

## Richiami di fisica e chimica per la comprensione delle tecniche di rilevazione degli inquinanti

Ogni tipo di radiazione elettromagnetica (compresa la luce visibile) si può rappresentare sia come onda (campo elettromagnetico) avente una certa frequenza, sia come particella (fotone) con un'energia correlata alla frequenza. Una radiazione elettromagnetica è caratterizzata da alcuni parametri, che sono: la frequenza ( $\nu$ ), che rappresenta il numero di vibrazioni nell'unità di tempo e si misura in  $s^{-1}$  (Hertz, Hz); la lunghezza d'onda ( $\lambda$ ) che è la distanza tra due punti adiacenti in fase (ad esempio tra due massimi consecutivi), ha l'unità di misura di una lunghezza (può essere espressa in m,  $\mu\text{m}$ , nm o  $\text{Å}$ ); il periodo (T), che è il tempo occorrente per compiere un'oscillazione completa (o per percorrere uno spazio pari alla lunghezza d'onda) ed è l'inverso della frequenza ( $T=1/\nu$ ) e quindi si misura in secondi. La frequenza è una grandezza costante per ogni radiazione e nel campo del visibile caratterizza il colore della luce. La frequenza e la lunghezza d'onda sono inversamente proporzionali,  $\lambda = c/\nu$  ('c' è la velocità delle onde elettromagnetiche ed assume un valore di circa 300.000 Km/s). Una radiazione elettromagnetica consiste in quanti di energia, chiamati fotoni, la cui energia dipende dalla frequenza secondo l'equazione:  $E = h \times \nu$ . Il simbolo 'h' indica la costante di Planck e vale  $6,63 \times 10^{-34}$  J.s. Dall'equazione si evince che l'energia e la frequenza sono direttamente proporzionali, inoltre l'equazione indica l'energia associata a ciascun fotone per ogni fascio di frequenza  $\nu$ . Un fascio di luce è più o meno intenso a seconda che porti più o meno fotoni nell'unità di tempo, ma l'energia di ciascun fotone (il *quanto di energia*) è sempre la stessa per una determinata frequenza della radiazione. Esistono vari tipi di radiazione elettromagnetica che differiscono per la loro lunghezza d'onda (e di conseguenza per la loro frequenza ed energia) e vengono qui indicati in tabella 1.

Tipo di radiazione elettromagnetica	Frequenza	Lunghezza d'onda
Onde radio	$\leq 3$ GHz	$\geq 10$ cm
Microonde	3 GHz – 300 GHz	10 cm – 1 mm
Infrarossi	300 GHz – 428 THz	1 mm – 700 nm
Luce visibile	428 THz – 749 THz	700 nm – 400 nm
Ultravioletti	749 THz – 30 PHz	400 nm – 100 nm
Raggi X	30 PHz – 300 EHz	100 nm – 1 pm
Raggi gamma	$\geq 300$ EHz	$\leq 1$ pm

**Tabella 1: Onde elettromagnetiche**

Quando un raggio di luce bianca colpisce un reticolo viene scomposto nelle diverse frequenze. Lo spettro è costituito dall'ordinata disposizione delle radiazioni secondo la loro lunghezza d'onda. Uno spettro può essere di due tipi, continuo o discontinuo (a righe o a bande). In uno spettro continuo sono presenti le radiazioni di tutte le frequenze, ad esempio la luce 'bianca' emessa da una comune lampadina a incandescenza ha uno spettro continuo (nel visibile). Mentre in uno spettro discontinuo si osserva invece la mancanza di alcune radiazioni, come accade ad esempio nello spettro di emissione del sodio, che presenta uno spettro discontinuo (a righe). I metodi di analisi spettrochimici sono basati sull'analisi dello spettro delle sostanze, il quale può essere di emissione o di assorbimento:

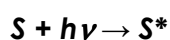
– si ottiene uno spettro di emissione quando si analizza un fascio di luce emesso, in opportune condizioni, da una sostanza;

– si ottiene uno spettro di assorbimento quando si analizza un fascio di luce dopo che ha attraversato una sostanza.

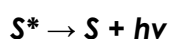
Per una stessa sostanza lo spettro di emissione e di assorbimento sono pressappoco come il positivo e il negativo di una fotografia, nel senso che una radiazione presente nello spettro di emissione sarà mancante in quello di assorbimento. L'analisi spettrofotometrica consiste nella misurazione di radiazioni elettromagnetiche per ottenere analisi chimiche, è in grado di fornire informazioni sia qualitative che quantitative, infatti ogni sostanza assorbe o emette radiazioni di lunghezza d'onda ben determinata. Si parla di analisi qualitativa quando dall'analisi dello spettro si riesce ad individuare la natura della sostanza in esame, mentre si parla di analisi quantitativa, quando dalla misura dell'intensità delle radiazioni emesse o assorbite si riesce a risalire alla quantità di sostanza analizzata. Tutto questo è possibile in relazione al fatto che sono in gioco fenomeni di tipo quantistico. Atomi o molecole possono assorbire quantità definite e caratteristiche di energia e passare a stati energetici più alti.



Su questo principio si basano sia la spettroscopia di assorbimento sia quella di emissione. Si ha il fenomeno di assorbimento quando atomi o molecole vengono eccitati da opportune radiazioni elettromagnetiche, passando in tal modo a stati energetici maggiori:



Dagli stati eccitati, ritornando allo stato fondamentale, gli atomi e le molecole emettono quanti di energia sotto forma di radiazioni elettromagnetiche, passando a stati energetici inferiori, ovvero si ha il fenomeno di emissione:



Le molecole interagiscono con una radiazione elettromagnetica assorbendo o cedendo energia, passando cioè da stati ad energia minore a stati ad energia maggiore (assorbimento) o da stati ad energia maggiore a stati ad energia minore (emissione). Dall'energia assorbita od emessa sotto forma di radiazione si possono ricavare informazioni strutturali e analitiche. La lunghezza d'onda delle radiazioni emesse o assorbite è caratteristica delle varie sostanze, questo consente di effettuare analisi qualitative. L'intensità delle radiazioni emesse o assorbite dipende invece dalla quantità di sostanza, ciò consente di effettuare analisi quantitative.

L'energia di una molecola poli-atomica gassosa (o in soluzione diluita) è dovuta al contributo di diverse forme di energia indipendenti tra loro e molto differenti nei loro valori:

$$E_{\text{molecola}} = E_{\text{nuclei}} + E_{\text{elettroni interni}} + E_{\text{elettroni legame}} + E_{\text{vibrazionale}} + E_{\text{rotazionale}} + E_{\text{traslazionale}}$$

Quando una radiazione viene assorbita, essa va ad incrementare le forme energetiche sopra riportate. L'**energia traslazionale** è dovuta al movimento traslazionale (spostamento) della molecola stessa. Si considera non quantizzata, ovvero può assumere qualsiasi valore, in quanto ciascuna molecola è libera di muoversi nello spazio 'enorme' (rispetto alle dimensioni

molecolari), e questo comporta livelli quantici (energetici) così vicini da costituire, in pratica, un continuo. L'**energia rotazionale** è dovuta alla rotazione della molecola e può avvenire secondo le tre dimensioni dello spazio. Questa energia è quantizzata perché la molecola è costretta a muoversi in uno spazio circa uguale al suo. L'energia richiesta per modificare tale stato è quella associata alle microonde e la tecnica che studia tali transizioni si chiama spettroscopia nelle microonde. L'**energia vibrazionale** è anch'essa quantizzata ed è dovuta alle vibrazioni a cui sono soggetti gli atomi nelle molecole, vibrazioni che interessano sia gli assi di legame sia gli angoli di legame. L'energia richiesta per effettuare transizioni vibrazionali è quella associata alla vibrazione infrarossa (IR), la tecnica che se ne occupa si chiama spettroscopia infrarossa. La spettroscopia IR trova grandi applicazioni nella individuazione dei gruppi funzionali e della struttura dei composti organici, al fine del loro riconoscimento. L'**energia degli elettroni di legame** è anch'essa quantizzata e le radiazioni in grado di effettuare transizioni energetiche di tali elettroni cadono nella regione del visibile e dell'ultravioletto(UV). La tecnica che studia queste transizioni si chiama spettroscopia UV-visibile. Spesso tale tecnica è applicata in analisi quantitative. L'**energia degli elettroni interni** è quantizzata e le radiazioni in grado di effettuare le relative transizioni cadono nel lontano ultravioletto o addirittura nei raggi X. L'**energia delle particelle nucleari** è quantizzata e le relative transizioni richiedono radiazioni particolarmente energetiche (raggi gamma). E' stato però scoperto che diversi nuclei atomici (tra cui  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ), immersi in un forte campo magnetico, possono variare il loro 'momento magnetico' (che è la misura dell'intensità del suo magnetismo), e in tal modo le energie connesse a tali transizioni risultano più basse, e corrispondono a quelle delle onde radio. La tecnica basata su tale principio si chiama spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR) ed ha notevoli applicazioni nello studio e nella identificazione di molecole organiche (nonché di imaging in campo medico, per il quale si intende il processo tramite il quale è possibile osservare un'area di un organismo non visibile dall'esterno). Naturalmente esistono numerose tecniche, oltre a quelle principali sopra menzionate, in genere con l'utilizzo di diverse tecniche associate tra loro è possibile caratterizzare un campione sia dal punto di vista qualitativo sia da quello quantitativo. Le molecole tendono a porsi negli stati fondamentali, cioè di più bassa energia, e possono raggiungere uno degli stati superiori quando ricevono una radiazione con frequenza tale che l'energia dei fotoni sia uguale alla differenza energetica tra lo stato fondamentale e lo stato eccitato. Per avere transizione tra due livelli energetici (ad esempio da  $E_1$  a  $E_2$ ) si deve fornire l'energia corrispondente alla differenza tra i due livelli:

$$\Delta E = (E_2 - E_1) = h\nu$$