

# **CHIMICA ANALITICA II**

**CON LABORATORIO**

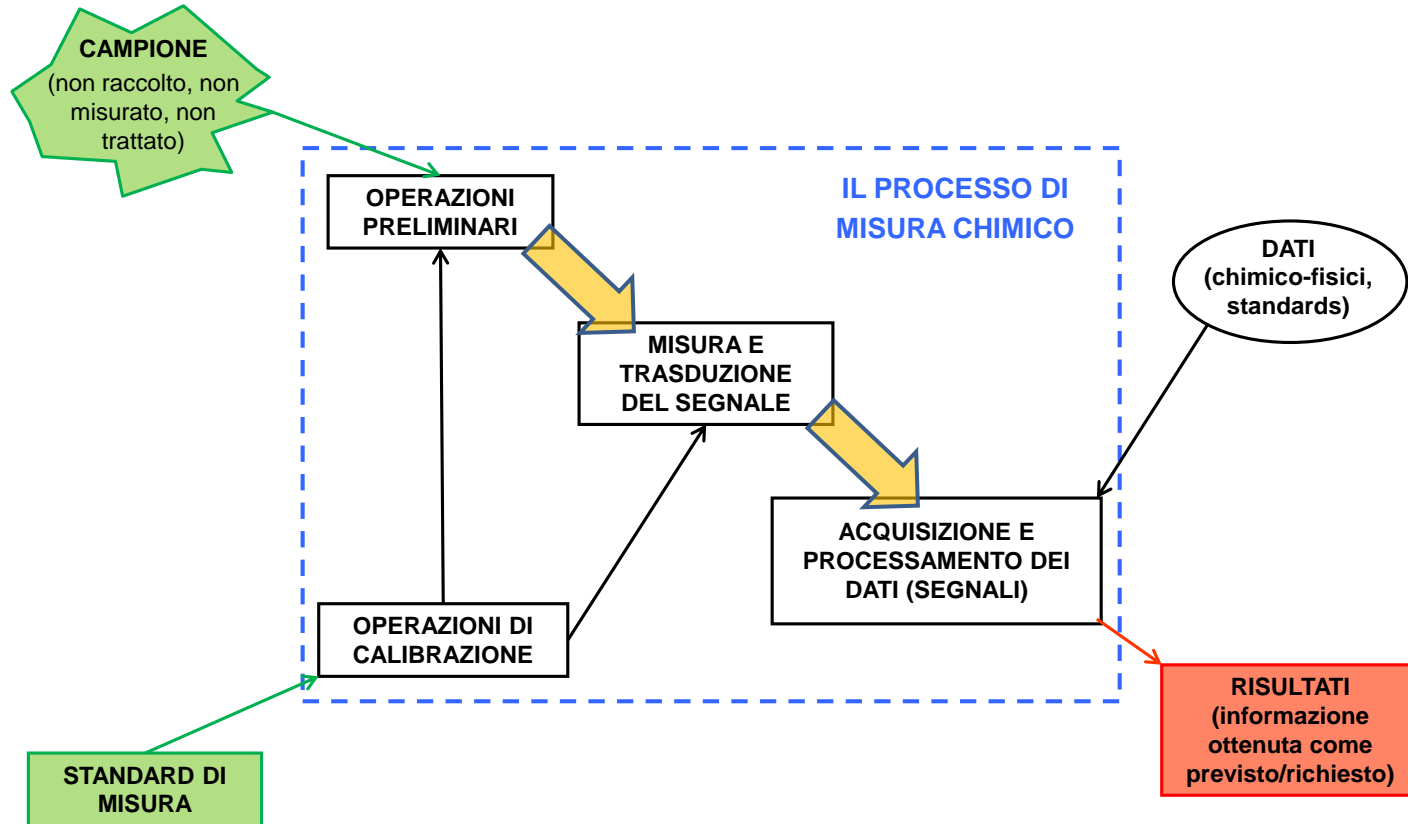
**(AA 2021-22)**

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

# **Preparazione del campione**

# INTRODUZIONE

Torniamo allo schema del processo di misura chimico, o processo analitico:



**OPERAZIONI PRELIMINARI:** questo stadio può coinvolgere una serie di sottopassaggi il cui scopo complessivo è di rendere il campione adatto alla misurazione. E' denominato anche **preparazione o trattamento del campione**

## ❖ Estrazioni L-S

Tecniche di estrazione L-S:

- Estrazione Soxhlet;
- ASE (*Accelerated Solvent Extraction*);
- MWAE (*Micro-Wave Assisted Extraction*);
- SAE (*Sonication Assisted Extraction*);
- SFE (*Supercritical Fluid Extraction*).

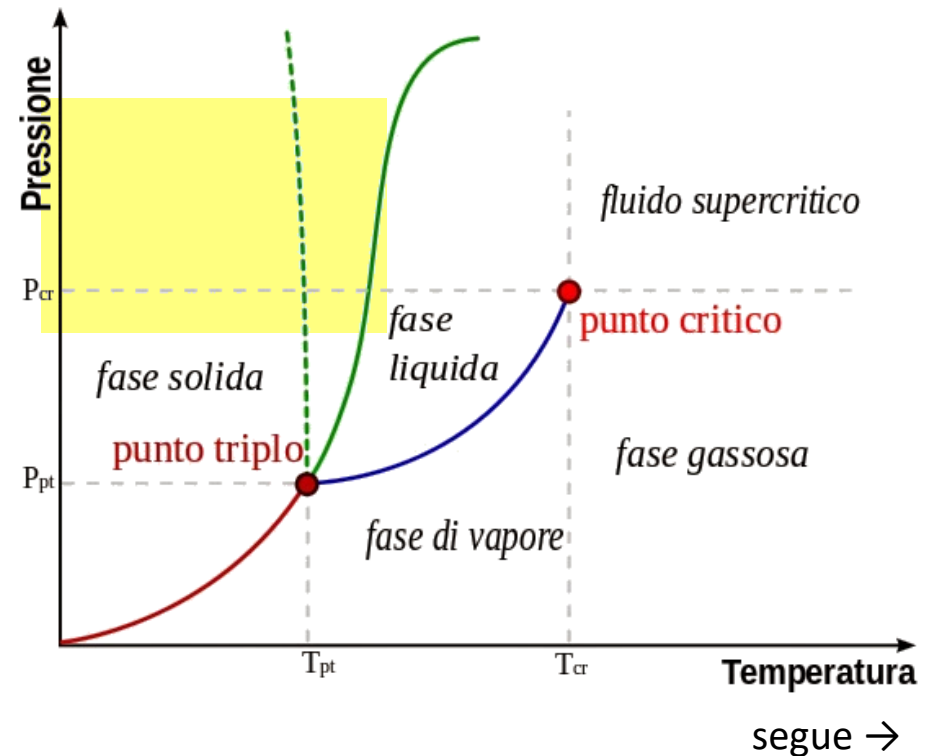
## ❖ Estrazione con ultrasuoni (SAE)

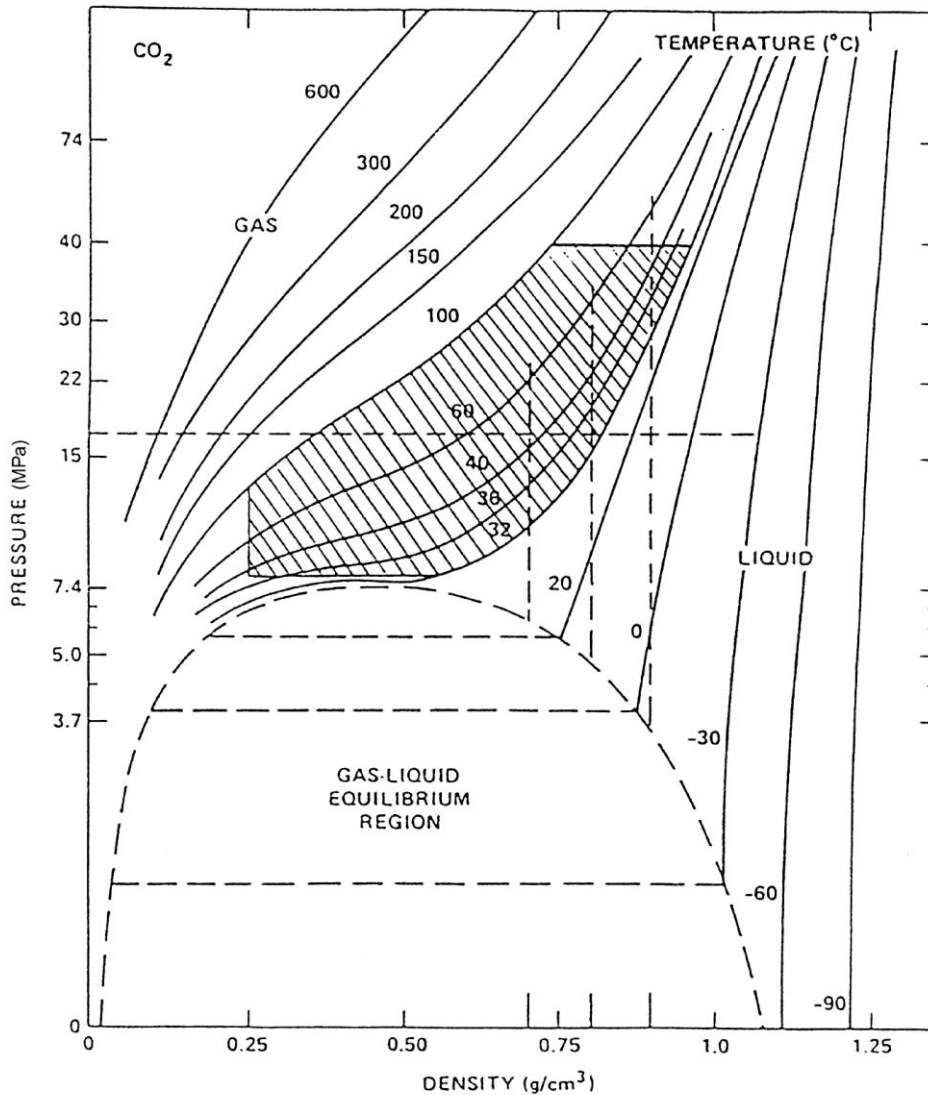
- In questa tecnica si utilizzano gli ultrasuoni, cioè le vibrazioni acustiche con frequenza superiore a 20 kHz;
  - Quando le vibrazioni vengono trasmesse attraverso il liquido e si propagano uniformemente formando onde di compressione e decompressione che danno origine alla formazione di microbolle (fenomeno della **cavitazione**) le quali implodono raggiungendo pressioni locali anche fino a 1000 bar;
  - Le sostanze e le particelle vengono rimosse meccanicamente dalla superficie della matrice e dai suoi siti adsorbenti a causa dello shock meccanico dovuto allo scoppio delle microbolle;
  - Inoltre, l'implosione delle cavità della matrice genera dei micro-ambienti in cui la temperatura e la pressione sono alte, così da accelerare il processo di estrazione;
- 
- Questa tecnica può essere utilizzata sia con campioni solidi che liquidi e sia per l'estrazione di composti organici che inorganici;
  - Tipicamente il campione viene immerso in un solvente dentro ad una apposita fiala/provetta, la quale viene immersa nel bagno ad ultrasuoni che di solito contiene acqua deionizzata;
  - Si utilizzano 20-200 ml di solvente con tempi di estrazione di 2-20 minuti.



## ❖ Estrazione con fluido supercritico (SFE)

- Un fluido supercritico è una sostanza che si trova ad una temperatura superiore alla sua temperatura critica e viene mantenuto ad una pressione superiore alla sua pressione critica;
- Il fluido supercritico esiste in una singola fase (né gas né liquida) e non può essere liquefatto alzando la pressione o la temperatura;
- Quindi esso presenta proprietà intermedie tra quelle di un gas e quelle di un liquido, in particolare l'alta densità e il potere dissolvente di un liquido, assieme alla bassa viscosità, bassa tensione superficiale e alta velocità di diffusione di un gas;
- La densità può essere variata variando la temperatura;
- Quindi il fluido supercritico è un ottimo mezzo di estrazione;
- La sostanza più utilizzata è la **CO<sub>2</sub>** supercritica, poiché ha basse temperatura e pressione critica, non è tossica, non è infiammabile ed è poco costosa.





© 2006 Wiley-VCH, Weinheim  
 Kellner / Analytical Chemistry  
 ISBN: 3-527-30590-4 Fig-15-02

## CO<sub>2</sub> supercritica

For CO<sub>2</sub>, T<sub>c</sub>=31°C, P<sub>c</sub>=1100 psi

Diagramma di fase della CO<sub>2</sub> nella zona supercritica

Sono possibili grandi cambiamenti di densità per valori di P e T “raggiungibili”

Conversione psi --> atm:

1100

=

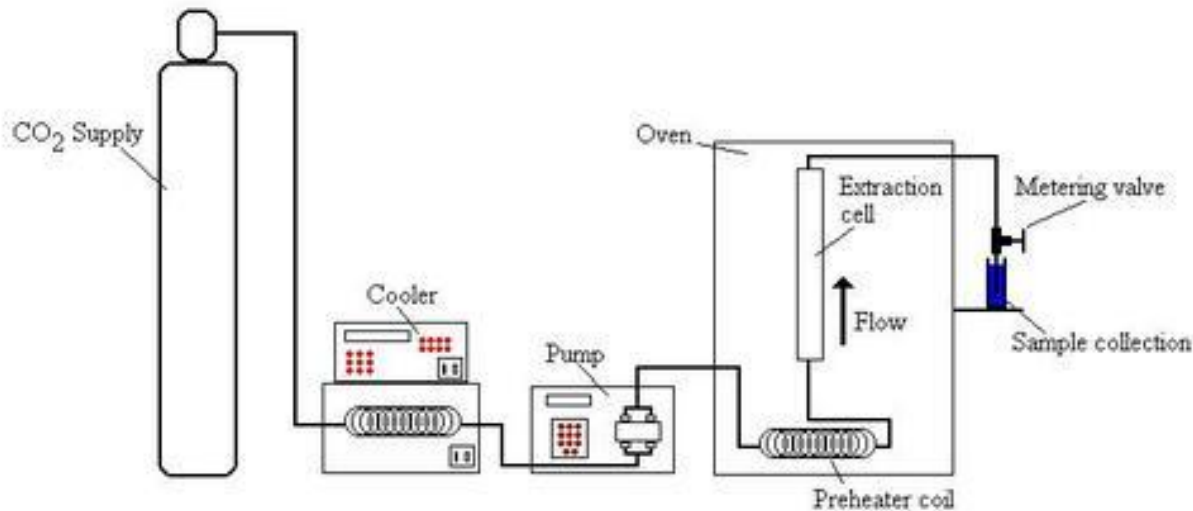
74,85056

Libbra-forza per pollice quadrato ↕

Atmosfera

segue →

- Questa tecnica viene effettuata tramite apparecchiature dedicate che siano in grado di sia di generare il fluido supercritico, sia di controllare la pressione, la temperatura e il suo flusso;
- L'estratto viene raccolto sia tramite un apposito solvente che tramite trappola adsorbente;
- L'estrazione di solito richiede 10-20 ml di solvente (per l'intrappolamento o l'eluizione) e tempi di circa 20-60 minuti;
- Questa tecnica è utile in caso di analiti termolabili che non possono essere estratti con tecniche che utilizzano calore/alte temperature.





**Table 1.** Main characteristics, advantages and disadvantages of novel and conventional extraction technologies [3,5].

Characteristic	Novel Extraction Technology				Conventional Methods	
	Ultrasound-Assisted	Microwave-Assisted	Supercritical Fluids	Accelerated by Solvents	Mechanical Agitation	Soxhlet
Driving force	Acoustic cavitation	Microwave power	Pressure in conjunction with supercritical fluid	Heat in conjunction with the solvent under pressure	Solvent contact	Heat
Extraction time	10–60 min	3–30 min	10–60 min	10–20 min	Several hours	6–24 h
Sample size	1–30 g	1–10 g	1–5 g	1–30 g	1–30 g	1–30 g
Solvent amount	50–200 mL	10–40 mL	30–60 mL	15–60 mL	Large volume	150–500 mL
Power Amount	Moderate	High	Moderate	Moderate	High	High
Advantage	Easy to handle, safe (atmospheric pressure and ambient temperature), moderate use of solvent, reproducible	Fast, easy to handle, moderate use of solvent	Fast, safe, no filtering required, high selectivity	Fast, safe, no filtering required	Not use o sophisticated equipment	Not use of sophisticated equipment
Disadvantages	Required filtration step, possible degradation of compounds at high frequencies	Risk of explosion (solvent must absorb microwave power), expensive, required filtration step	Many parameters to optimize	Possible degradation of thermo-labiles compounds	Risk of spills and exposure to organic vapors, degradation of thermos-labiles compounds, required filtration step	Exposure risk to organic vapors, degradation of thermos-labiles compounds

Estrazione su supporto solido di analiti da campione liquido

## ❖ Estrazioni per intrappolamento su solido (ad)sorbente

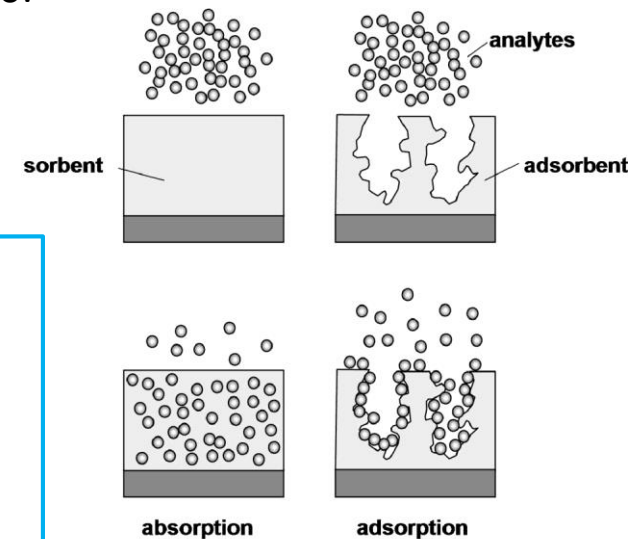
- Molte preparazioni del campione si basano sull'intrappolamento degli analiti di interesse su un **apposito materiale** (adsorbente o assorbente);
- Dopo l'intrappolamento gli analiti vengono **eluiti** o utilizzando un solvente o un innalzamento di temperatura (desorbimento termico) per essere analizzati;
- Per **eluizione** si intende il far fluire un liquido o un gas attraverso un solido adsorbente al fine di spostare gli analiti dalla fase stazionaria su cui sono stati precedentemente adsorbiti;
- I materiali **adsorbenti**, come silice ed allumina, sono materiali **porosi** con una estesa superficie interna;
- I materiali **assorbenti** sono materiali polimerici con la **consistenza di una gomma o di un liquido** e si comportano come solventi organici;

- La differenza tra i due materiali sta nel meccanismo di intrappolamento:

- nei **materiali adsorbenti** la ritenzione è basata sull'adsorbimento sulla superficie;
- nei **materiali assorbenti** il meccanismo principale è la **dissoluzione**;

- Metodi di estrazione che prevedono il trasferimento dell'analita dalla fase liquida alla fase solida sono:

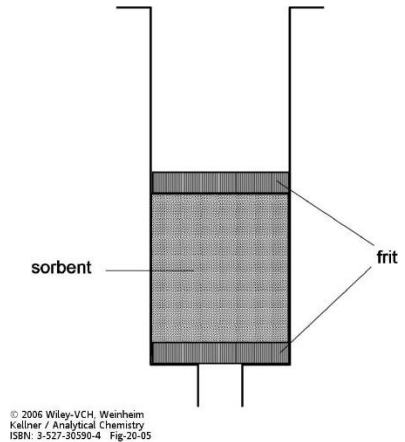
- **SPE** - *solid phase extraction*
- **SPME** - *solid phase micro extraction*
- **SBSE** - *stir bar sorptive extraction*



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim  
Kellner / Analytical Chemistry  
ISBN: 3-527-30590-4 Fig.20-04

## ❖ Solid Phase Extraction (SPE)

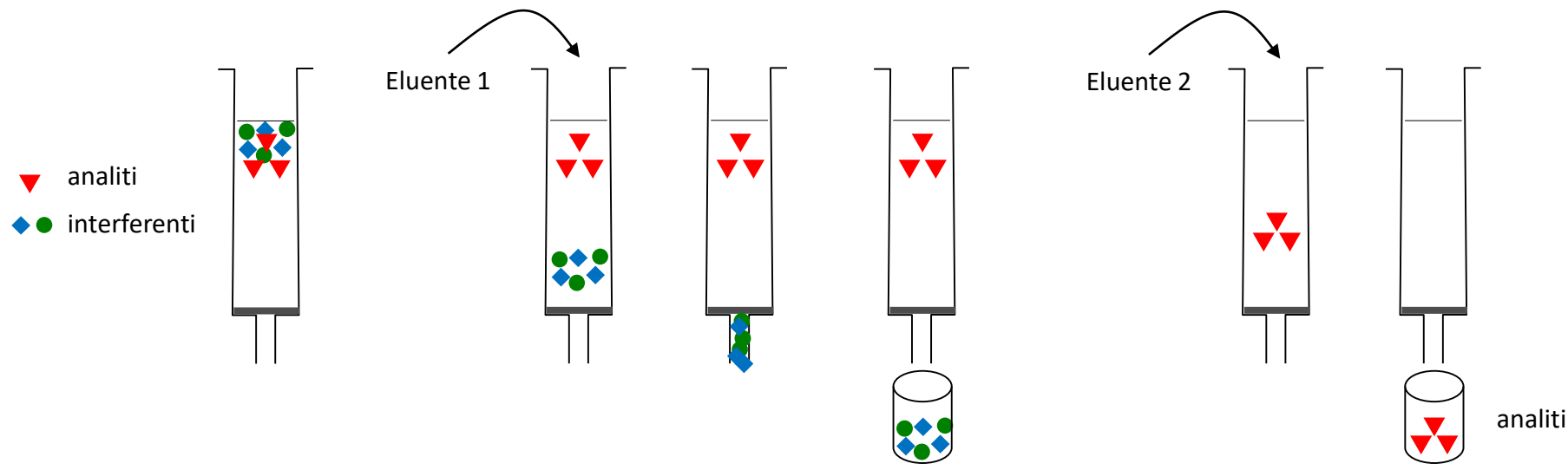
- Questo tipo di estrazione può essere usata sia per campioni liquidi che gassosi;
- E' spesso utilizzata anche per la fase di **purificazione (*clean-up*)** e **concentrazione di estratti** ottenuti con altre tecniche di preparazione del campione;
- La fase solida è di solito impaccata in una piccola cartuccia o colonna e delimitato da uno o due *frit* (cioè un "filtro poroso" di materiale vetroso);
- Vengono utilizzate fasi stazionarie simili a quelle per la cromatografia liquida;
- L'estrazione viene effettuata forzando il campione liquido o gassoso attraverso la fase stazionaria, utilizzando la pressione, il vuoto o la diffusione;
- Gli analiti si ripartiscono tra la fase stazionaria e la fase mobile in maniera simile ai meccanismi della cromatografia liquida: legami idrogeno, interazioni dipolo-dipolo, forze di dispersione idrofobica, interazioni elettrostatiche (ioniche);
- L'SPE può essere effettuata in tre modalità:
  - **Normal Phase** : la matrice adsorbente è polare (es. silica o allumina);
  - **Reverse Phase** : la matrice assorbente è non-polare;
  - **Ionic Exchange** : la matrice assorbente è formata da polimeri ionici legati ad una matrice solida.
- Sono ampiamente utilizzate anche fasi solide con caratteristiche miste



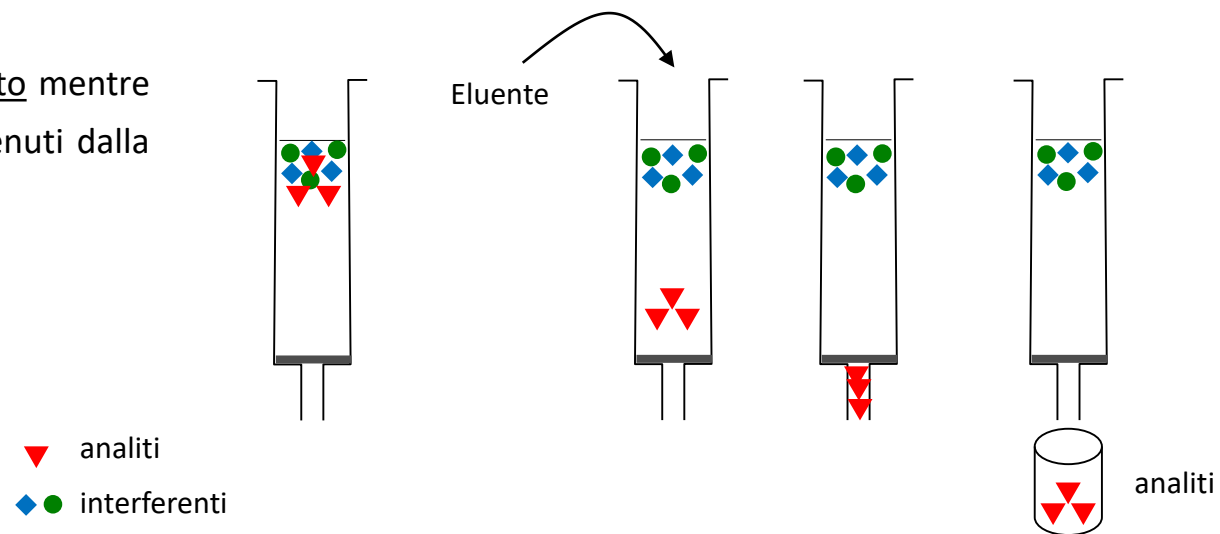
Approfondimento: <https://www.sigmaaldrich.com/Graphics/Supelco/objects/4600/4538.pdf> segue →

➤ **Ci sono due metodi per separare gli interferenti della matrice dagli analiti:**

A) Gli analiti vengono trattenuti dalla fase stazionaria mentre gli interferenti vengono eluiti. Poi gli analiti vengono separatamente eluiti dalla fase stazionaria con altro solvente:



B) Gli analiti vengono eluiti subito mentre gli interferenti vengono trattenuti dalla fase stazionaria.

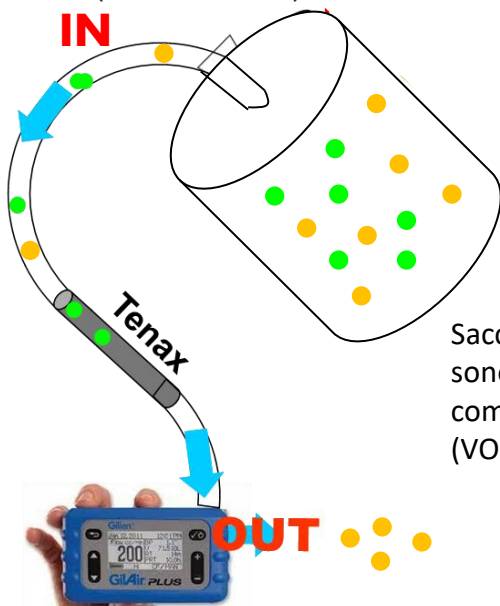


segue →

### ➤ SPE di campioni gassosi:

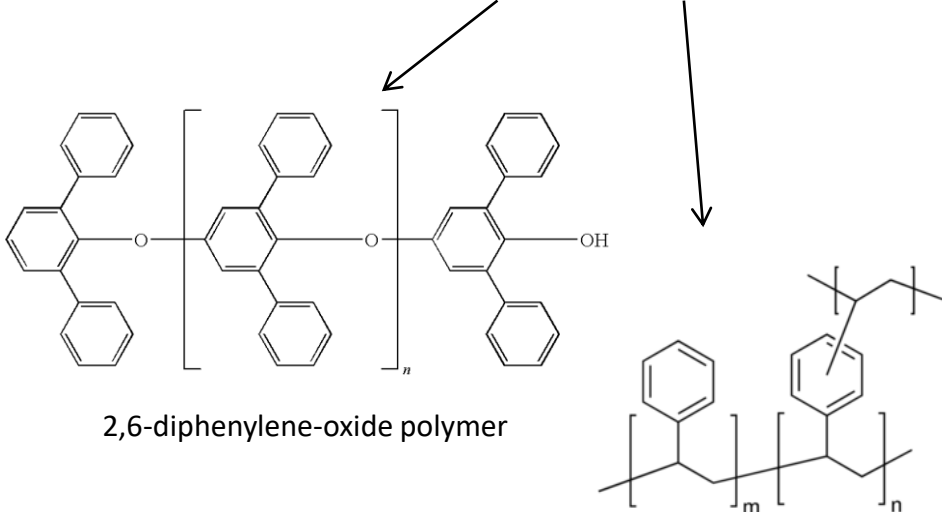
- Tipicamente l'adsorbente è impaccato in un tubo (di vetro o di acciaio) attraverso cui il campione gassoso viene fatto passare, di solito con l'ausilio di una pompa;
- Gli analiti vengono intrappolati mentre gli interferenti non vengono trattiene;
- In genere gli analiti vengono desorbiti per via termica;
- I materiali adsorbenti possono essere carboni attivi o adsorbenti polimerici come Tenax e Chromosorb 102

Esempio:



Sacca di Nalophan in cui sono stati campionati dei composti organici volatili (VOC)

Pompa aspirante portatile



2,6-diphenylene-oxide polymer

polimero poli aromatico prodotto di co-polimerizzazione di due diversi monomeri aromatici (styrene/divinylbenzene)

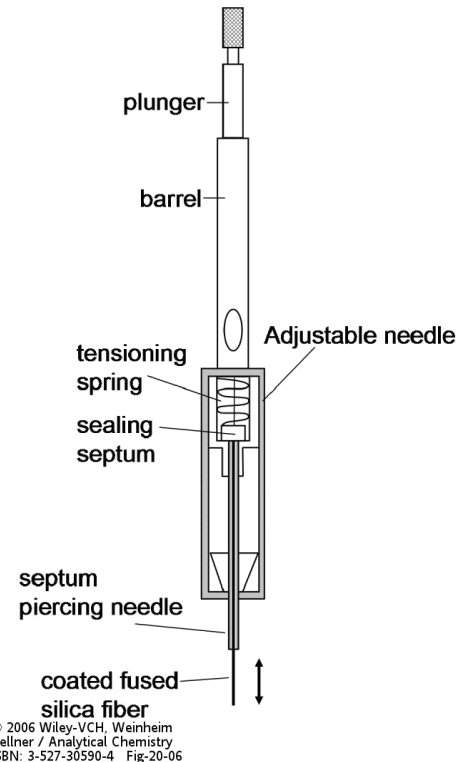
Approfondimento: [https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Supelco/General\\_Information/t402025.pdf](https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Supelco/General_Information/t402025.pdf)

## ❖ Solid Phase Micro-Extraction (SPME)

- Questa tecnica prevede di esporre una fibra di silice fusa ricoperta (*coating*) di un polimero al campione;
- E' una tecnica di assorbimento;
- Tipicamente la fibra è alloggiata su un dispositivo simile ad una siringa per facilitarne l'utilizzo sia manuale che su autocampionatore;
- Gli analiti si ripartiscono tra il campione e la fase stazionaria fino a raggiungimento dell'equilibrio, poi la fibra viene rimossa e, in genere, gli analiti vengono desorbiti dalla fase stazionaria tramite desorbimento termico, per effettuare l'analisi;
- Essendo una tecnica all'equilibrio, gli analiti non vengono estratti quantitativamente dal campione, quindi, pur essendo possibile effettuare analisi quantitativa è necessario valutare la sensibilità del metodo rispetto allo specifico bionomio analiti/matrice che si vuole analizzare;
- SPME può essere utilizzata sia su campioni gassosi che liquidi (in questo caso viene immersa nel liquido);
- SPME è una tecnica **solvent-free** che serve sia a separare gli analiti dalla matrice che a pre-concentrarli prima dell'analisi.

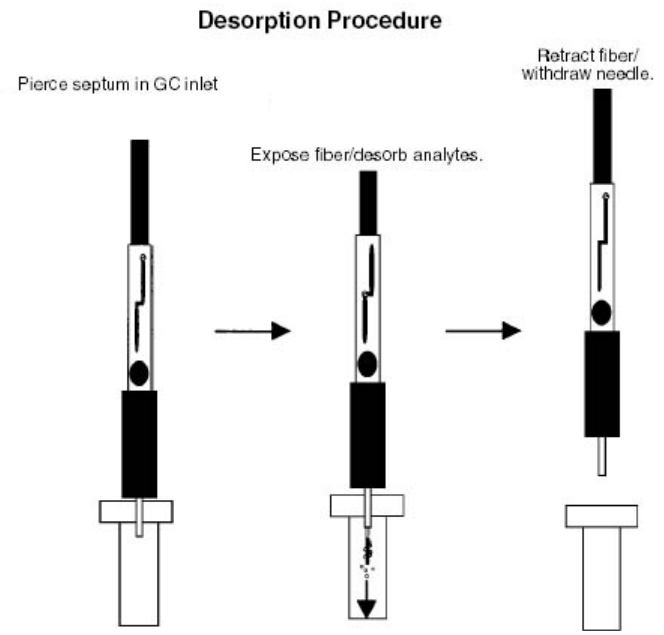
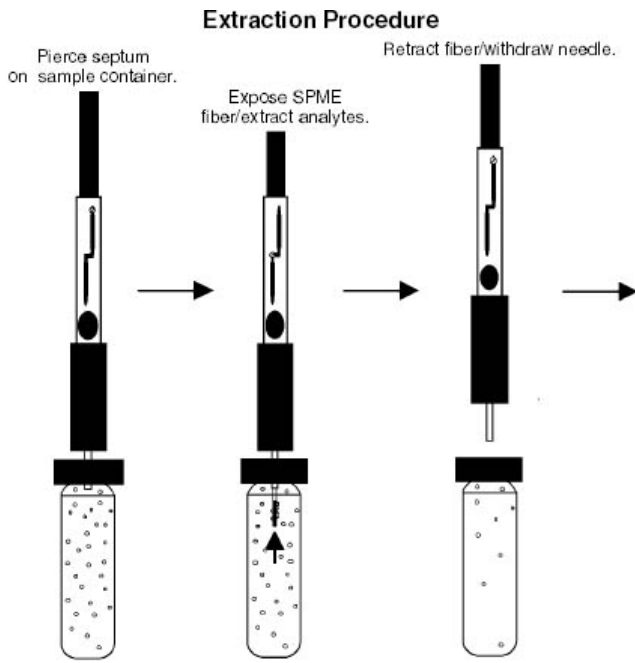
<https://uwaterloo.ca/pawliszyn-group/research/spme>

<https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/analytical/selecting-spme-fibers.html>

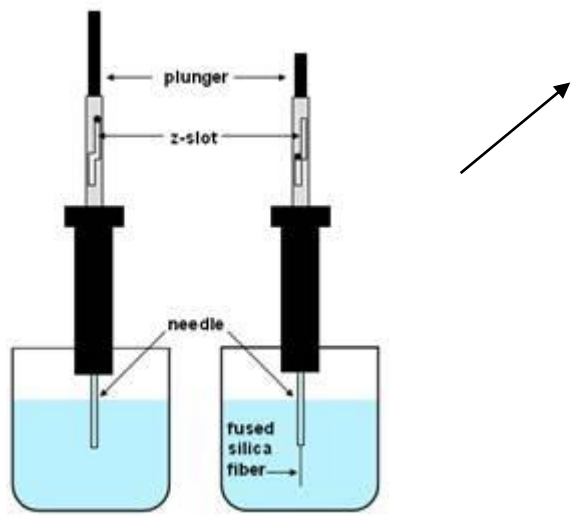


segue →

**A) Estrazione in spazio di testa:**



**B) Estrazione per immersione:**



segue →



# Raggiungere l'equilibrio

L'estrazione è considerata completa quando raggiunge l'equilibrio e le condizioni possono essere descritte dalla seguente equazione in cui :

$$n = \frac{K_{fs} V_f C_0 V_s}{K_{fs} V_f + V_s}$$

$n$ =massa dell'analita assorbito sul rivestimento

$C_0$ =concentrazione iniziale dell'analita

$K_{fs}$ = coefficiente di partizione per l'analita tra il rivestimento e la matrice del campione

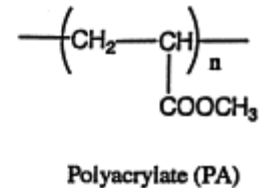
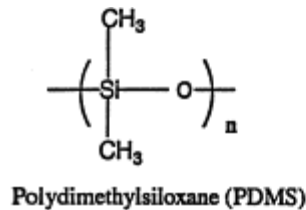
$V_f$ = volume del rivestimento

$V_s$ = volume del campione

- Questa equazione mostra la relazione tra la concentrazione dell'analita nel campione e il quantitativo estratto dalla fibra rivestita.
- Se il quantitativo di analita estratto sulla fibra è una porzione insignificante di quello presente nel campione (in pratica se  $V_s \gg V_f$ ), questa equazione si semplifica a  $n=K_{fs} V_f C_0$ , in cui il quantitativo di analita estratto è indipendente dal volume di campione.
- Ciò significa che:
  - Non c'è bisogno di raccogliere un quantitativo definito di campione prima dell'analisi. La fibra può essere esposta alla matrice che si deve analizzare e
  - Il quantitativo di analita estratto corrisponderà direttamente alla sua concentrazione nella matrice.
- Ciò consente di evitare gli errori associati alla perdita di analita per decomposizione o per assorbimento sulle pareti del contenitore di campionamento.

➤ **Esempi di materiali polimerici per *coating* di fibre SPME**

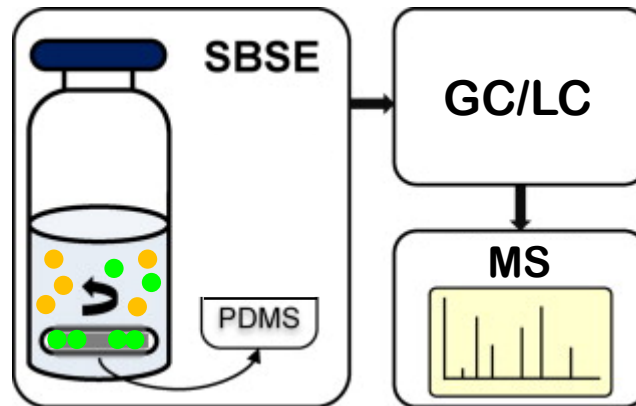
Polymer Coating and Thickness (microns)	Abbreviation	Recommended Applications and Molecular Weight (MW) Ranges
Polydimethylsiloxane, 100	PDMS	volatiles (MW 80–300)
Polyacrylate, 85	PA	polar semivolatiles (MW 80–300)
Carboxen-polydimethylsiloxane, 85	CAR-PDMS	gases and low molecular weight compounds (MW 30–225)
Carbowax-divinylbenzene, 70	CW-DVB	alcohols and polar compounds (MW 40–275)
Polydimethylsiloxane-divinylbenzene, 65	PDMS-DVB	volatiles, amines, and nitroaromatic compounds (MW 50–300)



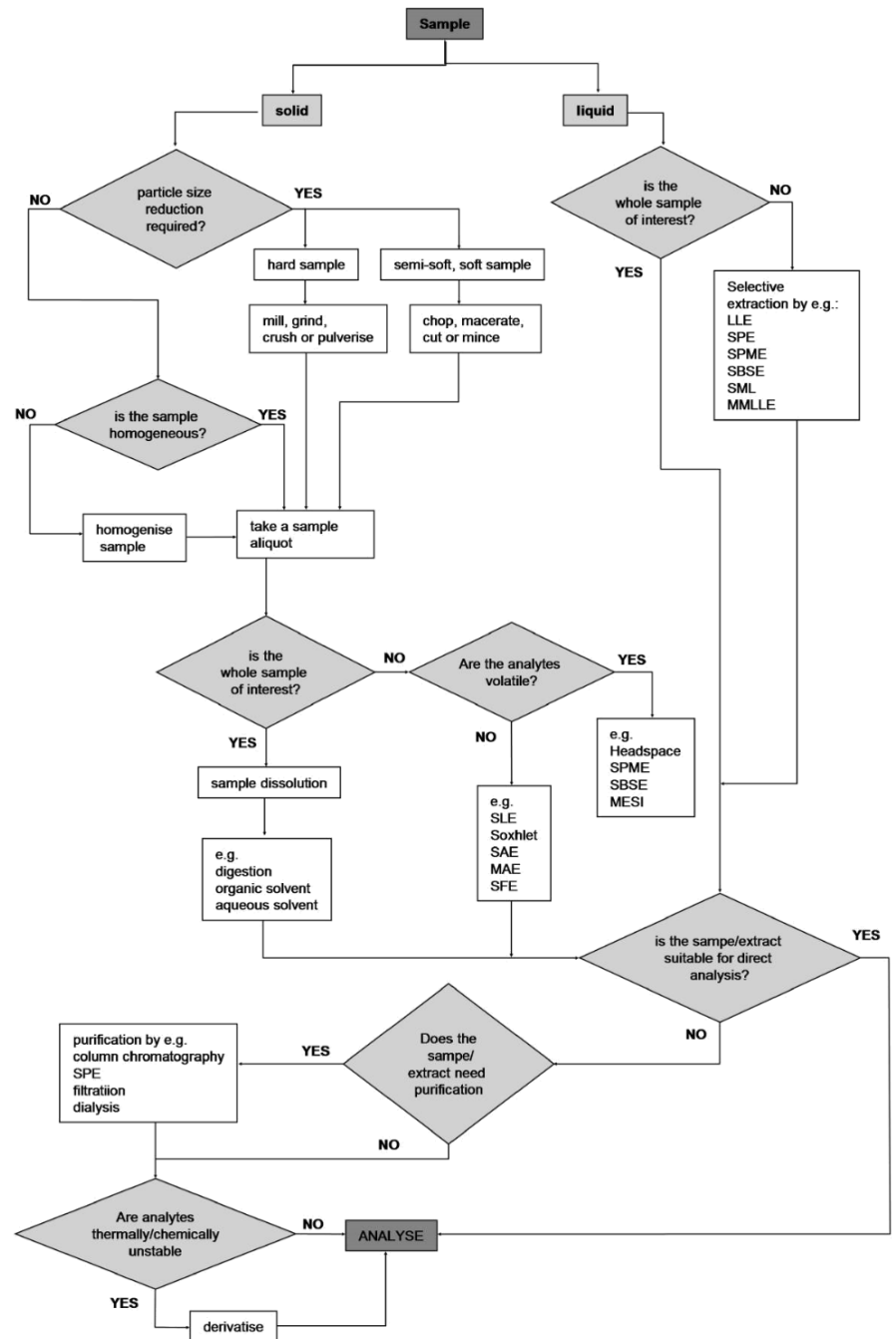
Anche:  
DVB/CAR/PDMS

## ❖ Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE)

- E' una tecnica di assorbimento;
- E' un agitatore magnetico incapsulato in un rivestimento di vetro che a sua volta è ricoperto con uno spesso strato (circa 1 mm) di polimero assorbente, di solito polidimetilsilossano (PDMS);
- La SBSE viene immersa nel campione liquido (di solito acquoso) e assorbe gli analiti;
- Gli analiti vengono poi rimossi dalla SBSE o termicamente (per effettuare analisi in GC) o tramite estrazione con solvente (per effettuare analisi in LC);
- Questa tecnica consente un arricchimento circa 500 volte superiore del polimero rispetto a SPME, aumentando la sensibilità della successiva analisi.



# Esempio di strategia di selezione per la preparazione del campione (solido o liquido)



# **Cenni a metodi elettroanalitici**

## CRITERI DI CLASSIFICAZIONE DEI TIPI DI STRUMENTI

### NATURA

- **Sensi umani** (in particolare vista e olfatto); es. lettura del volume su una buretta durante una titolazione o quantificazione della concentrazione di odore;
- **Strumenti basati su principi chimico-fisici atti ad ottenere lo stesso risultato dei sensi umani (ove possibile)**

### TIPO DI SEGNALE

**Il segnale misurato è una risposta dello strumento alla reattività chimica o alle proprietà chimico-fisiche dell'analita o di un suo prodotto di reazione**

- **Ottico** (spettrofotometro UV-Vis, fluorimetro, spettrometro di emissione atomica);
- **Elettrochimico** (potenziometro, pH-metro, voltmetro);
- **Massa** (bilancia, spettrometro di massa);
- **Termico** (bilancia termogravimetrica, analizzatore di differenziale termico);
- **Radiochimico**

### RELAZIONE CON GLI ANALITI

- **Passiva**: il segnale analitico non è indotto dallo strumento ma scaturisce direttamente dalle proprietà chimico-fisiche degli analiti o dei loro prodotti di reazione (bilancia, emissione ottica in chemo-bio-luminometri);
- **Attiva**: il segnale analitico è indotto dallo strumento fornendo un certo tipo di energia (ottica, elettrica, magnetica) agli analiti o ai loro prodotti di reazione (UV-Vis, spettroscopia IR, spettrometria di massa).

## Natura dei segnali/dati utilizzati nei principali metodi di analisi

Segnale/dato	Metodo
Volume	Volumetria (titolazioni)
Massa	Gravimetria
Emissione di radiazione	Spettroscopia di emissione (di radiazione X, UV, visibile, di elettroni Auger, di fotoelettroni); fluorescenza, fosforescenza,
Assorbimento di radiazione	(Spettro)fotometria (raggi X, UV, visibile, IR); spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR)
Diffrazione di radiazione	Diffrazione di raggi X e di elettroni
Rapporto massa/carica	Spettrometria di massa (MS)
Grandezze elettriche	Potenziometria (potenziale), coulombometria (carica), polarografia/voltammetria/amperometria (corrente), conduttimetria (conducibilità)



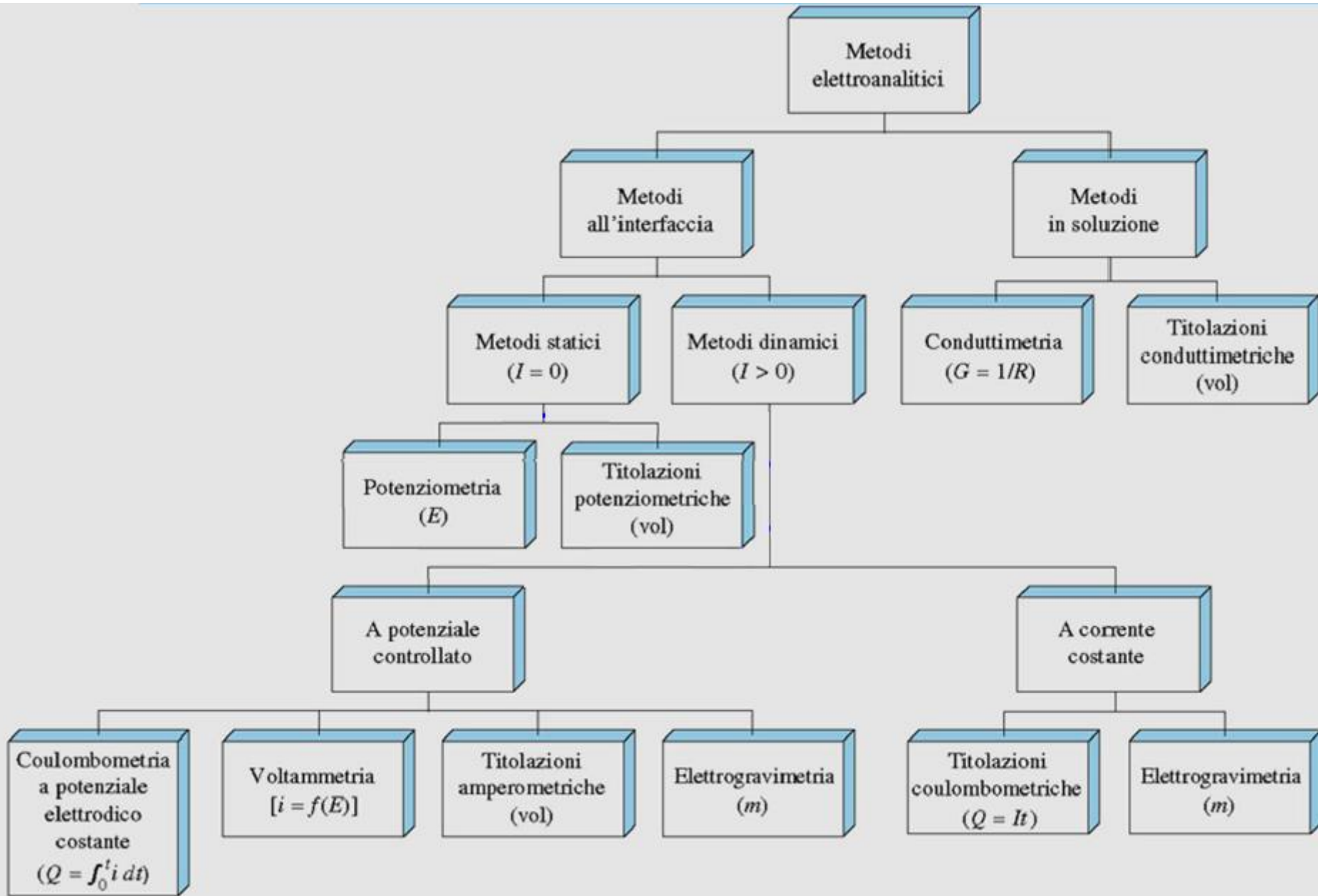
***Chimica elettro-analitica***, branca della Chimica Analitica che sfrutta la misura di grandezze elettriche (potenziale elettrico, carica e., corrente e.) per ottenere informazioni qualitative e quantitative su specie chimiche.

***Le tecniche analitiche elettrochimiche presentano il vantaggio di essere spesso specifiche nei confronti di particolari stati di ossidazione di un elemento.***

Nelle tecniche elettroanalitiche di norma le grandezze rilevate/il segnale strumentale dipende dalle attività (concentrazioni attive, o efficaci che in soluzione dipendono da insieme di specie in soluzione) piuttosto che dalla concentrazione.

*Materiale seguente segue in parte trattazione proposta dal Prof. Nicola Cioffi – Università di Bari*







UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI UDINE  
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRIESTE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN  
SCIENZE E TECNOLOGIE PER L'AMBIENTE  
E IL TERRITORIO

Prova finale  
IL SISTEMA CARBONATICO E LA  
CIRCOLAZIONE DEL MEDITERRANEO  
NORD-OCCIDENTALE

CARATTERIZZAZIONE DEL MARE DELLE  
BALEARI E DEL BACINO LIGURE-  
PROVENZALE

Candidato:  
Annalisa Poiana



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRIESTE

Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche

Tesi di Laurea Magistrale in Chimica

INTERAZIONI ARIA-MARE E DINAMICHE DEL  
SISTEMA CARBONATICO NEL MEDITERRANEO  
OCCIDENTALE

Relatore:  
Dr. Pierluigi BARBIERI

Laureando:  
Gianluca CALESSO

Correlatore:  
Dr.ssa Carolina CANTONI

1. Riassunto e parole chiave.....	5
2. Introduzione.....	7
2.1 I cambiamenti climatici.....	7
2.1.1 Il ruolo dell'oceano.....	12
2.1.2 L'acidificazione degli oceani.....	14
2.2 Il sistema carbonatico.....	17
2.2.1 Genesi e dissoluzione del carbonato di calcio negli oceani.....	21
2.2.2 I processi biologici.....	23
3. Obiettivo della tesi.....	25
3.1 Il sistema carbonatico nel Mar Mediterraneo.....	25
3.1.1 Campagna oceanografica <i>Ocean Certain 2015</i> .....	26
3.2 Scopo della tesi.....	28
4. Materiali e metodi.....	29
4.1 Area di studio.....	29
4.1.1 Il Mediterraneo nord-occidentale.....	31
4.2 Metodi d'indagine e strumentazioni oceanografiche.....	35
4.3 Procedure di campionamento e analisi.....	41
4.3.1 Determinazione dell'ossigeno disciolto (OD).....	41
4.3.2 Determinazione dell'AOU.....	43
4.3.3 Determinazione del pH a 25°C.....	44
4.3.4 Determinazione dell'alcalinità totale (A <sub>T</sub> ).....	48
4.3.5 Determinazione dei nutrienti.....	51
5. Risultati e discussione.....	55
5.1 Il Bacino Ligure-Provenza.....	58
5.1.1 Idrologia.....	60
5.1.2 Alcalinità totale, DIC e AOU.....	65
5.1.3 pH.....	68
5.1.4 Stati di saturazione dei minerali carbonatici - $\Omega_{Ar}$ , $\Omega_{Ca}$ .....	71
5.1.5 Pressione parziale di CO <sub>2</sub> .....	71
5.2 Mare delle Baleari.....	74
5.2.1 Idrologia.....	76



Figura 18. Titolatore automatico "Metrohm 685 Dosimat" usato per l'analisi dei campioni di  $A_T$ .

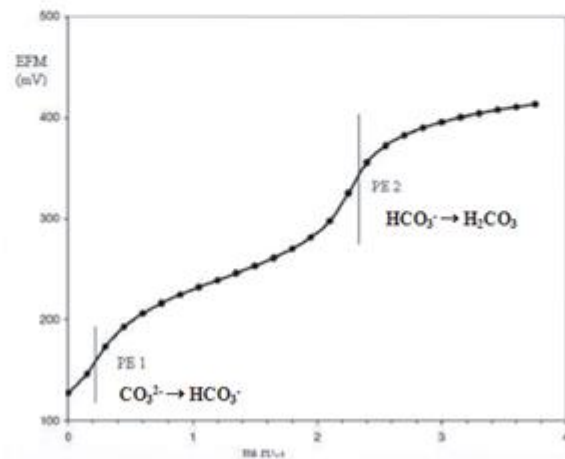
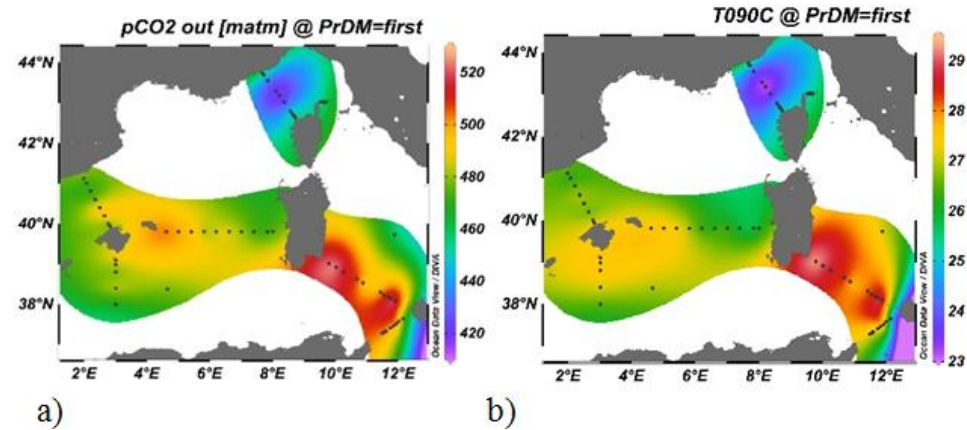


Figura 19. Esempio di curva di titolazione di un campione di acqua di mare. Sull'asse x è presente il volume di HCl aggiunto (ml) e sull'asse y la forza elettromotrice  $f.e.m.$  (mV; Luchetta et al., 2010b).

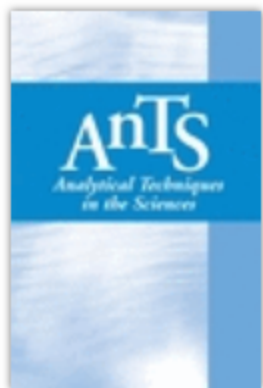


L'analisi dei dati idrologici e biogeochimici ha permesso di individuare le principali masse d'acqua presenti nelle due aree di studio, la loro circolazione e caratterizzarne il sistema carbonatico.

I risultati più interessanti emersi dall'elaborazione dei dati, riguardano gli strati d'acqua superficiali e intermedi, osservati sia a scala locale, che a scala d'intero bacino.

Con il superamento della soglia simbolica di  $400.0 \mu\text{atm}$  di  $p\text{CO}_2$ , (fino a  $463.7 \mu\text{atm}$  nel Bacino Ligure-Provenzale e fino a  $496.2 \mu\text{atm}$  nel Mare delle Baleari), i due bacini esaminati risultano sovrassaturati di  $\text{CO}_2$ , con flussi diretti dal mare verso l'atmosfera.

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9780470511329>



## Fundamentals of Electroanalytical Chemistry

Editor(s): Paul Monk

First published: 20 March 2007

Print ISBN: 9780471880363 | Online ISBN: 9780470511329 | DOI: 10.1002/9780470511329

Copyright © 2001 John Wiley & Sons, Ltd.

Book Series: Analytical Techniques in the Sciences

[http://orbitals.ir/wp-content/uploads/2017/02/Paul-M.-S.-Monk-Fundamentals-of-Electro-Analytical-Chemistry-Wiley-2001-www.orbitals.ir\\_.pdf](http://orbitals.ir/wp-content/uploads/2017/02/Paul-M.-S.-Monk-Fundamentals-of-Electro-Analytical-Chemistry-Wiley-2001-www.orbitals.ir_.pdf)

La **potenziometria** è generalmente l'insieme dei metodi analitici che si basano sulla misura della differenza di potenziale di una cella galvanica in condizione di assenza di corrente.

La tipica strumentazione utilizzata in potenziometria comprende:

- un elettrodo di riferimento, il cui potenziale deve essere noto, costante nel tempo e indipendente dalla composizione della soluzione contenente l'analita in cui è immerso,
- un elettrodo di lavoro (o indicatore), la cui risposta dipende dalla concentrazione dell'analita, e infine
- un dispositivo per la misura del potenziale che può essere rappresentato da un potenziometro di Poggendorf o un *voltmetro elettronico*.

La **voltammetria** è una categoria di metodi elettroanalitici usati in chimica analitica e in vari processi industriali; in voltammetria viene misurata l'intensità di corrente elettrica che scorre all'interno di una cella elettrochimica al variare della differenza di potenziale imposta ai capi della cella. Da tali misurazioni è possibile determinare la natura e la quantità dell'analita posto all'interno della cella elettrochimica.

La **polarografia** è una tecnica elettroanalitica che permette di condurre delle analisi qualitative e quantitative tramite la misurazione della corrente che fluisce in una cella elettrochimica durante un'elettrolisi a voltaggio controllato. Rappresenta una variante della voltammetria, dalla quale si differenzia per l'utilizzo di un elettrodo di lavoro a mercurio.

L'**amperometria** è una particolare misura voltammetrica effettuata a potenziale imposto, in cui la corrente misurata è proporzionale alla concentrazione dell'analita elettroattivo. La principale applicazione di questa tecnica è quella di rivelazione del punto finale nelle titolazioni, si parla quindi di titolazione amperometrica. Altri usi sono rappresentati dai sensori amperometrici e dai rivelatori cromatografici (la misura della corrente senza imporre una differenza di potenziale dall'esterno è detta invece galvanometria).

La **conduttimetria** è tecnica di analisi elettrochimica che misura la conducibilità degli ioni presenti in soluzione.

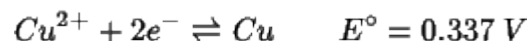
La **coulombometria**, è una tecnica elettroanalitica che consiste in una elettrolisi completa dell'analita, si tratta quindi di un metodo distruttivo del campione. La determinazione quantitativa avviene misurando la quantità di carica elettrica che è proporzionale alla quantità di sostanza elettroattiva, l'analisi può essere effettuata in due modi: tenendo fisso il potenziale di lavoro oppure la corrente. Se *l'elettrolisi produce un solido si può misurarne la massa*, si parla in questo caso di **elettrogravimetria**.



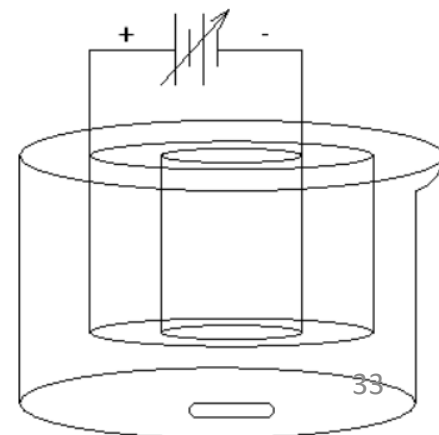
L'**elettrogravimetria** è una metodica elettroanalitica che permette di *determinare quantitativamente*, in modo molto accurato, *il contenuto in metallo di un campione portato in soluzione acquosa*. In termini pratici si tratta di una elettrolisi effettuata a potenziale catodico controllato, ovvero a corrente costante, collegando al catodo un terzo elettrodo che funge da elettrodo di riferimento. In questo modo è possibile aumentare il potenziale del catodo per compensare la diminuzione di corrente dovuta alla minore concentrazione della soluzione in seguito all'avanzamento del processo elettrolitico. Un accurato controllo del potenziale applicato al catodo permette di effettuare l'analisi elettrogravimetrica di una miscela di cationi metallici. La quantità di metallo solido ottenuto viene determinata dalla differenza tra il peso del catodo, lavato con etanolo e seccato in stufa, dopo elettrogravimetria e il peso iniziale dello stesso elettrodo.

Una classica esperienza di elettrogravimetria consiste nella determinazione del rame in una soluzione acida ( $H_2SO_4$  1M) contenente un sale di  $Cu^{2+}$  (0.1 – 0.15 g  $Cu^{2+}$ /100 ml).

Gli ioni vengono ridotti a rame metallico su un elettrodo di platino:



La cella da elettrolisi che si impiega e' mostrata nella figura



L'**elettroforesi** è una tecnica analitica e separativa basata sul movimento di particelle elettricamente cariche immerse in un fluido per effetto di un campo elettrico applicato mediante una coppia di elettrodi al fluido stesso.