



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI DI MILANO-BICOCCA

SYLLABUS DEL CORSO

Chimica Analitica Strumentale e Laboratorio

1920-3-E2702Q058

Obiettivi

Obiettivo principale dell'insegnamento è fornire allo studente i fondamenti teorici e gli strumenti operativi fondamentali di un varietà di tecniche utili nella chimica analitica moderna e necessarie per la determinazione qualitativa e quantitativa della natura chimica di un campione di materia. La conoscenza dei principi e della strumentazione delle principali tecniche analitiche verrà sviluppata insieme alla capacità di scegliere e di gestire la strumentazione più adatta alle finalità dell'analisi. Lo studente saprà quindi valutare le caratteristiche strumentali degli approcci analitici fondamentali, i campi di applicazione, i vantaggi e gli svantaggi delle singole tecniche analitiche e sarà quindi in grado di suggerire la scelta della tecnica analitica ritenuta più idonea per uno specifico problema.

Contenuti sintetici

Spettroscopia: introduzione alla spettroscopia, spettri di assorbimento, emissione ed eccitazione. Definizione, dettagli e limitazioni della legge di Lambert-Beer. Componenti strumentali degli spettrofotometri UV-Visibile, FT-IR e fluorimetri: struttura della strumentazione, sorgenti, monocromatori, rivelatori e processamento del segnale. Applicazioni quantitative e qualitative. Spettroscopia di fluorescenza. Accenni di spettroscopia NIR.

Cromatografia: principi generali. Cromatografia Gas-Liquido, Liquido-Liquido, Ionica: iniettori, colonne e rivelatori. Cenni di cromatografia di esclusione e di affinità. Applicazioni della cromatografia.

Spettrometria di massa: principi generali, metodi di ionizzazione (EI, CI, FAB, MALDI, ESI, APCI), analizzatori (quadrupolo, TOF, Trappola ionica, FT-MS). Applicazioni qualitative e quantitative.

NMR: lo spin nucleare, il principio della risonanza magnetica, componenti di uno spettrometro NMR. Spettroscopia

NMR di ^1H : chemical shift, schermo chimico, accoppiamento chimico, spettri di primo ordine e di ordine superiore. Trasformata di Fourier. Spettroscopia del ^{13}C : disaccoppiamento dal protone; esempi di interpretazione di spettri di molecole organiche; tempi di rilassamento T_1 e T_2 ; processi dinamici.

Esperienze pratiche in laboratorio, per illustrare l'uso della strumentazione analitica descritta nel corso in applicazioni qualitative e quantitative.

Programma esteso

Introduzione alla spettroscopia, equazioni e proprietà della radiazione elettromagnetica. Definizione di ampiezza, frequenza, lunghezza d'onda e numero d'onda. Panoramica delle energie associate alle diverse regioni spettrali. Interazioni tra materia e radiazione elettromagnetica: definizioni di assorbimento ed emissione. Definizione di Trasmittanza e Assorbanza. Definizione della legge di Lambert-Beer, dei suoi parametri e definizione dei campi di applicabilità della legge, sue specifiche e limitazioni: deviazioni strumentali dalla legge per radiazione policromatica e luce diffusa. Assorbanza sperimentale e teorica e correzione del bianco. Descrizione del comportamento additivo dell'assorbanza in miscele. Definizione di spettri di assorbimento. Caratteristiche degli spettri di assorbimento UV-visibile ed IR. Transizioni vibrazionali e modello dell'oscillatore armonico. Definizione del numero teorico di deformazioni vibrazionali.

Componenti strumentali per la spettrofotometria: sorgenti, monocromatori, filtri, celle porta campione, acquisizioni in riflettanza interna ed esterna, fibra ottica, interferometro di Michelson e trasformata di Fourier, rivelatori (tubi fotomoltiplicatori, diode array, dispositivi ad accoppiamento di carica). Spettrofotometri a singolo raggio, doppio raggio, e multicanale. Errori nella lettura dell'assorbanza: precisione relativa sull'assorbanza e range dinamico. Specifiche per l'acquisizione del segnale in spettrofotometri FT-IR e definizione del Signal-to-Noise ratio.

Spettroscopia di assorbimento UV-visibile: applicazioni qualitative e quantitative. Transizioni elettroniche e specie assorbenti, effetto della coniugazione sull'assorbimento; assorbimento per trasferimento di carica; determinazioni quantitative: rette di calibrazione, limitazioni e caratteristiche, condizioni operative, vantaggi e svantaggi; metodo delle aggiunte standard; determinazione di sostanze in miscele con picchi risolti e non risolti; titolazioni spettrofotometriche; determinazione della costante di equilibrio con diagramma di Scatchard; determinazione della costante di ionizzazione di un indicatore; studio della stechiometria di una reazione con il metodo delle variazioni continue (Job) ed il metodo del rapporto molare.

Spettroscopia di assorbimento IR: applicazioni qualitative e quantitative. Fattori che determinano l'aumento o la riduzione del numero di bande nello spettro; degenerazione, accoppiamento e bande di overtone; vibrazioni di stretching e bending; fattori che determinano intensità e frequenza di un banda di assorbimento; regioni caratteristiche dello spettro IR; accenno all'interpretazione degli spettri IR; operazioni di background e post processing sugli spettri IR; limitazioni delle applicazioni quantitative della spettroscopia IR; accenno alla spettroscopia NIR (vicino infrarosso), alla strumentazione NIR, all'acquisizione del segnale e alle applicazioni in campo industriale.

Spettroscopia di fluorescenza: spettri di eccitazione ed emissione; relazione tra gli spettri di emissione e gli spettri di assorbimento; relazione tra spettri di emissione ed eccitazione; caratteristiche dei composti fluorescenti; relazione tra intensità di fluorescenza e concentrazione, limiti di applicabilità per mantenere la relazione lineare; struttura di uno spettrofluorimetro: sorgenti, monocromatori, celle porta campione, rivelatori. Applicazioni della spettroscopia di fluorescenza.

Introduzione alle separazioni analitiche e alle separazioni cromatografiche. Classificazione dei metodi cromatografici. Cromatografia di eluizione su colonna. Definizione di cromatogramma. Caratteristiche della colonna cromatografica; costanti di distribuzione, tempi di ritenzione, fattore di ritenzione, fattore di selettività. Efficienza della colonna cromatografica e sua descrizione; definizione di altezza dei piatti e numero dei piatti teorici. Fattori

che determinano l'efficienza della colonna cromatografica. Equazione di Van Deemter. Risoluzione della colonna cromatografica ed effetto dei fattori sulla risoluzione.

Cromatografia Gas-Liquido; introduzione alla cromatografia Gas-Liquido, il processo separativo in gas cromatografia; sistema di iniezione, colonne e loro caratteristiche, colonne capillari e impaccate, fasi stazionarie liquide, rivelatori a ionizzazione di fiamma (FID), rivelatori a conducibilità termica (TCD), rivelatori a cattura di elettroni (ECD). Applicazioni della cromatografia Gas-Liquido.

Cromatografia Liquido - Liquido: caratteristiche del cromatografo; sistemi di pompaggio e di iniezione del campione. Tipologie di colonne. Caratteristiche della fase stazionaria. Il processo di eluizione (isocratica e a gradiente). Rivelatori. Cromatografia Ionica. Cenni di cromatografia di ripartizione, adsorbimento, esclusione e di affinità.

Spettrometria di massa: principi della spettrometria di massa, ionizzazione elettronica, definizione di spettro di massa; tipologie di spettrometri di massa (quadropolo, a tempo di volo, a trappola ionica, orbitrap); componenti di uno spettrometro di massa: sistema di iniezione, metodi di ionizzazione (EI, CI, FAB, MALDI, ESI, APCI), analizzatore di massa (quadropolo, TOF, Trappola ionica, FT-MS), rivelatore. Interfacce cromatografia – spettrometria di massa. Risoluzione degli spettrometri di massa e tipologie degli analizzatori di massa. Accenni alla spettrometria di massa atomica e spettrometria di massa molecolare. Applicazioni qualitative della spettrometria di massa (riconoscimento molecolare) e quantitative (tecniche ibrate con cromatografi o ICP-MS).

Basi fisiche della risonanza magnetica. Concetto di spin nucleare, numero quantico di spin, campo magnetico principale, frequenza di Larmor, popolazione dei livelli di spin. Sistema di riferimento del laboratorio, sistema di riferimento rotante, impulso di radiofrequenza, impulso 90°, Free Induction Decay (FID). Schema di un spettrometro NMR. Preparazione del campione, tuning, shimming. Scelta del solvente deuterato. Acquisizione del FID e trasformata di Fourier.

Spettroscopia ^1H NMR. Definizione di chemical shift e fattori che lo determinano: contributo diamagnetico e contributo di anisotropia magnetica. Interazione spin-orbita. Concetto di sistema di spin. Multipletti del 1° ordine ed intensità relativa (triangolo di Pascal) Esempi di sistemi di spin di ordine superiore. Curva di Karplus per la J su tre legami. Accoppiamento con eteronuclei. Atomi omotopici, enantiotopici, diastereotopici. Concetto di equivalenza magnetica. Esercizi per la determinazione dei sistemi di spin generati da composti organici. Correlazione tra tempo di rilassamento T_2^* e larghezza di riga. Definizione di T_2 . Contributi a T_2^* : inomogeneità e suscettività magnetica. Concetto di coerenza di spin e defasamento. Eco di spin. Sequenza di impulso "Eco di Hahn". Accoppiamento dipolare e Nuclear Overhauser Effect (NOE). Sequenza NOE per determinare prossimità spaziale in molecole rigide o flessibili.

Spettroscopia ^{13}C NMR. Chemical shift dei vari gruppi funzionali, accoppiamento con i protoni, spettri disaccoppiati. Spettri non quantitativi e spettri quantitativi. Descrizione della sequenza di impulsi INEPT e dei livelli di spin nucleari coinvolti. DEPT 90 e DEPT 135. $2D$ NMR. Descrizione dell'esperimento NMR bidimensionale COSY. Esempi di spettri COSY. Infine alcune lezioni saranno interamente dedicate all'interpretazione di spettri NMR di molecole organiche.

Le esperienze pratiche in laboratorio comprendono le sei seguenti attività: determinazione della caffeina nella coca-cola tramite cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC), determinazione spettrofotometrica della costante di ionizzazione di un indicatore, determinazione fluorimetrica del mercurio tramite ossidazione della tiamina a tiocromo, monitoraggio tramite infrarosso della trasformazione del solfato di bario in carbonato di bario, titolazione spettrofotometrica di para e meta-nitrofenolo, determinazione ^1H NMR di miscela di acetone ed etile acetato.

Prerequisiti

Nozioni di base sui fondamenti teorici ed operativi della chimica analitica. Manualità e capacità operativa nelle esperienze pratiche in laboratorio.

Modalità didattica

Il corso si suddivide in una parte di lezioni ed esercitazioni frontali, in cui vengono fornite le nozioni teoriche sulle tematiche affrontate. Durante lo svolgimento del corso, gli studenti seguono sei differenti esperienze pratiche in laboratorio, dove apprendono direttamente l'utilizzo della strumentazione analitica descritta nel corso per applicazioni qualitative e quantitative. Sulla pagina e-learning del corso vengono aggiornate costantemente le slide delle lezioni e resi disponibili contenuti aggiuntivi per approfondimenti su specifici argomenti.

Materiale didattico

The teachers provide the slides of the course lectures and some scientific articles for the deepening of specific topics through the e-learning platform. In addition to this material provided by the teachers, the following textbooks are recommended: D.C. Harris: Chimica Analitica Quantitativa (Zanichelli), Skoog, Fondamenti di Chimica Analitica (EdiSES), Rober M. Silverstein, Identificazione spettrometrica di composti organici.

Periodo di erogazione dell'insegnamento

Primo semestre

Modalità di verifica del profitto e valutazione

L'esame consiste in una prova orale in cui sono discussi gli argomenti presentati nelle lezioni e le esperienze di laboratorio. Oltre all'apprendimento delle nozioni fondamentali espone nel corso, vengono valutate anche le capacità e attitudini dello studente ad adattare i fondamenti teorici della chimica analitica strumentale a particolari condizioni operative e pratiche; viene inoltre valutata la capacità espositiva e adeguatezza del linguaggio dello studente.

Vengono inoltre effettuate due prove intermedie (con test a risposta multipla in aula informatica) alla metà dello svolgimento del corso ed alla fine del corso; ogni prova comprende 30 domande; la prima prova comprende domande sugli argomenti esposti nella prima parte del corso, la seconda prova analogamente domande su argomenti esposti nella seconda parte del corso e sulle esperienze di laboratorio; gli studenti che ottengono esito positivo in entrambe le prove (almeno 20 domande risposte correttamente) possono sostenere una prova orale ridotta, in cui vengono discusse le relazioni di laboratorio e la loro connessione alle tematiche fondamentali del corso. Il voto di partenza nella prova orale ridotta consiste nella media del numero di risposte corrette fornite nelle due prove intermedie.

Per l'ammissione alla prova orale è necessario aver frequentato almeno cinque delle sei esperienze di laboratorio ed aver consegnato le relative relazioni.

Non è previsto il salto d'appello.

Orario di ricevimento

Previo appuntamento tramite e-mail, i docenti sono sempre disponibili a ricevere gli studenti nei loro uffici.
