

# CHIMICA ANALITICA II con LABORATORIO

## 1. INTRODUZIONE

Federico Marini

*Dept. Chemistry, University of Rome "La Sapienza", Rome, Italy*



SAPIENZA  
UNIVERSITÀ DI ROMA

# Chimica Analitica

“Analytical chemistry is what analytical chemists do”

C. N. Reilley (1925–1981)

- Non solo:
  - Area della chimica che si interessa di caratterizzare la composizione della materia sia qualitativamente (cosa è presente) che quantitativamente (quanto ce n'è)
- Ma anche:
  - Migliorare metodi già consolidati
  - Estendere metodi esistenti a nuovi tipi di campioni
  - Sviluppare nuovi metodi per misurare fenomeni chimici

CHIMICA ANALITICA  $\leftrightarrow$  TEORIA DELL'INFORMAZIONE CHIMICA

# Chimica Analitica - 2

“The science of inventing and applying the concepts, principles, and ... strategies for measuring the characteristics of chemical systems and species.”

R. W. Murray (1991)

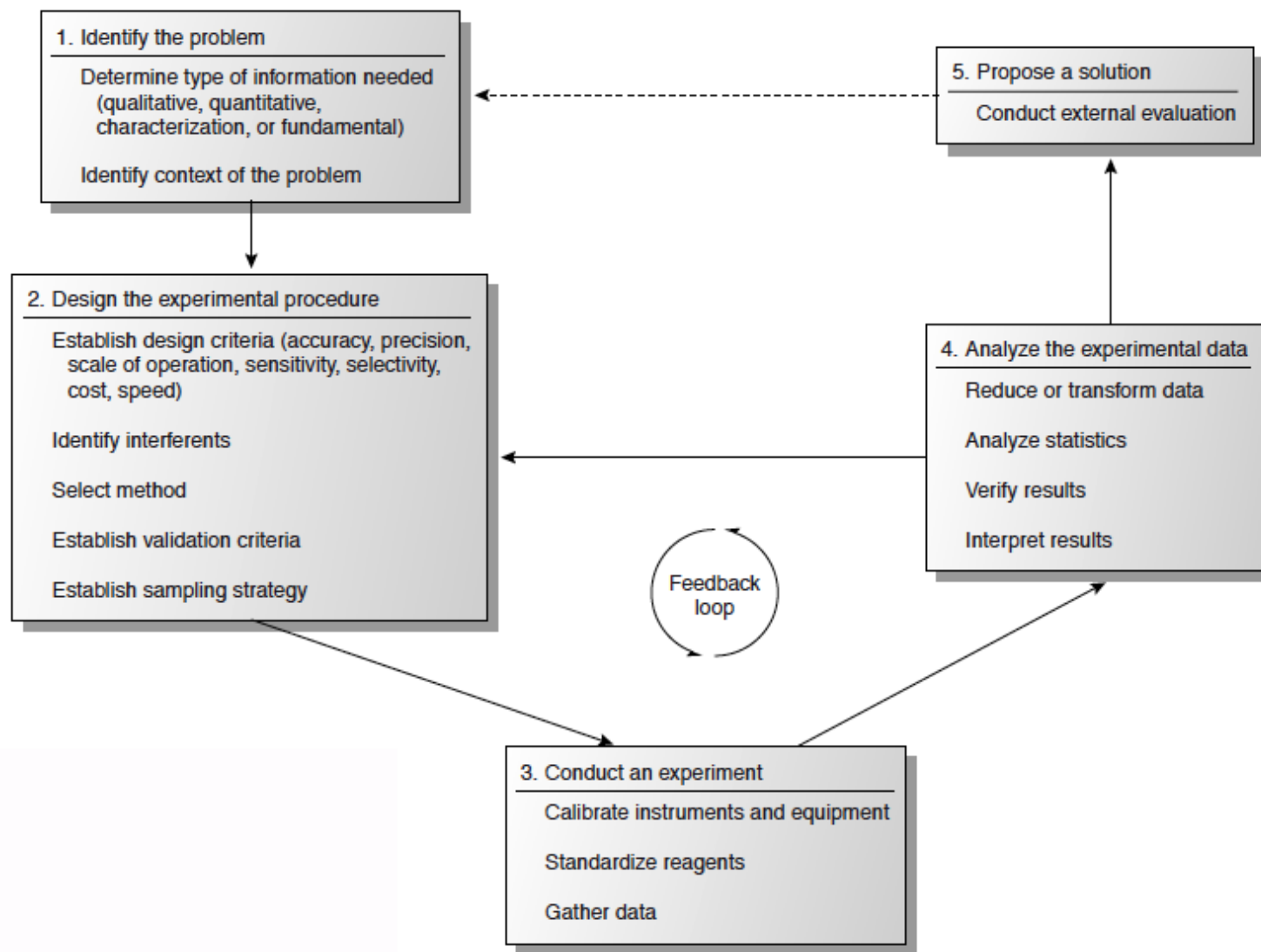
- Disciplina scientifica che **sviluppa e applica** metodi, strumenti e strategie **per ottenere informazioni** sulla composizione e natura della materia nello spazio e nel tempo.

Working Party of Analytical Chemistry of the Federation of European Chemical Societies (WPAC/FECS)

# Chimica Analitica - 3

- I chimici analitici operano spesso ai limiti estremi delle condizioni d'analisi, estendendo e migliorando le capacità di tutti i chimici di fare misure significative:
  - Su campioni sempre più piccoli
  - Su campioni sempre più complessi
  - Su scale di tempo sempre più brevi
  - Su specie presenti a concentrazioni sempre più basse.
- La chimica analitica ha fornito molti degli strumenti e dei metodi necessari nelle altre tradizionali aree della chimica così come in ambiti multidisciplinari quali la chimica farmaceutica, la chimica forense, la chimica clinica, la scienza dei materiali, la geochimica, la chimica ambientale, etc.

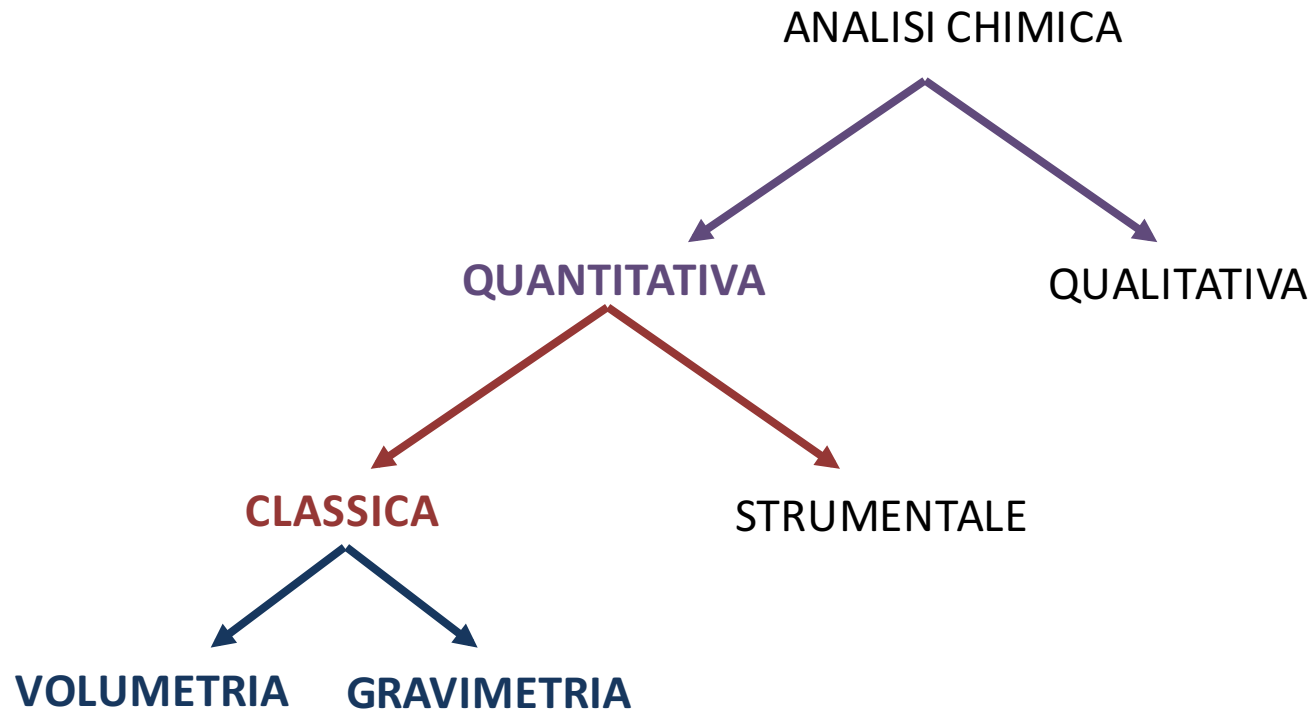
# La prospettiva analitica



Riprodotta da: D. Harvey, Modern Analytical Chemistry, McGraw-Hill, 2000

# Analisi chimica quantitativa

- Analisi volta a determinare la quantità di una o più specie costituenti presenti in un campione

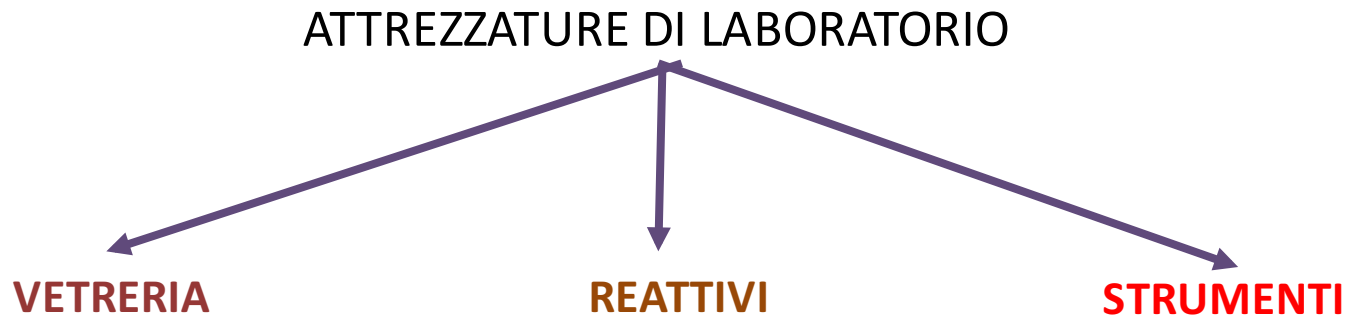




# Il laboratorio analitico

# Il laboratorio analitico

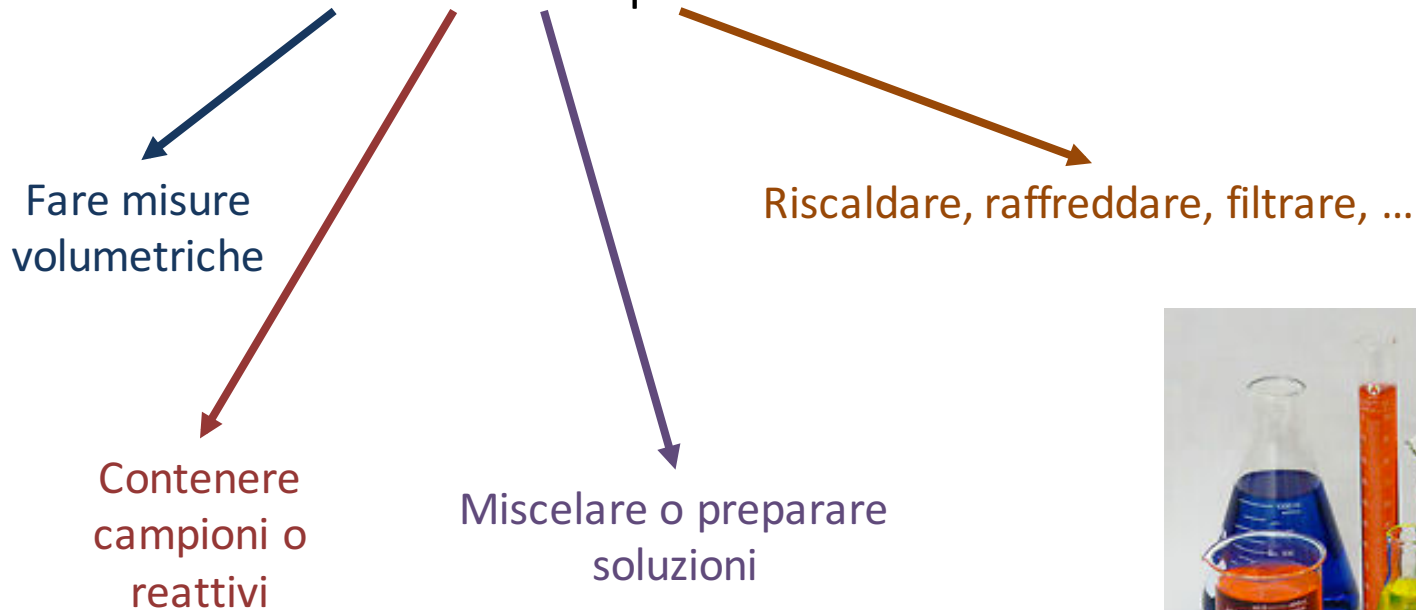
- Il corretto svolgimento di un'analisi richiede che si abbiano delle attrezzature appropriate





# Vetreteria

- Esistono molti tipi diversi di vetreria da laboratorio, che si distinguono per:
  - **MATERIALE:** Inerte rispetto alle sostanze con cui viene a contatto
  - **DIMENSIONI:** Opportune per contenere il campione
  - **FORMA:** Adatta allo scopo



# Vetreria: materiali

- **VETRO:** È il materiale più utilizzato. Relativamente inerte, trasparente, facilmente lavorabile e resistente al calore (vetro borosilicato – Pyrex – resistente a stress termico).
  - Vetro di colore bruno per proteggere il contenuto dall'effetto della luce esterna
- **PLASTICA:** Più economica e robusta, ma più opaca e meno resistente al calore. Più difficile da lavorare/modellare
  - Contenitori di polietilene usati per HF e sostanze caustiche come KOH che possono attaccare/corrodere il vetro.
- **PORCELLANA:** Da utilizzarsi per temperature molto elevate



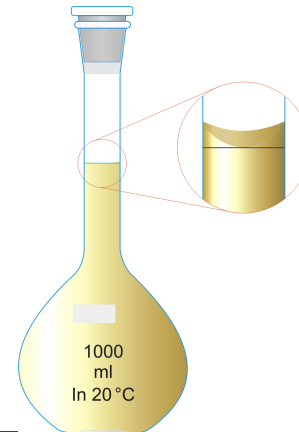
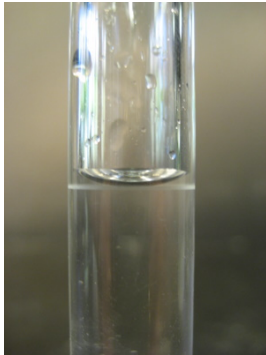
# Vetreria: esattezza

- La scelta della vetreria da utilizzare dipende strettamente dall'esattezza con la quale si voglia conoscere il volume erogato o contenuto.
  - Beute, beaker, pipette graduate e cilindri graduati possono essere utilizzati per misure approssimate di volume (errori dell'ordine di qualche per cento)
  - Pipette tarate, matracci tarati e burette rappresentano strumenti per la misura (più) esatta di volume.



# Vetreria: matraccio tarato

- Il matraccio è tarato “per riempimento”:
  - Ad una data temperatura, contiene un volume determinato di liquido.
  - Il volume è fisso ed indicato da una tacca sul collo.
  - Ha un’esattezza generalmente di 0.03-0.2%
  - Viene usato per la preparazione di soluzioni a titolo noto
  - Può essere anche usato per diluire una soluzione ad un volume esatto.
  - Va riempito fino a quando il menisco inferiore diventa tangente alla tacca di misura:



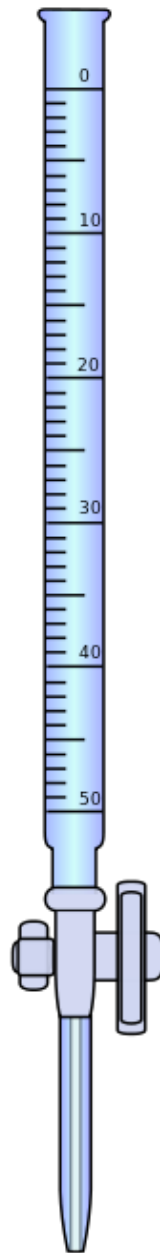
# Vetreria: pipetta tarata

- La pipetta tarata permette di erogare un volume fisso di soluzione:
  - L'esattezza di una pipetta tarata può essere paragonabile a quella di un matraccio di volume equivalente.
  - Può essere "a sciolamento" oppure "a due tacche".



# Vetreria: buretta



- La buretta è usata per l'erogazione accurata di una quantità variabile di liquido:
  - È usata nelle titolazioni, dove permette di dispensare (in maniera quasi continua o “goccia a goccia”) un volume variabile di liquido misurato esattamente.
  - Funziona (ed è tarata) per svuotamento
  - Un ulteriore aiuto alla lettura è dato dalla riga di Schellbach



# Reattivi

- Anche nella scelta dei reattivi intervengono diversi fattori:
  - **QUALITÀ:** Grado di purezza, presenza di specifici interferenti
  - **COSTO:** Legato alla purezza e al confezionamento
  - **SICUREZZA:** Personale e ambientale (→green chemistry)

**STORAGE CODE RED:** *Nasco* Fort Atkinson, Wisconsin 53538 or Modesto, California 95356 Flash Point: -18° (0°F)

<b>Colored Storage Code</b> →	<b>WARNING! FLAMMABLE</b> Keep away from heat, sparks and ignition sources. Harmful if swallowed. Avoid breathing vapors. Use with adequate ventilation. Avoid contact with eyes, skin and clothes. Wash thoroughly after handling. Keep container closed.	<b>Catalog Number</b> → KM 508 M	<b>Chemical and Grade</b> → <b>Acetone</b> ACS Reagent Grade	<b>Unit of Package</b> → 500 ml	<b>CAS Number</b> → CAS# 67-64-1 (C <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	<b>Assay and Specifications</b> Meet Reagent ACS Specifications: Assay.....≥ 99.5% (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO Density (g/ml) at 25°C.....0.7857 Max. <b>Maximum Limits of Impurities:</b> Aldehyde (as HCHO).....0.002% Color (APHA).....10 Isopropyl Alcohol.....0.05% Methanol (CH <sub>3</sub> OH).....0.05% Residue After Evaporation.....0.001% Solubility in Water.....To Pass Test Substances Reducing Permanganate.....To Pass Test Titratable Acid.....0.0003 meq/g Titratable Base.....0.0006 meq/g Water.....0.5%
<b>Hazard Alert</b> →					<b>Formula Weight</b> → F.W. 58.08	
<b>First Aid</b> →	<b>FIRST AID: CALL A PHYSICIAN. EYES/SKIN:</b> Wash eyes with plenty of water for at least 15 minutes. <b>INHALATION:</b> Remove to fresh air. If breathing is difficult, give oxygen. <b>INGESTION:</b> Do Not induce vomiting. Never give anything by mouth to an unconscious person. Call a physician immediately.		<b>Chemical Formula</b> →		<b>NFPA Hazard Ratings</b> Dot Number → 3, Un1090, PG11 4-Extreme 3-Serious 2-Moderate 1-Slight 0-Minimal	
	<b>READ MATERIAL SAFETY DATA SHEET.</b> 					<b>Dated Purchased Label</b> ← Purchased from <i>Nasco</i> 2000 NP 264-88/RV 9-94



# Reattivi: classificazione

- Rispetto al grado di purezza:
  - Prodotti tecnici o commerciali: basso livello di purezza, non adatti ad un lavoro analitico
  - Grado reagente o grado di purezza analitico (RPE): prodotti conformi agli standard minimi per un lavoro analitico. Possono essere indicati:
    - i limiti massimi di impurezza consentiti
    - l'effettivo valore per le varie impurezze
  - Reagenti chimici per fini speciali (RS): reagenti estremamente puri o esenti da determinate sostanze.
  - Reagenti di grado farmaceutico (RHP): conforme alle diverse farmacopee.
  - Reagenti di grado industriale (RE): per sintesi o usi diversi.



# Strumenti

- **STUFE:** Permettono di riscaldare i campioni per:

- Rimuovere l'umidità (essiccare)
- Iniziare processi di decomposizione termica
- Si differenziano per:
  - Capacità
  - Temperatura massima di esercizio
  - Possibilità di controllare la T



- **BILANCE:** Permettono la misura della massa. A seconda della sensibilità si dividono in:

- Tecnica
- Analitica



# L'analisi chimica

# Fasi dell'analisi chimica

- La procedura analitica totale è composta da una serie di stadi molto importanti:
  1. DEFINIZIONE GENERALE DEL PROBLEMA
  2. DEFINIZIONE ANALITICA DEL PROBLEMA
  3. SCELTA DI METODO, TECNICA, PROCEDURA, PROTOCOLLO
  4. CAMPIONAMENTO
  5. TRATTAMENTO DEL CAMPIONE
  6. ANALISI
  7. VALUTAZIONE DEI DATI
  8. CONCLUSIONI
- Un chimico analitico deve essere in grado di affrontare in modo critico TUTTE le fasi dell'analisi chimica.

# Scelta del metodo d'analisi

- Per scegliere il metodo d'analisi più adatto si devono valutare:
  - Scopo dell'analisi
  - Natura del campione
  - Numero, frequenza e luogo di analisi
  - Strumentazione disponibile
  - Accuratezza (esattezza e precisione), tempi, costi
  - Sensibilità, limite di rivelabilità e di quantificazione
  - Quantità di analita
  - Selettività

# Classificazione dei metodi d'analisi

- Sulla base della quantità di campione richiesta:

- **MACRO:**  $m > 0.1 \text{ g}$
- MESO (SEMIMICRO):  $0.01 \text{ g} \leq m \leq 0.1 \text{ g}$
- MICRO:  $m < 0.01 \text{ g}$

- Sulla base della concentrazione dell'analita:

- **MAJOR:**  $C > 1\%$
- MINOR:  $0.01\% \leq C \leq 1\%$
- TRACCE:  $C < 0.01\%$

# Selettività di un metodo d'analisi

- Capacità di un metodo analitico di determinare univocamente l'analita di interesse.
- Garantisce che la misura sia effettivamente riferibile solamente all'analita oggetto dell'analisi.
- Le interferenze possono portare a sottostimare o sovrastimare il risultato finale:
  - Trasformazione dell'analita in una forma misurabile
  - Separazione fisica dell'analita dalle interferenze

# Metodi analitici standard

- Esistono numerosi metodi standard indicati da vari Enti nazionali e internazionali:
  - ASTM (American Society for Testing and Materials)
  - API (American Petroleum Institute)
  - APHA (American Public Health Association)
  - AOAC (Association of Official Analytical Chemists)
  - ISO (International Organization for Standardization)
  - IRSA (Istituto di Ricerca sulle Acque)
  - NBS (National Bureau of Standards)
- Sono procedure standardizzate, che garantiscono di ottenere risultati confrontabili in tutti i laboratori (in particolare, in termini di esattezza e precisione)

# Campionamento

*“L’accuratezza di molti reports che contengono dati analitici è un miraggio, dal momento che un’inconsapevole negligenza ed una sbagliata valutazione dei costi hanno fatto sì che un campione di polvere preso con superficiale rapidità venga analizzato con una precisione piuttosto costosa.”*

*Kaye – Illinois Institute of Technology (1967)*

- **Insieme di operazioni atte al prelievo di un campione rappresentativo dell’intera massa**
- **Bisogna valutare:**
  - Scopo dell’analisi
  - Grado di omogeneità del campione
  - Accuratezza, tempo e costo massimo ammissibili
  - Stato fisico del campione



# Dati affidabili?

- Errori sistematici nel campionamento si ripercuotono significativamente sull'esattezza del risultato e sulla validità dei modelli messi a punto a partire dai dati
- Errori casuali di campionamento particolarmente grandi fanno sì che l'incertezza del risultato analitico sia altrettanto rilevante
- Fare previsioni accurate o comunque affidabili a partire dai dati analitici diventa piuttosto difficile e/o costoso

# Campionamento ed analisi

- Il controllo di qualità richiede una qualche forma di analisi chimica che prevede, in molti se non in tutti i casi, uno o più stadi di campionamento
- Campioni da analizzare (in genere  $< 1-2$  g) vs lotti (possono anche raggiungere le migliaia di tonnellate)



- Diversi stadi di campionamento alternati, nel caso dei solidi, con altrettante fasi che implicano una significativa riduzione delle dimensioni dei frammenti

# Campionamento: una tecnica e una scienza

- Il campionamento non è altro che una riduzione di massa ottenuta con mezzi opportuni, **in maniera da rispettare nel modo migliore possibile la composizione del lotto di partenza**
- Il campionamento “esatto” non esiste: ogni tipo di campionamento genera errori che non possono essere ignorati
- La scienza del campionamento non è altro che l’analisi teorica degli errori legati al campionamento
- L’unica differenza nell’applicazione tra solidi e fluidi è un fattore di scala (nel primo caso sono coinvolti elementi delle dimensioni di mm o  $\mu\text{m}$ , nel secondo di  $\text{\AA}$ )

# Nota a margine

- Risultati di letteratura e l'esperienza pratica mostrano come il contributo all'errore totale da parte del campionamento sia molto spesso significativamente maggiore di quello dovuto all'analisi chimica.
- Pierre Gy riporta casi di errore sistematico legato al campionamento primario pari addirittura al 1000% (50% nel caso dell'errore di campionamento secondario).
- Per confronto, spesso l'errore sistematico analitico si attesta tra lo 0.1% e l'1%

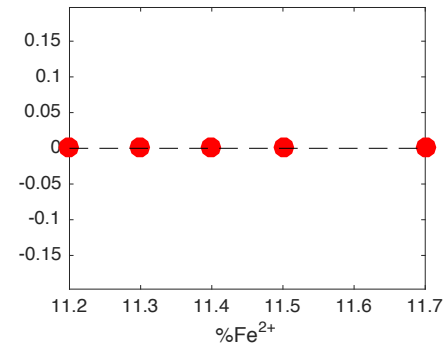
# Misure chimiche ed errori

# Misure ed errori

- Scopo di un'analisi chimica è di ottenere un risultato quanto più possibile vicino al **valore vero** della grandezza da misurare.
- La qualità del risultato finale ottenuto dipende strettamente dall'impatto delle **diverse fonti di errore** sul metodo.
- Nessuna misura è esente da errori:
  - **ERRORE CASUALE:** Sempre presente. Può essere positivo o negativo e la sua entità non può essere predetta a priori. Ha come effetto che si ottengano risultati differenti per quella che dovrebbe essere la stessa misura. Può essere stimato facendo misure ripetute e ridotto mediando più misure.
  - **ERRORE SISTEMATICO:** Non è detto che sia presente. Ha sempre lo stesso segno e può essere un valore costante (additivo) o proporzionale al valore vero della grandezza da misurare. Può essere corretto a posteriori.

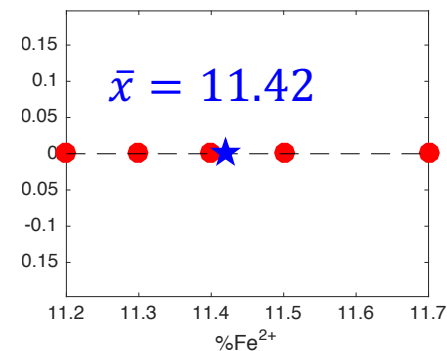
# Caratterizzare i risultati di una serie di misure

- Supponiamo di aver fatto 5 misure della concentrazione di  $\text{Fe}^{2+}$  in un campione e aver trovato:
  - 11.3%, 11.5%, 11.2%, 11.7%, 11.4%




- Un modo di caratterizzare le misure ottenute è quello di assumere che esse siano disperse attorno ad un valore centrale (**media**), che rappresenti la migliore stima del valore vero della concentrazione dell'analita di interesse

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x}{N}$$



# Caratterizzare i risultati di una serie di misure -2

- Insieme ad un indice di “centralità”, c’è bisogno di definire la dispersione dei dati, per caratterizzare la variabilità che ci si possa aspettare nei risultati:
  - **RANGE:**  $r = x_{max} - x_{min}$  fornisce informazioni sulla variabilità totale ma non sulla distribuzione delle singole misure.
  - **DEVIAZIONE STANDARD:**  $s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x - \bar{x})^2}{N-1}}$  è direttamente associabile ad una **distribuzione** e permette di fare considerazioni probabilistiche.

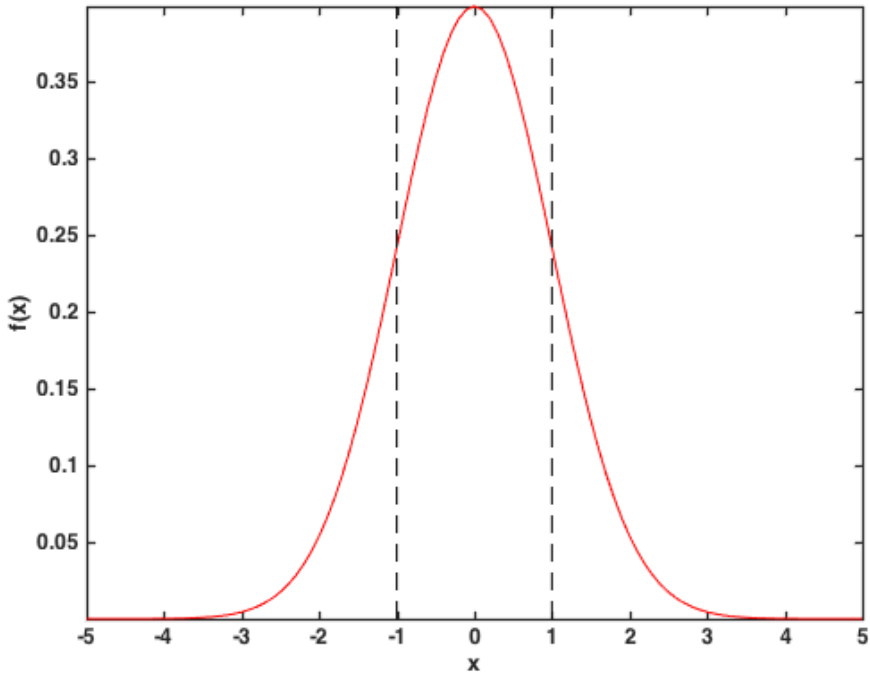


**Distribuzione:** associare a ciascun valore che può assumere la grandezza un numero che quantifichi il nostro **grado di fiducia** sulla sua realizzazione.



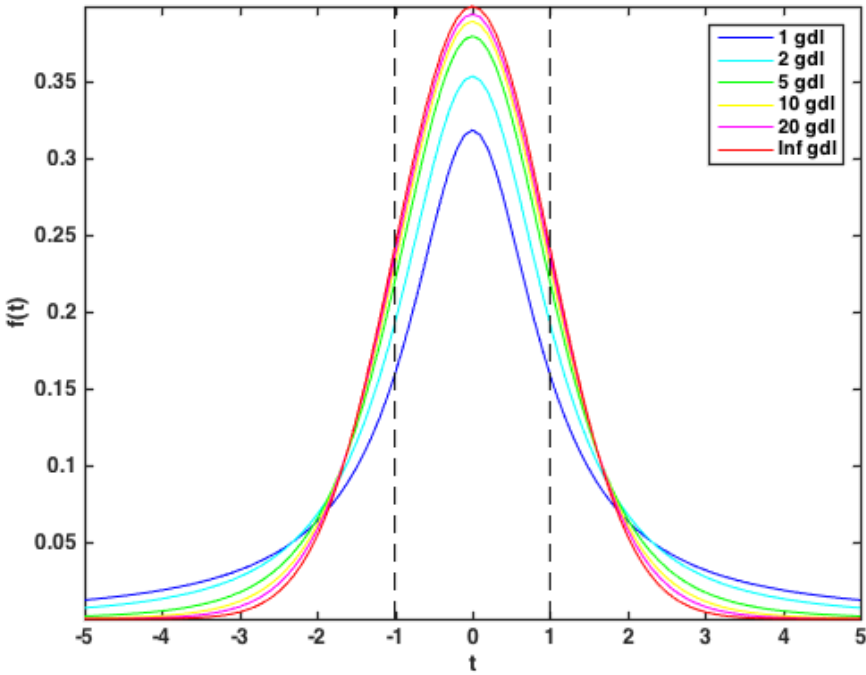
# Distribuzioni statistiche

## GAUSSIANA (NORMALE)



>40/50 misure

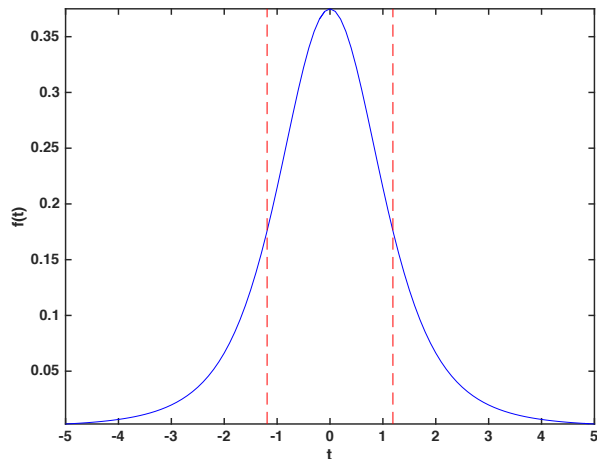
## t di STUDENT



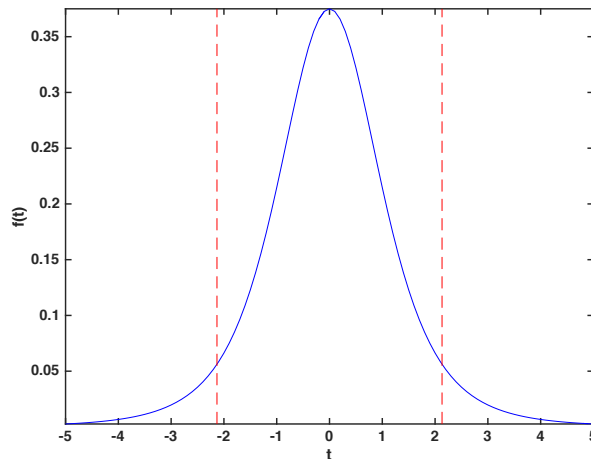
<40/50 misure

# Distribuzioni statistiche: esprimere il risultato

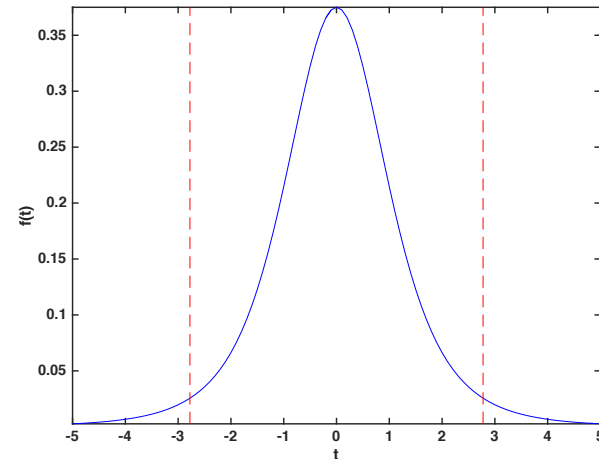
5 misure (4 gdl)



$-1.19 \leq t \leq 1.19$  (70%)



$-2.13 \leq t \leq 2.13$  (90%)



$-2.78 \leq t \leq 2.78$  (90%)

In generale:

$$t = \frac{x - \bar{x}}{s/\sqrt{N}} \longrightarrow \bar{x} - t_{\alpha, \nu} \frac{s}{\sqrt{N}} \leq x \leq \bar{x} + t_{\alpha, \nu} \frac{s}{\sqrt{N}}$$

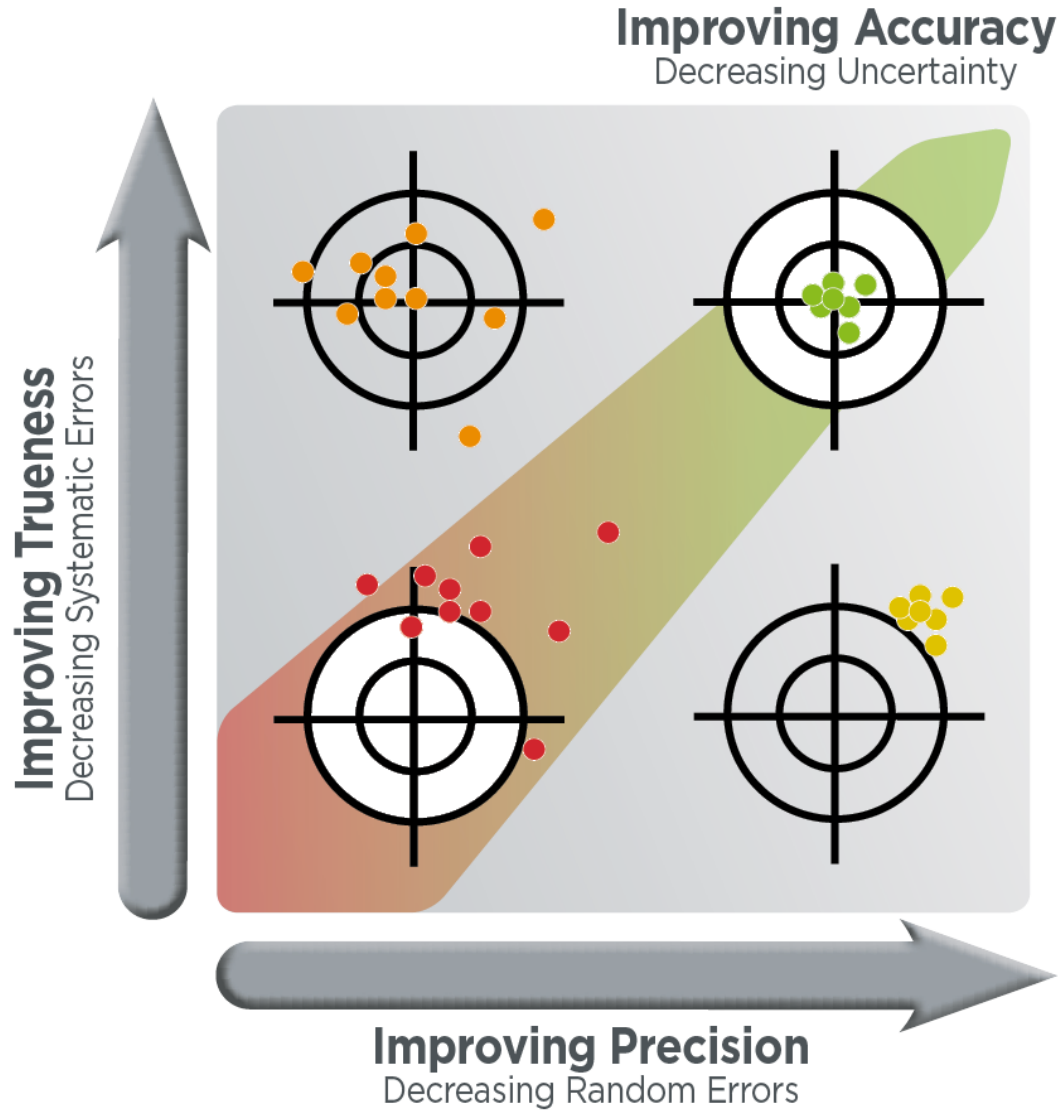
$\nu$ : gradi di libertà (N-1)

$\alpha$ : livello di confidenza

# Valutare la bontà del risultato

- **ESATTEZZA:** Concordanza tra il valore medio di una serie di misure ripetute in condizioni stipulate ed “un” valore vero del misurando
  - Inversamente correlata alla presenza di errore sistematico
- **PRECISIONE:** Concordanza tra una serie di misure della stessa quantità effettuate in condizioni stipulate
  - Stesso analista, stesso laboratorio, stessa strumentazione (quando applicabile), stesso giorno (**ripetibilità**)
  - Stesso analista, stesso laboratorio, stessa strumentazione (quando applicabile), giorni differenti (**ripetibilità intermedia**)
  - Almeno un elemento differente tra analista, laboratorio, strumentazione (**riproducibilità**)
  - Inversamente correlata all’entità dell’errore casuale

# Valutare la bontà del risultato



# Principi delle reazioni in soluzione

# La chimica delle soluzioni

- La maggior parte delle reazioni della chimica analitica quantitativa ha luogo in soluzione.
- In genere, il solvente è l'acqua ma può essere anche altro.
- È quindi necessario conoscere bene i fattori che influenzano le reazioni in soluzione:
  - Equilibrio chimico
  - Cinetica
  - Legge di azione di massa
  - Natura del solvente
  - Dissociazione elettrolitica
  - Solubilità
  - Effetto dello ione a comune
  - Forza ionica

# Equilibrio chimico

- Tutte le reazioni reversibili, dopo un tempo sufficiente, raggiungono uno stato di equilibrio chimico  $\longrightarrow$  la composizione della miscela rimane costante.
- Equilibrio dinamico: le reazioni diretta e inversa procedono alla stessa velocità



Costante termodinamica

$$K = \frac{a_D^d a_E^e}{a_B^b a_C^c}$$

Costante a temperatura costante

$a_i$ : attività dei reagenti e dei prodotti

# Equilibrio chimico: costante di concentrazione

$$K = \frac{a_D^d a_E^e}{a_B^b a_C^c} = \frac{\gamma_D^d \gamma_E^e [D]_D^d [E]_E^e}{\gamma_B^b \gamma_C^c [B]_B^b [C]_C^c}$$

- In soluzione, l'attività può essere correlata alla concentrazione attraverso il coefficiente di attività  $\gamma$ .
- In soluzioni diluite, il coefficiente di attività  $\gamma$  può essere calcolato attraverso la legge di Debye-Huckel:

$$\ln \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{\mu} \quad \mu = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \quad \text{Forza ionica}$$

- A forza ionica (e temperatura) costante, è possibile di definire una costante di concentrazione:

$$K_C = \frac{[D]_D^d [E]_E^e}{[B]_B^b [C]_C^c}$$