

Analitica

Alessio Cemma

12 giugno 2024



Indice

| | | |
|----------|---------------------------|----------|
| 1 | ESAME | 2 |
| 1.1 | Formalismo | 2 |
| 1.2 | Tempi | 2 |
| 1.3 | Voti | 2 |
| 1.4 | PRENESTI | 3 |
| 1.4.1 | Domanda n.1.1) | 3 |
| 1.4.2 | Domanda n.2.1) | 3 |
| 1.4.3 | Domanda n.3.2) | 3 |
| 1.4.4 | Domanda n.3.3) | 3 |
| 1.4.5 | Domanda n.3.4) | 3 |
| 1.4.6 | Domanda n.3.5) | 3 |
| 1.4.7 | Domanda n.3.6) | 3 |
| 1.5 | PREVOT | 4 |
| 1.5.1 | Domanda n.1.1) | 4 |
| 1.5.2 | Domanda n.1.2) | 4 |
| 1.5.3 | Domanda n.1.3) | 4 |
| 1.5.4 | Domanda n.1.4) | 4 |
| 1.5.5 | Domanda n.1.5) | 4 |
| 1.5.6 | Domanda n.1.6) | 4 |
| 1.5.7 | Domanda n.1.7) | 4 |
| 1.5.8 | Domanda n.1.8) | 5 |
| 1.5.9 | Domanda n.2.1) | 5 |
| 1.5.10 | Domanda n.2.2) | 5 |
| 1.5.11 | Domanda n.2.3) | 5 |
| 1.5.12 | Domanda n.3.1) | 5 |
| 2 | MATERIALE | 6 |
| 2.1 | Elenco PREVOT | 6 |
| 2.2 | Elenco PRENESTI | 6 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 3 | APPUNTI | 7 |
| 3.1 | Misurazioni e campionamenti | 7 |
| 3.2 | Errori | 8 |
| 3.3 | Taratura | 9 |
| 3.3.1 | Pearson | 9 |
| 3.3.2 | Regressioni | 9 |
| 3.3.3 | Metodi di taratura | 9 |
| 3.3.4 | Metodi con i vari STANDARD | 10 |
| 3.4 | Spettrofotometria | 11 |
| 3.5 | Introduzione CROMATOGRAFIA | 12 |
| 3.6 | Cromatografia liquida | 12 |
| 3.7 | Cromatografia gassosa | 13 |
| 3.8 | Spettroscopia | 14 |
| 3.9 | Equilibrio chimico | 14 |
| 3.10 | RIPASSONE: | 15 |
| 4 | DEFINIZIONI | 16 |
| 4.1 | RedOx / Roba di Prenesti | 16 |
| 4.1.1 | Solubilità | 17 |
| 4.2 | Roba Prevot | 18 |
| 5 | Pretrattamenti | 22 |
| 5.1 | Digestione UMIDA | 22 |
| 5.2 | Fusioni: | 24 |
| 5.3 | Trattamenti successivi all'attacco: | 24 |
| 5.4 | Digestioni di campioni organici: | 24 |
| 6 | Analisi Volumetrica & Misura pH | 25 |
| 6.1 | Principi della volumetria | 25 |
| 6.2 | Curve di titolazione | 25 |
| 6.3 | Titolazione Acido-Base | 25 |
| 6.4 | Titolazione Complessometriche | 25 |
| 6.5 | Titolazione RedOx | 25 |
| 6.6 | Misura potenziometrica del pH: | 25 |
| 7 | FORMULE | 26 |
| 8 | Esercizi | 27 |
| 9 | Domande | 29 |
| 10 | Tabelle | 30 |
| 10.1 | Solventi | 30 |
| 10.2 | Leganti | 30 |
| 10.3 | Idrosolubilità | 30 |
| 10.4 | Pretrattamenti | 30 |
| 10.5 | ESTRAZIONI | 31 |
| 10.6 | TITOLAZIONI | 31 |
| 11 | NOMENCLATURA COMPOSTI | 32 |
| 12 | Laboratorio | 34 |
| 12.1 | Cu in ottone | 34 |
| 12.2 | Ni in acciaio | 34 |
| 12.3 | Fenolo / Cresolo | 35 |

1 ESAME

1.1 Formalismo

Conteggi di "NON SIAMO AL BAR, MA IN UN'AULA UNIVERISTARIA": 8

NON SI ECCITANO, ma si portano ad uno stato eccitato e ritornano al loro stato fondamentale rilasciando un quanto di energia (range: UV - Visibile).

Le emissioni non sono DETERMINATE, ma sono CARATTERISTICHE

Non si utilizza l'espressione più o meno

Il campione non INTEREAGISCE ma si RIPARTISCE tra la fase stazionaria e mobile nella cromatografia

1.2 Tempi

Partenza: alle 9.10 Durate:

- Number 1) 40 minuti
- Number 2) 50 minuti
- Number 3) 40 minuti

1.3 Voti

Candidato 1:

- Voto personale: non superato
- Voto finale: non superato

Candidato 2:

- Voto personale: non superato
- Voto finale: non superato

Candidato 3:

- Voto personale: 19-22
- Voto finale: 25

1.4 PRENESTI

1.4.1 Domanda n.1.1)

Q: Era un metodo assoluto o relativo la taratura esterna? (Relativo) Mi parli invece del tipo di metodo assoluto più conosciuto e la differenza tra ass. e rel.

A: Relativo. INCOMPLETA

1.4.2 Domanda n.2.1)

Q: Acido solforico e solfidrico, disegna formule e spiega cos'hanno in comune e cosa di diverso e come usarle in chimica analitica?

A: H_2SO_4 e H_2S , sono entrambi bi-protici, con i relativi residui acidi (SO_4 e S).

PRIMO:

- Si dissocia completamente in acqua
- Equilibri di dissociazione (stadio per stadio): $H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$ (anfolita = HSO_4^-) e successivamente $HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$
- Sottigliezza ma principale: è un equilibrio, quindi va in entrambe le direzioni, quindi si usano le \rightleftharpoons nella seconda e una nella prima

1.4.3 Domanda n.3.2)

Q: Scriva un acido debole, il suo equilibrio di dissociazione e costante di dissociazione K_a e come il solvente modifica questa costante?

A: $K_a = [CH_3COO^-][H^+]/[CH_3COOH]$ partendo da $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$, valori iù grandi o più piccoli significano che sarà più o meno forte. Se consideriamo il solvente, lo dobbiamo aggiungere ai reagenti $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$ con i conseguenti cambiamenti nella formula di K_a

1.4.4 Domanda n.3.3)

Q: Caratteristica degli acidi che permette loro di avere K_a invariato?

A: Essere forti al punto da avere effetto livellante. COMPLETA

1.4.5 Domanda n.3.4)

Q: Tecnica chimica che utilizza gli equilibri? La spieghi. Tipi di equilibri?

A: Volumetria, Redox, acido-base, solubilità e complessometrici. INCOMPLETA

1.4.6 Domanda n.3.5)

Q: In una titolazione in cui analizziamo un acido debole, usiamo un titolante forte da quale punto di vista?

A: Una base forte, esempio (KOH o $NaOH$). Si sfrutta il principio di neutralizzazione. INCOMPLETA

1.4.7 Domanda n.3.6)

Q: Indicatore in una titolazione acido-base?

A: fenolftaleina, al suo punto di viraggio osserveremo un cambio di colore per esempio

1.5 PREVOT

1.5.1 Domanda n.1.1)

Q: Avete condotto un xp in cui contavate il Ni nell'acciaio usando un std interno, dicci qualcosa sulla calibrazione, metodi visti e nel dettaglio lo std. interno e perchè dovremmo fare la calibrazione?

A: Si baserà sul costruire una retta di taratura a diverse concentrazioni per ottenere l'andamento dei dati a varie concentrazioni (su un grafico $x = \text{conc.}$ $y = \text{intensità del segnale (assorbanza, conteggi, intensità radiazione } (I_\lambda))$) Nel caso del Ni nell'acciaio sulle y abbiamo usato l'ICP (quello col plasma) INCOMPLETA

1.5.2 Domanda n.1.2)

Q: Che tipo di tecnica è su cosa si basa, quale fenomeno fisico sfruttiamo?

A: È una tecnica **atomica** \rightarrow il campione subisce un atomizzazione, ovvero alcuni atomi vengono altamente eccitati, che comincia ad emettere elettroni in un determinato range quando diventa plasma ovvero perdendo i suoi elettroni. Queste transizioni sono a determinate energie. COMPLETA

1.5.3 Domanda n.1.3)

Q: Cosa si intende per SPECIFICO e SELETTIVO nell'ambito delle specie chimiche? (2 risposte diverse a quanto pare)

A: / INCOMPLETA

1.5.4 Domanda n.1.4)

Q: Che informazioni ci danno i range della retta di taratura?

A: I range di validità e la linearità di un determinato comportamento (non si possono estrapolare i dati) COMPLETA

1.5.5 Domanda n.1.5)

Q: La retta di taratura dovrebbe passare per l'origine ma non succede sempre, ma se non passa per essa, è importante?

A: Dipende se noi consideriamo nella nostra retta di taratura l'origine. INCOMPLETA

Prenești: E ALLORA LA LEVI, NON DISEGNI L'ORIGINE SE NON HA MESSO IL PUNTINO (un calmissimo Prenești che giudica un grafico disegnato alla lavagna)

1.5.6 Domanda n.1.6)

Q: Come sfrutto la retta per risalire alla concentrazione (nello specifico di questo esperimento del Ni)? Come faccio a ricondurre i dati prelevati al loro vero valore?

A: Utilizziamo il valore del coefficiente angolare, esprimendo la Conc. in funzione dell'intensità: da $I_\lambda = mC + b \rightarrow C = (I_\lambda - b)/m$ INCOMPLETA

1.5.7 Domanda n.1.7)

Q: Se abbiamo un segnale fuori dall'intervallo di taratura, lo posso sfruttare? È lecito? E se ad un certo punto smettesse di essere lineare l'andamento?

A: No, perchè è fuori dal range che abbiamo TARATO (non range lineare), più che altro è che non sappiamo se l'andamento rimane lineare superato questo valore. Nel caso smettesse di essere lineare, dobbiamo diluire il campione, questo perchè probabilmente esiste una limitazione della macchina, ecco perchè ci vogliamo ricondurre nel range di linearità. COMPLETA

1.5.8 Domanda n.1.8)

Q: Perché è saggio diluire poco piuttosto che tanto?

A: Effetto matrice, o comunque problemi di tipo sistematico, mi discosto meno dalle condizioni iniziali. Ovvero, aumentando il numero di operazioni di 1, introduciamo un'errore sistematico. COMPLETA

1.5.9 Domanda n.2.1)

Q: Domanda generale sulle tecniche cromatografiche, caratteristiche, utilizzi e cosa accomuna tutte le cromatografie?

A: 2 grandi famiglie, planare e verticale o in liquido e gas. L'obiettivo è quello di separare diverse sostanze presenti dentro al campione. Questo viene fatto in base alla loro velocità di propagazione e il loro tempo di ritenzione. In comune: presenza solvente, fase stazionaria (quello che intereagisce e rallenta la diffusione delle particelle) e mobile (eluente con il campione). Il principio alla base comune si basa su: velocità diverse, data dal RITARDO SELETTIVO, dovuto al fatto che i soluti intereagiscono in maniera differenziata, con un conseguente accumulo di ritardo. COMPLETA

1.5.10 Domanda n.2.2)

Q: Quali tipi di composti si prestano più alla cromatografia gassosa? Quali caratteristiche devono avere?

A: Devono essere volatili, se è difficile renderlo gassoso, non sarà facile farlo. Dunque per facilitarlo dobbiamo aumentare la T, ma allora non deve neanche degradarsi con la T. COMPLETA

1.5.11 Domanda n.2.3)

Q: Cos'è il tempo morto in cromatografia?

A: È una caratteristica del sistema cromatografico, ed è il tempo che ci mette una sostanza che non intereagisce con la fase stazionaria, che può coincidere con l'eluente, ad uscire dal cromatografo. COMPLETA

1.5.12 Domanda n.3.1)

Q: Mi parli della spettrofotometria e analisi qualitativa / quantitativa. Il grafico come lo leggo?

A: /, qualitativo = tipo di molecola (scadente), quantitativa = quantità di materia / concentrazione (ottima) usando Lambert Birra $A_\lambda = \varepsilon_\lambda bc$. INCOMPLETA

2 MATERIALE

2.1 Elenco PREVOT

- Misurazioni chimiche ✓
- Campionamento e conservazione ✓
- Errore ✓
- Taratura - parametri metodo ✓
- Spettrofotometria molecolare UV-VIS ✓
- Introduzione cromatografia ✓
- Cromatografia liquida ✓
- Gascromatografia ✓
- Spettroscopie atomiche ✓
- Introduzione alla spettrometria di massa ✓
- Introduzione all'ICP-MS ✓
- FORS (Prof. Aceto)
- Analisi Cu
- Analisi Fenolo
- Analisi Ni

2.2 Elenco PRENESTI

- Equilibrio chimico ✓
- Equilibrio acido - base ✓
- Equilibrio Redox ✓
- Equilibrio complessazione ✓
- Equilibrio di solubilità ✓
- Pretrattamenti ✓
- Analisi volumetrica ✓
- Determinazione pH ✓

3 APPUNTI

3.1 Misurazioni e campionamenti

- Se tecnica completamente non distruttiva in-situ → Campionamento
- Il campionamento è responsabile tra il 30-50% dell'errore totale, la fase analitica solo il 5%
- Non devono essere presenti BIAS di campionamento come per esempio il prelievo dalla superficie
- Dimensioni adeguate per contenere l'eterogeneità del campione

Esiste un piano di campionamento in cui viene definito il corretto approccio per analizzare un campione. Principalmente deve essere prelevato e conservato in modo da non modificare le proprie caratteristiche chimico-fisiche. Esso comprende:

- definizione obiettivo
- strategia di campionamento
- indicare la matrice da campionare
- metodo di campionamento
- numerosità campioni
- addetti al campionamento e skills richieste
- trasporto e stoccaggio
- controllo qualità
- sicurezza
- documentazione richiesta

Il campionamento può avere dei bias come per esempio:

- Forma delle particelle: rotonde vs spigolose
- Adesività superficiale: sticky vs non sticky
- Movimento differenziale verticale: effetto setaccio
- Cambiamento composizione: Variazione di acqua / comp. volatili, degrado del campione, reazioni con contenitore

Campionamenti: gas, liquidi, solidi:

- Gas: Aspirazione, Espansione, Spostamenti di liquidi
- Liquidi: Pompe. Semplice da omogenizzare, distinzioni sulla provenienza (sistemi aperti o chiusi, contenitori aperti o chiusi)
- Solidi: Campionatore almeno 3 volte più grande del particolato.

Suddivisione tra duro, compatto e non. Quest'ultimo si divide poi in movimento e statico.

CONSERVAZIONE:

- PE, PP, PTFE (Polietilene, Polipropilene, Teflon): Ottimo per tutto ciò che non è organico
- PE migliore rapporto qualità/prezzo, non adatto per metalli
- PP il più economico
- PTFE il più resistente e costoso
- Vetro: Lo attacca solo HF concentrato, può rilasciare tracce in casi estremi (lavaggi aggressivi richiesti)

3.2 Errori

Una suddivisione maggiore può essere vista come: GROSSOLANA, SISTEMATICA e CASUALE

Di quelle Sistematiche e casuali abbiamo l'errore ASSOLUTO e RELATIVO, dove il primo è soltanto il Δ , mentre il secondo è il Δ/x_{vero}

Le sistematiche si dividono poi in 4 suddivisioni:

- bias: generico modo per descrivere un errore sistematico costante o proporzionale
- strumentali: inesattezza della calibrazione dello strumento utilizzato
- metodologici: comportamento non ideale di reattivi e reazioni
- personali: errori sistematici introdotti dall'operatore

Per prevenirli si può provare a:

- Analizzare un campione standard
- Analizzare il campione tramite un metodo indipendente (provata affidabilità o riferimento)
- Analisi del bianco
- Analizzare campioni contenenti una diversa quantità (conosciuta) di analita

3.3 Taratura

Insieme di operazioni che portano a stabilire una relazione tra i valori indicati dallo strumento e l'effettivo valore del misurando.

2 Coefficienti di correlazione:

- Pearson
- Spearman

3.3.1 Pearson

Assunzioni:

- Entrambe le variabili sono continue
- I dati seguono una scala a intervalli o sono razionali
- Le variabili seguono una distribuzione normale
- La relazione tra le variabili è lineare

Cosa indica? Ci dà un'informazione sul tipo di relazione tra i dati. Va da -1 a +1 e negli estremi indica una massima correlazione (diretta o indiretta tra i dati)

3.3.2 Regressioni

Esistono di varia natura, in generale però legano n° variabili indipendenti ad una variabile dipendente. Una tipologia è la retta ai minimi quadrati (LINEARE)

3.3.3 Metodi di taratura

- Taratura esterna: si basa sulla curva di taratura ottenuta usando concentrazioni note, ottenendo così il valore della risposta del sistema. Successivamente si ricava la concentrazione ignota esprimendola in funzione della calibrazione
- Taratura interna: Metodo degli standard interni.

Bisogna ricordare che nel caso di calibrazioni esterne non vale estrapolare i dati: puoi aggiungere nuovi valori nella retta di calibrazione, oppure diluire analita per avere risposta nel range corretto.

Detto questo bisogna definire il range utile di linearità della risposta, ovvero nella LOQ (concentrazioni più basse alla quale si possono fare misure quantitative) e la concentrazione più alta alla quale la curva devia dalla linearità.

I vari standard (Primari e Certificati) devono possedere alcune proprietà:

- Caratteristiche che non variano temporale
- Facilmente purificabile
- Facilmente reperibile
- Essiccabile
- Impurezze note e costanti
- NO igroscopico
- Elevata massa molare

3.3.4 Metodi con i vari STANDARD

Diversi metodi:

METODO DELLO STANDARD ESTERNO: Usiamo uno standard esterno per tirar fuori una retta di taratura dello strumento.

METODO AGGIUNTE STANDARD: Questo sistema ci permette di capire la concentrazione incognita di analita e se è presente un effetto matrice. Per bianco si intende una "riproduzione" del campione senza analita (matrice). Rispetto alla retta di taratura: Se parallelo -> No effetto matrice. L'intercetta sarà la concentrazione dell'analita originale.

Primario: Soluzione di partenza dalla quale si preparano i secondari (creata da LAB, è un elenco di 15-20 elementi certificati, tutti gli altri sono secondari)

Secondario: Soluzione con una concentrazione variabile di standard primario. Si aggiungerà alle aliquote del campione originale e si valuterà l'andamento.

METODO DELLO STANDARD INTERNO: Con questo sistema aggiungiamo un elemento alla soluzione di cui siamo sicuri che sia assente nel nostro campione. In questo modo possiamo ovviare ad errori come fluttuazioni del risultato dello strumento. Questo si può fare dividendo i segnali dell'analita a concentrazione ignota per la concentrazione dello std. interno, questo ci darà un nuovo valore con cui lavorare. Alla fine del processo ci basterà rimoltiplicare per la conc. dello std. interno per riottenere il vero valore della concentrazione dell'analita.

LIMITE DI RILEVABILITÀ (LOD): È definito come la minima concentrazione o quantità di una specie chimica in grado di fornire un segnale che può essere distinto con ragionevole fiducia da quello di un bianco.

3.4 Spettrofotometria

È basata sulle transizioni elettroniche molecolari. Ricade nell' UV-Visibile. Può essere considerata:

- QUALITATIVA nel caso si riuscissero ad identificare precisi gruppi di cromofori. Questo funzionamento si basa sull'acquisizione in pratica di uno spettro caratteristico.
- QUANTITATIVA nel caso invece si andasse a confrontare l'intensità di ingresso e uscita del raggio (Tramite Lambert-Beer si ottiene la concentrazione)

3.5 Introduzione CROMATOGRAFIA

Tecnica quali-quantitativa, si basa sulla distribuzione differenziale (data dal ritardo selettivo) delle diverse componenti fra le due fasi:

- Fissa (stazionaria): Non per forza solida, può anche essere un gel o un liquido. Basta che non sia miscibile con la fase mobile
- Mobile (eluente):

Ci si basa sull'introdurre in soluzione il campione o volatilizzarlo (in quantità minime). In base all'affinità delle componenti del campione, queste si tratterranno per più tempo nella fase fissa / mobile, modificando quindi la loro velocità di eluizione.

La fase una volta inserita nella colonna, non rimmarrà sempre della stessa larghezza, ma comincerà ad allargarsi a causa di vari motivi:

- Porosità e cammini leggermente diversi: **diffusione di Eddy**
- **Diffusione longitudinale**: rilevabile nella Gas-Cromatografia dato l'elevato coefficiente di diffusione
- trasferimento di massa in fase mobile: **Le zone adiacenti alle pareti comporteranno un'eluizione più lenta**
- trasferimento di massa in fase mobile stagnante: **I pori possono trattenere la fase mobile**
- trasferimento di massa in fase stazionaria: **Più è alto** il suo **coefficiente di diffusione**, e **più differenza di cammino ci sarà** tra quello che rimane intrappolato e quello che invece riesce a passare

Meccanismi di separazione: Esistono vari sistemi per separare la fase mobile:

- **Adsorbimento**: siti attivi sulla superficie della fase stazionaria che adsorbono la fase mobile
- **Ripartizione**: Fase stazionaria \pm polare della fase mobile (normale se stazionaria più polare — inversa se eluente più polare), la differenza di velocità dipenderà dalla polarità della sostanza, e quindi a cosa si attaccherà di più
- **Scambio ionico**: sulla fase fissa saranno presenti macromolecole che cederanno cationi o anioni e solo alcune molecole trasportate dalla fase mobile perderanno tempo a legarsi a questi ioni.
- **Esclusione dimensionale**: saranno presenti pori di dimensioni controllate che tratterranno particelle in base alla loro dimensione
- Affinità:
 - ANALISI QUANTITATIVA: Esiste una relazione lineare tra concentrazione analita e area del picco cromatografico
 - ANALISI QUALITATIVA: Si può fare un'attribuzione basata sulla coincidenza dei tempi di ritenzione standard di singole sostanze pure

3.6 Cromatografia liquida

Importante che non ci sia aria all'interno del campione, per evitare rallentamenti. Questo comporta la necessità di una buona pompa in ingresso con valvola e alta pressione.

I supporti possono essere di vario tipo come a particelle e monolitico (polimero).

Può essere presente una precolonna il cui scopo è quello di proteggere la colonna principale. Può essere facilmente sostituita.

In lab abbiamo usato il C18 come fase non polare (per la ripartizione)

Il rivelatore deve avere buone caratteristiche di range e velocità di analisi.

Di solito si tratta di uno spettrofotometro (singolo, variabile, array) oppure di un spettrofluorimetro, indice di rifrazione, elettrochimico o conducimetrico

Scelta della tecnica:

- Peso molecolare

- Solubile in acqua o solvente organico
- Scelta della colonna
- Controllo fattore di selettività e Capacità
- Scelta numero piatti teorici
- Appiattare eventuali gradienti

Derivatizzazione: Si basa sull'attaccare un determinato gruppo ad una specie per aumentare la sua visibilità al rilevatore. Si può fare sia pre che post colonna, i vantaggi e svantaggi sono la velocità di preparazione del campione e il costo dell'apparecchiatura da usare.

3.7 Cromatografia gassosa

Impiegata per la separazione di sostanze volatili. La fase mobile sarà composta da un gas inerte + campione.

- GAS-LIQ: Meccanismo di ripartizione: il liquido è legato covalentemente al solido inerte di supporto
- GAS-SOL: Meccanismo di adsorbimento.

Distinzione tra le colonne "impaccate" e "capillari". Il vantaggio della prima sta nella riduzione della diffusione di Eddy. La seconda invece permette una diffusione più semplice, riducendo il tempo di analisi. La temperatura si sceglie come media dei punti di ebollizione dei vari composti.

Derivatizzazione: Aumentare volatilità degli analiti e la sensibilità della rivelazione

3.8 Spettroscopia

Modalità di funzionamento (spettro dovrebbero essere linee discrete, ma non lo sono a causa di interferenze → LARGHEZZA DI RIGA EFFICACE (FWHM)):

- Assorbimento: Solo certi atomi possono assorbire la radiazione monocromatica
- Emissione: Gli elementi presenti sotto forma di vapore atomico emettono un surplus di energia come radiazione luminosa
- Fluorescenza: /
- Spettrometria di massa: /

Modalità di atomizzazione (nebulizzazione del campione):

- Fiamma (FAAS): Getto di gas nebulizza il liquido, che viene ulteriormente spezzato da una fiamma. Questo avviene in mezzo a monocromatore e rilevatore.
- Termoelettico (ETAAS): Stessa cosa di prima, il calore è fornito da corrente ad alta potenza. (misura sempre effettuata in assorbanza)
- Plasma di Ar
- Arco elettrico

Funzionamento: Assorbanza seguendo la legge di Lambert-Beer. Gli atomi possono assorbire frequenze ben precise. Ecco perché affinché l'emissione sia affidabile, la fonte dev'essere il più monocromatica possibile. Si usa una lampada a catodo cavo, e il suo funzionamento è definito monoelementare perché tramite lo sputtering emette singoli atomi dal catodo che per effetto di urti con gas di riempimento emettono il loro spettro di emissione. Se lo stesso elemento è presente nell'analita, verrà identificato.

Interferenze: Possono essere spettrali se una specie interferente emette o assorbe molto vicino all'analita mentre è un'interferenza chimica se l'analita in qualche modo reagisce o forma composti, modificando il suo spettro di emissione.

Si può aumentare la sensibilità quando si analizzano certi elementi usando la tecnica a vapori freddi (metalli pesanti / di destra)

Emissione: Quello che alla fine ci interessa è quantificare l'intensità di emissione. In fiamma siamo tra i 2000-3000°, mentre al plasma siamo attorno ai 6000-7000°. In particolare l'ICP si basa su una torcia ICP che è costituita da una bobina che genera un campo magnetico talmente potente da ionizzare l'argon presente, il quale a sua volta interagendo con il campione, lo "dissolve", "vaporizza" e "dissocia". Una volta eccitato emette luce, raccolta dallo spettrofotometro.

LIBS: Laser Induced Breakdown Spectroscopy usa pulsazione laser come sorgente di eccitazione. È una tecnica qualitativa e superficiale. È microdistruttiva. La particolarità è che viene usata l'emissione dei fotoni che passano dalle shell più esterne a quelle più interne. Questo perché il campione è stato sublimato e ionizzato; nel processo di acquisizione degli ioni uno spettro caratteristico viene rimesso.

3.9 Equilibrio chimico

Equilibrio dal punto di vista cinetico: Anche se abbiamo costanti di velocità diverse, non significa non raggiungiamo un equilibrio: sarà semplicemente più spostato in una certa direzione.

Equilibrio dal punto di vista termodinamico: Tendono tutte ad uno stato di MAGGIORE ENTROPIA e MINORE ENTALPIA, e saranno favorite dal freddo se esotermiche e dal caldo se endotermiche. In questo modo possiamo ottenere $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ dove se è minore di 0 allora spontaneo

Quoziente di reazione: È un coefficiente che si calcola come la costante di equilibrio, ma si calcola quando la reazione non è ancora terminata, la differenza positiva o negativa rispetto a K ci dirà in quale senso procede la reazione

3.10 RIPASSONE:

- **Ione ammonio**: NH_4^+ , Ione ammido: NH_2^-
- **Ione idrossonio**: H_3O^+ , Ione idrossido: OH^-

NOMENCLATURA:

- Composti binari:
 - Ossidi \rightarrow metallo, ossigeno \rightarrow Ossido metall - OSO / ICO
 - Anidridi \rightarrow non metallo, ossigeno \rightarrow Anidride (IPO / PER) non metall - OSA / ICA
 - **Idruri** \rightarrow metallo, idrogeno \rightarrow Idruro metall - OSO / ICO
 - Idracidi \rightarrow idrogeno, alogeno \rightarrow Acido alogen - IDRICO
 - Sali binari \rightarrow metallo, non metallo \rightarrow Cloruro di Sodio
- Composti ternari:
 - **Idrossidi** \rightarrow metallo, ossigeno, idrogeno \rightarrow Idrossido metall - OSO / ICO
 - **Ossiacidi** \rightarrow idrogeno, non metallo, ossigeno \rightarrow acido (IPO / PER) non metall - OSO / ICO [ottenute da Anidride + H_2O , nel caso di *B*, *P* e *Si* sono 2 le molecole di H_2O]
 - Sali ternari \rightarrow metallo, non metallo, ossigeno \rightarrow Non metallo - ITO / ATO di metall - OSO / ICO
- Composti quaternari:
 - Sali quaternari \rightarrow metallo, idrogeno, non metallo, ossigeno \rightarrow /
- Ioni positivi (cationi):
 - Monoatomici: Ione metall - OSO / ICO
 - **Poliatomici**: Ione elemento - ONIO [eccezione $\rightarrow NH_4 =$ Ammonio]
- Ioni negativi (anioni):
 - Monoatomici: Ione elemento - URO
 - 1) **Poliatomici**: Ione elemento - URO [eccezione $\rightarrow OH^-$ e $O_2^{2-} =$ Idrossido e perossido]
 - 2) **Poliatomici**: Ione (di-tri-tetra) elemento - ATO [eccezione $\rightarrow OH^-$ e $O_2^{2-} =$ Idrossido e perossido]
 - 2) Ossoanioni: Ione (di-tri-tetra) elemento - (ITO / ATO) [eccezione $\rightarrow OH^-$ e $O_2^{2-} =$ Idrossido e perossido]

ACIDI:

- **Arrhenius**: Acido se rilascia H^+
- **Bronsted-Lowry**: Acido se dona H^+
- **Lewis**: Acido se può accettare doppietto elettronico
- Poliprotici: 2 step di dissociazione

Solventi: Se sono polari avranno ϵ alta e un momento di polo.

Nelle RedOx il modo in cui sono legati è: $\text{sign}(\Delta G^\circ) = -\text{sign}(\Delta E^\circ)$

4 DEFINIZIONI

4.1 RedOx / Roba di Prenesti

Ossidazione: perdita elettroni

Riduzione: acquisto elettroni

Reazioni di dismutazioni: Sono reazioni in cui lo stesso elemento chimico si ossida e si riduce. Questo elemento deve avere almeno tre stati di ossidazione stabili.

Elettrochimica:

- Fenomeno elettrolitico: quando l'elettricità fa avvenire una reazione chimica (avviene nelle celle elettrolitiche) → Leggi di Faraday
- Fenomeno galvanico: quando una reazione chimica fa avvenire elettricità (avviene nelle celle galvaniche) → Leggi di Volta e Eq. di Nernst

Leggi di Volta:

- **Prima legge di Volta:** Due metalli in contatto alla stessa temperatura generano una differenza di potenziale
- **Seconda legge di Volta:** In una catena, la prima legge si applica come se primo e ultimo fossero in diretto contatto
- **Terza legge di Volta:** Se il conduttore elettrolitico, la differenza di potenziale tra i vari metalli sarà diversa dal contatto diretto

Leggi di Faraday:

- **Prima legge di Faraday:** La massa depositata su un elettrodo è proporzionale alla corrente passata
- **Seconda legge di Faraday:** Le masse di diversi elementi depositate saranno proporzionali (a corrente costante) al rapporto tra massa atomica e valenza dell'elemento

Elettrodi:

- **Prima specie:** Metallo immerso in soluzione con ioni dello stesso metallo
- **Seconda specie:** Metallo ricoperto di sale poco solubile immerso in soluzione con anioni del sale
- **Terza specie:** Metallo inerte con sciolte in soluzioni entrambe le forme ossidate e ridotte di un altro elemento
- **Quarta specie:** simili alla prima specie, ma sono gassosi e composti da $Pt + H_2$

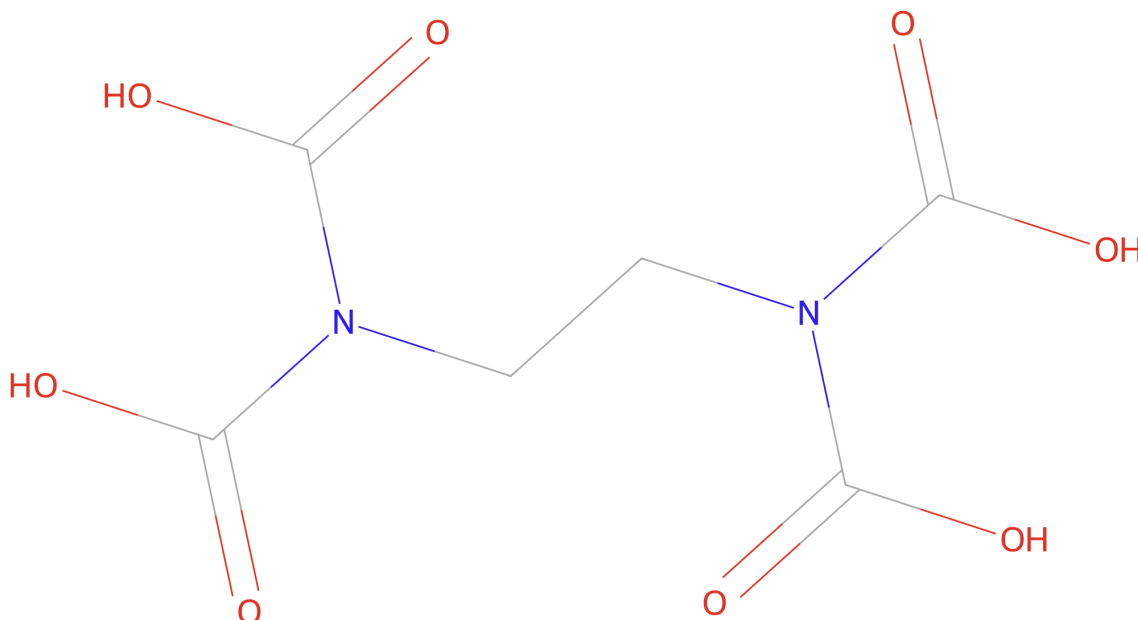
Spontaneità: Sarà data $\Delta E^\circ > 0$, questo perchè $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ < 0$. La E° della cella verrà data da $E_{rid}^\circ - E_{ox}^\circ = E_{catodo}^\circ - E_{anodo}^\circ$

Hard - Soft: **Classificazione in base alla polarizzabilità degli orbitali.** Hard = orbitali piccoli e difficili da ionizzare, soft il contrario. Hard-Hard, Soft-Soft. Hard ha un carattere più elettrostatico, Soft ha più un carattere covalente.

Chelati: Sono più stabili dello stesso numero di monodentati attaccati, usate in analitica, perchè sono in grado di combinarsi 1:1 con lo ione metallico, rimuovendo specie dalla soluzione in maniera completa.

Effetti macrociclo: Sono più stabili della catena aperta, resistono bene all'attacco di acidi forti, sono molto selettivi (alcuni rendono poi difficile la rimozione del metallo)

EDTA: Lievemente acido o base in base all de/protonazione, molto utile in chimica analitica perchè avendo molti siti d'attacco, questi si attivano solo a certi pH, facendoci quindi capire la frazione di EDTA di forma X (intero) presente



4.1.1 Solubilità

Principalmente sono 2 fattori competitivi che si scontrano: Energia reticolare e Energia di idratazione. Se quella reticolare è più grande sarà insolubile.

Elettrolita: Sostanza che sciogliendosi in acqua forma ioni. La reazione che genera ioni si chiama DISSOCIAZIONI. Esistono i non elettroliti (zuccheri e alcol)

Solubilità e Elettrolita: Attenzione alla differenza, il fatto che qualcosa sia poco solubile, non significa che non si dissocia completamente: solubilità indica la % di campione che si scioglie, l'attributo elettrolita invece si riferisce alla % di dissociazione del campione che si scioglie. Strani esempi:

- $AgCl$ poco idrosolubile, ma dissociazione completa
- CH_3COOH molto idrosolubile, ma bassa dissociazione

Questa viene indicata come K_{ps} (prodotto di solubilità) ed è calcolata come il prodotto di concentrazione degli ioni dissociati: $K_{ps} = K_{eq}[BaSO_4] = [Ba^{++}][SO_4^{--}] = S \cdot S = S^2$ e nel caso di stechiometria 1:1 abbiamo che le due S sono uguali tra loro. In generale si può vedere la solubilità come la massima concentrazione possibile di un sale poco solubile ad una certa T.

Durante un processo, può essere usato Q per capire lo stadio di reazione $\rightarrow Q < K_{ps}$ allora è insatura

IMPORTANTE: Composti idrosolubili:

- Cloruri, Bromuri, Ioduri di tutti i cationi (tranne Ag^+ , Hg^+ , Pb^{2+})
- Sostanze con il catione ammonio NH_4^+
- Sostanze con gli anioni acetate e perclorato (tranne $KClO_4$)
- Quasi tutti i nitrati

- I solfati degli elementi del gruppo IA, di Mg^{2+} e di Fe^{2+}

Composti scarsamente idrosolubili:

- Solfuri
- Carbonati
- Fosfati
- Ossalati
- Solfati di (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+)

Fattori d'influenza per la solubilità:

- Temperatura: questi processi sono endotermici
- Ione comune: Più uno ione è presente in soluzione, e più è difficile la solubilità
- pH: In base alla possibile reazione con H_3O^+ o OH^- , se una componente legandosi sposta l'equilibrio.
La solubilità dei sali contenenti l'anione di un acido debole aumenta al diminuire del pH
- Salinità: Aggiungendo ioni NON comuni, andremo a modificare l'equilibrio, aumentando il prodotto molare degli ioni di sale.
- Complessazione: Creando complessi, questi si tolgono dall'equazione, permettendo a più sale di sciogliersi

Gravimetria: Calcolo della massa o della variazione della massa

4.2 Roba Prevot

Principio di Le Chatelier: Ogni azione esterna che modifica un sistema chimico, provocherà una reazione contraria da parte del sistema che tenderà ad annullarla

Acidi: Dati $AH + B \rightleftharpoons A^- + HB$

- AH è un acido
- B è una base
- A^- è la base coniugata
- HB è un acido coniugato

Se un acido è forte, la sua base coniugata sarà debole e viceversa. Questa forza dipenderà dal solvente
Un elenco dei solventi:

- Prototipi: Acquisiscono protoni [NH_3]
- Protogeni: Cedono protoni [CH_3COOH , H_2SO_4 , $HCOOH$]
- Aprotici: non scambiano protoni a condizioni normali [CH_3CN , benzene (meglio toluene)]
- Anfiprotici: scambiano acidi e basi [H_2O , CH_3OH]

Effetto livellante: Fenomeno per il quale è impossibile distinguere la forza di acidi o basi forti. Più base e più facilitano gli acidi, mandandoli in completa dissociazione, più sono acidi invece e più li ostacolano, facendo effettivamente scoprire qual è il più forte.

- Campione: soluzione da analizzare (pezzo di una lega)
 - Campione rappresentativo: rispecchia le proprietà dell'insieme di estrazione
 - Campione selettivo: non rispecchia le proprietà dell'insieme di estrazione
 - Analita: sostanza da analizzare (contenuto di un elemento nel pezzo di lega)
 - Matrice: tutte le sostanze presenti nel campione che non siano l'analita
-

- Metodi chimici: reazioni chimiche (equilibri) → utilizzano vetreria
 - Metodi chimici-strumentali: basato sempre su reazioni chimiche ma servono strumentazioni
 - Metodi strumentali: non si basano su reazioni chimiche, serve solo uno strumento
-

- ANALISI quantitativa → quanto ce n'è?
- ANALISI qualitativa → cosa c'è?

Può essere definita **ELEMENTARE** se restituisce l'insieme di elementi presenti e non di sostanze composte o specie in cui l'elemento si può trovare.

Le analisi quantitative si suddividono in:

- Metodo ASSOLUTO
 - Metodo COMPARATIVO
-

Varie tipologie di errori:

- Casuale → discostamento da un valore medio ottenuto con infinite misurazioni in condizioni di ripetibilità
- Sistemático → discostamento della media di un numero infinito di misurazioni da un valore vero
- Di misura → discostamento di una misurazione da un valore vero
- **Precisione** → grado di concordanza tra risultati indipendenti ottenuti con condizioni stabilite
- **Esattezza** → grado di concordanza tra il valore medio da un grande insieme di prove e un valore di rif. accettato
- **Accuratezza** → grado di concordanza tra una misurazione e il vero valore del misurando
- Scarto sperimentale → deviazione standard (σ_{std})
- Scostamento sistematico → Differenza tra media e valore di riferimento accettato
- Incertezza → Parametro che caratterizza la dispersione dei dati attribuiti ad un determinato misurando

Taratura:

- Correlazione: relazione tra due variabili
- Regressione: tipo e forma della relazione

Differenza tra SELETTIVITÀ e SPECIFICITÀ:

- **SELETTIVITÀ:** capacità di un metodo di non risentire di interferenze causate da altre specie chimiche presenti. Più è selettivo e meno interferenze subisce
- **SPECIFICITÀ:** il non plus-ultra della selettività

Diversi tipi di standard:

- **Certificati:** certificati da diverse agenzie, conterrà già l'analita all'interno della matrice dove verrà analizzato.
- **Primari:** Standard certificati da laboratori determinati SENZA alcun altro passaggio. Se subiscono anche solo un passaggio di reazione: secondari.
- **Secondari:** diluizioni dello standard primario

Terminologia degli strumenti:

- **Segnale:** somma delle risposte dell'analita, fondo e interferenze (fondo e interferenze stessa varianza assunta)
- **Fondo:** componente strumentale che si misura in assenza di analita. Viene valutato con la misura del bianco.
- **Rilevabile:** se il picco dista più di $3 \sigma_{std}$ dal picco del bianco (LOD) -> analisi qualitativa
- **Quantitativo:** se il picco dista più di $10 \sigma_{std}$ dal picco del bianco (LOQ) -> analisi quantitativa
- **Sensibilità:** Capacità di distinguere tra bianco e analita. Corrisponde al coefficiente angolare della retta di taratura. C'è una relazione tra Sensibilità e LOD

Cromatografia: Ci sono diversi termini da ricordare bene.

- **Tempo morto:** tempo necessario affinché la prima sostanza (di solito la componente della fase mobile) raggiunga il rivelatore
- **Tempo di ritenzione:** tempo necessario affinché l'analita che ci interessa raggiunga il rivelatore (non viene considerato il tempo morto)
- **Volume di ritenzione:** volume minimo necessario affinché l'analita riesca ad attraversare la colonna
- **Volume morto della colonna:** volume di spazio libero all'interno della colonna (interstizi)
- **Fattore di capacità K :** $K = n_f/n_m$ dove n_f è il numero di moli della fase fissa e n_m è il numero di moli della fase mobile -> il rapporto indica quanto volume potenzialmente è contenibile all'interno della colonna.
- **K in funzione dei tempi:** $K = (t_r - t_m)/t_m$. È richiesto che sia compreso tra 1 e 10-15
- **selettività:** Espressa come il rapporto delle capacità: $\alpha = k_A/k_B$ è la capacità del sistema di eluire fasi diverse con velocità diverse
- **Efficienza:** Capacità di fornire picchi stretti. Si può descrivere in termini di W_b e N (Numero piatti teorici)
- **N : Piatto teorico** → Immaginatelo come un dischetto standard in grado di assorbire tot materia. Più ne hai e più tutto si muove lentamente e in maniera omogenea, aumentando l'efficienza. Si calcola come: $N = L/H = L^2/\sigma_{std}^2 = 16L^2/w_b^2$, questo valore dipende da un sacco di parametri come per esempio: diametro particelle, flusso, temperatura, viscosità solvente, dimensioni analita, impaccamento colonna
- **Risoluzione:** Infine abbiamo la risoluzione, che è l'unione di più concetti, infatti si calcola come:

$$R_S = (t_{RA} - t_{RB})/2(\sigma_A + \sigma_B)$$

Struttura ICP-AES

- Torcia ICP
- Nebulizzatore
- Camera di nebulizzazione

- Spettrometro
 - Rilevatore
-

- **Analisi chimica:** Non si deve perdere l'analita.
- **Analisi di speciazione:** Non si deve perdere né l'analita né le forme chimiche in cui l'analita è presente.
- Reazioni irreversibili → COMPLETE
- Reazioni reversibili → INCOMPLETE

5 Pretrattamenti

Operazioni FISICHE che si applicano al campione prima dell'analisi specifica. Consiste in vari passaggi come:

- Essiccamento: eliminazione di acqua, dato che durante la conservazione potrebbe facilmente cambiare
- Macinazione: rende più omogeneo il campione (sottocampioni più rappresentativi). Facilmente attaccabili. Creazione di pastiglie.
- Setacciatura: eseguita per i solidi
- Filtrazione: eseguita per i liquidi

Tecniche di macinazione: Mortaio (diamante o agata) e pastello. Precauzioni: surriscaldamento locale del campione e contaminazioni da campioni precedenti.

Approcci all'analisi chimica:

- Analisi diretta sul campione
- Analisi per via umida
- Analisi in fase eterogenea

Pretrattamento del campione: L'insieme di procedure per avere gli analiti in forma determinabile. Spesso è richiesta la lavorazione in soluzione. Queste tecniche comprendono:

- Digestione umida
 - Fusione
 - Separazione con membrane
 - Estrazione
 - Fotolisi ossidativa
-

5.1 Digestione UMIDA

- Adatto per: determinazione di sostanze inorganiche (ioni metallici)
- NON adatto per: sostanze organiche

Caratteristiche richieste:

- Capace di sciogliere completamente il campione
- Ragionevolmente veloce
- Se utilizza reagenti aggressivi, non devono interferire in futuro
- Reagenti con elevato grado di purezza
- Perdite per volatilità insignificanti
- Né reagente né campione devono attaccare il contenitore
- Procedura sicura

Dissoluzione in acqua: Possibile in pochi casi. Funziona bene con sali ed elettroliti. Viene usata l'acqua ultrapura.

Dissoluzione in acido non ossidante:

- **HCl:** Usata per determinare specie inorganiche. Si può usare con i metalli, poichè la maggior parte di loro avrà un E° più negativo di H^+/H_2 . Può avvenire a freddo e a caldo. Gli acidi non ossidanti sono quelli che non hanno Ossigeni (per esempio HCl). Sono inoltre idrosolubili tutti cloruri (tranne quelli con: Hg, Ag, Tl)
- **HF:** Usato con le matrici silicee, trasformandole in tetrafluoruro di Si (aeriforme). Se è concentrato può generare acido esafluorosilicico (H_2SiF_6)
- **H_3PO_4 :** Poco usato perchè molti fosfati metallici sono insolubili e lo ione fosfato interferisce in analisi successive.

Dissoluzione in acido ossidante:

- **HNO_3 :** È un forte ossidante a causa del suo ione nitrato, che una volta sciolto tende a generare NO_2 e NO . Ossida tutti i metalli tranne nobili e passivi. Se il metallo è refrattario, si ossidano ad alte T. Questi attacchi generano una patina sopra il campione, impedendo ulteriori attacchi. Quasi tutti i nitrati sono idrosolubili. L'anione nitrato è un complessante molto debole. Pecca dell'acido nitrico: alcuni ossidi precipitano quando si formano, quindi potrebbe convenire usare HCl per generare dei cloruri e liberare H_2
- **H_2SO_4 :** Una caratteristica importante è che solfati metallici (prodotto di unione dell'acido con ione metallico) sono poco volatili. Ecco perchè è usato come agente essiccante. (non funziona su Ca, Sr, Ba, Pb, Ag)
- **$HClO_4$:** Viene usato come colpo di grazia su ioni trattati con HNO_3 , questo perchè è estremamente potente, ma molto instabile allo stesso tempo.

Dissoluzione in miscele di acidi: Questi permettono di combinare le proprietà di diversi acidi (es. Ossidanti e Complessanti) o al contrario di moderare proprietà eccessive di altri. Si scioglie con un acido e poi lo si rimuove (se reca danni) con un altro (es. $HNO_3 + HClO_4$). Un esempio di miscele di acido complessante + acido ossidante:

- $HF + HNO_3$
- $HF + HClO_4$
- $HF + H_2SO_4$

Ora più precisamente, vediamo le varie miscele e le loro proprietà più importanti:

- **Acqua regia:** $3H^+Cl^- + H^+NO_3^- \rightarrow Cl_2^\uparrow + NO^+Cl^- + 2H_2O$ dove $NOCl$ è chiamato cloruro nitrosile. Questa miscela è in grado di attaccare anche l'oro. Funziona che il nitrico ossida il cloridrico rilasciando Cl^- che attacca qualunque cosa.
- **Dissoluzione in miscele di acidi con altri reagenti:** Vengono aggiunti altri agenti che per esempio innalzano la temperatura di ebollizione dell'acido o non fanno precipitare un determinato sale. (es. Acido Tartarico / Acido Citrico).

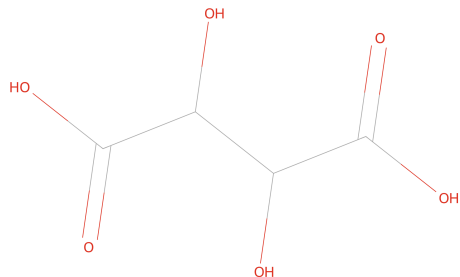


Figura 1: Acido Tartarico

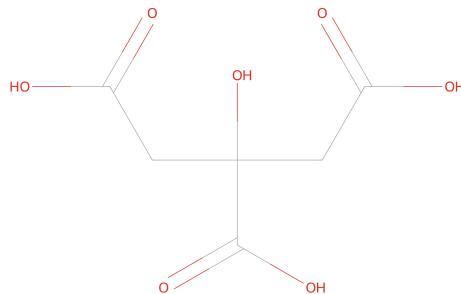


Figura 2: Acido Citrico

- **Precauzioni nella digestione:** La digestione di composti organici genera materiale aeriforme, che ha volume maggiore rispetto all'iniziale. Esistono soluzioni come far defluire man mano che la reazione procede, o usare la digestione in bomba.
- **Microonde:** Si possono usare le microonde per scaldare il campione.

5.2 Fusioni:

Esistono delle bestie che rimangono insolubili in acidi minerali o che danno soluzioni instabili che tendono a precipitare. Il RESIDUO INSOLUBILE è quella porzione di campione che resta inalterato quando attaccato da acqua regia. Il colore del residuo, dipenderà dal contenuto. (Bianco = Si, Giallo = S, Nero = Carbone, Rosso = Fe / Cr)

Funzionamento: Polverizzando il campione e aggiungendo un solido acido o basico (FLUSSO o FONDENTE) (da 1:2 a 1:50), possiamo scaldare il tutto fino a fonderlo. Successivamente il fuso viene raffreddato e fatto a pezzi. Se tutto ha funzionato, il fuso ora di scoglierà in acqua o ambiente leggermente acido. La procedura è efficace perchè gli elettroliti portati a fusione sono molto potenti, e data l'elevata temperatura raggiunta, si può sfruttare al massimo questo effetto.

Possibili SVANTAGGI sono la possibilità di contaminazione e perdite per volatilizzazione. Può essere usato anche solo come colpo di grazia.

FONDENTI BASICI: Na_2CO_3 , $NaOH$, KOH , Na_2O_2 , $CaCO_3$ Usati tendenzialmente tutti per silice o silicati

FONDENTI ACIDI: $KHSO_4$, $K_2S_2O_7$, B_2O_3 , $KF + KHF_2$ Usati tendenzialmente tutti per metalli alcalini da silicati, da ossidi metallici a solfati metallici o alternativi ai flussi basici

5.3 Trattamenti successivi all'attacco:

Dato che il risultato di tutto questo saranno soluzioni con grandi quantità di acido concentrato, queste potranno interferire in stadi successivi. Si possono rimuovere facendo evaporare quasi a secco e poi riprendendoli con acidi più diluiti. Attenzione a perdite, e alla difficoltà di rimozione di sali fusi.

5.4 Digestioni di campioni organici:

- **Mineralizzazione:** è il processo chimico per cui si distrugge la matrice organica per ottenere solo la concentrazione della materia inorganica.
- **Combustione:** i campioni gassosi verranno poi mandati in una colonna gas-cromatografica per la determinazione in % delle concentrazioni (organica).
- **Incenerimento:** Si brucia la cenere fino a far volatilizzare la componente organica rimasta.

Si tende a perdere campione in volatilizzazione.

Estrazioni: Sfruttiamo l'equazione di Nernst che ci dice che il sistema chimico tenderà ad equilibrarsi qualora venisse introdotto un disturbo all'interno del sistema.

- LIQUIDO - LIQUIDO: Scelta del solvente → cercheremo qualcosa con la K_d più grande possibile $= [A_2]/[A_1]$ dove le varie A sono le fasi liquide immiscibili dell'analita. In pratica: maggiore è la K, maggiore sarà il distacco dell'analita dalla sua matrice e lo shift verso la nuova fase composta dal solvente estrattore.
- LIQUIDO - SOLIDO: **Metodo SOXHLET** ciclo continuo come se fosse una lava lamp in cui il sale sciolto esegue un ciclo di riscaldamento e solvatazione.
- SOLIDO - SOLIDO: il liquido contenente il campione viene fatto passare attraverso un solido sorbente. Basato su: Van der Waals, legami H, dipolo-dipolo, ripartizione o interazione Coulombiana.

Ci sono poi diverse tipologie di estrazione particolari come:

- **Estrazione accelerata:** recipiente chiuso e pressurizzato
- **Purge and Trap:** trasporto ad una colonna cromatografica tramite gas inerte
- **Estrazione assistita da microonde:** Aiuto di orientamento utilizzando onde elettromagnetiche
- **Fluidi supercritici:** si usa di solito la CO_2 , diffusione di un gas ma capacità di trasporto di un liquido

Ci sarà successivamente una scelta sulla fase sorbente. Deve avere un'interazione con l'analita maggiore di quella tra analita e fase sorbente.

Per finire discorso su SOLID PHASE MICROEXTRACTION (SPME): sirigna di silice su cui si accumula il campione, questo poi viene introdotto in un cromatografo che aumentando la temperatura andrà a staccare l'analita.

6 Analisi Volumetrica & Misura pH

6.1 Principi della volumetria

È basata sul bilanciare il volume di una sostanza a concentrazione ignota con un'altra sostanza chiamata titolante a concentrazione nota. Quando (visivamente) si nota l'equilibrio si ricava quantitativamente la concentrazione dell'analita. Si usa una buretta contenente la soluzione ad una certa concentrazione

6.2 Curve di titolazione

Possiamo notare la variazione di pH quando visivamente vediamo un cambio di colore, oppure strumentalmente notiamo il flesso di una sigmoide.

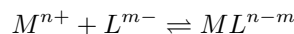
6.3 Titolazione Acido-Base

Riporta il pH in funzione del volume di titolante aggiunto. Si avrà pH neutro nel punto equivalente solo quando si titola un acido / base forte con acido / base forte oppure entrambi deboli.

INDICATORI: Acidi e basi deboli sono colorati diversamente in base al grado di protonazione $\rightarrow HIn \rightleftharpoons H^+ + In^-$ e abbiamo il viraggio quando $[HIn] = [In^-]$. Dato che l'occhio umano ha delle limitazioni noi cominciamo a vedere la differenza solo quando superiamo di 10 la concentrazione, portandoci quindi tramite un calcolo ad avere il viraggio a $pH = pK_{Hin} \pm 1$

6.4 Titolazione Complessometriche

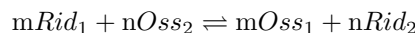
Formula generica per capirci:



Si può usare EDTA, e si misurerà pM in funzione del volume di titolante, dove $pM = -\log_{10} [M]$. Sarà presente anche un tampone pH per evitare di avere precipitazioni indesiderate di analita. L'indicatore visuale di solito sono i metallocromici. Potrebbero avere range di operatività. Possono anche essere specifici e colorarsi solo quando intereagiscono con certi analiti.

6.5 Titolazione RedOx

Formula generica per capirci:



Dove Rid_1 è l'analita e Oss_2 è l'ossidante. Maggiore differenza di potenziali, maggiore quantitatività. Segnalatori: Blu di metilene. Titolanti usati:

OSSIDANTI

- Ione permanganato MnO_4^- (no bisogno di indicatore)
- Ione dicromato $Cr_2O_7^{2-}$
- Cerio(IV) Ce^{4+}
- Ione bromato BrO_3^-

RIDUCENTI

- Cromo (III) Cr^{2+}
 - Ferro (II) Fe^{2+}
 - Ione tiosolfato $S_2O_3^{2-}$
 - Idrazina N_2H_4
-

6.6 Misura potenziometrica del pH:

Sono un genio, non mi serve, la so a memoria.

7 FORMULE

$$M_{conc}V_{conc} = M_{dil}V_{dil}$$

$$\text{Trasmittanza} = I/I_0 = e^{-Kb}$$

$$\text{Assorbanza} = -\log(T) = -\log(I/I_0) = \log(I_0/I) = \varepsilon_\lambda bC$$

Con:

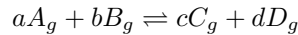
- ε_λ : Coefficiente di estinzione molare
 - b : Cammino percorso
 - C : Concentrazione molare
-

Equazione di Van Deemter: $H = A + \frac{B}{v_m} + Cv_m$ dove:

- A: Contributo cammini multipli
- B: Diffusione longitudinale
- C: Trasferimento di massa

Ognuna di queste funzioni è una $H = f(v)$, ovvero che il minimo di questa equazione ci permette di stabilire la velocità ottimale per ottenere una buona risoluzione.

Costante di equilibrio: Data la reazione:



Otengo la costante di equilibrio:

$$K = \frac{C^c D^d}{A^a B^b}$$

Actually bisognerebbe ancora considerare che per esempio A^a andrebbe ancora moltiplicato per un fattore γ_A^a che si riferisce al coefficiente di attività

Capacità tampone:

$$\beta = \Delta c_{base} / \Delta_{pH} = -\Delta c_{acido} / \Delta_{pH}$$

Massima capacità tampone:

$$pH = pK_a = [H_3O^+] = \pm 1$$

Equazione di Nernst:

$$E(\text{pot. elettrico}) = E^\circ(\text{pot. standard riduzione}) - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{A_B^b}{A_A^a} \right)$$

, dove A/A sarà il Quoziente di reazione

Stabilità dei composti: Più ne aggiungi e meno sarà favorita. $ML_{N-1} + L \rightleftharpoons ML_N \therefore K_N = \frac{[ML_N]}{[ML_{N-1}][L]}$. La relazione che ci saà tra β e K sarà $\beta_K = \prod_i^K K_i$. β rappresenta la costante di formazione cumulativa, mentre K quella parziale

Titolazione: $C_O V_O = C V$ Questo solo se reagiscono in rapporto 1:1

8 Esercizi

Acido Solforico: $H_2SO_4 + H_2O \rightarrow HSO_4^- + H_3O^+ \rightleftharpoons SO_4^{--} + H_3O^+$

Fun fact:

- Dove SO_4^{--} si chiama Solfato.
- Acido diprotico forte, e un acido monoprotico debole dopo la prima dissociazione
- Freccia singola perchè acido forte (Da ricordare a memoria)
- Discorso su forza acida (effetto livellante solvente e la forza di acidi)

Utilizzi:

- Digestione umida: usato come acido ossidante (metalli che hanno un potere riducente minore dell' H_2)
- Può essere usato come ossidante + elettroliti inerti (Per aumentare la T di ebollizione dell'acido solforico)
- Può essere usato come essiccante (reazione con H_2O estremamente esotermica)

Acido Nitrico: $HNO_3 + H_2O \rightarrow NO_3^- + H_3O^+$

Fun fact:

- Dove NO_3^- si chiama Nitrato.
- Acido monoprotico forte
- Freccia singola perchè acido forte (Da ricordare a memoria)
- Discorso su forza acida (effetto livellante solvente e la forza di acidi)

Utilizzi:

- Digestione umida: usato come acido ossidante (metalli che hanno un potere riducente minore dell' H_2)
- Può essere usato come ossidante + complessante (HF)
- Può essere usato come ossidante + ossidante ancora più forte per distruggere i rimasugli (Acido perclorico: $HClO_4$)
- Generazione acqua regia: $3H^+Cl^- + H^+NO_3^- \rightarrow Cl_2^\uparrow + NO^+Cl^- + 2H_2O$ dove $NOCl$ è chiamato cloruro nitrosile (complessante). Questa miscela è in grado di attaccare anche l'oro. Funziona che il nitrico ossida il cloridrico rilasciando Cl^-
- Con l' Au : $Cl^- + 3Cl\cdot + Au \rightarrow AuCl_4^-$ ($3Cl\cdot$ è un radicale libero (neutro))

Acido Cloridrico: $HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$

Fun fact:

- Dove Cl^- si chiama Cloruro.
- Acido monoprotico forte
- Freccia singola perchè acido forte (Da ricordare a memoria)
- Discorso su forza acida (effetto livellante solvente e la forza di acidi)

Utilizzi:

- Digestione umida: usato come acido non ossidante (H^+ è la specie più ossidante)
- Può ossidare le specie chimiche con potere riducente maggiore di H_2 come per esempio Zn
- Generazione acqua regia: (Vedi sopra)
- Composto non idrosolubile genera un cloruro che invece è idrosolubile
- Acido + Agente Ossidante ($KClO_3$)

Acido Fluoridrico: $HF + H_2O \rightleftharpoons F^- + H_3O^+$

Fun fact:

- Dove F^- si chiama Fluoruro.
- Acido monoprotico forte
- Doppia freccia perchè non si dissocia comunque completamente in acqua perchè piccolo e stabile (Da ricordare a memoria)
- Discorso su forza acida (effetto livellante solvente e la forza di acidi)

Utilizzi:

- Acido non ossidante
- Complessante
- Può dare interferenze nelle misure successive

Acido Fosforico: $H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_3O^+ \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+ \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^+$

Fun fact:

- Dove PO_4^{3-} si chiama Fosfato.
- Acido triprotico debole
- Discorso su forza acida (effetto livellante solvente e la forza di acidi)

Utilizzi:

- Digestione umida: usato come acido non ossidante (probabilmente perchè acido debole)
- Poco usato perchè molti fosfati metallici sono poco idrosolubili
- Può dare interferenze nelle misure successive

Acido Perclorico: $HClO_4 \rightarrow ClO_4^- + H_3O^+$

Fun fact:

- Dove ClO_4^- si chiama perclorato
- Quando reagisce con un metallo forma il perclorato di quel metallo (molti sono solubili)

Utilizzi:

- Usato con agenti ossidanti
- Usato con complessanti
- È esplosivo, quindi usato alla fine quando poco reagente

Prodotto di solubilità

Per i sali A_mB_n con stechiometria diversa da 1:1, si hanno espressioni più complesse del prodotto di solubilità; ad esempio:



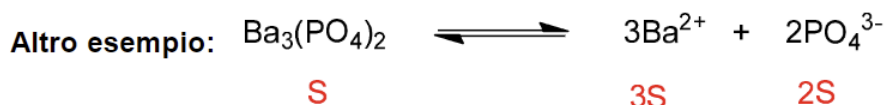
$[S^{2-}] = s$ (con la "s" minuscola per evitare la confusione con lo ione solfuro)

$[Ag^+] = 2s$

l'espressione del K_{ps} diventa: $K_{ps} = [Ag^+]^2 \cdot [S^{2-}] = (2s)^2 \cdot s = 4s^3$

da cui è possibile ricavare la solubilità s del solfuro di argento in acqua:

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}}$$



$$K_{ps} = [Ba^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 = (3S)^3 (2S)^2 = 27S^3 \cdot 4S^2 = 108 S^5$$

$$s = \sqrt[5]{\frac{K_{ps}}{108}}$$

8

Figura 3: Perché $[Ag^+] = 2s$? Se devo considerare la doppia presenza di moli, non ne tengo già in considerazione in $(2s)^2$?

Cos'è un metallo che si passiva? Metallo che si ossida solo superficialmente

10 Tabelle

10.1 Solventi

| Tipologia Solventi | Opzione 1 | Opzione 2 |
|--------------------|------------|-------------------|
| Polari | H_2O | - |
| Apolari | CH_3COOH | - |
| Protofil | NH_3 | - |
| Protogeni | CH_3COOH | H_2SO_4 |
| Aprotici | CH_3CN | Benzene / Toluene |
| Anfiprotici | H_2O | CH_3OH |

10.2 Leganti

| Monodentati | Polidentati |
|----------------|----------------|
| Br^- | Etilendiammina |
| Cl^- | IDA |
| CN^- / SCN^- | NTA |
| H_2O | EDTA |
| NH_3 | DCTA |

| Durezza | Metalli accettori | Leganti |
|-----------------------------------|-----------------------|--|
| HARD (piccola nuvola elettronica) | Au^{3+} , Fe^{3+} | CH_3COO^- (ione acetato), NH_3 , Cl^- |
| BORDER LINE | Fe^{2+} , Cu^{2+} | NO_2^- , Imidazolo |
| SOFT (grande nuvola elettronica) | Cu^+ , Au^+ | CN^- (ione cianuro), SCN^- (ione tiocianato) |

10.3 Idrosolubilità

SOS Capellino Francesca, Alan ha perso.

| Molto idrosolubili | Poco idrosolubili |
|--|--|
| Alogenuri: Cloruri, Bromuri, Ioduri. NO (Ag, Hg, Pb, Tl) ^{1v2+} | Solfuri |
| Ammoniacali | Carbonati |
| Acetati e perclorati (Tranne IA) Fosfati | Ossalati |
| Nitrati | Solfati (Ca, Sr, Ba, Pb, Hg, Ag) ²⁺ |
| Solfati del gruppo IA e (Mg, Fe) ²⁺ | |

10.4 Pretrattamenti

Digestione umida:

| Acidi ossidanti | Acidi non ossidanti |
|-----------------|---------------------|
| HNO_3 | HCl |
| H_2SO_4 | HF |
| $HClO_4$ | H_3PO_4 |

Digestione umida soluzioni:

| | |
|--------------------------------|---|
| Complessante + acido ossidanti | $HF + HNO_3, H_2SO_4, HClO_4$ |
| Acqua regia | $HNO_3 + 3HCl$ |
| Acidi + agenti ossidanti | $HCl + (H_2O_2, Br_2, KClO_3)$ |
| Acidi + elettroliti inerti | $H_2SO_4 + (Na_2SO_4, K_2SO_4, (NH_4)_2SO_4)$ |
| Acido organico e complessanti | Acido tartarico, citrico, ossalico, EDTA |
| Acidi + catalizzatori | $(Cu, Hg)^{2+}$ |

Fusione:

| Fondenti basici | Fondenti acidi |
|--|----------------|
| $Na_2CO_3, NaOH, KOH, CaCO_3 + NH_4Cl$ | $K_2S_2O_7$ |
| $Na_2B_4O_7, Na_2CO_3$ | B_2O_3 |
| Na_2O_2 (attacco solfuri) | $KF + KHF_2$ |

10.5 ESTRAZIONI

Solventi liq-liq: H_2O , etere dietilico, CH_2Cl_2 (diclorometano)

Solventi sol-liq:

| NON POLARE | POLARE | SCAMBIO IONICO |
|-----------------|----------|---|
| Silice - C8 | Si-CN | SCX (scambio cationico con SO_3^-) |
| Silice - C18 | Silice | (scambio anionico con <u>chelanti</u>) |
| Silice - fenile | Allumina | SAX (scambio anionico con gruppi ammonio) |

10.6 TITOLAZIONI

| Titolazione | Titolante | Indicatore |
|-------------------|--|---|
| Acido - Base | $NaOH, KOH, HCl, HNO_3$ | Fenolftaleina, rosso di cresolo, metilarancio |
| Complessimetrica | $CN^-, Ag^+, Hg^{2+}, EDTA$ | Nero eriocromo, SCN^- |
| Di precipitazione | Ag^+ | |
| RedOx (ox) | MnO_4^- (permanganato), $I_2, Ce^{4+}, Cr_2O_7^{2-}$ (dicromato) | Blu di metilene, SCN^- |
| RedOx (red) | Fe^{2+}, Cr^{2+}, N_2H_4 (idrazina), $S_2O_3^{2-}$ (tiosolfato) | Blu di metilene, SCN^- |

11 NOMENCLATURA COMPOSTI

Acidi

- H_2SiF_6 : Acido Esafluorosilicico
- H_3BO_3 : Acido Borico
- HBF_4 : Acido tetrafluoroborico
- H_2SnO_3 : Acido metastannico

Sali

- $NOCl$: Cloruro di nitrosile

Ioni (Anioni)

- $Fe_2O_4^{2-}$: Ferrito
- CrO_3^{3-} : Cromito

Solventi organici

- CH_2Cl_2 : Dicloro metano
- Metanolo
- Acido acetico
- Benzene
- Toluene

Ossidi

- Cr_2O_3 : Ossido cromoso
- Na_2O_2 : Perossido di sodio
- $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$: Tetraborato di sodio decaidrato / Borace
- $KHSO_4$ Bisolfato di potassio
- $K_2S_2O_7$ Pirosofato di potassio
- B_2O_3 Ossido borico

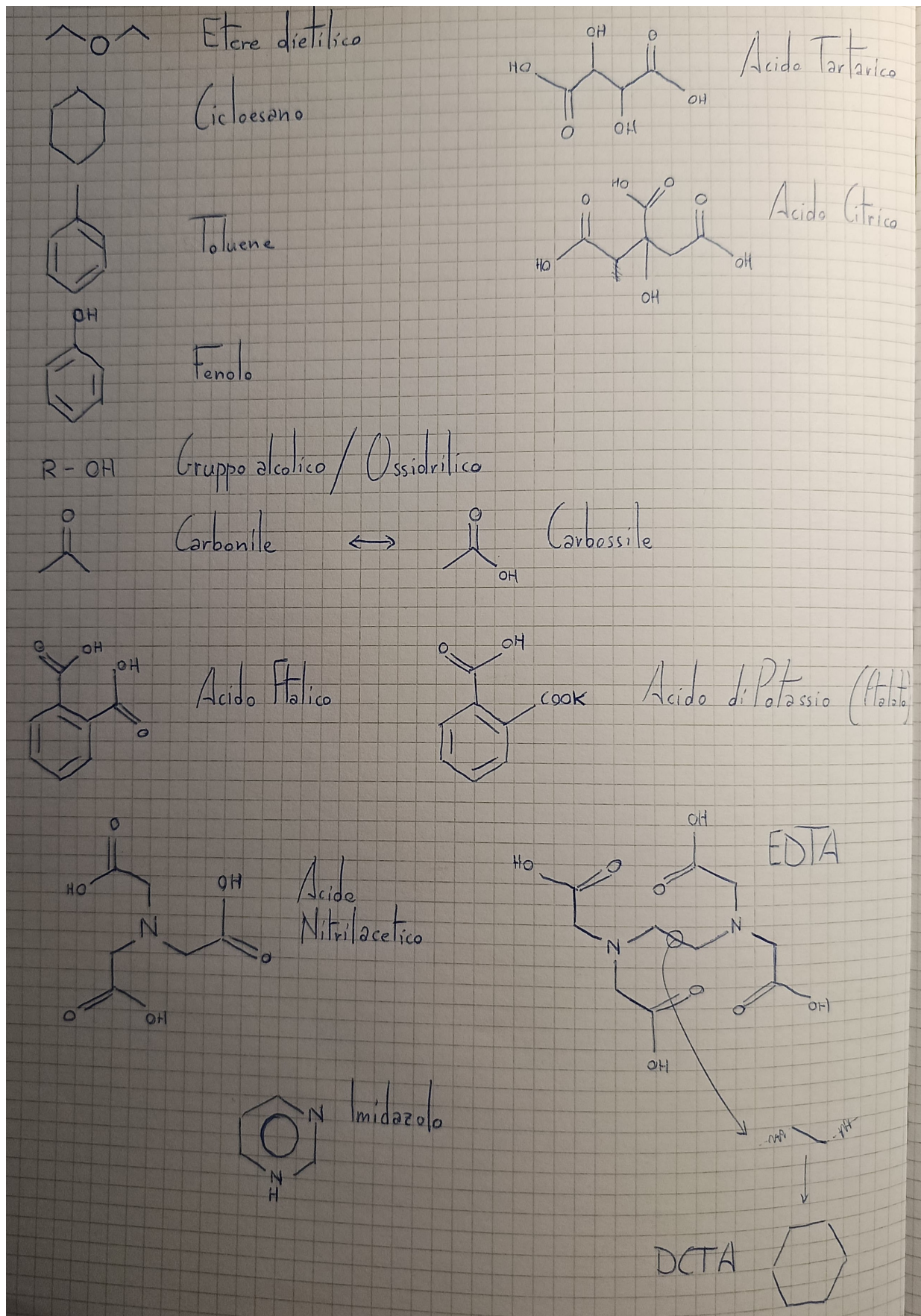


Figura 4: Doodles

12 Laboratorio

12.1 Cu in ottone

Pretrattamento: Stimare la quantità di Cu nell'ottone e pesare il campione. Successivamente l'abbiamo attaccato con acido (Nitrico per la precisione per poter ossidare il Cu).

- Poco concentrato: $Cu + 2NO_3^- + 4H^+ \rightarrow 2NO_2^\uparrow + Cu^{2+} + 2H_2O$
- Tanto concentrato: $3Cu + 2NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 2NO^\uparrow + 3Cu^{2+} + 4H_2O$
- Reazione dello zinco: $4Zn + NO_3^- + 10H^+ \rightarrow 4Zn^{2+} + NH_4^+ + 3H_2O$

Cominciamo con la preparazione degli standard. Abbiamo una stima della molarità, quindi possiamo stimare l'assorbanza del campione, conoscendo il ε del Cu e il cammino ottico della provetta. Sapendo il valore teorico possiamo preparare 4 standard esterni utilizzando varie concentrazioni note di Cu, in modo tale che il valore incognito cada in quel range di assorbanze.

Per farlo usiamo le formule inverse per ricavare la concentrazione degli standard preparate da uno standard primario. Partiamo sempre da: $\varepsilon bc = A$

Abbiamo arrotondato i volumi e quindi ricalcolato le concentrazioni per semplificarci la vita, poi abbiamo aggiunto una goccia di HNO_3 per simulare meglio la matrice, e infine abbiamo portato tutto a volume.

Misura con spettrofotometro UV-Vis: Dopo aver analizzato tutti e 5 (4 standard e il campione) i campioni abbiamo una λ alla quale corrispondeva il picco più intenso e l'abbiamo usato come riferimento per creare la nostra retta di taratura. Il grafico della retta è assorbanza in funzione della concentrazione.

Analisi dati: Il valore ottenuto è leggermente più basso di quello che ci aspettavamo. Infatti come ultimo passaggio dovremmo ricalcolare l'assorbanza usando il nuovo coefficiente di estinzione molare calibrato (il coefficiente angolare). Con questa modifica si ottiene un valore molto più prossimo.

12.2 Ni in acciaio

Pretrattamento: Peso campione. Pulito i matracci con HNO_3 per evitare contaminazioni da parte di residui presenti nella vetreria. Dopodichè abbiamo messo tutto nella bomba teflon per microonde ad eseguire la digestione. Infine abbiamo filtrato i residui con acqua ultrapura.

Preparazione standard: Partiamo con la preparazione del bianco dei reagenti, questo sarà composto da acqua regia. Questo per vedere se i reagenti davano qualche interferenza nella misura (anche questo è finito in microonde perchè tutto deve subire lo stesso processo del campione). Per preparare lo standard interno abbiamo usato una soluzione ad 1ppm di Lu, e l'abbiamo aggiunta al campione, agli standard esterni e al bianco degli standard.

La situazione finale dovrebbe essere:

- Campione: Lametta, Acqua Regia, Lu \rightarrow microonde
- Bianco reagenti: Acqua Regia \rightarrow microonde
- Bianco standard: Acqua Regia, Lu
- Standard esterni (4): Acqua regia, conc. var. di Ni, Lu

ICP: In ordine di analisi:

- Bianco degli standard
- Standard esterni (4) (da conc. minore a maggiore)
- — PULIZIA CON HNO_3 —
- Bianco dei reagenti
- Campione

Per avere tutti i dati corretti abbiamo sottratto il bianco dei reagenti dal campione (entrambi sono stati nel microonde).

Analisi dati: Per usare concentrazione si usa mol/L , se invece si vogliono usare i ppm si usa $massa/L$. Dalla retta di taratura degli std. ext. otteniamo la concentrazione di Ni nella soluzione, dalla retta di taratura data dal rapporto delle concentrazioni di Ni / Lu degli standard esterni (combinazione dei 2 standard). Il segnale del Lu corrisponde al segnale del bianco degli standard.

12.3 Fenolo / Cresolo

Calibrazione HPLC: Abbiamo usato uno standard fornito dalla prof per creare la retta di taratura che poi abbiamo usato per il nostro campione incognito.