

# **CHIMICA ANALITICA II CON LABORATORIO**

**(AA 2016-17)**

**8 C.F.U. - Laurea triennale in Chimica**

## Laurea triennale in Chimica- II anno

| Secondo anno  |          | dal 29 settembre 2014 al 16 gennaio 2015 |             |             |             |             |             |
|---|----------|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Insegnamento  |          | Aula                                     | Lun         | Mar         | Mer         | Gio         | Ven         |
| <b>Chimica analitica II con laboratorio (lezione)</b>     | Barbieri | A2 ed. C11                               | 11-13       | 9-11        |             | 11-13       |             |
| <b>Chimica analitica II con laboratorio (laboratorio)</b> | Barbieri | Lab. IV piano C11                        | 14.30-18.30 |             | 14.30-18.30 |             | 14.30-18.30 |
| <b>Chimica fisica I</b>                                   | Dreos    | A2 ed. C11                               |             | 11-12       | 9-11        | 9-11        |             |
| <b>Matematica II</b>                                      | Rosset   | A2 ed. C11                               | 9.30-11     |             | 11-13       |             | 9.30-11     |
| <b>Laboratorio di chimica fisica I (lezione)</b>          | Dreos    | A2 ed. C11                               |             |             |             |             | 11-13       |
| <b>Laboratorio di chimica fisica I (laboratorio)</b>      | Dreos    | Lab. 475 IV piano C11                    | 14.30-18.30 | 14.30-18.30 | 14.30-18.30 | 14.30-18.30 |             |

**Nota:** le esercitazioni dei Laboratori di Chimica Fisica I e Analitica II si svolgono i pomeriggi dal lunedì al venerdì secondo un calendario che sarà comunicato agli studenti dai docenti titolari dei corsi.

## **Pierluigi Barbieri**

Laurea in Chimica; Dottorato in Scienze Merceologiche

Settore Concorsuale 03/A1 - "Chimica Analitica"

Professore Associato SSD Chim/12 "Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali"

Corsi: *"Chimica analitica II con Laboratorio"* (SSD Chim/01)

*"Valutazione del Rischio Chimico "* (SSD Chim/12)

*"Chimica ambientale"* (SSD Chim/12)

*"Aspetti professionali di Chimica Applicata"* crediti F

Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche fax 0405583903–tel 0405583915

Università degli Studi di Trieste - Via Giorgieri,1 34127 Trieste [barbierp@units.it](mailto:barbierp@units.it)

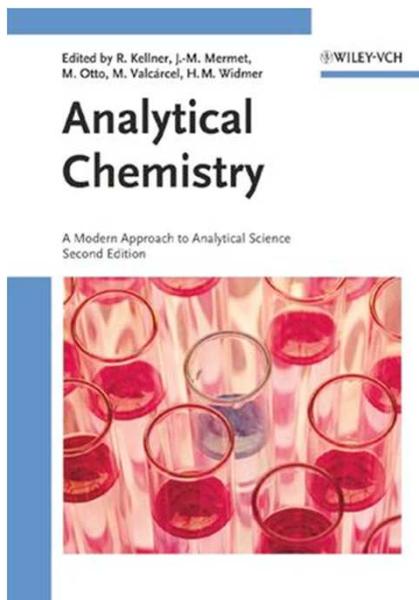
-----  
Esperto a supporto tecnico del Sindaco del Comune di Trieste su temi di inquinamento e chimica dell'ambiente

-----  
Presidente dell'Ordine Provinciale dei Chimici di Trieste (2013-2017)

-----  
Esperto UNI presso CEN/TC 264/WG2 "Air quality - Determination of odour concentration by dynamic olfactometry" e CEN/TC 264/WG 41 "Electronic sensors for odorant monitoring" ,

-----  
Rappresentante di UniTS nel comitato scientifico di ARPA-FVG

# Testo di riferimento



Analytical Chemistry:  
A Modern Approach to Analytical Science,  
2nd Edition  
Robert Kellner (Editor)  
(formerly Technical University of Vienna, Austria),  
Jean-Michel Mermet (Editor)  
(University of Lyon, France),  
Matthias Otto (Editor)  
(Freiberg University, Germany),  
Miguel Valcárcel (Editor)  
(University of Cordoba, Spain),  
H. Michael Widmer (Editor)  
(formerly Ciba-Geigy Ltd., Basel, Switzerland)

ISBN: 978-3-527-30590-2  
Hardcover 1209 pages  
August 2004, ©2004 £80.00 / €96.00

PART I: INTRODUCTION TO ANALYTICAL CHEMISTRY.

1. Analytical Chemistry as a (Bio)chemical Discipline.
2. Key References in Analytical Sciences.
3. Analytical Features.
4. The Analytical Process.
5. The Analytical Problem.

6. Analytical Quality Management.

PART II: BASIC STATISTICS AND CHEMOMETRICS.

7. Basic Statistics.
8. Advanced Chemometrics.
  - 8.1 Calibration.
  - 8.2 Signal Processing.
  - 8.3 Optimization and Experimental Design.
  - 8.4 Pattern Recognition and Classification.

8.5 Multivariate Modeling.  
8.6 Computer Hard- and Software and Interfacing Analytical Instruments.

PART III: METHODS BASED ON CHEMICAL REACTIONS.

9. Introduction to Chemical Equilibria.
10. Acid-Base Equilibria and Titrations.
11. Complexes in Analytical Chemistry - Complexometric Titrations.

12. Redox Equilibria and Titrations.
13. Precipitation Methods and Thermoanalysis.
  - 13.1 Precipitation Methods.

13.2 Thermal Analysis.

14. Liquid-Liquid Systems.
15. Liquid-Solid Equilibria.
16. Gas-Liquid and Gas-Solid Systems.

17. Kinetics and Catalysis.

PART IV: SEPARATION METHODS.

18. Electroanalysis.

PART V: SEPARATION METHODS.

19. Introduction to Separation Methods.
20. Sample Preparation.
21. Chromatography.

22. Electrophoresis.

23. Field-Flow Fractionation.

PART VI: ATOMIC AND MOLECULAR SPECTROSCOPY.

24. Elemental Analysis.

- 24.1 Introduction.
- 24.2 Atomic Emission Spectrometry.
- 24.3 Atomic Absorption Spectrometry.
- 24.4 X-ray Fluorescence Spectrometry.
- 24.5 Activation Analysis.

24.6 Inorganic Mass Spectrometry.

25. Compound and Molecule Specific Analysis.

25.1 UV-VIS Spectrometry, Emission and Luminescence.

25.2 Infrared and Raman Spectrometry.  
25.3 Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectrometry.

25.4 Organic Mass Spectrometry.

26. Coupling of Chromatographic and Spectroscopic Techniques.

PART VII: SURFACE AND STRUCTURAL ANALYSIS.

27. Surface and Interface Analysis.

28. Structural Analysis.

PART VIII: AUTOMATION, MINIATURIZATION AND SIMPLIFICATION OF ANALYTICAL PROCESSES.

29. Introduction.

30. Laboratory Automation.

31. Flow Injection Analysis.

32. Miniaturized Analytical Systems.

33. Chemical Sensors.

34. Biosensors.

35. Screening Systems.

36. Process Analytical Chemistry.

## PROGRAMMA 2016-2017

### ***Il processo analitico (capitolo 4 Analytical Chemistry)***

- Il processo di misura chimico; Operazioni preliminari; Il campionamento (fattori limitanti, approcci, tipi di campione, errori, metodi); La preparazione del campione; La misura e la trasduzione del segnale analitico; L'acquisizione del segnale e l'elaborazione dei dati; Tendenze attuali scientifiche e tecniche

### **Sistemi eterogenei Considerazioni**

#### ***Sistemi Liquido-Liquido (capitolo 14 Analytical Chemistry)***

- Introduzione; Costanti di distribuzione: il coefficiente di partizione, rapporti di distribuzione; Estrazione di specie molecolari; estrazione di complessi metallici; Reagenti per l'accoppiamento ionico (*ion pairing*); Chelanti per i metalli

#### ***Equilibri Liquido-Solido (capitolo 15 Analytical Chemistry)***

- Scambio ionico; Estrazione Soxhlet; Estrazione con fluidi supercritici; Accelerated solvent extraction (ASE); Metodi di estrazione assistiti dalle microonde (con solventi organici e digestioni acide); Estrazioni ultrasoniche; Estrazioni con acqua supercritica; Estrazione con fase solida (SPE); Metodi di estrazione per assorbimenti ("*sorptive*") (SPME, SBSE)

#### ***Sistemi Gas-Liquido e Gas Solido (capitolo 16 Analytical Chemistry)***

- Sistemi Gas-Liquido; Sistemi Gas Solido

## Parte IV

### Metodi di separazione (*capitolo 19 Analytical Chemistry*)

### Preparazione del campione (*capitolo 20 Analytical Chemistry*)

- Introduzione; macinazione, omogeneizzazione ed essiccazione del campione; dissoluzione e digestione di specie insolubili; filtrazione e tecniche di pretrattamento del campione basate su membrane; tecniche di spazio di testa; estrazione; tecniche di estrazione liquida; intrappolamento su un solido (ad)sorbente; estrazione di analiti inorganici; procedure cromatografiche come separazioni preliminari.

### Cromatografia (*capitolo 21 Analytical Chemistry*)

- Fondamenti delle separazioni cromatografiche; sviluppo di un cromatogramma; valori caratteristici di un cromatogramma; teoria della cromatografia; La risoluzione  $R_s$  come parametro della separazione dei picchi; analisi qualitativa e quantitativa.
- La gas-cromatografia; dati sulla ritenzione e coefficienti di partizione; separazioni nella fase gassosa; componenti di un gas cromatografo; fasi stazionarie; applicazioni; cromatografia di adsorbimento.
- La cromatografia liquida; *high performance liquid chromatography* (HPLC); fasi legate; cromatografia di adsorbimento; cromatografia ionica classica e HPIC; esclusione dimensionale; cromatografia su strato sottile;
- Cromatografia con fluidi supercritici; tecniche multidimensionali; elettroforesi, (*Field Flow Fractionation*).

## **Parte V Spettroscopie atomiche e molecolari**

### **Analisi elementare (*capitolo 24 Analytical Chemistry*)**

- Spettrometria di emissione atomica; principi, sorgenti; spettrometri; rilevazione; prestazioni analitiche
- Spettrometria di assorbimento atomico; principi; sorgenti di radiazione primaria; sorgenti di atomi liberi; sistemi ottici dispersivi; rilevatori; misura dei segnali; sensibilità; interferenze chimiche; interferenze spettrali
- Spettrometria di fluorescenza di raggi X; principi, strumentazione; applicazioni
- Spettrometria di massa inorganica

### **Analisi specifiche su composti o molecole (*capitolo 25 Analytical Chemistry*)**

- ...
- Spettrometria di massa organica: principi; un semplice spettrometro di massa; tecniche di ionizzazione soft; analisi delle masse; sistemi di introduzione del campione; spettrometria di massa in tandem; performance analitiche; analisi qualitative e quantitative; applicazioni

### **Accoppiamento di tecniche cromatografiche e spettroscopiche (*capitolo 26 Analytical Chemistry*)**

- Introduzione; sistemi gas cromatografici ifenati; GC-MS; LC-MS; altre tecniche ifenate

### **Sensori chimici (*capitolo 33 Analytical Chemistry*)**

## Quali esperienze? Analisi di

|   |             |   |
|---|-------------|---|
| <b>oli</b>  | Titolazioni | acidità olio (quant)                      |
|   |             | perossidi olio (quant)                    |
|   | UV-Vis      | polifenoli vino/olio (quant)              |
|   |             | Dieni e trieni olio (quant)               |
|   | GC-FID      | FAME olio (quali)                         |
| <b>bevande</b>  | HPLC-UV     | caffeina coca-cola (quant)                |
|   | GC-MS       | metanolo nei vino/grappa (quant multipla) |
| <b>matrici ambientali</b>   | TD-GC-MS    | BTEX radiello (quant)                     |
| <b>matrici biologiche</b>   | TD-GC-MS    | VOC Espirato umano (quali)                |
| <b>Introduzione all'ambiente R per il calcolo statistico e la visualizzazione</b> |             |   |
| Esercitazioni di analisi uni- e multi-variata su set di dati                      |             |   |

**Quali gruppi:** simile ai laboratori di Chimica Fisica I (Prof. R. Dreos)

## Seminari es.

09/10/2015, ore 14.15 “Caratterizzazione e gestione degli impatti olfattivi” (Edificio C – Meeting room), AREA Science Park - Campus di Padriciano – Trieste

## D3. MODALITA' D'ESAME

**Esame orale** (Chimica Analitica II) +

**Presenza attiva nelle esercitazioni, presentazione delle relazioni sulle esercitazioni (sperimentazione tramite piattaforma *Moodle*), discussione di relazioni in sede d'esame (Laboratorio di C.A. II)**

L'esame è integrato (teoria e lab. assieme)



# **Il processo di misura chimico o** ***Chemical Measurement Process***

- Il campionamento (fattori limitanti, approcci, tipi di campione, errori, metodi);
- La preparazione del campione
- La misura e la trasduzione del segnale analitico
- L'acquisizione del segnale e l'elaborazione dei dati
- Le operazioni di calibrazione (di strumenti e apparati, metodi)

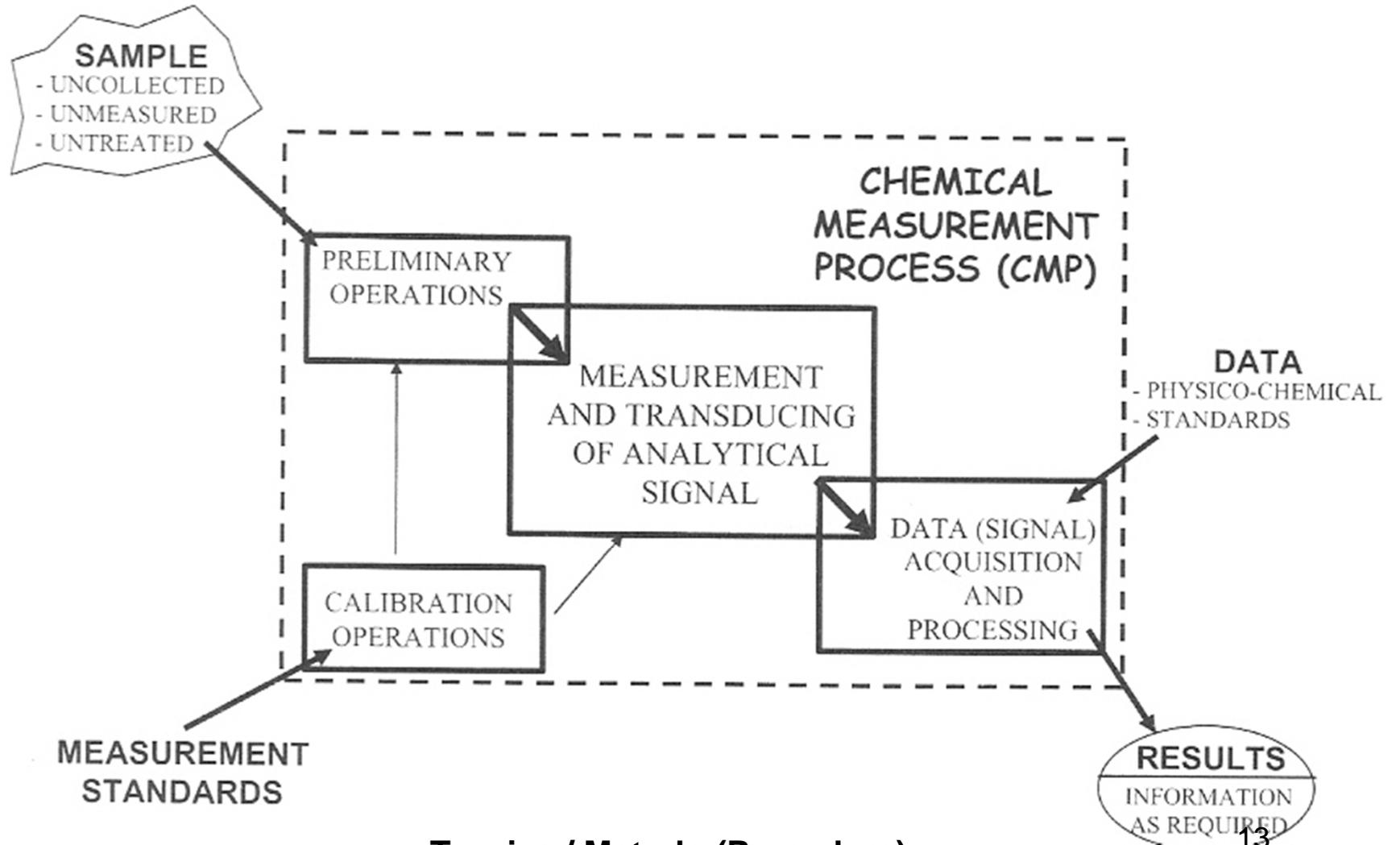
*(capitolo 4: Kellner, 2004)*

# Scelta o progettazione di uno specifico CMP dipende

1. Problema specifico in termini di **informazione richiesta, dal tipo di analisi** (qualitativa, quantitativa, strutturale, di superficie, globale), da compromessi scelti (+ veloce, - accurato,  $\pm$  costoso, viceversa)
2. Caratteristiche del **campione** (natura, stato di aggregazione, disponibilità, stabilità)
3. Natura e numero e concentrazione degli **analiti** da identificare o determinare
4. Specifiche **disponibilità** (strumenti, standard, reagenti) del laboratorio che condurrà le analisi

compromessi

# PASSI PRINCIPALI DI UN *CMP* DAL CAMPIONE AI RISULTATI



Tecnica / Metodo (Procedura)

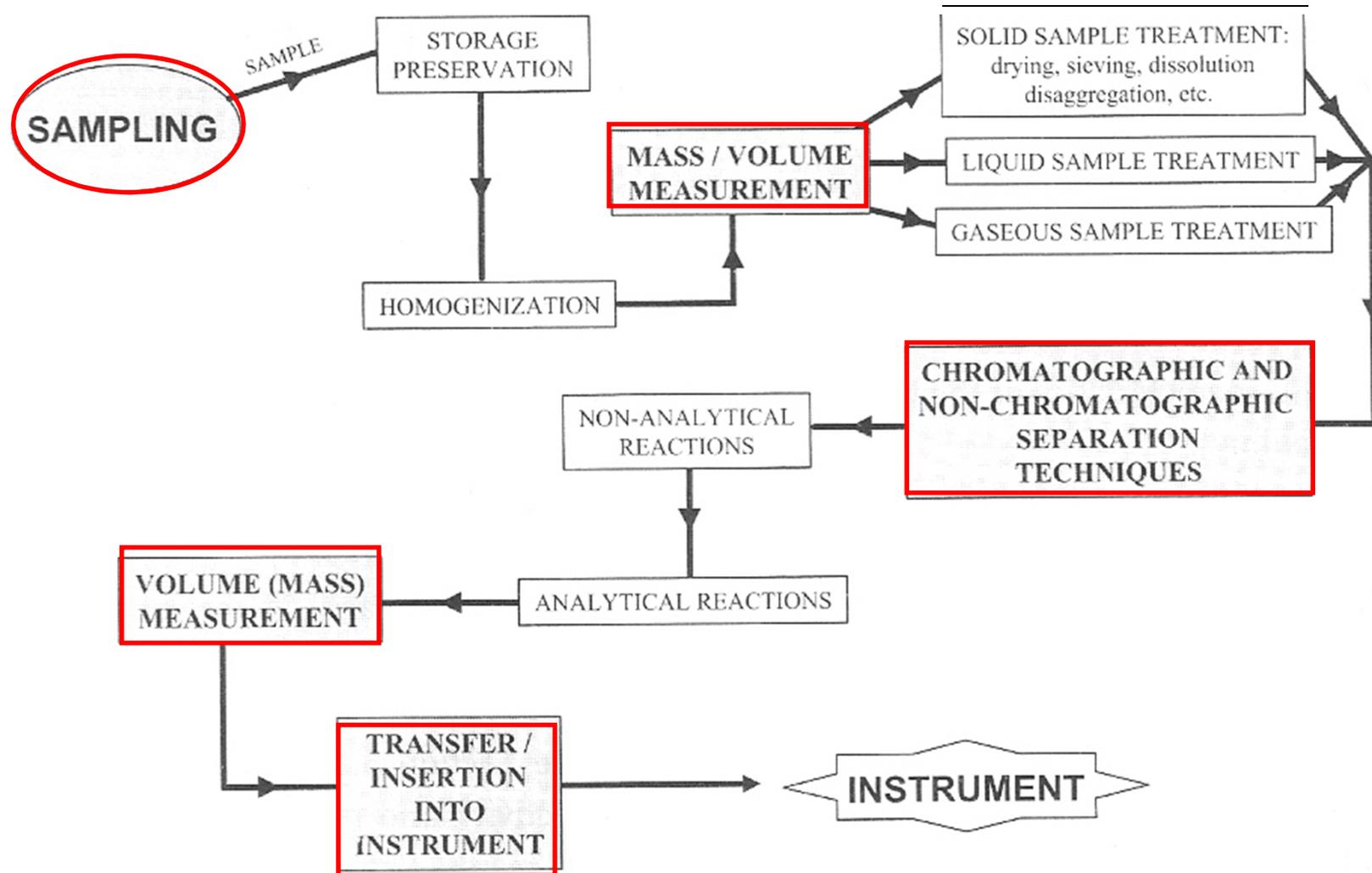
# Trasduzione

trasduzióne s. f. [der. di trasdurre]. –

- 1. a. Nel linguaggio tecn., trasmissione di energia da un punto a un altro di un sistema, soprattutto quando i livelli energetici siano bassi, ovvero si tratti di segnali informatici per misure, controlli, ecc. (in caso di elevate quantità di energia si preferisce parlare di conversione): dispositivo, linea di trasduzione.
- b. Con sign. più specifico, il termine indica **processi di trasmissione che sono accompagnati da una modificazione della natura dell'energia trasmessa**: per es., trasmissione di energia meccanica convertita in energia elettrica o viceversa (t. elettromeccanica; in partic., t. elettroacustica), di energia luminosa convertita in energia elettrica o viceversa (t. fotoelettrica o elettroottica), e così via (v. anche **trasduttore**).

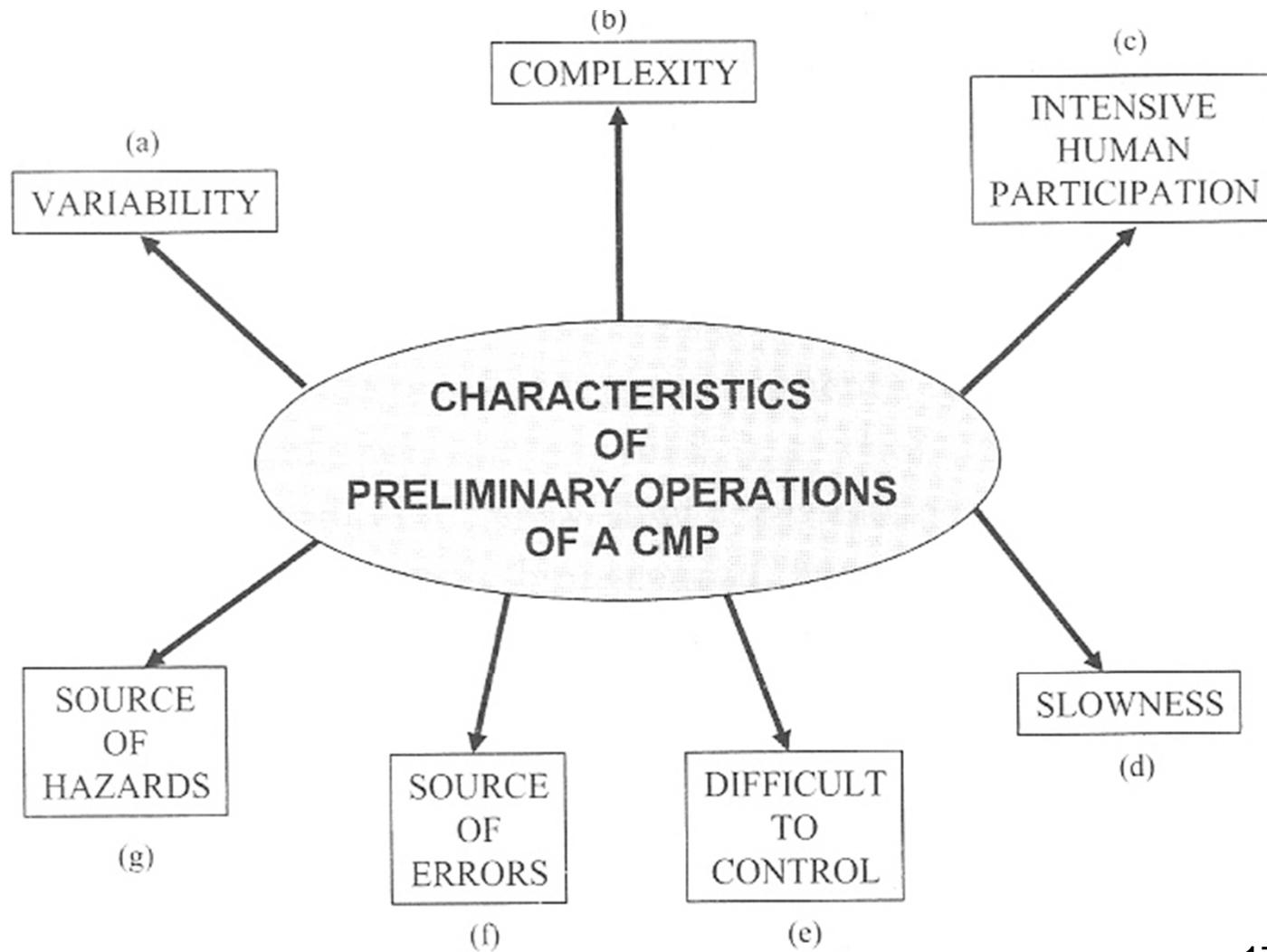
**trasduttore** s. m. [der. di trasdurre, per traduz. dell'ingl. transductor].  
– Nel linguaggio tecn., denominazione generica di ***ogni dispositivo atto a ricevere segnali di determinata natura da un mezzo di trasmissione trasformandoli in altri segnali generalmente di diversa natura, che possono essere trasmessi attraverso un altro mezzo di trasmissione; a*** seconda della natura dei segnali d'ingresso e di quelli d'uscita, si hanno: t. meccanoelettrici (e in partic. acustoelettrici o fonoelettrici, piezoelettrici, ecc.), elettromeccanici (e in partic. elettroacustici), fotoelettrici, elettroottici, ecc.; quelli i cui segnali d'uscita sono di natura elettrica sono brevemente detti t. elettrici

# POSSIBILI PASSAGGI INTERMEDI NELLE OPERAZIONI PRELIMINARI



Coppia campione/analita; 70-90% del tempo in “step 1”<sup>16</sup>

# OPERAZIONI PRELIMINARI DI UN PROCESSO DI MISURA CHIMICO



# Operazioni preliminari

## Influenzano

1. Accuratezza (con errori sistematici)
2. Rappresentatività (con campionamento appropriato)
3. Precisione (con errori casuali)
4. Proprietà correlate alla produttività (con speditezza, efficacia per i costi, fattori connessi al personale)
5. selettività (con rimozione di interferenti)
6. sensibilità (con preconcentrazione)

