


# Spettroscopia: concetti teorici fondamentali

---

**CREIAMO**  
UNA SCIENZA MIGLIORE  
TU E AGILENT



Nel quadro del proprio impegno nei confronti del mondo accademico, Agilent consente l'accesso a contenuti di proprietà dell'azienda.

---

Questa serie di diapositive è stata creata da Agilent esclusivamente per scopi didattici.

Qualora si desiderino utilizzare le immagini, gli schemi o i disegni per altri scopi, contattare anticipatamente Agilent.

# Introduzione

La **spettroscopia** è lo studio delle interazioni tra la materia e la radiazione elettromagnetica. Storicamente, la spettroscopia è nata dallo studio della dispersione della luce visibile attraverso un prisma in base alla sua lunghezza d'onda. Successivamente, il concetto si è notevolmente ampliato fino a includere qualsiasi interazione con l'energia radiativa in funzione della sua lunghezza d'onda o frequenza. I dati spettroscopici vengono spesso rappresentati sotto forma di spettro, che è un diagramma della risposta di interesse in funzione della lunghezza d'onda o della frequenza.

- Spectrum (latino): fantasma
- Skopos (greco): osservatore
- Spettroscopista = osservatore di fantasmi

# Sommario

## Quadro storico

- [I primordi degli spettri ottici](#)
- [1666 Osservazione dello spettro visibile](#)
- [1802 Righe di assorbimento di Fraunhofer](#)
- [Esperimento di Kirchhoff e Bunsen sull'emissione](#)
- [Esperimento di Kirchhoff e Bunsen sull'assorbimento](#)

## Definizioni

- [Lo spettro di Milton](#)
- [Spettroscopia e spettrometro](#)
- [Spettro elettromagnetico](#)
- [Luce](#)

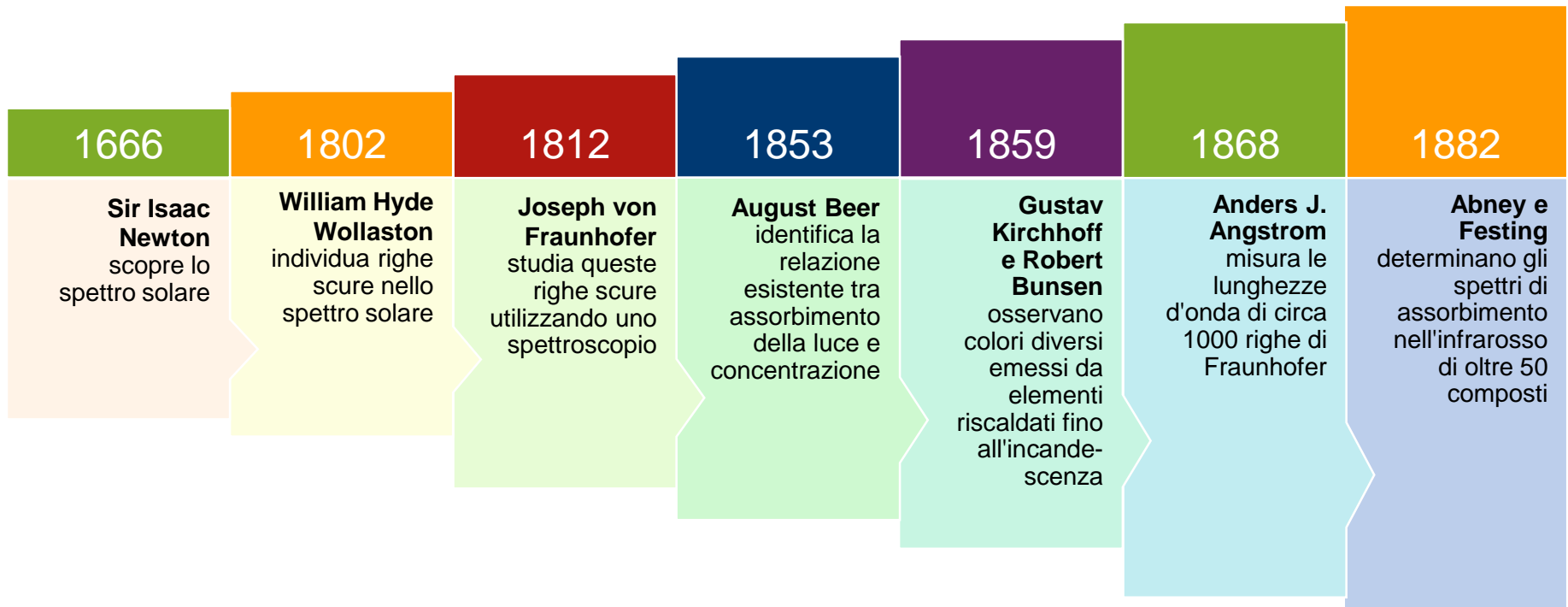
## Parametri principali

- [Lunghezza d'onda e frequenza](#)
- [Assorbimento ed emissione](#)
- [Luce assorbita e livelli energetici](#)
- [Caratteristiche degli spettri atomici](#)
- [Assorbanza e trasmittanza](#)
- [Relazione tra assorbanza e concentrazione](#)
- [Legge di Beer-Bouguer-Lambert](#)



# Quadro storico

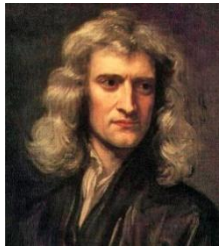
## I primordi degli spettri ottici



# Quadro storico

## 1666 Osservazione dello spettro visibile

### Esperimento di sir Isaac Newton

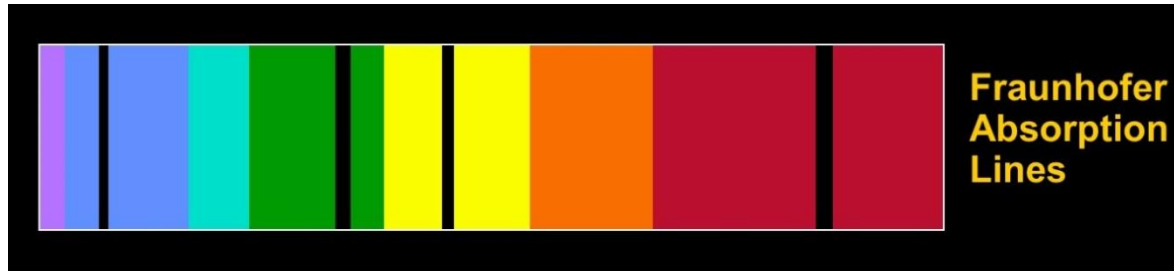


*Sir Isaac Newton, 1642-1726*  
*Fisico e matematico inglese*  
Fonte: [Wikipedia \(sito inglese\)](#)

# Quadro storico

## 1802 Righe di assorbimento di Fraunhofer

Wollaston e Fraunhofer, lavorando separatamente, scoprono righe scure nello spettro solare.



Fraunhofer inventa reticoli di diffrazione che permettono di ottenere una migliore risoluzione spettrale.

Fraunhofer ipotizza che le righe scure siano dovute all'assorbimento della luce da parte dell'atmosfera del sole.



*Imm. 1: Joseph von Fraunhofer, 1787-1826, ottico tedesco. Fonte: [Wikipedia \(sito inglese\)](#),*

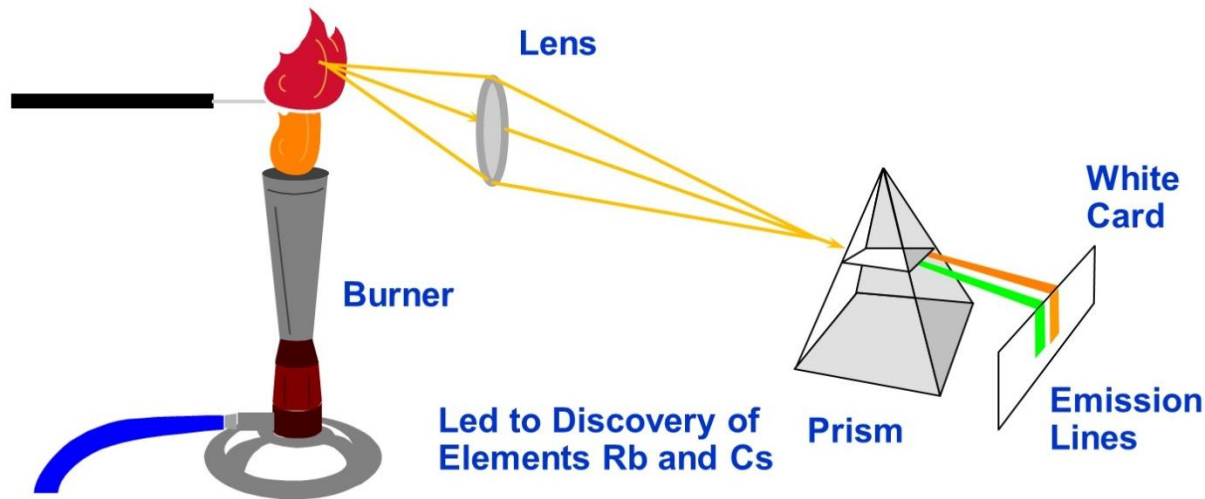
*Imm. 2: William Hyde Wollaston, 1766-1828, chimico inglese. Fonte: [Wikipedia \(sito inglese\)](#)*

# Quadro storico

## Esperimento di Kirchhoff e Bunsen sull'emissione

### Kirchhoff & Bunsen's Experiment

Place Salt on Wire Loop  
and Hold in Flame



Robert Bunsen (1811-1899)  
chimico tedesco,  
Fonte: [Wikipedia \(sito inglese\)](#)

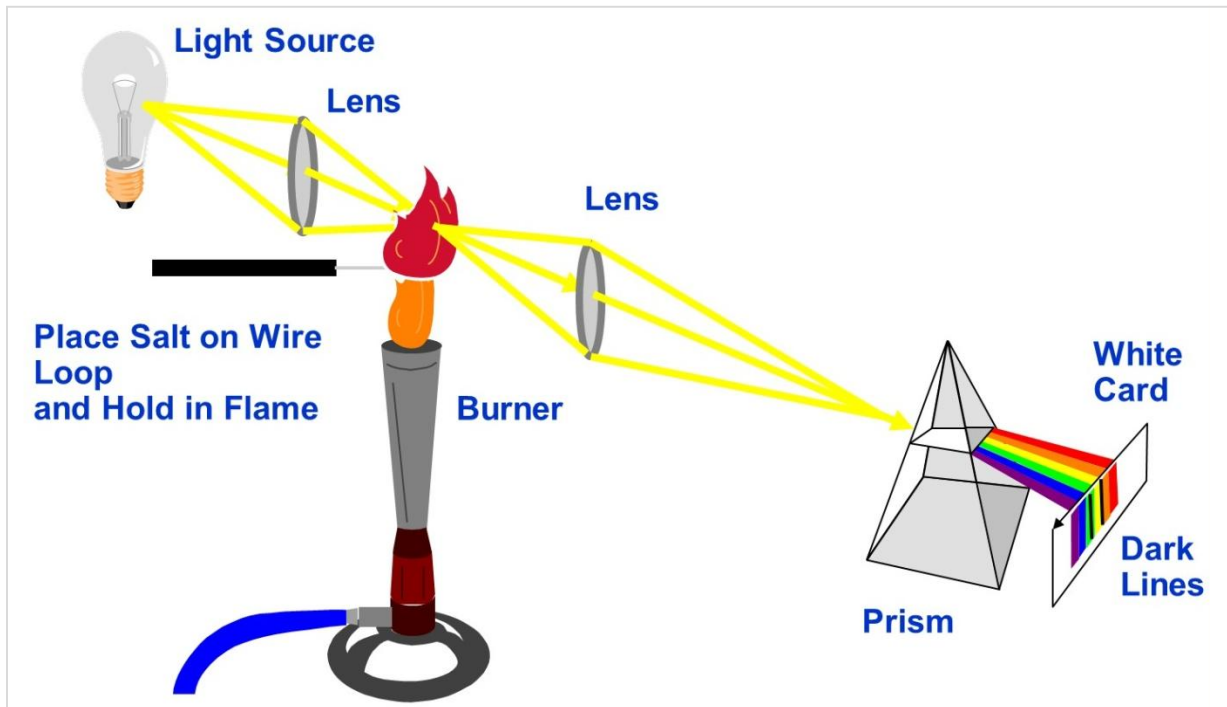
Gustav Robert Kirchhoff  
(1825-1887) fisico tedesco,  
Fonte: [Wikipedia \(sito inglese\)](#)

Kirchhoff e Bunsen osservarono colori diversi emessi da elementi riscaldati fino all'incandescenza.



# Quadro storico

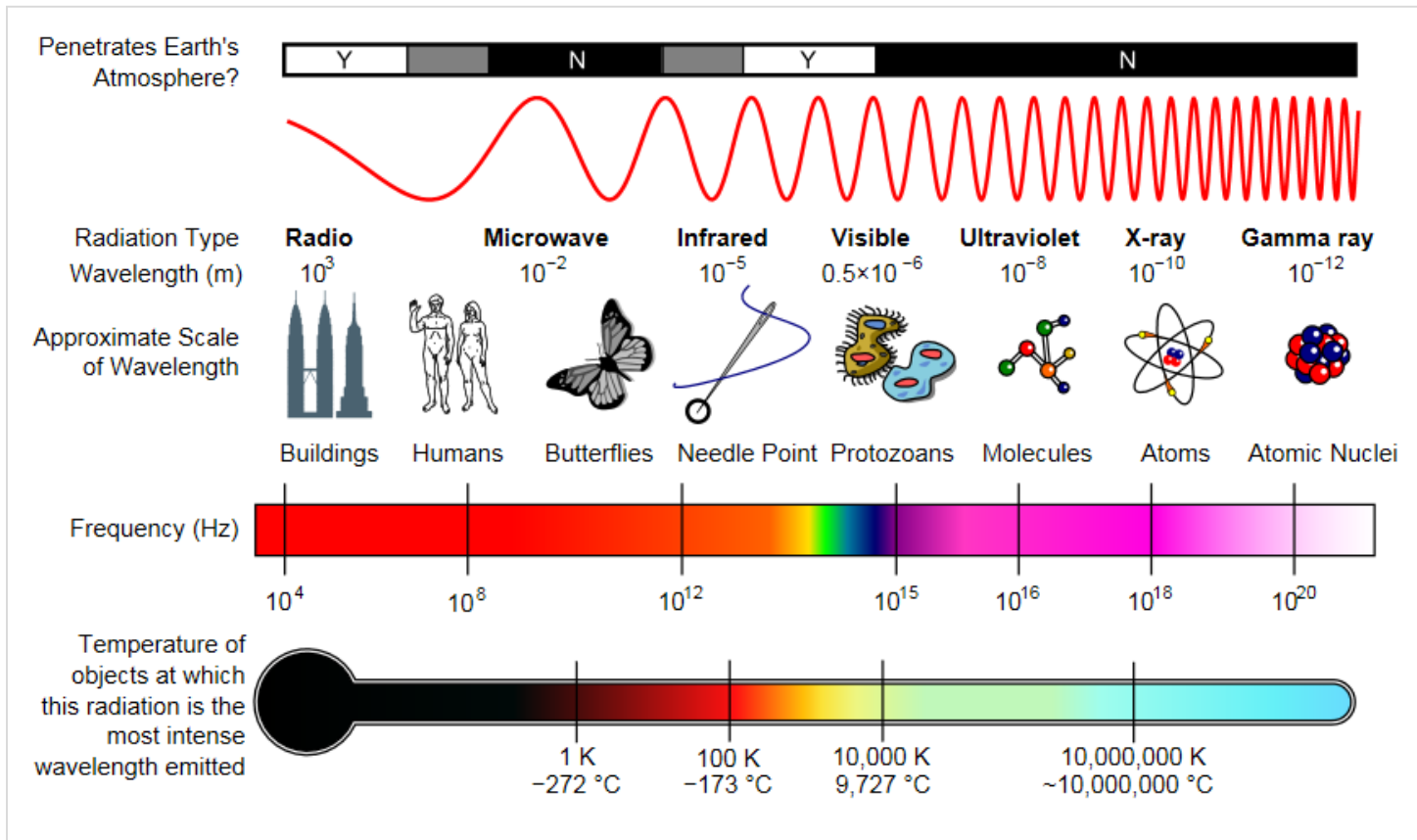
## Esperimento di Kirchhoff e Bunsen sull'assorbimento



Kirchhoff e Bunsen fecero passare un raggio di luce attraverso un sale inorganico riscaldato e ottennero le righe di assorbimento di Fraunhofer.

# Definizioni

## Lo spettro di Milton



Questo diagramma dello spettro di Milton mostra il tipo, la lunghezza d'onda (con esempi), la frequenza e la temperatura di emissione di un corpo nero.

Fonte: [Wikipedia \(sito inglese\)](#); adattato da [EM\\_Spectrum3-new.jpg](#), un'immagine della NASA

Sommario

# Definizioni

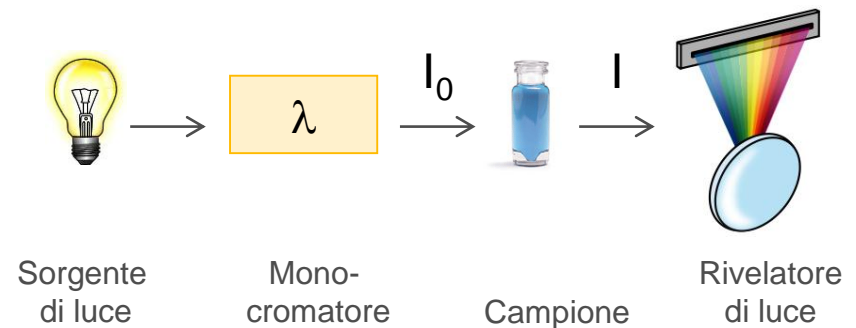
## Spettroscopia

Misurazione dell'interazione di un campione con luce di varie lunghezze d'onda corrispondenti a regioni diverse dello spettro elettromagnetico.

La misurazione di tali segnali in funzione della lunghezza d'onda permette di ottenere uno spettro, da cui il termine "spettroscopia".

## Spettrometro

Strumento che permette di eseguire misurazioni relative nella regione dello spettro ottico utilizzando la luce che viene dispersa spettralmente da un elemento dispersivo.

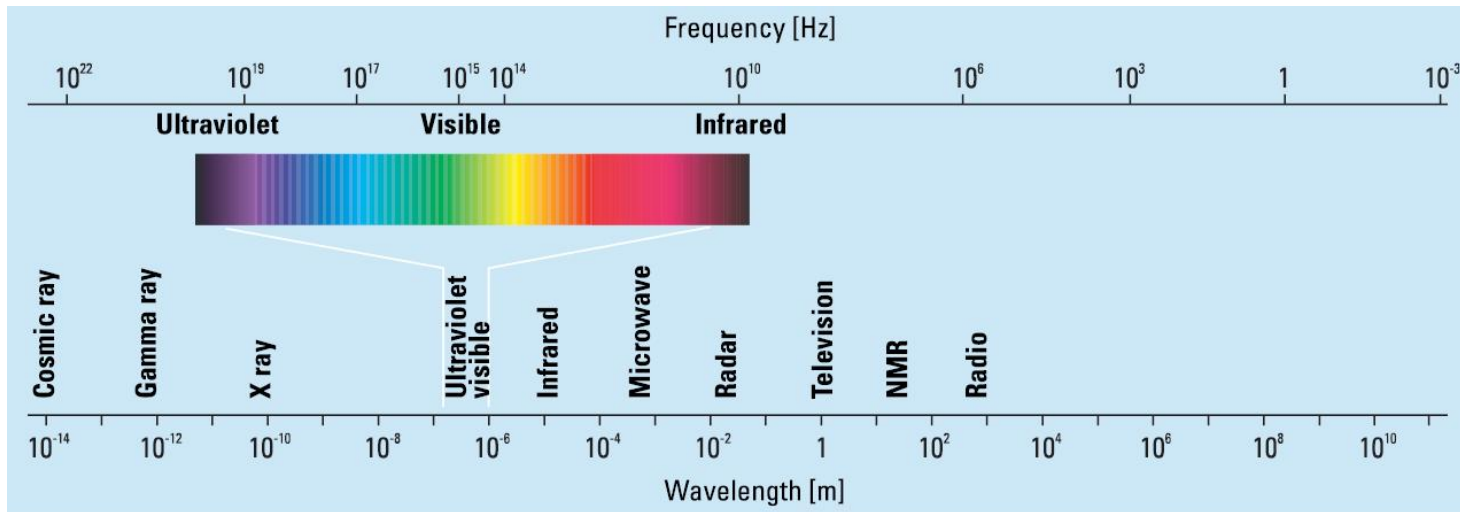


# Definizioni

## Spettro elettromagnetico

Lo spettro elettromagnetico si estende su svariati ordini di grandezza di frequenza e lunghezza d'onda.

- I nomi delle regioni hanno origini puramente storiche
- Non si verificano variazioni improvvise o sostanziali nel passaggio da una regione alla successiva
- La luce visibile rappresenta soltanto una piccola frazione dello spettro elettromagnetico



*Lo spettro elettromagnetico*

# Definizioni

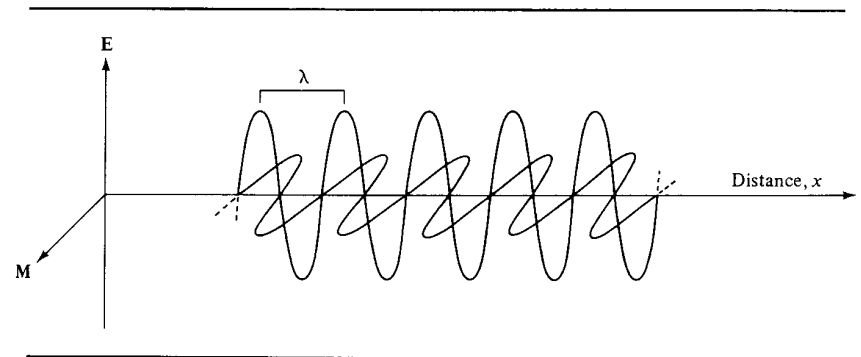
## Luce

### La luce può essere descritta in due modi:

- Proprietà ondulatorie: vengono spesso utilizzati termini quali lunghezza d'onda e frequenza.
- Proprietà corpuscolari: vengono espresse in termini di pacchetti di energia chiamati fotoni.

Questi termini sono validi nell'intero spettro elettromagnetico e non sono limitati a ciò che viene normalmente considerato "luce" (visibile, ultra-violetto e infrarosso).

Si considera che la luce presenti una natura ondulatoria, poiché è costituita da campi magnetici (M) ed elettrici (E) oscillanti. Questi campi sono ortogonali tra loro e viaggiano a velocità costante in un determinato mezzo. Nel vuoto questa velocità è pari a  $3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ .



# Parametri principali

## Lunghezza d'onda e frequenza

L'energia associata alla radiazione elettromagnetica può essere definita come segue:

$$E = h \cdot \nu$$

La frequenza è legata alla lunghezza d'onda dalla relazione:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

*Nota: in spettroscopia, la lunghezza d'onda viene generalmente espressa in micrometri, nanometri o numeri d'onda ( $1/\lambda$ ; espressi in  $\text{cm}^{-1}$ ).*

- $E$  Energia (J)
- $h$  Costante di Planck ( $6,62 \times 10^{-34}$  Js)
- $\nu$  Frequenza ( $\text{s}^{-1}$ )
- $c$  Velocità della luce ( $3 \times 10^8$   $\text{ms}^{-1}$ )
- $\lambda$  Lunghezza d'onda (m)

# Parametri principali

## Assorbimento ed emissione

A grandi linee, le interazioni della radiazione elettromagnetica con la materia possono essere classificate in:

- **Processi di assorbimento:**

La radiazione elettromagnetica proveniente da una sorgente viene assorbita dal campione e determina **una diminuzione** della potenza radiante che raggiunge un rivelatore

- **Processi di emissione:**

Il campione emette una radiazione elettromagnetica, determinando **un aumento** della potenza radiante che raggiunge un rivelatore

# Parametri principali

## Assorbimento ed emissione

I processi di assorbimento e di emissione comportano **transizioni** tra stati o livelli energetici diversi.

Affinché si verifichi una transizione, un fotone incidente deve possedere un'energia **uguale alla differenza di energia tra i due stati**. In tal caso, l'energia può essere assorbita e può avere luogo una transizione a uno stato eccitato.

Queste transizioni possono comportare variazioni di

- Energia elettronica
- Energia vibrazionale
- Energia rotazionale

$$\Delta E_{\text{elettronica}} > \Delta E_{\text{vibrazionale}} > \Delta E_{\text{rotazionale}}$$

Le variazioni nei livelli di energia nucleare possono essere osservate a energie molto elevate (raggi  $\gamma$ ), mentre le variazioni negli stati di spin nucleare possono essere osservate a energia molto più basse (microonde e onde radio).

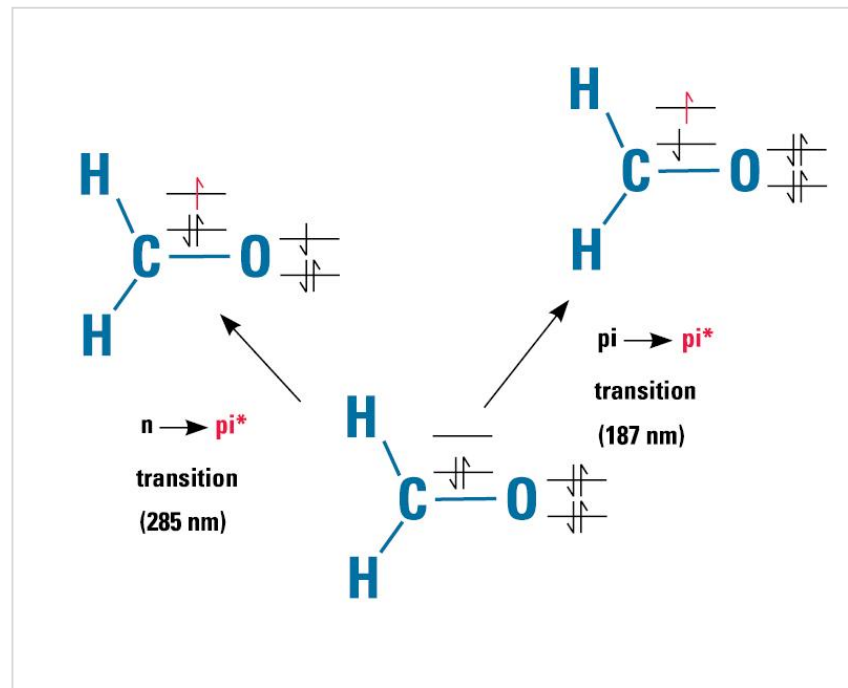


# Parametri principali

## Assorbimento ed emissione

Questa figura mostra un esempio di transizioni elettroniche nella formaldeide e indica le lunghezze d'onda della luce che le causano.

Queste transizioni dovrebbero determinare bande di assorbanza estremamente strette a lunghezze d'onda altamente caratteristiche della differenza tra i livelli energetici delle specie assorbenti.



*Transizioni elettroniche nella formaldeide*

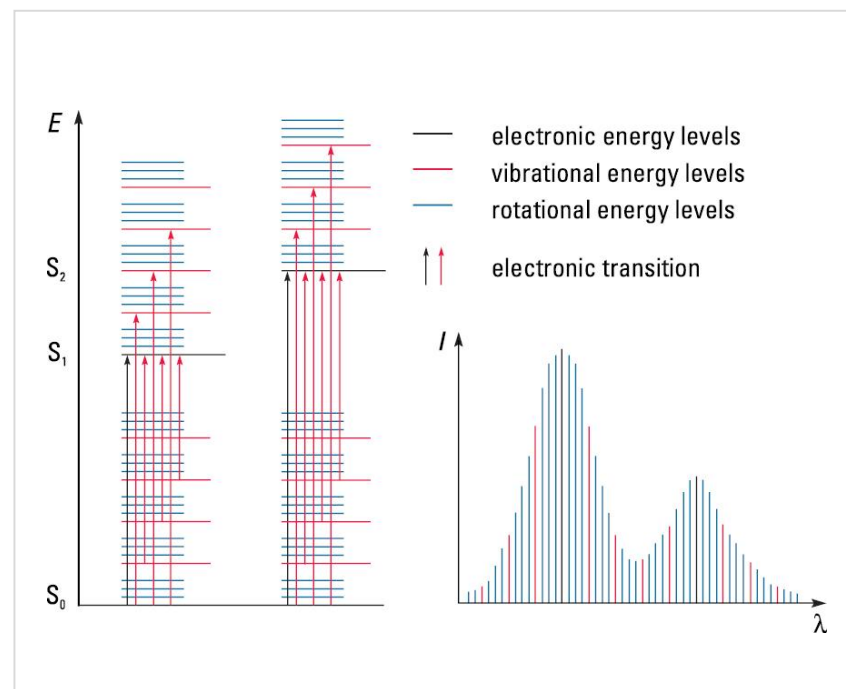
# Parametri principali

## Assorbimento ed emissione

In questa figura sono mostrati i livelli di energia vibrazionale e rotazionale sovrapposti ai livelli di energia elettronica.

Poiché possono verificarsi numerose transizioni con energie diverse, le bande risultano più ampie.

Nelle soluzioni tale ampliamento è ancora più grande a causa delle interazioni solvente-soluto.



*Transizioni elettroniche e spettri UV-visibile nelle molecole*

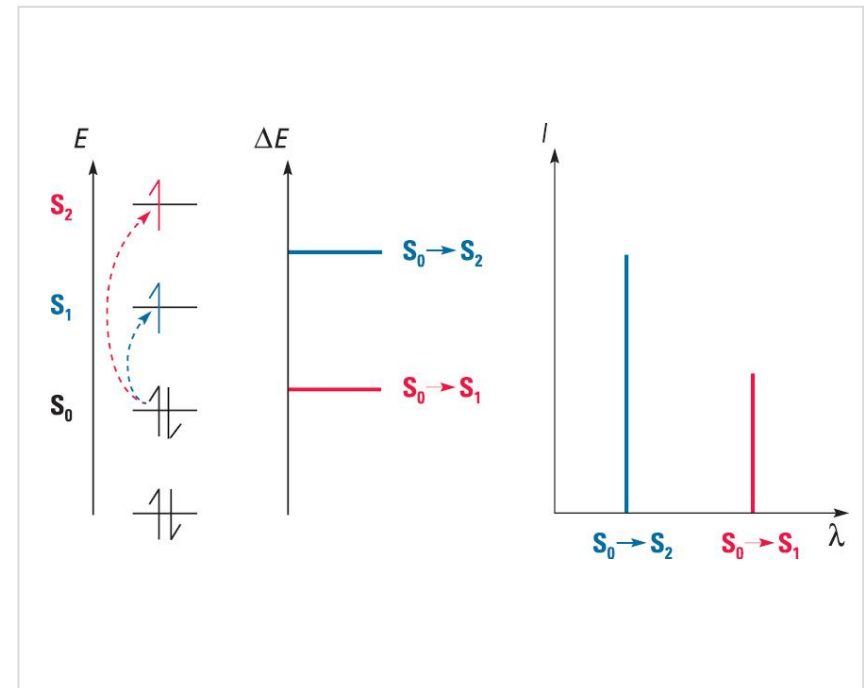
# Parametri principali

## Assorbimento ed emissione

Questa figura mostra un esempio di transizioni elettroniche negli atomi.

Queste transizioni dovrebbero determinare bande di assorbanza estremamente strette a lunghezze d'onda altamente caratteristiche della differenza tra i livelli energetici delle specie assorbenti.

Esistono lunghezze d'onda specifiche per ogni assorbimento/emissione di energia dell'atomo.



*Transizioni elettroniche e spettri negli atomi*

# Parametri principali

## Assorbimento ed emissione

**Gli atomi possono assorbire quantità discrete di energia:**

- Calore
- Luce a lunghezze d'onda discrete

**Un elettrone può passare da un livello energetico a un altro:**

- Energia per cambiare di livello = energia della luce assorbita
- Gli atomi diventano "eccitati"
- Gli elettroni passano a un livello energetico più elevato:  $E_1, E_2, \dots E_n$

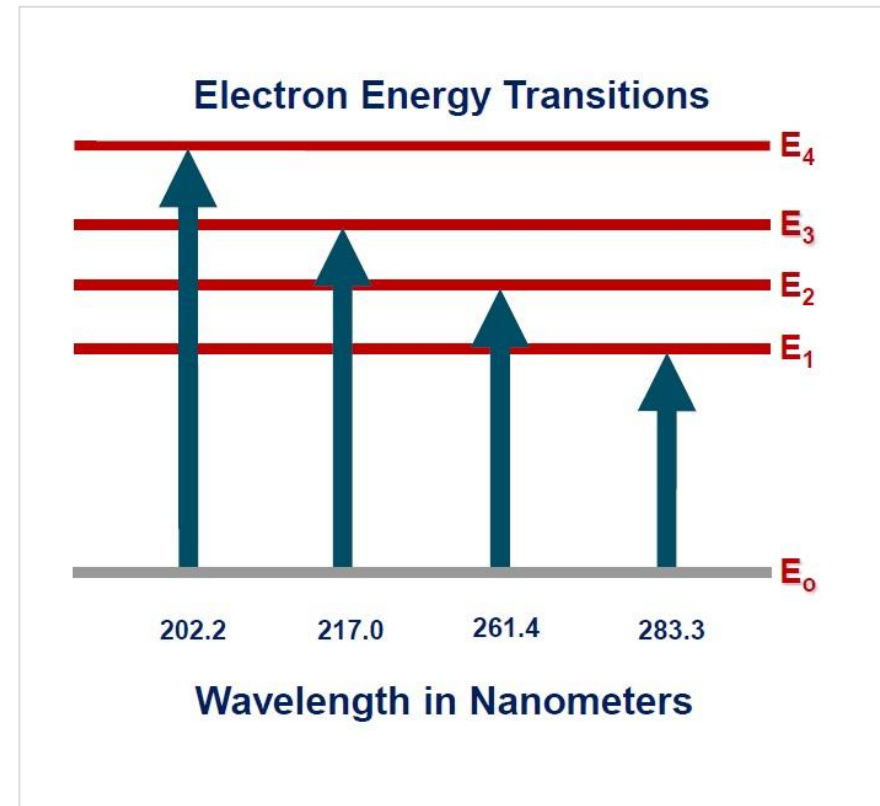


Diagramma dei livelli energetici per il piombo (Pb)

# Parametri principali

## Luce assorbita e livelli energetici

La lunghezza d'onda della luce ( $\lambda$ ) è inversamente proporzionale alla distanza tra i livelli energetici:

$$\lambda = \frac{c}{\Delta \cdot E} \quad (\text{distanza maggiore} = \text{lunghezza d'onda pi\`u corta})$$

Ogni transizione presenta una distanza e un'energia diverse e quindi una diversa lunghezza d'onda.

Anche gli atomi presentano righe di emissione. Un atomo eccitato si rilassa allo stato fondamentale rilasciando energia sotto forma di luce emessa.

- Stessa energia dell'assorbimento
- Stessa lunghezza d'onda dell'assorbimento

# Parametri principali

## Caratteristiche degli spettri atomici

**Picchi sottili** (rispetto ai picchi ampi nell'UV-visibile)

Le righe più significative si originano dallo stato fondamentale

- Righe di risonanza:
  - Righe più intense
  - Di massimo interesse nell'assorbimento atomico

Possono verificarsi da uno stato eccitato all'altro

- Righe di non risonanza:
  - Righe più deboli
  - Generalmente **non** sono utili per l'assorbimento atomico

# Parametri principali

## Assorbanza e trasmittanza

Quando la radiazione interagisce con la materia si possono verificare una serie di processi:

- Assorbanza
- Riflessione
- Dispersione
- Fluorescenza/fosforescenza
- Reazioni fotochimiche

Quando la luce passa attraverso o viene riflessa da un campione, la quantità di luce assorbita è uguale al rapporto tra la radiazione trasmessa ( $I$ ) e la radiazione incidente ( $I_0$ ).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad T = \left( \frac{I}{I_0} \right) \cdot 100$$

(Trasmittanza)

$$A = -\log_{10} T$$

(Assorbanza)

# Parametri principali

## Relazione tra assorbanza e concentrazione

### **Legge di Lambert**

- La porzione di luce assorbita da un mezzo trasparente è indipendente dall'intensità della luce incidente
- Ogni successiva unità di spessore del mezzo assorbe una frazione uguale della luce che lo attraversa

### **Legge di Beer**

- L'assorbimento della luce è proporzionale al numero di specie assorbenti presenti nel campione





# Spettroscopia UV-Vis

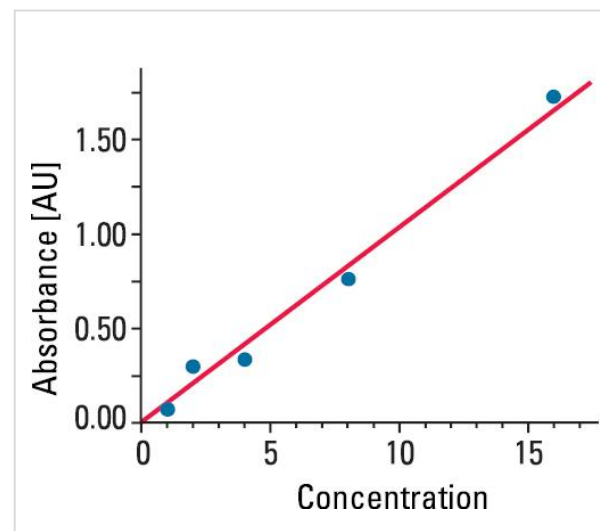
## Legge di Beer-Bouguer-Lambert

L'assorbanza è legata alla concentrazione dalla legge di Beer-Bouguer-Lambert:

$$A = -\log_{10} T = \varepsilon \cdot b \cdot c$$

- $\varepsilon$  coefficiente di estinzione o assorbimento molare ( $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
- $b$  lunghezza del percorso (cm)
- $c$  concentrazione

L'assorbimento può essere attribuito all'interazione con il campione e/o alle perdite dovute alla riflessione e alla dispersione.



*Esempio di curva di calibrazione. La calibrazione viene eseguita misurando A al variare di c.*

# Abbreviazioni

Abbreviazione	Definizione
A	assorbanza
AAS	spettroscopia ad assorbimento atomico
AES	spettroscopia ad emissione atomica
b	lunghezza del percorso (cm)
c	velocità della luce ( $3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ )
$\epsilon$	coefficiente di estinzione o assorbimento molare ( $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
E	campo elettrico oscillante
$E$	energia
h	costante di Planck ( $6,62 \times 10^{-34} \text{ Js}$ )
I	radiazione trasmessa
$I_0$	radiazione incidente

Abbreviazione	Definizione
ICP-OES	spettrometria a emissione ottica con sorgente al plasma accoppiato induttivamente
ICP-MS	spettrometria di massa atomica con sorgente al plasma accoppiato induttivamente
$\lambda$	lunghezza d'onda
M	campi magnetici oscillanti
MP-AES	spettroscopia ad emissione atomica al plasma a microonde
T	trasmissione
$\nu$	frequenza ( $\text{s}^{-1}$ )
XRF	fluorescenza a raggi X
XRD	diffrazione raggi X

# Maggiori informazioni

Ulteriori informazioni sui prodotti Agilent sono disponibili agli indirizzi [www.agilent.com](http://www.agilent.com) o [www.agilent.com/chem/academia](http://www.agilent.com/chem/academia)

Domande o suggerimenti su questa presentazione?

Inviare un messaggio e-mail all'indirizzo [academia.team@agilent.com](mailto:academia.team@agilent.com)

Publicazione	Titolo	Codice pub.
Manuale introduttivo	<a href="#">Atomic spectroscopy applications in the contract environmental laboratory</a>	5991-5326EN
Manuale introduttivo	<a href="#">Fundamentals of UV-visible spectroscopy</a>	5980-1397EN
Brochure	<a href="#">Brochure Atomic Spectroscopy Portfolio</a>	5990-6443EN
Web	<a href="#">CHROMacademy</a> : accesso gratuito ai corsi online per studenti e personale universitario	
Video	<a href="http://www.agilent.com/chem/teachingresources">www.agilent.com/chem/teachingresources</a>	
Immagini	<a href="http://www.agilent.com/chem/teachingresources">www.agilent.com/chem/teachingresources</a>	





# GRAZIE

Codice pubblicazione 5991-6594ITE

 **Sommario**

Esclusivamente per la didattica

March 3, 2016

28



**Agilent Technologies**

**ACADEMIC  
& INSTITUTIONAL  
RESEARCH**