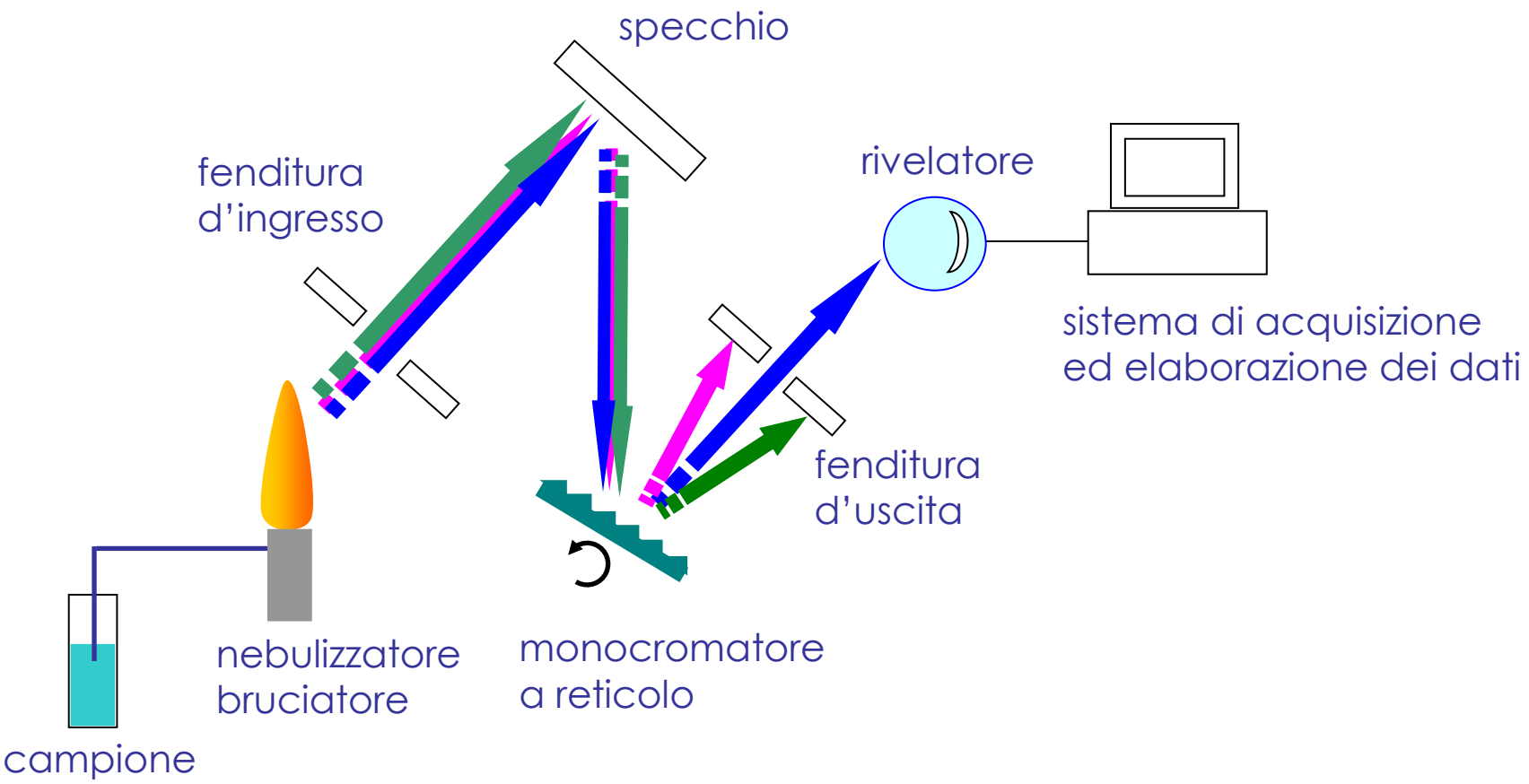
T = temperatura di eccitazione (espressa in Kelvin)

Emissione in fiamma (Flame-AES)

Fotometri



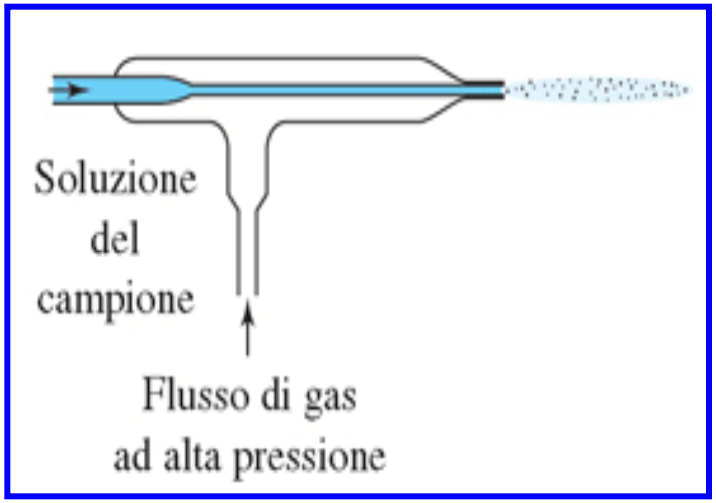
Spettrofotometri



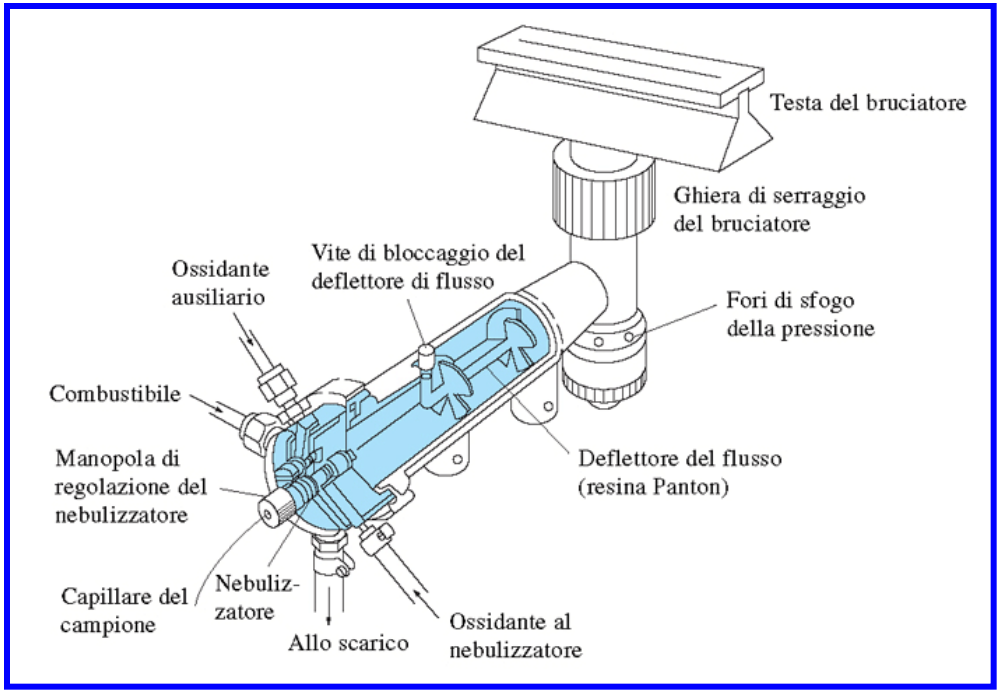
Bruciatori e fiamme

Il bruciatore assolve alla duplice funzione di:

- ✓ trasformare la soluzione del campione in un aerosol mediante nebulizzazione;
- ✓ regolare la preparazione della miscela di campione nebulizzato, combustibile e ossidante per la generazione della fiamma.



bruciatore a tubi concentrici



bruciatore a fiamma laminare

Fotografia della fiamma prodotta da un **bruciatore tipo-Bunsen multiplo** per spettroscopia di emissione in fiamma



Fotografia della fiamma prodotta da un **bruciatore a fiamma laminare** (utilizzato per la spettroscopia di assorbimento in fiamma)



Caratteristiche delle fiamme più utilizzate

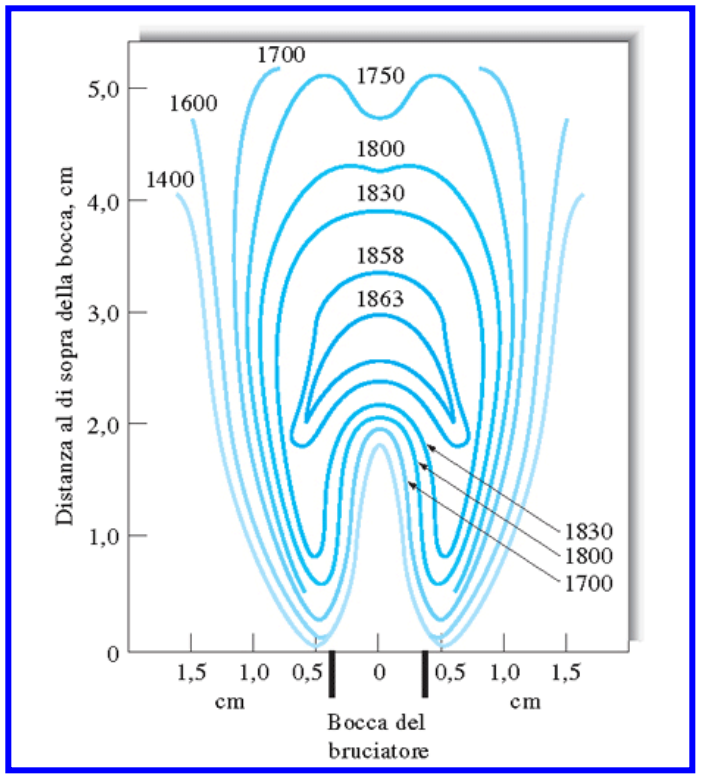
Combustibile	Ossidante	Temperatura, °C	Velocità massima di combustione (cm s^{-1})
Gas naturale	Aria	1700-1900	39-43
	Ossigeno	2700-2800	370-390
Idrogeno	Aria	2000-2100	300-440
	Ossigeno	2550-2700	900-1400
Acetilene	Aria	2100-2400	158-266
	Ossigeno	3050-3150	1100-2480
	Protossido di azoto	2600-2800	285
Cianogeno	Aria	2330	
	Ossigeno	4550	

La velocità a cui fluisce la miscela combustibile/ossidante dev'essere prossima a quella massima di combustione per evitare pericolosi ritorni di fiamma (se è più bassa) o lo spegnimento della fiamma (se è più elevata).

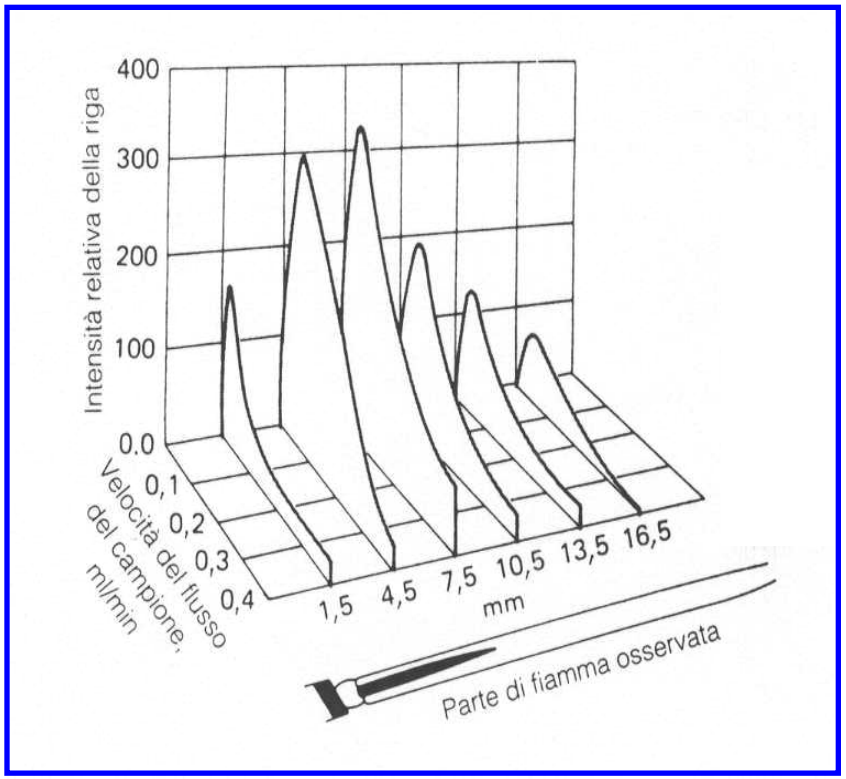
L' intensità del segnale osservato è correlata a parametri quali:

- ❖ velocità del flusso di campione;

- ❖ posizione nella fiamma in cui viene campionata la radiazione (in relazione alle differenze di temperatura presenti all'interno della fiamma);



fiamma gas naturale-aria

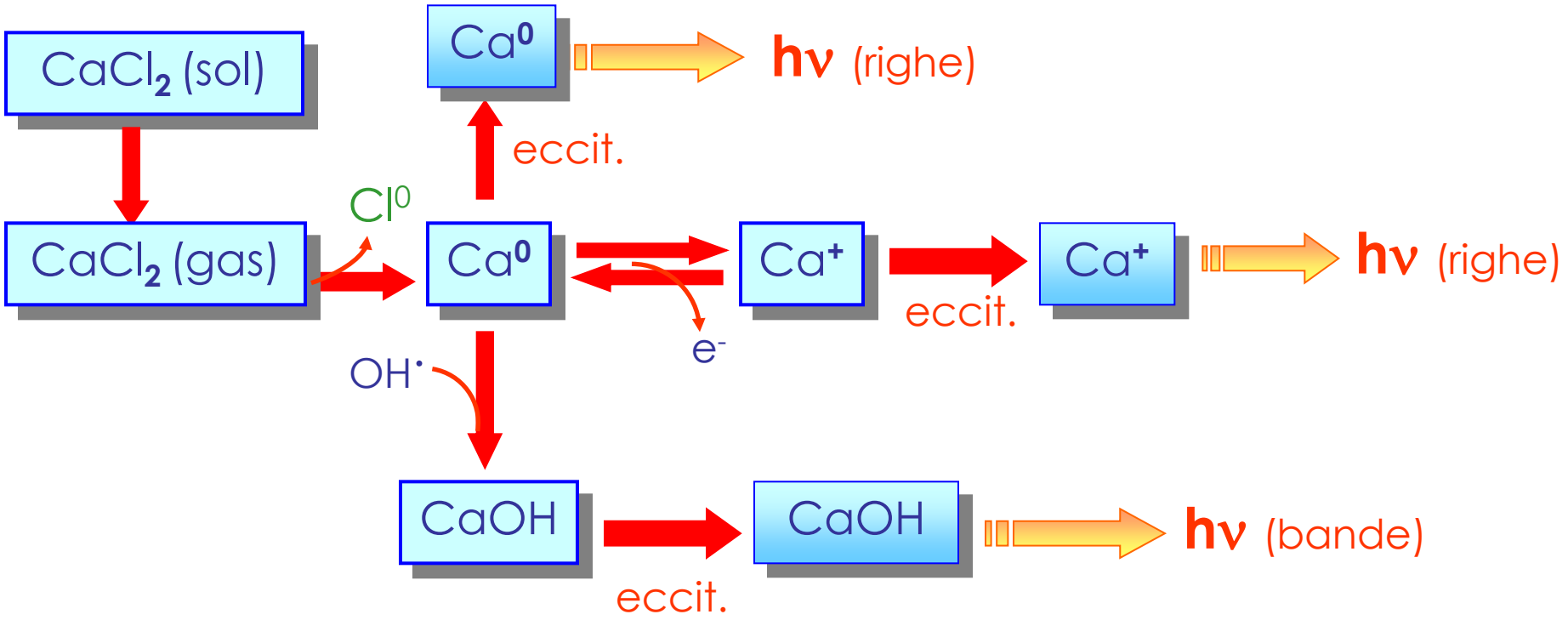


fiamma cianogeno-ossigeno

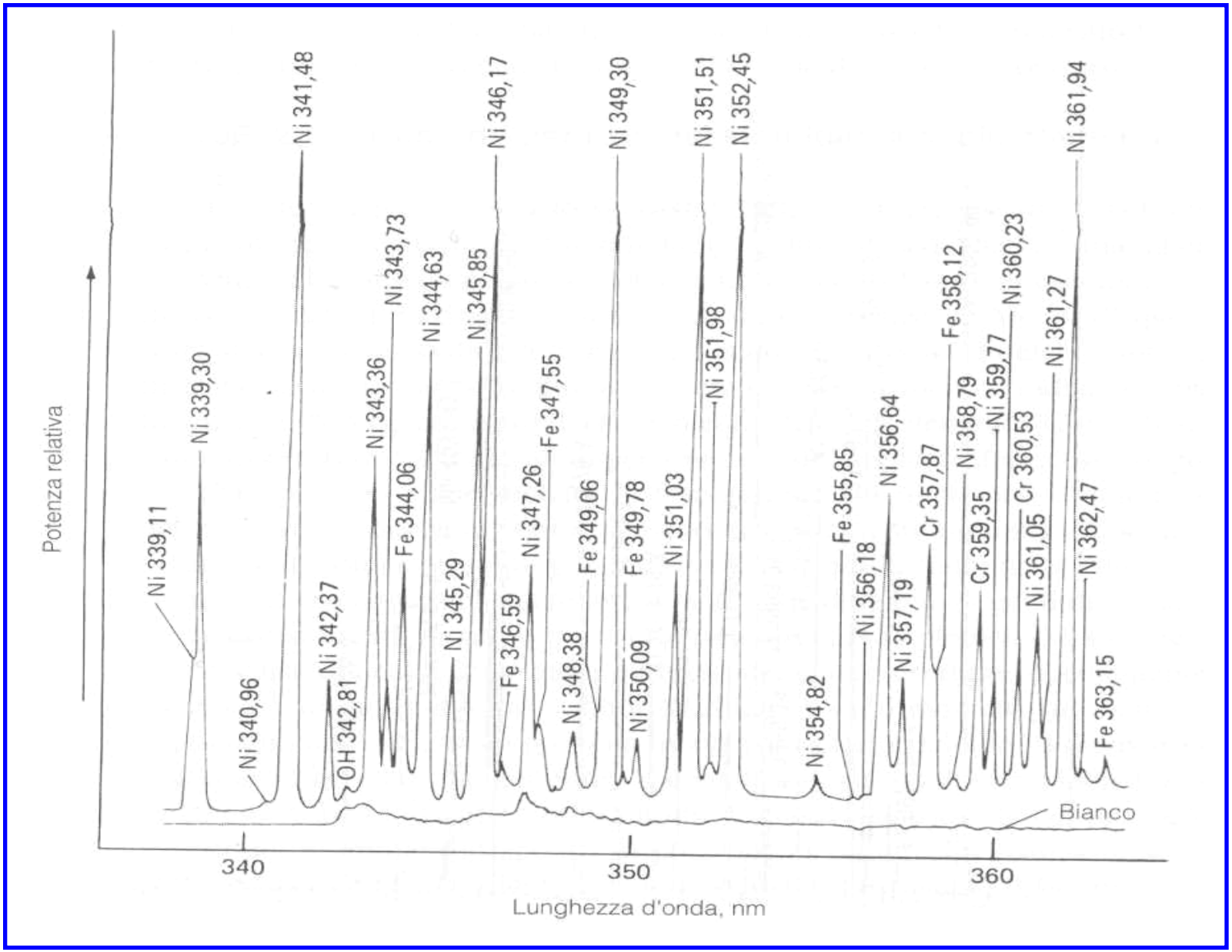
Aspetti della spettroscopia di emissione in fiamma

Gli spettri di emissione in fiamma sono costituiti da:

- **righe** dovute all'emissione di specie atomiche (o ioni) eccitate
- **bande** dovute all'emissione di specie molecolari generate dall'interazione fra radicali presenti nella fiamma e atomi o direttamente presenti nella fiamma ($OH^{\cdot}$, $CH^{\cdot}$, H_2O, CO, CO_2, ecc.)



Un esempio di spettro di emissione in fiamma: **lega Ni-Fe-Cr**



Ionizzazione in fiamma

Gli ioni dell'elemento analizzato (ad esempio Ca^+) possono rappresentare una complicazione perché emettono righe a lunghezze d'onda diverse da quelle dei suoi atomi neutri.

L'entità della ionizzazione (percentuale di atomi trasformati in ioni) è legata al potenziale di ionizzazione dell'elemento analizzato e alle condizioni di temperatura (ossia al tipo di fiamma):

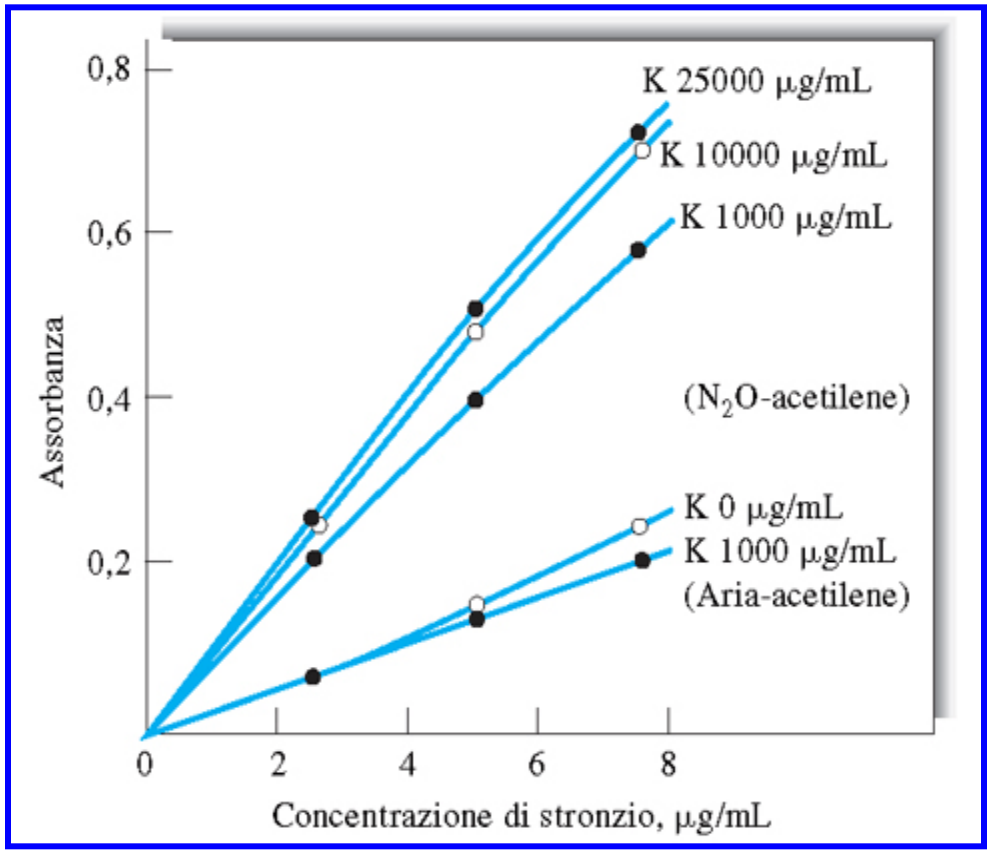
Elemento	Potenziale di ionizzazione, eV	Propano-aria 2200 K	H_2-O_2 2450 K	Acetilene-O_2 2800 K
Litio	5.39	< 0.01	0.9	16.1
Sodio	5.14	0.3	5.0	26.4
Potassio	4.34	2.5	31.9	82.1
Rubidio	4.17	13.5	44.4	89.6
Cesio	3.89	28.3	69.6	96.4
Magnesio	7.64	$< 10^{-5}$	< 1	1.0
Calcio	6.11	< 0.01	1.0	7.3
Stronzio	5.69	< 0.1	2.7	17.2
Bario	5.21	1.0	8.6	42.8

Per ridurre l'incidenza della ionizzazione si può introdurre in fiamma un tampone di ionizzazione, ossia una specie facilmente ionizzabile che non interferisca con quella da analizzare e fornisca elettroni, spostando verso l'atomo neutro l'equilibrio di ionizzazione della specie d'interesse.

L'effetto può essere apprezzato in questo grafico relativo all'assorbimento atomico in fiamma dello stronzio in presenza o meno di potassio, aggiunto come tampone di ionizzazione, e in fiamme con temperature diverse.

Il grafico serve, di fatto, a valutare l'andamento con la concentrazione degli atomi di stronzio presenti in fiamma (da cui deriverebbero poi quelli eccitati in grado di emettere radiazione).

L'aggiunta di potassio, che si ionizza più facilmente dello stronzio, limita la ionizzazione di quest'ultimo e la conseguente curvatura della retta di calibrazione ad elevate concentrazioni.



Va precisato che, in assenza di tampone di ionizzazione, l'andamento del numero di atomi in funzione della concentrazione è tipicamente caratterizzato da una concavità rivolta verso l'alto se l'elemento di interesse va incontro ad una ionizzazione non trascurabile (cosa che accade soprattutto in fiamme aventi un'elevata temperatura).

Questo particolare andamento deriva dall'equazione della costante di ionizzazione, che per un generico elemento M può essere espressa come:

$K_{ionizzazione} = ([M^+][e^-]) / [M]$

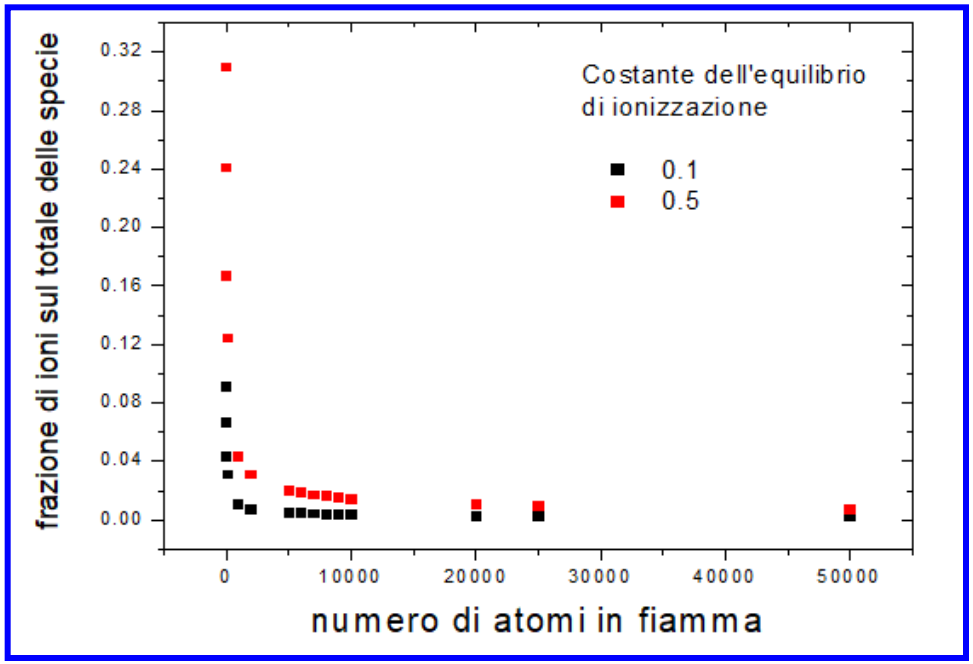
Se gli elettroni derivano unicamente dagli atomi M si può scrivere $[M^+] = [e^-]$ e quindi :

$K_{ionizzazione} = [M^+]^2/[M]$

Detta $[M]_{tot}$ la concentrazione di atomi inizialmente introdotti in fiamma, che poi si ripartiscono fra atomi e ioni, si può scrivere la relazione:

$[M]_{tot} = [M^+] + [M]$

Ipotizzando un valore della costante di ionizzazione e un numero totale di atomi introdotti inizialmente in fiamma è possibile simulare la frazione di atomi che diventano poi ioni rispetto al totale di quelli inizialmente introdotti in fiamma.



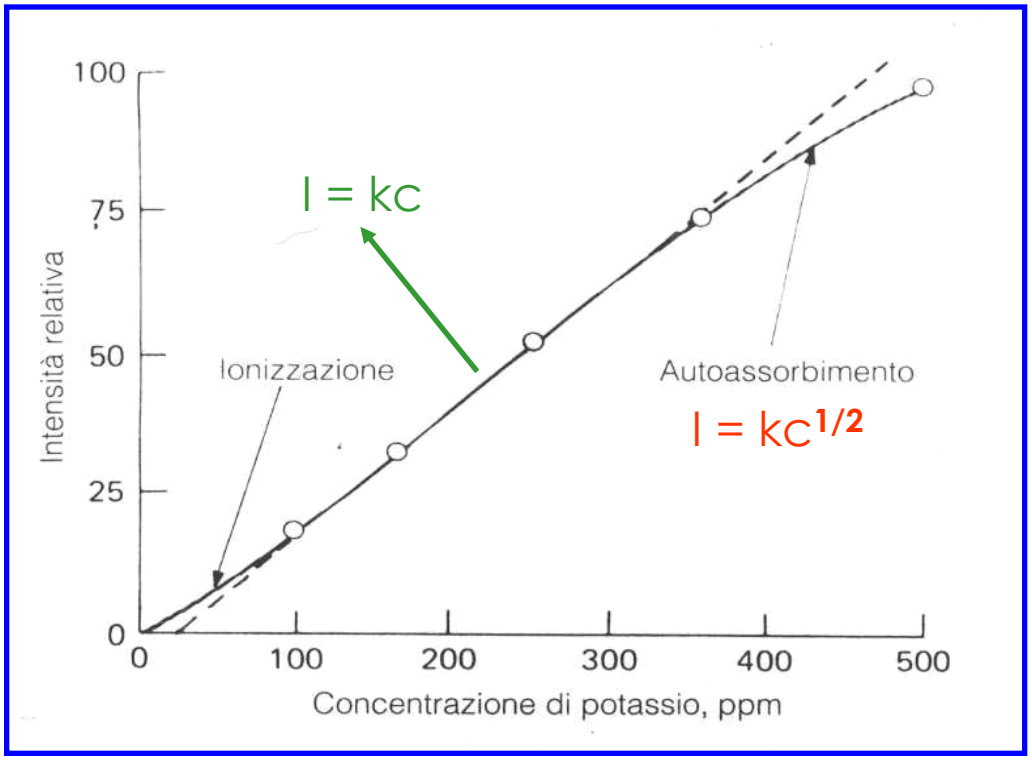
Dalla simulazione si evince che per un basso numero complessivo di atomi introdotti inizialmente in fiamma (quindi per basse concentrazioni dell'elemento di interesse) il contributo della sotto-popolazione ionizzata tende ad essere più alto rispetto a quello osservato per numeri più alti, quindi a concentrazioni più alte. Questo determina la curvatura verso l'alto del grafico che esprime il numero di atomi rimasti tali in fiamma al variare della concentrazione.

Quando si introduce il tampone di ionizzazione, però, si può scrivere che $[e^-]$ sia uguale ad una costante, determinata dalla quantità di elemento sacrificale aggiunto, e questo cambia l'andamento della curva, facendola diventare convessa, quantomeno fino a quando la quantità dell'elemento è tale da rendere l'andamento lineare.

Autoassorbimento

La radiazione emessa dagli atomi eccitati in fiamma può essere assorbita da altri atomi dello stesso elemento che si trovano allo stato fondamentale.

Il fenomeno è evidente ad elevate concentrazioni e porta a variare la dipendenza dell'intensità di emissione dalla concentrazione.



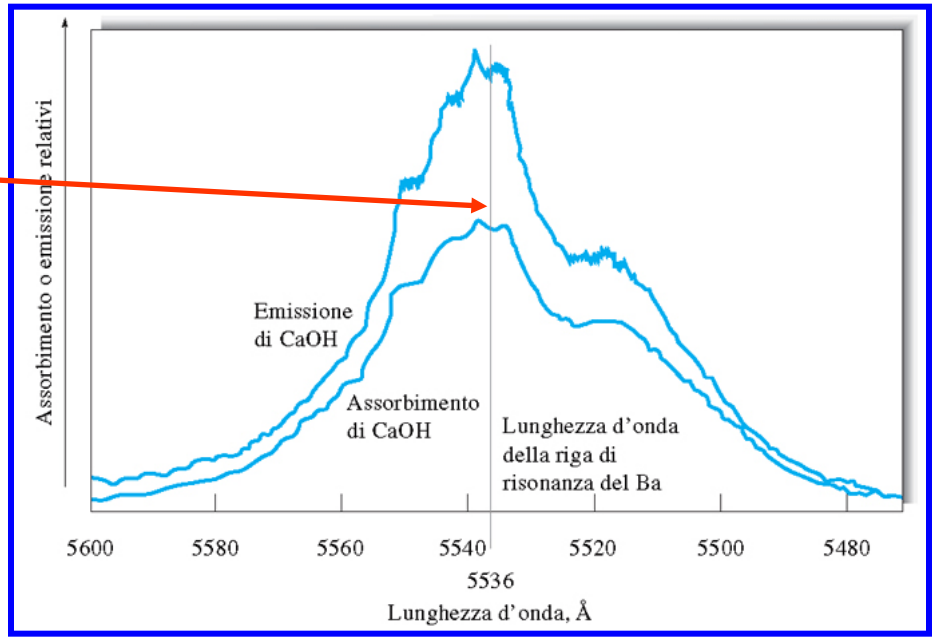
Anche in questo grafico si nota la curvatura verso l'alto alle basse concentrazioni, legato alla ionizzazione.

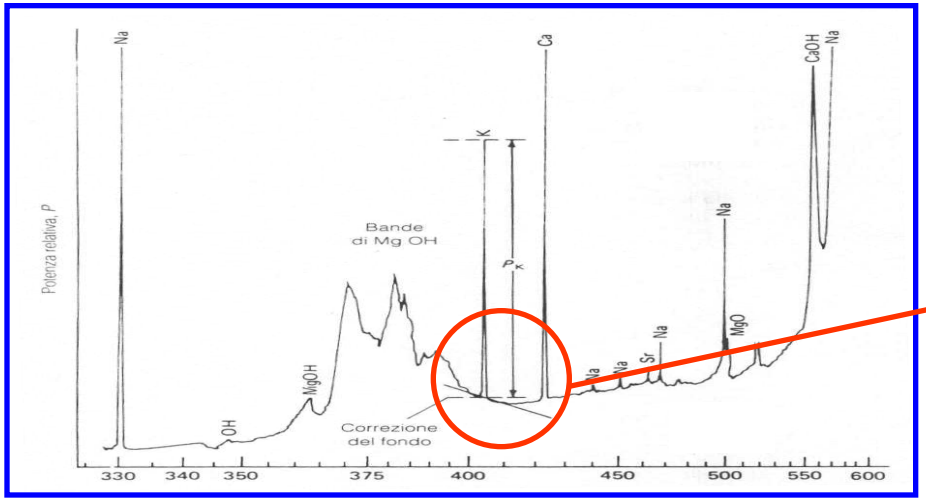
Interferenze in spettroscopia di emissione in fiamma

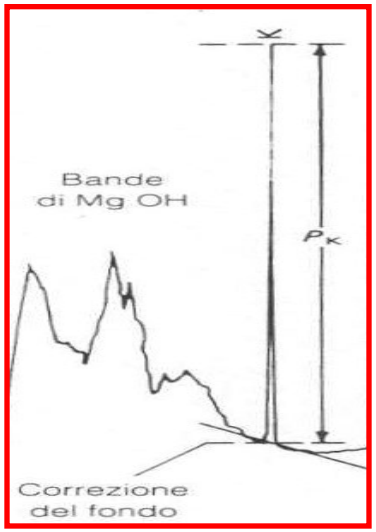
Interferenze spettrali

La riga d'interesse può essere sovrapposta ad una banda.

Se la sovrapposizione è solo parziale è possibile sottrarre il contributo della banda prima di misurare l'intensità emessa dall'elemento analizzato.







Interferenze chimiche

Sono dovute a reazioni a cui prende parte l'analita d'interesse nella fiamma.
Accanto alla ionizzazione, uno dei processi interferenti più importanti è rappresentato dalla formazione di composti a bassa volatilità: spesso anioni presenti nella matrice formano sali poco volatili con l'elemento di interesse (ad esempio i fosfati e i solfati con il calcio), impedendone l'emissione.

In questo caso si possono introdurre in fiamma:

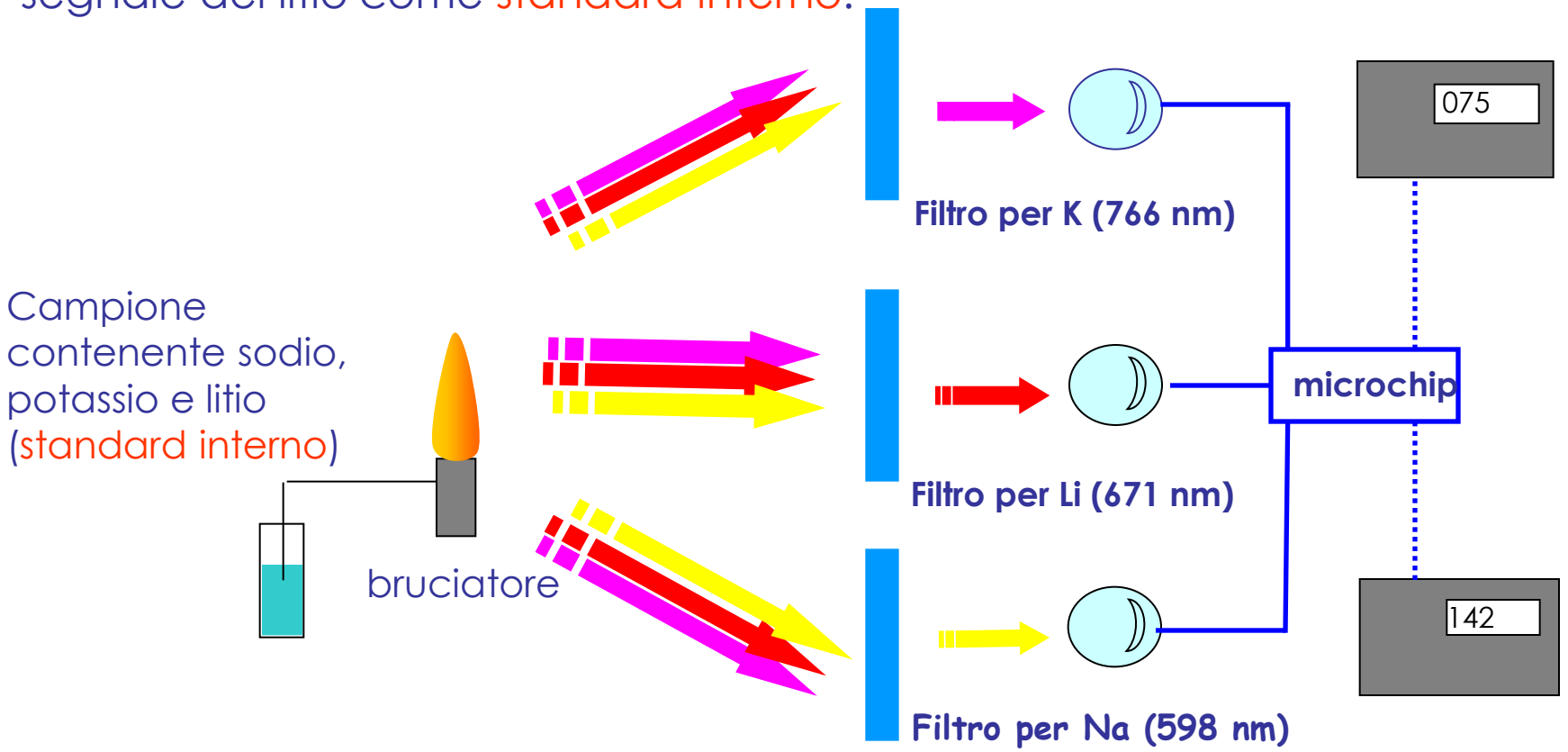
agenti rilascianti, ossia cationi in grado di reagire preferenzialmente con la specie interferente, impedendone la reazione con l'analita (stronzio e lantanio si usano nella determinazione del calcio)

agenti protettivi, ossia composti (ad esempio EDTA, 8-idrossichinolina) che formano con l'analita complessi stabili ma volatili.

Applicazione: determinazione delle concentrazioni di sodio e potassio in campioni di acqua mediante spettroscopia di emissione in fiamma

Apparato strumentale

Sodio e potassio possono essere determinati in campioni di acqua mediante un fotometro a fiamma digitalizzato, che fornisce parallelamente i dati di emissione relativi ai due elementi, usando il segnale del litio come standard interno:



Fotometro a fiamma digitale a due canali (Na e K)





Uso dello standard interno

Fluttuazioni nelle condizioni della fiamma possono generare variazioni dell'intensità della radiazione emessa dagli atomi di un elemento NON correlate a variazioni della sua concentrazione.

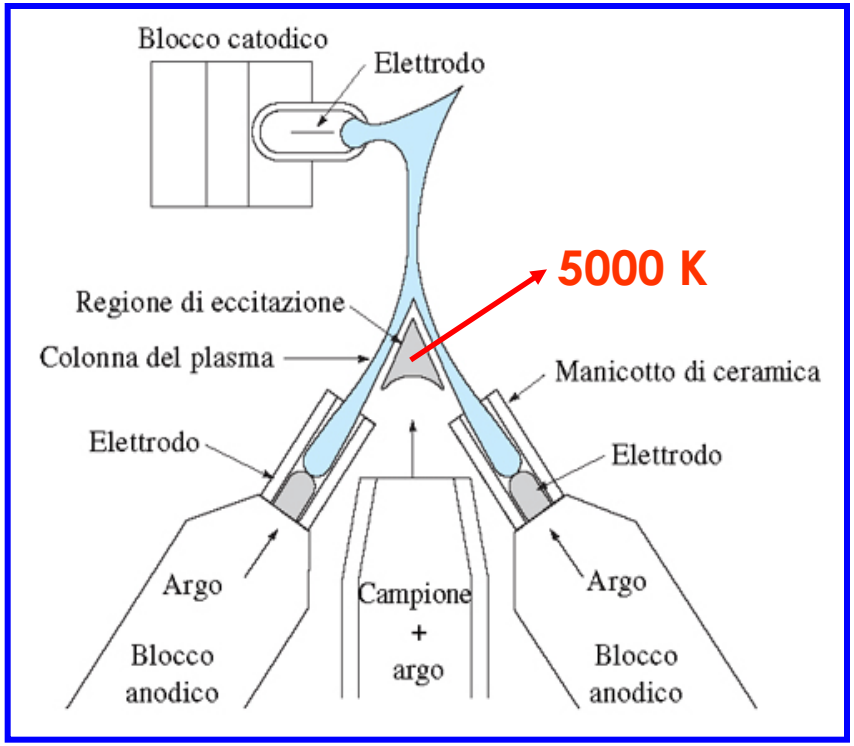
Uno degli approcci utilizzabili per la risoluzione di questo problema è l'impiego di uno standard interno, ossia un elemento aggiunto al campione in concentrazione nota e costante. Nel caso specifico verrà impiegato come standard interno il catione Li^+.

L'intensità di una delle righe di emissione dello standard interno viene usata per compensare fluttuazioni dell'intensità di emissione degli analiti dovute ad instabilità della fiamma.

Fasi della misura

- Preparazione di una soluzione di litio, da usare come standard interno
- Preparazione di tre soluzioni standard contenenti sodio e potassio alla stessa concentrazione, usando la soluzione di litio come solvente
- Taratura del fotometro digitale
- Misura sui campioni di acqua, opportunamente diluiti con la soluzione di litio: la lettura delle concentrazioni di sodio e potassio viene effettuata direttamente sui due display del fotometro, che opera automaticamente la correzione delle fluttuazioni usando il segnale del litio come riferimento.

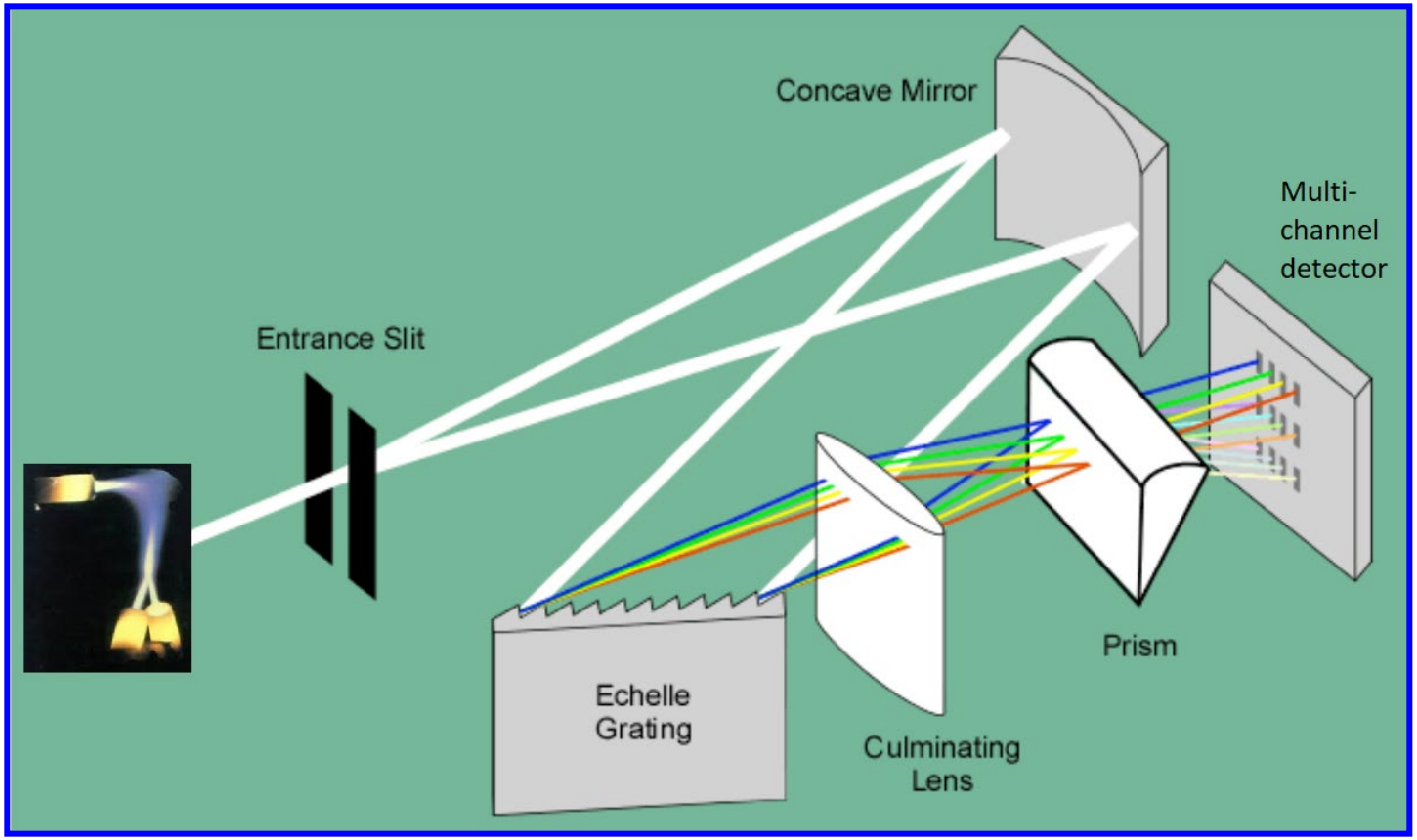
Emissione in plasma a corrente continua (DCP-AES)



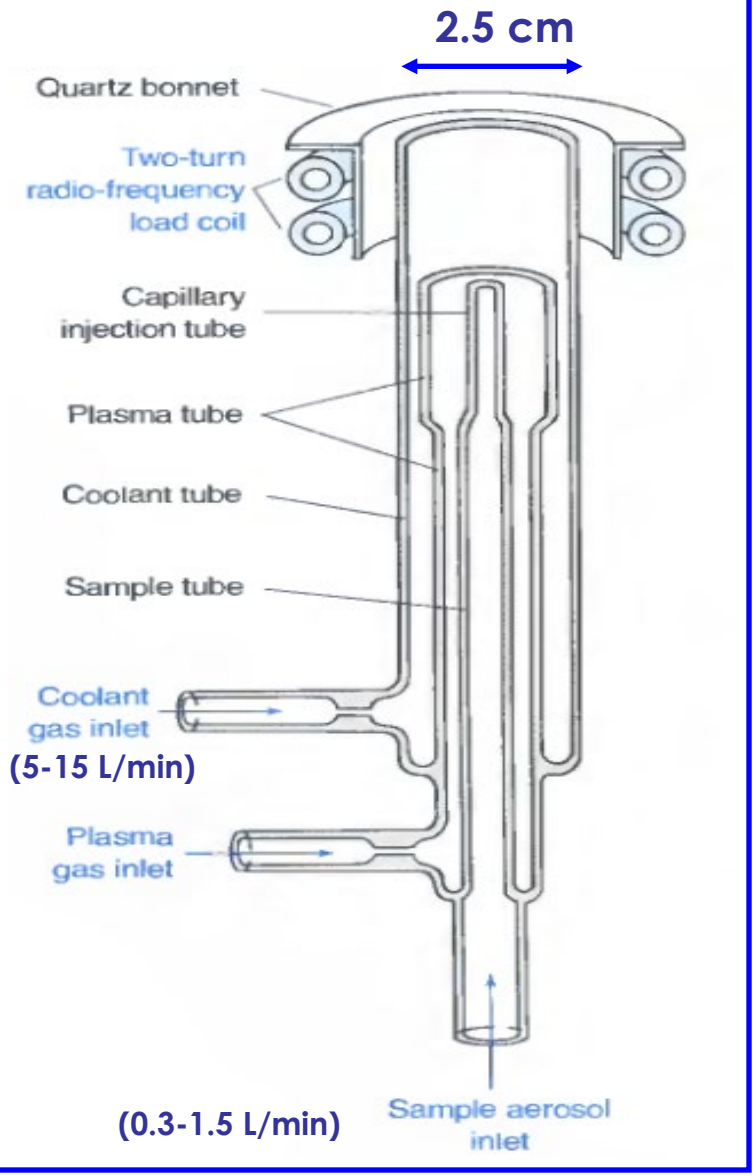


Plasma (definizione fisica): miscela gassosa contenente concentrazioni relativamente elevate e uguali di specie con carica elettrica opposta (cationi ed elettroni). Nel plasma in corrente continua (Direct Current Plasma) l'argon viene ionizzato ponendo per pochi istanti a contatto i tre elettrodi sottoposti ad elevate differenze di potenziale. Il calore generato dalla elevata corrente circolante (10-15 A) genera ioni Ar^+, che poi sostengono il plasma anche dopo l'allontanamento degli elettrodi, muovendosi sotto l'effetto del campo elettrico e collidendo con atomi di Ar, con generazione di ulteriore calore.

Il campione viene nebulizzato e inviato nella regione più calda del plasma, nella quale viene atomizzato ed eccitato. La radiazione emessa viene inviata ad uno speciale sistema di monocromazione, costituito da un reticolo piano (Echelle) e da un prisma, che consente di disperdere le diverse lunghezze d'onda su un piano. In corrispondenza di tale piano può essere collocato un rivelatore multicanale (ad esempio una serie bidimensionale di diodi a giunzione p-n o di fotomoltiplicatori), che consente la registrazione in brevissimo tempo dell'intero spettro di emissione.

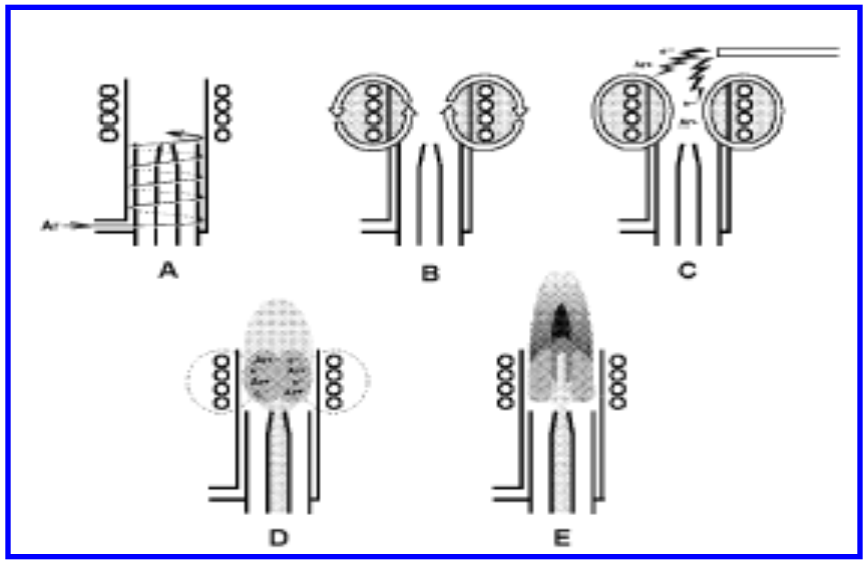


Emissione in plasma induttivamente accoppiato (ICP-AES)



L'argon viene prima ionizzato da una scintilla, poi gli ioni Ar^+ e gli elettroni così prodotti percorrono traiettorie circolari perpendicolari alle linee di forza del campo magnetico prodotto da una bobina a radiofrequenza (27 MHz).

La resistenza al loro movimento provoca un riscaldamento dell'argon effluente fino a temperature di 10000 K (*fireball*):



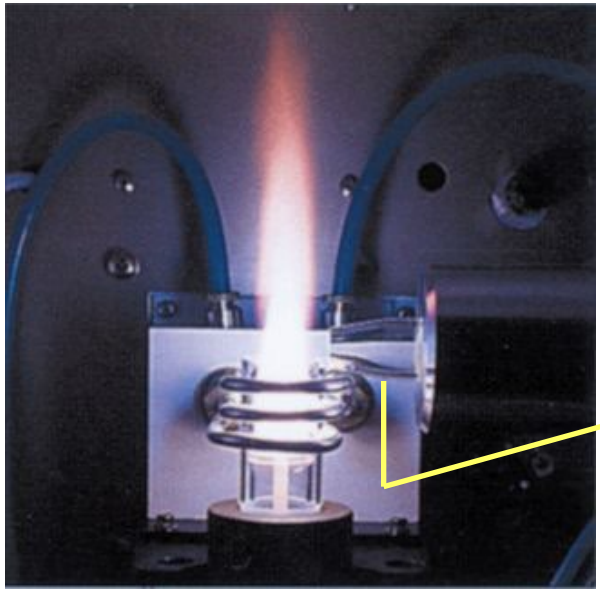
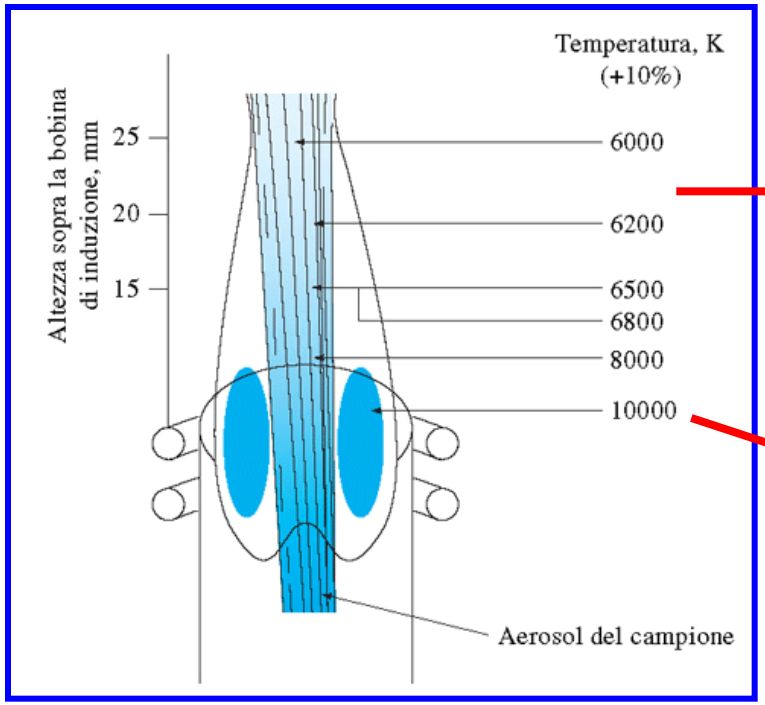


Foto di una torcia ICP accesa in assenza di analita

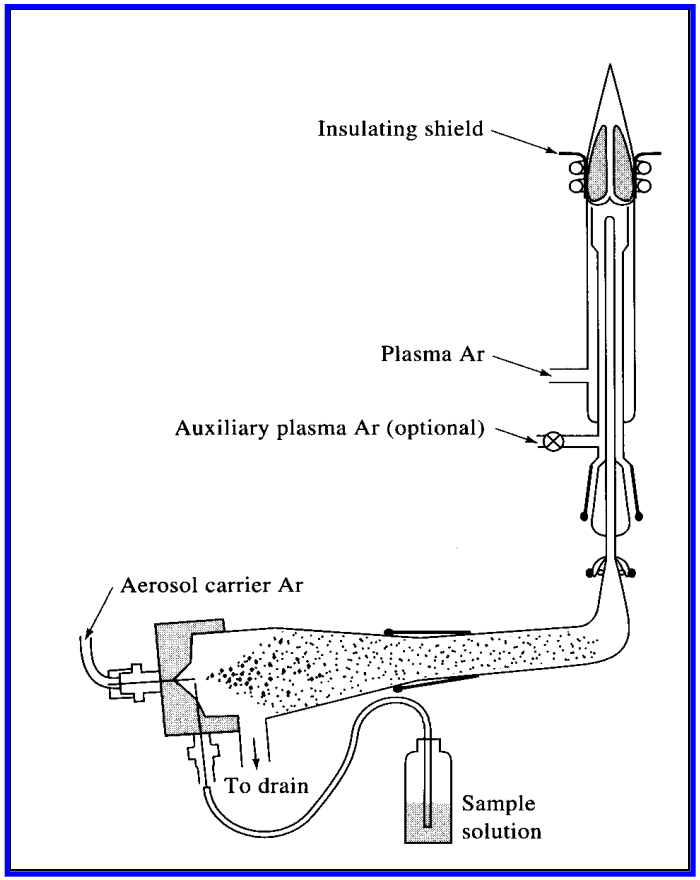
Ingresso del sistema ottico per il campionamento della radiazione emessa dal plasma



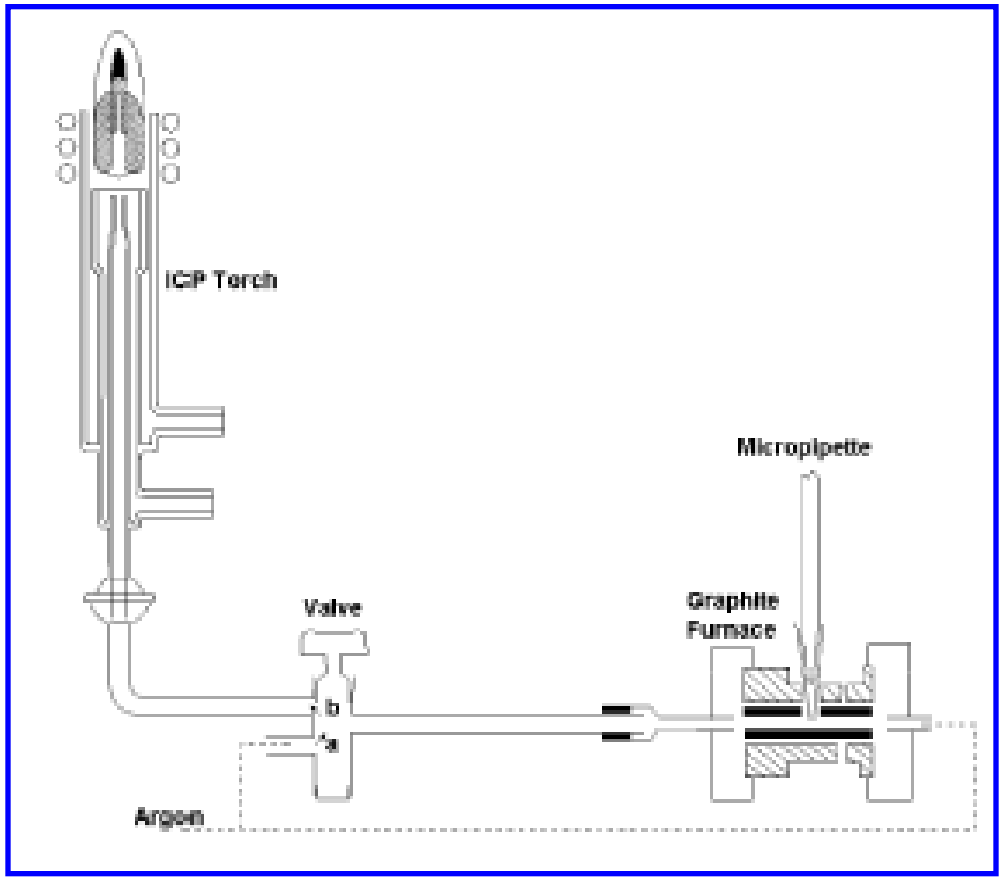
zona otticamente trasparente in cui sono attenuate l'emissione dell'argon e quella continua

zona interna opaca (bianco brillante) con emissione delle righe dell'argon su una base continua

Introduzione del campione in un plasma induttivamente accoppiato



nebulizzazione pneumatica



vaporizzazione elettrotermica

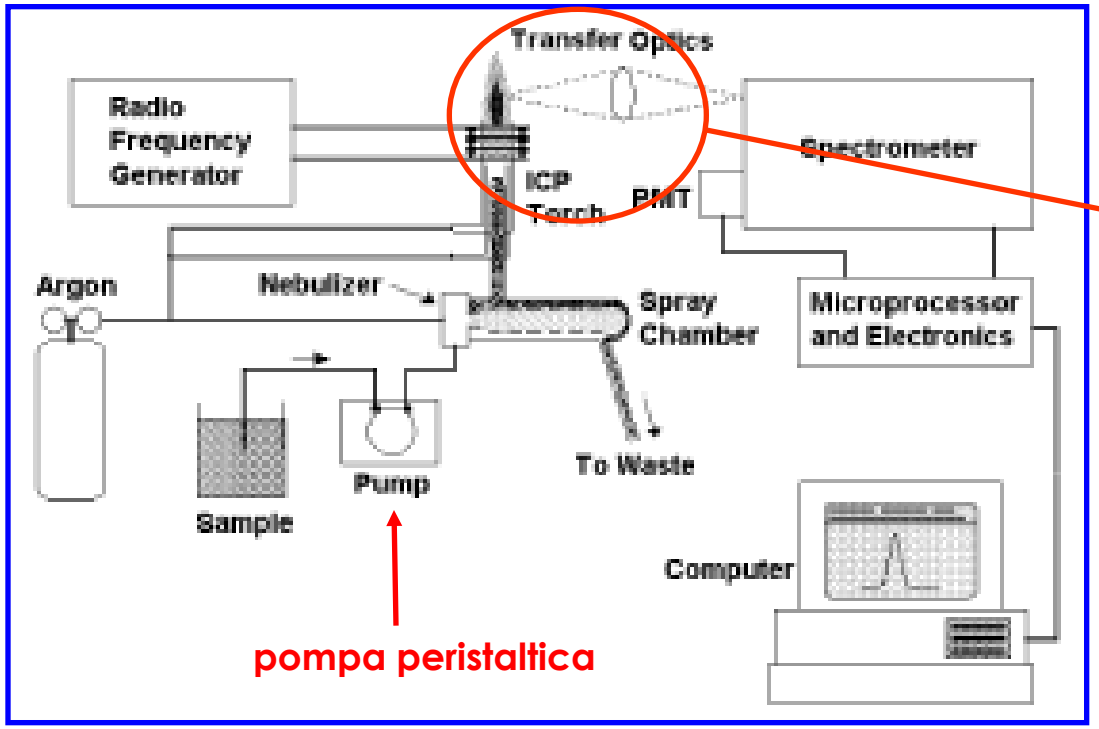
Vantaggi dell'atomizzazione/eccitazione con ICP

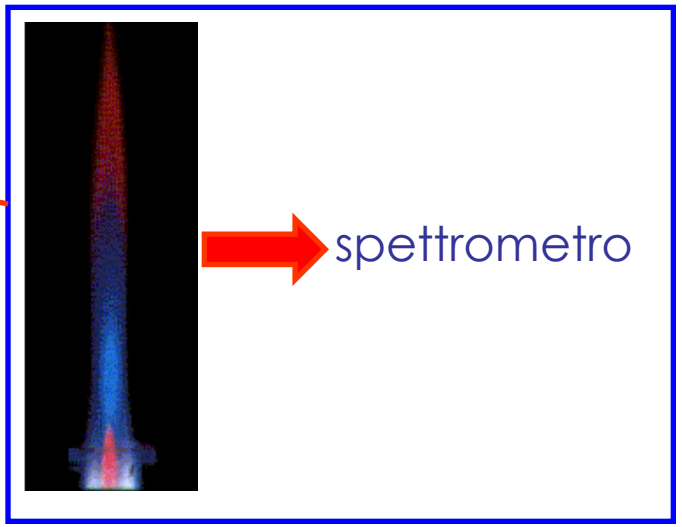
- ✓ la temperatura molto più elevata genera un'atomizzazione del campione molto più estesa rispetto alle fiamme (ma anche la ionizzazione);
- ✓ l'ambiente inerte (Ar) impedisce la formazione di radicali $OH^{\cdot}$ o $O^{\cdot}$, riducendo l'emissione a bande;
- ✓ le concentrazioni di campione esplorabili sono molto più basse ed il fenomeno dell'autoassorbimento è quasi inesistente
- ✓ la temperatura elevata permette di atomizzare anche composti refrattari

Svantaggi dell'atomizzazione/eccitazione con ICP

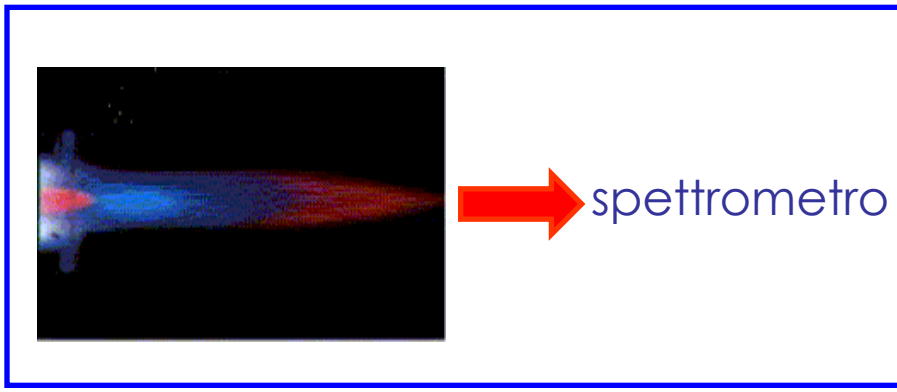
- ✓ costo dell'analisi elevato a causa del dispendio di Argon
- ✓ presenza di un gran numero di righe negli spettri a causa dell'emissione concomitante da parte degli ioni

Schema generale di uno spettrometro ICP-AES





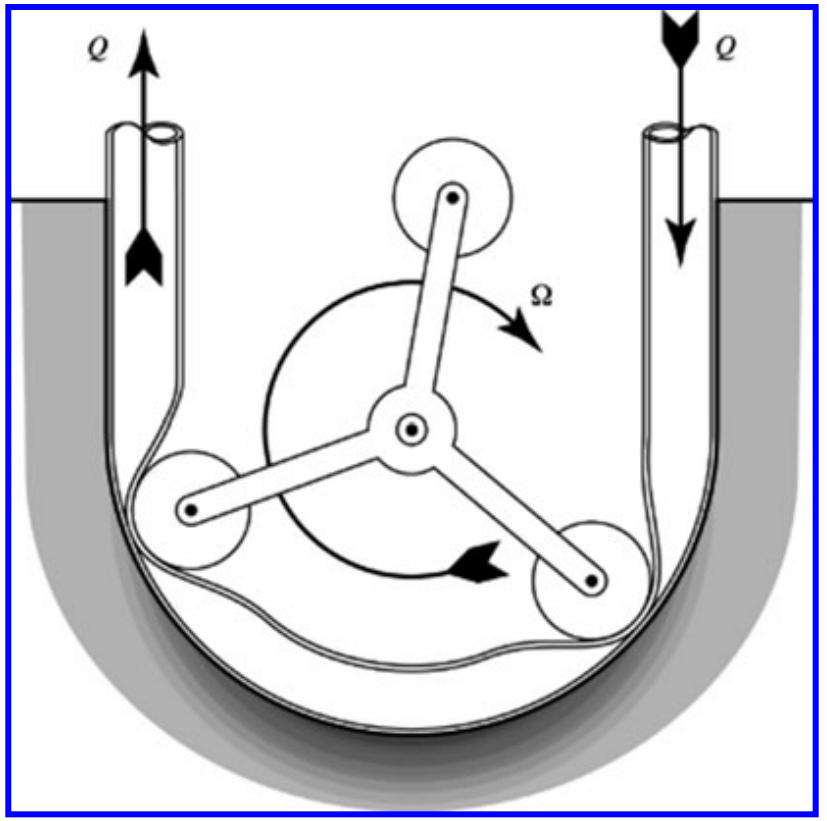
La radiazione emessa viene di solito campionata lateralmente (configurazione radiale).



In alcuni casi si può campionare la radiazione dall'alto (configurazione assiale) per ottenere una maggiore sensibilità.

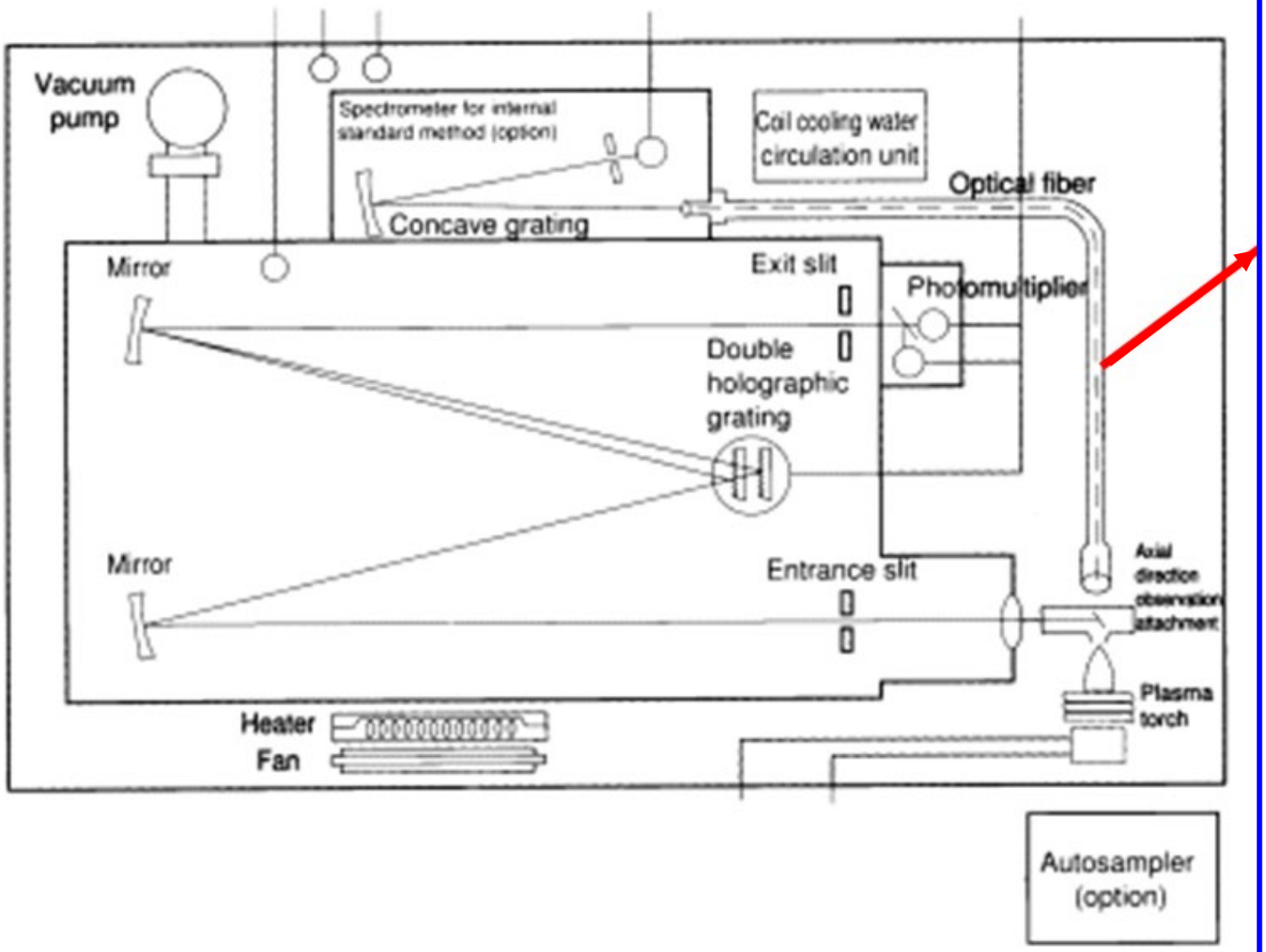
Nello schema strumentale riportato nella diapositiva precedente è indicato, come sistema di pompaggio della soluzione di analita verso il nebulizzatore, una pompa peristaltica.

Come evidenziato nella figura a lato, una pompa peristaltica sfrutta un principio fisico analogo a quello alla base del transito intestinale.



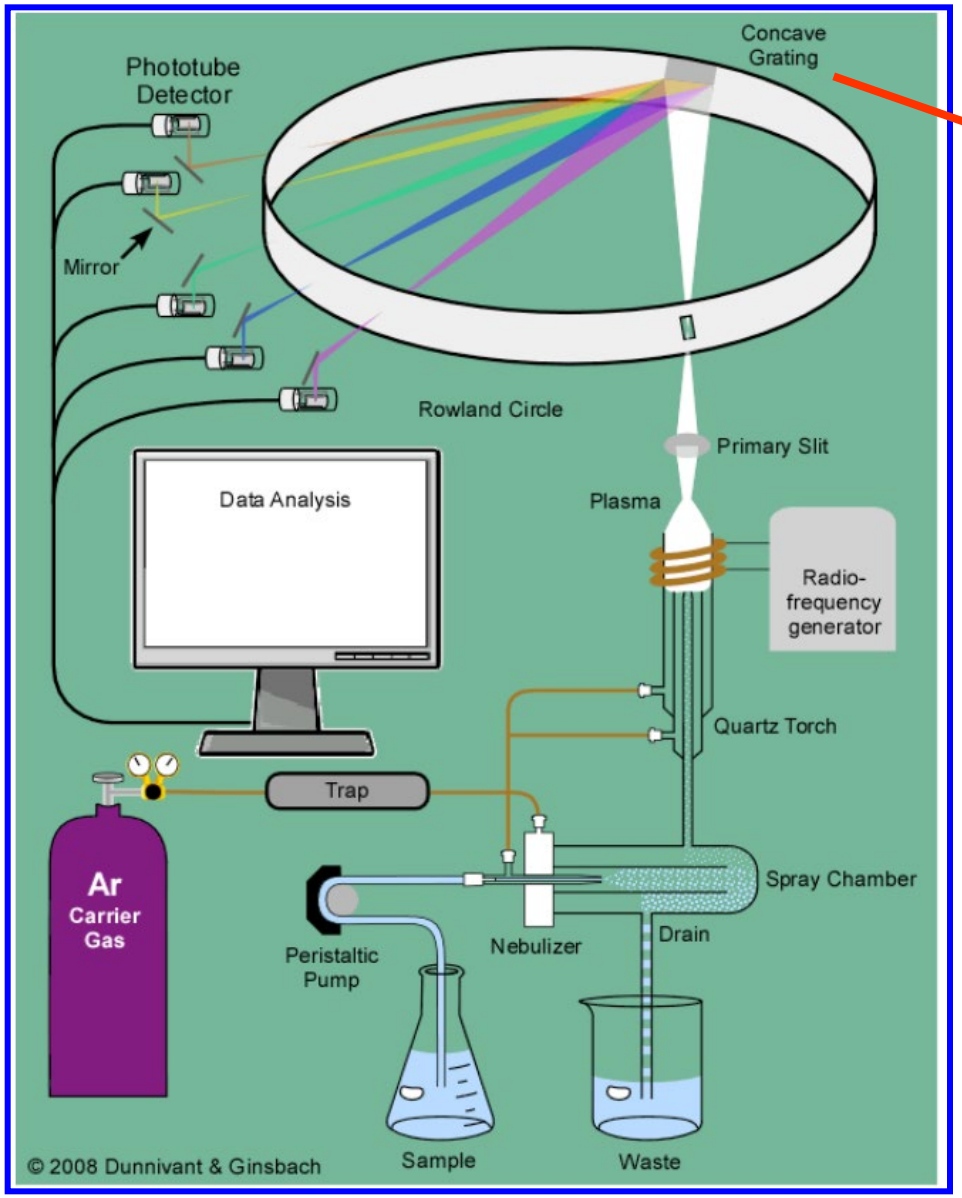
I cuscinetti cilindrici fissati alle estremità del rotore centrale (in alcuni tipi di pompa peristaltica possono essere anche più di tre) comprimono e rilasciano, in alternanza, la parete del tubo, realizzato in materiale flessibile, in cui si trova il liquido da mettere in movimento, spingendo quest'ultimo in avanti.
Il verso e la velocità di rotazione del rotore determinano il verso e la velocità del flusso all'interno del tubo, che possono essere quindi facilmente modificati, se necessario.

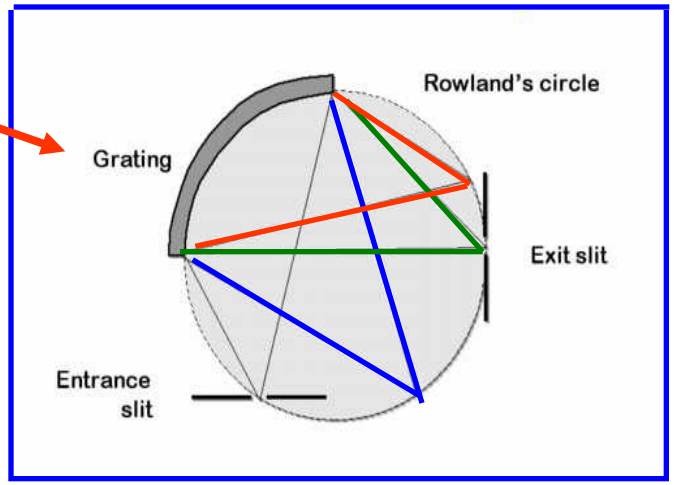
Spettrometro ICP-AES a reticolo convenzionale



Fibra ottica per il campionamento della radiazione emessa da un elemento introdotto nel plasma come riferimento (standard interno), radiazione poi diretta ad uno spettrometro specifico.

Spettrometri ICP-AES multicanale (reticolo concavo)

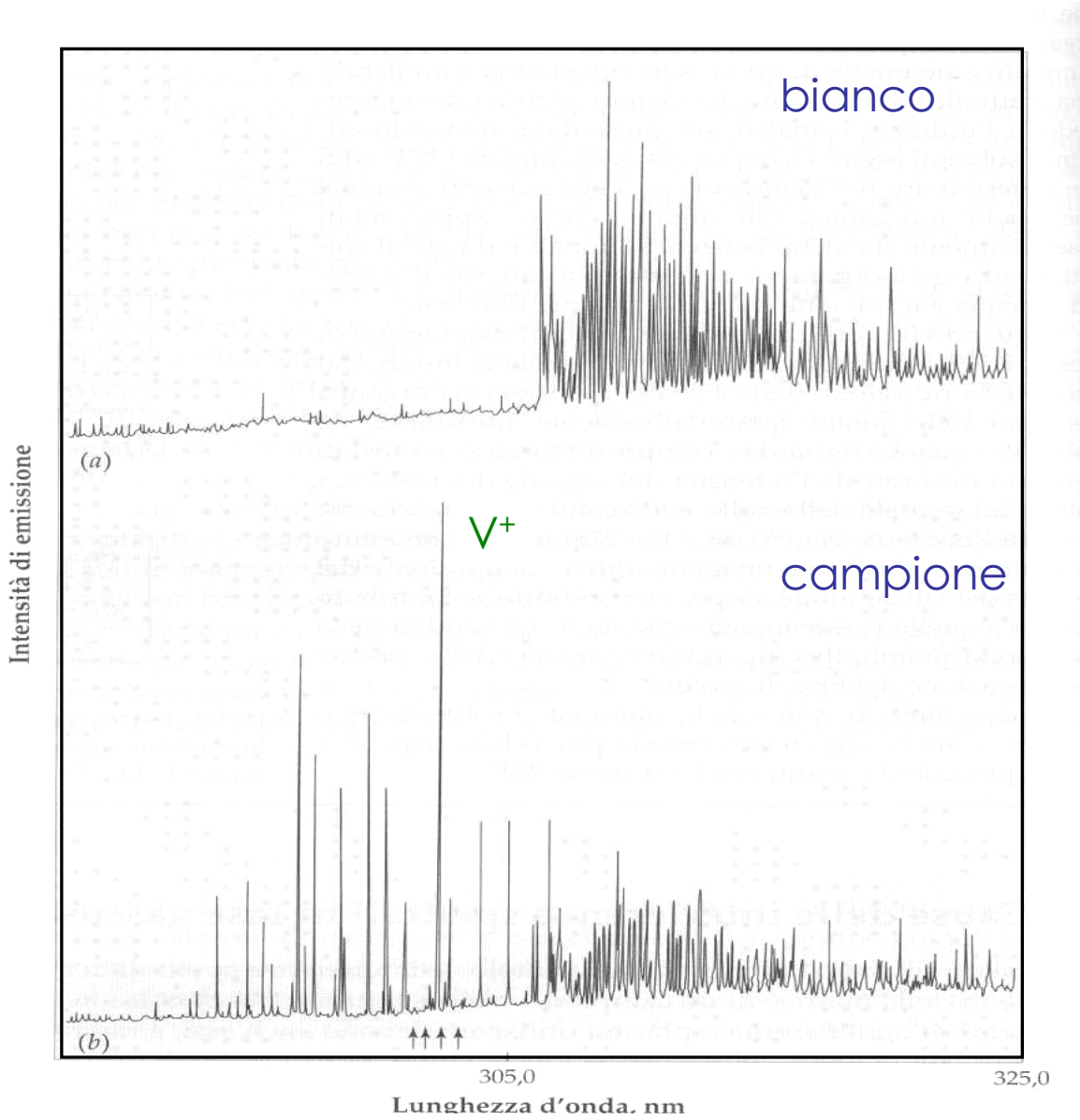




Il reticolo di diffrazione concavo focalizza le radiazioni a diversa lunghezza d'onda emesse nel plasma su una superficie circolare (**cerchio di Rowland**).

Sul cerchio di Rowland possono essere poste delle fenditure che precedono dei tubi fotomoltiplicatori o direttamente dei diodi in serie (DAD).

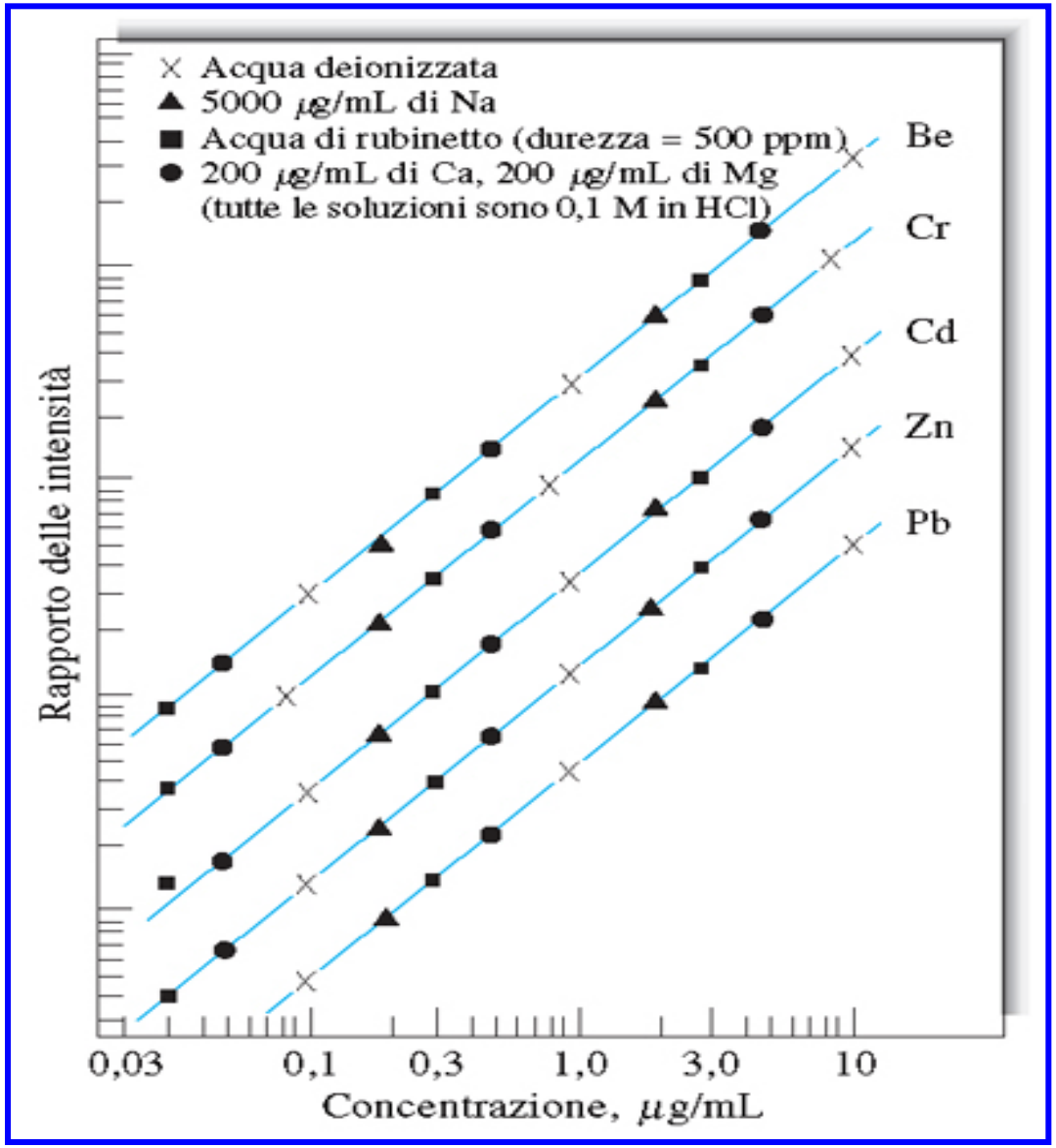
Esempi di spettri di emissione ICP



Il numero di righe emesse è generalmente molto alto, superiore a quello osservato nell'emissione in fiamma.

Una regione dello spettro di emissione (305-330 nm) è tuttavia inutilizzabile a fini analitici perché occupata dall'emissione dell'Argon.

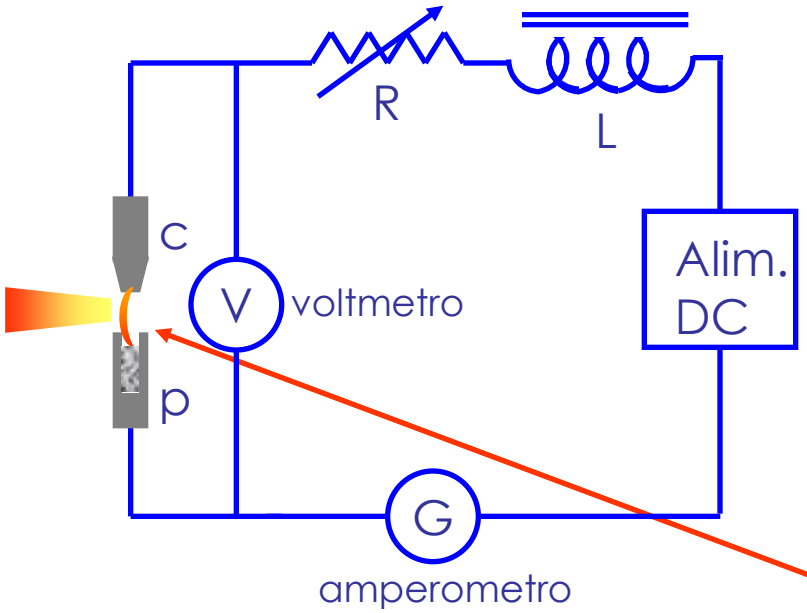
Calibrazione ICP multi-elementare in matrici complesse



Grazie alle elevate temperature la tecnica ICP-OES consente di ottenere un responso lineare su molti ordini di grandezza di concentrazione.

Inoltre, la temperatura abbatte l'effetto matrice, ossia consente di ottenere risposte paragonabili per un elemento anche se presente in tipi di campione molto diversi fra loro, perché gli altri componenti del campione non riescono ad interferire in modo rilevante con l'analita.

Emissione atomica in un arco elettrico



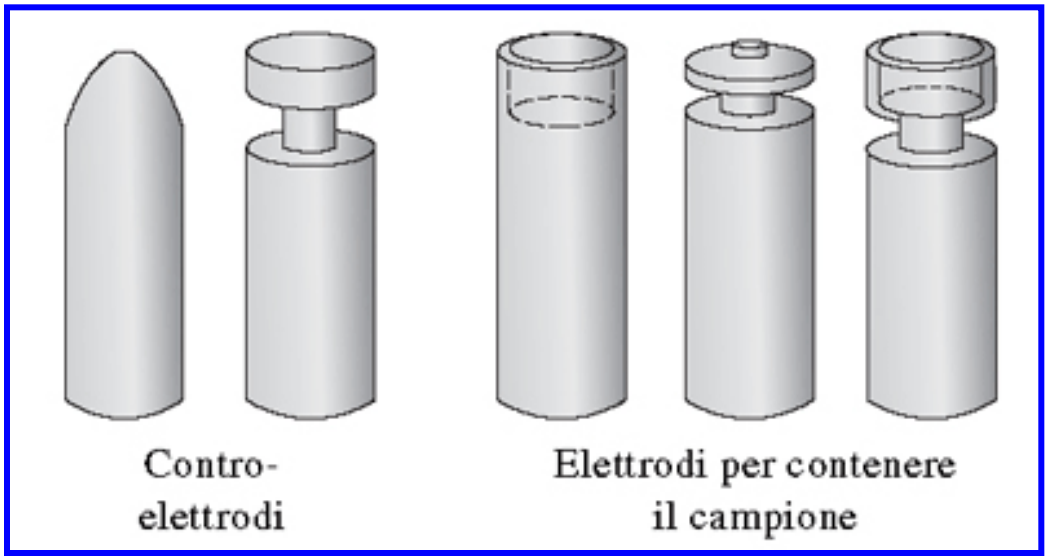
L'arco viene innescato cortocircuitando per un istante i due elettrodi fra cui è applicata una differenza di potenziale di 250 V. Il passaggio di una corrente di circa 15 A riscalda gli elettrodi fino a 4000-5000 K.

Allontanando gli elettrodi di 5-6 mm si crea un arco elettrico, dovuto agli ioni ed elettroni prodotti nell'aria per riscaldamento.



Foto di un arco elettrico stabile innescato fra due elettrodi.

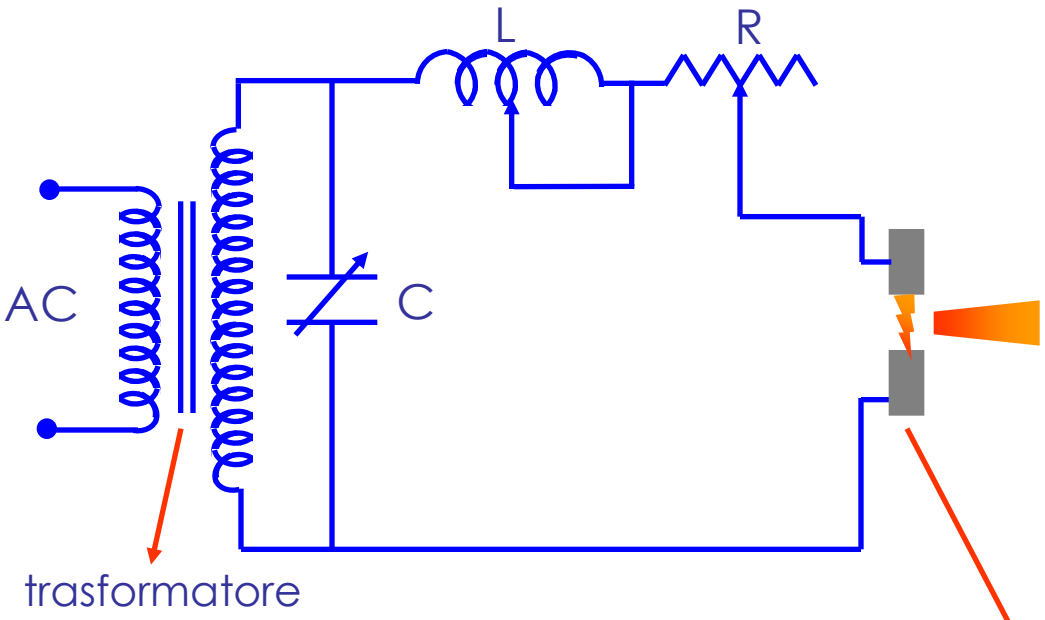
Nella strumentazione per spettroscopia atomica di emissione in arco elettrico gli elettrodi hanno una forma che facilita il contatto iniziale per innescare l'accensione dell'arco:

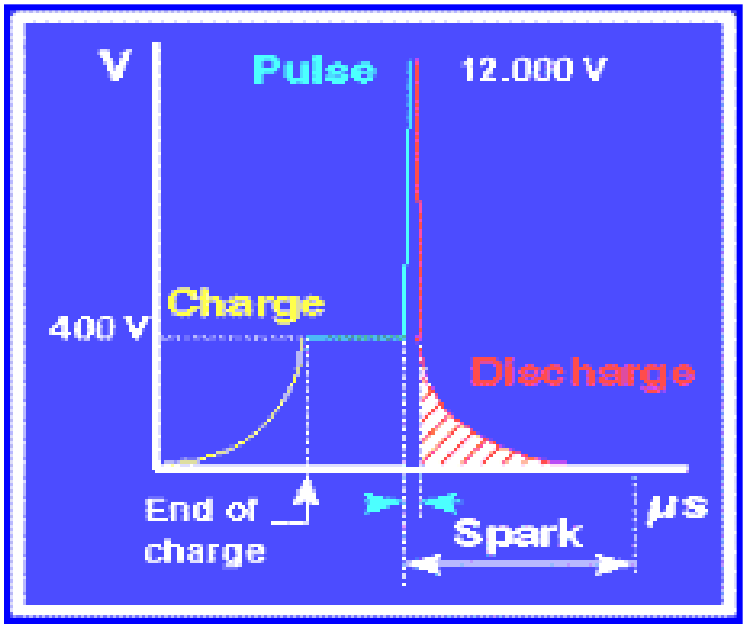


Se il campione è disponibile come polvere può essere alloggiato in un portacampione dotato di un pozzetto, e in tal caso il controelettrodo ha la forma di un'ogiva.
Se invece è disponibile come soluzione, questa può essere depositata su un portacampione piatto e il controelettrodo ha una forma analoga.

Una volta acceso l'arco il campione viene volatilizzato, atomizzato ed eccitato termicamente al suo interno, emettendo radiazione.

Emissione atomica in una scintilla elettrica





Il campione viene depositato su uno degli elettrodi o costituisce esso stesso uno degli elettrodi (nel caso di campioni metallici).

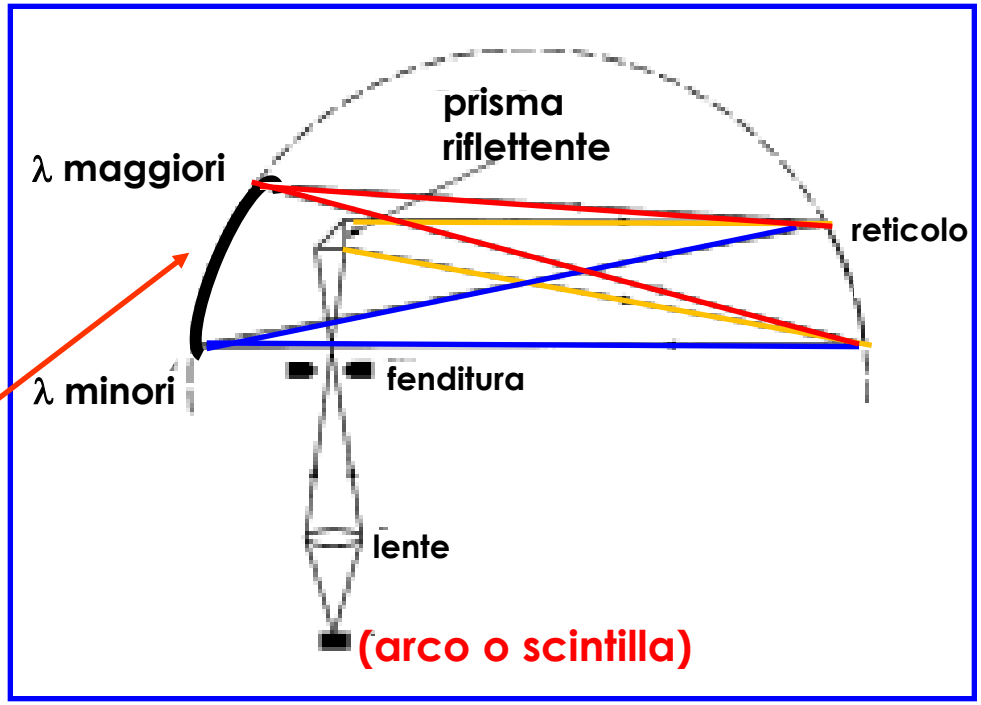
Durante la scarica elettrica la temperatura può raggiungere anche i 40000 K, quindi gli spettri emessi derivano quasi esclusivamente da ioni. La scintilla viene fatta scoccare più volte, in ciascuna delle quali colpisce punti diversi del campione.

Rivelazione della radiazione emessa da archi e scintille

La breve durata dell'emissione atomica in un arco o in una scintilla impone la registrazione in modo quasi istantaneo degli spettri.

Spettrografo

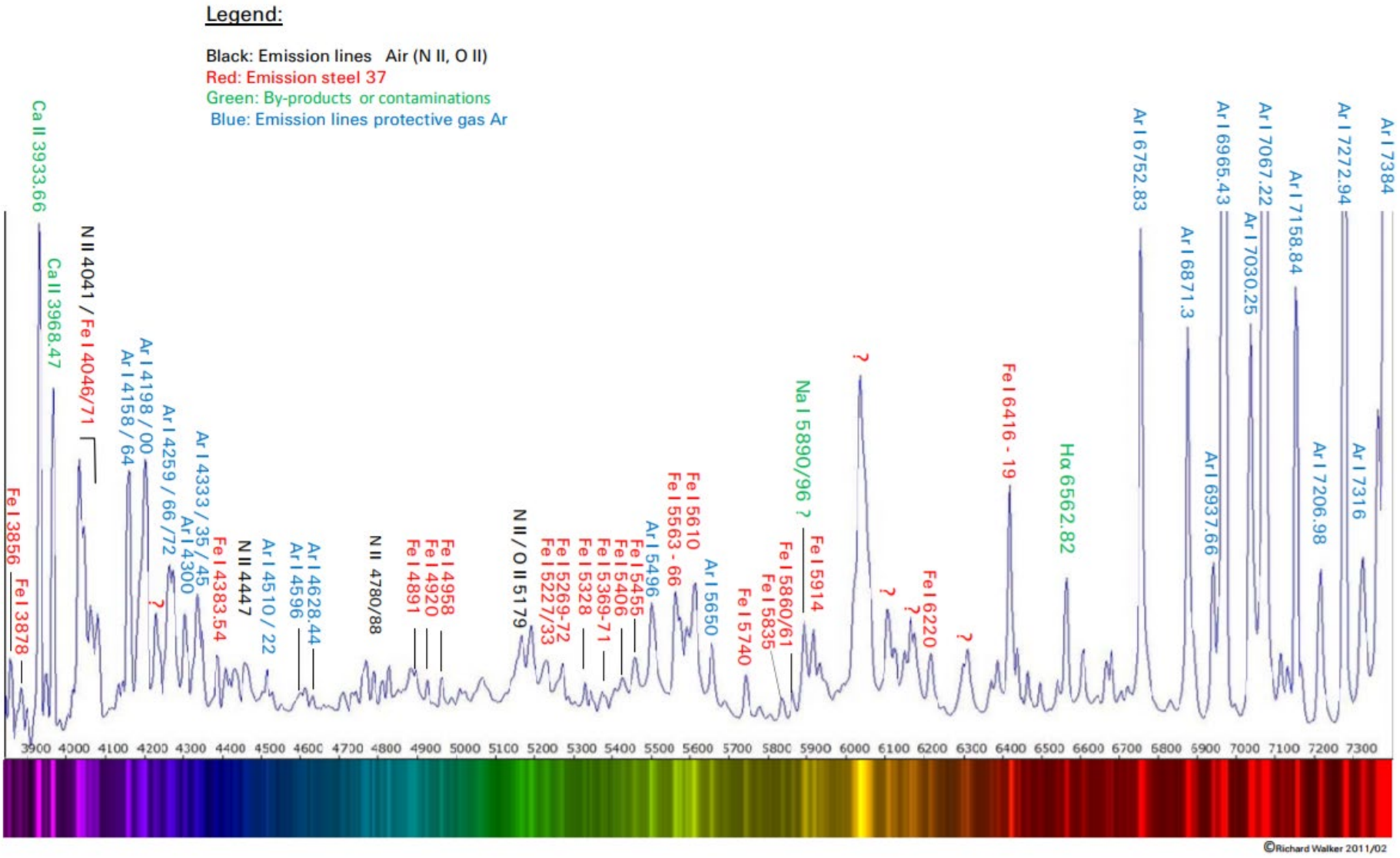
In questo caso la radiazione emessa nell'arco o nella scintilla viene dispersa nelle varie lunghezze d'onda da un reticolo concavo e poi le diverse componenti vengono rivelate su un detector a serie di diodi (in passato si usava una lastra fotografica) posto sul cerchio di Rowland:



La posizione di una riga sull'arco in cui è posizionato il detector è legata alla sua lunghezza d'onda, l'intensità è legata alla concentrazione dell'elemento.

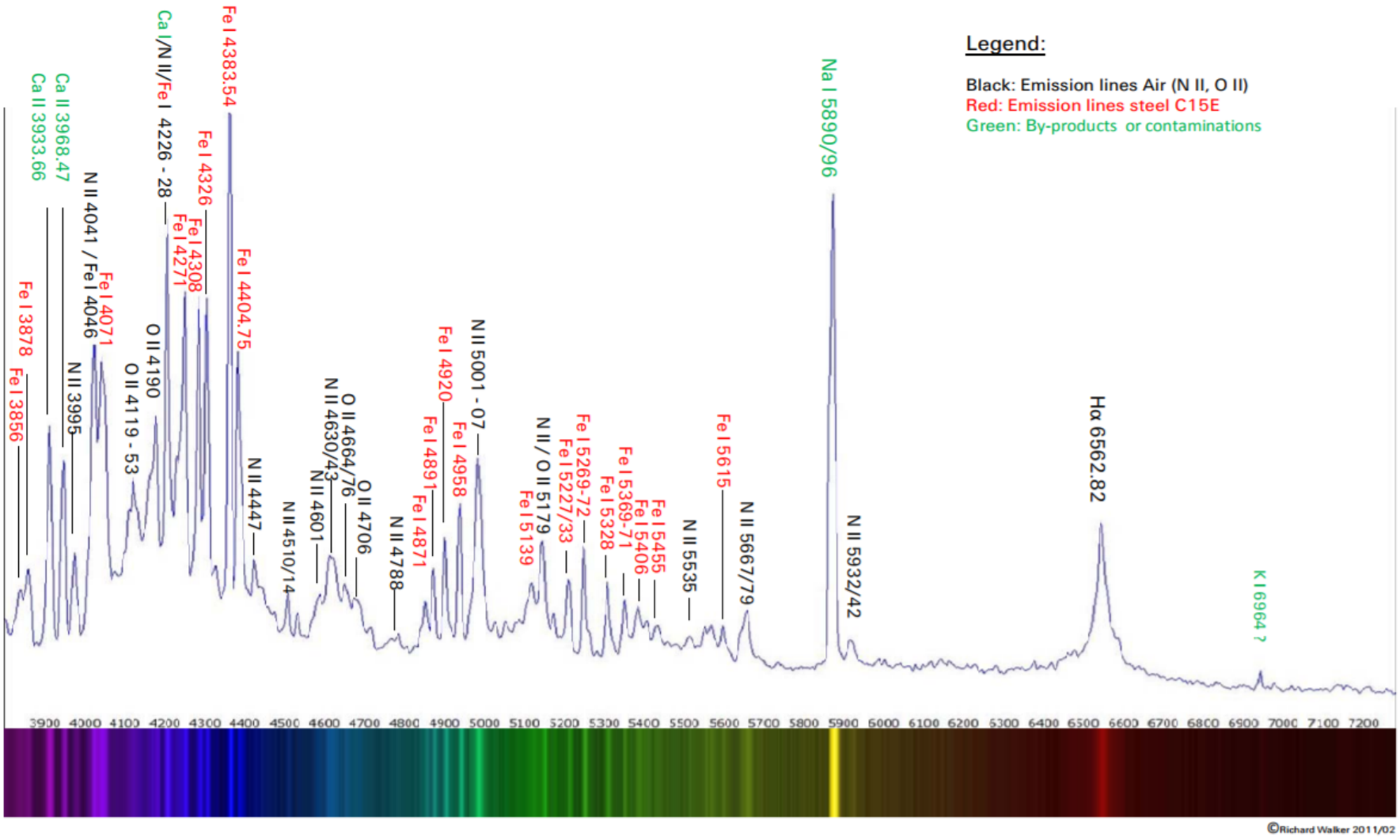
Spettro di emissione in arco elettrico (in atmosfera inerte di Argon) ottenuto per un campione di acciaio.

Le righe etichettate in azzurro derivano dall'emissione dell'Argon, quelle in nero derivano dall'emissione dei componenti dell'aria, quelle in verde da contaminanti.



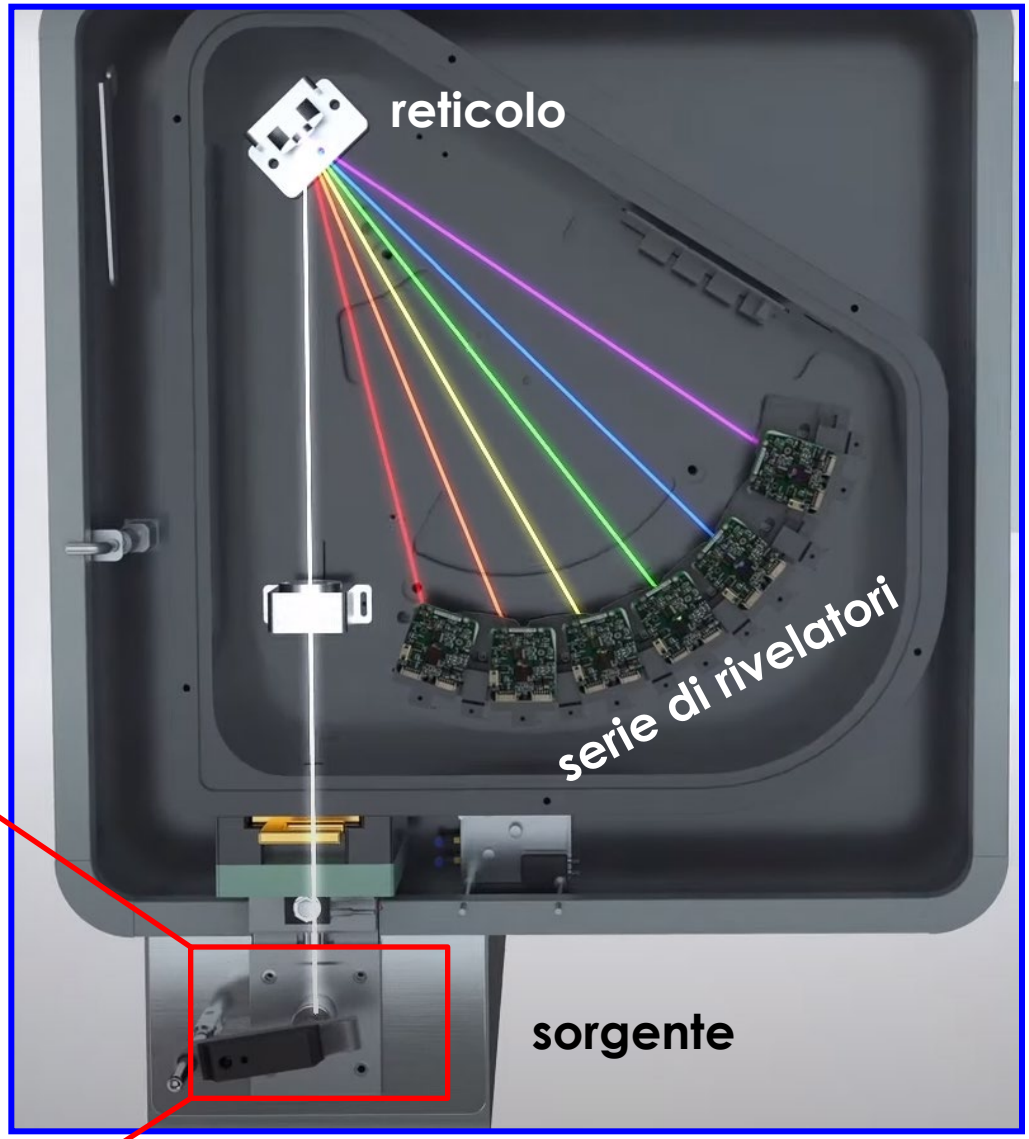
Spettro di emissione in scintilla elettrica ottenuto per un campione di acciaio.

Le righe etichettate in nero derivano dall'emissione dei componenti dell'aria, quelle etichettate in verde da contaminanti.



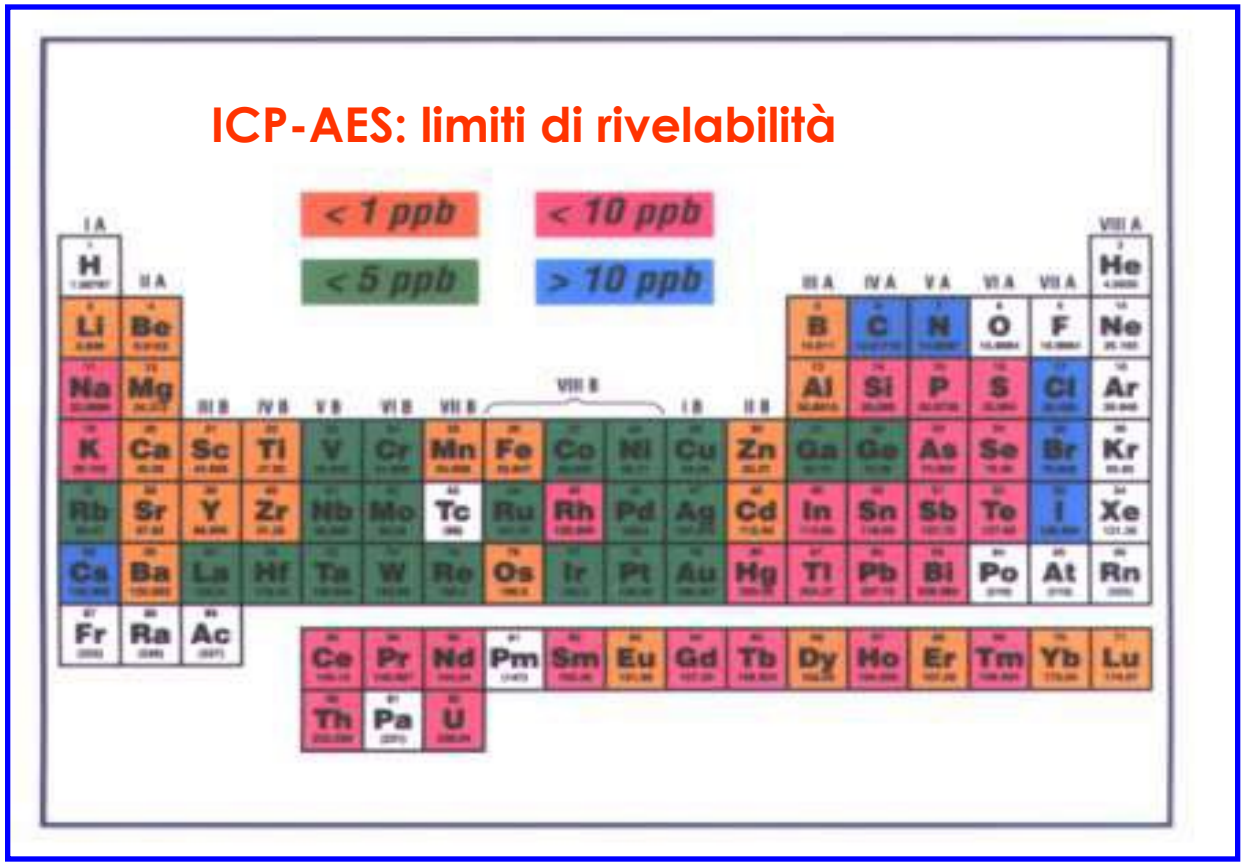
Visualizzazione di uno **spettrometro a scintilla** con rappresentazione schematica della dispersione della radiazione policromatica emessa.





Confronto fra le tecniche di emissione atomica

La sensibilità delle tecniche di emissione atomica varia sensibilmente sia con il metodo di atomizzazione/eccitazione sia con l'elemento.



L'ICP è il metodo di atomizzazione/ eccitazione complessivamente più sensibile e più diffuso fra quelli usati in emissione atomica, permettendo l'analisi di quasi tutti gli elementi.

ppb = parti per miliardo (*parts per billion*) = ng/g = ng/mL = μg/L

La spettroscopia di emissione in fiamma ha una sensibilità generalmente inferiore all'ICP-AES (a parte rare eccezioni) ed è impiegata soprattutto nell'analisi di metalli alcalini e alcalino-terrosi:

Flame-AES: limiti di rivelabilità in ppb

Li 0.02	Be 1000											B 50	C
Na 0.1	Mg 5											Al 50	Si
K 0.05	Ca 0.1	Sc 800	Ti 200	V 10	Cr 4	Mn 5	Fe 30	Co 10	Ni 20	Cu 10	Zn 50	Ga 60	Ge 400
Rb 8	Sr 0.5	Y 1000	Zr 5000	Nb 1000	Mo 100	Tc	Ru 300	Rh 30	Pd 50	Ag 80	Cd 800	In 3	Sn 100
Cs 600	Ba 2	La 6000	Hf 20000	Ta 4000	W 600	Re 200	Os 2000	Ir 3000	Pt 4000	Au 2000	Hg 1000	Tl 20	Pb 100

Le spettroscopie di emissione in arco e scintilla hanno valori di LOD intermedi fra flame-AES e ICP-AES.
Sono impiegate soprattutto in metallurgia, per il controllo delle impurezze elementari di leghe, acciai, ecc.