

A03



Vai al contenuto multimediale

Francesco Salvatore, Francesco Filippelli, Maria Michela Salvatore

Fondamenti di Chimica analitica





Aracne editrice

www.aracneeditrice.it
info@aracneeditrice.it

Copyright © MMXVIII
Giacchino Onorati editore S.r.l. – unipersonale

www.giacchinoonoratieditore.it
info@giacchinoonoratieditore.it

via Vittorio Veneto, 20
00020 Canterano (RM)
(06) 4551463

ISBN 978-88-255-1126-0

*I diritti di traduzione, di memorizzazione elettronica,
di riproduzione e di adattamento anche parziale,
con qualsiasi mezzo, sono riservati per tutti i Paesi.*

*Non sono assolutamente consentite le fotocopie
senza il permesso scritto dell'Editore.*

I edizione: febbraio 2018

Contenuti

Introduzione	11
Parte 1	
Overview della Chimica Analitica	
Capitolo 1	
L'Ambiente e gli Ingredienti della Chimica Analitica	
1.1 Lo scopo e il linguaggio dell'Analisi Chimica	15
1.1.1 Controllo del flusso della quantità di analita attraverso una procedura analitica quantitativa	18
1.2 Misura della Massa e del Volume	21
1.2.1 Misura della massa	23
1.2.1.1 Aspetti pratici delle misure di massa	30
1.2.2 Misura del volume	33
1.2.2.1 Burette	33
1.2.2.2 Pipette	41
1.2.2.3 Micropipette	44
1.2.2.4 Matracci	45
1.2.2.5 Altri dispositivi per la misura del volume	46
1.3 Controllo della concentrazione	47
1.3.1 Conversioni fra unità di misura SI	49
1.3.1.1 Conversioni fra unità di misura della concentrazione	53
1.3.1.2 Massa molare e massa atomica e molecolare relativa	57
1.4 Cifre significative e propagazione dell'incertezza	59
1.5 Sintesi dei concetti sviluppati	64
1.6 Quesiti di ricapitolazione dei concetti sviluppati	65
Capitolo 2	
Reazioni Chimiche	
2.1 Equazioni Chimiche, Legge di Azione di massa e Costante di equilibrio	69
2.1.1 Stato standard e verso spontaneo delle reazioni	71
2.1.2 Ambiente di reazione	73
2.2 Classificazione delle reazioni chimiche	76
2.2.1 Reazioni AcidoBase	76

2.2.2 Reazioni di formazione di complessi	77
2.2.3 Reazioni di OssidoRiduzione (o Redox)	79
Box2.1 Uso delle regole del numero di ossidazione della Tabella 2.2	83
Box2.2 Comproporzione e Disproporzione	84
2.2.4 Reazioni di Dissoluzione e di Precipitazione di Solidi Ionici	85
2.3 Sintesi dei concetti sviluppati	86
2.4 Quesiti riepilogativi dei concetti sviluppati	87

Capitolo 3

Tecniche Analitiche

3.1 Classificazione delle Tecniche Analitiche	91
3.2 Attributi delle tecniche analitiche	92
3.2.1 Tecniche di analisi totale e tecniche di analisi parziale	92
3.2.2 Tecniche assolute e tecniche relative	96
3.2.3 Ordine delle tecniche analitiche	97
3.2.4 Scala di operazione	98
3.2.5 Commento	98
3.3 Tecniche Analitiche Classiche	99
3.3.1 Analisi chimica per titolazione (Titrimetria)	99
3.3.2 Analisi Chimica Gravimetrica (Gravimetria)	105
3.3.3 Analisi Chimica Coulombometrica (Coulombometria)	107
3.4 Principali Tecniche Analitiche Strumentali	108
3.4.1 Spettroscopia UV/Vis di Assorbimento e di Emissione	108
3.4.2 Tecniche Voltammetriche	112
3.4.3 Tecniche potenziometriche (Potenziometria)	115
3.4.4 Cromatografia analitica	117
3.5 Sintesi dei concetti sviluppati	120
3.6 Quesiti di ricapitolazione dei concetti sviluppati	121

Capitolo 4

Quantificazione e Calibrazione

4.1 Formula di quantificazione di un metodo	123
4.1.1 Quantificazione in due steps	126
4.2 Sensibilità di un metodo e tecnica di analisi dello standard esterno (ESTD)	129
4.2.1 Calibrazione su un singolo punto	130
4.2.2 Calibrazione su molti punti	133
4.2.3 Intervallo di linearità	137

4.3	Tecnica di analisi delle aggiunte standard (ASTD)	139
4.3.1	Analisi ASTD/VV	140
4.3.2	Analisi ASTD/VC	146
4.4	Tecnica di analisi dello standard interno (ISTD)	148
4.5	Sintesi dei concetti sviluppati	151
4.6	Quesiti di ricapitolazione dei concetti sviluppati	152

Capitolo 5

Errori dell'Analisi Chimica

5.1	Accuratezza dei risultati analitici	155
5.1.1	Accuratezza	155
5.2	Incertezza di un risultato analitico e intervallo di confidenza	157
5.2.1	Media e deviazione standard di un array di misure ripetute	157
5.2.2	Precisione, ripetibilità e riproducibilità	163
5.2.3	Errore, Errore casuale ed Errore sistematico	164
5.3	Dalla precisione di un array di misure ripetute alla precisione di un metodo	165
5.3.1	Propagazione della deviazione standard attraverso un metodo	165
5.3.2	Precisione di un metodo	168
5.3.3	Valutazione della precisione di un metodo basato sulla tecnica di analisi ESTD	169
5.3.4	Valutazione della precisione di un risultato basato sulla tecnica di analisi ASTD	175
5.4	Limite di rivelazione (LOD) e Limite di quantificazione (LOQ)	177
5.4.1	Rappresentazione di un metodo come un fascio di percorsi	177
5.4.2	Limite di decisione ed errore di falso positivo	178
5.4.3	Limite di rivelazione ed errore di falso negativo	179
5.4.4	Valutazione del limite di rivelazione dal grafico di calibrazione ESTD	181
5.4.5	Limite di Quantificazione (LOQ)	183
5.5	Errore di recovery	185
5.6	Sintesi dei concetti sviluppati	186
5.7	Quesiti di ricapitolazione dei concetti sviluppati	187

Parte 2

Tecniche Analitiche Classiche

Capitolo 6

Reazioni Acido-Base e Metodo Grafico per il calcolo del pH

6.1	Prodotto Ionico dell'Acqua e Costanti di Dissociazione Acida	193
6.1.1	Concentrazioni e attività	195
6.1.2	pH	198
6.2	La legge di conservazione della massa e i bilanci di massa delle specie chimiche in una soluzione di acidi e basi	199
6.2.1	Gruppi AcidoBase e bilanci di massa	202
6.2.2	Forza degli acidi e delle basi e reazioni AcidoBase	204
6.3	Le conseguenze della Legge di Azione di Massa (LAM) e dei Bilanci di Massa (BdM) per le soluzioni di acidi e basi	208
6.4	Costruzione e interpretazione generale dei Grafici Logaritmici Acido-Base (GLAB)	214
6.5	Calcolo grafico del pH	220
6.5.1	Una procedura per derivare la Condizione del Protone	221
6.5.1.1	Soluzioni di acidi e basi a livello zero primitivo	222
6.5.1.2	Soluzioni di acidi e basi a livello zero non primitivo	230
6.6	Capacità tamponante di soluzioni di acidi e basi	238
6.6.1	La capacità tamponante segnata, η	239
6.6.2	La curva della capacità tamponante segnata e il GLAB di una soluzione di acidi e basi	240
6.7	Tamponi di pH	245
6.7.1	Tamponi universali di pH	247
6.8	Sintesi dei concetti sviluppati	248
6.9	Quesiti riepilogativi dei concetti sviluppati	249

Capitolo 7

Titolazioni Acido - Base

7.1	Concetti di base	255
7.2	Le concentrazioni analitiche del titolante e del titolato durante la titolazione AcidoBase	258
7.3	Simulazione delle titolazioni AcidoBase	261
7.3.1	Simulazione della titolazione alcalimetrica di 50 ml di 0.050 M CH_3COOH con 0.100 M NaOH	262
7.3.1.1	Dalla curva di titolazione al GLAB della soluzione titolata	267
7.3.2	Estensione della procedura di simulazione: Simulazione della titolazione acidimetrica di 50 ml di Na_3PO_4 0.025 M con HCl standard 0.1 M	270
7.3.3	Il caso speciale della titolazione Acido Forte/Base Forte	275
7.3.3.1	Titolazione di Acido Forte con Base Forte	276
7.3.3.2	Titolazione di Base Forte con Acido Forte	279
7.4	Titolazioni AcidoBase visuali	279

7.4.1	Indicatori AcidoBase e meccanismo di formazione del colore	279
7.4.2	Uso degli indicatori AcidoBase per rivelare il punto di arresto di una titolazione AcidoBase	282
7.4.2.1	Valutazione dell'errore sistematico (bias) di una titolazione AcidoBase	285
7.5	Standardizzazione dei titolanti per acidimetria e alcalimetria	290
7.6	Applicazioni delle titolazioni AcidoBase	296
7.7	Sintesi dei concetti sviluppati	303
7.8	Quesiti riepilogativi dei concetti sviluppati	304

Capitolo 8

Reazioni di Formazione di Complessi e Strategia delle Reazioni fra Gruppi di Specie Chimiche

8.1	Cationi metallici, leganti e composti di coordinazione	313
8.2	Modi di coordinazione	316
8.3	Reazioni di Formazione di Complessi in Acqua	324
8.3.1	Reazioni collaterali del catione metallico e del legante esterno	329
8.4	Strategia dei gruppi di specie chimiche e delle reazioni fra gruppi	340
8.4.1	Spazio dei gruppi di specie e delle reazioni fra gruppi di specie	347
Box8.4	Risoluzione del sistema di equazioni	348
8.4.2	Il significato della costante di formazione condizionale	349
8.4.3	Calcolo della costante di formazione condizionale	352
Box8.5	Costante condizionale della reazione $\text{Ca}^{2+} + \text{EDTA} \rightleftharpoons \text{CaEDTA}^{2-}$	358
Box8.6	Commenti finali	359
8.5	Sintesi dei concetti sviluppati	360
8.6	Quesiti riepilogativi dei concetti sviluppati	361

Capitolo 9

Titolazioni Complessometriche con EDTA e Leganti Poliammino Carbosilici

9.1	Concetti di base	365
9.2	Controllo della chimica delle titolazioni complessometriche con EDTA e analoghi	368
9.3	Simulazione delle curve di titolazione complessometriche	369
9.3.1	Costruzione della curva di titolazione complessometrica simulata	370
9.4	Titolazioni complessometriche visuali	375
Box9.1	Calcolo di $(\beta_1')_{\text{Ca}}$ e $(\beta_{\text{INET}}')_{\text{Ca}}$ in 0.6 M NH_3 /0.1 M NH_4^+ (pH=10)	384
9.4.1	Uso degli indicatori metallocromici	385
9.5	Errore sistematico di titolazione	387

9.6	Tipi di titolazioni con leganti poliamminocarbosilici	392
9.6.1	Titolazioni per sostituzione	394
9.6.2	Retrotitolazioni	395
9.6.3	Determinazioni volumetriche indirette	400
9.7	Selettività delle Titolazioni con Leganti PoliamminoCarbosilici	401
9.7.1	Titolazione simultanea di più cationi metallici	401
9.7.2	Risoluzione di miscele di cationi metallici	404
9.8	Aspetti Pratici delle Titolazioni Complessometriche	407
9.8.1	Considerazioni generali	407
9.8.2	Soluzioni standard di EDTA, CDTA e DTPA	410
9.8.3	Tamponi e soluzioni per l'aggiustamento del pH	411
9.8.4	Procedure di titolazione diretta	412
9.8.5	Procedure di titolazione indiretta	413
9.8.6	Procedure di titolazione per sostituzione	414
9.9	Sintesi dei concetti sviluppati	415
9.10	Quesiti riepilogativi dei concetti sviluppati	417

Capitolo 10

Reazioni di Ossidoriduzione

10.1	Ossidazione e Riduzione	421
10.2	Semireazioni osservate e Tavola della Serie Elettrochimica	424
10.3	Attività dell'elettrone e costanti di equilibrio convenzionali delle semireazioni	427
10.3.1	Semireazione di riferimento	431
10.4	Attività dell'elettrone e celle galvaniche	432
10.4.1	Il linguaggio delle semireazioni	433
10.4.2	Il linguaggio delle reazioni redox	436
10.4.3	Significato e uso del formalismo delle semireazioni e reazioni redox	438
10.5	Semireazioni ubiquitarie in acqua	440
10.5.1	pE dell'acqua infinitamente pura	442
10.6	Diagrammi di Latimer	443
10.7	Calcolo del pE e delle concentrazioni di equilibrio in soluzioni in cui avviene una singola reazione redox	448
10.7.1	Calcolo del pE e delle concentrazioni di equilibrio quando l'ossidante o il riducente è presente in eccesso.	449
10.7.2	Calcolo del pE e delle concentrazioni di equilibrio quando l'ossidante e il riducente sono presenti nel rapporto stechiometrico di reazione	455
10.8	Sintesi dei concetti sviluppati	459
10.9	Quesiti riepilogativi dei concetti sviluppati	460

Capitolo 11**Titolazioni Redox**

11.1	Concetti base	465
11.2	Calcolo della curva di titolazione redox	469
11.2.1	Titolazioni disomogenee	478
11.3	Punti equivalenti di una titolazione redox	482
11.4	Titolazioni redox visuali	483
11.4.1	Indicatori redox	483
11.4.2	Errore sistematico di titolazione	491
11.5	Aspetti Pratici delle Titolazioni Redox	493
11.5.1	Preriduzione e preossidazione del campione prima della titolazione redox	493
11.5.2	Altri trattamenti preparatori del campione prima della titolazione redox	496
11.5.3	Titolazioni con Potassio Permanganato, KMnO_4	498
Box11.3	Soluzioni standard di permanganato	500
11.5.4	Titolazioni con Cerio(+4) Solfato, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	502
Box11.8	Soluzioni standard di Cerio(+4)	503
11.5.5	Titolazioni con Potassio Dicromato, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	504
11.5.6	Titolazioni con Potassio Bromato, KBrO_3	507
11.5.7	Titolazioni con Potassio Iodato, KIO_3	510
11.5.8	Titolazioni con soluzioni standard di Iodio, I_2	510
Box11.14	Salda d'amido	515
Box11.15	pE della soluzione alla comparsa (o scomparsa) del colore blu del complesso Amido-Iodio	516
11.5.9	Titolazioni con soluzioni standard di Tiosolfato, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (Iodimetria indiretta e Iodometria)	516
Box11.16	Preparazione e standardizzazione della soluzione 0.1M di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	520
Box11.18	Determinazione del cloro residuo nelle acque disinfettate	521
Box11.19	Speciazione dell'arsenico	522
11.6	Sintesi dei concetti sviluppati	522
11.7	Quesiti riepilogativi dei concetti sviluppati	524

Capitolo 12**Solubilità di Solidi Ionici**

12.1	Concetti di base	529
12.1.1	Effetto della temperatura sulla solubilità di solidi ionici	532
12.1.2	Effetto del solvente sulla solubilità di solidi ionici	533

12.1.3	Influenza di ioni estranei sulla solubilità di sali ionici	534
12.1.4	Influenza dello stato di suddivisione del solido sulla solubilità	535
12.2	Meccanismi di dissoluzione di solidi ionici in acqua e in soluzioni acquose	537
12.3	Semplici meccanismi di dissoluzione	542
12.4	Meccanismi di dissoluzione complessi	546
12.4.1	Effetto delle reazioni collaterali del catione sulla solubilità	546
12.4.2	Effetto delle reazioni collaterali dell'anione sulla solubilità	553
12.5	Impieghi pratici della solubilità di solidi ionici nell'analisi chimica	558
12.5.1	Uso di acidi concentrati come solventi	558
12.5.2	Precipitazione e dissoluzione frazionata	559
12.6	Sintesi dei concetti sviluppati	564
12.7	Quesiti riepilogativi dei concetti sviluppati	565

Capitolo 13**Titolazioni di Precipitazione**

13.1	Formalismo e concetti base	569
13.2	Titolazioni Argentimetriche di Anioni Monovalenti	573
13.2.1	Errore Relativo di Titolazione	578
13.3	Determinazione Visuale del Punto di Fine delle Titolazioni Argentimetriche	580
13.3.1	Metodo di Mohr	580
13.3.2	Metodo di Fajans	584
13.3.3	Metodo di Volhard	587
13.3.4	Principali applicazioni dell'argentimetria e delle titolazioni di precipitazione	590
13.4	Soluzioni Standard per Argentimetria	590
13.4.1	Preparazione della Soluzione Standard di AgNO_3	590
13.4.2	Preparazione della Soluzione Standard di KSCN	592
13.5	Sintesi dei concetti sviluppati	592
13.6	Quesiti riepilogativi dei concetti sviluppati	593

Capitolo 14**Analisi Chimica Gravimetrica (Gravimetria)**

14.1	Le strategie dell'analisi chimica gravimetrica	597
14.2	Analisi gravimetrica per precipitazione	602
Box14.1	Metodo1: Determinazione gravimetrica dell'argento in forma $\text{AgCl}(s)$	604
Box14.1	Metodo2: Determinazione gravimetrica del cloruro in forma di $\text{AgCl}(s)$	605

Box14.1	Commento	605	15.2.5	Applicazioni analitiche della spettrofotometria UV/Vis.	660
14.2.1	Precipitazione e controllo della solubilità del precipitato	606	15.3	Spettrofotometria molecolare di fluorescenza	667
14.2.2	Controllo delle dimensioni delle particelle	608	15.3.1	Background teorico	667
14.2.3	Controllo della purezza del precipitato	612	15.3.2	Strategia di misura della fluorescenza	669
14.2.4	Separazione dei precipitati analitici e filtrabilità	617	15.3.3	Difficoltà nella misura della fluorescenza sotto condizioni fotostazionarie	673
14.2.5	Trattamento termico del precipitato e forma pesabile	623	15.3.4	Applicazioni analitiche della fluorescenza	674
14.3	Esporre la chimica di un elemento attraverso le procedure di analisi gravimetrica	624	15.4	Spettrofotometria atomica di assorbimento (AAS)	678
14.3.1	Analisi gravimetrica dell'Oro (Au)	625	15.4.1	Gli atomi come assorbitori di radiazione UV/Vis	678
14.3.1.1	Pesata del campione e preparazione della soluzione per l'analisi.	627	15.4.2	Sorgenti continue e discrete di radiazione e la strategia di misura della spettrofotometria di assorbimento atomico	682
14.3.1.2	Analisi gravimetrica dell'oro dopo riduzione con solfato ferroso, FeSO ₄	627	15.4.3	La lampada a catodo cavo (HCL)	685
14.3.1.3	Analisi gravimetrica dell'oro dopo riduzione con acido ossalico, H ₂ C ₂ O ₄	628	15.4.4	La cella atomica dell'AAS	688
14.3.1.4	Analisi gravimetrica dell'oro dopo riduzione con acido ascorbico, C ₆ H ₈ O ₆	629	15.4.5	Spettrofotometria di assorbimento atomico in fiamma (FAAS)	689
14.3.1.5	Analisi gravimetrica dell'oro dopo riduzione perossido di idrogeno, H ₂ O ₂	629	15.4.5.1	Misura dell'assorbanza di un gas atomico nella fiamma	694
14.3.1.6	Altri metodi per l'analisi gravimetrica dell'oro	630	15.4.6	Altre tecniche di atomizzazione senza fiamma	697
14.4	I calcoli dell'analisi chimica gravimetrica	630	15.4.7	Considerazioni finali concernenti la AAS	700
14.4.1	Calcoli del Modo1	630	15.4.8	Applicazioni analitiche della spettrofotometria di assorbimento atomico	701
14.4.2	Calcoli del Modo2	630	15.5	Spettrofotometria atomica di emissione (AES)	703
14.4.3	Calcoli del Modo3	631	15.5.1	Spettrofotometria atomica di emissione in fiamma (FAES)	703
14.4.4	Calcoli del Modo4	632	15.5.2	Spettrofotometria atomica di emissione a plasma (ICP-AES)	706
14.5	Sintesi dei concetti sviluppati	632	15.5.3	Applicazioni analitiche della ICP-OES	710
14.6	Quesiti riepilogativi dei concetti sviluppati	633	15.6	Introduzione alla spettrometria di massa atomica ICP-MS	712
			15.6.1	Analizzatori di massa	712
			15.6.2	Sorgente di ioni	716
			15.6.3	Uso dello spettro di massa ICP-MS e controllo delle interferenze	720
			15.6.4	Valutazioni finali	721
			15.7	Sintesi dei concetti sviluppati	722
			15.8	Quesiti riepilogativi dei concetti sviluppati	723
Parte 3					
Tecniche Analitiche Strumentali					
Capitolo 15			Capitolo 16		
Tecniche Spettroscopiche di Analisi			Tecniche Elettroanalitiche		
15.1	Concetti di base	639	16.1	Concetti base	729
15.1.1	Radiazione Elettromagnetica	639	16.1.1	Elettrodi e celle galvaniche	730
15.1.2	Interazioni della radiazione EM con la materia	641	16.1.2	Potenziali di elettrodo convenzionali	737
15.2	Spettroscopia molecolare UV/Vis di assorbimento	643	16.1.3	Passaggio di corrente attraverso una cella galvanica: I	738
15.2.1	Assorbimento di radiazione UV/Vis e transizioni elettroniche	643	Box16.1	Concentrazioni, attività, coefficienti di attività e potenziali standard formali di elettrodo	743
15.2.2	Trasmittanza, Assorbanza e Concentrazione	647	Box16.2	Cella Weston	745
15.2.3	Strategia di misura dell'assorbanza	652			
15.2.4	Uso della legge di Lambert - Beer	658			

16.1.4	Passaggio di corrente attraverso una cella galvanica: II	748
16.1.5	Celle di elettrolisi	748
16.2	Potenziometria	752
16.2.1	Elettrodi indicatori a membrana	755
16.2.1.1	Dal potenziale di membrana agli elettrodi ionoselettivi a membrana	755
16.2.1.2	Uso pratico degli elettrodi a membrana ionoselettivi: I	767
16.2.1.3	Uso pratico degli elettrodi a membrana ionoselettivi: II	770
16.2.1.4	Applicazione degli elettrodi ionoselettivi a membrana e misura operazionale del pH con un elettrodo di vetro	777
Box16.4	Calibrazione dell'elettrodo di vetro su due punti	782
Box16.5	Misura del voltaggio di una cella a membrana	782
16.3	Voltammetria	784
16.3.1	Overview dei concetti fondamentali della voltammetria	788
16.3.2	Waveforms	791
16.3.3	Elettrodi di lavoro per voltammetria	796
16.3.4	Tecniche voltammetriche	799
16.3.4.1	Polarografia	800
16.3.4.2	Voltammetria a scansione lineare del potenziale (Voltammetria LS)	807
16.3.4.3	Voltammetria differenziale a impulsi (Voltammetria DP)	809
16.3.4.4	Analisi Elettrochimica di Stripping (AES)	811
16.3.4.4.1	Voltammetria di stripping anodico (ASV)	813
16.3.4.4.2	Voltammetria di stripping catodico (CSV)	815
16.3.4.4.3	Voltammetria di stripping per adsorbimento (AdSV)	817
16.3.4.5	Applicazioni della voltammetria	817
Box16.6	Analisi ASV di Zn, Cd, Pb e Cu in acque superficiali	819
16.4	Titolazioni coulombometriche	821
16.5	Sintesi dei concetti sviluppati	826
16.6	Quesiti riepilogativi dei concetti sviluppati	828
17.2.2.2	Aggiunta di additivi alla fase mobile	870
17.2.3	HPLC a Fase Normale (<i>NormalPhase Liquid Chromatography</i> , NPLC)	873
17.2.4	HPLC a Scambio Ionico (<i>Ion Exchange Chromatography</i> , IEC)	876
17.2.4.1	Il rivelatore a conducibilità soppressa della IEC	885
17.2.5	Rivelatori per HPLC	888
17.2.5.1	Rivelatore a indice di rifrazione (Rivelatore a RI)	889
17.2.5.2	Rivelatori spettrofotometrici ad assorbimento UV/Vis	890
17.2.5.3	Rivelatore a fluorescenza	894
17.2.5.4	Rivelatore amperometrico	896
17.2.5.5	Rivelatore a luce diffusa	898
17.2.6	Preparazione e Iniezione del campione per l'analisi HPLC	899
17.3	Gas Cromatografia (GC)	900
17.3.1	Colonne e supporti per GLC	902
17.3.2	Fasi stazionarie e uso della temperatura per il controllo della ritenzione	905
17.3.3	Introduzione del campione	909
17.3.4	Analisi del cromatogramma e identificazione in GLC	913
17.3.5	Rivelatori per GC	916
17.3.5.1	Rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID)	916
Box17.1	Quantificazione dei FAME (<i>Fatty Acid Methyl Esters</i>)	919
17.3.5.2	Rivelatore a conducibilità termica (TCD)	922
17.3.5.3	Rivelatore a cattura di elettroni (ECD)	924
17.4	Introduzione alle tecniche ifenate GC/MS e LC/MS	926
17.4.1	Natura e interpretazione dei dati GC/MS	931
17.4.2	Natura e interpretazione dei dati HPLC/MS	936
17.5	Sintesi dei concetti sviluppati	938
17.6	Quesiti riepilogativi dei concetti sviluppati	940

Indice Analitico 943

Glossario 951

Capitolo 17

Tecniche Cromatografiche

17.1	Concetti base	833
17.1.1	Il cromatogramma e la ritenzione cromatografica	836
17.1.2	Il cromatogramma e l'allargamento delle zone cromatografiche	840
17.1.3	Il cromatogramma e la risoluzione	844
17.1.4	I fenomeni che causano l'allargamento dei picchi cromatografici	848
17.2	High Pressure Liquid Chromatography (HPLC)	856
17.2.1	Polarità	860
17.2.2	HPLC a Fase Inversa (<i>ReversedPhase Liquid Chromatography</i> , RPLC)	863
17.2.2.1	Eluizione a gradiente	867

Introduzione

Ogni giorno, milioni di campioni sono analizzati, nei laboratori di analisi chimiche e cliniche e nei laboratori industriali, impiegando un assortimento di *metodi analitici* che incorporano una varietà di operazioni tipiche dell'analisi chimica (e.g., precipitazione, centrifugazione, filtrazione, estrazione con solventi, etc...), l'uso di strumenti di misura avanzati, di computers e softwares per l'acquisizione, analisi, presentazione e archiviazione dei dati analitici. Queste analisi procurano dati che assicurano la qualità degli alimenti, dell'acqua, dell'ambiente, dei farmaci e che servono per monitorare il nostro stato di salute e a una varietà di altri scopi. L'analista chimico è un professionista con un esteso background scientifico che si estende a molti settori delle scienze come la chimica inorganica e organica, la biochimica e la biologia, la chimica fisica, la matematica, la fisica, la statistica, etc... Tutte queste attività sono, ovviamente, connesse strettamente con la disciplina chimica che è chiamata *chimica analitica* ma non coincidono con essa, così come le figure di *analista chimico* e di *chimico analitico* non sono completamente sovrapponibili, sebbene la differenza non sia sempre chiaramente discernibile. Il lavoro dell'analista chimico è l'analisi routinaria, qualitativa e/o quantitativa, di predefiniti *analiti target* in campioni dello stesso tipo. A tale fine, sono impiegati metodi e strategie che sono stati precedentemente sviluppati e *validati* da chimici analitici. Pertanto, si può dire che la chimica analitica rappresenta il presupposto dell'analisi chimica o che l'analisi chimica rappresenta l'applicazione dei prodotti della chimica analitica. Naturalmente, un chimico analitico sarà, in generale, capace di eseguire analisi chimiche ma ciò non rappresenta il suo lavoro quotidiano che invece consiste nell'esplorare nuove strategie di analisi e nell'estendere e migliorare i metodi analitici esistenti. L'estensione di un metodo può consistere nell'apportare modifiche che ne consentono l'applicazione a uno specifico tipo di campione per cui i metodi esistenti incontrano difficoltà, o nel consentire l'analisi di quantità più basse di un analita in campioni che sono disponibili solo in quantità molto limitate. Ovviamente, l'attività del chimico analitico è basata su un'estesa e approfondita conoscenza delle *tecniche analitiche*

impiegate nei vari settori dell'analisi chimica senza escludere tecniche, metodi e strategie che, sebbene non più in uso, si sono dimostrate di valore in passato. Infatti, maggiore è la conoscenza che si ha di ciò che esiste, maggiore sarà la possibilità di introdurre innovazioni significative.

Il presente testo è un'introduzione alla chimica analitica, principalmente rivolta agli studenti, del primo o secondo anno del corso di laurea in chimica, che si confrontano per la prima volta con l'esame di chimica analitica (che di solito è associato con un laboratorio di chimica analitica). L'obiettivo del testo è di presentare, in maniera ragionata e comprensibile, i fatti chimici e le strategie analitiche fondamentali, che sono al cuore della chimica analitica e dell'analisi chimica, al fine di stabilire una particolare prospettiva sui fenomeni chimici che è appunto la prospettiva unica che caratterizza la chimica analitica.

Il testo è diviso in tre parti (Parte 1: Capitoli 1 - 5; Parte 2: Capitoli 6 - 14; Parte 3: Capitoli 15 - 17). Nel Capitolo 1 sono presentati gli obiettivi della chimica analitica, sono introdotti termini specifici usati nel contesto analitico, e vengono esposti concetti e strumenti concernenti le fondamentali misure di massa e volume che sono parte di qualunque procedura analitica. Il Capitolo 3 è una classificazione e panoramica delle principali tecniche analitiche che sono divise in *Tecniche Analitiche Classiche* e *Tecniche Analitiche Strumentali*. Il Capitolo 4 dis seziona il significato del processo di quantificazione nell'ambito di un metodo analitico e presenta le tecniche di calibrazione di uso consueto nell'analisi strumentale (*tecnica di calibrazione dello standard esterno*, *tecnica di calibrazione dello standard interno* e *tecnica di calibrazione delle aggiunte standard*). Il Capitolo 5 introduce il concetto di *incertezza* dei risultati analitici e gli strumenti statistici di comune impiego per l'analisi dei dati e la quantificazione dell'incertezza dei risultati analitici. La Parte 2 può essere letta anche senza aver letto i Capitoli 4 e 5 a cui, eventualmente, si può ritornare successivamente.

Noi consideriamo gli argomenti dei Capitoli 6 e 7 (i.e., *Reazioni Acido-Base e Metodo Grafico per il calcolo del pH* e *Titolazioni Acido-Base*) come i più strategici di tutto il testo. La ragione di ciò è che il pH è una variabile che gioca un qualche ruolo in praticamente qualunque processo chimico e la capacità di valu-

tare il pH di una soluzione è utile a qualunque chimico. Molte parole sono spese per sviluppare la comprensione, la capacità di valutazione del pH di una soluzione e di prevedere come il pH si modifica quando a una soluzione vengano aggiunte sostanze con proprietà Acido-Base. Considerando che l'approccio algebrico alla valutazione del pH è sviluppato (entro certi limiti) nei corsi di chimica generale, noi abbiamo privilegiato il cosiddetto *Metodo Grafico per il Calcolo del pH* che è eminentemente adatto a sviluppare una percezione immediata del pH di una soluzione e che può essere esteso, se necessario, anche a soluzioni molto complesse. Il principale svantaggio del metodo grafico è che esso, ovviamente, richiede che sia costruito un grafico, che è chiamato *Grafico Logaritmico Acido-Base*, che rappresenta una particolare soluzione. Questo svantaggio è facilmente superato usando, per esempio, il programma *Lograph*, che è un'applicazione Windows che può essere gratuitamente scaricata e installata sul proprio computer come indicato sotto nella sezione *Downloads*. Ulteriori dettagli sul significato e sulla misura operativa del pH sono presentati al sottoparagrafo 16.2.1.4 del Capitolo 16. Del resto, il Capitolo 7 presenta le titolazioni Acido-Base, che introducono la tecnica della *titolazione* che è la strategia fondamentale dell'analisi volumetrica classica. In questo capitolo vengono considerate le valutazioni fondamentali che l'analista deve eseguire per giudicare la convenienza pratica di una presunta titolazione e l'accuratezza dei risultati ottenuti. Lo schema di valutazioni sviluppato per le titolazioni Acido-Base è esteso, con ovvie modifiche, nei capitoli successivi, agli altri tipi di titolazione.

L'uso analitico delle reazioni di formazione di complessi è essenzialmente basato sul concetto di *costante di equilibrio condizionale* che, strettamente, è un concetto matematico. Tuttavia, in questo testo il concetto di costante condizionale è derivato da un modello che è chiamato *Strategia delle Reazioni fra Gruppi di Specie Chimiche*, che è presentato al Capitolo 8 e che ne dovrebbe consentire una più facile comprensione e uso. Pertanto, il Capitolo 9 (*Titolazioni Complessometriche*) non può essere letto senza aver compreso il contenuto del Capitolo 8. Analogamente, il Capitolo 11 (*Titolazioni Redox*) non può essere letto senza aver compreso il contenuto del Capitolo 10. Infatti, la trattazione delle titolazioni

redox è essenzialmente basata sul concetto di *attività dell'elettrone*, del pE e di un certo numero di definizioni e relazioni che sono esposte nel Capitolo 10.

La terza parte del testo presenta una panoramica ragionata delle tre principali aree dell'analisi chimica strumentale (i.e., *Tecniche Spettroscopiche di Analisi*, *Tecniche Elettroanalitiche*, *Tecniche Cromatografiche*). Nel trattare le tecniche strumentali sono stati privilegiati, per quanto possibile in un testo introduttivo, gli aspetti concettuali, i principi alla base di ciascuna tecnica e le connessioni logiche fra i diversi modi in cui un principio di misura può essere implementato. I capitoli della Parte 3 hanno come presupposto il Capitolo 4 (*Quantificazione e Calibrazione*) e il Capitolo 5 (*Errori dell'Analisi Chimica*) della Parte 1.

Nel testo sono disseminati un congruo numero di strutture chiamate *Box* (distinguibili dal testo su fondo scuro e delimitate da segnalatori grafici) in cui è organizzato un congruo numero di esempi di applicazioni (che servono per dare concretezza alla discussione e/o per evidenziare difficoltà pratiche che si possono incontrare nell'applicazione di una tecnica) e per estendere il significato di argomenti specifici trattati nel testo.

Downloads

All'indirizzo WEB, <https://www.docenti.unina.it> [percorso: Cerca→Salvatore Francesco→Materiale Didattico→CHIMICA ANALITICA I E LABORATORIO DI CHIMICA ANALITICA], i lettori interessati possono trovare un certo numero di risorse di supporto a questo testo, fra cui si segnalano le seguenti.

Lograph: applicazione Windows per tracciare grafici logaritmici Acido-Base, per il calcolo del pH e la simulazione di curve di titolazione Acido-Base.

WinEquilibrium: applicazione Windows multifunzionale che estende le capacità di Lograph e che può essere usata come un database di dati di equilibrio e/o per eseguire e presentare graficamente una varietà di calcoli di equilibrio e simulazioni di curve di titolazione Acido-Base, complessometriche e redox.

Per problemi riguardanti il download, l'installazione e l'uso delle applicazioni contattare: mariamichela.salvatore@unina.it o francescofilippelli@hotmail.com.

Fondamenti di Chimica Analitica

Parte 1 - Overview della Chimica Analitica

Capitolo 1

L'Ambiente e gli Ingredienti della Chimica Analitica

1.1 Lo scopo e il linguaggio dell'Analisi Chimica

Un'analisi chimica procura informazioni sulla composizione qualitativa e/o quantitativa di un campione che, di norma, è estratto, seguendo un piano di campionamento, da una massa più estesa di materia di cui è considerato rappresentativo in un senso precisato dalle finalità dell'analisi.

In astratto, l'analisi chimica può estrarre informazioni chimiche da un campione a diversi livelli.

Al livello più basso, l'*analisi chimica elementare* identifica il tipo e/o misura la quantità dei costituenti primari di un campione che sono gli atomi degli elementi esposti nella tavola periodica degli elementi.

Tuttavia, l'informazione concernente la composizione elementare di un campione può non essere sufficiente o utile alle finalità dell'analisi e a dare risposte ai quesiti per cui essa è stata intrapresa.

Infatti, gli atomi, che sono i costituenti primordiali di qualunque campione, possono essere organizzati in un numero iperbolico di modi a formare molecole e specie chimiche che spesso sono più direttamente connesse degli atomi con le proprietà di interesse del campione analizzato e con gli scopi dell'analisi.

Di conseguenza, nella maggior parte dei casi, l'analisi chimica opera a un livello più alto di quello degli atomi ed è rivolta a identificare e/o a misurare le molecole e specie chimiche presenti in un campione.

Per esempio, come visualizzato nella Figura 1.1, estrarre l'informazione concernente il livello di glucosio da un campione di sangue (*glicemia*) prelevato da un paziente è senza dubbio un'analisi di maggior interesse immediato dell'analisi

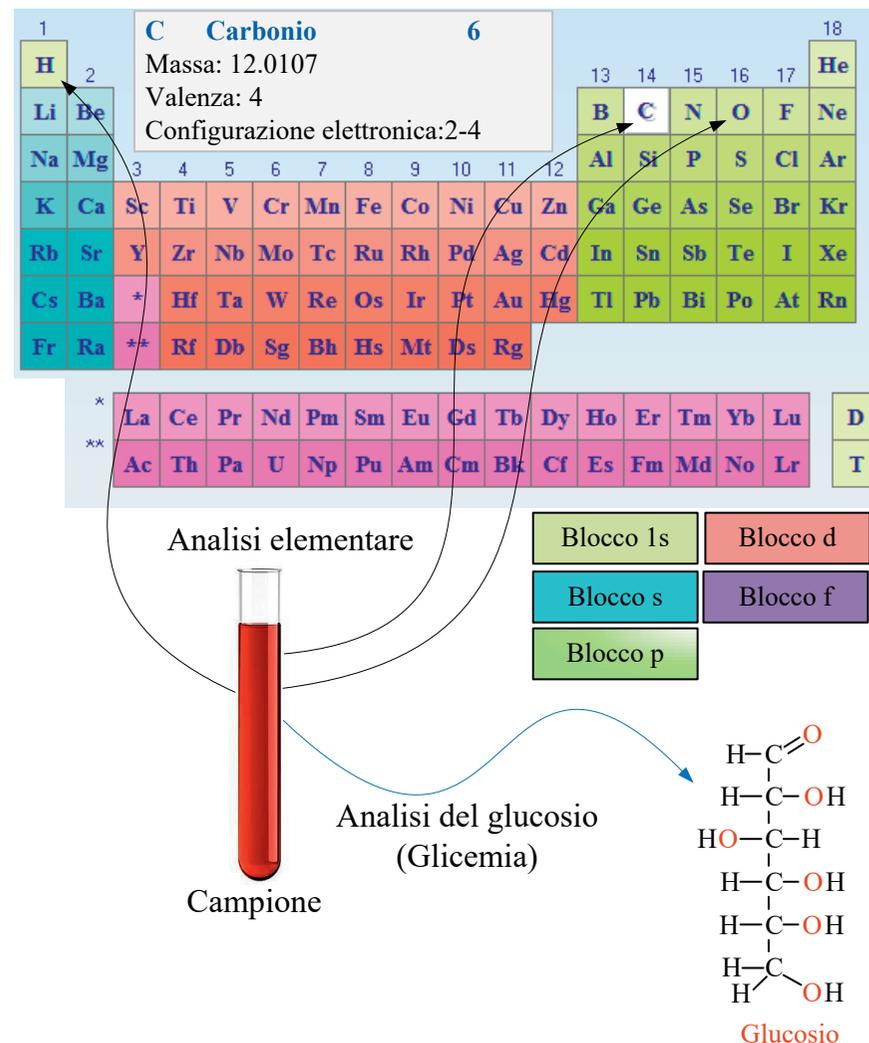


Figura 1.1 Analisi chimica a livello di atomi degli elementi e a livello di molecole e specie chimiche

del suo contenuto di carbonio o ossigeno, se le finalità dell'analisi sono quelle di accertare la regolarità del metabolismo dei carboidrati (vedi Box 1.1).

Box1.1 ————— Significato clinico della glicemia —————

La glicemia è la concentrazione del glucosio nel sangue che può essere espressa in mg/decilitro o mmoli/decilitro. La glicemia viene determinata su un campione di sangue venoso e i valori considerati normali dipendono dalla distanza dai pasti, poiché il glucosio nel sangue deriva dal metabolismo dei carboidrati della dieta.

La *glicemia a digiuno* è determinata dal sangue venoso prelevato da un paziente a digiuno da almeno otto ore. I valori considerati normali della glicemia a digiuno possono oscillare fra 65 e 100 mg/dl. Valori della glicemia a digiuno superiori a 100 mg/dl sono considerati sospetti e, se la condizione è riscontrata più volte, implicano la presenza di una disfunzione del metabolismo del glucosio (diabete). La glicemia immediatamente dopo i pasti può anche raggiungere 200 mg/dl senza che ciò sia considerato anomalo

Box1.1

Difficilmente l'obiettivo di un'analisi chimica sarà la *determinazione* dell'identità e/o quantità di tutte le specie chimiche presenti in un campione.

In generale, saranno determinate solo un numero limitato di specie chimiche consistentemente con le finalità dell'analisi e con i quesiti a cui essa deve rispondere (che devono essere identificati prima di intraprendere l'analisi).

In ogni caso, le specie chimiche o *componenti* da determinare in un campione sono chiamati *analiti* e il resto del campione costituisce la *matrice*.

Per esempio, si può facilmente estrarre un campione di acqua da un fiume e sottoporlo ad analisi chimica con l'obiettivo di determinare quali, di un gruppo definito di metalli pesanti considerati particolarmente tossici (e.g., Piombo, Cadmio, Cobalto, Nickel, Cromo, etc...), siano presenti e, eventualmente, di misurarne la concentrazione.

Pertanto, gli analiti target da determinare nel campione di acqua sono Piombo, Cadmio, Cobalto, Nickel, Cromo, etc... che possono essere presenti nell'acqua del fiume insieme con una varietà di altre sostanze che nel contesto considerato non sono di interesse e che quindi costituiscono la matrice.

Del resto, se l'obiettivo dell'analisi fosse la determinazione di *microinquinanti organici* eventualmente presenti nel fiume, i metalli pesanti sarebbero considerati componenti della matrice.

Il piano di campionamento può essere più o meno sofisticato e dipende dalle finalità dell'analisi.

Un infermiere che estrae un campione di sangue da un paziente, per la determinazione della glicemia, segue un piano di campionamento piuttosto semplice, ripetitivo e prevedibile. Probabilmente, l'unica prescrizione importante, in questo caso, per assicurare la rappresentatività del campione e la significatività dei risultati, è che il sangue venga prelevato dalla vena di un paziente a digiuno da almeno otto ore.

Tuttavia, il piano di campionamento da seguire quando si prelevano campioni di acqua da un fiume, per la determinazione di metalli pesanti, potrebbe essere più complesso, se, per esempio, la finalità delle analisi fosse quella di stabilire se gli impianti industriali, presenti in una determinata area geografica, contribuiscono all'inquinamento da metalli pesanti delle acque superficiali. Infatti, poiché il contenuto di metalli pesanti di un singolo campione dipende da numerose variabili (fra cui la distanza dalla riva, la profondità, la portata di acqua, le condizioni meteorologiche, etc...), sarà, in generale, necessario prelevare diversi campioni per rispondere alla questione che si intende districare attraverso l'analisi chimica.

Tutti i fattori pertinenti alla finalità dell'analisi devono essere considerati e incorporati in modo appropriato nel piano di campionamento affinché i risultati delle successive analisi siano significativi per rispondere al quesito posto.

Un campione deve essere etichettato con i dati di interesse per le finalità dell'analisi e preservato integro fino al momento in cui è analizzato.

È ovvio, nel caso del prelievo di un campione di sangue, che occorrerà identificarlo almeno con il nome del paziente (o i risultati dell'analisi saranno del tutto inutili) e conservarlo a un'appropriata temperatura solo per un tempo strettamente controllato per evitare alterazioni. Nel caso dei prelievi di acqua da un fiume per l'analisi dei metalli pesanti, sarà necessario annotare per ogni campione le

variabili che sono giudicate utili per la successiva interpretazione dei dati analitici nel contesto delle finalità dell'analisi (e.g., data, ora, temperatura dell'acqua, punto del prelievo, etc.) e i campioni saranno, presumibilmente, acidificati (e.g., con acido nitrico) per evitare la precipitazione di idrossidi dei metalli e/o il loro adsorbimento sulle pareti del contenitore.

L'analisi di componenti multipli in un campione complesso può richiedere l'impiego di una varietà di *tecniche analitiche* basate su differenti principi chimici e/o fisici.

È compito dell'analista selezionare una tecnica appropriata per l'analisi di un determinato campione tenendo conto di una varietà di fattori fra cui di fondamentale importanza sono le proprietà chimiche e fisiche dell'analita e dei componenti della matrice.

Pertanto, la descrizione delle caratteristiche dell'assortimento di tecniche analitiche disponibili costituisce il cardine della chimica analitica e la premessa dell'analisi chimica.

In qualunque analisi chimica quantitativa, viene determinata la concentrazione dell'analita (o degli analiti) nel campione, C_X^{start} , misurando un segnale, S_X , che dipende dalle proprietà chimiche e/o fisiche dell'analita, X. Le diverse tecniche analitiche si differenziano per la natura specifica del segnale che è misurato.

Eccetto che nei casi più semplici, il segnale non è misurato direttamente sul campione tal quale. Infatti, una tecnica analitica è applicata all'analisi di uno specificato analita in una particolare matrice attraverso una *procedura analitica* che può essere incorporata in un *metodo* che specifica la tecnica (che rappresenta il principio di un metodo), e l'analita e il tipo di campione (che costituiscono l'*ambito* o *scopo del metodo*).

Per esempio, nella Figura 1.2, si può vedere un estratto del Metodo AOAC 986.15 rilasciato dalla U.S. Association of Official Analytical Chemists (AOAC) per l'analisi di Arsenico, Cadmio, Piombo, Selenio, e Zinco negli alimenti.

L'ambito del metodo (i.e., gli analiti e il tipo di campioni) è specificato nel titolo (*Arsenic, Cadmium, Lead, Selenium and Zinc in Food*) e il metodo è composto da diverse sezioni distinte da lettere da A a F.

Association of Official Analytical Chemists (AOAC)

986.15

Arsenic, Cadmium, Lead, Selenium, and Zinc in Food Multielement Method First Action 1986 Final Action 1988

A. Principle

Sample is digested with HNO₃ in closed system. Cd and Pb are detd by anodic stripping voltammetry (ASV). As, Se, and Zn are detd by atomic absorption spectrophotometry (AAS) after generation of metal hydrides (for As and Se).

(Caution: See safety notes on pipets, nitric acid, sodium hydroxide, and arsenic trioxide.)

B. Apparatus

(a) Polarograph.—With anodic stripping aca ical operating parameters for Model 174 with lui electrode are: Scan rate, 5 mv/sec; scan direc range, 1.5 v; initial potential, -0.7 v; modulatd 25 mv; operation mode, differential pulse; disig " - "; drop time, 0.5 sec; low pass filter, off; pushbutton, initial, output offset, off; and curren ramp, or as needed.

Other instruments and electrodes such as wa graphite may be used according to manufacture

(b) Atomic absorption spectrophotometer.— Corp. Model 403, or equiv., with Zn, As, and Se ode lamps or As and Se electrodeless discharge 10 cm Belling burner head, air-C₂H₂ and H-N flames, and deuterium arc background corrector

(c) Decomposition vessel.—70 mL. See 974.

(d) Hydride generator.—See Fig. 986.15A. Co following: (1) Flat bottom flask.—Borosilicate (Corning No. 5160, or equiv.). (2) Stopper fit hole (1 thru center) No. 9 rubber stopper, fitted v tube of 100 mm × 1/8" (3 mm) id polyethylen center hole. Place bottom of gas outlet tube thru 1" segment of 3/8" polyethylene test tube with h so that 3 mm of tube protrudes thru test tube. It ond hole 75 mm × 1/8" (3 mm) id polyethylen inlet tube. Seal bottom end of tube with burner a several holes at sealed end with 21 gage needle.

prep. similarly 500 mm × 1/8" (1.5 mm) id pol ing and hold in place in stopper with hole-thru next other end of tubing to AA spectrophotom mm Tygon tubing by cutting auxiliary line at cu mixing chamber and attaching tubing. (3) Gener (Optional) 64 mm × 0.5" id pipe secured to li stand by means of clamp holder. Insert extensi pipe and attach another clamp to back of clamp in place and to serve as handle; clamp is now fr 180°. Attach rubber stopper of hydride generato clamp with stiff wire and position just at level o In operation, place flask of generator between j sion clamp, insert stopper firmly into neck of flasi

clamp jaws around neck of flask. Unit can be rapidly and uniformly inverted by rotating handle on extension clamp, thus allowing sample and Na borohydride to mix rapidly and reproducibly.

(e) Pipets.—50 and 100 µL Eppendorf micropipets, or equiv.

C. Reagents

(Use double distd H₂O. Rinse all glassware with HNO₃ (1 + 1) followed by thoro H₂O rinse. Decontaminate digestion vessels by digesting with reagents to be used in digestion. Rinse thoro with the H₂O. Decontamination is necessary to reduce blanks, especially for Pb, to acceptable level.)

(a) Acids.—(1) Nitric acid.—Reagent. (2) Perochloric acid.—

AOAC Metodo 986.15

Arsenico, Cadmio, Piombo, Selenio, e Zinco in Alimenti

A. Principio

Il campione è digerito con HNO₃ in un sistema chiuso. Cd e Pb sono determinati via voltammetria di stripping anodico (ASV). As, Se e Zn sono determinati via spettrofotometria di assorbimento atomico (AAS) dopo generazione degli idruri metallici (per As e Se).

B. Apparatus ...

C. Reagents...

D. Digestione in Sistema Chiuso

Pesare 0.3 g di campione (su base anidra) in un apparato per decomposizione decontaminato, aggiungere 5 ml di HNO₃, chiudere l'apparato con il coperchio, e riscaldare in stufa a 150°C per 2 ore. Raffreddare, aprire l'apparato e trasferire il contenuto in un matraccio tarato da 10 ml. Aggiungere 4 ml di H₂O al contenitore, agitare e trasferire nel matraccio tarato. Diluire a volume con H₂O e mescolare.

E. Anodic Stripping Voltammetry...

F. Atomic Absorption Spectrophotometry...

Figura 1.2 Pagina iniziale del Metodo AOAC 986.15 per l'analisi di cinque metalli pesanti (Cd, Pb, Zn, As e Se) in prodotti alimentari con due differenti tecniche analitiche (*Voltammetria di Stripping Anodico* e *Spettroscopia di Assorbimento Atomico*). Le sezioni *E. Anodic Stripping Voltammetry* e *F. Atomic Absorption Spectrophotometry* (non mostrate) descrivono le procedure per la determinazione rispettivamente di (Cd e Pb) e (Zn, As e Se).

Si può vedere che la sezione *A. Principle* stabilisce i principi del metodo e in particolare le tecniche analitiche impiegate (che, nel caso specifico, sono la *Voltammetria di Stripping Anodico* (per Cd e Pb) e la *Spettroscopia di Assorbimento Atomico* per Zn, As e Se (con generazione di idruri per As e Se)).

La procedura per lo stripping anodico di Cadmio e Piombo è descritta alla lettera *E. Anodic Stripping Voltammetry* del metodo mentre alla sezione *F. Atomic Absorption Spectrophotometry* è descritta la procedura per As, Se e Zn.

In generale, durante la procedura analitica, il campione è sottoposto, prima della misura del segnale analitico, a un appropriato processo di preparazione i cui obiettivi e la cui complessità dipendono fondamentalmente dalla natura del campione e dalle caratteristiche e restrizioni imposte dalla tecnica adottata.

In molti casi, la preparazione per la misura richiederà che un campione solido sia preventivamente dissolto per ottenere una soluzione (poiché molte tecniche analitiche richiedono una soluzione per la misura del segnale). Infatti, la maggior parte delle analisi vengono condotte, come si suol dire, *per via umida*.

Per esempio, nel caso del metodo AOAC 986.15 di Figura 1.2, la preparazione di un campione solido inizia con un primo step che è descritto alla lettera *D. Closed System Digestion*. Essa consiste nel trattamento con acido nitrico a caldo di una quantità pesata del campione solido il cui obiettivo è quello di trasferire gli analiti di interesse in una soluzione che poi è immessa nella procedura del metodo che comporta una serie di manipolazioni prima della misura finale.

1.1.1 Controllo del flusso della quantità di analita attraverso una procedura analitica quantitativa

Come si vede dalla Figura 1.3, un qualunque campione immesso in una procedura analitica è quantitativamente caratterizzato dalla sua massa, M_s , (e/o dal suo volume, V_s) che deve essere preventivamente misurata, e da una quantità assoluta di analita, Q_X^{start} , che corrisponde a una concentrazione, C_X^{start} , che rappresenta l'obiettivo dell'analisi.

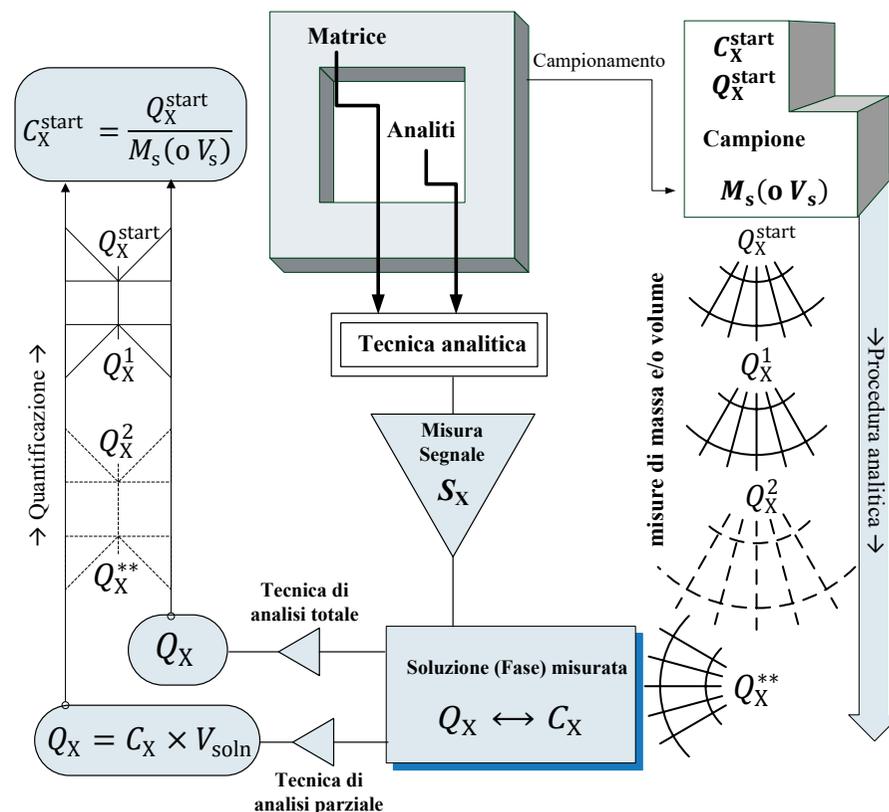


Figura 1.3 Un campione è estratto da una massa estesa di materia attraverso un piano di campionamento adeguato alle finalità dell'analisi; una quantità misurata di campione, costituito da analiti dispersi in una matrice, è immessa in una procedura analitica controllata per convertire gli analiti in una forma appropriata per la misura finale del segnale analitico, S_X , impiegando una tecnica analitica. Durante la procedura analitica è sviluppato un flusso della quantità di analita, Q_X , che deve essere quantitativamente controllato attraverso appropriate misure di massa e di volume eseguite durante la procedura.

Ciascuna di queste tre variabili, che caratterizzano il campione immesso nella procedura di analisi, sarà espressa in appropriate unità di misura.

Le principali unità di misura in cui possono essere espresse le caratteristiche quantitative di un campione (i.e., M_s (o V_s), Q_X^{start} e C_X^{start}) sono presentate nella Tabella 1.1.

La quantità assoluta di analita contenuta nel campione sottoposto ad analisi chimica, Q_X^{start} , non è di alcun valore al di fuori di una particolare analisi poiché essa è un dato contingente, che dipende dalla quantità di campione analizzato e che non può essere identificata con nessuna proprietà dell'entità da cui il campione è stato estratto. Tutt'altro per C_X^{start} che rappresenta non solo una proprietà del campione analizzato ma anche dell'intera massa da cui esso è stato prelevato. Per esempio, sarebbe di scarsa utilità sapere che in un campione di alimento analizzato vi sono 1.2 mg di Piombo (i.e., $Q_{\text{Pb}}^{\text{start}} = 1.2 \text{ mg}$ che corrispondono a 5.8 μmoli). Infatti, se fosse stato analizzato un peso doppio dell'alimento sarebbero stati trovati 2.4 mg e in un peso triplo sarebbero stati rinvenuti 3.6 mg di Piombo, etc... Ciò che è utile sapere è, per esempio, quanti mg o quante mmoli di piombo vi sono per ogni kg di campione, cioè la concentrazione $C_{\text{Pb}}^{\text{start}}$ del piombo in mg/kg o mmoli/kg di alimento, poiché tale concentrazione sarebbe estensibile all'intero prodotto da cui il campione analizzato è stato prelevato. Tuttavia, Q_X^{start} ha un ruolo fondamentale nell'ambito di una particolare analisi chimica poiché la concentrazione dell'analita sarà, alla fine di una procedura, sempre valutata dalla relazione (1.1):

$$C_X^{\text{start}} = \frac{Q_X^{\text{start}}}{M_s \text{ (o } V_s)} \quad (1.1)$$

Ciò significa non solo, come già detto, che la massa o volume del campione analizzato deve sempre essere misurato prima dell'analisi ma anche che i vari steps della procedura analitica devono essere eseguiti in modo da poter valutare la quantità assoluta di sostanza, Q_X^{start} , nel campione sottoposto ad analisi. Infatti, come descritto nella Figura 1.3, si può immaginare che attraverso la procedura di un metodo si sviluppi un flusso della quantità di analita, Q_X^{start} , presente inizialmente nel campione analizzato.

Tabella 1.1 Principali modi di esprimere la massa (M_s) e il volume (V_s) di un campione, e la quantità assoluta, Q_X , e la concentrazione C_X di un analita X.

$M_s \rightarrow$ Massa del campione:	Campione: M_s , o V_s Analita X: Q_X , C_X	$V_s \rightarrow$ Volume del campione:
kilogrammi (kg),		litri (L),
grammi (g),	millilitri (ml),	
milligrammi (mg),	microlitri (μl),	
etc...	etc...	

$Q_X \rightarrow$ Quantità di analita X	$C_X \rightarrow$ Concentrazione di analita X		
Moli (mol)	Moli/litro (M)	Moli/Kg	Grammi/Kg (g/Kg)
Sottomultipli:	Sottomultipli:	Sottomultipli:	Kg
mmoli (10^{-3} moli),	mM (10^{-3} M),	moli/g (10^{-3} moli/Kg),	Sottomultipli:
μmoli (10^{-6} moli),	μM (10^{-6} M),	mmoli/g (10^{-3} moli/g),	mg/Kg (10^{-3} g/Kg),
nmoli (nanomoli, 10^{-9} moli),	nM (nanomolare, 10^{-9} M),	$\mu\text{moli/g}$ (10^{-6} moli/g),	$\mu\text{g/Kg}$ (10^{-6} g/Kg),
etc..	etc..	etc...	etc..
kilogrammo (kg)	Grammi/litro (g/L)	ppm (parti per milione):	
Sottomultipli:	Sottomultipli:	milligrammi di analita per Kg di campione (mg/Kg) o	
g, grammo (10^{-3} Kg);	mg/l (10^{-3} g/L),	milligrammi di analita per litro di soluzione (mg/L)	
mg (10^{-3} g),	$\mu\text{g/l}$ (10^{-6} g/L),	ppb (parti per bilione):	
μg (10^{-6} g),	ng/l (10^{-9} g/L),	microgrammi di analita per Kg di campione ($\mu\text{g/Kg}$) o	
ng (nanogrammo, 10^{-9} g),	etc...	microgrammi per litro di soluzione ($\mu\text{g/L}$)	
etc...			

Lo scopo della procedura del metodo è quello di dirigere questo flusso della quantità di analita, attraverso una serie di manipolazioni controllate, in una fase o soluzione finale che è presentata a uno strumento per la misura del segnale.

Il flusso di analita attraverso la procedura del metodo è creato per liberare l'analita da componenti della matrice che possono disturbarne la misura.

Secondo la complessità dell'analisi, il flusso di analita, mentre avanza attraverso la procedura, può essere diretto attraverso varie fasi ed è persino possibile che il flusso di analita X venga convertito chimicamente nel flusso di una seconda specie Y che è derivata da X.

Nella maggior parte dei casi, e per una varietà di ragioni che attengono alla strategia del metodo e/o a restrizioni imposte dalla tecnica impiegata, il flusso di analita viene diviso durante l'esecuzione della procedura e, quindi, non tutto l'analita presente inizialmente nel campione verrà effettivamente analizzato.

Per esempio, nel caso del Metodo AOAC 986.15 di Figura 1.2, la soluzione ottenuta dalla dissoluzione di un alimento solido in acido nitrico, nel primo step della procedura, è divisa in diverse aliquote che servono ciascuna per analizzare un differente gruppo di analiti. Ciò corrisponde a dividere il flusso di analita proveniente dal campione cosicché solo una frazione dell'analita nel campione iniziale procede nell'analisi effettuata su ciascuna aliquota.

In generale, a ogni step, i , della procedura solo una frazione Q_X^i della quantità di analita iniziale Q_X^{start} prosegue nell'analisi.

Ogni volta che il flusso di analita viene diviso, occorre conoscere la frazione di analita che prosegue nell'analisi o sarà impossibile ricostruire la quantità di analita iniziale dalla quantità di analita effettivamente analizzata, Q_X , che in generale può essere diversa da Q_X^{start} .

Per esempio, considera il caso in cui un analista, per controllare la purezza dell'oro che costituisce un grosso lingotto, estrae un campione di 500.0 mg che è immesso in una procedura gravimetrica per la determinazione dell'oro. Infatti, la purezza dell'oro nel lingotto, che è l'obiettivo dell'analisi, coincide con la frazione in peso di oro nel campione analizzato.

Secondo la procedura, il campione è trasferito in un beaker, dissolto in una miscela di acido nitrico e acido cloridrico, evaporato a secchezza per eliminare l'acido nitrico e, quindi, ridissolto in circa 10 ml di acido cloridrico concentrato. Dal beaker, la soluzione, che contiene l'oro presente nei 500.0 mg di campione analizzato, è *quantitativamente* trasferita in un matraccio da 100 ml e portata a volume con acqua. Dal matraccio sono estratti 25.0 ml della soluzione, trasferiti in un beaker e alcalinizzati con idrossido di sodio. Alla soluzione nel beaker è aggiunta acqua ossigenata al 3% e il beaker immediatamente coperto con un vetro da orologio per catturare e recuperare gli schizzi di soluzione causati dall'ossigeno che si sviluppa dalla reazione fra l'oro e l'acqua ossigenata. A seguito di queste operazioni l'oro è depositato sul fondo del beaker sotto forma di oro metallico che è filtrato, lavato, essiccato a 600 °C e infine pesato. Si supponga che la quantità di oro pesata risulti essere $Q_{\text{Au}} = 120.0$ mg.

Evidentemente, Q_{Au} non ha, in sé e per sé, alcun significato circa la purezza dell'oro nel lingotto. Infatti, per poter ottenere un dato che dal campione analizzato possa essere esteso a tutto il lingotto bisogna calcolare $C_{\text{Au}}^{\text{start}}$ dall'equazione (1.1) e quindi, in definitiva, occorre valutare $Q_{\text{Au}}^{\text{start}}$ che non coincide con Q_{Au} . La ragione di ciò è semplicemente che non tutto l'oro contenuto nei 500.0 mg di campione analizzato è stato in effetti pesato in quanto il flusso della quantità di oro attraverso il metodo è stato diviso nel momento in cui dai 100 ml di soluzione nel matraccio sono stati prelevati 25.0 ml che hanno proseguito nell'analisi. Se, come supposto dal metodo, il flusso di oro è stato diviso in maniera strettamente controllata, sarà allora facile calcolare $Q_{\text{Au}}^{\text{start}}$ da Q_{Au} e ottenere $C_{\text{Au}}^{\text{start}}$ dall'equazione (1.1). Infatti è facile vedere che il rapporto fra $Q_{\text{Au}}^{\text{start}}$ e Q_{Au} è 4 : 1 in quanto dei 100 ml di soluzione che contenevano l'intera massa di oro del campione ne sono stati analizzati soltanto 25.0 ml. Quindi, $Q_{\text{Au}}^{\text{start}} = 4Q_{\text{Au}} = 480$ mg e, applicando la relazione (1.1) si ha $C_{\text{Au}}^{\text{start}} = 480/500 = 0.960$ che rappresenta la frazione in peso dell'oro nel campione e che corrisponde a una purezza percentuale di $100 \times 0.960 = 96.0\%$.

Prego nota che mentre la massa di oro nei 500 mg di campione analizzato (i.e., 480 mg) non ha alcun significato rispetto al lingotto di oro, la frazione in peso,