



UNIVERSITÀ DI PISA

CHIMICA ANALITICA III

ILARIA BONADUCE

Academic year	2023/24
Course	CHIMICA
Code	177CC
Credits	6

Modules	Area	Type	Hours	Teacher(s)
CHIMICA ANALITICA III	CHIM/01	LEZIONI	48	ILARIA BONADUCE

Obiettivi di apprendimento

Conoscenze

Al termine del corso avrà acquisito conoscenze relative a:

- approcci analitici, agli strumenti e alle metodologie per lo studio di materiali organici e inorganici in matrici complesse
- tecniche di analisi di superficie, e di analisi in bulk.
- tecniche di microscopia che impiegano radiazioni visibili e non per l'indagine del campione
- scelta ragionata della tecnica analitica appropriata per la caratterizzazione di un campione complesso di tipo inorganico e organico, sulla base della natura dell'oggetto di indagine, della tipologia di campione, alla natura del problema analitico e della tipologia di informazione richiesta.

Modalità di verifica delle conoscenze

La verifica delle conoscenze sarà oggetto della valutazione di un esame orale

Capacità

Al termine del corso:

- lo studente sarà in grado di comprendere le potenzialità e limitazioni delle tecniche studiate
- lo studente sarà in grado di affrontare la caratterizzazione di materiali organici e inorganici
- lo studente sarà in grado di determinare quale tecnica e quale approccio analitico impiegare per la caratterizzazione chimica di campioni complessi, contenenti miscele di materiali organici – naturali e sintetici- e materiali inorganici

Modalità di verifica delle capacità

La verifica delle capacità sarà oggetto della valutazione dell'esame orale

Comportamenti

Lo studente acquisirà una comprensione degli aspetti da prendere in considerazione nella scelta di un approccio analitico per la soluzione di un problema

Modalità di verifica dei comportamenti

sarà oggetto della valutazione dell'esame orale

Prerequisiti (conoscenze iniziali)

Conoscenza dei principi di base di spettroscopia infrarossa e UV-vis, cromatografia e basi di spettrometria di massa. Conoscenza della chimica di glicerolipidi, proteine, polisaccaridi, cenni sui polimeri di sintesi.

Indicazioni metodologiche

- le lezioni sono frontali - quando necessario attraverso piattaforme Teams , con ausilio di slide e filmati
- occasionalmente il corso si avvale di seminari di personale esterno esperto di problematiche rilevanti al corso
- il materiale didattico verrà reso disponibile sito di elearning del corso



UNIVERSITÀ DI PISA

- ricevimenti, Teams, e posta elettronica sono comunemente adottati come mezzo di comunicazione docente-studenti
- il docente è disponibile a sostenere il corso, o alcune sue parti, in lingua inglese, qualora fosse richiesto dalla classe

Programma (contenuti dell'insegnamento)

1. Introduzione alla chimica analitica. Il problema analitico: analisi quantitative, analisi di caratterizzazione e analisi fondamentali. La questione del campione e della natura del campione nel determinare la scelta dell'approccio analitico. Cenni sulla questione dell'analisi dei dati.
2. Cenni sulla rivelazione di materiale genetico virale, tramite RT-PCR. Cenni su saggi immunoenzimatici -ELISA diretta, indiretta, sandwich e competitiva
3. Interazione luce materia (assorbimento, scattering, diffrazione, riflessione e rifrazione). Indice di rifrazione. Legge di Snell. Riflessione totale. Dispersione della luce. Riflettività.
4. Microscopia ottica. obiettivo e condensatore di un microscopio ottico. fattori che influenzano la generazione di una immagine in microscopia ottica. Microscopia a luce trasmessa in campo chiaro e in campo scuro. Microscopia in luce riflessa in campo chiaro e in campo scuro. Microscopia a luce polarizzata. Risoluzione di un microscopio ottico e apertura numerica di un microscopio.
5. Fattori che determinano un colore: sorgenti luminose (sistema sottrattivo). Fattori che determinano un colore: sensibilità del sistema ricevente. Occhio. Visione umana, sensibilità spettrale di coni e bastoncelli. Teorie della visione del colore: Teoria Tricromatica e Teoria della Opponenza. Sistemi per rivelazione e imaging di immagini nel visibile. Diodi, polarizzazione diretta e polarizzazione inversa. Fotodiodi. Dispositivi CCD- cenni di funzionamento e resa del colore. Fattori che determinano il colore: interazione luce materia. Riflettanza diffusa. Principio alla base della produzione dello stimolo di colore (sistema additivo e sottrattivo). Il colore e la sua misura. Legge di Grassmann. Colorimetria. Colour matching. Colour difference. gli attributi del colore (tinta, saturazione, luminosità). Valori tristimolo, coordinate cromatiche lunghezza d'onda dominante. Misurazione del colore tramite spettrofotometro e colorimetro. FORS: Fiber Optics Reflectance Spectroscopy. Trasformata di Kubelka Munk per analisi in riflettanza diffusa. Metodi di documentazione nel visibile, e fluorescenza UV. Reflection Visible Light Imaging Microspectroscopy.
6. Spettroscopia infrarossa. Sorgenti, rivelatori, contenitori per campioni. I detector a semiconduttori: MCT. Strumentazione per spettrofotometria infrarossa in dispersione, e spettrofotometria infrarossa in trasformata di Fourier. Interferometro di Michelson. La trasformata di Fourier. Vantaggi di Fellgett, Jacquinot e Connes. Frequenze infrarosso di uso analitico: vicino, medio e lontano infrarosso. Considerazioni sulle informazioni che si possono ottenere dall'analisi di uno spettro infrarosso. Modalità di lavoro in IR: trasmittanza e riflettanza. Trasmittanza: set-up strumentale, preparazione del campione, e analisi dei dati (trasmittanza e assorbimento). Riflettanza: distinzione tra la riflettanza diffusa e quella speculare. Riflettanza diffusa (DRIFT): set-up strumentale, preparazione del campione e analisi dei dati (trasformata di Kubelka Munk). DRIFT con strumentazione portatile per analisi in situ di superfici opache. Riflettanza speculare. set-up strumentale. La questione dell'indice di rifrazione e comportamento alla frequenza di assorbimento. analisi dei dati: trasformata di Kramers Kronig. FTIR in trasflettanza. Riflettanza totale attenuata, onda evanescente, e modalità di lavoro. imaging e mapping. Micro FTIR in trasmissione. Micro-FTIR in riflessione speculare e in ATR. Set-up strumentale, tipologia di campioni e risoluzione. Cenni su termografia, acquisizioni di immagini multispettrali, tricromia in falso colore, riflettografia infrarossa, imaging multispettrale e imaging iperspettrale.
7. Analisi di superficie che impiegano i raggi X. Effetto fotoelettrico. XRF: Fluorescenza X. nomenclatura livelli elettronici nelle tecniche che impiegano i raggi X, nomenclatura transizioni fluorescenti. assorbimento fotoelettrico e resa di fluorescenza. strumentazione per XRF: tubi a raggi X, sorgenti radiative, strumentazione a dispersione di lunghezze d'onda WDXRF. scintillator e detector proporzionali al flusso di fotoni. XRF con rivelazione a dispersione di energia. Rivelatori a semiconduttore. single photon counting. cenni all'analisi quantitativa con XRF. vantaggi e limitazioni della tecnica. X ray fluorescence microscopy. Micro X-ray fluorescence. ottiche policapillari (riflessione totale esterna). Macro X-ray fluorescence. X-ray photoelectron spectroscopy. Principio del metodo. Energia di legame del fotoelettrone, chemical shift. Analisi di superficie, e analisi di profilo: sputtering. Strumentazione, cenni. considerazione su analisi qualitative e quantitative tramite XPS. Spettroscopia Auger. Principio, nomenclatura delle transizioni e chemical shift. Impiego analitico. Uso del cannone elettronico per l'indagine del campione e conseguenze in termini di risoluzione laterale. risoluzione di profondità di tecniche XPS, XRF e AEF. Tecniche radiografiche e tomografia computerizzata. cenni su set-up strumentale per micro CT e per microscopia di raggi X.
8. Diffrazione dei raggi X. Principio del metodo, cenni di geometria strumentale e regole per l'interferenza costruttiva della radiazione diffratta. Diffrazione di cristalli e di polveri. Diffrazione di un cristallo singolo: diffrazione di Laue. Diffrazione di Bragg di polveri. Impiego della diffrazione a raggi X.
9. Sorgente di sincrotrone. Linac, booster, storage ring, e produzione della radiazione di sincrotrone. Caratteristiche della sorgente di sincrotrone. Spettroscopie di assorbimento dei raggi X. XANES e EXAFS. fattezze dello spettro e tipologie di informazioni ottenibili con le due tecniche.
10. Microscopia elettronica: SEM e TEM. Set up strumentali, e modalità di lavoro: SEM-BSE, SEM-EXD, SEM-SE, TEM-BE, TEM-diffrazione elettronica
11. Scanning probe microscopies. Cenni sulle tecniche a scansione di sonda. Principio di funzionamento della scanning tunneling microscopy (microscopia a scansione a effetto tunnel), e accoppiamento alla spettrofotometria infrarossa. Principio di funzionamento della atomic force microscopy (microscopia di forza atomica), modalità di lavoro a contatto e a contatto dinamico, e accoppiamento alla spettrofotometria infrarossa.
12. Introduzione alla spettrometria di massa e carrellata dei metodi di ionizzazione: impatto elettronico, ionizzazione chimica, matrix assisted laser desorption ionization, electrospray, atmospheric pressure chemical ionisation, atmospheric pressure photo-ionization, inductively coupled plasma; secondary ion mass spectrometry. Carrellata di analizzatori in spettrometria di massa: quadrupolo, settore magnetico, trappola ionica, risonanza ionica ciclotronica a trasformata di Fourier, ToF, Orbitrap.
13. Spettrometria di massa per specie inorganiche, tramite SIMS e ICP-MS. risoluzione di specie isobariche. Accelerator Mass spectrometry (e datazione al radiocarbonio: principio del metodo)
14. Spettrometria di massa imaging: applicazione in ambito biomedico
15. Analisi in gas cromatografia accoppiata alla spettrometria di massa. Carrellata di approcci analitici sulla base della volatilità,



UNIVERSITÀ DI PISA

stabilità termica e struttura molecolare dell'analita. Introduzione alla pirolisi analitica. Set-up strumentali, e meccanismi di degradazione termica. Esempio di applicazione all'analisi di polimeri di sintesi. Pirolisi analitica: flash pyrolysis GC-MS, multi-shot/pyrolysis - GC-MS, Evolved gas analysis mass spectrometry EGA-MS. Esempi di applicazioni.

16. HPLC nell'analisi di macromolecole: esempio delle proteine e diversi set-up analitici per la loro caratterizzazione tramite HPLC. Proteomica. approcci bottom up e top down. spettri di massa / massa di peptidi e proteine. Tripsina per la digestione enzimatica. cenni all'interpretazione di dati di massa: MASCOT e parametri di valutazione dei dati. approcci analitici: MALDI peptide mass fingerprinting; HPLC-MS/MS. esempio di applicazione della proteomica nei beni culturali. problemi analitici relativi allo studio in proteomica di proteine degradate.
17. Caratterizzazione di materiali lipidici e resine terpenoidi tramite GC-MS, HPLC-MS e Py-GC-MS e loro applicazione in contesti archeologici
18. Il contributo della chimica analitica nel campo della sostenibilità: introduzione al concetto di sostenibilità chimica, definizione di biomassa e sua composizione chimica, pirolisi analitica nello studio delle biomasse, co-pirolisi analitica, cambiamenti chimici indotti dalla macinazione e dall'irraggiamento UV sulla cellulosa e sulla lignina, metodi di estrazione innovativi basati di CO₂ supercritica e DES.
19. Le tecniche calorimetriche e termoanalitiche. La termogravimetria: principio della tecnica, strumentazione e applicazione alla caratterizzazione di un materiale. Le tecniche calorimetriche accoppiate e la termogravimetria isoterma. La calorimetria a scansione differenziale: principio della tecnica, strumentazione e applicazione alla caratterizzazione di un materiale.

Bibliografia e materiale didattico

Il corso viene annualmente aggiornato dal docente, e pertanto la bibliografia, spesso articoli di riviste scientifiche, varia di anno in anno. Gli studenti interessati ad approfondire gli argomenti presentati possono richiedere direttamente al docente, il quale sceglierà la bibliografia più idonea caso per caso

Indicazioni per non frequentanti

La frequenza alle lezioni non è obbligatoria. Il programma e le modalità di esame sono gli stessi per tutti. Qualora lo studente non frequentante avesse bisogno di chiarimenti o bibliografia per approfondire, il docente è disponibile su appuntamento.

Modalità d'esame

La prova orale consiste in un colloquio tra il candidato e il docente. Il colloquio mediamente dura un'ora. La prova orale è superata se il candidato mostra di aver acquisito le informazioni relative alle tecniche analitiche discusse nel corso, al loro impiego e se sa mostrare di mettere in relazione le varie parti del programma presentato.

Ultimo aggiornamento 02/08/2023 12:04