

## **CHIMICA ANALITICA**

### *Programma*

#### **La natura della chimica analitica**

Il ruolo della chimica analitica. Metodi di analisi quantitativa. Una tipica analisi quantitativa, scelta del metodo di analisi, il campionamento, il trattamento del campione, eliminazione delle interferenze, calibrazione e misura della concentrazione, calcolo dei risultati, valutazione dei risultati della stima della loro attendibilità. Un ruolo integrale per l'analisi chimica: sistemi di controllo a retroazione.

#### **Prodotti chimici, attrezzatura e complesso di operazioni della chimica analitica**

Classificazione dei prodotti chimici (I prodotti di grado reagente, Standard primario, Reagenti chimici per fini speciali), Regole importanti per reagenti e soluzioni. Evaporazione dei liquidi. Misura della massa, tipi di bilance analitiche, la bilancia analitica elettronica (Precauzioni nell'uso di una bilancia analitica), Fonti di errore nella pesata (Effetti della spinta fluidostatica, Effetti della temperatura, Effetti dell'elettricità statica), Bilance ausiliarie. Attrezzature e manipolazioni connesse con la pesata, pesafiltri, Essiccatori ed essiccanti, Attrezzature per filtrazione ed incenerimento, Due crogiuoli caratteristici, Carta da filtro, Confronto tra i vari mezzi di filtrazione, Filtrazione e lavaggio dei precipitati, Preparazione di una carta da filtro, Trasferimento della carta e del precipitato in un crogiuolo, Incenerimento di una carta da filtro. La misura del volume, Effetto della temperatura sulle misure del volume. Apparecchiatura per la misura precisa del volume, Pipette, Caratteristiche del pipette, Burette, Pallone volumetrico. Istruzione per l'uso di una pipetta, Misura di un'aliquota, Riempimento di una buretta, Titolazione, Pesata diretta in un pallone tarato, Trasferimento quantitativo di un liquido in un pallone tarato, Diluzione fino al segno. Il taccuino di laboratorio. Regole per mantenere un taccuino di laboratorio, formato del taccuino. Sicurezza in laboratorio.

#### **Calcoli applicati alla chimica analitica**

Alcune importanti unità di misura. Unità SI, la distinzione tra massa e peso, la mole, la millimole, calcolo della quantità di moli o millimoli di una sostanza. Soluzioni e loro concentrazioni. Concentrazione delle soluzioni, Molarità analitica, Molarità di equilibrio. Densità e gravità specifica delle soluzioni. Stechiometria chimica. Formule empiriche e formule molecolari, calcoli stechiometrici.

#### **Gli errori nelle analisi chimiche**

Alcuni termini importanti. La Media e la Mediana, precisione, accuratezza. Tipi di errori nei dati Sperimentali. Errori sistematici. Le cause degli errori sistematici, l'effetto degli errori sistematici sui risultati, rivelazioni di errori sistematici strumentali e personali, rivelazione di errori sistematici di metodo.

#### **Errori casuali nell'analisi chimica**

La natura degli errori casuali. Sorgenti di errori casuali, distribuzione dei risultati sperimentali. Il trattamento statistico dell'errore casuale. I campioni e le popolazioni, proprietà di una curva Gaussiana, la deviazione standard del campione: una misura della precisione, l'affidabilità di  $s$  come misura della precisione, la varianza e altre misure di precisione. La deviazione standard dei risultati calcolati. La deviazione standard di somme e differenze, la deviazione standard di un prodotto e di un quoziente, la deviazione standard nei calcoli esponenziali, la deviazione standard di logaritmi ed antilogaritmi. Come riportare i dati calcolati. Le cifre significative nei calcoli numerici, arrotondamento dei dati, come riportare i risultati dei calcoli chimici.

### **Trattamento e valutazione di dati statistici.**

Intervalli di fiducia, Trovare l'intervallo di fiducia quando  $\sigma$  è nota o  $s$  è una buona stima di  $\sigma$ , trovare l'intervallo di fiducia quando  $\sigma$  non è nota. Supporti statistici per la verifica di ipotesi. Confronto tra la media sperimentale ed un valore noto. Confronto tra due medie sperimentali, errori nella verifica di ipotesi, confronto della precisione. Analisi della varianza. Determinazione di errori grossolani. Il test Q, altri test statistici, consigli per il trattamento dei dati anomali.

### **Campionamento, standardizzazione e calibrazione.**

Campioni analitici e metodi. Tipi di campioni e metodi, campioni reali. Campionamento e manipolazione del campione. L'ottenimento di un campione rappresentativo, incertezza del campionamento, il campione grossolano, preparazione di un campione da laboratorio, numero di campioni da laboratorio, trattamenti automatizzati del campione. Standardizzazione e calibrazione. Comparazione con standard, la calibrazione con uno standard esterno, assunzioni del metodo dei minimi quadrati, la costruzione di una retta con i minimi quadrati, interpretazione dei risultati dei minimi quadrati, variabili trasformate, minimizzazione degli errori nelle procedure analitiche. Figure di merito per metodi analitici. Sensibilità e limite di rilevamento, intervallo dinamico di linearità, garanzia di qualità dei risultati analitici.

### **Introduzione ai metodi spettrochimici.**

Proprietà della radiazione elettromagnetica. Proprietà dell'onda, natura particellari della luce: i fotoni. Interazione della radiazione con la materia. Lo spettro elettromagnetico, misure spettroscopiche. L'assorbimento della radiazione. Il processo di assorbimento, spettri di assorbimento, Assorbimento di radiazione ultravioletta e visibile, limitazioni alla legge di Beer. Emissione di radiazione elettromagnetica. Spettri di emissione, Emissione mediante fluorescenza e fosforescenza, rilassamento non radiativi, fluorescenza.

### **Strumenti per spettroscopia ottica**

Componenti strumentali, materiali ottici, sorgenti spettroscopiche, selettori di lunghezza d'onda, Rivelazione e misura dell'energia radiante. Processori e visualizzatori del segnale. Contenitori del campione. Fotometri e spettrofotometri ultravioletto/visibile. Strumenti a singolo raggio, strumenti a doppio raggio, strumenti multicanale. Spettrofotometri per l'infrarosso. Strumenti infrarossi dispersivi, strumenti i trasformata di Fourier.

### **Spettroscopia molecolare di assorbimento**

Spettroscopia molecolare di assorbimento nell'ultravioletto e nel visibile. Specie assorbenti, applicazioni qualitative della spettrometria nell'ultravioletto/visibile, applicazioni quantitative, titolazioni spettrometriche e fotometriche, studi spettrometrici di ioni complessi,. Metodi fotometrici e spettrofotometrici automatizzati, una applicazione tipica di analisi ad iniezione in flusso. Spettroscopia di assorbimento nell'infrarosso. Spettri di assorbimento nell'infrarosso. Strumenti per spettroscopia infrarossa, applicazioni qualitative della spettrofotometria nell'infrarosso, applicazioni quantitative della fotometria e spettrofotometria nell'infrarosso.

### **Spettroscopia di fluorescenza molecolare**

Teoria della fluorescenza molecolare. Processi di rilassamento, specie fluorescenti. Effetto della concentrazione sull'intensità di fluorescenza. Strumenti di fluorescenza. Applicazioni dei metodi di fluorescenza, metodi per le specie inorganiche, metodi per le specie organiche e biochimiche. Spettroscopia molecolare di fosforescenza. Metodi di chemiluminescenza.

### **Spettroscopia atomica**

Origine degli spettri atomici. Origine degli spettri ottici. Spettri di massa. Produzione di atomi e ioni. Sistemi di introduzione del campione, sorgenti a plasma, atomizzatori a fiamma, atomizzatori elettrotermici, altri atomizzatori. Spettrometria di emissione atomica. Origine della non linearità nella spettrometria di emissione atomica, interferenze nella spettroscopia di emissione atomica in plasma e in fiamma, applicazioni. Spettroscopia di assorbimento atomico. Effetto dell'ampiezza di riga nell'assorbimento atomico, strumentazione, assorbimento atomico in fiamma, assorbimento atomico con atomizzatori elettrotermici, interferenze nell'assorbimento atomico. Spettrometria di fluorescenza atomica. Spettrometria di massa atomica. Interfaccia degli spettrometri di massa, analizzatori di massa, trasduttori, interferenze nella spettrometria di massa al plasma ad accoppiamento induttivo, applicazioni della spettrometria di massa al plasma ad accoppiamento induttivo.

### **Gas cromatografia**

Introduzione alla gascromatografia. Classificazione dei metodi cromatografici. Introduzione alle colon impaccate e capillari, strumentazione, cromatogrammi, forma del picco, vantaggi e limiti della GC. Introduzione all'analisi qualitativa e quantitativa. Parametri cromatografici, tempo di ritenzione, efficienza, altezza di un piatto, fattore di ritenzione, fattore di selettività, risoluzione, equazione principale della risoluzione. Strumentazione per gascromatografia. Il gas di trasporto. Iniettori. Colonne impaccate e capillari. Rivelatori. Effetto della temperatura (isoterma e programmata). Sistema di elaborazione dei dati. Teoria dell'allargamento della banda. Diffusione di vortice, diffusione molecolare, Trasferimenti di massa in fase stazionaria e mobile. Equazioni di Van Deemter e Golay. Implicazioni pratiche (lunghezza della colonna, diametro, fasi stazionarie. Aumento dell'efficienza per colonne impaccate e capillari. Miglioramento della risoluzione. Ottimizzazione del numero dei piatti. Ottimizzazione del fattore di ritenzione. Come scegliere le colonne. Rivelatori per gascromatografia. Rivelatori dipendenti dalla concentrazione e dal flusso di massa. Caratteristiche dei rivelatori. Rumore, Costante di tempo, sensibilità, risposta linearità, Rivelatore a conducibilità termica. Rivelatore a ionizzazione di fiamma. Rivelatore a cattura di elettroni. Rivelatore azoto/fosforo. Rivelatore a fotometria di fiamma. Scelta della colonna. Requisiti della fase liquida. Fasi stazionarie per colonne impaccate. Indice di ritenzione di Kovats. Costanti di McReynolds. Squalano, Silossani, Carbowax. Impaccamenti speciali, setacci molecolari, gel di silice, carbone attivo, carbopack, porapak Q, chromosorb. Colonne capillari. WCOT, SCOT e PLOT. Silice fusa. Parametri importanti (diametro, lunghezza, spessore del film, composizione, velocità di flusso. Fasi stazionarie comuni. Silossani, carbowax, fasi crosslinked. Iniettori per colonne capillari. Iniettore split, splitless, on column a freddo, diretto. Tecniche di iniezione e scelta. Riproducibilità e discriminazione dei vari tipi di iniettori. Analisi qualitativa e quantitativa. Identificazione tramite tempo di ritenzione, accoppiamento con spettroscopie (LRI, MS). Analisi quantitativa tramite altezza del picco e area del picco. Normalizzazione semplice, fattore di risposta, area corretta normalizzata, standard esterno ed interno. Effetto della temperatura (isoterma e programmata). Vantaggi della GC in temperatura programmata. Fasi liquide stabili ad alta temperatura. Spettrometria di massa. Accoppiamento della gascromatografia alla spettrometria di massa. Impatto elettronico e Ionizzazione chimica. Analizzatori di massa (singolo fuoco, doppio fuoco, quadrupolo. Ion trap, tempo di volo). Rivelatori di ioni. Esempi di frammentazione. Cromatogrammi in corrente ionica totale (TIC) e monitoraggio selettivo degli ioni (SIM)

### **Cromatografia liquida**

Classificazione dei metodi cromatografici. Cromatografia liquido-solido, su fasi legate, a scambio ionico e di esclusione. Cromatografia su colonna. Cromatografia liquida ad elevate prestazioni (HPLC). Vantaggi della HPLC (velocità, alta risoluzione, accuratezza, sensibilità). Limiti. Analisi qualitativa e quantitativa. Preparazione di una fase legata. HPLC con fasi legate. Riempimenti per colonne. Parametri di ritenzione, efficienza, selettività, fattore di ritenzione, efficienza, risoluzione. Strumentazione per cromatografia liquida ad elevate prestazioni. Proprietà della fase mobile. Fase

normale, inversa, scambio ionico e gel permation. Filtrazione della fase mobile e del campione. Strumentazione. Pompe. Tipi di pompe (a testa reciprocante singola e doppia, a siringa). Eluizione isocratica e a gradiente. Miscelazione ad alta e bassa pressione. Valvola di iniezione. Precolonna e guard column. Colonne per HPLC (normali e a cartuccia). Effetto della temperatura. Introduzione ai rivelatori e ai sistemi di elaborazione dati. Selezione della colonna. Assorbenti per cromatografia liquido-solido. Cromatografia a fase legata. Fase normale e fase inversa. Separazione isocratica e a gradiente. Ottimizzazione della separazione (fattore di capacità, selettività). Ottimizzazione di un'analisi LSC. Ottimizzazione di un'analisi in fase inversa. Teoria dell'allargamento della banda. Parametri termodinamici e cinetici. Equazione di Van Deemter (percorsi multipli, diffusione longitudinale, trasferimento di massa in fase stazionaria e mobile). Allargamento della banda in funzione del flusso. Relazione tra diametro delle particelle, caduta di pressione, lunghezza e tempo di ritenzione. Asimmetria del picco e cause. Rivelatori per HPLC. Caratteristiche dei rivelatori (disturbo, costante di tempo, segnale). Risposta del rivelatore. Rivelatore a lunghezza d'onda fissa, variabile e a serie di diodi (PDA). Informazioni qualitative di un rivelatore a serie di diodi e purezza del picco. Rivelatore a indice di rifrazione. Rivelatore fluorimetrico. Analisi qualitativa e quantitativa. Analisi qualitativa tramite tempi di ritenzione e tramite accoppiamento a spettrometria di massa. Accuratezza, precisione. Fasi di un'analisi HPLC (campionamento, preparazione del campione, cromatografia, integrazione, calcoli). Normalizzazione semplice, fattore di risposta, calcolo dei fattori di risposta, area corretta normalizzata, standard esterno, standard interno.

**La verifica del profitto per l'acquisizione dei crediti prevede un esame orale finale.**

Testi consigliati:

- Fondamenti di Chimica Analitica. Skoog, West, Holler, Crouch. EdiSES. Terza edizione italiana.
- Dispense sulla cromatografia
- Slide delle lezioni, nessuna dispensa risulta essere autorizzata tranne quelle relative alle tecniche cromatografiche

Testi aggiuntivi

- Chimica Analitica strumentale. Skoog, Leary. EdiSES.
- Spettrometria di Massa. J. H. Gross. EdiSES.

Il materiale didattico utilizzato durante le lezioni insieme alla dispensa di cromatografia possono essere scaricate dal link: <http://www.sepsci.unime.it/download-scarica-materiale-didattico>

Si segnala che nessuna dispensa è autorizzata al di fuori di quelle fornite dal docente.