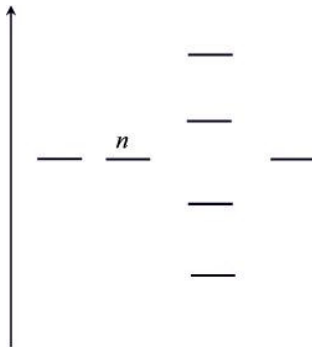


SPETTROFOTOMETRIA UV/VIS

La spettrofotometria molecolare UV/VIS si basa sull'assorbimento selettivo, da parte di molecole, delle radiazioni con lunghezza d'onda compresa fra 10 nm e 780 nm.

Assorbimento nell'UV/VIS



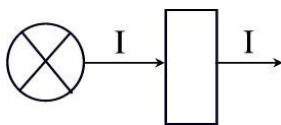
Le più comuni transizioni energetiche sono:

- Transizione $\sigma \rightarrow \sigma^*$: corrisponde alla rottura dei legami σ , richiede energie elevate, gli alcani danno questi assorbimenti
- Transizione $\pi \rightarrow \pi^*$: sono tipiche dei composti insaturi, possono essere di tipo etilenica ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), benzenoide (C_6H_6), di coniugazione ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$).
- Transizione $n \rightarrow \pi^*$: sono trans. di tipo radicalico che coinvolgono i doppietti di non legame (es.: $\text{C}=\text{O}$, CH_3-NH_2).

Per le sostanze inorganiche, se partecipano metalli di transizione con orbitali d ed f avremo transizioni $d \rightarrow d$ e $f \rightarrow f$.

La lunghezza d'onda nelle transizione aumenta con il diminuire dell'energia.

Legge dell'assorbimento



La legge che descrive i fenomeni di assorbimento è la **legge di Beer**:

$$A = a \cdot b \cdot c,$$

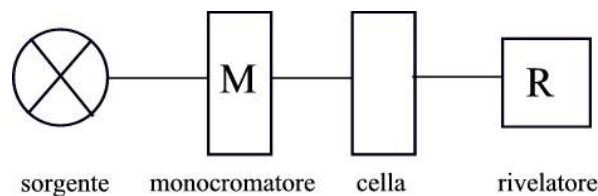
dove **A** è l'assorbanza, "**b**" il cammino ottico, "**c**" è la concentrazione e "**a**" è un coefficiente che dipende dalla concentrazione e dalla lunghezza d'onda. Un'altra grandezza che si usa per esprimere l'assorbimento è la *trasmissione*:

$T = \frac{I}{I_0}$; trasmissione ed assorbanza sono legate l'una all'altra dalla relazione:

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log T.$$

T è un numero compreso fra 0 e 1.

STRUMENTAZIONE



Sorgenti

Le lampade usate possono emettere nel campo del:

- Visibile: si usano lampade a filamento di tungsteno, coprono l'intervallo da 930 nm a 330 nm; altrimenti si usano lampade al quarzo-iodio o lampade tungsteno-alogeno che forniscono energie più elevate nell'intervallo 400-300 nm, hanno anche maggior durata.
- UV: si usano lampade al deuterio, costituite da una lampada ad arco, in cui il bulbo di quarzo è riempito di deuterio che, eccitato dalle scariche elettriche, emette uno spettro continuo al di sotto dei 400 nm.

Monocromatori

Il raggio che proviene dalla sorgente viene inviato al monocromatore, che scompone la radiazione policromatica in bande il più possibile monocromatiche. La qualità di un monocromatore è definita dalla banda passante, che è l'intervallo di lunghezze d'onda del fascio che emerge dalla fenditura con una energia superiore al 50% ($I=0,5 \cdot I_0$) della radiazione nominale (E_0); l'altro fattore è il potere risolvete che rappresenta la capacità del monocromatore di separare fra loro due diverse lunghezze d'onda. Sono di due tipi:

- **FILTRI**: assorbono una parte delle componenti spettrali della radiazione incidente e ne trasmettono una gamma più o meno ampia. Ne esistono di più tipi
 - F. ad assorbimento: hanno una banda spettrale di circa 250 nm e una trasmittanza di circa il 35%. Combinando insieme più filtri, si può restringere la banda passante fino a 35-60 nm. Questi filtri non sono usati nell'UV perché sono di vetro.
 - F. a interferenza e di scattering: forniscono migliori prestazioni: bande passanti di 10-20 nm e trasmissione di circa il 50% dell'energia. Hanno il difetto di costare molto.
- **PRISMI**: scompongono la radiazioni incidenti nelle sue componenti monocromatiche. IL potere disperdente aumenta al diminuire della lunghezza d'onda, perciò, nell'UV, si usano fenditure più larghe, che trasmettono maggiore energia, anche se il potere risolvete diminuisce e la banda passante si allarga. La dispersione dipende dalla temperatura.
- **RETICOLI**: hanno lo stesso principio di funzionamento dei prismi. Si dividono in:
 - R. a trasmissione: si usano reticoli con fenditure che vanno dalle 600 alle 2000 per ogni millimetro, perché la fenditura deve avere dimensioni paragonabili alla lunghezza d'onda in modo da avere interferenza costruttiva e quindi uno spettro di diffrazione che si ottiene in uno schermo a valle del reticolo. Nella frangia di diffrazione si ottiene una banda centrale (ordine 0), che è l'immagine diretta della fenditura e altre bande via via meno intense di 1°, 2°, 3°, ..ordine. La dispersione è lineare; la distanza fra le bande è direttamente proporzionale alla $\Delta\lambda$.
 - R. a riflessione: sono costituiti da una serie di solchi paralleli tracciati sopra una superficie riflettente. Quando un fascio di radiazioni colpisce il reticolo, i raggi riflessi interferiscono fra loro e danno luogo alle frange di riflessione. Questi reticoli restituiscono quasi interamente la luce incidente (80%).

Rivelatori

I rivelatori trasformano l'energia radiante in segnale elettrico. Ne esistono di vari tipi:

- Celle fotovoltaiche e celle fotoconduttive: differiscono per il modo in cui il semiconduttore è inserito nel circuito elettrico. Lavorano in un intervallo di 400-750 nm; avendo bassa sensibilità, essa è compensata dalla energia relativamente grande trasmessa dalla ampia

banda passante. Altri inconvenienti sono la lentezza di risposta e la tendenza all'attenuazione del segnale.

- Fototubi: sono realizzati inserendo due elettrodi opportuni all'interno di una ampolla mantenuta sotto vuoto. Essi coprono tutto l'intervallo del UV/VIS. Funzionano in base al principio dell'effetto fotoelettrico, cioè l'emissione di elettroni dalla superficie di alcuni materiali cui sia applicata una d.d.p.
- Fotomoltiplicatori: hanno una sensibilità maggiore rispetto ai fototubi. Gli elettroni emessi dal catodo vengono accelerati da un campo elettrico e quindi acquistano energia; se colpiscono altre superficie elettronicamente attive (dinodi) liberano un numero di elettroni più grande di quello iniziale. Questa produzione di elettroni è l'effetto fotoelettrico secondario.
- Fotodiodi: sono costituiti da microscopici diodi di silicio o germanio su cui i fotoni provocano la comparsa di un eccesso di elettroni che fanno variare la d.d.p. del sistema.

Tipi di strumento

Strumenti monoraggio

Questi sistemi impiegano filtri di assorbimento come monocromatore che danno una banda passante non minore di 30-60 nm, di conseguenza la scelta della lunghezza d'onda è limitata ad alcuni valori. Il monocromatore è costituito da una combinazione di filtri e reticoli che forniscono bande passanti strette. Gli spettrofotometri monoraggio registrano la linea di base (l'andamento della luce emessa dalla sorgente) su tutto il campo spettrale.

Strumenti doppio raggio

Il raggio uscente dal monocromatore viene sdoppiato; i due raggi vengono inviati, uno al campione e uno al bianco. Il dispositivo di lettura effettua il rapporto fra le intensità dei due segnali ottenuti. Gli spettrofotometri doppio raggio consentono di registrare lo spettro in modo automatico e lo schema doppio raggio permette di compensare automaticamente le fluttuazioni della lampada.

La radiazione uscente dal monocromatore viene sdoppiata con diversi sistemi:

- Chopper a due settori: ruota con una frequenza di 50-100 Hz. Un settore è a specchio, e riflette la radiazione che lo colpisce, mentre l'altro è vuoto e la trasmette. I due raggi alternati e pulsati che si ottengono hanno una intensità che è circa la metà di quella emessa dalla sorgente.
- Chopper a tre settori: ha tre settori, uno vuoto, uno a specchio e uno oscurato. Al rivelatore giungono in successione i segnali rilevati al riferimento, al campione e una fase di oscuramento.

Il sistema di sdoppiamento e l'eventuale sistema di riallineamento fanno in modo che i due raggi giungano in rapida successione al rivelatore.