

CHIMICA ANALITICA II

CON LABORATORIO

(AA 2021-22)

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

L'Analisi Chimica Quantitativa

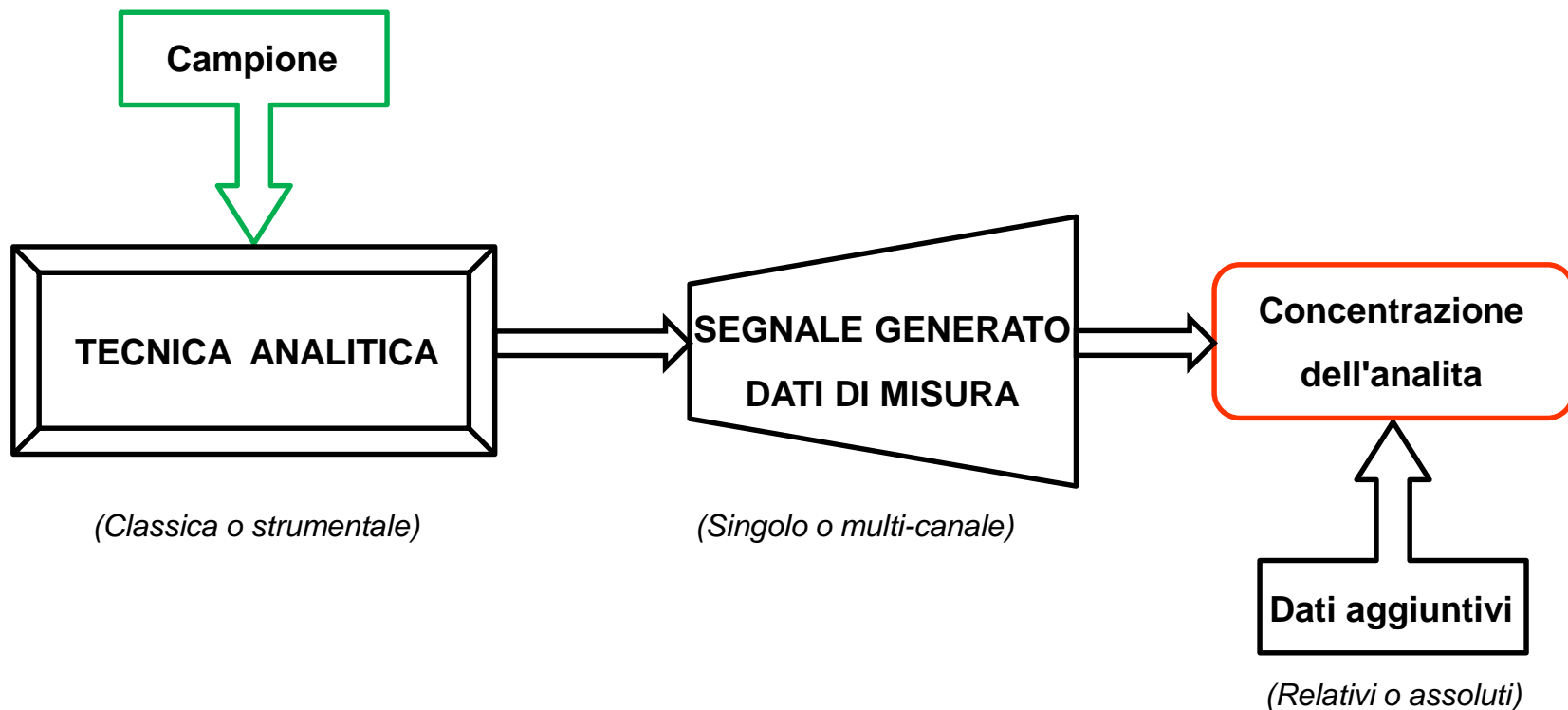
Le tecniche analitiche strumentali sono quasi tutte delle **tecniche analitiche relative** in cui la concentrazione dell'analita NON può essere calcolata direttamente dal risultato della misura effettuata sul campione. E' necessario effettuare una misura su uno standard a concentrazione nota dell'analita. La concentrazione dell'analita nel campione si ottiene dalla comparazione della misura effettuata sul campione con quella effettuata sullo standard. La misura in questo tipo di tecniche è la **registrazione di un segnale**. Gli strumenti per analisi sono composti da quattro parti fondamentali:

- a) un **generatore di segnale** in cui la presenza dell'analita nel campione dà come risultato la produzione di un certo tipo di energia (es. luce o calore);
- b) un **trasduttore o detector** che trasforma l'energia prodotta dal generatore (a) in un segnale elettrico (di solito un voltaggio o una corrente);
- c) una successione di diverse **componenti elettroniche**, come amplificatori e filtri, che "puliscono" il segnale elettrico;
- d) un **dispositivo di lettura**, come (un registratore su carta, un oscilloscopio o ormai più comunemente) un **computer** che converte il segnale elettrico in una forma leggibile e utilizzabile dall'operatore.

Quindi dal segnale determinato dalla presenza dell'analita fino al dispositivo (d) ci sono **molti passaggi** che fanno sì che **la relazione tra la concentrazione dell'analita nel campione e ciò l'operatore "legge" sul dispositivo (d) sia complessa** per cui NON è possibile ricorrere a semplici relazioni matematiche per ottenere il risultato.

E' quindi **necessario** disporre di soluzioni a concentrazione nota dell'analita (standard) per ottenere il valore della concentrazione dell'analita nel campione dalla comparazione con i segnali registrati sulle soluzioni standard.

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

*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:

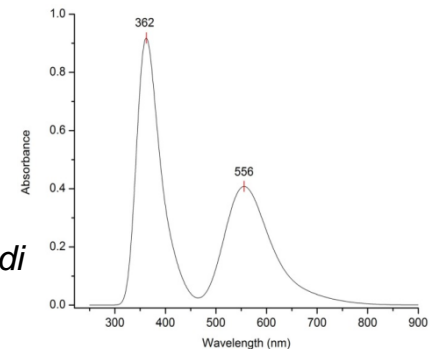
2) Segnale generato (singolo o multi-canale)

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



- single-channel techniques will generate but a single number for each analysis of the sample. Examples include gravimetric and potentiometric analysis. In the former, the signal is a single mass measurement (e.g., mass of the precipitate) and in the latter method the signal is a single voltage value.
- multi-channel techniques will generate a series of numbers for a single analysis. Multi-channel techniques are characterized by the ability to *obtain measurements while changing some independently controllable parameter*. For example, in a molecular absorption method, an absorption spectrum may be generated, in which the absorbance of a sample is monitored as a function of the wavelength of the light transmitted through the sample. Measurement of the sample thus produces a series of absorbance values.

Any multi-channel technique can thus produce a plot of some type when analyzing a single sample, where the signal is observed as a function of some other variable: absorbance as a function of wavelength (in molecular absorbance spectroscopy), electrode potential as a function of added titrant volume (potentiometric titrimetry), diffusion current as a function of applied potential (voltammetry), etc. Multi-channel methods provide a lot more data – and information – than single-channel techniques. Multi-channel methods have two important advantages over their single-channel counterparts:

1. They provide the ability to ***perform multicomponent analysis***. In other words, the concentrations of more than one analyte in a single sample may be determined.
2. Multi-channel methods can ***detect***, and sometimes correct for, ***the presence of a number of types of interferences in the sample***. If uncorrected, the presence of the interference will result in biased estimates of analyte concentration.

I riferimenti in chimica analitica

La Chimica Analitica si basa principalmente sulla disponibilità di riferimenti analitici, che principalmente sono gli **standard di misura** e le **metodiche standard**.



Sono indispensabili per effettuare tutte le **operazioni di comparazione** durante il processo di misura che consentono di ottenere quale risultato **l'identificazione** e/o **la concentrazione** di analita/i nel campione



International
Organization for
Standardization



Sono **documenti** sviluppati e redatti da enti nazionali ed internazionali di standardizzazione (es. ISO = International Organization for Standardization; CEN = Comitato di Normazione Europeo; UNI = Ente Nazionale Italiano di Unificazione) al fine di **dettagliare procedure analitiche e norme** di più ampio respiro riguardanti il processo analitico e la qualità del dato analitico



European Committee for Standardization
Comité Européen de Normalisation
Europäisches Komitee für Normung



Gli standard chimico-analitici

Gli standard chimico-analitici sono sostanze commerciali che a seconda delle loro caratteristiche intrinseche sono definiti come:

- ***standard primari***: *sostanze che sono pure con purezza > 99,5%, sono omogenee, non igroscopiche, stabili all'aria e facili da pesare (es. ftalato acido di potassio, sodio carbonato, sodio ossalato, potassio iodato);*
- ***standard secondari***: *sostanze che non possiedono tutte le caratteristiche degli standard primari, tuttavia vengono utilizzate quando non esiste lo standard primario adatto allo specifico scopo analitico. Prima di essere utilizzate devono essere standardizzate (cioè se ne determina la concentrazione esatta) con un esperimento utilizzando un appropriato standard primario (es. sodio idrossido, acido cloridrico, potassio permanganato, tiosolfato di sodio, che vengono standardizzati rispettivamente con gli standard primari elencati sopra).*

Le metodiche standard

Come già anticipato le metodiche standard sono **documenti** sviluppati e redatti da enti nazionali ed internazionali di standardizzazione al fine di **dettagliare procedure analitiche e norme** di più ampio respiro riguardanti il processo analitico e la qualità del dato analitico. Alcuni esempi:

Home > Store > Standards catalogue > Browse by ICS > 71 > 71.040 > 71.040.40 > ISO 6228:1980

ISO 6228:1980

Preview

Chemical products for industrial use -- General method for determination of traces of sulphur compounds, as sulphate, by reduction and titrimetry



This standard was last reviewed and confirmed in 2016. Therefore this version remains current.

Describes a method based on prior conversion of the sulphur compounds in a test portion to sulphate, if required, and reduction of the sulphate ions to hydrogen sulphide by a mixture of hydriodic and phosphinic acids in the presence of hydrochloric acid. The hydrogen sulphide is entrained in a current of nitrogen and absorbed in a solution of sodium hydroxide in aqueous acetone, followed by titration of the sulphide ions with standard volumetric mercury(II) acetate or nitrate solution in the presence of 1,5-diphenyl-3-thiocarbazone (dithiozone) as indicator.

www.iso.org

Buy this standard

Format

Language



PDF

English

Paper

English

CHF 58

Buy



Le metodiche standard

UNI EN 16215:2012

Stato	Disponibilità	Ritiro	Azione	Lingua	Formato	Acquista
	23/08/12			Inglese	PDF (0.62MB)	€ 75,00
	23/08/12			Inglese	CARTA (56)	€ 75,00

se ne hai diritto, verranno applicati automaticamente i seguenti sconti:

Sconto Soci Effettivi UNI [Per saperne di più](#)

(più IVA di legge se applicabile al cliente)

www.uni.com



Norma numero : UNI EN 16215:2012

Titolo : Mangimi per animali - Determinazione di diossine e PCB diossina simili e di PCB indicatori mediante GC/HRMS

ICS : [65.120]

Stato : IN VIGORE

Commissioni Tecniche : [Agroalimentare]

Data entrata in vigore : 23 agosto 2012

Data ritiro :

Sommario : La norma tratta la determinazione di policloro dibenzo-p-diossine (PCDD), dibenzofurano policlorurato (PCDF) nei mangimi per animali.

Lista Norme CEN

Recepisce :

EN 16215:2012

CEN/TC 327 - Animal feeding stuffs - Methods of sampling and analysis

General	Structure	Work programme	Published Standards
EN FR DE			
Project			
Reference	EN 16215:2012		
Title	Animal feeding stuffs - Determination of dioxins and dioxin-like PCBs by GC/HRMS and of indicator PCBs by GC/HRMS		
Work Item Number	00327079		
Abstract/Scope	<p>This European Standard is applicable to the determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), (together termed 'dioxins' (PCDD/Fs)) and dioxin-like PCBs and non dioxin-like PCBs (dl-PCBs and ndl-PCBs) in animal feeding stuffs. Collaborative studies have been carried out. The method is suitable for the determination of dioxins, dl-PCBs and ndl-PCBs at the appropriate MRL in compound feed and ingredients e.g. oil, mineral clay. The method is applicable to samples containing residues of one or more of the following dioxins, dioxin-like PCBs and indicator PCBs. The limit of quantification (LOQ) for the relevant individual congeners of dioxins/furans is 0,05 pg/g (OCDD/F = 0,1 pg/g), of non-ortho PCBs 0,05 pg/g, of mono-ortho PCBs 10 pg/g and of indicator PCBs 100 pg/g. For determination of dioxins and dioxin-like PCBs, the procedure can be used as confirmatory method as defined by Commission Regulation (EC) No 152/2009 for dioxins and dl-PCB in feed [1]. Confirmatory methods are high-resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS) methods. If only the analysis of indicator PCBs is required, a GC-LRMS method can be used (e.g. EN 15741 Animal feeding stuffs - Determination of OC-pesticides and PCBs by GC/MS [7] and EN 15742 Animal feeding stuffs - Determination of OC-pesticides and PCBs by GC/ECD [8]) provided that appropriate analytical performance criteria are met in the relevant range for the</p>		
Implementation Dates			
date of Ratification (DOR) (1)		2012-03-09	
date of Availability (DAV) (2)		2012-04-25	
date of Announcement (DOA) (3)		2012-07-31	
date of Publication (DOP) (4)		2012-10-31	
date of Withdrawal (DOW) (5)		2012-10-31	
Relations			
Supersedes			
(1) Date of ratification (dor) date when the Technical Board notes the approval of an EN (and HD for CENELEC), from which time the standard may be said to be approved			
(2) Date of availability (dav) date when the definitive text in the official language versions of an approved CEN/CENELEC publication is distributed by the Central Secretariat			
(3) Date of announcement (doa) latest date by which			

www.cen.eu



Altre fonti di metodiche analitiche: l'ISPRA

www.isprambiente.gov.it

ISPRA Istituito Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale

IT EN

Home

ISPRA

Sistema Nazionale Protezione Ambiente

Temi

Servizi per l'ambiente

Banche Dati

Progetti

Moduli e Software

Cartografia

Pubblicazioni

IN PRIMO PIANO

17 ottobre 2016

Diretta video - Verso un piano nazionale di monitoraggio della biodiversità: i manuali per le specie e gli habitat di interesse comunitario

Roma, 19-20 ottobre

Gli impegni derivanti dalle Direttive Comunitarie impongono al nostro Paese l'implementazione di azioni specifiche a tutela degli ambienti naturali; in particolare la Direttiva Habitat prevede la redazione di rapporti periodici basati su dati provenienti dal monitoraggio delle specie e degli habitat elencati negli allegati di questa legge comunitaria. Questo compito richiede un notevole impegno da parte del Ministero dell'Ambiente, delle Regioni e Province Autonome, e delle Aree Protette nazionali, ed ISPRA da anni fornisce il proprio supporto tecnico-scientifico agli enti nazionali e locali in questo senso.

20 ottobre 2016

Aggiornamento del 19 ottobre

Il personale in Dicomac ha seguito la pianificazione del sopralluogo che si svolgerà nella giornata odierna sulla SS4 presso Pescara del Tronto al quale parteciperà il personale Ispra

Protezione Civile contro Nazionale Cantanti: ha vinto la solidarietà

» Altro...



www.isprambiente.gov.it

www.isprambiente.gov.it/publicazioni/manuali-e-linee-guida/procedura-di-misurazione-per-la-determinazione-degli-idrocarburi-totali-nelle-acque

ISPRA Istituito Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale

IT EN

Tu sei qui: [Home](#) > [Pubblicazioni](#) > [Manuali e linee guida](#) > Procedura di misurazione per la determinazione degli idrocarburi totali nelle acque

Procedura di misurazione per la determinazione degli idrocarburi totali nelle acque

Mi piace 1 G+1 0 Tweet

Nell'ambito delle attività del Sistema Nazionale di Protezione dell'Ambiente è stato istituito un Gruppo di Lavoro composto da ISPRA, ARPA/APPA, ISS e CNR-IRSA per la stesura di una nuova procedura per la determinazione degli idrocarburi totali nelle acque. Il lavoro è stato impostato con l'obiettivo di individuare, in accordo a norme internazionalmente accettate, un unico metodo basato su misure in GC-FID previa estrazione con solventi adeguati sotto tutti i profili (analitico, ambientale e della sicurezza). La procedura di misurazione sviluppata è stata sottoposta a convalida nel 2014 tramite uno studio collaborativo che ha consentito di definirne le caratteristiche di prestazione ed i cui esiti hanno portato alla sua stesura finale. Il Manuale e Linea Guida MLG 123/15 "Procedura di misurazione per la determinazione degli idrocarburi totali nelle acque" illustra la procedura e riporta integralmente il rapporto conclusivo dello studio collaborativo.

[Scarica la pubblicazione \(pdf - 2.4 mb\)](#)

Pubblicazione disponibile solo in formato elettronico

ISPRA

Manuali e linee guida

123/2015

ISBN: 978-88-448-0701-6

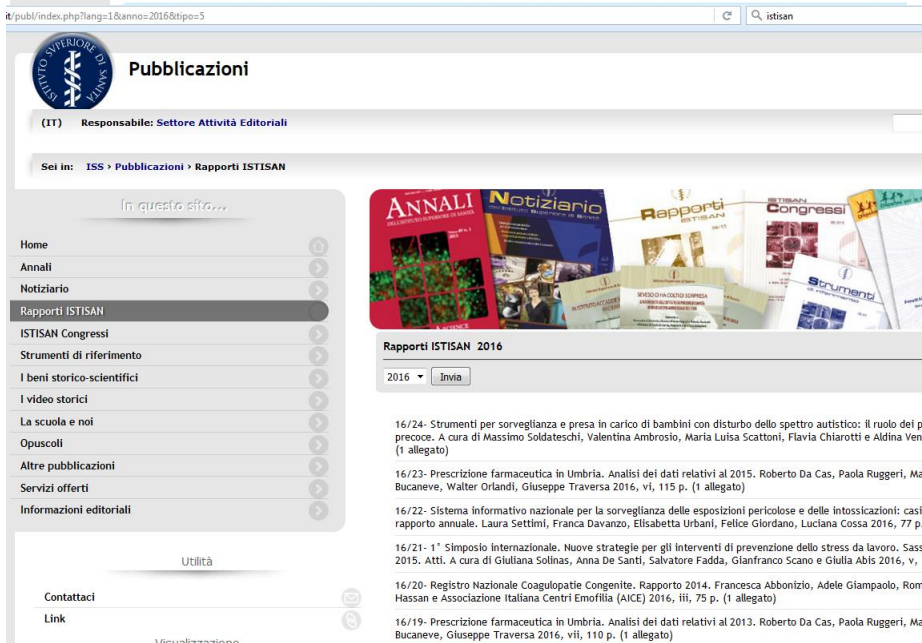
Procedura di misurazione per la determinazione degli idrocarburi totali nelle acque

Delibera del Consiglio Federale, Sessione del 17.12.2014, Doc. n. 46/14 - CF

MANUALE E LINEE GUIDA

123 / 2015

Altre fonti di metodiche analitiche: l'ISS (rapporti ISTISAN)



www.iss.it

Rapporti ISTISAN

13/4 - Strategie di monitoraggio dei composti organici volatili (COV) in ambiente indoor. Sergio Fuselli, Antonella Pilozi, Anna Santarsiero, Gaetano Settimo, Silvia Brini, Arianna Lepore, Gianluigi de Gennaro, Annamaria Demarinis Loiotile, Annalisa Marzocca, Annamaria de Martino, Rosanna Mabilia. 2013, vi, 31 p.

Strategie di monitoraggio dei composti organici volatili (COV) in ambiente indoor.

Sergio Fuselli, Antonella Pilozi, Anna Santarsiero, Gaetano Settimo, Silvia Brini, Arianna Lepore, Gianluigi de Gennaro, Annamaria Demarinis Loiotile, Annalisa Marzocca, Annamaria de Martino, Rosanna Mabilia 2013, vi, 31 p.

Obiettivo di questo documento è quello di fornire una uniformità di applicazione di metodologie che consentono di caratterizzare e valutare le concentrazioni dei Composti Organici Volatili (COV) e della formaldeide in ambienti indoor. Si riportano i principali fattori da considerare per pianificare le attività di monitoraggio in relazione agli ambienti e alle sorgenti indoor. Vengono descritti i principi generali e le caratteristiche dei metodi per il campionamento e l'analisi dei COV e della formaldeide con riferimento alle norme elaborate a livello europeo.

Parole chiave: Composti Organici Volatili; Formaldeide; Ambienti indoor; Tecniche di campionamento; Monitoraggio; Analisi

Monitoring strategies for volatile organic compounds (VOCs) in indoor environments.

Sergio Fuselli, Antonella Pilozi, Anna Santarsiero, Gaetano Settimo, Silvia Brini, Arianna Lepore, Gianluigi de Gennaro, Annamaria Demarinis Loiotile, Annalisa Marzocca, Annamaria de Martino, Rosanna Mabilia 2013, vi, 31 p. (in Italian)

Purpose of this document is to provide a uniformity of application of methodologies which allow to characterize and evaluate the volatile organic compounds (VOCs) and the formaldehyde concentrations in indoor air. This document reports the principal tools to study for planning the activities of monitoring indoor air quality. The general principles and the characteristics of the sampling and the analysis methods for VOCs and formaldehyde are described based on European standards.

Key words: Volatile Organic Compounds; Formaldehyde; Indoor Air Quality; Monitoring; Analysis

Allegati

Scarica il full-text della pubblicazione in PDF [PDF - 1730.70 kbytes]

Pubblicato il 10-03-2013 in Rapporti ISTISAN , aggiornato al 11-07-2013

Altre fonti di metodiche analitiche: ASTM

ASTM INTERNATIONAL

PRODUCTS & SERVICES | GET INVOLVED | ABOUT | NEWS

Helping Our World Work Better

SEARCH: All Search topic, title, author, A53 GO

BROWSE: Standards Publications

ABOUT ASTM INTERNATIONAL

Over 12,000 ASTM standards operate globally. Defined and set by us, they improve the lives of millions every day. Combined with our innovative business services, they enhance performance and help everyone have confidence in the things they buy and use.

[Find out more about ASTM](#)
[Watch the About ASTM Video](#)

HEADLINES

- Taking Fun Seriously: Revision to F963
- Interactive Webpage Celebrates 100 Months
- Sports and Leisure Time Video
- Amusement Ride Safety Video

www.astm.org

ASTM D2008 - 12

Standard Test Method for Ultraviolet Absorbance and Absorptivity of Petroleum Products

Active Standard ASTM D2008 | Developed by Subcommittee: [D02.04.0F](#)

Book of Standards Volume: [05.01](#)

Format	Pages	Price	
PDF	7	\$46.00	ADD TO CART
Hardcopy (shipping and handling)	7	\$46.00	ADD TO CART
Standard + Redline PDF Bundle	14	\$55.20	ADD TO CART

Reprints and Permissions

Permissions to reprint documents can be acquired through Copyright Clearance Center

[REPRINTS AND PERMISSIONS](#)



Altre fonti di metodiche analitiche: pubblicazioni scientifiche



Available online at www.sciencedirect.com



Food Chemistry 108 (2008) 1133–1141

Food
Chemistry

www.elsevier.com/locate/foodchem

Analytical Methods

Volatile compounds as potential defective coffee beans' markers

Aline T. Toci, Adriana Farah *

Laboratório de Bioquímica Nutricional e de Alimentos, Departamento de Bioquímica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ilha do Fundão, 21949-900 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

Received 6 September 2007; received in revised form 21 November 2007; accepted 24 November 2007

Abstract

Although Brazil is the largest raw coffee producer and exporter in the world, a large amount of its Arabica coffee production is considered inappropriate for exportation. This by-product of coffee industry is called PVA due to the presence of black (P), green (V) and sour (A) defective beans, which are known to contribute considerably for cup quality decrease. Data on the volatile composition of Brazilian defective coffee beans are scarce. In this study, we evaluated the volatile composition of defective coffee beans (two lots) compared to good quality beans from the respective lots. Potential defective beans' markers were identified. In the raw samples, 2-methylpyrazine and 2-furylmethanol acetate were identified only in black-immature beans and butyrolactone only in sour beans, while benzaldehyde and 2,3,5,6-tetramethylpyrazine showed to be potential markers of defective beans in general. In the roasted PVA beans, pyrazine, 2,3-butanediol *meso*, 2-methyl-5-(1-propenyl)pyrazine, hexanoic acid, 4-ethyl-guayacol and *isopropyl p*-cresol sulfide also showed to be potential defective coffee beans' markers.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Defective coffee beans; PVA; Coffee quality; Coffee flavor; Volatile; Mass spectrometry



per l'Università



Free per gli studenti!!!

IMPORTANTE

<https://www.biblio.units.it/SebinaOpac/article/accedi-da-remoto-a-banche-dati-libri-e-periodici-digitali/serv-accesso>

<https://www-scopus-com.units.idm.oclc.org/search/form.uri?zone=TopNavBar&origin=AuthorProfile&display=basic>



Scopus

[Search](#) [Sources](#) [Lists](#) [SciVal](#) ↗



[Create account](#)

[Sign in](#)

Document search

[Compare sources](#) >

Documents Authors Affiliations [Advanced](#)

[Search tips](#) ⓘ

Search

E.g., "Cognitive architectures" AND robots

Article title, Abstract, Keywords



> Limit

Reset form

Search

Metodi di calibrazione

I **due metodi** più comuni di calibrazione in analisi strumentale sono:

- la costruzione di **curve di calibrazione**;
- il metodo delle **aggiunte standard**.



PRECISAZIONE (dovuta a traduzioni non appropriate dall'inglese all'italiano):

- la **calibrazione** propriamente detta in italiano, in inglese è definita come "**equipment calibration**", termine con cui si denota la procedura che serve a ottenere o verificare una corretta risposta della strumentazione. E' una procedura che si fa prima di effettuare analisi su campioni e lo standard utilizzato in questa procedura non contiene l'analita specifico che si andrà poi a ricercare nel campione. Alcuni esempi sono: la taratura del pH-metro con soluzioni tampone a pH noto o un filtro di olmio o didimio (praseodimio+neodimio) per calibrare uno spettrofotometro UV-visibile;
- invece il termine "**method calibration**" viene tradotto in italiano con **taratura**, con cui si intende lo stabilire una relazione tra la risposta strumentale e la concentrazione dello specifico analita nel campione, tramite l'utilizzo di soluzioni standard dell'analita.

Quindi da qui in avanti parleremo di: **curve di taratura**

Metodi di calibrazione

I **due metodi** più comuni di calibrazione in analisi strumentale sono:

- la costruzione di **curve di calibrazione**;
- il metodo delle **aggiunte standard**.



PRECISAZIONE (dovuta a traduzioni non appropriate dall'inglese all'italiano):

- la **calibrazione** propriamente detta in italiano, in inglese è definita come "equipment calibration", o "**adjustment**", termine con cui si denota la procedura che serve a ottenere o verificare una corretta risposta **della strumentazione**. E' una procedura che si fa prima di effettuare analisi su campioni e lo standard utilizzato in questa procedura non contiene l'analita specifico che si andrà poi a ricercare nel campione. Alcuni esempi sono: la taratura del pH-metro con soluzioni tampone a pH noto o un filtro di olmio o didimio (praseodimio+neodimio) per calibrare uno spettrofotometro UV-visibile;
- invece il termine "**method calibration**" viene tradotto in italiano con **taratura**, con cui si intende lo stabilire una relazione tra la risposta strumentale e la concentrazione dello specifico analita nel campione, tramite l'utilizzo di soluzioni standard dell'analita.

Quindi da qui in avanti parleremo di: **curve di taratura**

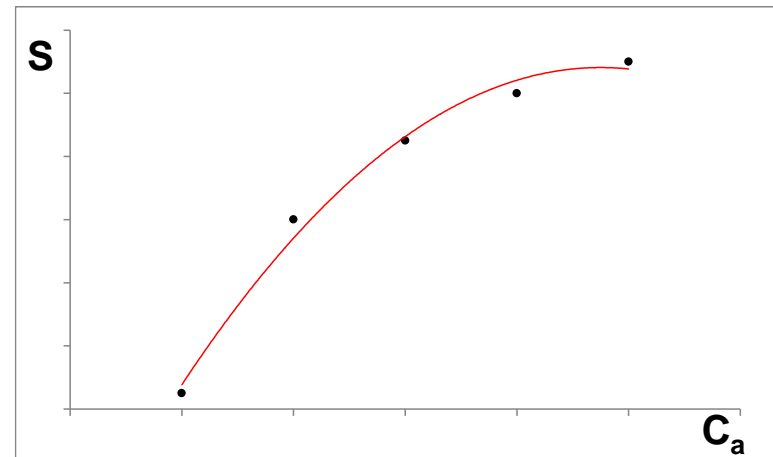
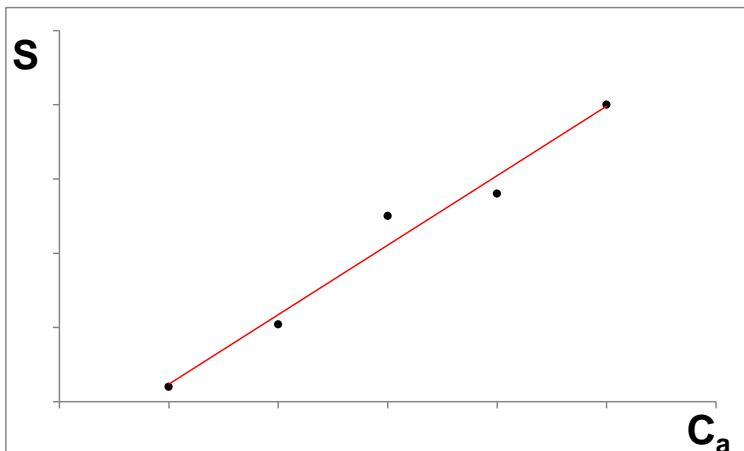


La curva di taratura

La costruzione di una curva di taratura consiste nell'individuazione (o stima) della funzione matematica che correla il segnale strumentale S alla concentrazione di analita C_a :

$$S = f(C_a)$$

Nella pratica una serie di soluzioni standard a diversa concentrazione vengono analizzate alle stesse condizioni strumentali (parametri) con cui si intende analizzare il campione e si costruisce un grafico segnale vs. concentrazione. A questo punto, con l'ausilio di software si ricerca la curva che approssima meglio l'andamento dei dati ottenuti, la cui espressione matematica consentirà di ricavare la concentrazione dell'analita dal segnale che esso produce.

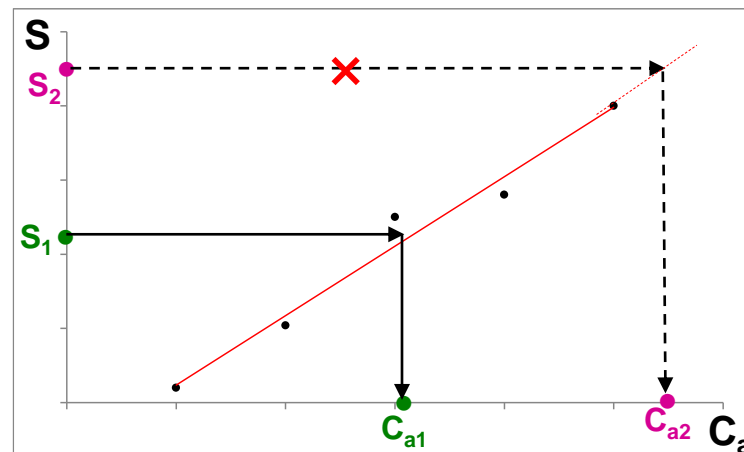


Per costruire una curva di taratura bisogna considerare che:

- la **funzione** che descrive la relazione tra il segnale e la concentrazione dell'analita nelle soluzioni standard deve essere applicata a tutti i campioni che devono essere analizzati alle medesime condizioni (parametri strumentali);
- una **funzione lineare** (retta) è preferibile perché si ottengono alta accuratezza e alta precisione di misura con un ridotto numero di soluzioni standard;
- idealmente **la concentrazione di analita** dovrebbe essere calcolata per interpolazione e non per estrapolazione. In altre parole la concentrazione dell'analita nel campione dovrebbe rientrare nell'intervallo di concentrazioni delle soluzioni standard. Se la concentrazione dell'analita è troppo alta bisogna diluire il campione; se è troppo bassa bisogna modificare l'intervallo di concentrazioni degli standard.

Es. Campione 1 (interpolazione)

Campione 2 (estrapolazione)



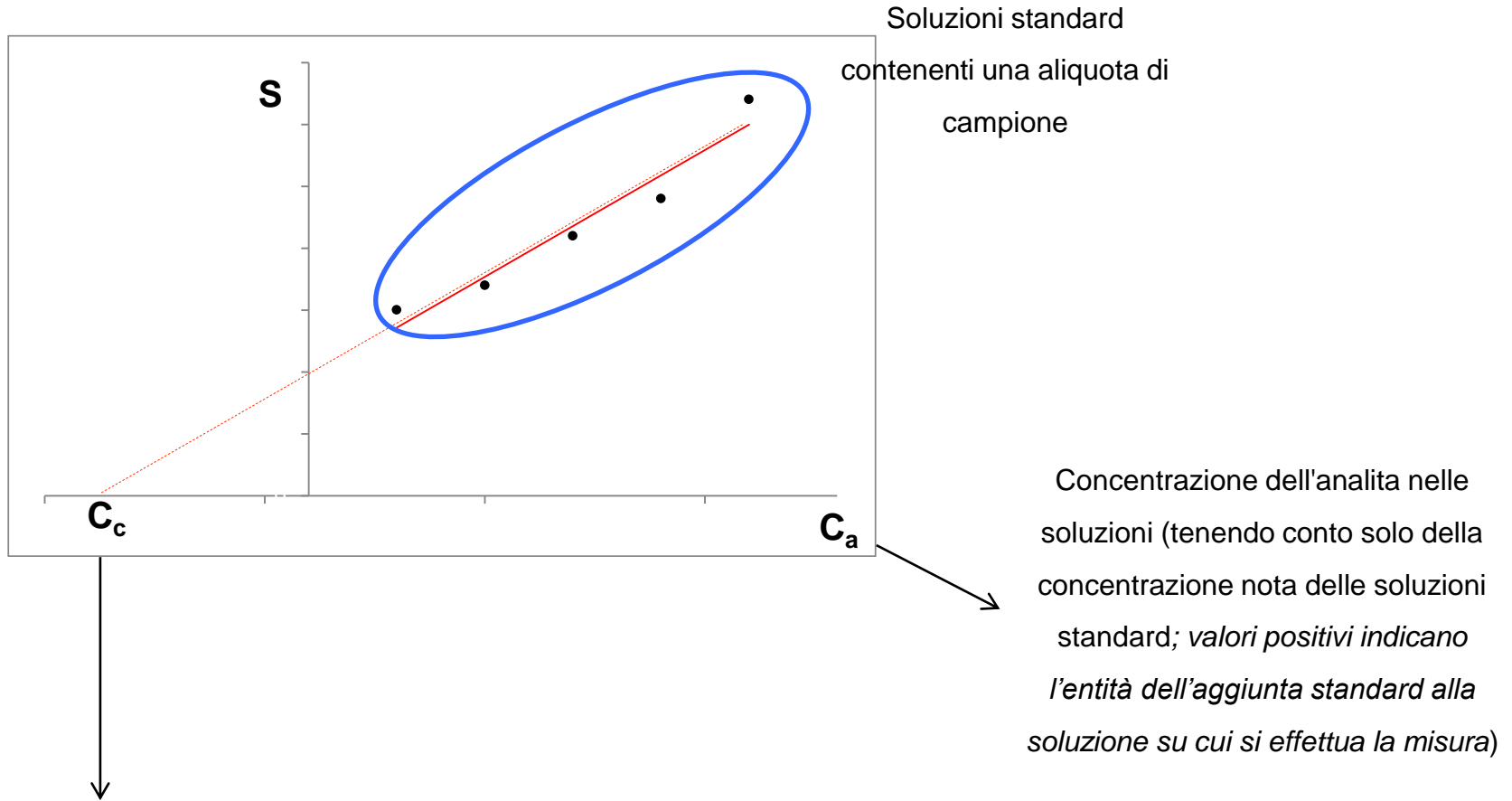
Il metodo delle aggiunte standard (o multiple)

Quando si utilizza una curva di calibrazione si assume che l'analita si comporti (rispetto al tipo di analisi strumentale) allo stesso modo sia in soluzione standard sia nel campione in presenza della matrice. tuttavia il campione può essere complesso e contenere una grande varietà di molecole che potrebbero alterare il segnale di risposta dell'analita quando è immerso nella matrice rispetto all'analita in soluzione standard. Quindi, in questo caso, la curva di calibrazione non descrive la relazione tra la concentrazione dell'analita nel campione e il segnale generato.

*Questo fenomeno è noto con il nome di **effetto matrice**.*

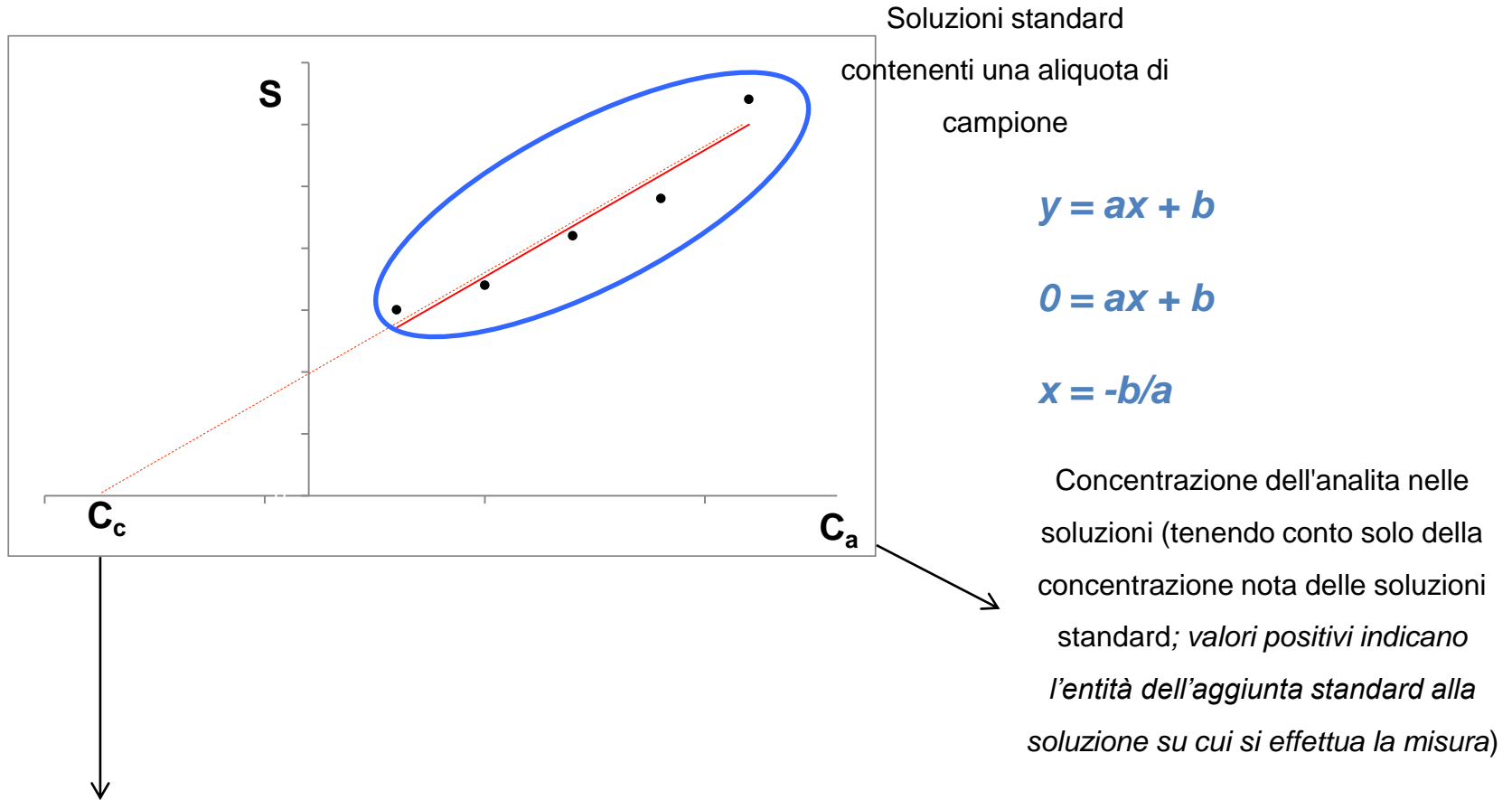
Per ovviare a questo problema si utilizzano delle soluzioni standard di analita che contengano anche una quantità nota (aliquota) di soluzione del campione. Quindi in ogni soluzione ci sarà una concentrazione nota di analita+una concentrazione incognita di analita dovuta al campione. Inoltre, dato che in tutte le soluzioni sarà presente la matrice, si riesce a minimizzare l'effetto della stessa sull'analisi.

In questo si otterrà un grafico di questo tipo (supponendo che la curva di interpolazione sia una retta):



C_c = concentrazione incognita dell'analita nel campione (invertita di segno)

In questo si otterrà un grafico di questo tipo (supponendo che la curva di interpolazione sia una retta):



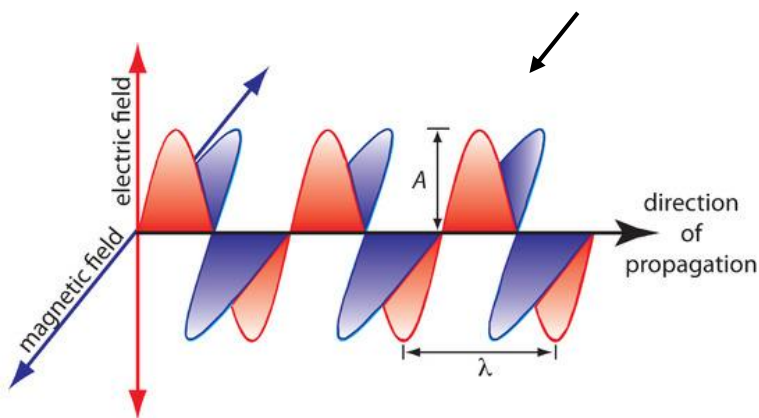
C_c = concentrazione incognita dell'analita nel campione (invertita di segno)



**SPETTROSCOPIE ATOMICHE
E MOLECOLARI**

LA RADIAZIONE ELETTROMAGNETICA

Il comportamento della radiazione elettromagnetica è duale, cioè essa è una forma di energia che può essere descritta sia come onda che come particella, cioè essa ha una natura duale.



Se considerata un'onda essa consiste in un campo elettrico e un campo magnetico oscillanti, tra di loro perpendicolari e che si propagano nello spazio mantenendosi perpendicolari anche alla direzione di propagazione.

Se l'onda si propaga nel vuoto la sua velocità sarà pari alla velocità della luce c . Le sue proprietà fondamentali comprendono: velocità, ampiezza (A), frequenza (ν), lunghezza d'onda (λ) e direzione di propagazione

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

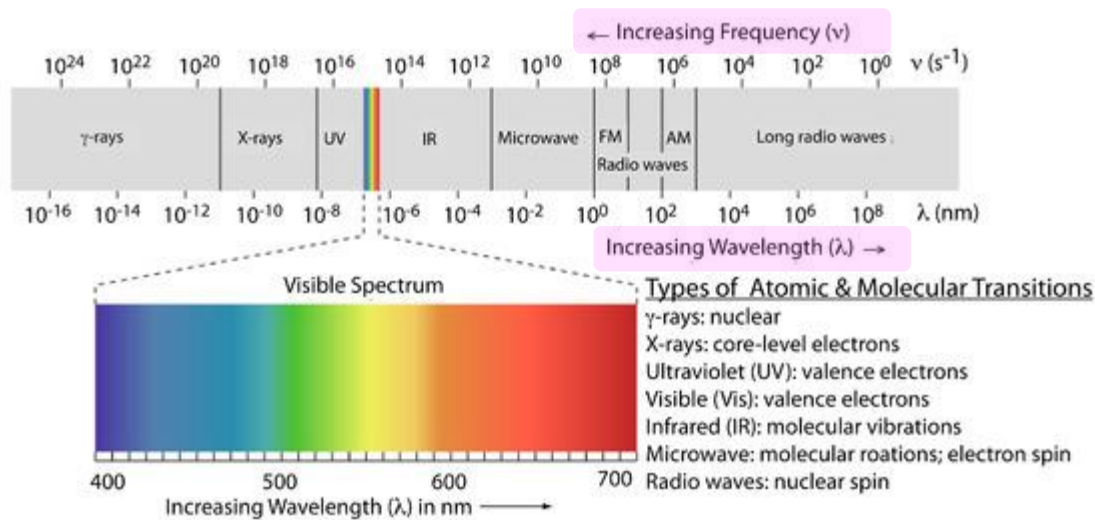


Se considerata una particella si intende la radiazione elettromagnetica come un "pacchetto" (raggio) di fotoni che si muovono nella direzione di propagazione della luce. I fotoni possiedono una quantità di energia ben definita dall'equazione:

$$E = h \cdot \nu$$

dove h è la costante di Planck, pari a 6.626×10^{-34} J·s. L'interazione tra la radiazione elettromagnetica e la materia è più semplice da interpretare se si considera la natura particellare della luce.


La frequenza e la lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica possono variare in un intervallo ampio, di molti ordini di grandezza. Per convenienza si divide la radiazione elettromagnetica in diverse regioni, che compongono lo **spettro elettromagnetico**, e sono basate sul tipo di transizione atomica o molecolare che viene indotta dai fotoni ad ogni intervallo di frequenza (o lunghezza d'onda):



$$E = h \cdot \nu$$

Al diminuire della frequenza (o all'aumentare della lunghezza d'onda) diminuisce l'energia che i fotoni possono trasferire alla materia. I confini tra le diverse regioni dello spettro elettromagnetico non sono ben definiti; è possibile la sovrapposizione tra le regioni spettrali.

Come anticipato, fotoni a diversa energia inducono tipi di transizione atomica o molecolare diverse, in particolare:



Regione	Lunghezza d'onda (λ)	Transizione	Specie analizzabile
raggi γ	<0,1 nm	emissione nucleare	atomi
raggi X	0,1 – 10 nm	transizioni elettroniche (elettroni interni)	atomi
UV	10 – 380 nm	transizioni elettroniche (elettroni di valenza)	atomi e molecole
Vis	380 – 800 nm	transizioni elettroniche (elettroni di valenza)	atomi e molecole
IR	800 nm – 100 μ m	transizioni vibrazionali	molecole
microonde	100 μ m – 1 cm	transizioni rotazionali	molecole
onde radio	1 cm – metri	transizioni spin nucleare	molecole

LE TECNICHE SPETTROSCOPICHE

Una **misura spettroscopica** è possibile solo se l'interazione tra il fotone e il campione porta ad uno o più cambiamenti nelle proprietà della radiazione elettromagnetica (energia, velocità, frequenza, etc...).

La spettroscopia si può dividere in **due grandi classi**:

- una in cui c'è un trasferimento di energia tra il fotone e il campione e
- un'altra in cui la radiazione elettromagnetica cambia una (o più) delle sue proprietà quando incontra il campione, ma passando per processi quali la rifrazione, la riflessione, la diffrazione e la dispersione (non trattati in questo Corso).

Esempi di Tecniche Spettroscopiche che implicano uno scambio di energia tra un fotone e il campione:

Tipo di trasferimento energetico	Regione	Tecnica spettroscopica
ASSORBIMENTO	raggi γ	spettroscopia raggi γ ad alta risoluzione
	raggi X	spettroscopia di assorbimento raggi X
	UV-Vis	spettroscopia di assorbimento atomico spettroscopia UV-Vis
	IR	spettroscopia infrarosso spettroscopia Raman
	microonde	spettroscopia a microonde
	onde radio	spettroscopia di risonanza magnetica nucleare
EMISSIONE (per eccitazione termica)	UV-Vis	spettroscopia atomica di emissione
FOTOLUMINESCENZA	raggi X	fluorescenza ai raggi X
	UV-Vis	spettroscopia di fluorescenza spettroscopia di fosforescenza
CHEMILUMINESCENZA	UV-Vis	spettroscopia di chemiluminescenza

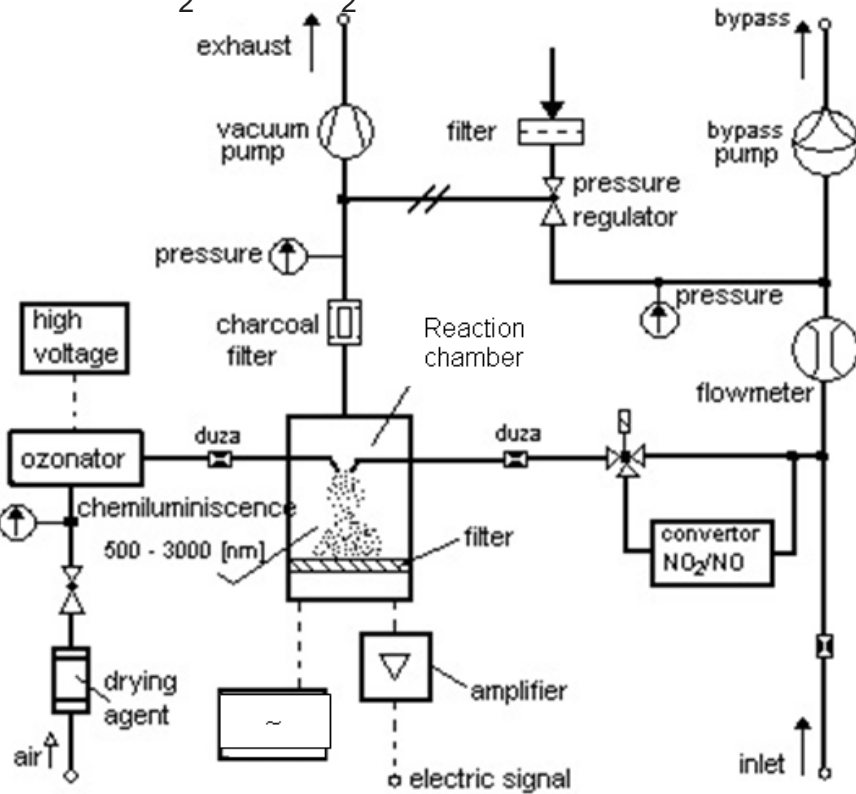
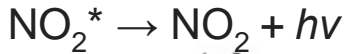
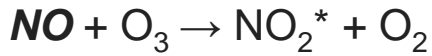
N.B.: le tecniche indicate in rosso verranno trattate in questo Corso

Chemiluminescenza



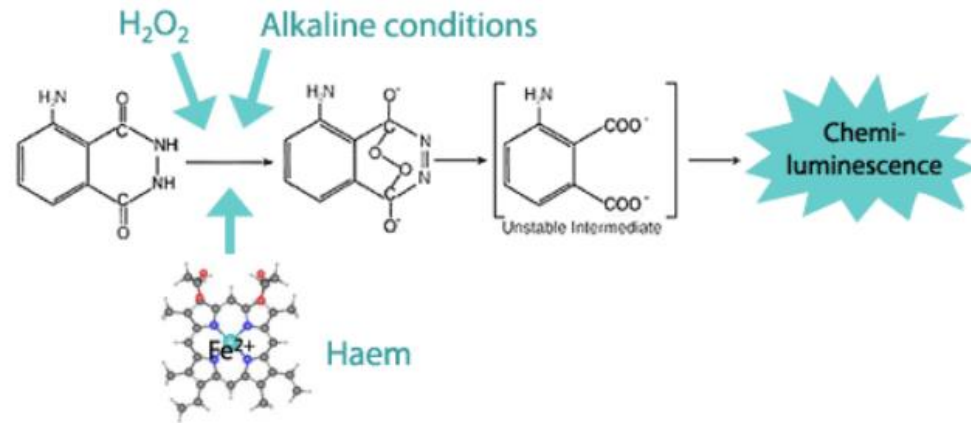
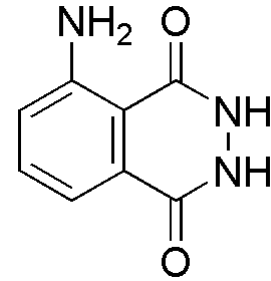
Es

1) determinazione del monossido di azoto NO



2) determinazione presenza di sangue

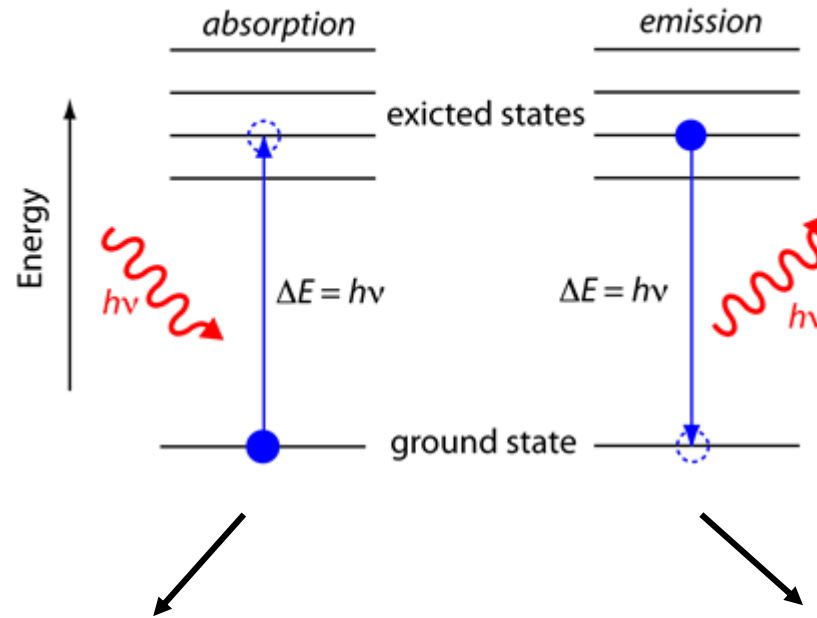
Emoglobina+ luminol (5-Amino-2,3-di-idroftalazine-1,4-dione)



<https://www.chem.fsu.edu/chemlab/chm1020c/Lecture%205/04.php>

Le Spettroscopie Atomiche

Le Spettroscopie Atomiche possono essere di Assorbimento o di Emissione a seconda del processo che avviene, cioè l'assorbimento di un fotone o l'emissione di un fotone

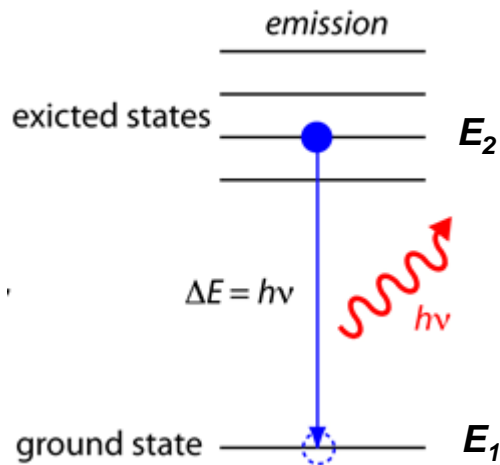


Nella **Spettroscopia Atomica di Assorbimento** un fotone viene assorbito dall'atomo che quindi passa da uno stato a più bassa energia ad uno a più alta energia.

Nella **Spettroscopia Atomica di Emissione** un atomo emette un fotone, dopo essere stato portato ad uno stato eccitato fornendogli energia termica

La Spettroscopia Atomica di Emissione

Nella **Spettroscopia Atomica di Emissione** un atomo emette un fotone dopo essere stato portato ad uno stato eccitato fornendogli energia termica



Un atomo in uno stato eccitato possiede una energia E_2 più alta della sua energia allo stato fondamentale E_1 . Quando l'atomo ritorna allo stato fondamentale rilascia la differenza di energia:

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

con un processo detto **rilassamento**.

Nel processo di emissione atomica

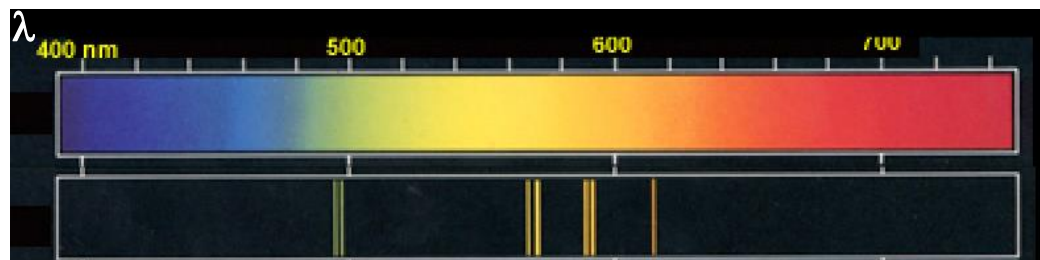
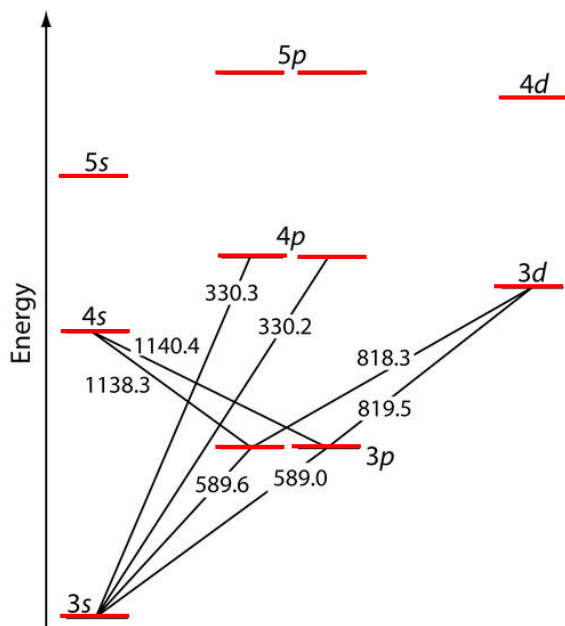
il rilassamento comporta l'emissione di un fotone la cui energia è pari a

$\Delta E = h \cdot \nu$, cioè avviene il processo:



Lo spettro di emissione di una specie atomica

Lo spettro di emissione interessa gli elettroni di valenza di un atomo. A causa della struttura ad orbitali l'energia che accompagna il rilassamento di un elettrone in un atomo è quantizzata, cioè per ogni salto quantico (da uno stato a più alta energia ad uno a più bassa) viene emesso un fotone ad una determinata lunghezza d'onda. Ciò comporta che gli atomi abbiano degli spettri di emissione a bande molto strette, i così detti **spettri a righe**.



Spettro di emissione a righe del sodio

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \longrightarrow \Delta E = h \frac{c}{\lambda}$$

Guscio di valenza dell'atomo di sodio

L'analisi quantitativa in spettroscopia atomica di emissione

La quantificazione è possibile poiché l'intensità dell'emissione (I_λ) per ogni riga dello spettro (quindi per ogni λ) è proporzionale al numero di atomi n^* presenti allo stato eccitato A^* .

$$I_\lambda \sim \Delta E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot n_\lambda^*$$

dove ΔE_λ è la differenza di energia tra il livello energetico superiore e quello inferiore della transizione a lunghezza d'onda λ e A_λ è la probabilità della transizione (cioè il numero di possibili transizioni tra i due livelli per unità di tempo – è stata definita da Einstein).

L'intensità dell'emissione può essere misurata sperimentalmente, quindi è necessario trovare la relazione matematica che correla n^* con N numero totale di atomi del campione, come segue. La relazione tra la popolazione di due livelli energetici E_1 (inferiore) ed E_2 (superiore) viene descritta dall'equazione di Boltzmann:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2 \cdot e^{-E_2/kT}}{g_1 \cdot e^{-E_1/kT}}$$

(equazione relativa ad una riga dello spettro a lunghezza d'onda λ , che corrisponde ad un'emissione di energia $\Delta E_\lambda = E_2 - E_1$)

dove n_2 è la popolazione dello stato ad energia superiore (eccitato) e n_1 quella dello stato ad energia inferiore; k è la costante di Boltzmann ($0,695 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T è la temperatura della sorgente di radiazione termica; g_1 e g_2 sono fattori statistici che dipendono dal numero di livelli energetici equivalenti dello stato energetico più alto e più basso, rispettivamente.

Dato che la popolazione del livello energetico più alto (n_2) è proporzionale a $e^{-E_2/kT}$, a parità di temperatura T , più alto è il valore di E_2 meno sarà popolato il livello rispetto a E_1 . Per aumentare n_2 bisogna aumentare T in modo da ridurre il fattore $e^{-E_2/kT}$. Quindi è necessario utilizzare sorgenti di radiazione termica ad alta temperatura.

segue →

Per correlare n^* (indicato in precedenza come n_2 nelle formule) con la popolazione totale di tutti i livelli $N = (n_0 + n_1 + \dots + n_i)$ utilizzando l'equazione di Boltzmann, è prima necessario definire la somma di tutti i termini $g_i \cdot e^{-E_i/kT}$ per tutti i possibili livelli definendo la funzione di partizione Z come segue:

$$Z = g_0 + g_1 \cdot e^{-E_1/kT} + \dots + g_i \cdot e^{-E_i/kT}$$

Quindi l'equazione di Boltzmann diventa:

$$\frac{n^*}{N} = \frac{g^* \cdot e^{-E^*/kT}}{Z}$$

quindi la funzione di partizione Z è funzione di T . Tuttavia a temperature molto alte (2000 – 7000 K, o più) la variazione di T porta a variazioni trascurabili di Z . Pertanto a valori molto alti e pressoché costanti di T anche Z è costante. Per cui ne deriva che l'intensità di emissione ad una determinata λ è esprimibile come:

$$I_\lambda = k \left(\frac{h \cdot c}{\lambda} \right) \cdot A_\lambda \cdot \left(N \cdot \frac{g^* \cdot e^{-E^*/kT}}{Z} \right) \quad (I_\lambda \sim \Delta E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot n_\lambda^*)$$

dove k è una costante che tiene conto del fatto che l'emissione è isotropica in tutte le direzioni.

Infine, dato che ad una determinata lunghezza d'onda (riga di emissione) g^*, A_λ e E^* sono costanti e che T e Z sono considerabili costanti nelle condizioni sperimentali per quanto affermato in precedenza, l'equazione soprastante si può ridurre a:

segue →

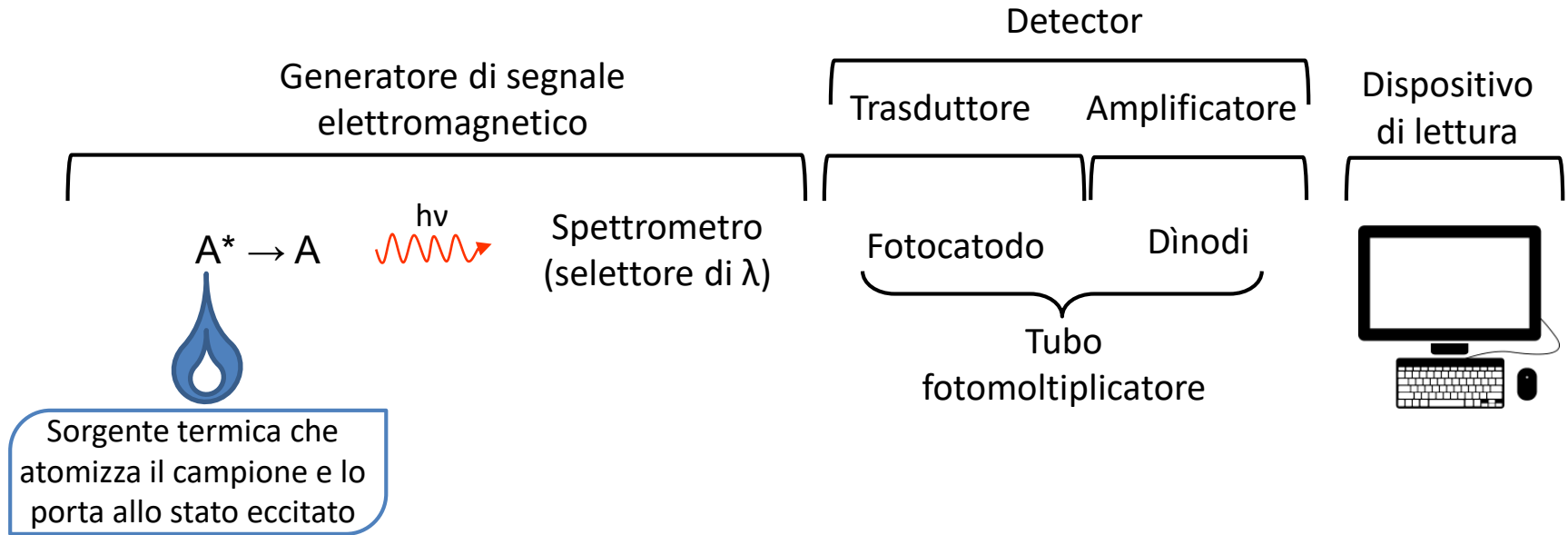
$$I_{\lambda} = \text{cost} \cdot N$$

$$\left(\text{con } \text{cost} = k \left(\frac{h \cdot c}{\lambda} \right) \cdot A_{\lambda} \cdot \left(\frac{g^* \cdot e^{-E^*/kT}}{Z} \right) \right)$$

N è il numero di atomi presenti nel campione, quindi correlabile con la concentrazione dell'analita nel campione stesso.

Questa tecnica è di fatto **una tecnica analitica relativa**, quindi è necessario costruire una curva di taratura con soluzioni standard dell'analita, poiché sarebbe molto difficile determinare il valore esatto della costante (*cost*) dell'equazione che coinvolge molti parametri sia fisici che strumentali.

Spettroscopia atomica di emissione: la strumentazione



Le **sorgenti** termiche verranno discusse in dettaglio nelle prossime slides.

Il funzionamento dello **Spettrometro** verrà discusso nella trattazione della Spettroscopia di assorbimento atomico.

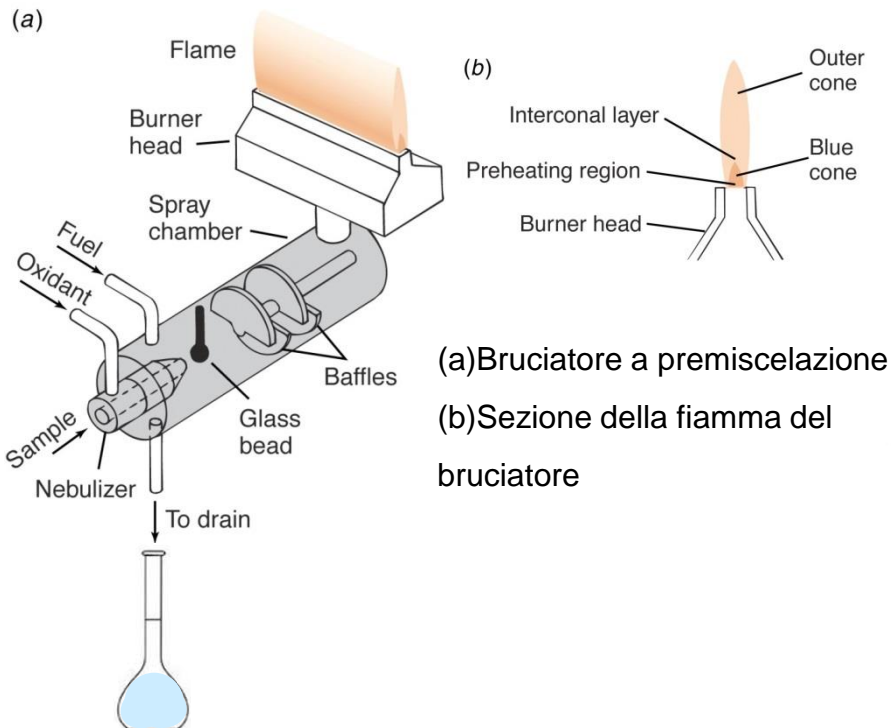
Il funzionamento dello **Tubo fotomoltiplicatore** verrà discusso nelle prossime slides. Altri tipi di detector verranno discussi nella trattazione della Spettroscopia di assorbimento atomico

Le sorgenti termiche di atomizzazione ed eccitazione

Le **sorgenti** termiche di atomizzazione ed eccitazione sono classificate in due categorie:

- Le sorgenti per analizzare analiti in soluzione (fiamma e plasma)
- Le sorgenti per analisi diretta di analiti in solidi (arc e spark)

Sorgenti a fiamma



Una fiamma è una reazione chimica esotermica controllata ottenuta dalla miscelazione di uno o più gas combustibili (acetilene, propano, idrogeno) e un gas ossidante (ossigeno – anche in aria, protossido di azoto). Il tipo di miscela determina la temperatura della fiamma.

Maximum flame temperatures

Fuel	Oxidant	Temperature (K)
Acetylene, $\text{HC}\equiv\text{CH}$	Air	2 400–2 700
Acetylene	Nitrous oxide, N_2O	2 900–3 100
Acetylene	Oxygen	3 300–3 400
Hydrogen	Air	2 300–2 400
Hydrogen	Oxygen	2 800–3 000
Cyanogen, $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$	Oxygen	4 800

Sorgenti al plasma induttivamente accoppiato (ICP)

Il **plasma** è un gas ionizzato "macroscopicamente" neutro, cioè possiede lo stesso numero di particelle positive (ioni) e particelle negative (elettroni). Per il plasma alcune proprietà generali dei gas come la pressione ed il volume possono ancora essere applicate, altre come la viscosità e la conduttività termica differiscono significativamente da quelle dei gas ideali a causa della presenza di particelle cariche.

Il plasma di solito si ottiene dalla ionizzazione di gas rari (usualmente Ar).

Per ionizzare il gas e mantenere il plasma a T costante è necessaria una **fonte esterna di energia** nella forma di un campo elettrico che trasferisce energia al plasma, il quale poi utilizza parte di questa energia per atomizzare e portare allo stato eccitato gli analiti del campione.

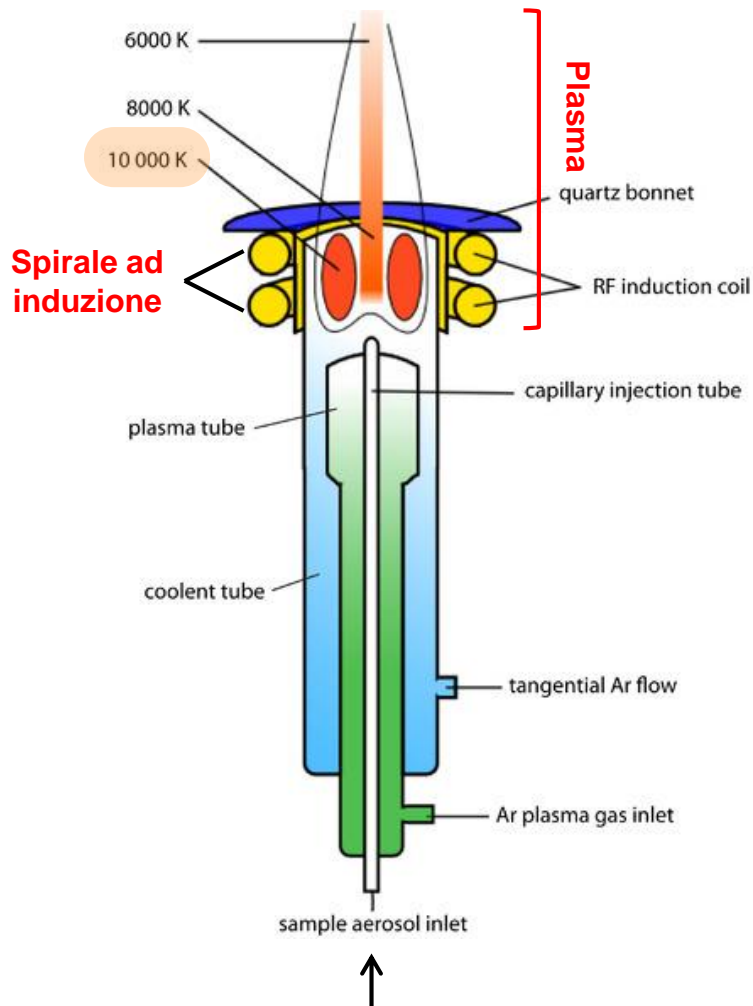
Nel plasma induttivamente accoppiato (ICP) viene applicato un campo elettrico ad alta frequenza (**radiofrequenza**) attraverso l'utilizzo di una **spirale ad induzione**.

Il campo elettrico applicato deve essere in grado di compensare perturbazioni indotte nel plasma dall'introduzione del campione, così da mantenere stabili le proprietà del plasma stesso per avere elevate prestazioni analitiche di misura.

Il plasma consente di generare temperature (10000 K)

molto più alte di una fiamma (max 4800 K)

Il plasma viene generato in una **torcia**.



Il campione introdotto deve essere sotto forma di aerosol. L'aerosol si ottiene tramite un nebulizzatore alimentato da una pompa peristaltica

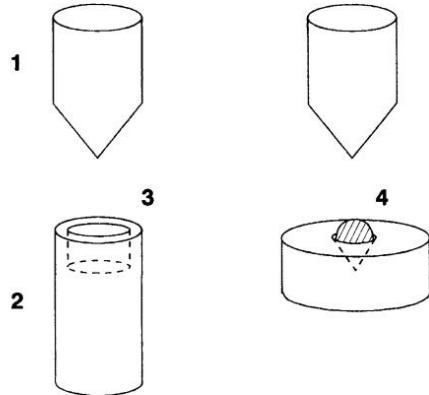


Il campo a radiofrequenza alternata nella spirale di induzione genera un campo magnetico al suo interno e conseguentemente nella corrente di gas (Ar) che passa all'interno della torcia. Il campo magnetico induce gli ioni Ar e gli elettroni a muoversi secondo una corrente circolare. **Le collisioni tra ioni Ar⁺ e gas ancora non ionizzato dà origine ad una emissione termica che porta il plasma a temperature di circa 10 000 K, nella base al centro del plasma.** Per dare inizio alla scarica di generazione del plasma (cioè per generare i primi ioni Ar⁺ che verranno indotti a muoversi dal campo magnetico), al gas viene applicata una scintilla (tramite una "spirale di Tesla").

L'utilizzo di Ar consente di:

- conoscere le interferenze di background dovute alla sorgente di atomizzazione (lo spettro di emissione di Ar è noto e semplice, rispetto a quello di una fiamma);
- eccitare e ionizzare la maggior parte degli elementi della tavola periodica, grazie alle proprietà intrinseche di Ar;
- evitare la formazione di composti stabili che interferiscano con la misura, poiché Ar è inerte.

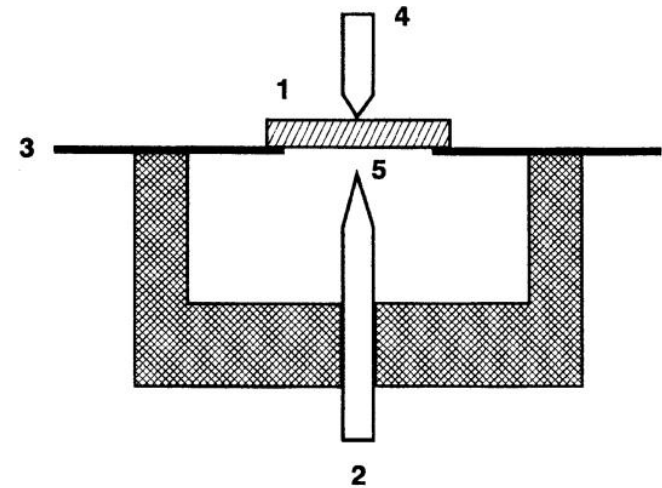
Sorgenti arc e spark (per campioni solidi)



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig-24-02-04

Atomizzatore ad Arco (arc) :

*standard – a sinistra → (1)
controelettrodo di grafite (2) elettrodo
(3) “coppa” porta campione;
campione globulare – a destra → (4)*



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig-24-02-05

Atomizzatore a scintilla (spark):

*(1) campione conduttivo che agisce come
elettrodo (2) controelettrodo di tungsteno (3)
porta campione fatto di materiale isolante, a
destra (4) contatto elettrico (5) gap analitico*