

MISURAZIONE DELLA CO₂ MEDIANTE SPETTROFOTOMETRIA I.R.

INTRODUZIONE

La spettrofotometria IR si basa sull'assorbimento da parte di composti, di radiazioni con lunghezze d'onda comprese tra 0,78 μm e 100 μm . questa gamma spettrale viene suddivisa in tre regioni principali:

IR vicino 0,78 a 2,5 μm

IR medio 2,5 a 50 μm

IR lontano 50 a 100 μm

La regione più interessante dal punto di vista analitico è il MIR, perché da informazioni sulla struttura dei composti.

Le radiazioni IR possono amplificare le naturali oscillazioni delle distanze interatomiche e degli angoli di legame nelle molecole agendo anche sulle rotazioni molecolari. I fenomeni che si verificano durante le interazioni tra le molecole e queste radiazioni possono essere spiegati tramite due modelli, quello classico e quello quantistico. Ogni atomo, riferendosi ad una terna di assi cartesiani, possiede 3 gradi di libertà e la molecola ne possiede quindi $3n$ gradi di libertà (n = numero di atomi). Questo valore comprende tutti i possibili movimenti della molecola:

- **Traslazionali:** la molecola si comporta come un corpo rigido il cui baricentro si sposta lungo i tre assi, la molecola presenta tre gradi di libertà.
- **Rotazionali:** la molecola ruota intorno ai tre assi; per le molecole lineari i gradi di libertà sono 2, per le altre sono 3.
- **Vibrazionali:** in cui i gradi di libertà sono $3n-(3+3)$, per le molecole lineari sono $3n-(3+2)$, cioè la differenza tra i gradi complessivi della molecola ed i gradi traslazionali e rotazionali.

Le principali vibrazioni di una molecola sono, le vibrazioni di stretching, che modificano la lunghezza dei legami; e le vibrazioni di bending che modificano gli angoli di legame.

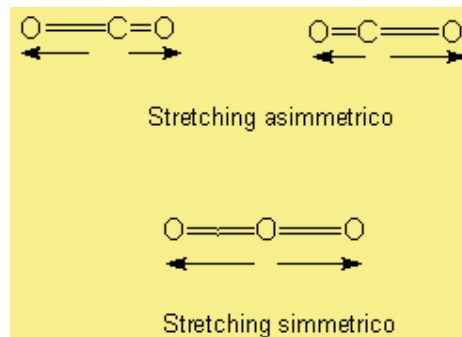
MODELLO CLASSICO

La molecola viene considerata come un sistema di oscillatori armonici, il legame viene interpretato come una molla che collega gli atomi che si avvicinano e si allontanano con una forza regolata dalla legge di Hooke:

$$F = -Kx$$

Dove F è la forza elastica di richiamo, K è la costante di elasticità ed x lo spostamento. Il fenomeno dell'oscillazione dei due atomi sotto l'azione della forza è caratterizzato dalla frequenza (ν) che dipende dalle masse in oscillazione e dalla K .

$$\nu = 1/2 \pi \sqrt{K/\mu}$$



dove μ è la massa ridotta del sistema oscillante.

L'energia vibrazionale è data dalla relazione $E = h \nu$, quando il sistema assorbe energia, mantiene invariata la propria frequenza di oscillazione mentre aumenta l'ampiezza delle oscillazioni.

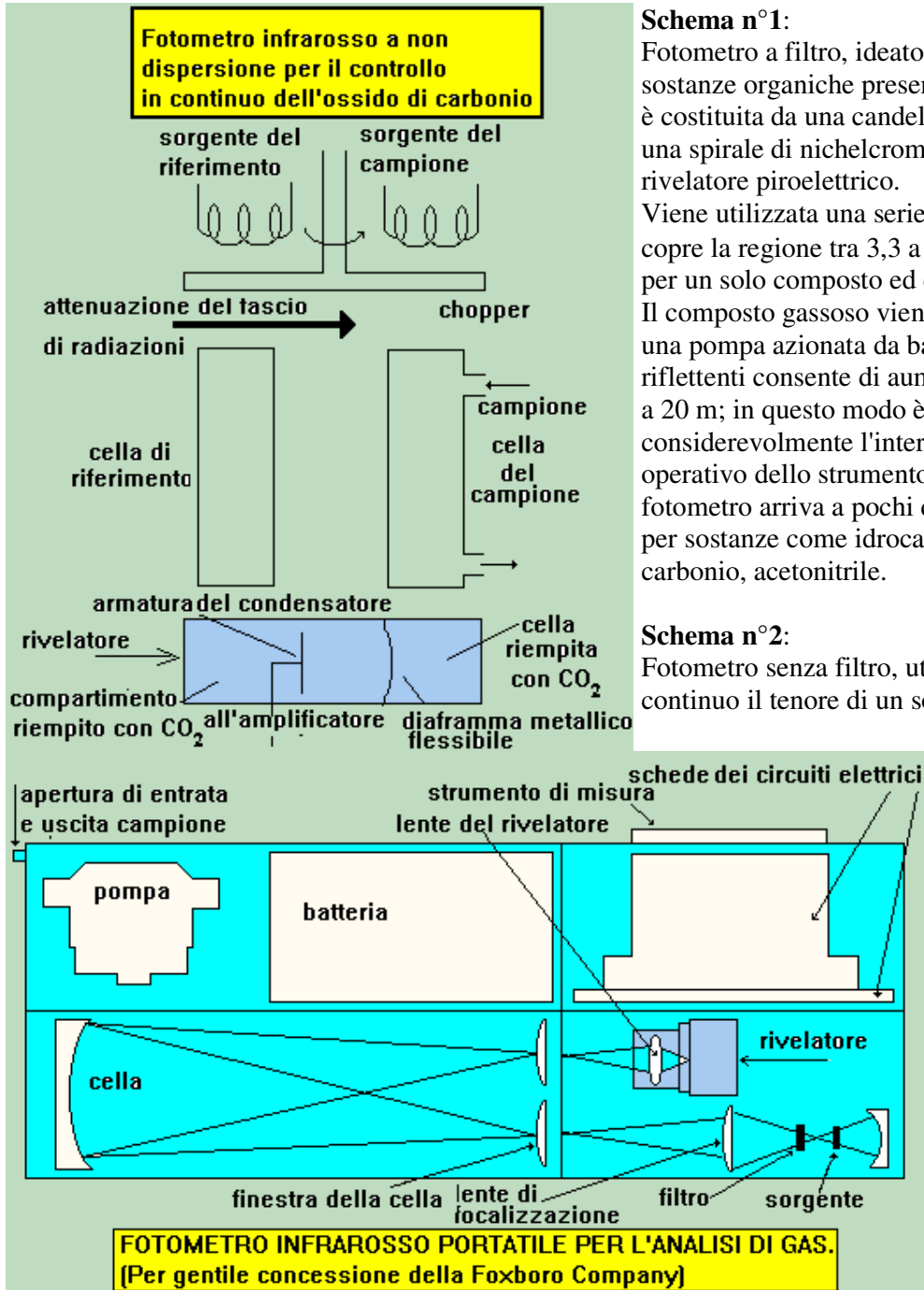
Nell' IR la radiazione deve comportare una variazione del momento di dipolo della molecola, in modo quest'ultima vibrando produca un campo elettrico oscillante che interagisca con quello della radiazione.

Nel caso della CO_2 ad esempio può avvenire uno stiramento simmetrico dei legami $\text{C}=\text{O}$ che non produce assorbimento nell'IR, perché non varia il momento di dipolo.

Al contrario, uno stiramento asimmetrico produce assorbimento nell'IR, perché varia il momento di dipolo.

STRUMENTI A IR PER ANALISI DI ANIDRIDE CARBONICA

Molti strumenti sono stati progettati solo per analisi infrarosse quantitative, in particolare della CO₂.



Schema n°1:

Fotometro a filtro, ideato per l'analisi quantitative di sostanze organiche presenti nell'atmosfera. La sorgente è costituita da una candela di ceramica su cui è avvolta una spirale di nichelcromo e il trasduttore è un rivelatore piroelettrico.

Viene utilizzata una serie di filtri a interferenza che copre la regione tra 3,3 a 13µm, ogni filtro è specifico per un solo composto ed è intercambiabile.

Il composto gassoso viene introdotto nella cella con una pompa azionata da batteria ed una serie di specchi riflettenti consente di aumentare il cammino ottico fino a 20 m; in questo modo è possibile aumentare considerevolmente l'intervallo di concentrazione operativo dello strumento. La sensibilità di questo fotometro arriva a pochi decimi di parte per milione per sostanze come idrocarburi clorurati, ossido di carbonio, acetonitrile.

Schema n°2:

Fotometro senza filtro, utilizzato per controllare in continuo il tenore di un solo componente in un flusso gassoso. E' uno strumento a non dispersione messo a punto per la determinazione dell'ossido di carbonio in una miscela di gas.

La cella di riferimento è un contenitore sigillato riempito con un gas non assorbente, ed ha lo stesso cammino ottico di quella in cui fluisce il campione. Il chopper è sagomato in modo tale che entrambi i fasci provenienti da due sorgenti identiche vengono interrotti simultaneamente circa 5 volte al secondo.

Le due camere del rivelatore sono separate da un sottile e flessibile diaframma metallico che costituisce una delle due armature del condensatore mentre l'altra si trova nel compartimento di sinistra.

Se nella cella del campione non è presente CO_2 i due compartimenti del rivelatore sono riscaldati in ugual misura dalle radiazioni infrarosse provenienti dalle sorgenti; se però il campione contiene CO_2 , il fascio di destra viene attenuato e di conseguenza, il compartimento di destra del rivelatore diventerà più freddo di quello di sinistra; si avrà così un movimento del diaframma metallico verso destra e quindi una variazione della capacità del condensatore. Questa variazione è inviata ad un sistema di amplificazione che fa avanzare l'attenuatore nel fascio di riferimento fino a che i due compartimenti non ritornino alla stessa temperatura. Lo strumento è molto selettivo e può essere adattato all'analisi di altri gas.

APPLICAZIONI DELLA SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

Una tipica applicazione della spettroscopia infrarossa quantitativa è la risoluzione degli isomeri C_8H_{10} in una miscela di o-xilene, m-xilene, p-xilene e etilbenzene, anche se a causa della sovrapposizione delle bande di assorbimento l'assorbanza delle miscele ad ognuna delle loro lunghezze d'onda non è comunque direttamente correlabile con la concentrazione dei componenti. La recente proliferazione di leggi sugli inquinanti atmosferici ha richiesto lo sviluppo di metodi sensibili, rapidi e altamente specifici per la determinazione di un gran numero di composti chimici. La tecnica di assorbimento infrarosso consente di soddisfare quest'esigenza meglio di qualunque altro metodo analitico.