

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 2015/2016*

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

- 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.

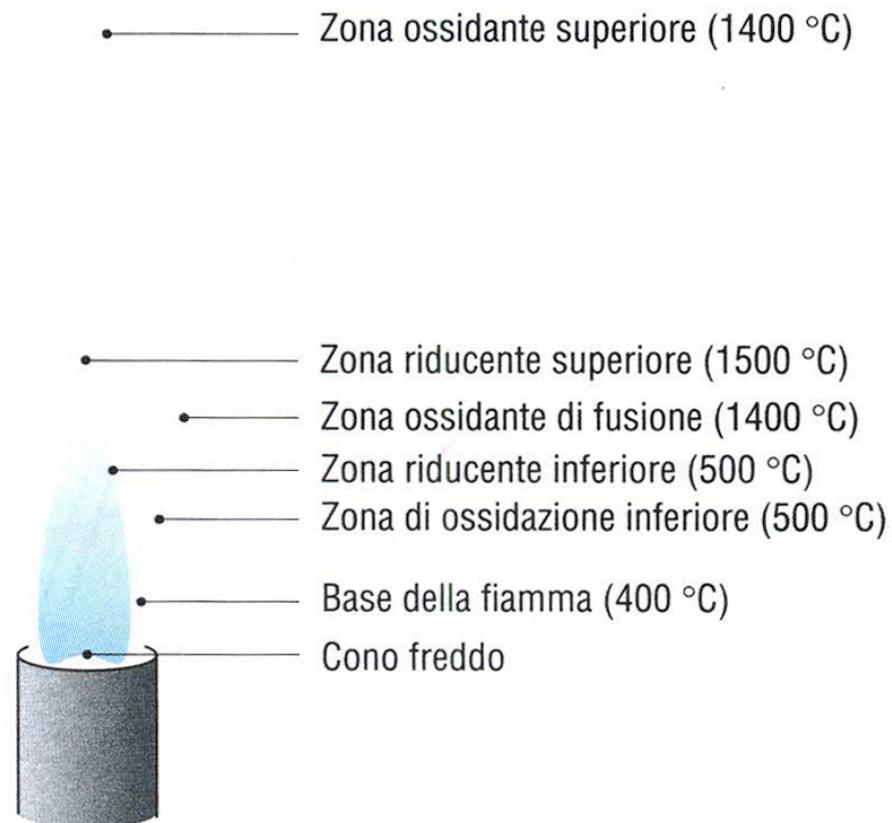
Apparecchiatura per l'Analisi

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.

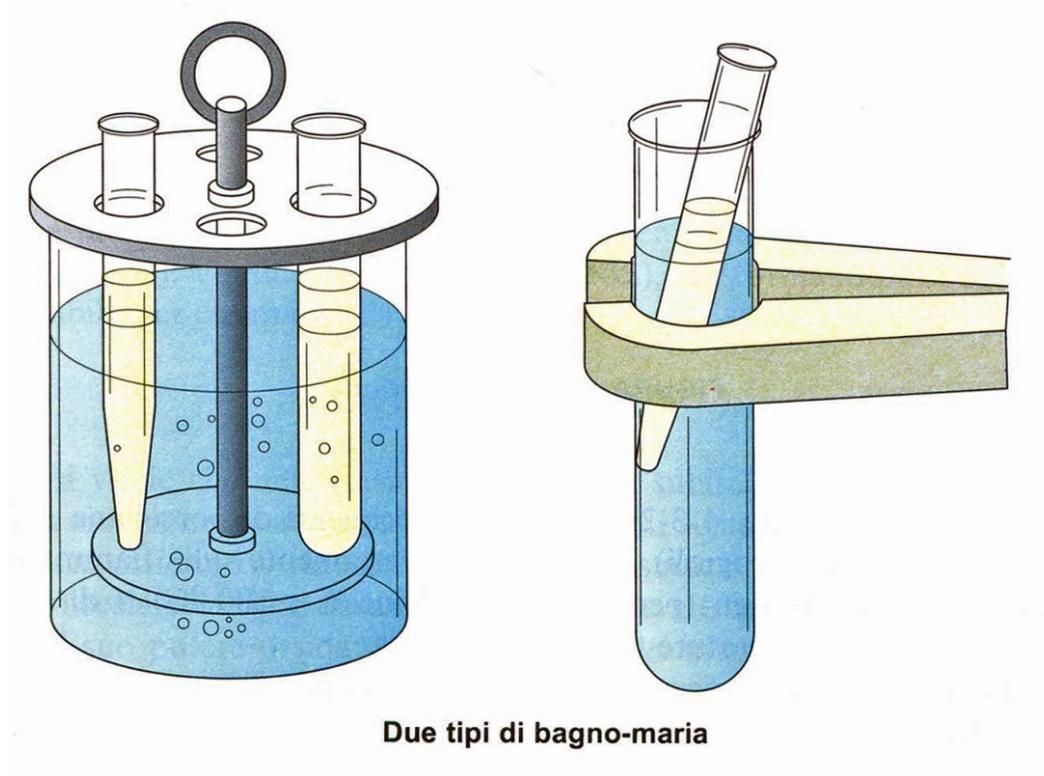
Operazioni Analitiche Generali

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

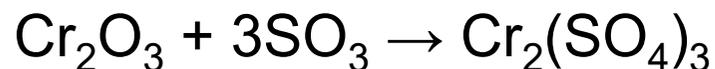
- La miscela $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ (1:1) ha il vantaggio di fondere ad una temperatura più bassa di quella a cui fondono i 2 singoli carbonati.
- Tale miscela viene usata, per esempio, per far reagire il solfato di bario, il solfato di piombo, vari ossidi metallici.
- Il bisolfato 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 intorbidimento.
- In taluni casi, può essere utile ripetere la prova sul liquido in esame, dopo averlo concentrato.

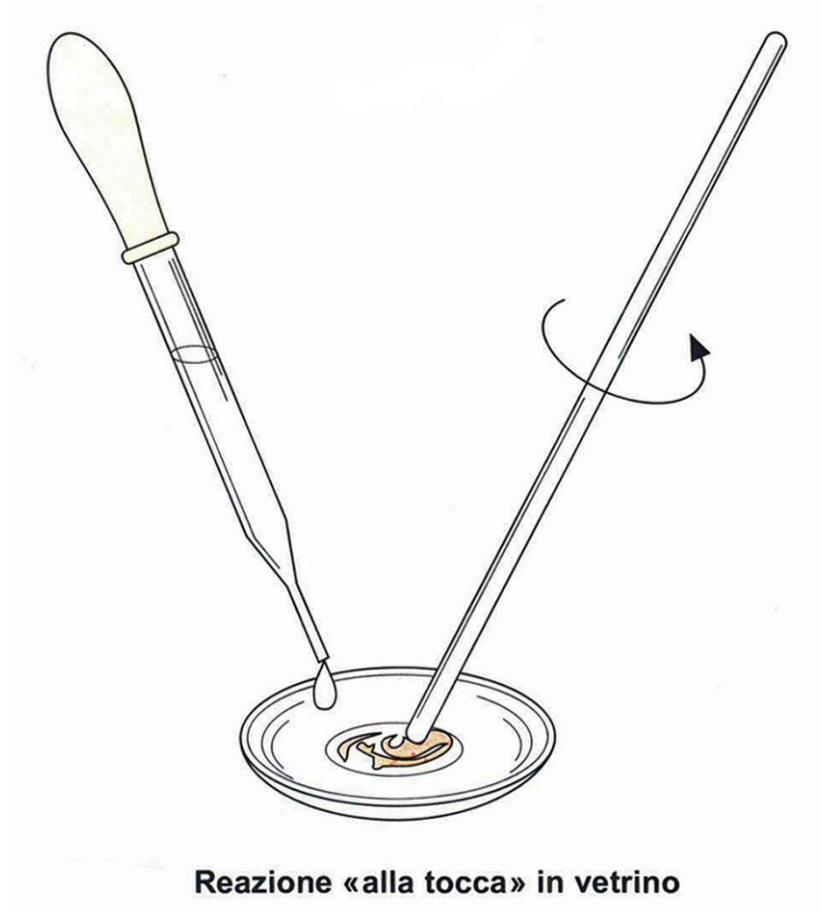
Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

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.

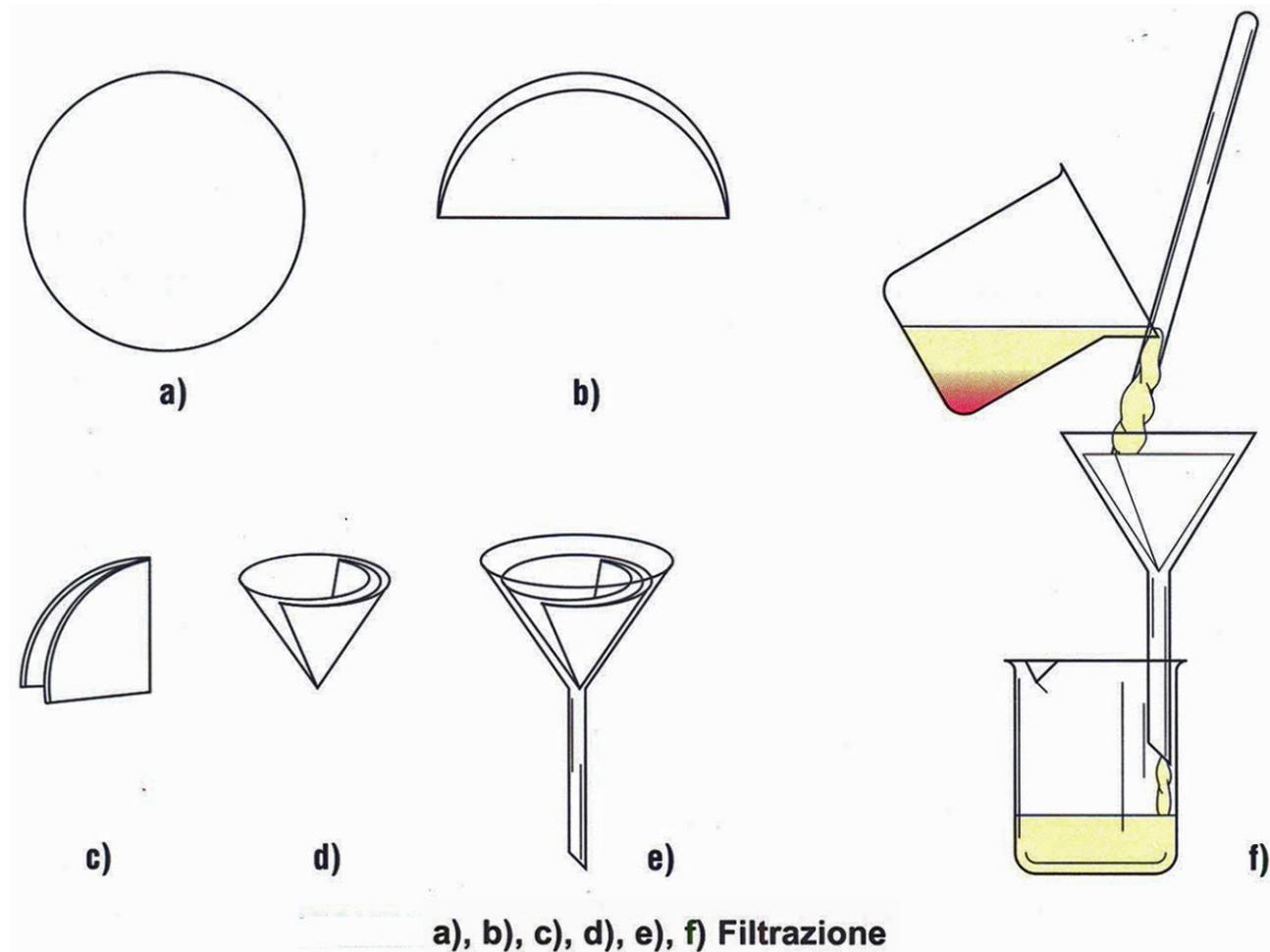
Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

Filtrazione e centrifugazione

- Un precipitato può essere separato dalle acque madri in 2 modi:
 - per filtrazione;
 - per centrifugazione.
- La filtrazione si esegue mediante dischi di carta porosa. Quando si vuole recuperare un precipitato, la grandezza del filtro da usare deve dipendere non dalla quantità del liquido da filtrare, bensì dalla quantità del precipitato: il filtro deve essere piccolo quanto più è possibile per evitare una dispersione della sostanza.

Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

Filtrazione e centrifugazione



Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

Filtrazione e centrifugazione

- Il disco di carta (a) viene piegato prima esattamente a metà (b), poi in 4 parti (c), indi si aprono 2 lembi per formare un cono (d) che viene adattato in un imbuto, mantenendolo con le dita sino a che, bagnandolo con acqua distillata, non resti aderente al vetro (e).
- Quando il filtro è riempito di acqua, il gambo dell'imbuto deve riempirsi di una colonna di liquido che deve persistere anche durante la filtrazione, senza che si formino bolle per risucchio.

Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

Filtrazione e centrifugazione

- Il cono dell'imbuto deve essere poco più grande del filtro.
- Il liquido filtrante provoca sotto il filtro un'aspirazione proporzionale all'altezza della colonna liquida.
- Per aumentare la velocità di filtrazione conviene usare imbuto dal gambo molto lungo.
- Il liquido deve riempire il filtro fino a circa 5 mm dal bordo.

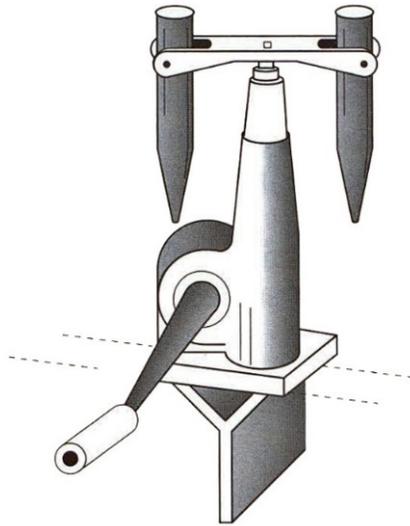
Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

Filtrazione e centrifugazione

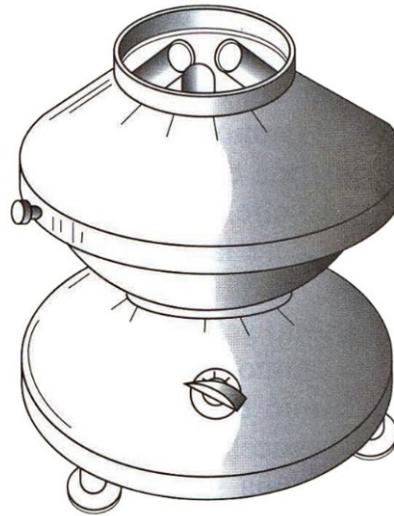
- Se si debbono filtrare precipitati gelatinosi (es., idrossidi), si può usare una carta da filtro a pori larghi (*filtri rapidi*).
- Per precipitati molto fini è opportuno usare una carta a pori più stretti (filtri per analisi qualitativa).
- Nell'analisi semimicro e micro, la filtrazione è spesso sostituita dalla centrifugazione, che si esegue con appositi apparecchi, detti centrifughe, rotanti ad alta velocità.
- La centrifugazione ha il vantaggio di essere più rapida e permette separazioni senza perdite.

Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

Filtrazione e centrifugazione



g)



h)

g) Centrifuga a mano; h) centrifuga elettrica.



Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

Filtrazione e centrifugazione

- Per centrifugare una sospensione, che deve essere contenuta nell'apposita provetta di forma cilindro-conica, si introduce quest'ultima in uno dei tubi portaprovette.
- Nel tubo opposto si colloca un'altra provetta contenente un egual peso di acqua per evitare vibrazioni e sbilanciamenti dell'apparecchio.
- Si fa ruotare la centrifuga, prima lentamente, poi alla velocità massima, per qualche minuto (2 min a 3000 giri).

Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

Filtrazione e centrifugazione

- Per azione della centrifuga, il precipitato viene spinto al fondo della provetta, dove si deposita così compatto che il liquido limpido ne può essere allontanato per decantazione o per aspirazione con un contagocce.
- Il precipitato rimasto al fondo della provetta può essere prelevato con una bacchettina di vetro o con una spatola.

Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

Filtrazione e centrifugazione

- In qualche caso, dopo la centrifugazione, per rendere perfettamente limpido il liquido centrifugato, si può filtrare questo attraverso un filtro a pori molto stretti.
- In alcuni casi è possibile indicare a priori se, per separare un precipitato, sia più conveniente la filtrazione o la centrifugazione.
- In tali casi si prescrive genericamente di filtrare, ma spetta all'analista decidere se è il caso di filtrare o di centrifugare.

Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

Lavaggio dei precipitati

- Difficilmente i precipitati si separano puri.
- In generale, al termine della filtrazione o della centrifugazione, per eliminare le sostanze estranee trattenute dal precipitato è necessario lavare il precipitato con acqua o con altro liquido opportuno.
- Per lavare un precipitato sul filtro, si spruzza, mediante una spruzzetta, il liquido di lavaggio sul precipitato facendo in modo che questo si raccolga al fondo del filtro stesso.

Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

Lavaggio dei precipitati

- Per lavare un precipitato in una provetta da centrifuga, si aggiungono alcune gocce del liquido di lavaggio, si agita con una bacchettina e si centrifuga nuovamente.
- L'operazione va ripetuta più volte.
- In genere la prima acqua di lavaggio si può unire al filtrato che servirà per ulteriori ricerche.
- Le acque di lavaggio successive, invece, si possono gettare per non diluire eccessivamente la soluzione.

Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

Lavaggio dei precipitati

- Per rimuovere o per raccogliere il precipitato che si trova sul filtro, si può bucare il filtro con la punta di bacchetta di vetro e trasferire il precipitato, servendosi del getto di una spruzzetta, in un altro recipiente posto sotto l'imbuto.
- Si può anche aprire il filtro, stendendolo su di un vetrino ad orologio, e raccogliere il precipitato con l'aiuto di una spatola o di una bacchetta di vetro, oppure rimuoverlo mediante il getto di una spruzzetta.

Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

Lavaggio dei precipitati

- Talvolta, quando il precipitato è scarso, può essere conveniente sciogliere il precipitato sul filtro stesso (senza toglierlo dall'imbuto) aggiungendo con un contagocce la quantità di solvente strettamente necessaria.

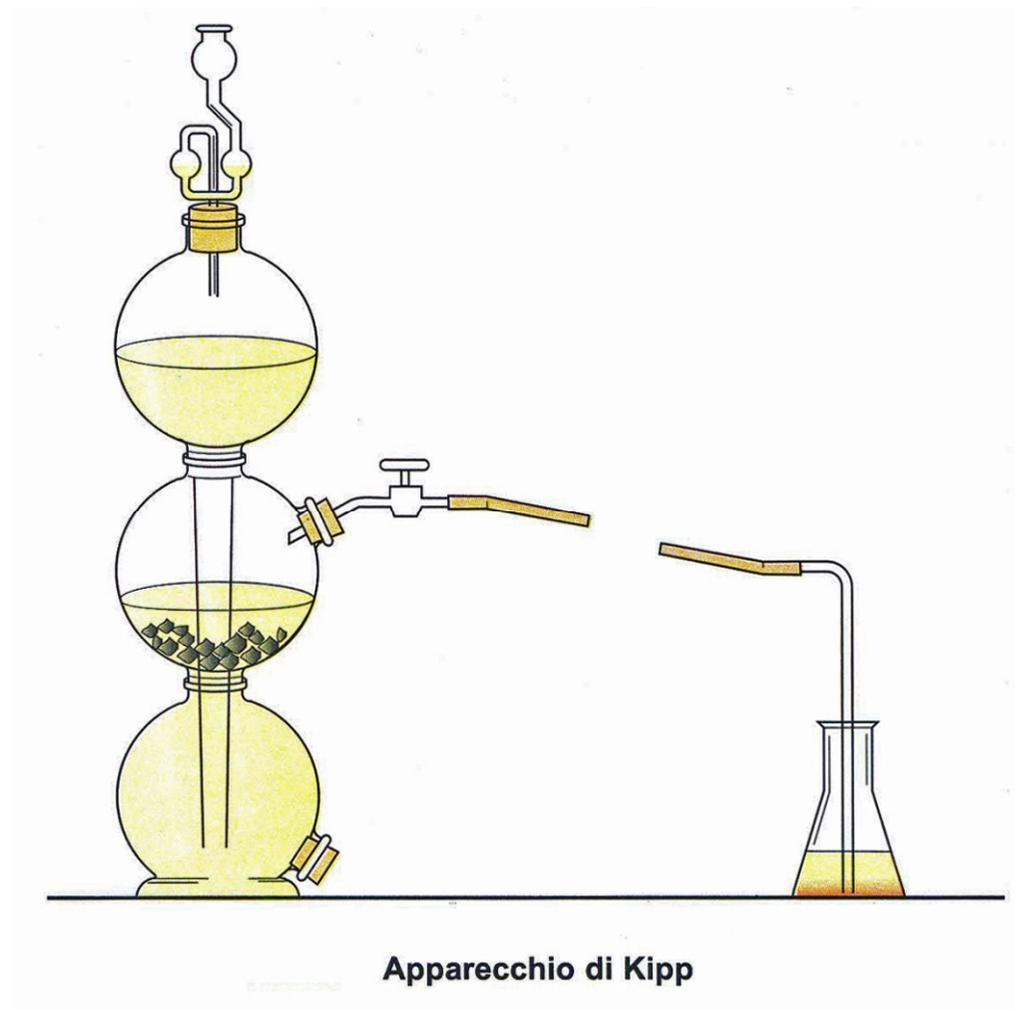
Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

Gorgogliamento e sviluppo di gas

- Per far gorgogliare un gas in un liquido, si pone il liquido in un recipiente opportuno (beuta o provetta).
- Vi si fa gorgogliare il gas per mezzo di un tubetto di vetro opportunamente piegato.
- Un'estremità del tubetto è immersa nel liquido, mentre l'altra è collegata al generatore del gas, cioè ad una bombola oppure ad un "Kipp".

Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

Gorgogliamento e sviluppo di gas



Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

Gorgogliamento e sviluppo di gas

