

CHIMICA ANALITICA II

CON LABORATORIO

(AA 2020-21)

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

2

https://moodle2.units.it/course/view.php?id=6609

→ ↻ 🏠 moodle2.units.it/course/view.php?id=6609#section-1 🔍 ☆ D

Advice on the intro... 📘 Flowers 🌐 www.labsolutions.c... 📧 Posta in arrivo (19.7... 📱 Empire 📧 Posta in arrivo (16.4... 📺 3:19 Riproduci succ... 📘 Home20+

📧 Messaggi 👤 PIERLUIGI BARBIERI ▾

 UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI DI TRIESTE

Moodle@UniTs Corsi Supporto 🏠 Dashboard 📅 Eventi 📁 I miei corsi 👤 Questo corso

🔄 Termina modifica 🇮🇹 Italiano (it) 📄 Nascondi blocchi 🖥️ Pieno schermo

🏠 Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche > Laurea triennale (DM270) > SM10 - CHIMICA > A.A. 2020 - 2021

081SM - CHIMICA ANALITICA II CON LABORATORIO 2020

Ricerca nei forum

🔍

Ricerca avanzata ?

Annunci recenti

Aggiungi nuovo argomento...

Info di contatto del docente
6 ott 2020, 07:58:58 PIERLUIGI BARBIERI

Argomenti precedenti ...

Annunci

Modifica ▾
Modifica ▾ 👤
+ Aggiungi un'attività o una risorsa

Introduzione al Corso

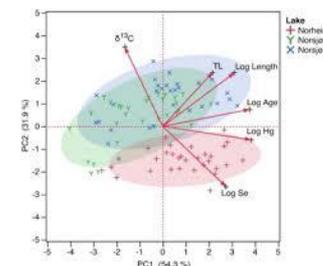
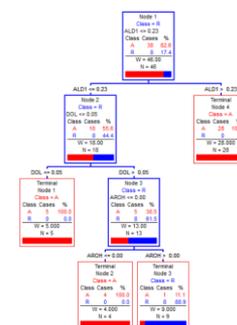
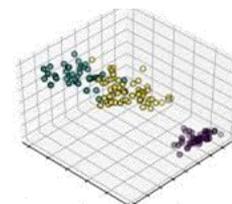
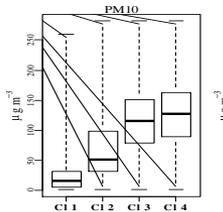
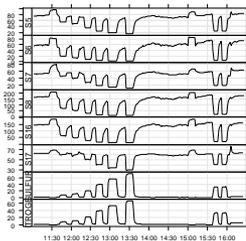
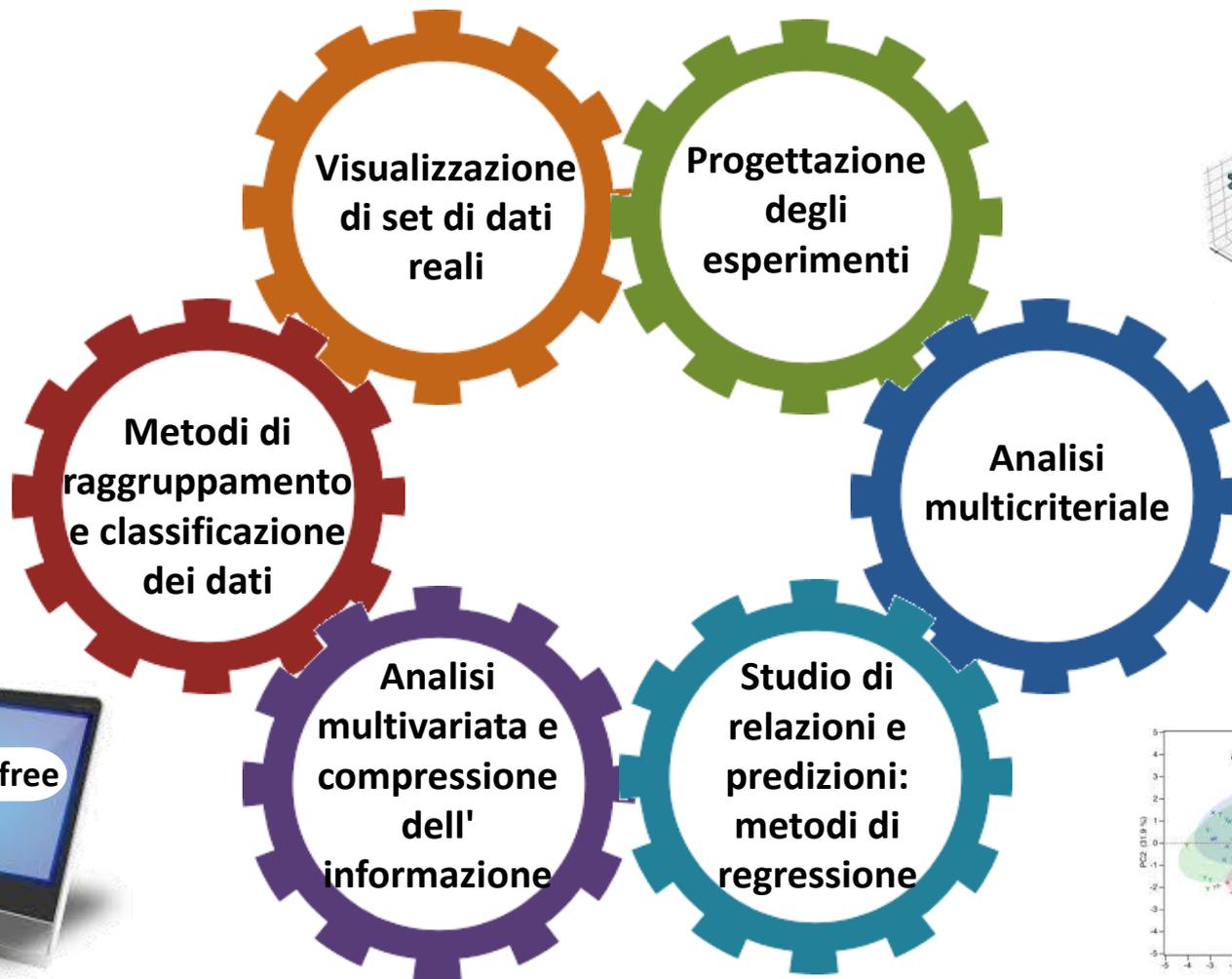
Modifica ▾

+ Aggiungi un'attività o una risorsa

📄 Introduzione al Corso di Chimica Analitica II con laboratorio 2020-2021 [↗](#)
documento PDF

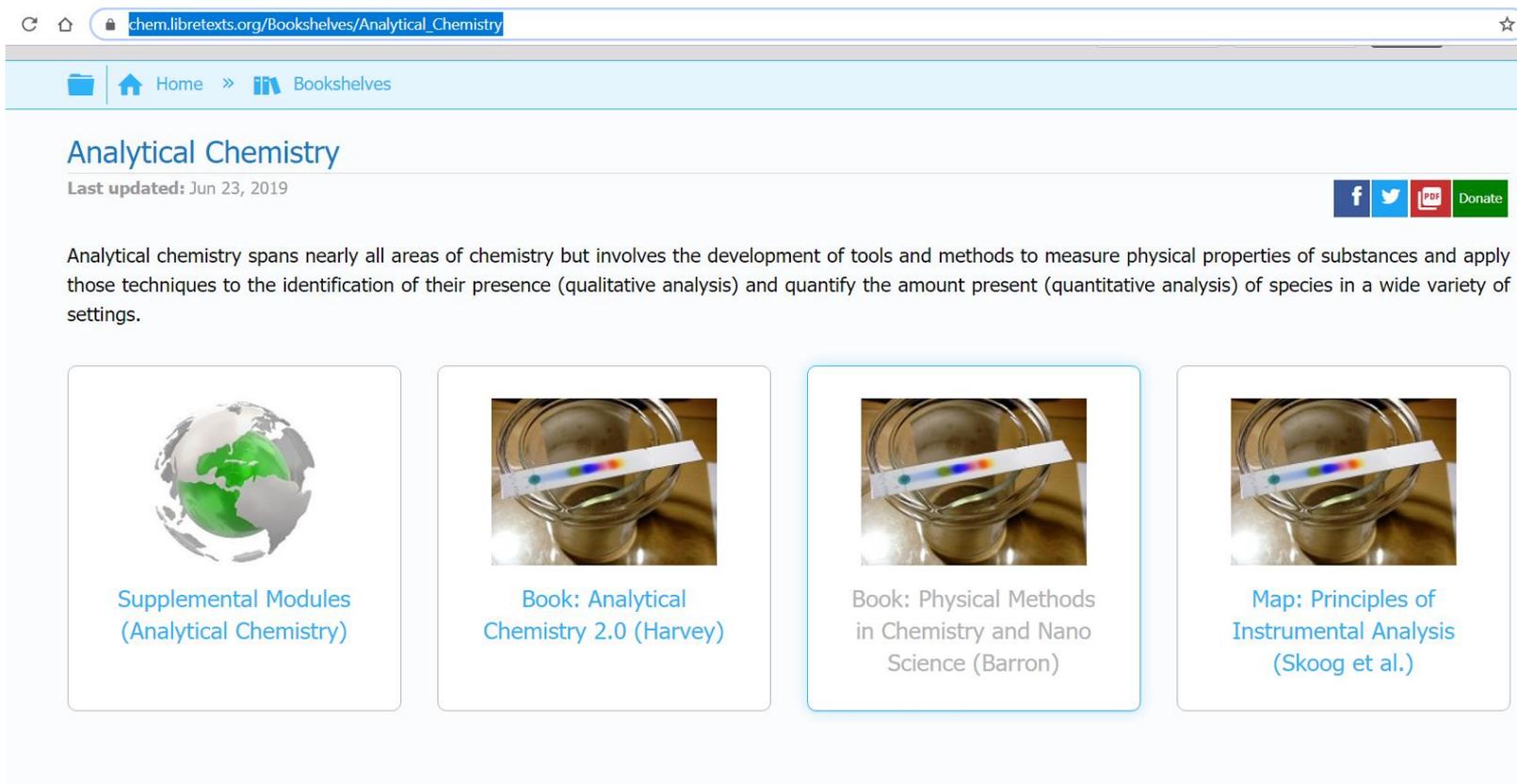
OTTIMIZZAZIONE SPERIMENTALE, ANALISI E VISUALIZZAZIONE DI DATI CHIMICI, FISICI E BIOLOGICI

3 CFU - riconoscibili come crediti F
(16 h teoria + 8 h pratica al PC)

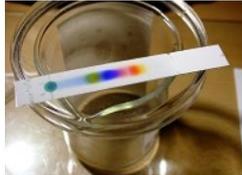
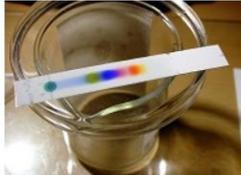
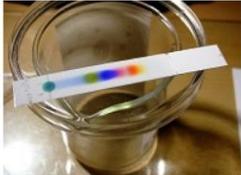


Risorsa bibliografica aggiuntiva

https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry



The screenshot shows a web browser window with the address bar containing chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry. The page title is "Analytical Chemistry" and it was last updated on Jun 23, 2019. There are social media icons for Facebook, Twitter, PDF, and a Donate button. The main text states: "Analytical chemistry spans nearly all areas of chemistry but involves the development of tools and methods to measure physical properties of substances and apply those techniques to the identification of their presence (qualitative analysis) and quantify the amount present (quantitative analysis) of species in a wide variety of settings." Below this text are four featured items:

-  Supplemental Modules (Analytical Chemistry)
-  Book: Analytical Chemistry 2.0 (Harvey)
-  Book: Physical Methods in Chemistry and Nano Science (Barron)
-  Map: Principles of Instrumental Analysis (Skoog et al.)

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_\(Barron\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)) and are supported by the Department of Education Open Textbook Pilot Project, the UC Davis Office of the Provost, the UC

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

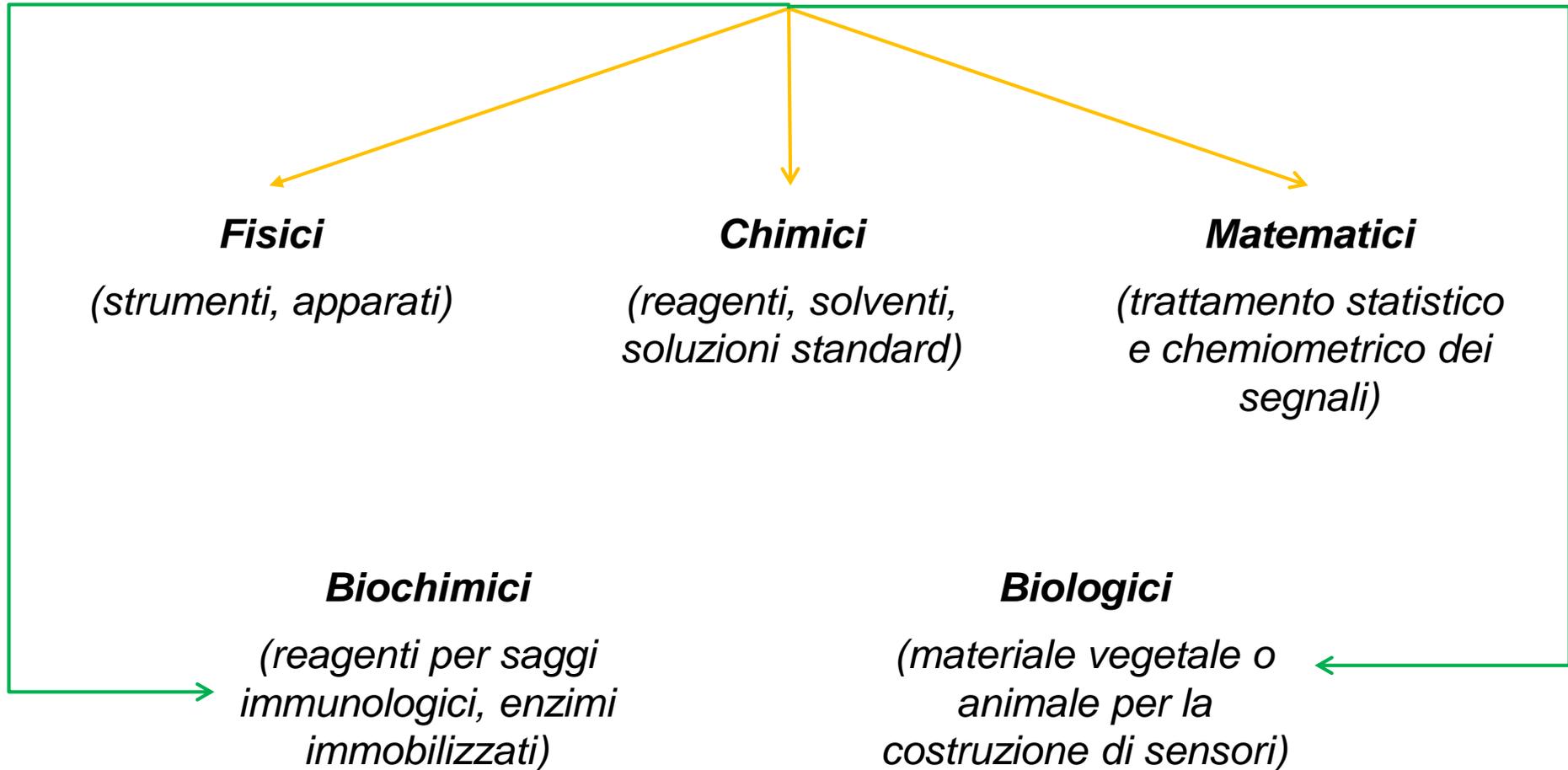


Prevede sempre l'utilizzo di almeno una tecnica di analisi



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:





SARS-Cov-2RNA found on particulate matter of Bergamo in Northern Italy: First evidence

Leonardo Setti ^a  , Fabrizio Passarini ^b , Gianluigi De Gennaro ^c , Pierluigi Barbieri ^d , Maria Grazia Perrone ^e , Massimo Borelli ^f , Jolanda Palmisani ^c , Alessia Di Gilio ^c , Valentina Torboli ^f , Francesco Fontana ^g , Libera Clemente ^g , Alberto Pallavicini ^f , Maurizio Ruscio ^g , Prisco Piscitelli ^h , Alessandro Miani ^{h, i} 

Show more 

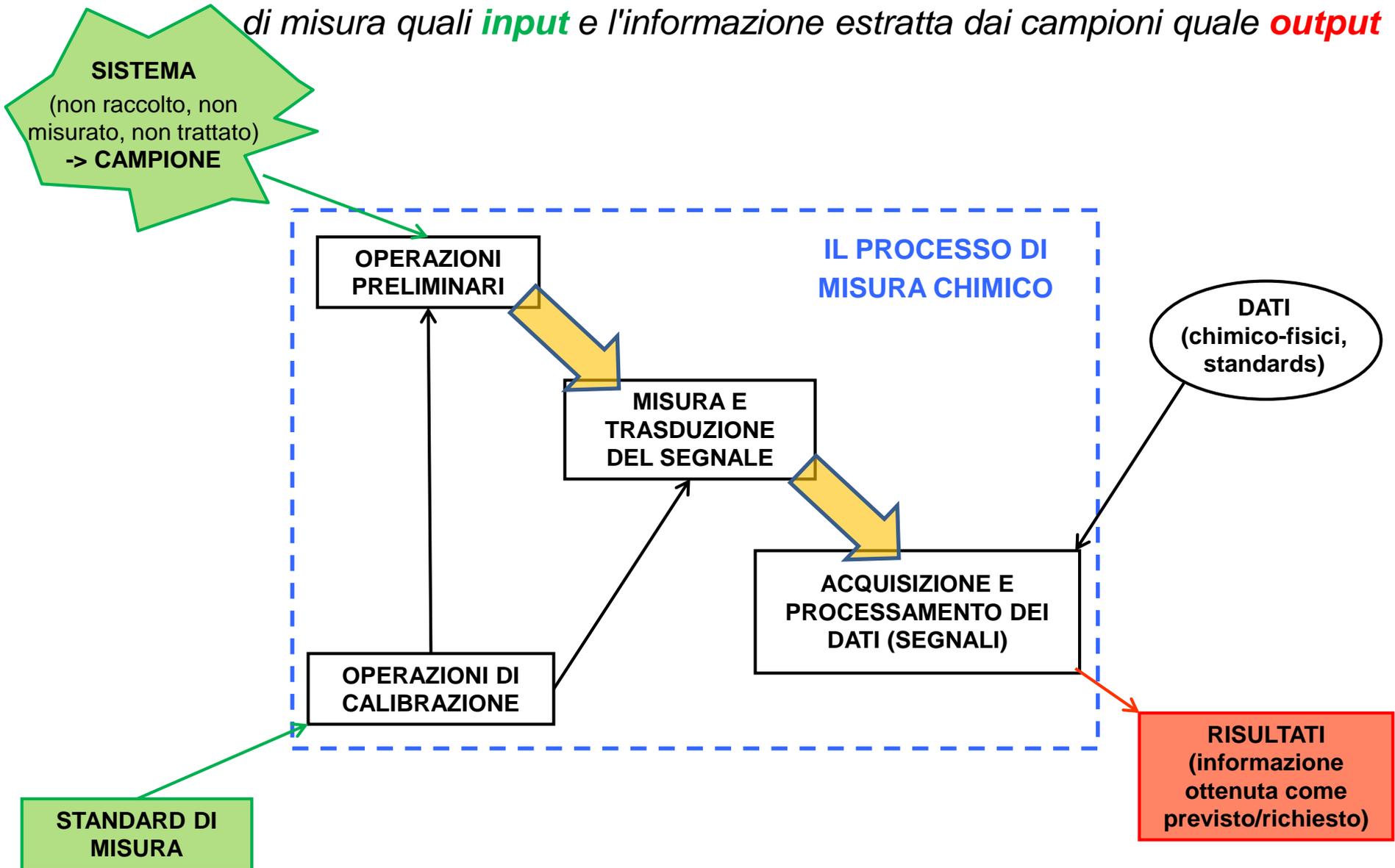
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109754>

[Get rights and content](#)

Highlights

- COVID-19 burden seems more severe in areas with high concentrations of PM.
- Particulate matter is already known to have negative effects on human health.
- This is the first evidence that SARS-CoV-2RNA can be found on particulate matter.

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:

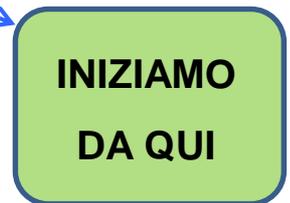
Analiti = sostanze che vengono ricercate all'interno del campione;

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

Gli strumenti coinvolti possono essere classificati secondo sei criteri complementari e non esclusivi:



CRITERI DI CLASSIFICAZIONE

DEI TIPI DI STRUMENTI

NATURA

- **Sensi umani** (in particolare vista e olfatto); es. lettura del volume su una buretta durante una titolazione o quantificazione della concentrazione di odore;
- **Strumenti** basati su principi chimico-fisici atti ad ottenere lo stesso risultato dei sensi umani (ove possibile)

TIPO DI SEGNALE

Il segnale misurato è una risposta dello strumento alla reattività chimica o alle proprietà chimico-fisiche dell'analita o di un suo prodotto di reazione

- **Ottico** (spettrofotometro UV-Vis, fluorimetro, spettrometro di emissione atomica);
- **Elettrochimico** (potenziometro, pH-metro, voltmetro);
- **Massa** (bilancia, spettrometro di massa);
- **Termico** (bilancia termogravimetrica, analizzatore di differenziale termico);
- **Radiochimico**

RELAZIONE CON GLI ANALITI

- **Passiva**: il segnale analitico non è indotto dallo strumento ma scaturisce direttamente dalle proprietà chimico-fisiche degli analiti o dei loro prodotti di reazione (bilancia, emissione ottica in chemo-bio-luminometri);
- **Attiva**: il segnale analitico è indotto dallo strumento fornendo un certo tipo di energia (ottica, elettrica, magnetica) agli analiti o ai loro prodotti di reazione (UV-Vis, spettroscopia IR, spettrometria di massa).



CENTRO ODORI

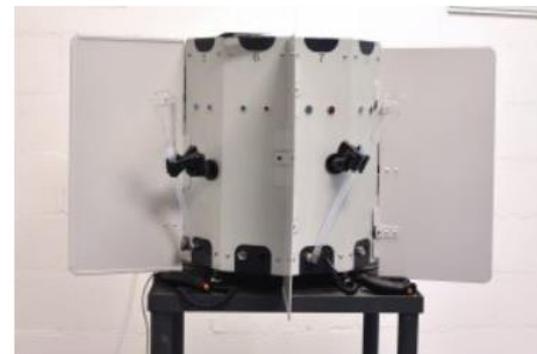
Nel gennaio 2017 viene allestito a Trieste, presso BIC incubatori FVG, il Centro Odori – Laboratorio per servizi specializzati dedicato agli odori ed aromi di ARCO SolutionS, con l'obiettivo di fornire **supporto a qualsiasi realtà** abbia la necessità di affrontare una problematica collegata alla presenza di odori, siano essi miasmi o aromi.

Il Laboratorio della Società è stato riconosciuto dalla Regione Friuli Venezia Giulia con Decreto n°13 del 09/01/2019, quale **"struttura altamente qualificata nel settore delle analisi chimiche e nel settore dell'analisi della valutazione degli odori**, ai sensi e per gli effetti dell'articolo 22, comma 2, della legge regionale 47/1978, come da ultimo sostituito dall'articolo 9 della legge regionale 26/2005".

Il centro è l'**unico** laboratorio presente sul territorio nazionale, ed uno dei pochi a livello internazionale, a disporre di **due olfattometri** sviluppati su tecnologie distinte: TO-evolution e Wolf.



TO Evolution – Olfasense GmbH



WOLF – ARCO SolutionS s.r.l. SRA Instruments SPA

CRITERI DI CLASSIFICAZIONE

DEI TIPI DI STRUMENTI

RELAZIONE CON ALTRI STADI DEL PROCESSO ANALITICO

- **Off-line:** lo strumento non è connesso ad altra strumentazione/apparecchiatura che effettua "Operazioni preliminari", quindi l'aliquota di campione vi è inserita automaticamente o manualmente in maniera discreta (non continua);
- **On-line:** : lo strumento è connesso ad altra strumentazione/apparecchiatura che effettua "Operazioni preliminari" (detector UV-Vis collegato ad un cromatografo liquido, spettrometro di massa collegato ad un gascromatografo) oppure a strumentazione che processa segnali/dati (computer)

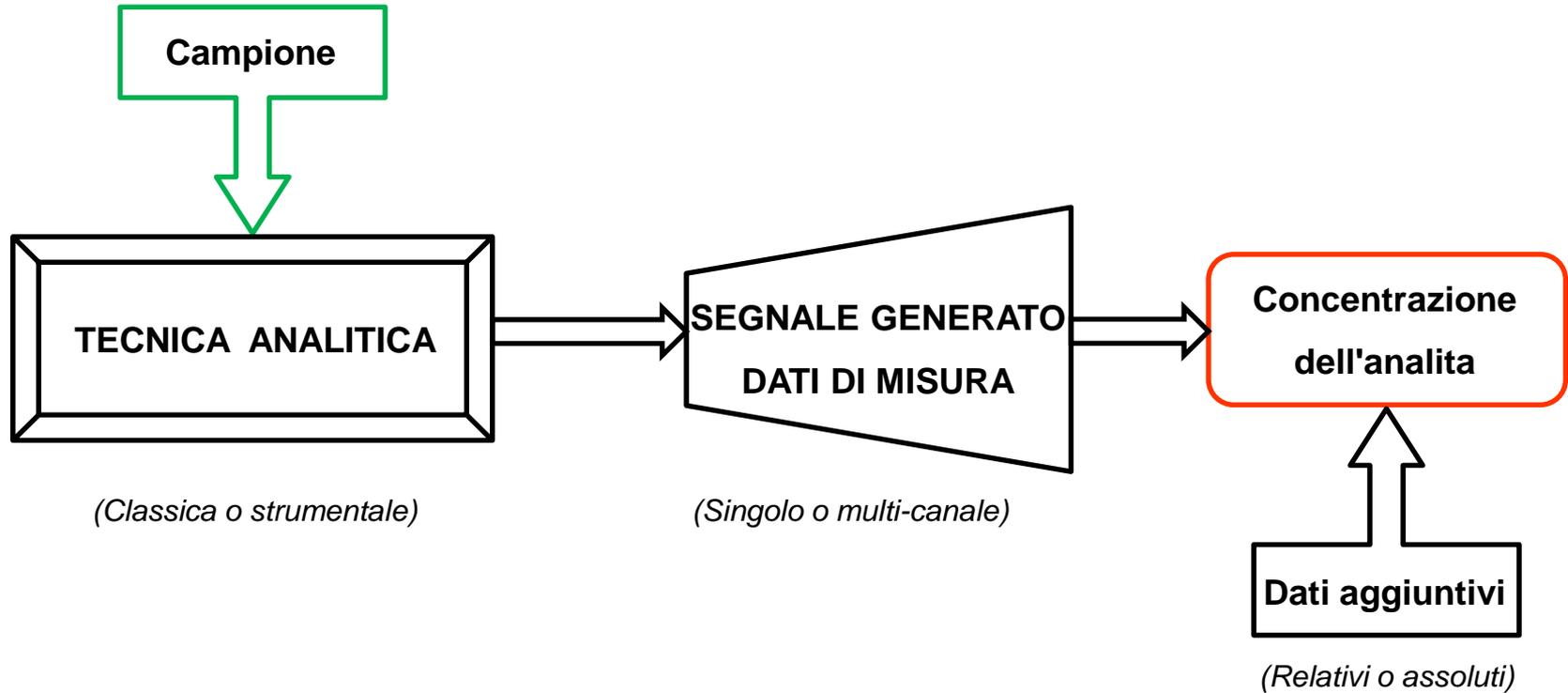
IN RELAZIONE ALLA CALIBRAZIONE

- **Primari:** strumenti che richiedono un kit di calibrazione (es. pesi per una bilancia, soluzioni tampone a pH noto per un pH-metro);
- **Relativi:** strumenti che operano comparando segnali di campioni e standard a concentrazione nota degli analiti. Necessitano sia di kit di calibrazione non contenenti gli analiti (es. standard per la verifica operativa delle lampade in UV-Vis), sia di standard contenenti gli analiti di interesse per costruire una retta di calibrazione (o taratura) che correli il segnale degli analiti con la loro concentrazione.

SCOPO ANALITICO

- **Analisi qualitativa:** strumenti volti preferenzialmente all'analisi qualitativa producono una ampia informazione che consente una identificazione affidabile degli analiti (spettrometri di risonanza magnetica-NMR, spettrometri di massa-MS);
- **Analisi quantitativa:** strumenti volti preferenzialmente all'analisi quantitativa producono una affidabile correlazione tra segnale e concentrazione (quantità) di analita (pH-metri, spettrofotometri UV-Vis, spettrometri di assorbimento atomico);
- **Analisi strutturale** (es. diffrattometro a raggi-X);
- **Uso misto:** molti strumenti vengono utilizzati sia ai fini di analisi qualitativa che quantitativa.

SCHEMA DELLE FASI DI UN PROCESSO DI ANALISI CHIMICA QUANTITATIVA



Ci sono tre modi di classificare il processo di misura, in base a:

- 1) LA TECNICA ANALITICA:*** classica o strumentale;
- 2) LA NATURA DEL SEGNALE GENERATO:*** singolo canale o multi-canale;
- 3) IL METODO DI QUANTIFICAZIONE (in base al quale la concentrazione dell'analita viene calcolata):*** quantificazione assoluta o relativa.

CLASSIFICAZIONE DEL PROCESSO DI MISURA:

1) La tecnica analitica (classica o strumentale)

Nell'**analisi classica** il segnale dipende dalle **proprietà chimiche** del campione: un reagente reagisce completamente con l'analita e la relazione tra il segnale misurato e la concentrazione di analita è determinata per via stechiometrica (es. nelle titolazioni) .

I **metodi classici** consentono di misurare concentrazioni di analita dell'ordine dello **0,1 %** o superiori.

Nell'**analisi strumentale** vengono misurate delle **proprietà fisiche** come, ad es. la differenza di potenziale tra due elettrodi immersi in una soluzione contenente il campione, o la capacità dell'analita di assorbire la luce.

I **metodi strumentali** consentono di raggiungere agevolmente concentrazioni di **ppm** (parti per milione di analita rispetto al campione, es. ug/g) o anche di **ppb** (parti per miliardo di analita rispetto al campione, es. ng/g). Alcune tecniche consentono l'individuazione di **singoli atomi o molecole** nel campione!

I **vantaggi** dei metodi strumentali rispetto ai metodi classici includono:

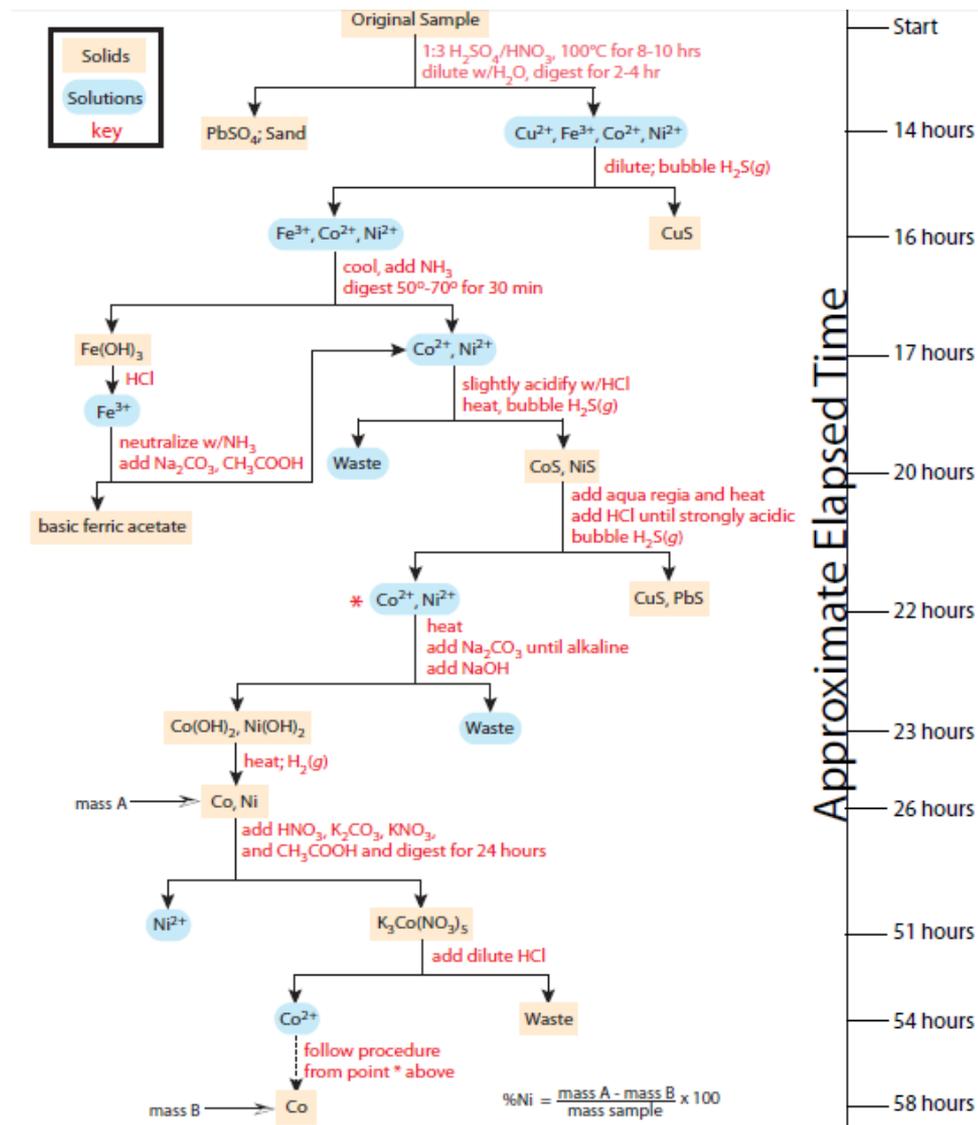
- la possibilità di effettuare **analisi in tracce** (ppm o ppb);
- la possibilità di analizzare **velocemente** un grande numero di campioni;
- la possibilità di **automatizzazione**;
- la possibilità di utilizzare tecniche **multicanale** (vedi slides seguenti);
- la minore necessità che l'operatore debba possedere delle competenze molto specifiche o che debba essere addestrato/affiancato per molto tempo.

CLASSIFICAZIONE DEL PROCESSO DI MISURA:

1) La tecnica analitica (classica o strumentale)

Esempio di metodo classico:

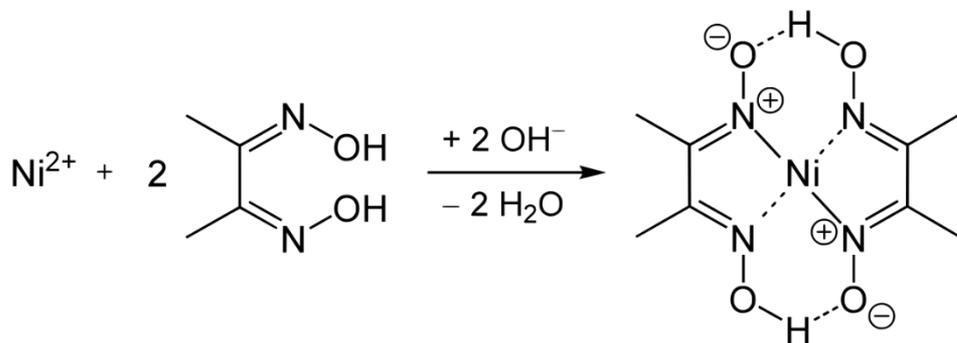
schema analitico di Fresenius per l'analisi gravimetrica del Ni un minerale. La massa del Ni non viene determinata direttamente, ma vengono isolati e pesati Ni+Co (mass A) e poi isolato il Co e pesato (mass B). Il processo di misura (escluso il pretrattamento del campione) **dura circa 44 ore.**



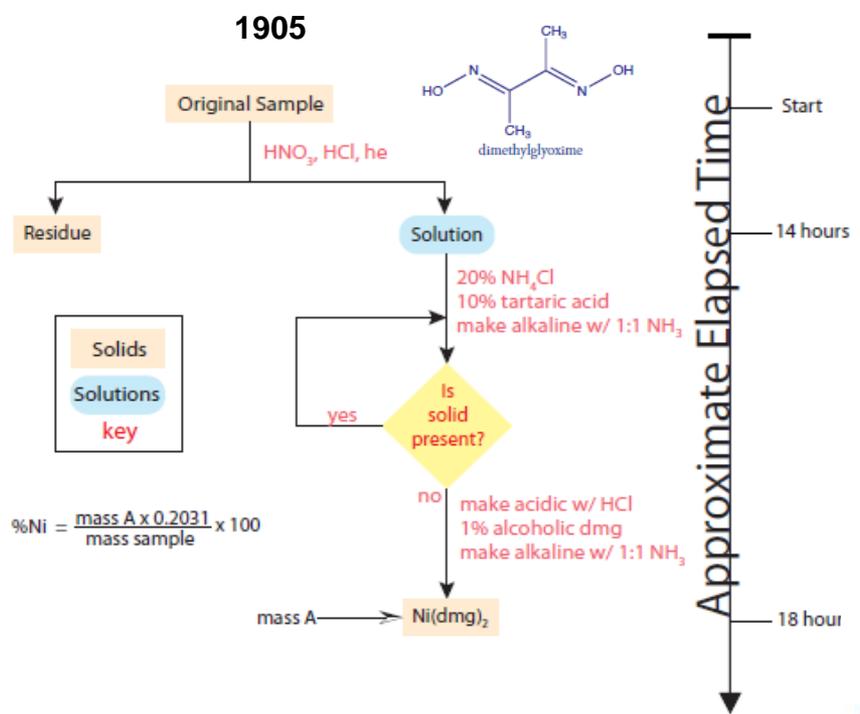
Approximate Elapsed Time

CLASSIFICAZIONE DEL PROCESSO DI MISURA:

1) La tecnica analitica (classica o strumentale)



Esempio di metodo classico alternativo che migliora le prestazioni per il fattore tempo: analisi gravimetrica del Ni un minerale utilizzando il dimetilgliossima (complessante del Ni). Il processo di misura (escluso il pretrattamento del campione) dura circa 4 ore.



$$\% \text{Ni} = \frac{\text{mass A} \times 0.2031}{\text{mass sample}} \times 100$$

NB: lo stadio preliminare di pretrattamento del campione (mineralizzazione /digestione acida del solido) è il più dispendioso in termini di tempo!!!

In generale:

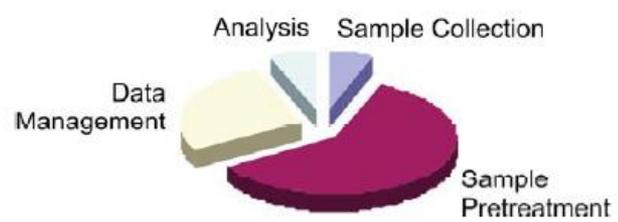


Figure 1: Distribution of task times to various task steps as a percentage

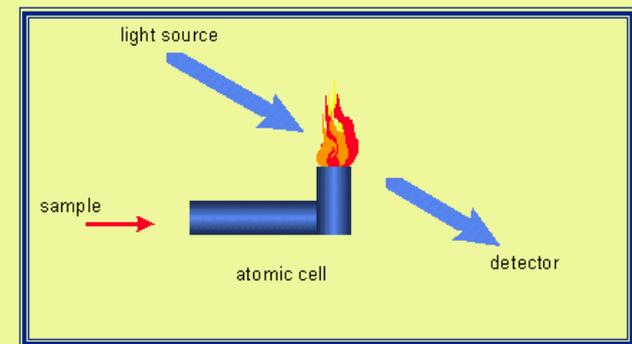
CLASSIFICAZIONE DEL PROCESSO DI MISURA: 1) La tecnica analitica (classica o strumentale)

Analisi strumentale: dagli anni Settanta la spettrometria di assorbimento atomico (AAS – atomic absorption spectroscopy) ha rimpiazzato il metodo gravimetrico per analizzare il Ni nei minerali, portando ad un processo di misura (escluso il pretrattamento del campione) che dura **alcuni minuti**.

Oggi il metodo analitico standard è lo spettrometro di emissione atomica al plasma induttivamente accoppiato (ICP-AES – inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy) ancora **più rapido, sensibile e automatizzabile**



AAS



Digestione assistita da microonde (30-90 minuti)

CLASSIFICAZIONE DEL PROCESSO DI MISURA:

1) La tecnica analitica

*L' **Analisi strumentale** può essere ulteriormente classificata in base ai principi secondo cui il segnale di misura viene generato, principalmente:*

- 1) **Metodi elettrochimici:** in cui l'analita partecipa ad una reazione redox o altri tipi di processi chimici. In potenziometria l'analita è parte di una cella galvanica che genera potenziale dovuto alla tendenza a raggiungere l'equilibrio termodinamico. In voltammetria l'analita è parte di una cella elettrolitica. La corrente fluisce quando un voltaggio viene applicato alla cella a causa della partecipazione dell'analita ad una reazione redox. Le condizioni operative della cella elettrolitica sono tali per cui l'intensità della corrente è direttamente proporzionale alla concentrazione di analita in soluzione;*
- 2) **Metodi spettrochimici:** in cui l'analita interagisce con la radiazione elettromagnetica. La maggior parte dei metodi di questa categoria sono basati sulla misura della quantità di luce assorbita dal campione (es. assorbimento atomico, assorbimento molecolare, risonanza magnetica nucleare). Altri metodi sono basati sulla misura della quantità di luce emessa dal campione (es. emissione atomica, fluorescenza molecolare)*
- 3) **Tecnica della spettrometria di massa:** in cui l'analita viene ionizzato e successivamente rilevato. E' molto utilizzata quale detector di tecniche di separazione come la gascromatografia e la cromatografia liquida. Inoltre può essere accoppiata al plasma induttivamente accoppiato (ICP) per effettuare analisi elementale*

CLASSIFICAZIONE DEL PROCESSO DI MISURA:

2) Segnale generato (singolo o multi-canale)

Questa classificazione concerne il metodo con cui vengono generati i dati di misura, cioè il tipo di informazione contenuta dai dati risultato dell'analisi:

- **Singolo canale:** la tecnica genera un unico numero per ogni analisi di un singolo campione (es. analisi potenziometrica e voltammetrica);
- **Multi-canale:** la tecnica genera una serie di numeri per ogni analisi di un singolo campione. Queste tecniche sono caratterizzate dalla possibilità di ottenere misure cambiando alcuni parametri indipendenti e controllabili durante l'analisi. Ad esempio nella spettroscopia molecolare di assorbimento si può ottenere un dato per ogni lunghezza d'onda della luce che viene fatta passare attraverso il campione. Alla fine dell'analisi si ottiene un grafico (spettro) che riporta l'intensità dell'assorbimento vs. la lunghezza d'onda .

Vantaggi:

1. La tecnica genera più dati contemporaneamente e quindi produce più informazione
2. E' possibile effettuare analisi multicomponente (cioè determinare la concentrazione di più analiti contemporaneamente);
3. E' possibile individuare interferenze dovute alla presenza di composti nella matrice che rispondono alla tecnica assime/al posto dell' analita. Spesso è possibile correggere la risposta dello strumento rispetto alle interferenze in modo da non generare errori sistematici nella misura della concentrazione dell'analita

