

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TERAMO

**Intensificazione sostenibile delle produzioni
ortofrutticole di qualità - 1° anno**

**Elementi di chimica analitica del
suolo e dei fitofarmaci (4 CFU)**

Prof. Marcello Mascini

mmascini@unite.it

PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Le fasi del procedimento analitico precedenti alla determinazione

- campionamento
- pretrattamento
- conservazione dei campioni

Il pretrattamento

- L'analisi di gran parte dei campioni richiede generalmente uno stadio preliminare che consiste nel portare il campione o piuttosto l'analita nella forma più opportuna ai fini della determinazione analitica. L'insieme delle procedure richieste per avere l'analita o gli analiti di interesse in forma determinabile è definito *pretrattamento*. Esso è un punto essenziale del metodo analitico, importante quanto la determinazione quali-quantitativa
- La grande maggioranza delle analisi si effettuano per via umida. Ciò significa che il campione, se non è già liquido, va portato in soluzione o quantomeno va solubilizzata la parte che contiene l'analita o gli analiti di interesse. Generalmente, quindi, il pretrattamento coincide o termina con uno stadio di solubilizzazione. In rari casi è possibile effettuare l'analisi sul campione tal quale, utilizzando tecniche non distruttive es. la spettrometria Raman o NIR
- La varietà delle matrici considerate in chimica analitica fa sì che sia difficile enunciare regole valide per ogni tipo di campione. A seconda della sua natura chimica (organica o inorganica; acida, basica o neutra; solubile in solvente acquoso o in solventi organici) e della tecnica analitica utilizzata, si dovrà selezionare il metodo di pretrattamento più opportuno

Metodologia o scelte strategiche

Dipendo da:

- Natura del quesito analitico
- Natura del campione
- Natura dell' analita
- Strumentazione analitica disponibile

Natura del quesito analitico

- Analisi quali- e/o quantitativa
- analisi di tracce
- analisi multicomponente

Natura del campione

- matrice solida liquida o gassosa
- matrice semplice o complessa
- interazioni analita-matrice
- concentrazione presunta analiti in matrice

Natura dell' analita

- proprietà chimico fisiche
- reattività
- Rivelabilità analitica

Preparazione campione

- solvente e pH
- concentrazione
- forma molecolare rilevabile
- assenza di interferenze

Preparazione campione = renderlo adatto alla tecnica analitica prescelta

Approcci all'analisi

Sono possibili tre tipi di approccio all'analisi:

- analisi diretta sul campione, senza pretrattamento o con semplici manipolazioni meccaniche (es. pastiglia per analisi IR)
- analisi per via umida, portando preventivamente il campione o l'analita in soluzione
- analisi in fase non omogenea (rari casi, es. nefelometria)

Pretrattamento dei campioni

- Dipende strettamente dagli analiti di interesse, dalla matrice e dalla tecnica analitica scelta
- Tecniche cromatografiche
- Tecniche spettroscopiche
- Tecniche elettrochimiche
- Tecniche volumetriche
- Saggi qualitativi

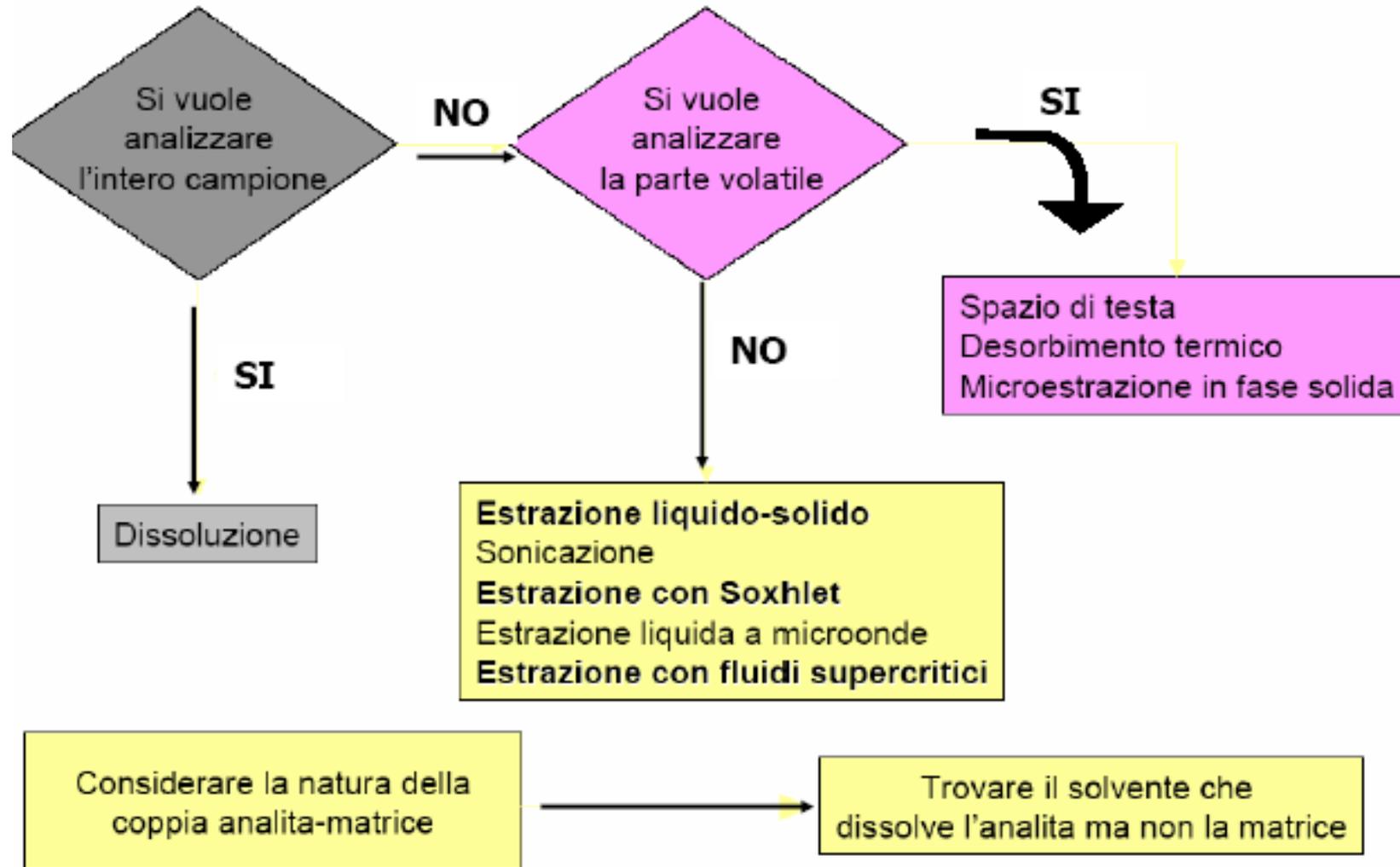
Tipi di pretrattamento

- I metodi di pretrattamento più frequentemente utilizzati sono i seguenti:
 - Digestione umida con reattivi di solubilizzazione e/o ossidazione
 - In sistemi chiusi
 - Con microonde
 - Separazione con membrane
 - Ultrafiltrazione
 - Dialisi
 - Estrazione
 - Con solvente
 - Con solvente accelerata (ASE)
 - Con un fluido supercritico (SFE)
 - Con fase solida (SPE)
 - Fotolisi ossidativa

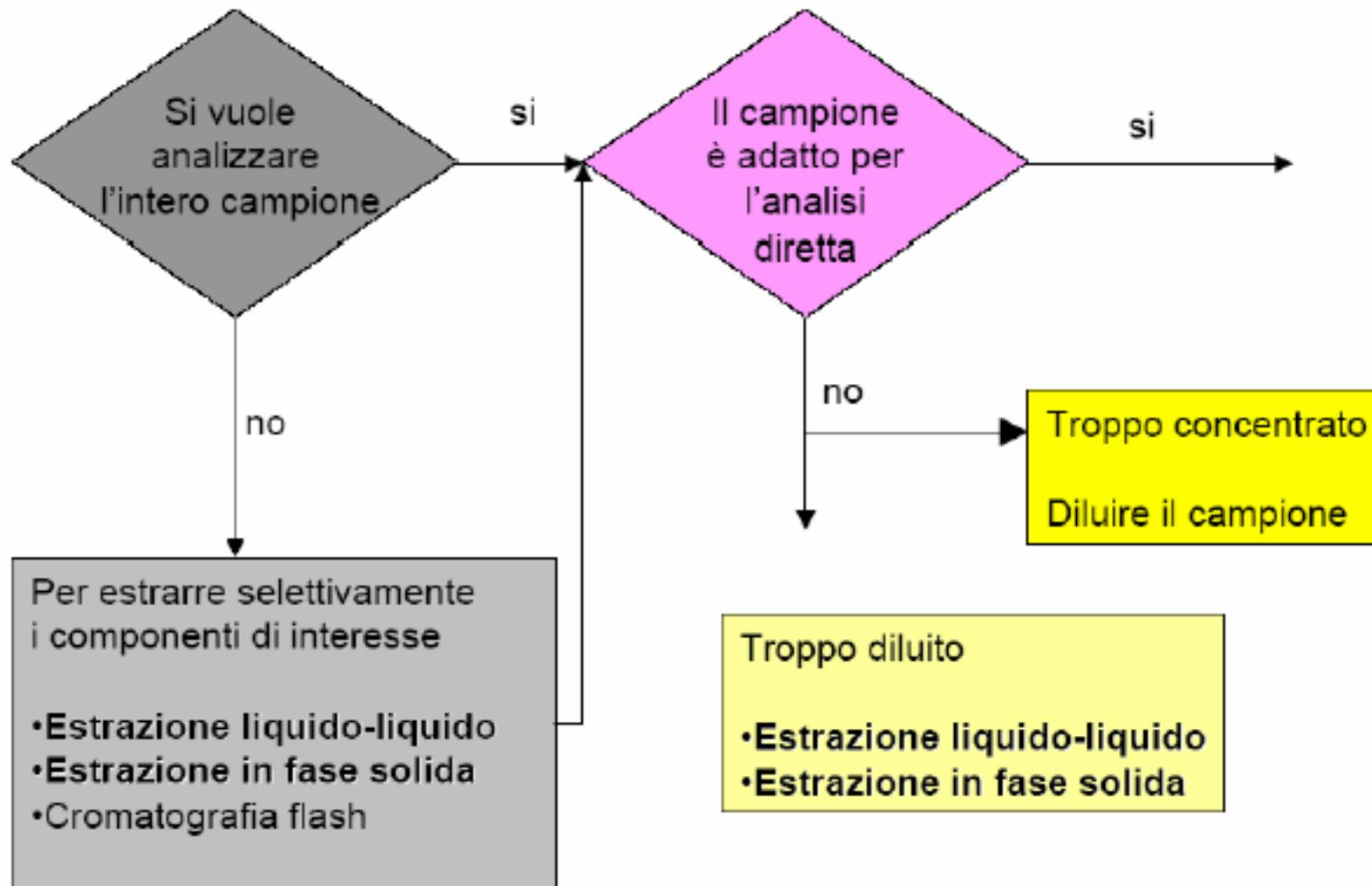
TECNICHE ESTRATTIVE

- Estrazione liquido-solido. Dissoluzione
- Estrazione liquido-solido in continuo (Soxhlet)
- Estrazione liquido-liquido (LLE)
- Estrazione in fase solida (SPE)
- Estrazione accelerata con solvente (ASE)
- Estrazione a dispersione di fase solida (MSPD)
- Microestrazione in fase solida (SPME)
- Tecnica dello spazio di testa

Campione solido



Campione liquido



Estrazione liquido-liquido

Questa tecnica si basa sulla distribuzione del soluto tra due liquidi essenzialmente non miscibili di cui uno solitamente è un solvente organico, l'altro una soluzione acquosa. All'equilibrio, un soluto che sia solubile in entrambe le fasi sarà distribuito tra le due fasi in una proporzione fissa secondo un coefficiente di ripartizione o distribuzione **K**

$$K = C_o / C_a$$

Coefficiente di ripartizione

K è indipendente dalla quantità di soluto preso e dalla quantità di solvente usato

Estrazione liquido-liquido

Separazione dei costituenti di una miscela tra 2 solventi non miscibili tra di loro.

- o La tecnica si basa sulle caratteristiche chimiche delle sostanze da separare.
- o Può separare sostanze con punti di ebollizione vicini (non separabili per distillazione).

il grado al quale i composti (organici o inorganici) si distribuiscono tra 2 liquidi non miscibili tra loro differisce enormemente.

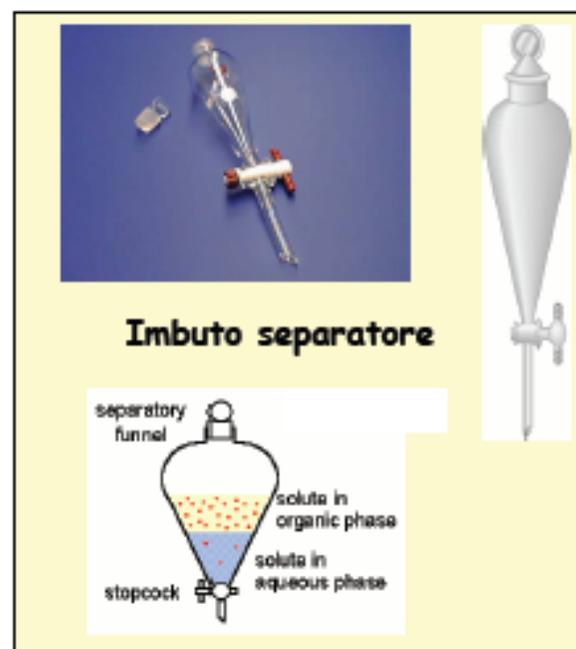
Queste differenze possono essere sfruttate per scopi analitici per separare interferenti.

Coefficiente di distribuzione

Costante di equilibrio che descrive la distribuzione di un soluto tra due solventi non miscibili



$$K_d = \frac{[A]_{org}}{[A]_{acq}}$$



Il solvente più pesante si ripartisce nella parte inferiore dell'imbuto separatore

Efficienza estrattiva

- La completezza dell'estrazione dipende non solo dal coefficiente di ripartizione ma anche dal volume delle fasi usate ed è misurata dalla concentrazione C_a di soluto rimasto in fase acquosa dopo una estrazione usando un volume V_a di fase acquosa e V_o di fase organica

$$C_a = C_o \frac{1}{1 + K(V_o/V_a)}$$

V_o = volume fase organica
 V_a = volume fase acquosa

- Si dimostra che a parità di fase organica usata l'estrazione risulta più completa se il solvente viene ripartito in diverse aliquote

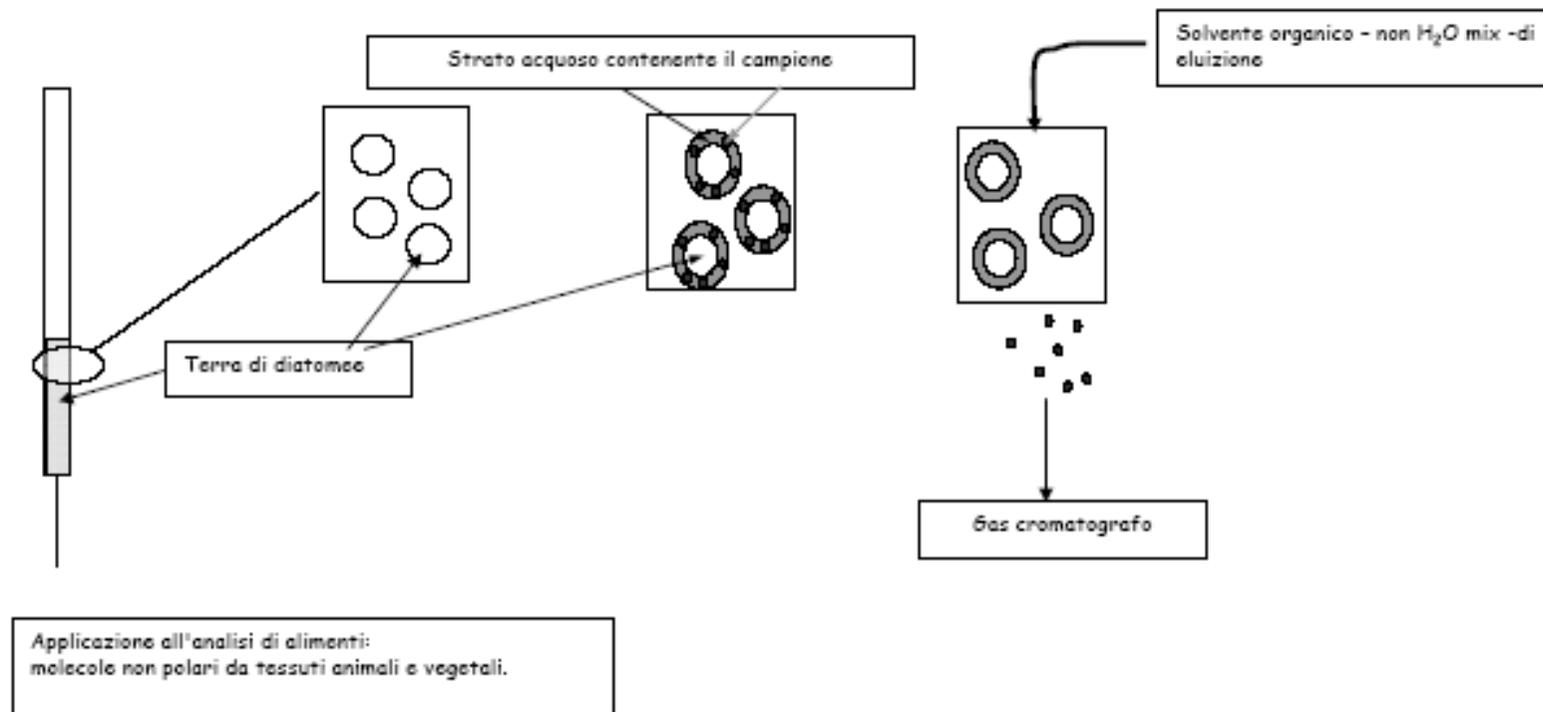
$$W_n = W_o \left(\frac{V_a}{KV_o + V_a} \right)^n$$

Estrazione: esecuzione



1. Imbuto separatore deve contenere più del doppio del volume da estrarre.
2. Si sceglie il solvente per l'estrazione ed il suo volume
3. Sotto cappa si carica nell'imbuto, previamente sistemato sull'opportuno sostegno, la soluzione da estrarre ed il solvente scelto in ragione di circa un terzo del volume totale previsto e si tappa l'imbuto
4. Capovolto l'imbuto, si agita lentamente (attenzione pressione!!) e si apre il rubinetto per eliminare sovrappressione
5. Si agita vigorosamente e quindi si lascia assestare la miscela.
6. Si separano le due fasi e si raccoglie in un becker quella di interesse
7. Si ripetono i punti 3-6 per 3 volte

Estrazione liquido-liquido



Terra di diatomee offre grande superficie → film polare di campione che offre una ampia superficie di scambio fase polare/fase apolare

Vantaggio: ridotto volume di solvente di estrazione utilizzato

Solventi per estrazione

Solvente	Bp (C°)	Infiammabilità	Tossicità	Commenti
n-Esano	69	++++	+	Per composti apolari, facilmente seccabile
N-Eptano	98	++++	+	Per composti apolari, facilmente seccabile
Benzene	80.1	+++	+++++	
Diclorometano	40	0	++	Facilmente seccabile, forma emulsioni
Cloroformio	61.7	0	++++	Facilmente seccabile, forma emulsioni
Etere etilico	34.5	++++	++	Buon solvente generale, assorbe molta acqua
Etile acetato	77.1	+	+	Per composti polari, assorbe acqua
2-butanolo	99.5	+++	+++	Per composti molto polari, altobollente

Elettronegatività

E. è usato per indicare se un certo legame è polare, non polare, covalente o ionico.

E. è definita come la capacità di un atomo, in una certa molecola, di attirare gli elettroni dell'orbitale di legame verso di sé.

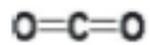
Electronegativities of the Elements

1998 Dr. Michael Blaber

1A												3A 4A 5A 6A 7A					
H	2A											B	C	N	O	F	
2.1												2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	
1.0	1.5											1.5	1.8	2.1	2.5	3.0	
Na	Mg	3B	4B	5B	6B	7B	8B				1B	2B	Ga	Ge	As	Se	Br
0.9	1.2												1.6	1.8	2.0	2.4	2.8
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn						
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.9	1.9	1.9	1.6						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	
0.7	0.9	1.0	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.9	1.9	2.0	2.2	

3.0-4.0
2.0-2.9
1.5-1.9
<1.5

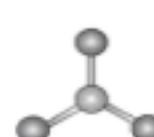
Polarità e apolarità



Vector
cancellation
nonpolar



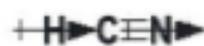
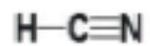
Linear



Trigonal Planar



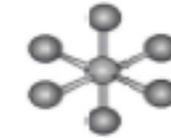
Square Planar



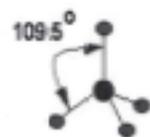
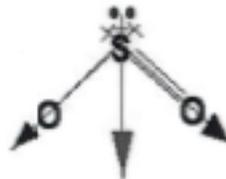
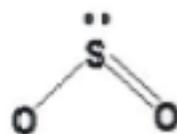
Tetrahedral



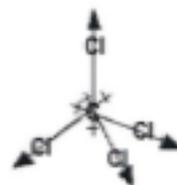
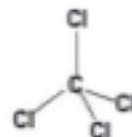
Trigonal Bipyramidal



Octahedral



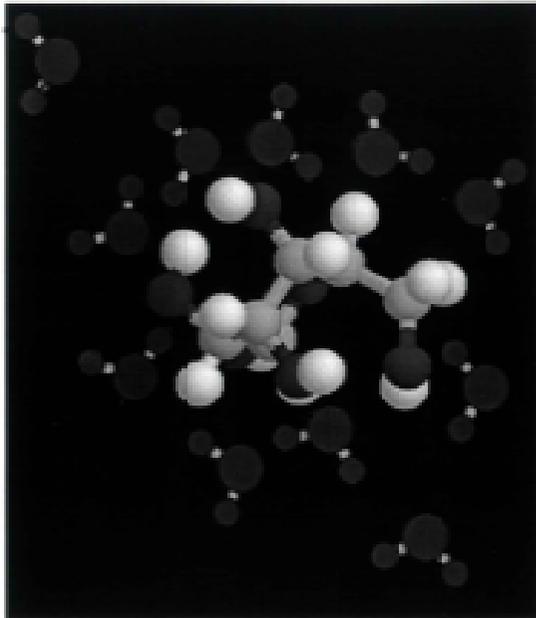
Tetrahedral



vector cancellation
nonpolar molecule

Idrofilicità e idrofobicità

Glucosio in acqua



Una molecola idrofilica, o un suo gruppo, è caratterizzato da una polarizzazione elettrica ed è capace di formare legami idrogeno.

Questo determina la capacità di dissolversi più facilmente in acqua piuttosto che in olio o in altri solventi non polari.

Le molecole idrofiliche formano legami idrogeno con le molecole di acqua. Questo è termodinamicamente favorito e rende queste molecole solubili in acqua.

Estrazione liquido-solido

Estrazione da campione solido (finemente tritato) con solvente

Solvente polare → Componenti polari

Solvente apolare → componenti apolari

All'estrazione segue una fase di separazione del solido dal liquido

- Filtrazione
- Decantazione
- Centrifugazione

Estrazione con solventi chimicamente attivi

- Si usano sostanze che reagiscono chimicamente con il composto da estrarre attraverso l'aggiustamento dei parametri chimici pH, forza ionica

Soluzione NaHCO_3 5%

Soluzione Na_2CO_3 5%

Soluzione NaOH 5%

Soluzione HCl 5%

estrae

Acidi carbossilici

Acidi deboli

Fenoli

Composti basici

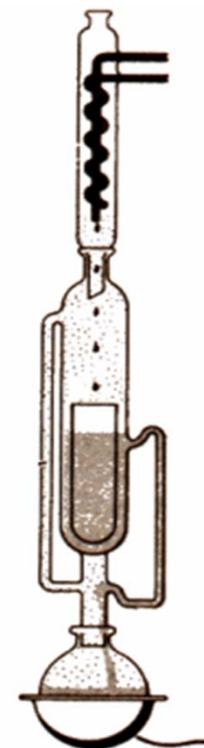
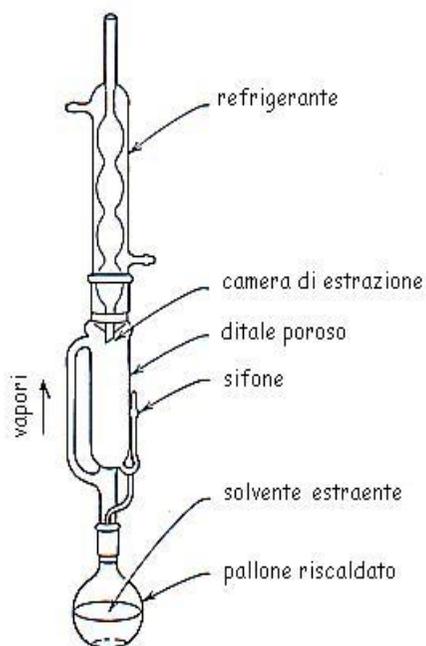
Strumentazione:

- vetreria da laboratorio (discontinua)
- strumentazione dedicata (continua o semi-continua)



Estrazione con Soxhlet

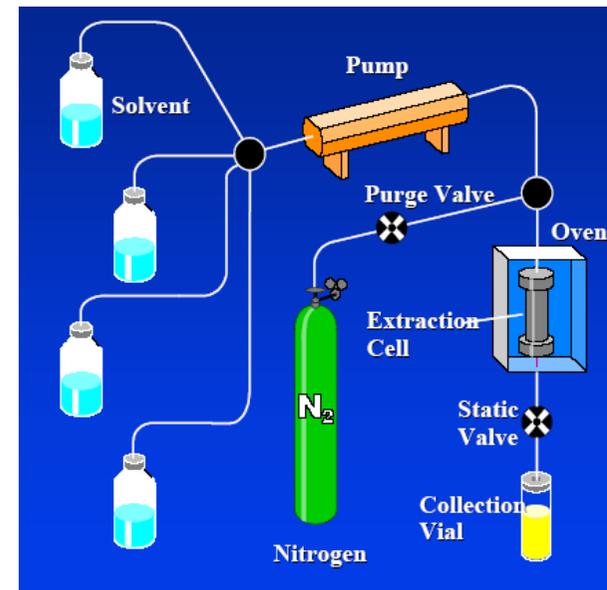
Un strumento molto utilizzato nel pretrattamento di campioni solidi è l'estrattore Soxhlet, che consente di effettuare lunghi cicli di estrazione in modalità semiautomatica con buon recuperi. Il campione è posto all'interno di un ditale poroso permeabile al solvente estraente. Attraverso un sistema ciclico di ebollizione, condensazione e ricaduta, il solvente è in grado di agire sul campione più volte, estraendo gli analiti con maggiore efficienza rispetto all'estrazione classica in imbuto separatore. La procedura è automatizzabile in batteria per poter agire su più campioni contemporaneamente



Estrazione accelerata (ASE)

L'estrazione con solvente tradizionale, pur garantendo ottime prestazioni, presenta alcuni inconvenienti tra cui i tempi lunghi di trattamento, le elevate quantità di solvente utilizzato e la scarsa adattabilità all'automazione. Per questo motivo, sono state sviluppate alcune varianti

Nell'estrazione pressurizzata o accelerata con solvente (PSE o ASE) si utilizza un solvente in condizioni sub-critiche, nelle quali l'efficienza di estrazione è molto maggiore. Si lavora in recipiente chiuso, pressurizzato e termostato. Ciò consente di ridurre i tempi di estrazione e la quantità di solvente necessaria; inoltre è possibile automatizzare il processo



Applicazioni dell'ASE

La tecnica ASE è ormai d'uso corrente per il trattamento di campioni solidi. Esempi di applicazioni in cui la tecnica è preliminare all'analisi cromatografica sono:

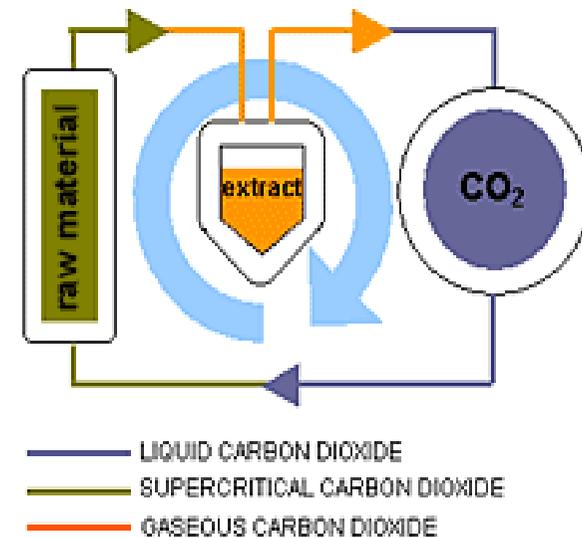
- Estrazione di pesticidi fosforici da frutta e verdura con acetato di etile
- Estrazione di idrocarburi policiclici aromatici (PAH) da terreni con miscela diclorometano/acetonitrile
- Estrazione di composti organico-arsenici da pesce con miscela acqua/metanolo

Estrazione con fluidi supercritici

In questa variante dell'estrazione liquido/solido si utilizza, al posto del solvente, un fluido supercritico, cioè una sostanza portata al di sopra della pressione e della temperatura critiche, quindi con un comportamento intermedio tra gas e liquidi: la diffusione nei solidi è paragonabile a quella dei gas, mentre la capacità di solubilizzazione è quella dei liquidi; inoltre i fluidi supercritici possono solvatare

molecole grandi non volatili

Queste caratteristiche rendono i fluidi supercritici estremamente efficienti nel processo di estrazione, senza presentare gli inconvenienti dei solventi liquidi dal punto di vista di prezzo e pericolosità



Applicazioni della SFE

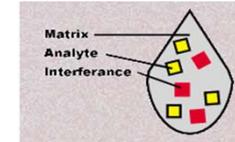
- Il fluido più utilizzato per l'estrazione è la CO₂ che ha caratteristiche di prezzo e inerzia chimica ottime e valori critici molto bassi: a 40°C e 378 Atm il suo potere solvatante è paragonabile a quello del benzene
- La tecnica SFE è utilizzata già da tempo in campo agroalimentare per l'estrazione della caffeina dai chicchi di caffè e degli oli essenziali dai prodotti vegetali. Attualmente le applicazioni sono numerose: la tecnica (preliminare all'analisi con cromatografia fluida supercritica, SFC) risulta particolarmente efficiente nell'estrazione di grassi dagli alimenti, ma è impiegata anche per pesticidi, glucosidi, vitamine, ecc.

Estrazione con fasi solide (SPE)

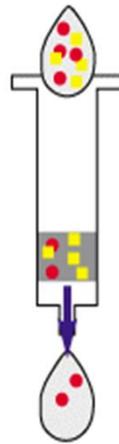
- L'estrazione con fasi solide prevede l'utilizzo di una fase estraente, appunto, solida, normalmente costituita da una colonnina impaccata con materiale avente proprietà sorbenti. Si tratta di una tecnica molto diffusa e utilizzata in tutti i campi della chimica analitica, sia per estrarre selettivamente gli analiti di interesse, sia per purificare i campioni che si vogliono analizzare (es. precolonne per cromatografia)
- La tecnica sfrutta quindi l'affinità di una fase sorbente per alcune sostanze presenti nel campione, che possono essere sia gli analiti di interesse sia sostanze interferenti che si desidera eliminare dal campione. La scelta del materiale sorbente più opportuno rende possibile modulare la procedura a seconda delle necessità

Passaggi nella SPE

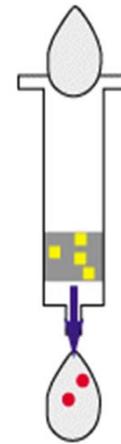
- Il procedimento consta delle seguenti fasi:



Attivazione del materiale sorbente



Passaggio del campione sulla colonna con trattenimento selettivo degli analiti



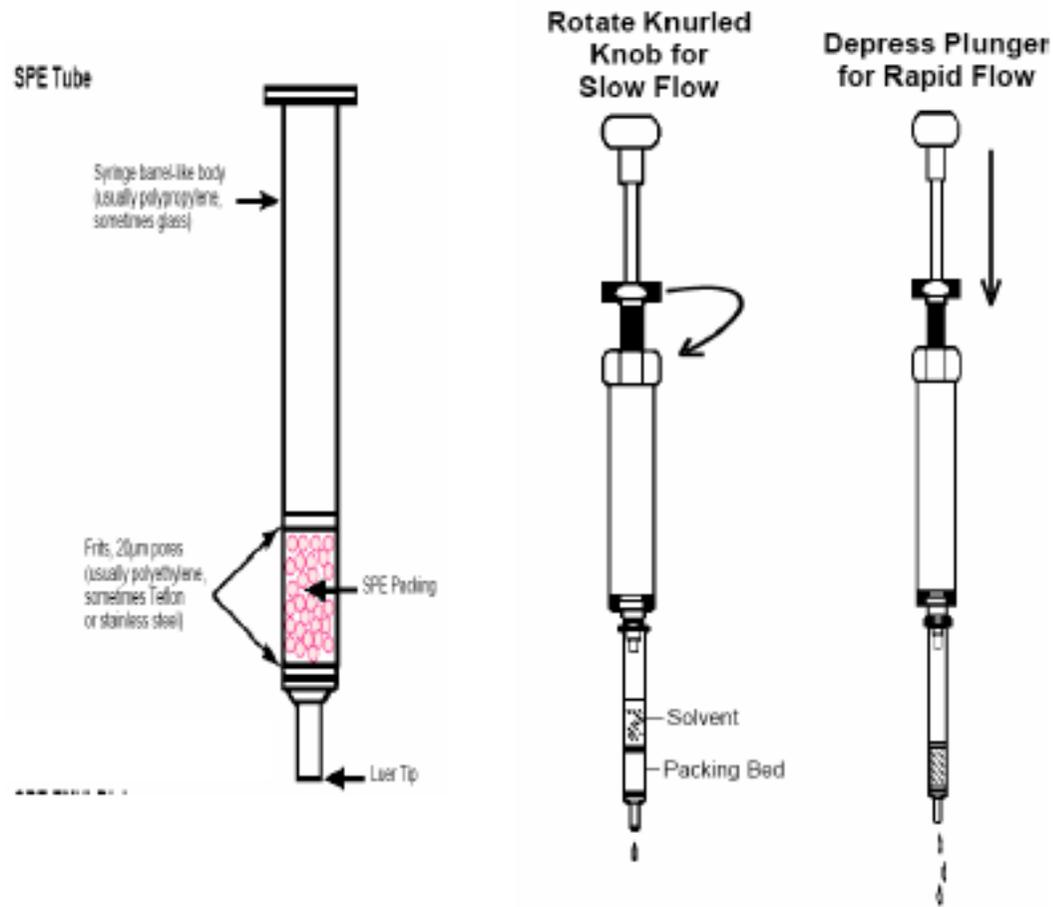
Lavaggio per eliminare specie indesiderate

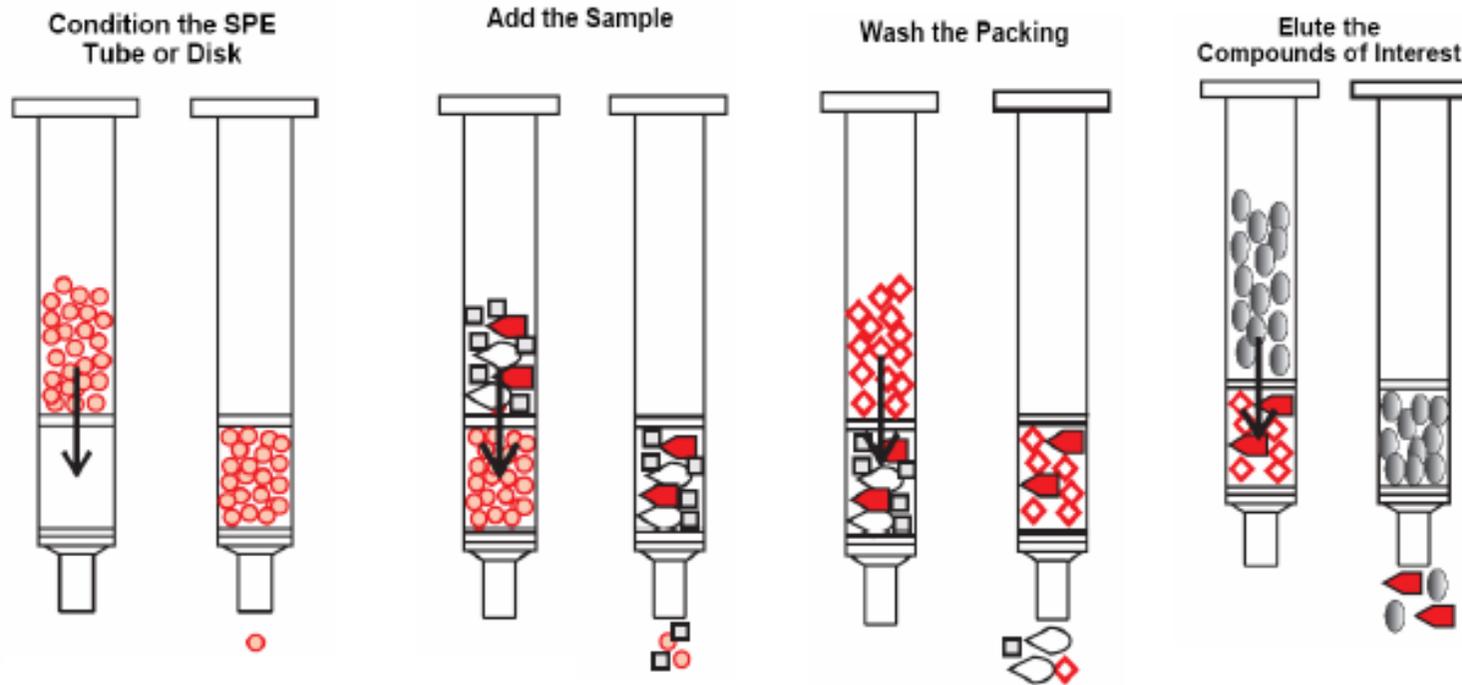


Desorbimento (eluizione) degli analiti trattenuti con un opportuno solvente

- Se si desidera eliminare gli interferenti anziché trattenere gli analiti, è sufficiente usare una fase solida con affinità per i composti che si vuole eliminare dal campione

Estrazione in fase solida – SPE -



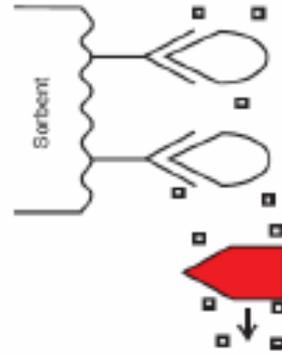


Key to Processes

-  = Matrix
-  = Impurity
-  = Compound of interest
-  = Solvent A
-  = Solvent B
-  = Solvent C

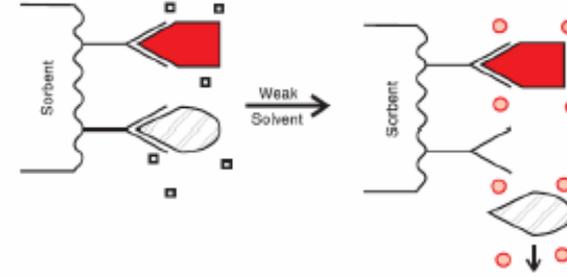
Ritenzione di interferenti

SCHEME 1

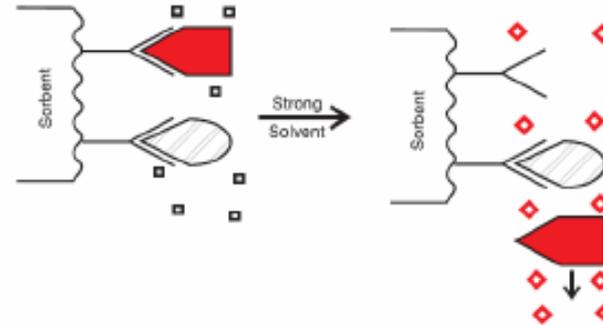


Ritenzione di analita

SCHEME 2



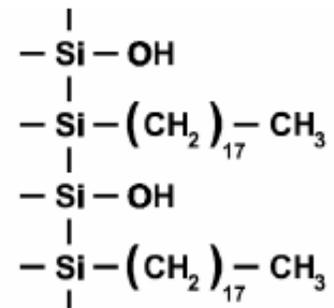
SCHEME 3



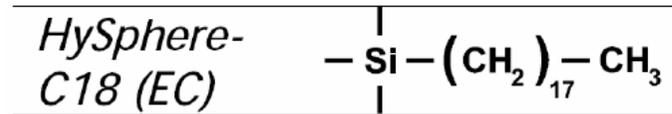
Non-polar phases:

Sorbent	Structure primary functional group
C1	$\begin{array}{c} \\ - \text{Si} - \text{CH}_3 \\ \end{array}$
C2	$\begin{array}{c} \\ - \text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \end{array}$
C8	$\begin{array}{c} \\ - \text{Si} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH}_3 \\ \end{array}$

C18OH



Colonna apolare (C18)

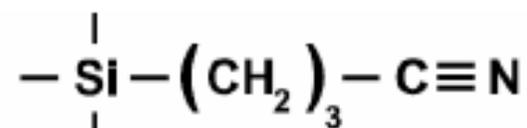


Polar phases:

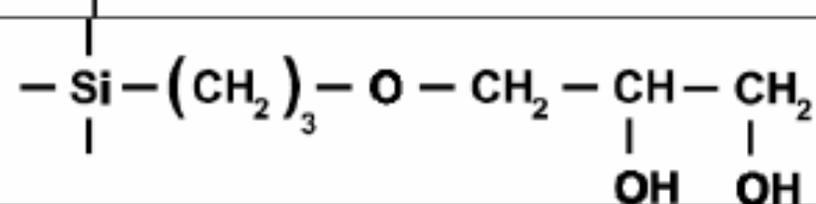
Sorbent

Structure primary
functional group

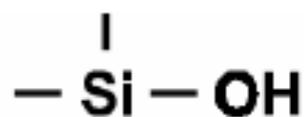
CN



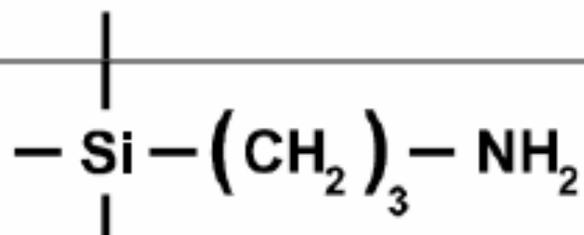
2OH



Si



NH₂



Estrazione in fase solida (SPE)

Le tecniche preparative di estrazione in fase solida (SPE) si stanno sempre più diffondendo in campo alimentare, in risposta alla crescente domanda di metodi pratici e veloci, ma anche altamente selettivi.

Per l'analisi degli alimenti si possono indicare tre principali aree di applicazione:

- analisi di additivi (dolcificanti artificiali, coloranti, aromi, ecc.)
- analisi di sostanze nutritive {carboidrati, vitamine, colesterolo, acidi organici, lipidi, ecc.)
- analisi di residui (pesticidi, erbicidi, tossine),

Estrazione in fase solida (SPE)

L'estrazione in fase solida SPE, al contrario, condotta su colonnine preimpaccate, disposte su accessori di aspirazione, unisce l'organizzazione razionale di serie multiple di campioni, al concetto di selettività e diminuzione di solvente da utilizzare.

Le colonnine SPE con impaccamenti silica-legati forniscono una selezione di principi estrattivi che può essere suddivisa, per tipo di ritenzione, in tre casi di colonnine:

- polari;
- non polari;
- a scambio ionico.

Estrazione in fase solida (SPE)

Il meccanismo di estrazione in fase inversa

Le fasi non polari sono le più utilizzate. In particolare la C18, e spesso la prima ad essere provata quando si cerca di sostituire la tecnica liq ido/liquido con quella SPE.

In molte applicazioni la colonna SPE è impiegata come un filtro chimico che rimuove gli interferenti non polari.

La stessa colonna può essere utilizzata per estrarre composti polari da matrice lipofila.

Estrazione in fase solida (SPE)

Il meccanismo di estrazione polare

Le colonnine polari – cianopropil, diol, silica, amminopropil – sono tipicamente usate per interagire con composti polari disciolti in solvente organico non polare (etilacetato, n-esano, ecc.). Del resto, l'omogeneizzazione della matrice e la sua estrazione con solvente organico sono condizioni spesso ricorrenti, e che già predispongono l'analita al meccanismo dell'estrazione polare.

Le fasi polari offrono possibilità di ritenzioni selettive quali legami di tipo dipolo-dipolo (CN) o ponti idrogeno ed anche una riproducibilità nella qualità di queste interazioni

Estrazione in fase solida (SPE)

Il meccanismo di estrazione a scambio ionico

Le colonnine scambiatrici si sono rivelate molto utili nella preparazione all'analisi di campioni di pesticidi, erbicidi, tossine ecc., che solitamente contengono un gruppo funzionale ionizzabile. In particolare lo scambio ionico, ha una enorme potenzialità quale meccanismo di grande selettività e quindi elevata pulizia degli estratti.

Si possono perciò estrarre, con questo meccanismo, composti basici (fasi a scambio cationico) e composti acidi (fasi a scambio anionico), sia da matrici acquose ma anche, in molti casi, da solventi organici come metanolo o diclorometano. Le fasi legate coprono un range di scambiatori cationici ed anionici deboli e forti.

Fasi sorbenti

- I meccanismi su cui si basa il trattenimento di sostanze su fase solida sono tre:

Adsorbimento, dovuto a forze di Van der Waals, legami idrogeno, interazioni dipolo-dipolo

Ripartizione di un soluto tra due fasi immiscibili

Interazione coulombiana tra cariche di segno opposto

Scelta della fase sorbente

- Sui principi citati funziona la maggior parte delle fasi solide utilizzate per la SPE, che sono molto simili a quelle impiegate in cromatografia liquida. A seconda del tipo di composto che si vuole trattenere (non polare, polare o ionico) si possono scegliere le seguenti fasi:

Non polari	Polari	a scambio ionico
Silice-C18	Si-CN	SCX, a scambio cationico con gruppi SO_3^-
Silice-C8	Silice	a scambio cationico con gruppi chelanti
Silice -fenile	Allumina	SAX, a scambio anionico con gruppi ammonio

- La fase non polare Si-C18 è una delle più utilizzate come filtro per la rimozione di interferenti idrofobici
- Le fasi a scambio ionico sono utilizzate per il trattenimento di analiti ionici o ionizzabili come pesticidi, erbicidi, tossine, ecc.

Fasi eluenti

- Il desorbimento degli analiti o *eluizione* è effettuato facendo passare sulla colonnina un piccolo volume di solvente che recupera le sostanze trattenute. Il volume dell'eluente può essere ridotto per incrementare la sensibilità del metodo analitico
- Per la scelta dell'eluente è necessario tenere conto del tipo di interazione stabilito tra la fase solida sorbente e l'analita; l'eluente deve avere un'interazione con l'analita maggiore di quella che quest'ultimo ha con la fase sorbente
- Eluenti tipici possono essere:
 - una soluzione acida (HNO_3 , HCl) per eluire ioni metallici da una fase a scambio ionico
 - un solvente organico a polarità varia (metanolo, diclorometano, acetonitrile) per eluire composti organici da una fase Si-C18

Compatibilità con la tecnica analitica

- Un parametro importante per scegliere il sistema SPE e in particolare la fase eluente consiste nella compatibilità con la tecnica analitica. In particolare, se successivamente al pretrattamento si impiega una tecnica cromatografica possono esserci dei vincoli:

tolleranza del sistema cromatografico a solventi organici

tolleranza a valori di pH estremi (eluente molto acido o molto basico)

tolleranza a contenuto salino elevato

- Ad esempio, se dopo il trattamento SPE è prevista la separazione su una colonna Si-C18, stabile fino a pH 7, non si potrà evidentemente utilizzare un sistema SPE che preveda l'uso di un eluente basico

Applicazioni della SPE

Le applicazioni della tecnica SPE in campo analitico sono numerosissime. Naturalmente i campioni liquidi sono quelli più idonei al trattamento con SPE preliminare all'analisi vera e propria; nell'analisi di campioni solidi è necessario uno stadio di solubilizzazione o di estrazione con solvente. Alcuni esempi di applicazioni sono i seguenti:

- Estrazione di composti volatili, acidi grassi ed esteri dal vino: si ottiene con una fase estraente a fase inversa del tipo Si-C18 o Si-C8
- Estrazione di antocianine e polifenoli dal vino: si ottiene con una fase estraente polimerica a base di polivinilpirrolidone (PVP)
- Purificazione di un campione liquido da cloruri: si ottiene con una fase estraente contenente ioni Ag^+ , con i quali lo ione Cl^- forma AgCl insolubile

Verifica delle condizioni

- Per ottenere un trattenimento efficiente, è sempre opportuno verificare il campo di applicazione della fase estraente. In particolare il pH del campione può essere decisivo nel successo di una procedura SPE, in quanto a seconda del pH molte sostanze possono avere un comportamento ionico o non ionico, acido o basico, ecc.
- Nel caso, ad esempio del trattenimento di acidi carbossilici su fase inversa Si-C18, esso si può realizzare già a pH debolmente acido, al quale gli acidi carbossilici sono protonati e quindi hanno un comportamento non ionico; per valori di pH elevati nel campione, invece, gli acidi potrebbero essere parzialmente deprotonati e quindi non essere trattenuti su una fase estraente apolare

Preconcentrazione con SPE

- Un impiego importante della SPE consiste nel preconcentrare gli analiti di interesse preliminarmente all'analisi, cioè nell'incrementare la concentrazione degli analiti nel campione se questa è troppo bassa per poter essere misurata con gli strumenti a disposizione
- La preconcentrazione si ottiene facendo fluire volumi elevati di campione sulle colonnine; se l'analita o gli analiti sono completamente trattenuti dalla fase estraente, è possibile ottenerne il rilascio utilizzando un piccolo volume di eluente. Se il volume di eluente è inferiore al volume di campione caricato e se il trattenimento e il rilascio degli analiti sono quantitativi, si avrà un incremento della concentrazione degli analiti che può essere quantificato in ragione del rapporto V_c/V_e (V_c = volume di campione caricato sulla fase estraente, V_e = volume di eluente)
- Naturalmente l'eluente dovrà essere scelto in modo che sia sufficientemente forte da desorbire tutto l'analita trattenuto in un piccolo volume
- Il sistema fase solida estraente/eluente può essere scelto in modo da ottenere contemporaneamente la preconcentrazione degli analiti e la rimozione delle sostanze interferenti

Tecniche cromatografiche

- campioni solidi
 - analisi diretta impossibile
 - dissoluzione (digestione acida, fusione)
 - estrazione in solvente
- campioni liquidi
 - analisi diretta
 - correzione di alcuni parametri (pH, salinità)
 - estrazione in solvente



Tecniche spettroscopiche

- campioni solidi
 - analisi diretta (IR, Raman, XRF)
 - slurry sampling (spettroscopia atomica)
 - dissoluzione (digestione acida, fusione)
 - estrazione in solvente
- campioni liquidi
 - analisi diretta
 - correzione di alcuni parametri (pH, salinità)
 - estrazione in solvente



Tecniche elettrochimiche

- campioni solidi
 - analisi diretta impossibile
 - dissoluzione (digestione acida, fusione)
 - estrazione in solvente
- campioni liquidi
 - analisi diretta
 - correzione di alcuni parametri (pH, salinità, elettrolita di supporto)
 - estrazione in solvente

Tecniche volumetriche

- campioni solidi
 - analisi diretta impossibile
 - dissoluzione (digestione acida, fusione)
 - estrazione in solvente
- campioni liquidi
 - analisi diretta
 - correzione di alcuni parametri (pH, salinità, elettrolita di supporto)
 - estrazione in solvente

Saggi qualitativi

- campioni solidi
 - analisi diretta impossibile
 - dissoluzione (digestione acida, fusione)
 - estrazione in solvente
- campioni liquidi
 - analisi diretta
 - correzione di alcuni parametri (pH, salinità, elettrolita di supporto)
 - estrazione in solvente