

ESERCIZI – LUMINESCENZA

A SPUNTI DI RIFLESSIONE

1. Spiegare le differenze fra assorbimento, fosforescenza e fluorescenza.

.....
.....
.....

2. Chiarire la differenza fra stato di singoletto e di tripletto.

.....
.....
.....

3. Quali fattori ostacolano il fenomeno della fluorescenza?

.....
.....
.....

4. In cosa può rivelarsi utile la marcatura delle molecole?

.....
.....
.....

5. In cosa differisce un fluorimetro da un fosforimetro?

.....
.....
.....

6. Per quale motivo la Spettroscopia Raman trova ottima applicazione nell'analisi delle soluzioni acquose?

.....
.....
.....

7. Perché la molecola dell'azoto non assorbe in IR mentre è attiva in Raman?

.....
.....
.....

8. Individuare quali vibrazioni della CO₂ sono attive in Raman o in IR.

.....
.....
.....

9. Svolgere una ricerca sull'impiego di ottiche *confocali* in Spettroscopia Raman.

.....
.....
.....



10. Spiegare, sulla base della ricerca precedente, il possibile utilizzo del Raman nello studio:

- a) del packaging alimentare multistrato
- b) delle tecniche pittoriche

.....
.....
.....

11. Per quale motivo è meglio usare, in Spettroscopia Raman, radiazioni eccitanti nella regione del visibile rispetto a radiazioni eccitanti nell'UV?

.....
.....
.....

B PROBLEMI NUMERICI

1. Esprimere la quantità di 10 ppm in mg/dm^3 , mg/cm^3 , ng/cm^3 e mg/dm^3 .

.....
.....

2. L'*intervallo dinamico* (*dynamic range*) di una tecnica analitica viene in genere definito come il rapporto fra la più alta concentrazione misurabile e la minima concentrazione misurabile in condizioni di routine (in genere, 10 volte il limite di linearità).

- a) Calcolare l'*intervallo dinamico* di una generica tecnica fluorimetrica se il limite di rivelabilità risulta di $0,28 \text{ ng}/\text{cm}^3$ e il limite massimo di concentrazione misurabile risulta invece di $40 \text{ mg}/\text{dm}^3$.
- b) Calcolare l'*intervallo dinamico* della spettrofotometria di assorbimento, sapendo che abitualmente si opera in un intervallo compreso fra 0,02 e 2,00 unità di assorbanza.
- c) Quale dei due approcci strumentali risulta migliore sotto questo profilo?

.....
.....

3. La determinazione della percentuale di acido acetilsalicilico in una compressa può essere effettuata per via fluorimetrica, con eccitazione a 280 nm e misure a 335 nm. Determinare la percentuale di principio attivo se 200,8 mg di compressa sono stati disciolti in 100 mL di cloroformio con l'1% di acido acetico e ulteriormente diluiti 20 volte (5 mL a 100 mL), sottoponendoli poi all'analisi. Sono inoltre state preparate e sottoposte ad analisi opportune soluzioni standard e i dati raccolti sono riportati in tabella.

Acido acetilsalicilico mg/L	Intensità di fluorescenza relativa
90,2	8,8
180,4	17,4
360,8	35,2
721,6	70,1
1081,2	96,6
Campione	48,5

.....
.....
.....



4. La concentrazione molare di una soluzione di fluoresceina può essere determinata per via fluorimetrica perché, se eccitata a 435 nm, la molecola dà fluorescenza a 485 nm. A questo scopo, a 10,0 mL di soluzione sono stati aggiunti volumi via via crescenti di soluzione standard $10^{-4} M$ di fluoresceina. I dati raccolti sono riportati in tabella. Calcolare la concentrazione del colorante.

mL di standard aggiunto	Fluorescenza relativa
0 (campione)	20,2
1	32,2
2	42,3
3	50,5
4	57,9
5	63,9

5. L'energia dei salti vibrazionali (ν_{vib}/c) di una molecola, associati all'effetto Raman (cioè l'energia associata allo spostamento Raman) dipende dalla differenza fra l'energia della radiazione eccitante (ν_0/c) e quella delle bande (linee di Stokes) di diffusione Raman (ν_d/c), secondo la relazione, espressa in numeri d'onda (cm^{-1}):

$$(\nu_{\text{vib}}/c) \text{ radiazione associata alla vibrazione} = (\nu_0/c) \text{ radiazione eccitante} - (\nu_d/c) \text{ Linea di Stokes}$$

che può essere espressa anche mediante l'inverso delle lunghezze d'onda

$$1/\lambda_{\text{vib}} \text{ radiazione associata alla vibrazione} = 1/\lambda_0 \text{ radiazione eccitante} - 1/\lambda_d \text{ Linea di Stokes}$$

Su tali basi calcolare, per una radiazione eccitante di 390 nm, la lunghezza d'onda della *Linea di Stokes* (quindi a minor energia e maggior lunghezza d'onda) nel caso in cui il campione consista in una soluzione acquosa, tenendo conto del fatto che la banda di massimo assorbimento dell'acqua nell'IR si colloca a circa 3400 cm^{-1} .

6. Sulla base dell'esercizio precedente, stabilire che tipo di transizione vibrazionale viene indotta eccitando un composto carbonilico con una radiazione a 435,8 nm se la linea di Stokes emessa si colloca a 471,7 nm.



7. Lo spettro Raman del CCl_4 può essere ottenuto con un laser all'elio-neon che emette una radiazione eccitante a 632,8 nm, la quale produce linee di Stokes a 641,6, 645,6 e 651,7 nm. Calcolare:

- la posizione delle linee di Stokes in cm^{-1}
- lo spostamento Raman (in cm^{-1})
- i numeri d'onda delle *linee anti-Stokes*

.....

.....

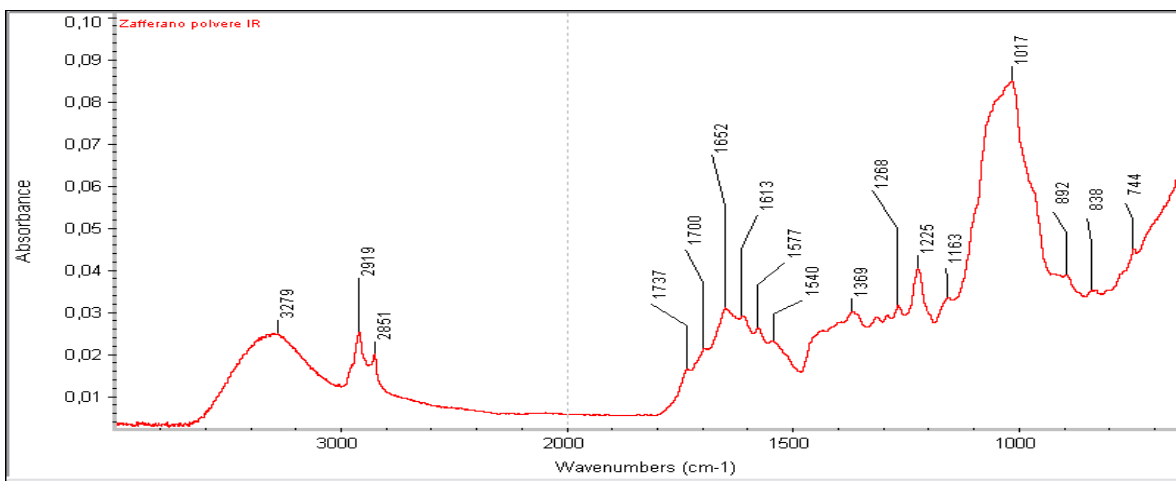
.....

.....

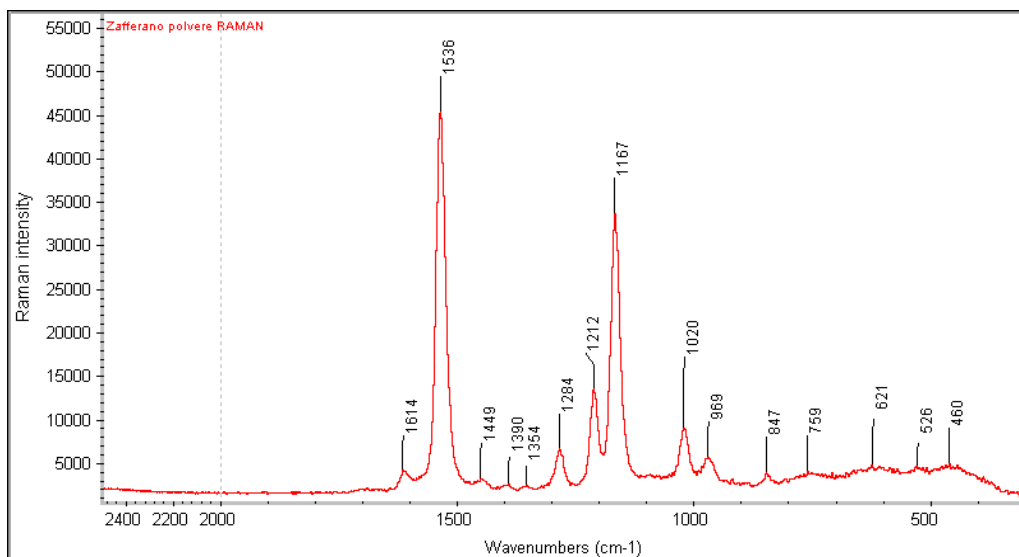
8. Tenendo conto delle tabelle degli assorbimenti tipici in FT-IR e RAMAN (queste ultime riportate in fondo), assegnare le bande principali degli spettri FT-IR e RAMAN dello zafferano, un prodotto naturale ricco di carboidrati e di carotenoidi. Quali commenti sulle differenze fra le due tecniche?

- spettro FT-IR: Avatar (Thermo Fischer), cristallo in ZnSe
- spettro RAMAN: Raman portatile RAPID ID, Laser 785 nm (Fonte: F. Beccari, DIESSECHEM)

a



b



.....

.....

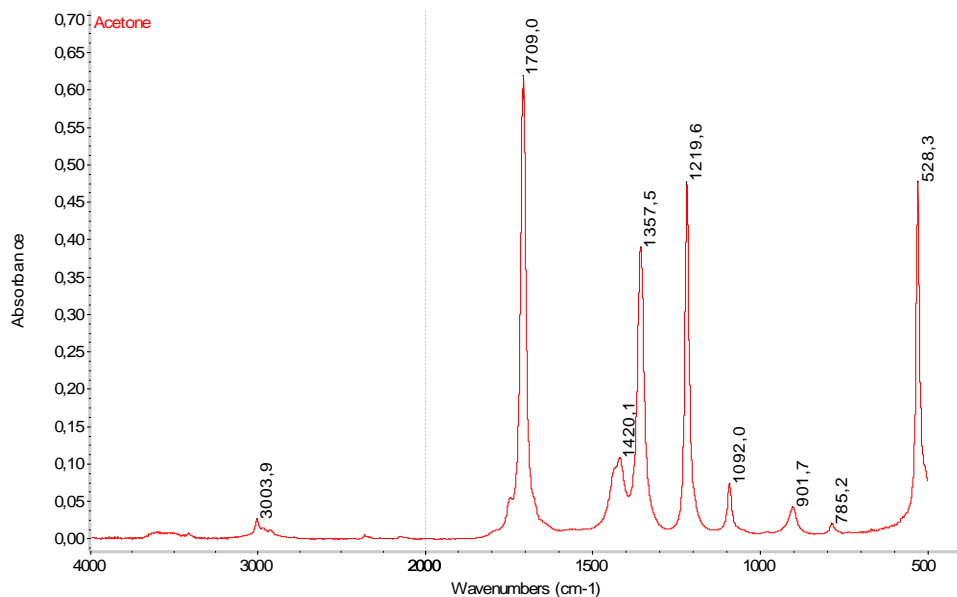
.....

.....

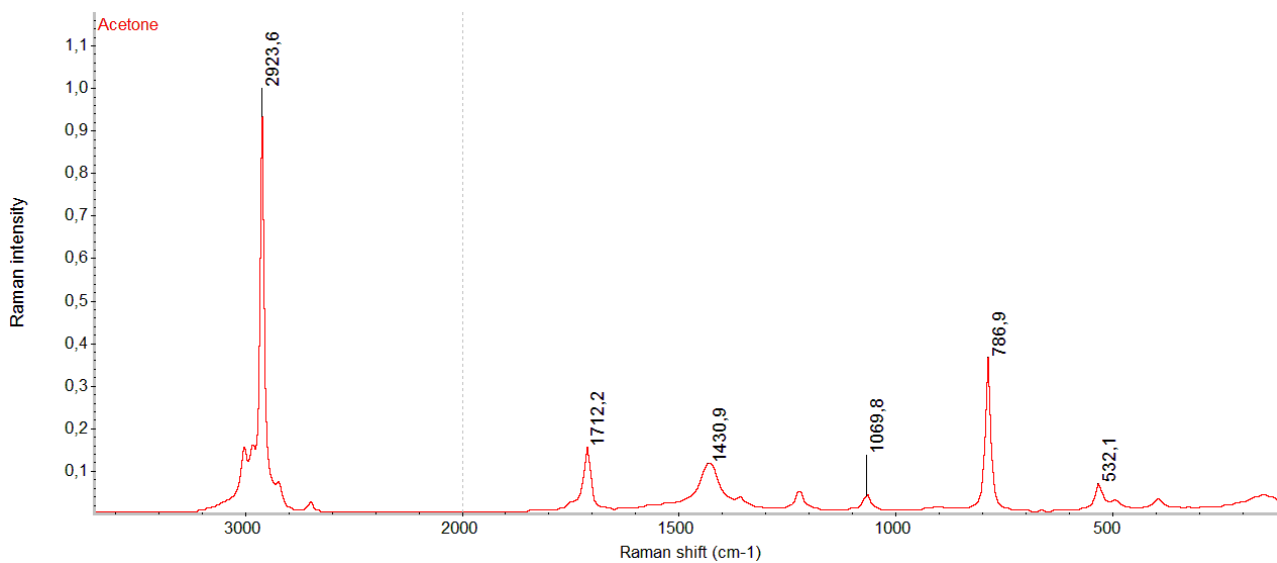


9. Assegnare le bande principali degli spettri FT-IR e RAMAN dell'acetone.

FT-IR



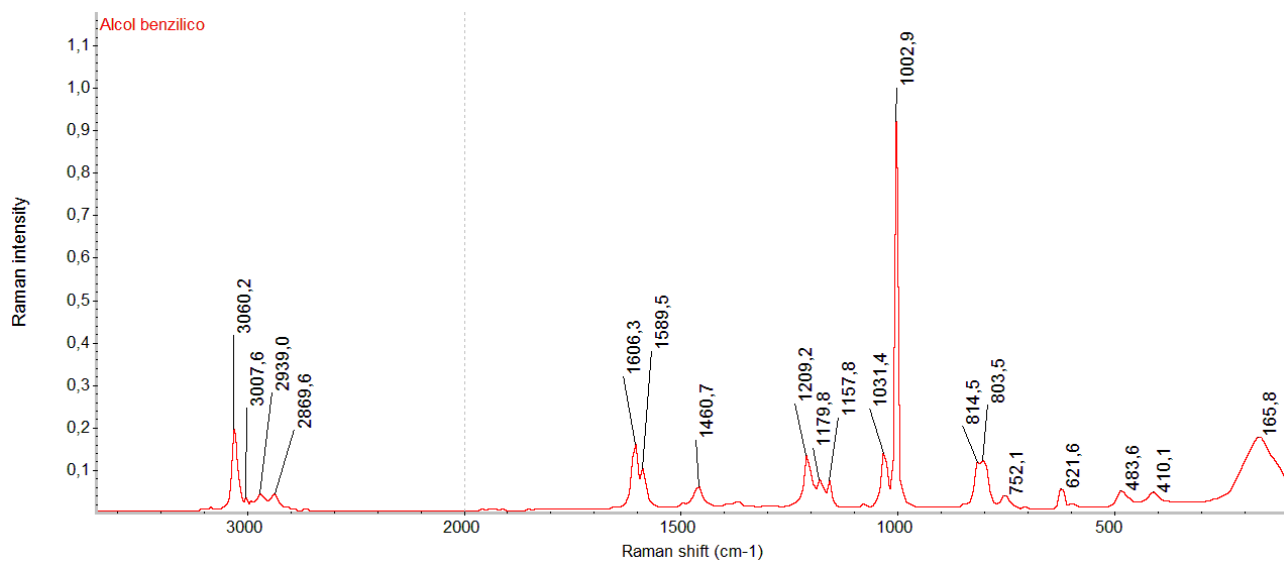
RAMAN



.....
.....
.....
.....



10. Assegnare le bande principali dello spettro RAMAN dell'alcol benzilico.



.....

.....

.....

.....



TABELLE DI ASSORBIMENTO RAMAN

Fonte: Ewen Smith, Geoffrey Dent - Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach , Ed. John Wiley and Sons.

Table 1.1. Single vibration and group frequencies and possible intensities of peaks commonly identified in Raman scattering. The length of the vertical line represents the wavenumber range in cm^{-1} in which each type of vibration is normally found and the line thickness gives an indication of intensity with thick lines being the most intense.

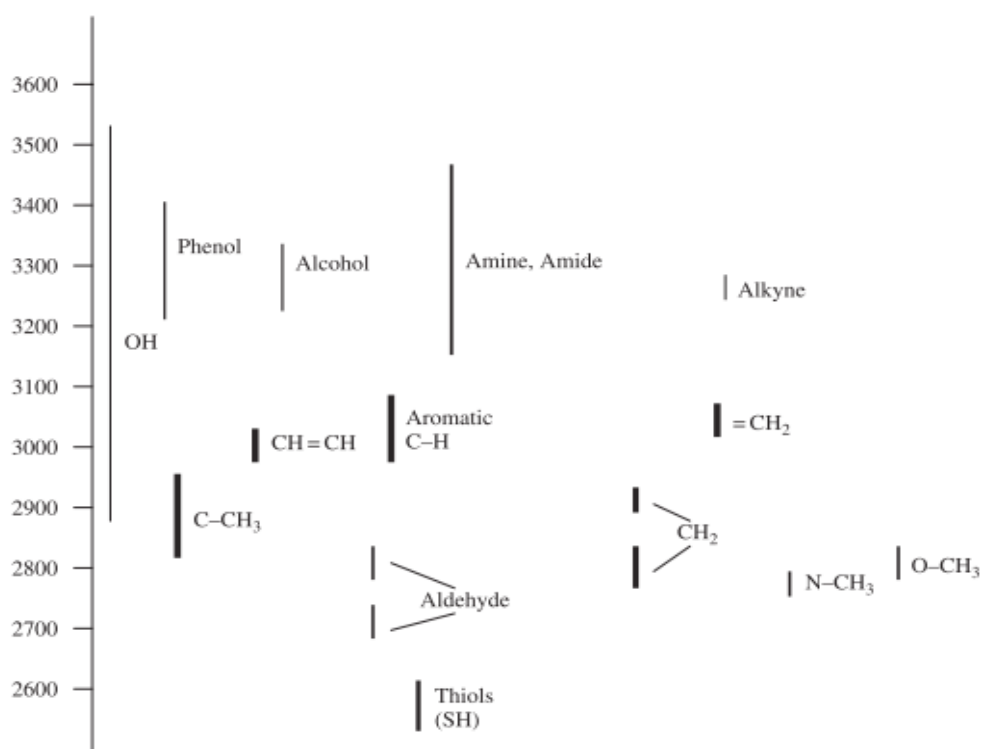


Table 1.2. Single vibration and group frequencies and an indication of possible intensities of peaks commonly identified in Raman scattering

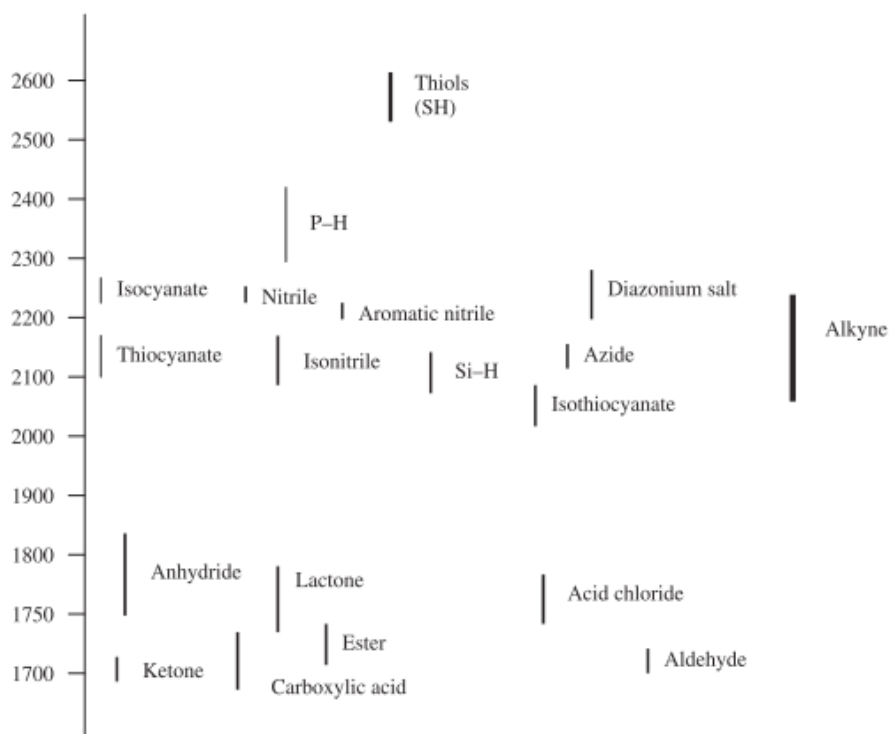


Table 1.3. Single vibration and group frequencies and an indication of possible intensities of peaks commonly identified in Raman scattering

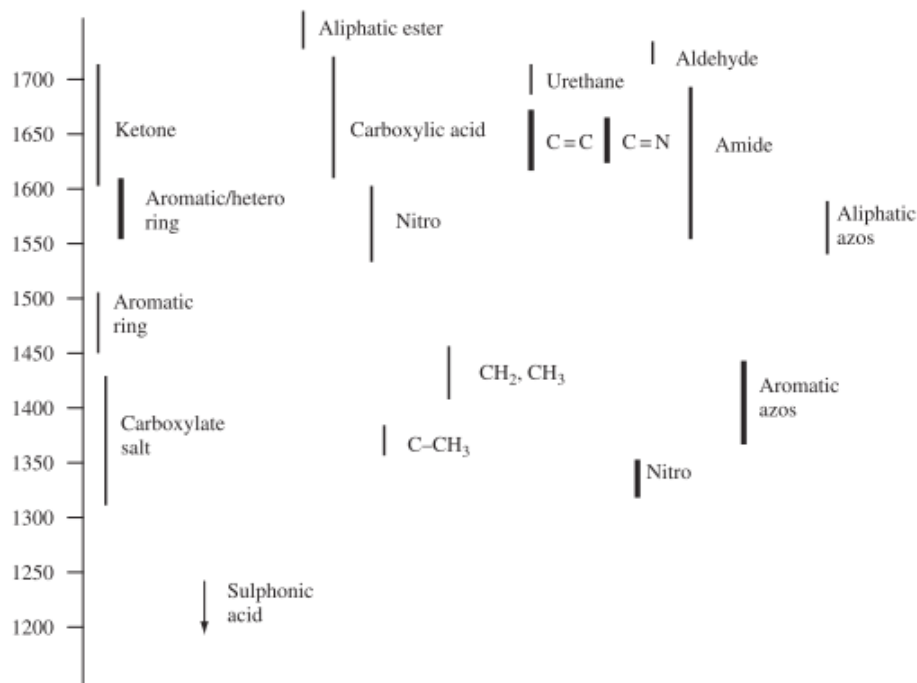


Table 1.4. Single vibration and group frequencies and an indication of possible intensities of peaks commonly identified in Raman scattering

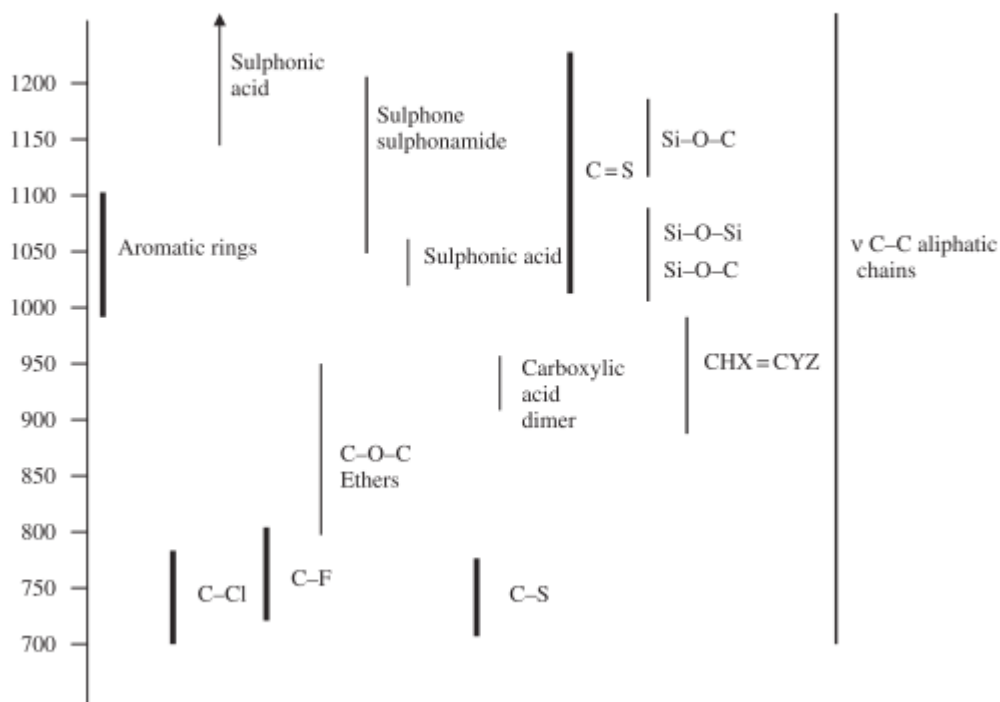


Table 1.5. Single vibration and group frequencies and an indication of possible intensities of peaks commonly identified in Raman scattering

