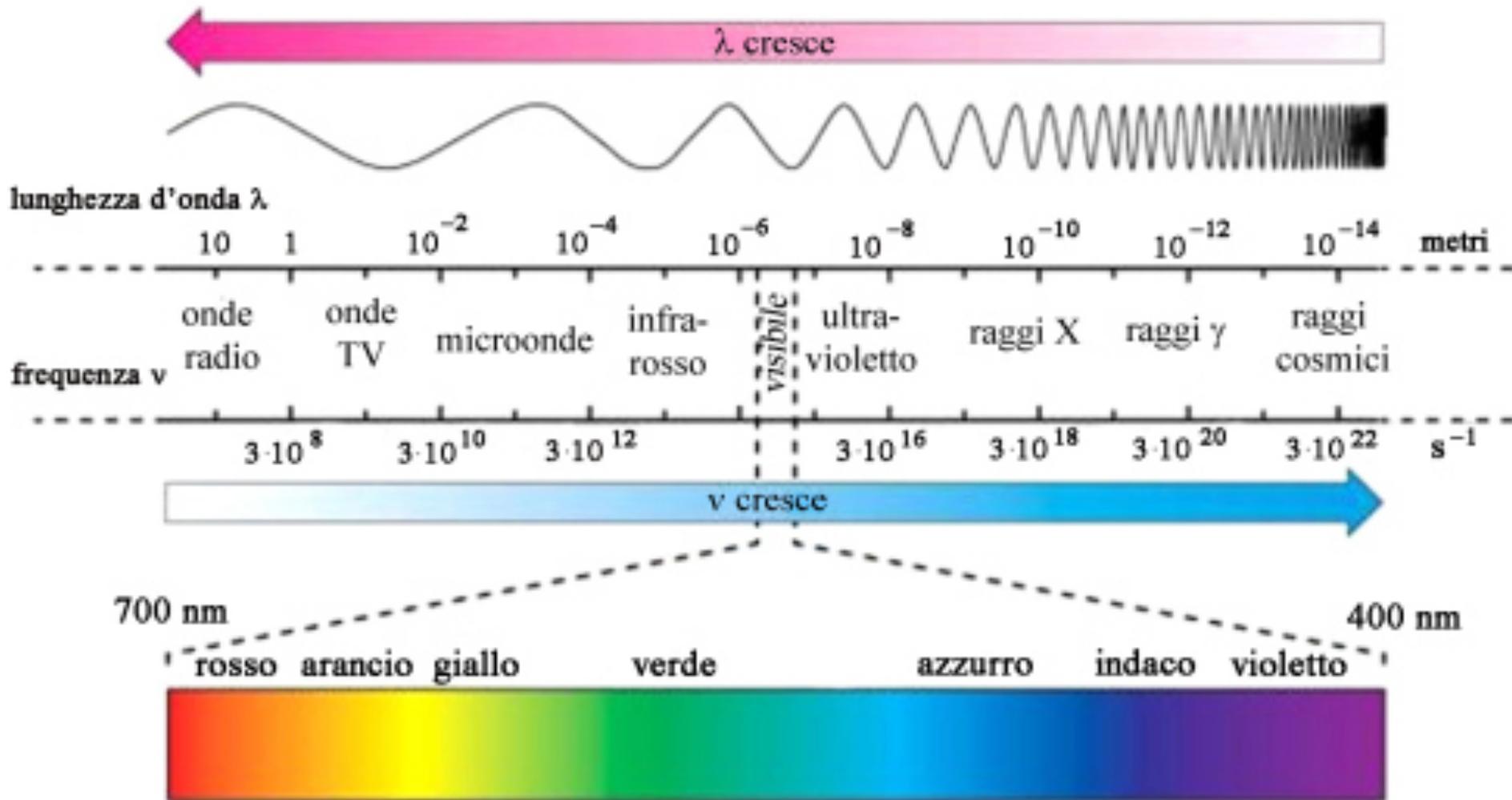


L'interazione  
fra  
radiazione e  
materia – I  
colori (VIS)  
come  
strumento  
di misura  
analitica  
quantitativa



L'interazione  
fra radiazione  
e materia – I  
colori che  
non vediamo  
(UV) come  
strumento di  
misura  
analitica  
quantitativa



# Lo spettro elettromagnetico

# Electromagnetic Spectrum

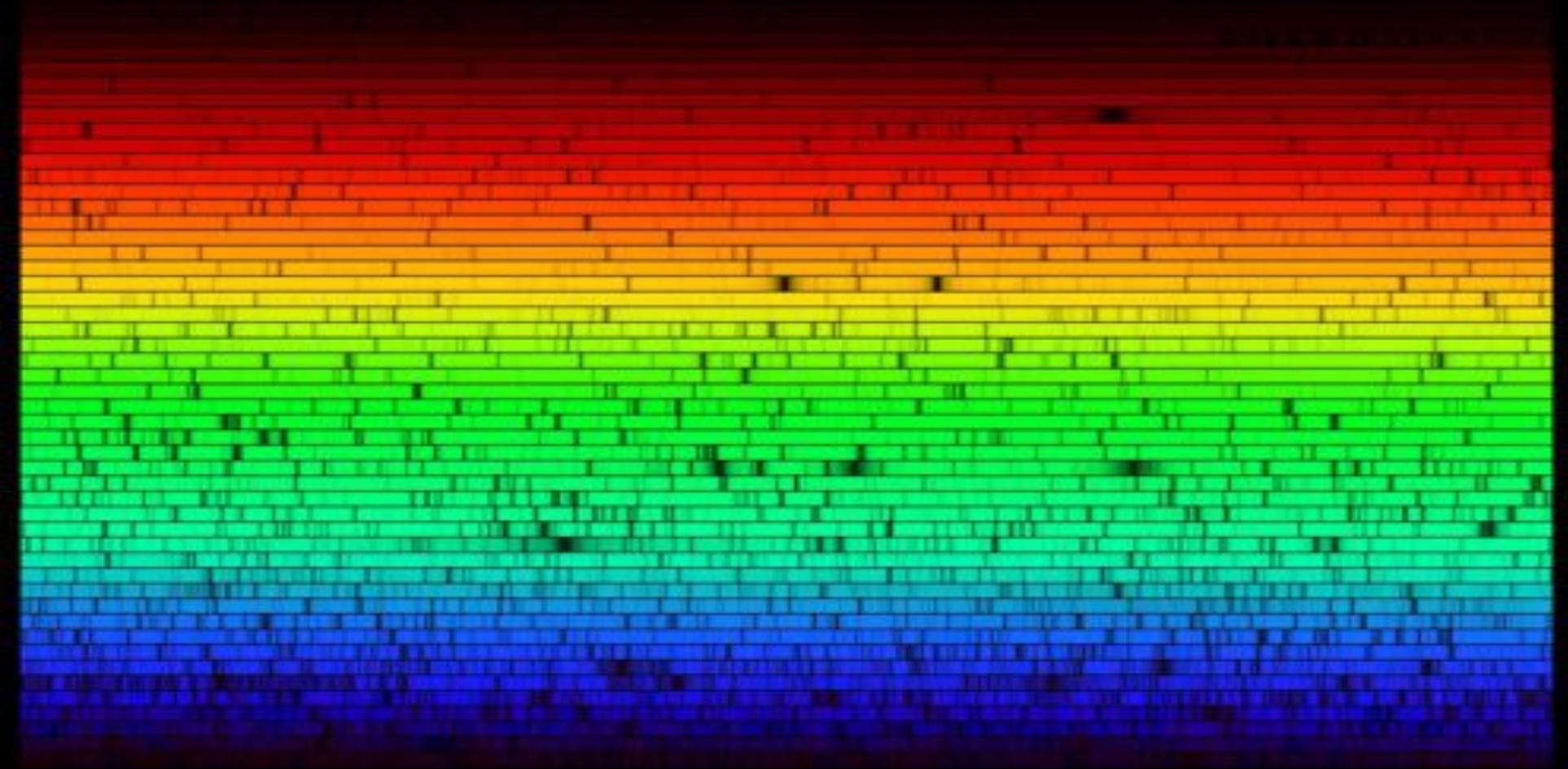
<u>Type of Radiation</u>	<u>Frequency Range (Hz)</u>	<u>Wavelength Range</u>	<u>Type of Transition</u>
gamma-rays	$10^{20}$ - $10^{24}$	<1 pm	nuclear
X-rays	$10^{17}$ - $10^{20}$	1 nm-1 pm	inner electron
ultraviolet	$10^{15}$ - $10^{17}$	400 nm-1 nm	outer electron
<b>visible</b>	<b><math>4</math>-<math>7.5 \times 10^{14}</math></b>	<b>750 nm-400 nm</b>	<b>outer electron</b>
near-infrared	$1 \times 10^{14}$ - $4 \times 10^{14}$	2.5 $\mu$ m-750 nm	outer electron molecular vibrations
infrared	$10^{13}$ - $10^{14}$	25 $\mu$ m-2.5 $\mu$ m	molecular vibrations
microwaves	$3 \times 10^{11}$ - $10^{13}$	1 mm-25 $\mu$ m	molecular rotations, electron spin flips*
radio waves	< $3 \times 10^{11}$	>1 mm	nuclear spin flips*



Newton fu il primo a scoprire (1672) che la luce del sole conteneva tutti i colori: proiettando la luce solare su di uno schermo mediante un prisma appariva il classico arcobaleno, che è uno spettro della radiazione solare.

Per "spettro" si intende l'andamento dell'intensità della luce emessa da un oggetto in funzione della sua lunghezza d'onda.

Esaminando lo spettro della radiazione solare mediante il prisma, Newton osservò una distribuzione continua dei colori



Quasi due secoli più tardi, nel 1814, Joseph von Fraunhofer, notò la presenza di righe scure (*in assorbimento*) nello spettro solare, a lunghezze d'onda fisse ("righe di Fraunhofer") sovrapposte allo spettro continuo. Esse sono causate da strati gassosi meno caldi di quelli della superficie solare che producono lo spettro continuo.



Nel 1850, Bunsen e Kirchhoff compirono una serie di esperimenti per comprendere l'importanza delle righe di Fraunhofer. Osservando lo spettro della fiamma ottenuta bruciando sostanze diverse, Bunsen osservò che lo spettro della fiamma di ogni elemento chimico appariva nero ovunque tranne che a particolari lunghezze d'onda, tipiche dell'elemento stesso. Le fiamme cioè emettevano radiazioni solo a certe lunghezze d'onda.

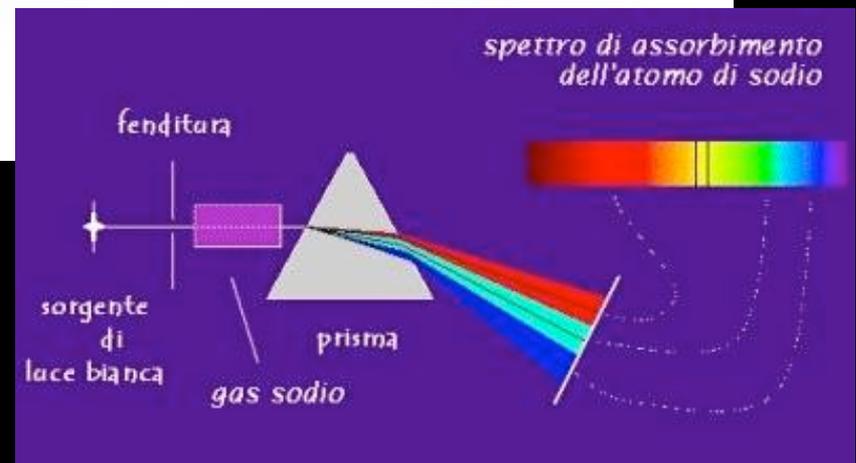
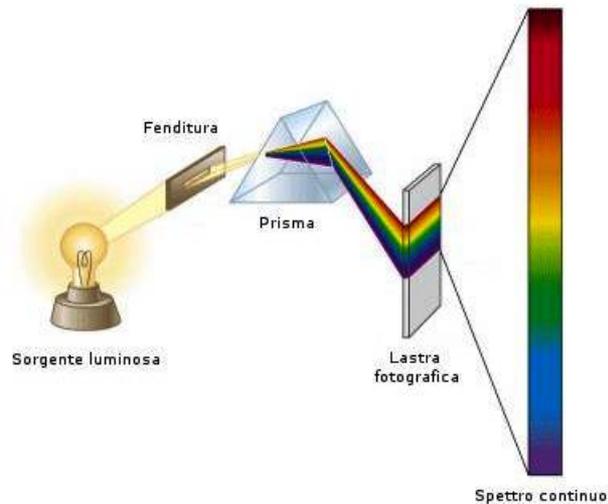
# SPETTRO CONTINUO



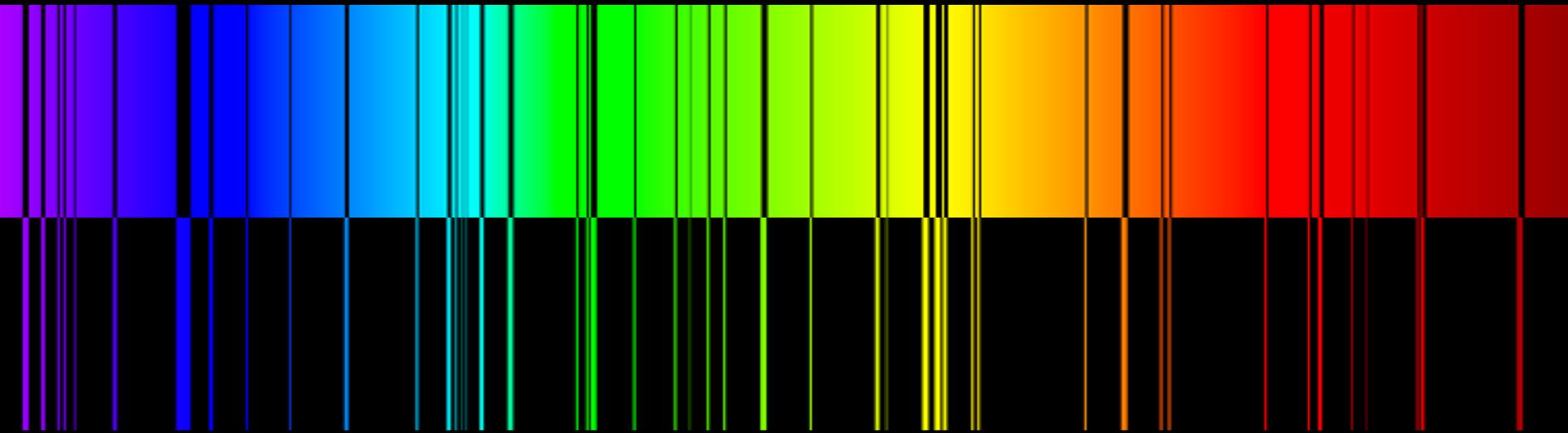
# SPETTRO DI ASSORBIMENTO



# SPETTRO DI EMISSIONE



Spettro atomico di assorbimento del mercurio



Spettro atomico di emissione del mercurio

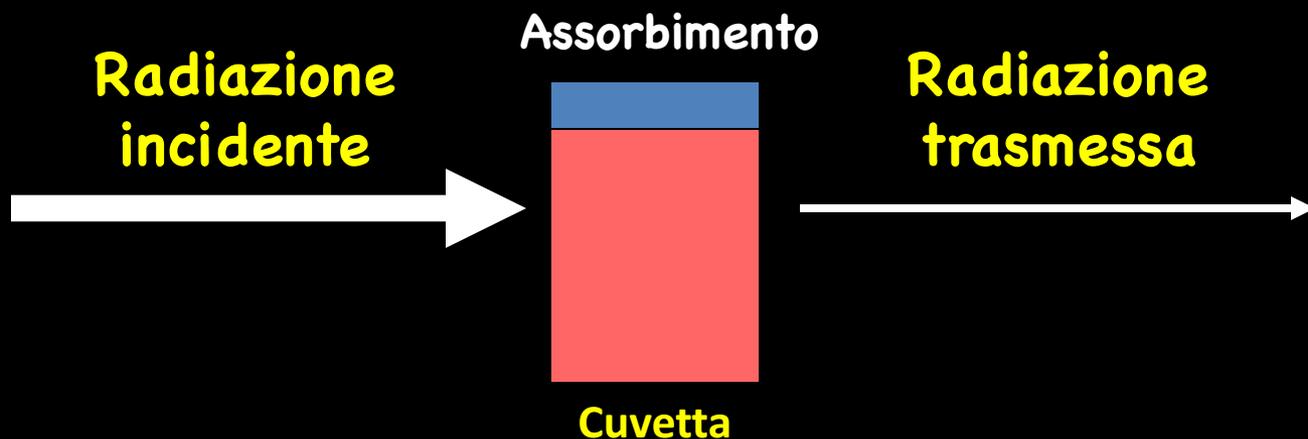
Ogni elemento è in grado di emettere  
la stessa radiazione che è in grado di  
assorbire!!

I metodi di analisi spettrochimici sono basati sull'analisi dello spettro delle sostanze, il quale può essere **di emissione o di assorbimento**: – si ottiene uno **spettro di emissione** quando si analizza un fascio di luce emesso, in opportune condizioni, da una sostanza; – si ottiene **uno spettro di assorbimento** quando si analizza un fascio di luce dopo che ha attraversato una sostanza.

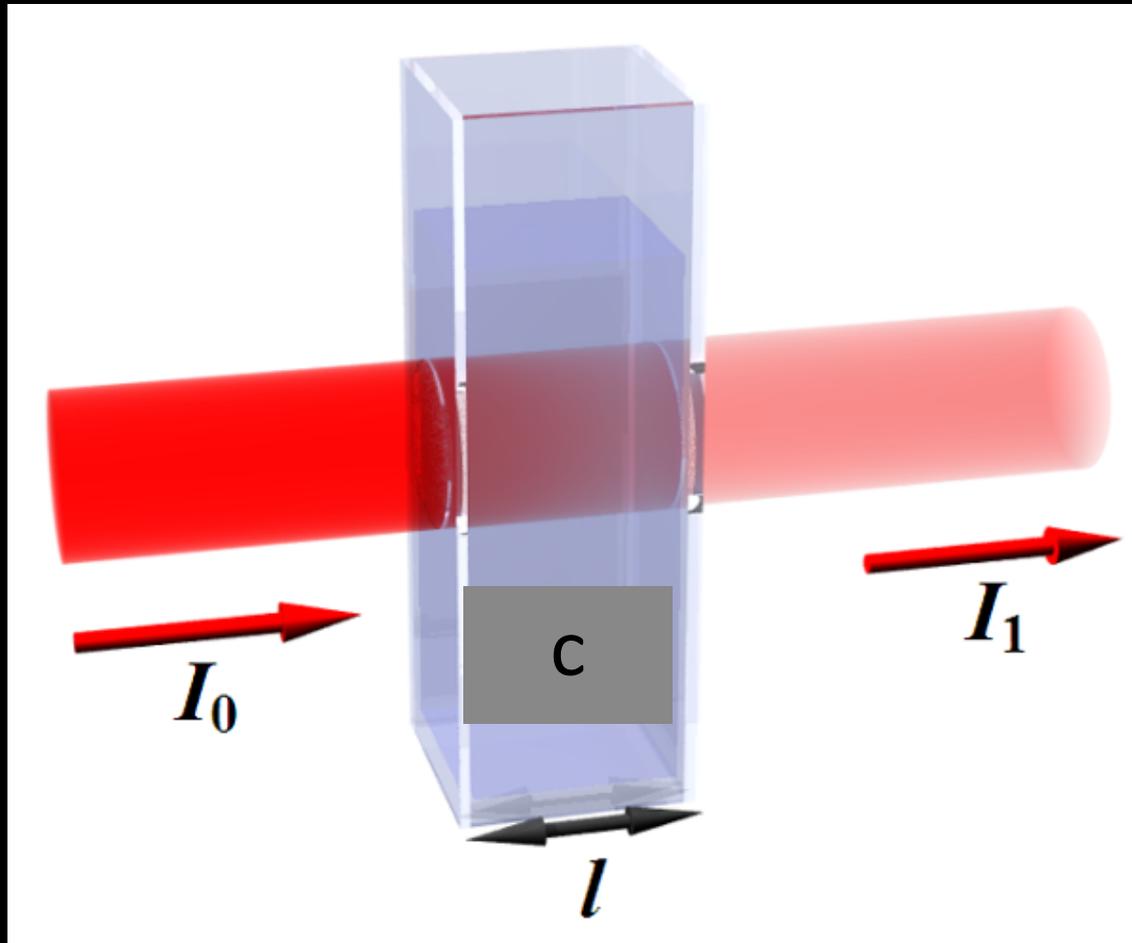
Per una stessa sostanza lo spettro di emissione e di assorbimento sono pressappoco come il positivo e il negativo di una fotografia, nel senso che una radiazione presente nello spettro di emissione sarà mancante in quello di assorbimento.

# Determinazione della concentrazione di composti in fase acquosa per spettrofotometria molecolare (colorimetria)

Si basa sulla reazione di un agente cromogenico per formare un composto o complesso colorato. Si utilizza una radiazione emessa nel visibile (400–850 nm). Il grado di assorbimento di una radiazione monocromatica da parte del campione posto in una "cella" o "cuvetta" è proporzionale al numero di ioni o molecole lungo il "cammino ottico". La legge che regola tale strumentazione è la **LEGGE DI LAMBERT-BEER**.



# La Legge di Lambert-Beer



Definiamo *Trasmittanza*  $T = I_t/I_0$

Trasmittanza :  $0 \leq T \leq 1$

$T = 1$ : la radiazione e` completamente trasmessa  $I_0 = I_t$

$T = 0$ : la radiazione e` completamente assorbita  $I_t = 0$

$$\text{Log} \frac{I_0}{I_t} = k.c.d \quad \text{Log} \frac{I_0}{I_t} = \text{Assorbanza}$$

$I_0$ : radiazione incidente;  $I_t$ : radiazione trasmessa;  $k$ : coefficiente di assorbimento;  
 $c$ : concentrazione;  $d$ : cammino ottico

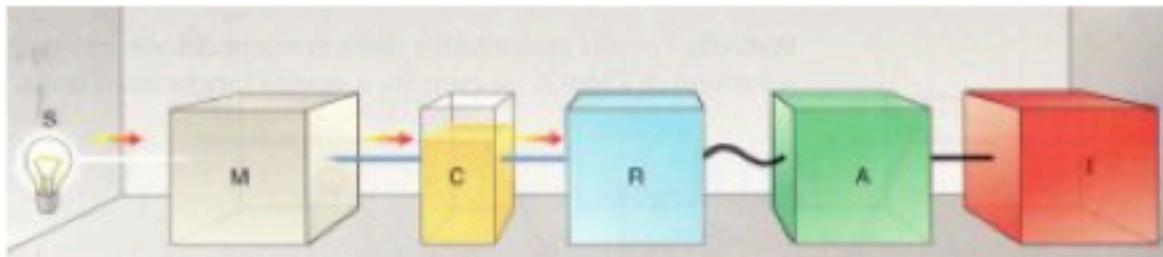
$$\text{Log} \frac{I_0}{I_t} = \text{Abs.}$$

Il coefficiente di estinzione molare (o assorbività molare specifica o coefficiente di assorbimento molare) di una molecola rappresenta l'assorbanza specifica di una soluzione a concentrazione unitaria della molecola ad una data lunghezza d'onda, attraverso una cella ottica unitaria.

$$\frac{1}{\text{concentrazione} * \text{lunghezza}} = \text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

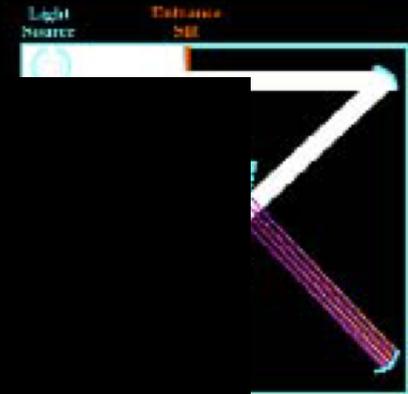
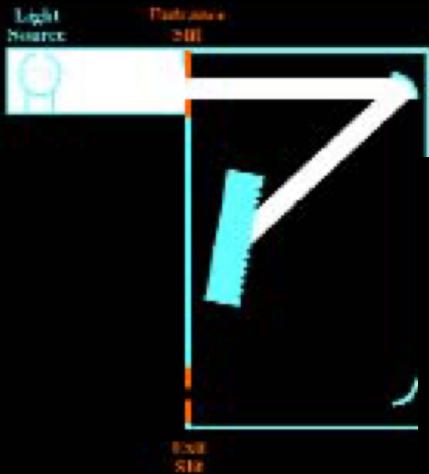
## La Legge di Lambert-Beer

# Schema a blocchi di uno spettrofotometro molecolare



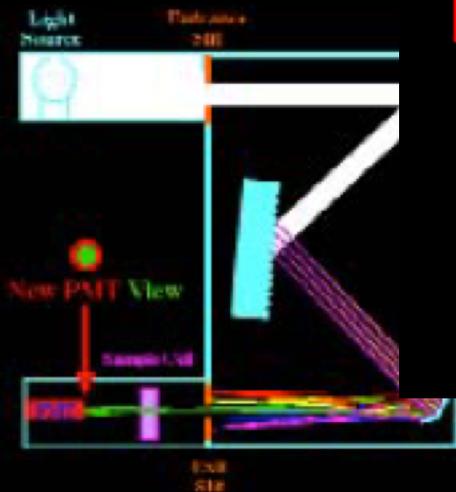
- S è la **sorgente luminosa**, che può essere una lampada a incandescenza per le analisi nel campo del visibile o una lampada al deuterio per le analisi nel campo dell'UV.
- M è il **monocromatore** che seleziona e lascia passare la lunghezza d'onda impostata dall'operatore e disperde le altre
- C è la **cuvetta** che contiene la soluzione da analizzare.
- R è il **rivelatore** che trasforma l'intensità della radiazione elettromagnetica giunta ad esso in un segnale elettrico
- A è l'**amplificatore** che amplifica il segnale elettrico del rivelatore
- I è il **registratore** che fornisce il valore di assorbanza

# Monocromatore



## Tuneable

# Monochromator



# Filamento di W

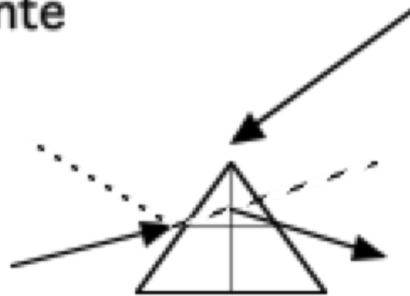


Sorgente

Selettore di  $\lambda$

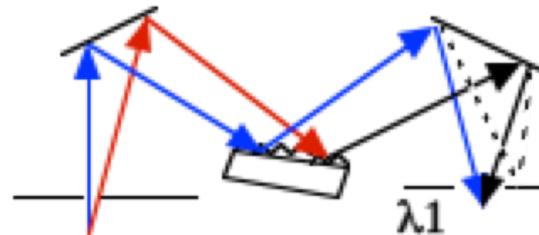
Rilevatore

Processore del segnale e registratore



Prisma

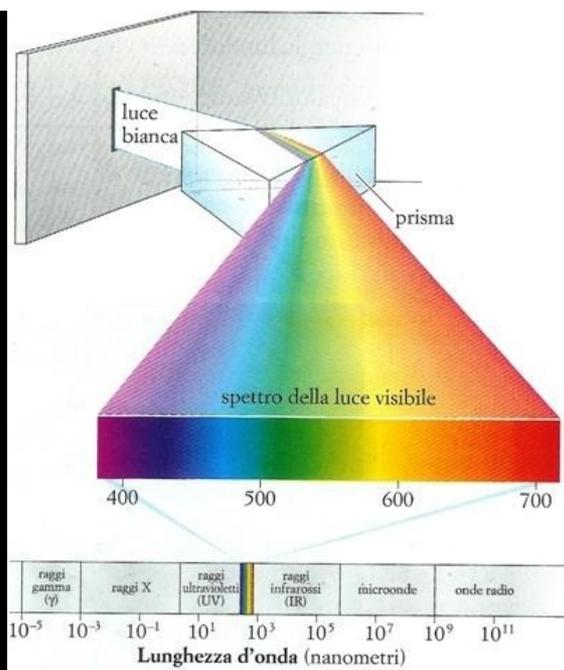
Reticolo a dispersione

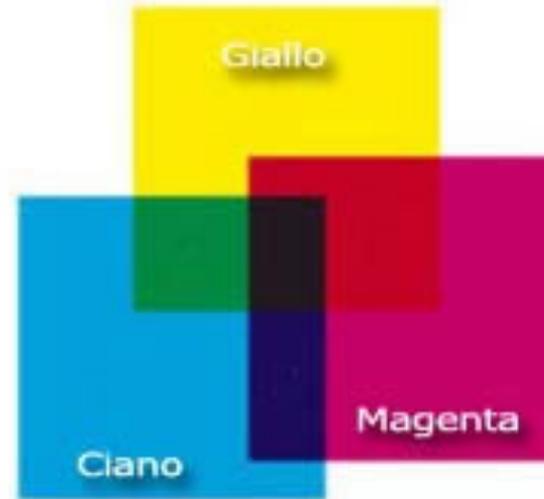


$\lambda_1$

$\lambda_2$

$\lambda_1 > \lambda_2$   
Piano focale



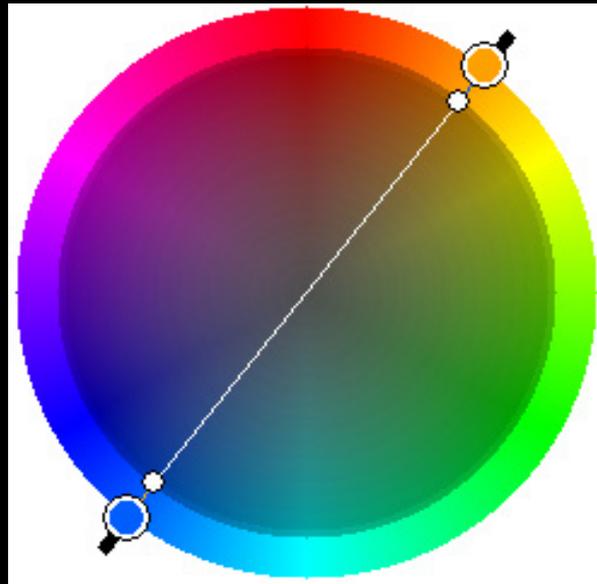


Sintesi additiva e sintesi sottrattiva

Tutti i colori possono essere ottenuti partendo da tre fasci luminosi: i cosiddetti colori primari, **rosso**, **verde** e **blu**. Questo procedimento si chiama "sintesi additiva". L'unione dei tre colori primari o fondamentali dà il bianco; quando i colori primari vengono uniti due a due si ottengono invece i **cosiddetti colori complementari**; il blu e il rosso danno il magenta (colore complementare del verde), il rosso e il verde danno il giallo (complementare del blu), il verde e il blu danno il ciano (complementare del rosso).

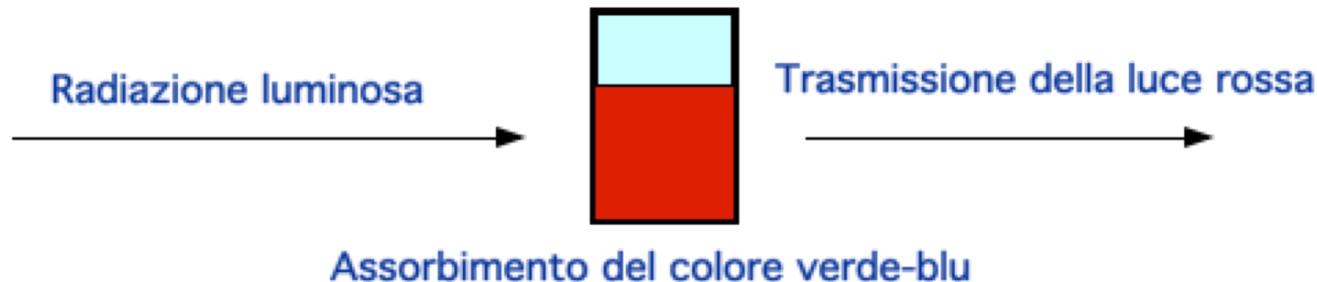
# Color Wheel

(ROYGBIV)



I colori complementari giacciono diametralmente all'opposto nella ruota dei colori. Quindi, il colore di un composto visto dagli occhi è il complementare del colore assorbito da un composto colorato. Quindi, completa il colore.

# Perché una soluzione é rossa?



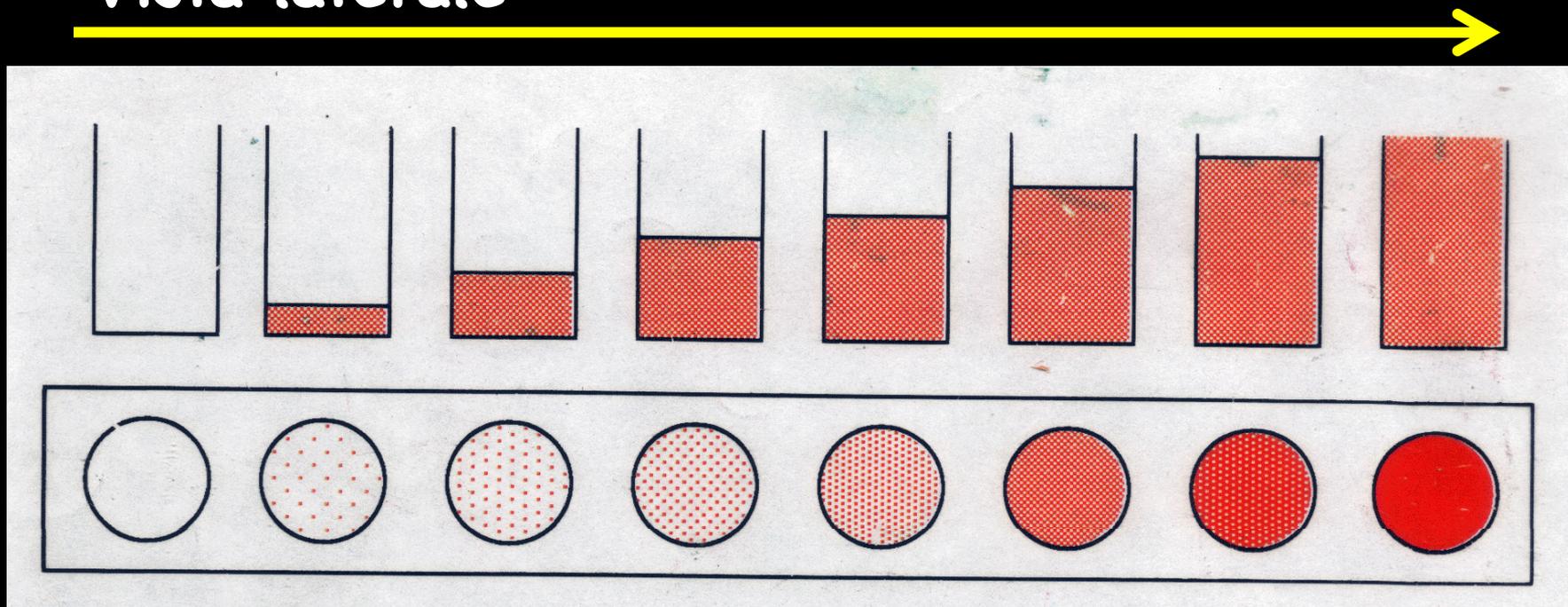
Quindi, per misurare l'assorbanza di una **soluzione rossa** trasmetteremo una radiazione **verde-blu** che é quella che viene assorbita.

Regione di $\lambda$	Colore	Colore complementare
400-435	violetto	giallo-verde
435-480	blu	giallo
480-490	blu-verde	arancio
490-500	verde-blu	rosso
500-560	verde	viola
560-580	giallo-verde	violetto
580-595	giallo	blu
595-650	arancio	blu-verde
650-750	rosso	verde-blu

# Colorimetria visuale o metodi occhiometrici

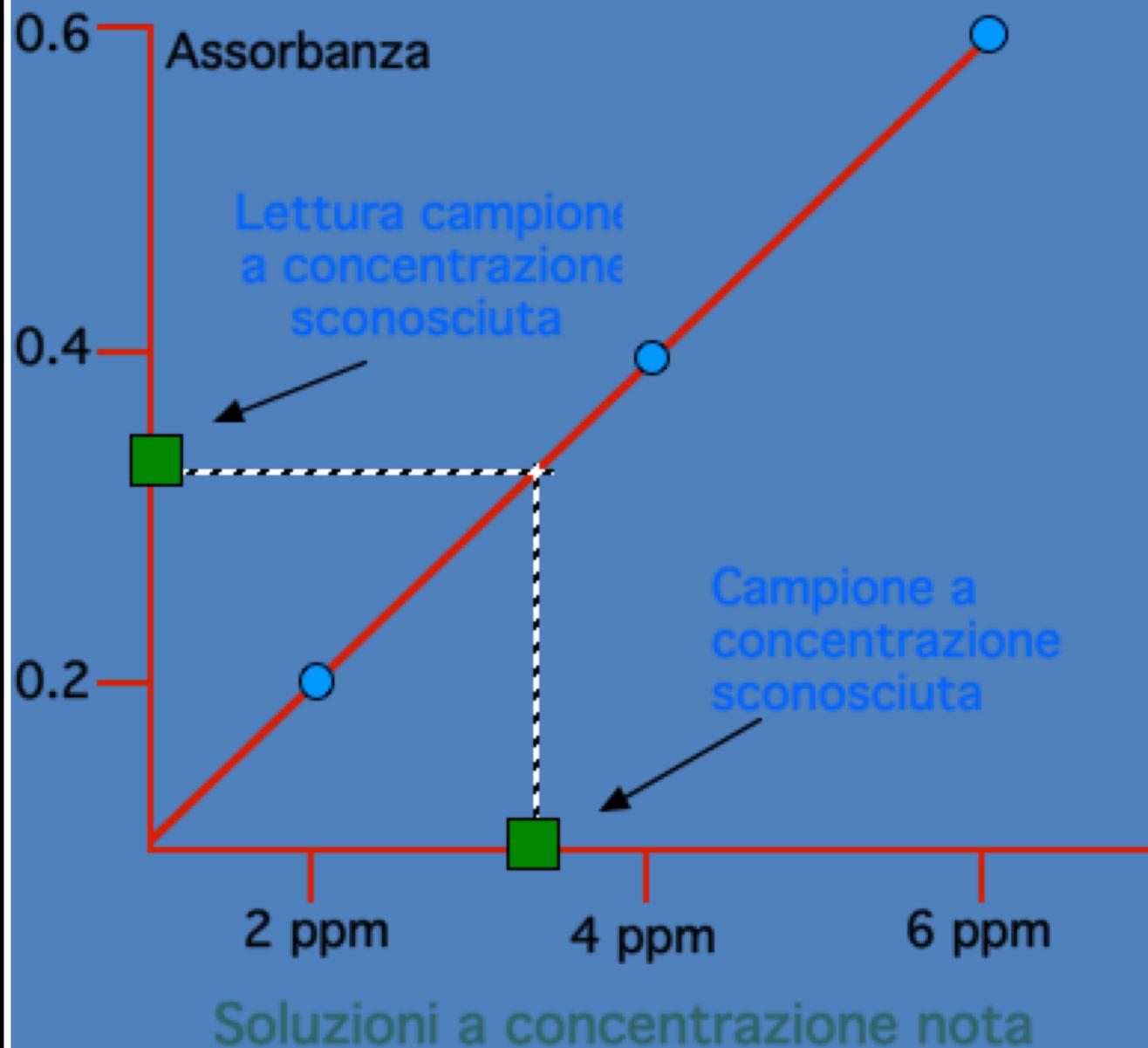
Sulla base dell'intensità del colore che si sviluppa.

**Vista laterale**



**Vista dall'alto**

# Retta di taratura



# Spettrofotometria di Assorbimento Atomico (AAS)

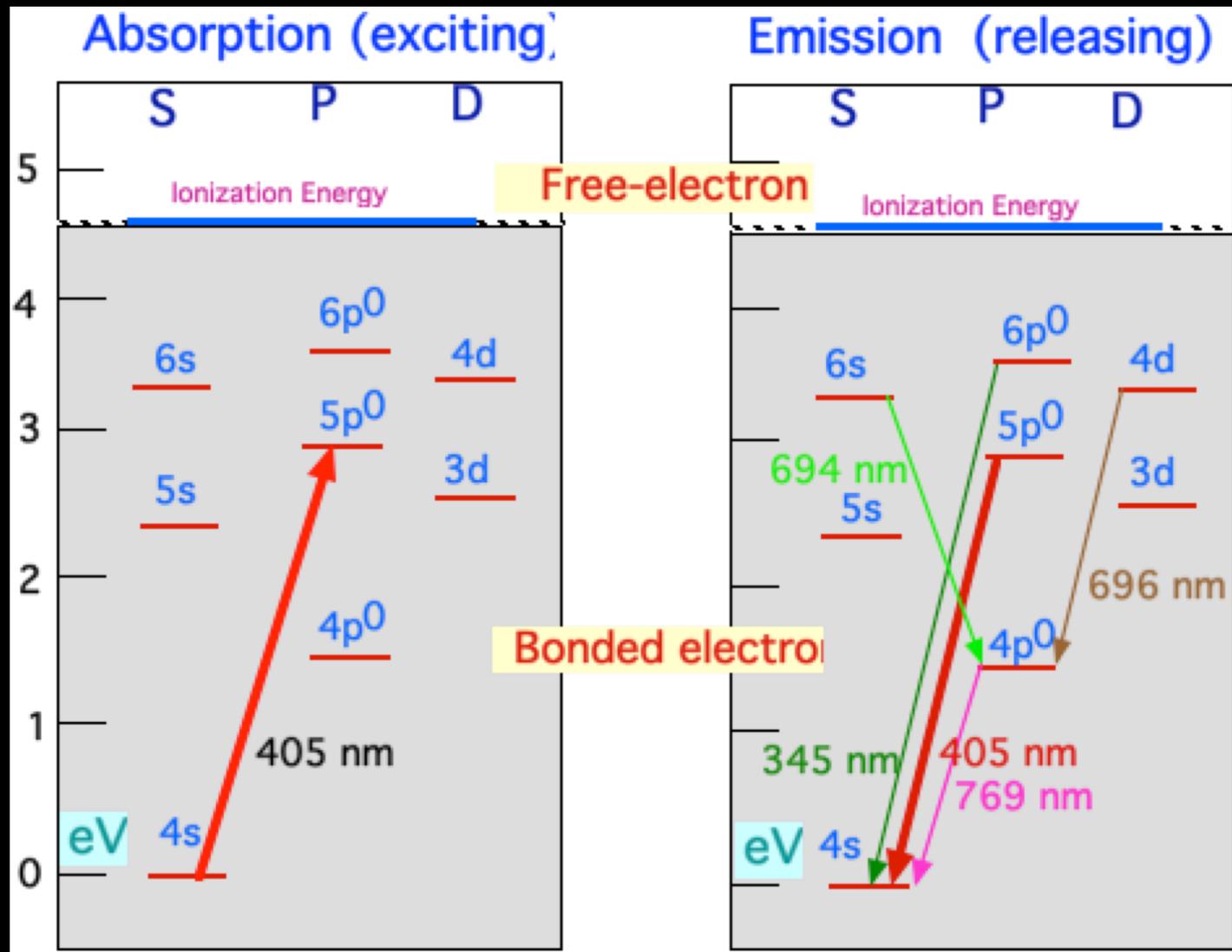
A. Walsh, "The application of atomic absorption spectra to chemical analysis", *Spectrochimica Acta*, 1955, 7, 108-117.



- La spettrofotometria di Assorbimento Atomico è un metodo quantitativo di analisi che può essere applicato a molti metalli e non-metalli

L'AAS coinvolge lo studio dell'assorbimento di energia radiante da parte di atomi neutri allo stato gassoso.

Un atomo è in grado di assorbire la stessa radiazione che è in grado di emettere



**Un atomo è in grado di assorbire la stessa radiazione che è in grado di emettere**

Il campo spettrale va da 852.1 nm, la lunghezza d'onda più sensibile per il cesio, a 193.7 nm, la lunghezza d'onda più usata per l'arsenico: lo spettrometro per AAS opera perciò nel campo spettrale degli spettrofotometri UV-vis.

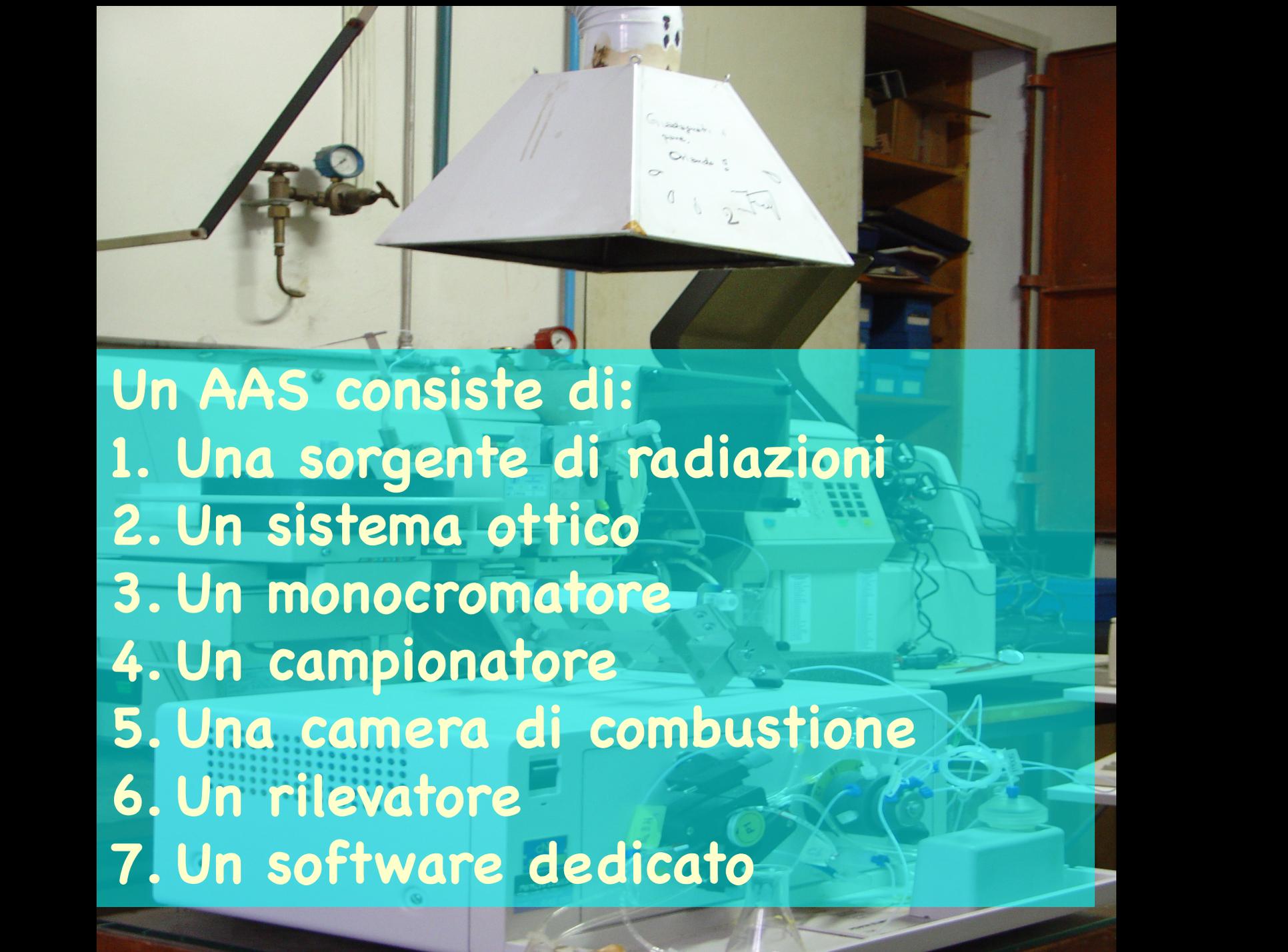
Il numero di elementi rilevabili è limitato dall'assorbimento dell'ossigeno, dall'assorbimento dei gas caldi: in pratica sono determinabili in fiamma i metalli e con il fornetto di grafite anche S, I e P.

Legend:

- Flame Only (Yellow)
- Flame & Furnace (Orange)

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	





Un AAS consiste di:

1. Una sorgente di radiazioni
2. Un sistema ottico
3. Un monocromatore
4. Un campionatore
5. Una camera di combustione
6. Un rilevatore
7. Un software dedicato

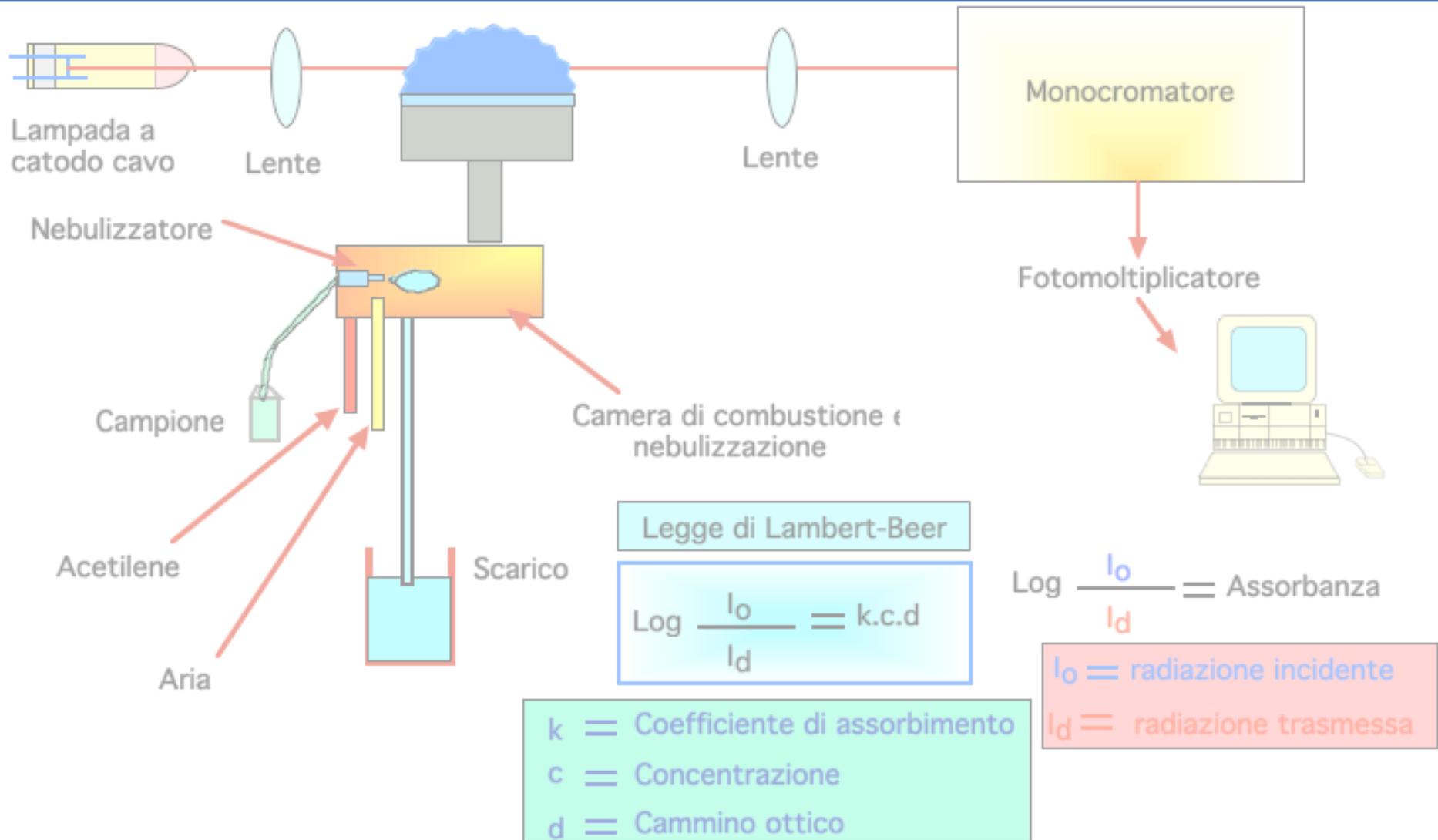
- In questo metodo, la radiazione, da una sorgente, è diretta attraverso il campione tramite un sistema ottico e poi trasmessa ad un detector.
- Più alta è la concentrazione dell'analita più elevata sarà l'Assorbanza prodotta dal campione.

# Legge di Lambert-Beer

$$\text{Log } \frac{I_0}{I_t} = k \cdot c \cdot d \quad \text{Log } \frac{I_0}{I_t} = \text{Assorbanza}$$

$I_0$ : radiazione incidente;  $I_t$ : radiazione trasmessa;  $k$ : coefficiente di assorbimento;  
 $c$ : concentrazione;  $d$ : cammino ottico

$$\text{Log } \frac{I_0}{I_t} = \text{Abs.}$$



# Lampade a catodo cavo

- La sorgente della radiazione è una lampada il cui catodo è composto dall'elemento che deve essere misurato
- Ogni elemento ha bisogno della sua lampada

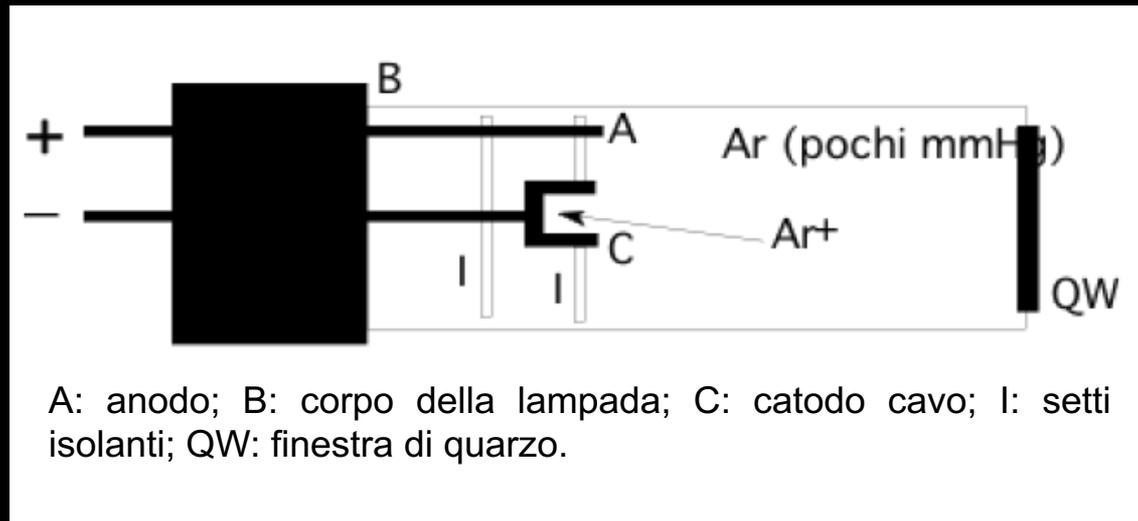


# La lampada a catodo cavo

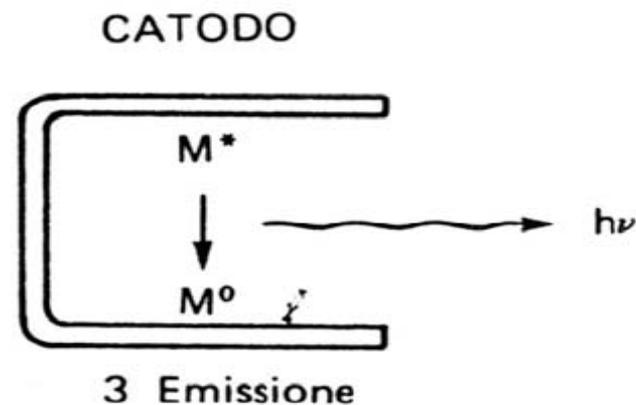
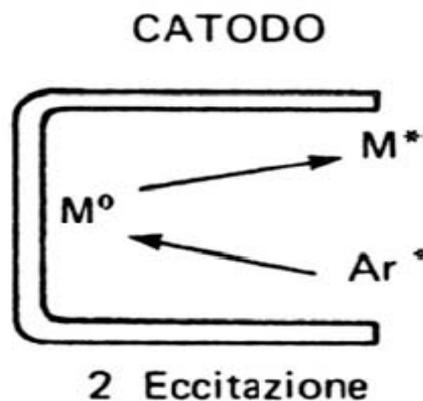
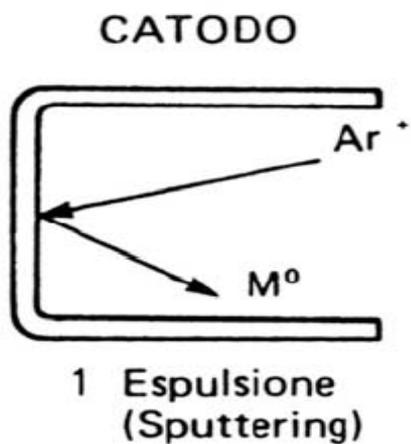
Una **lampada a catodo cavo** (HCL, Hollow Cathode Lamp) moderna consiste in un tubo di vetro riempito di un gas inerte (Ne o Ar) ad una pressione di circa 5 mmHg, nel quale sono inseriti un anodo formato da un filamento di W o Ni, e un catodo a forma di cilindro cavo, contenente il metallo o, più in generale, l'elemento di cui si desidera ottenere l'emissione delle righe di risonanza.

Applicando agli elettrodi un campo elettrico di alcune centinaia di volt, i pochi ioni ed elettroni presenti nel gas inerte vengono accelerati e, data la bassa pressione, riescono a raggiungere un'energia cinetica sufficiente a ionizzare per urto altri atomi.

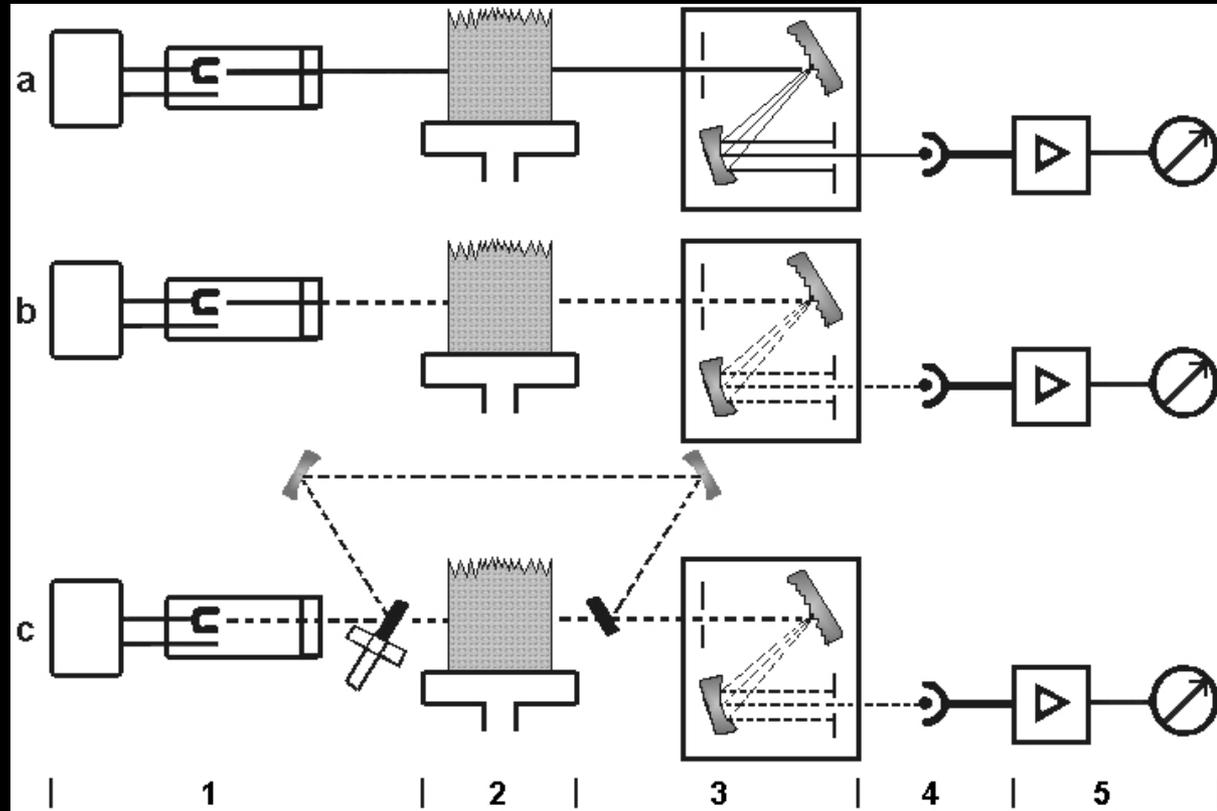
Si ha quindi la formazione di un vero e proprio **plasma**, in cui gli ioni positivi colpiscono la superficie del catodo provocando lo **sputtering** (emissione di atomi da una superficie bombardata da particelle) degli atomi di cui essa è costituita.



- Quando viene applicata una d.d.p. agli elettrodi, il gas di riempimento si ionizza (+); gli ioni positivi urtano il catodo provocando l'espulsione degli atomi superficiali che, dopo essere eccitati dal gas di riempimento con gli urti, ritornano allo stato fondamentale emettendo energia radiante. Queste lampade possono essere: a singolo elemento o multi elemento, meno sensibili di quello a singolo elemento perché possono dare sovrapposizione fra le righe spettrali.



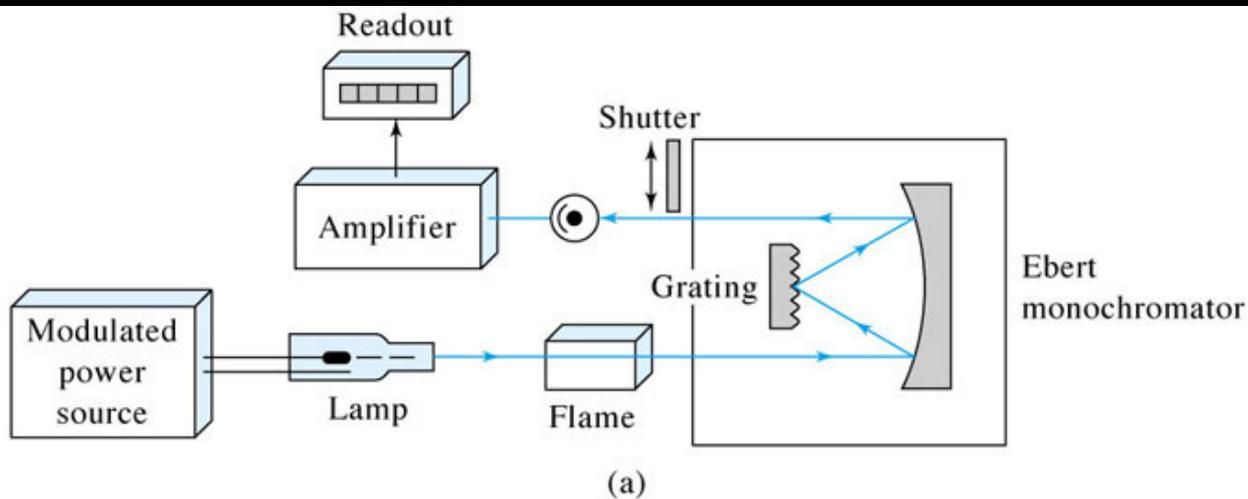
## Schemi a blocchi degli spettrometri di assorbimento atomico



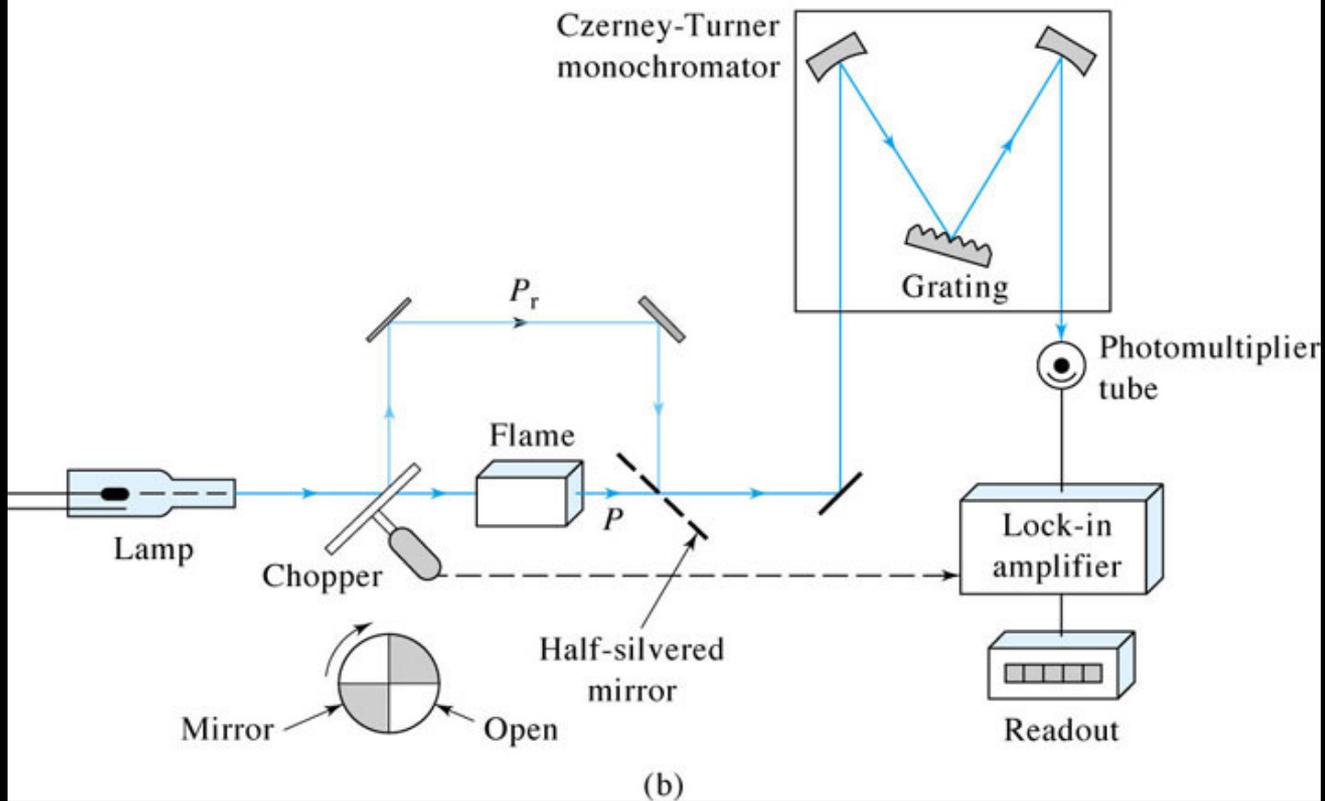
Schemi a blocchi di spettrometri di assorbimento atomico: a) strumento a **singolo raggio**/alimentazione continua; b) strumento a **singolo raggio**/alimentazione modulata; c) strumento a **doppio raggio**.

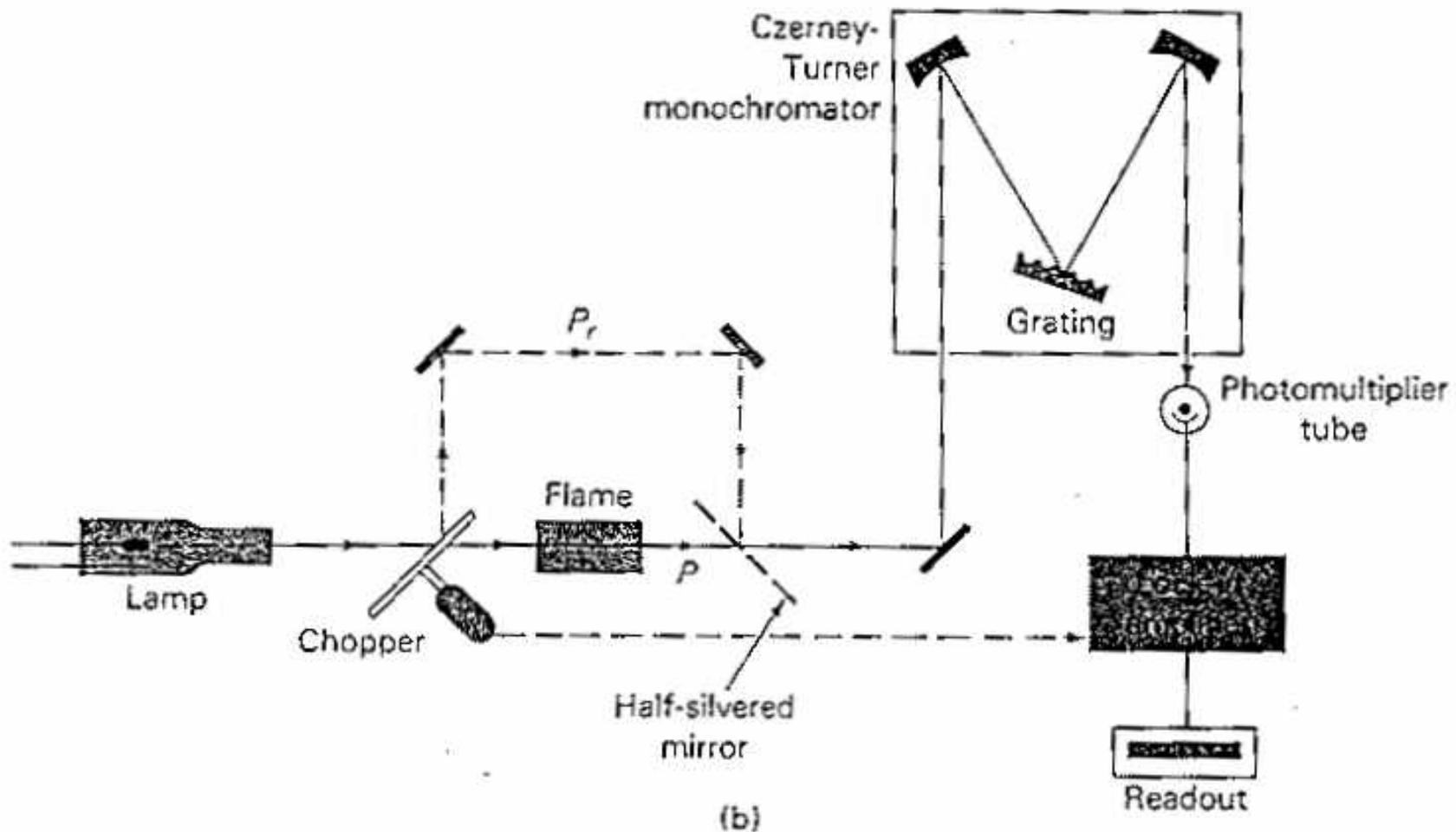
La modulazione della sorgente permette al rivelatore di distinguere la radiazione proveniente dalla HCL da quella emessa dalla fiamma. La modulazione può essere elettronica (modulazione dell'intensità di corrente applicata agli elettrodi della HCL) o meccanica (mediante chopper).

# Single beam

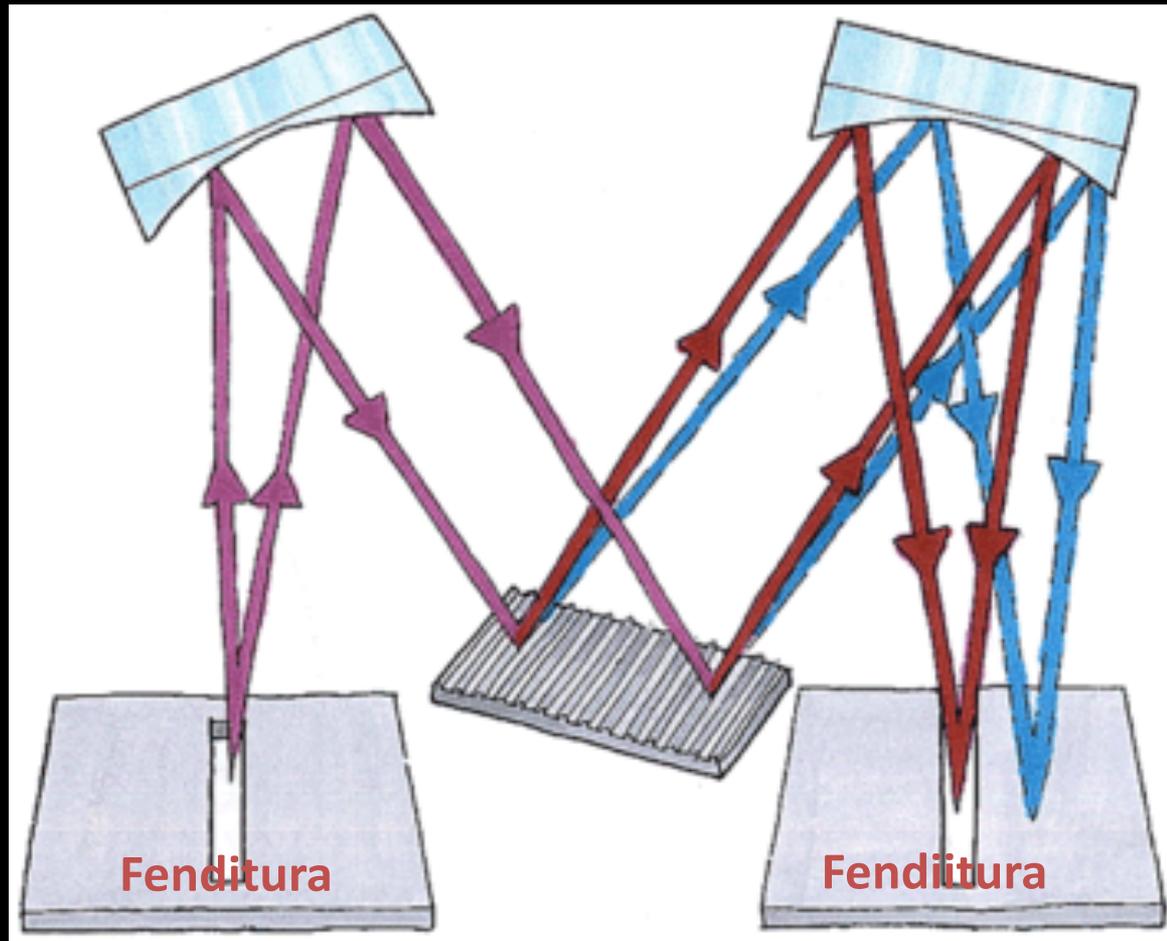


# Double beam





Il monocromatore serve per isolare una banda stretta di lunghezza d'onda.



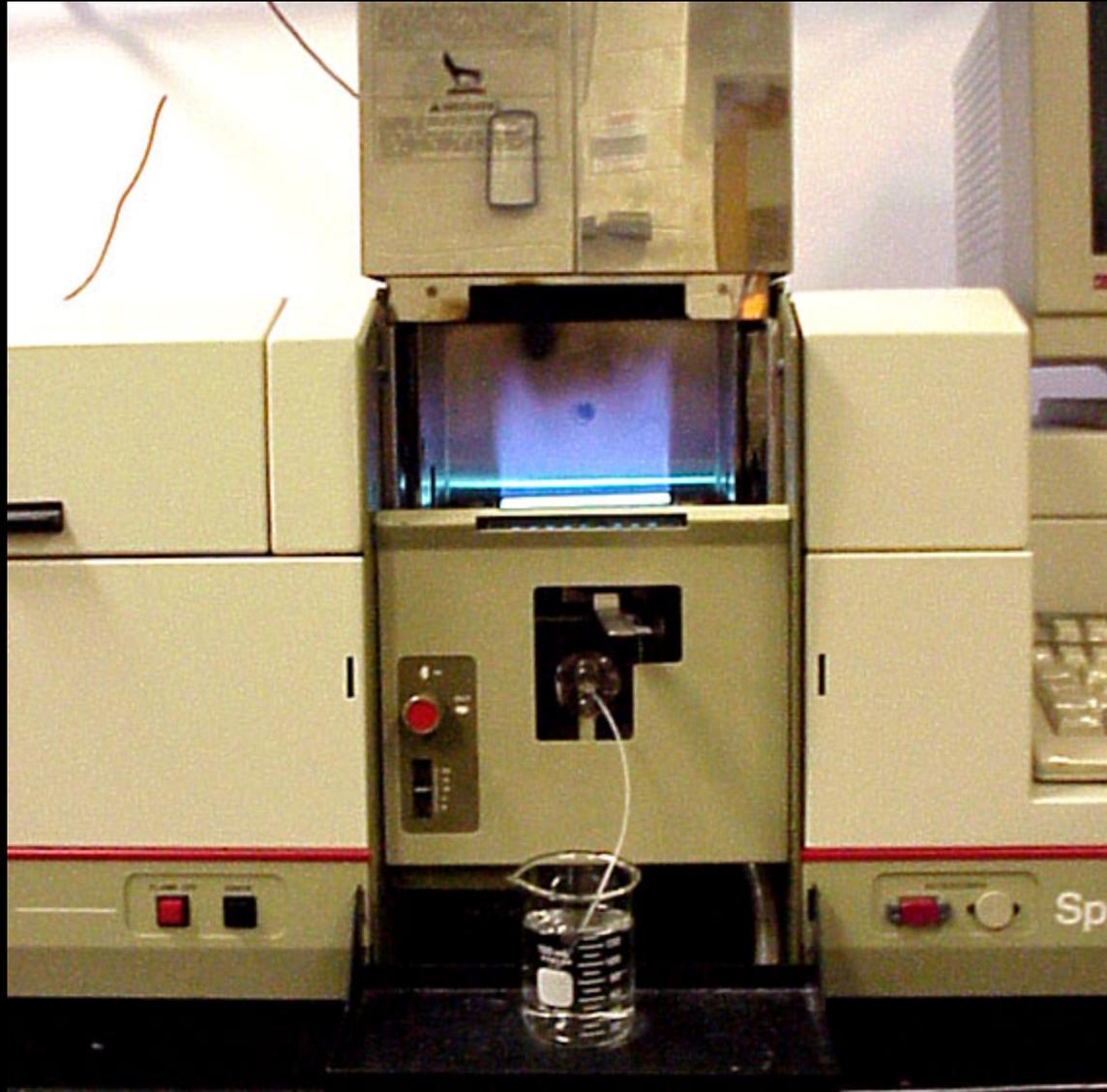
**Sorgente**

**Detector**

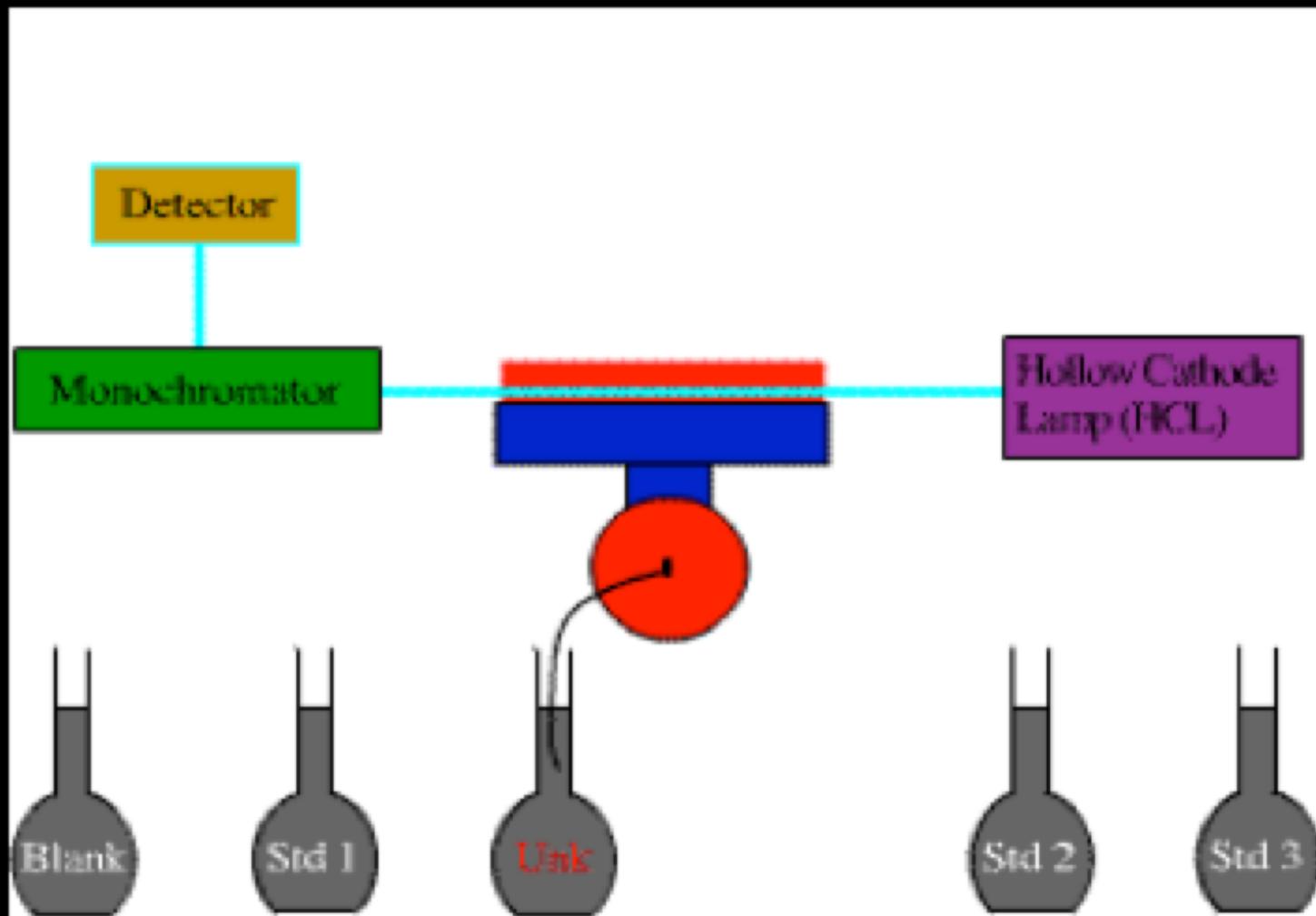
# LUNGHEZZA D'ONDA

Elements	Wavelength (nm)
Iron	249
Magnesium	289
Calcium	423
Sodium	589
Potassium	790

# Il campionatore, la camera di combustione e l'atomizzazione



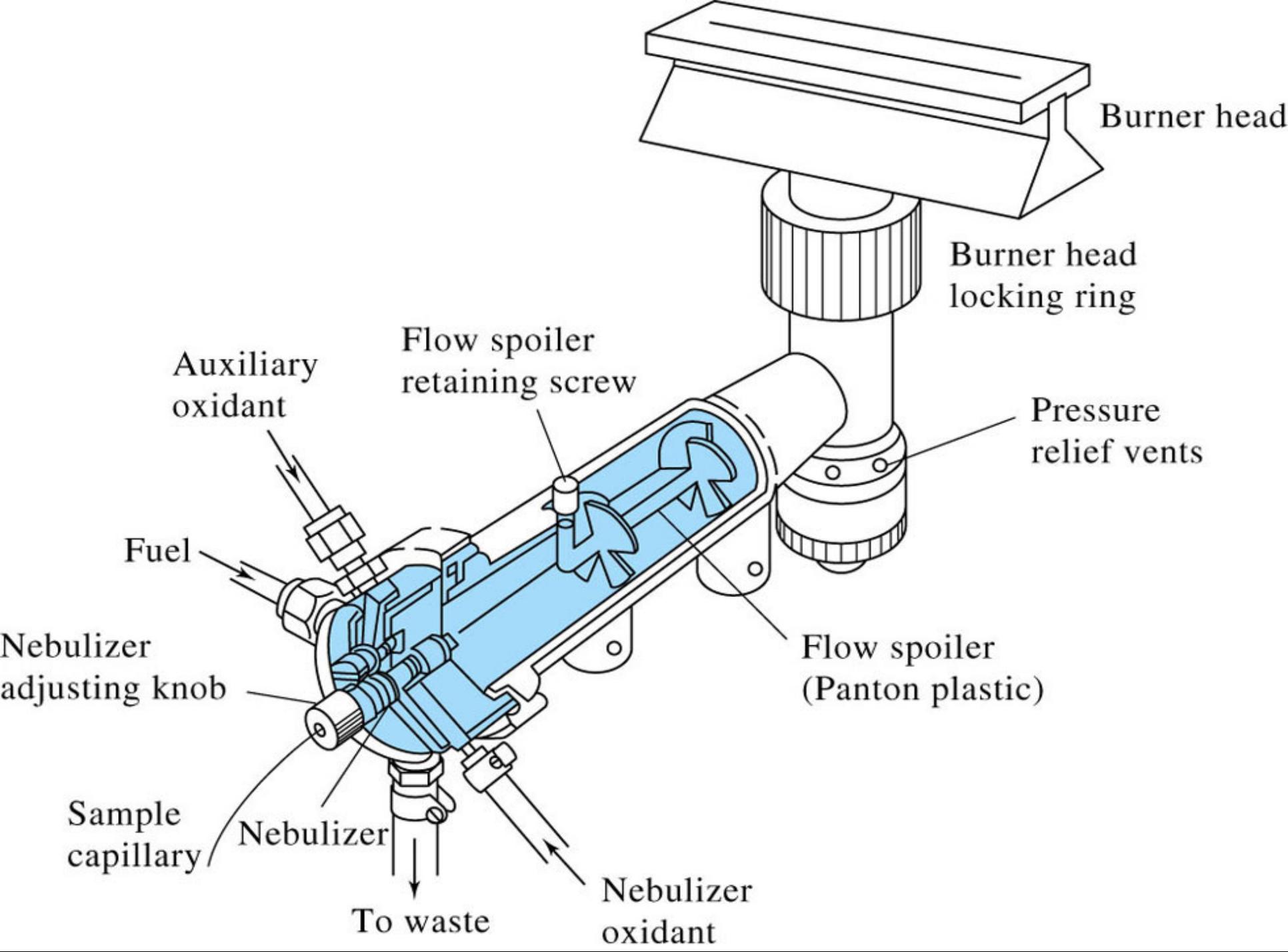
# Il campionatore



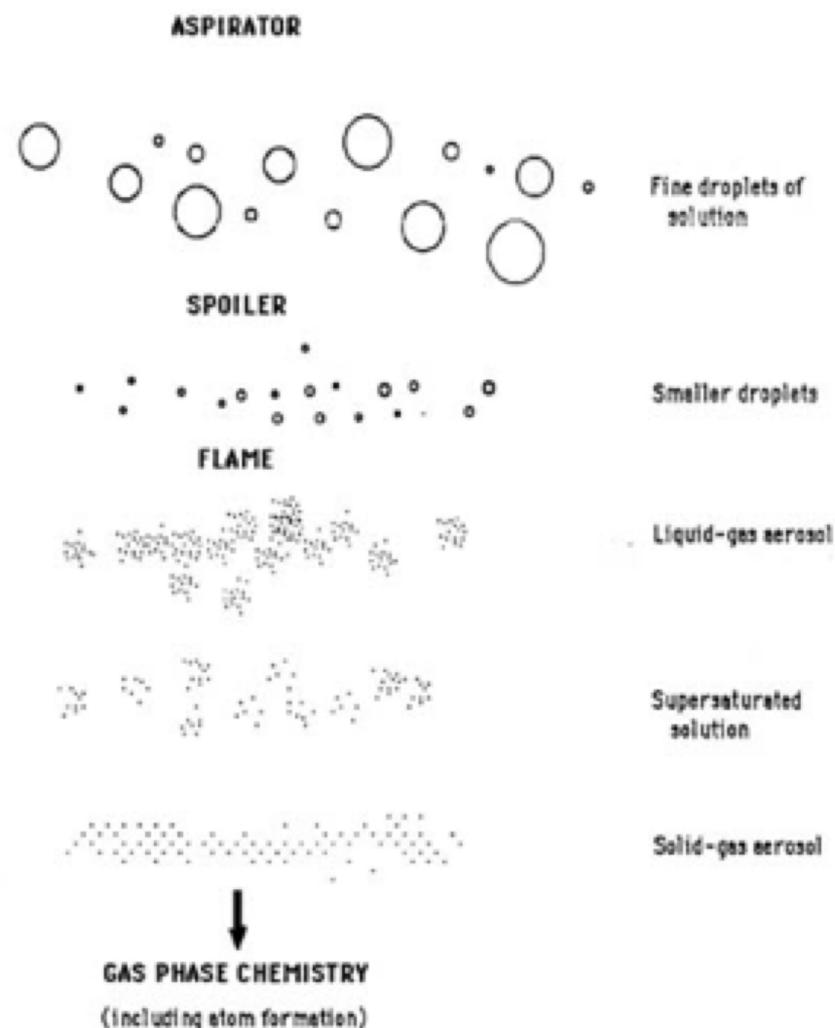
Il campione è  
vaporizzato nella  
fiamma

Il tubo di  
aspirazione  
trasferisce il  
campione verso  
la fiamma  
passando per la  
camera di  
combustione





What goes on in an Atomic Absorption Spectrophotometer?



All done in a variable temperature mixture of oxygen, nitrogen, acetylene, hydrogen, dicarbon, carbon monoxide, carbon dioxide, .....!

- Possono essere usati vari tipi di fiamma a seconda dell'elemento da analizzare: aria-acetilene ( $2300^{\circ}\text{C}$ ), aria-idrogeno ( $2050^{\circ}\text{C}$ ), protossido d'azoto-acetilene ( $2800^{\circ}\text{C}$ ) e aria/argon-idrogeno ( $300-800^{\circ}\text{C}$ ).
- Nei bruciatori con pre-miscelazione, solo una piccola frazione di soluzione aspirata giunge alla fiamma.

## Le funzioni della fiamma sono per:

1. Convertire i costituenti del campione liquido alla stato vapore.

2. Decomporre i costituenti in atomi o molecole semplici:



3. Eccitare elettronicamente una frazione delle specie atomiche o molecolari risultanti:



**Tabella 24-1**

Classificazione dei metodi spettrali atomici

<b>Metodo di atomizzazione</b>	<b>Temperatura tipica di atomizzazione, °C</b>	<b>Base del metodo</b>	<b>Nome comune ed abbreviazione del metodo</b>
Fiamma	1700–3150	Assorbimento	Spettroscopia di assorbimento atomico, AAS
		Emissione	Spettroscopia di emissione atomica, AES
		Fluorescenza	Spettroscopia di fluorescenza atomica, AFS
Elettrotermico	1200–3000	Assorbimento	Spettroscopia di assorbimento atomico elettrotermico, ETAAS
		Fluorescenza	Spettroscopia di fluorescenza atomica elettrotermica
Plasma ad accoppiamento induttivo	6000–8000	Emissione	Spettroscopia con plasma ad accoppiamento induttivo, ICP
		Fluorescenza	Spettroscopia di fluorescenza con plasma ad accoppiamento induttivo
Plasma a corrente continua	6000–10000	Emissione	Spettroscopia con plasma DC, DCP
Arco elettrico	4000–5000	Emissione	Spettroscopia di emissione con arco
Scintilla	40000 (?)	Emissione	Spettroscopia di emissione a scintilla

## Tabella 24-2

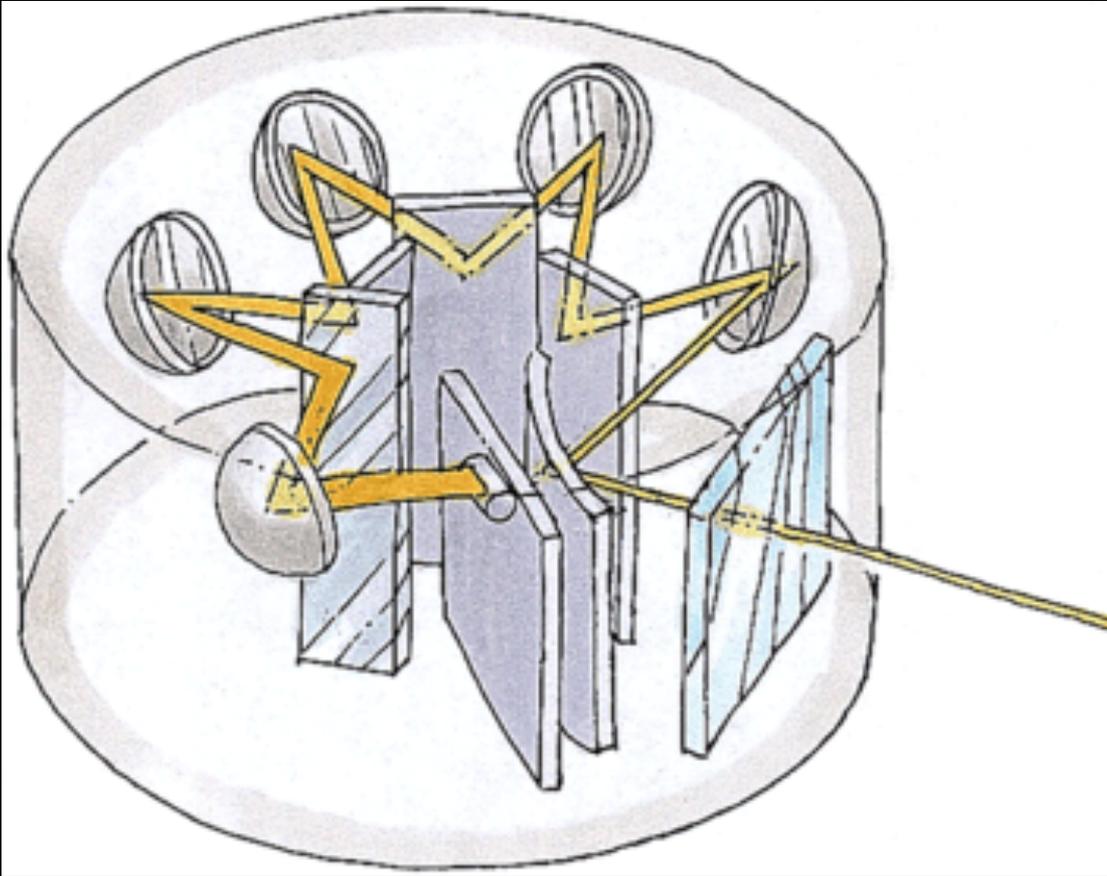
Fiamme usate nella spettroscopia atomica

Combustibile e comburente	Temperatura, °C
Gas/Aria	1700–1900
Gas/O <sub>2</sub>	2700–2800
H <sub>2</sub> /Aria	2000–2100
H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	2550–2700
*C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /Aria	2100–2400
*C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	3050–3150
*C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> O	2600–2800

\* Acetilene

# Fotomoltiplicatore

Il fotomoltiplicatore converte la radiazione trasmessa in segnale elettrico.



La radiazione colpisce il materiale del fotocatodo che è presente come deposito fine nelle finestre di entrata, con produzione di  $e^-$  per effetto fotoelettrico.

L'effetto **fotoelettrico** è l'emissione di elettroni dalla materia per assorbimento di una radiazione elettromagnetica.

Sono detector sensibili ( $10^8$ ) alla radiazione negli UV, visibile e vicino IR

# Photomultiplier Tube

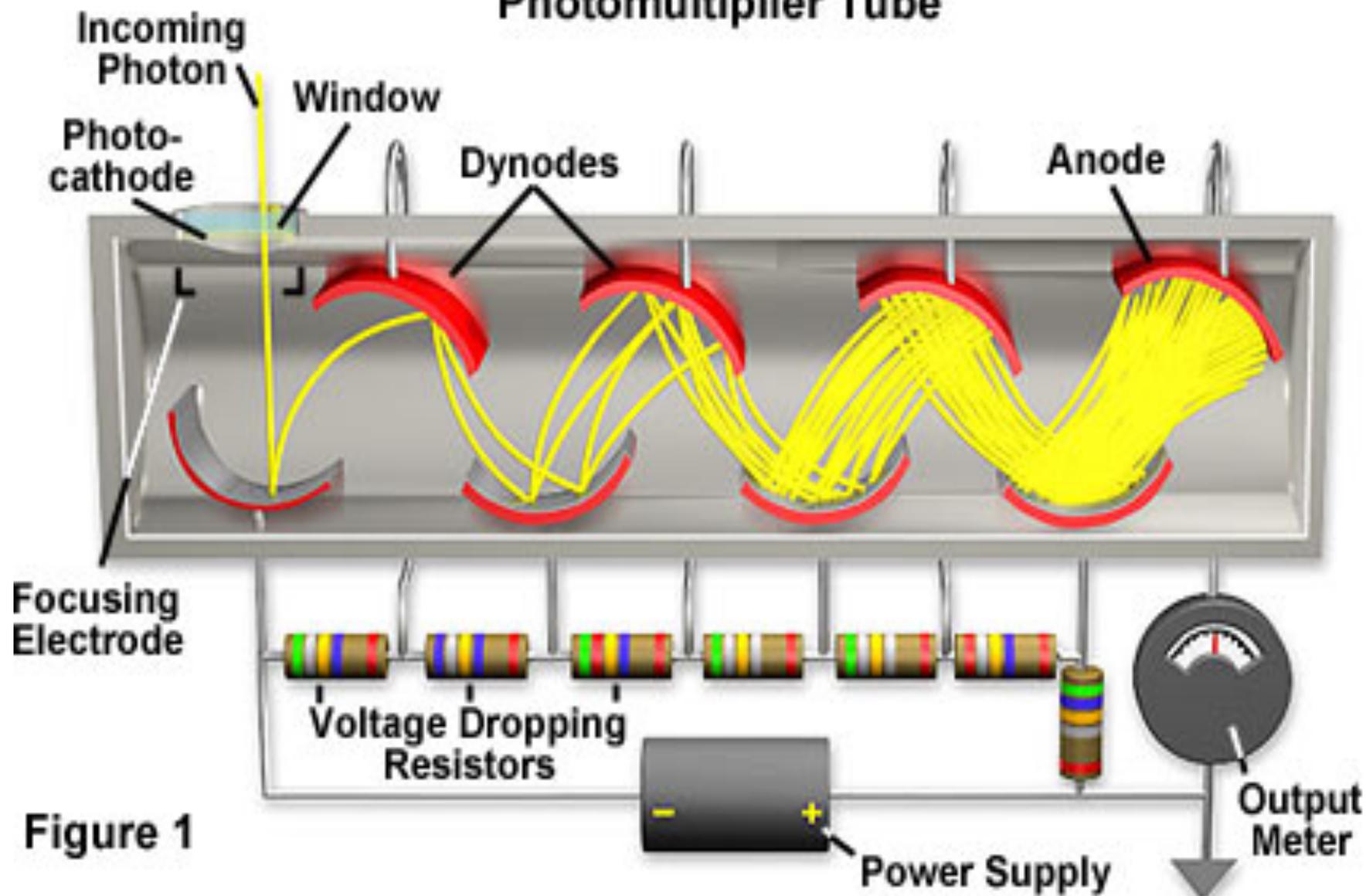
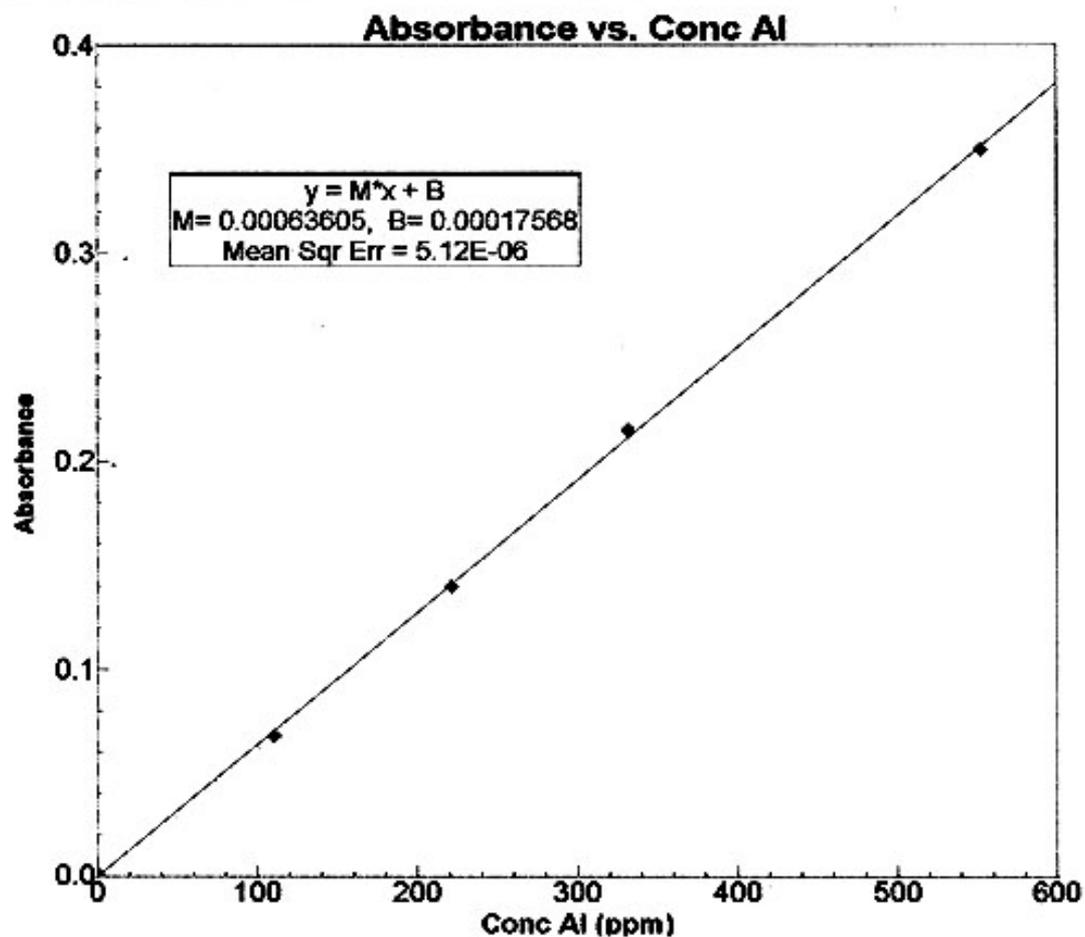


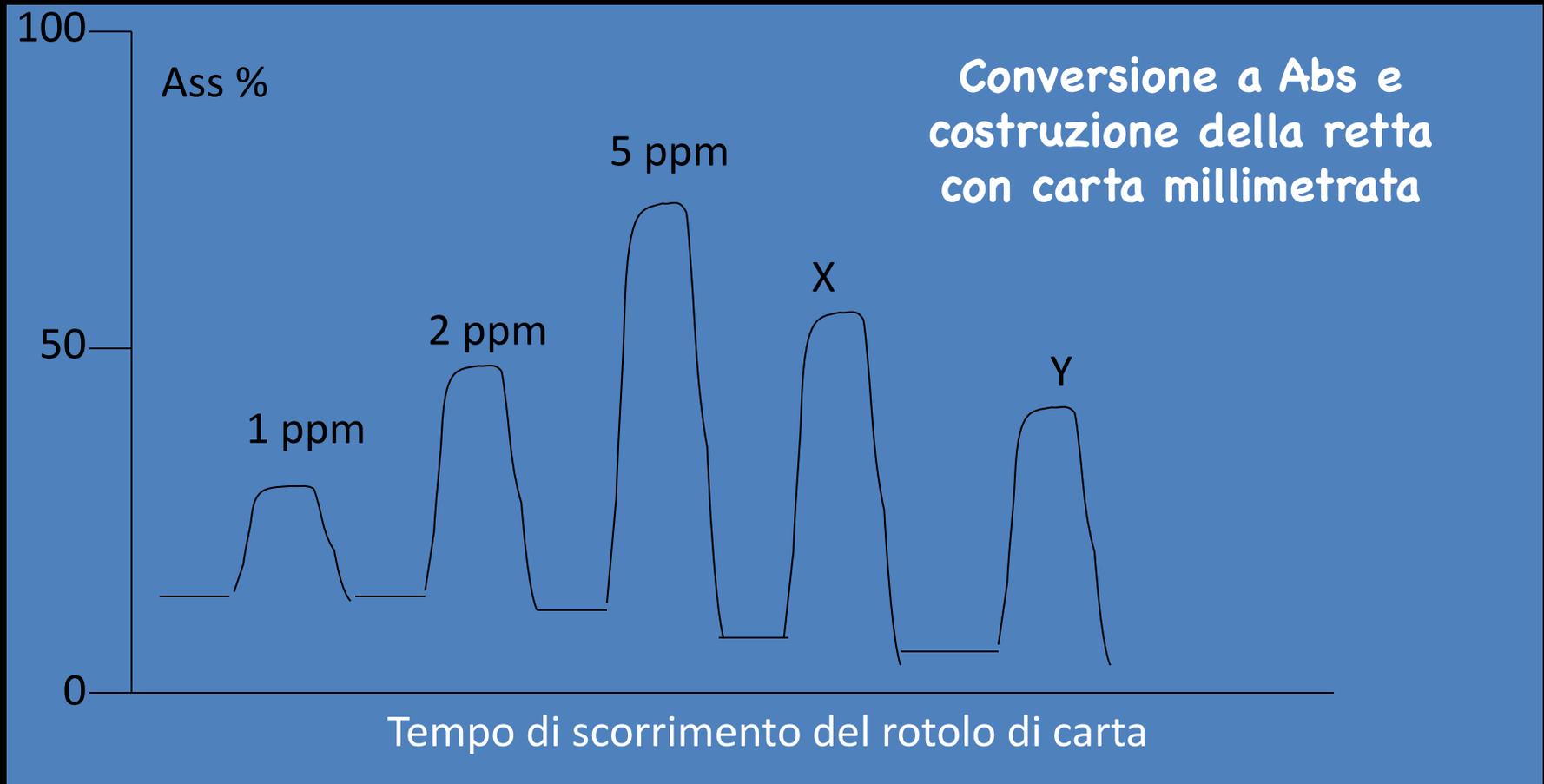
Figure 1

Data Set 1: Data		
Row Num	Conc Al (ppm)	Absorbance ( )
1	0.00	0.001
2	110.50	0.068
3	221.00	0.140
4	331.50	0.215
5	552.50	0.350
Number	5	5
Mean	243.10	0.155
Min	0.00	0.001
Max	552.50	0.350
Std Dev	212.55	0.135

Calibration Curve for the Determination of Aluminum by Atomic Absorption Spectroscopy



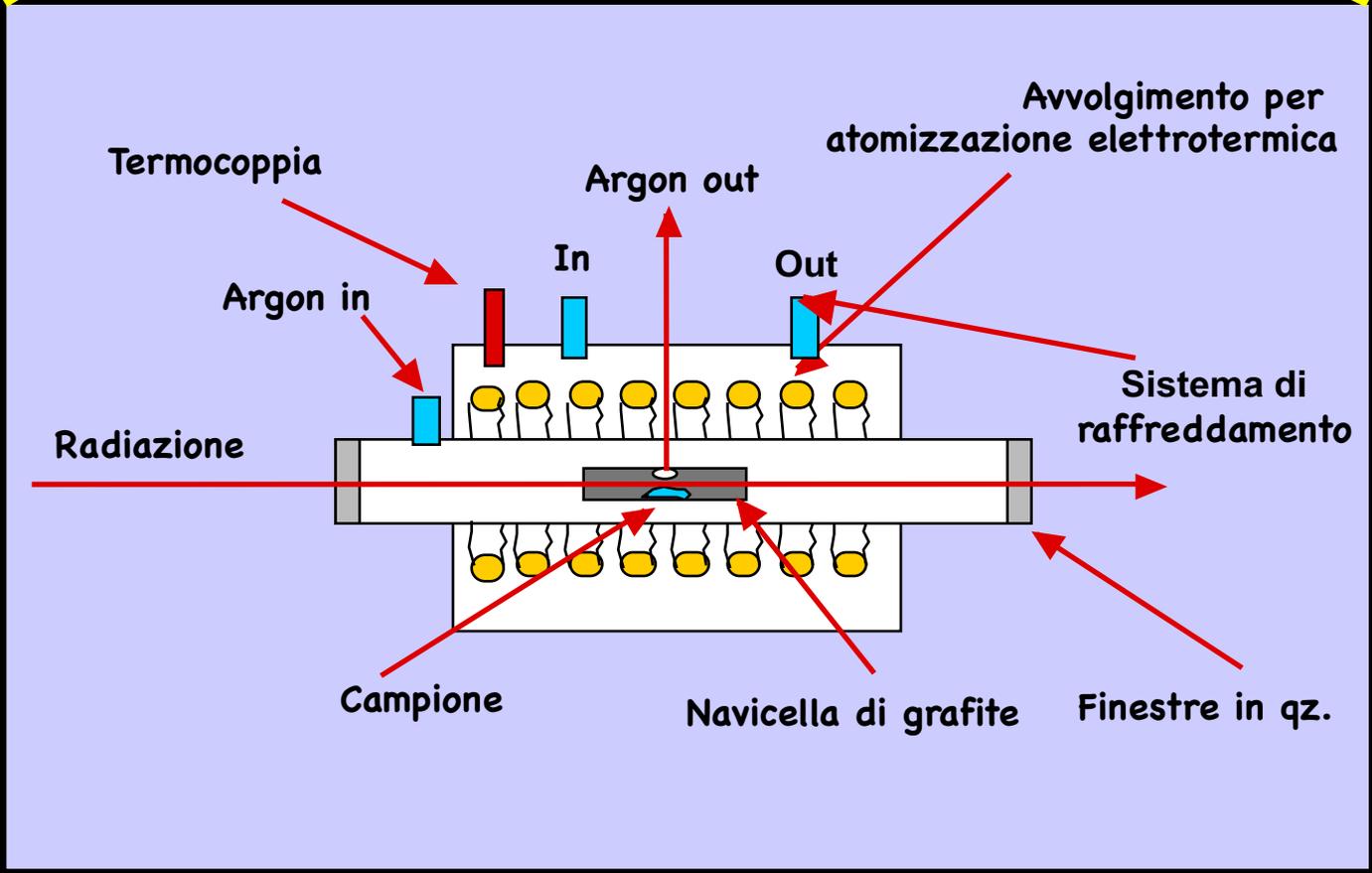
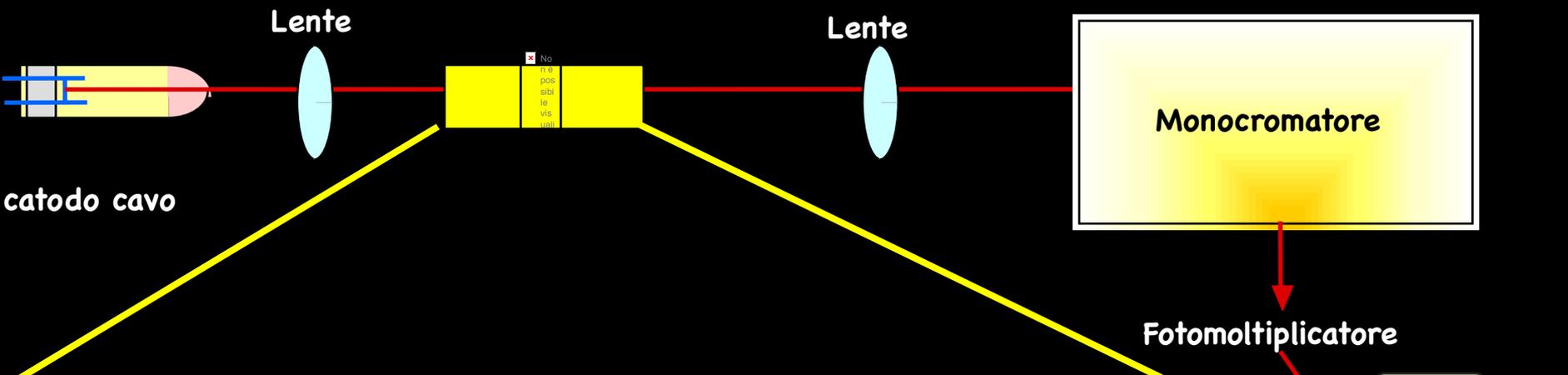
Come potevamo calcolare quantitativamente le concentrazioni senza il software?



$T=I/I_0 \rightarrow$  varia a 0 a 1 ma si può esprimere in %  $\rightarrow$  assorbimento! Trasformazione in assorbanza!

# Fornetto a Grafite - AAS

- I campioni sono atomizzati per atomizzazione elettrotermica
- Si ha un incremento in sensibilità
  - Un più largo raggio di impiego



**GF-AAS**

# GF-AAS

Gli elementi in traccia nei materiali geologici sono troppo bassi per poter essere determinati per AAS

Il GF-AAS permette di superare alcuni di questi problemi poiché il campione è vaporizzato direttamente. Solitamente l'utilizzo di tale metodologia presuppone l'eliminazione della matrice tramite separazione. I materiali possono essere utilizzati "tal quale". Se le concentrazioni degli elementi da determinare sono molto basse, possono utilizzare metodi di preconcentrazione che possono arricchire gli elementi di interesse di 50-100 volte. Le concentrazioni determinabili con tale strumentazione possono raggiungere (senza pre-concentrazione) da pochi µg/ton a decine di mg/ton.

La procedura di misura è simile a quella dell'AAS con fiamma dove la fiamma è sostituita da un forno riscaldato elettricamente che atomizza l'elemento di interesse. Le fasi di atomizzazione sono 4:

1. EVAPORAZIONE per l'eliminazione del solvente (100-150 °C da pochi secondi)
2. CALCINAZIONE per eliminare la matrice del campione che trattiene l'analita (250-1200°C da pochi secondi)
3. ATOMIZZAZIONE per atomizzare e vaporizzare l'analita (circa 5 secondi a 900-1000°C)
4. PULIZIA della navicella per pochi secondi ad una temperatura superiore a quella di atomizzazione.

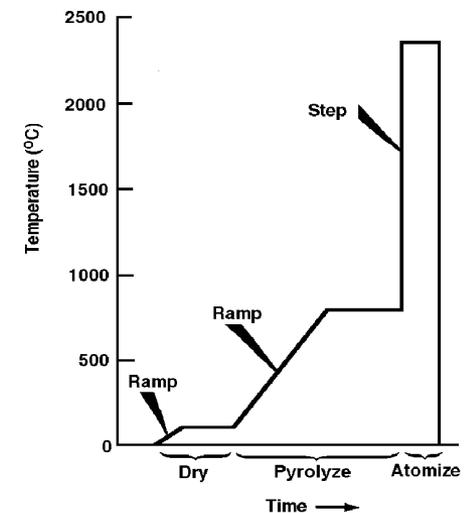
## Correzioni del "background"

Evaporazione

Calcinazione

Atomizzazione

Pulizia



# Interferenze

Le interferenze più comuni in AS sono di due tipi:

**Interferenze chimiche:** dovute prevalentemente alla formazione di composti che influiscono sul rendimento dell'atomizzazione o a ionizzazione dell'analita.

**Interferenze spettrali:**

- quelle dovute alla presenza di righe di assorbimento di atomi diversi dall'analita sono relativamente rare.
- quelle dovute alla presenza di specie radicaliche o molecolari sono molto frequenti e producono generalmente un aumento del fondo (background).

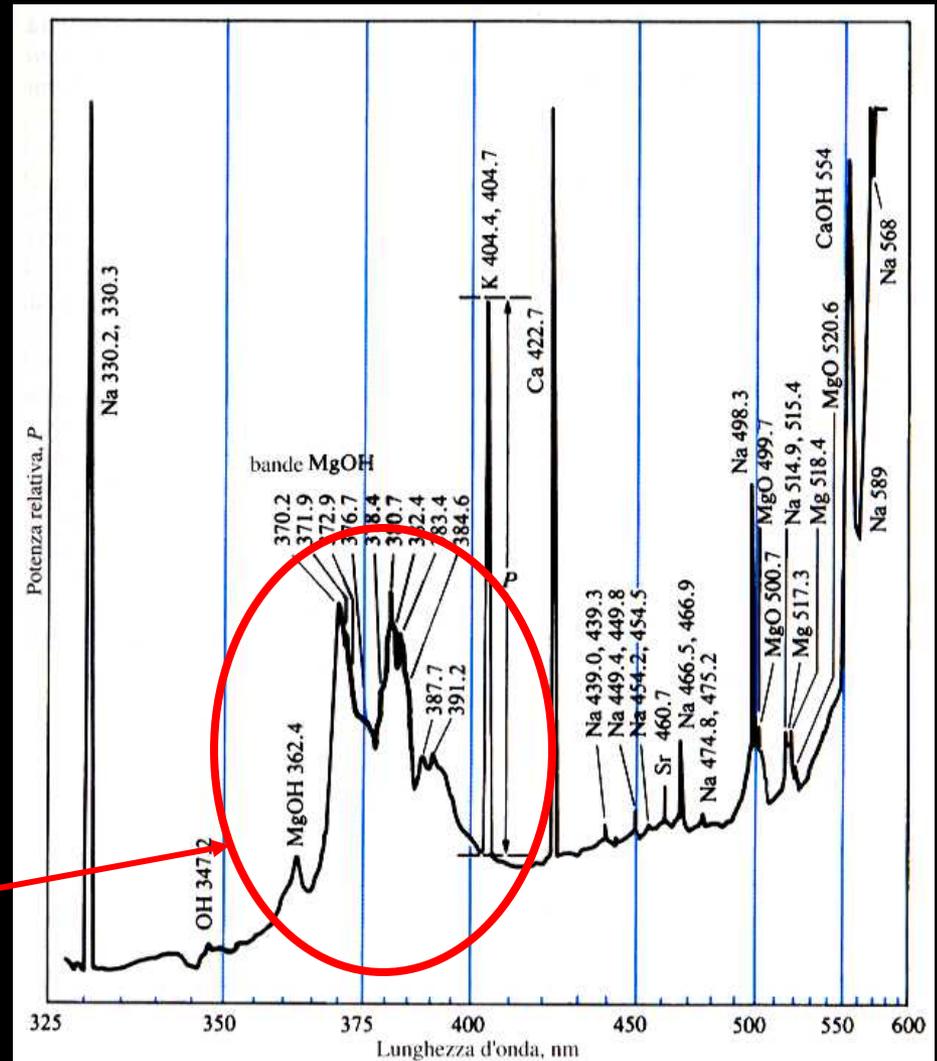
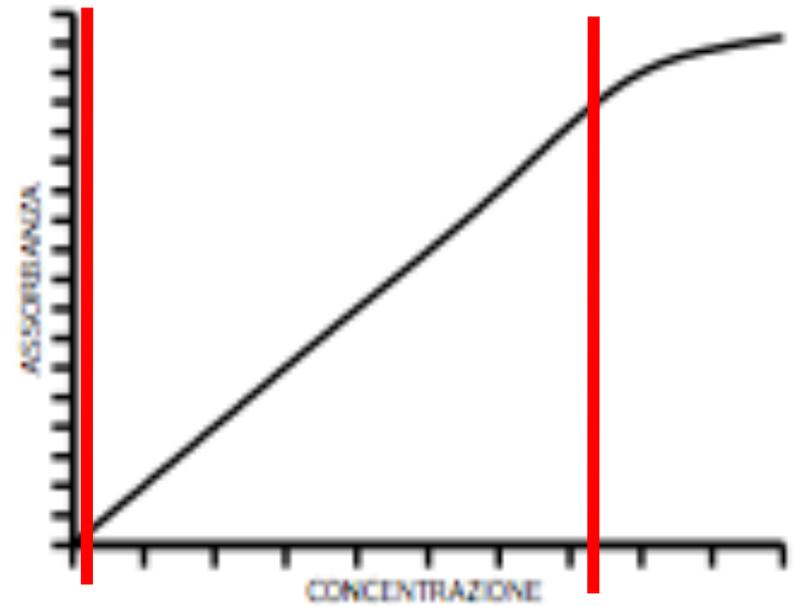
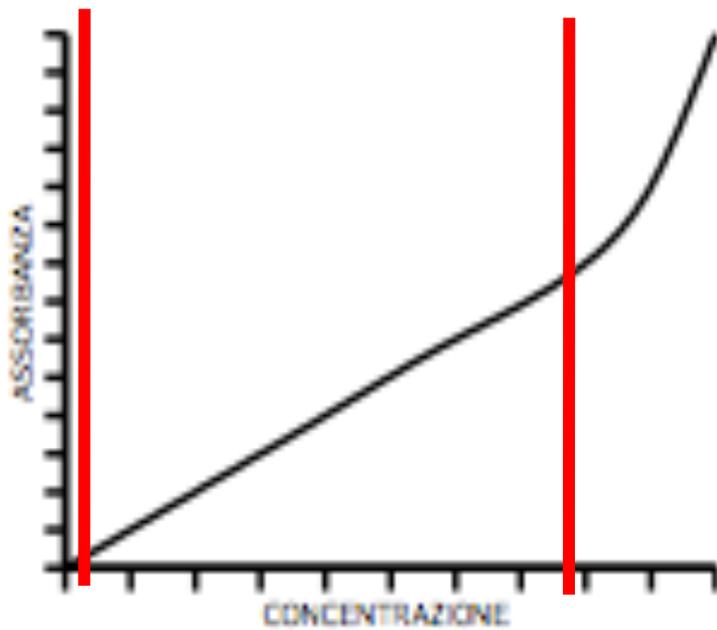


Figura 24-6

Spettro di emissione di soluzione salina ottenuto con una fiamma ossigeno/idrogeno. (R. Hermann e C. T. J. Alkelmade, *Chemical Analysis by Flame Photometry*, II ed., p. 484, New York: Interscience, 1963. Per gent. conc.).

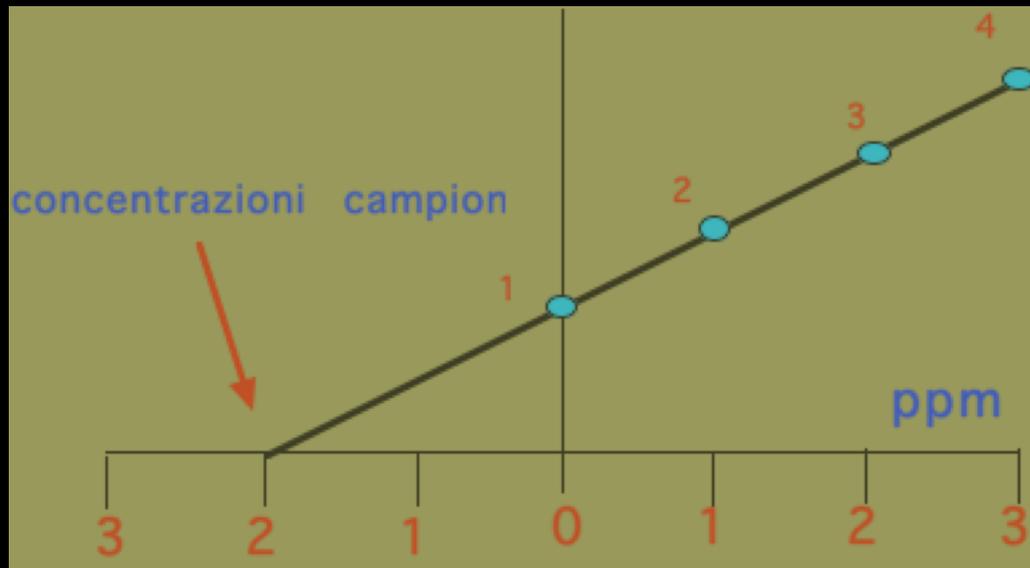


Al crescere della concentrazione del soluto si verificano deviazioni notevoli con conseguente scarsa attendibilità del dato analitico.

- 1) Aumenta il numero di particelle in soluzione, aumenta anche il numero di urti fra queste;
- 2) le forze interioniche e/o intermolecolari aumentano e possono formarsi molecole o aggregati di particelle più complesse, diverse per struttura da quelle in esame, per cui si potrà avere uno spostamento del massimo di assorbimento.
- 3) Se una sostanza colorata si trova in soluzione allo stato di parziale dissociazione, e ponendo che tale dissociazione possa divenire completa per forti diluizioni, la legge di Lambert-Beer risulterà valida solo in queste ultime condizioni, e cioè per bassi valori di concentrazione
- 4) Le condizioni di lavoro usuali prevedono che le soluzioni siano sempre diluite compatibilmente con la sensibilità dello strumento, per avere valori accettabili di assorbimento. Aumentando la concentrazione si ha un aumento dell'indice di rifrazione e quindi una maggior dispersione del raggio nell'attraversare la soluzione

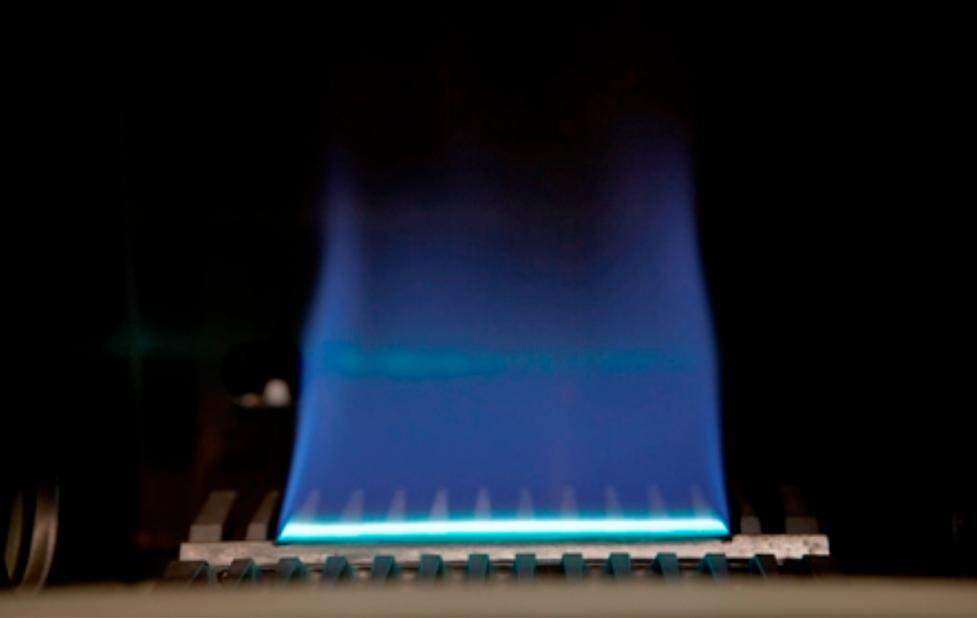
# Metodo delle aggiunte

Il metodo delle aggiunte si applica in presenza di piccole concentrazioni in matrici complesse. Tende a minimizzare l'errore dovuto a differenti tipi di assorbimento, ad es. Scattering light!



# Metodo delle aggiunte

Il metodo delle aggiunte si applica in presenza di piccole concentrazioni in matrici complesse. Tende a minimizzare l'errore dovuto a differenti tipi di assorbimento, ad es. Scattering light!



**ICP**

In emissione +  
spettrometro!

**INDUCTIVELY COUPLED PLASMA**

**ICP-MS**

In emissione +  
quadrupolo o magnete

**INDUCTIVELY COUPLED PLASMA**

**MASS SPECTROMETER**

# La teoria delle titolazioni

# Le specie carbonatiche

L'acido debole che troviamo disciolto in acqua è  $\text{H}_2\text{CO}_3$

Deriva dalla dissoluzione di  $\text{CO}_2$  o atmosferica o del sottosuolo o per decomposizione della sostanza organica

Indipendentemente dalla  $\text{CO}_2$ :

1)  $\text{CO}_{2(\text{gas})} \leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{acq})}$ : l'equilibrio è tanto più spostato verso destra quanto maggiore è la pressione parziale di  $\text{CO}_2$  nella fase gassosa;

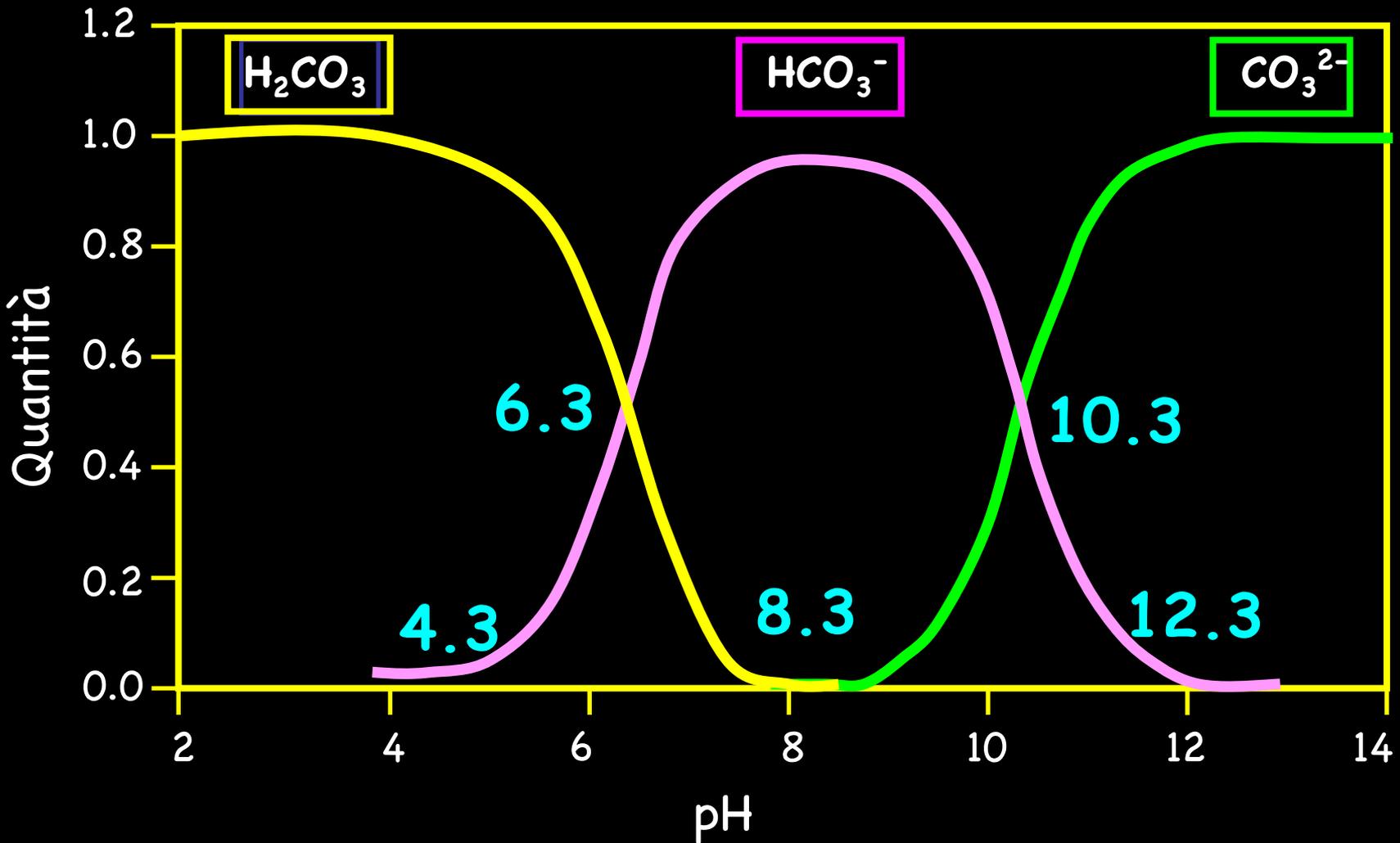
2)  $\text{CO}_{2(\text{acq})} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_{3(\text{acq})}$

La pressione parziale di un gas è la pressione che eserciterebbe se occupasse da solo lo stesso volume del miscuglio gassoso.

3)  $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{acq})} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$

4)  $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

Gli equilibri 3) e 4) tendono a spostarsi a destra al diminuire della concentrazione degli ioni idrogeno e quindi la concentrazione di ioni bicarbonato e carbonato, a parità di tutte le altre condizioni, cresce all'aumentare del pH.



Perchè sono specie labili? La pressione parziale di  $\text{CO}_2$  ( $p\text{CO}_2$ ) in una sorgente sarà più elevata di quella atmosferica e quindi, il riequilibrio tenderà ad allontanare la  $\text{CO}_2$  con innalzamento del pH. La filtrazione favorisce l'essoluzione di  $\text{CO}_2$ . Tendenza a precipitare come  $\text{CaCO}_3$ !

# La titolazione volumetrica

Implica la misura del volume di una soluzione a concentrazione (soluzione standard) nota necessaria per reagire il più completamente possibile con l'analita.

**Soluzione standard (TITOLANTE):** è un reagente a concentrazione nota usato per eseguire un'analisi per titolazione.

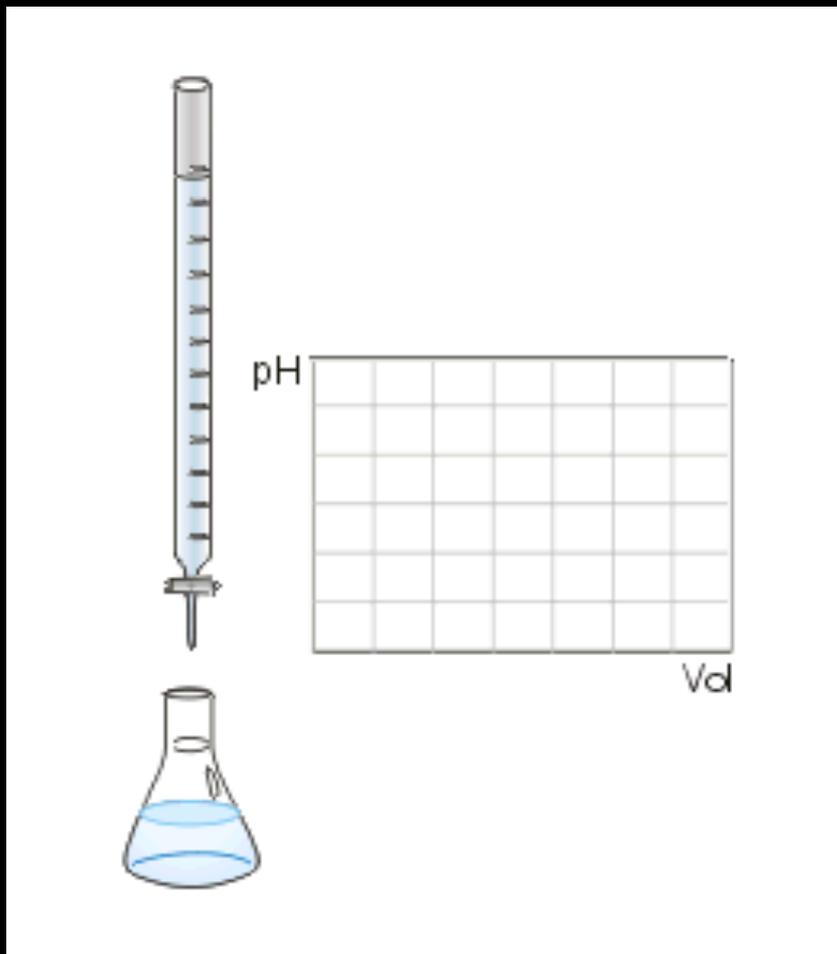
**TITOLAZIONE:** viene eseguita mediante l'aggiunta di una soluzione standard tramite BURETTA (o altro dispensatore idoneo) ad una soluzione dell'analita sino a che la reazione fra i due viene considerata completa. Il volume di reagente necessario a completare la titolazione viene determinato dalla differenza fra la lettura iniziale e quella finale della buretta.

# La titolazione volumetrica

**PUNTO EQUIVALENTE:** in una titolazione si raggiunge il punto equivalente quando il titolante aggiunto è chimicamente equivalente alla quantità dell'analita in soluzione. Ad esempio, per la titolazione di  $\text{Cl}^-$  con  $\text{AgNO}_3$  si raggiunge dopo che esattamente 1 mole di  $\text{Ag}^+$  è stata aggiunta per ciascuna mole di  $\text{Cl}^-$  nel campione. Il punto equivalente nella titolazione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con  $\text{NaOH}$  si raggiunge dopo che 2 moli della base sono stati aggiunti per ogni mole di acido.

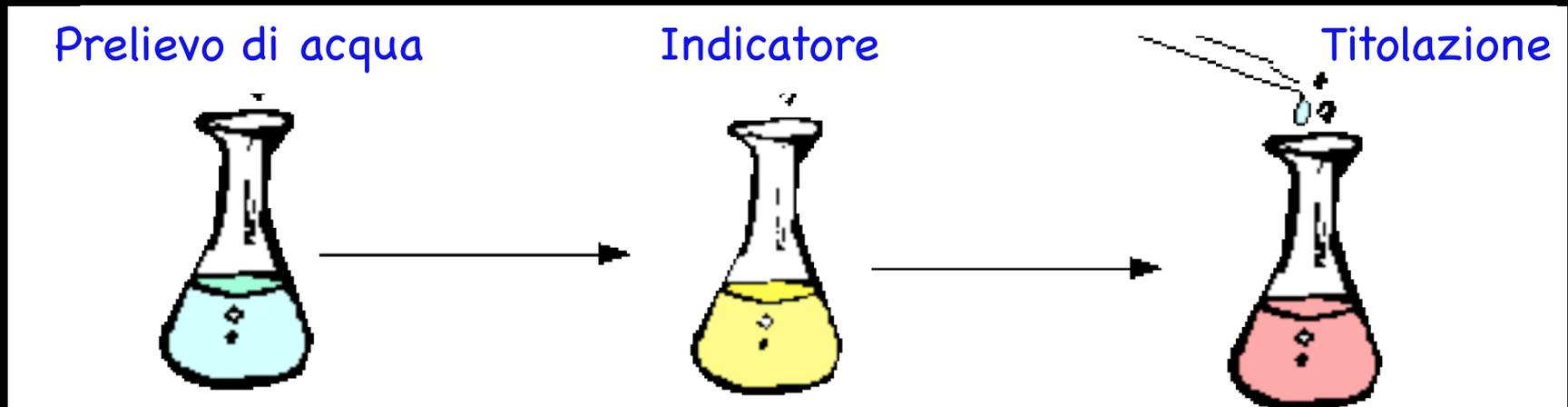
Il **PUNTO EQUIVALENTE** è un punto teorico che non è possibile determinare sperimentalmente. È possibile osservare solamente un cambiamento fisico associato alla condizione di equivalenza. Questo cambiamento è detto **PUNTO FINALE** della titolazione.

**INDICATORI:** vengono aggiunti alla soluzione contenente l'analita degli **INDICATORI** che permettono di osservare il cambiamento fisico al **PUNTO FINALE**. Nella zona del punto di equivalenza ci sono variazioni nella concentrazione dell'analita. Queste variazioni di concentrazioni fanno sì che l'indicatore cambi aspetto. I cambiamenti di un indicatore sono: cambiamento di colore o comparsa o scomparsa di torbidità o fluorescenza.



**INDICATORI:** vengono aggiunti alla soluzione contenente l'analita degli INDICATORI che permettono di osservare il cambiamento fisico al PUNTO FINALE. Nella zona del punto di equivalenza ci sono variazioni nella concentrazione dell'analita. Queste variazioni di concentrazioni fanno sì che l'indicatore cambi aspetto. I cambiamenti di un indicatore sono: cambiamento di colore o comparsa o scomparsa di torbidità o fluorescenza.

# Determinazione di $\text{HCO}_3^-$ per titolazione



Fase 1: Prelievo di un'aliquota di acqua e trasferita in una beuta

Fase 2: Aggiunta dell'indicatore (1 goccia): metil-arancio

Fase 3: Titolazione:  $\text{HCl}$  0.01 N