INTRODUZIONE

La **CHIMICA ANALITICA** viene definita come la disciplina scientifica che studia ed applica
- metodi
- strumenti
- strategie

→ per ottenere informazioni sulla composizione e sulla natura della materia.

In particolare la porzione di materiale prelevato per l'analisi analitica prende il nome di **CAMPIONE**, e all'interno di un campione troviamo:

- **MATRICE** → termine con cui si indica l'intero gruppo di sostanze presenti nel campione, mentre le sostanze che si vuole misurare e studiare nel campione è l'**ANALITA**
- **COMPONENTE PRINCIPALE** → sostanze che rappresentano oltre l'1% del campione
- **COMPONENTE MINORE** → sostanze che costituiscono il campione tra lo 0,01 e l'1%
- **COMPONENTE TRACCIA** → sostanze presenti nel campione in quantità inferiori allo 0,01 %

La varietà di sostanze chimiche e di campioni presenti nel mondo rende necessaria la disponibilità di molti metodi per la loro misurazione e caratterizzazione, che vengono raggruppati in 2 CATEGORIE

- **METODI CLASSICI** → I metodi classici corrispondono alle prime tecniche utilizzate nell'ambito della chimica analitica e forniscono un risultato ottenuto quantità determinate sperimentalmente (massa o volume ad esempio) con l'ausilio dei valori dei pesi molecolari e di reazioni chimiche ben precise.

  Tra i metodi classici, in particolare, troviamo:

  - **ANALISI GRAVIMETRICA** → fondata sulla misurazione della MASSA di un prodotto chimico contenente l'analita o analita corretto.
  - **TITOLAZIONE** → tecnica con cui si determina la quantità di analita presente in un campione misurando il VOLUME di una ben definita sostanza che prende il nome di titolante, necessario a far reagire totalmente l'analita.

  In generale i metodi classici sono solitamente realizzati con **TECNICHE MANUALI**, ovvero con tecniche che si basano sull'utilizzo di vetreria e di reagenti aventi costi contenuti, ma che sono svantaggiose in quanto richiedono:
  - TEMPI di ANALISI LUNGHI
  - QUANTITÀ CONSISTENTI di CAMPIONE

- **METODI STRUMENTALI** → I metodi strumentali sfruttano un segnale generato da uno strumento, che è in relazione con la natura e con la quantità di analita presente nel campione, per rivelarne la presenza o determinarne la quantità.

  Tra i più comuni metodi strumentali troviamo:

  - **TECNICHE ELETTROCHIMICHE** = tecniche basate sul TRASFERIMENTO ELETTRONICO ed ogni specie di sostanze chimiche
  - **TECNICHE SPETTROSCOPICHE** = tecniche che ricorrono alla RADIAZIONE ELETTROMAGNETICA per misurare e caratterizzare gli analiti

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

→ **PROCEDURA dell'ANALISI ANALITICA**

1. Identificazione del problema
2. Selezione del campione → A questo fine è necessario valutare A) natura del materiale B) tipo di analita da misurare C) distribuzione dell'analita nel campione
3. Preparazione del campione
4. Esecuzione dell'analisi
5. Analisi dei dati → in questo step è fondamentale distinguere se stiamo eseguendo un':

ANALISI

- **QUALITATIVA** = ↓ analisi volta a stabilire l'IDENTITÀ degli analiti che costituiscono il campione
- **QUANTITATIVA** = ↓ analisi volta a determinare le QUANTITÀ di analita presente nel campione.

Generalmente l'**APPROCCIO QUANTITATIVO** viene adoperato ogni qual volta si necessiti determinare:
- **CONCENTRAZIONE** dell'analita
- contributo dell'analita alla **COMPOSIZIONE TOTALE** del campione

e la maggior parte dei metodi quantitativi richiedono l'ubiquo di **STANDARD**, ovvero di materiali contenenti una quantità nota dell'analita di interesse o in grado di generare altrove questo analita una proprietà nota.
Si individuano fondamentalmente due tipologie di standard:

- **STANDARD PRIMARIO** → Gli standard primari sono sostanze particolarmente adatte al loro impiego come standard e che devono necessariamente presentare **5 CARATTERISTICHE**:
  - danno reazioni rapide e quantitative
  - sono chimicamente stabili
  - non sono sostanze igroscopiche e presentano una stechiometria nota
  - possiedono un elevato peso molecolare
  - sono sostanze facilmente purificabili
- **STANDARD SECONDARI** → Gli standard secondari sono sostanze la cui concentrazione è stata determinata adoperando uno standard primario.

↓

A questo punto ne analisi quantitative viene eseguita realizzando un intreccio dei segnali forniti da un metodo che coinvolge gli standard, e questa procedura prende il nome di **CALIBRAZIONE** e fornisce un grafico noto con il nome di **CURVA di CALIBRAZIONE**.
Quando un campione viene poi analizzato con lo stesso metodo, il SEGNALE prodotto dal campione viene confrontato con la curva di calibrazione e adoperato per determinare la quantità di analita presente nel campione affinché si ottenga il segnale misurato; quest'ultimo step, in particolare, prende il nome di **INTERPOLAZIONE** della curva di taratura.

↓

Nel processo di calibrazione è necessario ricordare che i **DATI SPERIMENTALI**, anche i più accurati, non formeranno mai un grafico preciso: dunque si effettua un'operazione di **FITTING**, ovvero si applica un **METODO STATISTICO** (come il metodo dei minimi quadrati o la regressione lineare) volto ad individuare la curva che meglio si adatti ai punti sperimentali.

Inoltre nel processo di taratura di uno strumento si definiscono:

- **BIANCO** → è il segnale che si ottiene da un campione uguale a quello in esame e non contenente l'analita.
- **INTERVALLO DINAMICO di LINEARITÀ** → Intervallo in cui il segnale misurato varia linearmente con la concentrazione (circa 1,2 grandezze)
- **LIMITE di RILEVABILITÀ** → è la minima quantità rilevabile, e dunque corrisponde alla quantità di analita che produce un segnale significativamente diverso dal bianco.
- **SENSIBILITÀ** → variazione di un segnale ΔY prodotto da una certa variazione di concentrazione ΔC; dunque la sensibilità non è altro se non la **PENDENZA** della curva di taratura.
- **EFFETTO MATRICE** → alterazione del segnale dovuta alla presenza della matrice
- **RUMORE di FONDO** → Effetto dovuto a fluttuazioni nella risposta del rivelatore e del circuito elettrico

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

TITOLAZIONI ACIDO-BASE

Nell'analisi volumetrica la concentrazione di analita viene determinata tramite una tecnica che prende il nome di **TITOLAZIONE**, ovvero mediante l'aggiunta di un volume noto di campione di una soluzione di reattivo a concentrazione nota, il **TITOLANTE**, che reagisce quantitativamente con l'analita in esame.
In particolare è preferibile che la **REAZIONE** tra analita e titolante sia:

- ben definita, ovvero non devono essere possibili reazioni collaterali del titolante con interferenti, con l'anidride carbonica o con l'ossigeno disciolto in soluzione
- rapida, quantitativa e a stechiometria nota
- caratterizzata da una grande costante di equilibrio

Inoltre, come suggerisce il nome, in una **TITOLAZIONE ACIDO-BASE** per la misurazione dell'analita si fa uso di una reazione tra un acido e una base; di conseguenza se l'analita è un acido, il titolante sarà una base, e viceversa.
Di fondamentale importanza per le titolazioni sono gli **STANDARD**, ovvero sostanze che vengono adoperate per preparare soluzioni a concentrazione nota con esattezza (generalmente in una titolazione si standardizza il titolante in modo da essere certi della sua concentrazione); la **CONCENTRAZIONE** di una soluzione standard viene generalmente determinata:

- **METODO DIRETTO**, ovvero tramite dissoluzione di una quantità nota di standard primario
- **STANDARDIZZAZIONE**, ovvero mediante titolazione con uno standard primario (in particolare se la soluzione così preparata viene poi adoperata come titolante di una soluzione incognita e detta **STANDARD SECONDARIO**)

La rappresentazione grafica delle risposte misurata in funzione della quantità di titolante aggiunto all'ambiente di reazione durante la titolazione prende il nome di **CURVA di TITOLAZIONE**; in una curva di titolazione è facilmente individuabile il **PUNTO di EQUIVALENZA**, ovvero il punto in corrispondenza del quale la quantità di titolante aggiunto è sufficiente a far reagire totalmente l'analita presente nel campione e dunque il punto in cui gli equivalenti del titolante coincidono con gli equivalenti di analita. →
Pertanto nota la stechiometria della reazione, conoscendo il punto equivalente si può determinare la quantità di analita contenuta nel campione sotto esame.
In particolare la **STIMA SPERIMENTALE** del punto di equivalenza viene detta **PUNTO FINALE** (o punto d'arresto) della titolazione, e ciò è dovuto al fatto che sperimentalmente è l'analista a decidere mediante opportuni mezzi, quando secondo lui si è raggiunto il punto equivalente, motivo per cui è probabile che, commettendo un errore di valutazione, i dati sperimentali si discostino dai dati teorici.

↳ Allora si definisce **ERRORE di TITOLAZIONE** la differenza tra la quantità di titolante necessaria a raggiungere il punto finale e quella necessaria a raggiungere il vero punto equivalente, ovvero:

$$\text{ERRORE} = \left(\frac{V_{T,FIN} - V_{T,EQ}}{V_{T,EQ}}\right) \cdot 100$$

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

In una titolazione volumetrica il titolante viene aggiunto mediante una **buretta**, ovvero un tubo di vetro graduato che permette di misurare e di gocciolare accuratamente nello stesso momento il titolante; inoltre esistono diversi modi di seguire l'andamento di una titolazione, tra cui troviamo:

- **METODI VISUALI** → metodi che prevedono l'utilizzo di **INDICATORI** colorati; il punto equivalente viene determinato per variazione cromatica della soluzione
- **METODI POTENZIOMETRICI** → metodi che prevedono la misura del pH mediante degli **ELETTRODI**; il punto equivalente viene determinato in prossimità della maggior variazione del segnale misurato, e il più delle volte tale individuazione viene effettuata per via grafica (derivata prima)

→ METODI VISUALI

In un metodo visuale il punto equivalente viene determinato mediante l'utilizzo di un **INDICATORE** acido-base, ovvero una sostanza o una miscela di sostanze che assume colorazioni differenti all'interno di un intervallo noto di pH, detto **INTERVALLO di VIRAGGIO**; infatti se il punto equivalente cade nell'intervallo di viraggio dell'indicatore, questo potrà essere utilizzato per determinare rapidamente e in modo efficace il punto d'arresto della titolazione.
Generalmente un indicatore acido-base è un acido debole (o base debole) caratterizzato dal fatto che la sua forma dissociata (In^-) e quella indissociata (HIn) presentano **COLORAZIONI DIVERSE**, motivo per cui il colore dell'indicatore cambia al variare del pH, ed in particolare per valori prossimi al suo pK_A. Normalmente si assume che il viraggio di un indicatore avvenga in un intervallo di **2 unità** di pH, centrato nel suo pK_A, ma nella pratica questi intervalli non corrispondono esattamente a 2 unità, e ciò è dovuto al fatto che le diverse intensità di colori implica una diversa **SENSIBILITÀ VISIVA**.

→ METODO delle AGGIUNTE STANDARD

con il metodo delle aggiunte standard si registra fondamentalmente un **AUMENTO** di **SEGNALE** relativo esclusivamente all'**ANALITA** che stiamo analizzando, e dunque aggiungendo al sistema; infatti gli **INTERFERENTI**, se presenti, non modificano in modo importante la retta di calibrazione.
In particolare le aggiunte vengono singolarmente indicate con il termine **SPIKE** e per poter applicare il metodo delle aggiunte standard è necessario:

- lavorare all'interno dell'intervallo lineare
- disporre di quantità adeguate di analita puro

→ Inoltre, mentre nella curva di calibrazione la concentrazione dell'analita viene determinata mediante **INTERPOLAZIONE**, nel metodo delle aggiunte standard essa deve essere sempre calcolata, il che fa sì che questo metodo comporti:

- **VANTAGGI** → permette una determinazione quantitativa senza conoscere la natura della matrice
- **SVANTAGGI** → è un metodo per estrapolazione, il che comporta una minore precisione, e ogni volta che si fa una determinazione occorre preparare gli standard e costruire una retta.

ACIDO-BASE: RIPASSO

→ EQUILIBRI MULTIPLI

Tutti i sistemi reali contengono composti che interagiscono tra di loro, dando così luogo a molteplici equilibri simultanei; dunque per affrontare problemi di questo tipo è necessario impostare 3 tipi di **EQUAZIONI ALGEBRICHE**, volte a mettere in relazione le varie componenti della soluzione.
Queste equazioni sono:

- ESPRESSIONI delle **COSTANTI di EQUILIBRIO**
- **EQUAZIONE del BILANCIO di MASSA** → equazione che esprime il principio di conservazione della massa
- **EQUAZIONI di ELETTRONEUTRALITÀ**, tra cui troviamo:
  - **Bilancio di carica** → esprime il principio di elettroneutralità della soluzione affermando che la concentrazione dei cationi deve corrispondere alla concentrazione degli anioni presenti nell'ambiente di reazione.
  - **Bilancio protonico** → esprime l'uguaglianza tra la concentrazione degli ioni idrogeno ceduta dalle specie acide e quella acquistata dalle specie basiche
  - **Bilancio elettronico** → esprime l'uguaglianza tra la concentrazione di elettroni ceduta dalle specie che si ossida e quella acquistata dalle specie che si riducono.

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

→ FORMULE SEMPLIFICATE per il CALCOLO del pH

- **ACIDO FORTE** → $pH = -\log C_A$
- **BASE FORTE** → $pH = 14 + \log C_B$
- **ACIDO DEBOLE** → $[H^+] = \sqrt{K_A C_A}$ $(C_A \gg [H^+]) \rightarrow pH = \frac{1}{2} pK_A - \frac{1}{2} \log C_A$
- **BASE DEBOLE** → $[OH^-] = \sqrt{K_B C_B} \rightarrow pH = 14 - \frac{1}{2} pK_B + \frac{1}{2} \log C_B$
  $[OH^-] = \sqrt{C_B \cdot \frac{K_W}{K_A}} \rightarrow pH = 7 + \frac{1}{2} pK_A + \frac{1}{2} \log C_B$
- **TAMPONE** → $[H^+] = \sqrt{K_A \cdot \frac{C_A}{C_S}} \longrightarrow pH = pK_A + \log \frac{C_S}{C_A}$
- **ANFOLITA** → $pH = \frac{1}{2} pK_1 + \frac{1}{2} pK_2$

una volta in soluzione, essendo l'indicatore un acido o una base debole, esso risulta in grado di reagire con il titolante, convertendosi nella sua forma dissociata; ciò accade quando il pH della miscela è prossimo al pKa dell'indicatore, e per questi motivi è necessario:

- Aggiungere l'indicatore nella **quantità minima** necessaria per poter osservare sperimentalmente il viraggio, in quanto in caso contrario esso potrebbe consumare una quantità non indifferente di titolante.
- Scegliere l'indicatore sulla base del pH che è teoricamente prevedibile come pH del punto equivalente.

→ **$pH = pK_{In} \pm 1$** : infatti $HIn \rightleftharpoons H^+ + In^-$, $K_{In} = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]}$ ⟶

$pK_{In} = pH - \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$ ⟶

- $\frac{[In^-]}{[HIn]} = 10 \rightarrow pK_{In} = pH - 1$
- $\frac{[In^-]}{[HIn]} = 10^{-1} \rightarrow pK_{In} = pH + 1$

unendo i risultati otteniamo l'intervallo di viraggio

Inoltre, al fine di **MINIMIZZARE** quanto più l'**ERRORE di TITOLAZIONE**, è opportuno sottrarre al $V_{T,Fin}$ il volume consumato nel corso di una **TITOLAZIONE IN BIANCO** V_b, cioè il volume ottenuto durante la titolazione di un volume di soluzione uguale a quello dell'analita, contenente tutti i componenti del campione in esame, è dunque anche l'indicatore, eccetto l'analita.

→ METODI POTENZIOMETRICI

Questa misurazione viene effettuata introducendo nella soluzione un **ELETTRODO a VETRO** e misurando il pH dopo la completa miscelazione di campione e di titolante; dopo di che si prepara un grafico in cui vengono riportati i valori del pH in funzione del volume di titolante, e da questo si stima il valore del punto d'arresto.

→ Inoltre mentre si segnano i valori di pH è opportuno controllare la loro **velocità di incremento** in risposta all'aggiunta di titolante, in quanto in prossimità del punto equivalente si ottiene la massima pendenza di progressione, per cui in questo tratto diviene particolarmente importante aggiungere **PICCOLI VOLUMI** di titolante in modo tale da ottenere quanto più una **STIMA ACCURATA** del punto finale.

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

→ TITOLAZIONE di MISCELE ALCALINE

Un'interessante applicazione delle titolazioni acido-base corrisponde alla determinazione, sia **QUALITATIVA** che **QUANTITATIVA**, dei singoli costituenti di una miscela alcalina, ovvero di una soluzione contenente:

- Na_2CO_3
- $NaHCO_3$
- $NaOH$

→ In particolare in soluzione acquose non possono esistere in concentrazioni apprezzabili più di due di queste specie, poiché se così non fossero si verificherebbero delle reazioni che eliminano la terza; di conseguenza in una titolazione di questo tipo l'analita può corrispondere o ad un'unica di queste specie, o ad una **MISCELA BINARIA** come:

- Na_2CO_3 e $NaHCO_3$
- Na_2CO_3 e $NaOH$

→ dunque per determinare qualitativamente la composizione della miscela si effettua una titolazione con un acido standard (generalmente HCl) e 2 indicatori, in quanto il carbonato è una **BASE DEBOLE DIPROTICA**, e dunque per esso sono prevedibili due punti equivalenti; valutando in seguito i **VOLUMI RELATIVI** necessari per il viraggio degli indicatori, si determina la composizione della miscela. Infine adoperando sia i volumi di titolante che la sua normalità, si stabilisce la composizione quantitativa della soluzione alcalina.

Prima di analizzare le differenti tipologie di soluzione alcalina, è necessario riprendere i principi basilari su cui si fonda la titolazione di una **SPECIE BIPROTICA**, come il caso di CO_3^{2-} titolato con HCl:

- si tratta della titolazione di una base debole con un acido forte, in cui la base è una specie biprotica.
- essendo la base biprotica sono prevedibili **2** salti di pH e dunque 2 punti di equivalenza; al primo punto equivalente si ha la titolazione di CO_3^{2-} e la conseguente formazione di HCO_3^-, che sarà successivamente titolato in corrispondenza del secondo punto equivalente. → dunque la titolazione di una specie biprotica richiede il doppio delle moli di titolante!
- I° p.e → $CO_3^{2-} + H^+ \longrightarrow HCO_3^-$: siamo in ambiente basico e dunque si usa come indicatore la **FENOLFTALEINA**
- II° p.e → $HCO_3^- + H^+ \longrightarrow H_2CO_3$: siamo in ambiente acido e dunque si usa come indicatore **VERDE di BROMOCRESOLO** o **METILARANCIO**.
- Al II° p.e è associata la prima costante di dissociazione acida di H_2CO_3, mentre al I° p.e la II° costante di dissociazione; poiché sappiamo che $K_{A1} >> K_{A2}$, se ne deduce che il secondo salto di pH sarà molto più **NETTO** del primo, e dunque esso verrà captato con un indicatore accurato.

