

SPETTROFOTOMETRIA INFRAROSSA

Principio

l'assorbimento di radiazioni elettromagnetiche nella regione dell'infrarosso provoca variazioni dell'energia vibrazionale delle molecole.

NIR (0.78-2.5 mm; 13000-4000 cm^{-1})

MIR (2.5-50 mm; 4000-200 cm^{-1})

FIR (50-100 mm; 200-10 cm^{-1})

Applicazioni

Un uso vasto per l'identificazione e l'analisi strutturale di materiali organici; utile per analisi quantitative ma utilizzato meno rispetto alla spettrofotometria UV/visibile.

Svantaggi

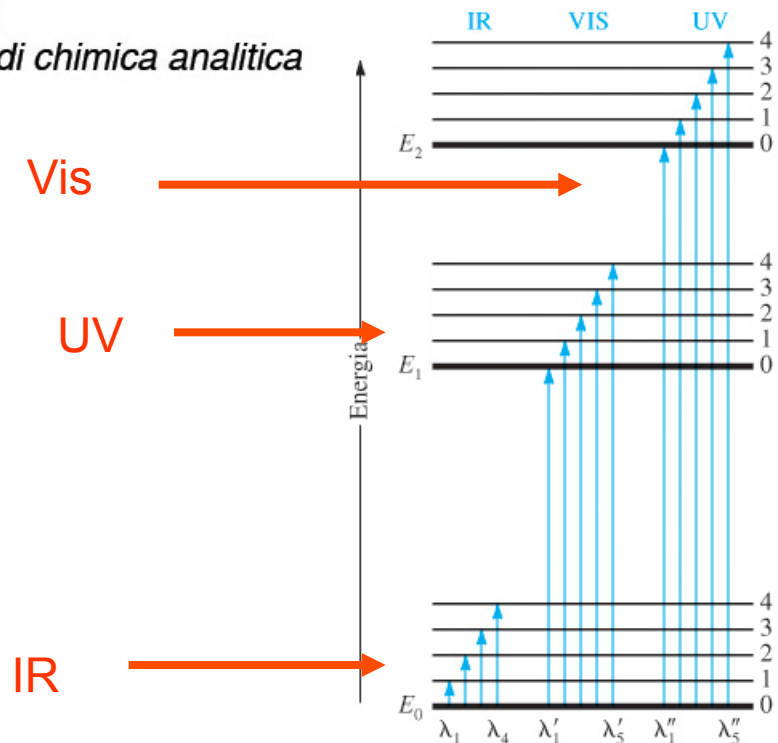
Difficile analizzare miscele. Per campioni in soluzione acquosa si richiedono celle speciali.

SPETTROFOTOMETRIA INFRAROSSA



Skoog, West
Fondamenti di chimica analitica
EdiSES

Figura 24-12 Diagramma dei livelli energetici di alcuni dei cambiamenti di energia che hanno luogo durante l'assorbimento della radiazione infrarossa (IR), visibile (VIS) e ultravioletta (UV) da parte di una specie molecolare. Si noti come, in alcune molecole, una transizione da E_0 a E_1 può richiedere una radiazione UV anziché una visibile. In altre molecole, la transizione da E_0 a E_2 può avvenire con una radiazione visibile anziché UV.



SPETTROFOTOMETRIA INFRAROSSA

L'assorbimento della radiazione IR comporta variazioni delle distanze interatomiche e degli angoli di legame.

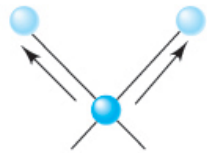
Tipi di vibrazione molecolare



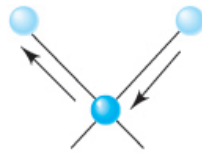
SPETTROFOTOMETRIA INFRAROSSA



Skoog, West
Fondamenti di chimica analitica
EdiSES



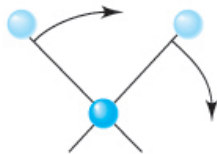
Simmetrico



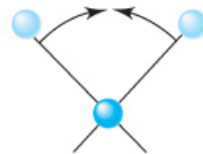
Asimmetrico

(a) Vibrazioni di stiramento

stiramento o stretching



“rocking” nel piano



“scissoring” nel piano

deformazione o bending



“wagging” fuori dal piano



“twisting” fuori dal piano

(b) Vibrazioni di piegamento

Figura 24-13 Tipi di vibrazione molecolare. Il segno + indica il movimento dalla pagina verso il lettore; il segno - indica il movimento opposto.

La molecola viene assimilata ad un oscillatore armonico

Legge di Hooke

$$F = -k x$$

F = forza di richiamo

k = costante di forza

x = elongazione

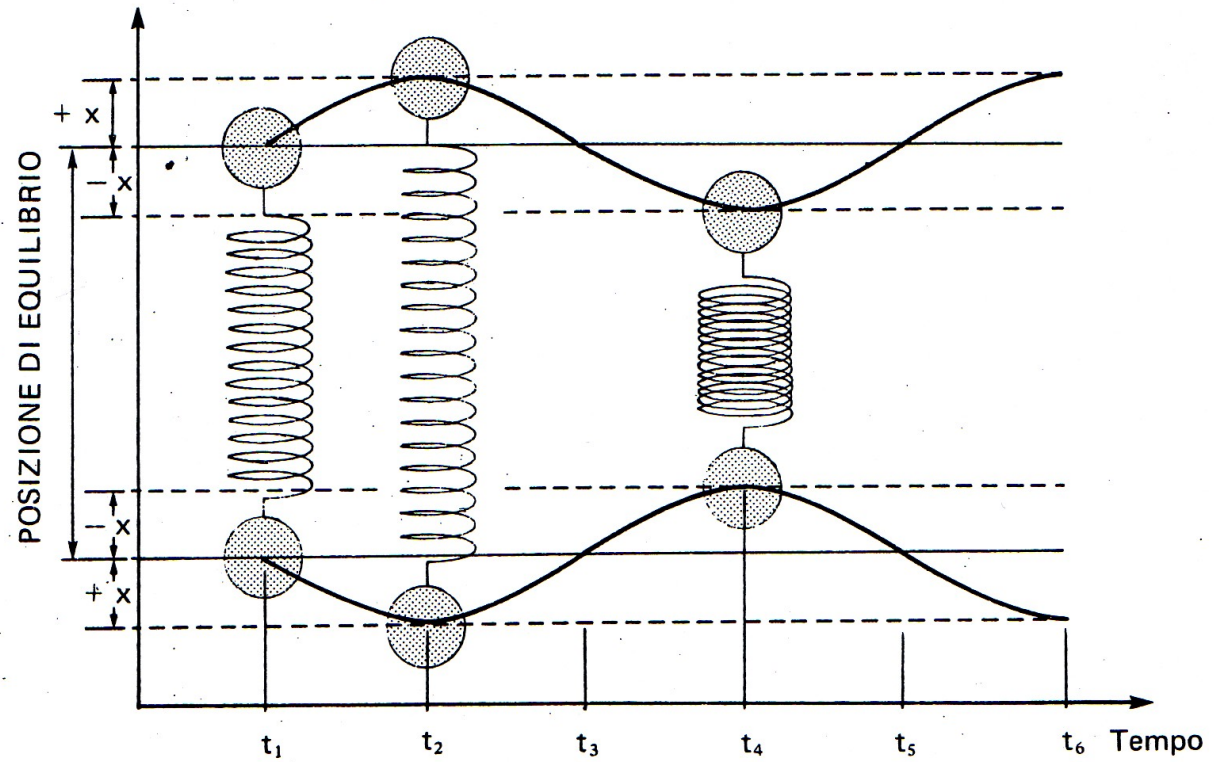


Figura 9.1 Rappresentazione schematica del movimento ondulatorio di un oscillatore armonico.

Origine delle bande di assorbimento

I possibili movimenti nello spazio di una molecola costituita da N atomi sono $3N$ (gradi di libertà).

Moti traslazionali



riguardano la molecola nel suo complesso e possono essere descritti come movimenti del baricentro lungo le tre coordinate (3 gradi di libertà);

Moti rotazionali



avvengono intorno ai tre assi cartesiani (3 gradi di libertà); nel caso delle molecole lineari i gradi di libertà sono 2 perché la molecola è bidimensionale

Moti vibrazionali



sono pertanto $3N-6$ oppure $3N-5$ nel caso di molecole lineari

BANDE DI ASSORBIMENTO IR

Posizione

La posizione è indicata dalla λ_{\max} espressa in mm o da ν_{\max} espresso in cm^{-1} . ν_{\max} dipende dalla costante di forza del legame: più duro è un legame più difficili sono le oscillazioni e le vibrazioni. L'assorbimento avviene con energie più alte (ν più grande e λ più basso).

Intensità

L'intensità di una banda (l'altezza del picco) esprime la probabilità della transizione energetica dello stato fondamentale a quello eccitato da parte del gruppo funzionale.

L'intensità dipende dalla variazione del momento dipolare. Bande s (strong), m (medium), w (weak).

Forma

Una banda può essere: sharp (stretta), broad (larga)

BANDE DI ASSORBIMENTO IR

Figura 9.9
Intensità e forma delle bande di assorbimento nell'IR. (a) Banda forte: $\nu(\text{C}-\text{Cl})$; (b) banda media: $\nu(\text{N}-\text{H})$; (c) bande deboli: *overtone* aromatici; (d) banda stretta: $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatici; (e) banda larga: $\nu(\text{O}-\text{H})$.

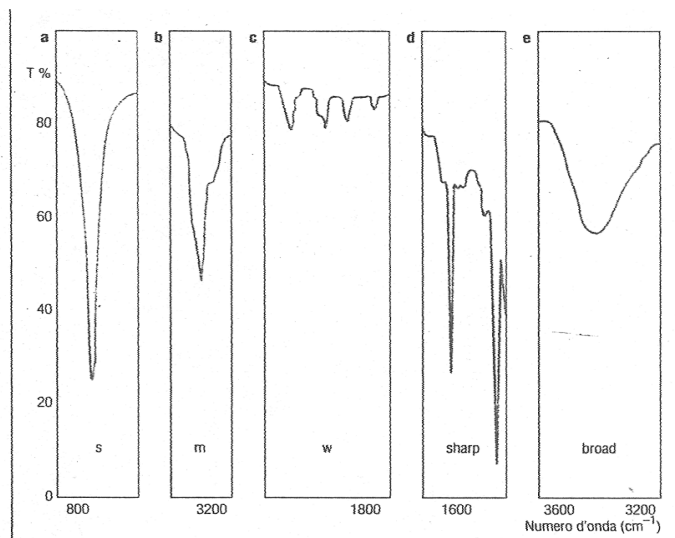
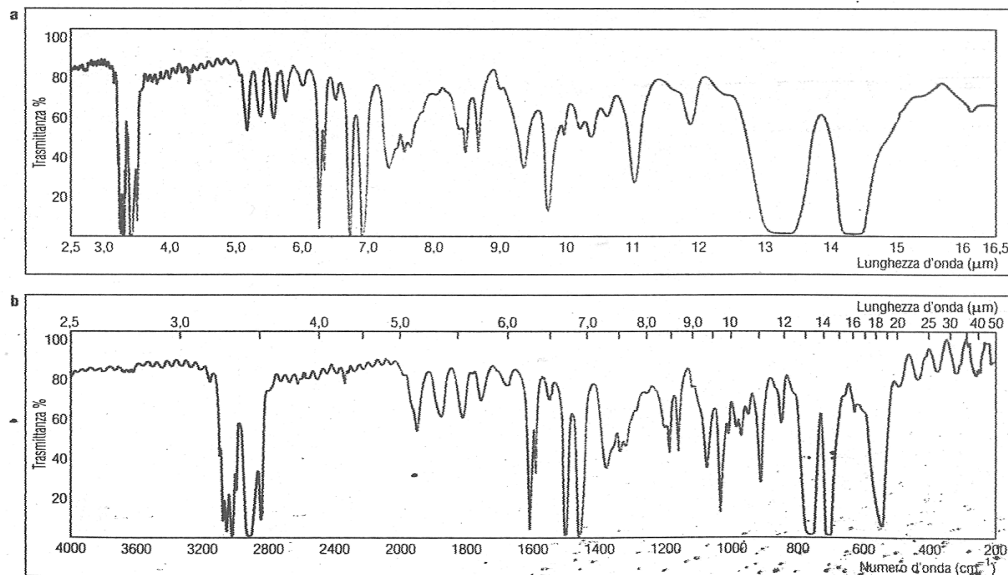
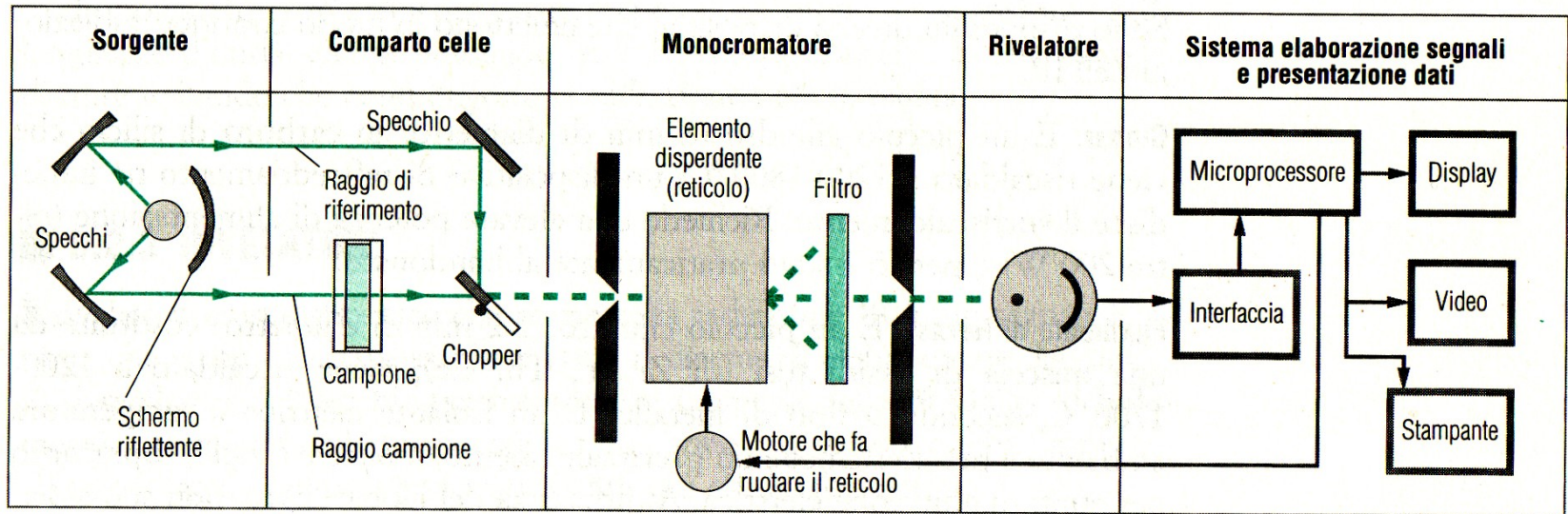


Figura 9.10
Spettri IR del polistirene (film sottile): (a) scala lineare di λ ; (b) scala

lineare di ν . Nello spettro a manca la regione al di sotto di 600 cm^{-1} , che compare invece nello spettro b.



Schema di uno spettrofotometro IR



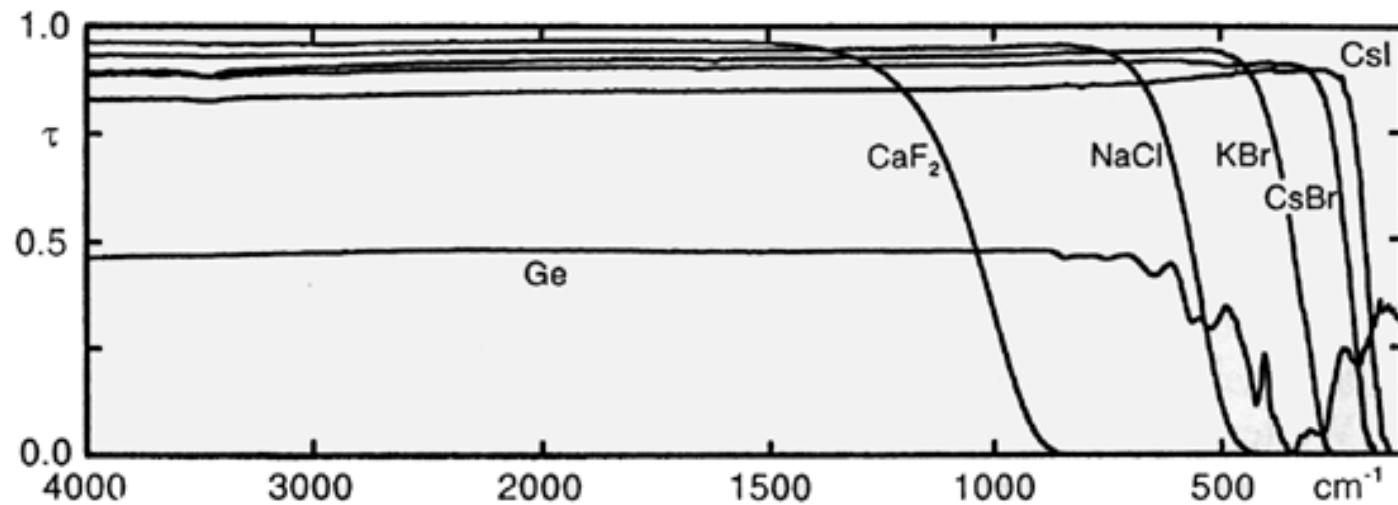
Sorgente:

Globar, Filamento di Nernst

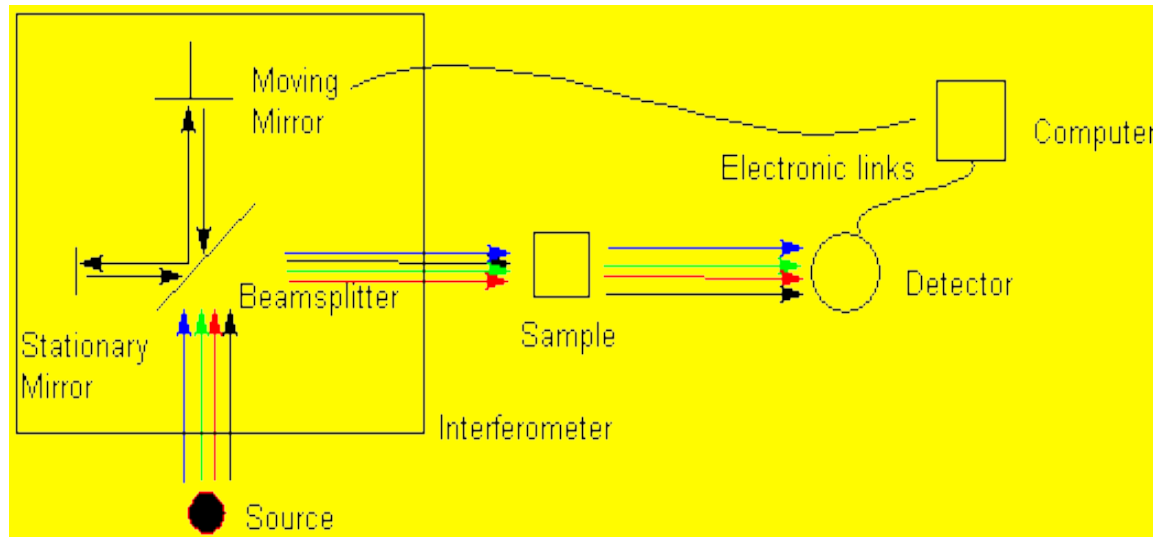
Rivelatore:

Termistori, termocoppie, cristalli piroelettrici

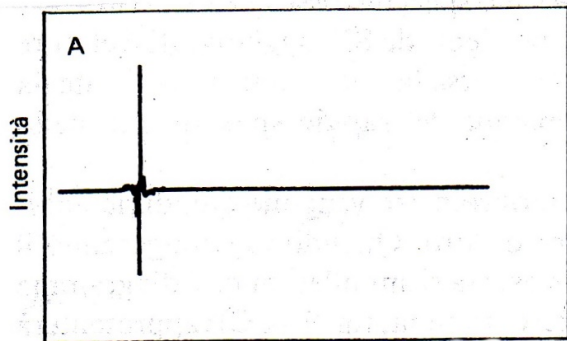
Materiali con cui possono essere costruite le celle



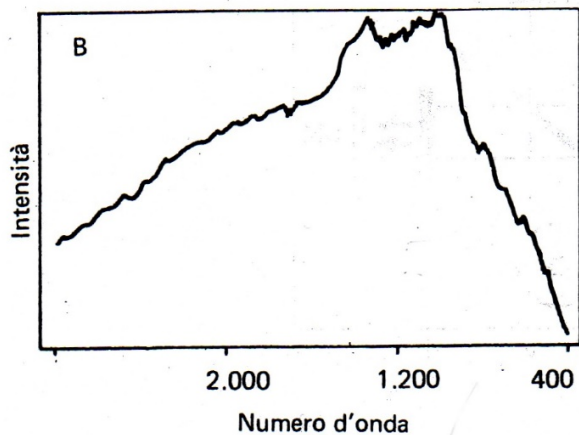
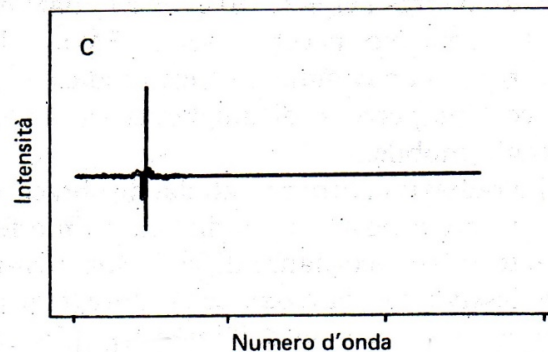
Schema a blocchi di uno spettrofotometro FTIR (Fourier Transform IR)



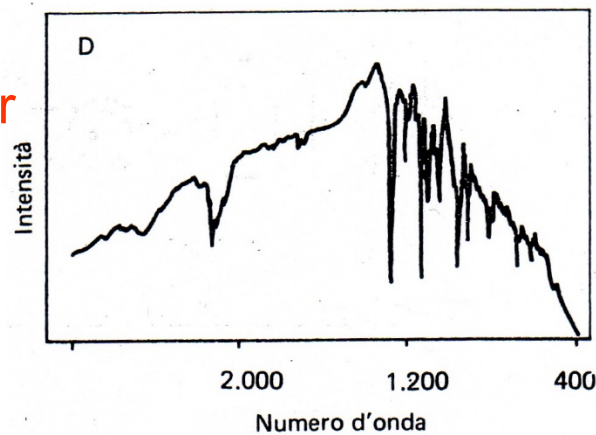
We still have a source, a sample and a detector, but everything else is different. In every scan, all source radiation gets to the sample! The light passes through a beamsplitter, which sends the light in two directions at right angles. One beam goes to a stationary mirror then back to the beamsplitter. The other goes to a moving mirror. The motion of the mirror makes the total path length variable versus that taken by the stationary-mirror beam. When the two meet up again at the beamsplitter, they recombine, but the difference in path lengths creates constructive and destructive interference: an interferogram



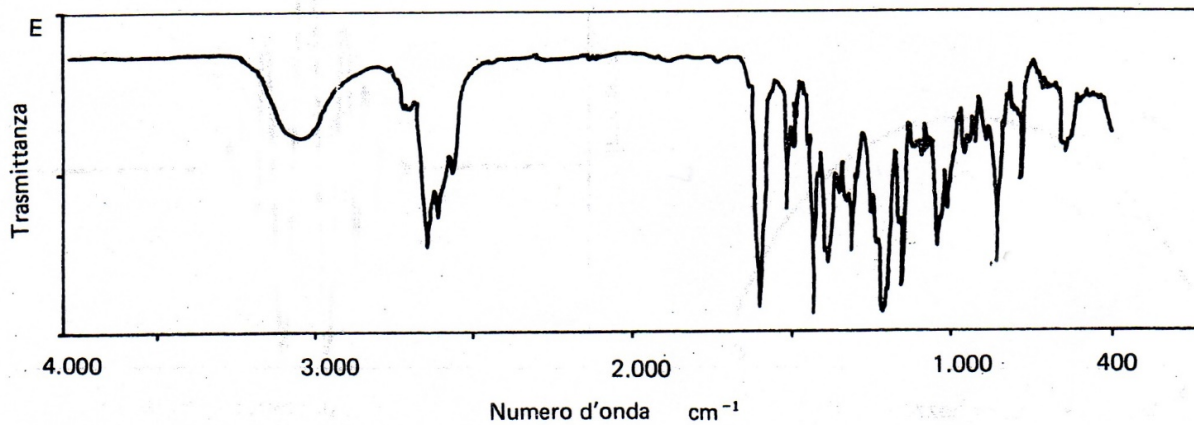
interferogramma



trasformata di Fourier

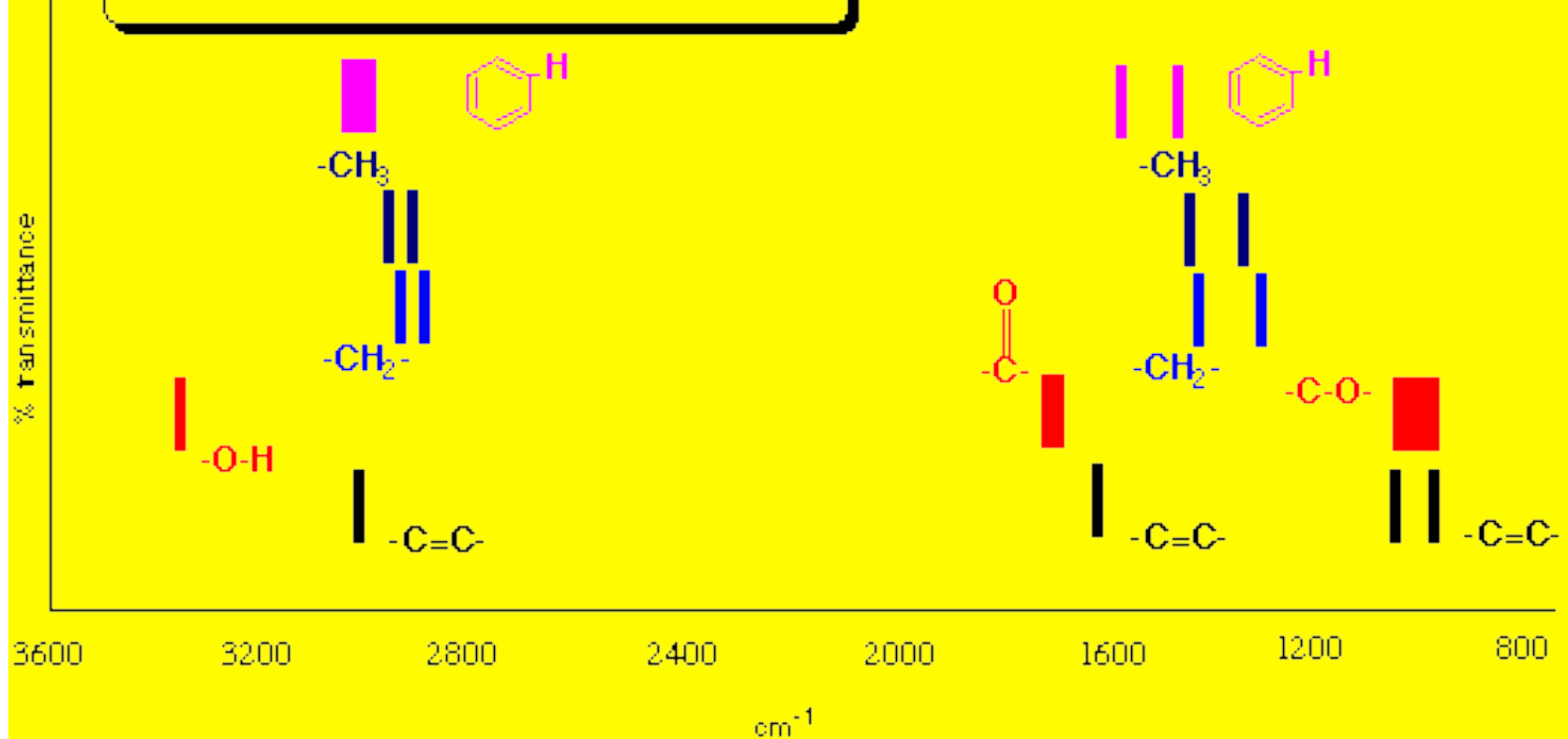


sorgente

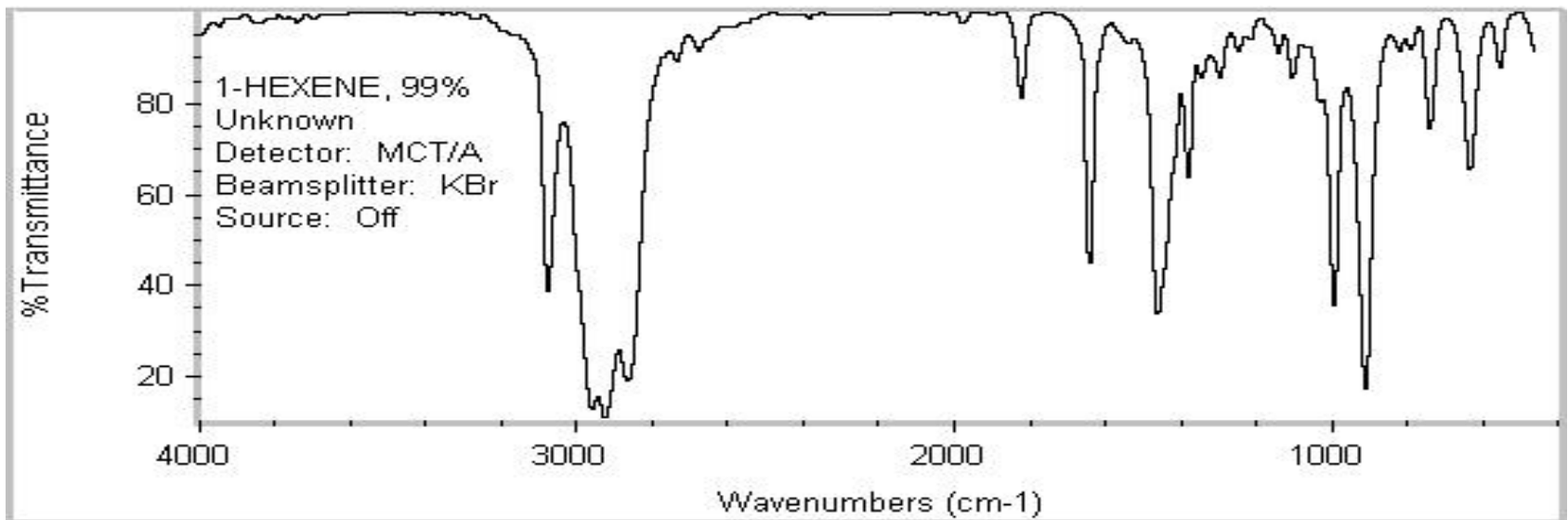
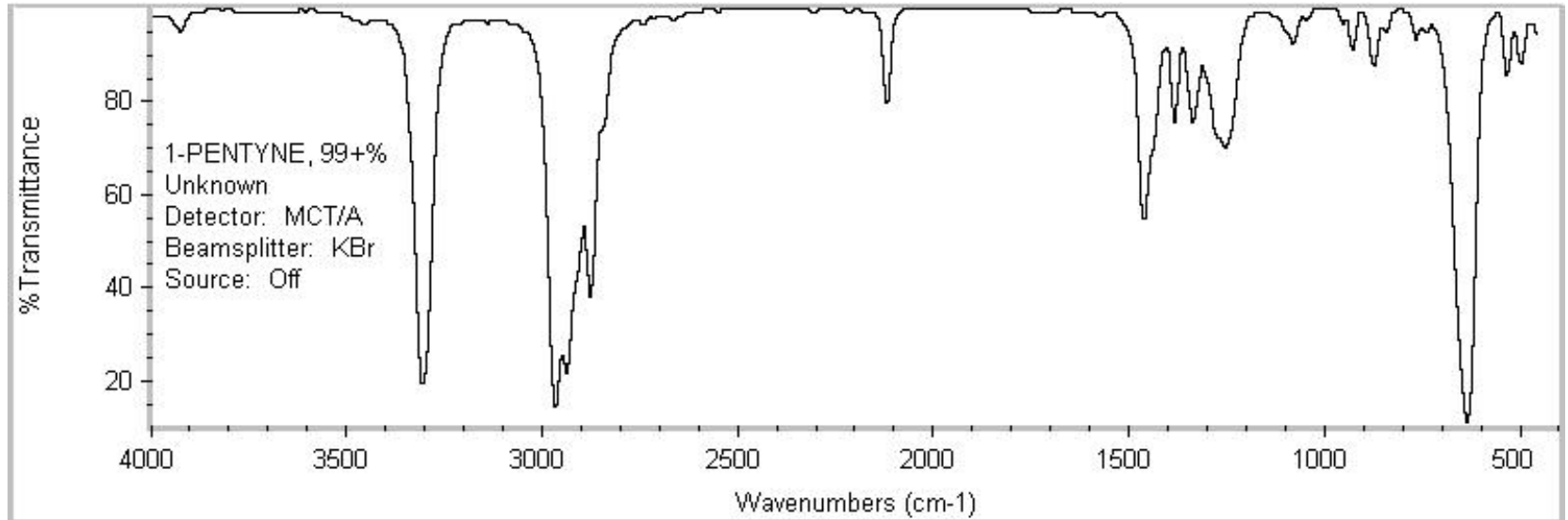


campione

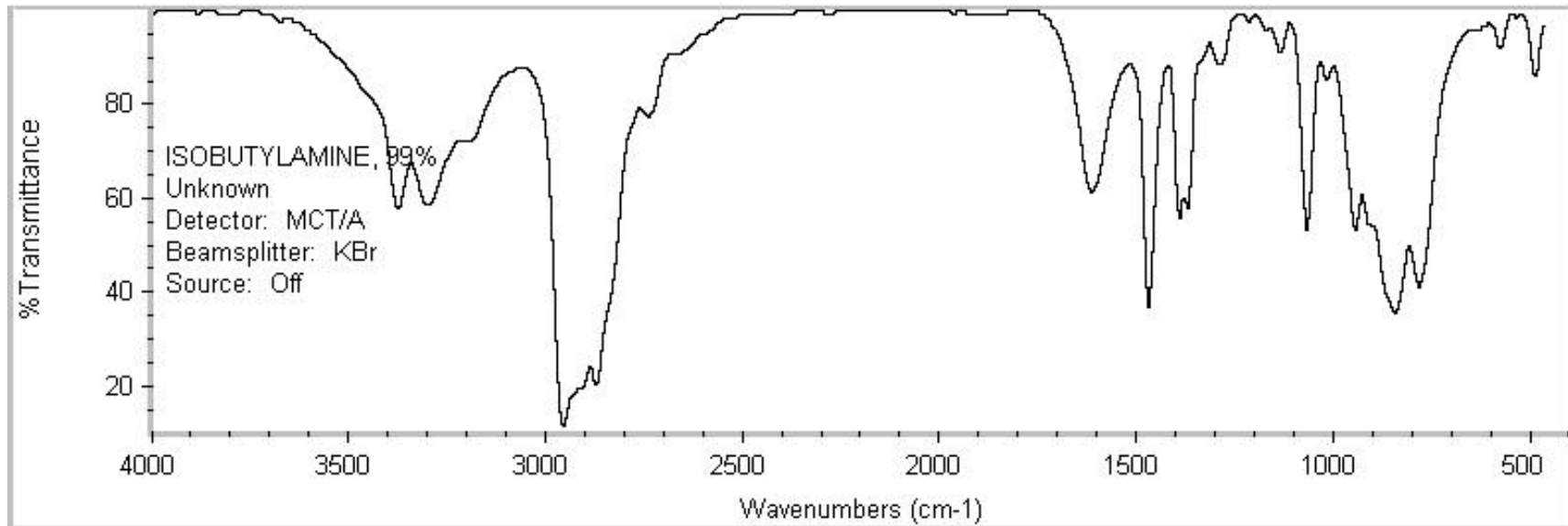
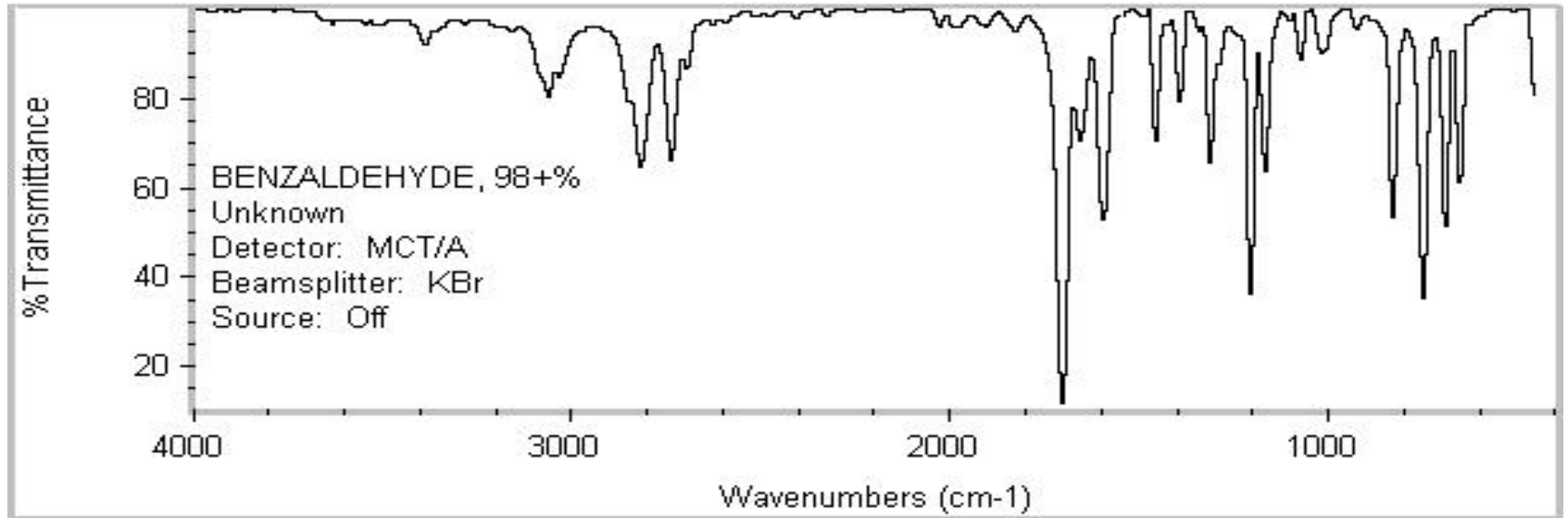
Principal Peaks in IR Spectra



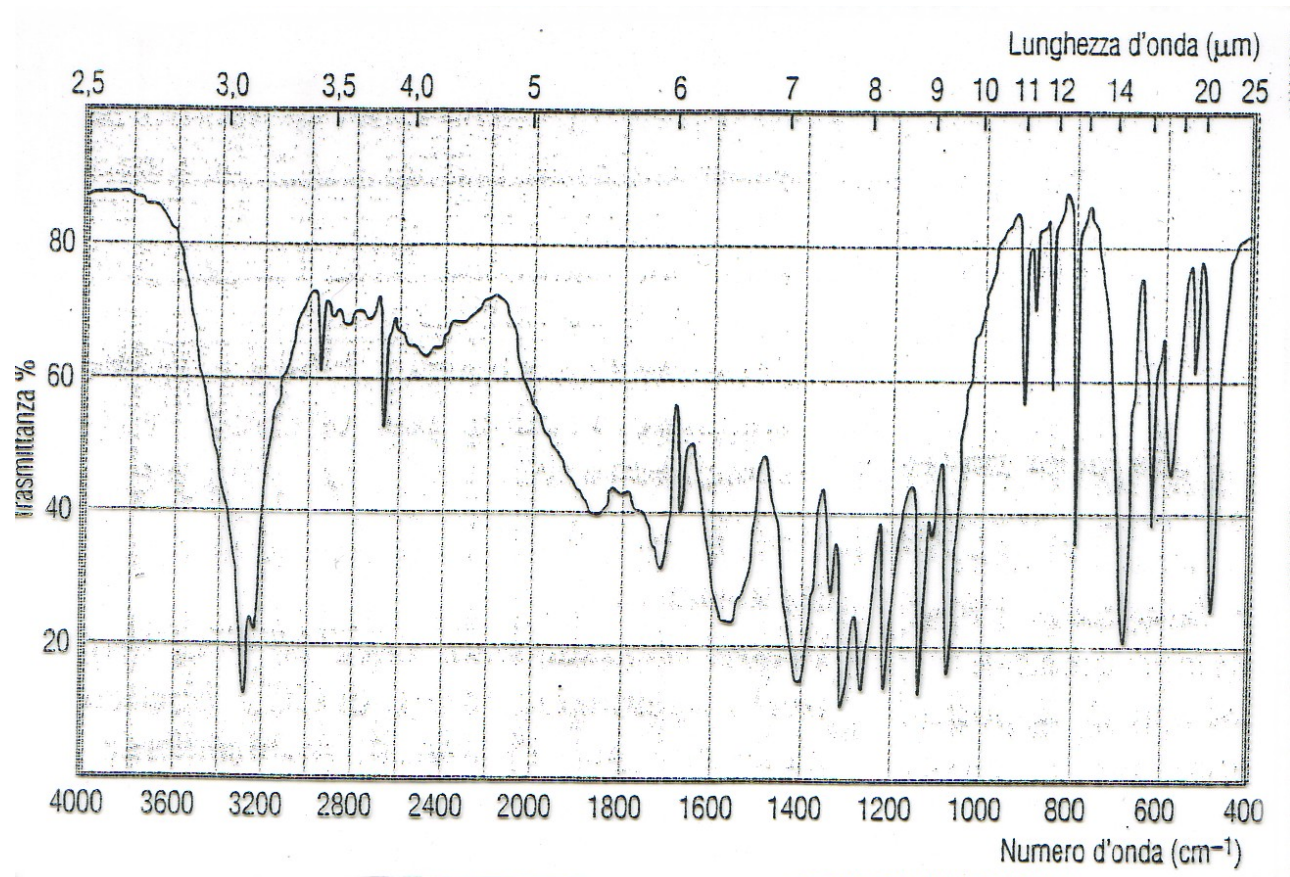
Spettri IR: Esempi



Spettri IR: Esempi

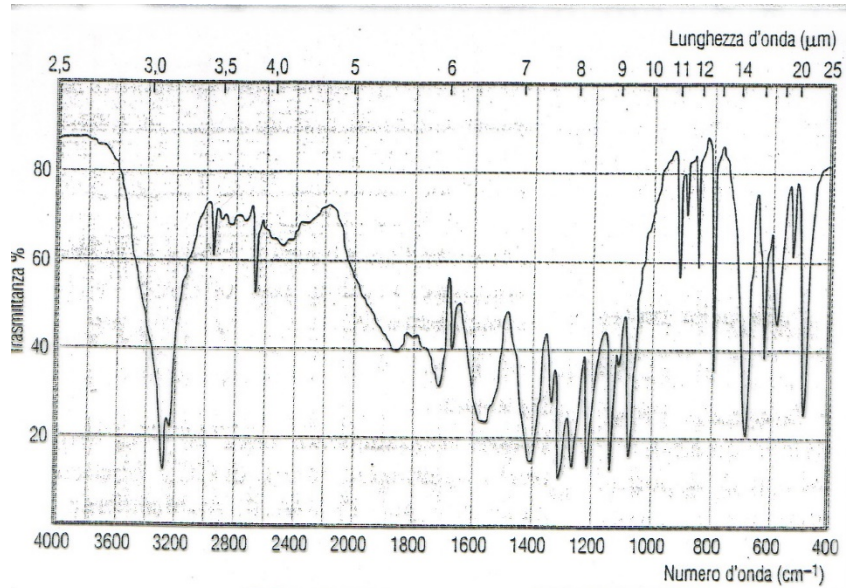


Analisi del deposito di un vino

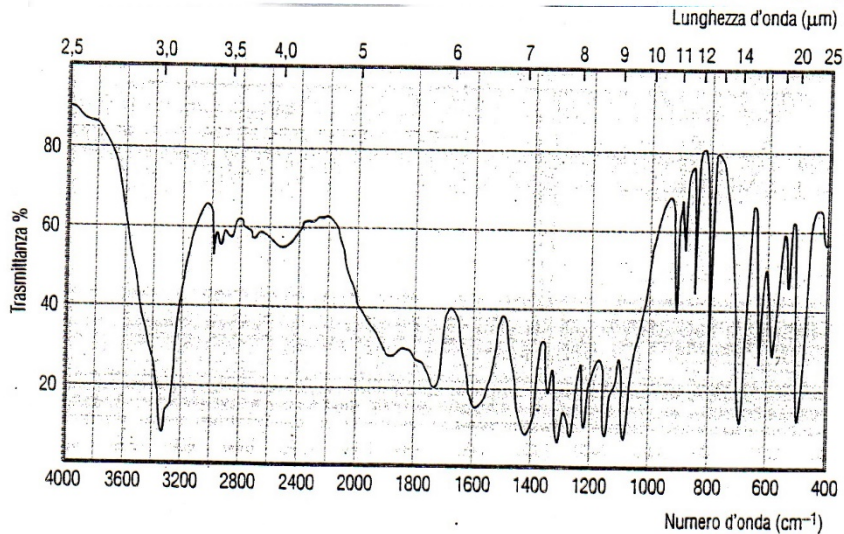


Vino Barbera, 1979

Analisi del deposito di un vino (es. campione di Barbera 1979)

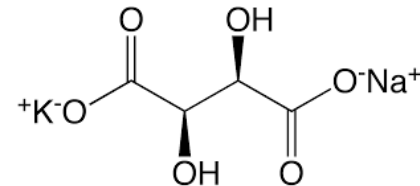


← spettro IR **vino**

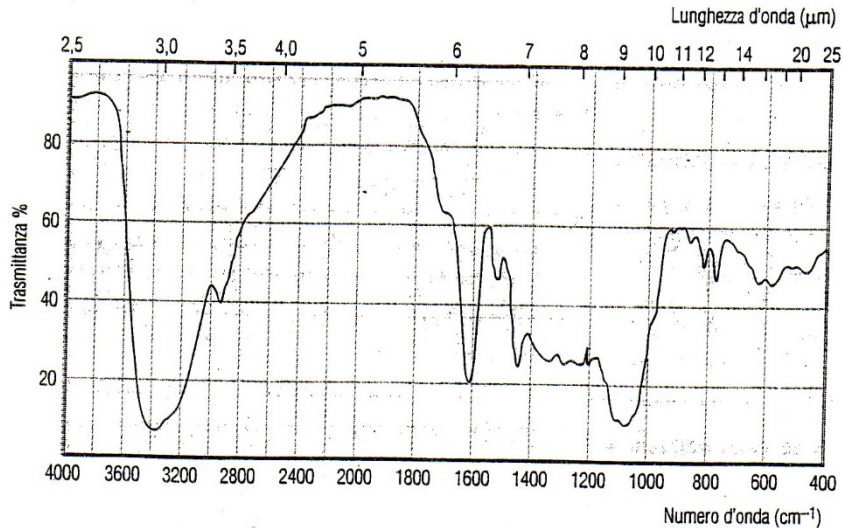


← spettro IR **tartrato**
(simile a quello del vino)

Il deposito è infatti costituito di
tartrato di sodio e potassio
(nell'industria alimentare E337)

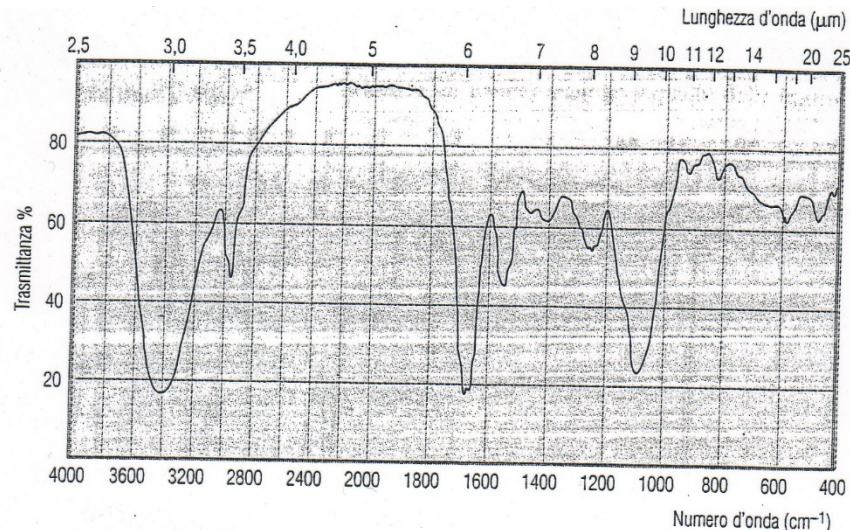


Analisi del deposito di un vino (es. campione di Barbera 1979)



← spettro IR di **antocianine**

Gli antociani e i loro derivati che si formano nell'uva sono i pigmenti responsabili del colore rosso del vino. Nel corso della maturazione del vino, la concentraz. degli antociani monomerici diminuisce costantemente, mentre si formano altri pigmenti più stabili e complessi derivati dagli antociani (es. piranoantociani).



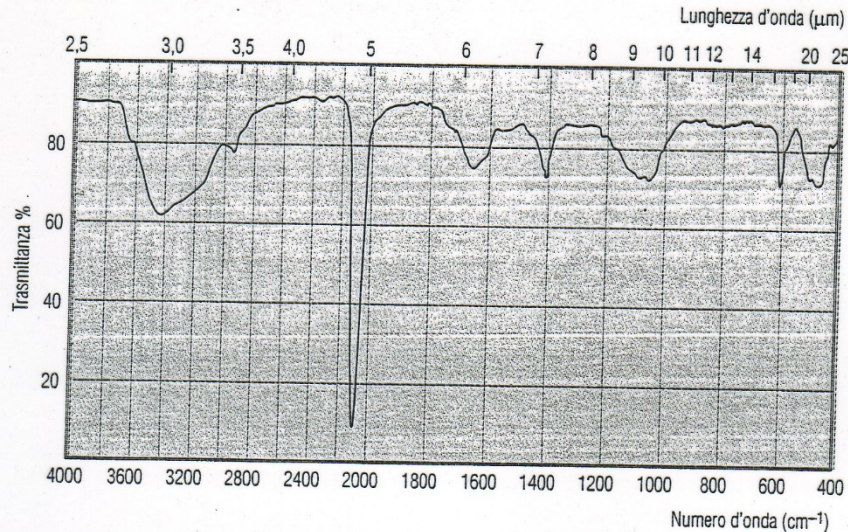
← spettro IR di un **lievito**

I lieviti sono dei corpi unicellulari, classificati come funghi. Possono vivere sia con che senza O₂, di 2-40 μm e, in particolari ambienti, possono riprodursi rapidamente.

Tra le migliaia di ceppi, quello più usato per produrre pane, birra e vino è il *Saccharomyces cerevisiae*.

Producono energia convertendo lo zucchero in anidride carbonica ed etanolo.

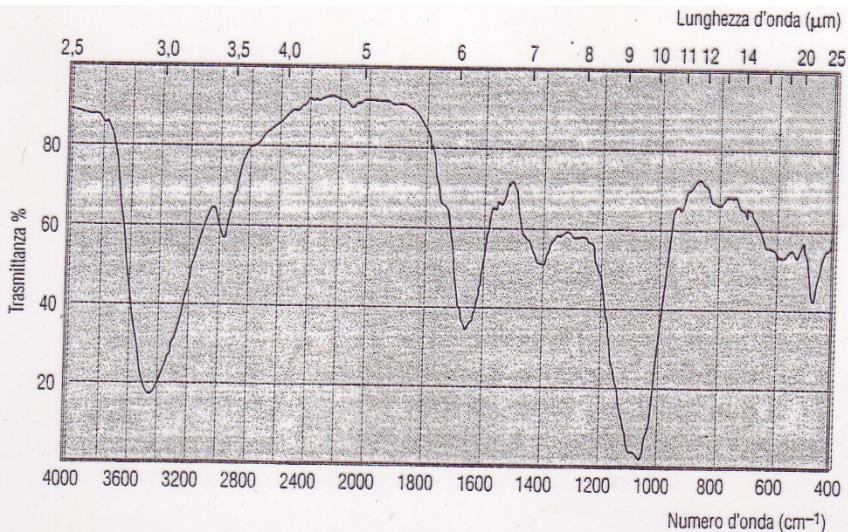
Analisi del deposito di un vino (es. campione di Barbera 1979)



← spettro IR ferrocianuro di Fe

Il ferrocianuro di potassio ($K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$) è usato in enologia per abbassare il contenuto di metalli nel vino.

Il ferrocianuro si combina rapidamente con i gli ioni metallici presenti nel vino, formando dei composti insolubili che precipitano, ottenendo così un abbassamento del tenore in Fe (formando appunto ferrocianuro di Fe II (spettro) e di altri metalli come Cu, Zn.

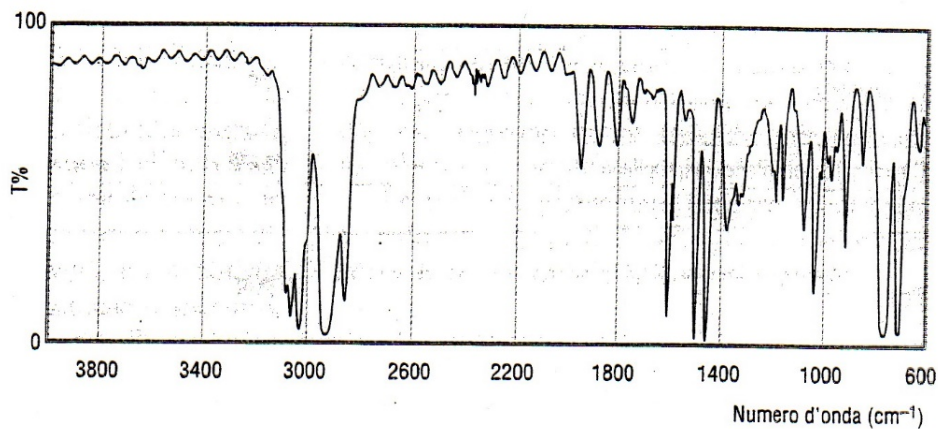


← spettro IR proteine e tannini

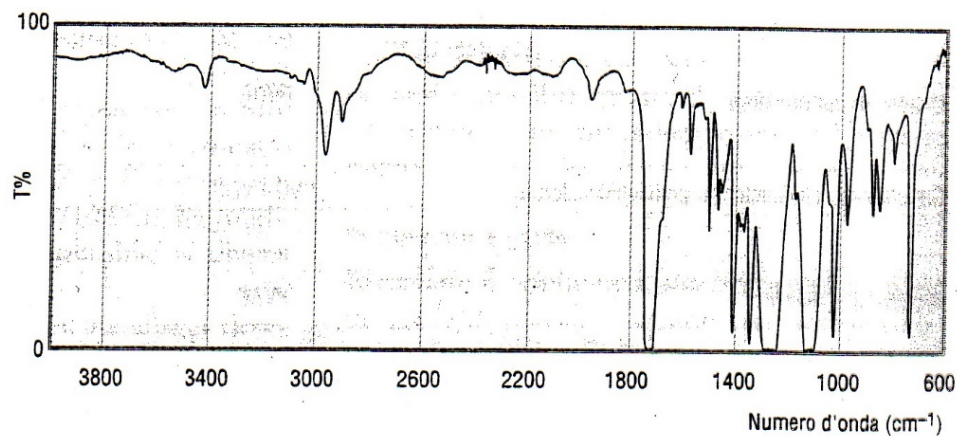
Sebbene nel vino si possano ritrovare anche proteine derivanti da microrganismi (soprattutto lieviti, ma anche batteri e funghi) la maggior delle proteine presenti nel vino finito derivano dall'uva.

La torbidità del vino è generalmente correlata alla denaturazione delle proteine

Spettri IR imballaggi plastici per alimenti: esempi

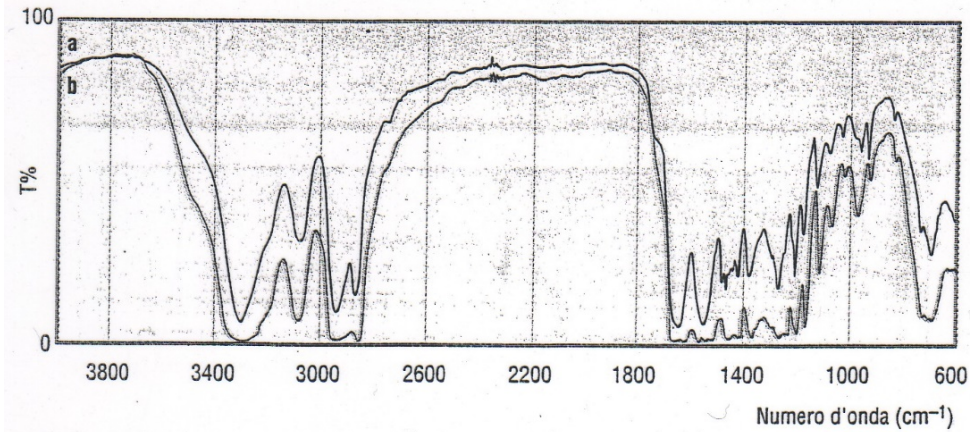


Polistirene PS



polietilentereftalato PET

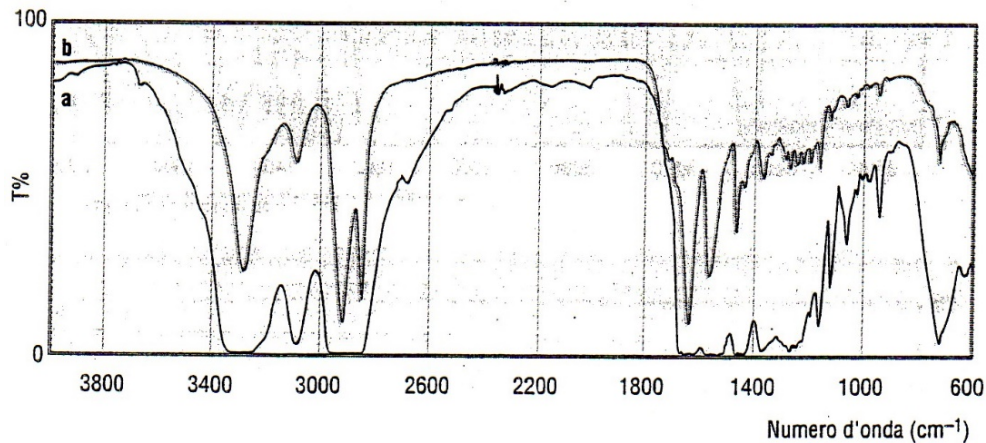
Spettri IR imballaggi plastici per alimenti: esempi



poliammide-6 PA-6

(a) Film di spessore elevato

(b) Film sottile

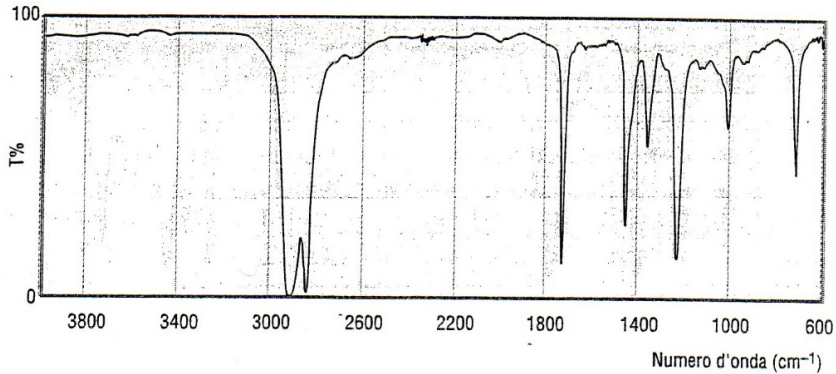


poliammide-12 PA-12

(a) Film di spessore elevato

(b) Film sottile

Spettri IR imballaggi plastici per alimenti: esempi

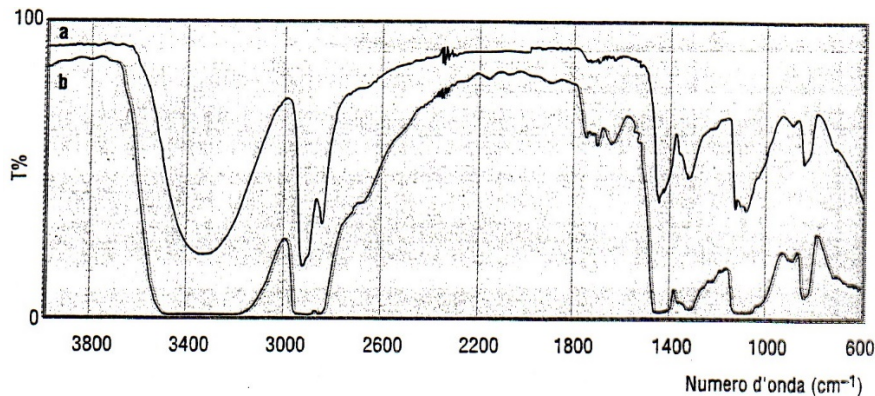


etilvinilacetato coestruso con
vinilacetato (8.5%)

Alcol vinilico EVOH

(a) Film di spessore elevato

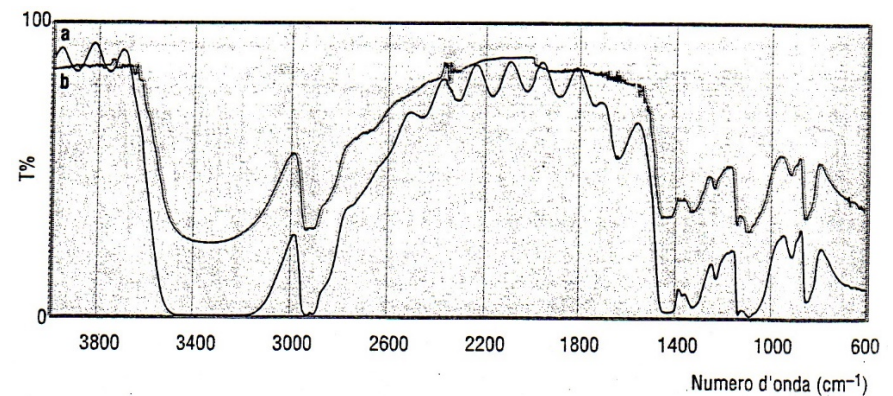
(b) Film sottile



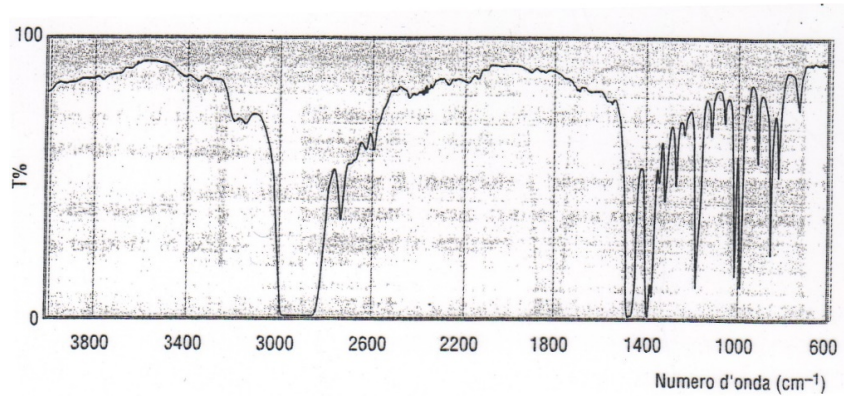
Alcol polivinilico PVOH

(a) Film di spessore elevato

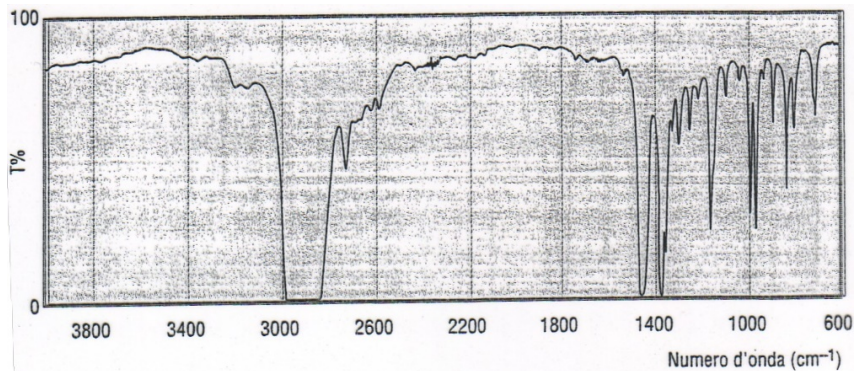
(b) Film sottile



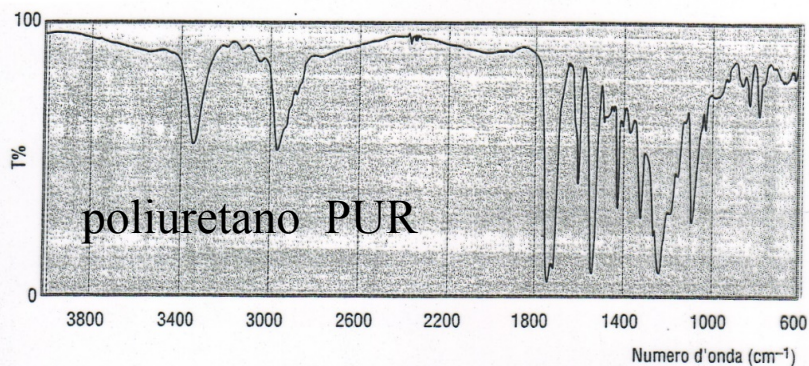
Spettri IR imballaggi plastici per alimenti: esempi



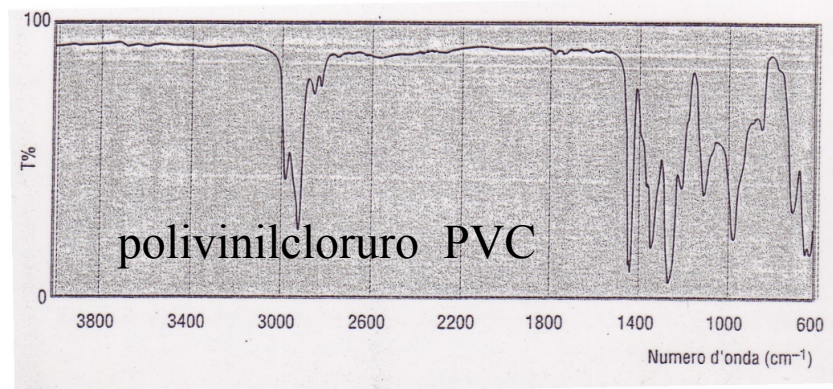
polipropilene copolimerizzato con polietilene (7 %)



polipropilene copolimerizzato con polietilene (15 %)

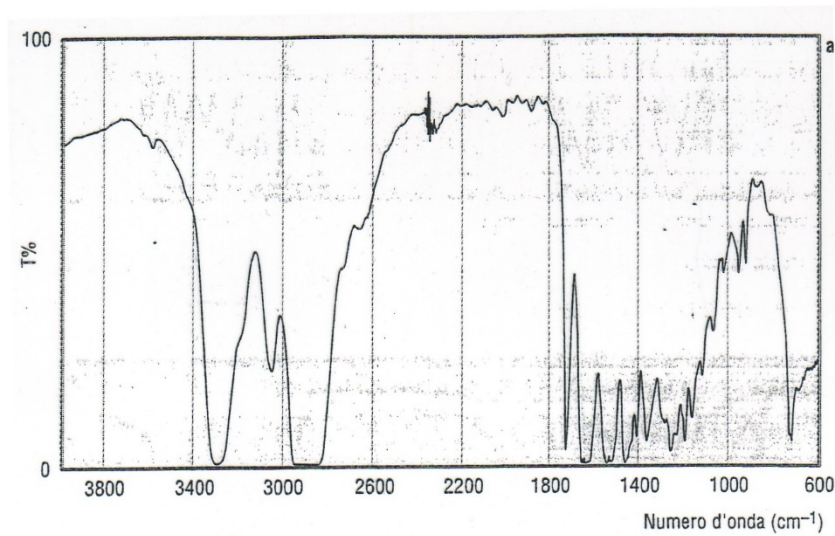


poliuretano PUR

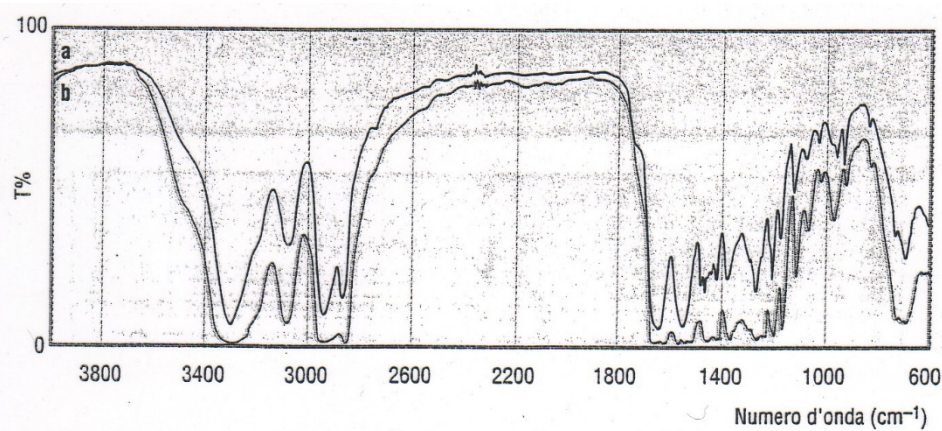


polivinilcloruro PVC

Spettro IR imballaggio per mozzarelle (1)



Imballaggio per mozzarelle



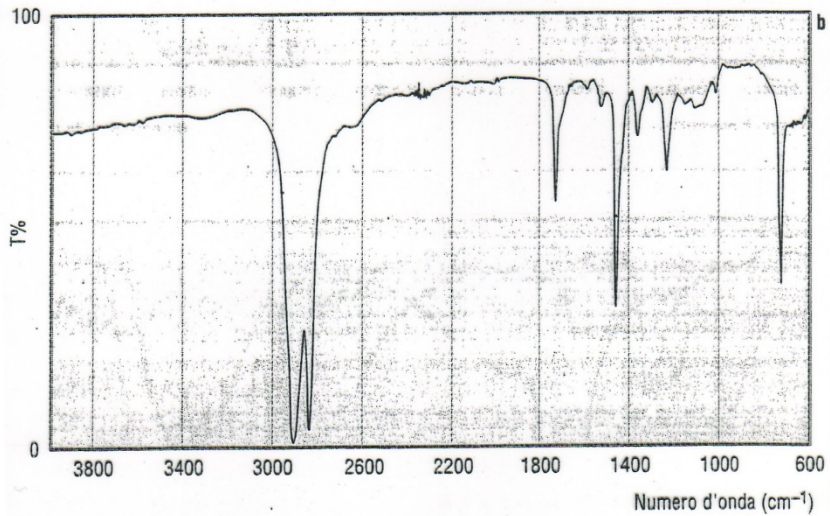
poliammide-6 PA-6

(a) Film di spessore elevato

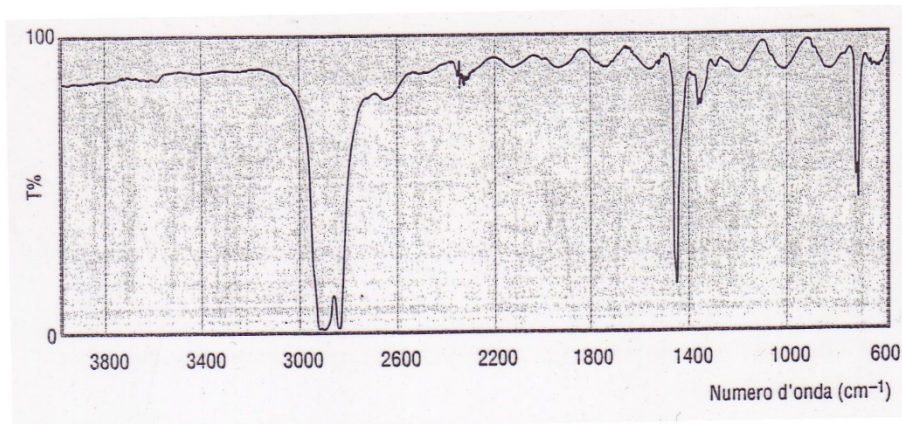
(b) Film sottile

L'imballaggio è costituito da poliammide plastificata probabilmente con E/VAC

Spettro IR imballaggio per mozzarelle (2)



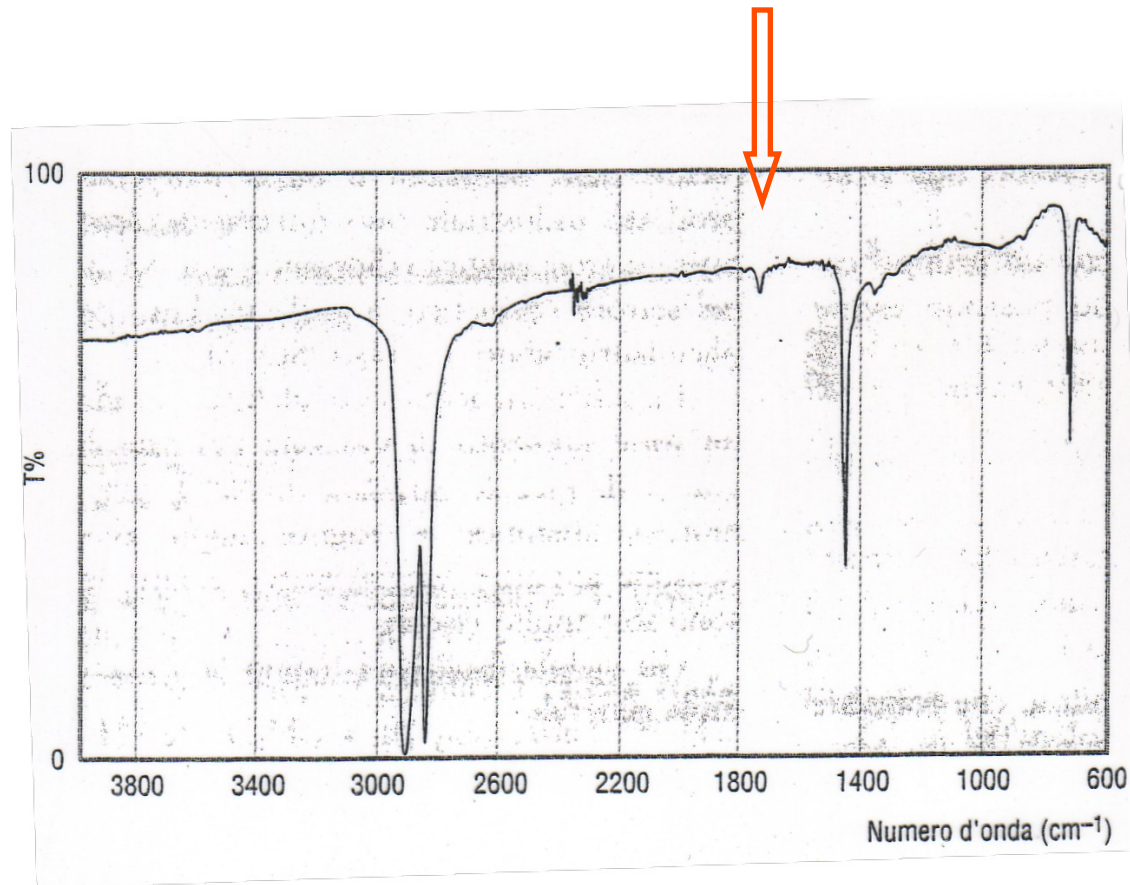
Imballaggio per mozzarelle



polietilene a bassa densità

Si tratta di polietilene a bassa densità plastificato con un estere

Spettro IR imballaggio per focaccine



Si tratta di polietilene lineare a bassa densità. La piccola banda a 1750 cm^{-1} è dovuta alle tracce di olio lasciate dalla focaccia.