–2°scritto Esame di Stato ITI CHIMICI–
Cenni di svolgimento di RELAZIONI su ANALISI CHIMICA E STRUMENTALE
elaborazioni a cura del Prof.A.Tonini – www.andytonini.com

INDICE ARGOMENTI di SIMULAZIONI MIUR e **ES.SIMULAZIONI Prof.Tonini**: [vedi documenti/relaz. sul sito]

es.	disegno	numerico	relazione analisi	relazioni varie	relazioni varie
MIUR1	stripping	stripping /spettrof.vis.	an.strum.esteri	catalisi	an.cromatografiche
MIUR2	assorbimento	assorbim./ass.atomico	an.cromatografica	assorbim.gas acidi	assorb.atomicoSCHEMA
ES.1	digestore anaer.	digest.anaerobica	an. su digestore	regolaz.automatiche	
ES.2	estrazione S/L	estraz.S/L mono	an.oli semi-oliva	bioetanolo	ind.idrogeno-gas sint.
ES.3	reattore catalitico	sc.termico distillazione	an.acque potab-reflue	biotecnologie	
ES.4	distillaz.rettifica	distillaz.rettifica	an.spettroscopiche	polimeri e riciclo	
ES.5	reattore biolog.	sc.termico reattore	an.gascromatograf	equilibrio e proc.ind.li	proc.biotecnologico
ES.6	rettifica	rettifica	tecniche HPLC	proc.biotecnologico	equilibrio e proc.chimici
ES.7	rettifica	rettifica		rettifica-efficienza-...	benzine-proc.-proprietà
ES.8	rettifica	rettifica	potenziometria e pila	equilibri liq/gas	spettroscopia-legge Beer
ES.9	stripping	stripping	cromatografia	catalisi e proc.ind.li	es.spettrofotom.

INDICE: **Metodi classici – strumentali: SPETTROSCOP. UV-VIS – IR – ASS.AT – SPETTR.MASSA –RMN - CROMATOGRAF- LC – GC – HPLC – ELCHIM-POTENZIOM – ESEMPI DET.ANALITICHE - SCELTA METODO STRUM. – ALTRE DET -**

ANALISI CHIMICA E STRUMENTALE – RELAZIONI -

A) Metodi classici

Fanno ricorso quasi esclusivamente a reazioni chimiche e per la loro realizzazione si utilizza la normale attrezzatura di laboratorio. Vengono tuttora utilizzati in molti laboratori per a. di routine, anche se è abbastanza generalizzata la tendenza di una crescente diminuzione del loro utilizzo.

A. QUALITATIVA:

i componenti sono trattati con reagenti con lo scopo di ottenere dei prodotti riconoscibili dal **colore**, dal loro stato **fisico**, dal punto di **ebollizione** o di **fusione**, dall'**odore** o dalle attività **ottiche**. Le reazioni applicate si distinguono come reazioni per via umida o per via secca. Le prime, generalmente effettuate in soluzione acquosa, portano alla formazione di un precipitato, al cambiamento del colore o allo sviluppo di gas, un cambiamento, cioè, percepibile dai sensi. A puro titolo esemplificativo, si pensi all'a. qualitativa di un gas per verificare la presenza di anidride carbonica. È sufficiente far gorgogliare il gas in esame in una soluzione di acqua di bario (contenente cioè cloruro di bario) e verificarne l'intorbidimento per la formazione di carbonato di bario, insolubile in acqua. L'a. qualitativa con metodi classici non consente solo di verificare la presenza di un determinato elemento, ma anche di definire il suo stato di valenza.

A. QUANTITATIVA:

Tutte le prove qualitative sono anche quantitative forniscono cioè un'indicazione riguardo alla quantità del costituente cercato; nell'esempio precedente la quantità di carbonato di calcio che precipita è direttamente proporzionale alla quantità di anidride carbonica fatta gorgogliare nella soluzione di acqua di bario; in accordo con il fatto che ogni molecola di anidride carbonica produce una molecola di carbonato di bario.

Indicazioni approssimative sulle quantità dei costituenti presenti possono essere di grande aiuto nella scelta dei metodi da usare per la loro determinazione quantitativa, solitamente effettuata con metodi gravimetrici o per titolazione. Nel primo caso il prodotto della reazione (derivante dall'analita) viene isolato sotto forma di un precipitato insolubile che viene poi separato mediante filtrazione, lavato e pesato, dopo essiccazione. La massa dell'analita può essere facilmente determinata se si conosce la reazione intercorsa. Nel secondo caso (a. volumetriche) si misura il volume di un composto standard che reagisce completamente con l'analita. Dal volume di titolante consumato si risale (attraverso un semplice calcolo stechiometrico) alla quantità di analita in soluzione.

Sempre tra i metodi classici, vanno poi menzionati quelli per via secca, solitamente impiegati come saggi preliminari. Essi consistono nell'esaminare una sostanza rispetto alla sua capacità di colorare una fiamma, alla fusibilità o alla volatilità. Per es., i sali di sodio colorano la fiamma non luminosa di un gas in giallo monocromatico, mentre i composti contenente potassio in violetto.

[INDICE]

B) Metodi strumentali

La misura di talune proprietà fisiche dell'analita, come la **conducibilità**, il **potenziale** elettrodico, **l'assorbimento** o **l'emissione** di luce, il **rapporto** massa/carica e la **fluorescenza**, è utilizzata per l'a. di composti inorganici, organici e biochimici. In aggiunta a ciò, le tecniche **cromatografiche** ad alta efficienza cominciarono a sostituirsi alla distillazione, all'estrazione e alla precipitazione per separare i componenti di miscele complesse, prima della loro determinazione qualitativa o quantitativa. Questi metodi più moderni per la separazione e la determinazione di specie chimiche vengono raggruppati sotto il termine di metodi strumentali di analisi. Uno strumento per l'a. chimica trasforma il **segnale analitico** (radiazioni, proprietà termiche, potenziale o cariche elettriche) in una forma **rilevabile** e comprensibile all'operatore umano. Gli strumenti per l'a. chimica sono generalmente costituiti da quattro componenti essenziali:

a) un **generatore di segnale** che riflette la presenza di un analita e solitamente è proporzionale alla sua concentrazione (semplice se composto solamente da uno ione generato dall'analita stesso o molto complesso come per le a. all'infrarosso);

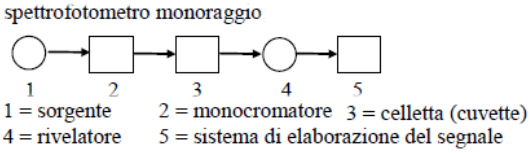
b) un **trasduttore** di ingresso (in genere chiamato rivelatore) che solitamente converte il segnale analitico in un segnale elettrico;
c) un **elaboratore** di segnale che modifica il segnale in uscita dal rivelatore (per es. lo amplifica o lo filtra o lo integra) al fine di renderlo compatibile con il dispositivo di lettura; d) un dispositivo di **lettura** che serve a rendere il segnale comprensibile all'osservatore umano.
I metodi strumentali si distinguono tra quelli che si fondano sulla misurazione di proprietà chimico-fisiche e quelli che si basano su tecniche di separazione.
[INDICE]

1 - Metodi SPETTROSCOPICI

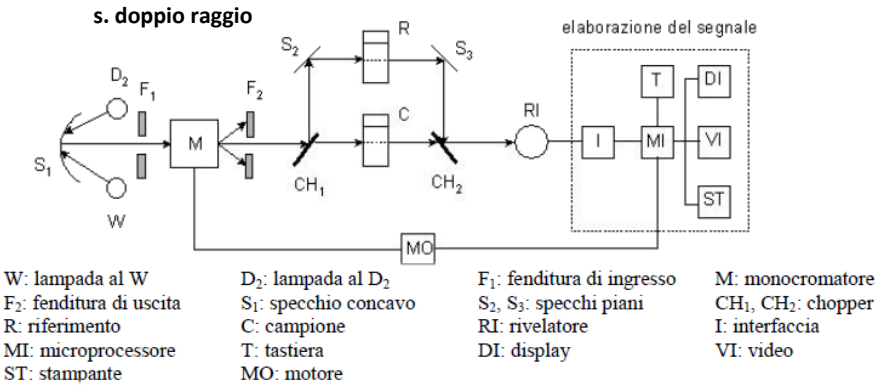
Si basano sulla misura e sullo studio di uno **spettro**: il termine è riferito alle **variazioni di energia** che interessano gli atomi e le molecole e che sono dovute all'emissione, assorbimento o diffusione di *radiazioni* o particelle elettromagnetiche. Tutti i metodi spettroscopici hanno in comune l'interazione delle radiazioni elettromagnetiche con gli stati quantici di energia della materia.
Nel campo dell'ultravioletto e del visibile, i sistemi impiegati studiano la transizione elettronica nelle molecole e negli atomi e hanno una diffusa applicazione nella determinazione qualitativa, ma soprattutto quantitativa delle specie molecolari.
[INDICE]

UV-VISIB

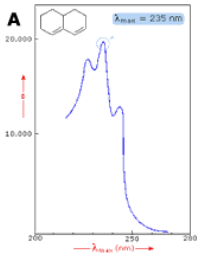
in spettrofotometria UV-VIS si usano **spettrofotometri a singolo raggio** (che sono analoghi ai colorimetri ma più precisi) o **spettrofotometri a doppio raggio** (gli strumenti più moderni e precisi, che possono anche essere dotati di sistemi per l'elaborazione del segnale).



Si analizza il campo UV-VIS (da circa 200 nm fino circa a 900-1000 nm nel vicino IR); è possibile registrare interi spettri perché l'apparecchio effettua la scansione di tutto il campo spettrale; si utilizzano monocromatori a banda stretta (prisma, reticolo) e quindi si commette un errore strumentale molto basso. La sorgente produce luce policromatica che viene dispersa dal monocromatore; le singole radiazioni monocromatiche, opportunamente selezionate, colpiscono la cella contenente l'analita in grado di assorbirle, vengono attenuate e quindi colpiscono il rivelatore; questo produce una corrente elettrica proporzionale all'intensità di luce incidente che viene misurata da un opportuno strumento di misura dotato di indicatore.



Gli apparecchi più moderni e diffusi consentono di confrontare continuamente il segnale prodotto dal campione con quello prodotto dal riferimento (il cosiddetto "bianco", avente la stessa composizione del campione a meno dell'analita), eliminando in tal modo l'effetto delle interferenze dovute alla matrice: il sistema più usato è quello a **doppio raggio nel tempo.**

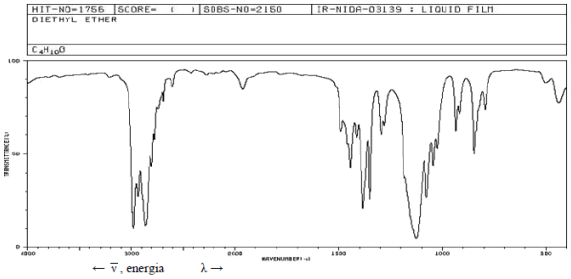


L'analisi **qualitativa** viene fatta confrontando la forma dell'intero spettro con spettri di campioni noti, ovvero individuando la posizione dei massimi di assorbimento caratteristici; questo confronto può essere fatto anche in modo automatico disponendo di un computer dedicato e collegato allo spettrofotometro. Di solito gli spettri UV-VIS non sono molto adatti all'analisi qualitativa perché contengono poche bande e quindi sono scarsi di dettagli (sono molto più usati gli spettri IR).
L'analisi **quantitativa** in UV-VIS si basa sulla legge di Lambert-Beer, che esprime una relazione di diretta proporzionalità tra l'assorbanza A e la concentrazione C di un analita in soluzione. L'analisi quantitativa prevede la costruzione preliminare di una retta di lavoro che viene in seguito utilizzata per la determinazione della concentrazione incognita del campione; entrambe le determinazioni vengono effettuate ad una particolare λ, detta λ analitica, scelta in base ad opportuni criteri. Naturalmente l'analita deve assorbire in UV-VIS: deve quindi essere un cromoforo, oppure deve poter essere trasformato in un cromoforo.

APPLICAZIONI:
acque: determinazione dei seguenti elementi presenti nell'acqua: - Fe col metodo all'o-fenantrolina - NH_3 col metodo di Nessler - NO_3^- col metodo al salicilato sodico - NO_2^- col metodo di Gries - PO_4^{3-} col metodo al blu di molibdeno - Mn col metodo al persolfato
fertilizzanti: determinazione del P come titolo in P_2O_5 col metodo al blu di molibdeno
alimenti: determinazione dei seguenti elementi: - Ni nei grassi idrogenati col metodo alla dimetilgliossima - Fe nel cioccolato (e nei farmaci) col metodo all'o-fenantrolina - analisi spettrofotometrica in UV degli oli alimentari
acciai: determinazione dei seguenti elementi: - Mo col metodo al blu di molibdeno - Cr e Mn col metodo dell'analisi multicomponenti
[INDICE]

IR -

Nel campo IR l'assorbimento è determinato da un diverso fenomeno fisico di interazione luce-materia e cioè dalle **vibrazioni molecolari**.
Infatti nel campo IR l'energia delle radiazioni è inferiore e quindi non sono più in grado di provocare transizioni elettroniche tra orbitali molecolari come in UV-VIS ma solo vibrazioni delle molecole.
Lo **spettro IR** ha una notevole estensione (da circa 700 nm a circa 10^6 nm cioè 1 mm, alle soglie delle microonde); viene quindi di solito suddiviso in più zone, tra cui:
- **vicino** IR (NIR = Near Infra Red): si estende da circa 700 nm a circa 2500 nm (cioè 2,5 μm), ovvero da 14.000 a 4.000 cm^{-1}: questa zona dello spettro IR presenta forti analogie con la zona UV-VS, tanto è vero che molti spettrofotometri UV-VS sono in grado di coprirla. I materiali utilizzati sono ancora il vetro o il quarzo ed i rivelatori ancora i fototubi



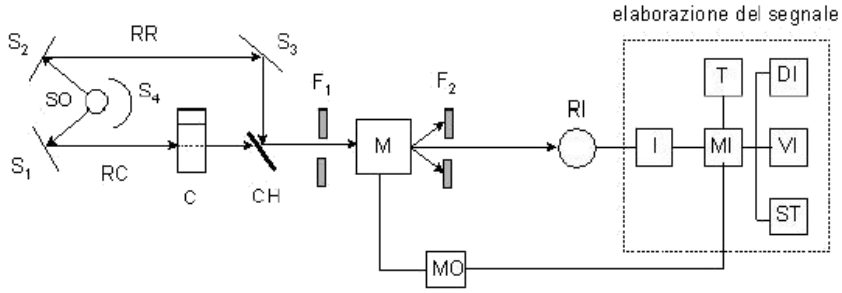
- **medio** IR (MIR = Medium Infra Red): è la zona più importante per l'analisi in IR; si estende da 2,5 µm a circa 25 µm, ovvero da 4.000 a 400 cm^{-1}; in questa zona gli assorbimenti sono dovuti a vibrazioni molecolari ed è la zona di cui si parla normalmente quando si fa riferimento all'IR
- **lontano** IR (FIR = Far Infra Red): si estende da 25 µm a circa 1 mm, al confine delle microonde, ovvero da 400 a 10 cm^{-1}; in questa zona si sovrappongono assorbimenti dovuti a vibrazioni e rotazioni molecolari e quindi viene esplorata solo in ricerche specifiche, mentre non trova di solito applicazioni di tipo analitico.

Lo spettro IR viene ottenuto mediante un apparecchio a doppio raggio dotato di registratore, simile per concezione e per costruzione a quelli del campo UV-VS. Si presenta come uno **spettro a bande** di solito molto ricco di bande di assorbimento e si ottiene registrando la T (trasmittanza %) in funzione del numero d'onda (λ cm^{-1}).

Gli spettrofotometri IR a dispersione sono gli apparecchi più comuni; sono a doppio raggio e sono simili a quelli per l'UV-VS.

legenda:

S_1, S_2, S_3 = specchi piani S_4 = specchio riflettente concavo
SO = sorgente RC = raggio campione
RR = raggio riferimento C = portacampione
CH = chopper F_1 = fenditura di ingresso
F_2 = fenditura di uscita M = monocromatore
RI = rivelatore I = interfaccia
MI = microprocessore DI = display
VI = video ST = stampante
MO = motore



Il funzionamento di questo spettrofotometro, basato sullo **sdoppiamento del raggio nel tempo** mediante un chopper, è analogo all'apparecchio per l'UV-VS; nel caso di liquidi o solidi puri il riferimento è l'aria mentre per le soluzioni si utilizza il consueto bianco, interposto lungo il cammino di RR. Da notare che in questo caso, al contrario di uno spettrofotometro per UV-VIS, il monocromatore è posto dopo il campione, perché in IR le energie delle radiazioni sono più basse e quindi si deve evitare un eccessivo assorbimento da parte del monocromatore prima che la radiazione stessa passi sul campione. Il segnale prodotto deriva dal rapporto tra RR ed RC. Sono presenti i soliti dispositivi per elaborazione segnale e presentazione dei dati.

Negli apparecchio FT-IR la registrazione dello spettro avviene in modo simultaneo alle varie λ, per cui la rilevazione dello spettro è istantanea. Questi apparecchi si basano su due componenti fondamentali:
- l'interferometro (un dispositivo meccanico) - la trasformata di Fourier (un algoritmo matematico, indicato con FT)

Lo spettro IR, molto ricco di bande, è particolarmente adatto all'**analisi qualitativa** di sostanze organiche, cioè permette di fare delle ipotesi sulla struttura di un composto; spesso queste informazioni non sono conclusive ma devono essere abbinate ad altre fonti di indagine. Inoltre permette di indagare la purezza di una sostanza: ogni molecola ha uno spettro IR che nel suo complesso non è sovrapponibile con nessun altro (impronta digitale caratteristica e distinguibile da ogni altro composto). Il primo atto di questa indagine è la **ricerca dei gruppi funzionali;**

Applicazioni spettrofotometriche in IR
- riconoscimento qualitativo di una sostanza organica e sua caratterizzazione strutturale (gruppi funzionali) - determinazione quantitativa del benzene in una benzina (metodo delle aggiunte) - ricerca qualitativa degli idrocarburi presenti nelle acque superficiali, preventivamente estratti con CCl4 - determinazione qualitativa dei detergenti nei detersivi commerciali - caratterizzazione di polimeri e materie plastiche di ogni genere

[INDICE]

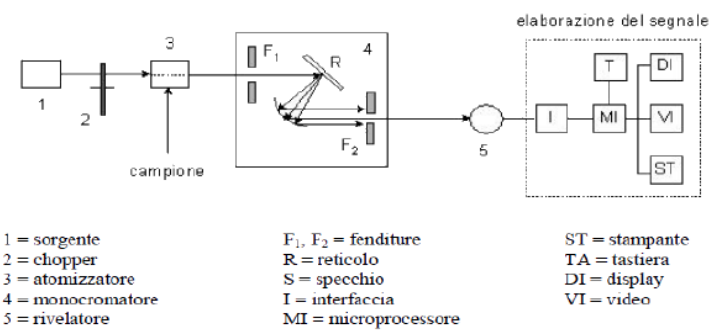
Esempi di applicazioni della tecnica IR:
- caratterizzazione strutturale di prodotti di sintesi
- caratterizzazione strutturale di intermedi di sintesi
- monitoraggio di cinetiche di reazione
- caratterizzazione della purezza di un composto
- raramente utilizzata per determinazioni quantitative

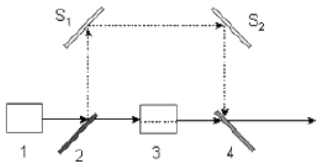
AA –ASSORBIMENTO ATOMICO -

Quando un atomo è colpito da una radiazione, uno o più elettroni possono essere promossi a livelli energetici superiori non del tutto pieni, con assorbimento di energia dalla radiazione incidente; l'elettrone passa al livello superiore ma subito dopo ritorna allo stato fondamentale con cessione dell'energia che aveva assorbito nella transizione sotto forma di calore, a causa degli urti con gli atomi circostanti a quelli eccitati. In definitiva si avrà assorbimento parziale della radiazione incidente, proporzionale al numero di atomi eccitati. Questo fenomeno viene chiamato nel suo insieme **assorbimento atomico** (transizioni elettroniche tra orbitali atomici) ed è simile all'assorbimento molecolare che avviene nell'UV-VS (transizioni elettroniche tra orbitali molecolari) e nell'IR (transizioni energetiche tra livelli vibrazionali) e quindi avrà analoghe applicazioni analitiche, con una legge tipo Lambert-Beer. L'entità dell'assorbimento della radiazione caratteristica che provoca l'eccitazione dell'atomo è proporzionale alla quantità di atomi che assorbono e che si trovano inizialmente allo stato fondamentale. Da qui l'assorbimento atomico come tecnica per l'analisi quantitativa in analogia con l'assorbimento molecolare nell'UV-VS e nell'IR.
La spettroscopia di **assorbimento atomico AA** in fiamma, e la spettroscopia di **emissione al plasma ICP** (Inductive Coupled Plasma) sono tecniche usate principalmente nell'a. degli *elementi metallici* in svariate matrici: *acqua, siero, solventi organici*.
Gli spettri atomici, nella regione del **visibile** e dell'**ultravioletto**, si ottengono convertendo i componenti del campione in **atomi gassosi** o in **ioni** elementari, mediante un adeguato trattamento termico (atomizzazione). Nel primo caso (assorbimento atomico) l'atomizzazione si ottiene spruzzando il campione nebulizzato su una fiamma acetilenica (temperatura 1700-3200 °C), mentre nel secondo caso (ICP) il fenomeno si realizza median;te una sorgente al plasma (temperatura 4000-6000 °C).

- schema a blocchi dello strumento

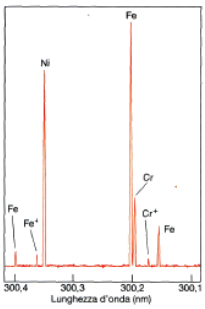
Esistono anche qui due tipologie di apparecchi per l'AA: monoraggio e a doppio raggio anche se non vi sono quelle nette differenze di prestazioni e sono diffusi ed utilizzati entrambi. L'apparecchio monoraggio è schematizzato qui; di seguito lo schema nella parte che provoca lo sdoppiamento del raggio.





il chopper (2) sdoppia nel tempo il raggio prodotto dalla sorgente: si ha quindi il raggio che attraversa il campione ed un "raggio di riferimento", che non attraversa il "bianco", ma tramite due specchi piani (S1, S2) viene ricombinato con quello analitico sullo specchio semitrasparente (4) che per il 50% riflette e per il 50% trasmette. Si ottiene così una rapida alternanza dei due raggi.

Applicazioni dell'assorbimento atomico



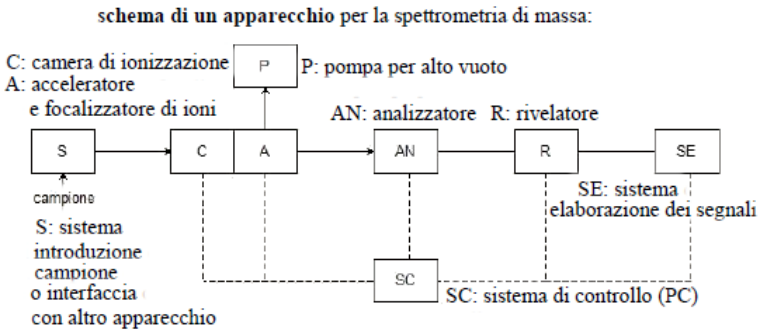
Questa tecnica permette a. qualitative e quantitative e soprattutto la possibilità di determinare concentrazioni infinitesime di elementi inorganici. Per questa sua peculiarità, essa viene utilizzata nell'*a. ambientale* per il riconoscimento di inquinanti inorganici nelle acque.
- determinazione del Pb come inquinante (alimenti, ecc.) proveniente dai gas di scarico delle autovetture
- determinazione del Cu nel vino ed in alcune bevande alcoliche - determinazione del Cr negli acciai - determinazione del Ni negli acciai e nella margarina - determinazione dei metalli (Zn. Co, ecc.) negli enzimi e nelle proteine.

[INDICE]

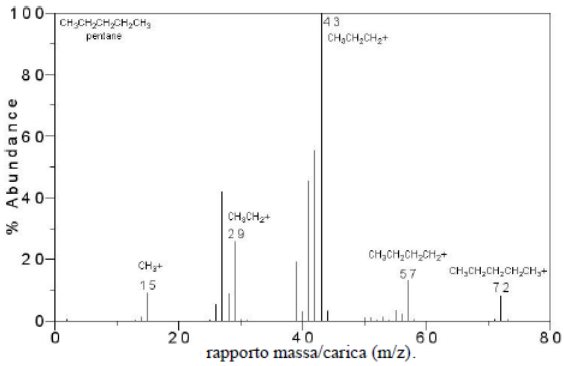
SM - SPETTROMETRIA DI MASSA:

si realizza convertendo i componenti da analizzare in ioni gassosi di elevata mobilità e separandoli poi in base al loro rapporto massa/carica. È molto utilizzata in quanto permette di avere informazioni riguardanti: la composizione qualitativa e quantitativa di *analiti organici* e *inorganici* presenti in una miscela multicomponenti, la *struttura* di molte specie molecolari complesse e i rapporti isotopici degli atomi nel campione. Mentre i principi su cui si basa uno spettrometro di massa sono relativamente semplici, molto complesso è il dispositivo elettronico e meccanico degli strumenti ad alta risoluzione e, di conseguenza, il loro costo in termini di acquisto e funzionamento.

La **sequenza analitica** tipica è la seguente:
1. vaporizzazione del campione (sostanza pura o miscela) a bassa pressione
2. ionizzazione del campione e successiva frammentazione in frammenti ionici
3. separazione degli ioni in base al loro rapporto massa/carica (m/z) tramite l'azione di un campo elettrico, combinato o meno con un campo magnetico
4. rivelazione degli ioni e misura della loro massa relativa, con registrazione del conseguente spettro di massa
5. analisi dello spettro e dei meccanismi di frammentazione: dai dati ottenuti si risale alle struttura iniziale della molecola



Tutti gli spettrometri di massa sono interfacciati a un PC, che gestisce tutte le fasi analitiche, compresa l'interpretazione dei dati, tramite il collegamento a vaste banche dati e collezioni di spettri di massa campione; il **PC** raccoglie i dati inviati dal rivelatore, li elabora e li presenta in forma grafica, come spettro di massa, in cui i picchi sono normalizzati: ogni picco è rappresentato da una riga, a cui corrisponde la massa di uno ione, la cui altezza è definita abbondanza relativa. La normalizzazione dello spettro pone uguale a 100 l'altezza della riga più intensa (picco base). L'altezza delle righe è proporzionale alla concentrazione degli ioni.



Accoppiamento GC-MS: la MS è il rivelatore ideale per la gascromatografia. Infatti il sistema gascromatografico è in grado di separare i singoli componenti di miscele anche molto complesse, che vengono inviati, uno alla volta, allo spettrometro di massa che analizza in tempo reale i singoli picchi di eluizione per determinarne la struttura molecolare. Il GC è dotato di un suo rivelatore, che deve evidenziare l'uscita di ogni componente, che dovrà essere di tipo non distruttivo: ad esempio non può essere utilizzato il FID!

[INDICE]

Tecniche molecolari: Raman

- tecniche distruttive o non distruttive
- si determinano composti
- si analizzano liquidi, solidi o gas
- possibili analisi *in situ*
- analisi totale o parziale del campione
- risultati espressi in concentrazione
- buona sensibilità

La **spettroscopia Raman** presenta diverse analogie con quella all'infrarosso; tutte e due infatti operano nella regione del *medio* infrarosso e anche nella tecnica Raman il fenomeno che si osserva deriva da transizioni vibrazionali quantizzate, analoghe a quelle associate all'assorbimento infrarosso. Gli spettri Raman sono ottenuti irradiando il campione con una potente sorgente laser di radiazione monocromatica visibile o infrarossa. Un vantaggio importante della spettrometria Raman (rispetto a quella infrarossa) è rappresentato dall'assenza di interferenza dovuta all'acqua e pertanto, con questa tecnica, è possibile eseguire *spettri di soluzioni acquose*.

La **spettroscopia a raggi X**, come la spettroscopia ottica, si basa su misure di emissione, assorbimento, diffusione e difrazione di radiazioni elettromagnetiche ed è in competizione, come strumento per a. elementare, con la spettroscopia del visibile, con la differenza che in questo caso l'energia applicata è molto più alta e ciò genera transizioni degli elettroni dei gusci più interni, piuttosto che degli elettroni di valenza.
Con questa tecnica è possibile ottenere informazioni utili sulla composizione e struttura della materia, per es. si può eseguire l'a. quantitativa di una miscela di terre rare o la determinazione di una *struttura cristallina*. La tecnica è frequentemente impiegata nel campo della *metallurgia* e *mineralogia*, ma è applicata anche per la caratterizzazione di *materie plastiche*.

Fluorescenza a raggi X

- tecnica non distruttiva o distruttiva
- si determinano elementi
- si analizzano liquidi, solidi
- possibilità di analisi *in situ*
- buona risoluzione spaziale
- risultati espressi in concentrazione
- sensibilità discreta

[INDICE]

RISONANZA MAGNETICA NUCLEARE (NMR)

La **risonanza magnetica nucleare** (NMR) è una tecnica analitica che sfrutta le proprietà magnetiche dei nuclei atomici [risonanza del protone (vengono cioè coinvolti i nuclei degli atomi)], per ottenere informazioni sulla struttura e la composizione di una sostanza chimica: è basata sull'interazione tra i nuclei atomici e un campo magnetico esterno, ed è basata sulla misura dell'assorbimento di radiazioni elettromagnetiche nella regione delle radiofrequenze.
Viene usata principalmente per definire la struttura e l'identificazione quantitativa di *specie organiche*, ma in alcuni casi è impiegata per particolari specie *inorganiche* come fluoro, fosforo, boro e altri elementi che possiedono un momento magnetico molecolare: fornisce informazioni sulla struttura molecolare, la composizione e le interazioni chimiche presenti in una sostanza.
Nell'NMR, un campione viene esposto a un forte campo magnetico esterno, che allinea i momenti magnetici dei nuclei atomici presenti nel campione. Successivamente, si applica un campo magnetico oscillante (generalmente sotto forma di impulso radiofrequenza) per perturbare l'allineamento dei momenti magnetici. Quando si interrompe l'applicazione del campo oscillante, i nuclei tornano all'allineamento originale emettendo segnali elettromagnetici, noti come segnali di risonanza, che vengono rilevati da un'apposita bobina di rilevamento.
I segnali di risonanza contengono informazioni sulla posizione chimica dei nuclei nel campione e sulle loro interazioni con i nuclei circostanti. In particolare, l'NMR può fornire informazioni sulla struttura molecolare, sulla composizione chimica, sulla dinamica molecolare e sulle interazioni intermolecolari.
La RMN è particolarmente utile per determinare la struttura di composti **organici** complessi, come molecole organiche, farmaci e polimeri. Può anche essere utilizzata per identificare composti chimici sconosciuti, determinare la purezza dei campioni, studiare le reazioni chimiche, misurare le concentrazioni dei componenti in una miscela e studiare le proprietà fisiche dei materiali, studiare l'interazione tra molecole, come l'analisi dei legami molecolari, la cinetica chimica e la determinazione della costante di dissociazione.
L'NMR è una tecnica molto versatile e ampiamente utilizzata in chimica organica, chimica analitica, chimica fisica, biochimica, farmaceutica e in molti altri campi scientifici. Fornisce dati dettagliati e non distruttivi, consentendo agli scienziati di studiare le proprietà chimiche e fisiche dei materiali in modo approfondito.

[INDICE]

METODI CROMATOGRAFICI

È il mezzo più diffuso per realizzare *separazioni analitiche* di vari componenti di una miscela. Tutte le tecniche cromatografiche si basano sulla capacità delle singole specie chimiche contenute nella miscela di ripartirsi in modo differente tra una fase immobilizzata detta "stazionaria", ovvero una sostanza chimica che possiamo considerare virtualmente immobile, ed un media di trasporto differente, costituito da un'altra sostanza chimica che si muove rispetto alla prima ed è pertanto detta "fase mobile". [Conduzione dell'estrazione in modo continuo].
CLASSIFICAZIONE a seconda del **MECCANISMO** principale:
Adsorbimento: la fase stazionaria è un **solido** inerte, in polvere o in granuli, sulla cui superficie si trovano dei siti attivi, in grado di adsorbire con legami deboli (legami a H, dipolo-dipolo, forze di van der Waals, ecc.) le molecole della miscela da separare. In tal caso si ha la cromatografia di adsorbimento:
- **cromatografia gas-solido GSC** se la fase mobile è un gas (Gas Solid Chromatography),
- **cromatografia liquido-solido LSC** se la fase mobile è un liquido (Liquid Solid Chromatography).

Durante l'eluizione, i componenti della miscela si ripartiscono dinamicamente tra le due fasi, mobile e stazionaria, a seconda dell'entità dell'adsorbimento.

Ripartizione: la fase stazionaria è un **liquido** che impregna un **solido** granulare inerte; deve essere immiscibile con la fase mobile. Durante l'eluizione i componenti della miscela si ripartiscono dinamicamente tra le due fasi a seconda della solubilità relativa. Esempi:

- cromatografia gas-liquido **GLC** (Gas Liquid Chromatography)
- cromatografia liquido-liquido **LLC** (Liquid Liquid Chromatography)

Scambio ionico: la fase stazionaria è una resina a scambio ionico i cui controioni possono essere scambiati con ioni dello stesso segno trascinati dalla fase mobile; si instaura una competizione tra gli ioni della resina e quelli della fase mobile, che vengono separati in base alla diversa affinità con i siti ionici della fase stazionaria e si fissano sulla resina; facendo passare successivamente una soluzione concentrata del controione originale gli ioni fissati vengono eluiti in ordine di affinità crescente. Esempio: - cromatografia di scambio ionico **IEC** (Ion Exchange Chromatography)

TECNICHE CROMATOGRAFICHE- CLASSIFICAZIONE:

- **TLC** -Cromatografia su strato sottile [qualitativa]
- **LC** -Cromatografia liquida, dove la fase fluente è un liquido;
- **LPC** -Cromatografia liquida su colonna a bassa pressione: la fase mobile è un liquido organico a bassa viscosita con fasi stazionarie,solide, liquide o gel, a caratteristiche variabili.
- **HPLC** -Cromatografia in fase liquida ad elevate prestazioni (High Performance Liquid Chromatography) cromatografia su colonna a alta pressione; la fase mobile è costituita da un liquido a bassa viscosità mentre la fase stazionaria è costituita da microparticelle solide porose, eventualmente rivestite da una fase liquida;

Fase mobile	Strumentazione	Separazione	Tecnica
Liquido	Colonna	Ripartizione	Cromatografica l-l (LLC)
		Adsorbimento	Cromatografia l-s (LSC)
		Scambio ionico	Cromatografia a scambio ionico (IEC)
		Esclusione	Cromatografia di esclusione (SEC
	Strato sottile (o carta)	Ripart. e adsorb.	Cromatografia su strato sottile (TLC)
		Scambio ionico	Cromatografia su s.s. a s.i. (TLIBC)
	Cromatografo l-l	Ripartizione	HPLC
Gas	Gascromatografo	Ripartizione	Cromatografia l-g (GLC)
		Adsorbimento	Cromatografia l-s (GSC)

LLC - Liquid Liquid Chromatography
IEC - Ionic Exchange Chromatography
TLC - Thin Layer Chromatography
HPLC - High Perfomance Liquid Chromatography
GSC - Gas Solid Chromatography
LSC - Solid Liquid Chromatography
SEC - Solid Exclusion Chromatography
TLIBC - Thin Layer Ion Exchange Chromatography
GLC - Gas Liquid Chromatography

- **GC** -Gascromatografia**:** la fase stazionaria può essere **solida** (GSC) oppure **liquida** (GLC) e la fase fluente è un gas.
- **SFC** Cromatografia con fluidi supercritici**,** dove la fase fluente sono gas e fluidi in fase supercritica.

L'oculata scelta delle fasi stazionarie e delle fasi mobili è alla base della riuscita separazione anche di miscele complesse: per es. attraverso tecniche gascromatografiche è possibile separare i *composti organici* contenuti in un *petrolio* grezzo.

SCELTA TECNICHE CROMATOGRAFICHE:

- analiti volatili o volatilizzabili, termicamente stabili, non ionici => **Gascromatografia**
- analiti non volatili o poco volatili, ionici, ionizzabili o non ionici,termicamente instabili =>**Cromatografia liquida**
- analiti non volatili o termicamente instabili ma non rivelabili dai comuni detector per LC=>**Cromatografia fluida supercritica**

[INDICE]

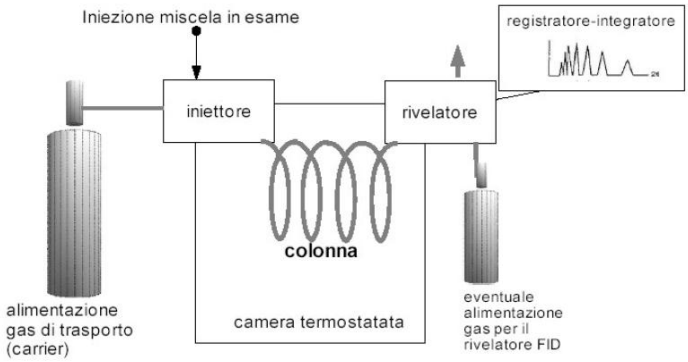
GC -GASCROMATOGRAFIA – PRINCIPI – SCHEMI –

Nella tecnica gas-cromatografica la fase *mobile* è un **gas** che fluisce attraverso una colonna in cui si trova la fase *stazionaria*, la quale puo essere un solido granulare poroso oppure un liquido.

Secondo lo stato fisico della fase stazionaria, la gas-cromatografia si puo suddividere in cromatografia **gas solido** (***GSC***) e in **cromatografia gas liquido** (***GLC***).

L'unica limitazione della gas-cromatografia é la necessità di **rendere volatili i campioni da analizzare**, per cui in alcuni casi essa e soppiantata dall' **HPLC** (cromatografia liquida ad alto potere risolutivo).

I meccanismi di separazione nella ***GC*** sono due: ripartizione (fase stazionaria liquida) e adsorbimento (fase stazionaria solida).



[in fig. **SCHEMA GASCROMATOGRAFO** (FID) = rivelatore a ionizzazione di fiamma].

La **COLONNA** puo essere di due tipi: ***impaccata*** o ***capillare***..

- **impaccata** (diametro interno 2-4 mm, lunghezza 1-4 m), usata nella gas-cromatografia classica, comporta una separazione in colonna di acciaio o di vetro(due metri circa) riempita di materiale inerte (supporto per la fase stazionaria) sul quale è distribuita una pellicola sottile di liquido (fase stazionaria) continuamente attraversata da un gas (fase mobile) detto gas di trasporto. Il processo di separazione è limitato dalla lentezza di eluizione della molecole del campione lungo la colonna.
- **capillare** (diametro interno 0,1-0,8 mm, lunghezza 10-100 m), ormai di uso comune, rappresenta un'importante innovazione per la sua rapidita di eluizione e per una migliore risoluzione (il numero di picchi risolti, in meta tempo, è superiore di oltre quattro volte quello della colonna impaccata).

Essa è molto piu lunga dell'impaccata (anche cento metri), di diametro molto minore e quindi contiene una quantita molto minore di fase stazionaria, per cui la quantita di campione da iniettare è molto piu piccola e viene eluita prima.
TEMPERATURA: le colonne sono alloggiate in una ***camera termostatica***, a circolazione di aria calda, per assicurare una buona stabilita di temperatura. Un dispositivo permette all'operatore di fissare la temperatura, che puo essere mantenuta costante per tutta la durata dell'analisi (isoterma) oppure fatta variare (programmata). Normalmente la temperatura della colonna è regolata sul valore corrispondente alla media dei punti di ebollizione dei componenti della miscela.
Per miscele particolarmente complesse con punti di ebollizione troppo distanti tra di loro la scelta della temperatura è problematica. Sui più recenti gascromatografi trova spazio tra i componenti anche il dispositivo che permette di programmare la temperatura d'analisi. La temperatura viene mantenuta bassa per i primi pichhi e poi innalzata per consentire la risoluzione delle sostanze altobollenti. Il tempo di riscaldamento e le diverse temperature vengono trovate per tentativi tenendo presente che èsconveniente usare velocitàdi riscaldamento maggiori di 40-50°C/min

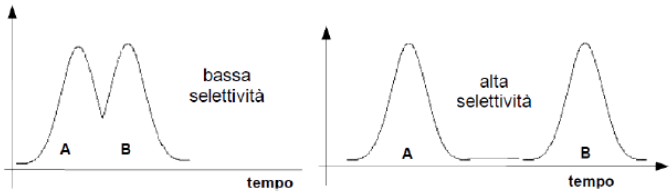
RIVELATORI: hanno il compito di definire un segnale elettrico proporzionale alla *concentrazione* dell'analita che viene, di volta in volta, fluito dalla colonna cromatografica, e viene trasformato in seguito nel gascromatogramma.
- per la **gascromatografia** sono stati sviluppati i seguenti **rilevatori**:
a ionizzazione di fiamma (**FID**), a conducibilità termica (**TCD** o HWD), a cattura di elettroni (**ECD**) particolarmente idonei per l'a. di *composti organici alogenati*;
- per la **cromatografia liquida** i rilevatori più utilizzati sono: quelli ad assorbanza UV, a fluorescenza, a indice di rifrazione - elettrochimici.
È da sottolineare l'esistenza di apparecchiature che contemplano l'impiego congiunto di due sistemi di analisi.

Rivelatore	Limite di rivelabilità	Intervallo di linearità	Applicazioni	Osservazioni
HWD	10^{-5} g/mL	10^4	universale	Non distruttivo; affidabile; economico
FID	10^{-11} g	10^7	quasi universale; esclusa l'acqua e alcuni gas permanenti	Distruttivo; molto affidabile;
ECD	10^{-12} g	510^2	Alogenoderivati e composti di elementi elettronegativi	Non distruttivo; costoso; si inquina facilmente
GC-MS	10^{-12} g	10^4	universale	Costoso; grande versatilità

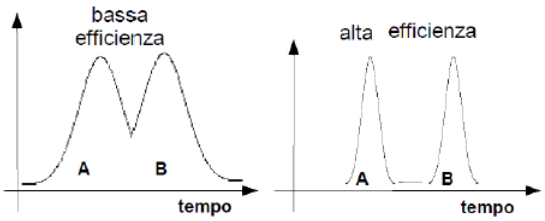
Esempio: **l'accoppiamento** di un sistema cromatografico, che ha la funzione di separare una miscela di composti, con uno **spettrometro di massa** a scansione rapida; tale tecnica viene impiegata, con ottimi risultati, per la determinazione qualitativa e quantitativa dei composti presenti in sistemi naturali e biologici (per es. è possibile caratterizzare i componenti responsabili *dell'aroma* e del *sapore* nei cibi e identificare un gran numero di *inquinanti in matrici acquose*).

SELETTIVITÀ E RISOLUZIONE: due parametri fondamentali dell'**analisi cromatografica** [vedi rivelatori]
Dall'esame del cromatogramma possiamo definire la selettivita, l'efficienza e la risoluzione di una colonna.

Selettività.
E' definita come la capacita di una colonna di fornire picchi distanziati e dipende dalla temperatura e dalla natura della fase stazionaria. A lato sono riportati due cromatogrammi, di una miscela di due composti, ottenuti con due diverse fasi stazionarie: nel secondo caso si ha una maggior selettività:

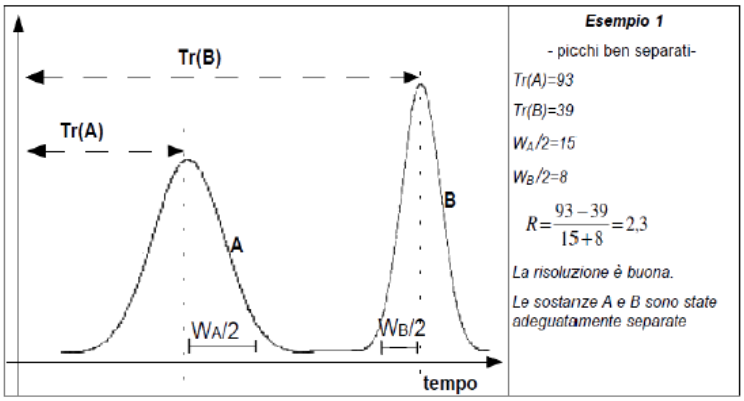


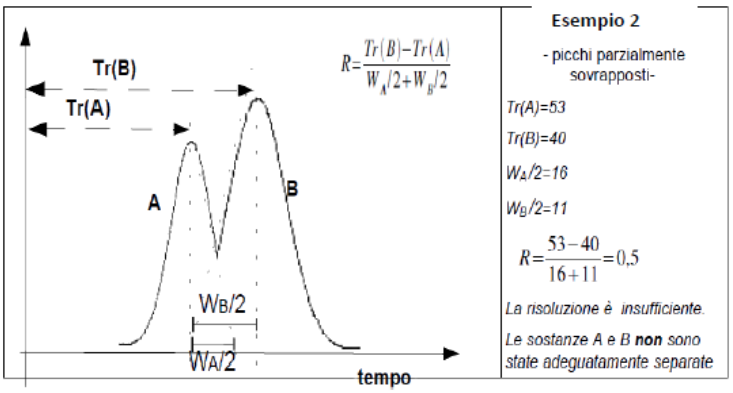
Efficienza .
E' la capacita del sistema cromatografico di mantenere compatta la banda di eluizione di una sostanza lungo tutto il percorso della fase mobile. Cio significa ottenere picchi alti e stretti all'uscita della colonna. La cosa e di grande importanza, perche qualora due sostanze avessero tempi di ritenzione molto vicini se ne potrebbe ottenere ugualmente la separazione.
Quindi, quanto piu stretti sono i picchi tanto piu efficiente risulta la colonna.



Sopra sono riportati due cromatogrammi di una miscela di due sostanze effettuati con colonne diverse; in ambedue i casi si ha la stessa selettivita, ma nel secondo caso si ha una maggior efficienza.

Risoluzione.
Questo fattore tiene conto sia della selettivita che dell'efficienza, e indica il grado di effettiva separazione ottenuto per due sostanze in un processo cromatografico. Dal punto di vista numerico si ottiene dalla relazione:
Per avere una buona separazione, dal punto di vista quantitativo, si deve avere risoluzione almeno 0,8 .
Per capire il significato di tale relazione si considerino questi due esempi:





L'efficienza di un sistema cromatografico e in particolare di una colonna, si quantifica con il cosiddetto *numero di* ***piatti teorici*** *(N)*. Un piatto teorico è la più piccola zona adiacente all'interno della colonna in cui il soluto raggiunge un equilibrio tra fase mobile e stazionaria; sostanzialmente un piatto teorico è la più piccola *fetta* della colonna in cui due molecole dotate di diverso coefficiente di ripartizione hanno la possibilità di dimostrare diverse velocità di migrazione.
Migliore una colonna, minore è l'altezza del piatto teorico (lo spessore della fetta).

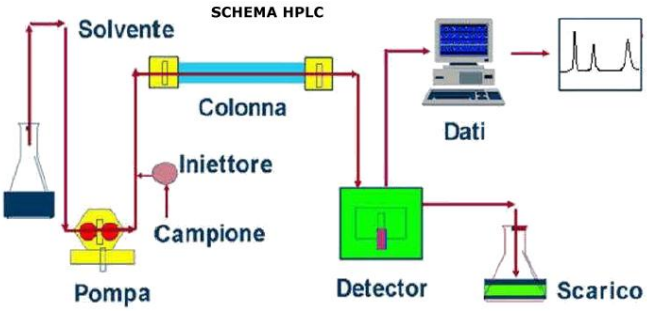
ANALISI:
- analisi **qualitativa**: individuare i componenti della miscela analizzata. Il parametro analitico utilizzato è il **tempo di ritenzione**, cioè il tempo necessario per l'uscita di un componente dal sistema cromatografico;
- analisi **quantitativa**: parametro è l'**area del picco** di eluizione (trattandosi di un segnale transiente), che risulta proporzionale alla concentrazione della sostanza rappresentata [calcolo con metodi grafici – computerizzati]

Applicazioni gascromatografiche [numerose, anche se oggi si preferisce usare, quando possibile, la tecnica HPLC]

1. Analisi di frazioni **petrolifere** (benzine, gasoli, ecc.): si utilizzano generalmente colonne impaccate o capillari e il FID come rivelatore, per i controlli di qualità sui prodotti delle raffinerie
2. Analisi delle sostanze **grasse**, come ad esempio gli oli di oliva: essi sono miscele di trigliceridi liquidi, che hanno una modesta volatilità; pertanto vengono preliminarmente metilati, cioè fatti reagire in opportune condizioni con metanolo, in modo da provocare una transesterificazione: gli acidi grassi che inizialmente sono legati alla glicerina nei trigliceridi, vengono trasformati in esteri metilici, maggiormente volatili e quindi sottoposti a GLC, giungendo a determinare la composizione in acidi grassi dell'olio, allo scopo di verificare eventuali sofisticazioni ed alterazioni del prodotto. Si utilizzano colonne impaccate o capillari e FID come rivelatore.
3. Analisi bevande **alcoliche**: vengono sottoposti a GLC i vini, acqueviti e liquori, iniettati direttamente in colonna, per la ricerca delle componenti alcoliche, per es. del metanolo. Anche in questo caso si utilizzano colonne impaccate o capillari ed il FID
4. Analisi dei composti clorurati (**pesticidi**, **diserbanti**, ecc.) presenti nell'acqua: si può effettuare con un gascromatografo dotato di ECD.

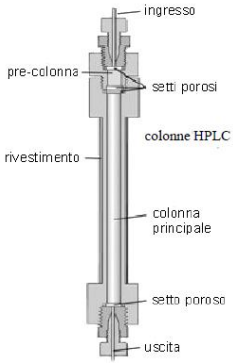
[INDICE]

HPLC - cromatografia in fase liquida ad elevate prestazioni
con questa tecnica si possono separare miscele complesse anche in pochi minuti ed è possibile effettuare sia l'analisi qualitativa che quella quantitativa; la fase **mobile** è costituita da un **liquido a bassa viscosità** mentre la fase **stazionaria** è costituita da **microparticelle solide** porose, eventualmente rivestite da una fase liquida; la fase stazionaria è accuratamente impaccata in colonne con un diametro interno di pochi mm e lunghe da 3 a 50 cm. Poiché le particelle solide hanno un diametro molto piccolo (da 3 a 10 µm), la fase stazionaria presenta un'elevata resistenza al flusso della fase mobile, che può essere superata solo introducendo quest'ultima mediante apposite pompe, in grado di fornire una pressione da 70 a 400 atm, con una portata costante.



La tecnica HPLC presenta diverse varianti, che possono essere classificate secondo vari criteri:
adsorbimento liquido-solido LSC - ripartizione liquido-liquido LLC - di esclusione SEC - di scambio ionico IEC..
Questa tecnica tende a sostituire la GLC in quanto, operando a temperatura ambiente, non presenta i problemi di vaporizzazione del campione; inoltre viene sfruttato il potere solvente di entrambe le fasi (mentre il carrier della GLC è praticamente inerte);ciò migliora l'efficienza e la selettività della separazione, riducendo i tempi di lavoro.

I solidi (**fase fissa**) impiegati in HPLC hanno diversa natura chimica in relazione al tipo di cromatografia da realizzare:
1. Adsorbimento: gel di silice o allumina che, essendo polari, trattengono per tempi maggiori gli analiti maggiormente polari
2. Ripartizione: si utilizzano liquidi ad alto peso molecolare immobilizzati su un solido inerte, generalmente silice; per evitare il trasporto del liquido di ripartizione spesso si lega chimicamente lo stesso al solido: in questo caso si parla di fasi legate



Di solito viene utilizzata una miscela binaria di eluenti (**fase mobile**), uno ad alta polarità, l'altro a bassa polarità: in tal modo, la % dei due eluenti determina la polarità complessiva del solvente; per esempio una miscela molto usata è quella acqua-metanolo.
Normalmente l'HPLC utilizza una fase stazionaria **polare** ed una fase mobile tendenzialmente **apolare** (cromatografia normale o NPC): gli analiti maggiormente polari vengono trattenuti maggiormente e quindi presentano maggiori tempi di eluizione. Si può anche realizzare una situazione opposta. [vedi pompe – iniettori - colonne a parte]

RIVELATORI - generalmente in un apparecchio per HPLC vi sono più rivelatori (3 o 4), ognuno specifico per una qualche proprietà chimico-fisica:
Rivelatore spettrofotometrico UV-VS: è molto usato in HPLC; di solito si analizzano sostanze organiche, dotate di gruppi cromofori (sistemi coniugati anelli aromatici, ecc.) in grado di assorbire in UV o nel VS; **Rivelatore a fluorescenza**, molto usato per analisi in campo biologico (vitamine, ecc.); **Rivelatore rifrattometrico; Rivelatore conduttimetrico**;
Le metodiche di analisi sono analoghe alla GLC:
- analisi **qualitativa**: viene realizzata facendo riferimento al tempo di ritenzione
- analisi **quantitativa**: l'area del picco è proporzionale alla concentrazione dell'analita; si possono impiegare quelle tecniche analitiche già descritte nella GLC, come: normalizzazione interna, standardizzazione interna ed esterna.

APPLICAZIONI dell'HPLC
Le applicazioni sono le stesse della gascromatografia ma con il grande vantaggio di essere utilizzate per qualsiasi miscela liquida, anche con sostanze termodegradabili, visto che non è necessaria la vaporizzazione del campione:
- analisi degli additivi alimentari in tracce (conservanti, ecc.) - analisi dei residui di pesticidi (frutta, verdura, ecc.)
- analisi cliniche (tracce di farmaci e metaboliti in campioni biologici) - analisi di tossine (per es.casi intossicazione alimentare)
[INDICE]

METODI ELETTROCHIMICI

Possono essere genericamente definiti come metodi di misura della **risposta elettrica** di un sistema o di un campione chimico e tra i più significativi occorre ricordare:
potenziometria, **voltammetria**, **elettrogravimetria**, **polarografia**, **coulombometria**, **conduttimetria**.
Il sistema sperimentale è costituito essenzialmente da un elettrolita (un sistema capace di condurre corrente), da un circuito esterno o di misura (capace di applicare e misurare segnali elettrici) e dagli elettrodi (servono da comunicazione tra il sistema di misura e l'elettrolita).
Uno dei vantaggi principali di questo tipo di apparecchiature, oltre al loro costo contenuto, è quello di fornire risultati specifici per una particolare forma chimica di un **elemento**; è possibile, infatti, determinare la concentrazione di ciascuna specie presente in una miscela di Fe^{2+} e Fe^{3+}, al contrario di quello che accade con altri metodi strumentali che fornirebbero unicamente la quantità totale di ferro presente. Un'altra peculiarità dei metodi elettrochimici è che essi rispondono **all'attività** di una specie chimica piuttosto che alla sua concentrazione.
Ciò è di grande interesse quando di una specie in soluzione non serve la concentrazione totale, ma solo la quantità disponibile per determinate reazioni.

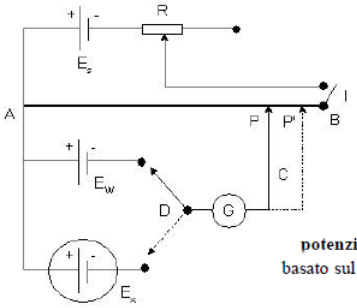
Riepilogo applicazioni degli ISE **ISE Ionic Selective Electrode.**

Analita	Elettrodo a membrana	Interferenze	Applicazioni
H^+	Solida (vetro)	Na^+	Misura del pH
Na^+	Solida (vetro)	Ag^+, NH_4^+, K^+, Li^+, H^+	Alimenti, liquidi biologici, acque
Br^-	Solida	S^{2-} CN^-, OH^-, I^{-}-, Cl^-, $S_2O_3^{2-}$.	Emulsioni e bagni fotografici
Cl^-	Solida	S^{2-}, Br^-, I^-, CN^-	Alimenti, acque
I^-	Solida	Hg^{2+} (non deve essere presente), Cl^-, Br^-, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, CN^-, CO_3^{2-}, CrO_4^{2-}	Piante, latte, acque
F^-	Solida (LaF_3)	OH^-	Acque potabili, dentifrici e colluttori, latte
CN^-	Solida	Cl^-,I^-, Br^-, $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-}, CrO_4^{2-}.	Acque, bagni galvanici
S^{2-}	Solida	Hg^{2+} e proteine non devono essere presenti	Acque
Cu^{2+}	Solida	Pb^{2+}, Cd^{2+}	Bagni galvanici
Ca^{2+}	Liquida	Detergenti cationici, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Li^+, Cs^+, Na^+, K^+, Rb^+ e NH_4^+	Latte, terreni, acque, sieri
K^+	Liquida	Detergenti cationici, Rb^+, Na^+, H^+, NH_4^+, Cs^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}	Acque potabili, dentifrici, latte
NO_3^-	Liquida	Detergenti anionici, I^-, Br^-, F^-, Cl^-, SCN^-, MnO_4^-, HCO_3^-, NO_2^-, ClO_4^-, SO_4^{2-}	Fertilizzanti, acque, carni, verdure
NH_4^+	Liquida	Detergenti cationici, K^+, Na^+, Li^+, H^+, Rb^+, Cs^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}	Alimenti, fertilizzanti, acque
NH_3	Gas selettiva	Ammine volatili, soluzioni a pH<11, CO_2, SO_2, Cl_2, H_2S	Acque, reflui, Kjeldhal
CO_2	Gas selettivo	acidi volatili	Acque minerali, vini, liquidi biologici, colture batteriologiche
Urea	Biocatalitica		Analisi cliniche
Glutammato	Biocatalitica		Analisi cliniche, alimenti
Aminoacidi	Biocatalitica		Analisi cliniche, campioni biologici
Penicillina	Biocatalitica		Farmaci, analisi cliniche
DNA, RNA	Biocatalitica		Biologia e biotecnologie
Glucosio	Biocatalitica		Analisi cliniche, alimenti
Colesterolo	Biocatalitica		Analisi cliniche, alimenti
Alcoli	Biocatalitica		Alimenti
Amigdalina	Biocatalitica		Analisi cliniche e tossicologiche

POTENZIOMETRIA –

Applicazioni potenziometriche

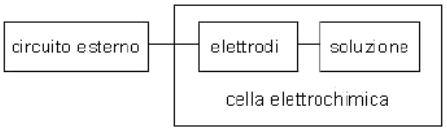
La potenziometria (ovvero la misura del potenziale E), può essere utilizzata principalmente per due scopi:
- misura assoluta del potenziale, dal quale risalire alla concentrazione di una specie ionica
- misura relativa del potenziale, cioè della sua variazione, allo scopo di seguire una titolazione (in questo caso sarà una titolazione potenziometrica, rilevandone il PF non con un indicatore ottico, ma in modo strumentale. Es:
- *Misura del pH*
- *Titolazioni potenziometriche*



E_S: alimentazione in corrente continua
E_W: pila Weston (a E costante)
E_X: cella di misura
R: resistenza variabile di taratura
AB: filo a sezione costante
I: interruttore
C: cursore mobile
G: galvanometro
D: commutatore
R: resistenza di azzeramento (taratura)

potenziometro di Poggendorf, basato sul principio di opposizione della f.e.m. di due pile

Un sistema elettrochimico, utilizzabile per fini analitici, è schematizzabile come nella fig.



La **potenziometria** è una tecnica analitica che si basa sulla misurazione del potenziale elettrico di una soluzione.

Questa tecnica è molto utile per il calcolo della costante di equilibrio (Keq) di una reazione redox, poiché il potenziale elettrico di una soluzione è direttamente correlato alla concentrazione delle specie presenti e alla loro capacità di cedere o acquisire elettroni.
I nuclei fondamentali della potenziometria includono l'uso di un elettrodo di riferimento, che fornisce un potenziale costante di riferimento, e un elettrodo indicatore, che viene immerso nella soluzione di interesse e misura il potenziale elettrico della soluzione. Inoltre, la potenziometria si basa sulla relazione di Nernst, che descrive la relazione tra il potenziale elettrico di una soluzione e la concentrazione delle specie presenti. La relazione di Nernst è espressa dalla seguente equazione: $E = E^0 - (RT/nF) * \ln(Q)$, dove E è il potenziale elettrico della soluzione, E^0 è il potenziale standard della reazione, R è la costante dei gas, T è la temperatura, n è il numero di elettroni coinvolti nella reazione, F è la costante di Faraday e Q è il rapporto tra le concentrazioni delle specie ossidanti e riducenti presenti nella soluzione.
ES.: Schema di pila
La reazione complessiva bilanciata è: $\mathbf{Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \Rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O}$
Questa reazione si può suddividere in due semireazioni di ossidazione e riduzione:
Semireazione di **riduzione**: $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \Rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ Pot. standard riduzione: $E^0_{red} = +1.33$ V
Semireazione di **ossidazione**: $Fe^{2+} \Rightarrow Fe^{3+} + e^-$ Pot. standard riduzione: $E^0_{red} = +0.77$ V
La pila si compone di due semicelle separate collegate da un ponte salino: la semicella contenente la soluzione di bicromato e la semicella contenente la soluzione di Fe^{2+}.
In questa pila, la reazione totale avviene quando gli ioni bicromato si riducono a ioni cromato sulla semicella di destra e gli ioni Fe^{2+} si ossidano a Fe^{3+} sulla semicella di sinistra.
Il **potenziale totale della pila** può essere calcolato come la differenza tra i potenziali standard delle semireazioni coinvolte nella reazione:
E^0_{red} tot = E^0_{red} (semicella destra) - E^0_{red} (semicella sinistra)
E^0_{red} tot = (+1.33 V) - (+0.77 V) = +0.56 V [valore positivo: la reazione è spontanea e può generare corrente elettrica]
La costante di equilibrio (Keq) può essere calcolata utilizzando la relazione di Nernst e il potenziale totale della pila:
$Keq = \exp[(nF/RT) * E^0tot]$
Dove: n = 6 (numero di elettroni coinvolti nella reazione) F = 96,485 C/mol (costante di Faraday) R = 8,314 J/K*mol (costante dei gas) T = temperatura in Kelvin; assumendo una temperatura di 25°C (298 K), si ottiene:
$Keq = \exp[(96{,}485)/(8{,}314 298)*(+0.56)] = 1.1 \times 10^{12}$
Quindi, la Keq della reazione è molto elevata, indicando che la reazione procede in avanti in modo molto efficiente.

[INDICE]

B) ESEMPI DETERMINAZIONI ANALITICHE – da SVOLGIMENTO TEMI DI ESAME (DEUTERIO)

1 – BIOETANOLO [1988]
Saggi analitici-
Nel **melasso** il dosaggio di saccarosio può essere fatto per via **polarimetrica**-rifrattometrico e densimetrico, misure combinate di densità e indice di rifrazione servono anche a stabilire la sostanza non zucchero disciolta.
Sali azotati e fosforati necessari per l'attività dei microrganismi possono essere determinati riapettivamente con apparecchio Kieldhal e per via **colorimetrica**.
La presenza di vitamine particolari necessarie per l'attività microbica può essere fatta con tecniche **cromatografiche**, mentre **l'assorbimento atomico** può essere utile per svelare la presenza di metalli pesanti che, come è noto, inibiscono la fermentazione. Può essere utile la determinazione del residuo secco.
Il grado di purezza del prodotto finito, nonchè il dosaggio di tutte le impurezze presenti, può essere fatta per via **gascromatografica**, o con un comune alcolimetro se interessa invece solo il grado alcolico.
E' importante anche, visto l'utilizzo dell'alcool ottenuto come combustibile, la determinazione del potere calorifico.

2 – OLI [1987]
Tecniche di controllo analitico oli VEGETALI
La qualità dell'olio ottenuto dipende molto dalle preoccupazioni prese nella conservazione delle materie prime, nonchè dalla qualità delle stesse; si può constatare ciò con saggi organolettici. Per i semi si determina il contenuto in olio, l'umidità,...
Sul prodotto finale va eseguita tutta una serie di determinazioni chimiche in funzione dell'uso cui è destinato. Per gli oli comuni stabili è importante saper apprezare lo stato fisico (liquido semiliquido pastoso solido), il colore, la limpidezza, l'odore, il sapore,... La pratica è la migliore guida in proposito.
Saggi tipici sugli oli:N°acidità, N°saponificazione, N°acidi volatili solubili, N°acidi volatili insolubili, N° di I_2, N°acetile,...
Dette determinazioni sono ampiamente descritte nei testi di analisi. Ciò non esaurisce le determinazioni eseguite sugli oli. I saggi da effettuare sono funzione della destinazione dell'olio stesso.

3 – analisi di miscele gassose [1987]
L'analisi di miscele gassose viene effettuata in generale secondo tre metodiche:
1- assorbimento – si tratta la miscela di gas con una serie di mezzi assorbenti scelti opportunamente; la differenza prima e dopo del trattamento dà la quantità di gas assorbito.
2- combustione (per quei componenti non assorbibili) – si mescola il gas con aria o ossigeno in eccesso e si fa avvenire la combustione in apparecchi opportuni, e si determina o la diminuzione di volume che si produce in seguito alla combustione, o la CO2 che si è formata, o lO2 consumato; da questi dati si possono calcolare i componenti combustibili.

3- gas volumetrico – si misura il gas che si sviluppa da un processo, e dal volume si calcola il peso della sostanza che ha generato il gas.
Nel caso specifico si può fare riferimento all'analisi secondo Hempel [l'analisi chimica secondo Hempel è una tecnica qualitativa che fornisce informazioni sulla presenza o l'assenza di determinati componenti chimici in un campione, ma non fornisce dati quantitativi sulla loro concentrazione. Per determinare le concentrazioni dei componenti, è necessario utilizzare tecniche di analisi quantitative specifiche].

4 – ESTRAZIONE S/L [1991-92] – (estraz. zucchero - succhi di erbe/vegetali)

Valutazioni analitiche
Sulle materie prime di partenza vanno prese tutte quelle precauzioni atte a conservarne l'integrità. Assumono grande importanza tutti quei trattamenti preliminari cui sottoporre la materia prima prima di inviarla all'estrazione.
Ipotizzando che si tratti di bietole, queste devono essere integre, lavate bene prima di essere tagliate in fettucce.
Nella bietola lo zucchero non è uniformemente distribuito; la cosa ha un riflesso pratico sul prelievo dei campioni. Mediante raspatura si ottiene il campione che spappolato in acqua fornisce la soluzione per l'analisi; lo zucchero può essere determinato per una **polarimetria** (una volta eliminate le sostanze colloidali che possono interferire), con metodi qualitativi-quantitativi.
Si possono eseguire anche misure di densità o di indice di rifrazione; i valori che di trovano sono più alti perchè fanno riferimento al totale delle sostanze disciolte.
In pratica si opera così: con misure di densità e indice di rifrazione si determina il totale delle sostanze disciolte, e con misura polarimetrica il contenuto in zucchero; per differenza si stabilisce poi il non zucchero. Può essere utile inoltre la determinazione del peso specifico, contenuto in acqua, residuo secco.
Per quanto riguarda il prodotto finito si cerca:
1- presenza di zuccheri riduttori (glucosio fruttosio...) inferiori al 5% (soluz.Fehling)
2- la presenza di eventuali composti tossici, materie minerali o altre impurità. Per i metalli pesanti si consiglia l'**assorbimento atomico**.
Nel caso che si tratti di estrazione di succhi di erbe vegetali o di aromi, si possono usare tecniche **cromatografiche** o **colorimetriche**.
[INDICE]

5 – ACQUE –

DIGESTIONE ANAEROBICA metodologie analitiche-strumentali necessarie per il controllo della funzionalità e il rispetto dei parametri di processo (vedi metodiche applicate nel corso ANALISI CHIM. E STRUMENTALI)
- determinazione delle sostanze solide e quelle volatili - SST- SSV- come parametro di controllo dei fanghi in ingresso, dimensionamento dell'apparecchiatura, produzione di biogas;
- determinazione di BOD e COD degli effluenti in ingresso e uscita; [Il BOD5 (domanda di ossigeno biologico) è l'ossigeno consumato in 5 giorni dai microrganismi presenti nell'acqua per ossidare le sostanze biodegradabili presenti. Si esprime in ppm di O2 e rappresenta una misura della biodegradabilità del carico inquinante. Il COD (domanda di ossigeno chimico) è una prova in cui il campione di acqua inquinata si tratta con bicromato in ambiente acido. Tutte le sostanze ossidabili, biodegradabili e non, reagiscono e il consumo di bicromato, trasformato in ppm di O2 equivalenti, dà una misura del carico inquinante. Bisogna tener conto di eventuali sostanze, come i cloruri, che possono interferire, essendo anch'essi ossidati dal bicromato].
- determinazioni sugli effluenti in ingresso e uscita di Nitrati/Fosfati/Solfati /Cloruri [per via spettrofotometrica, conduttometrica, complessometrica], metalli pesanti [assorbimento atomico]
- determinazioni di inquinanti del biogas (composti dello zolfo – ammoniaca – contenuto CO2 - ...)

ANALISI DELLE ACQUE POTABILI-REFLUE:
campionamento, ossigeno disciolto (OD),BOD,COD,durezza, azoto Ammoniacale, nitroso, nitrico, fosfati, solfati, ferro, cromo(VI), cloruri.
Metodi di analisi per **acque potabili e di scarico**:
pH, conducibilita, COD, durezza totale, calcio, magnesio,cloruri, azoto ammoniacale,azoto nitroso, azoto nitrico , ferro, cromo(VI), fosforo e solfati.
[INDICE]

6 – EVAPORATORI [1989] – (glicerina da acque glicerinose)

a) Processo: produzione di glicerina da acque glicerinose provenienti da liscivie di saponeria.
Le valutazioni analitiche sul prodotto finito vengono effettuate secondo il sistema B.S.S. che stabilisce i requisiti ed i limiti al di là dei quali il prodotto può essere rifiutato dall'acquirente.

Sostanza	% norm.	%lim.
Glicerolo	80	78
Ceneri	10	11
Residuo org.	3	3,75

Dosaggio della glicerina
trattata con ac.periodico o periodato, la glicerina si decompone in ac.formico e formaldeide; in base a questa reazione si può determinare l'eccesso di ac.periodico oppure dosare l'ac.formico o anche la formaldeide formatasi.

Può essere utile determinare sulle acque glicerinose grezze gli ac.grassi ancora presenti (sali) e il residuo organico (mucillaggini), per avere informazioni utili per i processi di trattamento preliminari.
La liscivia di saponeria contiene in partenza circa il 7% di glicerolo e viene acidificata e portata all'ebollizione, si separano così gli ac.grassi e parte di mucillaggini.
Segue trattamento con calce fino a leggera alcalinizzazione, poi si aggiunge un sale di Al o Fe che provoca la completaflocculazione delle impurezze mucillagginose. Il sale di Al viene eliminatoper aggiunta di idrossido di Ba, poi la torbida passa ai filtropressa. La soluzione limpida ottenuta passa infine alla concentrazione.
Per caratterizzare analiticamente la lisciva di partenza si effettuano misure di pH, dosaggio di glicerina, determinazione di impurezze per via gravimetrica.

7 – STRIPPAGGIO ACQUE GLICERINOSE [1993]

Sia gli ac.grassi di entrambi i tipi, sia le acque glicerinose, vengono sottoposti a stripping con vapore surriscaldato (data la bassa volatilità dei prodotti da separare), usando in entrambi i casi un fluido diatermico riscaldante il miscuglio in cui si immette il vapore di strippaggio.
La valutazione analitica dei **grassi** da idrolizzare a monte viene fatta per via rifrattometrica e densimetrica. Quest'ultima si effettua sul prodotto fuso.
La quantità di **glicerina** ottenuta si riconosce per via spettrofotometrica, valutando i picchi parassiti che appaiono nello spettro accanto al più stagliato picco della glicerina. La cromatografia su strato sottile e più ancora la gascromatografia effettuata sui loro esteri metilici sono le tecniche analitiche più efficaci per giudicare la natura degli **acidi grassi** ottenuti strippando le frazioni sovrastanti delle operazioni di idrolisi.
Non è peraltro da escludere anche in questo caso ricorso a spettrofotometria IR per effettuare analisi **qualitativa** e spettrofotometria UV/VIS per valutare **quantitativamente** i **componenti** del miscuglio analizzato.
[INDICE]

8 – [MIUR1]

a) individuare e descrivere una tecnica analitica adeguata ad analizzare l'estere:
- **spettroscopia IR** per il prodotto finito;
- **gascromatografia** con detector a fotometria di fiamma (GC-FID) per sostanze in miscela; per la completa descrizione vedi testi an.chimica strumentale.

[INDICE]

- METODO ANALITICO UTILIZZATO

deve essere scelto anche a seconda del **tipo di sostanza da analizzare**, come indicato nel seguente schema riassuntivo:

Ioni inorganici (cationi e anioni)	Gravimetria Volumetria (metodi di precipitazione) Volumetria (metodi redox) Potenziometria Spettrofotometria UV-VIS Voltammetria/polarografia Cromatografia ionica Elettroforesi
Ioni inorganici (soprattutto cationi)	Volumetria Elettrogravimetria Voltammetria/polarografia Emissione atomica
Elementi metallici	Assorbimento atomico Emissione al plasma
Acidi e basi	Volumetria (metodi di neutralizzazione)

Sostanze organiche	Spettrofotometria UV-VIS Spettrofotometria IR HPLC
Sostanze volatili,/volatilizzabili	Gascromatografia Gas-massa
Sostanze otticamente attive	Polarimetria/spettropolarimetria

[INDICE]

- QUESTIONS CH ANAL STRUM -

In tutti questi campi ed in molti altri ancora **la Chimica analitica può fornire risposte a varie domande**, come ad esempio:
- Qual è la gradazione alcolica di un campione di vino'
- Quanto colesterolo è contenuto in un campione di sangue?
- Quali metalli, oltre al ferro, sono contenuti in un campione di acciaio?
- Una partita di spaghetti è stata preparata utilizzando grano duro (come prescrive la legge) o usando grano tenero?
- Qual'è il contenuto medio di SO_2 nell'aria di CITTA' nel mese di dicembre?
- Un gioiello venduto con la dicitura "oro a 18 carati" contiene effettivamente il 75% di oro?

- Qual è il contenuto di ioni Na^+ in un campione di acqua minerale?
- Quanto N, P e K sono contenuti in un fertilizzante?
- Un campione di olio d'oliva ha i requisiti per essere venduto come "extra-vergine"?
- Qual è il rapporto Pb/Sn in una lega per saldature?
- Un preparato insetticida contiene DDT?
- Un campione di latte è stato annacquato?
- Un telo di lino, considerato una importante reliquia, risale al I o al XIV secolo d.C.?
- Un campione di zucchero, venduto come "zucchero di canna", è effettivamente tale o è zucchero di barbabietola?
- Da quali minerali è costituito il suolo di Marte?
- Il contenuto di "cloro libero" dell'acqua di una piscina è a norma di legge?
- Un dipinto del Quattrocento è stato effettivamente dipinto con pigmenti disponibili all'epoca e quindi è autentico?
- Quanta diossina è presente nei fumi prodotti da un inceneritore?
- Qual è il tasso alcolico dell'alito di un automobilista?
- Qual è la concentrazione di ozono presente al di sopra del Polo Antartico?

Questo elenco comprende domande alle quali è possibile rispondere, direttamente o indirettamente, mediante una analisi chimica.

[INDICE]

– vedi anche ARGOMENTI in internet:

Introduzione all'Analisi Strumentale	Metodi elettrochimici: potenziometria	ALTRO:
Il processo analitico	Metodi elettrochimici: conduttimetria	Acque
Elementi di statistica	Metodi elettrochimici: elettrolisi	Metalli e leghe
Metodi ottici. UV-VIS	Metodi elettrochimici: voltammetria	Alimenti
Metodi ottici: IR	Metodi cromatografici	Oli e grassi
Metodi ottici. assorbimento atomico	Cromatografia ionica	Vino
Metodi ottici: emissione	Spettrometria di massa	Polimeri

[INDICE]