

CHIMICA ANALITICA II

CON LABORATORIO

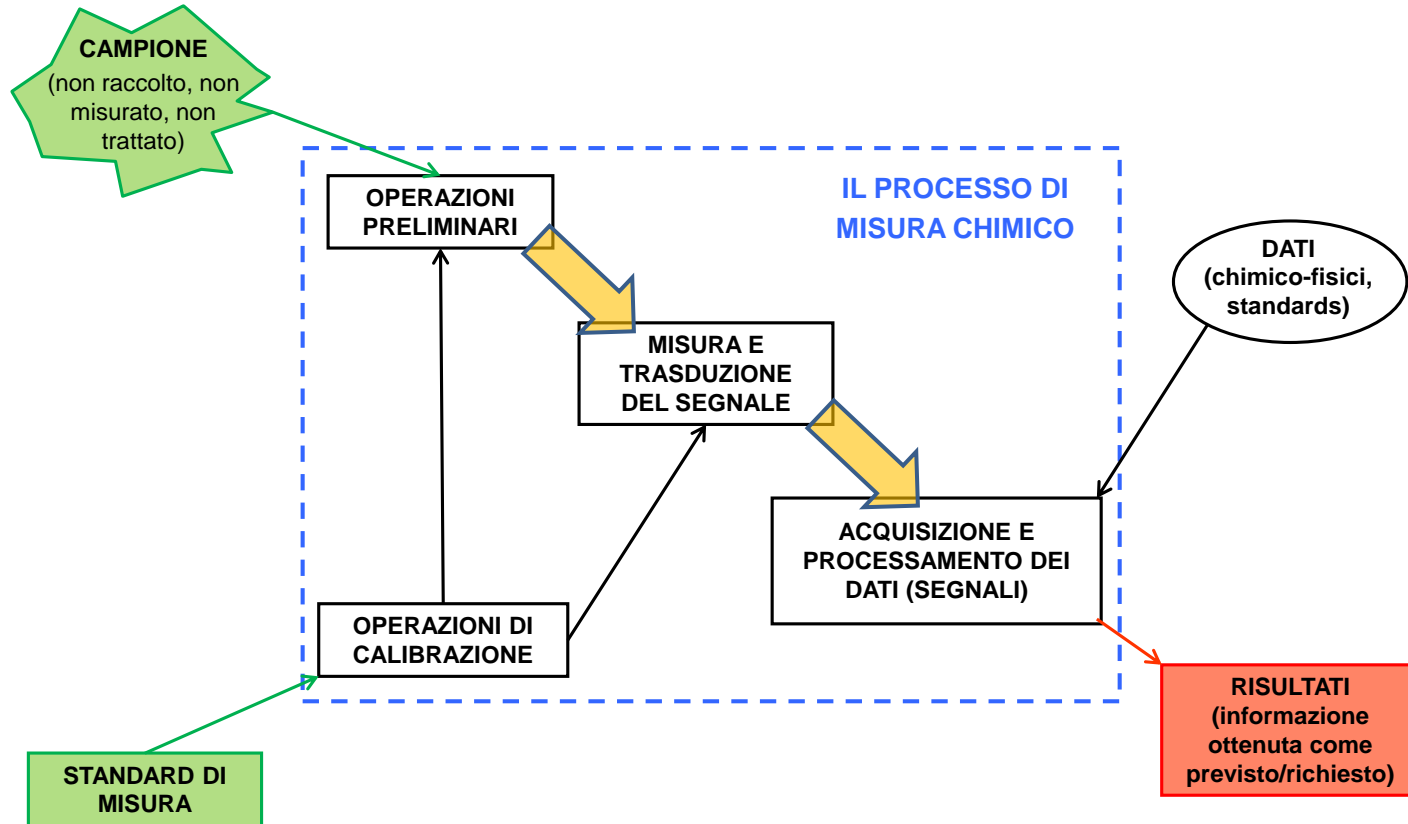
(AA 2020-21)

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

Campionamento

INTRODUZIONE

Torniamo allo schema del processo di misura chimico, o processo analitico:



Il *CAMPIONAMENTO* può essere considerato come il primo stadio delle **OPERAZIONI PRELIMINARI** che, assieme alla **preparazione del campione**, consentono di rendere il campione adatto alla misurazione.

➤ Obiettivi di campionamento

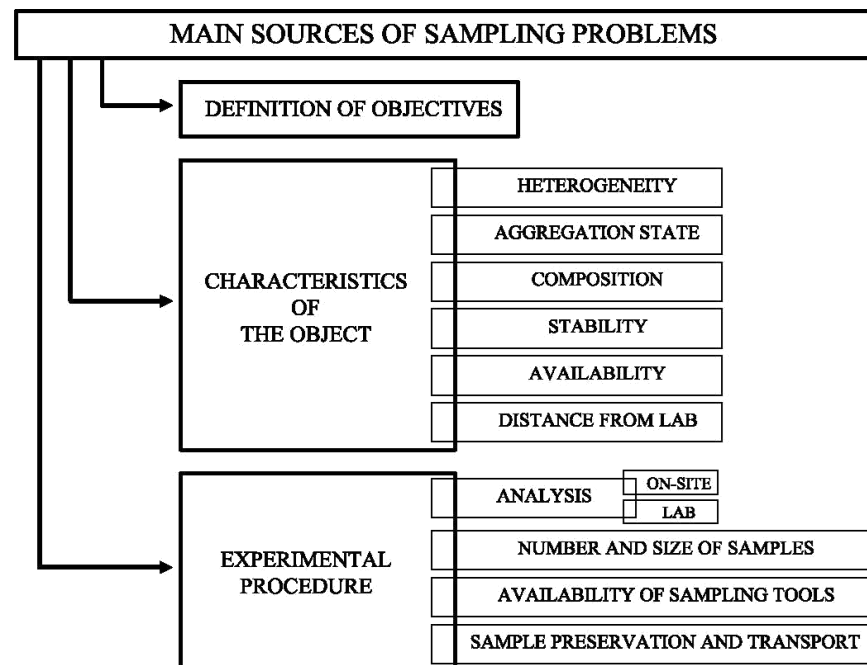
Il campionamento può essere definito in diversi modi, complementari tra di loro:

- la **procedura pratica** utilizzata per selezionare uno a più porzioni (aliquote) del materiale oggetto di studio;
- la linea di collegamento tra l'oggetto e gli altri passaggi della procedura analitica;
- il modo in cui si ottiene la **RAPPRESENTATIVITÀ** del risultato analitico rispetto ad una serie specifica di caratteristiche del materiale oggetto di studio, considerando sia le caratteristiche del materiale che le informazioni che si intende ricavare da esso.

Ottenere un campione rappresentativo del materiale oggetto di indagine non è una operazione semplice, bisogna valutare diversi fattori, ad es.:

- orizzonte spaziale;
- orizzonte temporale;
- stabilità del campione nel tempo;
- quantità di materiale disponibile.

Inoltre le **caratteristiche proprie del materiale e della procedura sperimentale** che si vuole utilizzare per l'analisi condizionano la **procedura di campionamento**.



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig-04-04

Es. Volumi d'aria campionati in ambienti indoor per identificare presenza RNA di SARS-CoV-2 nell'aerosol

Document	Sampling areas	Patients	Sampler	Sampler positioning	Sampling time and flow rate	N of samples	% of positive samples	RNA concentration
Chia et al. 2020	Three airborne infection isolation rooms in the general ward (GW)	5 days from swab tested positive	NIOSH biosampler (different PM fractions)	Two samplers per room (one sample for each bedside – different heights from the ground)	4h at 3.5 L/min	6	66.7 %	from 1.84 × 10 ³ to 3.38 × 10 ⁴ (copies per mL)
Guo et al. 2020 ^s	Isolation ward of ICU and GW (patients' rooms, corridor, pharmacy, doctors' office)	ICU (15 patients); GW (24 patients)	SASS 2300 Wetted Wall Cyclone Sampler	Near patients and air outlet	30 min at 300 L/min	65 (approx 10 days campaign)	6 % (intense positive); 18 % (weak positive)	from 0.52 to 3.8 (copies per L)
Jiang et al. 2020 ^s	High-risk area (isolation wards, consulting rooms, observation rooms)	1 positive patient in ICU; 15 suspected positive patients	MAS-100 ECO microbial air sampler	-	100 L/min	28	3.6 %	-
Lei et al. 2020	ICU and GW (patients' rooms)	ICU (4 patients); GW (5 patients)	NIOSH biosampler and DingBlue air sampler	Near the patient's bed; in the patient's bathroom	4h at 3.5 L/min (NIOSH); 30 min at 14 L/min	8 in ICU + 6 in GW (2-4 days repeated samples)	12.5 % (ICU); 33.3 % (GW); 16.6 % (weak-GW)	(Ct from 35.5 to 44.6)

Problema generale (spesso indicato/posto da non specialista)

Definizione degli obiettivi («Scoping») e procedure

Pianificazione raccolta dati/campionamento

(Modello concettuale dell'oggetto / sistema / fenomeno da descrivere)

Campionamento e produzione **dati**/misure

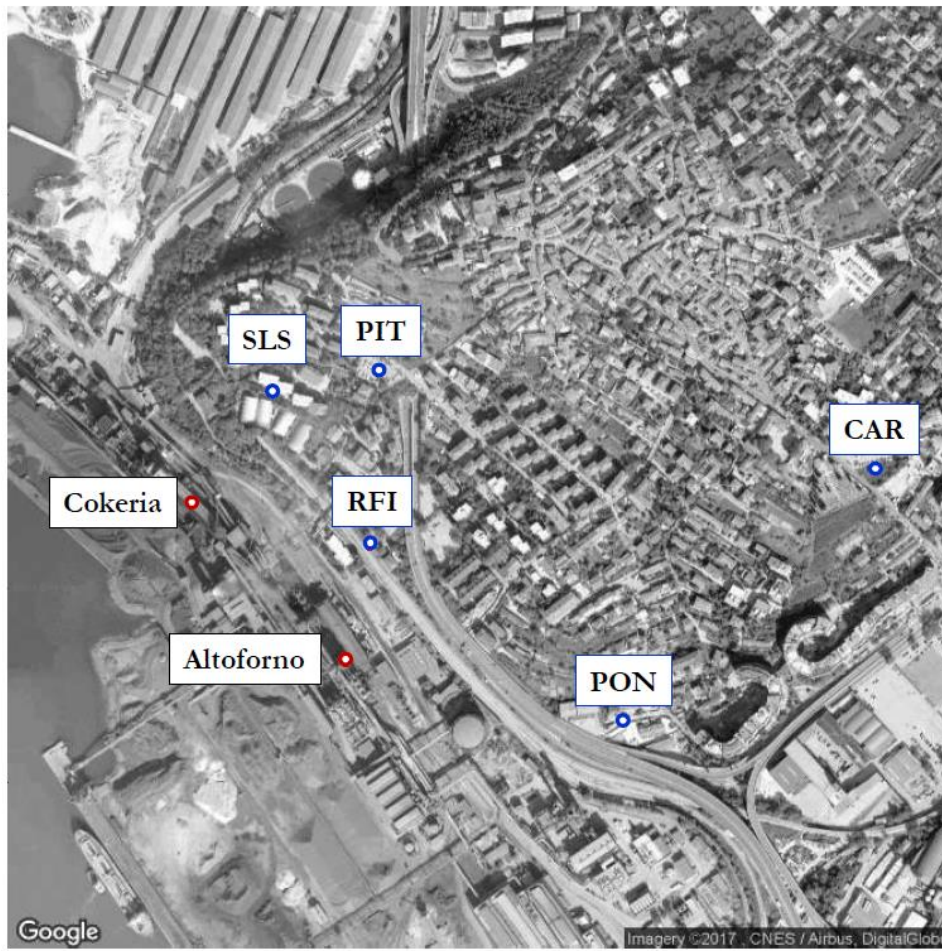
Razionalizzazione/*elaborazione* dati misurati e raccolta dati «ancillari», con produzione di **informazione** (es. concentrazione di X più alta del «normale», qui invece che là, al tempo t_3 invece che al t_7 , associata a concentrazioni basse di Y, che si verificano dopo 40 minuti dall'evento E)

Contestualizzazione dell'informazione chimica prodotta, integrazione di informazioni «non chimico-fisiche» e interpretazione del fenomeno oggetto di studio: produzione di **conoscenza**, utile come *supporto alle decisioni*

Esempio: CARATTERIZZAZIONE DELLA QUALITA' DELL'ARIA

Scoping: Criteri generali minimi (DLgs 155/2010) vs contesto specifico

POSITIONING THE MONITORING STATIONS IN THE RIGHT (Relevant) PLACE



Before 2016:

CAR, the only station under public control, official node of the public AQ monitoring network

RFI, just for industrial performance assessment (not AQ)

PIT, under private control

In 2016:

PON starts to monitor (in Summer 2016)

In 2017:

Continuous noise monitoring close to SLS

SLS starts to monitor, initially for initiative of the Prosecutor's Office of the Court of Trieste

In 2018: SLS under control of ARPA



DLgs 155/2010

Allegato V

(art. 7, commi 1, 2 e 3, e art. 12, comma 2)

Numero minimo delle stazioni di misurazione per biossido di zolfo, biossido di azoto, ossidi di azoto, particolato (PM10 e PM2,5), piombo, benzene, monossido di carbonio, arsenico, cadmio, nichel e benzo(a)pirene.

1. Numero minimo di stazioni di misurazione per la valutazione della qualità dell'aria ambiente in relazione ai valori limite previsti per la protezione della salute umana ed alle soglie di allarme nelle zone e negli agglomerati in cui le misurazioni in siti fissi costituiscono l'unica fonte di informazioni.

1. Per le fonti diffuse si applicano le seguenti tabelle:

Tabella 1

Popolazione dell'agglomerato o della zona (in migliaia di abitanti)	Se la concentrazione massima supera la soglia di valutazione superiore (1) (2)		Se la concentrazione massima è compresa tra la soglia di valutazione superiore e quella inferiore	
	Per inquinanti diversi dal PM	Per il PM (3) (somma delle stazioni di PM10 e PM2,5)	Per inquinanti diversi dal PM	Per il PM (3) (somma delle stazioni di PM10 e PM2,5)
0-249	1	2	1	1
250-499	2	3	1	2
500-749	2	3	1	2
750-999	3	4	1	2
1000-1499	4	6	2	3
1500-1999	5	7	2	3
2000-2749	6	8	3	4
2750-3749	7	10	3	4
3750-4749	8	11	3	6
4750-5999	9	13	4	6
≥6000	10	15	4	7

Allegato IX

(art. 8, commi 3, 4 e 5 e art. 19 commi 8, 12, 13)

Numero minimo di stazioni di misurazione per l'ozono

1. Numero minimo di stazioni di misurazione nelle zone e negli agglomerati in cui le misurazioni in siti fissi costituiscono l'unica fonte di informazioni.

Popolazione (< 1 000)	Agglomerati (stazioni in siti urbani e suburbani) (1)(2)	Altre zone (stazioni siti suburbani e rurali) (1)
< 250		1 ⁽¹⁾
< 500	1 ⁽¹⁾	2 ⁽¹⁾
< 1 000	2 ⁽¹⁾	2 ⁽¹⁾
< 1 500	3	3
< 2 000	3	4
< 2 750	4	5
< 3 750	5	6
> 3 750	1 stazione supplementare per 2 milioni di abitanti	1 stazione supplementare per 2 milioni di abitanti

(1) Deve essere prevista almeno una stazione di misurazione nei siti suburbani, dove può verificarsi la maggiore esposizione della popolazione.

(2) Negli agglomerati per i quali sono previste due o più stazioni di misurazione, almeno il 50% delle stazioni di misurazione deve essere inserito nei siti suburbani.

(3) Nei casi previsti dal paragrafo 4, punto 4 le stazioni di misurazione possono essere assenti alle condizioni ivi previste.



Figura 10 – fotografia satellitare dell'area di Servola vicino alla fiera, con indicazione delle tre aree a cui viene fatto riferimento nel corso dello studio

SERVOLA - ZONA I (via san Lorenzo in Selva, via Pitacco)



INDIRIZZO	NUMERO	Tot-Residenti	Numero-Famiglie	ZONA
PITACCO GIORGIO via 2	2	14	7	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 3	3	10	5	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 4	4	12	8	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 6	6	14	10	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 7	7	9	8	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 8	8	11	7	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 9	9	11	6	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 11	11	18	9	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 11/1	11/1	16	8	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 11/2	11/2	15	7	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 11/3	11/3	15	8	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 11/4	11/4	16	11	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 11/5	11/5	12	9	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 11/6	11/6	16	8	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 13	13	13	8	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 15	15	12	6	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 17	17	13	7	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 19	19	8	6	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 21	21	10	8	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 23	23	14	7	1-SELVA
SAN LORENZO IN SELVA via 21	21	21	10	1-SELVA
SAN LORENZO IN SELVA via 23	23	5	2	1-SELVA
SAN LORENZO IN SELVA via 25	25	3	2	1-SELVA
SAN LORENZO IN SELVA via 25/1	25/1	14	8	1-SELVA
SAN LORENZO IN SELVA via 25/2	25/2	32	14	1-SELVA
SAN LORENZO IN SELVA via 25/3	25/3	21	12	1-SELVA
SAN LORENZO IN SELVA via 25/4	25/4	14	8	1-SELVA
SAN LORENZO IN SELVA via 27	27	7	3	1-SELVA
SAN LORENZO IN SELVA via 146	146	15	8	1-SELVA
SAN LORENZO IN SELVA via 148	148	12	11	1-SELVA
SAN LORENZO IN SELVA via 150	150	18	8	1-SELVA
SAN LORENZO IN SELVA via 154	154	8	5	1-SELVA



COMUNE DI TRIESTE

Trieste

SERVOLA - ZONA 3 (via Carpineto, via dei Vigneti, Ratto della Pileria)



INDIRIZZO	NUMERO	Tot-Residenti	Numero-Famiglie	ZONA
dei VIGNETI via 46	46	5	2	3-CARPINETO
dei VIGNETI via 48	48	4	1	3-CARPINETO
dei VIGNETI via 50	50	3	1	3-CARPINETO
dei VIGNETI via 56	56	2	1	3-CARPINETO
dei VIGNETI via 58	58	3	2	3-CARPINETO
dei VIGNETI via 58/1	58/1	5	1	3-CARPINETO
dei VIGNETI via 60	60	2	1	3-CARPINETO
dei VIGNETI via 62	62	2	2	3-CARPINETO
del CARPINETO via 18	18	31	18	3-CARPINETO
del CARPINETO via 20	20	21	11	3-CARPINETO
del CARPINETO via 20/1	20/1	29	15	3-CARPINETO
del CARPINETO via 21	21	1	1	3-CARPINETO
del CARPINETO via 21/1	21/1	2	1	3-CARPINETO
del CARPINETO via 22	22	3	1	3-CARPINETO
del CARPINETO via 23	23	5	3	3-CARPINETO
del CARPINETO via 24	24	2	1	3-CARPINETO
del CARPINETO via 24/1	24/1	6	4	3-CARPINETO
del CARPINETO via 25	25	1	1	3-CARPINETO
del CARPINETO via 26	26	5	5	3-CARPINETO
del CARPINETO via 26/1	26/1	2	2	3-CARPINETO
del CARPINETO via 26/3	26/3	3	1	3-CARPINETO
del CARPINETO via 27	27	9	7	3-CARPINETO
del CARPINETO via 27/1	27/1	16	7	3-CARPINETO
del CARPINETO via 28	28	5	2	3-CARPINETO
del CARPINETO via 29	29	15	9	3-CARPINETO
del CARPINETO via 30	30	1	1	3-CARPINETO
del CARPINETO via 31	31	6	4	3-CARPINETO
del CARPINETO via 33	33	1	1	3-CARPINETO
del CARPINETO via 35	35	1	1	3-CARPINETO
della PILERIA ratto 2	2	2	1	3-CARPINETO
della PILERIA ratto 2/1	2/1	4	1	3-CARPINETO
della PILERIA ratto 4	4	5	2	3-CARPINETO
della PILERIA ratto 6	6	4	1	3-CARPINETO
della PILERIA ratto 8	8	3	2	3-CARPINETO
della PILERIA ratto 10	10	4	2	3-CARPINETO
della PILERIA ratto 12	12	3	2	3-CARPINETO
VALERIO FESTO via 1	1	3	3	3-CARPINETO
VALERIO FESTO via 3	3	2	1	3-CARPINETO
VALERIO FESTO via 5	5	2	2	3-CARPINETO
VALERIO FESTO via 7	7	1	1	3-CARPINETO
VALERIO FESTO via 9	9	3	1	3-CARPINETO



COMUNE DI TRIESTE

Trieste

(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

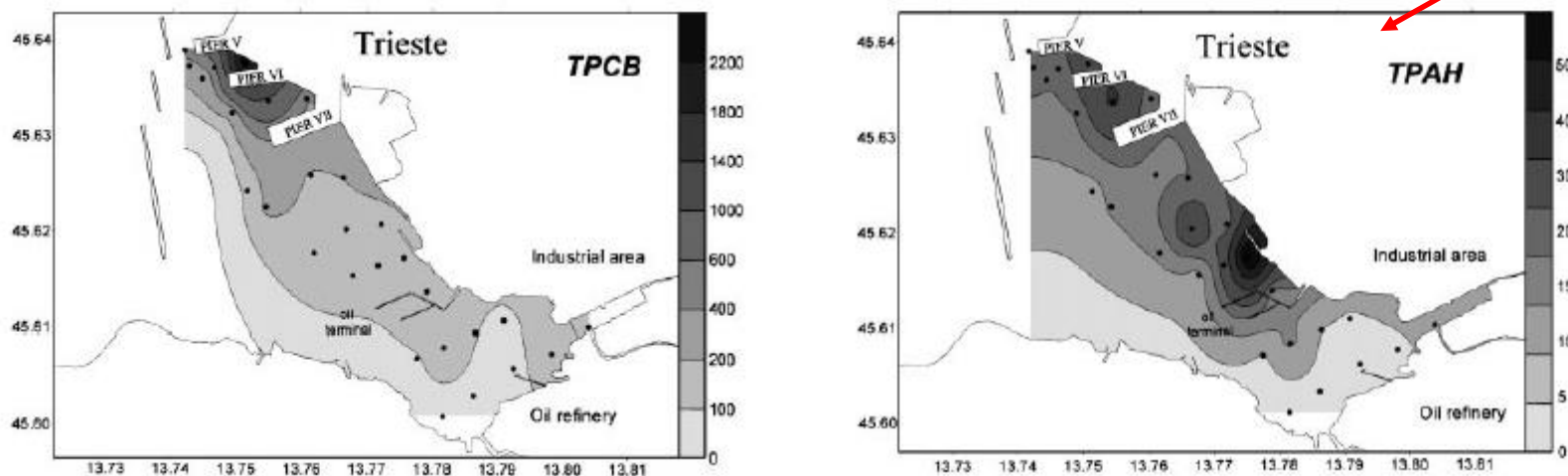
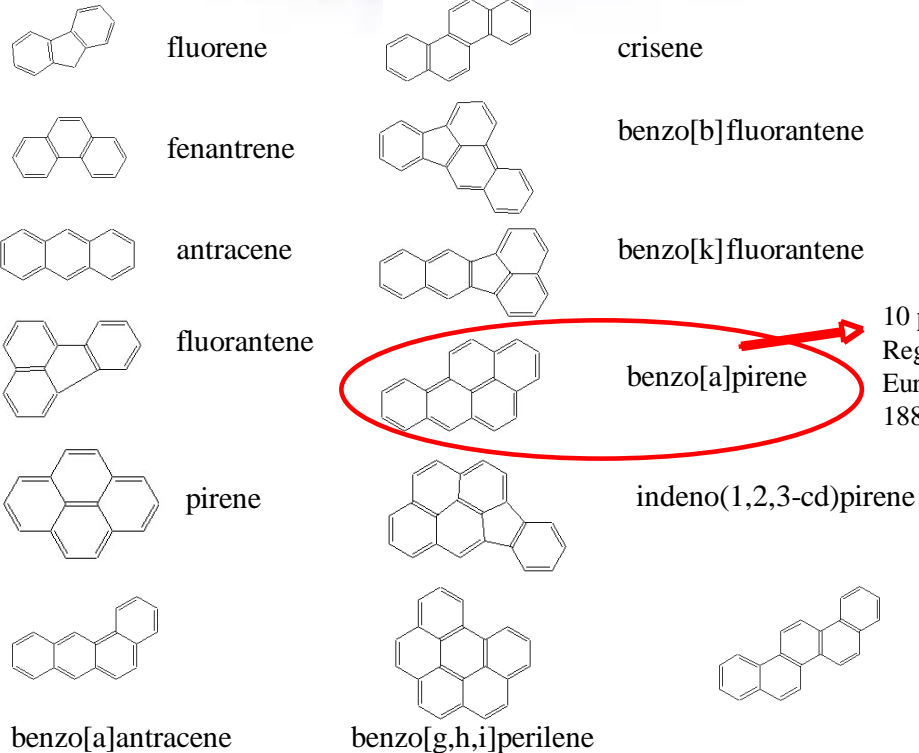
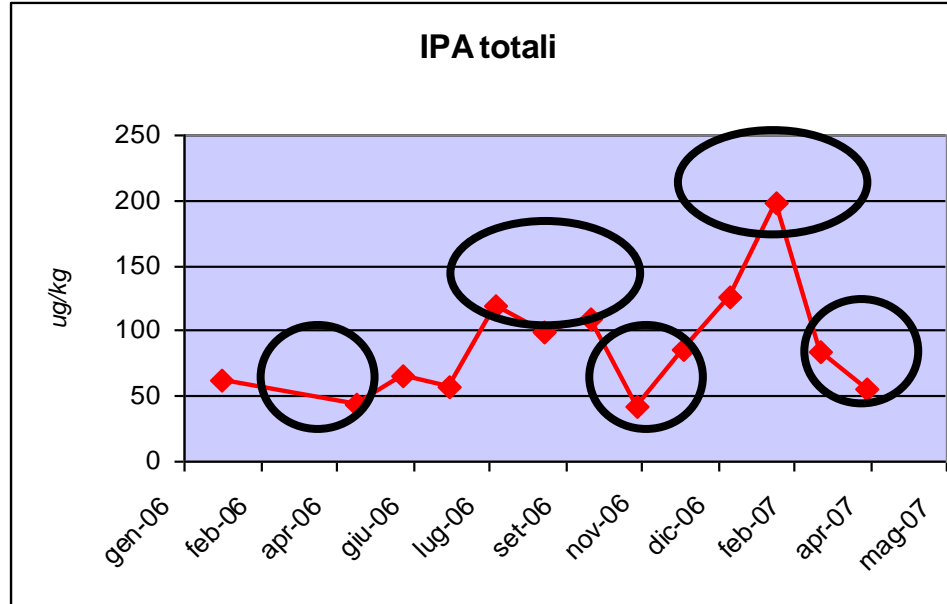


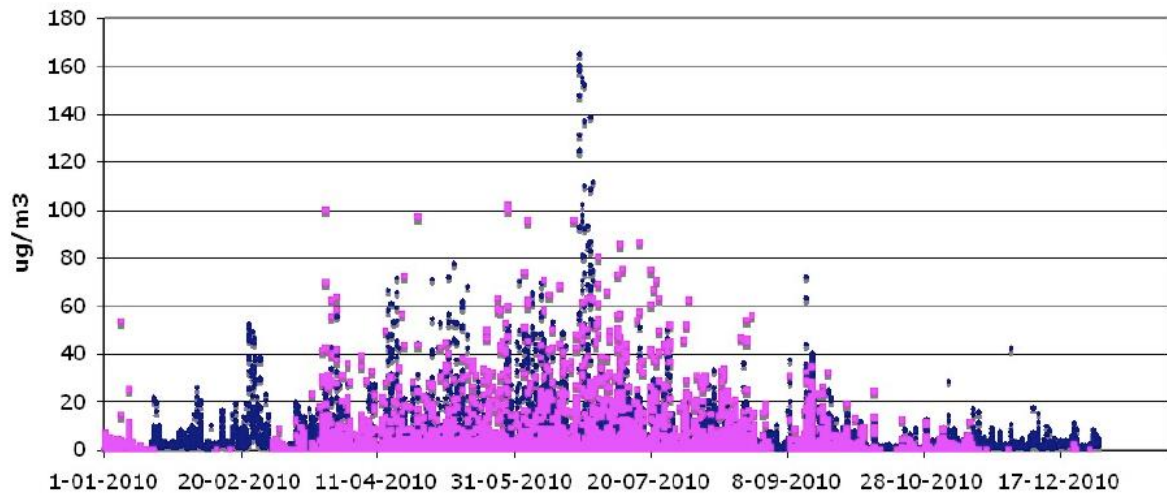
Fig. 4 Iso-concentration curves for (a) TPCB (ng g^{-1} dry sediment) and (b) TPAH ($\mu\text{g g}^{-1}$ dry sediment).

Andamento IPA

Mytilus galloprovincialis



Concentrazioni orarie nel 2010



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

Figura 3: Rilevazioni orarie del benzene

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

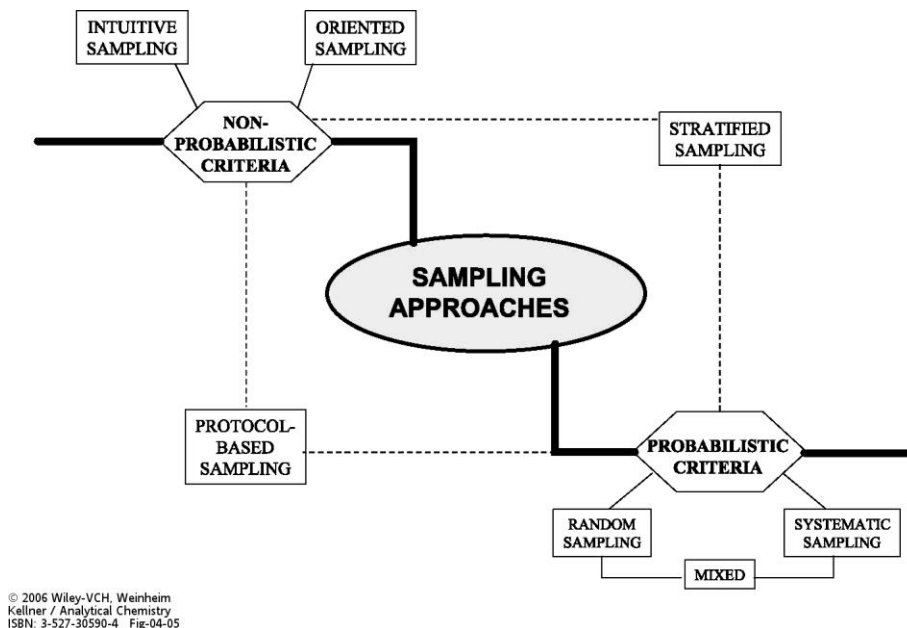


Figura 10: Direzioni da cui provengono i venti nei casi in cui le concentrazioni di benzene sono maggiori di 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, nelle stazioni di via Pitacco, RFI e San Sabba (dall'alto al basso) per il 2010; il raggio del settore circolare è proporzionale alla percentuale di valori maggiori di 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ che provengono dalla direzione considerata

➤ Procedura di campionamento

La procedura di campionamento deve essere costruita rispondendo alle seguenti domande:

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



Gli approcci della procedura di campionamento possono essere diversi:

- **basati su criteri probabilistici:** si considerano dei metodi statistici per stabilire delle regole per campionare parti del materiale (oggetto), es. campionamento di un terreno;
- **basati su criteri non-probabilistici:** in questo caso si assume che ci sia probabilità zero di poter prelevare alcune o molte parti del materiale, es. campionamento di un corso d'acqua

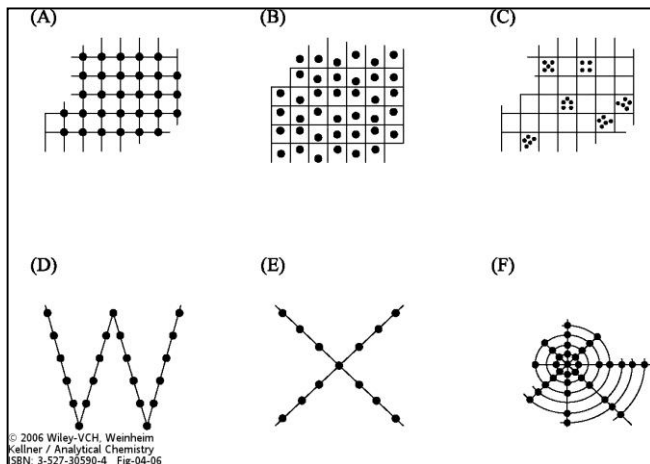
segue →

❖ Criteri probabilistici

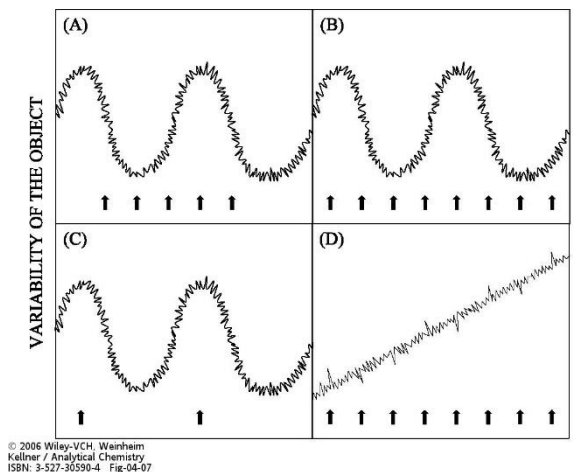
Ci sono tre tipi di criteri probabilistici applicabili:

- a) **random**: viene condotto in modo che tutte le parti del materiale (detto "lotto") hanno la stessa probabilità di essere campionate. Ciò di solito comporta la raccolta di un grande numero di campioni;
- b₁) **sistematico nello spazio**: i campioni vengono raccolti secondo specifici schemi spaziali scelti a seconda delle caratteristiche del materiale e delle informazioni che si vogliono ricavare. Questo è il metodo più applicato;
- b₂) **sistematico nel tempo**: quando l'oggetto dell'indagine è di natura dinamica (cioè la sua composizione cambia in maniera ciclica o meno nel tempo) si possono scegliere diversi intervalli temporali a seconda degli scopi;
- c) **misto**: per sistemi molto complessi si possono applicare approcci misti.

Approccio
sistematico
nello spazio



Approccio
sistematico
nel tempo



segue →

❖ **Criteri non-probabilistici**

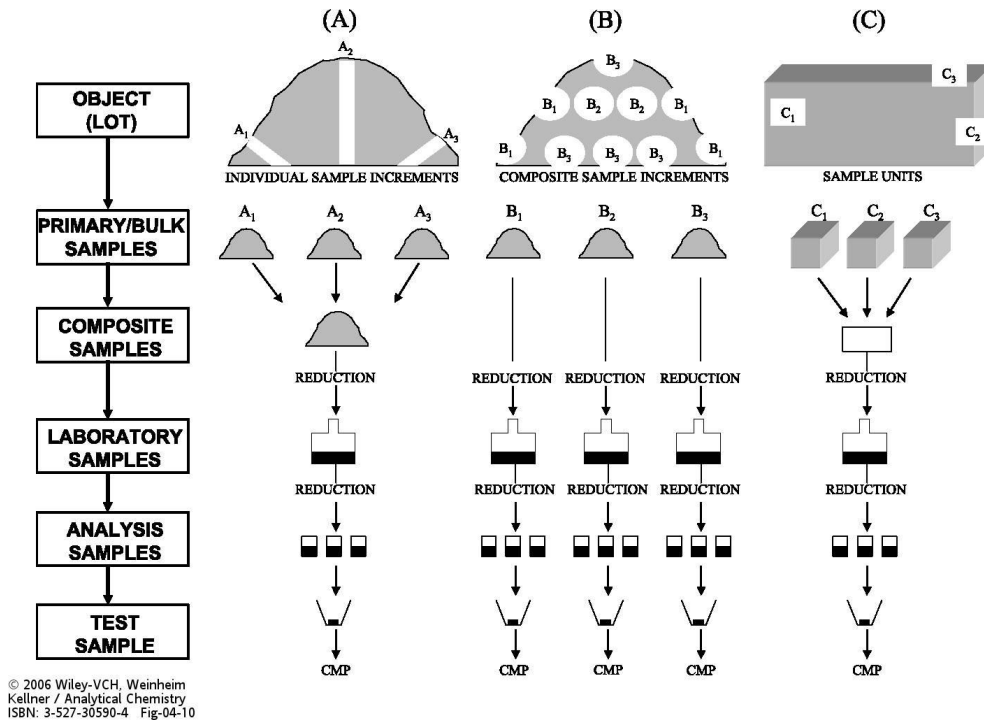
Ci sono due tipi di criteri non-probabilistici applicabili:

- a) **intuitivo**: l'analista, in base alla sua personale esperienza, sceglie le porzioni di materiale da analizzare, ad es. quando visivamente c'è una parte del materiale alterata di cui si vogliono determinare le caratteristiche;
- b) **orientato**: è la scelta migliore quando il problema analitico richiede informazioni molto specifiche e ben definite, ad es. la concentrazione di metalli in particelle sospese di una determinata dimensione in acque naturali.

➤ **Tipi di campione**

- ✓ Un **campione** è definito come: una **porzione** (cioè una parte singola, discreta, ben definita) prelevata dal materiale oggetto di indagine in accordo con la procedura di campionamento utilizzata;
- ✓ Il **materiale** (oggetto) può essere definito tramite il termine statistico **popolazione** (cioè un insieme finito o infinito di parti che differiscono da parti di popolazioni diverse);
- ✓ Un **lotto** è un materiale (oggetto) di cui si assume che tutte le parti appartengano alla **stessa popolazione**.

- ✓ Un **campione** può anche essere definito in base alla procedura con cui è stato prelevato (vedi slides precedenti), oppure in base alla sua **dimensione** e "**distanza**" (in termini di passaggi intermedi di riduzione di dimensione) dal materiale oggetto di indagine.



(CMP = Chemical Measurement Process)

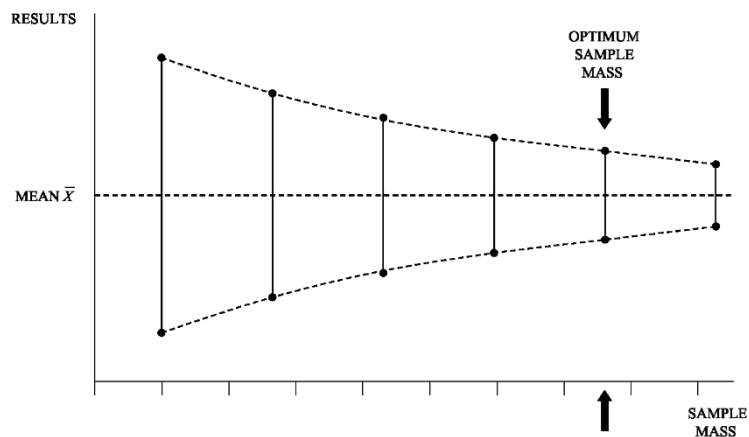
Sintesi su campionamento matrici alimentari <https://people.umass.edu/~mcclemen/581Sampling.html>

➤ Errori di campionamento

- **Errori sistematici:** sono dovuti a **difetti** della procedura di campionamento, ad es.
 - apparecchiature inappropriate,
 - conservazione del campione inadeguata,
 - aumento o diminuzione di massa dovuta ad interazioni con il contenitore di trasporto,
 - reattività con agenti atmosferici (H_2O , CO_2 , O_2 , metabolismo di microorganismi).

Possono avere segno positivo o negativo, e sono, in linea di principio, eliminabili poiché identificabili.

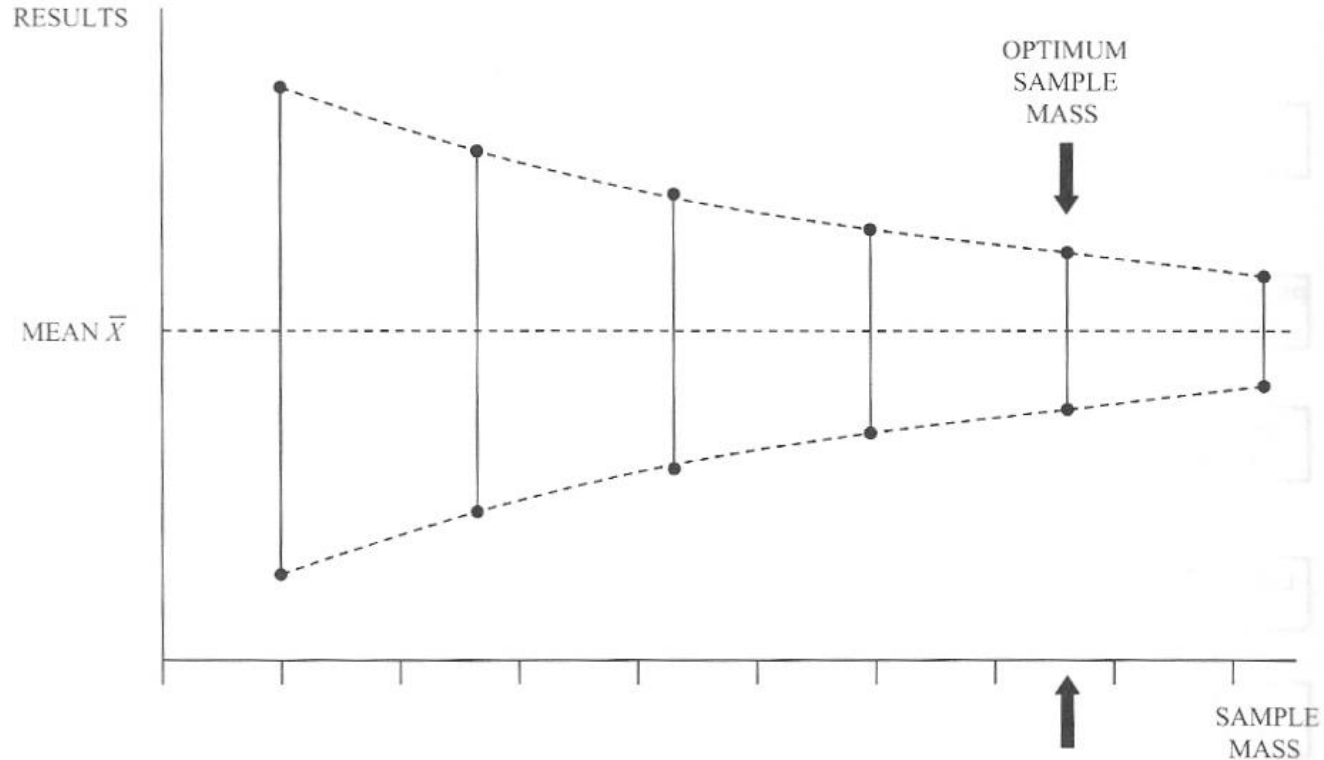
- **Errori casuali/random:** derivano dalla **variabilità** inerente la procedura di campionamento ed, in particolare, la manca di omogeneità del materiale (oggetto). In genere diminuiscono con l'aumentare della quantità di campione e con il numero dei campioni. Assumendo che l'eterogeneità del materiale abbia una distribuzione gaussiana, questi errori possono essere quantificati attraverso la **deviazione standard**.



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig.04-11

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 $WR^2 = K_s$ is valid in many situations. 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 samples of weight W ”

Kratochvil, *An.Chem.* 1981 <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac00231a001>

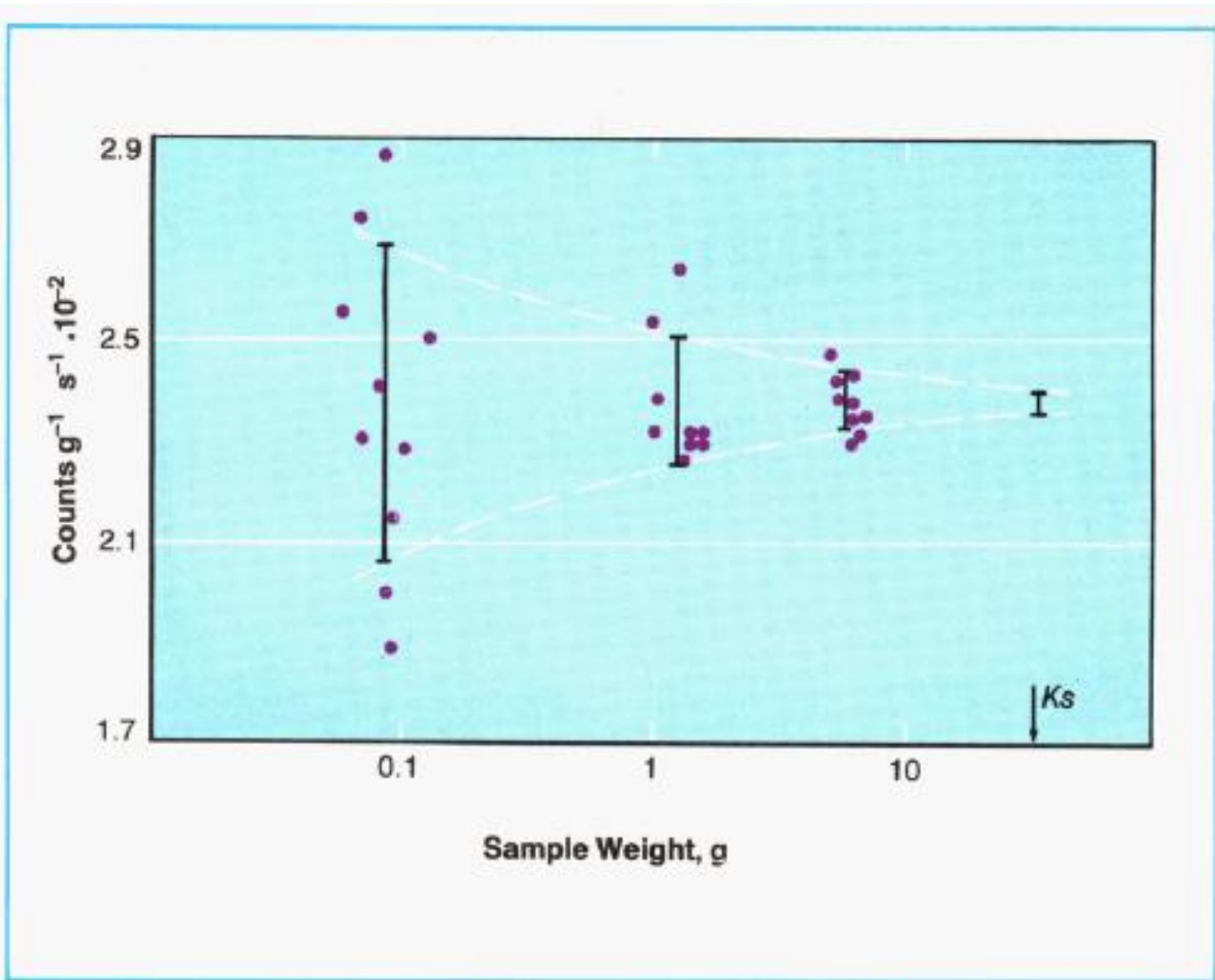


Figure 3. Sampling diagram of sodium-24 in human liver homogenate (from Reference 7)

IL SITO ACQUARIO

1998

2007

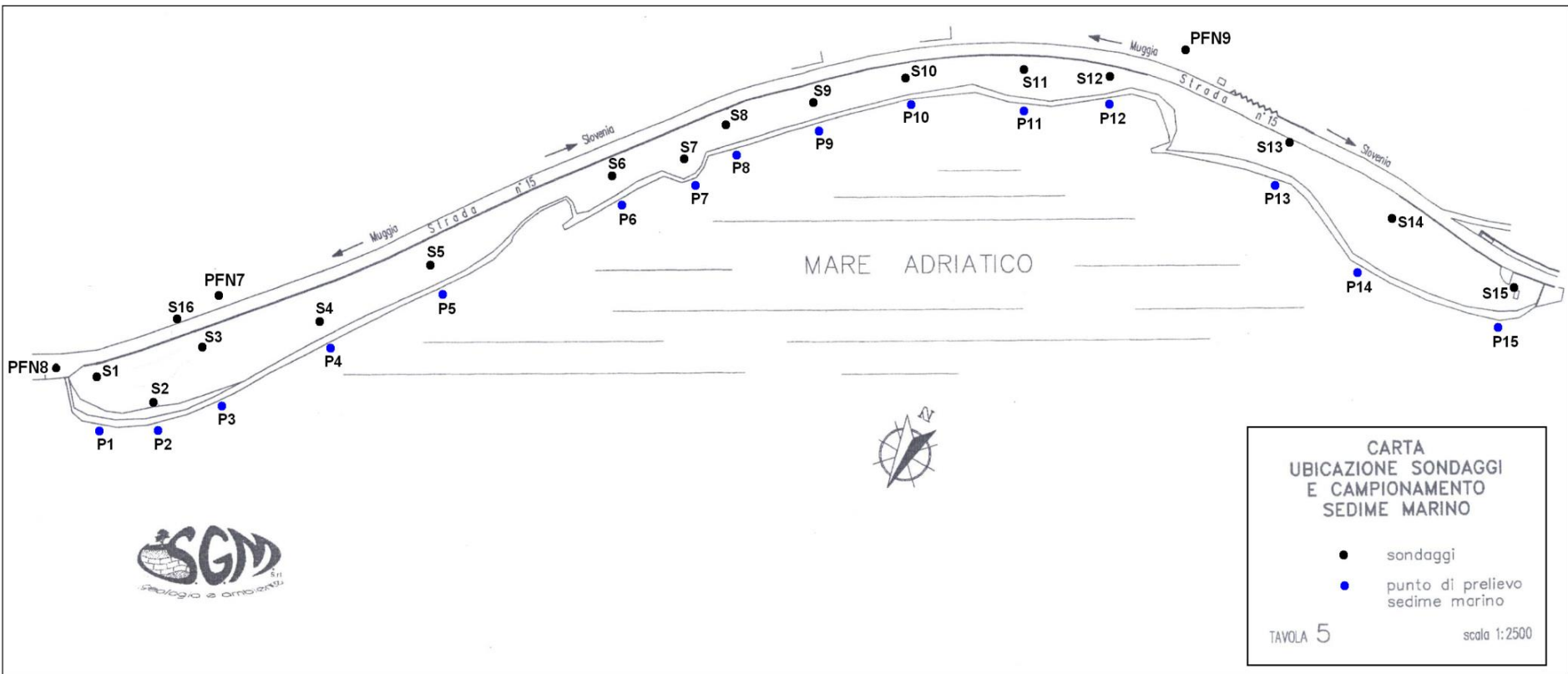


Terrapieno di colmata (fascia a mare a valle della strada Provinciale n.14 Muggia-Lazzaretto).

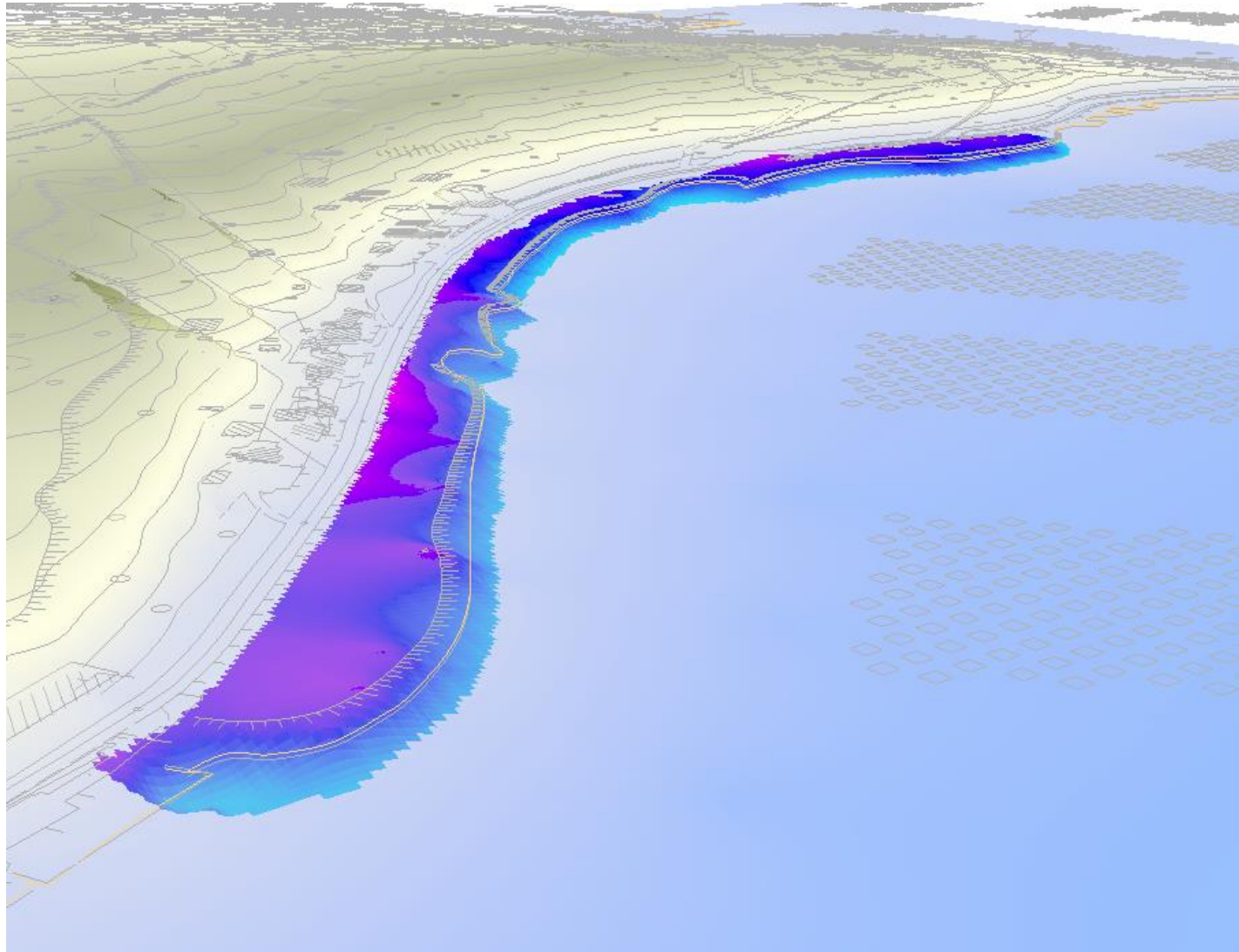
Superficie 28.094 m² = 24.583 m² di terrapieno + 3.511 m² di scogliera.

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.

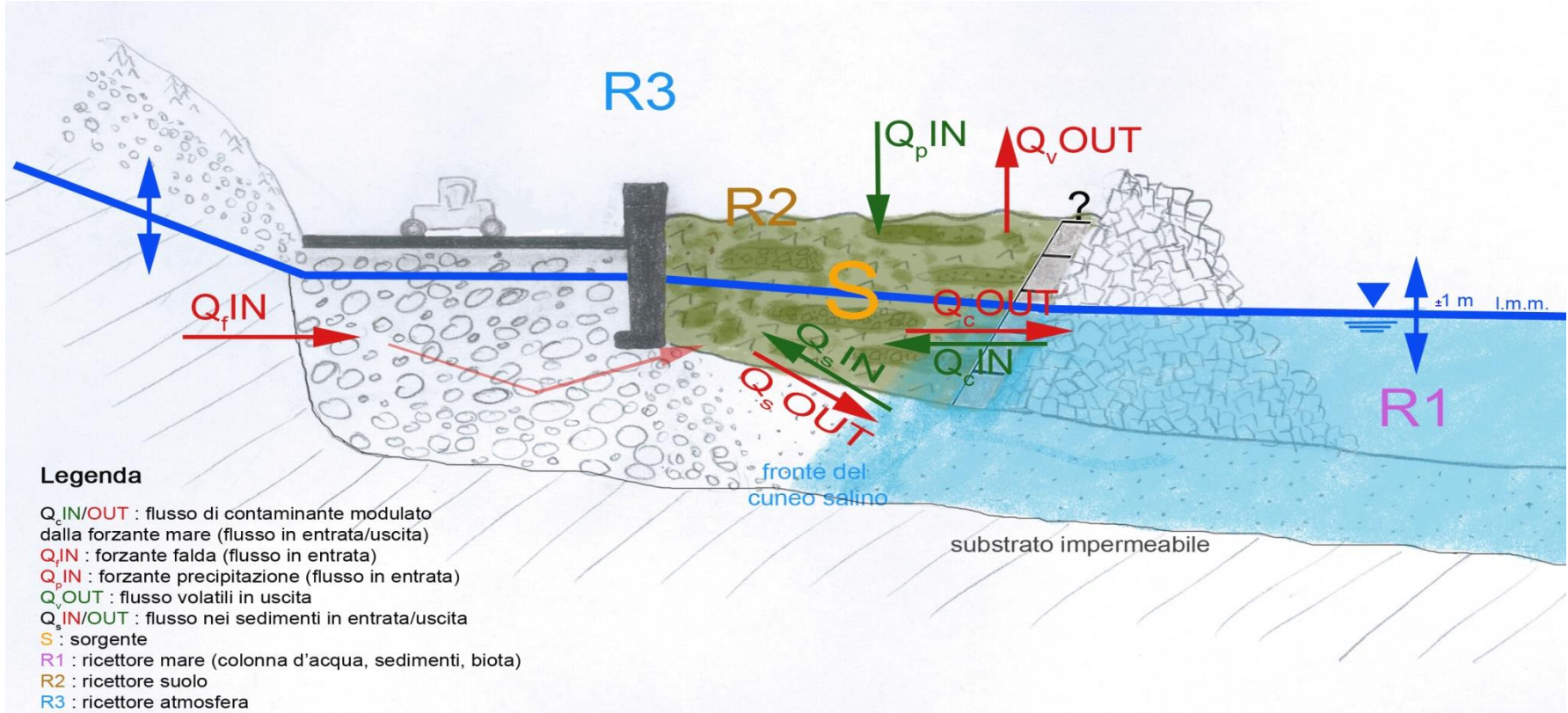
Ubicazione sondaggi e sedime marino



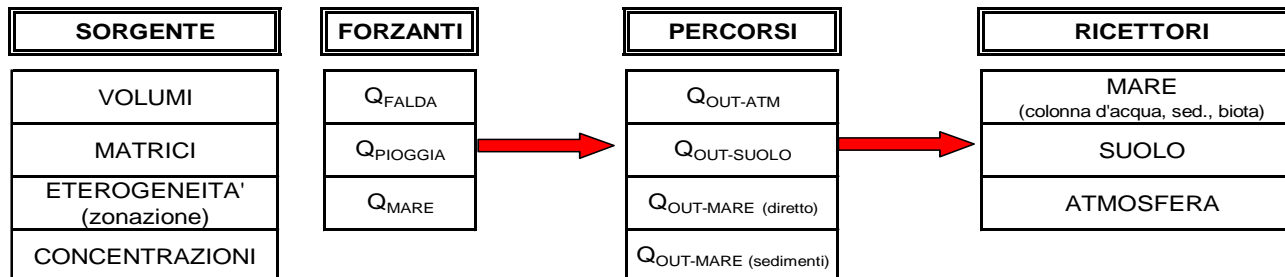
DATABASE PER ANALISI DATI E PIANIFICAZIONE INTERVENTI



Nuovo MODELLO CONCETTUALE PRELIMINARE



SORGENTE \Rightarrow TRASPORTO \Rightarrow 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)





Dipartimento di Trieste



1. Messa a punto di metodiche per la determinazione di composti organostannici in ambiente marino

Conpara con

http://www.isprambiente.gov.it/files/pubblicazioni/quaderni/ricercamarina/Quad_RicMar_8_16_Comp_Organostannici.pdf

Composti organostannici



Processi di distribuzione nell'ambiente marino

R = alchile, arile

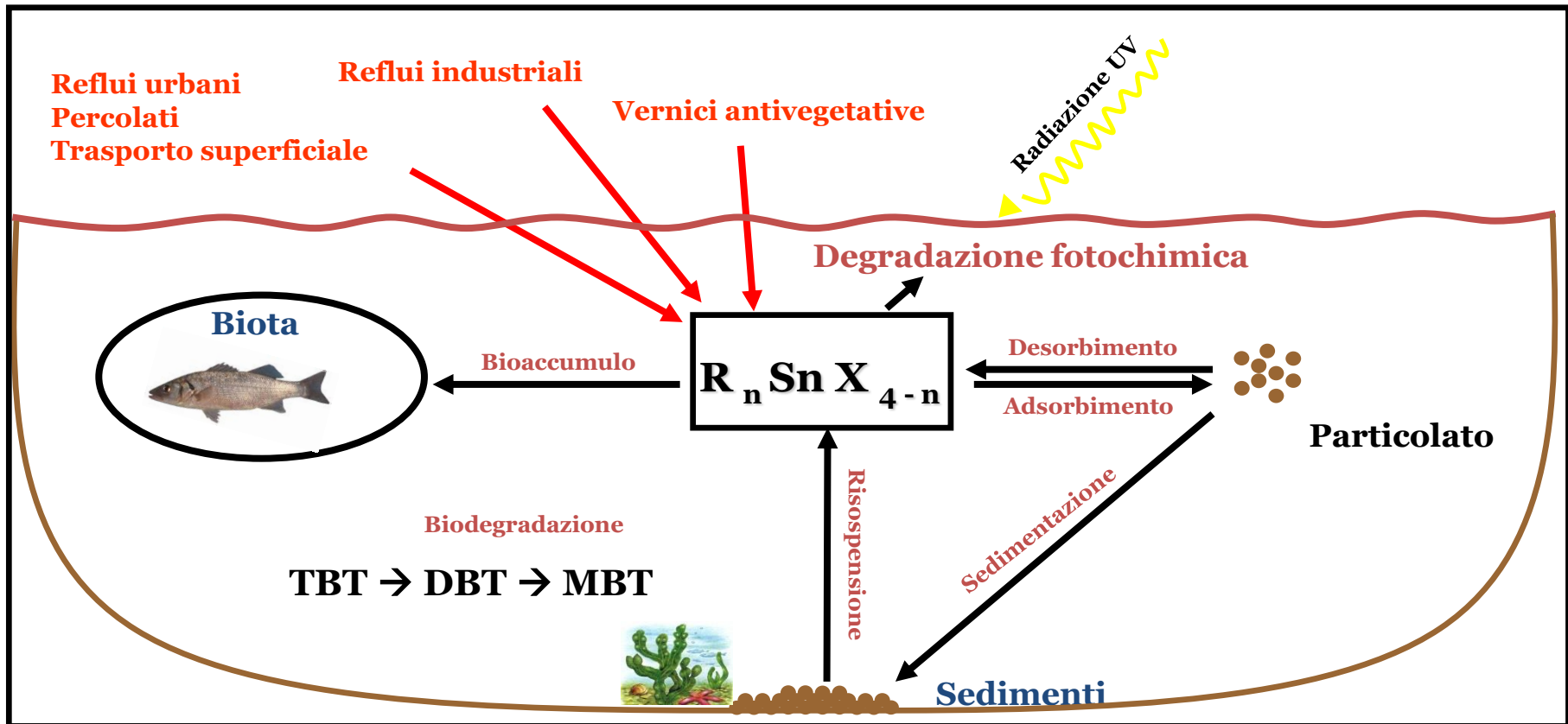
X = Cl⁻, Br⁻, OH⁻



Composti organostannici



Processi di distribuzione nell'ambiente marino



Modificato da: Hoch, M., 2001. Appl. Geochem. 16, 719-743

Composti organostannici



Rilevanza ambientale

- *Crassostrea gigas* → Allevamenti di ostriche di Arcachon Bay:

- diminuzione della riproduzione

- anomalie nella calcificazione delle conchiglie

<http://www.vliz.be/imisdocs/publications/63431.pdf>

- Gasteropodi marini → *imposex*

- Molluschi (*Mytilus galloprovincialis*) → Azione su *stress protein*

Non esistono biomarker specifici per il TBT. La quantificazione chimica risulta, al momento, l'unico metodo certo per la sua individuazione e quantificazione.

Composti organostannici



Legislazione

- Francia, 1982: proibito su imbarcazioni di lunghezza <25 metri
- Provvedimenti analoghi in Italia, Regno Unito, Stati Uniti, Svizzera, Germania e Giappone
- 2001 **IMO (Organizzazione Marittima Internazionale)**:
 - Gennaio 2003: bandito l'utilizzo delle vernici contenenti TBT
 - Gennaio 2008: rimozione completa delle vernici contenenti stagno dagli scafi delle navi

Composti organostannici



Legislazione

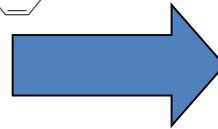
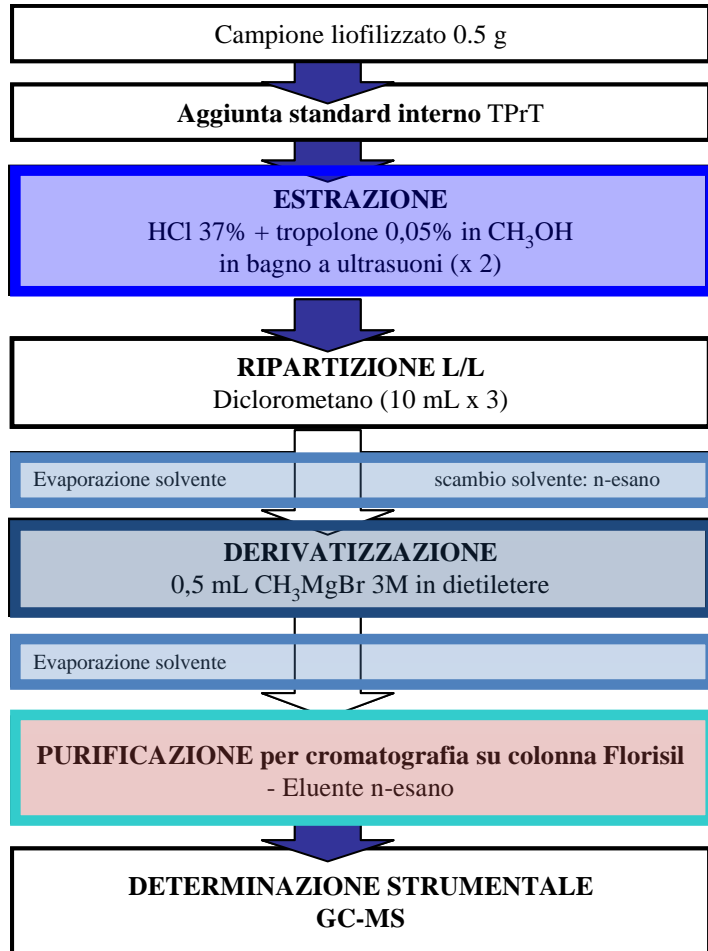
- **D.M. 367/2003**: TBT e DBT vengono identificati come sostanze prioritarie pericolose.
- Limiti per il raggiungimento standard di qualità per la matrice acquosa e per i sedimenti delle acque marino-costiere, lagunari e degli stagni costieri:

	Standard di qualità delle acque ($\mu\text{g/l}$)		Standard di qualità sedimenti ($\mu\text{g/kg s.s.}$)
	2008	2015	
DBT catione	0,01	0,001	
TBT catione	0,001	0,0001	5

Composti organostannici



Metodiche tradizionali



SPME
(Solid Phase Microextraction)



Automatizzazione

Composti organostannici



Obiettivi

- **Messa a punto di metodiche** per la determinazione di organostannici in:

Acqua – Sedimenti – Biota

→ Veloci, sensibili e precise

- **Ottimizzazione**

- **Validazione:** LOD, sensibilità, precisione accuratezza

- Utilizzo di **Materiali di Riferimento Certificati**

- **Circuiti di Calibrazione Interlaboratorio**

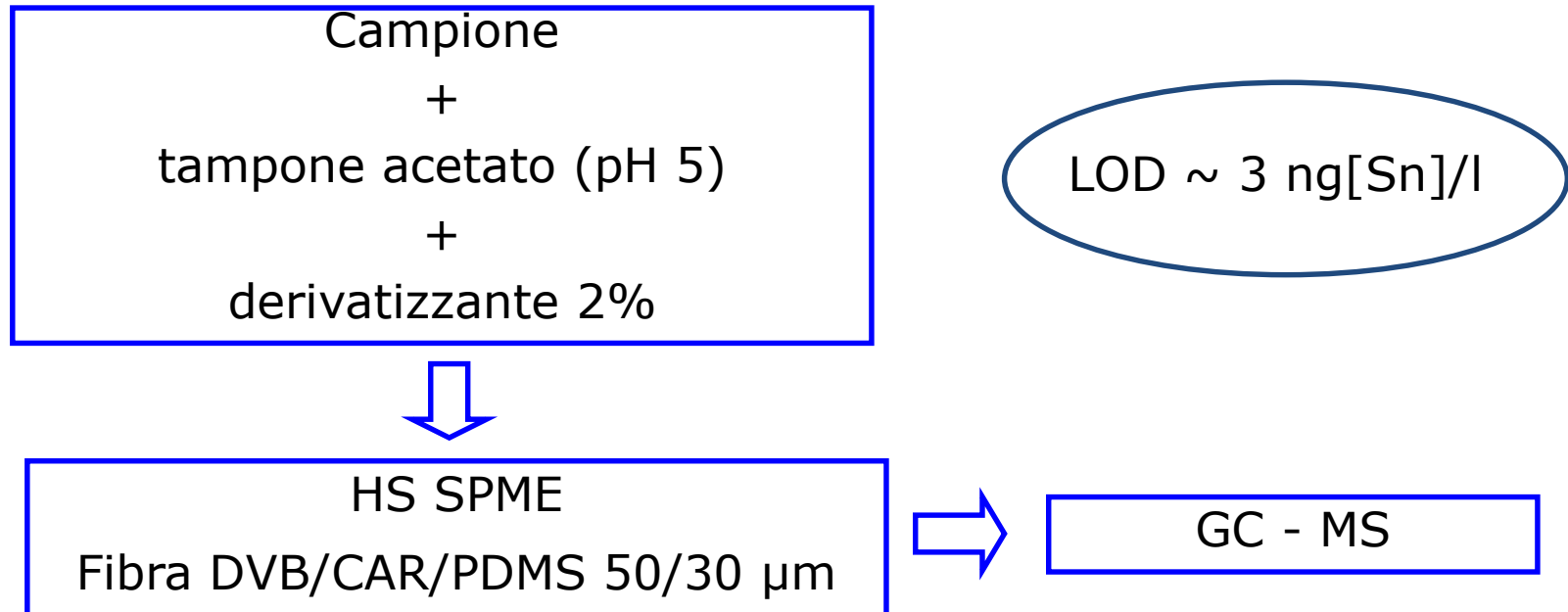
- Applicazione: studio di **bioaccumulo** su *Mytilus galloprovincialis*

Composti organostannici



Messa a punto analitica

Acqua dolce – acqua marina



Composti organostannici



Messa a punto analitica

Sedimento

Estrazione HCl 20%/MeOH 1:1 ; 2 h sonicazione

Estratto metanolico

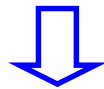
+

tampone acetato (pH 4.3)

+

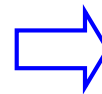
derivatizzante 2%

LOD < 1 $\mu\text{g}[\text{Sn}]/\text{kg s.s.}$



HS SPME

Fibra DVB/CAR/PDMS 50/30 μm



GC - MS

Validazione: CRM BCR 462 (*coastal sediment*)

Composti organostannici



Messa a punto analitica

Biota

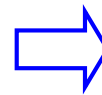
KOH in MeOH 25% ; 2 h sonicazione

Estratto metanolico
+
tampone acetato (pH 4.3)
+
derivatizzante 2%

LOD < 10 $\mu\text{g}[\text{Sn}]/\text{kg s.s.}$



HS SPME
Fibra DVB/CAR/PDMS 50/30 μm



GC - MS

Validazione: CRM BCR 477 (*Mytilus edulis freeze-dried mussel tissue*)

Composti organostannici



Messa a punto analitica

Disegno sperimentale

- Individuare i parametri più influenti sull'estrazione SPME
- Ottimizzare l'estrazione
- Aumentare la risposta cromatografica

Scelta dei fattori:	Temperatura di estrazione	30 – 50 °C
	Tempo di incubazione	5 – 15 min
	Tempo di estrazione	10 – 40 min

Scelta delle risposte: aree cromatografiche degli analiti

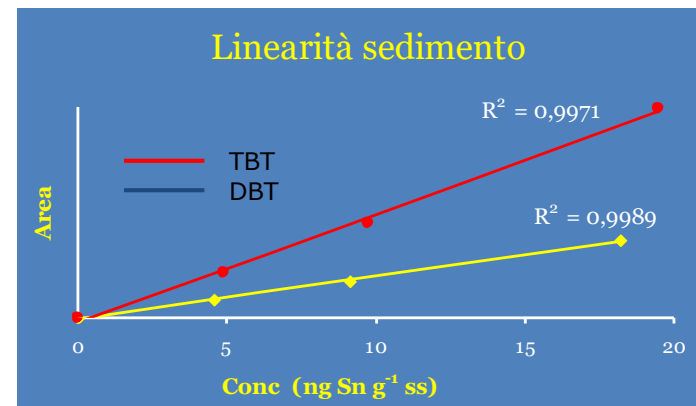
Composti organostannici



Validazione (1)

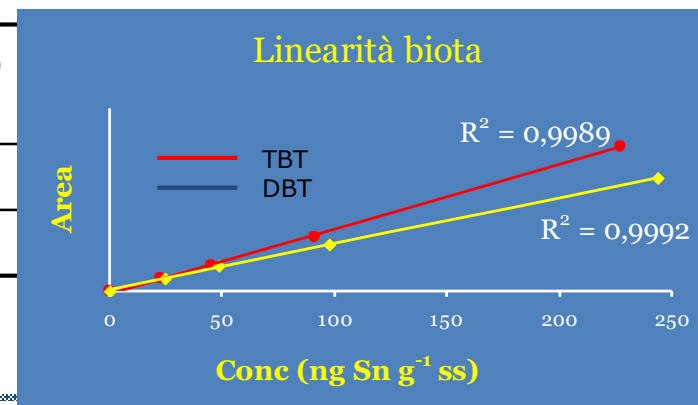
Analisi del materiale certificato **BCR CRM 462 (freeze-dried coastal sediment)**

	Valore certificato ($\mu\text{g}[\text{Sn}]/\text{kg s.s.}$)	Valore determinato ($\mu\text{g}[\text{Sn}]/\text{kg s.s.}$)
TBT	22 ± 6	25 ± 4
DBT	34 ± 6	35 ± 3



Analisi del materiale certificato **BCR CRM 477 (Mytilus edulis – freeze dried mussel tissue)**

	Valore certificato ($\mu\text{g}[\text{Sn}]/\text{kg s.s.}$)	Valore determinato ($\mu\text{g}[\text{Sn}]/\text{kg s.s.}$)
TBT	898 ± 78	922 ± 119
DBT	782 ± 61	701 ± 49



Composti organostannici



Validazione (2)

- Partecipazione a circuiti interlaboratorio (QualityConsult) progetto "TBT Impacts", finanziato dalla Commissione Europea (Contract EC INCO-CT-2005-510658).
 - Acqua di mare; *blind solution*
 - Sedimento liofilizzato
 - *Mytilus galloprovincialis* (*mussel tissue* liofilizzato)

Composti organostannici



Validazione (2)

$$Z\text{-score} = (X_{\text{LAB}} - X) / \sigma$$

$|Z| \leq 2$: *soddisfacente*

$2 < |Z| \leq 3$: *dubbia*

$|Z| > 3$: *insoddisfacente*

Z-score:

	Acqua di mare	Sedimento	Biota
MBT	N.D.	0.3	0.0
DBT	0.7	0.0	0.0
TBT	1.1	- 0.7	0.2

Composti organostannici



Biomonitoraggio

- Valutazione del bioaccumulo su *Mytilus galloprovincialis*



Composti organostannici

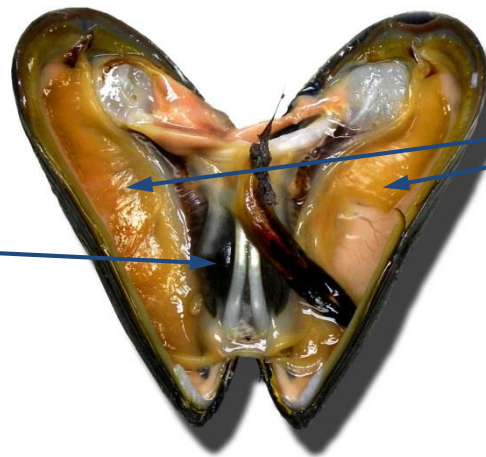


Biomonitoraggio



epatopancreas

resto del corpo



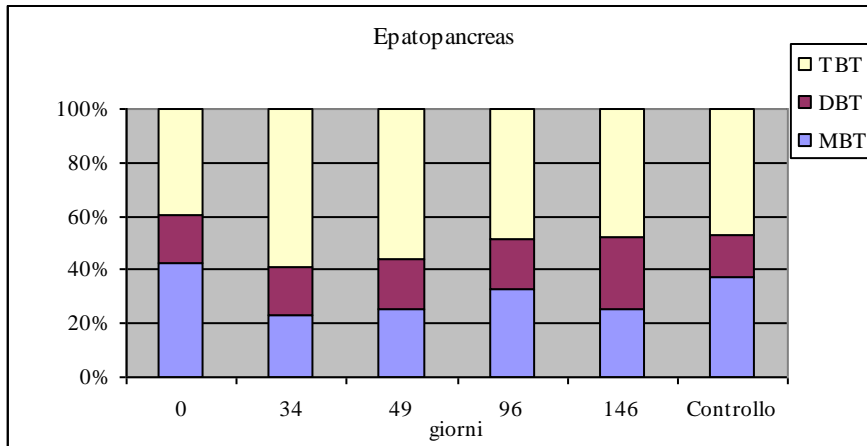
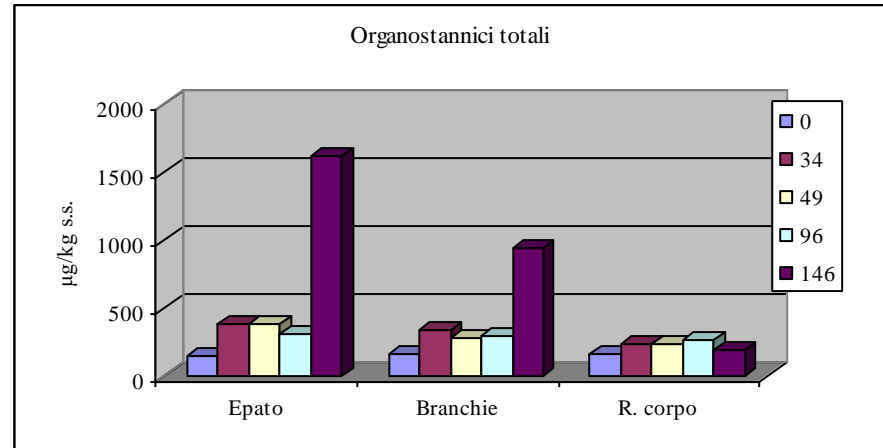
branchie

Composti organostannici



Biomonitoraggio

Campionamenti:
0 – 34 – 49 – 96 – 146 giorni

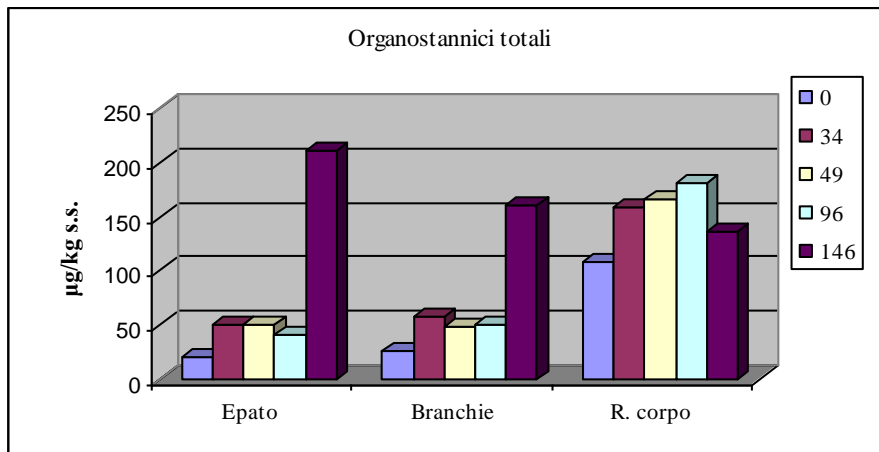


Composti organostannici



Biomonitoraggio

-
Branche: 17%
Resto del corpo: 70%



Epatopancreas: 13%
Branche: 17%
Resto del corpo: 70%

Composti organostannici



Conclusioni (1)

- Le metodiche messe a punto con l'utilizzo della SPME sono **veloci e sensibili** e presentano caratteristiche molto soddisfacenti per:
 - LOD
 - Linearità
 - Ripetibilità
 - Accuratezza
- Validazione attraverso utilizzo di **materiali di riferimento certificati** e partecipazione a **circuiti di calibrazione interlaboratorio**.
- Determinazione **multianalita** (anche metil-mercurio!)

Composti organostannici



Conclusioni (2)

- La metodica sul biota è stata impiegata per uno studio di bioaccumulo su *Mytilus galloprovincialis*:
 - aumento immediato delle concentrazioni negli organi analizzati, in particolare nell'epatopancreas
 - aumento drammatico in corrispondenza del campionamento a 146 giorni
 - fattori legati al ciclo vitale dei mitili?
 - risospensione del sedimento?
 - utilizzo di vernici contenenti TBT?
- Difficoltà di controllo sull'utilizzo di vernici contenenti TBT

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 2020-2021 (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 ibridati; GC-MS; LC-MS; altre tecniche ibridate

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

Previsti 3 CFU «Ottimizzazione sperimentale, analisi e visualizzazione di dati chimici, fisici e biologici» con finanziamento regionale (Prof.S. Licen ? pausa tra gennaio-marzo 2021)

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;