

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 2012/2013*

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.*

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 pennarello vetrografico
1 beuta da 25 ml	1 paio di forbici con punta arrotondata
1 capsula di porcellana	1 quaderno di laboratorio con copertina rigida
1 mortaio di porcellana con pestello	1 spugna
1 paio di occhiali di sicurezza	1 cartina indicatrice universale di pH
1 pinza in metallo	1 filo di platino su bacchetta di vetro
1 pinza in legno per provette da saggio	1 camice (100% cotone)
2 spatole in acciaio inox	
2 vetrini da orologio	
2 bacchette di vetro	
1 piastra in porcellana	
1 vetrino al cobalto	
5 provette da centrifuga	
5 provette da batteriologia	
2 spruzzette in polietilene ogni bancone	

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 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.

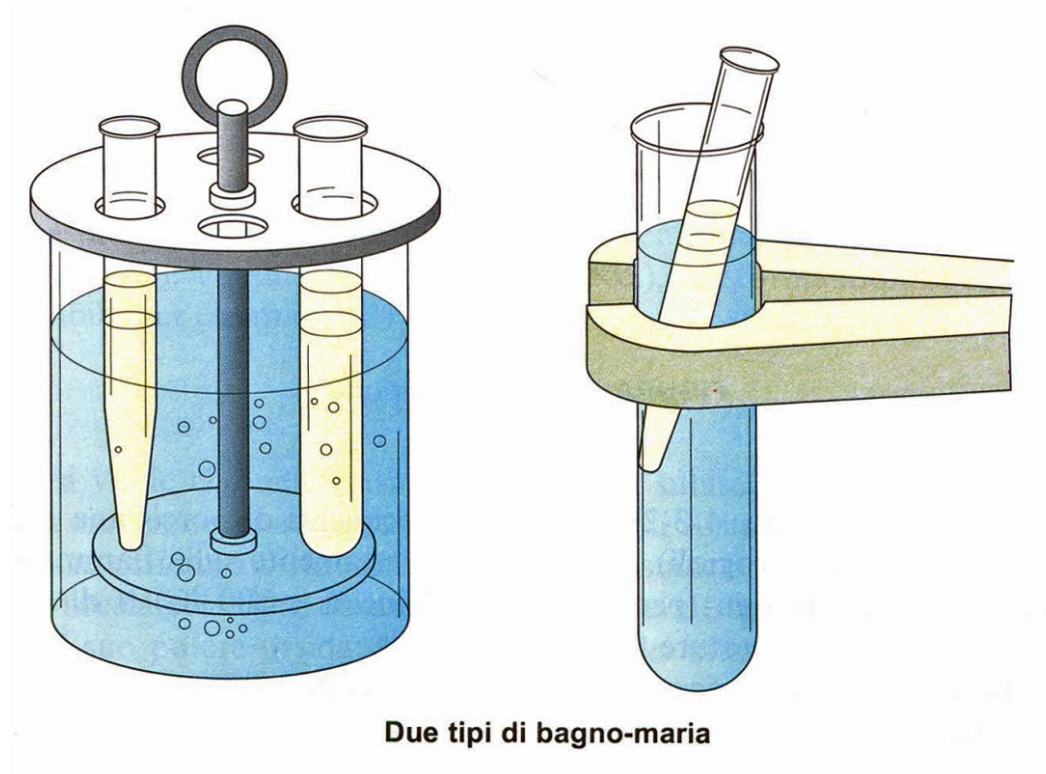
Operazioni Analitiche Generali

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.

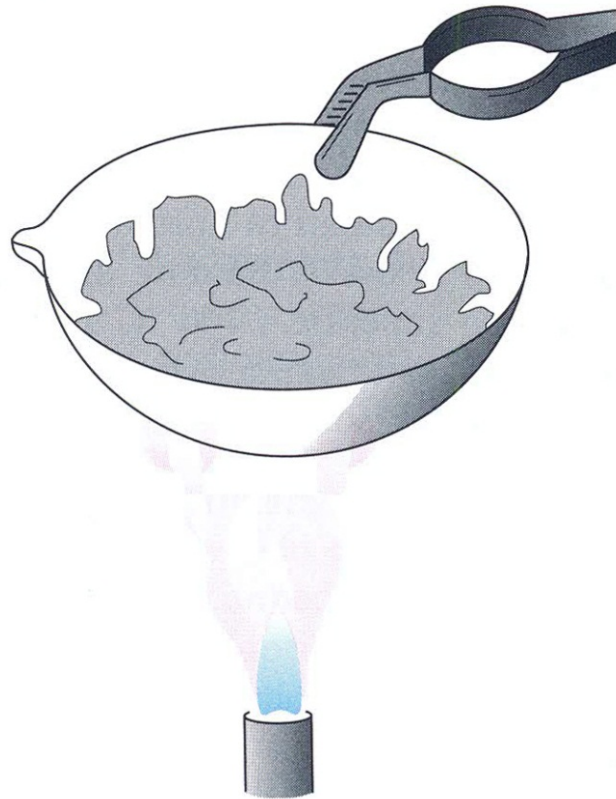
Operazioni Analitiche Generali

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 Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$, KHSO_4 .

Operazioni Analitiche Generali

Fusione

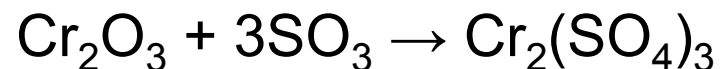
- La miscela $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ (1:1) ha il vantaggio di fondere ad una temperatura più bassa di quella a cui fondono i 2 singoli carbonati.
- Tale miscela viene usata, per esempio, per far reagire il solfato di bario, il solfato di piombo, vari ossidi metallici.
- Il bisolfato 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., Cr_2O_3 , Fe_2O_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 Al_2O_3 e 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.

Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

Esecuzione delle reazioni di riconoscimento

- La maggior parte delle reazioni analitiche macro e semimicro si eseguono in provette.
- Per piccole quantità di sostanza si usano preferibilmente micro-provette e provette per centrifuga.
- In generale, le reazioni di precipitazione si eseguono aggiungendo il reattivo precipitante goccia a goccia nella soluzione in esame, fino a completa precipitazione.

Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

Esecuzione delle reazioni di riconoscimento

- Per accelerare la reazione, si può agitare la miscela; in molti casi è anche utile riscaldare.
- In alcuni casi, è necessario sfregare la parete interna della provetta con una bacchetta di vetro a spigolo vivo, per innescare la precipitazione.
- Spesso, quando le soluzioni sono diluite, la formazione del precipitato si riduce ad un intorbidamento.
- In taluni casi, può essere utile ripetere la prova sul liquido in esame, dopo averlo concentrato.

Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

Esecuzione delle reazioni di riconoscimento

- Le reazioni molto sensibili e quelle in cui si formano prodotti colorati si possono eseguire in vetrini da orologio o su piattelli di porcellana.
- In questo caso, i reagenti vengono aggiunti con il contagocce e mescolati con una bacchetta di vetro.
- Tale procedura prende il nome di *reazione alla tocca* o *stillireazione* o *spot test*.

Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

Esecuzione delle reazioni di riconoscimento



Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

Esecuzione delle reazioni di riconoscimento

- Alcune reazioni micro e semimicroanalitiche si possono eseguire anche versando i reagenti con il contagocce su strisce di carta da filtro in modo da sfruttare i fenomeni di capillarità.
- A tale scopo si usa generalmente carta da filtro molto spessa e molto adsorbente, il più possibile esente da impurezze.
- La carta da filtro non può essere usata con soluzioni molto acide perché si rompe, né con soluzioni molto basiche perché si rigonfia.