

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 2016/2017*

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 Zn^{2+} , Na^+ , K^+ e dagli anioni Cl^- , NO_3^- e 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

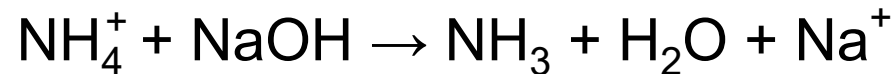
Reazioni specifiche e procedimenti sistematici

- 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 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 solo 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 dimetilglicosima 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 H₂S formano 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

- 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.

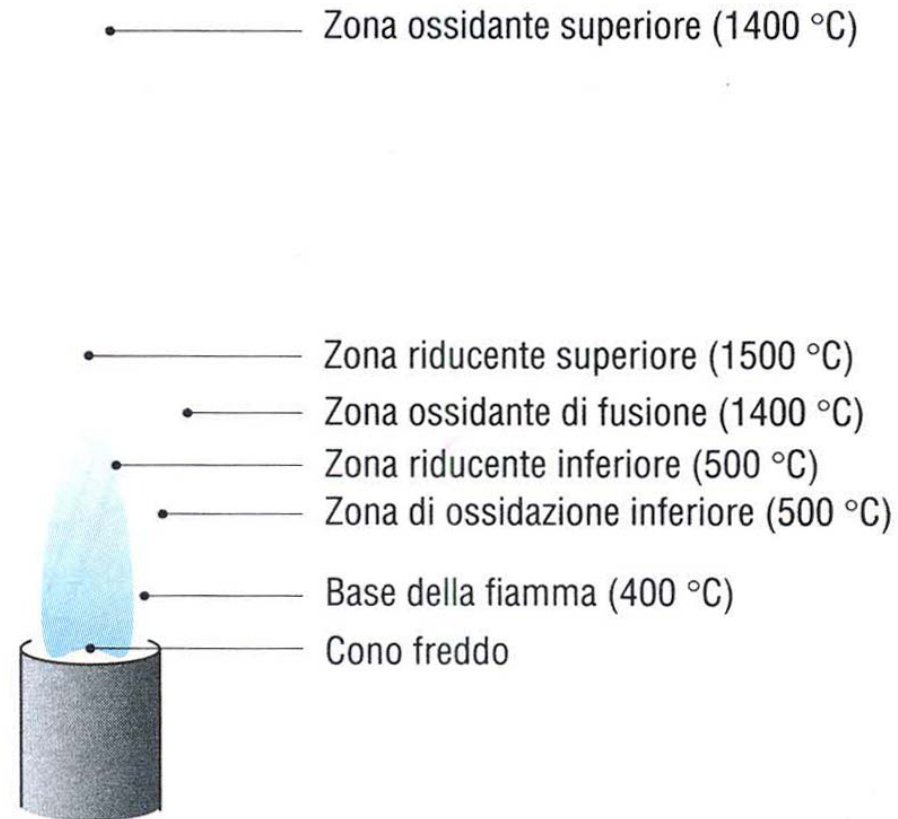
Apparecchiatura per l'Analisi

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.

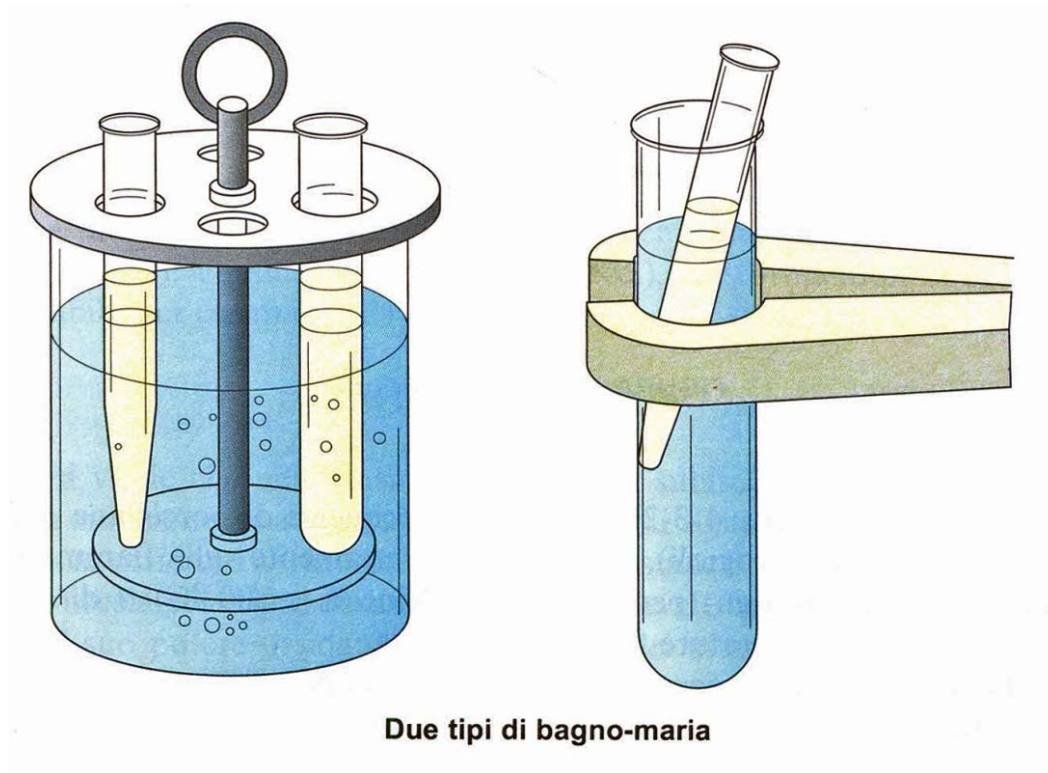
Operazioni Analitiche Generali

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 vogliono 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.

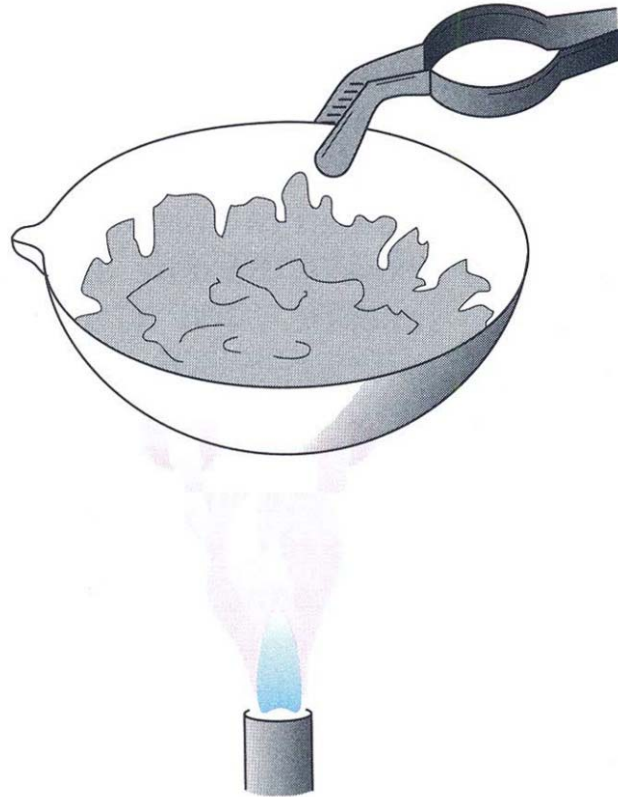
Operazioni Analitiche Generali

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

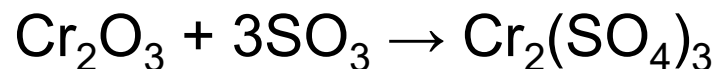
- La miscela $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ (1:1) ha il vantaggio di fondere ad una temperatura più bassa di quella a cui fondono i 2 singoli carbonati.
- Tale miscela viene usata, per esempio, per far reagire il solfato di bario, il solfato di piombo, vari ossidi metallici.
- Il bisolfato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