

*Dipartimento di Chimica “G. Ciamician”  
Raccolta Museale*

**STRUMENTI BASATI sull’ASSORBIMENTO della LUCE**

**COLORIMETRI e SPETTROFOTOMETRI**

I colorimetri più semplici sono comparatori di colore, che consentono la determinazione quantitativa delle sostanze in esame per confronto diretto dell’intensità del colore della soluzione in esame, osservato in trasparenza, con quella di un campione di riferimento. La luce colorata è selezionata dalla sorgente di luce mediante filtri di vetro colorato. Questi strumenti servono solamente per la determinazione della concentrazione di sostanze colorate in soluzione. Si possono avere colorimetri a visione oculare o a ricezione fotoelettrica.

Gli spettrofotometri sono strumenti più evoluti, in cui la luce di eccitazione del campione (anche UV e non solo visibile) è selezionata mediante un monocromatore (a prisma o reticolo), che permette di ottenere una banda di eccitazione più stretta rispetto ai filtri usati nei colorimetri. Gli spettrofotometri permettono di ottenere anche gli spettri di assorbimento (diagrammi dell’intensità dell’assorbimento in funzione della lunghezza d’onda della radiazione) delle sostanze.

**COLORIMETRO FOTOELETTRICO**

Nella nostra collezione museale è presente un colorimetro fotoelettrico Lange, risalente all’inizio del secolo scorso (vedere figure 1 e 2).

La caratteristica fondamentale di questo tipo di colorimetri è che la radiazione luminosa viene convertita in energia elettrica, la cui intensità è poi misurata con un galvanometro. La luce emessa da una sorgente luminosa passa attraverso un filtro colorato opportunamente scelto, quindi attraversa la soluzione in esame. La luce trasmessa viene indirizzata su una cellula fotoelettrica che produce una corrente elettrica la cui intensità viene misurata da un galvanometro. Le determinazioni analitiche si eseguono costruendo delle curve di taratura con un certo numero di soluzioni a concentrazione nota, riportando in funzione di questa il valore della grandezza misurata.



Figura 1 – Colorimetro fotoelettrico Lange.  
(inv. 126, Armadio 2P1)



Figura 2 – Celle e filtri per colorimetro fotoelettrico Lange.  
(inv. 127, Armadio 2P1)

### **COLORIMETRO SPECTRONIC 20**

Lo Spectronic 20 (Figura 3) fu introdotto sul mercato dalla Bausch & Lomb nel 1954. È uno spettrofotometro a raggio singolo, con un intervallo di lunghezze d'onda selezionabili tra 340 e 900 nm, con ampiezza di banda nominale di 20 nm. È stato uno strumento molto diffuso, per la semplicità d'uso e anche per il costo contenuto. Data però la bassa risoluzione del monocromatore, è stato prevalentemente usato per la determinazione di concentrazioni di soluzioni di sostanze colorate, mediante la misura dell'assorbanza ad una determinata lunghezza d'onda (nell'inventario dell'allora Istituto "Ciamician" è classificato infatti come "colorimetro").

Nella figura 4 sono indicati i vari comandi dello strumento. La lunghezza d'onda viene scelta manualmente tramite una manopola e la lettura della luce assorbita avviene su un quadrante analogico dotato di ago mobile. Sul questo quadrante, la scala superiore riporta la Trasparenza (100%T – 0%T), mentre quella inferiore riporta l'Assorbanza (0 - 2).



Figura 3 – Spectronic 20, Bausch & Lomb.  
(Inv. 122, Armadio 2P1)

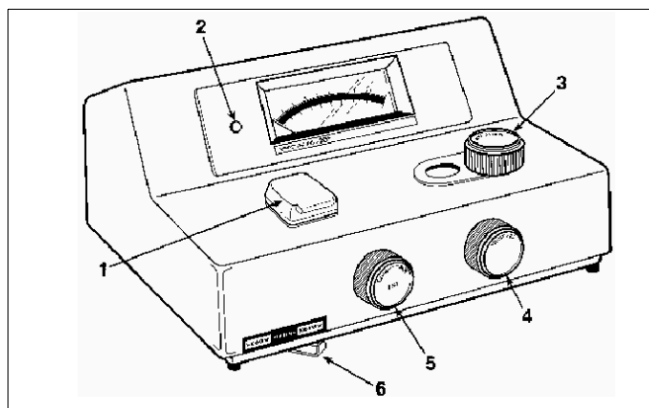


Figura 4 – Schema dello Spectronic 20: 1) alloggiamento della cella (provetta); 2) lampadina spia; 3) selettore lunghezza d'onda; 4) regolazione di trasmittanza/assorbanza (100% T/ - 0% A, con cella del riferimento inserita); 5) interruttore generale e regolazione dello 0% di trasmittanza (con alloggiamento del campione vuoto); 6) manopola degli eventuali filtri.

(da: [http://fg.cns.utexas.edu/fg/course\\_notebook\\_appendix\\_ii\\_files/Spectronic\\_20\\_D.pdf](http://fg.cns.utexas.edu/fg/course_notebook_appendix_ii_files/Spectronic_20_D.pdf))

### Referenze

- Immagini e istruzioni:

[http://fg.cns.utexas.edu/fg/course\\_notebook\\_appendix\\_ii\\_files/Spectronic\\_20\\_D.pdf](http://fg.cns.utexas.edu/fg/course_notebook_appendix_ii_files/Spectronic_20_D.pdf)

<http://www.dartmouth.edu/~chemlab/techniques/spectrometer.html>

- Funzionamento: [www.youtube.com/watch?v=677VpL8XS0s](http://www.youtube.com/watch?v=677VpL8XS0s)

### FOTOMETRO di PULFRICH

L'inventore di questo strumento è Carl Pulfrich (1858-1927), un ottico tedesco che lavorò negli anni ottanta dell'Ottocento per la celebre società Carl Zeiss di Jena. Il fotometro di Pulfrich (Figura 5a) permette l'analisi quantitativa di una sostanza mediante il metodo colorimetrico ed è stato uno strumento molto usato nel secolo scorso per la determinazione di metalli. In questo metodo il metallo da determinare è sciolto in un solvente opportuno e quindi fatto reagire con una sostanza con cui forma un composto colorato, che rimane in soluzione. Questo particolare apparecchio è un fotometro a osservazione oculare, che permette di misurare l'assorbanza della soluzione in esame in una zona spettrale opportuna; è dotato di filtri colorati che hanno la funzione di trasmettere bande più o meno strette di lunghezze d'onda nel campo del visibile. I valori che si ottengono con queste misure sono generalmente direttamente proporzionali alle concentrazioni dei campioni incogniti.

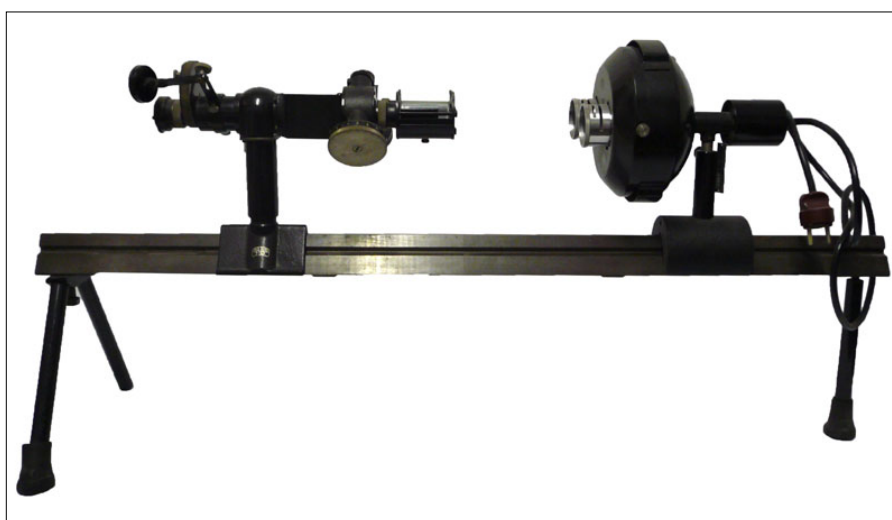
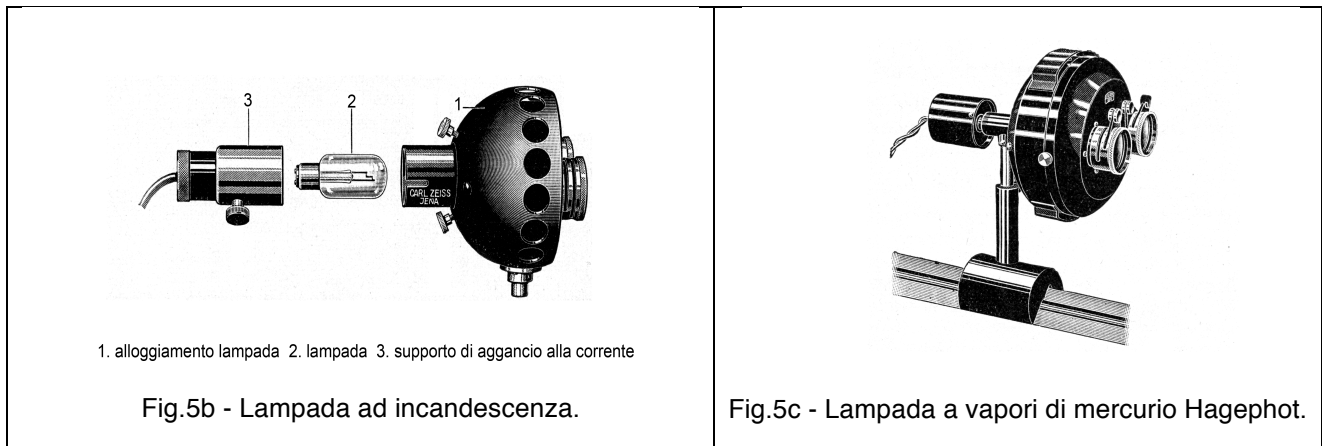


Fig. 5a - Fotometro di Pulfrich con lampada a mercurio, ditta Zeiss-Jena (inv. 218, armadio 2P1).



Il fotometro di Pulfrich è uno strumento in cui la misura si basa sull'attenuazione di intensità luminosa, che viene ottenuta variando l'apertura di diaframmi. Le parti essenziali sono costituite da:

- una sorgente luminosa, lampada ad incandescenza o a mercurio (A) (Figure 5b e 5c);
- gli alloggiamenti per le vaschette (B, fig. 6) porta-campione (con due facce trasparenti, piane e parallele nella direzione di attraversamento della luce);
- due diaframmi (C) collegati a manopole calibrate (G);
- una coppia di prismi (D);
- un alloggiamento per filtri colorati (E);
- l'oculare (F).

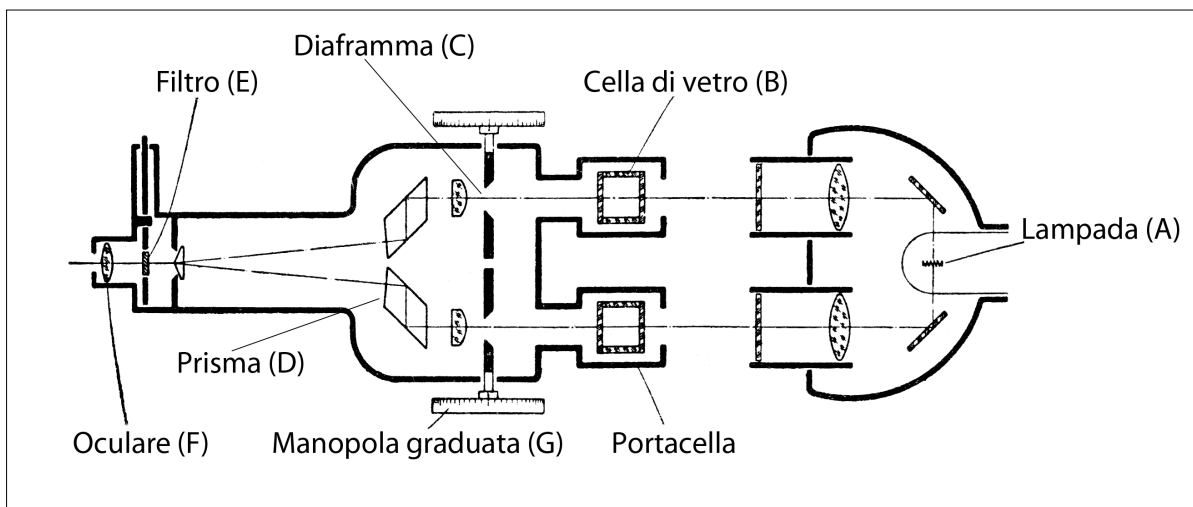


Figura 6 - Schema ottico del fotometro di Pulfrich.

Il fascio luminoso proveniente dalla sorgente, mediante un sistema di specchi argentati e di due lenti collimatrici, viene diviso esattamente a metà e due raggi paralleli di luce emergono dal comparto della lampada per attraversare sia la cella del campione che quella di riferimento. I raggi emergenti dalle celle attraversano i due diaframmi C e mediante la coppia di prismi D e una lente collimatrice che li indirizza sul filtro E sono raccolti sull'oculare a vista F.

Guardando dentro l'oculare l'operatore percepisce un campo circolare diviso in due parti mediante una fine linea verticale di separazione. Ciascuna delle due metà del campo è illuminata soltanto dalla luce che proviene da uno dei due diaframmi. Se i raggi emergenti dai due comparti di misura sono uguali, le due metà del campo osservate nell'oculare appariranno ugualmente luminose. Se in uno dei due comparti viene messa una cella contenente una soluzione di un composto colorato in un dato solvente e nell'altro comparto una cella con solo il solvente, se la sostanza assorbe parte della

luce, il raggio emergente sarà più debole e l'osservatore nell'oculare vedrà le due metà diversamente illuminate. Per mezzo di due manopole calibrate le intensità dei raggi luminosi che attraversano i due diaframmi possono essere regolate in modo che le due metà di campo dell'oculare appaiano ugualmente luminose. Le manopole portano una graduazione nera su cui si può leggere la trasparenza  $T$  della soluzione, mentre sulla graduazione rossa si legge l'assorbanza  $A$  (una volta chiamata estinzione  $E$ ) che è correlata a  $T$  dalla relazione:

$$A = \log 100/T \qquad A = k c d$$

Dove  $k$  è una costante caratteristica del composto colorato al fascio di lunghezze d'onda utilizzate,  $c$  indica la concentrazione del composto e  $d$  è la lunghezza della cella che contiene il campione.

Per quanto riguarda la sorgente luminosa, per soluzioni colorate in blu è vantaggioso impiegare la lampada ad incandescenza, mentre per le soluzioni colorate in verde o giallo è preferibile ricorrere alla lampada a vapori di mercurio. Dalla lampada ad incandescenza (fig. 5b) si possono isolare dallo spettro continuo strette bande usando dei filtri colorati. La lampada Hagephot (fig.5c), caratterizzata da una emissione a righe del mercurio, è usata quando le misure devono essere effettuate con luce monocromatica; con i filtri in dotazione si possono isolare radiazioni praticamente monocromatiche alle lunghezze d'onda: 436, 546 e 578 nm.

### Accessorio per nefelometria



Fig. 7 - Fotometro di Pulfrich, con lampada a tungsteno (a destra) e Tyndallometro (a sinistra), ditta Zeiss – Jena (inv. 218, armadio 2P1).

Una dispersione colloidale di una sostanza colorata su cui incide un fascio di raggi luminosi assorbe parte dell'intensità di luce incidente, mentre la radiazione non assorbita viene in parte trasmessa e in parte diffusa in tutte le direzioni. Quando la fase dispersa è estremamente fine e quindi il fenomeno di diffusione prevale sull'assorbimento, allora si procede alla valutazione della luce diffusa dalla sospensione rispetto a quella della radiazione incidente, effettuando una misura di *nefelometria*. Per fare questo si usa generalmente un sistema di rivelazione posizionato a  $90^\circ$  rispetto al raggio incidente sulla cella porta-campione.

L'accessorio, mostrato in Fig. 7 (all'estremità sinistra della barra ottica), e schematizzato in figura 8, permette di utilizzare il fotometro di Pulfrich come nefelometro (detto anche Tyndallometro) a visione diretta [2]; in questo caso l'accessorio va montato sulla guida ottica al posto della lampada.

La sorgente luminosa A (ad es., una lampada a mercurio) inclusa nell'accessorio, emette radiazioni che vengono rese monocromatiche dal filtro B, mentre una lastrina semiriflettente E divide questo fascio monocromatico in due parti uguali. Una di queste parti viene collimata dalla lente C e dopo aver attraversato un diaframma quadrato arriva all'alloggiamento G contenente la cella col campione da esaminare: la luce non assorbita dalla soluzione colloidale viene trasmessa alla appendice conica I, mentre parte della luce diffusa viene raccolta a 90° sulla lente J e proiettata su di una delle due finestre del fotometro di Pulfrich; la misura della torbidità viene quindi effettuata per confronto col fascio proveniente direttamente dalla lastrina semiriflettente E (diffuso dalla lastrina opalescente F) e raccolto sulla seconda finestra del fotometro.

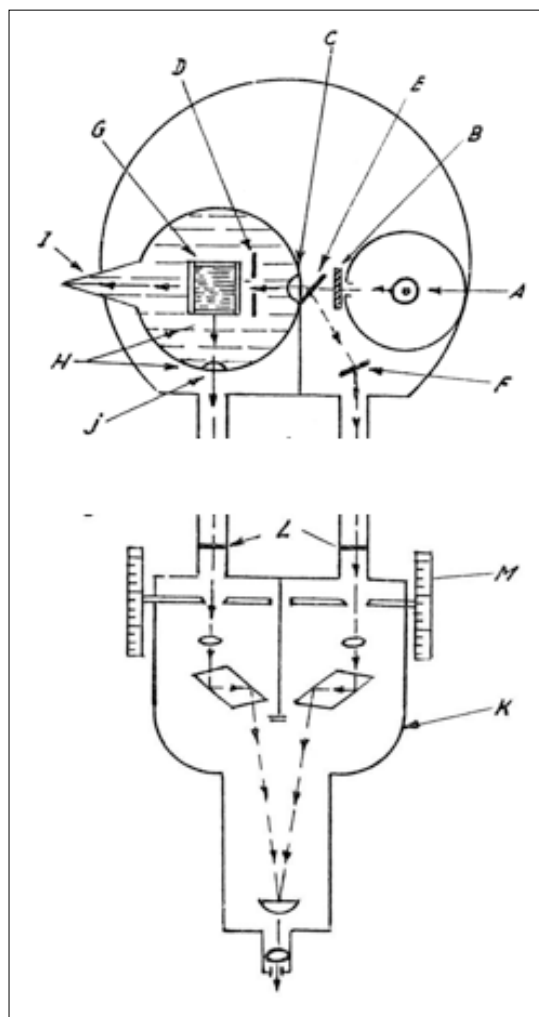


Fig. 8 - Schema di funzionamento come nefelometro del fotometro di Pulfrich. Nella parte superiore è mostrato l'accessorio, mentre nella parte inferiore è mostrato il sistema di rivelazione.

I filtri L hanno solo lo scopo di ridurre l'intensità luminosa nelle operazioni di taratura, in cui nel comparto G vengono inseriti speciali prismi di vetro opalescente di carbonato di magnesio, adatti a stabilire una scala assoluta di torbidità; al posto di questi vetri si possono usare sospensioni colloidali di torbidità nota, opportunamente preparate. Anche con questo nefelometro le determinazioni quantitative si eseguono usando curve di taratura opportune costruite caso per caso.

#### Referenze:

[1] <http://it.wikipedia.org/wiki/Turbidimetria>

[2] G. Morisi Chiorboli, *Riassunto delle lezioni del corso di "Esercitazioni di Chimica Fisica" I Parte*, Università di Bologna, Ist. "G. Ciamician", A.A. 1958-59, pp. 390-391. Da queste dispense sono state tratte le figure 6 e 8.

## SPETTROFOTOMETRO UV-VIS BECKMAN DU

La spettroscopia di assorbimento di soluzioni è basata sulla legge di Lambert-Beer, formulata da Johann Heinrich Lambert (1728-1777), matematico, fisico e astronomo tedesco, e dal fisico tedesco August Beer (1825-1863). La legge di Lambert asseriva che l'assorbimento della luce da parte di un materiale era direttamente proporzionale allo spessore attraversato. August Beer nel 1852 stabilì che l'assorbimento di luce da parte di soluzioni era proporzionale alla concentrazione delle specie assorbenti nel campione esaminato. La legge di Lambert-Beer combina le due leggi asserendo che l'assorbimento di luce è proporzionale sia alla concentrazione delle specie assorbenti che allo spessore del campione esaminato. Tale assorbimento è comunemente misurato dall'assorbanza (chiamata un tempo "estinzione"), grandezza uguale al logaritmo in base dieci del rapporto fra la luce trasmessa attraverso il solvente,  $T_0$ , rispetto a quella trasmessa attraverso la soluzione,  $T_1$ , entrambi osservati alla stessa lunghezza d'onda e attraverso un identico spessore:

$$A = \log T_0 / T_1$$

altrimenti espressa come:

$$A = \varepsilon \times c \times d$$

dove  $\varepsilon$  è il coefficiente molare di assorbimento alla lunghezza d'onda esaminata,  $c$  la concentrazione della specie assorbente, e  $d$  lo spessore del campione esaminato, di solito 1 cm.

Nella nostra raccolta è presente uno spettrofotometro Beckmann DU, con cui si può misurare l'assorbanza ad ogni lunghezza d'onda nel campo dal visibile all'ultravioletto (Figura 9).

Giorgio Nebbia, laureatosi all'Università di Bologna nel 1949, proprio nel dipartimento di Chimica G. Ciamician, così scrive: *"Ricordo quando "il beckman" arrivò in laboratorio con gli aiuti del piano Marshall all'Europa, dopo la fine della seconda guerra mondiale (n.d.r. primi anni 50): era in una solida cassa di legno, un parallelepipedo di colore nero, circa lungo una settantina di centimetri e con una sezione quadrata di una ventina di centimetri di lato..."*

Lo spettrofotometro Beckman DU (V-UV) ha due lampade di eccitazione, una per la zona di lunghezze d'onda del visibile e l'altra per l'ultravioletto. La luce eccitatrice è inviata su un prisma di quarzo, che funge da monocromatore, permettendo di selezionare radiazioni della lunghezza d'onda richiesta, passanti poi attraverso una stretta fenditura variabile, prima di incidere su una vaschetta di quarzo o pirex dello spessore ottico di 1 cm, alloggiata in un portacelle a 4 posti, montato su una slitta scorrevole. Si può così far passare davanti alla luce monocromatica, in successione, il solvente e fino a 3 campioni da analizzare, semplicemente manovrando un pomello collegato alla slitta. La radiazione che ha attraversato la vaschetta (solvente o campione) viene raccolta e misurata da un fotomoltiplicatore; tutti i circuiti sono governati da valvole termoioniche.



Figura 9 - Spettrofotometro Beckman DU. Notare a destra, l'alloggiamento per le vaschette, senza il coperchio (inv.202, Arm. 2P1).

Giorgio Nebbia così ricorda: *“Era così possibile misurare l’assorbimento alle varie lunghezze d’onda, dall’ultravioletto a 220 nm fino all’infrarosso vicino di 800 nm. I valori dell’assorbanza erano letti uno per uno e scritti a mano su un notes e poi riportati su carta millimetrata, dove si tracciavano a mano le curve degli spettri di assorbimento per interpolazione dei punti.*

*Ricordo “il beckman” come uno strumento straordinario (il primo che io ricordi con le viti magnetizzate che potevano essere recuperate con il cacciavite, anche se finivano in un intrico di fili e valvole) e l’ho ammirato ancora di più quando ho conosciuto la storia dell’inventore, Arnold O. Beckman, una tipica storia dell’America della prima metà del ventesimo secolo. Beckman era nato a Cullom, nell’Illinois, nella provincia americana, nel 1900, si era laureato nell’Università dell’Illinois e poi era passato al California Institute of Technology. Da lì era passato a New York dove era stato assunto dalla società telefonica Bell. Nel 1928 tornò al CalTech in California a insegnare chimica, ripromettendosi però un futuro di consulente industriale e di imprenditore...*

*...Beckman aveva un conoscente che vendeva succo di limone; il succo si alterava in certe condizioni di acidità e Beckman costruì per lui un pH-metro di precisione che consentiva un controllo rapido della produzione. Per vendere il pH-metro Beckman creò la ditta “National Technical Laboratories”. Le cose andarono bene, ma il grande successo arrivò con la produzione degli spettrofotometri; alla fine degli anni ’30 gli unici fotometri il commercio erano il Cenco e il Coleman che permettevano soltanto analisi nel visibile. Con la collaborazione di Howard Cary (1908-1991, che successivamente fondò la Applied Physics Corporation per la produzione degli spettrofotometri Cary), Beckman mise a punto un primo spettrofotometro chiamato “8”, perfezionato poi nel modello C e infine nel modello DU, che è stato prodotto inalterato dal 1941 al 1976. Beckman costituì la “Beckman Instrument Company” che produceva, oltre al pH-metro e agli spettrofotometri (alla serie DU seguirono altri con circuiti elettronici e stampanti), centrifughe e molte altre apparecchiature per la ricerca chimica e biomedica. Arnold Beckman diventò ricchissimo, creò una fondazione intestata a Arnold e Mabel (nome della moglie), finanziò ricerche in varie università e fondò una associazione “Chem Heritage” per la storia della chimica e la conservazione e archiviazione di documenti e libri rari: <http://www.chemheritage.org>  
Beckman morì in California nel 2004 a 104 anni”*

## **Referenze**

Giorgio Nebbia, *“Chi gli ha dato il nome? Beckman”* in:  
<https://ilblogdellasci.wordpress.com> - 2013/03/05.