

CHIMICA ANALITICA II

CON LABORATORIO

(AA 2019-20)

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

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) LT Chimica

"Chimica ambientale" (SSD Chim/12) LT Chimica 4 CFU e STAN 9 CFU

"Valutazione del Rischio Chimico " (SSD Chim/12) LM Chimica 4 CFU e AGA 6 CFU

"Aspetti professionali di Chimica Applicata" crediti F, LT Chimica

Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche fax 0405583903–tel 0405583915

Università degli Studi di Trieste - Via Giorgieri,1 34127 Trieste barbierp@units.it

Presidente dell'Ordine Regionale dei Chimici e dei Fisici del FVG (2017-2020)

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

Ufficio di Direzione DSCF: delegato per l'Orientamento in uscita, per il Trasferimento di Conoscenza, conto terzi, per i rapporti con gli Ordini professionali

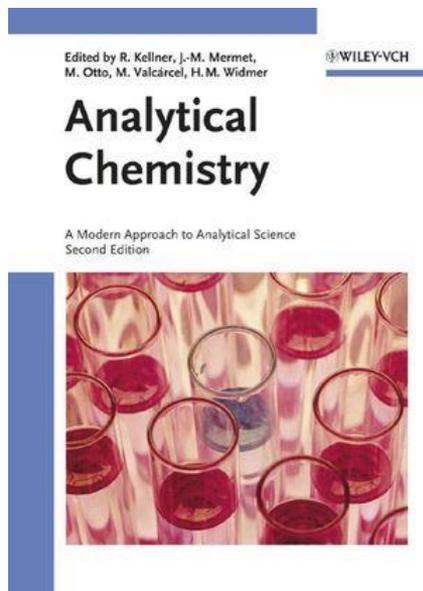
Referente DSCF per l'accordo attuativo della convenzione quadro tra Regione FVG e l'Università degli Studi di Trieste per l'individuazione di metodi e strumenti scientifici di supporto alle tematiche ambientali affrontate dalla Direzione Centrale Ambiente ed Energia

Laurea triennale in Chimica- II anno

Secondo anno		dal 30 settembre 2019 al 17 gennaio 2020					
Insegnamento		Aula	Lun	Mar	Mer	Gio	Ven
Chimica analitica II con laboratorio (lezione)	Barbieri	A2 ed. C11	11-13	9-11		11-13	
Chimica analitica II con laboratorio (laboratorio)	Crosera	Lab. IV piano C11	14.00-18.30	14.00-18.30	14.00-18.30	14.00-18.30	
Chimica fisica I	Toffoli	A2 ed. C11		11-12	9-11	9-11	
Matematica II	Rosset	A2 ed. C11	9.30-11		11-13		9.30-11
Laboratorio di chimica fisica I (lezione)	Toffoli	A2 ed. C11					11-13
Laboratorio di chimica fisica I (laboratorio)	Toffoli	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 Chimica Analitica II si svolgono i pomeriggi dal lunedì al giovedì a turni, secondo un calendario che sarà comunicato agli studenti dai docenti titolari dei corsi.

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 Luminiscence.

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.

Il processo analitico: generalità (capitolo 4 Analytical Chemistry)

- Il processo di misura chimico e suoi stadi: campionamento; preparazione del campione; misura e trasduzione del segnale analitico; acquisizione del segnale ed elaborazione dei dati.

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)

- Spettroscopie molecolari UV-Vis e IR: principi; spettrofotometria UV-Vis, legge di Lambert-Beer; spettrofotometro; sorgenti; selettori di lunghezze d'onda; rivelatori, applicazioni in analisi qualitativa e quantitativa
- Spettrometria di massa organica: principi; un semplice spettrometro di massa; tecniche di ionizzazione soft; analisi delle masse; sistemi di introduzione del campione; strumentazione; spettrometria di massa in tandem; performance analitiche; analisi qualitative e quantitative; applicazioni

Sistemi eterogenei

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 ("sorbitive") (SPME, SBSE)

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

- Sistemi Gas-Liquido; Sistemi Gas Solido

PROGRAMMA 2019-2020 (3)

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*.

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

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

Metodi elettrochimici - Sensori chimici (capitoli 18 e 33 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.

Il processo analitico: ricapitolazione ed approfondimento (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; *Introduzione ai metodi chemiometrici*. Tendenze attuali scientifiche e tecniche; esempi di processi analitici

ESPERIENZE DI LABORATORIO CORSO CHIMICA ANALITICA II (A.A. 2018-2019)

Ipotesi si esperienze di laboratorio:

Esp.1: Determinazione della caffeina nelle bevande mediante analisi in RP-HPLC-UV (metodo delle aggiunte multiple)

Esp.2: Determinazione dei polifenoli nel vino mediante spettrofotometria UV-vis

Esp.3: Mineralizzazione acida di campioni di terreni/sedimenti per l'analisi ICP-AES (Attacco forte e attacco blando)

Esp.4: Determinazione degli anioni principali in un'acqua minerale commerciale mediante cromatografia ionica (IC)

Esp.5: Analisi qualitativa del volatiloma del miele mediante tecnica HS-SPME-GC-MS

Esp.6: Determinazione dei metalli principali in un terreno mediante tecnica ICP-AES

Possibili gite:

ICP-MS (geologia)

MS (Hollan)

Preparativa delle carote di sedimenti

ESAME FINALE

Esame finale:

- Esame orale integrato (teoria e laboratorio);
- Discussione delle relazioni sulle esperienze di laboratorio in sede di esame.

Relazioni su esperienze di laboratorio:

- Le relazioni su tutte le esperienze di laboratorio verranno consegnate dagli studenti ai docenti entro 7-10 giorni prima della data dell'esame;

- I docenti renderanno disponibile su piattaforma Moodle2 il materiale (*slides*) riguardante gli argomenti trattati durante le lezioni;



Il processo analitico

(o *processo di misura chimico*)

Il processo di misura chimico può essere definito come quella sequenza di operazioni che separano il sistema da indagare (campione non raccolto, non misurato, non trattato) dalle informazioni che da esso possono essere ricavate

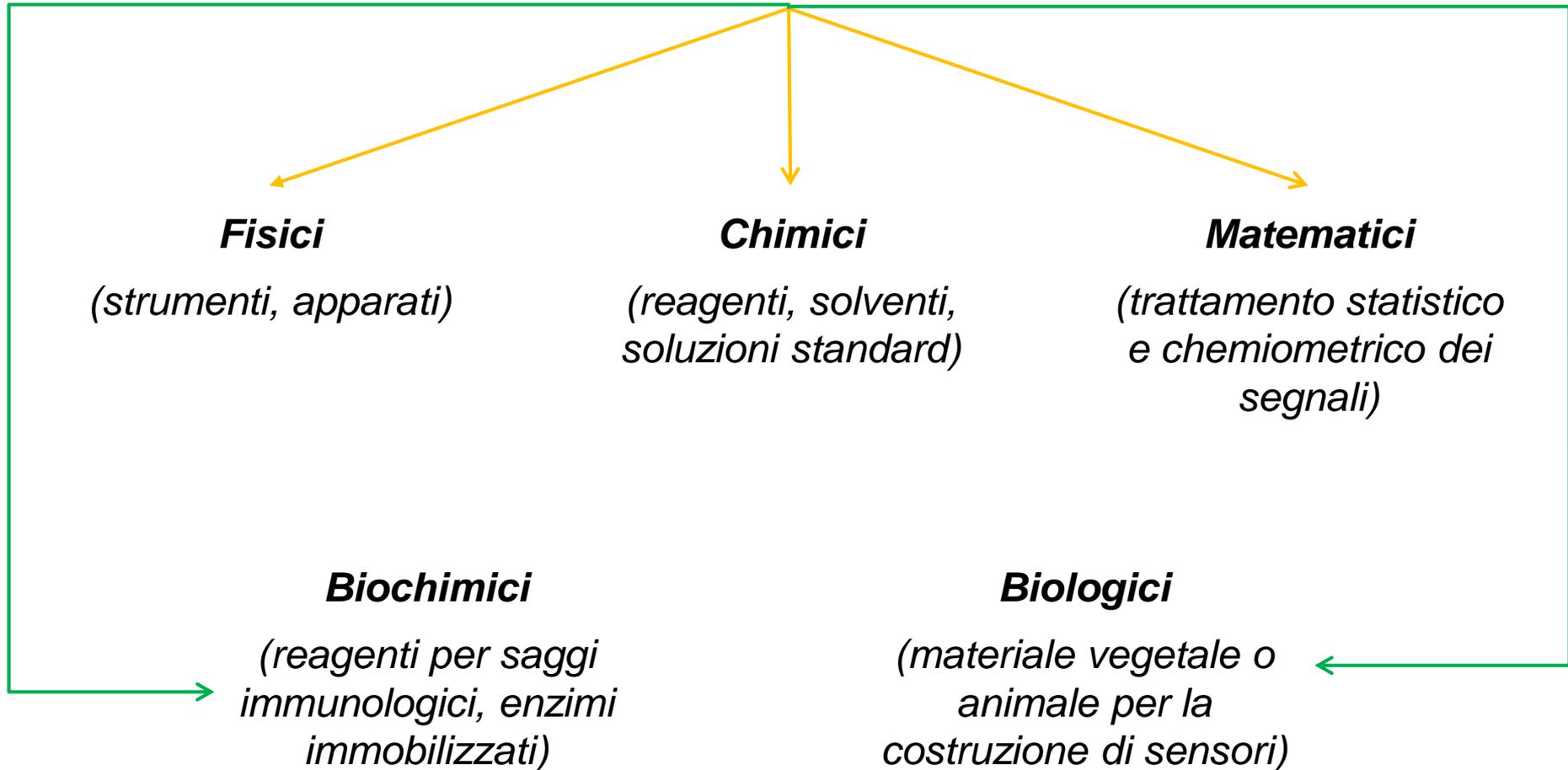


Prevede sempre l'utilizzo di almeno una tecnica di analisi

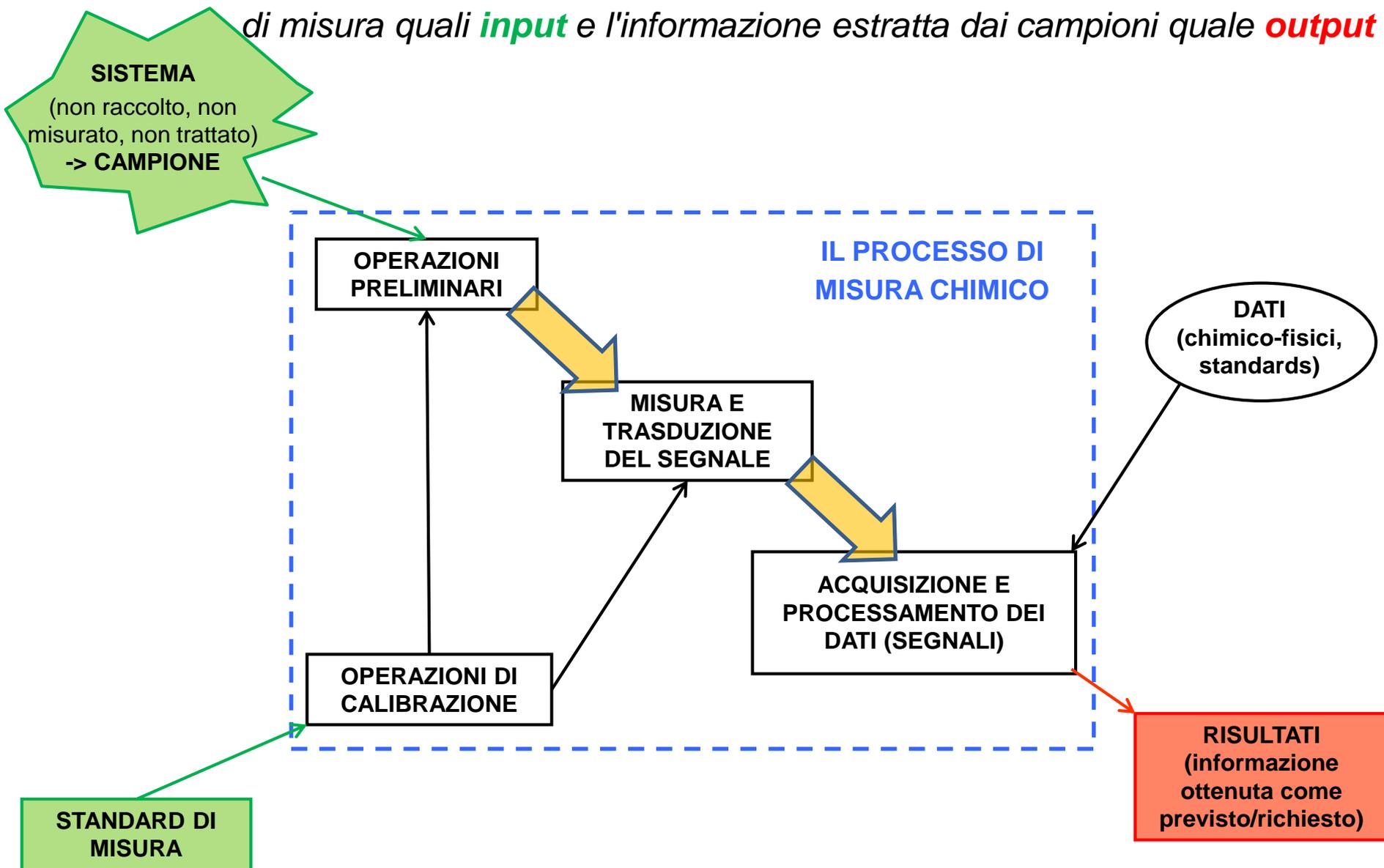


Viene dettagliato tramite la stesura di una procedura analitica
(cioè una descrizione esaustiva di tutte le operazioni che compongono il processo di misura chimico per uno specifico binomio "tipo di campione-sostanze da analizzare")

Il processo di misura chimico può usare differenti "attrezzi" (tools) di tipo analitico in combinazione:



Il processo di misura chimico consiste di **quattro stadi** con i campioni e gli standard di misura quali **input** e l'informazione estratta dai campioni quale **output**



Descrizione sintetica dei quattro stadi del processo di misura chimico:

- 1) **OPERAZIONI PRELIMINARI:** questo stadio può coinvolgere una serie di sottopassaggi il cui scopo complessivo è di rendere il campione adatto alla misurazione;
- 2) **MISURA E TRASDUZIONE DEL SEGNALE:** questo stadio implica l'utilizzo di almeno uno strumento/apparecchiatura di analisi;
- 3) **ACQUISIZIONE ED ELABORAZIONE DEI DATI:** questo stadio serve a produrre l'informazione relativa al campione in accordo con quanto previsto/richiesto;
- 4) **OPERAZIONI DI CALIBRAZIONE:** questo stadio utilizza quali input gli standard di misura, è quindi finalizzato **(a)** ad assicurare le corrette prestazioni della strumentazione utilizzata (bilance, vetreria volumetrica, spettrofotometro, gascromatografo, cromatografo liquido, etc...) e **(b)** alla calibrazione del metodo tramite utilizzo di standard analitici per stabilire inequivocabili relazioni qualitative e quantitative tra gli analiti e i segnali prodotti dalla strumentazione analitica utilizzata.

Nota Bene:

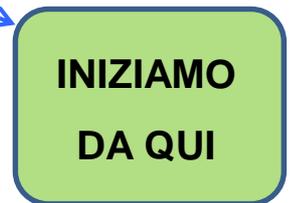
Analiti = sostanze che vengono ricercate all'interno del campione;

Matrice = tutte le sostanze che compongono il campione tranne gli analiti di interesse;

Campione = **Analiti** + **Matrice**

Principali fattori che determinano la scelta o progettazione di un processo di
misura chimico:

- 1) **Il problema specifico** che deve essere affrontato, in termini di informazioni che si vogliono ricavare dal campione, dal tipo di analisi (qualitativa, quantitativa, strutturale, superficiale, globale) e dei compromessi da adottare rispetto alla qualità del dato (es. scegliere un metodo veloce a spese dell'accuratezza del risultato o viceversa);
- 2) **Le caratteristiche del campione indagato** (es. natura, stato di aggregazione, disponibilità, stabilità);
- 3) **La natura, il numero e la concentrazione** degli analiti che devono essere identificati e/o determinati;
- 4) **Gli specifici "attrezzi" (tools)** quali **strumentazione**, standards e reagenti che sono disponibili nel laboratorio in cui si effettuerà l'analisi.



INIZIAMO
DA QUI

Il secondo stadio del processo analitico coinvolge l'utilizzo di uno **strumento**, in particolare lo strumento riceve una aliquota di campione (già pretrattato/purificato) e misura e trasduce in un segnale analitico la presenza e/o la quantità di analita/i.

Trasduzione

trasduzione 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. mecanoelettrici (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