

Metodi volumetrici di analisi chimica

Misure assolute o comparative?

di Enrico Prenesti

In questo articolo vengono espresse alcune riflessioni su argomenti di chimica analitica di base, anche alla luce delle indicazioni della normativa consensuale Iso (International organisation for standardisation) per i laboratori chimici la quale, da alcuni anni, è entrata a far parte degli argomenti delle lezioni universitarie per studenti in Chimica e Chimica industriale. In particolare, le indicazioni Iso sulle metodiche di taratura degli strumenti stimolano la riflessione sui concetti di calibrazione e di taratura (da molti ritenuti equivalenti) e, di conseguenza, sui metodi analitici assoluti e relativi.

Due aspetti, in particolare, uniscono la fisica e la chimica: un fine, ovvero l'obiettivo di approfondire la conoscenza della struttura e delle trasformazioni della materia, e un mezzo, ovvero la necessità di eseguire misurazioni. Proprio nella metrologia, quindi, si possono ritrovare alcuni elementi che contribuiscono ad avvicinare il linguaggio e i metodi di indagine della fisica e della chimica. All'interno della metrologia, tuttavia, il contributo della chimica ha, fino a poco tempo fa, stentato a decollare. Ciò nondimeno, in tempi relativamente recenti, si è assistito a una secca impennata della velocità di sviluppo della metrologia chimica, anche grazie alla fenomenale diffusione della cultura della qualità in campo tecnico-scientifico, oltre che in quello merceologico. Al di là di ovvie e giuste mutazioni dalla metrologia fisica, che vanta un patrimonio culturale antico e solido, trovo importante che i chimici nutrano la crescita e il consolidamento della metrologia chimica senza sforzarsi di ignorare le peculiarità della chimica: camminare e crescere insieme è importante, incenerire l'identità di una disciplina per il bene (ipotetico) dell'unificazione del linguaggio e delle metodologie può condurre a marchiani errori.

Frendo spunto, per questo discorso, dalla distinzione, peraltro fondamentale in chimica analitica, tra metodi di analisi assoluti (denominati anche diretti o primari) e comparativi (o relativi). La calibrazione è l'operazione che interviene durante l'attuazione di un metodo comparativo di analisi chimica per ricavare l'equazione che correla la variazione del segnale strumentale (ΔY) con la variazione della concentrazione (ΔC) dell'analita (o, nel linguaggio metrologico, misurando). Per ottenere il valore dei parametri di questa equazione (in generale, $\Delta Y = f(\Delta C)$, quasi sempre si tratta di una retta) è necessario operare con preparazioni standard dell'analita, o degli analiti, d'interesse. Proprio in tal senso può nascere qualche confusione con gli standard primari; infatti, la necessità d'impiego degli standard primari in volumetria (i metodi di analisi chimica mediante titolazione) porta qualcuno a dubitare del fatto che questo metodo

d'analisi possa essere annoverato tra i metodi assoluti. Per esempio, nel testo di un indirizzo web [1] si legge: «*Making measurements with any analytical method or instrument requires calibration to ensure the accuracy of the measurement. There are two common calibration procedures: using a working curve, and the standard-addition method. Both of these methods require one or more standards of known composition to calibrate the measurement. Instrumental methods are usually calibrated with standards that are prepared (or purchased) using a non-instrumental analysis. There are two direct analytical methods: gravimetry and coulometry. Titration is similar but requires preparation of a primary standard.*».

L'ultima frase, in particolare, crea ed alimenta confusione, poiché tende a mettere su piani diversi ("similar") la volumetria (titration) e gli altri metodi assoluti (direct analytical methods) di analisi chimica. L'errore, secondo me, è promosso fondamentalmente da due problematiche: (a) dalla confusione tra "standard primari" - ovvero le sostanze dotate di proprietà chimiche peculiari del ben noto breve elenco - e "sostanze «standard» usate per eseguire l'operazione di calibrazione"; (b) dalla confusione tra le operazioni di calibrazione e di taratura.

Sostanze e materiali standard

Per quanto riguarda il problema (a), si può notare che l'aggettivo "standard" rischia di essere inteso in modo improprio. Infatti, c'è differenza tra "standard primario" e "standard" in senso generico; in effetti, in quest'ultimo caso, il termine "standard" serve unicamente a distinguere l'analita nel campione da una preparazione sintetica dell'analita effettuata *ad hoc*, cioè lo "standard" per antonomasia, per studiarne la risposta in un determinato contesto sperimentale altamente controllato quale è quello imposto dalla procedura accurata di costruzione di una retta



E. Prenesti, Dipartimento di Chimica Analitica - Università di Torino.
enrico.prenesti@unito.it

di calibrazione. Sarebbe più opportuno, secondo la mia opinione, parlare di "sostanze primarie" in luogo di "standard primari", lasciando l'aggettivo standard come attributo riferito a qualunque sostanza della quale sia nota e garantita la concentrazione; ovvero, gli standard sono sostanze (comprese tutte quelle prive di eccezionali proprietà chimiche intrinseche come gli standard primari) sulle quali è stata eseguita un'operazione di accertamento, ovvero di standardizzazione, della concentrazione. In tal modo, potrebbero andare di pari passo i "metodi primari" - così denominati dai metrologi, ovvero i "metodi assoluti" dei chimici analitici - con le "sostanze primarie".

Secondo questo criterio, dunque, il dicromato di potassio sarebbe una sostanza primaria mentre il nitrato di rame(II) no, quantunque sia reperibile in commercio una sua preparazione standard che ne fa, secondo il linguaggio attualmente riconosciuto, uno standard secondario (che indicherei come "sostanza secondaria"), entro limiti di tempo e di uso prestabiliti. In un



noto libro di chimica analitica [2], assai utilizzato e apprezzato da studenti e docenti, si legge: «Lo *standard primario* è un composto ad alto grado di purezza che serve come materiale di riferimento in tutti i metodi volumetrici». Questa affermazione mi dà modo di segnalare un altro significativo problema di linguaggio che si può facilmente ripercuotere sulla comprensione della problematica analitica complessiva: gli standard primari non sono "materiali di riferimento" bensì "sostanze di riferimento". È ben noto il ruolo emergente che stanno assumendo i materiali di riferimento (alla cui produzione contribuiscono numero-

si e qualificati enti di ricerca pubblici o privati nel mondo come per esempio, il NIST, *National Institute of Standards and Technology*) nel panorama attuale della chimica analitica applicata. Secondo Unichim [3] si hanno le seguenti definizioni:

- **materiale di riferimento:** materiale o sostanza di cui una o più proprietà hanno valori sufficientemente omogenei e ben stabiliti da essere usati per la taratura di una apparecchiatura, per la messa a punto di un metodo di misurazione o per assegnare valori a materiali.
- **materiale di riferimento certificato:** materiale di riferimento, accompagnato da un certificato, i cui valori di una o più proprietà sono certificati da un procedimento che stabilisce la riferibilità a una accurata realizzazione dell'unità in cui i valori della proprietà sono espressi e per cui ciascun valore certificato è accompagnato da un'incertezza ad uno stabilito livello di confidenza.

Come si vede, in queste definizioni i concetti di "materiale" e di "sostanza" sono del tutto sovrapposti; trovo sbagliata questa scelta che impedisce di distinguere tra la materia e le sostanze: si tratta di una posizione contraria ai fondamenti della chimica che dovrebbe essere radicalmente revisionata. I materiali stan-

dard di riferimento (SRM, *standard reference materials*) sono porzioni di corpi naturali (rocce, sedimenti, acque, vetri, alimenti e via dicendo), variamente trattati, che contengono analiti i quali sono stati identificati e dosati da vari laboratori con vari metodi analitici sotto la guida di un protocollo analitico severo e predeterminato; ad essi si ricorre quando né gli standard né gli standard primari consentono di ottenere risultati affidabili in presenza di un effetto matrice. Il loro impiego consente di svelare l'eventuale errore sistematico conseguente al semplice impiego di un metodo di calibrazione per la quantificazione (in alcuni casi neppure il ricorso al metodo delle aggiunte standard è in grado di porre rimedio al danno analitico prodotto dall'effetto matrice). Lo studio della risposta della propria procedura analitica sul materiale standard di riferimento (di cui si conoscono le concentrazioni delle sostanze d'interesse e delle relative incertezze a un determinato livello di confidenza) consente, quindi, di indagarne l'accuratezza. Da queste riflessioni mi pare che emerga un dato importante: l'uso della parola "standard", nel linguaggio scientifico (ma non solo), se non talora abusato, è certamente irrimediabilmente inflazionato e ciò, a mio parere, ne suggerisce un impiego limitato e fortemente pensato, con successivo recupero, dove possibile, di parole della nostra lingua.

Calibrazione e taratura

Dopo queste considerazioni sulle sostanze e sui materiali a vario titolo ritenuti standard, possiamo tornare alla questione originale: in realtà, la volumetria è a tutti gli effetti un metodo assoluto d'analisi, poiché non richiede il ricorso ad alcuna equazione empirica di calibrazione; il dato sperimentale ottenuto dall'analisi volumetrica è direttamente correlabile alla quantità, o concentrazione, di analita unicamente attraverso semplici calcoli stechiometrici, esattamente come in gravimetria. E siamo così arrivati ad esaminare il punto (b) del problema: ciò che, secondo me, deve essere sottolineato e ben compreso è che gli standard primari servono in volumetria a controllare la concentrazione degli agenti titolanti, esattamente come le masse campione servono in gravimetria per verificare le prestazioni delle bilance: sono, quindi, strumenti di taratura.

Nel primo caso (volumetria) si tratta di una taratura chimica (cioè di grandezze chimiche) mentre nel secondo caso (gravimetria) si tratta di una taratura fisica (cioè di grandezze fisiche). Allo stesso modo, l'attrezzatura volumetrica (la vetreria) deve essere tarata mediante operazioni di pesata di masse di liquidi corrispondenti al volume del recipiente da tarare (deve essere nota la massa volumica del liquido alla temperatura di lavoro). Si tratta, in sostanza, di strumenti metrologici di controllo dell'accuratezza procedurale con i quali si mira a garantire la riferibilità (in inglese "*traceability*", spesso orribilmente tradotto con il neologismo "tracciabilità") delle misure effettuate a campioni riconosciuti dalla comunità scientifica internazionale secondo una catena ininterrotta di controllo. Queste considerazioni dovrebbero condurre a comprendere l'importanza, apparentemente solo formale, della distinzione tra le operazioni di calibrazione e di taratura. Nell'*International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology* [3] si legge:

- **Taratura:** è l'insieme di operazioni per stabilire, a condizioni determinate, la relazione tra i valori delle grandezze indicate da uno strumento o da un sistema di misura e i corrispondenti valori realizzati dai materiali di misura.

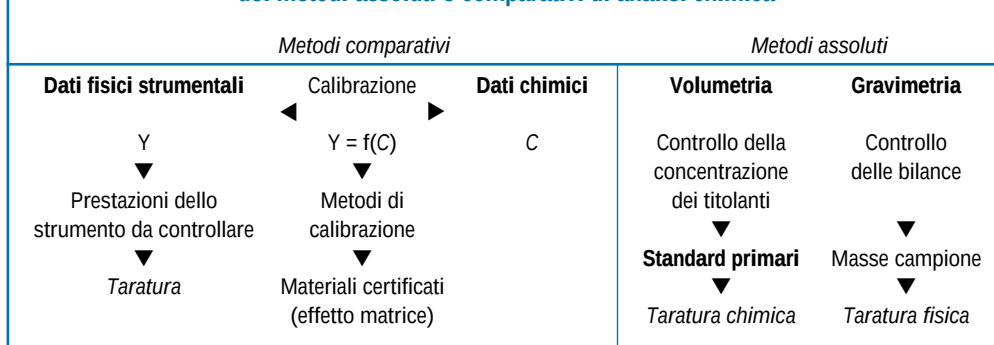
Uno strumento per misure di interesse chimico (potenziometro, spettrofotometro, cromatografo ecc.) non indica quasi mai diret-

tamente la grandezza cercata (un'eccezione importante è il pH, per esempio), ovvero una concentrazione o quantità di sostanza (elementare o composta che sia), ma fornisce un valore di una grandezza fisica (corrente, potenziale, conducibilità, assorbanza ecc.) che deve, successivamente, essere trasformato nel risultato cercato tramite la procedura di calibrazione. L'eccezione del pH, comunque, è facilmente inquadrabile: al potenziometro viene imposta la lettura di una soluzione

tampone il cui valore di pH è definito da una serie di considerazioni termodinamiche, esattamente come se fosse una massa campione per la bilancia. Tutto torna nell'usuale dinamica di una misura comparativa, anche per il pH, se, anziché operare con tamponi pH-metrici certificati, si esegue la calibrazione dell'elettrodo [4] di vetro mediante titolazione acido forte-base forte per determinare i parametri dell'equazione caratteristica di tale elettrodo $[E = E^\circ - 59,16\text{pH} + E_{JA} + E_{JB}]$, a 25 °C, con i potenziali espressi in mV e con E_J = potenziale di giunzione in campo acido (_A) o basico (_B). Allo stesso modo vale il discorso quando si deve predisporre la procedura al fine di ottenere la retta di calibrazione per dosare, ad esempio, il rame(I) come complesso con il legante neocuproina (2,9-dimetil-1,10-fenantrolina); in questo caso non esiste una soluzione standard di portata internazionale ad assorbanza nota (a una certa lunghezza d'onda) del complesso in questione, quindi si ricorre alla procedura di calibrazione con soluzioni a concentrazione nota del complesso da misurare (i singoli reagenti vengono impiegati con la massima accuratezza possibile a fronte di controlli analitici adeguati sulle rispettive concentrazioni).

In effetti, si deve constatare che le parole "calibrazione" e "taratura" sono generalmente utilizzate come sinonimi. Per esempio, nella lingua inglese, mi sembra che venga unicamente impiegato il termine "calibration". Questa scelta (o questo dato di fatto) conduce a non distinguere il ruolo e il significato delle due operazioni e contribuisce a creare confusione, sia nella forma che nella sostanza. È ancora utile osservare che, in base alla norma internazionale di qualità Iso/lec 17025:1999 (recepita a livello italiano nell'anno 2000 con la sigla Uni Cei En Iso/lec 17025:2000) - "Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e di taratura" (in inglese: "General requirements for the competence of testing and calibration laboratories") - le attività di taratura (da qualcuno

Tabella 1 - Operazioni di calibrazione e di taratura nel contesto dei metodi assoluti e comparativi di analisi chimica



denominate anche attività di regolazione) sono riferite alle apparecchiature, ovvero sono operazioni rivolte al controllo delle risposte strumentali intrinseche, indipendentemente dall'oggetto che deve, in seguito, essere misurato. È, invece, ben noto che uno spettrofotometro per misure molecolari, tanto per fare un esempio, può essere impiegato per quantificare specie chimiche diverse (per esempio: il ferro(III) come complesso con ione tiocianato oppure l'ammoniaca come derivato indofenolico); l'uso di tale strumento richiede, quindi: (a) una taratura preliminare che consenta di stabilire se la funzionalità delle parti ottiche (taratura della lunghezza d'onda) e di quelle elettroniche (taratura dell'assorbanza) corrisponde alle specifiche costruttive e, in seguito, (b) una calibrazione specifica per ognuna delle sostanze chimiche da misurare. Quindi, se in una giornata si devono quantificare sullo stesso spettrofotometro tre analiti (per esempio: ione ferro(III), ammoniaca e ione dicromato), sarà necessaria una taratura preliminare delle parti fisiche dello strumento e una calibrazione per ciascuna specie chimica da determinare (quindi tre distinte calibrazioni, secondo l'esempio appena portato).

Come si può facilmente intuire, allora, la taratura è un'operazione di natura intrinsecamente monodimensionale (regolazione di un valore di risposta strumentale in base a uno standard fisico di prima o di seconda linea, oppure accertamento del valore di una concentrazione mediante standard primario), mentre la calibrazione è un'operazione di natura bidimensionale, poiché punta a mettere in relazione una caratteristica fisica (la lettura strumentale, posta sull'asse delle ordinate) con una caratteristica chimica (la concentrazione, o quantità, di una specie chimica, posta sull'asse delle ascisse). La cosa chiara è che la taratura è un'operazione che resta confinata nel campo della fisica per gli strumenti oppure nel campo della chimica per le soluzioni titolanti; la calibrazione, al contrario, è l'operazione che sancisce il legame tra il dominio delle grandezze fisiche e quello delle grandezze chimiche (non a caso, infatti, si parla di "funzioni di calibrazione" [4]). La Tabella 1 organizza e riassume i concetti esposti, distinguendo esplicitamente le operazioni di calibrazione e di taratura. La Tabella 2 mostra un elenco di metodi analitici assoluti (che non è limitato a gravimetria e coulombometria, come risulta dalle indicazioni reperite nel sito web segnalato all'inizio di questo articolo [1]). Va poi ricordato che esistono metodi analitici i quali, conoscendo tutti i parametri delle equazioni su cui si basano, potrebbero essere considerati come assoluti anche se, nella realtà sperimentale, sono generalmente impiegati come metodi comparativi, vista la grande difficoltà di

Tabella 2 - Metodi analitici assoluti

Met. analitici assoluti	Misura principale/legge
Volumetria	Misura del volume/leggi stechiometriche
Gasvolumetria	Misura del volume/equazione dei gas perfetti
Gravimetria	Misura della massa/leggi stechiometriche
Elettrogravimetria	Misura della massa/leggi stechiometriche
Termogravimetria	Misura della massa/leggi stechiometriche
Coulombometria	Misura di i e t /legge di Faraday

i = intensità di corrente elettrica; t = tempo

conoscere con accuratezza tutti i parametri che sanciscono la dipendenza di ΔY da ΔC ; mi riferisco, per esempio, alla spettrofotometria di assorbimento molecolare e alla polarografia: conoscendo i parametri delle equazioni di Lambert-Beer e di Ilkovic questi metodi potrebbero essere impiegati alla stregua dei metodi assoluti.

Conclusioni

Al di là delle parole, che sono comunque importanti per la comprensione generale e per il corretto interscambio delle informazioni (in sostanza, per evitare fraintendimenti e relativi inconvenienti, anche di natura economica), merita insistere sulla sostanziale differenza che esiste tra le operazioni di calibrazione e di taratura, salvo usare consapevolmente lo stesso nome per indicarle, anche se questa soluzione non mi sembra corretta né opportuna (sia dal punto di vista scientifico sia, soprattutto, didattico) o, meglio, nomi diversi tra loro, anche diversi da quelli che ho utilizzato in questa esposizione.

Potrà essere auspicabile, poi, mostrare attenzione alle esigenze che derivano da lingue diverse dalla nostra in nome della causa dell'uniformità internazionale del linguaggio scientifico. Per esempio, il termine italiano "taratura" potrebbe essere reso correttamente in inglese con la parola "setting" e, forse, gli inglesi già la usano in tal senso; il verbo "to tare" ha, invece, il significato di "fare la tara", cioè sottrarre la massa del contenitore dalla massa complessiva corrispondente a contenitore+contenuto. In effetti, questa attenzione per l'inglese mi viene anche da un fatto singolare: ad un congresso di metrologia mi capitò di udire un intervento in cui un chimico asserì che calibrazione e taratura sono la stessa cosa poiché non esiste, nella lingua inglese, l'analogo italiano di taratura. Bene, a prescindere dal fatto che ciò sia vero o meno, mi astengo dall'esprimere commenti circa l'astuzia di questa affermazione e lascio al lettore ogni ulteriore riflessione! Comunque, lascerei le preoccupazioni dell'inglese agli inglesi; questi scrupoli mi vengono anche pensando al peso internazionale che la lingua inglese ha ormai, di fatto, assunto, ma travalicano la portata del messaggio che volevo lanciare. Tuttavia, mi sembra che sia tempo di considerare seriamente, anche nel mondo della scienza, il tentativo appassionante di migliorare il dialogo e l'integrazione internazionale attraverso la valorizzazione dei patrimoni culturali di "identità e differenza": l'identità della scienza può passare attraverso le differenze delle lingue senza perdere la sua valenza sovranazionale. Il colonialismo linguistico non è uno strumento di crescita della scienza ma, semplicemente, un cammino di involuzione culturale.

Bibliografia

- [1] <http://elchem.kaist.ac.kr/vt/chem-ed/analytic/calibrat.htm>, del sito "On-line educational hypermedia"
- [2] D.A. Skoog *et al.*, Fondamenti di chimica analitica, EdiSES, Napoli, 1998
- [3] Manuale Unichim n° 179/0: Linee guida per la validazione di metodi analitici nei laboratori chimici, 1999.
- [4] E. Prenesti, P.G. Daniele, Chimica analitica (Fondamenti, strategie, metodologie e applicazioni), Levrotto & Bella, Torino, 2001.