

Spettroscopia di assorbimento UV-Vis

Metodi spettroscopici

La **spettroscopia** studia i fenomeni alla base delle interazioni della radiazione con la materia

Le tecniche spettroscopiche sono tutte quelle tecniche basate sull'interazione tra la materia e le radiazioni elettromagnetiche. La luce, il calore ed altre radiazioni elettromagnetiche sono vibrazioni di campi magnetici ed elettrici che si propagano nello spazio.

I **metodi spettroscopici** si basano sulla quantità della radiazione prodotta o assorbita dagli analiti di interesse

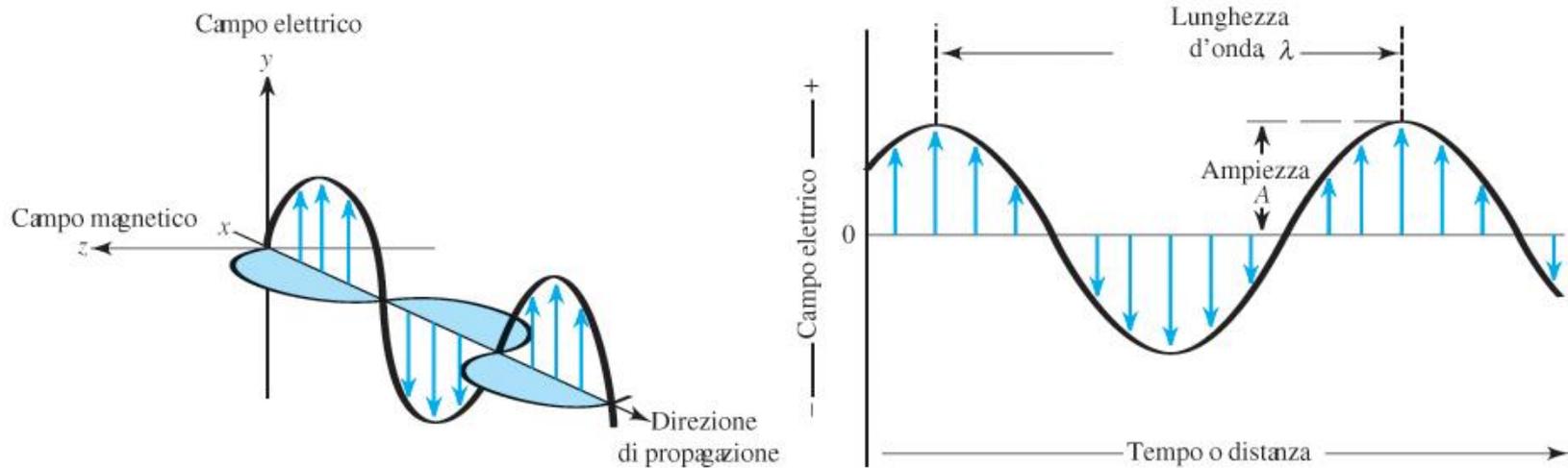
Si possono classificare sulla base della regione dello spettro elettromagnetico (raggi X, ultravioletto, visibile, etc.)

Proprietà della luce

La **luce** è una radiazione elettromagnetica, che consiste in campi elettrici e magnetici perpendicolari.

Può essere descritta come un'onda avente proprietà come lunghezza d'onda (λ), frequenza (ν) e velocità di propagazione (c)

$$\lambda = c/\nu$$



$$c = \nu\lambda = 3.0 \times 10^8 \text{ m/s} \quad (\text{nel vuoto})$$

Spettro elettromagnetico

La luce viene emessa ed assorbita sotto forma di **fotoni** o quanti, la cui energia è definita come:

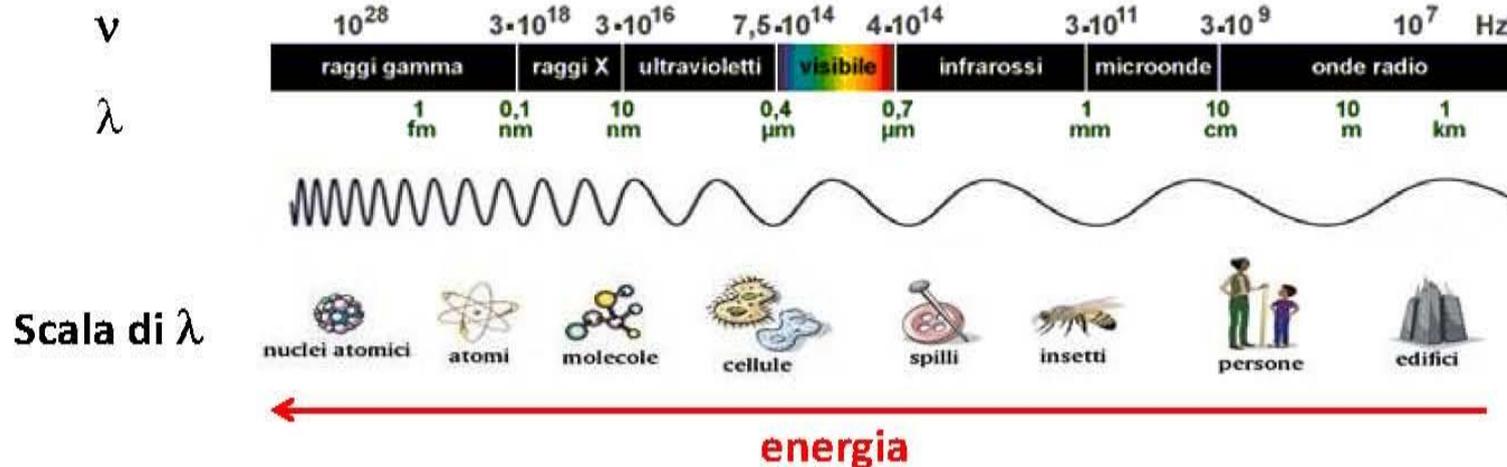
$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

$$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

Numero d'onda

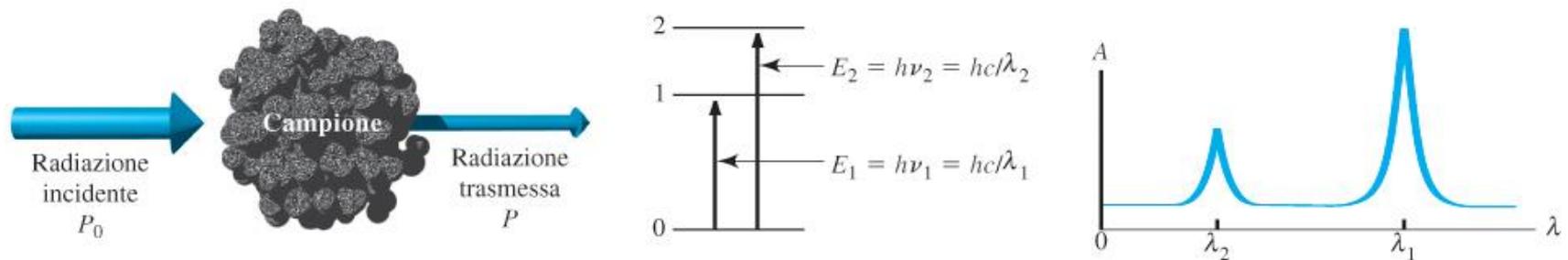
Costante di Planck



Principio (assorbimento)

Atomi o molecole, trovandosi in campi energetici, possono assorbire quantità definite e caratteristiche di energia

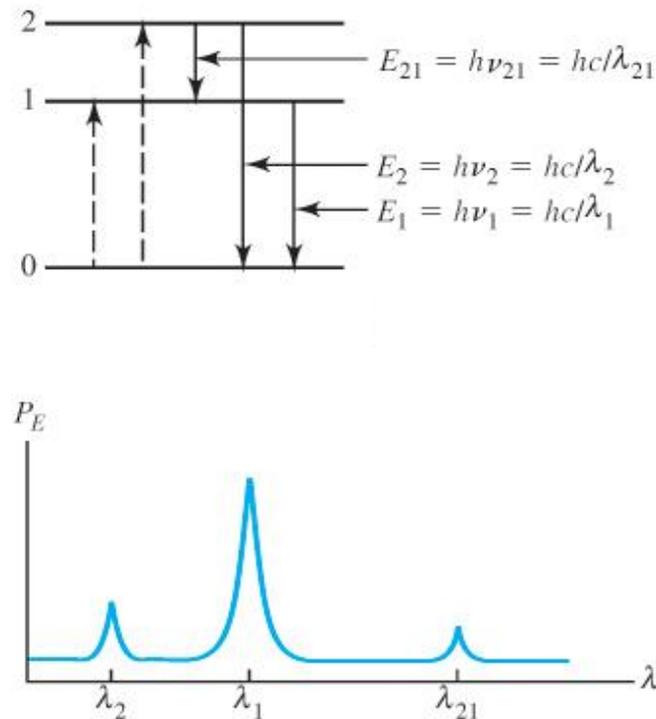
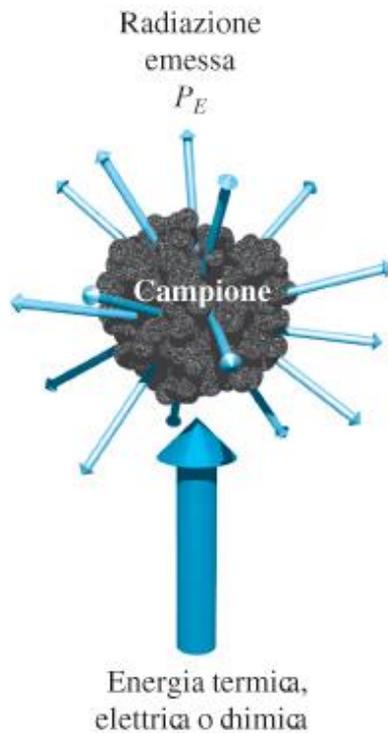
- quando atomi o molecole vengono eccitati da adatte radiazioni elettromagnetiche (" $h\nu$ "), passando a stati energetici maggiori, si ha il fenomeno di **ASSORBIMENTO**



Si ha **assorbimento** di una radiazione elettromagnetica **solo se** la sua **energia** è esattamente **uguale alla differenza di energia tra lo stato fondamentale e uno di quelli eccitati**

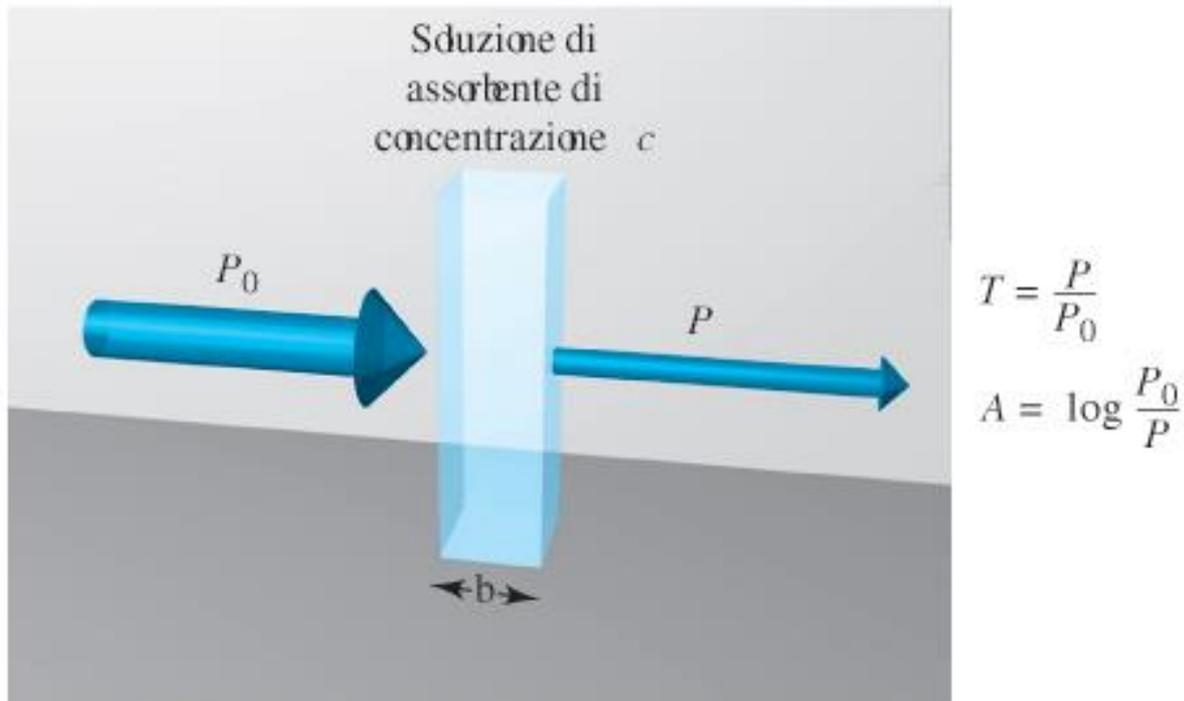
Principio (emissione)

- quando dagli stati eccitati, ritornano allo stato fondamentale, gli atomi e le molecole emettono quanti di energia sotto forma di radiazioni elettromagnetiche (" $h\nu$ ") si ha il fenomeno di **EMISSIONE**



Analisi Quantitativa

Le determinazioni quantitative sono basate sul fatto che, quando una radiazione attraversa una soluzione, viene assorbita più o meno intensamente a seconda della concentrazione; in altre parole ***l'assorbimento dipende dalla concentrazione***



Assorbimento della luce

La **trasmissione** (T) rappresenta la frazione di radiazione incidente trasmessa dalla soluzione, dove P e P_0 sono potenze radianti (energia di un raggio che raggiunge una data area in un determinato tempo)

$$T = \frac{P}{P_0} \quad 0 < T < 1$$

L'**assorbanza** è la grandezza più usata per le analisi chimiche. Essa è legata alla trasmissione mediante la seguente equazione:

$$A = \log \frac{P_0}{P} = -\log \frac{P}{P_0} = -\log T$$

Legge di Lambert-Beer

L'assorbanza è direttamente proporzionale alla concentrazione del campione mediante la legge di Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon bc$$

ε : Coefficiente di estinzione molare ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

b : Cammino ottico (generalmente 1 cm)

c : Concentrazione (mol/L)

Coefficiente Estinzione Molare

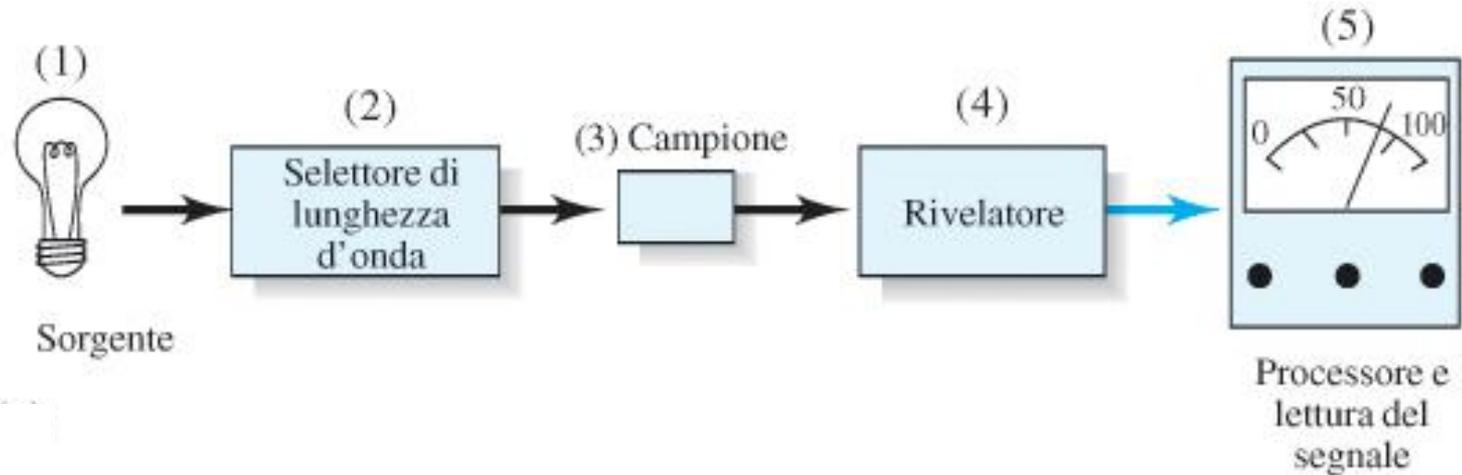
$$\varepsilon = \frac{A}{bc} \quad \text{se} \quad \begin{array}{l} b = 1 \text{ cm} \\ c = 1 \text{ M} \end{array} \quad \longrightarrow \quad \varepsilon = A$$

Il coefficiente di estinzione molare rappresenta l'Assorbanza di una soluzione con concentrazione 1M e a cammino ottico unitario (1cm)

Validità legge di Lambert-Beer

- la luce incidente è monocromatica
- l'assorbimento del solvente è trascurabile
- all'aumentare della concentrazione si ha un aumento dell'indice di rifrazione e quindi una maggior dispersione del raggio nell'attraversare la soluzione stessa
- non si verificano reazioni chimiche delle molecole del campione fra loro o con il solvente

Spettrofotometro



I componenti essenziali sono:

- Sorgente di luce policromatica (tungsteno per il visibile, deuterio per l'UV)
- Filtro o monocromatore (per selezionare una banda di λ definita)
- Cella o cuvetta contenente il campione
- Detector (trasforma il segnale luminoso in impulso elettrico)

Sorgenti UV-VIS

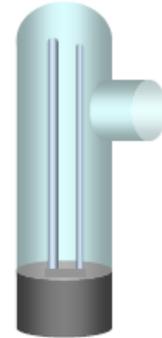
Si utilizza una **lampada al tungsteno** (comune lampadina)

- Intervallo di utilizzazione: $\lambda=350-2200$ nm
- Utilizzabile per il **visibile e il vicino infrarosso**



Lampada al Deuterio $D_2 \rightarrow \lambda$ **nell'UV**

- $D_2 + \text{energia elettrica} \rightarrow D_2^* \rightarrow D_2 + h\nu$
- Intervallo di utilizzazione: $\lambda=160-380$ nm



Selettore λ

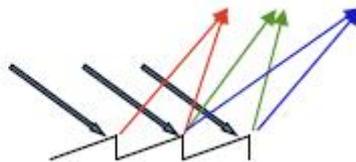
MONOCROMATORI

dispositivi che scompongono un singolo fascio di luce policromatica in più fasci di luce monocromatica contenente onde di una sola frequenza

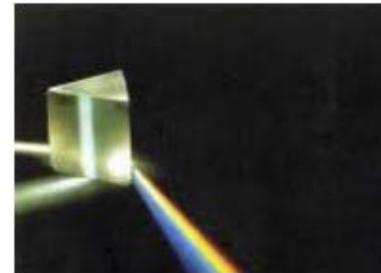
Mediante un monocromatore è possibile:

- Selezionare una qualsiasi lunghezza d'onda all'interno dell'intervallo di utilizzazione del monocromatore
- Effettuare una scansione di lunghezze d'onda
- I monocromatori in uso attualmente sono:

reticolo



prisma

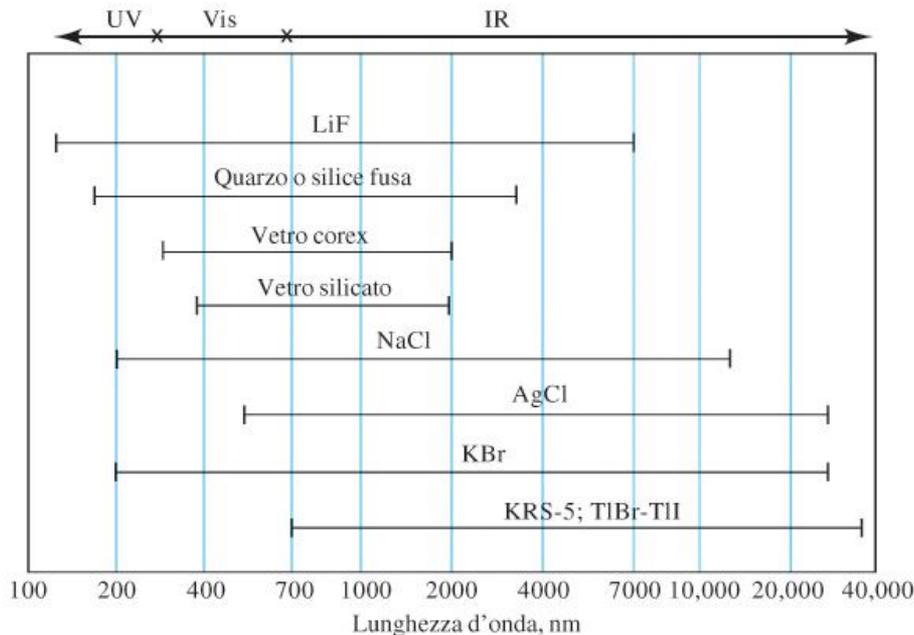


Contenitore Campione

CUVETTE

Devono essere trasparenti a tutte le λ che si utilizzano

- Devono essere di geometria definita
quelle più comunemente utilizzate per analisi quantitative hanno un cammino ottico di 1 cm

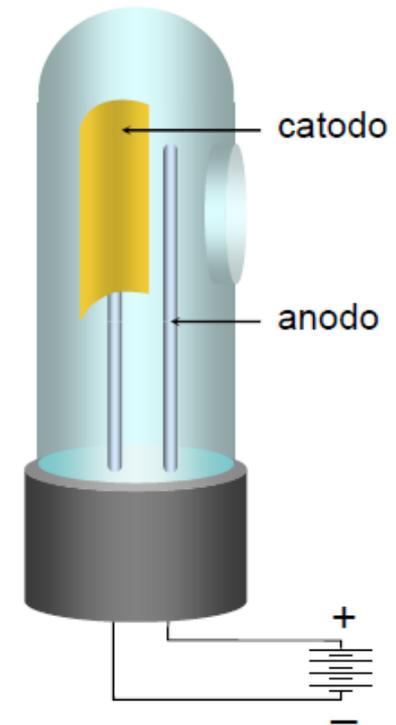


Intervallo di trasmissione per vari materiali ottici. Nella regione visibile si possono usare i vetri semplici mentre nella regione UV (<380 nm) è necessaria silice fusa o quarzo. I sali di alogenuro (NaCl, AgCl) vengono spesso utilizzati nella regione IR ma hanno lo svantaggio di essere costosi e piuttosto solubili in acqua.

Rivelatore

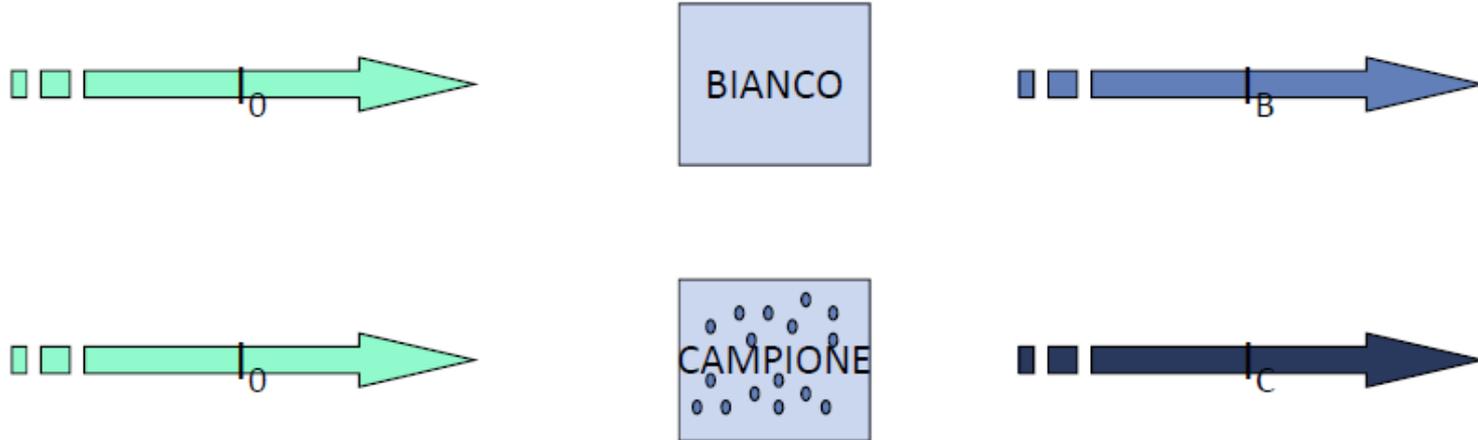
Fototubo

- Si basa sull'effetto fotoelettrico: un fotone incide sul catodo rivestito di un materiale fotosensibile, provocando l'emissione di un elettrone
- I fototubi sono soggetti ad un rumore di fondo (dark current) causato da effetti termici



Il "bianco"

L'assorbanza effettivamente misurata risente di numerosi fattori non legati alla concentrazione della sostanza in esame, portando ad errori nella determinazione della concentrazione di quest'ultima



Lo strumento compara il segnale del campione con quello del "bianco", cioè di una cella identica a quella del campione e che contiene una soluzione il più possibile simile a quella del campione ma in cui è assente la sostanza in esame. Misura (T) è: $T = I_C / I_B$