

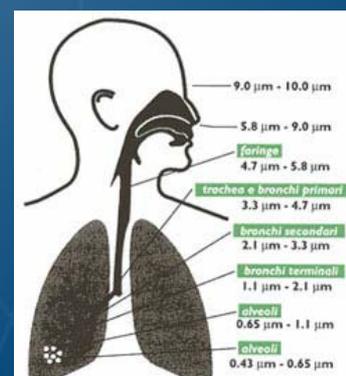
Alcune sostanze inquinanti vengono immesse direttamente in atmosfera; possono perciò interagire con i gas presenti in aria / essere inalate / depositarsi sulle superfici esposte all'aria.

ozono	negli strati alti dell'atmosfera si forma naturalmente negli strati bassi deriva da reazioni tra gas inquinanti indotte dalla luce solare	irritazioni al sistema respiratorio aggravamento di patologie respiratorie riduzione della funzione polmonare
ossidi di carbonio CO <sub>x</sub>	derivano dalla combustione sono inodori ed incolori	riduzione della capacità delle piante di fissare azoto si lega molto facilmente all'emoglobina
ossidi di zolfo SO <sub>x</sub>	eruzioni vulcaniche combustione di sostanze contenenti zolfo (in part. per produzione di energia)	piogge acide irritazioni dell'apparato respiratorio danni al tessuto linfatico
ossidi di azoto NO <sub>x</sub>	si sviluppa durante la combustione	piogge acide riduzione della fotosintesi clorofilliana irritazioni alle mucose/occhi
benzene	combustioni incomplete gas di scarico emissioni vulcaniche / incendi	irritazioni a pelle, mucose e stomaco anemia, leucemia, danni genetici

Concentrazioni per un'ora di esposizione , sintomi			Conc. Troposferica Media	
CO	nessun problema apprezzabile	500	ppm	0.1-0.2 ppm
	primi effetti apprezzabili	650	ppm	
	nausa, vomito, mal di testa e disagio	1500	ppm	
	pericolo per la sopravvivenza	1500	ppm	
	fatale	>3000	ppm	
Principali effetti sull'uomo			Con. Troposferica Media	
NO <sub>x</sub>	presenza avvertibile	0.12	ppm	trascurabile
	irritazioni delle mucose e degli occhi	15	ppm	
	problemi di respirazione edemi polmonari	100	ppm	

## Particelle fini

Effetto	Diametro	Provenienza
fermate dal naso e dalla bocca	$\varnothing > 10 \mu\text{m}$	processi meccanici, es. Erosione vento
depositi a livello dei bronchioli	$5 \mu\text{m} < \varnothing < 10 \mu\text{m}$	tipi di terreno, determinate combustioni, alcuni sali marini
	$1 \mu\text{m} < \varnothing < 5 \mu\text{m}$	
possibili depositi alveolari	$0.5 \mu\text{m} < \varnothing < 1 \mu\text{m}$	combustione e aerosol fotochimici
	$0.1 \mu\text{m} < \varnothing < 0.5 \mu\text{m}$	
	$\varnothing < 0.1 \mu\text{m}$	praticamente derivanti dai soli processi di combustione



www.arpa.emr.it

minore dimensione del particolato → maggiore probabilità di rimanere in sospensione

minore dimensione del particolato → maggiore probabilità di raggiungere gli alveoli

Se presenti in aria possono essere inalati e depositarsi all'interno dell'apparato respiratorio. Il danno indotto dipende principalmente dalle sostanze che si depositano sulla loro superficie (specialmente metalli pesanti).

Metallo	Fonte Principale	Effetto
Nichel	nafta, olii, acciaio, leghe	cancro polmonare
Boro	carbone, vetrerie, ceramiche	non tossico se non sotto forma di borani
Arsenico	carbone, petrolio	può causare cancro
Mercurio	carbone, pile	danno sistema nervoso , a volte morte
Cadmio	carbone, lavorazione zinco	sospetto malattie cardiovascolari, ipertensione
Piombo	Benzina super	danni al cervello, convulsioni

Caratteristiche generali:

tali sostanze si trovano in aria  
sono caratterizzate dall'aver un basso numero atomico  
la pericolosità dipende dallo specifico composto più che dal tipo di atomi che lo compongono



Può essere vantaggioso monitorarne la presenza con delle tecniche che siano:

- ✓ in grado di rilevare sostanze allo stato gassoso
- ✓ sensibili alle caratteristiche chimiche dei vari composti
- ✓ efficaci anche in corrispondenza di sostanze composte da atomi a basso numero atomico

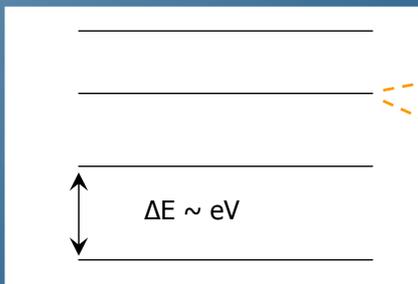


Spettroscopia UV-visibile & Infrarosso

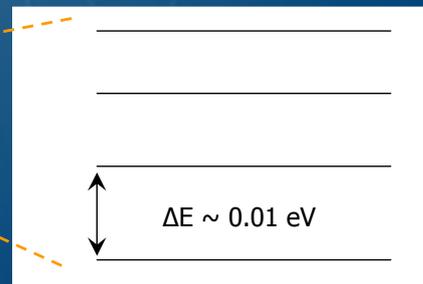
## Spettroscopia UV-visibile & Infrarosso

radiazione	f (Hz)	energia (eV)	fenomeno	$\lambda$ / dim. tipica
X	$10^{18} \div 10^{20}$	$10^3 \div 10^5$	livelli interni atomici	nm $\div$ Å
UV - visibile	$10^{14} \div 10^{16}$	0.1 $\div$ 10	legami chimici	300 $\div$ 800 nm
infrarosso	$10^{11} \div 10^{13}$	$10^{-4} \div 10^{-2}$	vibrazioni	$10^3 \div 10^6$ nm

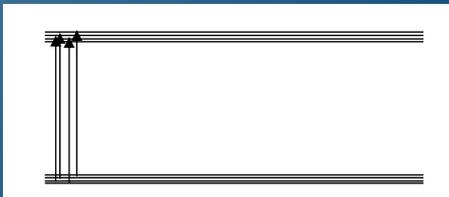
Dal punto di vista energetico, i due fenomeni appartengono a due regimi diversi (alta energia – bassa energia)



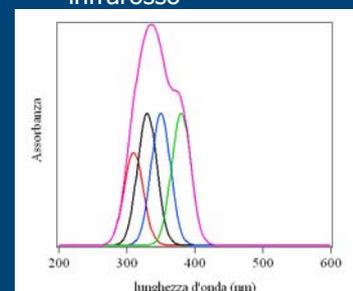
UV - visibile

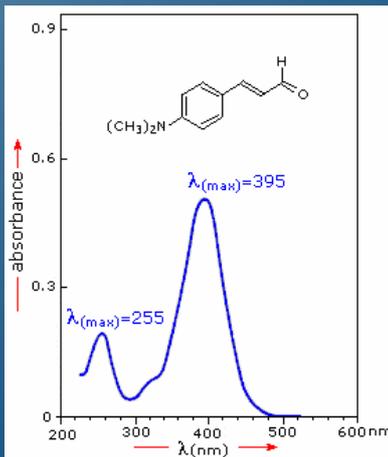
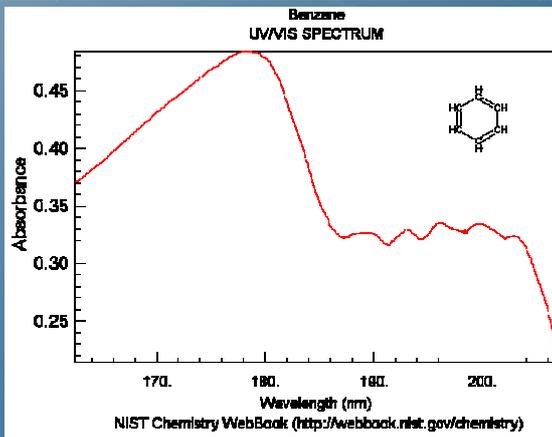


infrarosso



Sono possibili molte transizioni energetiche corrispondenti ad energie molto simili tra loro  $\rightarrow$  invece di osservare un singolo picco di assorbimento si osservano molti picchi vicini e sovrapposti  $\rightarrow$  si osservano **BANDE di assorbimento**





Banda in cui si osserva assorbimento



Colore della soluzione

Se una molecola assorbe radiazione elettromagnetica appartenente ad una determinata banda ( $\rightarrow$  colore), il colore della molecola sarà il complementare di quello assorbito.

## Spettroscopia UV-visibile

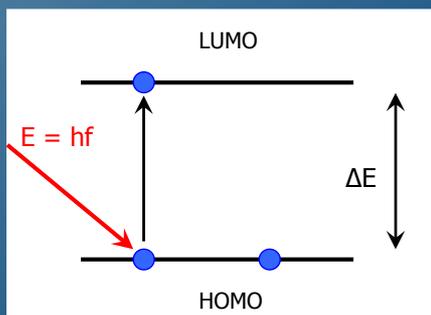
Intervallo di lunghezze d'onda: 200 – 400 nm [UV] & 400 - 800 nm [visibile]

Con fotoni aventi quella lunghezza d'onda si possono eccitare elettroni appartenenti agli orbitali molecolari

$$E = hf = hc / \lambda \quad h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \quad 1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$200 \text{ nm} \rightarrow 6 \text{ eV}$$

$$800 \text{ nm} \rightarrow 1.5 \text{ eV}$$



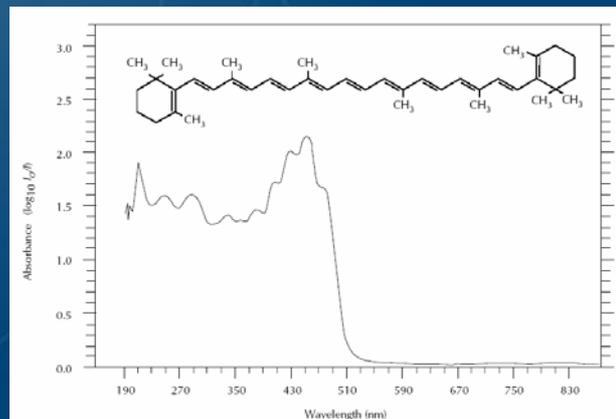
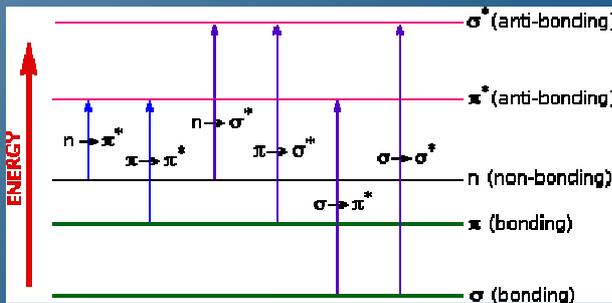
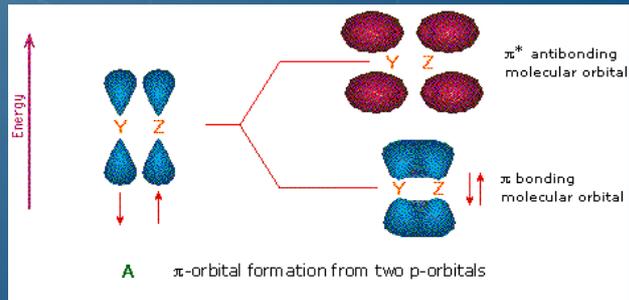
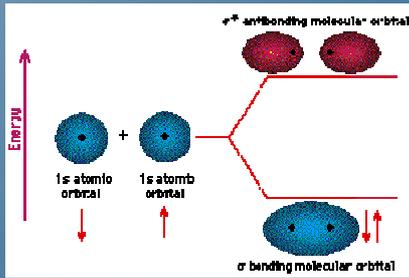
Se la differenza di energia tra i due livelli ( $\Delta E$ ) è superiore all'energia trasportata dal fotone, allora l'assorbimento del fotone stesso non si osserva.



Una sostanza risulta trasparente (nel visibile-UV) quando le differenze di energia tra i livelli elettronici presenti all'interno della sostanza stessa sono superiori a 6 eV circa (o inferiori a 1 eV circa)

LUMO: lowest unoccupied molecular orbital  
HOMO: highest occupied molecular orbital

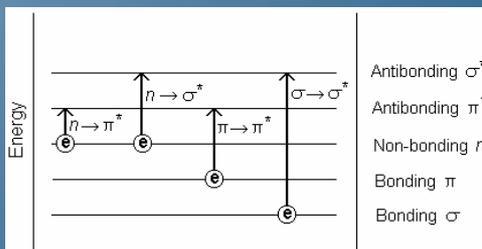
## Spettroscopia UV-visibile



$\beta$ -carotene (da Royal Society of Chemistry)

In generale, solo le transizioni più a sinistra danno luogo ad effettivo assorbimento. Se però vi sono doppi legami in siti adiacenti, questo porta ad una delocalizzazione degli elettroni ed ad una riduzione del quantitativo di energia necessario per avere assorbimento → la sostanza si colora

## Spettroscopia UV-visibile



$\sigma \rightarrow \sigma^*$

L'energia richiesta perché si possa osservare una transizione di questo tipo è mediamente elevata.  $\text{CH}_4 \rightarrow 125 \text{ nm}$

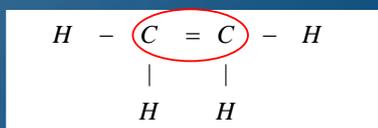
$n \rightarrow \sigma^*$

Osservate in composti che contengono elettroni nei livelli esterni che non partecipano al legame chimico. L'energia richiesta corrisponde mediamente a lunghezze d'onda comprese tra 150 e 250 nm. Ci sono pochi composti organici con gruppi che danno luogo a transizioni di questo tipo.

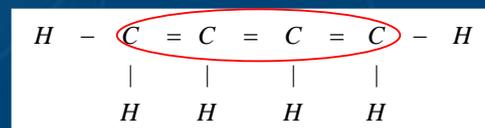
$n \rightarrow \pi^*$   $\pi \rightarrow \pi^*$

La maggior parte dei composti organici presenta transizioni di questo tipo che si osservano tra 200 e 700 nm. Il solvente influenza lo spettro di assorbimento, in generale se il solvente è molto polare si osserva un *blue shift* nel caso contrario un *red shift*.

Le componenti di una molecola cui è dovuto l'assorbimento sono indicate come **cromofori** (ad es.  $\text{C}=\text{C}$  [ $n \rightarrow \pi^*$ ] o  $\text{C}=\text{O}$  [ $n \rightarrow \pi^*$ ])



$\lambda = 170 \text{ nm}$



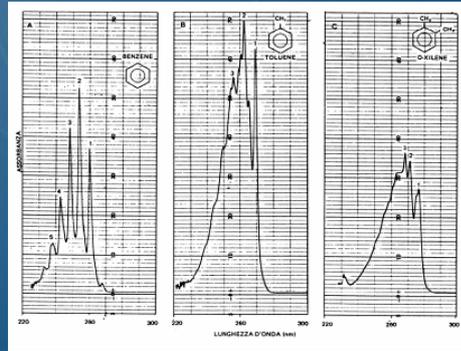
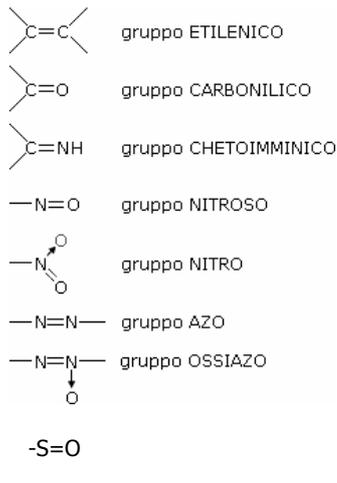
$\lambda = 217 \text{ nm}$

maggior numero di doppi legami coniugati → maggior delocalizzazione → diminuisce distanza energetica tra i livelli

# Spettroscopia UV-visibile

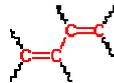
## Principali gruppi cromofori

<http://www.istitutoconciario.com/>

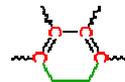


Lo spettro di assorbimento cambia in funzione delle caratteristiche dei gruppi funzionali presenti nella molecola sui cui si trova il gruppo cromoforo

### Core Chromophore



Transoid Diene  
**215 nm**



Cyclohexadiene\*  
**260 nm**

### Substituent and Influence

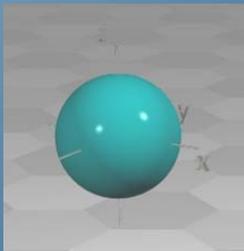
R- (Alkyl Group) .... **+5 nm**  
 RO- (Alkoxy Group) .. **+6**  
 X- (Cl- or Br-) ..... **+10**  
 RCO<sub>2</sub>- (Acyl Group) .... **0**  
 RS- (Sulfide Group) .. **+30**  
 R<sub>2</sub>N- (Amino Group) .. **+60**

### Further n-Conjugation

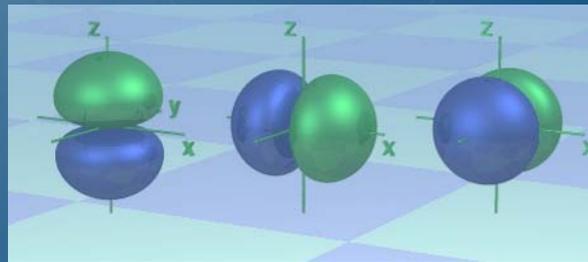
C=C (Double Bond) ... **+30**  
 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (Phenyl Group) ... **+60**

# Gli orbitali atomici

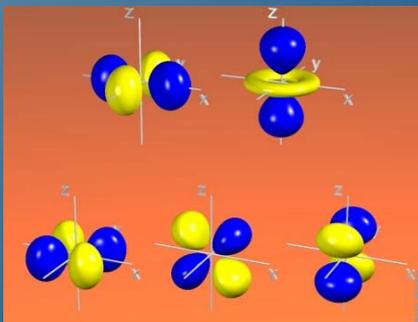
1s



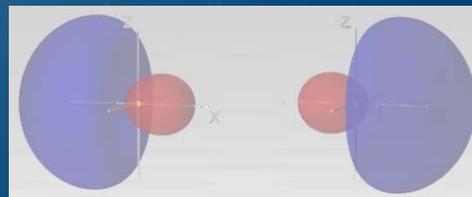
2p



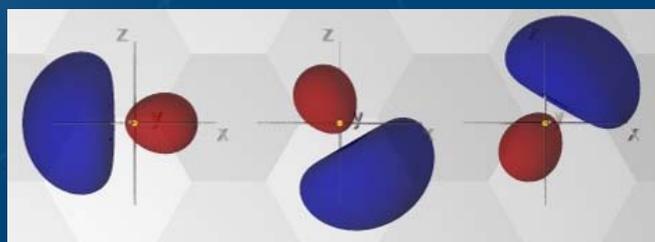
3d



sp



sp<sup>2</sup>



Orbitale  $\sigma$   
 Orbitale  $\sigma^*$   
 Orbitale  $n$   
 Orbitale  $n^*$

## Spettroscopia UV-visibile

Per effettuare un'analisi quantitativa ed individuare la concentrazione di una data sostanza nell'ambiente possiamo far riferimento alla legge di Beer-Lambert

$$I(\lambda, d, x) = I_o \exp(-\mu(\lambda, x) \cdot d) = I_o \exp(-\varepsilon(\lambda) \cdot x \cdot d)$$

$x$ : concentrazione molare

$\varepsilon(\lambda)$ : coefficiente di estinzione molare

$d$ : cammino ottico

$\lambda$ : lunghezza d'onda

$$A(\lambda) = \log_e \left( \frac{I_o}{I(\lambda, d, x)} \right) = \varepsilon(\lambda) \cdot x \cdot d$$

$$A_{nota}(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot x_{nota} \cdot d_{nota}$$

$$A_{incognita}(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot x_{incognita} \cdot d_{incognita}$$

$$x_{incognita} = \frac{A_{incognita}(\lambda) \cdot d_{nota}}{A_{nota}(\lambda) \cdot d_{incognita}} x_{nota}$$

Se conosco l'assorbanza di una molecola per una data lunghezza d'onda ed in corrispondenza ad una ben determinata concentrazione, riesco a determinare la concentrazione della medesima molecola in un qualsiasi materiale (a parità di condizioni !)

Cromoforo	Transizione	$\lambda_{max}$ nm	$\varepsilon$
C=C	$\pi \rightarrow \pi^*$	171	15,000
C≡C	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10,000
C=O	$n \rightarrow \pi^*$	290	15
	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10,000
N=O	$n \rightarrow \pi^*$	275	17
	$\pi \rightarrow \pi^*$	200	5,000
C-X X=Br X=I	$n \rightarrow \sigma^*$	205	200
	$n \rightarrow \sigma^*$	255	360

dipende dalla lunghezza d'onda, dalla specie chimica e dall'intorno del cromoforo

## Spettroscopia UV-visibile

### Schema di uno spettrofotometro

Lo spettrofotometro è uno strumento che permette di misurare l'intensità della radiazione elettromagnetica trasmessa da una data sostanza in funzione della lunghezza d'onda.

Per poter ottenere questo risultato ho bisogno di:

una sorgente di luce

poter fissare la lunghezza d'onda della radiazione

una sostanza da inserire nello spettrofotometro

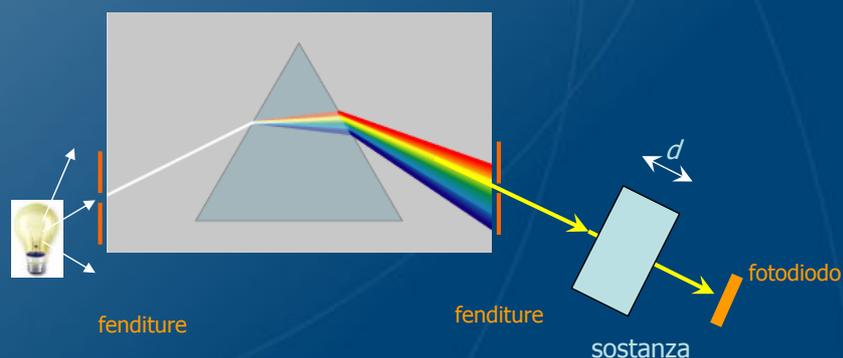
un sensore che misuri l'intensità luminosa trasmessa dalla sostanza

lampada (deuterio → UV / tungsteno → visibile)

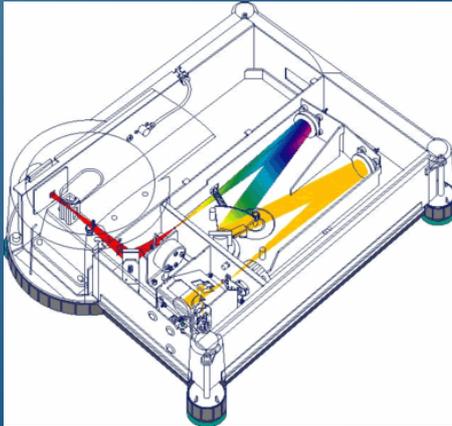
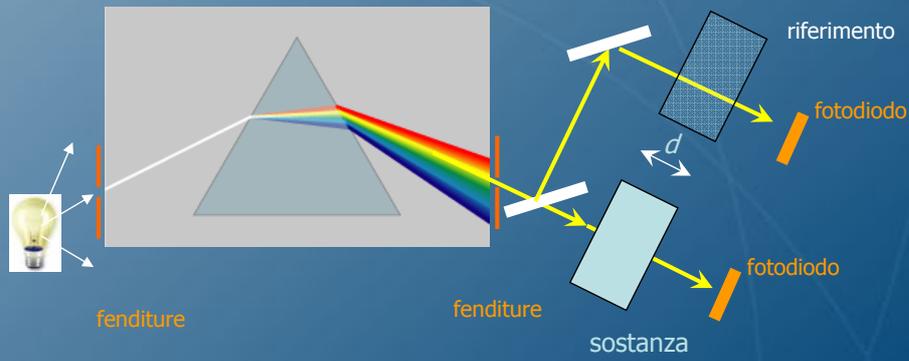
monocromatore (ad es. un prisma)

aria/gas/miscela/...

fotodiodo (v. inquinamento luminoso)



Un altro esempio di monocromatore (<http://www.ba.infn.it/%7ezito/museo/esp146/Ndif.html>)



Utilizzando lo spettrometro a doppio fascio si misurano contemporaneamente sia  $I$  che  $I_0$ , evitando così che il risultato della misura risenta di eventuali fluttuazioni dell'intensità luminosa emessa dalla lampada.

Schema di funzionamento dello spettrofotometro

<http://www.wooster.edu>