

Indice generale

Prefazione	IX	4 Statistica	73
0 Il processo analitico	1	Il conteggio dei miei globuli rossi è troppo alto oggi?	73
Come funziona un test di gravidanza	1	4.1 Distribuzione gaussiana	74
0.1 Il lavoro del chimico analitico	2	4.2 Confronto di deviazioni standard tramite il test F	78
0.2 I comuni passaggi nelle analisi chimiche	8	BOX 4.1 La scelta dell'ipotesi nulla in epidemiologia	80
BOX 0.1 Come preparare un campione rappresentativo	9	4.3 Intervalli di confidenza	80
1 Misurazioni chimiche	11	4.4 Confronto di medie utilizzando la t di Student	83
Misurazioni biochimiche con un nanoelettrodo	11	4.5 Eseguire il test t con un foglio di calcolo	89
1.1 Unità di misura SI	11	4.6 Test di Grubbs per un dato sospetto (<i>outlier</i>)	90
1.2 Espressioni della concentrazione chimica	15	4.7 Il metodo dei minimi quadrati	91
1.3 Preparazione delle soluzioni	19	4.8 Curve di calibrazione	94
1.4 Calcoli stechiometrici per l'analisi gravimetrica	21	BOX 4.2 L'utilizzo di una curva di calibrazione non lineare	96
2 I ferri del mestiere	27	4.9 Un foglio di calcolo per i minimi quadrati	97
Misurare l'allungamento di un'unità del filamento di DNA con una bilancia a cristallo di quarzo	27	5 Assicurazione di qualità e metodi di calibrazione	107
2.1 Manipolazione responsabile di prodotti chimici e rifiuti	28	L'esigenza dell'assicurazione di qualità	107
2.2 Il quaderno di laboratorio	29	5.1 Le basi dell'assicurazione di qualità	108
2.3 La bilancia analitica	29	BOX 5.1 Implicazioni mediche di risultati falsi positivi	109
2.4 Burette	33	BOX 5.2 Carte di controllo	112
2.5 Matracci tarati	35	5.2 Validazione del metodo	112
2.6 Pipette e siringhe	36	BOX 5.3 La tromba di Horwitz: variazione nella precisione interlaboratorio	116
2.7 Filtrazione	40	5.3 Addizione standard	119
2.8 Essiccamento	41	5.4 Standard interni	122
2.9 Calibrazione della vetreria tarata	43	6 Equilibrio chimico	133
2.10 Introduzione a Microsoft Excel®	44	L'equilibrio chimico nell'ambiente	133
2.11 Realizzare grafici con Microsoft Excel®	47	6.1 La costante di equilibrio	134
PROCEDURA DI RIFERIMENTO Calibrazione di una buretta da 50 mL	51	6.2 Equilibrio e termodinamica	135
3 L'errore sperimentale	53	6.3 Prodotto di solubilità	138
L'errore sperimentale	53	BOX 6.1 La solubilità è governata da altre leggi oltre al prodotto di solubilità	139
3.1 Cifre significative	53	DIMOSTRAZIONE 6.1 Effetto dello ione comune	140
3.2 Cifre significative nei calcoli aritmetici	54	6.4 Formazione di complessi	141
3.3 Tipi di errori	57	BOX 6.2 Notazioni per le costanti di formazione	141
BOX 3.1 Un caso di etica: l'errore sistematico nella misurazione dell'ozono	58	6.5 Acidi e basi protici	143
BOX 3.2 Materiali di riferimento certificati	59	6.6 Il pH	146
3.4 Propagazione dell'incertezza di un errore casuale	60	6.7 Forza degli acidi e delle basi	148
3.5 Propagazione dell'incertezza di un errore sistematico	66	DIMOSTRAZIONE 6.2 La fontana di HCl	149
BOX 3.3 Le masse atomiche degli elementi	67	BOX 6.3 Lo strano comportamento dell'acido fluoridrico	150
		BOX 6.4 L'acido carbonico	152
		7 Introduzione alle titolazioni	161
		Titolazioni su Marte	161
		7.1 Titolazioni	162

BOX 7.1 Reagenti chimici e standard primari	163		
7.2 Calcoli nelle titolazioni	164		
7.3 La curva di titolazione per precipitazione	165		
7.4 Titolazione di una miscela	169		
7.5 Computo delle curve di titolazione con foglio di calcolo	171		
7.6 Determinazione del punto finale	172		
DIMOSTRAZIONE 7.1 Titolazione di Fajans	173		
8 L'attività e il trattamento sistematico dell'equilibrio	179		
Raggio dello ione idratato	179		
8.1 L'effetto della forza ionica sulla solubilità dei sali	180		
DIMOSTRAZIONE 8.1 Effetto della forza ionica sulla dissociazione ionica	180		
BOX 8.1 Sali di ioni con carica $\geq 2 $ non sono completamente dissociati in acqua	182		
8.2 Coefficienti di attività	182		
8.3 Una rivisitazione della definizione di pH	186		
8.4 Trattamento sistematico dell'equilibrio	187		
BOX 8.2 Il bilancio di massa del carbonato di calcio nei fiumi	190		
8.5 Applicare il trattamento sistematico dell'equilibrio	191		
9 Equilibri acido-base monoprotici	207		
Misurazione del pH all'interno dei comparti cellulari	207		
9.1 Acidi e basi forti	208		
BOX 9.1 HNO_3 concentrato è poco dissociato	208		
9.2 Acidi e basi deboli	210		
9.3 Equilibri di acidi deboli	212		
BOX 9.2 La tintura dei tessuti e il grado di dissociazione	214		
9.4 Equilibri di basi deboli	215		
9.5 Tamponi	217		
BOX 9.3 Il forte reagisce completamente con il debole	220		
DIMOSTRAZIONE 9.1 Funzionamento dei tamponi	222		
10 Equilibri acido-base poliprotici	233		
Il diossido di carbonio nell'atmosfera	233		
10.1 Acidi e basi diprotici	234		
BOX 10.1 Il diossido di carbonio negli oceani	236		
BOX 10.2 Approssimazioni successive	240		
10.2 Tamponi diprotici	242		
10.3 Acidi e basi poliprotici	243		
10.4 Qual è la specie principale?	244		
10.5 Equazioni di composizione frazionaria	246		
BOX 10.3 Costanti di microequilibrio	246		
10.6 pH isoelettrico e isoionico	248		
BOX 10.4 Focalizzazione isoelettrica	251		
11 Titolazioni acido-base	257		
Titolazione acido-base dell'RNA	257		
11.1 Titolazione di un acido forte con una base forte	258		
11.2 Titolazione di un acido debole con una base forte	260		
11.3 Titolazione di una base debole con un acido forte	263		
11.4 Titolazioni nei sistemi diprotici	264		
11.5 Determinazione del punto finale con un elettrodo per il pH	267		
BOX 11.1 Alcalinità e acidità	267		
11.6 Determinazione del punto finale mediante indicatori	270		
DIMOSTRAZIONE 11.1 Indicatori e acidità di CO_2	271		
BOX 11.2 Qual è il significato di un pH negativo?	272		
11.7 Osservazioni pratiche	274		
11.8 Determinazione dell'azoto secondo Kjeldahl	274		
BOX 11.3 La determinazione dell'azoto secondo Kjeldahl oltre le linee guida	276		
11.9 Effetto livellante	277		
11.10 Calcolo delle curve di titolazione con fogli di calcolo	278		
PROCEDURA DI RIFERIMENTO Preparazione di soluzioni standard di acidi o basi	288		
12 Titolazioni con EDTA	291		
La terapia chelante nella talassemia	291		
12.1 Complessi metallo-chelante	292		
12.2 EDTA	293		
12.3 Curve di titolazione con EDTA	298		
12.4 Uso del foglio di calcolo	300		
12.5 Agenti complessanti ausiliari	301		
BOX 12.1 L'idrolisi dello ione metallico diminuisce la costante di formazione effettiva per i complessi con EDTA	302		
12.6 Indicatori metallocromici	304		
DIMOSTRAZIONE 12.1 Variazioni di colore degli indicatori metallocromici	304		
12.7 Tecniche di titolazione con EDTA	306		
BOX 12.2 Durezza dell'acqua	308		
13 Trattamento avanzato degli equilibri	315		
Piogge acide	315		
13.1 Approccio generale ai sistemi acido-base	316		
13.2 Coefficienti di attività	319		
13.3 La dipendenza della solubilità dal pH	322		
13.4 L'analisi delle titolazioni acido-base tramite grafici differenziali	328		
14 Fondamenti di elettrochimica	335		
Batterie a ioni di litio	335		
14.1 Concetti di base	336		
BOX 14.1 Legge di Ohm, conduttanza e fili molecolari	339		
14.2 Celle galvaniche	340		
DIMOSTRAZIONE 14.1 Il ponte salino umano	343		
BOX 14.2 Cella a combustibile a idrogeno e ossigeno	344		
BOX 14.3 Accumulatori al piombo	345		
14.3 Potenziali standard	345		
14.4 L'equazione di Nernst	347		
BOX 14.4 E° e il voltaggio di cella non dipendono da come è scritta la reazione di cella	348		
BOX 14.5 I diagrammi di Latimer: come trovare E° per una semireazione sconosciuta	350		
14.5 Relazione tra E° e la costante di equilibrio	352		
BOX 14.6 Concentrazioni in una cella in funzione	352		

14.6	Impiego delle celle come sonde chimiche	354
14.7	I biochimici utilizzano E°	356
15	Elettrodi e potenziometria	369
	Sequenziamento del DNA per rilascio e misura dei protoni	369
15.1	Elettrodi di riferimento	370
15.2	Elettrodi indicatori	372
	DIMOSTRAZIONE 15.1 Applicazione della potenziometria a una reazione oscillante	374
15.3	Che cos'è un potenziale di giunzione?	374
15.4	Come funzionano gli elettrodi ione-selettivi	376
15.5	Misura del pH con un elettrodo a vetro	379
	BOX 15.1 Errori sistematici nella misurazione del pH dell'acqua piovana: l'effetto del potenziale di giunzione	385
15.6	Elettrodi ione-selettivi	386
	BOX 15.2 Misurazione dei coefficienti di selettività per un elettrodo ione-selettivo	388
	BOX 15.3 Come è stato scoperto il perclorato su Marte?	392
	BOX 15.4 Elettrodi ione-selettivi che impiegano polimeri conduttori, per dosaggi immunologici a "sandwich"	395
15.7	Uso degli elettrodi ione-selettivi	396
15.8	Sensori chimici allo stato solido	398
16	Titolazioni redox	409
	Analisi chimica di superconduttori ad alta temperatura	409
16.1	La forma di una curva di titolazione redox	410
	BOX 16.1 Molte reazioni redox sono reazioni di trasferimento atomico	411
16.2	Determinazione del punto finale	413
	DIMOSTRAZIONE 16.1 Titolazione potenziometrica di Fe^{2+} con MnO_4^-	414
16.3	Regolazione dello stato di ossidazione dell'analita	416
16.4	Ossidazione con permanganato di potassio	418
16.5	Ossidazione con Ce^{4+}	420
16.6	Ossidazione con dicromato di potassio	420
16.7	Metodi basati sullo iodio	421
	BOX 16.2 Analisi ambientale del carbonio e domanda di ossigeno	422
	BOX 16.3 Analisi iodometrica di superconduttori ad alta temperatura	426
17	Tecniche elettroanalitiche	433
	Quanto è dolce!	433
17.1	Fondamenti di elettrolisi	434
	DIMOSTRAZIONE 17.1 Scrittura elettrochimica	434
	BOX 17.1 Reazioni dei metalli in prossimità dei gradini atomici	440
17.2	Analisi elettrogravimetrica	441
17.3	Coulombometria	443
17.4	Amperometria	446
	BOX 17.2 L'elettrodo di Clark per l'ossigeno	446
	BOX 17.3 Che cos'è un "naso elettronico"?	447
17.5	Voltammetria	451
	BOX 17.4 Il doppio strato elettrico	454
	BOX 17.5 Biosensori per uso clinico basati su aptameri	456
17.6	Titolazione di H_2O con il metodo Karl Fischer	461
18	Fondamenti di spettrofotometria	473
	Il buco nell'ozono	473
18.1	Le proprietà della luce	474
18.2	L'assorbimento della luce	474
	BOX 18.1 Perché la relazione tra la trasmittanza e la concentrazione è logaritmica?	477
	DIMOSTRAZIONE 18.1 Gli spettri di assorbimento	479
18.3	Misurazione dell'assorbanza	479
18.4	La legge di Beer applicata all'analisi chimica	481
18.5	Titolazioni spettrofotometriche	485
18.6	Che cosa accade quando una molecola assorbe la luce?	486
	BOX 18.2 La fluorescenza è ovunque intorno a noi	489
18.7	Luminescenza	490
	BOX 18.3 Diffusione Raman e Rayleigh	494
	BOX 18.4 Realizzare una molecola per la determinazione fluorimetrica	496
19	Applicazioni della spettrofotometria	505
	Biosensore del trasferimento energetico di risonanza di fluorescenza	505
19.1	Analisi di una miscela	506
19.2	Misurazione di una costante di equilibrio	511
19.3	Il metodo della variazione continua	514
19.4	Analisi per iniezione in flusso e a iniezione sequenziale	515
19.5	Saggi immunologici	519
19.6	Sensori basati sullo spegnimento della luminescenza	521
	BOX 19.1 Convertire la luce in elettricità	522
	BOX 19.2 Sovraconversione fotonica	526
20	Spettrofotometri	537
	Spettroscopia cavity ring-down	537
20.1	Lampade e laser: sorgenti luminose	538
	BOX 20.1 La radiazione di un corpo nero e l'effetto serra	540
20.2	Monocromatori	542
20.3	Rivelatori	547
	BOX 20.2 Il fotorecettore più importante	549
	BOX 20.3 Misurazione infrarossa fotoacustica non dispersiva della CO_2 sul Mauna Loa	553
20.4	Sensori ottici	554
20.5	Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier	560
20.6	Trattamento del rumore	566
21	Spettroscopia atomica	577
	Un enigma antropologico	577
21.1	Una panoramica	578
	BOX 21.1 Analisi del mercurio per fluorescenza atomica dei vapori freddi	580
21.2	Atomizzazione: fiamme, fornetti e tipi di plasma	580
	BOX 21.2 Determinazione del sodio con un fotometro e un becco Bunsen	583

21.3	L'influenza della temperatura sulla spettroscopia atomica	587	24.5	Sviluppo di metodi in gascromatografia	712
21.4	Strumentazione	589	BOX 24.3	Gascromatografia bidimensionale	715
21.5	Interferenza	594	25	Cromatografia liquida ad alta efficienza	723
21.6	Campionamento con l'ablazione laser	596			
BOX 21.3	Spettroscopia di emissione atomica su Marte	597		Paleotermometria: come misurare lo storico delle temperature oceaniche	723
21.7	Spettrometria di massa con plasma ad accoppiamento induttivo	598	25.1	Il processo cromatografico	724
21.8	Fluorescenza di raggi X	600	BOX 25.1	Colonne in cristalli colloidali con un milione di piatti operanti con flusso di slittamento	731
22	Spettrometria di massa	609	BOX 25.2	Struttura dell'interfaccia solvente-fase legata	733
	Elettronebulizzazione	609	BOX 25.3	Tecnologia "verde": la cromatografia con fluidi supercritici	736
22.1	Che cos'è la spettrometria di massa?	609	25.2	Iniezione e rivelazione in HPLC	741
BOX 22.1	Massa molecolare e massa nominale	611	25.3	Sviluppo di metodi per separazioni isocratiche in fase inversa	748
BOX 22.2	Come vengono separati da un campo magnetico gli ioni di massa differente	611	25.4	Separazioni a gradiente	756
22.2	Oh, spettro di massa, parlami!	614	BOX 25.4	La scelta delle condizioni di gradiente e come scalarle	758
BOX 22.3	Spettrometria di massa a distribuzione isotopica e temperatura corporea dei dinosauri	617	25.5	Simulazioni al computer	759
22.3	Tipi di spettrometria di massa	622	26	Metodi cromatografici ed elettroforesi capillare	771
22.4	Interfacce cromatografia – spettrometria di massa	630			
22.5	Tecniche di cromatografia – spettrometria di massa	635		Impronta genetica	771
BOX 22.4	Ionizzazione laser assistita dal desorbimento della matrice	639	26.1	Cromatografia a scambio ionico	772
BOX 22.5	Come far volare gli elefanti (meccanismi di elettronebulizzazione delle proteine)	640	26.2	La cromatografia ionica	778
22.6	Campionamento all'aria aperta per la spettrometria di massa	644	BOX 26.1	Tensioattivi e micelle	783
22.7	Spettrometria di mobilità ionica	646	26.3	Cromatografia per esclusione molecolare	784
23	Introduzione alle separazioni analitiche	657	26.4	Cromatografia per affinità	786
	Il latte fa bene al neonato	657	BOX 26.2	Stampo molecolare	787
23.1	Estrazione con solvente	657	26.5	Cromatografia di interazione idrofobica	787
DIMOSTRAZIONE 23.1	Estrazione con ditizone	660	26.6	Principi dell'elettroforesi capillare	787
23.2	Che cos'è la cromatografia?	661	26.7	Esecuzione di una elettroforesi capillare	794
BOX 23.1	Gli eteri corona e gli agenti per il trasferimento di fase	662	26.8	Laboratorio in un chip: impronta genetica del DNA	802
23.3	L'opinione dell'idraulico sulla cromatografia	664	27	Analisi gravimetrica e per combustione	811
23.4	Efficienza della separazione	668			
23.5	Perché le bande si allargano	674		La scala temporale geologica e l'analisi gravimetrica	811
BOX 23.2	Descrizione della cromatografia a livello microscopico	678	27.1	Un esempio di analisi gravimetrica	812
24	Gascromatografia	687	27.2	Precipitazione	814
	Il doping negli sport	687	DIMOSTRAZIONE 27.1	Colloidi, dialisi e microdialisi	815
24.1	Il processo separativo in gascromatografia	688	BOX 27.1	L'attrazione di Van der Waals	819
BOX 24.1	Fasi chirali per separare isomeri ottici	692	27.3	Esempi di calcoli gravimetrici	820
24.2	Iniezione del campione	699	27.4	Analisi per combustione	823
24.3	Rivelatori	702	28	Preparazione del campione	831
BOX 24.2	Colonna cromatografica in un chip	706			
24.4	Preparazione del campione	709		Abuso di cocaina? Chiedi al fiume	831
			28.1	Statistica del campionamento	833
			28.2	Solubilizzazione del campione per l'analisi	838
			28.3	Tecniche di preparazione del campione	844
			Note e riferimenti bibliografici	855	
			Tavole a colori	TC-1	
			Indice analitico	I-1	