

# 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  $\text{cm}^{-1}$ )

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

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

## 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

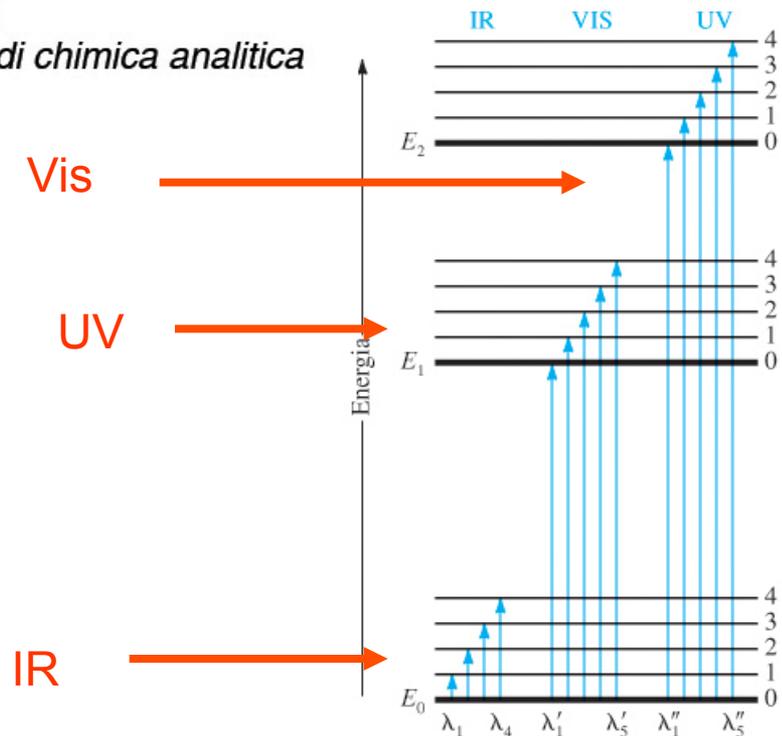
Difficile analizzare miscele. Per campioni in soluzione acquosa si richiedono celle speciali.

# 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.

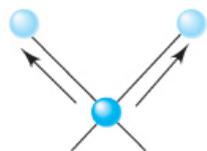
## Tipi di vibrazione molecolare



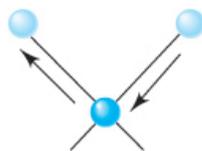
# SPETTROFOTOMETRIA INFRAROSSA



Skoog, West  
*Fondamenti di chimica analitica*  
**EdiSES**



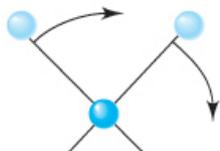
Simmetrico



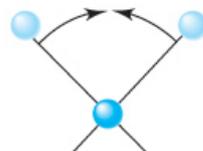
Asimmetrico

(a) Vibrazioni di stiramento

**stiramento o stretching**

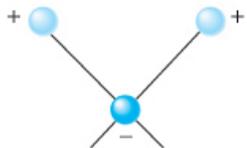


“rocking” nel piano



“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

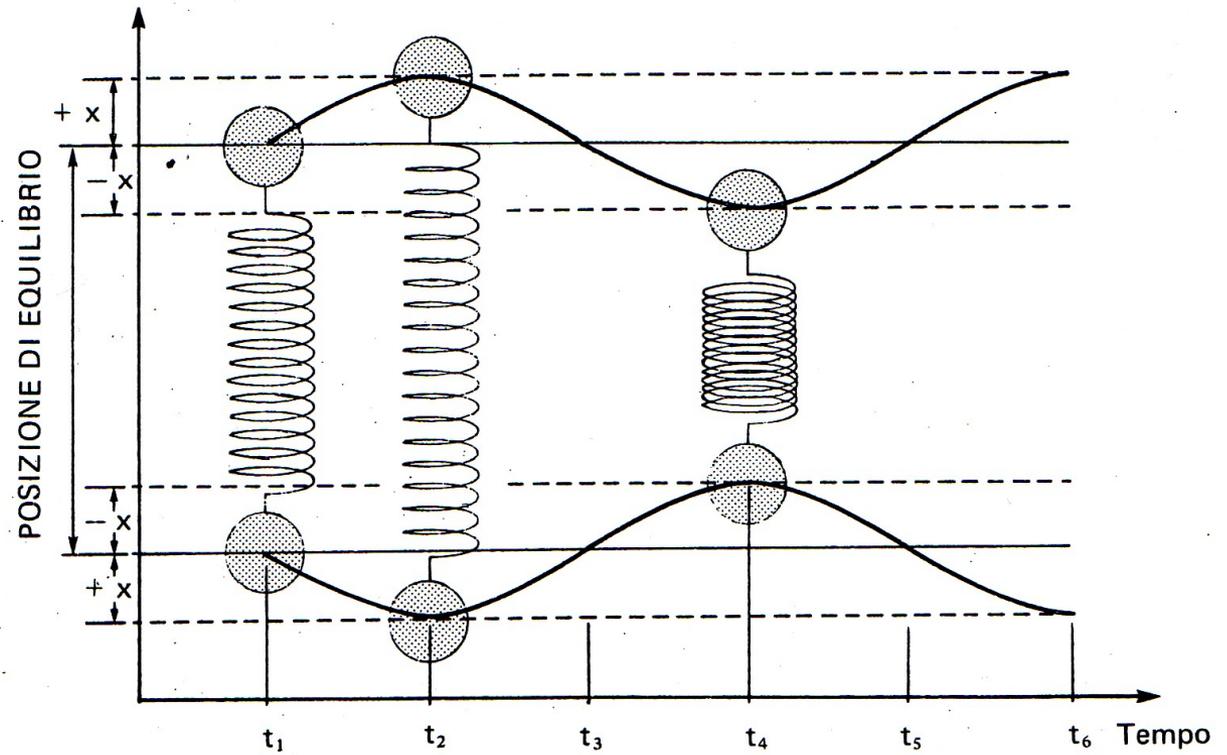


Figura 9.1 Rappresentazione schematica del movimento ondulatorio di un oscillatore armonico.

# 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  $\lambda_{\max}$  espressa in mm o da  $\nu_{\max}$  espresso in  $\text{cm}^{-1}$ .  $\nu_{\max}$  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 ( $\nu$  più grande e  $\lambda$  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.

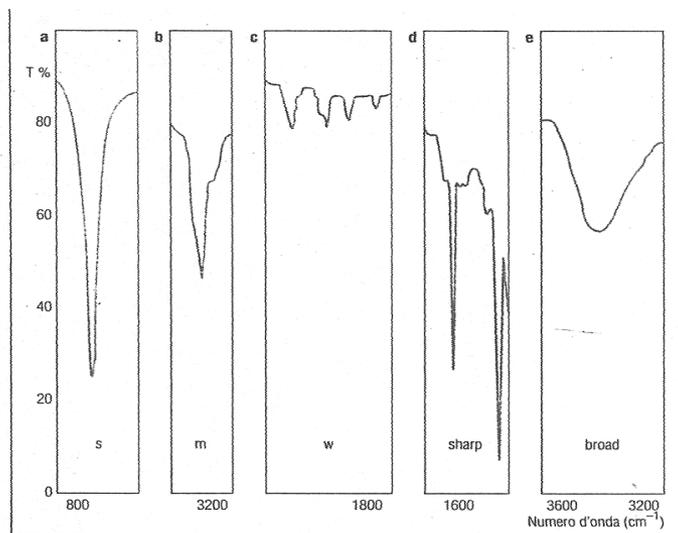
L'intensità dipende dalla variazione del momento dipolare. Bande s (strong), m (medium), w (weak).

## Forma

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

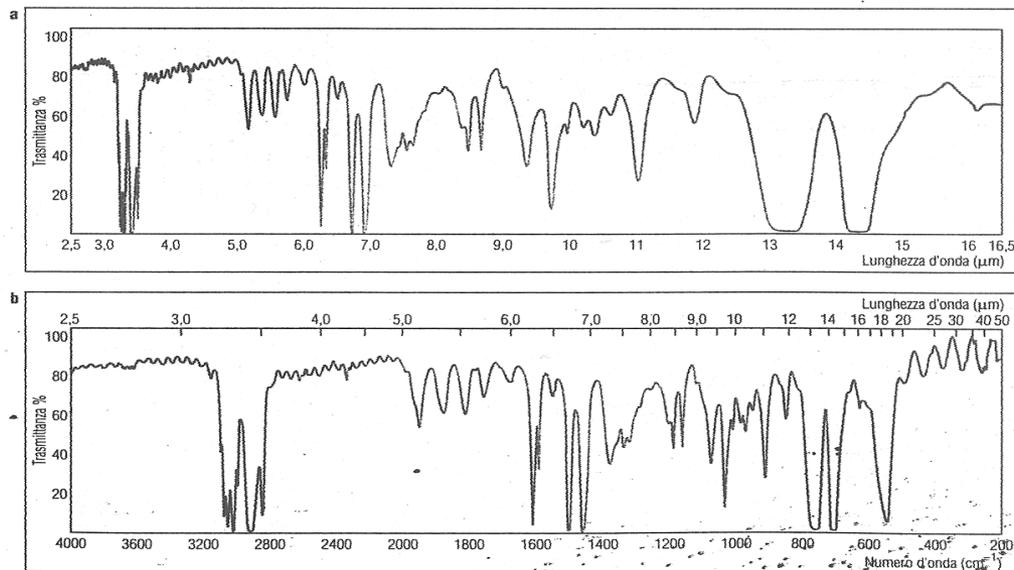
# BANDE DI ASSORBIMENTO IR

**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:  $\nu(\text{O}-\text{H})$ .

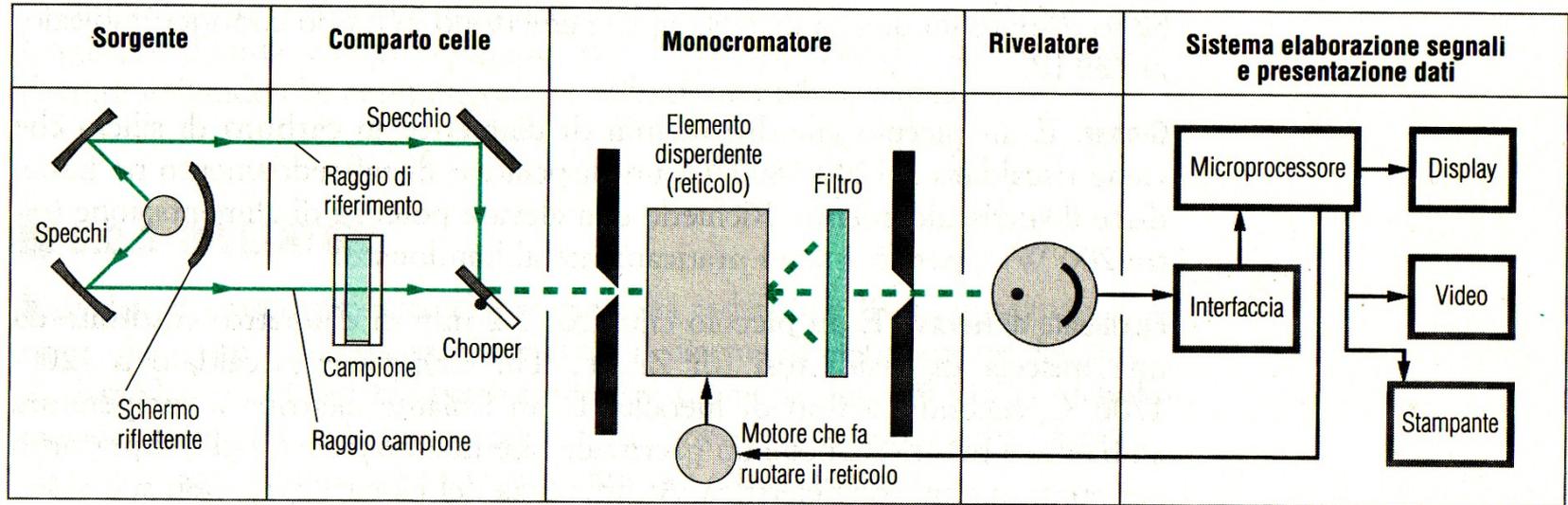


**Figura 9.10**  
Spettri IR del polistirene (film sottile): (a) scala lineare di  $\lambda$ ; (b) scala

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



# Schema di uno spettrofotometro IR



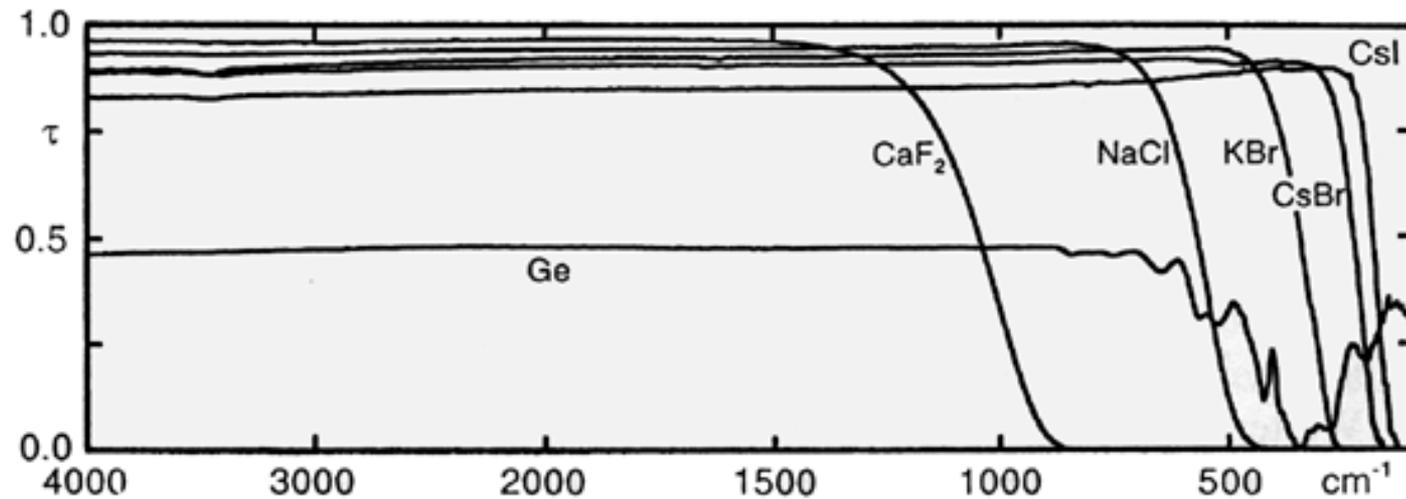
Sorgente:

Globar, Filamento di Nernst

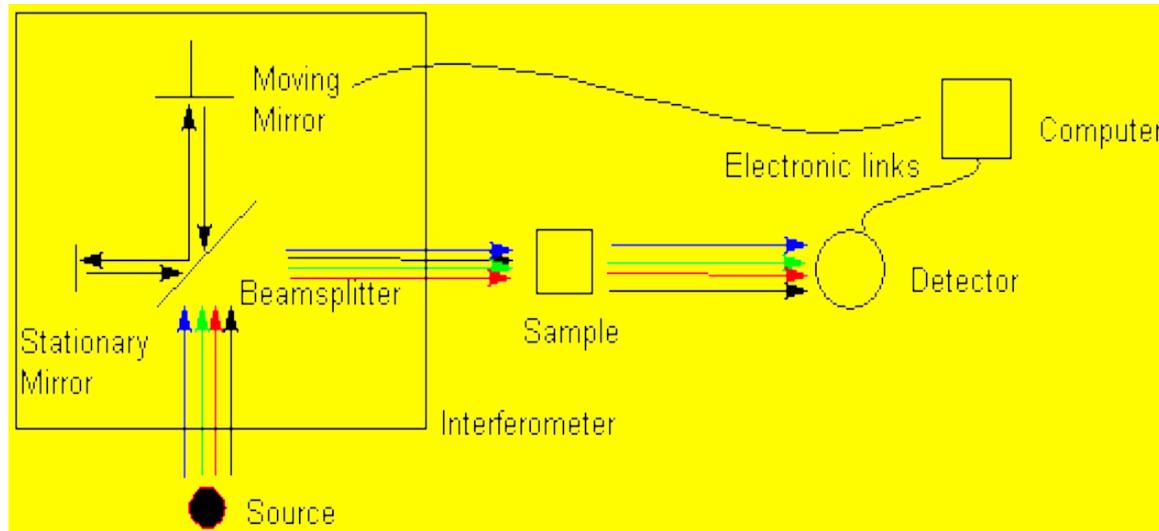
Rivelatore:

Termistori, termocoppie, cristalli piroelettrici

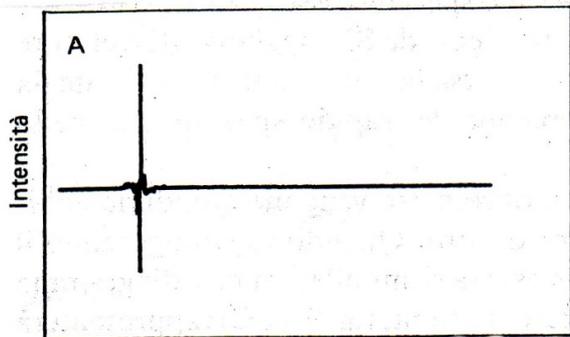
# Materiali con cui possono essere costruite le celle



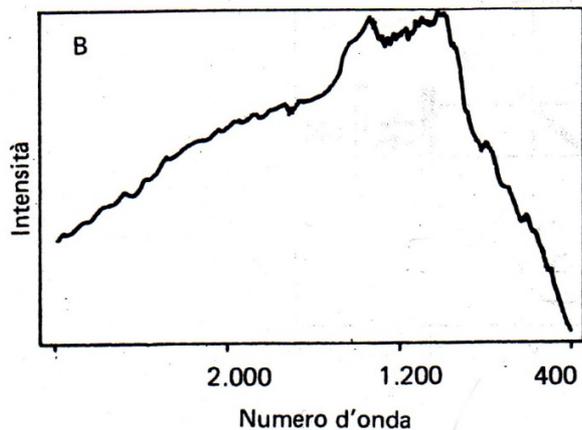
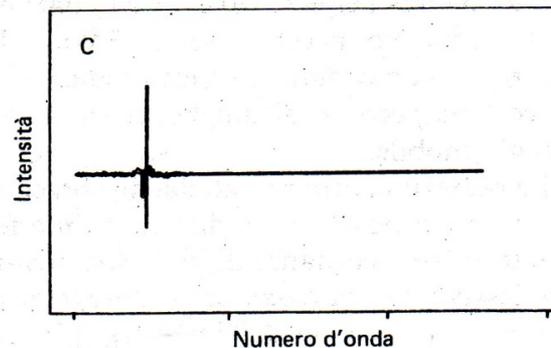
# Schema a blocchi di uno spettrofotometro FTIR (Fourier Transform IR)



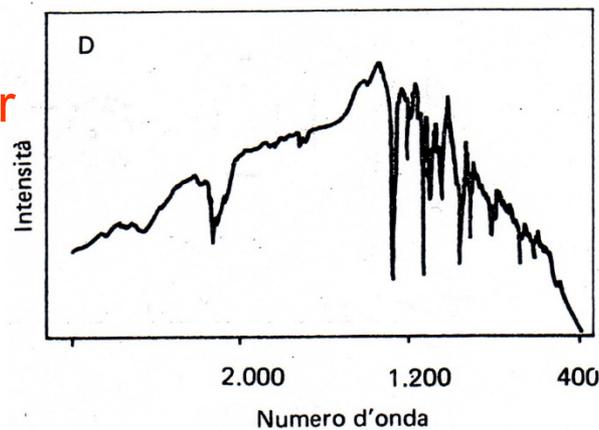
We still have a source, a sample and a detector, but everything else is different. In every scan, all source radiation gets to the sample! The light passes through a beamsplitter, which sends the light in two directions at right angles. One beam goes to a stationary mirror then back to the beamsplitter. 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



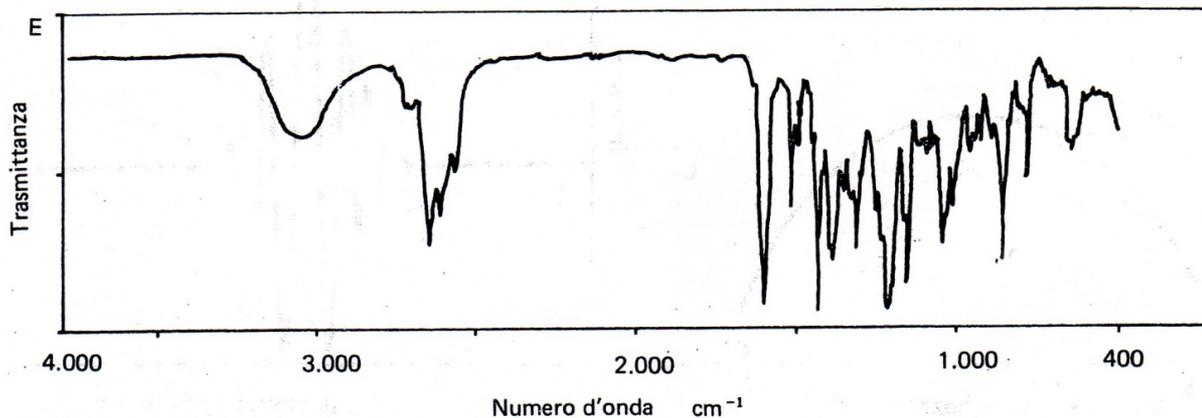
interferogramma



trasformata di Fourier

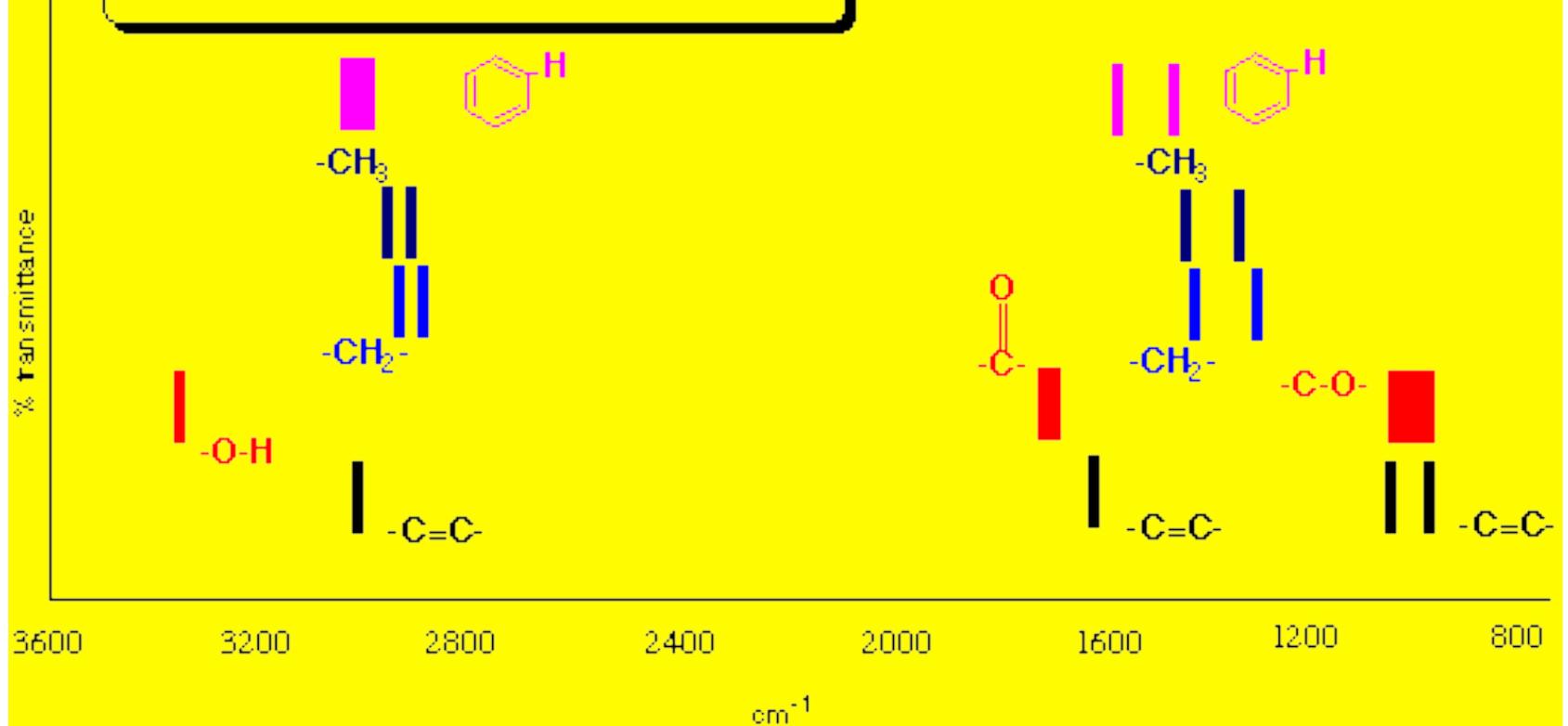


sorgente

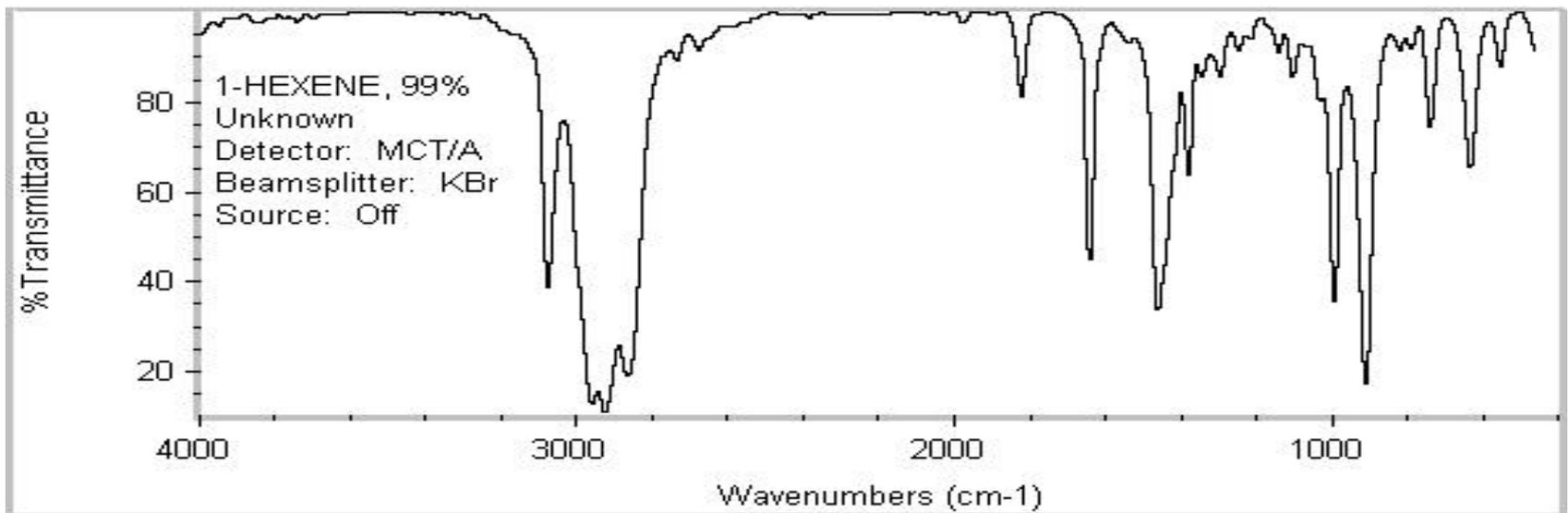
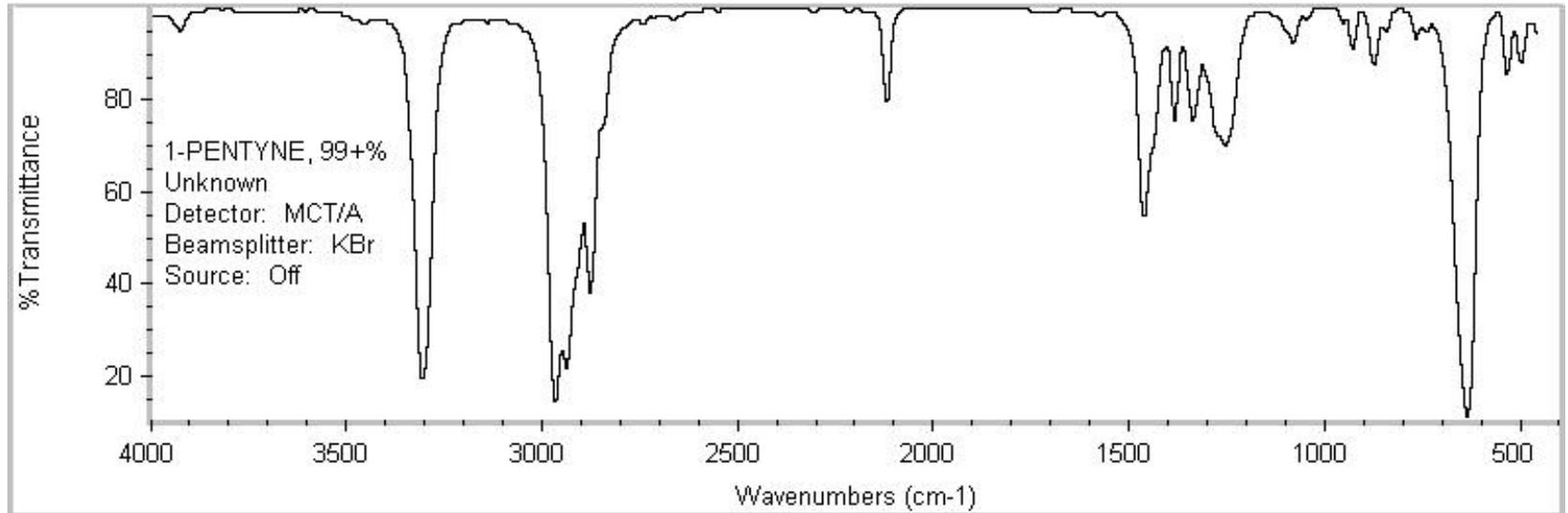


campione

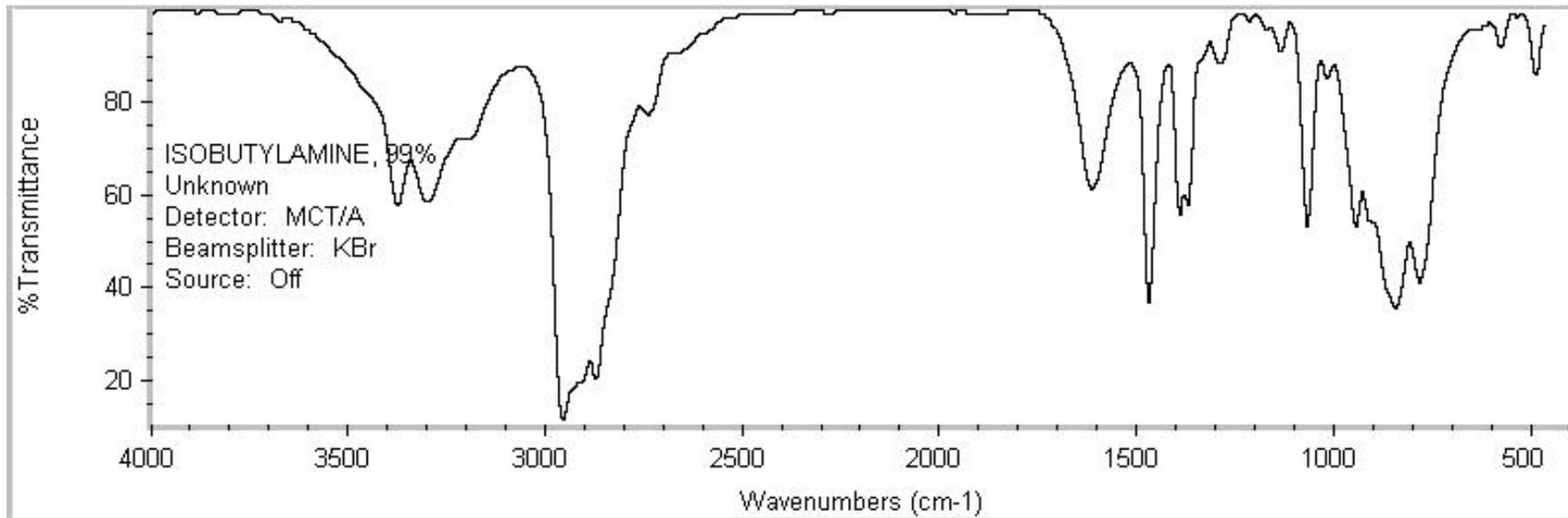
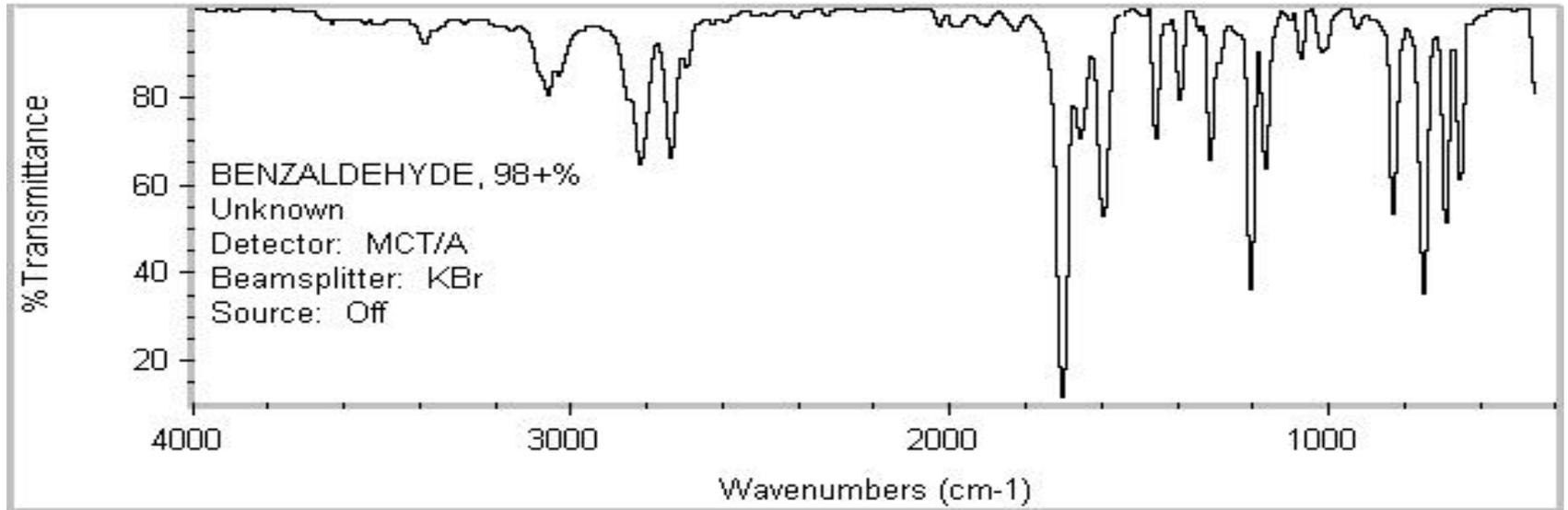
## Principal Peaks in IR Spectra



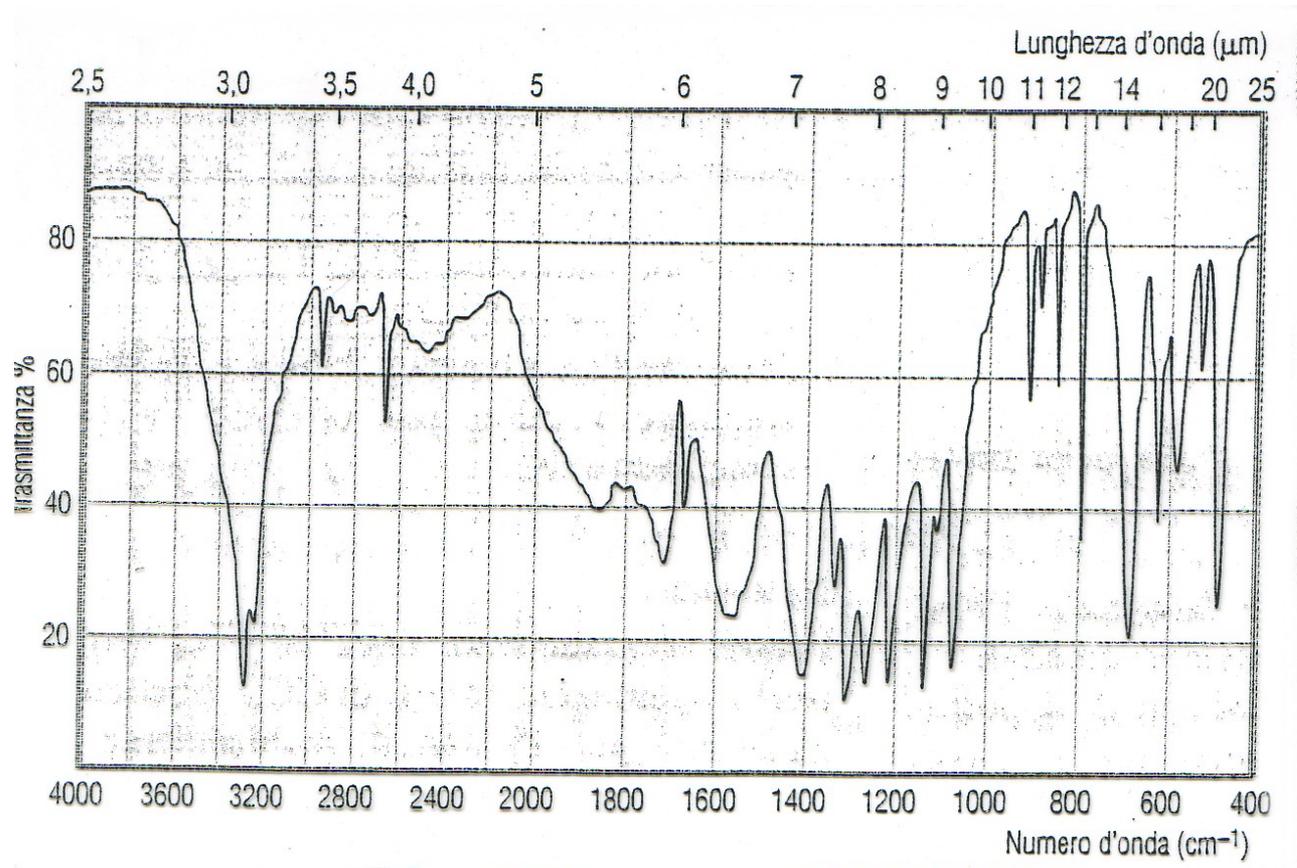
# Spettri IR: Esempi



# Spettri IR: Esempi

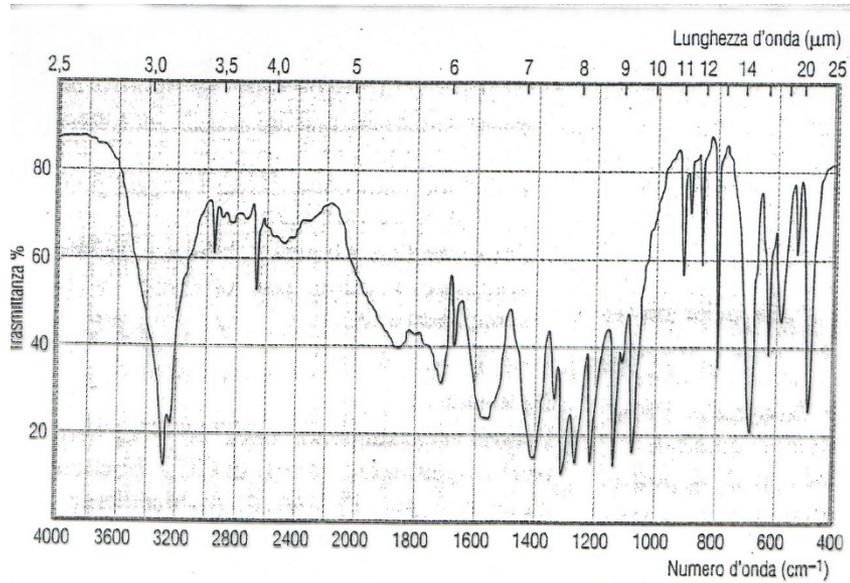


# Analisi del deposito di un vino

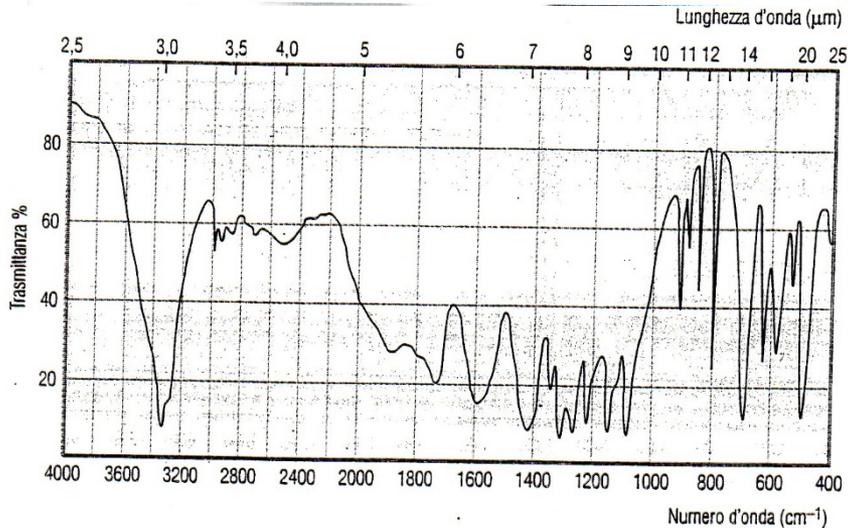


Vino Barbera, 1979

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

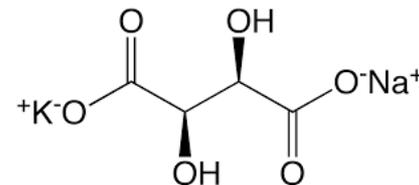


← spettro IR **vino**

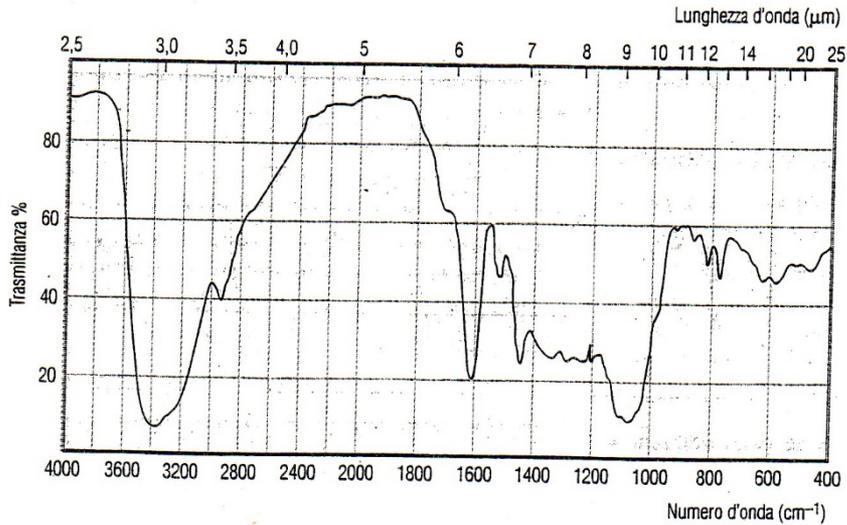


← spettro IR **tartrato**  
(simile a quello del vino)

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

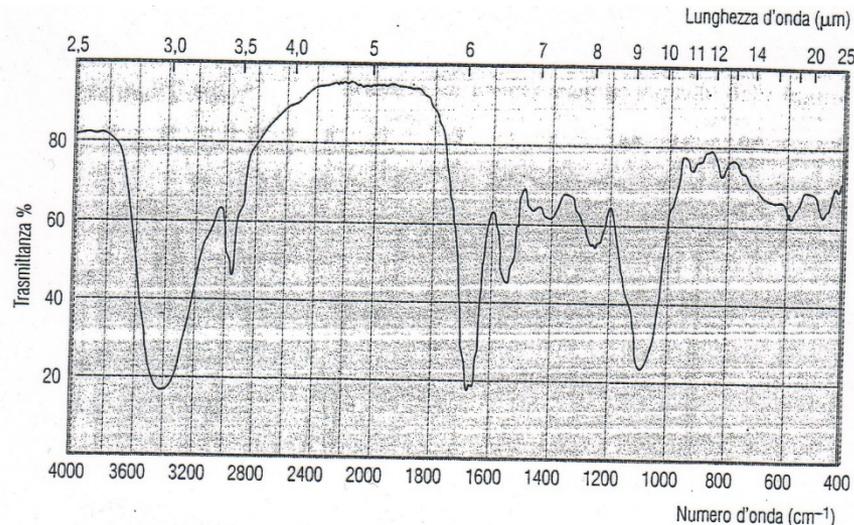


# Analisi del deposito di un vino (es. campione di Barbera 1979)



## ← 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).



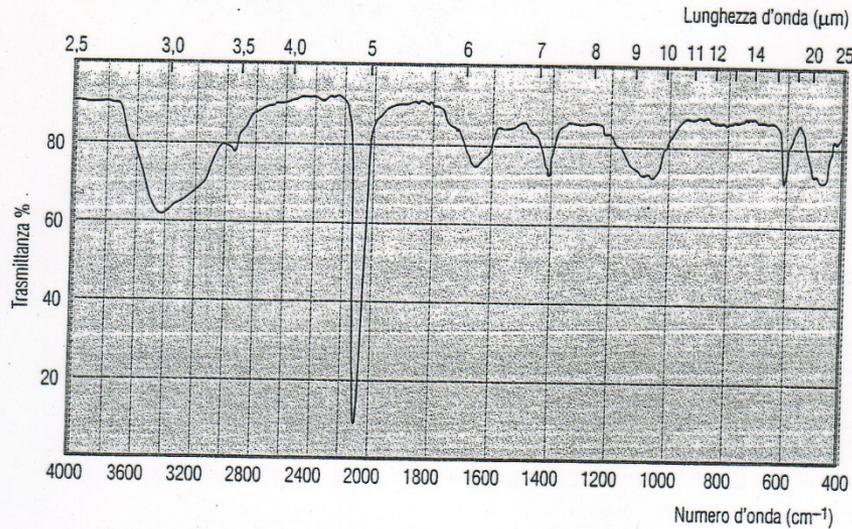
## ← spettro IR di un **lievito**

I lieviti sono dei corpi unicellulari, classificati come funghi. Possono vivere sia con che senza O<sub>2</sub>, 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.**

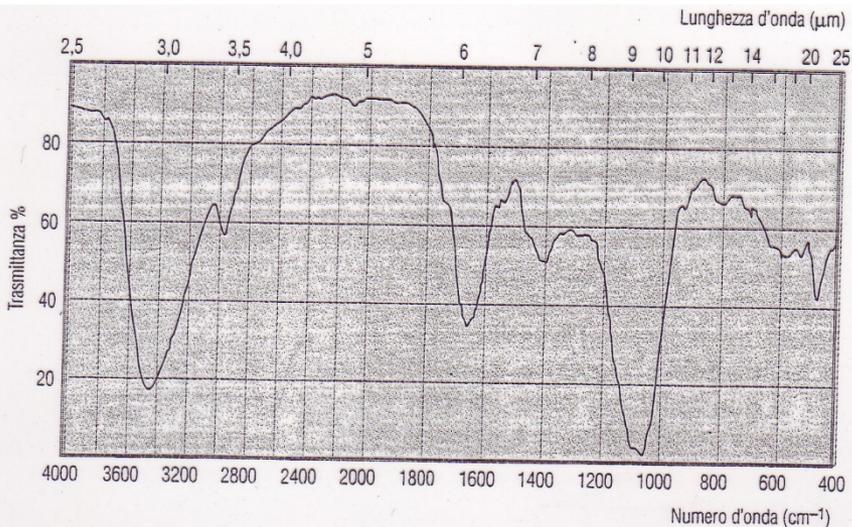
# Analisi del deposito di un vino (es. campione di Barbera 1979)



## ← 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.

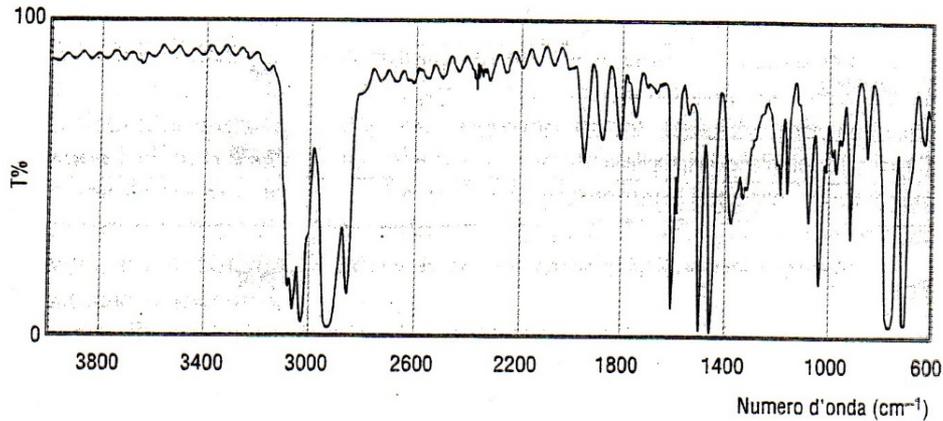


## ← spettro IR proteine e tannini

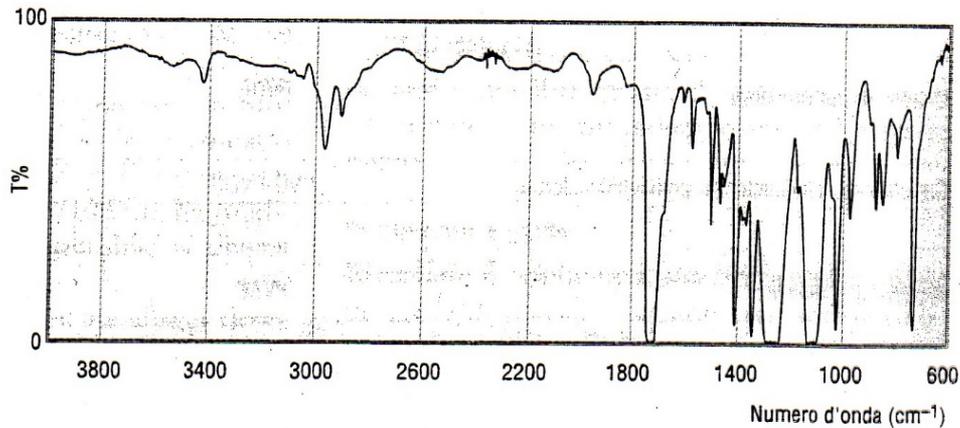
Sebbene nel vino si possano ritrovare anche proteine derivanti da microrganismi (soprattutto lieviti, ma anche batteri e funghi) la maggior parte delle proteine presenti nel vino finito derivano dall'uva.

La torbidità del vino è generalmente correlata alla denaturazione delle proteine

# Spettri IR imballaggi plastici per alimenti: esempi

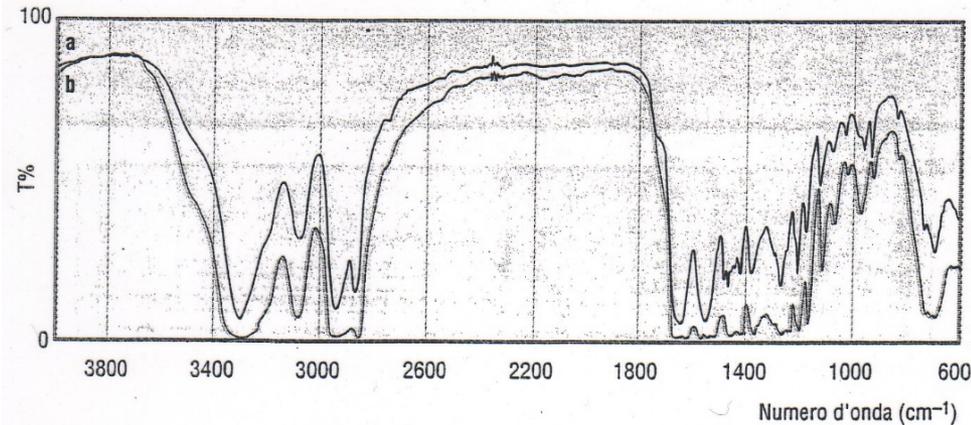


**Polistirene PS**



**polietilentereftalato PET**

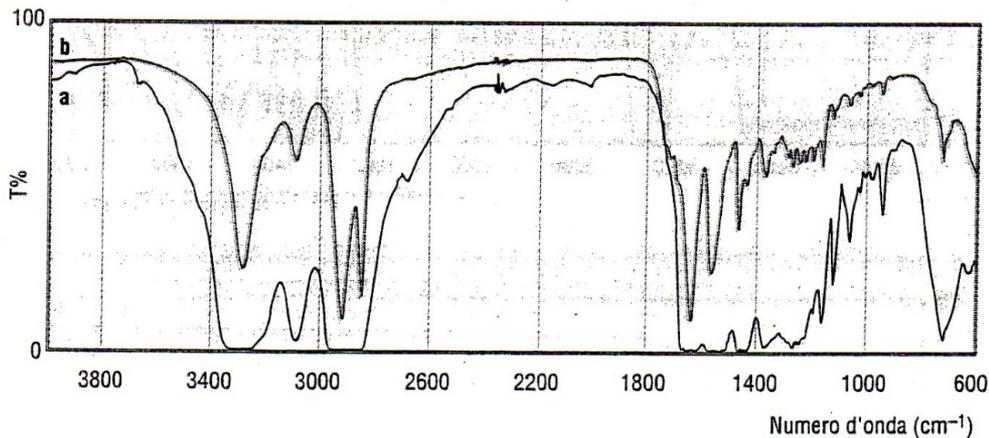
# Spettri IR imballaggi plastici per alimenti: esempi



## poliammide-6 PA-6

(a) Film di spessore elevato

(b) Film sottile

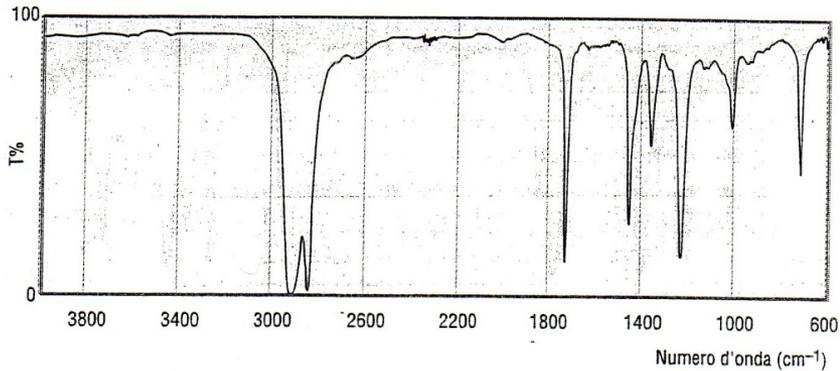


## poliammide-12 PA-12

(a) Film di spessore elevato

(b) Film sottile

# Spettri IR imballaggi plastici per alimenti: esempi

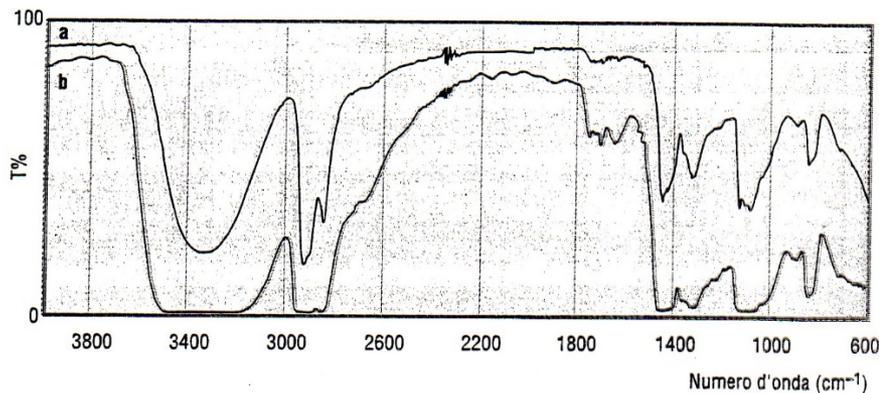


etilvinilacetato coestruso con  
vinilacetato (8.5%)

Alcol vinilico EVOH

(a) Film di spessore elevato

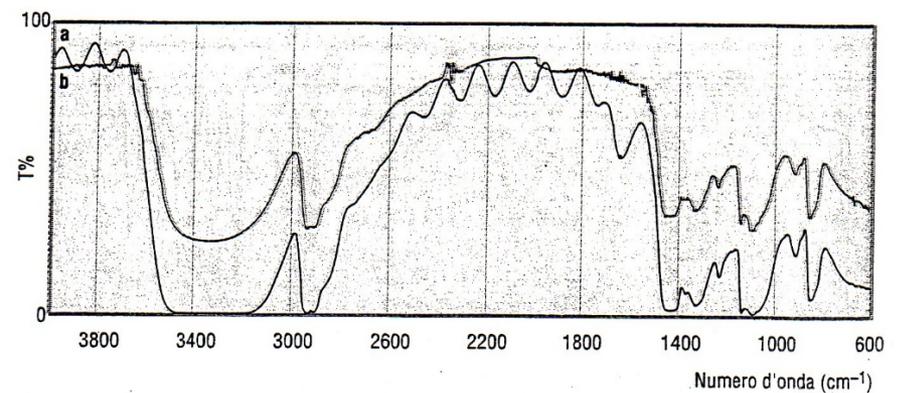
(b) Film sottile



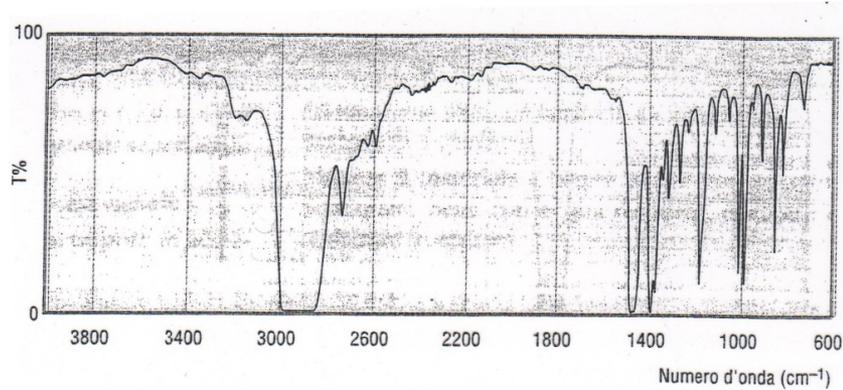
Alcol polivinilico PVOH

(a) Film di spessore elevato

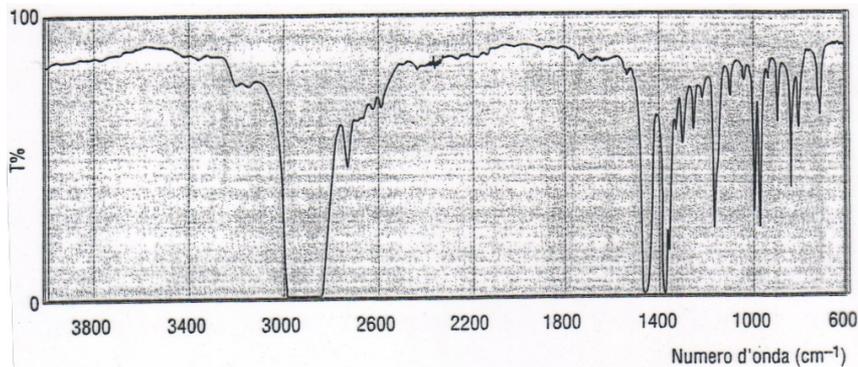
(b) Film sottile



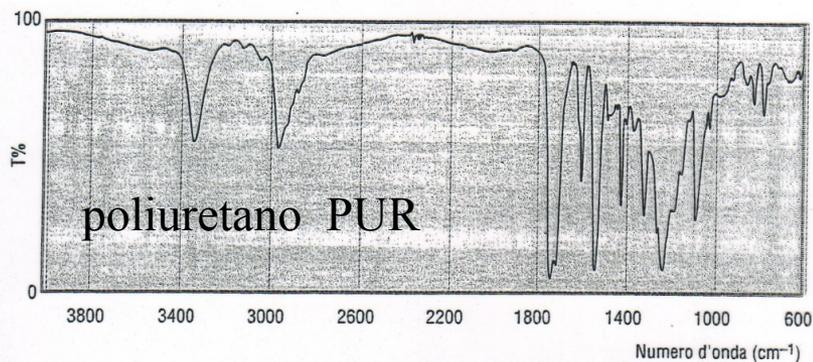
# Spettri IR imballaggi plastici per alimenti: esempi



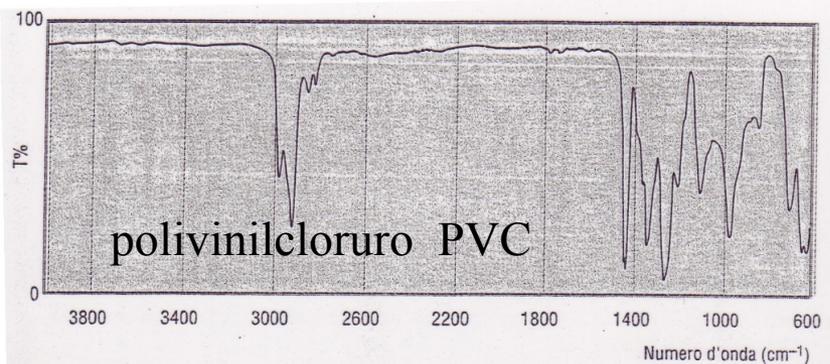
polipropilene copolimerizzato con polietilene (7 %)



polipropilene copolimerizzato con polietilene (15 %)

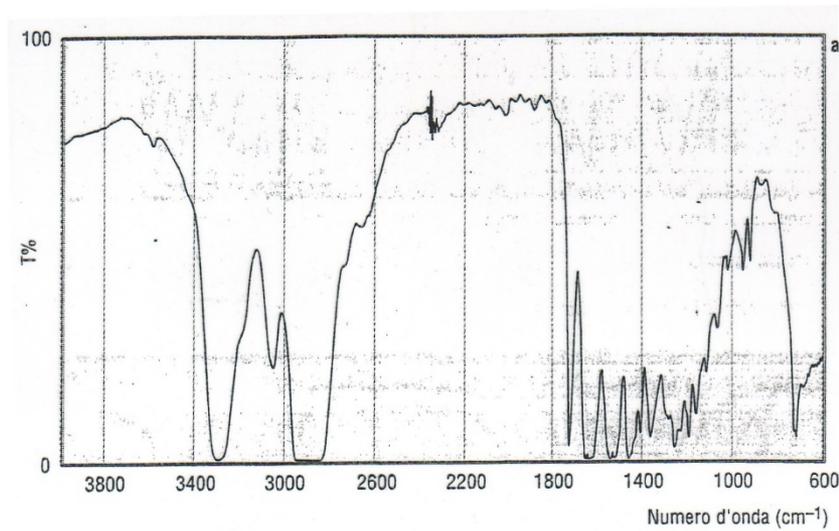


poliuretano PUR

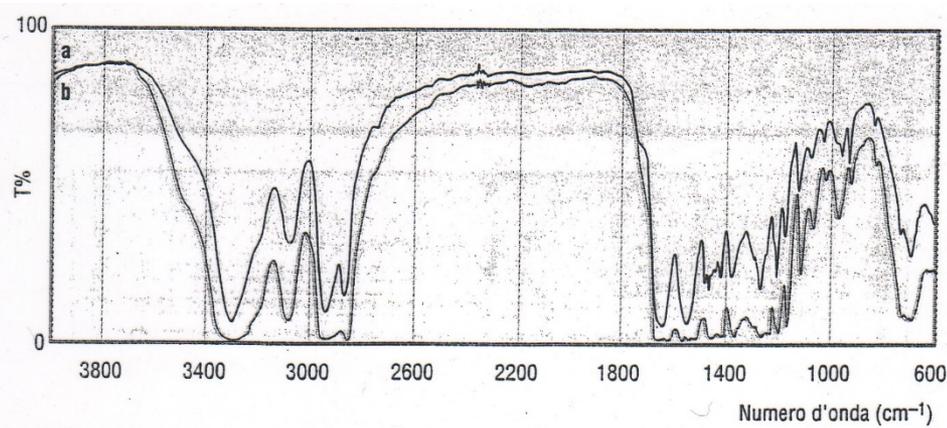


polivinilcloruro PVC

# Spettro IR imballaggio per mozzarelle (1)



Imballaggio per mozzarelle



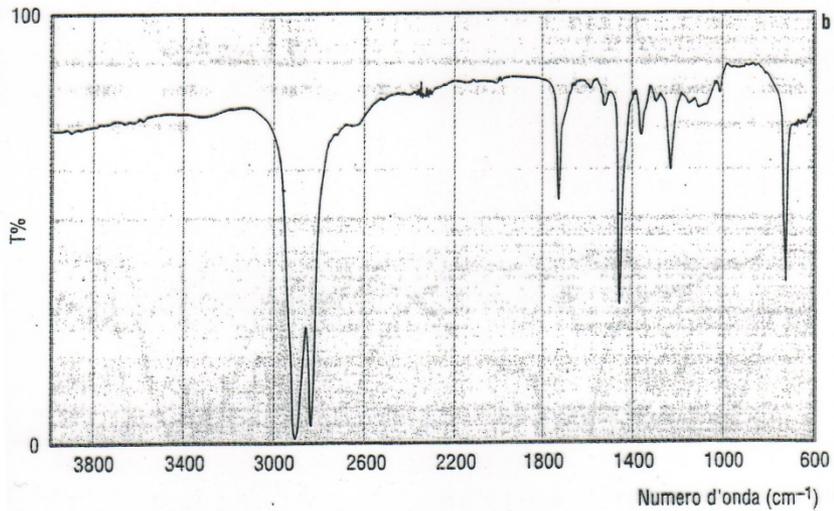
poliammide-6 PA-6

(a) Film di spessore elevato

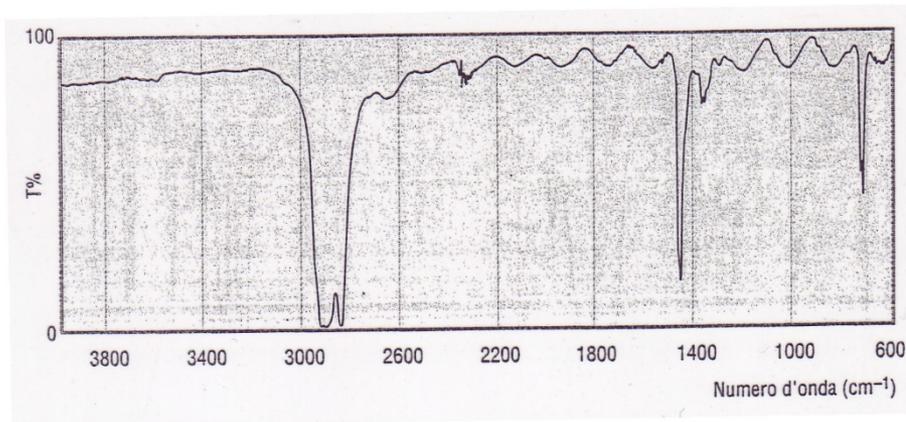
(b) Film sottile

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

## Spettro IR imballaggio per mozzarelle (2)



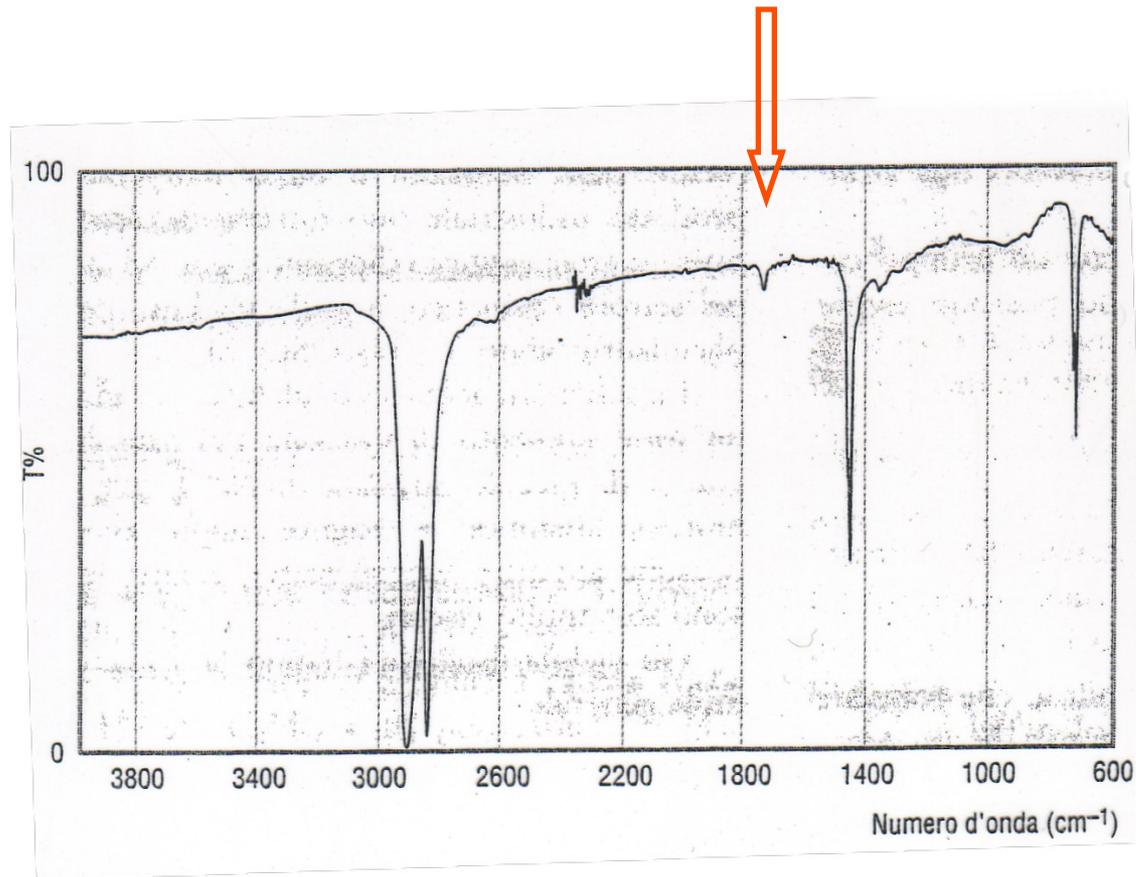
Imballaggio per mozzarelle



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  $1750\text{ cm}^{-1}$  è dovuta alle tracce di olio lasciate dalla focaccia.