

Dipartimento di Scienze

a.a. 2013/2014

Programma di insegnamento per l'anno accademico 2013/2014

Programma dell'insegnamento di

CHIMICA ANALITICA

Analytical Chemistry

Codice Esame			
SSD dell'insegnamento	CHIM/01	CFU attribuiti all'insegnamento	12 (8+4)

Esame Integrato		☐ SI	X NO		
Codice	Classe	Corso di Laurea	Anno di corso		
		Laurea triennale in Biotecnologie (270)		2	
		Laurea triennale in Chimica			
		Laurea triennale in Scienze Geologiche			
		Laurea triennale in Informatica			
		Laurea triennale in Matematica			
		Laurea Specialistica in Biotecnologie Molecolari (solo II anno)			
		Laurea Specialistica in Biotecnologie Vegetale (solo II anno)			
		Laurea Specialistica in Scienze Chimiche			
		Laurea Specialistica in Prospezione e Monitoraggio Geoambientale			
		Laurea Specialistica in Informatica (solo II anno)			
		Laurea Specialistica in Matematica			
		Laurea Magistrale in Biotecnologie per la Diagnostica Medica, Farmaceutica e Veterinaria (solo I anno)			
		Laurea Magistrale in Ingegneria Informatica e delle Tecnologie dell'Informazione (solo I anno)			

Tipologia di corso

☒	convenzionale	☐	in teledidattica	☐	misto
-------------------------------------	---------------	--------------------------	------------------	--------------------------	-------

Cognome e Nome docente: **prof. dr. Antonio Guerrieri**

Telefono cellulare* : 3204371117

E-mail* : antonio.guerrieri@unibas.it

* da compilare obbligatoriamente

Obiettivi formativi generali (risultati di apprendimento previsti e competenze da acquisire)
(max 500 battute)

Il corso intende fornire allo studente le nozioni fondamentali di chimica analitica e le conoscenze fondamentali sulla strumentazione analitica più comune.

The knowledge of fundamentals in analytical chemistry is the main goal of this unit. An introduction on the main instrumental techniques in analytical chemistry will be given as well

Programma dell'insegnamento

Generalità sulla Chimica Analitica

Scopo e ruolo, applicazioni, problematiche analitiche e loro soluzione, scelta del metodo, campionamento, trattamento preliminare del campione, replicati, separazione, calibrazione e misura, principali tecniche analitiche, convalida di un metodo, valutazione dei risultati, glossario dei termini, espressione delle concentrazioni.

Trattamento Statistico dei Dati Analitici

Gli errori in analisi, media, mediana, precisione, accuratezza, errore assoluto e relativo.

Errori sistematici: cause, errori strumentali, errori di metodo, errori personali, effetto degli errori sistematici sui dati, rivelazione degli errori sistematici strumentali, personali e di metodo.

Errori casuali: natura e sorgente di errori casuali, distribuzione dei dati sperimentali affetti da errori casuali. Trattamento statistico dell'errore casuale: campione e popolazione, proprietà delle curve gaussiane, media della popolazione e del campione, deviazione standard della popolazione, deviazione standard del campione come misura della precisione, errore standard di una media, varianza, deviazione standard relativa e coefficiente di variazione, dispersione.

Deviazione standard di risultati calcolati: somme e differenze, prodotti e quozienti, calcoli esponenziali, logaritmi ed antilogaritmi.

Cifre significative, cifre significative nei calcoli numerici, somme e differenze, prodotti e quozienti, logaritmi ed antilogaritmi.

Elementi di Equilibri in soluzione

Soluzioni ed elettroliti. Acidi e basi: acidi e basi coniugati, specie anfiprotiche, solventi anfiprotici, autoprotolisi, forza di acidi e basi. Equilibrio chimico: lo stato di equilibrio, espressione della costante di equilibrio, tipi di costanti di equilibrio, costante del prodotto ionico dell'acqua, costanti del prodotto di solubilità, solubilità di un precipitato ed effetto dello ione a comune, costanti di dissociazione degli acidi e delle basi e delle coppie coniugate. Calcolo esatto ed approssimato del pH di un acido e base forte, acido e base deboli, sali. Soluzioni tampone: generalità, equazione di Henderson - Hasselbalch, effetto della diluizione e dell'aggiunta di acidi e basi, potere tampone, preparazione dei tamponi

Titolazioni Volumetriche Acido – Base

Generalità: le titolazioni, definizione di alcuni termini, punto di equivalenza e finale, standard primari. Soluzioni standard: proprietà ideali, metodi per stabilire ed esprimere la concentrazione di soluzioni standard, calcoli volumetrici, concentrazione percentuale, parti per milione e per miliardo, densità delle soluzioni, molarità, normalità.

Teoria delle titolazioni: definizione dei potenziali elettronici, elettrodi di riferimento, generalità, pH di viraggio, tipi comuni di indicatori acido – base.

Curve di titolazione: tipi di curve, variazioni delle concentrazioni nel corso delle titolazioni, curve di titolazioni per acidi e basi forti, acido debole – base forte, acido forte – base debole, acidi e basi deboli, effetto della concentrazione, scelta dell'indicatore.

Teoria delle Reazioni di OssidoRiduzione

Processi di ossidoriduzione: agenti ossidanti e riducenti, le semireazioni, bilancio delle reazioni redox.

Celle elettrochimiche: reazioni redox nelle celle elettrochimiche, celle elettrochimiche, celle galvaniche ed elettrolitiche, celle reversibili ed irreversibili, conduzione nelle celle elettrochimiche, giunzione liquida, componenti di una cella.

Potenziali elettrodi: definizione dei potenziali elettronici, elettrodi di riferimento, generalità, l'elettrodo standard ad idrogeno, altri elettrodi di riferimento, convenzione dei segni, equazione di Nernst, potenziale elettrodo standard, tabella dei potenziali elettrodi standard, calcolo dei potenziali di cella, limitazioni all'uso dei potenziali elettrodi standard.

Potenziometria

Principi generali: teoria della potenziometria.

Elettrodi di riferimento: elettrodo di riferimento a calomelano, elettrodo di riferimento ad argento/argento cloruro, potenziali di giunzione liquida.

Elettrodi indicatori: elettrodi indicatori metallici, elettrodi di prima specie, seconda specie ed inerti per sistemi redox, altri elettrodi.

Elettrodi a membrana: elettrodo a vetro per le misure di pH, composizione e struttura delle membrane di vetro, conduzione elettrica attraverso le membrane, potenziali di membrana e di interfase, potenziale di asimmetria, potenziale dell'elettrodo di vetro, errore alcalino, coefficienti di selettività, errore acido, elettrodi a vetro per cationi diversi dai protoni.

Nuovi elettrodi indicatori: elettrodi a membrana liquida per il calcio e potassio, microelettrodi a scambiatore ionico liquido, elettrodi ionoselettivi a membrana cristallina, transistor ad effetto di campo ionoselettivi, sonde sensibili ai gas

Metodi elettroanalitici

Celle elettrochimiche, potenziale di cella e di elettrodo. Metodi di equilibrio: potenziometria, Elettrodi di riferimento ed indicatori. Elettrodi ionoselettivi. Strumentazione. Metodi elettrochimici dinamici: Polarografia e voltammetria, Cronoamperometria, voltammetria ciclica. DPV ed ASV.

Introduzione ai Metodi Spettroscopici

Generalità sulla spettroscopia.

La radiazione elettromagnetica: generalità, proprietà ondulatorie, parametri d'onda, sovrapposizione di onde, trasformata di Fourier, diffrazione, trasmissione della radiazione ed indice di rifrazione, dispersione, diffusione, polarizzazione della radiazione, proprietà corpuscolari, spettro elettromagnetico delle radiazioni.

Assorbimento di radiazione: generalità, assorbimento atomico e molecolare, assorbimento di radiazione ultravioletta e visibile, assorbimento infrarosso, processi di rilassamento, spettri di assorbimento, trasmittanza, assorbanza, misura sperimentale di trasmittanza ed assorbanza, legge di Beer, applicazioni quantitative, applicazioni a miscele, limitazioni, deviazioni chimiche apparenti, deviazioni strumentali apparenti con radiazioni policromatiche, deviazioni strumentali in presenza di radiazione spuria.

Emissione di radiazione elettromagnetica: generalità, spettri di emissione, spettri a righe e a bande, spettri continui, effetto della

concentrazione sugli spettri di emissione.
Emissione mediante fluorescenza e fosforescenza, fluorescenza atomica e molecolare.

Strumenti per la Spettroscopia Ottica

Componenti strumentali: schema a blocchi per emissione, assorbimento e fluorescenza, materiali ottici.

Sorgenti spettroscopiche: generalità e classificazione, lampade a filamento di tungsteno, lampade ad idrogeno e deuterio, sorgenti infrarosse.

Selettori della lunghezza d'onda: generalità e classificazione, ampiezza di banda, monocromatori e filtri, filtri di radiazione, filtri ad interferenza ed a assorbimento, monocromatori, reticoli, reticoli a gradinata, monocromatori a prisma, reticoli concavi, reticoli olografici, prestazione dei monocromatori, purezza spettrale, dispersione dei monocromatori, potere risolvente, fenditure dei monocromatori ed effetto della loro ampiezza.

Rivelatori e trasduttori di radiazioni: generalità e classificazione, proprietà dei trasduttori, segnali, rumore e rapporto segnale/rumore, rivelatori fotonici, fototubi, fotomoltiplicatori, fotodiodi al silicio, rivelatori a serie di diodi, celle fotovoltaiche, celle fotoconduttrici, rivelatori di calore.

Schemi degli strumenti ottici: strumenti a singolo raggio, strumenti a doppio raggio.

Spettroscopia Molecolare di Assorbimento

Spettroscopia molecolare di assorbimento nell'UV-VIS: generalità, specie assorbenti, assorbimento di composti organici ed inorganici, assorbimento a trasferimento di carica.

Strumenti tipici per misure di assorbimento: fotometri, spettrofotometri nell'UV-VIS, strumenti multicanale.

Applicazioni qualitative della spettrofotometria nell'UV-VIS: generalità, solventi, effetto dell'ampiezza della fenditura, effetto della radiazione dispersa.

Applicazioni quantitative: generalità, applicazioni per specie non assorbenti, procedure sperimentali, variabili che influenzano l'assorbanza, pulizia e manipolazione delle cellette, determinazione della relazione fra assorbanza e concentrazione, metodo della aggiunta standard, analisi di miscele, effetto delle incertezze strumentali.

Spettroscopia di assorbimento nell'infrarosso: generalità, spettri infrarossi, strumenti per spettroscopia infrarossa, strumenti a trasformata di Fourier, applicazioni qualitative e quantitative.

Spettroscopia di Fluorescenza Molecolare

Teoria della fluorescenza molecolare: generalità, linee di risonanza e spostamento di Stokes, processi di rilassamento, relazione fra spettri di eccitazione e spettri di fluorescenza.

Specie fluorescenti: generalità, fluorescenza e struttura, efficienza quantica.

Effetto della concentrazione sull'intensità di fluorescenza: generalità, relazione fluorescenza – concentrazione, applicabilità.

Strumenti per la fluorescenza: generalità.

Applicazioni dei metodi di fluorescenza.

Tecniche separative

Principi di cromatografia. Cromatografia in fase gassosa ed in fase liquida. Parametri cromatografici. Fattore di capacità. Fattore di separazione. Risoluzione. Efficienza di una colonna cromatografica. Equazione di van Deemter.

Gascromatografia Meccanismi di interazione in cromatografia gas-solido e gas-liquido. Fasi stazionarie liquide e solide. Strumentazione: iniettori, colonne, rivelatori. Colonne capillari. Rivelatori universali e selettivi. Accoppiamento gascromatografia-spettrometria di massa. Operazioni in isoterma e in programmata di temperatura. Metodo dello standard interno per determinazioni quantitative.

Cromatografia liquida Meccanismi di separazione su fasi stazionarie solide e liquide. Classi di polarità di sostanze e di fasi stazionarie. Cromatografia di adsorbimento, ripartizione, scambio ionico, esclusione molecolare. Strumentazione per HPLC, colonne, pompe, rivelatori. Eluizione in isocratica e in gradiente di eluizione. Accoppiamento cromatografia liquida-spettrometria di massa.

Elettroseparazioni

Generalità e basi delle elettroseparazioni: migrazione, mobilità elettroforetica, effetto della convezione. Potenziale elettrocinetico, flusso elettroendosmotico. Effetto del pH, natura e forza ionica del tampone e della temperatura. Influenza dei parametri elettrici.

Elettroforesi in fase libera o con gradiente mobile. Applicazioni

Elettroforesi zonale. Tipi di supporto: carta da filtro, acetato di cellulosa, gel di amido, gel di agar ed agarosio, gel di poliacrilammide.

Procedimenti operativi per l'elettroforesi su cellulosa ed acetato di cellulosa.

Elettroforesi ad alto voltaggio. Immuno-elettroforesi. Elettroimmunodosaggio o elettroimmunodiffusione quantitativa. Elettrosinerezi o contro-elettroforesi. Elettroforesi su gel di poliacrilammide con sodio dodecilsolfato (SDS-PAGE).

Miglioramento della risoluzione (stacking). Gel in gradiente. Focalizzazione isoelettrica

Metodi di rivelazione per elettroforesi su gel.

Blotting: western blotting, elettroblotting, southern blotting, northern blotting.

Elettroforesi capillare: generalità, schema, flusso elettroendosmotico nei capillari, vantaggi del capillare, convezione e temperature nei capillari, efficienza, risoluzione. Iniezione del campione. Rivelazione. Cromatografia capillare elettrocinetica macellare.

Immunochimica

Generalità di immunologia: antigeni o immunogeni, anticorpi completi ed incompleti (apteni), fattori influenzanti l'immunogenicità. Anticorpi: generalità, struttura, classificazione delle immunoglobuline, risposta anticorpale, Produzione di antisieri (anticorpi) policlonali e monoclonali, affinità ed avidità, reazioni crociate. Reazioni antigene-anticorpo, fase primaria e secondaria, reazioni di agglutinazione e precipitazione.

Reazioni di immunoprecipitazione in gel. Immunodiffusione radiale. Determinazione dei gruppi sanguigni.

Metodi radioimmunologici (RIA): generalità e principio, vantaggi e svantaggi, dosaggio immunoradiometrico (IRMA).

Metodi Enzimoimmunologici: generalità, scelta dell'enzima, enzimi impiegati, legame dell'enzima all'aptene. ELISA: generalità, tecniche per competizione con antigene marcato per la determinazione di antigeni, tecniche per competizione con anticorpo marcato per la determinazione di antigeni, tecniche immunoenzimometriche per la determinazione di antigeni, tecniche sandwich per la determinazione di antigeni, determinazione di anticorpi. Problematiche delle tecniche ELISA. Tecniche enzimo-immunochimiche in fase omogenea (EMIT): generalità ed esempi.

Dosaggi immunologici con marcatori fluorescenti (FIA): generalità, immunodosaggi mediante substrati fluorescenti (SLFIA), dosaggio immunologico per aumento della fluorescenza ritardata dei lantanidi (DELFLIA). Dosaggi immunologici con marcatori luminescenti (LIA), bioluminescenti, chemiluminescenti (CL), elettrochemiluminescenti (ECL).

Immunodosaggi mediante complessi avidina – biotina.

Spettrometria di massa

Principi e generalità della spettrometria di massa. Schema a blocchi dello strumento.

Sorgenti: la sorgente ad impatto elettronico, influenza dell'energia degli elettroni sulla intensità e la modalità della frammentazione, vantaggi della frammentazione ad impatto elettronico.

Analizzatori di massa. Analizzatori a settore magnetico a singola e doppia focalizzazione. Quadrupolo. Analizzatori a tempo di volo.

Sistemi di rivelazione e processamento.

Definizione e misura della risoluzione. Composti di riferimento per la misura della risoluzione e calibrazione delle masse.

Introduzione del campione: generalità e problematiche, probe inlets, riscaldamento del campione.

Interfacciamento GC – MS: generalità, jet separator, direct coupling, open split coupling, direct insertion, materiali utilizzati, riscaldamento dell'interfaccia.

Interfacciamento LC-MS: generalità, moving belt, particle beam, elettrospray, thermospray, FAB, MALDI.

Esercitazioni di Laboratorio

- Pesata analitica, preparazioni di soluzioni standard, diluizione di una soluzione
- Standardizzazione dell'acido cloridrico con carbonato sodico mediante titolazione volumetrica
- Standardizzazione dell'idrossido di sodio con acido cloridrico mediante titolazione volumetrica
- Determinazione dell'acido acetico in aceto commerciale mediante titolazione volumetrica
- Determinazione dell'acido citrico in succo di limone mediante titolazione volumetrica
- Il pHmetro: utilizzo di un pHmetro, sua calibrazione e determinazione del pH in soluzioni acquose
- Spettrofotometria UV-VIS: utilizzo di uno spettrofotometro, acquisizione dello spettro UV-VIS del citocromo c in forma ossidata e ridotta; acquisizione e costruzione della retta di taratura del citocromo c.
- Esercitazioni di voltammetria
- Esercitazioni di cromatografia
- Esercitazioni di elettroforesi capillare
- Esercitazioni di spettrometria di massa

Testi di riferimento

- **Titolo:** Fondamenti di chimica analitica
- **Autori:** Skoog Douglas A., West Donald M., Holler James F.
- **Editore:** Edises
- **Data di Pubblicazione:** 1998
- **ISBN:** 887959138X
- **ISBN-13:** 9788879591386

- **Titolo:** Chimica analitica strumentale
- **Autori:** Skoog Douglas A., West Donald M.
- **Editore:** Edises
- **Data di Pubblicazione:** 1995
- **ISBN:** 8879590669
- **ISBN-13:** 9788879590662

Propedeuticità consigliate:

Istituzioni di Matematica, Fisica, Chimica Generale ed Inorganica

Modalità d'esame

☐	Prova scritta	☐	Prova orale	X	Prova scritta e prova orale
--------------------------	---------------	--------------------------	-------------	---	-----------------------------