

CHIMICA ANALITICA II

CON LABORATORIO

(AA 2016-17)

8 C.F.U. - Laurea triennale in Chimica

Sistemi eterogenei
Estrazioni di analiti da un solido a un liquido e da un liquido a un solido

ANALITI ORGANICI IN CAMPIONI SOLIDI

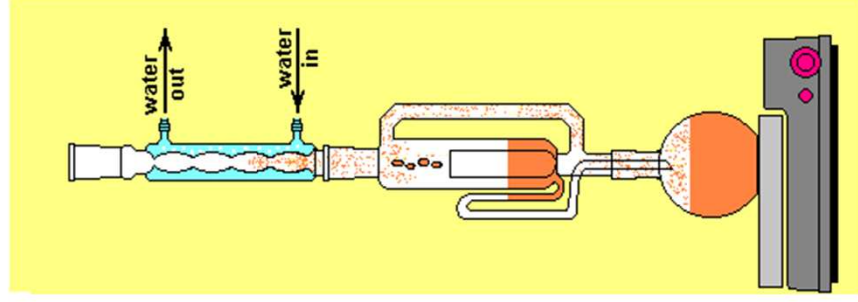
Procedure di estrazione

L'analisi generalmente richiede il trasferimento a un liquido o ad una fase gassosa

La maggior parte dei metodi si basa su **un'estrazione solido-liquido**.

Il metodo classico e l'estrazione Soxhlet:

F. Soxhlet, *Dingler's Polytech J.* 232, 461 (1879)



Con un estrattore Soxhlet si effettuano estrazioni multiple, mediante un sistema semplice che non richiede particolari controlli.

Il solvente, per distillazione, raggiunge il campione che è posto in un ditale in una camera filtrante.

Quando la camera filtrante è piena, il solvente è autodrenato nel pallone contenente il solvente posto nella parte inferiore del sistema.

Dopo vari cicli di riempimento e autodrenaggio della camera di filtrazione, gli analiti estratti vengono recuperati nel pallone.

Metodo Soxhlet

Mediante estrazione con Soxhlet si può utilizzare qualunque solvente volatile. Vengono frequentemente impiegati **diclorometano** e miscela **cicloesano/acetone**. Quando necessario è possibile utilizzare anche altri solventi quali: **freon, benzene, acetoneitrile, metanolo, acqua** (da soli o in miscela).

Generalmente si pesano da 1 a 20 g di campione che vengono miscelati con Na_2SO_4 o sabbia come disidratanti.

Si ottengono buone estrazioni con 100-500 mL di solvente e tempi di estrazione da 16 a 24 ore.

Gli estratti vengono preconcentrati mediante evaporazione del solvente (come in LLE)

L'estrazione di matrici complesse (es. Suoli) generalmente porta ad estrazione di molte impurezze ed è necessario eliminarle mediante procedure di *clean-up* (es. Estrazioni in fase solida SPE su colonne di allumina, silice o florisil)

Se si utilizzano solventi immiscibili in acqua, è necessario disidratare il campione ad es. con Na_2SO_4 o MgSO_4 .

Gli analiti devono essere stabili alle temperature di estrazione/distillazione. Generalmente si verificano perdite di analiti con volatilità simile o maggiore di quella del solvente.

Si ottengono basse rese di estrazione per argille o materiali adsorbenti che trattengono parte del solvente.

Limiti dell'estrazione con Soxhlet

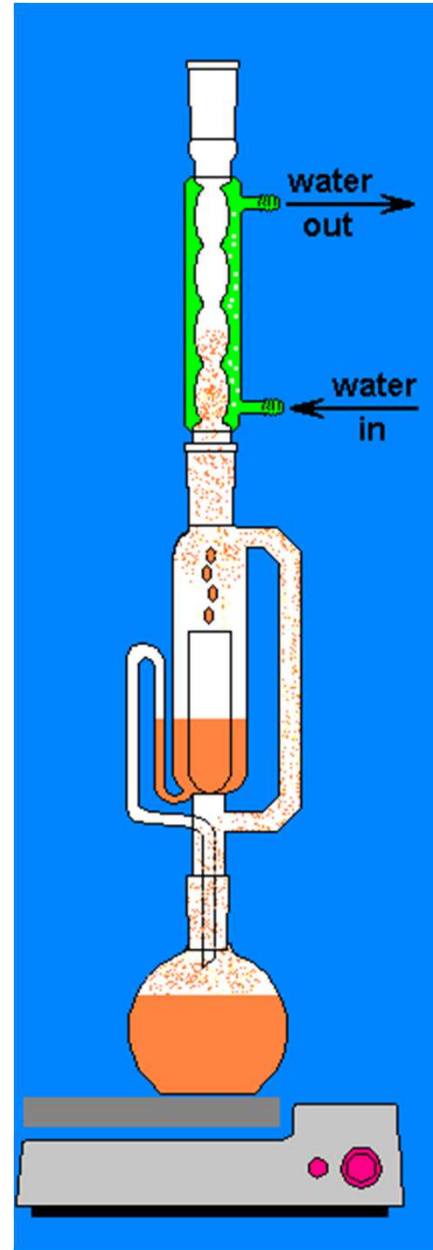
- ☹ Utilizzo di elevate quantità di solventi organici spesso anche tossici.
- ☹ Procedura lunga, richiede generalmente 12-24 ore.
- ☹ Difficoltà di automazione e perdita o contaminazioni durante la manipolazione del campione.

Fino a poco tempo fa, il metodo Soxhlet era considerato il metodo di estrazione per eccellenza, grazie al quale erano possibili estrazioni esaustive, e ci sono ancora molti a prediligere questa tecnica.

Tuttavia recenti lavori di molti ricercatori hanno dimostrato che spesso non è così e che la tendenza attuale è rivolta allo studio di metodi alternativi che possano dare risultati paragonabili o migliori del metodo Soxhlet.

**It should look
something
like THIS:
(only much SLOWER)**

**This program will
re-start in one minute.
To terminate,
press Esc**





Estrazione con Microsoxhlet



Microsoxhlet

Strumento automatizzato
che consente
Un' estrazione in continuo

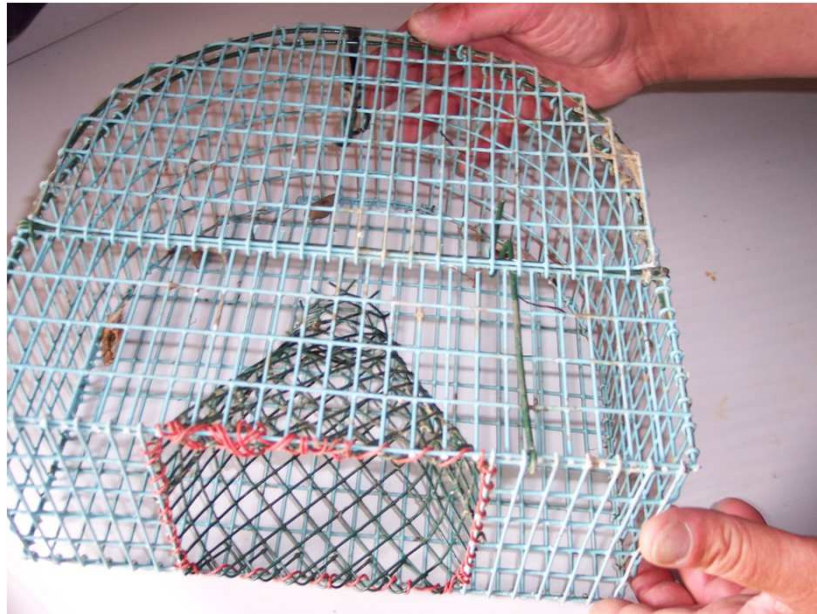
Vantaggi:

- Risparmio di tempo
- Risparmio di solvente

Alberto Penzo "Ottimizzazione sperimentale ed applicazione di metodologie cromatografiche per indagini sul bioaccumulo di inquinanti organici persistenti tossici in prodotti ittici e della maricoltura del golfo di Trieste"

Tesi di laurea in Chimica - AA 2005-2006

SAMPLING

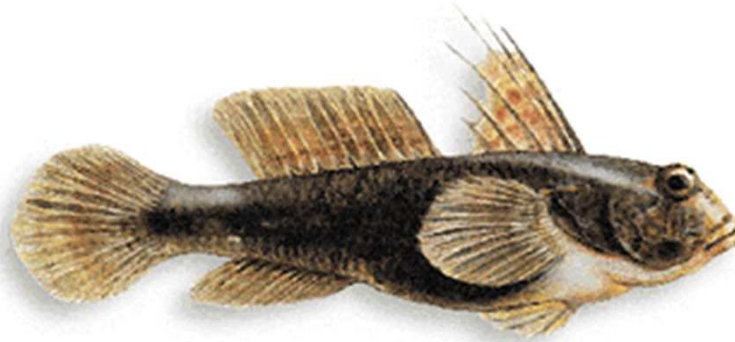


MANTIS SHRIMP

SQUILLA MANTIS

Pannocchia

lunghezza: fino a 250 mm



GOBIUS FISH

GOBIUS NIGER

Ghiozzo

lunghezza: fino a 15 cm



SAMPLING CONTINUED



MUSSEL

MYTILUS
GALLOPROVINCIALIS
Mitilo
LENGHT: till 100 mm

SEDIMENTS



Trattamento e conservazione dei campioni

I campioni di biota sono stati subito puliti, omogeneizzati, riposti in becker di vetro e conservati in congelatore a -25° C fino al momento della loro analisi

I campioni di sedimento vengono conservati alla temperatura di -25° C in congelatore al buio per evitare perdite di composti fotosensibili

Prima di essere analizzati sono scongelati a temperatura ambiente e deumidificati in stufa ventilata a 40° C per 24 ore; omogeneizzati in mortaio e setacciati su setaccio da 200 μm

Procedimento di estrazione

Lavaggio dei ditali e dei bicchieri del Soxhlet;
50 ml di cicloesano a 165° C;
40 min per immersione dei ditali nel solvente
20 min ditali sospesi sul solvente lavati per ricaduta.

In un becker vengono mescolati:

- 2,5 g di campione (biota o sedimenti)
- Na₂SO₄ anidro da 5g a 15g(a seconda della quantità di umidità presente nel tipo di campione)

Trasferimento nei ditali di cellulosa del soxhlet

Viene posto un pezzo di rame nei bicchieri di raccolta insieme al solvente per eliminare lo zolfo elementare presenti

Estrazione:

60ml di cicloesano a 165° C per 5 ore;
3 ore per immersione
2 per ricaduta

Estrazione con fluido supercritico

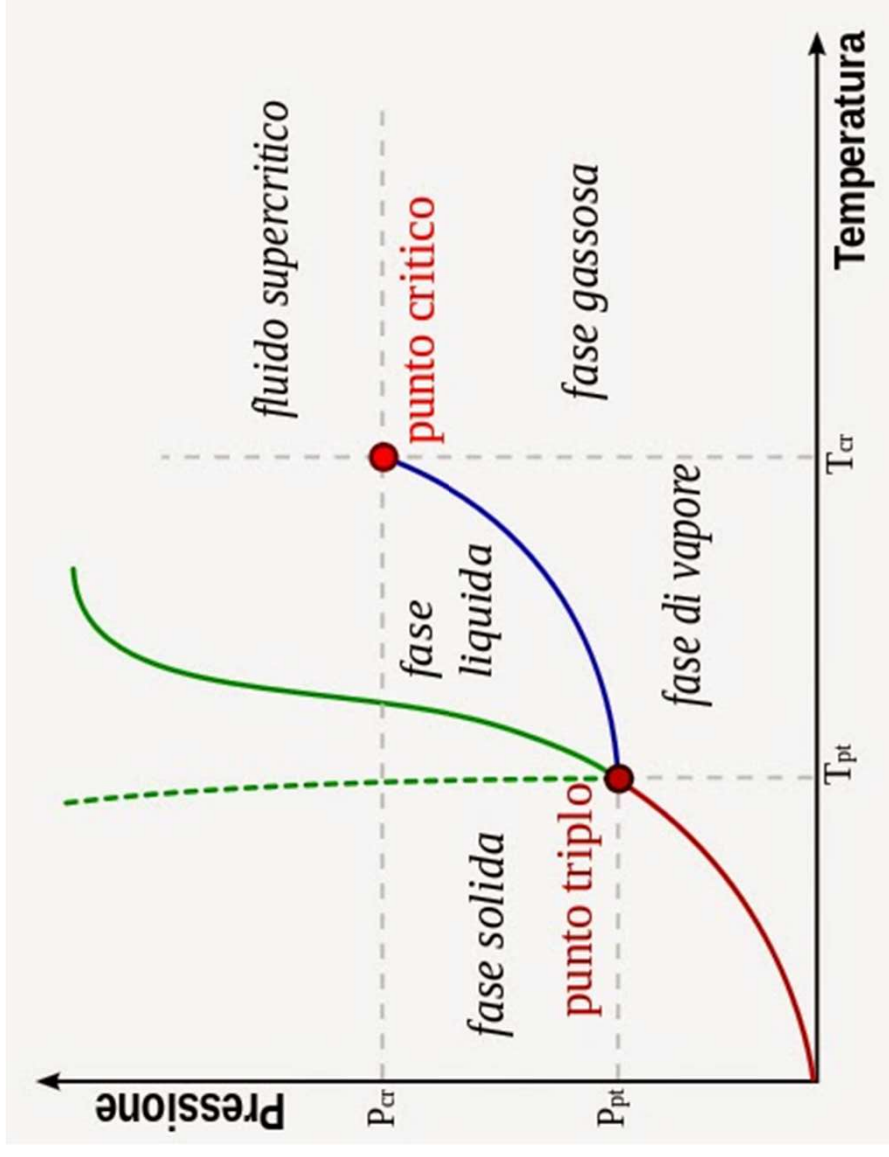
Il punto critico di una sostanza è identificato da una temperatura e da una pressione critica.

A temperatura e pressione inferiori a quelle critiche abbiamo la fase liquida e gassosa ben distinte. Con il riscaldamento del liquido, la sua densità diminuisce, mentre la densità del vapore aumenta. Le densità del liquido e del vapore si avvicinano sempre di più fino a che non si raggiunge la temperatura critica, in corrispondenza della quale i valori della densità della fase liquida e della fase gassosa sono equivalenti.

Oltre questi due valori il fluido, appunto detto in condizioni supercritiche, è in una fase gassosa caratterizzata però dalla densità del liquido.

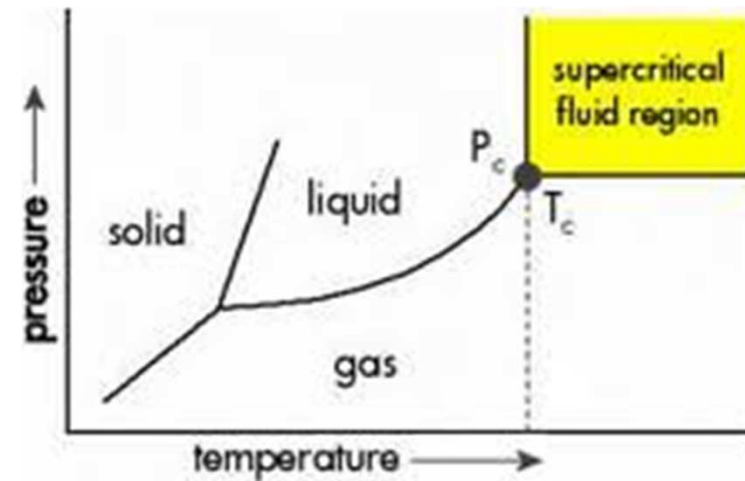
In queste condizioni il fluido è estremamente reattivo diffonde nella materia come un gas ma ha le capacità di trasporto di massa di un liquido.

Un fluido in condizioni supercritiche presenta delle caratteristiche che possono essere molto diverse da quelle che presenta nello stato liquido o gassoso, questa differenza lo rende interessante nell'ambito di applicazioni chimiche ed industriali



Estrazione con fluido supercritico

Altra def. Un fluido supercritico è una sostanza ad una temperatura e pressione superiore al punto critico, in cui non esistono fasi gassose e liquide distinte. Può effondere attraverso i solidi come un gas, e sciogliere materiali come un liquido. Inoltre, vicino al punto critico, piccole variazioni di pressione o temperatura risultano in grandi cambiamenti nella densità, permettendo molte proprietà di un fluido supercritico di essere "messe a punto". Fluidi supercritici sono adatti come sostituti di solventi organici in una gamma di processi industriali e di laboratorio. Anidride carbonica e acqua sono i fluidi supercritici più comunemente utilizzati, essendo utilizzati per decaffeinizzazione e produzione di energia, rispettivamente.



Grazie ai coefficienti di diffusione intermedi e basse viscosità, i FSC sono adatti a penetrare solidi porosi, es per SFE, o ad esser pompate in colonne impaccate, es per SFC.

Acqua: caratteristiche

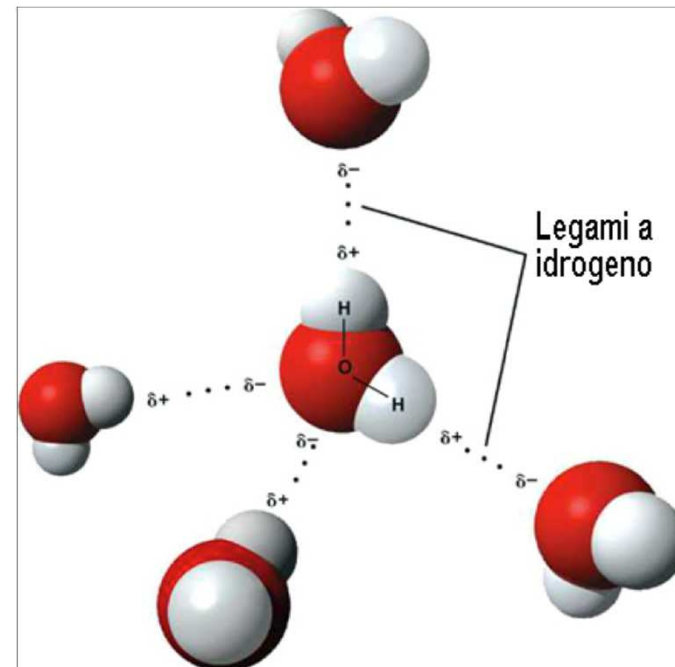
L'unicità delle caratteristiche dell'acqua dipende principalmente dalla struttura atomica determinata dal legame idrogeno che produce un alto punto di ebollizione, sproporzionato per la sua massa, un'alta costante dielettrica e alta polarità.

Tuttavia quando riscaldata, le proprietà dell'acqua cambiano marcatamente, il reticolo definito dal legame idrogeno viene disgregato con l'aumento dell'agitazione termica.

Con l'aumento della temperatura quindi le caratteristiche chimico fisiche dell'acqua cambiano, vi è una diminuzione della costante dielettrica, un aumento del coefficiente di diffusione, una diminuzione della viscosità e della tensione superficiale.

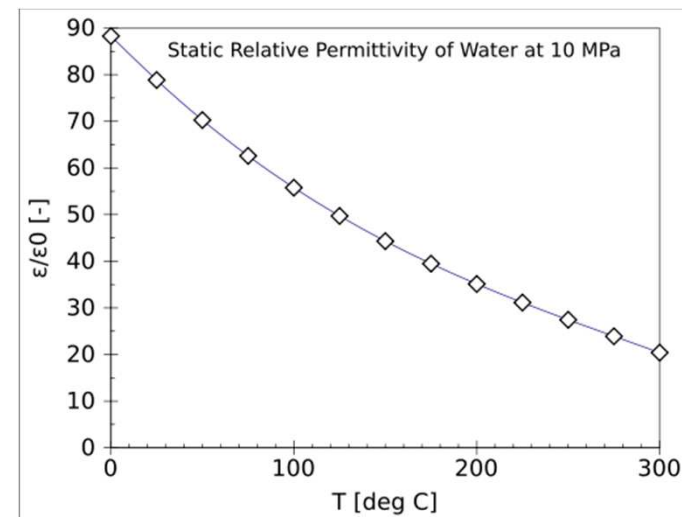
La diminuzione della costante dielettrica dell'acqua è strettamente collegata alla sua diminuzione di polarità, questo aspetto rende l'acqua riscaldata a temperature superiori a 120° C sempre più simile a un comune solvente organico.

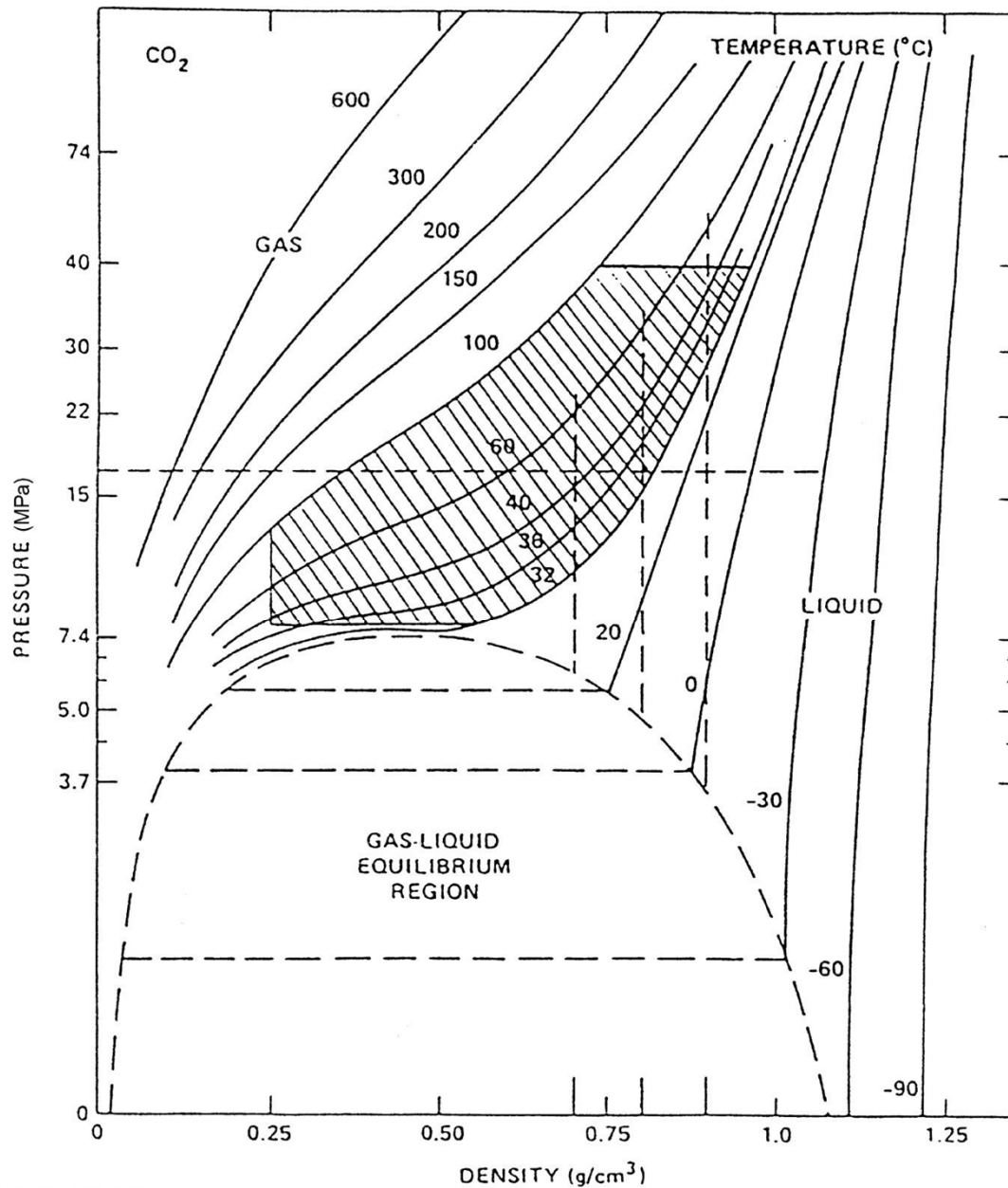
In queste condizioni l'acqua scioglie una grande quantità di ossigeno, se contiene delle sostanze organiche, la loro ossidazione è rapidissima.



La polarità di un solvente può essere misurata a mezzo della costante dielettrica o del momento di dipolo elettrico. In particolare, i solventi polari presentano elevati valori della costante dielettrica e del momento di dipolo, mentre i solventi apolari presentano bassi valori della costante dielettrica e del momento di dipolo.

Solvent	formula	MW	boiling point (°C)	melting point (°C)	density (g/mL)	solubility in water (g/100g)	Dielectric Constant ^{3,4}
acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	60.052	118	16.6	1.0446	Miscible	6.20
acetone	C ₃ H ₆ O	58.079	56.05	-94.7	0.7845	Miscible	21.01
acetonitrile	C ₂ H ₃ N	41.052	81.65	-43.8	0.7857	Miscible	36.64
benzene	C ₆ H ₆	78.11	80.1	5.5	0.8765	0.18	2.28
1-butanol	C ₄ H ₁₀ O	74.12	117.7	-88.6	0.8095	6.3	17.8
<i>t</i> -butyl alcohol	C ₄ H ₁₀ O	74.12	82.4	25.7	0.7887	Miscible	12.5
carbon tetrachloride	CCl ₄	153.82	76.8	-22.6	1.594	0.08	2.24
hexane	C ₆ H ₁₄	86.18	69	-95	0.659	0.014	1.89
methanol	CH ₄ O	32.04	64.6	-98	0.791	Miscible	32.6(25)
methylene chloride	CH ₂ Cl ₂	84.93	39.8	-96.7	1.326	1.32	9.08
pentane	C ₅ H ₁₂	72.15	36.1	-129.7	0.626	0.04	1.84
1-propanol	C ₃ H ₈ O	88.15	97	-126	0.803	Miscible	20.1(25)
2-propanol	C ₃ H ₈ O	88.15	82.4	-88.5	0.785	Miscible	18.3(25)
pyridine	C ₅ H ₅ N	79.10	115.2	-41.6	0.982	Miscible	12.3(25)
tetrahydrofuran (THF)	C ₄ H ₈ O	72.106	65	-108.4	0.8833	30	7.52
triethyl amine	C ₆ H ₁₅ N	101.19	88.9	-114.7	0.728	0.02	2.4
water	H ₂ O	18.02	100.00	0.00	0.998	--	78.54
<i>o</i> -xylene	C ₈ H ₁₀	106.17	144	-25.2	0.897	Insoluble	2.57





CO₂ supercritica

Phase diagram of CO₂ in the supercritical domain

grandi cambiamenti di densità per valori di P e T "raggiungibili"

For CO₂, T_c=31°C, P_c=1100 psi

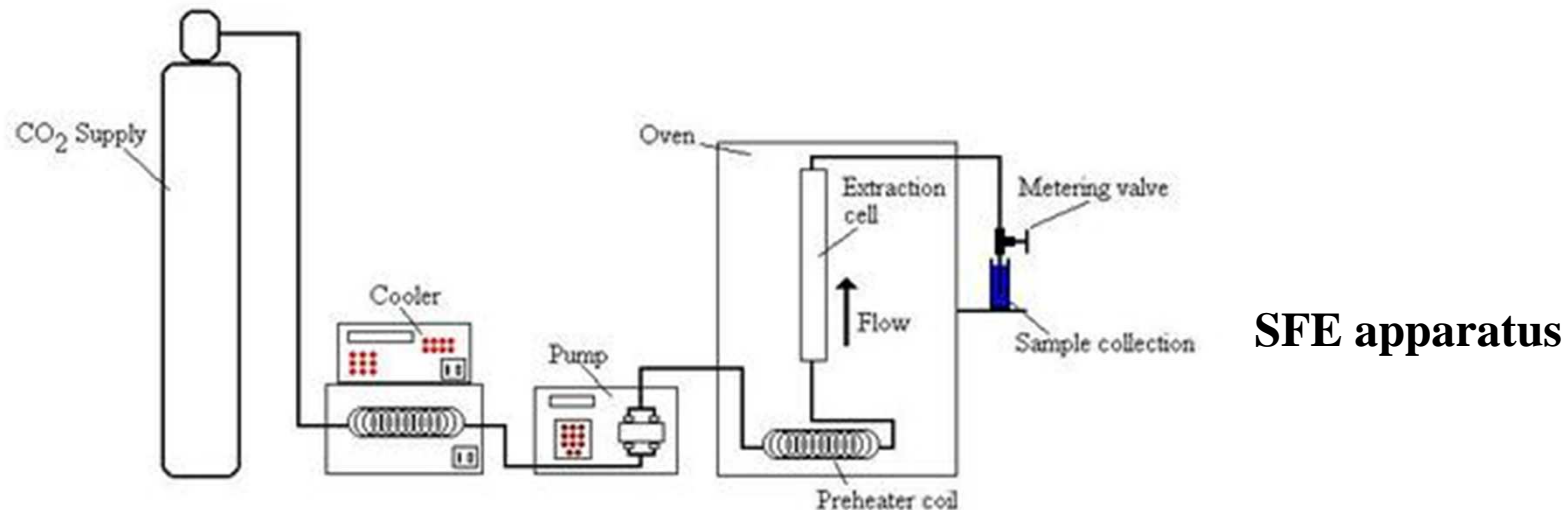
1100

=

74,85056

Libbra-forza per pollice quadrati ↕

Atmosfera



SFE apparatus

I FS sono comprimibili , e le densità possono essere variate; maggiore la densità, migliore l'abilità solvatante e maggiore la solubilità dei soluti. Capacità estrattive in genere migliori dei liquidi, anche se pori a volte possono non esser bagnati completamente. CO₂ può richiedere modificatori (toluene, metanolo) per migliorare la resa d'estrazione.

L'espansione della fase supercritica può causare problemi (freezing dell'orifizio di uscita). Usa piccoli volumi (10 ml). Operatori esperti.

Es. Estrazione di PCBs, TPHCs da suoli e altri materiali solidi (EPA 3562 e 3560)

Estrazione accelerata con solvente (ASE)

- Per estrazioni di solidi o campioni “paste like” (suoli, alimenti).
- T ($>200\text{ }^{\circ}\text{C}$) aumentano le cinetiche di estrazione,
- P ($>20\text{ MPa}$) son necessarie per evitare l'ebollizione dei solventi
- A queste condizioni interazioni e legami tra matrice e analita si indeboliscono e aumenta la superficie bagnata.
- 30-50 ml di solvente / $\approx 30\text{ min}$ per un ciclo
- Es. pesticidi e PCDX da rifiuti e suoli metodo EPA 3545

Accelerated Solvent Extraction (ASE)



.....che cos'è?

- ❖ Tecnica per l'estrazione di campioni solidi e semisolidi con un solvente.
- ❖ L'ASE utilizza i comuni solventi liquidi, ma aumentando p e T per migliorare l'efficienza del processo di estrazione.
- ❖ L'ASE può essere utilizzata in sostituzione alle tecniche di separazione tradizionali (Soxhlet, ebollizione, sonicazione).

Accelerated Solvent Extraction (ASE)



.....perchè utilizza solventi ad alta temperatura?

- ❖ Per aumentare la solubilità dell'analita
 - es. l'antracene è 15 volte più solubile in cloruro di metilene a 150°C piuttosto che a 50°C.
- ❖ Cinetiche di desorbimento più veloci.
- ❖ Abbassamento della viscosità del solvente.
- ❖ Più rapida diffusione del solvente all'interno della matrice.

Accelerated Solvent Extraction (ASE)

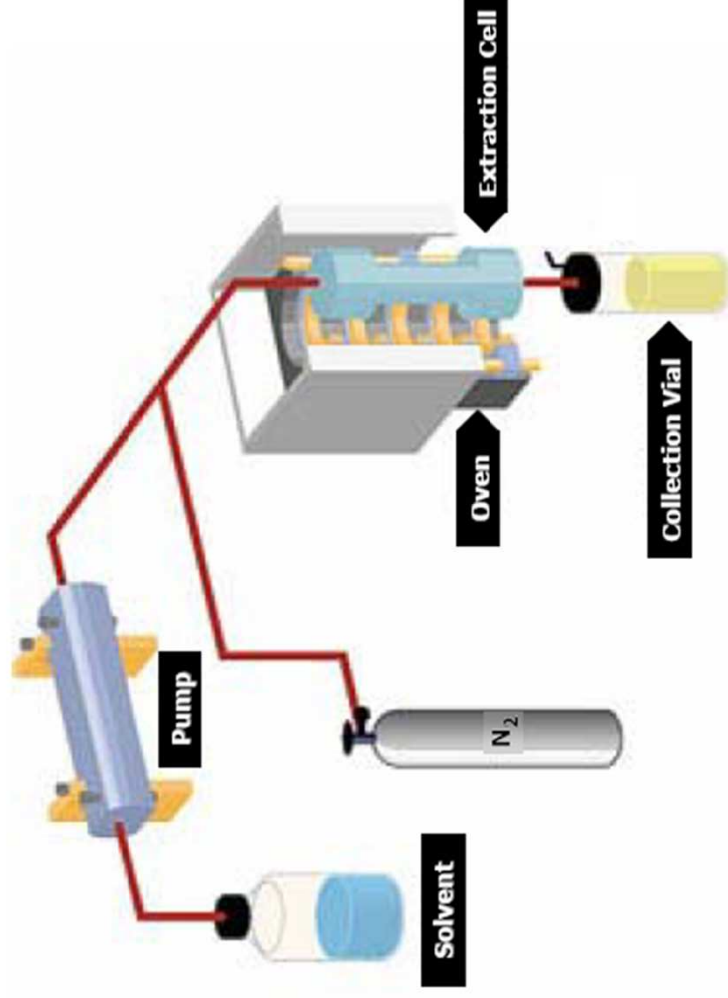
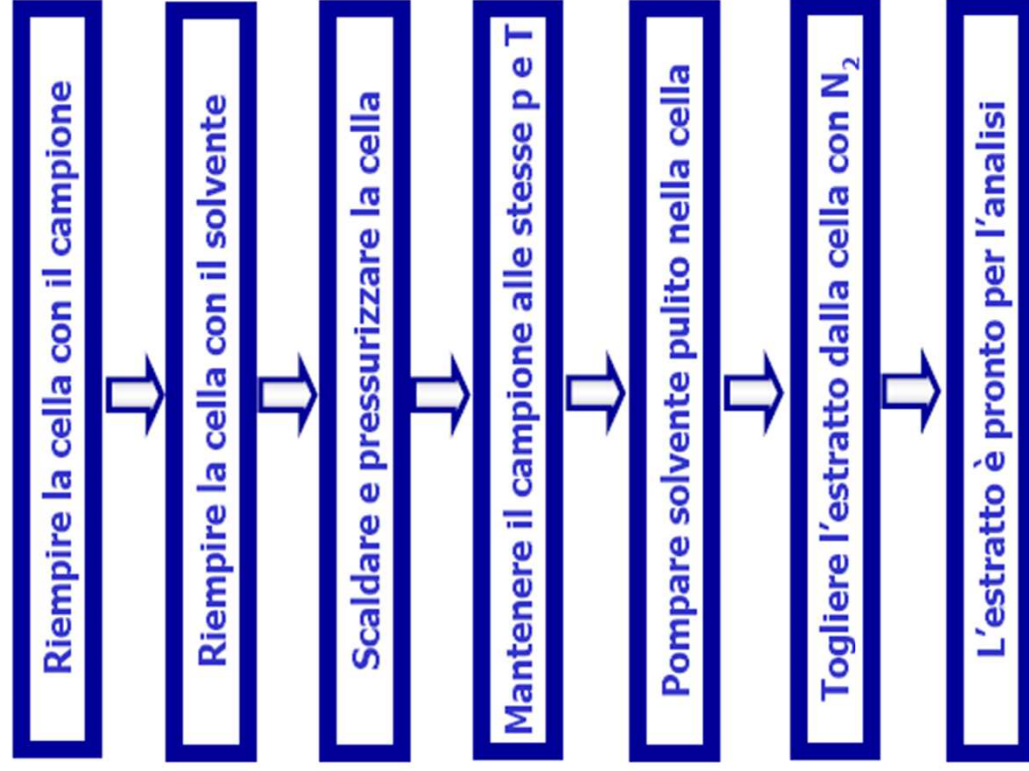


.....perchè utilizza solventi ad alta pressione?

❖ La pressione elevata:

- mantiene il solvente allo stato liquido ad alta temperatura,
- le celle di estrazione sono riempite più velocemente sotto pressione,
- ha effetti trascurabili sul recupero dell'analita dal solvente.

Schema del processo ASE



Soil analysis

Ca. 30g sieved soil are mixed with Na_2SO_4 anhydrous 1:1

The mixture is extracted with using Dicloromethane/Acetone (1:1)

ASE (Accelerated Solvent Extractor).



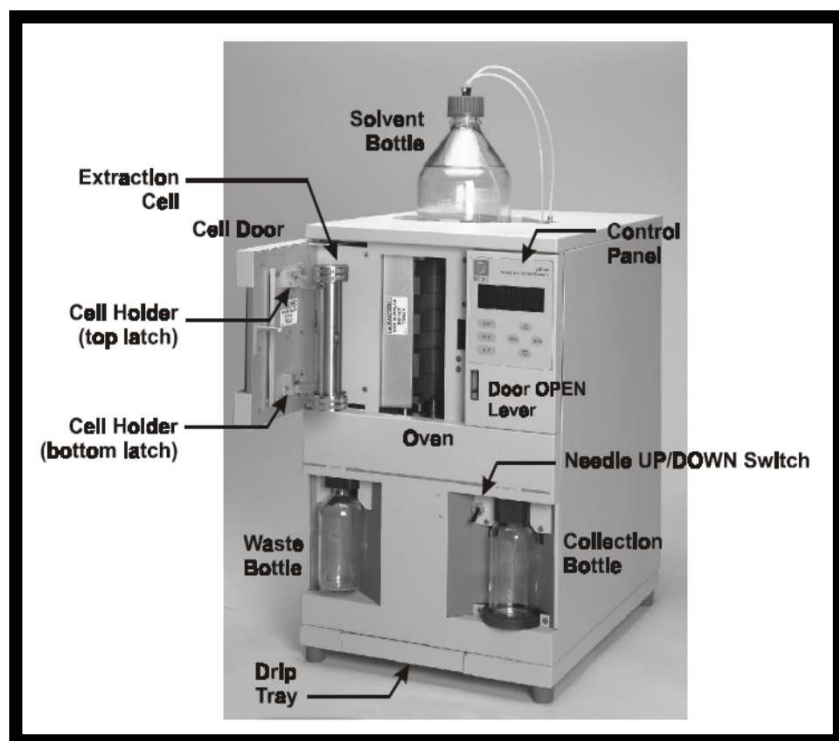
10 mm



3 mm



2 mm



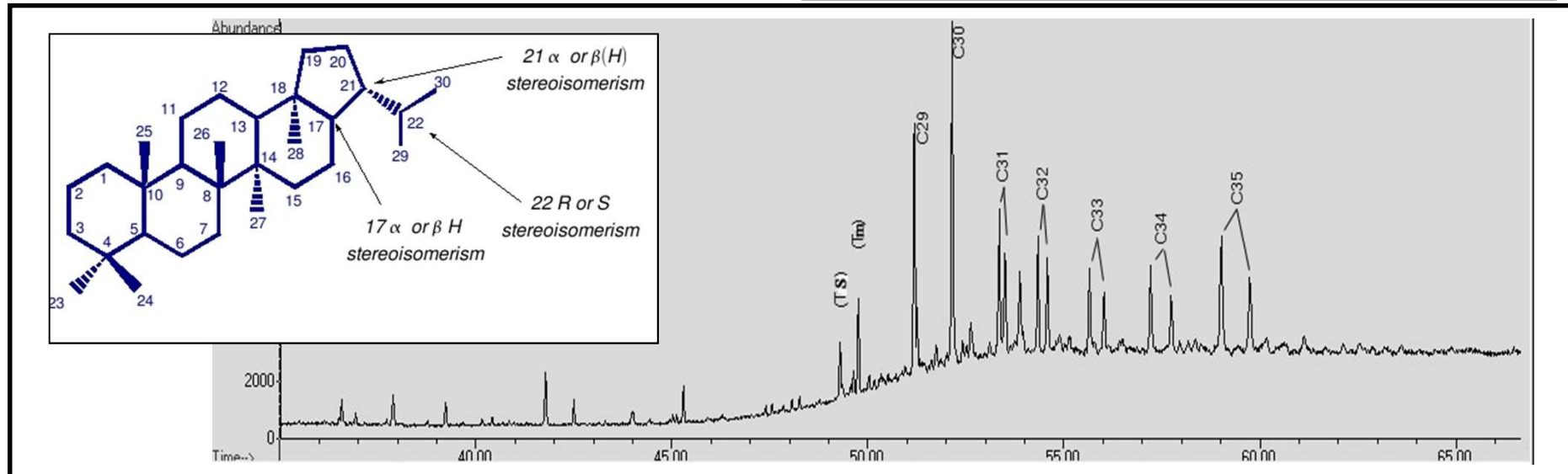
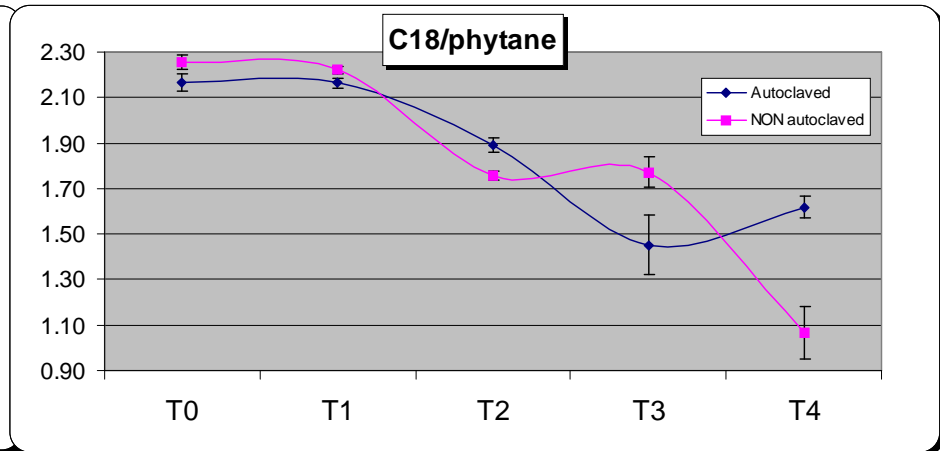
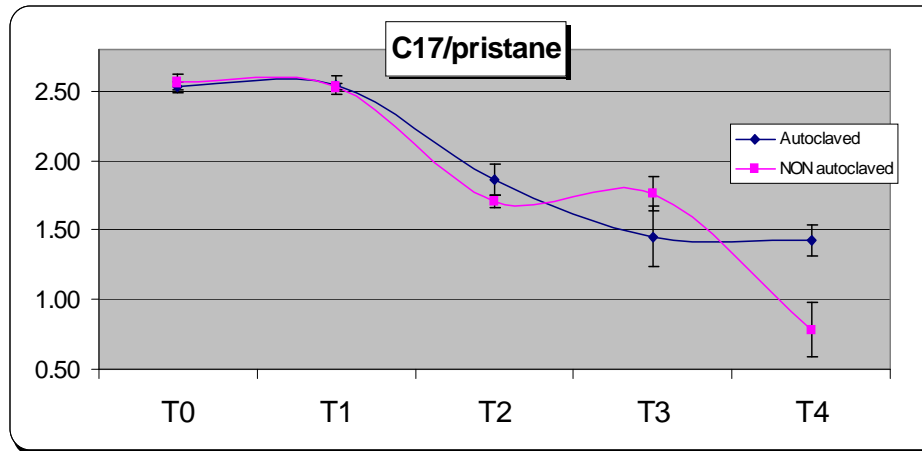
Single 20min cycle
At 175°C 1500psi

The extract is then brought to volume under a gentle stream of N_2 ,
Exchanged to n-hexane before chromatography separation

30 times faster then
soxhlet method



Biodegradation index



J. Chromatogr. Sci. 32 (1994) 361-366

Wang, Z.D, Fingas, M. And Li, K.

Fractionation of ASMB oil, identification and quantification of aliphatic aromatic and biomarker compounds by GC/FID and GC/MSD

Sci. Technol. 28 (1994), 142-145

Roger C. Prince et al.

17(H),21(H)-Hopane as a Conserved Internal Marker for Estimating the Biodegradation of Crude Oil Environ.

(... continua) Metodi di estrazione con trasferimento dell'analita dalla fase solida alla fase liquida :

(Estrazione con estrattore Soxhlet)

(SFE - Supercritical Fluid Extraction)

(ASE - Accelerated Solvent extraction)

MWAE/D - Microwave Assisted Extraction/Digestion

USE - Ultrasonic Extraction

Metodi Assistiti dalle Microonde

Estrazione con solvente assistita dalle microonde MWE

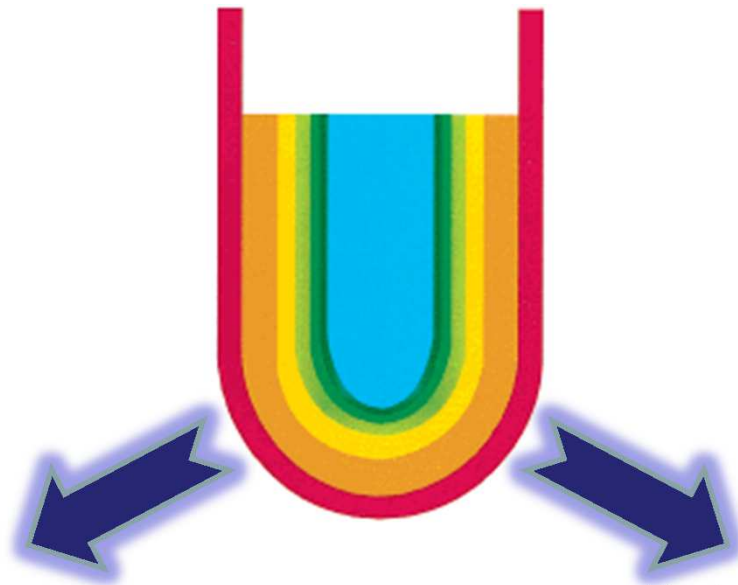
Temperature elevate aumentano le cinetiche di estrazione; le microonde possono fornire l'energia per aumentare la temperatura nei recipienti d'estrazione se questi sono di materiale trasparente alle MW. I contenitori devono resistere a pressione poco superiori a 1 MPa (1 Atm = 101 325 Pascal), in modo da consentire il riscaldamento dei solventi a T maggiori delle T di ebollizione. Servono solventi che assorbano MW (acetonitrile, metanolo, acetone, tracce d'acqua). Solventi non polari che non assorbono (esano) possono essere miscelati a solventi polari (acetone:esano=1:1).

(Fundamentals of microwave extraction

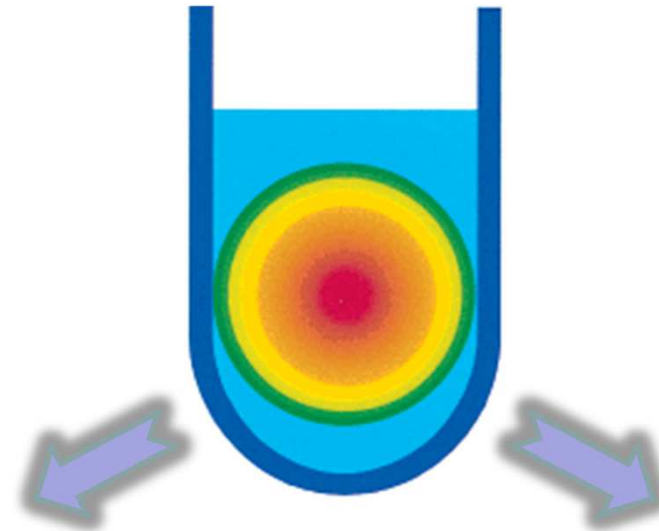
http://www.springer.com/cda/content/document/cda_downloaddocument/9781461448297-c1.pdf?SGWID=0-0-45-1365817-p174540915)

Impiego delle microonde

Riscaldamento con meccanismi di scambio termico

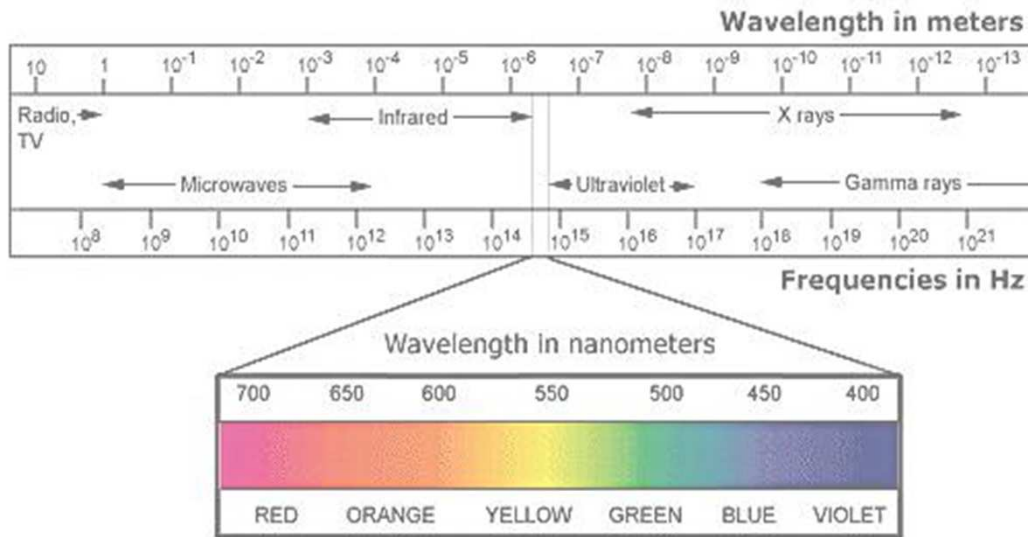


Riscaldamento con microonde



- Vantaggi:
 - riscaldamento diretto
 - riduzione dei tempi di trasmissione del calore
 - riduzione delle dispersioni di calore (80%, Diehlmann, 2002)
 - precisione dell'azione di controllo termico

Caratteristiche delle microonde



Le microonde sono onde elettromagnetiche non ionizzanti di lunghezza d'onda compresa tra 1 mm ($\nu=300$ GHz) e 1 m ($\nu=300$ MHz), situate nella zona dello spettro tra le frequenze dell'infrarosso e quella delle onde radio.

Esse sono largamente impiegate nel campo delle telecomunicazioni e, per tale motivo, solo alcune bande sono permesse per altre applicazioni (Metaxas et al.,1983). Le frequenze ISM (consentite per scopi Industriali, Scientifici e Medici) sono riportate in Tabella .

Frequenza MHz	Lunghezza d'onda cm
$433.92 \pm 0.2\%$	69.14
915 ± 13 (*)	32.75
2450 ± 50	12.24
5800 ± 75	5.17
24125 ± 125	1.36

(*) non permessa in Germania

Azione delle microonde

- L'energia delle microonde è di diversi ordini di grandezza inferiore alle energie di dissociazione dei legami chimici, quindi si ritiene che sia da escludere che le microonde possano intervenire sui processi chimici indebolendo i legami molecolari.
- Finora si ha evidenza sperimentale solo di effetti di carattere termico delle microonde, che si manifestano in modo sensibile esclusivamente per sostanze con momento dipolare.

- **Semplificando, l'effetto "termico" si può spiegare con l'assorbimento di energia da parte di molecole polari nei liquidi o nei solidi che interagiscono con il campo elettrico oscillante determinato dalla radiazione (riscaldamento dielettrico).**
- **Maggiore è la polarità della sostanza, maggiore sarà la sua capacità di assorbire calore dalle microonde.**

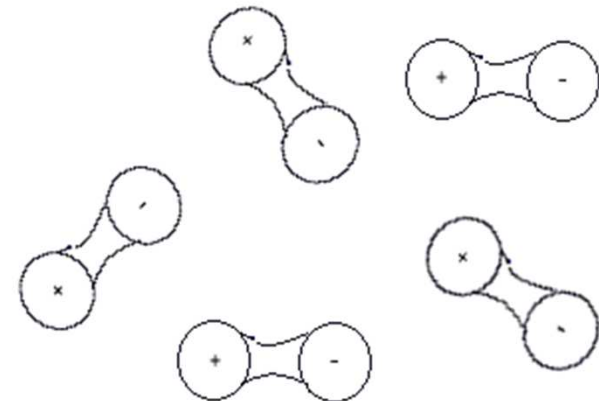
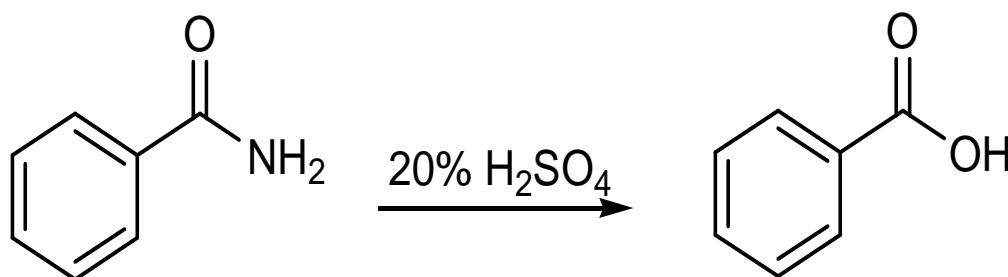


Figure 1. Microwave Heating Mechanism

Prime applicazioni delle microonde in laboratorio

- Le prime sintesi organiche assistite da microonde furono realizzate nel 1986 da gruppi di ricerca differenti (Gedye et al.; Giguere et al.) in recipienti sigillati posti all'interno di forni a microonde casalinghi. In particolare fu osservato che l'idrolisi della benzammide in questi esperimenti procedeva molto più velocemente e dava rese più alte rispetto alla reazione effettuata col riscaldamento convenzionale:



riscaldamento convenzionale: 1h 90%
riscaldamento con microonde: 10 min 99%

Tecnologia delle microonde per processi chimici di laboratorio 1/3

Caratteristiche dei nuovi apparecchi a microonde da laboratorio:

- utilizzano, generalmente, come generatori di microonde i tubi magnetron dei forni domestici, che lavorano alla frequenza di 2,45 GHz
- sono controllati da speciali software che permettono di monitorare molteplici parametri per il controllo di erogazione dell'energia
- sono costruiti con standard di sicurezza adeguati a gestire sia la qualità della radiazione elettromagnetica, sia la presenza di reattivi chimici aggressivi
- garantiscono oltre che condizioni di lavoro più sicure, anche una maggiore riproducibilità dei processi sperimentati rispetto ai forni domestici

Tecnologia delle microonde per processi chimici di laboratorio 2/3

Caratteristiche dei reattori

- I materiali che costituiscono i reattori devono essere trasparenti alle microonde
 - quarzo
 - ossido d'alluminio ad elevata purezza (corindone)
 - alcuni vetri speciali (Pirex)
 - la maggior parte delle plastiche
- non devono contenere parti metalliche
- la misura della temperatura può essere effettuata tramite fibra ottica oppure attraverso sensori IR
- possono essere collegati con dispositivi esterni per il reflusso
- possono essere singoli o multipli
- possono essere dotati di un sistema di raffreddamento interno ad aria compressa
- possono essere chiusi e funzionare sotto pressione, consentendo di aumentare la temperatura di esercizio al di sopra di quella di ebollizione del solvente impiegato
- consentono di condurre esperimenti su quantità di reagenti variabili dall'ordine delle millimoli a quello delle moli

Tecnologia delle microonde per processi chimici di laboratorio 3/3



**Forno a microonde
ETHOS**



**Assemblaggio di tre reattori per
l'estrazione/filtrazione in un rotore alloggiato
nel forno a microonde ETHOS 1600**

Impieghi delle microonde in sistemi reattivi

- Le microonde consentono un largo impiego dell'acqua come solvente nelle reazioni organiche.
- Le microonde promuovono reazioni che avvengono in assenza di solvente secondo le seguenti modalità:
 - con i reagenti attivati per effetto dell'adsorbimento su supporti solidi minerali (allumine, silici, argille) (Varma, 1999);
 - tra reagenti "puri" in quantità quasi equivalenti, che richiedono preferibilmente la presenza di un reagente liquido (Kotharkar et al. 2006);
 - per catalisi a trasferimento di fase solido-liquido (PTC) (Genta et al., 2002; Villa et al., 2003)

R. S. Varma. Solvent-free organic syntheses using supported reagents and microwave irradiation. *Green Chem.*, (1999) 1, 43 - 55.

S. A. Kotharkar and D. B. Shinde. *Ukrainica Bioorganica Acta*, (2006) 1, 3-5

M.T. Genta, C. Villa, E. Mariani, M. Longobardi and A. Loupy. *Int. J. of Cosmetic Sc.*, (2002) 24, 257-262.

C.Villa, E.Mariani, A.Loupy, C.Grippa, G.C.Grossi and A.Bargagna. "Solvent-free Reactions as Green Chemistry Procedures for the synthesis of cosmetic fatty esters". *Green Chem.*, (2003) 5, 623-626.

Reazioni organiche promosse da microonde

Rassegna schematica esemplificativa di reazioni organiche promosse dal riscaldamento a microonde.

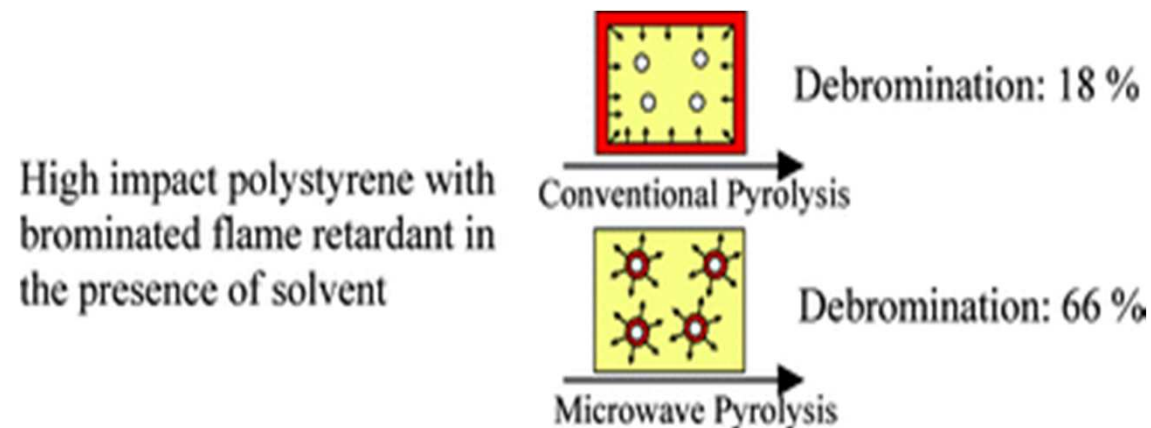
Reazione	Procedura	Tempo	Resa	Rapporto di velocità
Idrolisi della Benzammide	Tradizionale	1 ora	90%	6
	Microonde	10 min.	99%	
Ossidazione toluene ad acido benzoico	Tradizionale	25 min.	40%	5
	Microonde	5 min.	40%	
Reazione tra 4-cianofenossido e benzilcloruro	Tradizionale	12 ore	72%	240
	Microonde	3 min.	74%	
Esterificazione acido benzoico con metanolo	Tradizionale	8 ore	74%	96
	Microonde	5 min	76%	
Esterificazione acido benzoico con propanolo	Tradizionale	7.5 ore	89%	25
	Microonde	18 min	86%	
Esterificazione acido benzoico con n-butanolo	Tradizionale	1 ora	82%	8
	Microonde	7.5 min.	79%	

Impieghi delle microonde in processi separativi

- La tecnologia delle microonde viene anche combinata a operazioni di separazione quali estrazioni, distillazioni (in corrente di vapore, rettifica di solventi, distillazione reattiva), essiccamenti, calcinazioni e ricristallizzazioni.
- La tecnica MAE (Microwave Assisted Extraction) è già molto utilizzata in laboratorio per l'estrazione di inquinanti organici da diverse matrici e per l'isolamento di prodotti naturali. Essa consente una notevole riduzione dei tempi del processo e dei volumi di solvente impiegati rispetto all'estrazione classica condotta attraverso estrattori Soxhlet.
- Anche nel campo delle estrazioni si sta sperimentando la tecnologia a microonde in assenza di solvente, SFME (Solvent-Free Microwave Extraction), che consente ad esempio di estrarre da una matrice vegetale tal quale, senza aggiunta di solventi organici o acqua, delle sostanze odorose volatili (Gambaro, 2006).

Le microonde e i ritardanti di fiamma

- Un caso particolare di impiego della tecnica MAE è quello riportato per la estrazione di polibromodifenileteri (PBDE) in liquami e sedimenti fognari (Shin, 2006). Questi composti sono utilizzati come ritardanti di fiamma in molti materiali plastici. Essi sono tossici e manifestano una elevata persistenza ambientale.
- La tecnologia microonde è stata sperimentata vantaggiosamente, in alternativa alla pirolisi convenzionale, anche per la debromurazione di polistirolo ad alto impatto (HIPS) contenente decabromodifenil etero o decabromodifeniletano come ritardanti di fiamma. In figura sono confrontati i risultati ottenuti con il processo di pirolisi convenzionale e con quello assistito da microonde (Bhaskar, 2008).



Conclusioni

- Vantaggi delle microonde in reazioni e processi chimici:
 - riscaldamento più efficace e selettivo
 - considerevole riduzione dei tempi di processo
 - aumento della resa e riduzione della formazione di sottoprodotti
 - controllo più veloce e sicuro del riscaldamento
 - possibilità di lavorare a temperature superiore a quella di ebollizione del solvente
 - possibilità di condurre il processo in condizioni più blande
 - possibilità di attivare processi condotti in assenza di solvente
 - sensibile riduzione dell'impatto ambientale del processo
 - considerevole riduzione dei costi di esercizio del processo

- L'efficacia dimostrata da questa tecnologia ne promette un futuro sviluppo su scala industriale o semi-industriale.
- Le prospettive di impiego sembrano veramente tante e questo giustifica il sempre maggior numero di pubblicazioni in questo settore e lo sforzo tecnologico delle industrie produttrici di apparecchi rispondenti a richieste sempre più specifiche.

Digestione acida assistita dalle microonde MWD

MW applicate per riscaldare il solvente al di sopra del punto di ebollizione e per accelerare la digestione di campioni solidi per analisi di costituenti inorganiche (elementari) con AAS, ICP-AES, ICP-MS. La potenza assorbita può essere determinata come

$$P = K C_p m \Delta T / t$$

P = potenza assorbita

K = costante conversione da calorie termochimiche s⁻¹ a Watts

C_p = calore specifico dell'acqua

m = massa d'acqua nel campione in grammi

$\Delta T = T_{\text{finale}} - T_{\text{iniziale}}$

t = tempo in s

Es. estrazione metalli (no Hg) con HNO₃ secondo metodo

EPA 3015A «Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts» o

EPA 3051A «Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils»

Wet decomposition- radiant energy-microwave radiation.

Microwave-assisted sample preparation is now used for a wide range of applications, including decomposition of inorganic and organic materials. The interaction of microwave radiation (2450 MHz, 12.2 cm) with sample and reagents causes both ionic migration and dipole rotation, resulting in fast heating of the mixture with consequent decomposition.

- The advantages of this strategy are the short time needed (minutes) to perform decomposition of the sample, direct heating of samples and reagents (the vessels are only indirectly heated by the hot solution), minimal contamination and no loss of volatile elements. The use of small amounts of reagents decreases the blank signal.
- Both a focused microwave oven (a wave-guided type microwave digestion system) and a conventional microwave oven (a cavity microwave digestion system) are presented in [Figure 3](#). Both are available commercially
- The focused microwave oven operates at atmospheric pressure, can be used for sample masses up to 10 g, and is adequate for samples with high concentrations of organic materials. It allows control of temperature vs. time or power vs. time (with simultaneous temperature measurement). The tubes are made of glass, quartz or PTFE, when hydrofluoric acid is used, and are transparent to microwave radiation. Temperature control should be programmed according to the boiling points of the acid or acid mixture [used](#)

J. Braz. Chem. Soc. vol.14 no.2 São Paulo Mar./Apr. 2003

Sample preparation for atomic spectroscopy: evolution and future trends

Elisabeth de Oliveira

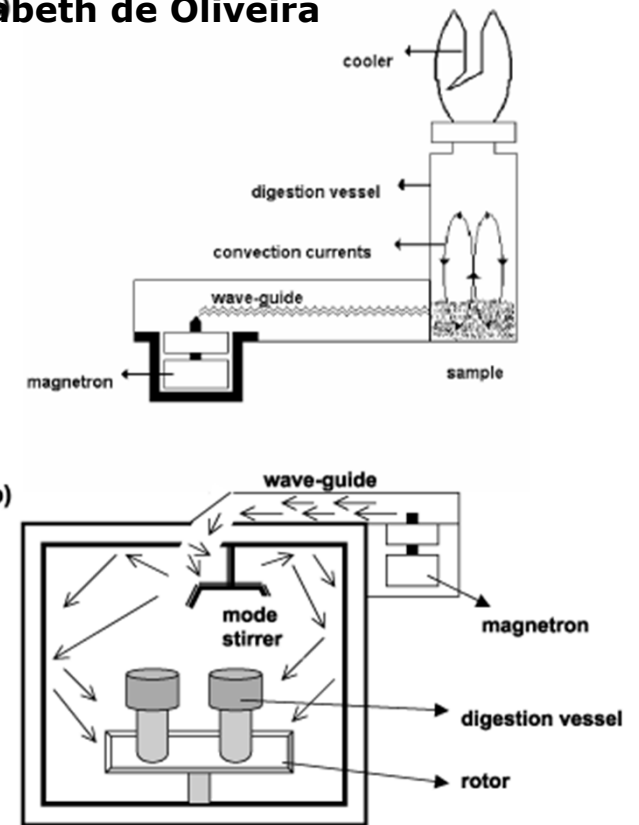


Figure 3. Microwave Digestion System: a) waveguide type and b) cavity type.

Sample Preparation for Metal Analysis

Various Forms of Metals and Preparation Methods

Solid samples:

- *Total metal analysis* – **acid digestion** via hot-plate digestion or **microwave-assisted**

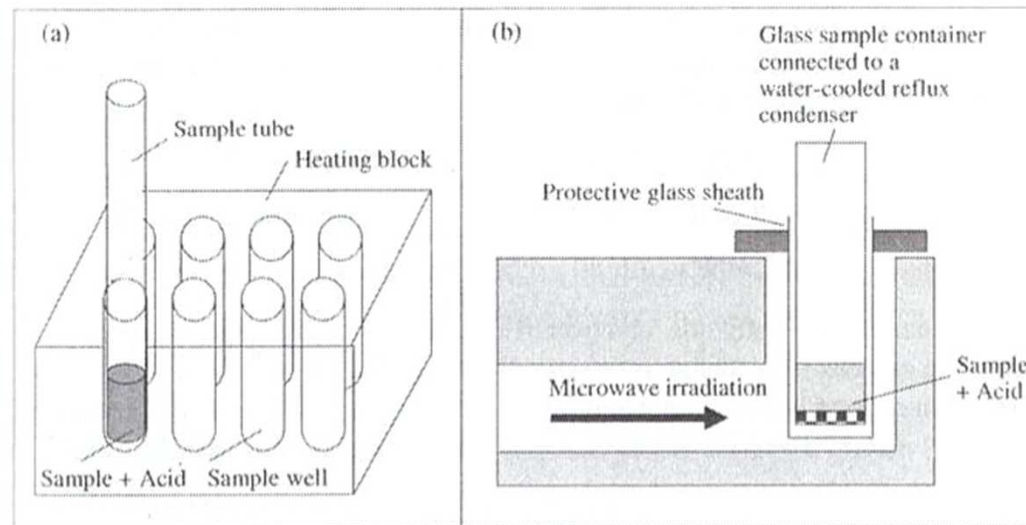


Figure 7.3 Schematic diagram of two common acid digestion apparatus: (a) heat block acid digestion system, (b) microwave-assisted acid digestion system. (Dean, JR, 2003, *Methods for Environmental Trace Analysis*, © John Wiley & Sons Limited. Reproduced with Permission)

Fundamentals of Sample Preparation for Environmental Analysis

Sample Preparation for Metal Analysis

Principles of Acid Digestion and Selection of Acid

- Hotplate under ventilation hood (acid proof)
- Required to liberate analyte from sample matrix
- Different methods use different amounts of different acids
- Selection of acids should be based on instrument used



Fundamentals of Sample Preparation for Environmental Analysis

Sample Preparation for Metal Analysis

Principles of Acid Digestion and Selection of Acid

Selection of acids should be based on:

(i) instrument used:

e.g. GFAA (Graphite Furnace Atomic Absorption) – do not use HCl since Cl⁻ interferes

(ii) Sample matrix

(a) for clean samples or easily oxidizable materials use HNO₃

(b) for readily oxidizable organic matter, HNO₃-HCl or HNO₃-H₂SO₄

(c) for difficult to-oxidize organic matter, HNO₃-HClO₄

(d) for silicate materials, HNO₃-HF

Why is HNO₃ acid of choice?

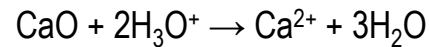
Fundamentals of Sample Preparation for Environmental Analysis

Sample Preparation for Metal Analysis

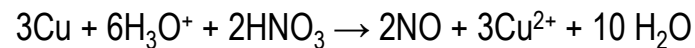
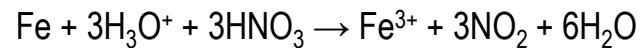
Principles of Acid Digestion and Selection of Acid

(i) HNO₃ acts as both acid and oxidizing agent

As acid it dissolves inorganic oxides



As oxidizing agent HNO₃ can oxidize zero valence inorganic metals and non-metals into ions



(ii) HNO₃ does not form any insoluble compounds with metals and nonmetals, whereas H₂SO₄ and HCl do

Estrazione con Ultrasuoni (USE)

- L'estrazione con ultrasuoni può venir effettuata con molti solventi. Il campione solido è depositato in un recipiente/vial, sonicato per 15-30 minuti, e l'estratto è separato dal residuo solido. Problemi potenziali sono il ri-assorbimento dell'analita sul solido, il riscaldamento del campione con conseguente perdita del solvente, e la decomposizione dell'analita a seguito della presenza di zone di elevata energia.

Estrazione con solvente accompagnata da sonicazione

L'utilizzo di ultrasuoni:

- ❖ riduce i tempi di estrazione
- ❖ aumenta le rese di estrazione



....Come agiscono gli ultrasuoni?

Le onde di vibrazione si propagano uniformemente in tutto il volume della vasca e, arrivando al contenitore del campione con il solvente, formano onde di compressione e di decompressione che danno origine a microbollicine (**CAVITAZIONE**), le quali implodono raggiungendo pressioni **di molte atmosfere**.

La cavitazione agisce favorendo la frammentazione meccanica del solido, perché aumenta l'area superficiale e la velocità di trasferimento di massa; inoltre il materiale sarà meglio impregnato di solvente.

Sonicator transmits sound energy to the medium through high frequency vibration at the tip of an interchangeable probe. The effect of this is to create many series of micro-cavities in the dispersion medium. The rapid alternation of positive and negative pressure produced by the sound waves travelling through the liquid causes these minute gas filled bubbles to disintegrate implasively during the rarefaction phase of the sound pressure wave. This produces intense local shock waves in which the pressure may reach several thousand atmospheres and rapid microstreaming of the liquid around the point of collapse. The intense localised sheer gradients so generated combined, in part, with the transient regions of high pressure, result in the disruptive capabilities of this instrument.

La **cavitazione** è un fenomeno fisico consistente nella formazione di zone di vapore all'interno di un fluido che poi implodono producendo un rumore caratteristico. Ciò avviene a causa dell'abbassamento locale di pressione fino a raggiungere la tensione di vapore del liquido stesso, che subisce così un cambiamento di fase a gas, formando delle bolle (*cavità*) contenenti vapore. La dinamica del processo è molto simile a quella dell'ebollizione. La principale differenza tra cavitazione ed ebollizione è che nell'ebollizione, a causa dell'aumento di temperatura, la tensione di vapore sale fino a superare la pressione del liquido, creando quindi una *bolla* meccanicamente stabile, perchè piena di vapore alla stessa pressione del liquido circostante: nella cavitazione invece è la pressione del liquido a scendere improvvisamente, mentre la temperatura e la tensione di vapore restano costanti. Per questo motivo la "bolla" da cavitazione resiste solo finchè non esce dalla zona di bassa pressione idrostatica: appena ritorna in una zona del fluido in quiete, la pressione di vapore non è sufficiente a contrastare la pressione idrostatica e la bolla da cavitazione implode immediatamente.



L'estrattore ad ultrasuoni **SONICA®** Ultrasonic extractor è composto da un generatore ad ultrasuoni e da un cilindro di estrazione accoppiato ad uno speciale sonotrodo in leghe speciali di alluminio e ceramiche piezoelettriche ad alto rendimento.

Il trasduttore piezoelettrico concentra un'intensa energia ultrasonora in uno spazio ben definito all'interno di un cilindro di estrazione calibrato appositamente studiato per l'alloggiamento di sette vials per i campioni.

Il mezzo di trasmissione dell'energia di cavitazione ultrasonora alle vials con il campione da estrarre è dato da un piccolo volume di acqua demineralizzata.

Il generatore elettronico controllato da un microprocessore, produce un segnale ad ultrasuoni a modulazione di frequenza intorno ad una frequenza centrale di circa 40 KHz. **Il binomio frequenza e modulazione genera un intenso campo di energia ultrasonora in grado di estrarre in soli 3 minuti 7 campioni contemporaneamente.**

L'energia di cavitazione così generata e ben distribuita, garantisce la rimozione e ottimi risultati di estrazione in solvente

PARAGONE TRA DIVERSI METODI D'ESTRAZIONE

Metodo	Volume di solvente per campione (ml)	Tempo di estrazione per campione (h)
Soxhlet	200-500	4-24
MWE	50-300	0.2-1
USE	30-300	0.1-1
SFE	5-50	0.2-2
ASE	15-50	0.1-0.5