

Formulario Chimica Analitica Strumentale

Gianluca Regni

1 Statistica

$$E_{ass} = x_i - x_{vero}$$

$$E_{rel} = \frac{E_{ass}}{x_{vero}} = \frac{x_i - x_{vero}}{x_{vero}}$$

$$E_{rel\%} = \frac{E_{ass}}{x_{vero}} \cdot 100$$

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1} \text{ (varianza)}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x}_i)^2}{N-1}} \text{ (deviazione standard assoluta)}$$

$$DSR = \frac{s}{\bar{x}} \text{ (deviazione standard relativa)}$$

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \text{ (coefficiente di variazione)}$$

2 Calibrazione

$$\gamma = \frac{m}{s} \text{ (sensibilità analitica)}$$

$$y_{LOD} = S_m = \bar{S}_b + ks_b = \bar{S}_b + 3s_b = mx_{LOD} + \bar{S}_b$$

$$x_{LOD} = \frac{y_{LOD} - \bar{S}_b}{m} = \frac{3s_b}{m} = \frac{3S_r}{m}$$

$$y_{LOQ} = \bar{S}_b + 10s_b = mx_{LOQ} + \bar{S}_b$$

$$x_{LOQ} = \frac{y_{LOQ} - \bar{S}_b}{m} = \frac{10s_b}{m} = \frac{10S_r}{m}$$

$$k_{B,A} = \frac{m_B}{m_A} \text{ (coefficiente di selettività)}$$

$$d_i^2 = (y_i - y)^2 = (y_i - mx_i - b)^2$$

$$SS_{resid} = \sum_{i=1}^N d_i^2 = \sum_{i=1}^N (y_i - y)^2 = \sum_{i=1}^N (y_i - mx_i - b)^2 \text{ (somma dei quadrati dei residui)}$$

$$S_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}$$

$$S_{yy} = \sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N}$$

$$S_{xy} = \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum y_i x_i - \frac{(\sum x_i \sum y_i)}{N}$$

$$m = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} = \frac{\sum x_i y_i - \frac{(\sum x_i)(\sum y_i)}{N}}{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}}$$

$$b = \bar{y} - m\bar{x}$$

$$R = \frac{S_{xy}}{\sqrt{S_{xx}S_{yy}}} = \frac{[\sum x_i y_i - \frac{(\sum x_i)(\sum y_i)}{N}]}{\sqrt{[\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}][\sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N}]}} \text{ (coefficiente di correlazione)}$$

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{N-2}} = \sqrt{\frac{\sum [y_i - (b + mx_i)]^2}{N-2}} = \sqrt{\frac{SS_{resid}}{N-2}} = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{N-2}}$$

(deviazione standard della regressione)

$$s_b = S_r \sqrt{\frac{1}{N - \frac{\sum x_i^2}{(\sum x_i)^2}}} \text{ (deviazione standard dell'intercetta)}$$

$$s_m = \sqrt{\frac{S_r^2}{S_{xx}}} \text{ (deviazione standard della pendenza)}$$

$$s_x = \frac{S_r}{m} \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{y}_c - \bar{y})^2}{m^2 S_{xx}}} \text{ (deviazione standard su x)}$$

2.1 calibrazione interna

$$S_A = k_A C_A$$

$$S_{ST} = k_{ST} C_{ST}$$

$$\frac{S_A}{S_{ST}} = \frac{k_A C_A}{k_{ST} C_{ST}} = K \left(\frac{C_A}{C_{ST}} \right)_{ST}$$

Ottenuta la K, misurando il segnale dell'analita comprato a concentrazione nota e dello standard, si può procedere con la misurazione del segnale analitico del campione incognito ottenendo quindi la concentrazione di analita:

$$C_A = \frac{C_{ST}}{K} \cdot \frac{S_A}{S_{ST}}$$

2.2 calibrazione con aggiunte standard

$$S_A = k_A C_A \frac{V_0}{V_f}$$

$$S_{ST} = k_A \left(C_A \frac{V_0}{V_f} + C_{ST} \frac{V_{ST}}{V_f} \right)$$

Si assume che il volume dello standard sia molto più piccolo di quello dell'analita e, dunque, che la matrice dello standard non abbia effetto su quella dell'analita, quindi il k_A è lo stesso per le due equazioni.

$$\frac{S_A}{C_A \frac{V_0}{V_f}} = \frac{S_{std}}{C_A \frac{V_0}{V_f} + C_{std} \frac{V_{std}}{V_f}}$$

$$S_V = \frac{S_r}{m} \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{(0 - \bar{y})^2}{m^2 S_{xx}}}$$

$$S_x = S_V \left(\frac{C_{std}}{V_0} \right)$$

3 Metodi Spettrometrici

$$v_i = \lambda_i \nu \text{ (velocità di propagazione)}$$

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \text{ (energia quantizzata dei fotoni)}$$

$$n_i = \frac{c}{v_i} \text{ (indice di rifrazione - trasmissione)}$$

$$\frac{\sin(\theta_1)}{\sin(\theta_2)} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{v_2}{v_1} \text{ (legge di Snell - rifrazione)}$$

$$\frac{I_r}{I_0} = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \text{ (riflessione)}$$

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon Cl \text{ (Legge di Lambert-Beer)}$$

$$T = \frac{I}{I_0} \text{ (trasmittanza)}$$

$$T\% = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \text{ (trasmittanza percentuale)}$$

$$\lambda = \frac{2dn}{n} \text{ (lunghezze d'onda trasmesse dal filtro ad interferenza)}$$

$$\frac{\sin(i)}{\sin(r)} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{v_2}{v_1} \text{ (rifrazione nei monocromatori a prisma)}$$

$$n\lambda = d(\sin(i) + \sin(r)) \text{ (diffrazione nei monocromatori a reticolo)}$$

$$S = kP \text{ (segnale in un rivelatore ideale)}$$

$$S = kP + k_d \text{ (segnale in un rivelatore con corrente di buio o di fondo)}$$

3.1 Spettrofotometria UV-Visibile

$$A = \log \frac{I_{bianco}}{I_{soluzione}} \approx \frac{I_0}{I} \text{ (bianco)}$$

$$T = \frac{I_{soluzione}}{I_{bianco}} \approx \frac{I}{I_0} \text{ (bianco)}$$

$$R = \frac{I_R}{I_0} \text{ (riflettanza)}$$

$$R\% = \frac{I_R}{I_0} \cdot 100 \text{ (riflettanza percentuale)}$$

$$A' = \log \left(\frac{1}{R} \right) \text{ (pseudoassorbimento)}$$

3.1.1 Deviazioni

$$A = \varepsilon \frac{n}{(n^2 + 2)^2} Cl \text{ (variazioni grandi concentrazioni - reale)}$$

$$A' = \log \left(\frac{I'_0 + I''_0}{I' + I''} \right) \text{ (radiazioni policromatiche - strumentali)}$$

$$A = \log \left(\frac{I_0 + S}{I + S} \right) \text{ (luce diffusa - strumentali)}$$

3.2 Spettrofluorimetria UV-Visibile

$I_{corretta} = I_{letta} \cdot \text{fattore di correzione (correzioni spettrali)}$

$$\phi_F = \frac{N_{\text{fotoni-emessi-per-fluorescenza}}}{N_{\text{fotoni-assorbiti}}} \quad (\text{efficienza quantica di emissione - fluorescenza})$$

$$I_F = 2.303 \cdot K \phi_F \varepsilon C l I_0 = 2.303 \cdot K \phi_F A I_0 \quad (\text{intensità di fluorescenza})$$

3.3 Spettrometria atomica

$$\Delta\nu \cdot \Delta t \geq \frac{1}{2\pi} \quad (\text{allargamento naturale})$$

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{\nu}{c} \quad (\text{allargamento Doppler})$$

$$\frac{N_j}{N_0} = \left(\frac{g_j}{g_0}\right)^{-\frac{E_j}{kT}} \quad (\text{equazione di Boltzmann})$$

$$A = \epsilon b c N \quad (\text{legge di Lambert-Beer - spettrometria atomica di assorbimento})$$

3.4 Cromatografia

$$t'_R = t_R - t_M \quad (\text{tempo di ritenzione corretto})$$

$$v = \frac{L}{t_R} = u \cdot \frac{1}{1+k} \quad (\text{velocità lineare media di migrazione del soluto})$$

$$u = \frac{L}{t_M} \quad (\text{velocità lineare media migrazione fase mobile})$$

$$K_C = \frac{C_S}{C_M} = \frac{\frac{n_S}{V_S}}{\frac{n_M}{V_M}} \quad (\text{coefficienti di ripartizione})$$

$$k = K_C \cdot \frac{V_S}{V_M} = \frac{t_R - t_M}{t_M} = \frac{t'_R}{t_M} \quad (\text{fattore di ritenzione})$$

$$\alpha = \frac{K_B}{K_A} = \frac{k_b}{k_a} = \frac{(t'_R)_B}{(t'_R)_A} \quad (\text{fattore di selettività})$$

$$N = \frac{L}{H} = 16 \cdot \left(\frac{t_R}{w}\right)^2 = 5.54 \cdot \left(\frac{t_R}{w_{\frac{1}{2}}}\right)^2 \quad (\text{numero di piatti teorici - Martin e Synge})$$

$$H = \frac{\sigma^2}{L} \quad (\text{altezza dei piatti teorici - Martin e Synge})$$

$$\tau = \frac{w}{4} \quad (\text{deviazione standard in unità di tempo})$$

$$T = \frac{b}{a} \quad (\text{fattore di asimmetria})$$

$$N = \frac{41.7 \cdot \frac{t_r^2}{(w_{0.1})^2}}{T + 1.25} = \frac{41.7 \cdot \frac{t_r^2}{(a+b)^2}}{T + 1.25} \quad (\text{numero di piatti teorici per un picco asimmetrico})$$

$$H = A + \frac{B}{u} + C_S u + C_M u \quad (\text{altezza dei piatti teorici in relazioni all'allargamento di banda})$$

$$R_S = \frac{\Delta Z}{\frac{w_A}{2} + \frac{w_B}{2}} \quad (\text{risoluzione})$$

$$\begin{aligned} &= \frac{2\Delta Z}{w_A + w_B} \\ &= \frac{2[(t_R)_B - (t_R)_A]}{w_A + w_B} \\ &= \frac{2[(t_R)_B - (t_R)_A]}{(t_R)_B} \cdot \frac{\sqrt{N}}{4} \\ &= \frac{2[(t_R)_B - (t_R)_A]}{1 + k_B} \cdot \frac{\sqrt{N}}{4} \\ &= \frac{\sqrt{N}}{4} \cdot \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right) \left(\frac{k_B}{1 + k_B}\right) \\ &= N \cdot A \cdot k \end{aligned}$$