

# Corso di Analisi Chimico-Farmaceutica e Tossicologica I (M-Z)

*Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche  
Facoltà di Farmacia e Medicina  
Anno Accademico 2011/2012*

**Dott. Giuseppe La Regina**



**SAPIENZA**  
UNIVERSITÀ DI ROMA

*“Tu, disperato pilota, frangi ora fra gli scogli la mia  
barca già stanca e squassata per tante tempeste!  
A te accanto, mio amore! Oh schietto farmacista!  
Efficace è la tua droga. Con questo bacio io muoio.”  
W. Shakespeare. Giulietta e Romeo, Atto 5, Scena 3.*

# Analisi Qualitativa

## *Generalità*

- L'*analisi chimica* è un insieme di operazioni che si eseguono per riconoscere, separare, dosare i costituenti di una sostanza o di una miscela.
- Essa si suddivide in *analisi qualitativa* e *analisi quantitativa*.
- L'analisi qualitativa ha per scopo il riconoscimento dei costituenti della sostanza o della miscela.
- L'analisi quantitativa ha per scopo la determinazione dei rapporti quantitativi dei singoli costituenti.

# Analisi Qualitativa

## *Generalità*

- In base alla natura della sostanza da analizzare, e cioè, secondo che si tratti di sostanze inorganiche o organiche, si distingue l'analisi chimica inorganica dall'analisi organica.
- L'analisi delle sostanze gassose segue criteri e metodi particolari.
- Nell'analisi qualitativa delle sostanze inorganiche, se si escludono i gas, il caso più generale è che la sostanza da analizzare sia solida.

# Analisi Qualitativa

## *Generalità*

- Per l'analisi di un solido, la scelta dipende dagli elementi presenti.
- Quando non si ha alcuna indicazione in proposito, è necessario procedere ad una ricerca sistematica, affinché non sfugga nessun costituente.

# Analisi Qualitativa

## Generalità

- La maggior parte dei metodi analitici richiedono che la sostanza da analizzare si trovi in soluzione.
- I composti inorganici in soluzione risultano di regola dissociati in ioni.
- *L'analisi qualitativa inorganica si limita generalmente a riconoscere i vari ioni presenti nella sostanza in esame, indipendentemente da come essi erano originariamente combinati.*

# Analisi Qualitativa

## *Generalità*

- Si consideri una sostanza costituita da una miscela di sali di zinco, sodio e potassio, in forma di cloruri, nitrati e carbonati.
- In base all'analisi qualitativa si può stabilire che la sostanza è costituita dai cationi  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e dagli anioni  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ .
- Non è semplice dedurre la costituzione originaria dei singoli sali, cioè, se il sodio era presente in forma di cloruro, nitrato o di carbonato, e così via.

# Analisi Qualitativa

## ***Reazioni specifiche e procedimenti sistematici***

- L'analisi di una sostanza si può eseguire mediante *reazioni specifiche* oppure mediante un *procedimento sistematico*.
- Una reazione è specifica per un determinato ione se può essere usata, in determinate condizioni sperimentali, anche in presenza di altri ioni, senza che questi interferiscano.
- Ad esempio, lo ione  $\text{NH}_4^+$  si ricerca scaldando la sostanza in esame con alcali.

# Analisi Qualitativa

## *Reazioni specifiche e procedimenti sistematici*

- Se nella sostanza sono presenti sali di ammonio si ha la reazione:



- Dal momento che soltanto i sali di ammonio reagiscono in questo modo, la reazione di ricerca dello ione ammonio con alcali si può considerare una reazione specifica.



# Analisi Qualitativa

## ***Reazioni specifiche e procedimenti sistematici***

- Le reazioni specifiche non sono molte.
- Esistono reazioni che, pur non essendo specifiche di per sé, possono essere rese tali operando in opportune condizioni sperimentali.
- Ad esempio, la reazione della dimetilgliossina con il nichel(II) diventa specifica dopo l'eliminazione del ferro (II).
- Il ferro in questo caso costituisce uno *ione interferente*.

# Analisi Qualitativa

## ***Reazioni specifiche e procedimenti sistematici***

- Le reazioni che danno un medesimo risultato soltanto con pochi ioni sono dette *selettive*.
- Quanto minore è il numero degli ioni che reagiscono nello stesso modo, tanto più selettiva è una determinata reazione.
- Quando è impossibile o poco conveniente usare reazioni specifiche, la ricerca dei vari ioni si esegue solo dopo aver ricercato ed eliminato tutti quegli altri ioni che potrebbero interferire.

# Analisi Qualitativa

## ***Reazioni specifiche e procedimenti sistematici***

- In questo caso, è necessario, il più delle volte, procedere in un ordine ben definito, ossia mediante *analisi sistematica*.
- Nell'analisi sistematica gli ioni vengono separati non singolarmente ma in gruppi, cioè si approfitta del medesimo comportamento di un certo numero di ioni rispetto a determinati reattivi, detti *reattivi di gruppo*.
- Ad esempio, gli elementi As, Sb, S, Hg, Pb, Bi, Cu e Cd presenti in forma di ioni in una soluzione di acido cloridrico, reagiscono con  $\text{H}_2\text{S}$  formando solfuri poco solubili.

# Analisi Qualitativa

## *Reazioni specifiche e procedimenti sistematici*

- L'impiego dei reattivi di gruppo è molto vantaggioso in quanto permette di suddividere il complesso procedimento dell'analisi in varie operazioni più semplici.
- Infatti, se un determinato reattivo di gruppo aggiunto alla soluzione in esame, non dà luogo ad alcun precipitato, si esclude senz'altro la presenza di tutti gli ioni di quel gruppo.

# Analisi Qualitativa

## *Reazioni specifiche e procedimenti sistematici*

- I metodi di analisi per riconoscimento individuale evitano le suddivisioni in gruppi e le relative separazioni, che in alcuni casi possono non risultare perfette.
- Ogni ione viene, invece, ricercato direttamente con reazioni di riconoscimento che sono specifiche per esso o che tali vengono rese con l'adozione di precise condizioni operative (pH, aggiunta di complessanti, ecc.).

# Analisi Qualitativa

## *Reazioni specifiche e procedimenti sistematici*

- Il procedimento per gruppi è molto vantaggioso nel caso di analisi di sostanze la cui composizione sia assolutamente sconosciuta.
- Se però, come accade spesso, la composizione della sostanza da analizzare è approssimativamente nota ed è necessario stabilire soltanto la presenza o l'assenza di determinati elementi, allora l'analisi per riconoscimento individuale risulta più conveniente e più rapida.

# Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

## *Scala di operazione*

- A seconda della quantità di sostanza che viene impiegata per l'analisi, è possibile distinguere:
  - la *macroanalisi* (~ 1 g oppure 50 ml);
  - la *semimicroanalisi* (~ 0,1 g oppure 5 ml);
  - la *microanalisi* (~ 10 mg oppure 0,5 ml).

# Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

## *Scala di operazione*

- Il procedimento generale è più o meno lo stesso per i 3 tipi di analisi.
- Le reazioni di riconoscimento sono generalmente le stesse per la macro- e la semimicroanalisi, mentre per la microanalisi si ricorre generalmente ad apparecchiature e a reazioni dedicate.
- Anche la concentrazione della sostanza in soluzione è la medesima per tutti e 3 i tipi di analisi: varia soltanto la quantità di sostanza impiegata.



# Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

## *Corredo di laboratorio per ciascun studente*

Materiale Fornito	Materiale da Acquistare
1 becker da 25 ml	1 matita vetrografica
1 beuta da 25 ml	1 quaderno di laboratorio
2 capsule di porcellana diam. 50 – 30 mm	1 spugna
1 mortaio di porcellana con pestello	1 cartina indicatrice universale (pH 0-10 o 0-14)
1 paio di occhiali di sicurezza	1 filo di platino su bacchetta di vetro
1 pinza in metallo	1 camice
1 pinza in legno per provette da saggio	
2 spatoline in acciaio inox	
1 spruzzetta in polietilene	
2 vetrini da orologio	
5 bacchette di vetro	
1 piastra in porcellana	
1 vetrino al cobalto	
10 provette da centrifuga	
10 provette da batteriologia	

# Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

## *Corredo di laboratorio per ciascun studente*

- Per un corretto svolgimento dell'analisi è necessario operare con apparecchi sempre ben puliti.
- I recipienti devono essere lavati e sgrassati con acidi o con miscela cromica (soluzione satura di bicromato potassico,  $K_2Cr_2O_7$ , in acido solforico concentrato), poi si risciacquano con acqua distillata.

# Apparecchiatura per l'Analisi

## *Lampada Bunsen*



*Da sinistra.* Lampada di Bunsen semplice, con rubinetto, con rubinetto e blocco di sicurezza.

# Apparecchiatura per l'Analisi

## *Lampada Bunsen*

- La lampada di Bunsen o becco Bunsen (Robert Wilhelm Eberhard Bunsen, 1811-1899) costituisce il mezzo di riscaldamento ordinariamente usato per le operazioni analitiche.
- La lampada è costituita da un tubo di ottone in cui il gas entra attraverso un raccordo porta-gomma che si trova vicino alla base.
- Girando opportunamente un apposito anello forato, che è sul collo della lampada, si può graduare l'afflusso dell'aria.

# Apparecchiatura per l'Analisi

## *Lampada Bunsen*

- Se l'anello è disposto in modo da impedire totalmente l'afflusso dell'aria si ottiene una fiamma con proprietà riducenti, non molto calda e luminosa.
- Questo tipo di fiamma è ricca di particelle di carbonio incandescenti, che non bruciano completamente per difetto di aria.

# Apparecchiatura per l'Analisi

## *Lampada Bunsen*

- Se, invece, l'anello è regolato in modo di che attraverso il foro si abbia il massimo afflusso di aria, il carbonio che si separa dagli idrocarburi contenuti nel gas brucia completamente.
- Si ottiene così una fiamma in cui si possono distinguere varie zone, più o meno calde, ossidanti o riducenti.

# Apparecchiatura per l'Analisi

## *Lampada Bunsen*



**Le zone della fiamma**

# Operazioni Analitiche Generali

## ***Evaporazione ed ebollizione***

- L'evaporazione consiste nel trasformare un liquido in vapore allo scopo di eliminare tutto o parte del liquido.
- Se da una soluzione il liquido viene evaporato completamente si dice che la soluzione è stata portata *a secchezza*.
- Se invece il liquido viene evaporato solo in parte si parla di *concentrazione*.
- Questa operazione viene eseguita mediante riscaldamento, cioè approfittando del fatto che un aumento di temperatura fa aumentare la tensione di vapore dei liquidi.



# Operazioni Analitiche Generali

## *Evaporazione ed ebollizione*

- Il riscaldamento può essere spinto fino alla temperatura di ebollizione, ma talvolta può essere sufficiente una temperatura inferiore.
- Durante l'ebollizione o l'evaporazione di una soluzione, si eliminano, oltre al solvente, anche le sostanze disciolte che hanno una volatilità maggiore o poco diversa da quella del solvente stesso.
- I gas, la cui solubilità diminuisce con l'aumentare della temperatura, vengono eliminati per primi.

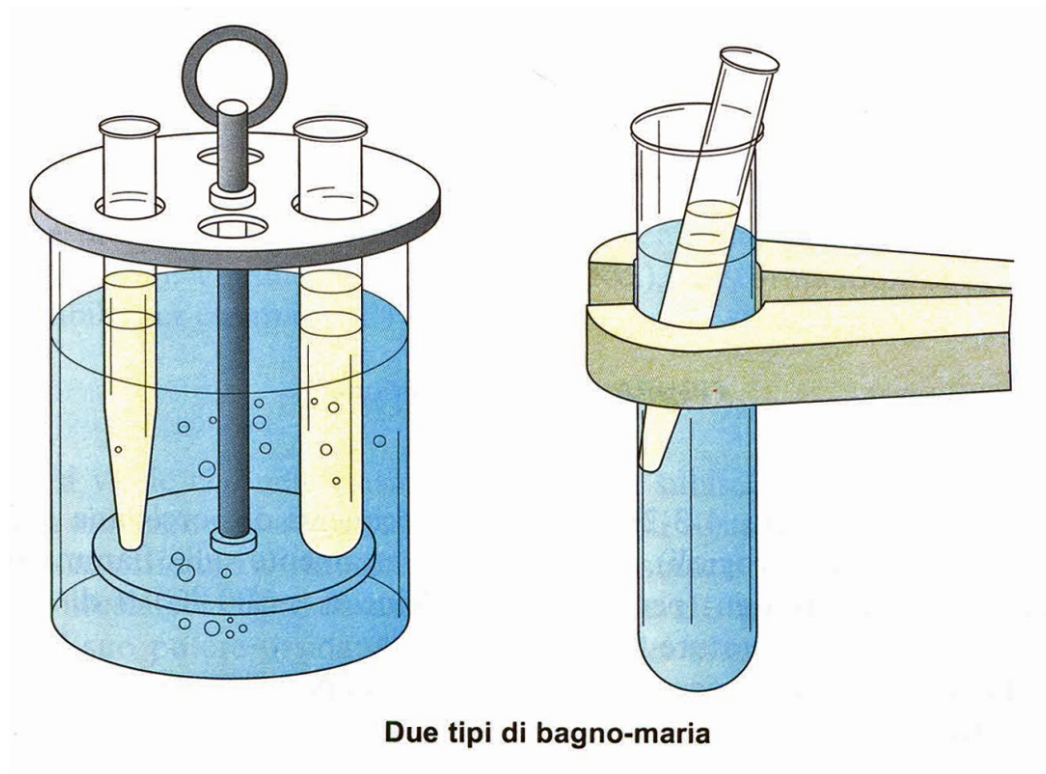
# Operazioni Analitiche Generali

## *Evaporazione ed ebollizione*

- L'evaporazione, o anche il semplice riscaldamento dei liquidi, si fa in becher o in capsula, sul treppiede sormontato da una reticella, oppure in provetta, su fiamma libera.
- I liquidi alcalini, che corrodono il vetro, devono essere riscaldati di norma in recipienti di porcellana.
- Per il riscaldamento si usa la fiamma di una lampada Bunsen.
- Qualora non si vogliano superare i 100 °C si usa il bagnomaria, cioè il riscaldamento mediante vapore acqueo o immersione in acqua bollente.

# Operazioni Analitiche Generali

## *Evaporazione ed ebollizione*



# Operazioni Analitiche Generali

## *Calcinazione*

- La calcinazione è l'operazione con cui si eliminano i componenti volatili da una sostanza solida, mediante riscaldamento a temperature generalmente elevate.
- Un esempio di calcinazione frequente nell'analisi si ha nel riscaldamento di miscele saline da cui si vogliono eliminare i sali ammoniacali, i quali volatilizzano a temperature di 400-500 °C.

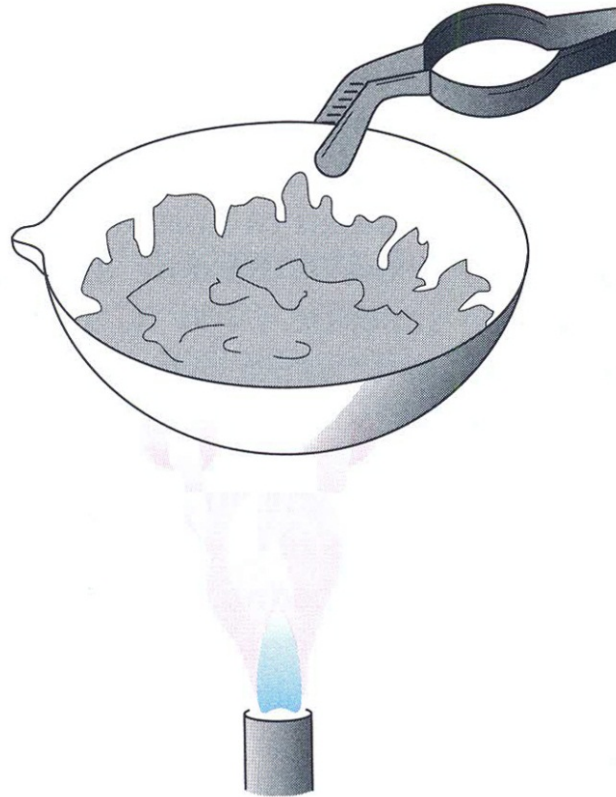
# Operazioni Analitiche Generali

## *Calcinazione*

- La calcinazione si esegue in recipienti di porcellana o di platino (capsule, crogioli), riscaldando direttamente sulla fiamma di una lampada Bunsen (sino a 800 °C) o di una soffieria (sino a 1000 °C).
- Prima di calcinare occorre esser certi che l'operazione non presenti pericoli (presenza di clorati con sostanze organiche, ecc.).
- In genere, poiché nella calcinazione si possono sviluppare sostanze tossiche, si opera sotto cappa.

# Operazioni Analitiche Generali

## *Calcinazione*



Calcinazione

# Operazioni Analitiche Generali

## *Fusione*

- Per portare in soluzione alcune sostanze (solfati alcalino-terrosi, ossidi di metalli tri- e tetravalenti, ecc.), che sono insolubili in acqua e negli acidi, si può ricorrere alla fusione.
- La fusione si esegue mescolando la sostanza con il reagente (fondente) e riscaldando gradatamente fino alla temperatura di fusione.
- Sostanze molto usate come fondenti sono  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KHSO}_4$ .

# Operazioni Analitiche Generali

## *Fusione*

- La miscela  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$  (1:1) ha il vantaggio di fondere ad una temperatura più bassa di quella a cui fondono i 2 singoli carbonati.
- Tale miscela viene usata, per esempio, per far reagire il solfato di bario, il solfato di piombo, vari ossidi metallici.
- Il bisolfato potassico, riscaldato alla temperatura di fusione, dà luogo alla reazione:

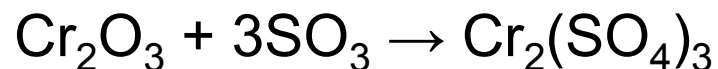




# Operazioni Analitiche Generali

## *Fusione*

- L'anidride solforica libera è molto reattiva e capace di attaccare vari ossidi metallici inerti (es.,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ecc.) trasformandoli in solfati solubili:



- Se si vuole che nella fusione la sostanza subisca una ossidazione o una riduzione, si adoperano come fondenti sostanze o miscele di sostanze ossidanti o riducenti.

# Operazioni Analitiche Generali

## *Fusione*

- Una delle sostanze ossidanti più usate è la miscela  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{KNO}_3$ , che deve il suo potere ossidante alla presenza del nitrato e che si usa, ad esempio, per ossidare i sali di cromo a cromati e i sali di manganese a manganati.
- Una miscela riducente è quella costituita  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}$ , che deve il suo potere riducente alla presenza del carbone e si usa, ad esempio, per ridurre il solfato di bario a solfuro.

# Operazioni Analitiche Generali

## *Fusione*

- La fusione si esegue, a seconda dei casi, in crogioli di platino, di argento, di nichel o anche di porcellana.
- Quest'ultima viene facilmente attaccata dagli alcali, con separazione di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , che possono interferire nelle operazioni successive.
- In molti casi, dopo la fusione, la massa fusa viene *lisciviata*, cioè viene ripresa con un liquido opportuno, eventualmente riscaldando all'ebollizione; se necessario, poi si filtra.