

Testo di riferimento: David S. Hage - James D. Carr

Chimica Analitica e Analisi Quantitativa Piccin Ed. 2012

Lezioni: martedì 11⁰⁰ - 13⁰⁰ e mercoledì 9⁰⁰ - 11⁰⁰ AULA 37

Unità didattica prime 2 ore (1^a + 2^a ora)

Definizione di campione: porzione di materiale per le analisi.

Matrice: insieme di sostanze che costituiscono il campione. Nel campione, dunque, c'è MATRICE + ANALITA.

COMPONENTE PRINCIPALE $\geq 1\%$ da 0,01% a 1%. COMPONENTE MINORE

$< 0,01\%$ (100 ppm) COMPONENTE IN TRACCIA

ppm = 0,0001% o anche mg/kg. Il processo analitico consta di più fasi: identificazione del problema - selezione del campione - preparazione del campione - esecuzione dell'analisi - analisi dei dati o risultati (vedi fig. 1.5 pag. 7 testo riferimento).

Tipi di metodi analitici (fig. 1.6 pag. 7 testo riferimento)

CLASSICI = GRAVIMETRICA (peso) e TITOLAZIONI (VOLUMETRICHE). Le titolazioni possono essere Acido-Base, Complessometriche, Redox, di precipitazione

STRUMENTALI: tecniche separative (Estrazioni, Gas-Cromatografia, Cromatografia liquida, Elettroforesi), spettroscopiche (atomica, molecolare, NMR), elettrochimiche (potenziometria, voltammetria, coulombmetria), altre tecniche (Spettrometria di massa, termici, analisi Superficie).

Differenza fra QUALITATIVA (saggi) e QUANTITATIVA (concentrazioni). GRAVIMETRIA o TITOLAZIONE \rightarrow ANALISI DIRETTA.

Spesso però STANDARD + CALIBRAZIONE. (fig. 1.7 pag. 8 testo rifer.)

Linearietà fra segnale e concentrazione dello standard.

Analisi spaziali di materiali eterogenei, analisi di superficie ed analisi time-dependent.

LA PROCEDURA OPERATIVA STANDARD: vedi fig. 2.3 pag. 16 testo rifer. (2)

Registrazione dei dati sperimentali ed impiego del Sistema Internazionale.

Fondamentale l'analisi dimensionale. Esempio tipico della grandezza fisica viscosità η , le cui dimensioni non possono che essere dedotte dal suo significato fisico: * anche $F = \eta S \cdot \frac{dv}{dy}$

$$\eta = \frac{F}{S} \frac{dy}{dv} \quad * \quad \text{ossia la forza che agisce su una certa superficie } S \text{ affinché si produca una differenza di velocità } dv$$

$$[\eta] = \frac{N}{m^2} \cdot \frac{m}{m \cdot s^{-1}} = \frac{N}{m^2} \cdot s \quad \text{fra 2 strati di fluido separati da spazio } dy$$

ossia $[\eta]$ è forza (N) che agisce su superficie (S) ossia pressione (Pascal)

Moltiplicato tempo (s) \rightarrow quindi $[\eta] = Pa \cdot s$

Cifre significative legate all'incertezza della misura.

Esercizio 2.7 pag. 33 testo di riferimento. "Vince" la grandezza col più basso n. ro di cifre significative.

Pesi, masse, volumi

massa = q. tà di materia = rapporto fra forza applicata ed acceler.

$m = \frac{F}{a}$. La massa si misura con le bilance grazie ad una massa di riferimento (il peso campione Kg).

$F_{\text{gravità}}^{\text{ogg.}} = m_{\text{ogg.}} \cdot g$ quando piattelli in equilibrio $F_{\text{gravità}}^{\text{rif.}} = m_{\text{rif.}} \cdot g$

rif. è la massa campione di riferimento

Quindi all'equilibrio: $F_{\text{gravità}}^{\text{ogg.}} = F_{\text{gravità}}^{\text{rif.}} \quad m_{\text{ogg.}} \cdot g = m_{\text{rif.}} \cdot g$

Attenzione alla forza dovuta alla galleggibilità = $-m_{\text{aria}} \cdot g$

Maria? Semplice $m_{\text{aria}} = m_{\text{ogg.}} \left(\frac{d_{\text{aria}}}{d_{\text{oggetto}}} \right)$ in fatti

$$m_{\text{ogg.}} / d_{\text{ogg.}} = V_{\text{oggetto}}$$

Si ricorda che $d = \frac{m}{V}$ ma $V_{\text{ogg.}} \cdot d_{\text{aria}} = m_{\text{aria}}!$

$$\text{Peso reale oggetto} = m_{\text{ogg.}} \cdot g - m_{\text{ogg.}} \left(\frac{d_{\text{aria}}}{d_{\text{oggetto}}} \right)$$

$$\text{Peso reale riferimento} = m_{\text{rif.}} \cdot g - m_{\text{rif.}} \left(\frac{d_{\text{aria}}}{d_{\text{rif.}}} \right)$$

All'equilibrio $m_{\text{oggetto}} = m_{\text{riferim.}}$ quindi:

$$m_{\text{oggetto}} = m_{\text{rif.}} \frac{[1 - (d_{\text{aria}}/d_{\text{rif.}})]}{[1 - (d_{\text{aria}}/d_{\text{oggetto}})]}$$

*

* diverso effetto di galleggiabilità su oggetto e riferimento (3)

Normalmente e in prima app. ne $* = 1$

Altri sistemi moderni in cui si usano forze F per avere info su campi o dinamiche: AFM vedi box 3.1 pag. 42 testo riferimento.
Funzionamento di bilance elettroniche: piatto collegato a due barre metalliche immerse in un ^{campo} magnetico. Arriva peso \rightarrow barre si abbassano; sensore di posizione segnala di applicare corrente alle barre fino a ripristinare posizione iniziale. Le correnti sono calibrate con dei pesi standard. Altri strumenti per misura masse: microbilancia a cristallo di quarzo (cristallo piezoelettrico percorso da corrente alternata oscilla e la sua ν dipende dalla massa che aumenta se cristallo adsorbe piccole q.tà di materia), spettrometro di massa (misura $\frac{q}{m}$).

Risoluzione di una bilancia = $\frac{\text{Capacità}}{\text{Leggibilità}}$

vedi p. 45 testo rif.

Esempio: determinare pesi specifici apparenti materiali porosi quali pietre.

$P_{\text{Sapp}} < P_{\text{Sreale}}$

Unità didattiche n.ro 2 (3^a e 4^a ora)

Determinazione di volumi: unità di misura in SI il m^3 , anzi più usati dm^3 o Litro (l), cm^3 o millilitro (ml), microlitro.

$$\begin{cases} 1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ l} = 10^{-3} \text{ m}^3; & 1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ ml} = 10^{-3} \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ l} = 10^{-6} \text{ m}^3 \\ 1 \text{ }\mu\text{l} = 10^{-3} \text{ ml} = 10^{-3} \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ dm}^3 = 10^{-6} \text{ l} = 10^{-9} \text{ m}^3 \end{cases}$$

Correlazione fra massa e volume \rightarrow densità d o $\rho = \frac{m(\text{kg})}{V(\text{m}^3)}$
ma più spesso $[d] = [g \cdot \text{cm}^{-3}]$

Generalità su matracci (fig. 3.7 p. 49 testo riferimento), pipette volumetriche (pp. 50 e 51 testo riferimento); idem burette.

Micropipette Eppendorf e siringhe. Cilindri graduati ed errori (4) di parallasse.

Composizione di campioni e reagenti: spesso in chimica analitica si ha a che fare con soluzioni \rightarrow Concentrazione.

$$\% w/w = 100 \cdot \frac{\text{massa sostanza}}{\text{massa miscela}} \quad \% v/v = 100 \cdot \frac{\text{volume sostanza}}{\text{volume miscela}}$$

$$w/v = \frac{\text{massa sostanza}}{\text{volume miscela}} \rightarrow \text{g/L ma anche mg/L (se in } H_2O \text{ ppm)}$$

ppm = parti per milione mg/kg e siccome $d_{H_2O} = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \rightarrow \text{mg/L}$

ppb = parti = bilione $\mu\text{g/kg}$ = = = $\rightarrow \text{ng/L}$

ppt = = = trilione ng/kg = = = $\rightarrow \text{ng/L}$

M = molarità = n° moli / litri soluzione m = molalità = n° moli / kg solvente

Attenzione alla molarità di soluti dissociabili \rightarrow Concentr. Analitica

Standard primario = sostanza pura, stabile, ben conservabile, pesabile con alta accuratezza e precisione.

Standard secondario = si determina grazie ad una reazione completa e stechiometricamente nota con lo standard primario.

Formule importanti: $M_1 V_1 = M_2 V_2$ o $d_1 V_1 = d_2 V_2$

Trattamento dei dati sperimentali

Accuratezza = differenza fra risultato sperimentale e valore vero.

Precisione = variazione risultati sperimentali stesse condizioni.

Esempio arciere fig. 4.2 pag. 71 Testo riferimento.

Errore assoluto $e = x - \mu$ x = risultato speriment. μ = valore vero

Errore relativo $e_r = \frac{x - \mu}{\mu}$ si può anche \rightarrow % o ppm.

Campo variazioni $R_x = x_{\max} - x_{\min}$. Media $\bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{n}$

σ = standard deviation = $\sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$ Varianza $V = \sigma^2$

Dev. stand. relativa $RSD = \frac{\sigma}{\bar{x}}$ oppure $\frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100$

Perché n per la media e $(n-1)$ per σ ? Perché in σ c'è \bar{x} (5) che è un valore in più calcolato e quindi i gradi di libertà diminuiscono di 1. Il gruppo di x_i è meglio definito conoscendo \bar{x} e quindi il gruppo "ha perso" un grado di libertà.

Per la propagazione dell'errore nelle formule vale:

$$f = f(x, y, z) \text{ allora } \sigma_f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 \sigma_y^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)^2 \sigma_z^2}$$

Regressione lineare \rightarrow analisi dei minimi quadrati

Coefficiente di correlazione \rightarrow indicatore di buona affidabilità del fitting. Fig. 4.12 p. 92 testo di riferimento. Importanza del grafico dei residui Fig. 4.13 p. 94 testo di riferimento.

Unità didattica n.ro 3 (5^a e 6^a lezione) \rightarrow quando non si hanno materiali certificati

Accuratezza di una tecnica: recupero arricchito e studi di

correlazione. Recupero arricchito: $\% \text{ recupero} = \frac{\text{variaz. q.tà analita}}{\text{q.tà analita aggiunto (arricchimento)}}$

2,00 mL siero umano $C_{\text{insulina}} = 11,2 \cdot 10^{-6}$ U.I./mL

arricchiti con $20,0 \cdot 10^{-6}$ U.I. $\xrightarrow{\text{ANALISI}}$ porta a $C_{\text{insulina}} = 20,5 \cdot 10^{-6}$ U.I./mL

determinata sperimentalmente con data tecnica: $\% \text{ recupero}$?

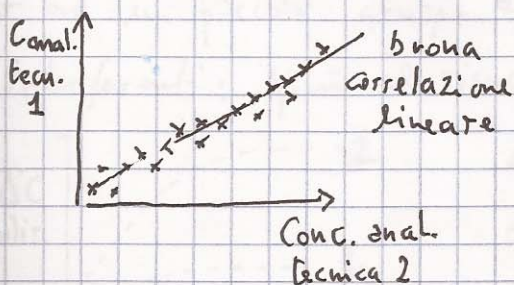
Teorico: $20 \cdot 10^{-6}$ U.I. in 2,00 mL di siero portano incremento

$C_{\text{analita}} = \frac{20 \cdot 10^{-6}}{2,00 \text{ mL}} = 10,0 \cdot 10^{-6}$ U.I./mL Variaz. concentrazione

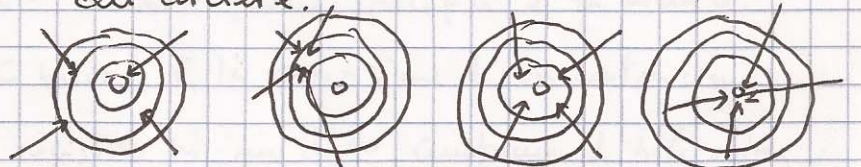
registrata è teorica, scarsi quindi $20,5 \cdot 10^{-6} - 11,2 \cdot 10^{-6} = 9,3 \cdot 10^{-6}$ U.I./mL e

quindi $\% \text{ recupero } 93\%$.

Studi di correlazione: stesso analita determinato con 2 tecniche.

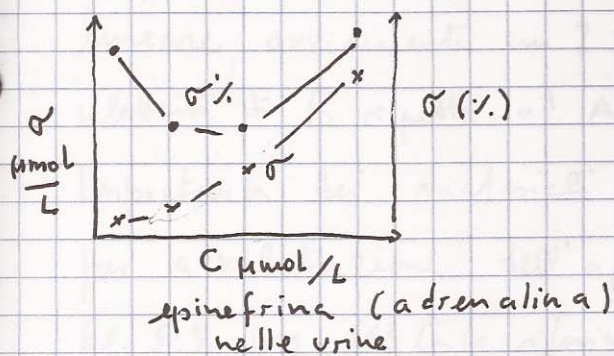


Accuratezza e precisione: l'esempio dell'arciere.



1 scarsa accur., buona prec.
2 scarsa accur., scarsa prec.
3 buona accur., scarsa prec.
4 buona accur., buona prec.

Graphico delle precisione in funzione della concentrazione misurata: (6)



Limiti ~~inferiore~~ inferiore di rilevanza (LOD) la più grande e la più piccola g.tà di analita rilevabile.

La più piccola g.tà è legata al rapporto segnale/rumore. (vedi fig. 5.5 pag. 108 testo riferim).

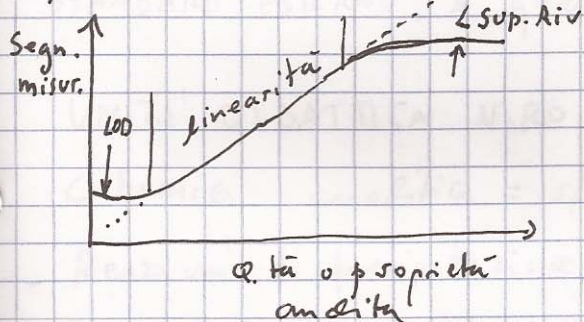
$S/N \approx 3$ per avere rilevanza

quindi il LOD sta in corrispondenza di $S/N \approx 3$ Lab. antidoping 3,3
Il rumore è il segnale del "bianco"!

Limite di quantificazione LOQ: non solo rilevabile ma con g.tà che siano affidabili. Se c'è retta di calibrazione allora si ha:

$$LOD = 3.3 (\sigma_b/m) \quad LOQ = 10 (\sigma_b/m) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sigma_b = \text{st. deviat. intercetta} \\ m = \text{pendenza} \end{array} \right.$$

$LOQ > LOD$. Concetto: una cosa è rilevare rispetto al rumore di fondo; altra cosa è avere affidabilità sulle g.tà rivelate.

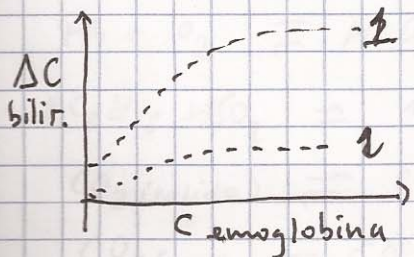


Intervallo dinamico fra LOD e max L sup.rivel. = linearità più piccola!

Sensibilità \equiv pendenza retta
↓ ossia minima variazione rilevabile

LOD = minima g.tà rilevabile

Specificità e interferenze: talvolta specificità è sostituito da selettività. Risponde la tecnica specifica o selettiva, ad un'unica sostanza o ad un piccolo gruppo di sostanze. Si misura aggiungendo possibili interferenti: più il risultato cambia meno specifica è la tecnica.



ΔC bilir. è la variazione di concentrazione che registro in un dato campione di bilirubina se aggiungo emoglob. Metodo 2 più selettivo

Coefficiente di selettività: stesso metodo determina A e B con risposta lineare, ovviamente con 2 calibrazioni diverse. $K_{B/A}$ ossia (7) selettività di B rispetto ad A $\rightarrow m_B/m_A$ rapporto fra le pendenze.

Importanza dei materiali di controllo e delle carte di controllo per la valutazione dell'affidabilità della tecnica/metodo nel tempo.

Es. 5.5 pag. 113 testo riferimento.

Raccolta e preparazione dei campioni. Vedi Tabella 5.3 pag. 115 testo riferimento.

Problema delle perdite di concentrazione dell'analita durante i pre-trattamenti prima dell'analisi, perdite incontrollabili e imprevedibili. Come si fa? Si aggiunge prima dei trattamenti uno STANDARD INTERNO, ossia una sostanza molto simile all'analita ma assente nel campione. RISULTATO: vedi fig. 5.13 pag. 118 testo di riferimento. Alla fine si usa il rapporto analita/stand. interno.

Esempio: olii siccativi rapporto Palmitico/Stearico.

STANDARD ESTERNO, è quello già visto per le curve di calibrazione.

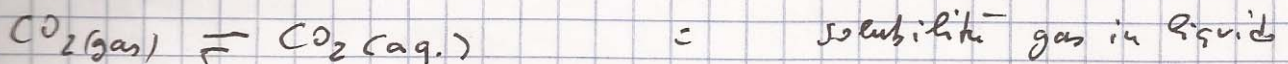
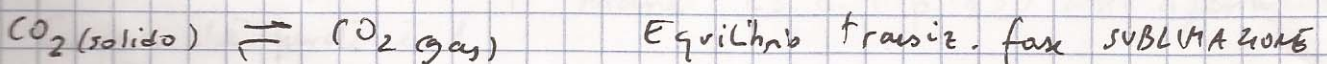
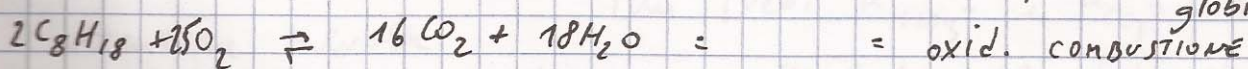
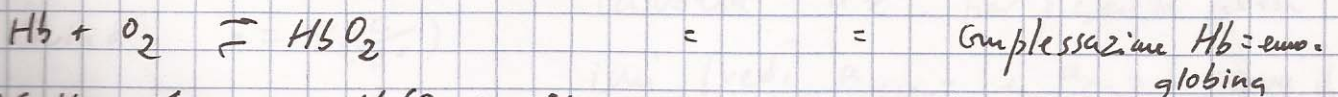
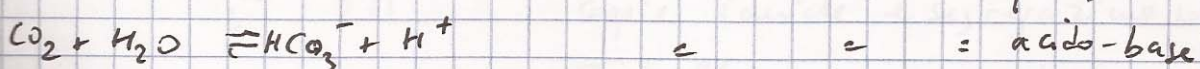
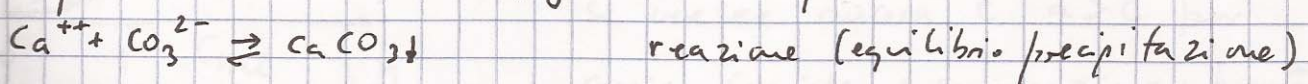
UNITÀ DIDATTICA N.RO 4 (7^a + 8^a lezione: Conclusioni I CFU)

Chimica analitica = sfruttamento di reazioni chimiche.

Reazioni di precipitazione, acido-base, complessazione, ossido-riduz.

Poi ci sono anche transizioni di fase, equilibri di solubilità ed equilibri di distribuzione.

Esempi: vedi Tabella 6.1 pag. 126 testo riferimento.



Attività di una sostanza in relazione alla sua potenziale "reattività" ⁽⁸⁾
 è qualcosa di legato all'energia potenziale di tipo chimico.

Processi chimici determinati da attività dei reagenti; poi all'equilibrio non c'è più flusso netto di materia in una data direzione.

Energia ceduta o assorbita dai sistemi reattivi e condizioni per la reattività verso l'equilibrio \equiv TERMODINAMICA Costanti di Equilibrio. Velocità dei processi chimici \equiv CINETICA (si occupa del raggiungimento dell'equilibrio).

CASO INTERESSANTE ANALITICO: datazione col ^{14}C Box. 6.1 pag. 127 testo riferimento.

Reattività e concentrazione dei reagenti = grosso problema. Non esiste un rapporto semplice di proporzionalità. L'attività è quindi la vera misura delle reattività, non banalmente la concentrazione.

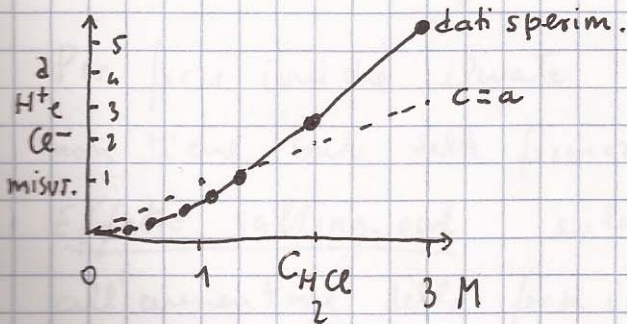
$$a = e^{(\mu - \mu^0)/RT} \quad \mu = \text{pot. chimico} \quad \mu^0 = \text{pot. chimico stato standard.}$$

st. standard \rightarrow solido = forma pura; liquidi = forma pura; gas = 1 atm; soluzioni = 1 M.

Significato di μ = energia disponibile per reattività chimica

a = a dimensionale perché $[(\mu - \mu^0)] = RT = \text{energia/mole } [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$

Spiegazione dettagli figura 6.3 p. 129 testo riferimento.



basse C $a \approx C$, poi $a < C$ perché ioni interagiscono fra loro; poi se cresce ancora C $a > C$ per coppie ioniche e segregazione solvente.

Talvolta $a < C$ per presenza altri ioni (vedi $a_{\text{HCO}_3^-}$ e $a_{\text{CO}_3^{2-}}$ acqua di mare. Es. 6.1 p. 130 testo riferimento.

$$\text{Quindi } a = \gamma \left(\frac{C}{C^0} \right)$$

attenzione talvolta

C_0 non c'è perché è 1.

Quando i soluti sono elettroliti si parla anche di forza I (9)

ionica $I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2$ dove c_i = concentrazione molare i -esimo ione
 z_i = carica i -esimo ione

Interazioni soluto-solvente trascurabili in soluzioni diluite

= = = soluto-soluto spesso non trascurabili anche in soluzioni diluite.

I dipende solo da c_i e z_i quindi è in qualche modo una proprietà "colligativa". Due soluzioni contenenti elettroliti diversi per c_i e z_i possono dare stessa I .

Misura dell'attività molto complessa (gravimetria, titolazioni, cromatografia,

metodi elettrochimici ok, ma danno media ponderata dell'attività di tutti gli ioni). $A_m B_n \rightleftharpoons m A^{n+} + n B^{m-}$ $(\gamma_{\pm})^{m+n} = (\gamma_A)^m \cdot (\gamma_B)^n$

Prima (grafico attività H^+ e Cl^-) in reattori $(\gamma_{\pm HCl})^2 = (\gamma_{H^+})^1 \cdot (\gamma_{Cl^-})^1 \dots$

Stima: teoria di Debye-Hückel.

$$\log \gamma = \frac{-A z^2 \sqrt{I}}{1 + a B \sqrt{I}}$$

\checkmark a relativo a raggio \rightarrow idratato
dello ione (più piccola distanza a cui possono stare sei ioni)

legge limite a bassa C

(I piccolo) $1 \gg a B \sqrt{I}$

\checkmark A effetto T su γ

\checkmark B effetto solvente su γ dovuto a ϵ

$$\log \gamma = -A z^2 \sqrt{I} = -0,51 z^2 I \quad \text{Legge limite di Debye-Hückel}$$

Vedi Tabella 6.3 pag. 133 testo di riferimento.

Per forze ioniche elevate Debye-Hückel non funziona perché non tiene conto delle formazioni di coppie ioniche o cluster ione-olv.

Effetto salting-out: solubilità dei composti neutri diminuisce all'aumentare delle forze ioniche. Come si spiega? La concentrazione effettiva aumenta perché un po' di solvente viene "mangiato" dagli ioni.

$\log \gamma = K I$ K è coefficiente di salting-out.
ioni hard (grande rapporto carica/raggio) grosse sfere idratazione;
il contrario ioni soft (piccolo rapporto carica/raggio).