

2.1.2 SPETTROFOTOMETRIA INFRAROSSA

2.1.2.1 GENERALITÀ

La spettrofotometria infrarossa(IR) ha come scopo quello di valutare l'assorbimento, da parte della materia, di radiazioni a lunghezza d'onda compresa tra 2,5 e 25 μm (micrometri), cioè tra 2500 e 25000 nm (nanometri). In questa regione spettrale, la radiazione utilizzata può essere caratterizzata, oltre che dalla lunghezza d'onda, anche in termini di frequenza la quale viene qui normalmente espressa come *numeri d'onda* $\bar{\nu}$ e misurata in cm^{-1} . Per numeri d'onda si intende il numero di cicli contenuti in 1 cm di onda elettromagnetica e si calcola nel seguente modo : $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$. Sapendo quindi che 2500

nm corrispondono a $2500 \cdot 10^{-7}$ cm si ha che $\bar{\nu} = \frac{1}{2,5 \cdot 10^{-4}} \text{ cm}^{-1}$ da cui $\bar{\nu} = 4000 \text{ cm}^{-1}$

. Allo stesso modo si dimostra che 25000 nm corrispondono a 400 cm^{-1} . La zona IR pertanto è compresa tra 4000 e 400 cm^{-1} . A differenza della spettrofotometria UV-VIS, quella IR dà luogo a spettri abbastanza complessi, con numerosi picchi, tanto che è quasi impossibile incontrare due composti aventi lo stesso spettro. In pratica questo è caratteristico per ogni molecola nel suo complesso. Nonostante ciò però certi gruppi di atomi, pur appartenendo a molecole diverse, danno luogo a picchi con valori di lunghezza d'onda molto vicini e situati in ben precise zone dello spettro. È il caso dei composti organici, nei quali è di notevole interesse, come vedremo in seguito, il fatto di poter facilmente individuare certi gruppi funzionali presenti in una molecola. La spettrofotometria IR, insieme alla UV-VIS, alla spettrometria di massa e a quella di risonanza magnetica nucleare, permette di determinare la struttura molecolare di un composto sconosciuto.

2.1.2.2 CAUSE DELL'ASSORBIMENTO DI LUCE INFRAROSSA

Qualsiasi molecola costituita da almeno due atomi è soggetta ad un moto vibratorio corrispondente al movimento ritmico dei due atomi lungo l'asse che li congiunge con conseguente allungamento ed accorciamento del legame : questo tipo di moto si chiama *vibrazione di stiramento (o stretching)*. Se poi la molecola è costituita da almeno tre atomi subentrano altri moti vibratorii corrispondenti a variazioni ritmiche di angoli di legami :

sono le cosiddette *vibrazioni di deformazione (o bending)*. In una qualsiasi molecola quindi possono essere presenti in generi diversi moti vibratori, che diventano poi numerosi nei composti organici a causa dell'elevato numero di atomi presenti.

Ciascun moto vibratorio è caratterizzato da un ben preciso valore della frequenza di vibrazione alla quale corrisponde un contenuto energetico calcolabile mediante l'equazione di Einstein-Planck $E = h \cdot \nu$. La meccanica quantistica ha stabilito però che tale contenuto energetico è quantizzato e può assumere valori espressi dalla seguente

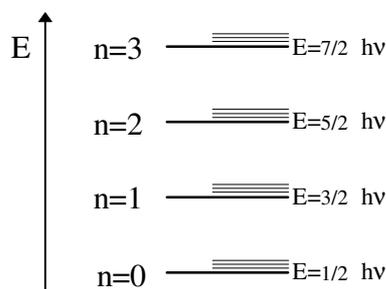
relazione: $E = (n + \frac{1}{2})h\nu$ dove n è un numero intero che può valere 0, 1, 2, 3,

Quindi l'energia E potrà valere $\frac{1}{2}h\nu$; $\frac{3}{2}h\nu$;

$\frac{5}{2}h\nu$ ecc. *Allo stato fondamentale, cioè a*

temperatura ambiente, E vale $\frac{1}{2}h\nu$. Il tutto può

essere schematizzato mediante diagramma



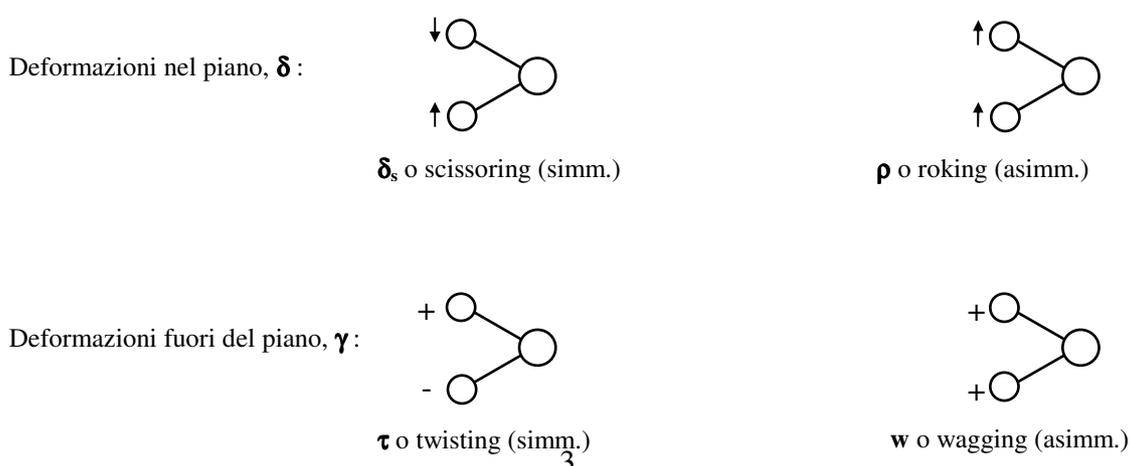
energetico riportato a fianco. È bene notare che nel passaggio da un livello vibrazionale ad un altro la frequenza rimane invariata pertanto si ha un cambiamento di contenuto energetico in quanto aumenta l'ampiezza delle oscillazioni. Se un sistema in vibrazione viene investito da una radiazione avente la frequenza ν numericamente uguale a quella del moto vibratorio, oppure, ed è la stessa cosa, avente energia uguale alla differenza tra due livelli quantici contigui (tale differenza vale infatti $h\nu$, es. $5/2 h\nu - 3/2 h\nu = h\nu$, e quindi di conseguenza la luce deve avere frequenza ν), tale radiazione verrà assorbita e il sistema passerà a vibrare al livello energetico superiore. Si suole dire anche che così la radiazione elettromagnetica *entra in risonanza* con il sistema in vibrazione. Perché la transizione avvenga è però necessario che sia soddisfatta anche un'altra importante condizione: *il moto vibratorio deve provocare una variazione di momento dipolare*. Anche nella spettrofotometria IR, come in quella UV-VIS, la teoria quantistica ha previsto una importante regola di selezione perché una eccitazione di tipo vibrazionale possa avvenire: una transizione è permessa se il numero intero n varia di una sola unità, cioè essa deve avvenire tra un livello e quello immediatamente successivo o precedente ($\Delta n = \pm 1$). In realtà le regole di selezione sono meno restrittive di quanto lascia supporre la teoria,

pertanto in uno spettro IR possono essere presenti anche picchi dovuti a transizioni tra due livelli non contigui, le quali si chiamano *transizioni di overtones o armoniche superiori*. Spesso sono riconoscibili in quanto hanno una intensità da 10 a 100 volte inferiore e con una frequenza doppia o tripla circa di quelle principali. Le frequenze di eccitazione non sono inoltre delle righe bensì picchi o bande perché ad ogni livello vibrazionale, come già visto per l'UV-VIS, corrispondono più livelli rotazionali e quindi sono possibili transizioni di energia molto simile.

Circa il numero di moti vibratorii o numero di gradi di libertà vibrazionali che una molecola può presentare, vale la regola che, se sono presenti n atomi, considerando che ciascun atomo ha tre gradi di libertà, dato che occorrono tre coordinate cartesiane per descriverne il moto relativo, tale molecole possiede $3n-6$ gradi di libertà vibrazionali. La riduzione di 6 gradi ($3+3$) è dovuta al fatto che le rotazioni (3 gradi) e le traslazioni molecolari (3 gradi) non interferiscono con i moti vibratorii. Nel caso di molecole lineari, si può dimostrare che il numero di gradi di libertà complessivi sono $3n-5$. Occorre infine tener presente che il numero effettivo delle bande non è effettivamente quanto risultante dalla formula $3n-6$ in quanto fattori strumentali e di struttura molecolare possono far aumentare o diminuire tale valore. Ad esempio, se due legami soggetti a moto vibratorio hanno un atomo in comune e una frequenza non molto diversa, essi si comportano come un singolo oscillatore.

2.1.2.2.1 Vibrazioni di deformazione (bending)

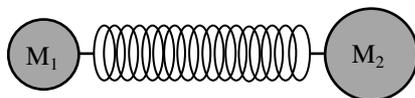
Come già detto, le vibrazioni di deformazione, sono presenti in sistemi almeno triatomici ed esprimono le variazioni di angoli di legame. Consideriamo il caso del gruppo $-CH_2-$ ma il discorso vale anche per altri gruppi come H_2O , CO_2 ecc. Sono possibili quattro moti vibratorii che possono essere così schematizzati :



Nei disegni, i segni + e - stanno a indicare spostamenti perpendicolari al piano del foglio rispettivamente davanti e dietro. Nel caso dell'anidride carbonica CO₂, che come il -CH₂- è un raggruppamento triatomico, è la sola vibrazione di wagging che assorbe nella regione IR in quanto è l'unica che comporta una variazione di momento dipolare della molecola.

2.1.2.2 Vibrazioni di stiramento (stretching)

Per comprendere il comportamento del movimento di allungamento e accorciamento ritmico di un legame tra due atomi è comodo considerare tale sistema vibratorio come un semplice oscillatore armonico composto da due masse M₁ e M₂ sottoposte all'azione di una forza elastica F di una molla, e così rappresentabile :



Dalla legge di Hooke $\mathbf{F}=-\mathbf{kx}$, dove F è la *forza di richiamo*, k la *costante di forza* della molla e x è l'*elongazione*, è possibile ricavare la seguente relazione matematica tra

frequenza dell'oscillatore, forza di richiamo e le due masse : $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ dove c è la

velocità della luce e μ la massa ridotta, che è uguale a : $\mu = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2}$. Da tale relazione

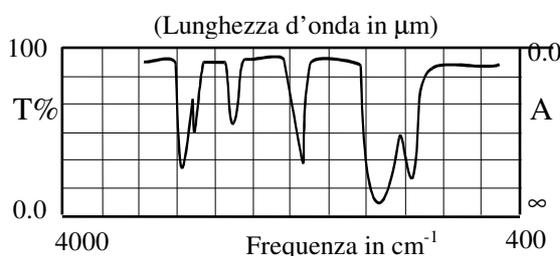
si può facilmente dedurre che il valore della frequenza di vibrazione è tanto più elevato quanto più grande è la costante di forza e quanto più piccola è la massa ridotta (M₁ e M₂ piccole).

È stato effettivamente dimostrato che una coppia di atomi soggetti a moto vibratorio di stiramento, a causa del legame tra di loro esistente, si comporta come un oscillatore armonico per cui la frequenza di oscillazione può essere calcolata mediante la relazione di cui sopra conoscendo le masse atomiche e la forza di legame ; da queste grandezze è infatti possibile ricavare la costante di forza (forza per unità di lunghezza) e la massa ridotta. L'aspetto importante di quanto detto però è che, come osservato sperimentalmente, la frequenza di vibrazione di un legame tra una coppia di atomi appartenenti ad una molecola più o meno complessa è praticamente indipendente, salvo moderate oscillazioni, dalle caratteristiche strutturali della restante parte della molecola. Tutto ciò sta a significare che ad esempio il carbonile C=O aldeidico ha una frequenza di stretching

praticamente quasi uguale per tutte le aldeidi (oscilla in un intervallo di circa 30 cm^{-1}), ed è di poco diversa da quella del carbonile chetonico o carbossilico ; lo stesso discorso vale per il legame ossidrilico O-H , per il doppio legame C=C , per il triplo legame C≡C , per il legame N-H , per il C-X ecc. In sostanza la frequenza di vibrazione di un qualsiasi gruppo funzionale è una grandezza caratteristica di tale gruppo, poco dipendente dalla molecola a cui appartiene. Una ulteriore conferma della validità della relazione che esprime ν in funzione delle masse oscillanti risiede nel fatto che effettivamente ad atomi leggeri corrispondono elevate frequenze ; infatti per tutti i legami in cui è coinvolto il piccolo atomo di idrogeno si hanno delle frequenze di stiramento piuttosto alte (O-H, N-H , C-H, ecc.).

2.1.2.2.3 Caratteristiche di uno spettro infrarosso

Uno spettro IR si presenta come un insieme di picchi (o bande) corrispondenti alle frequenze assorbite. Normalmente sull'asse delle ascisse è riportata la trasmittanza percentuale da 0 a 100 per cui i picchi sono rivolti verso il basso. Può essere riportata anche l'assorbanza crescente dall'alto verso il basso in modo tale che l'aspetto del grafico risulterà simile a quello in trasmittanza. Un esempio di spettro è il seguente :



Ciascuna banda è caratterizzata da tre parametri :

- **Posizione** : indica la frequenza, espressa come $\bar{\nu}_{\max}$ in cm^{-1} , oppure la lunghezza d'onda, espressa in μm ,a cui vi è il minimo di trasmittanza.
- **Intensità** : esprime la quantità di luce (fotoni) assorbita per una certa frequenza. Dipende dalla probabilità che avvenga l'eccitazione del moto vibrazionale ed è tanto più elevata quanto più grande è la variazione del momento dipolare durante la vibrazione. Nel caso del carbonile $\text{C}^+ = \text{O}^-$ ad esempio il dipolo elettrico preesistente subisce una notevole e continua variazione del suo momento, in quanto a seguito dello

stretching, cambia la distanza interatomica e di conseguenza si ha una banda intensa. Lo stretching del legame C-H invece comporta una debole variazione di momento dipolare in quanto già il legame è di per sé poco polare a causa della minima differenza di elettronegatività tra C e H, quindi la relativa banda di assorbimento è poco intensa. In realtà da un qualsiasi spettro IR di un idrocarburo si può notare che ai legami C-H corrisponde una banda di stretching abbastanza forte; questo perché l'intensità di una qualsiasi banda dipende anche dal numero di coppie di atomi dello stesso tipo, coinvolti nel moto vibratorio, presenti nella molecola. E di legami C-H ve ne sono usualmente parecchi nei composti organici. Relativamente all'intensità, le bande infrarosse si possono classificare approssimativamente in *forti s* (strong), *medie m* (medium) e *deboli w* (weak); inoltre una banda debole addossata ad una forte viene denominata *spalla sh* (shoulder). Anche nella regione dell'infrarosso, come in quella UV-VIS, l'intensità di un picco o banda viene espressa in termini di assorbività molare ϵ_{\max} , la quale può essere ricavata mediante la legge di Lambert-Beer.-

forma: usualmente una banda può essere indicata come *larga* (broad) o *stretta* (sharp).

2.1.2.3 STRUMENTAZIONE

Gli strumenti attualmente adoperati per ottenere lo spettro di assorbimento nella zona dell'infrarosso sono di due tipi:

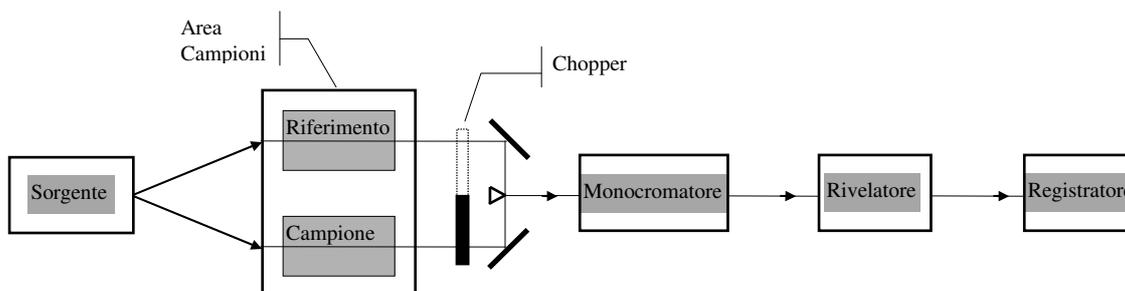
- Spettrofotometri a dispersione
- Spettrofotometri a interferenza o a Trasformata di Fourier (FT-IR)

I più diffusi sono i primi sia perché sono meno costosi sia perché sono sul mercato da lungo tempo. I secondi invece si sono sviluppati in tempi più recenti grazie al progresso della tecnologia computeristica e, nonostante l'elevato costo, si vanno affermando sempre più poiché si sono rivelati nettamente superiori in quanto a qualità dei risultati.

2.1.2.3.1 Spettrofotometri a dispersione

Questi strumenti, come principio di funzionamento, sono simili a quelli usati in spettrofotometria UV e VS ma ci sono differenze costruttive dovute al diverso tipo di radiazione adoperata e allo specifico tipo di applicazione.

A differenza dell'UV-VIS, la radiazione prima investe il campione di materia e poi subisce la dispersione ottica in luce monocromatica, lo strumento è quasi sempre a doppio raggio ed è infine indispensabile il sistema di registrazione. Circa gli ultimi due aspetti, si comprende che essi sono ovviamente necessari in quanto, data la complessità di uno spettro IR, occorrerebbero tempi lunghissimi per fare singole misure e poi disegnare lo spettro ; questo anche perché tale tipo di spettrofotometria trova maggiore applicazione nella produzione di spettri di assorbimento piuttosto che per misure a singole lunghezze d'onda, come accade più spesso invece nell'UV-VIS. Per quanto riguarda invece la posizione relativa tra monocromatore e portacampione, la scelta fatta nell'IR tende a minimizzare il fenomeno della luce diffusa mentre quella nell'UV-VIS tende a ridurre la quantità di luce (ad alta energia) che investe la materia poiché potrebbe innescare reazioni fotochimiche. Lo schema di un generico spettrofotometro IR è il seguente :



Una caratteristica degli spettrofotometri IR è che i mezzi ottici lavorano, ove possibile, a riflessione, quindi specchi e non lenti, in quanto sia il vetro che il quarzo sono poco trasparenti e pochi sono i materiali che si lasciano attraversare facilmente da tale tipo di radiazione ; questi ultimi però hanno scadenti proprietà meccaniche per cui se ne sconsiglia l'uso se non strettamente necessario.

Descrizione componenti fondamentali

- Sorgenti

La radiazione infrarossa può essere prodotta mediante due tipi di sorgenti, tutti e due a incandescenza : filamento di Nernst e striscia di nichel-cromo. Il primo tipo è costituito da un bacchetta di ossidi di zirconio, cerio e torio sinterizzati mentre il secondo è un normale filamenti di Ni-Cr . Ambedue hanno una temperatura di esercizio di circa 1500 K però il primo è di qualità superiore anche se ha

l'inconveniente che necessita di preriscaldamento prima di poter condurre la corrente elettrica e raggiungere così la temperatura per l'emissione. Un terzo tipo di sorgente, però ancora utilizzata solo per strumenti economici, è il Globar ; si tratta di un filamento di carburo di silicio che viene riscaldato fino a circa 1800 °C e ha gli inconvenienti di surriscaldarsi facilmente, per cui necessita di un sistema di raffreddamento, e di richiedere una elevata potenza elettrica.

Infine, nella zona della sorgente vi è inoltre anche il dispositivo in grado di dividere il fascio luminoso in due di uguale intensità che poi investiranno separatamente riferimento e campione.

- ***Monocromatori***

Fino a qualche tempo fa, nella costruzione della parte ottica degli spettrofotometri IR, venivano adoperati lenti e monocromatori a prisma. Siccome però sia il quarzo che il vetro assorbono nella zona di λ di pertinenza dell'IR, venivano usati materiali particolari come i cristalli di NaCl, KBr, CsI e CaF_2 i quali però hanno l'inconveniente di essere igroscopici (eccetto CaF_2) e meccanicamente delicati, inoltre anch'essi presentano un certo assorbimento comportando di conseguenza anche una discreta perdita di energia. Attualmente ormai questi sistemi sono in disuso e infatti al posto delle lenti si usano specchi toroidali e al posto dei prismi i reticoli a riflessione a gradinata. I reticoli sono in grado di dare una migliore dispersione però, a causa della notevole estensione della regione spettrale IR, un singolo reticolo non può dare buoni risultati per tutto il ventaglio di lunghezze d'onda in quanto la densità e le dimensioni ottimali delle incisioni dipende dal valore di λ , che può essere molto variabile. Negli strumenti più economici il problema viene risolto prelevando alcune bande spettrali nelle frange di ordine superiore dello spettro di diffrazione, sacrificando però così l'omogeneità della resa energetica. Per ovviare a questo inconveniente vengono adoperati due reticoli, e anche di più negli strumenti più sofisticati, così da coprire in maniera adeguata tutta la zona spettrale anche se in questo modo cresce la complessità costruttiva dell'apparecchio. La luce dispersa, infine, viene inviata nella fenditura d'uscita mediante rotazione e con l'uso di opportuni specchi.

- **Rivelatori**

I rivelatori basati sull'effetto fotoelettrico, adoperati nella spettrofotometria UV-VIS, non possono essere usati anche nella regione dell'IR in quanto il contenuto energetico delle radiazioni con queste lunghezze d'onda non posseggono l'energia sufficiente per provocare l'emissione di elettroni da parte di un catodo fotosensibile. In tale zona invece si adoperano dei rivelatori di tipo termico cioè basati sul fatto che tale tipo di radiazione provoca il riscaldamento dei corpi. Ne esistono vari tipi :

La termocoppia :

È costituita da due metalli saldati alle estremità (bismuto/antimonio ; oro/tellurio). Se le due estremità si trovano a temperatura diversa, tra di esse si genera una d.d.p. proporzionale alla differenza di temperatura. I rivelatori basati su questo principio hanno una saldatura annerita su cui si fa convergere il fascio di radiazione di cui si vuole valutare l'intensità mentre l'altra, la giunzione fredda, è disposta in modo tale da non poter subire alcuna influenza esterna. A causa dell'annerimento si riduce il fenomeno della riflessione con conseguente maggior aumento di temperatura, il cui valore dipenderà esclusivamente dall'intensità della radiazione incidente in quanto la giunzione è protetta da un contenitore sotto vuoto e con una finestrella trasparente alla radiazione stessa. La differenza di potenziale generata dallo squilibrio termico sarà poi amplificata e misurata. La parte fotosensibile è piccola per cui, ai fini di una risposta precisa, occorre realizzare un allineamento ottico molto accurato. Per rendersi indipendenti da oscillazioni della temperatura ambientale, è possibile ricorrere all'accoppiamento di termocoppie.

Il bolometro :

Si basa sul fatto che la resistenza elettrica di un conduttore metallico dipende dalla sua temperatura. Il dispositivo è costituito da un ponte di Wheatstone in cui due rami sono normali resistenze mentre gli altri due sono costituiti da due strisce di platino nero ; una delle due strisce viene investita dalla radiazione, si riscalda e aumenta così la sua resistenza. In questo modo il ponte si sbilancia e viene generata una corrente elettrica che opportunamente amplificata dà luogo ad un segnale proporzionale all'intensità della radiazione.

Il termistore :

Funziona come il bolometro solo che il componente fotosensibile, costituito da una miscela di ossidi di Mn, Co, Ni e Cu fusi insieme, diminuisce la propria resistenza all'aumentare della temperatura. È fino a dieci volte più sensibile del precedente però la riproducibilità della sua risposta non è molto soddisfacente.

Cristalli piroelettrici :

Si basano sul fatto che certi solidi cristallini, come il solfato di triglicina e il titanato di bario, se riscaldati evidenziano una d.d.p tra le due facce opposte. Se quindi un fascio di luce IR li investe, subiranno un aumento di temperatura da cui deriverà una tensione proporzionale all'intensità della luce incidente. Hanno un tempo di risposta più breve delle termocoppie però sono più costosi.

Rivelatore idropneumatico di Golay :

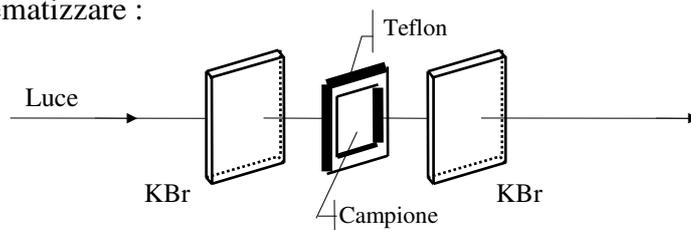
I quattro tipi di rivelatori già considerati, pur essendo sufficientemente precisi e a risposta veloce, non sono molto sensibili in quanto risulta difficoltoso convogliare tutta l'energia posseduta dalla radiazione sulla giunzione di una termocoppia, su un ramo del ponte di Wheatstone o comunque sulla superficie fotosensibile. Ciò impone una notevole amplificazione del segnale con fastidiose ripercussioni sui disturbi della linea di fondo. Il rivelatore di Golay, invece, è molto sensibile, in quanto riceve la totalità della radiazione, preciso e con un basso tempo di risposta (dell'ordine di 10^{-4} sec). È costoso e quindi viene montato su strumenti che devono fornire elevate prestazioni. I suoi costituenti fondamentali sono i seguenti : una sorgente di luce visibile, un rivelatore a cella fotoelettrica e una camera contenente un gas inerte (di solito xeno) le cui due pareti opposte sono l'una un metallo annerito per assorbire la luce mentre l'altra è un diaframma elastico con superficie riflettente (specchi). Se sulla parete nera non arriva luce, il diaframma speculare è piano e riflette la luce proveniente dalla sorgente inviandola, tramite altri specchi, sulla fotocellula. Quando il sistema riceve un fascio luminoso, il gas si riscalda, si dilata e la parete a specchio si incurva ; in questo modo parte della luce riflessa viene dispersa e al catodo fotosensibile giunge una minore quantità di energia luminosa. Quanto più luce sopraggiunge sulla parete fotoassorbente tanto più il diaframma si incurva e, quindi, tanto più debole sarà il segnale della cella fotoelettrica.

- ***Sistema di registrazione***

Come già detto, nello spettrofotometro IR si hanno due raggi luminosi che attraversano l'uno il comparto riferimento e l'altro il comparto campione. Quando i due comparti contengono lo stesso mezzo ottico, al rivelatore giungono segnali perfettamente identici per cui il sistema è in equilibrio. Se però il campione assorbe della luce rispetto al riferimento, il rivelatore risente elettricamente di questo mutamento per cui mette in moto un cuneo ottico che si insinua lungo il percorso del raggio di riferimento attenuandone l'intensità fino al ripristino delle condizioni di uguaglianza; l'entità del movimento del cuneo sarà proporzionale alla quantità di radiazione assorbita dal campione. Il cuneo infine trasmette il movimento al pennino del registratore che disegna così fisicamente lo spettro di assorbimento.

- ***Celle portacampioni***

Le celle per misure in spettrofotometria IR sono diverse e più complesse di quelle usate nella zona UV-VIS. Questo perché le due pareti parallele tra di loro e perpendicolari al fascio luminoso devono essere di un materiale trasparente a questo tipo di luce, ma come già detto parlando dei prismi monocromatori, pochi solidi hanno questa caratteristica e precisamente alcuni alogenuri e tra questi NaCl. Ovviamente è impensabile di poter costruire un contenitore tipo cuvetta con cloruro di sodio, meccanicamente resistente, e inoltre sarebbe comunque impossibile effettuare quella necessaria manutenzione di cui le pareti (interne) a contatto con il campione hanno bisogno a causa di fenomeni di opacizzazione dovuti a vapor d'acqua e ad altri corpi estranei. Per quanto detto, in genere una cella per IR è costituita da componenti che vengono montati al momento dell'uso ; essa si compone essenzialmente di due piastre (*finestre*) di NaCl o KBr tra le quali si interpone una guarnizione di teflon di spessore variabile. È proprio lo spessore a delimitare il volume della cella. Il tutto si può così schematizzare :



Le due finestre di KBr e lo spessore (o guarnizione) di teflon vengono avvicinati e bloccati mediante due supporti metallici con viti. Dopo che la cella è stata montata, il campione viene introdotto nella zona delimitata dallo spessore e dalle finestre mediante una siringa. L'aria spostata dal campione viene espulsa attraverso un secondo foro. Il campione è così pronto per essere sottoposto a misura.

2.1.2.3.2 Spettrofotometri a interferenza o a Trasformata di Fourier (FT-IR)

Con l'avvento dei computer si è affermato questo nuovo tipo di spettrofotometro il cui funzionamento richiede la rapida esecuzione di complessi calcoli matematici che solo gli attuali elaboratori elettronici sono in grado di effettuare. Questi sofisticati strumenti si differenziano da quelli a dispersione in quanto al posto del monocromatore hanno un interferometro. Il più usato è quello di Michelson e si basa sul principio che se una perturbazione ondulatoria elettromagnetica proveniente da un'unica sorgente viene sdoppiata in due treni d'onda i quali poi vengono riunificati dopo aver percorso una lunghezza diversa, si ha il fenomeno dell'*interferenza*. Con ciò si intende il fenomeno per cui i due treni d'onda che in partenza erano sicuramente in fase (coerenti), in quanto provenienti dalla stessa sorgente, al momento del ricongiungimento possono essere o no in fase per cui l'ampiezza complessiva dell'onda può subire un aumento o una diminuzione: i due fasci possono *interferire* in modo costruttivo o in modo distruttivo dando così luogo a bande intense e bande deboli chiamate frange di interferenza. Se la luce è monocromatica si ha un sistema di frange chiare e scure mentre se la luce è policromatica, com'è nel nostro caso, si ha un sistema di frange variamente colorate. Il nuovo sistema di onde opportunamente riportate su diagramma, come si vedrà tra poco, costituiscono l'*interferogramma* della sorgente. Matematicamente la sorgente costituisce la trasformata di Fourier dell'interferogramma il quale contiene tutte le informazioni relative alla sorgente stessa (ad esempio, l'intensità corrispondente ad ogni lunghezza d'onda). Si può anche dire che l'interferogramma rappresenta l'antitrasformata di Fourier dello spettro della sorgente. Un computer provvede poi ad eseguire in tempi brevissimi i calcoli necessari, *trasformata di Fourier*, a convertire l'interferogramma in un normale spettro di assorbimento IR.

Uno spettrofotometro a interferenza può essere così schematizzato :

S - Sorgente luminosa

BS - Specchio semitrasparente

SF - Specchio fisso

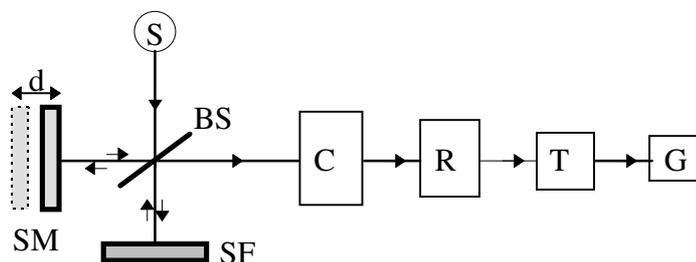
SM - Specchio mobile

C - Campione

R - Rivelatore

T - Apparato elettronico

G - Registratore



Funziona nel seguente modo :

La sorgente luminosa **S**, una *glabar*, invia un fascio luminoso sullo specchio semitrasparente **BS** (beam splitter); è costituito da una lastra di CsBr rivestita con germanio. Tale specchio ha la caratteristica di essere trasparente per il 50% e riflettente per il resto per cui metà fascio luminoso andrà sullo specchio fisso **SF** e l'altra metà sullo specchio mobile **SM**. I due fasci vengono riflessi da questi due specchi, si ricongiungono sul dispositivo **BS** per dare di nuovo un unico fascio che quindi procede verso il campione. Se lo specchio **SM** si trova alla stessa distanza di **SF** dal beam splitter, il raggio derivante dal ricongiungimento sarà praticamente identico, a parte una certa diminuzione di contenuto energetico, a quello emesso dalla sorgente **S**. Se invece lo specchio mobile subisce certo movimento **d**, ad esempio si allontana, esattamente perpendicolare alla direzione del raggio, l'onda riflessa percorrerà un cammino ottico maggiore dell'altro semiraggio per cui all'atto del ricongiungimento possono non essere più in fase e dare così luogo al fenomeno dell'interferenza. Se la differenza tra i cammini ottici è un multiplo pari di mezza lunghezza d'onda il fenomeno sarà costruttivo mentre se è multiplo dispari sarà distruttivo; ovviamente uno certo spostamento **d** dello specchio mobile potrà essere costruttivo per valore di λ e distruttivo per un altro.

Il fascio luminoso derivante dall'interferenza attraversa quindi il campione e va al rivelatore il quale fornisce l'intensità della luce in arrivo in funzione, non della lunghezza d'onda, bensì dello spostamento dello specchio mobile. I rivelatori più usati sono di tipo fotoconduttivo o piroelettrico. Il relativo grafico si chiama, come già detto, *interferogramma*. Dal punto di vista pratico viene prima registrato l'interferogramma del riferimento, poi l'apparato elettronico provvede a eseguire la trasformata di Fourier in

modo da ottenere lo spettro del fascio luminoso giunto al rivelatore $I=f(v)$, poi si effettua la medesima misura per il campione. Dal confronto dei due spettri, il sistema elettronico produce lo spettro di assorbimento IR della sostanza contenuta nel campione e quindi lo esprime graficamente su monitor o su carta.

Questo tipo di spettrofotometro è più costoso di quelli a dispersione e richiede l'uso di un raggio laser per il controllo della posizione e della velocità dello specchio. Per il resto però offre tanti vantaggi : a parte lo specchio mobile non ha parti in movimento, sorgente e campione sono distanti per cui non vi è riscaldamento di quest'ultimo, è trascurabile la quantità di luce diffusa, il potere risolutivo è costante in tutte la regione spettrale, la valutazione dell'assorbimento avviene *simultaneamente* per tutte le lunghezze d'onda in qualche secondo contro i tempi notevolmente più lunghi, minuti o addirittura ore, degli spettrofotometri tradizionali. Questo aspetto è molto importante in quanto i rivelatori ricevono circa il 25% dell'energia emessa dalla sorgente contro circa l'1% negli strumenti a monocromatore per cui il rapporto segnale-disturbo è notevolmente elevato con ovvi vantaggi per l'interpretazione dello spettro ; negli strumenti a dispersione, infatti, il rivelatore, per ogni singola misura, riceve solo l'energia posseduta dalla banda passante. C'è da considerare, inoltre, che una scansione completa negli spettrofotometri FT-IR, corrispondente al movimento complessivo dello specchio mobile, dura qualche secondo, cioè un tempo brevissimo. In questo caso è pertanto estremamente proficuo applicare la cosiddetta tecnica di *smoothing* che consiste nel ripetere più volte la scansione di una misurazione per rendere meno importante il rumore di fondo senza alterare la qualità dell'informazione. Tali strumenti, se programmati, sono in grado di ripetere diverse volte e automaticamente, in tempi brevissimi, la scansione con sensibile aumento del rapporto segnale disturbo e senza alcun risvolto negativo. Infine, data la rapidità di misurazione, uno spettrofotometro a interferenza può essere comodamente e vantaggiosamente utilizzato per analizzare, in tempo reale, le sostanze provenienti da un gascromatografo o da un HPLC.

2.1.2.4 TECNICHE DI PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

Prima di poter effettuare una misura di assorbimento nell'IR, occorre preparare il campione da analizzare in base alle sue caratteristiche. Si adottano tecniche diverse, prima di tutto in funzione dello stato fisico di aggregazione :

Campioni liquidi

- **Liquidi puri**

In un liquido puro, il fascio di luce interagisce con un numero elevato di molecole per cui, onde evitare un eccessivo assorbimento, è opportuno operare con cammini ottici brevi, dell'ordine di 0,1 mm o anche meno in quei composti a intenso assorbimento (quelli molto polari). Pertanto, nel montaggio del kit a finestre, descritto precedentemente, si sceglie l'adeguato spessore. Qualora il campione dovesse essere molto viscoso e poco volatile, si può anche fare a meno della guarnizione di teflon in quanto il film che si forma tra le due finestre di alogenuro alcalino è idoneo per la misura.

- **Soluzioni**

Quando si desidera operare in soluzione, occorre scegliere un solvente che assorba poco nella zona spettrale di nostro interesse. Sotto questo aspetto i migliori sono il tetracloruro di carbonio CCl_4 e il solfuro di carbonio CS_2 in quanto assorbono in zone ristrette e note. Per rendersi comunque indipendenti dall'assorbimento del solvente basta usare quest'ultimo come riferimento cosicché lo strumento automaticamente detrae il relativo assorbimento dallo spettro e fornisce quello relativo al solo composto da analizzare. Questo modo di procedere va bene se le bande del solvente non hanno picchi molto intensi altrimenti lo strumento è costretto, per l'azzeramento, a restringere tanto la fenditura che, inserendo il campione, al rivelatore giunge una quantità di energia così bassa da non essere in grado di produrre segnali. Se il soluto è polare può essere necessario usare un solvente polare come ad esempio acqua ; in tal caso occorre evitare le finestre di NaCl , in quanto verrebbero solubilizzate, e usare invece quelle di cloruro di argento AgCl o fluoruro di bario BaF_2 .

Campioni solidi

Per quanto riguarda i *solidi*, quando vi sono problemi per la solubilizzazione, si può scegliere tra diverse tecniche di campionamento, in funzione delle caratteristiche del campione oggetto della misura. Le più comuni sono le seguenti :

- **Sospensione in fase liquida**

Il campione viene finemente macinato in mortaio fino ad ottenere particelle di dimensioni di circa 1-2 μm , quindi emulsionato (impastato) con olio di paraffina (Nujol) (una miscela di idrocarburi saturi da C_{20} a C_{30} circa) oppure con un perfluoroidrocarburo (Fluorolube) fino ad ottenere una pasta chiaramente omogenea. È importante effettuare una buona macinazione in modo che le particelle abbiano diametro inferiore alla lunghezza d'onda della radiazione incidente (compresa tra 2,5 e 25 μm) in quanto, se di dimensioni più elevate, si avrebbero fenomeni di riflessione e di rifrazione con distorsione delle bande di assorbimento (scattering di Christiansen). Gli emulsionanti devono, ovviamente, presentare un basso assorbimento nell'IR; sotto questo aspetto, occorre tener presente che il Nujol assorbe sopra 1380 cm^{-1} mentre il Fluorolube sotto tale valore, pertanto la scelta va fatta in funzione della zona spettrale da cui vogliamo avere informazioni. L'emulsione viene quindi posta in una cella per liquidi, con o senza spessore, e sottoposta a misurazione.

- **Dispersione in fase solida**

Quando le interferenze del solvente o dell'emulsionante sono tali da impedire l'interpretazione dello spettro, si ricorre al metodo della dispersione in fase solida, dove sono praticamente assenti assorbimenti estranei. Consiste nel tritare finemente una piccola quantità di campione, qualche milligrammo, e nel disperderla in KBr (o CsI o NaCl) essiccato, anch'esso finemente polverizzato, in modo da ottenere una miscela all'1% circa (da 0,1 a 2%). Dopo adeguata omogeneizzazione, una piccola porzione di miscela viene posta in uno stampo e sottoposta, mediante una piccola pressa pastigliatrice, ad una pressione di circa 5 tonn/cm^2 . Contemporaneamente la miscela viene sottoposta a depressione, fino a qualche mmHg, in modo da eliminare qualsiasi traccia di umidità che altrimenti potrebbe creare problemi di trasparenza. Si ottiene così un discoide trasparente che può essere collocato nel comparto campioni e sottoposto a misurazione di assorbimento con aria come riferimento.

- **Film sottili**

La sostanza solida, finemente macinata, viene disciolta in un solvente e una piccola quantità, qualche goccia, versata su una finestra di alogenuro alcalino. Si lascia evaporare il solvente, per leggero riscaldamento, e si ottiene così una sottile pellicola

(film) di campione da 0,03 a 0,07 mm. La finestra, senza controfinestra, può essere quindi sottoposta a misura di assorbimento. Questa tecnica è molto usata per materie plastiche.

Campioni gassosi

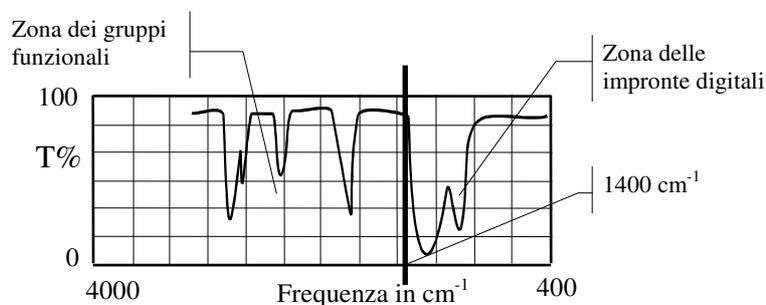
La misura dell'assorbimento di campioni gassosi si effettua mediante apposite celle cilindriche di vetro Pyrex, di capacità compresa tra 20 e 200 ml, dotate di due rubinetti e di due finestre trasparenti all'IR (KBr, NaCl, CsI ecc.) come basi del cilindro. Normalmente il cammino ottico è di circa 10 cm. Prima di introdurre il campione, viene creato il vuoto collegando una pompa ad uno dei due rubinetti, quindi mediante il secondo rubinetto, già collegato al contenitore del campione, eventualmente essiccato, viene fatto aspirare il gas fino ad ottenere delle bande di assorbimento di intensità desiderata.

2.1.2.5 APPLICAZIONI DI CARATTERE GENERALE

a) Analisi qualitativa

Lo spettro di assorbimento infrarosso, data la ricchezza di informazioni che contiene, è un potente mezzo di identificazione di sostanze sconosciute, *in particolar modo organiche*, anche se la sua interpretazione non è molto semplice e richiede molta esperienza.

Uno spettro può essere suddiviso in due importanti zone :



La zona a destra di 1400 cm⁻¹, detta zona delle *impronte digitali* (finger-print), e la zona a sinistra di 1400 cm⁻¹, fino a 4000 cm⁻¹, detta zona dei *gruppi funzionali*.

La zona delle impronte digitali presenta bande dovute sia a vibrazioni di stretching di legami singoli, ad eccezione dei legami C-H a causa della piccola massa di H, sia a vibrazioni di bending di gruppi di atomi e dello scheletro molecolare nel suo complesso. Non è facile attribuire, in questa zona, una banda ad una parte di struttura molecolare, però tale zona è ugualmente importante in quanto il relativo spettro è una caratteristica della molecola che si sta esaminando ; infatti due sostanze pure che hanno uno spettro diverso sotto 1400 cm⁻¹, sicuramente sono diverse.

A sinistra di 1400 cm^{-1} si trovano principalmente le bande dovute a stretching di legami multipli tra C, O e N (es. C=N, C=O, C=C, C≡C, N=O, N=N e C≡N) e per questo si chiama zona dei gruppi funzionali (ma vi sono anche alcune bande di deformazione relative a legami tra H e C, N, e O) , e stretching di legami singoli in cui è coinvolto l'atomo di idrogeno (O-H, C-H, N-H) in quanto la massa ridotta di queste coppie di atomi è piccola per la presenza di H e, di conseguenza, la frequenza di stiramento elevata . Le bande presenti in questa zona derivano dalla presenza dei diversi *gruppi funzionali* presenti nella molecola e la loro posizione è relativamente indipendente dalla struttura molecolare complessiva. Vi è così la possibilità, entro certi limiti, di riconoscere in un composto funzioni alcoliche, amminiche, carboniliche, legami multipli di vario tipo, legami semplici con H ecc. Spesso però l'attribuzione di banda ad un dato gruppo non è semplice in quanto la frequenza di stiramento del legame in realtà può dipendere dalla struttura nei dintorni del gruppo stesso. Questo perché a causa di vari fattori, come l'effetto induttivo e il coniugativo, si può avere un'alterazione della densità di nuvola elettronica del legame con ripercussioni sulla sua forza ; ciò comporta una variazione della costante di forza k e, come risulta dalla relazione $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, una variazione anche della frequenza di vibrazione ν . Il gruppo carbonilico C=O ad esempio dà luogo ad assorbimento compreso tra 1650 e 1800 cm^{-1} in funzione del fatto se il composto è un acido carbossilico, un'aldeide, un chetone, un'ammine o altro in quanto l'intorno chimico del carbonile è chiaramente non uguale. Inoltre spostamenti di bande possono essere indotte anche da altri fattori come lo stato fisico, i legami a idrogeno, la polarità del solvente, le tensioni d'anello ecc. Per facilitare il compito del chimico nella interpretazione di uno spettro IR, sono state catalogate le lunghezze d'onda o le frequenze di assorbimento dei vari gruppi funzionali presenti in migliaia di composti e sono state così ottenute le cosiddette *mappe o carte di correlazione* che riassumono tutto ciò che è noto a questo proposito. Mediante una carta del genere e conoscendo la posizione dei vari picchi di un composto, è possibile, ad esempio, stabilire se quest'ultimo è un'aldeide oppure un chetone, se esso è un'ammina e poi se è primaria o secondaria, se un alcool presenta legami idrogeno inter o intramolecolari e così via.

Quando si sta esaminando un composto appartenente ad un gruppo abbastanza ristretto non è difficile giungere alla sua identificazione : è sufficiente confrontare lo spettro di

assorbimento IR con gli spettri di tutti i composti tra i quali è compreso quello in esame. In questa operazione di confronto è bene tener presente che certe bande presenti nello spettro potrebbero essere dovute al solvente, all'emulsionante, al disperdente, a tracce di umidità. Il riconoscimento invece è molto più difficoltoso se il composto è del tutto ignoto. In questo caso è opportuno seguire degli schemi ben precisi di procedimento generale, riportati anche in letteratura, altrimenti risulta estremamente difficoltoso sfruttare tutte le informazioni contenute nello spettro per giungere al riconoscimento. In linea di massima va seguito un percorso di questo genere :

- Tener presenti tutte le informazioni diverse da quelle derivanti dall'analisi dello spettro IR (colore, aspetto, costituzione elementare, punto di fusione o di ebollizione ecc.)
- Dividere sia la zona dei gruppi funzionali in zone più strette e riconoscere i diversi gruppi con l'ausilio delle carte di correlazione ; si cercano cioè indizi (picchi) relativi ad alcoli, ammine, carbonili, insaturazioni ecc. tenendo presente anche la relativa intensità e forma e che a taluni assorbimenti possono corrispondere anche bande di overtones. L'assenza di picchi in certe zone depone a favore dell'*assenza* di un certo gruppo funzionale sicuramente con maggiore certezza rispetto a quanto non possa indicare in senso positivo una eventuale *presenza* .
- Esaminare la zona delle impronte digitali per acquisire altre eventuali informazioni su aspetti strutturali.
- Effettuare qualche saggio chimico di riconoscimento dei gruppi funzionali di cui si ipotizza la presenza e, se possibile, effettuare l'analisi elementare.
- Ipotizzare a questo punto un composto o una rosa di composti compatibili con tutti i dati in possesso e procedere al confronto tra il loro spettro e quello del composto ignoto.

In questi ultimi anni, si sono notevolmente semplificate le procedure e accorciati i tempi necessari al processo di identificazione grazie al diffondersi dei computer. Oggi esistono dei software in grado di tenere in memoria gli spettri IR di numerosissime sostanze con cui confrontare lo spettro di quella incognita e fornire quindi un elenco di nomi tra cui, mediante un confronto più accurato dei relativi spettri ed eventuale altre indagini, individuare quello relativo alla sostanza incognita. A volte lo spettrofotometria infrarossa non è in grado di fornire tutte le informazioni necessarie al riconoscimento per cui occorre

combinare tale tipo di indagine con altre come la spettrofotometria UV-VIS, già considerata, la *spettrometria di massa* e la *risonanza magnetica nucleare*.

Oltre che per operazioni di riconoscimento, la spettrofotometria IR può essere utilizzata proficuamente anche per applicazioni del seguente tipo :

- *studio di cinetiche*

Registrando spettri IR ripetutamente nel tempo con una frequenza prestabilita e osservando, in base alla variazione di intensità di un dato picco, la rapidità di comparsa o scomparsa di un dato gruppo funzionale, è possibile avere informazioni sui parametri cinetici di una data reazione.

- *determinazione del grado di purezza di un composto*

Dal confronto tra lo spettro di una sostanza pura e quello di una sostanza di provenienza sintetica si può sapere se quest'ultima contiene impurezze in base alla presenza di bande estranee.

- *controllo del processo di purificazione*

L'andamento dei procedimenti di purificazione come la cristallizzazione, la distillazione, la cromatografia ecc. può essere seguito valutando la scomparsa dei picchi appartenenti alle impurezze dopo ogni separazione.

a) Analisi quantitativa

L'analisi quantitativa mediante la spettrofotometria infrarossa si basa sulla legge di Lamber-Beer e sugli stessi principi della spettrofotometria UV-VIS (vedi 'analisi quantitativa in spettrofotometria UV-VIS') e anche i metodi sono praticamente quelli già considerati nel paragrafo dedicato all'altra regione spettrale :

- **metodo del confronto con uno standard**
- **metodo grafico della retta di taratura (o di lavoro)**
- **metodo delle aggiunte multiple di standard**

Lavorando in questa zona delle onde elettromagnetiche però si incontrano diversi problemi e i risultati non sempre sono soddisfacenti. Oltre alla difficoltà di trovare solventi trasparenti, le principali cause che incidono negativamente sull'affidabilità di questa tecnica di dosaggio di sostanze sono tre :

- *Lunghezza d'onda (o frequenza) di lavoro*

Il picco di cui si intende seguire l'intensità in funzione della concentrazione si deve trovare in una zona libera da bande di altre sostanze presenti nel campione e ciò non è facile tenendo conto della complessità di uno spettro IR ; è ovvio quindi che le difficoltà crescono se la miscela da esaminare è complessa.

- *Spessore della cella*

Le misure di assorbimento di luce IR vengono spesso effettuate con cammini ottici piccolissimi, frazioni di millimetro, per cui una pur minima variazione incide notevolmente sul risultato finale. Se si usa il metodo della curva di taratura il problema può essere risolto effettuando le misure di T% (o A) sempre con la stessa cella, sia per gli standard che per il campione in esame. Nel caso invece sia necessario, ai fini dei calcoli, conoscere il valore abbastanza preciso dello spessore della cella si può applicare un metodo semplice, basato sul fenomeno dell'interferenza (vedi 'spettrofotometri a trasformate di Fourier'). La cella vuota (con aria) viene sottoposta a misurazione di trasmittanza : quando il fascio di luce attraversa il sottile spessore di aria, una piccola porzione di esso subisce riflessione tra le pareti delle finestre saline, a causa del diverso indice di rifrazione tra aria e alogenuri alcalini. All'uscita dalla cella alcuni raggi , avendo seguito percorsi diversi, ricongiungendosi possono non essere più in fase e dare quindi luogo a interferenza costruttiva o distruttiva e lo spettro di assorbimento registrato dallo strumento avrà approssimativamente l'aspetto di una sinusoidale. Lo spessore della S , in *millimetri*, cella può essere quindi calcolato mediante la seguente formula :

$$S = \frac{5 \cdot N}{\nu_1 - \nu_2} \quad \text{dove } N \text{ è uguale al numero di massimi, facilmente}$$

individuabile dallo spettro, contenuti tra le due frequenze, ν_1 e ν_2 , corrispondenti rispettivamente al primo massimo a sinistra e all'ultimo massimo a destra dello spettro.

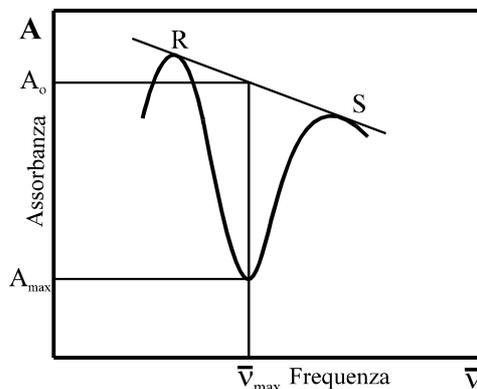
- *Assorbanza netta*

A differenza degli spettri UV-VIS, nella zona dell'IR non è immediato dedurre il valore dell'assorbanza dall'osservazione di uno spettro. Questo perché gli spettri IR sono caratterizzati da elevato rumore di fondo per cui non sempre è facile rilevare il

valore dell'assorbanza relativa alla linea di base A_0 da detrarre a valore di A_{max} del picco per ottenere l'assorbanza netta $A_n = A_{max} - A_0$.

Se il picco è regolare, ma ciò non accade molto spesso, A_0 si può facilmente ricavare poiché equivale al valore corrispondente ai minimi ai lati del picco.

Se il picco invece non è regolare, come nel seguente disegno :



il valore di A relativo alla linea di base si può ricavare graficamente tracciando prima la tangente ai due minimi R e S ai lati del picco, poi la perpendicolare all'asse delle ascisse in corrispondenza della frequenza di massimo assorbimento, e dall'intersezione di queste due rette inviando infine la perpendicolare all'asse delle ordinate, su cui si può quindi leggere il valore di A_0 . Se questa strada si presenta difficoltosa a causa della forma della banda e se si sta operando in soluzione, è opportuno produrre lo spettro del solvente rispetto all'aria, lo spettro del campione rispetto all'aria e quindi fare la differenza tra le assorbanze dei due massimi alla stessa frequenza. Va infine detto che solo gli spettrofotometri più moderni forniscono il grafico sia in assorbanza che in trasmittanza percentuale; quelli di uso comune riportano sulle ordinate solamente la scala delle trasmittanze, però questo non è un problema in quanto si può facilmente passare da T% ad A mediante la seguente formula : $A = 2 - \log T\%$

2.1.2.6 APPLICAZIONI DELLA TECNICA IR ALL'ANALISI AMBIENTALE

La spettrofotometria IR, specie nella sua versione più recente in **Trasformata di Fourier (FT-IR)** costituisce una tecnica di elezione per l'acquisizione di dati utili all'identificazione di composti organici e complementare di altre tecniche, nel campo

dell'analisi ambientale. Tra le varie possibilità offerte nel campo specifico delle analisi ambientali, si possono segnalare :

- sistemi di rivelazione basati sulla spettroscopia FT-IR, per GC di “spazio di testa”
- determinazione della natura di oli e grassi nelle acque con FT-IR (animali, vegetali, minerali)
- misure di sostanze gassose generate in seguito ad incenerimento di campioni, mediante termogravimetria accoppiata a FT-IR
- analizzatori automatici di CO e CO₂ con sistemi spettrofotometrici non dispersivi
- tecniche di monitoraggio in continuo di composti organici e inorganici presenti nell’aria mediante controlli di quest’ultima con FT-IR
- dosaggio della CO₂ di provenienza inorganica (carbonati e bicarbonati) e organica nelle apparecchiature automatiche per la determinazione del TOC
- misuratori FT-IR portatili per parametri diversi, da determinare sul campo