

Retta di regressione lineare: applicazioni chimiche

1 Standard Addition technique

Uno dei problemi più comuni in chimica è determinare la concentrazione di un analita in una soluzione acquosa. Un metodo comunemente utilizzato per questo tipo di determinazione consiste nella creazione di una curva di calibrazione misurando segnali dati da quantità note di analita in risposta ad un determinato metodo (spettroscopia di assorbimento o di emissione, elettrochimica, ecc..). La curva di calibrazione è poi utilizzata per estrapolare il segnale della soluzione di interesse al fine di ottenere la concentrazione di analita a cui si è interessati.

Tuttavia anche altri componenti della soluzione potrebbero interferire con il segnale dato dall'analita (effetto matrice), quindi una curva di calibrazione basata su soluzioni contenenti solo l'analita non può essere utilizzata per la determinazione accurata della concentrazione dell'analita stesso.

La tecnica utilizzata comunemente per aggirare questo tipo di problema è la **standard addition**. Consiste nell'aggiungere alla soluzione di interesse quantità note di analita e successivamente misurare il segnale analitico della soluzione. Assumendo che il segnale cambi proporzionalmente con la concentrazione dell'analita in presenza di effetto matrice, la curva di calibrazione può essere ottenuta con una semplice regressione lineare. La concentrazione di analita nella soluzione prima delle aggiunte può essere estrapolata dalla retta di regressione.

Operativamente si parte da diversi campioni della soluzione contenente lo stesso volume di analita. Si aggiungono quantità note di analita crescenti e diluiscono le soluzioni in modo che abbiano lo stesso volume (Figura 1).

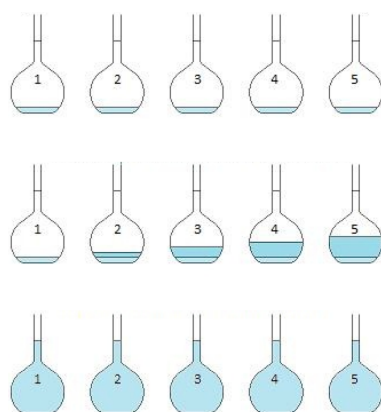


Figura 1: Procedura di preparazione dei campioni.

A questo punto le soluzioni sono pronte per essere analizzate con un determinato metodo analitico.

1.1 Determinazione della concentrazione dell'Ag in rifiuti fotografici

I composti chimici sensibili alla luce nelle pellicole fotografiche sono alogenuri di argento. Spesso l'argento viene estratto dai rifiuti per bonifica commerciale. Un campione di pellicola fotografica contenente un quantitativo ignoto di Ag è stato determinato con il metodo standard addition utilizzando la spettroscopia di assorbimento atomico. I dati sono mostrati in Tabella 1.

Massa di std aggiunto / $\mu\text{g ml}^{-1}$	Assorbanza
0	0.32
5	0.41
10	0.52
15	0.60
20	0.70
25	0.77
30	0.89

Tabella 1: Dati sperimentali

```
1 %%standard addition - Ag in Photographic waste
2 clear all
3 close all
4 %%Inserimento dati
5 conc=[0:5:30];
6 abs=[0.32 0.41 0.52 0.6 0.7 0.77 0.89];
7 %grafico a dispersione
8 plot(conc,abs,'o')
9 hold on
10 %interpolazione
11 retta=polyfit(conc,abs,1)
12 r_2=polyval(retta,conc);
13 plot(conc,r_2,'g'),xlabel('Massa di std per ml di soluzione
14 iniziale'),ylabel('Assorbanza'),title('fitting')
15 %calcolo dell'intercetta
16 intercetta=-retta(2)/retta(1)
```

2 Titolazione conduttimetrica di un acido forte con una base forte

La conduttimetria è una tecnica elettrochimica utilizzata per monitorare la conduttività di una soluzione elettrolitica. Dal punto di vista sperimentale un conduttimetro misura la resistenza R di una soluzione elettrolitica, il cui inverso è la conduttanza G . Quest'ultima dipende non solo dalle caratteristiche della soluzione, ma anche da quelle della cella di conduttività utilizzata per effettuare la misura.

$$R = \frac{1}{G} = \frac{1}{\kappa S} L \quad (1)$$

κ è detta conduttività specifica.

L/S è la costante di cella e dipende dalla cella di conduttività utilizzata.

Dal punto di vista microscopico, la conduttività specifica dipende dalla carica degli ioni in soluzione, dalla loro concentrazione e mobilità.

In generale nelle titolazioni per neutralizzazione, precipitazione, scambio ci si possono attendere cambiamenti di conduttività che si possono sfruttare per seguire il decorso della reazione.

2.1 Titolazione di HCl con NaOH 0.1M

Vogliamo titolare una soluzione di HCl con NaOH 0.1M. Ci aspettiamo un andamento come quello mostrato in Figura 2.

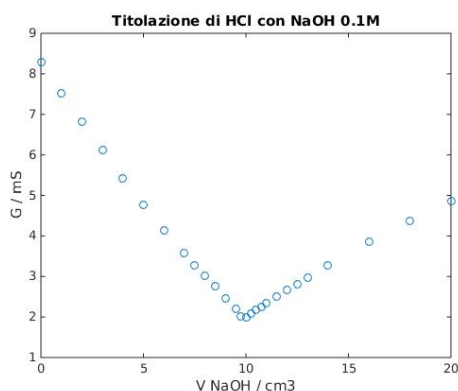


Figura 2: Andamento della titolazione.

Inizialmente la conduttanza della soluzione è alta (ioni H^+ in soluzione, molto mobili). Procedendo con la titolazione si formano NaCl e acqua, e lo ione Na^+ è meno mobile di H^+ , di conseguenza la conduttanza cala, fino ad arrivare al punto di equivalenza (La soda ha titolato tutto l'HCl). Dopo il punto di equivalenza avremo una crescita di conduttanza, dovuta alla presenza di ioni OH^- in soluzione.

Possiamo utilizzare MATLAB per fare la regressione lineare dei punti prima e dopo il punto di equivalenza. L'intersezione delle due rette darà il volume di soda necessario per titolare l'acido, dal quale si potrà calcolare la concentrazione iniziale dell'HCl.

```

1 clear all
2 close all
3 %%Titolazione di HCl con NaOH 0.1M
4 %%inserimento dati
5 naoh_sx=[0 2 4 6 7.5 8.5 9.5 10];
6 naoh_dx=[10.25 10.75 11.5 12.5 14 18];
7 cond_sx=[8.291 6.818 5.428 4.147 3.285 2.751 2.212 1.998];
8 cond_dx=[2.084 2.258 2.502 2.815 3.280 4.373];
9 %%grafico a dispersione
10 plot(naoh_sx , cond_sx , 'or' )
11 xlabel( 'NaOH_0.1M/_cm3' )
12 ylabel( 'G/_mS' )
13 title( 'Titolazione _conduttimetrica _di _HCl _con _NaOH_0.1M' )
14 hold on
15 plot(naoh_dx , cond_dx , 'ob' )
16 %%regressione lineare
17 retta_sx=polyfit(naoh_sx , cond_sx ,1)
18 retta_dx=polyfit(naoh_dx , cond_dx ,1)
19 rsx=polyval(retta_sx , naoh_sx );
20 rdx=polyval(retta_dx , naoh_dx );
21 plot(naoh_sx , rsx , 'r' )
22 plot(naoh_dx , rdx , 'b' )
23 %%calcolo del punto di intersezione
24 intersezione=((retta_dx(2)-retta_sx(2))/(retta_sx(1)-retta_dx(1)))

```

3 Riferimenti Bibliografici

Statistics for Analytical Chemistry by J.C. Miller and J.N. Miller (2nd edition, 1988).