

CHIMICA ANALITICA II CON LABORATORIO

(AA 2016-17)

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

2



XVII CONGRESSO NAZIONALE DEI CHIMICI

Il chimico: risorsa e tutela per nutrire il pianeta

Milano, 2-4 ottobre 2015

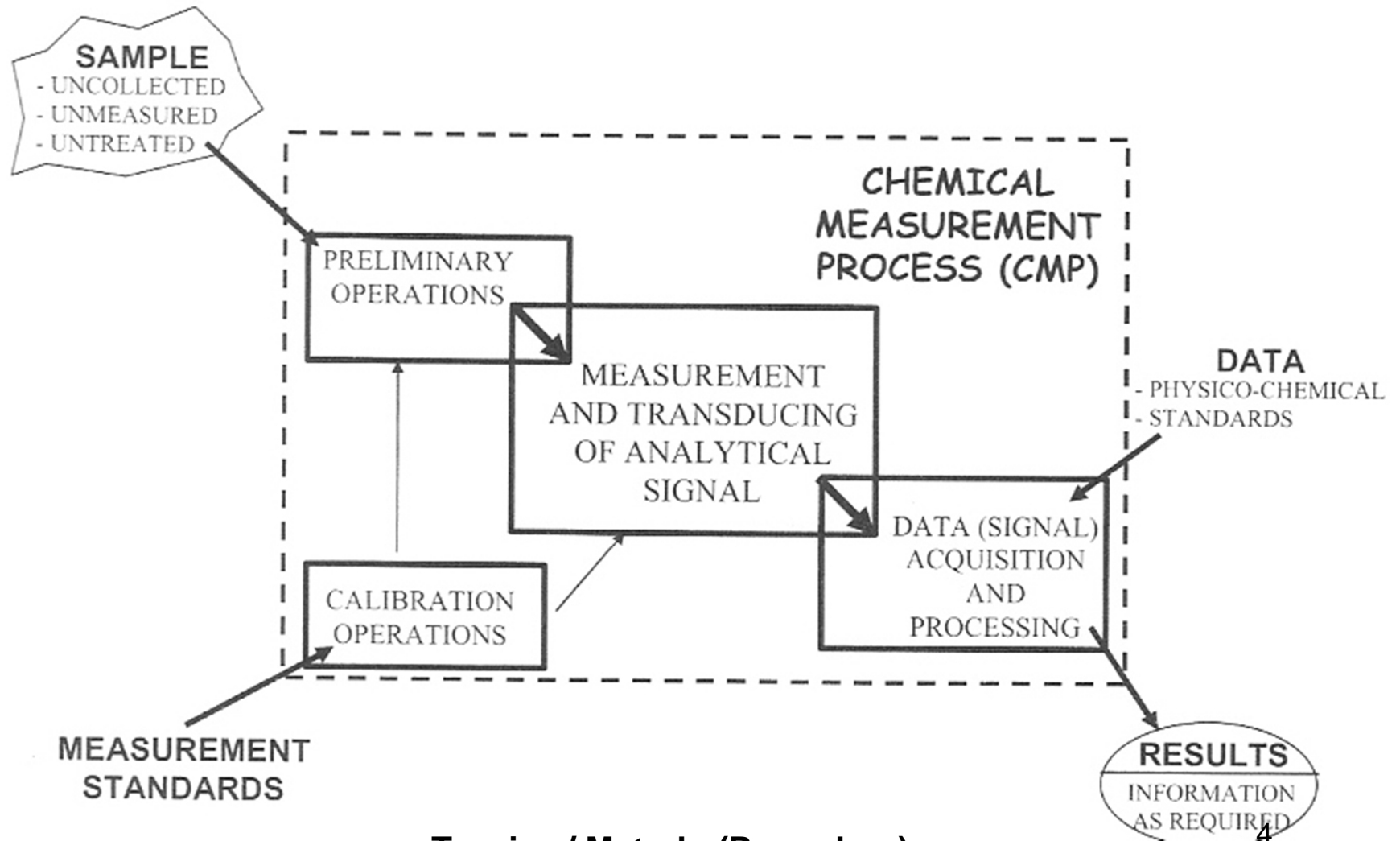


Il processo di misura chimico o ***Chemical Measurement Process***

- 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)

PASSI PRINCIPALI DI UN *Processo di Misura Chimico CMP* DAL CAMPIONE AI RISULTATI



Tecnica / Metodo (Procedura)

Il **CAMPIONAMENTO** può essere definito in modi complementari

1. La procedura pratica impiegata per selezionare una singola porzione (aliquota) o più porzioni da un materiale (oggetto) studiato;

2. Il legame tra l'oggetto e gli altri passi del processo analitico;

3. Il modo in cui si consegue la **rappresentatività** dei risultati analitici rispetto a uno specifico insieme di aspetti/parametri (*features*) dell'oggetto da caratterizzare, tenendo conto sia delle caratteristiche dell'oggetto che dell'informazione richiesta su di esso

Oldies and goldies...

Sampling for chemical analysis [Byron Kratochvil](#), [John K. Taylor](#)

Anal. Chem., **1981**, 53 (8), pp 924A–938A DOI: 10.1021/ac00231a001

- <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac00231a001>

applicazioni

- <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac00269a010>

ASTM E300 - 03(2009) Standard Practice for Sampling Industrial Chemicals

Representative samples of industrial chemicals are required for the determination of chemical and physical properties which are used to establish standard volumes, prices, and compliance with commercial and regulatory specifications.

The objective of sampling is to obtain a small portion (spot sample) of material from a selected area within a container which is **representative** of the material in the area or, in the case of running or all-level samples, a sample whose composition is representative of the total material in the container. A series of spot samples may be combined to create a representative sample

“COLLI DI BOTTIGLIA” NELLE PROCEDURE DI CAMPIONAMENTO

1. Il campionamento (fattori limitanti)

Figure 4.4. Schematic view of the principal bottlenecks of sampling procedures

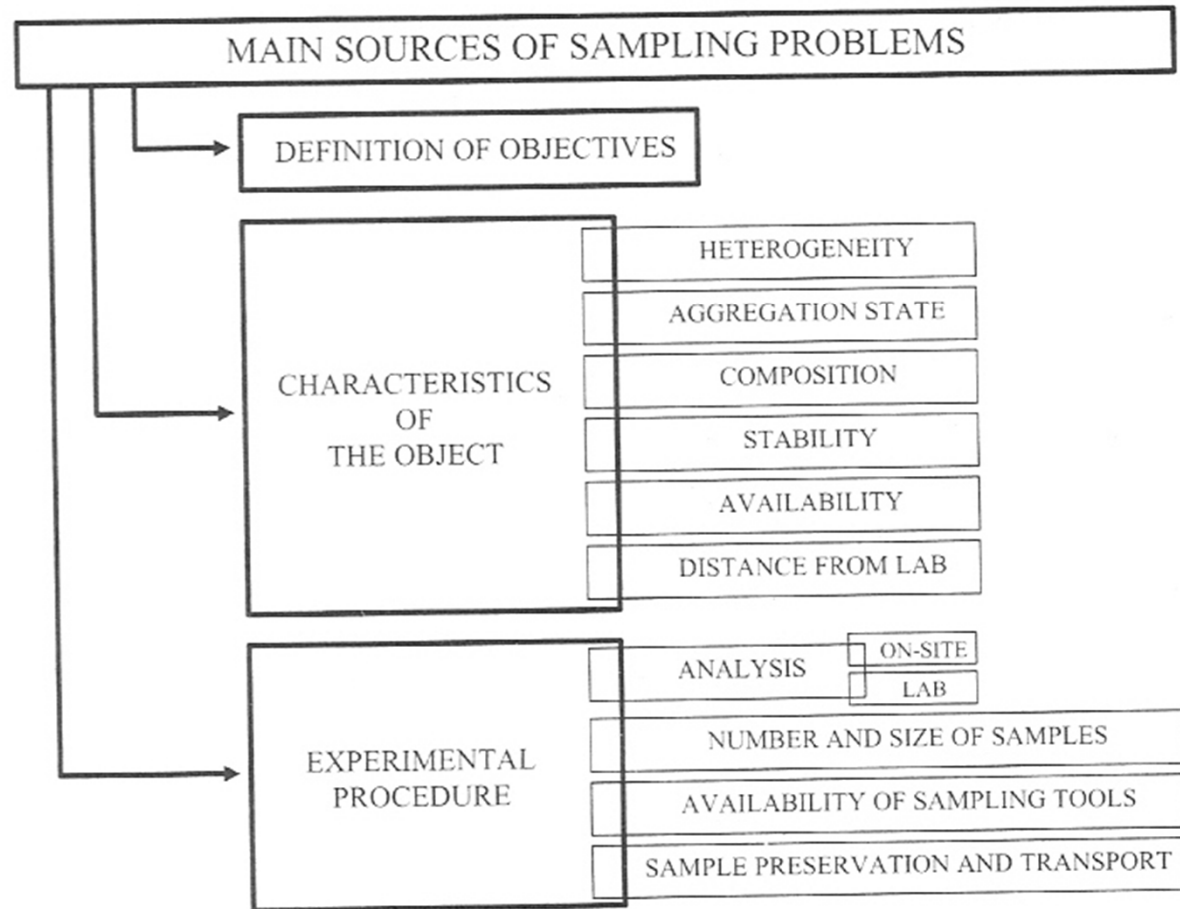
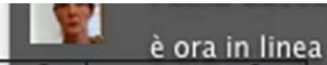


Tabella 1 : caratteristiche dei vari tipi di bags



	Tedlar trasparente ¹	Tedlar nera ²	Teflon ³	Nalophan ³	Flexfoils ³
Emissioni dalle pareti	-fenolo -N,N-dimetil acetammide	-fenolo -N,N-dimetil acetammide	nessuna	nessuna	nessuna
Stabilità VOCs	Buona. Perdita 10% in 52h	Simile a Tedlar trasparente	Perdita VOC -40-50% 1gg -65-80% 3gg	Perdita VOC -dal 30% al 80% in 1gg	buona
Facilità pulizia	si	si	si	si	si
Invecchiamento	si	si	si	si	si
Altro	perdita dell'80% di acqua in 24h	/	costi alti	/	/

Sample preservation and transport: es. bags per VOCs

Tedlar= Polivinilfluoruro

Teflon= Politetrafluoro-Etilene

Nalophan= Polyethylene-terephthalate

1 . Beauchamp J., Herbig J., Gutmann R., Hansel A., (2008). *On the use of Tedlar bags for breath-gas sampling and analysis. J Breath Res.* 2: 1-19

2. Steeghs M., Cristescu S., Harren F.J.M.,(2007). *The suitability of Tedlar bags for breath sampling in medical diagnostic research. Phys Meas.* 28: 73-84

3. Mochalskii P., Wzorek B., Sliwka I., Amann A. (2009). *Suitability of differnt polymer bags for storage of volatile sulphur compounds relevant to breath analysis. J Chromatogr B.* 877: 189-196

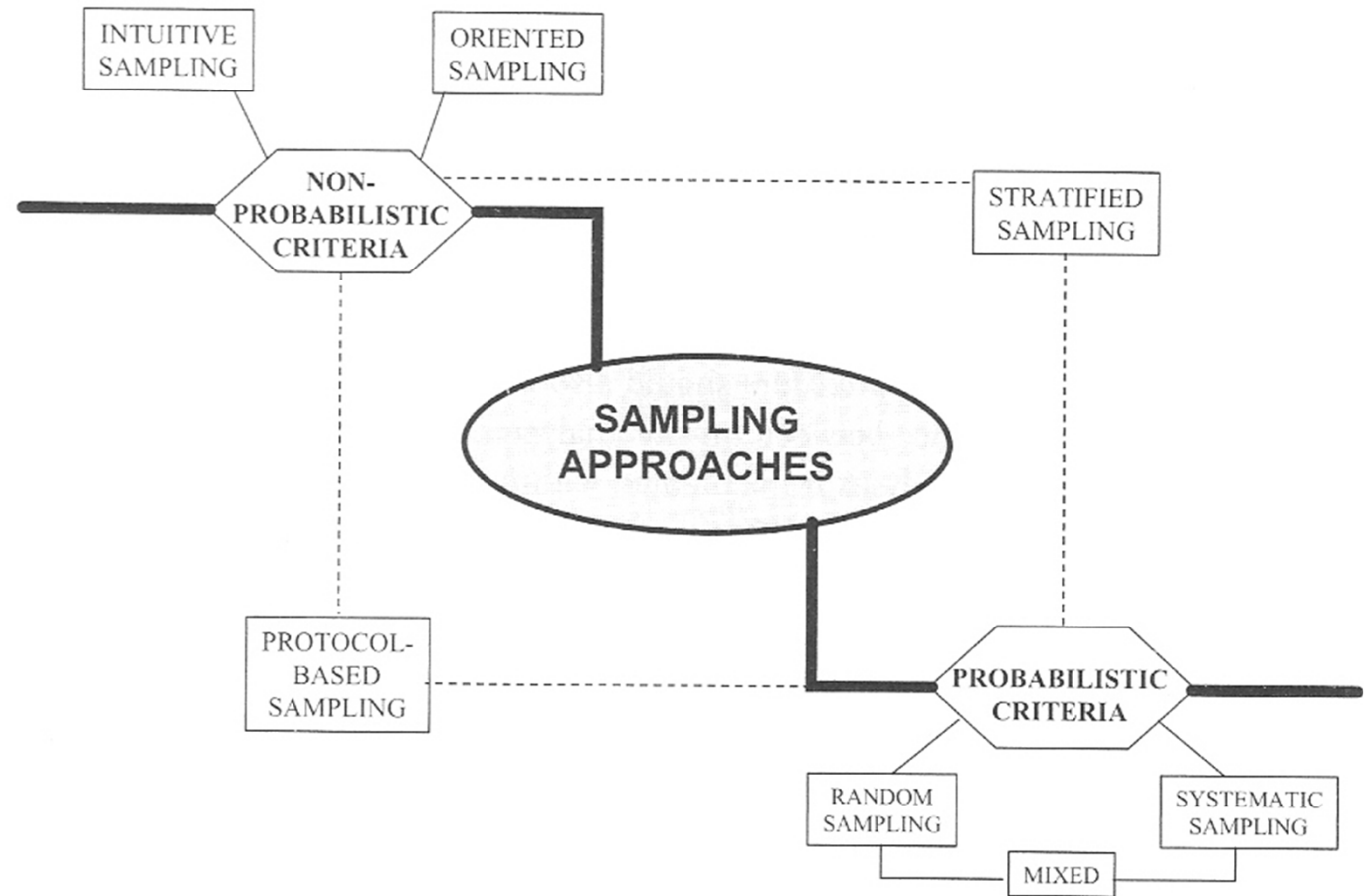
Protocollo di campionamento deve rispondere a:

- Dove?
- Quando?
- Quanti?
- Che quantità?
- Come?

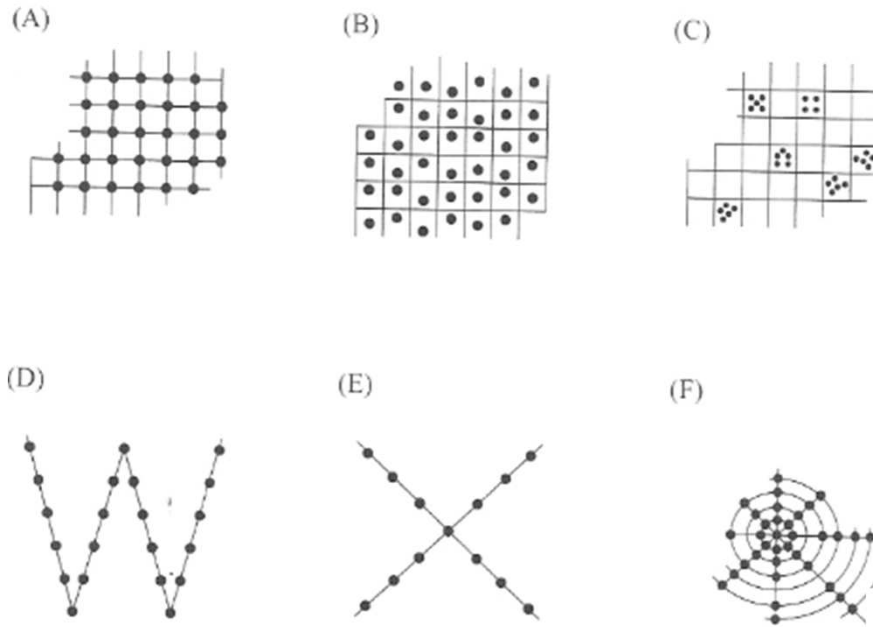
APPROCCI AL CAMPIONAMENTO

1. Il campionamento (approcci)

Figure 4.5. Main types of sampling approaches; fi

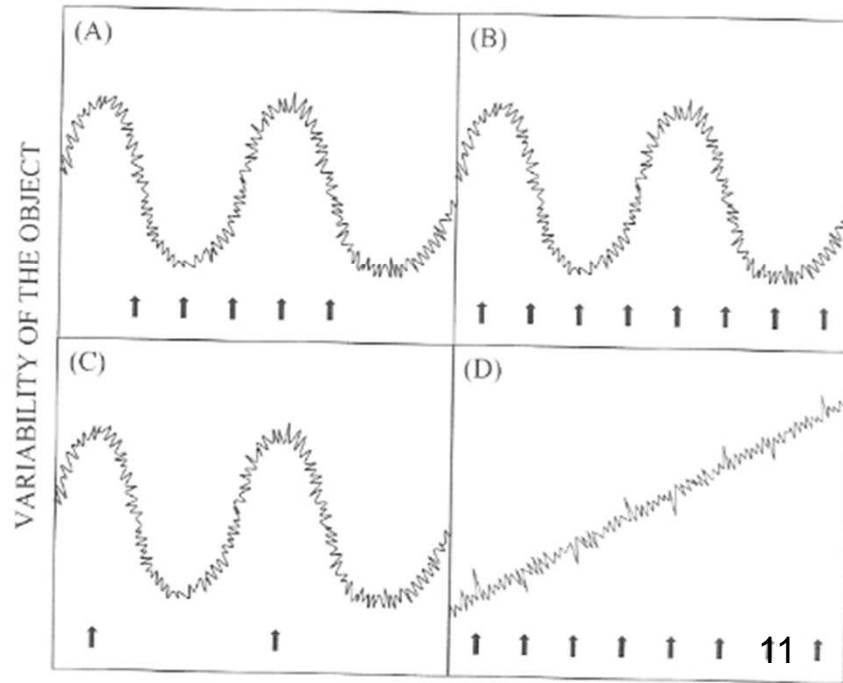


Mancanza di uniformità spaziale o temporale dell'oggetto da descrivere



es. **variabilità spaziale**
I pallini son
punti di campionamento

es. **variabilità temporale**
Le frecce son
momenti di campionamento



(1) Detecting and characterising sources of persistent organic pollutants (PAHs and PCBs) in surface sediments of an industrialized area (harbour of Trieste, northern Adriatic Sea)



Gianpiero Adami,^a Pierluigi Barbieri,^a Stefano Piselli,^a Sergio Predonzani^b and Edoardo Reisenhofer^a

^aDepartment of Chemical Sciences, University of Trieste, Via Giorgieri 1, 34127 Trieste, Italy

^bLaboratory of Marine Biology, Via Piccard 54, 34010 Trieste, Italy

Received 7th February 2000, Accepted 30th March 2000

Published on the Web 3rd May 2000

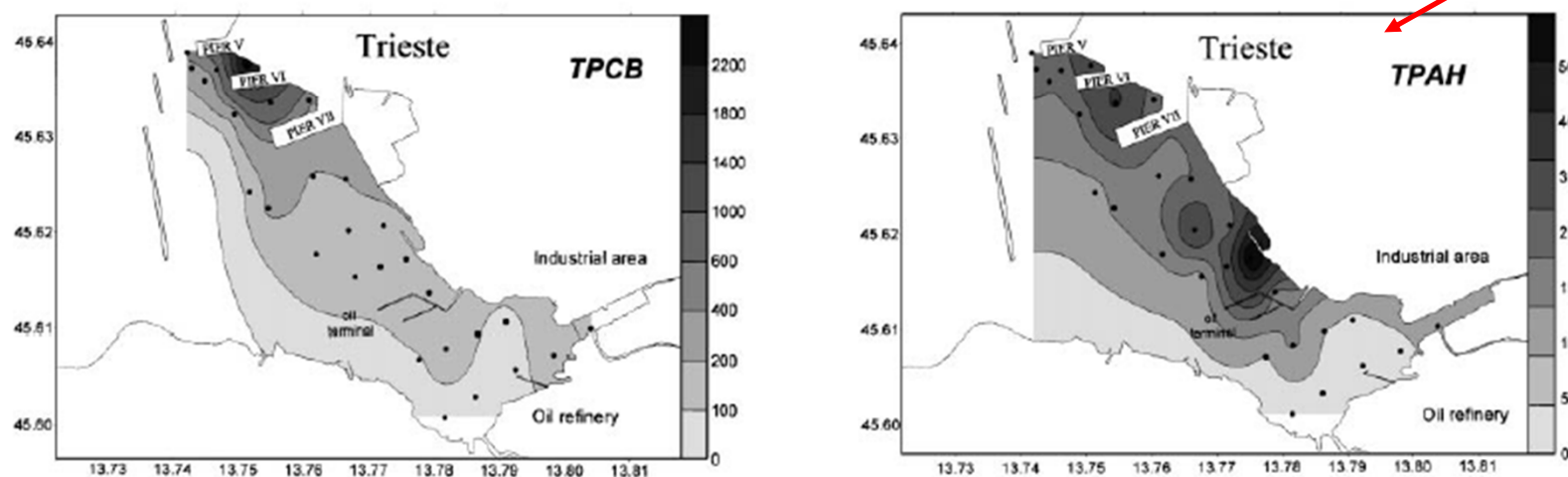
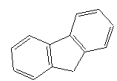
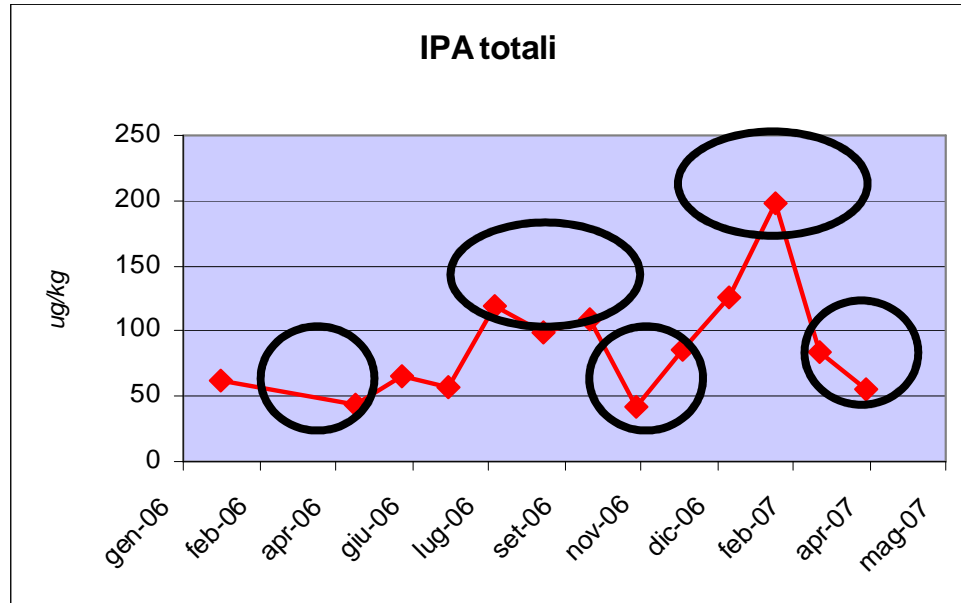


Fig. 4 Iso-concentration curves for (a) TPCB (ng g⁻¹ dry sediment) and (b) TPAH (μg g⁻¹ dry sediment).

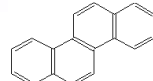
Mytilus galloprovincialis



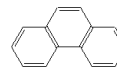
Andamento IPA



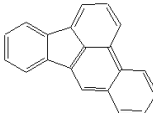
fluorene



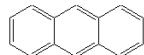
crisene



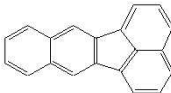
fenantrene



benzo[b]fluorantene



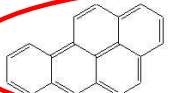
antracene



benzo[k]fluorantene

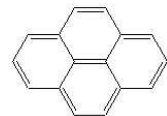


fluorantene

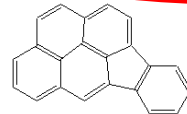


benzo[a]pirene

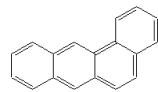
10 ppb -
Regolamento
Europeo
1881/2006



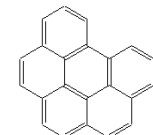
pirene



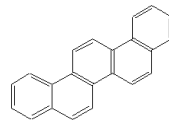
indeno(1,2,3-cd)pirene

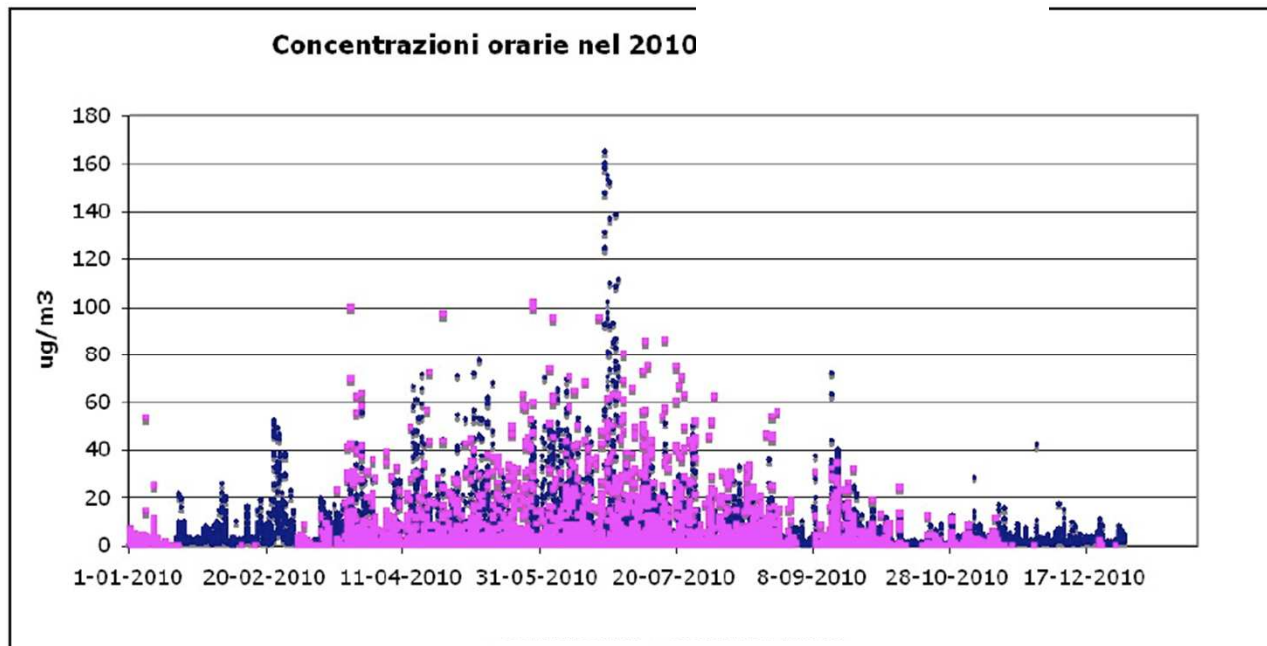


benzo[a]antracene



benzo[g,h,i]perilene

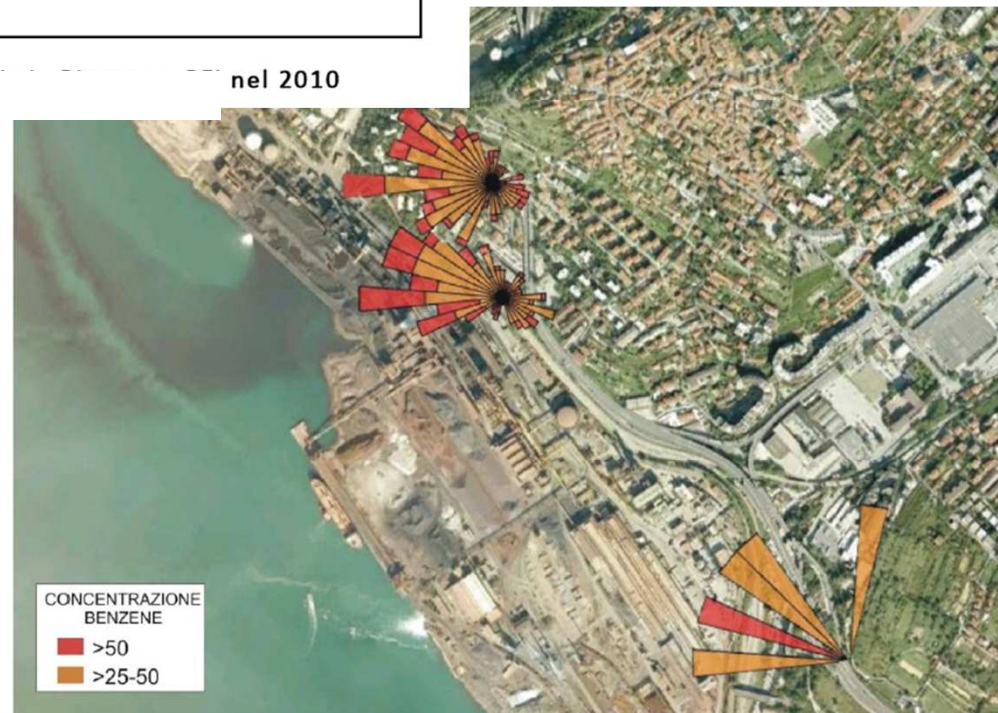




VALORE DI RIFERIMENTO per il benzene nell'aria ambiente, MEDIA ANNUA 5 ug/m3

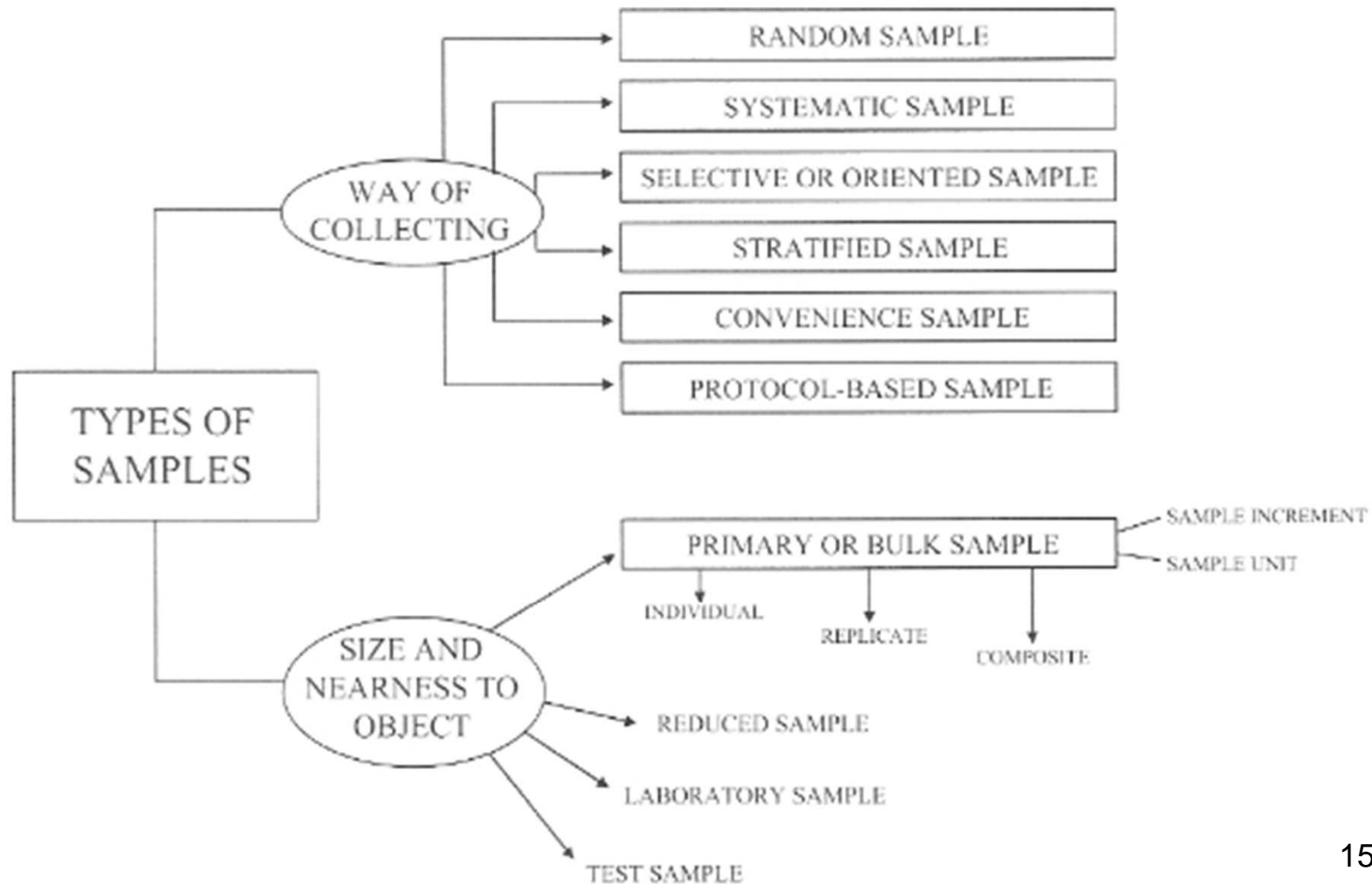
Figura 3: Rilevazioni orarie del benzene nel 2010

I pallini blu e fucsia indicano dati orari per due siti diversi

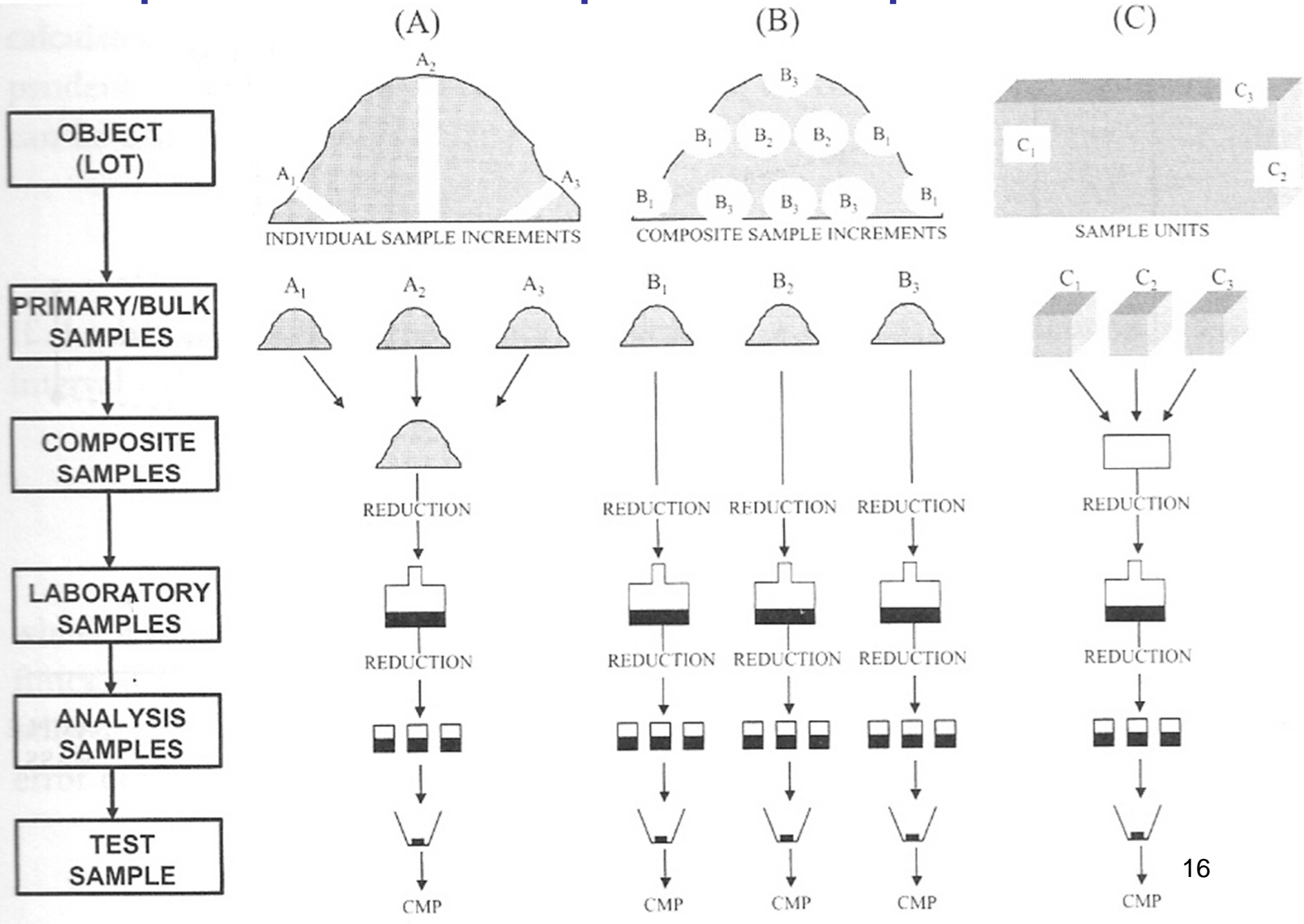


Tipi di campione

1. Il campionamento (tipi di campione)



Esempi di riduzione della quantità di campione



IL SITO ACQUARIO

1998

2007

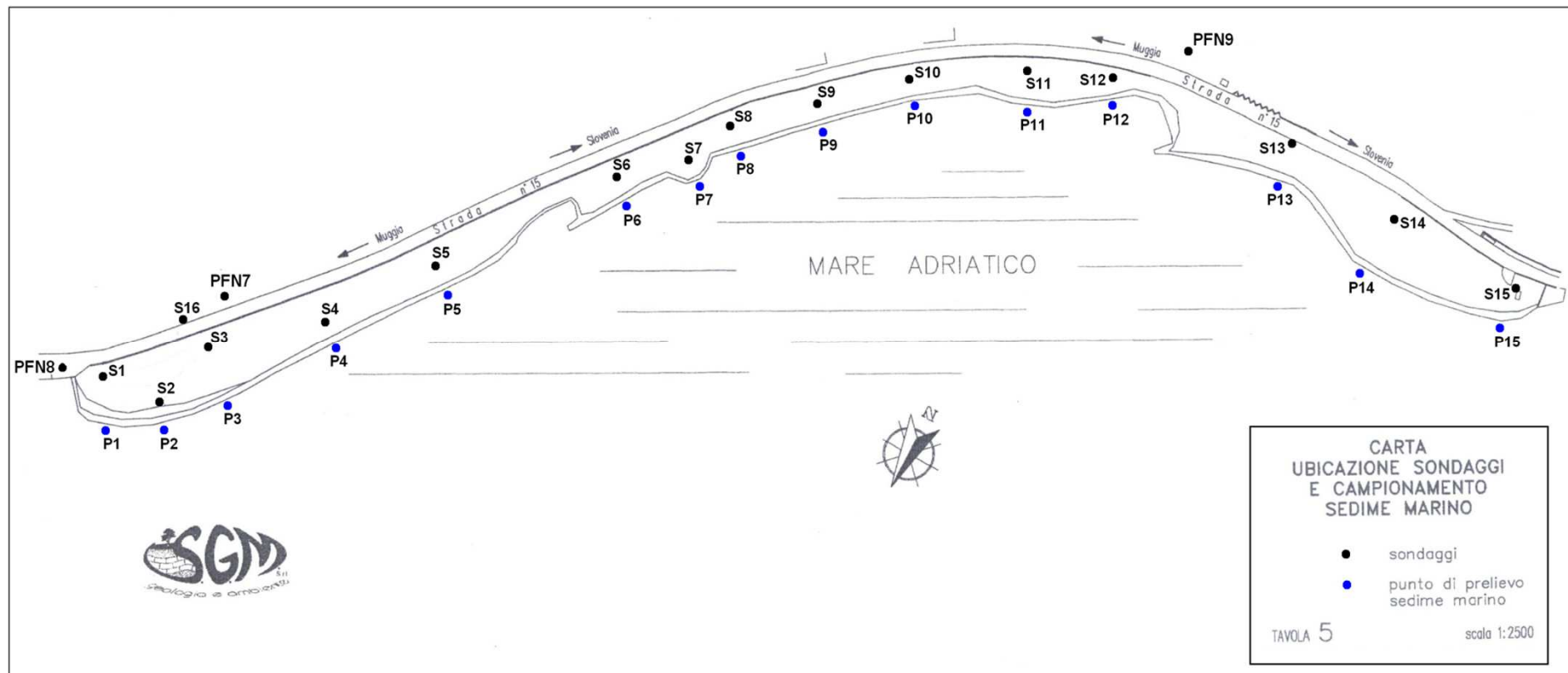


Terrapieno di colmata (fascia a mare a valle della strada Provinciale n.14 Muggia-Lazzaretto).

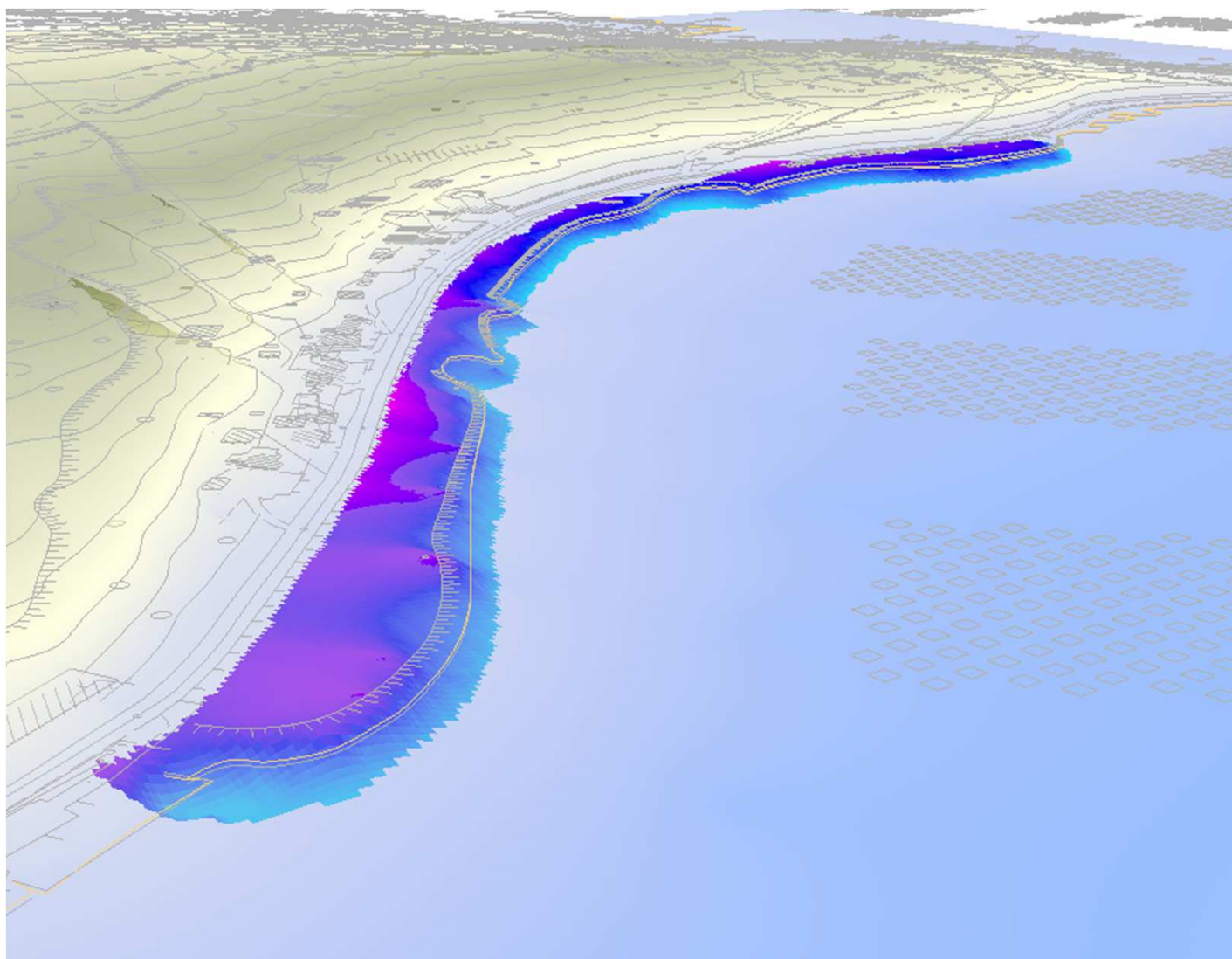
Superficie 28.094 m² = 24.583 m² di terrapieno + 3.511 m² di scogliera.

Estensione lungo-costa di circa 1.000 m - larghezza media di circa 30 m.
Considerando uno spessore medio del terreno di riporto di circa 4 m, il volume totale del terrapieno risulta di circa 100.000 m³.

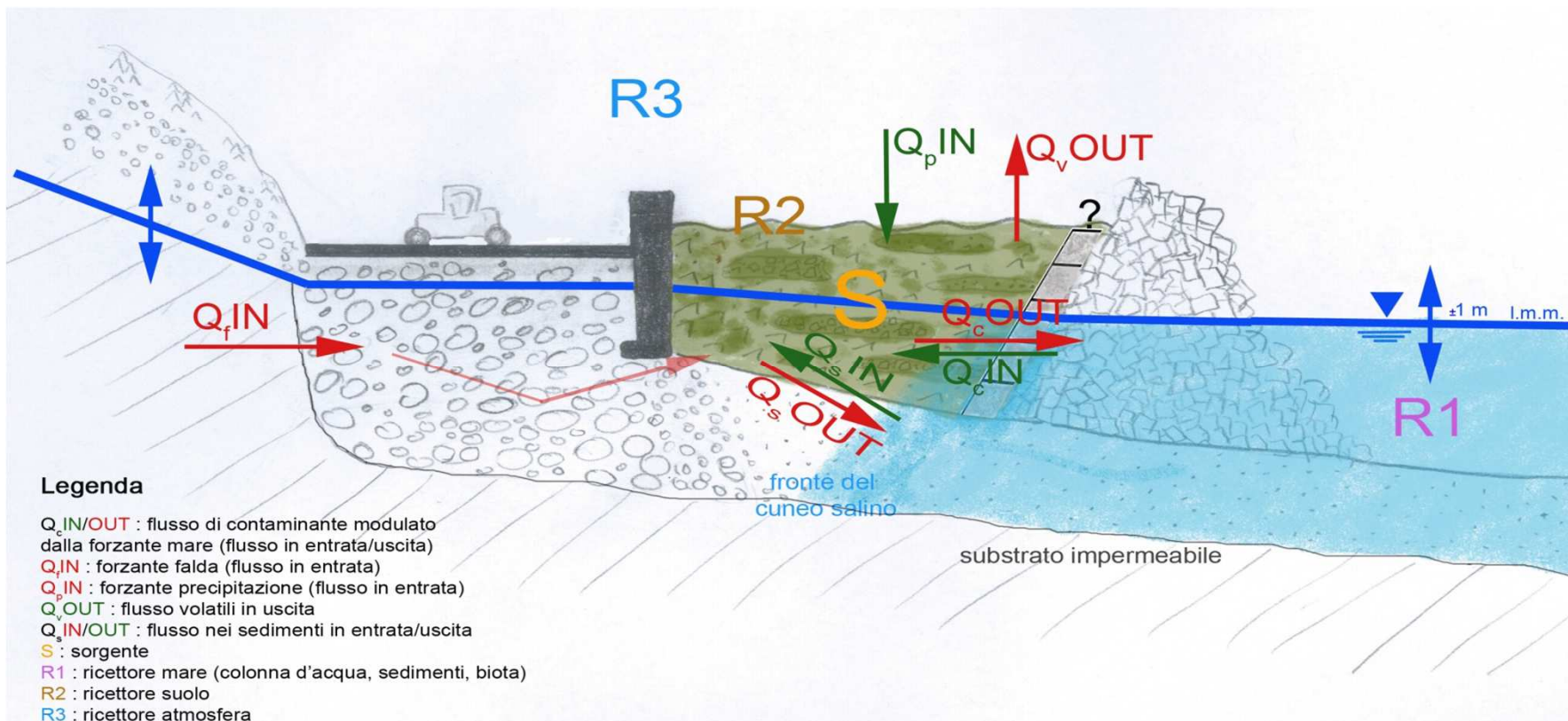
Ubicazione sondaggi e sedime marino



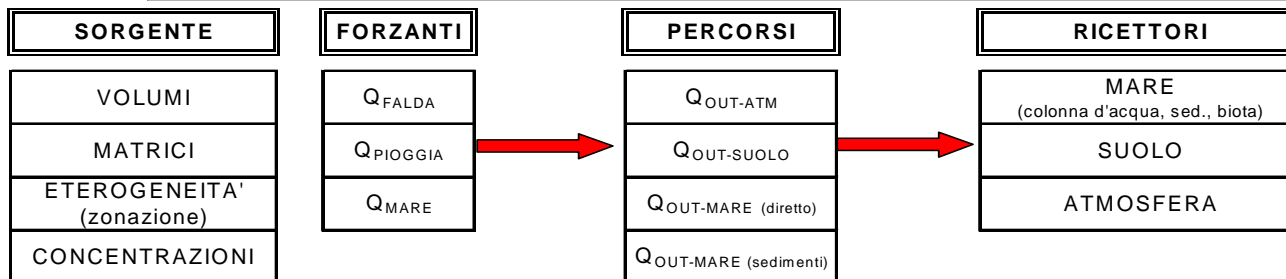
DATABASE PER ANALISI DATI E PIANIFICAZIONE INTERVENTI



Nuovo MODELLO CONCETTUALE PRELIMINARE



SORGENTE ⇒ TRASPORTO ⇒ BERSAGLI





ANALISI CHIMICHE su suoli e acque

- **UNITS - DISGAM (Referente Covelli)**
granulometria, Umidità, Carbonio Organico, Mercurio

- **UNITS - DSCh (Referente Barbieri) IPA, PCB, OT**

- **UNITS - DSCh (Referente Adami) Metalli**



- **EnviroLab d.o.o. (referente Addobbati) Amianto e C>12**

- **Ambiente Analisi srl (referente Sancandi)**
speciazione C>12 per analisi di rischio, IPA (HPLC-FD)



Il campionamento (errori)

Errori sistematici di campionamento

(dovuti a strumentazione o conservazione del campione (H_2O , CO_2 , O_2 , metabolismo di microorganismi))

Possono aver segno positivo o negativo

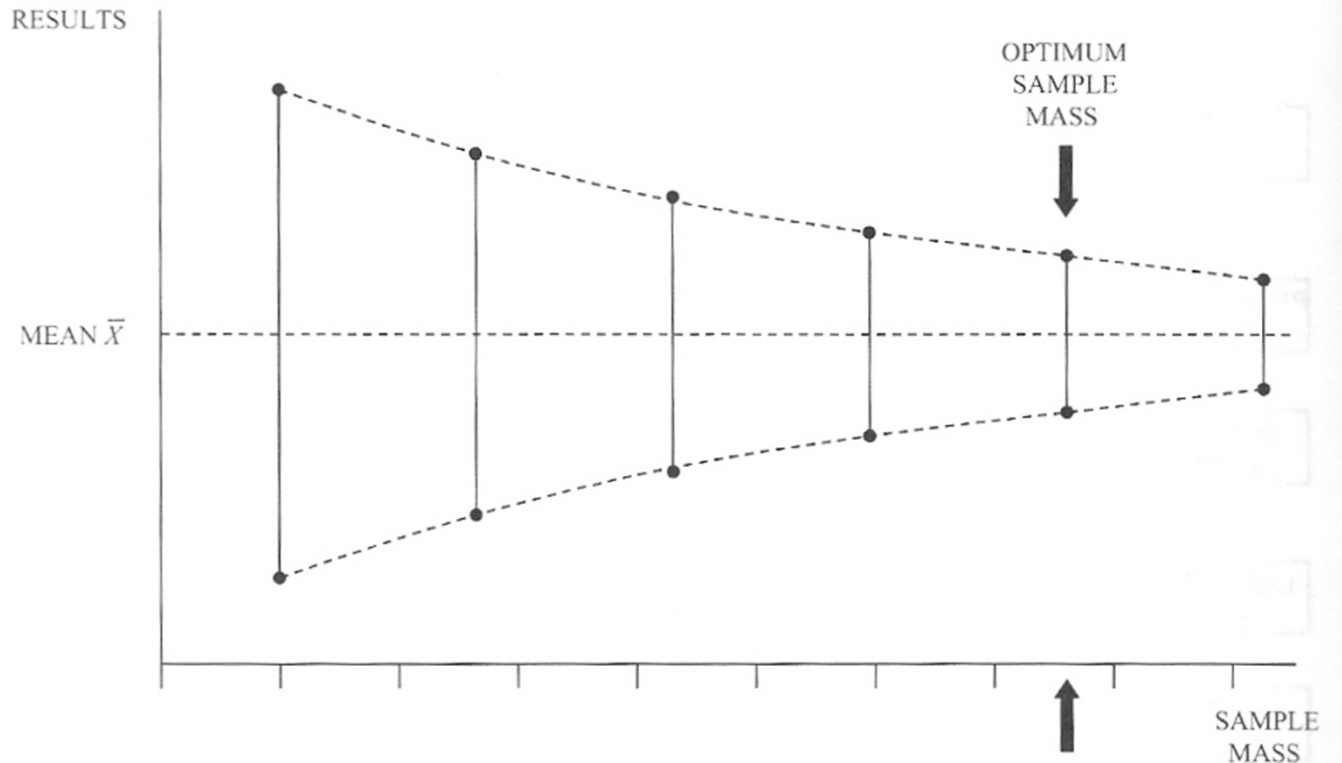
Errori casuali/random di campionamento

gli errori casuali in genere diminuiscono con l'aumentare della quantità di campione e con il numero dei campioni

Il campionamento (errori)

Errore relativo in relazione alla massa di campione

Figure 4.11. Random sampling errors (represented by interval of results around the mean value (•—•) as a function of sample mass



“Ingamells has shown that the relation

$$WR^2 = K_s (2)$$

is valid in many situations. In Equation 2, W represents the weight of sample analyzed, R is the relative standard deviation (in percent) of sample composition, and K_s is the sampling constant, corresponding to the weight of sample required to limit the sampling uncertainty to 1% with 68% confidence. The magnitude of K_s may be determined by estimating s_s from a series of measurements of n_3 samples of weight W ” [Kratochvil, An.Chem. 1981](#)

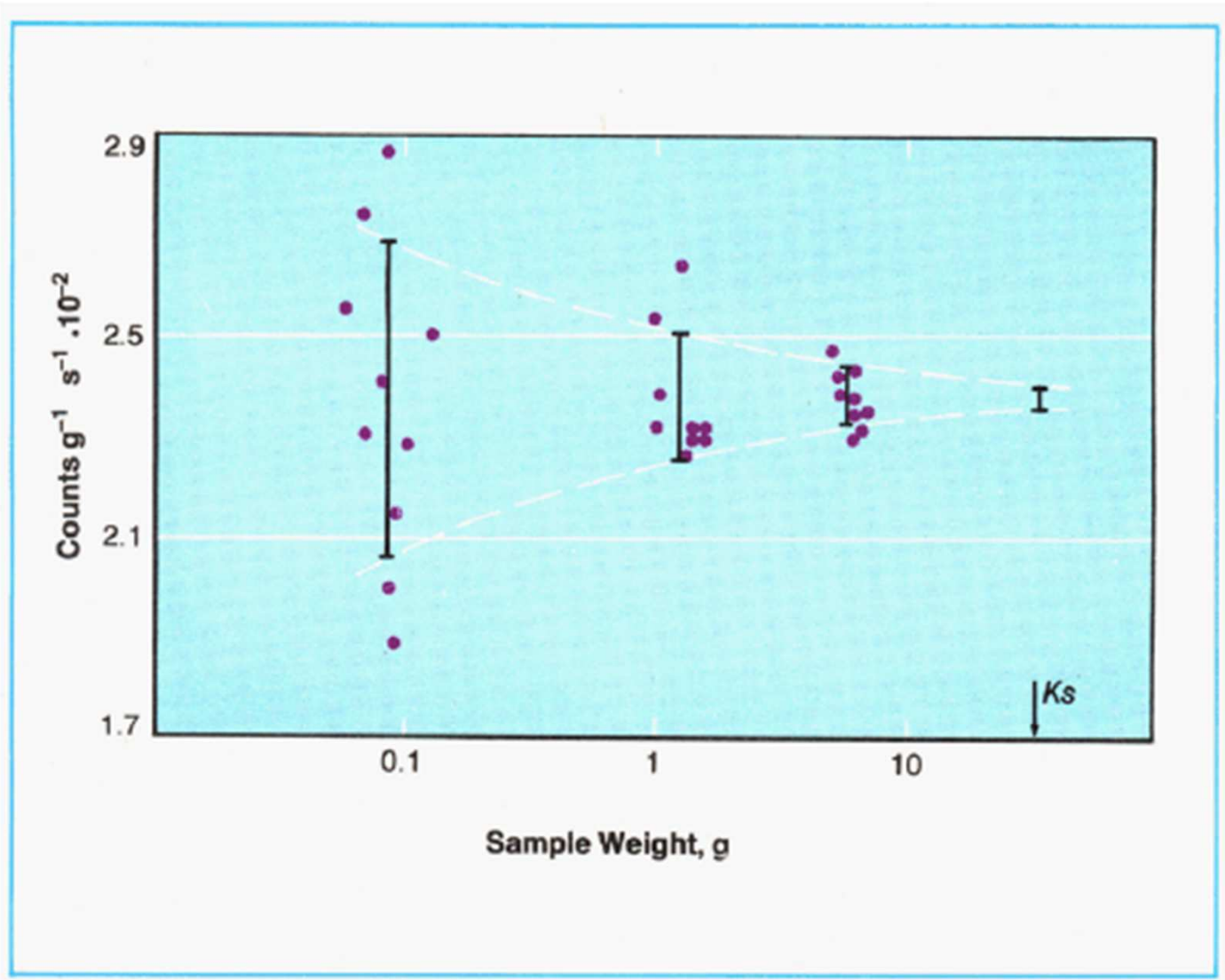


Figure 3. Sampling diagram of sodium-24 in human liver homogenate (from Reference 7)