

Guida teorica sul pH



Descrizione
pratica della
misura del pH

Ambiente di
laboratorio

Guida sulla misura del pH

Teoria e pratica delle applicazioni

METTLER  **TOLEDO**

Sommario	1
1. Introduzione al pH	5
1.1. Acido o alcalino?	5
1.2. Perché vengono misurati i valori di pH?	6
1.3. Gli strumenti per le misure del pH	7
a) L'elettrodo per pH	9
b) Elettrodi di riferimento	10
c) Elettrodi combinati	11
1.4. Guida pratica per misurare correttamente il valore di pH	12
a) Preparazione dei campioni	12
b) Taratura	12
c) Elettrodo per pH	14
d) Accuratezza attesa delle misure	15
Guida dettagliata alle misure del pH	16
2. Scelta e manipolazione dell'elettrodo	18
2.1. Diverse tipologie di diaframma	18
a) Diaframmi in ceramica	18
b) Diaframmi smerigliati	19
c) Diaframmi aperti	21
2.2. Sistemi ed elettroliti di riferimento	22
2.3. Tipologie di vetro e forme di membrane	24
2.4. Elettrodi per pH per applicazioni specifiche	26
Campioni semplici	26
Campioni complessi o dalla composizione ignota	26
Emulsioni	27
Campioni solidi o semisolidi	27
Superfici e campioni molto piccoli	28
Campioni piccoli e contenitori per campioni complessi	28
Campioni ad elevata produttività o campioni molto viscosi	29
2.5. Manutenzione degli elettrodi	29
2.6. Conservazione degli elettrodi	29
Conservazione a breve termine	30
Sensori di temperatura	30

2.7.	Pulizia degli elettrodi	30
	Intasamento con solfuro d'argento (Ag_2S)	31
	Intasamento con cloruro d'argento (AgCl)	31
	Intasamento con proteine	31
	Altri intasamenti del diaframma	31
2.8.	Rigenerazione e vita utile degli elettrodi	31
2.9	Intelligent Sensor Management	32
2.10.	Ulteriori informazioni	33
3.	Guida alla risoluzione dei problemi per le misure di pH	34
3.1.	Verificare il misuratore e il cavo	34
3.2.	Verificare la temperatura del campione e l'applicazione	35
3.3.	Verificare la soluzione tampone e la procedura di taratura	36
	Consigli per l'uso delle soluzioni tampone	37
3.4.	Verificare l'elettrodo	37
4.	Teoria completa del pH	40
4.1.	Definizione del valore di pH	40
4.2.	Correlazione tra concentrazione e attività	41
4.3.	Soluzioni tampone	43
	Capacità della soluzione tampone (β)	44
	Valore di diluizione (ΔpH)	45
	Effetto della temperatura ($\Delta\text{pH}/\Delta T$)	45
4.4.	La catena di misura nella configurazione di misura del pH	46
	Elettrodo per pH	47
	Elettrodo di riferimento	48
4.5.	Taratura/regolazione della configurazione di misura di pH	51
4.6.	L'influenza della temperatura sulle misure del pH	52
	Dipendenza dalla temperatura dell'elettrodo	52
	Intersezione isotermica	53
	Altri fenomeni legati alla temperatura	54
	Dipendenza dalla temperatura del campione misurato	54

4.7.	Fenomeni associati a speciali soluzioni di misura	56
	Errore alcalino	56
	Errore acido	56
	Reazioni con l'elettrolita di riferimento	57
	Mezzi organici	58
5.	Appendici	60
5.1.	Tabelle delle temperature per le soluzioni tampone METTLER TOLEDO	60

Questa guida spiega come misurare il pH in laboratorio. Offre diversi consigli e suggerimenti sugli aspetti più importanti della misura del pH, oltre a descrizioni teoriche complete delle misure di acidità e alcalinità. Inoltre, la guida illustra le diverse tipologie di elettrodi per pH disponibili e i criteri per la scelta dell'elettrodo appropriato per uno specifico campione.

1. Introduzione al pH

1.1. Acido o alcalino?

Perché consideriamo acido un liquido comune come l'aceto? Il motivo è che l'aceto contiene un eccesso di ioni idronio (H_3O^+) che rende acida la soluzione. Per contro, un eccesso di ioni ossidrilici (OH^-) può rendere una soluzione basica o alcalina. In acqua pura, gli ioni idronio vengono tutti neutralizzati dagli ioni ossidrilici e il valore di questa soluzione è quello che viene definito come pH neutro.



Figura 1. La reazione di un acido e una base dà luogo alla formazione di acqua.

Se le molecole di una sostanza rilasciano ioni o protoni di idrogeno attraverso la dissociazione, la sostanza prende il nome di acido e la soluzione diventa acida. Alcuni degli acidi più noti sono l'acido cloridrico, l'acido solforico e l'acido acetico o aceto. Di seguito è illustrata la dissociazione dell'aceto:

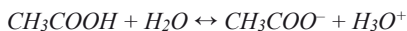


Figura 2. Dissociazione dell'acido acetico.

Non tutti gli acidi hanno la medesima forza. L'esatto livello di acidità è determinato dal numero complessivo di ioni idrogeno presenti nella soluzione. Il valore del pH viene quindi definito come il logaritmo negativo della concentrazione di ioni idrogeno (per la precisione, viene determinato dall'attività degli ioni idrogeno. Consultare il capitolo 4.2 per maggiori informazioni sull'attività degli ioni idrogeno).

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

Figura 3. La formula per calcolare il valore del pH dalla concentrazione di ioni idronio.

La differenza quantitativa tra sostanze acide e alcaline può essere determinata misurando i valori del pH. Nella figura 4 vengono forniti alcuni esempi di valori del pH di sostanze e prodotti chimici comuni:

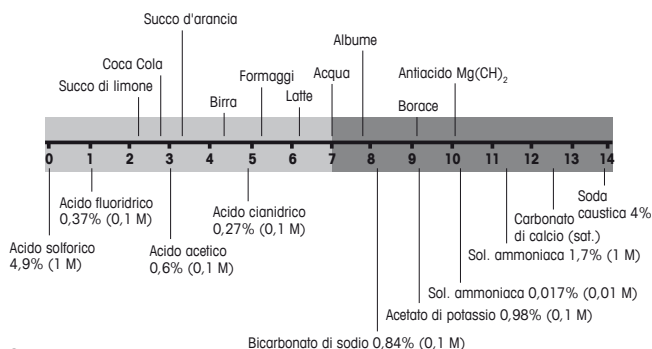
Alimenti e bevande/Prodotti domestici**Sostanze chimiche**

Figura 4. Valori del pH di sostanze chimiche e prodotti comuni.

La parte alcalina della scala è quella compresa tra i valori di pH 7 e 14. Qui, gli ioni ossidrile o OH^- sono presenti in eccesso. Le soluzioni che presentano questi valori di pH vengono create attraverso la dissoluzione di una base in una soluzione acquosa. La base si dissocia e rilascia ioni ossidrile che rendono la soluzione alcalina. Alcune delle basi più note sono l'idrossido di sodio, l'ammoniaca e il carbonato.



Figura 5. La reazione dell'ammoniaca con l'acqua.

La scala completa dei valori del pH in soluzioni acquose comprende sia il range acido che quello alcalino. I valori del pH possono variare da 0 a 14: quelli compresi tra 0 e 7 sono detti acidi, mentre quelli compresi tra 7 e 14 sono considerati alcalini. Un valore del pH pari a 7 è considerato neutro.

1.2. Perché vengono misurati i valori di pH?

Il valore di pH viene misurato per diversi motivi, ad esempio:

- per creare prodotti con proprietà definite: durante la produzione è importante controllare il pH per assicurarsi che il prodotto finale sia conforme alla specifiche desiderate. Il pH può alterare notevolmente le proprietà di un prodotto, come l'aspetto o il gusto;
- per ridurre i costi di produzione: questo aspetto è correlato alla motivazione precedente; Se in presenza di un dato valore di pH la resa di un

determinato processo di produzione è più alta, ne consegue che, utilizzando un simile valore di pH, i costi di produzione vengono ridotti;

- per evitare di provocare danni a persone, materiali e ambiente: a determinati valori di pH, alcuni prodotti possono essere dannosi. Occorre prestare attenzione a non lasciare questi prodotti in ambienti in cui potrebbero nuocere alle persone o danneggiare gli strumenti. Per riuscire a stabilire se una simile sostanza possa essere pericolosa, è innanzitutto necessario misurare il valore di pH corrispondente;
- per soddisfare i requisiti normativi: come già menzionato in precedenza, alcuni prodotti possono essere nocivi. I governi stabiliscono pertanto requisiti normativi per proteggere la popolazione da eventuali danni provocati da materiali pericolosi;
- per proteggere gli strumenti: se il valore di pH non rientra nei limiti stabiliti, gli strumenti che entrano in contatto con i reagenti durante il processo produttivo possono essere corrosi. Poiché la corrosione riduce la vita utile della linea di produzione, il monitoraggio dei valori del pH è importante per proteggere la linea stessa da inutili danni;
- per la ricerca e lo sviluppo: il valore del pH è un parametro importante ai fini della ricerca, ad esempio nello studio dei processi chimici.

Questi esempi descrivono l'importanza del pH in una vasta gamma di applicazioni e dimostrano il motivo per cui viene determinato così spesso.

1.3. Gli strumenti per le misure del pH

Per poter misurare il pH è necessario disporre di uno strumento di misura sensibile agli ioni idrogeno che definiscono il valore del pH. Per eseguire la misura occorre utilizzare un sensore dotato di una membrana in vetro sensibile agli ioni idrogeno e osservare quindi la reazione tra la membrana e la soluzione campione. Tuttavia, poiché il potenziale osservato dell'elettrodo sensibile al pH non fornisce informazioni sufficienti, è opportuno usare un secondo sensore. Si tratta del sensore che fornisce il segnale o il potenziale di riferimento per il sensore di pH. È necessario utilizzare la differenza di potenziale tra questi elettrodi per determinare il valore del pH della soluzione misurata.

La risposta dell'elettrodo sensibile al pH dipende dalla concentrazione degli ioni H^+ e fornisce pertanto un segnale determinato dal livello di acidità/alcalinità della soluzione.

Dall'altro lato, l'elettrodo di riferimento non reagisce alla concentrazione degli ioni H^+ nella soluzione campione e quindi produrrà sempre il

medesimo potenziale rispetto al quale verrà misurato il potenziale del sensore di pH.

Il potenziale tra i due elettrodi è perciò una misura del numero di ioni idrogeno presenti nella soluzione che per definizione fornisce un valore del pH della soluzione. Questo potenziale è una funzione lineare della concentrazione di idrogeno nella soluzione che consente di eseguire le misure quantitative. La formula di questa funzione viene illustrata di seguito nella figura 6:

$$E = E_0 + 2,3 RT / nF * \log [H_3O^+]$$

E = potenziale misurato

E_0 = costante

R = costante dei gas

T = temperatura in gradi Kelvin

n = carica ionica

F = costante di Faraday

Figura 6. La relazione tra la quantità di acido nella soluzione e il potenziale di resa di un elettrodo per pH.

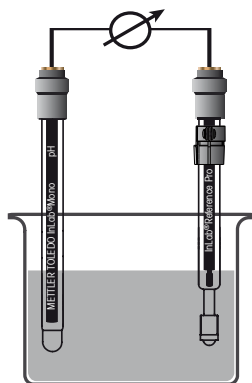


Figura 7. I componenti di misura del sensore di pH e di riferimento.

Nella figura 7 è illustrata una configurazione di misura del pH con due sensori distinti: un sensore di pH e uno di riferimento. Attualmente, l'integrazione dei due sensori in un unico elettrodo è assai comune. La combinazione di elettrodi di riferimento e per pH è denominata elettrodo

a) L'elettrodo per pH

Il diagramma illustra la struttura di una cella elettrolitica a vetro. La cella è composta da una membrana di vetro (0,2-0,5 mm) che separa due soluzioni: una soluzione tampone interna (H⁺ = costante) e una soluzione di misura. La soluzione tampone interna è contenuta in un strato di gel interno, mentre la soluzione di misura è contenuta in uno strato di gel esterno. La membrana di vetro è caricata positivamente (carica positiva) e la soluzione di misura è caricata negativamente (carica negativa). La soluzione tampone interna è caricata positivamente (carica positiva) e la soluzione di misura è caricata negativamente (carica negativa). La membrana di vetro è caricata positivamente (carica positiva) e la soluzione di misura è caricata negativamente (carica negativa).

— membrana in vetro (0,2-0,5 mm)
 ■ strato di gel circa 1.000 Å (10⁻⁴ mm)

Gli ioni H^+ presenti all'interno dello strato di gel e attorno ad esso possono spargersi dentro o fuori questo strato, a seconda del valore del pH e, di conseguenza, della concentrazione degli ioni H^+ della soluzione misurata. Se la soluzione è alcalina, gli ioni H^+ si spargono fuori dallo strato e viene stabilita una carica negativa sulla parte esterna della membrana. Poiché l'elettrodo in vetro presenta una soluzione tampone interna con un valore costante del pH, il potenziale sulla superficie interna della membrana rimane costante durante la misura. Il potenziale dell'elettrodo per pH è dato quindi dalla differenza tra la carica interna e quella esterna della membrana. Nella figura 9 viene illustrato un elettrodo per pH standard.

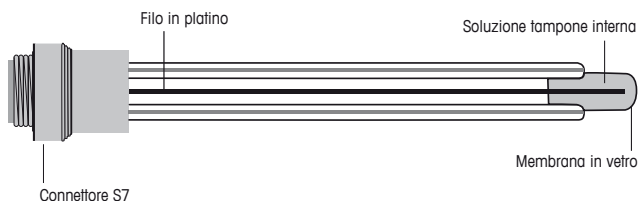


Figura 9. Elettrodo per pH con membrana sensibile al pH.

b) Elettrodi di riferimento

Lo scopo dell'elettrodo di riferimento è quello di fornire un potenziale di riferimento stabile rispetto al quale misurare il potenziale del sensore di pH. A tale scopo, l'elettrodo di riferimento deve essere prodotto con un vetro non sensibile agli ioni H^+ presenti nella soluzione e deve inoltre essere aperto all'ambiente del campione in cui viene immerso. Per questo motivo, nello shaft dell'elettrodo di riferimento viene praticata un'apertura attraverso cui la soluzione interna o l'elettrolita di riferimento possono fluire liberamente. Per ottenere misure corrette, l'elettrodo di riferimento e la semicella per pH devono essere presenti nella medesima soluzione. Di seguito viene mostrato un comune elettrodo di riferimento:

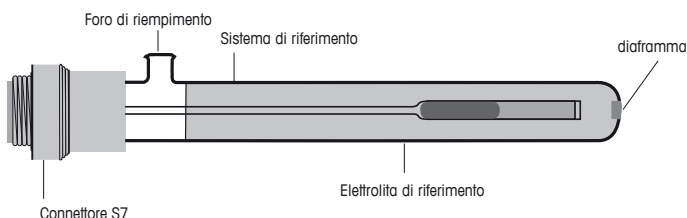


Figura 10. Elettrodo di riferimento con elettrolita di riferimento, elemento di riferimento e diaframma.

La costruzione dell'elettrodo è tale per cui l'elemento di riferimento interno è immerso in una determinata soluzione tampone di riferimento e viene indirettamente a contatto con la soluzione tampone attraverso il diaframma. Questa catena di contatti garantisce un potenziale stabile. Esistono diversi sistemi di riferimento, ma attualmente quello più utilizzato è il sistema argento/cloruro d'argento. Il potenziale di questo sistema di riferimento viene definito dall'elettrolita di riferimento e dall'elemento di riferimento ad argento/cloruro d'argento. È importante che l'elettrolita

di riferimento presenti un'elevata concentrazione di ioni, che determina una bassa resistenza elettrica (consultare il capitolo 4.4 per maggiori dettagli).

Poiché durante la misura l'elettrolita di riferimento confluisce nella soluzione campione, è importante essere consapevoli delle possibili reazioni tra l'elettrolita di riferimento e la soluzione campione, che potrebbero a loro volta influire sull'elettrodo e sulla misura (consultare il capitolo 2.2 per maggiori informazioni).

c) Elettrodi combinati

Gli elettrodi combinati (figura 11) sono più facili da gestire rispetto a due elettrodi separati e per questo oggi vengono ampiamente utilizzati. Nell'elettrodo combinato, l'elettrodo in vetro sensibile al pH è circondato in maniera concentrica dall'elettrodo di riferimento riempito con l'elettrolita di riferimento.

Il componente di riferimento e quello per pH dell'elettrodo combinato hanno le medesime proprietà dei due elettrodi distinti; l'unica differenza consiste nel fatto che sono stati combinati in un unico elettrodo per comodità d'uso. L'utilizzo dei singoli elettrodi di riferimento e per pH rispetto a quello di unico elettrodo combinato è consigliato solo quando i due componenti di quest'ultimo hanno una vita utile attesa molto diversa. Per semplificare ulteriormente le misure del pH, è possibile inserire nello stesso corpo un sensore di temperatura accanto agli elementi di riferimento e del pH. Ciò consente di effettuare misure con compensazione della temperatura. Vengono anche chiamati elettrodi 3 in 1.

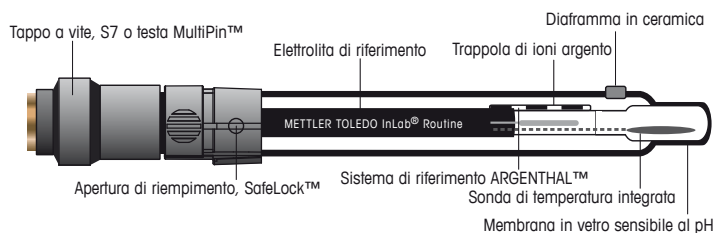


Figura 11. Combinazione tipica di elettrodo per pH con sensore di pH interno ed elemento di riferimento esterno.

1.4. Guida pratica per misurare correttamente il valore di pH

Gli strumenti necessari per misurare il valore di pH sono semplici da usare e, se utilizzati correttamente, forniscono misure affidabili. È necessario rispettare diverse linee guida che illustreremo qui di seguito. Al termine dell'elenco, presenteremo un metodo dettagliato per ottenere misure di pH corrette e accurate.

a) Preparazione dei campioni

Al momento della preparazione del campione per la misura, è necessario prendere in considerazione alcune regole. È molto importante misurare la temperatura del campione oppure mantenere la temperatura costante a un valore noto. Questo perché il valore di pH di un campione dipende dalla temperatura e quindi il risultato di misura fornito dall'elettrodo può esserne influenzato. Se la temperatura viene opportunamente registrata e compensata, il problema non si pone.

Prima di misurare il pH, bisogna sempre agitare il campione per assicurarsi che sia omogeneo. Ciò garantisce che il valore misurato sia valido per l'intero campione e non solo per la parte in cui è situato l'elettrodo. All'interno del contenitore, il volume del campione deve essere tale che il diaframma nel componente di riferimento sia completamente immerso nel campione. Ciò è necessario per garantire che vi sia un contatto tra la parte interna e quella esterna dell'elettrodo di riferimento e che l'elettrolita possa confluire nel campione.

È sottinteso che le regole di base delle buone pratiche di laboratorio, ad esempio utilizzare vetreria da laboratorio adeguata, pulita ed etichettata correttamente, sono applicabili anche alle misure di pH.

b) Taratura

Un elettrodo per pH deve essere tarato a intervalli regolari. È consigliabile farlo almeno una volta al giorno prima di cominciare le operazioni di misura. Nella fase di taratura vengono determinate la pendenza e l'offset di un elettrodo.

I valori teorici della pendenza e dell'offset vengono forniti dall'equazione di Nernst:

$$E = E_0 + 2,3RT / nF * \log [H_3O^+] = E_0 - 2,3RT / nF * pH$$

$$Pendenza = 2,3 RT / nF$$

$$Offset = dovrebbe essere 0 mV a pH 7.00$$

Figura 12. Pendenza e offset di un elettrodo per pH.

La taratura è necessaria per regolare la pendenza e l'offset di un elettrodo ai loro valori effettivi per il sistema di misura in questione. La curva di taratura viene quindi utilizzata per mettere in relazione i valori mV misurati dell'elettrodo con il valore del pH della soluzione misurata.

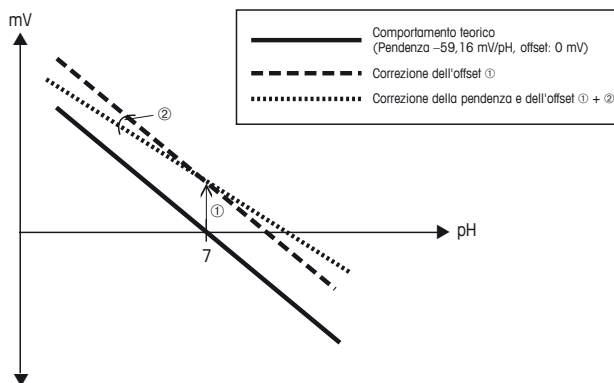


Figura 13. Correlazione tra il valore mV misurato dall'elettrodo per pH e il valore del pH nel campione. Le curve nella figura mostrano il comportamento teorico, il comportamento in caso di compensazione dell'offset e quello con compensazione di pendenza e offset.

Poiché un elettrodo è caratterizzato sia dal suo punto di zero che dalla sua pendenza, è consigliabile effettuare almeno una taratura a due punti per garantire misure affidabili e una maggiore accuratezza. Nei casi in cui vengono eseguite misure su un ampio range di valori del pH, si consiglia invece di prendere in esame almeno 3 punti di taratura. La maggior parte dei pHmetri può eseguire tarature a 3-5 punti.

È importante osservare che i campioni da misurare sono solo quelli all'interno dell'intervallo di taratura prescelto.

Nell'ambito della taratura di un elettrodo, la maggior parte dei pHmetri richiede di inserire la tipologia di soluzione tampone che verrà utilizzata. Esistono diversi produttori di soluzioni tampone e solitamente le specifiche dei marchi comunemente utilizzati sono già programmate come tabelle nei pHmetri. Tali tabelle coprono gruppi di soluzioni tampone per un range di temperature. In questo modo è possibile scegliere direttamente un intero gruppo, in modo tale da prendere in considerazione la dipendenza dalla temperatura delle singole soluzioni tampone utilizzate per la taratura. Le tabelle dei gruppi di soluzioni tampone METTLER

TOLEDO sono riportate nell'Appendice 5.1. Qualora non venga utilizzato alcun sensore di temperatura interno o esterno, è necessario assicurarsi di eseguire le operazioni di taratura e misura alla stessa temperatura. In questo caso, bisogna ricordare di inserire manualmente la temperatura per permettere al misuratore di eseguire la correzione della temperatura della soluzione tampone.

Le soluzioni tampone che vengono utilizzate per la taratura sono estremamente accurate, con un valore e un livello di affidabilità garantiti. Per far sì che le soluzioni tampone rimangano efficaci il più a lungo possibile dopo l'apertura, è consigliabile attenersi alle seguenti linee guida:

- Contrassegnare la data del primo utilizzo sul flacone della soluzione tampone.
- Conservare sempre ben sigillati i flaconi delle soluzioni tampone e utilizzare immediatamente quelle decantate.
- Non riporre mai la soluzione tampone usata nel flacone originale e non miscelare gli standard di taratura di produttori diversi.
- Assicurarsi che i contaminanti non entrino nel flacone della soluzione tampone e tenere sempre chiuso ermeticamente il flacone.
- Conservare lo standard di taratura a temperatura ambiente.
- Non conservare i flaconi di soluzione tampone alla luce diretta del sole.
- Pulire gli elettrodi prima della taratura e non eseguire la taratura stessa nel flacone originale della soluzione tampone.
- Non utilizzare mai uno standard di taratura scaduto o che si sospetta essere contaminato.
- Sostituire la soluzione tampone con un nuovo flacone una volta superata la data di scadenza.

È necessario ripetere sempre la taratura una volta pulito l'elettrodo e dopo la manutenzione, la rigenerazione o la conservazione a lungo termine dell'elettrodo stesso, poiché tutti questi fattori influiscono sul potenziale dell'elettrodo per pH.

c) Elettrodo per pH

Gli elettrodi per pH svolgono un ruolo estremamente importante nella corretta determinazione del valore di pH, poiché sono responsabili della misura stessa. La manutenzione dell'elettrodo è quindi fondamentale per prolungarne la vita utile e ottenere i migliori risultati possibili.

Se gli elettrodi non vengono puliti dopo l'uso o vengono trascurati per un lungo periodo di tempo, perdono la loro accuratezza compromettendo l'affidabilità dell'intero sistema di misura. Questo fenomeno può essere descritto come una rapida riduzione della pendenza dell'elettrodo.

Quando il valore della pendenza scende al di sotto dei 50 mV per decade (efficienza della pendenza all'85%) o l'offset al punto di zero supera ± 30 mV, un ricondizionamento completo potrebbe riportare l'elettrodo al livello di prestazioni atteso; tuttavia, potrebbe essere necessaria la sostituzione dell'elettrodo al fine di garantire misure di pH accurate.

Oltre alla cattiva manutenzione, vi sono anche altri fattori che contribuiscono a ridurre le prestazioni dell'elettrodo, ad esempio l'ostruzione del diaframma, la perdita dell'elettrolita, la contaminazione del vetro e l'uso di soluzioni tampone errate.

Il Capitolo 2 contiene una descrizione più dettagliata della manutenzione degli elettrodi.

La temperatura è un altro fattore importante per gli elettrodi. Il potenziale dell'elettrodo misurato in un campione dipende in parte dalla temperatura di tale campione. Poiché si tratta di un effetto lineare, è possibile compensarlo. Sorge tuttavia un problema in presenza di un gradiente di temperatura tra l'elettrodo e il campione. In questo caso si verificano variazioni nella misura del pH finché la temperatura dell'elettrodo e quella del campione non arrivano a equivalersi. Solo a quel punto la lettura sarà stabile. Se non si tiene conto di questa differenza nella temperatura, la misura potrebbe apparire instabile oppure, nel caso in cui l'instabilità non dovesse essere notata, si otterrebbe una determinazione del pH non equilibrata.

d) Accuratezza attesa delle misure

L'accuratezza delle misure è influenzata da diversi fattori, ad esempio l'affidabilità delle soluzioni tampone usate per la taratura, l'eventuale compensazione della temperatura, l'impiego dell'elettrodo adeguato, il tempo necessario per l'equilibrio dell'elettrodo e l'uso del corretto punto finale/punto di misura. Quando si presta particolare attenzione alle misure, è possibile ottenere un'accuratezza pari a ± 0.05 unità di pH.

Guida dettagliata alle misure del pH

Questa guida dettagliata presuppone l'uso di un elettrodo per pH combinato. In caso di utilizzo di elettrodi per pH e di riferimento distinti, è necessario assicurarsi di immergere gli elettrodi nella stessa soluzione durante le misure. Bisogna inoltre accertarsi che entrambi gli elettrodi siano collegati al pHmetro.

Preparazione

- 1) Selezionare l'elettrodo per pH corretto per il campione (consultare il Capitolo 2).
- 2) Collegare l'elettrodo e il sensore di temperatura al pHmetro.

Taratura

- 3) Accendere il pHmetro e selezionare il gruppo o i valori corretti di soluzioni tampone per la taratura.
- 4) Impostare il misuratore sulla modalità di correzione manuale della temperatura nel caso in cui non sia stata collegata una sonda di temperatura.
- 5) Selezionare la temperatura corretta per le soluzioni tampone nel caso in cui non venga eseguita la correzione automatica della temperatura.
- 6) Preparare le soluzioni tampone per la taratura versandone un quantitativo sufficiente all'interno di becher puliti.
- 7) Assicurarsi che le soluzioni tampone vengano utilizzate nell'ordine corretto per la taratura, a meno che il pHmetro non disponga della funzione di riconoscimento automatico della soluzione tampone (tutti i pHmetri METTLER TOLEDO sono dotati della funzione di riconoscimento automatico del buffer).
- 8) Estrarre l'elettrodo dal suo supporto e ispezionarlo visivamente per accertarsi che non ci siano problemi evidenti. Accertarsi che il foro di riempimento dell'elettrolita sia stato aperto per garantire che non vi siano accumuli o riduzioni di pressione nell'elettrodo e che l'elettrolita possa lentamente confluire nel campione.
- 9) Risciacquare l'elettrodo con acqua distillata o deionizzata.
- 10) Prendere la prima soluzione tampone, agitare delicatamente e immergere l'elettrodo.
- 11) Premere il pulsante di taratura (o il suo equivalente) sul pHmetro.

- 12) Attendere che la misura si stabilizzi. Gli strumenti METTLER TOLEDO dispongono di algoritmi automatici del punto finale che bloccano automaticamente la misura quando il valore è stabile.
- 13) Estrarre l'elettrodo dalla soluzione tampone e risciacquarlo.
- 14) Prendere la seconda soluzione tampone, agitare delicatamente e immergere l'elettrodo.
- 15) Premere il pulsante di taratura (o il suo equivalente) sul pHmetro.
- 16) Attendere che la misura raggiunga il punto finale.
- 17) Estrarre l'elettrodo dalla soluzione tampone e risciacquarlo.
- 18) Per un terzo punto di taratura, ripetere i passaggi 8 - 11. Se la taratura è completa, concludere la procedura sul pHmetro premendo il pulsante appropriato.
- 19) Estrarre l'elettrodo dalla soluzione tampone, risciacquarlo e conservarlo nel suo supporto.
- 20) Esaminare i risultati della taratura sul misuratore.
- 21) Salvare i risultati nel caso in cui siano accettabili.

Misura

- 22) Versare in un becher di misura una quantità di soluzione campione tale per cui il livello del campione sia al di sopra del diaframma dell'elettrodo.
- 23) Assicurarsi che la temperatura del campione sia nota o che venga misurata durante la determinazione del pH con un sensore di temperatura interno o esterno.
- 24) Agitare delicatamente il campione e immergere l'elettrodo per pH nella soluzione.
- 25) Se la temperatura del campione e quella dell'elettrodo sono molto diverse, assicurarsi che le variazioni di misura causate dal gradiente di temperatura siano cessate prima di acquisire la lettura del pH.
- 26) Premere il pulsante di misura sul pHmetro e attendere il raggiungimento di un punto finale stabile.
- 27) Estrarre l'elettrodo dalla soluzione e risciacquarlo con acqua distillata o deionizzata.
- 28) Per campioni aggiuntivi, ripetere i passaggi 1-6 finché non siano stati misurati tutti i campioni.
- 29) Una volta terminata la misura, risciacquare l'elettrodo con acqua distillata o deionizzata e conservarlo in un cappuccio umettante riempito con l'elettrolita di riferimento.

2. Scelta e manipolazione dell'elettrodo

Per ottenere misure ottimali del pH, è necessario innanzitutto scegliere l'elettrodo appropriato. I criteri più importanti da considerare per quanto riguarda i campioni sono: composizione chimica, omogeneità, temperatura, range di pH e dimensione del contenitore (restrizioni di lunghezza e larghezza). La scelta diventa particolarmente importante per i campioni non acquosi, a bassa conducibilità, ricchi di proteine e viscosi poiché, in presenza di tali campioni, gli elettrodi in vetro per uso universale sono soggetti a varie fonti di errore.

Il tempo di risposta e l'accuratezza di un elettrodo dipendono da diversi fattori. Le misure effettuate a temperature e valori di pH estremi o a bassa conducibilità possono richiedere più tempo rispetto a quello impiegato per le soluzioni acquose a temperatura ambiente con pH neutro.

L'importanza delle diverse tipologie di campioni viene spiegata di seguito prendendo come punto di partenza le diverse caratteristiche degli elettrodi. Ricordiamo che in questo capitolo vengono considerati principalmente gli elettrodi per pH combinati.

2.1. Diverse tipologie di diaframma

a) Diaframmi in ceramica

L'apertura che il componente di riferimento di un elettrodo per pH presenta per mantenere il contatto con il campione può avere diverse forme. Tali forme si sono evolute nel tempo in base alle diverse esigenze e ai diversi campioni. Il diaframma "standard" è quello più semplice ed è noto come diaframma in ceramica. È composto da un pezzo di ceramica porosa inserito nello shaft di vetro dell'elettrodo. Questo materiale ceramico poroso permette all'elettrolita di defluire lentamente dall'elettrodo, ma impedendogli di fuoriuscire liberamente.

Questo tipo di diaframma è particolarmente adatto alle misure standard in soluzioni acquose; un esempio di un simile elettrodo è rappresentato dall'**InLab® Routine Pro** METTLER TOLEDO. Nella figura 14 è illustrata una rappresentazione schematica del principio di questo diaframma.

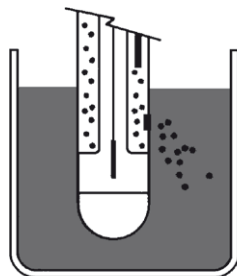


Figura 14. Elettrodo con diaframma in ceramica.

Anche se questo è probabilmente il diaframma più utilizzato per via della sua semplicità d'uso con soluzioni acquose, presenta un importante svantaggio. A causa della sua struttura porosa, è relativamente facile che il diaframma venga ostruito dai campioni, specialmente nei casi in cui il campione utilizzato è viscoso o quando si tratta di una sospensione. A volte è necessario fare attenzione anche ai campioni acquosi, ad esempio quelli con concentrazione elevata di proteine, poiché se queste ultime entrassero in contatto con l'elettrolita di riferimento, potrebbero precipitare all'interno del diaframma. Questa reazione determina il riempimento della struttura porosa con detriti di proteine che ostruiscono il diaframma e rendono inutilizzabile l'elettrodo. Le operazioni di misura non sono possibili se l'elettrolita non è in grado di fluire liberamente, poiché il potenziale di riferimento non sarà più stabile.

Lo stesso problema può verificarsi anche se l'elettrolita interno reagisce con la soluzione campione che viene misurata e i due componenti entrano in contatto nel diaframma. Questa reazione può creare un precipitato in grado di ostruire il diaframma: se, ad esempio, l'elettrolita KCl saturato con AgCl viene utilizzato con campioni contenenti solfuri, l'argento e i solfuri reagiscono formando Ag_2S , che ostruisce il diaframma in ceramica.

b) Diaframmi smerigliati

Il diaframma in ceramica presenta delle limitazioni e non è adatto a campioni più difficili. Per questo motivo sono stati sviluppati diversi altri diaframmi per semplificare le operazioni di misura di questi campioni. I problemi che il diaframma in ceramica presenta con i campioni viscosi o le sospensioni possono essere risolti con un diaframma più grande

che non viene ostruito con altrettanta facilità e consente di essere pulito agevolmente.

Il diaframma smerigliato presenta caratteristiche simili. Esso è costituito da uno shaft con una parte in vetro smerigliato su cui può essere spostato un manicotto in plastica o vetro smerigliato. L'elettrolita fuoriesce dall'elettrodo attraverso un foro che è coperto dal manicotto in plastica o vetro smerigliato.

Il manicotto può essere estratto in maniera più o meno sicura sulla parte in vetro smerigliato dello shaft per regolare il deflusso dell'elettrolita dall'elemento di riferimento. La figura 15 mostra una rappresentazione del diaframma in vetro smerigliato. METTLER TOLEDO dispone ad esempio dell'elettrodo con diaframma smerigliato **InLab® Science**.

Il vantaggio di questo diaframma è dato dal fatto che il flusso dell'elettrolita è più rapido rispetto a quanto avviene con il diaframma in ceramica: ciò è particolarmente vantaggioso per alcuni campioni, ad esempio nel caso di mezzi carenti di ioni. Anche la pulizia di questo diaframma è particolarmente semplice, poiché il manicotto può essere sollevato completamente e tutte le sostanze inquinanti possono essere rimosse dal diaframma con acqua deionizzata, o eliminate con un panno (purché non si tocchi la membrana del pH).

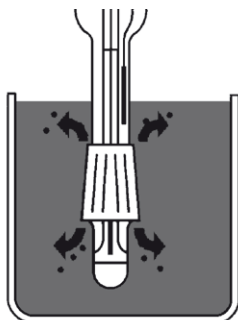


Figura 15. Rappresentazione di un elettrodo con diaframma smerigliato.

L'applicazione principale di questo diaframma comprende ambiti in cui i vantaggi legati a un rapido flusso dell'elettrolita e a un diaframma resistente alle ostruzioni sono ritenuti necessari per ottenere misure accurate del pH.

Il veloce flusso di ioni è particolarmente utile nei mezzi che presentano una bassa concentrazione di ioni, pari o inferiore a pochi mmol. Questi mezzi sono considerati carenti o poveri di ioni e presentano una conducibilità molto bassa. Ciò provoca a sua volta un aumento della resistenza a livello del diaframma e determina problemi di contatto tra l'elettrolita di riferimento e la soluzione di misura, generando un segnale molto instabile. Tuttavia, questo problema viene risolto grazie all'uso di un diaframma in vetro smerigliato circolare che crea un contatto ottimale tra l'elettrolita di riferimento e la soluzione di misura. Anche i mezzi poveri di ioni sono difficili da misurare, ma questo esempio verrà illustrato in una sezione successiva del presente capitolo.

Il fatto che il diaframma possa essere facilmente pulito e sia più resistente alle ostruzioni è particolarmente vantaggioso con campioni molto viscosi, sospensioni ed emulsioni. L'elettrodo può essere utilizzato più a lungo senza la necessità di dover essere pulito e le operazioni di pulizia stesse sono molto più semplici. Un'area di contatto del diaframma più ampia è inoltre vantaggiosa per i campioni oleosi, poiché risolve il problema della bassa concentrazione di ioni.

c) Diaframmi aperti

La terza tipologia di diaframmi è rappresentata da quelli aperti. Questo elettrodo di riferimento è completamente aperto all'ambiente e prevede il contatto completo tra l'elettrolita di riferimento e la soluzione campione. Ciò è possibile solo con un elettrolita di riferimento polimerico a stato solido. Di seguito è illustrato uno schema di questo diaframma.

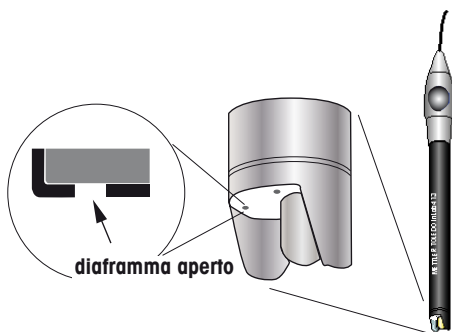


Figura 16. Esempio di elettrodo con diaframma aperto.

Il grande vantaggio di questo diaframma è chiaramente dato dal fatto che esso è completamente aperto e le ostruzioni sono pertanto rare. I diaframmi aperti consentono di gestire facilmente campioni molto sporchi e di ottenere sempre misure accurate. Lo svantaggio dell'elettrolita di riferimento polimerico a stato solido che viene usato per questo diaframma aperto è dato dal fatto che presenta tempi di reazione più lenti e un basso flusso dell'elettrolita. Ciò significa che i campioni misurati devono possedere una concentrazione di ioni sufficientemente alta affinché sia possibile ottenere misure stabili. Ciononostante, questi elettrodi sono adatti per la maggior parte dei campioni e sono particolarmente robusti.

2.2. Sistemi ed elettroliti di riferimento

Solo pochi tra tutti i possibili sistemi di riferimento sviluppati per gli elementi di riferimento possiedono un'importanza pratica. Si tratta dei sistemi ad argento/cloruro d'argento, iodio/ioduro e mercurio/calomelano, nonché alcuni dei loro adattamenti. Tuttavia, a causa di considerazioni relative all'ambiente, l'elettrodo di riferimento a calomelano non viene più utilizzato su ampia scala. In questa sede, ci occupiamo solo del sistema di riferimento più importante, quello ad argento/cloruro d'argento.

Il potenziale del sistema dell'elettrodo di riferimento viene definito dall'elettrolita di riferimento e dall'elemento di riferimento (argento/cloruro d'argento). Tale sistema di riferimento è convenzionalmente costituito da un filo d'argento rivestito di AgCl. Per questa versione del sistema di riferimento Ag/AgCl è importante che l'elettrolita di riferimento presenti una concentrazione molto alta (saturata) di AgCl per garantire che non venga eliminato l'AgCl dal filo dell'elemento di riferimento.

Se ciò dovesse accadere, l'elemento di riferimento smetterebbe di funzionare.

Di recente, è stato apportato un miglioramento a questa tipologia di elementi grazie allo sviluppo dell'elemento di riferimento ARGENTHAL™. Esso è composto da una piccola cartuccia riempita di particelle di AgCl che forniscono gli ioni d'argento per la reazione chimica che avviene sul filo. Questa cartuccia contiene un quantitativo di AgCl sufficiente per l'intera vita utile dell'elettrodo.

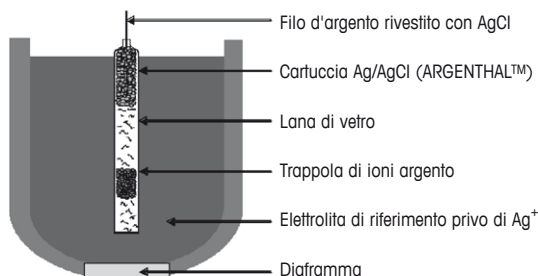


Figura 17. Rappresentazione schematica del sistema di riferimento ARGENTHAL™.

La tipologia di elettrolita di riferimento utilizzata in un elettrodo dipende in larga parte dal sistema di riferimento e dal tipo di campione in uso. Dal momento che il sistema di riferimento può essere rappresentato sia da un convenzionale filo d'argento o dall'ARGENTHAL™, è possibile suddividere il campione in due classi, ovvero matrici acquose e non acquose.

Per le soluzioni acquose e non acquose, è importante che l'elettrolita di riferimento contenga un grande quantitativo di ioni in modo da garantire il corretto funzionamento del sistema di riferimento. Idealmente, i sali utilizzati per immettere questi ioni nell'elettrolita di riferimento sono particolarmente solubili nel solvente, hanno un valore di pH neutro (e non influenzano quindi le misure quando defluiscono dall'elettrodo) e non precipitano all'esterno reagendo con altri ioni presenti nel campione o nella soluzione tampone. Il KCl soddisfa al meglio questi requisiti per le soluzioni acquose, mentre il LiCl è più adatto all'uso con le soluzioni non acquose.

Il sistema di riferimento Ag/AgCl convenzionale necessita della presenza di un elettrolita saturato con AgCl in modo tale che l'AgCl stesso non venga eliminato dal filo. L'elettrolita di riferimento ideale è quindi 3 mol/L KCl saturato con AgCl. Lo svantaggio di questo elettrolita è dato dal fatto che gli ioni d'argento possono reagire con il campione e formare un precipitato insolubile ostruendo così il diaframma.

Il sistema di riferimento ARGENTHAL™ dispone di una cartuccia con granuli di AgCl che ne assicurano la costante disponibilità. Questa cartuccia contiene un quantitativo di AgCl sufficiente per l'intera vita utile dell'elettrodo. Generalmente, il sistema ARGENTHAL™ viene associato a una barriera per ioni d'argento che ne blocca il passaggio nell'elettrolita. Il vantaggio delle caratteristiche del sistema di riferimento ARGENTHAL™

è dato dal fatto che è possibile utilizzare come elettrolita di riferimento 3 mol/L KCl standard piuttosto che 3 mol/L KCl saturati con AgCl; pertanto, grazie alla combinazione con la trappola di ioni argento, viene esclusa nell'elettrolita la presenza di ioni Ag^+ che potrebbero dare luogo a un precipitato a seguito della reazione con il campione.

Una separazione di fase nell'area di contatto tra l'elettrolita e la soluzione campione sul diaframma può determinare un segnale instabile: per questo motivo, si utilizza l'acqua deionizzata come solvente per l'elettrolita di riferimento in campioni acquosi, mentre, in caso di sistemi non acquosi, si opta per l'etanolo o l'acido acetico.

Di seguito viene fornita una breve panoramica delle possibili combinazioni sistema di riferimento/elettrolita:

Elettrolita per campioni acquosi		Elettrolita per campioni non acquosi
ARGENTHAL™	Convenzionale	ARGENTHAL™
3 mol/L KCl + H_2O	3 mol/L KCl + AgCl + H_2O	LiCl + etanolo/ LiCl + acido acetico

Figura 18. Panoramica degli elettroliti di riferimento da usare.

Oltre agli elettroliti liquidi menzionati sopra, esistono anche elettroliti polimerici solidi e in gel. Gli elettrodi dotati di questi elettroliti non possono essere ricaricati.

Il tempo di risposta dell'elettrodo dipende in larga misura dal tipo di elettrolita utilizzato. Gli elettrodi con elettroliti liquidi offrono un tempo di risposta molto rapido e misure più accurate. Gli elettrodi con elettroliti polimerici solidi e in gel hanno tempi di risposta più lunghi, ma non richiedono praticamente alcuna manutenzione.

2.3. Tipologie di vetro e forme di membrane

La membrana in vetro sensibile al pH di un elettrodo può presentare diverse forme e proprietà, a seconda dell'applicazione per cui viene utilizzato l'elettrodo. In questo caso, i criteri di scelta sono la consistenza, il volume e la temperatura del campione, nonché l'intervallo di misura richiesto e la concentrazione di ioni presente nel campione.

La caratteristica più evidente è la forma della membrana. Nella figura 19 vengono mostrate diverse forme di membrana unitamente alle loro caratteristiche e all'uso consigliato.

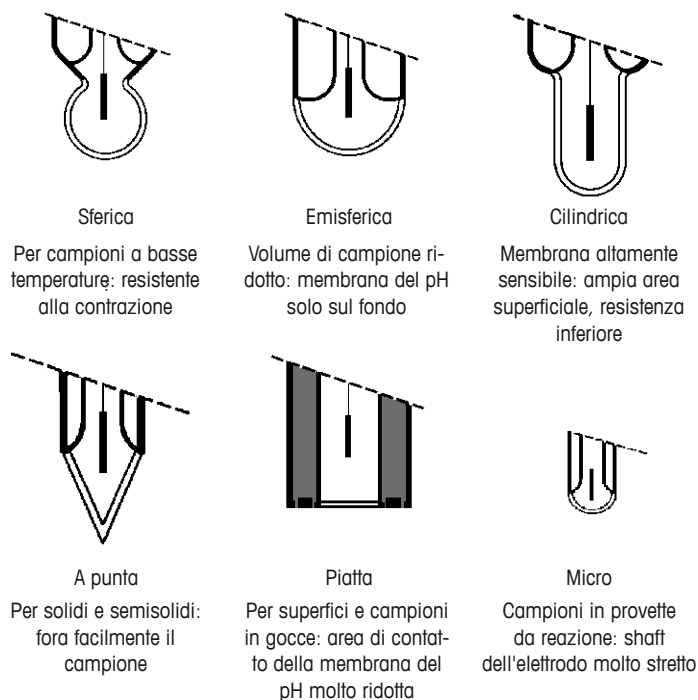


Figura 19. Membrane di pH con forme diverse.

La tabella seguente fornisce una panoramica delle varie tipologie di membrane di pH in vetro METTLER TOLEDO.

Tipo di membrana in vetro	Proprietà/campioni
HA - Vetro ad alto contenuto alcalino	Per temperature e valori di pH elevati
LoT - Vetro per basse temperature	Per temperature e concentrazioni di ioni basse
A41	Per temperature elevate; resistente agli agenti chimici
U - Vetro universale	Per applicazioni standard
HF - Vetro resistente all'acido fluoridrico	Per campioni contenenti acido fluoridrico (fino a 1 g/L)
Na - Vetro sensibile al sodio	Utilizzato solo per elettrodi in grado di rilevare il sodio

2.4. Elettrodi per pH per applicazioni specifiche

L'elettrodo con membrana in vetro HF è più robusto in soluzioni con acido fluoridrico rispetto agli elettrodi per pH standard. Al di sopra di determinate concentrazioni ($> 1 \text{ g/L}$) e in caso di pH inferiore a 5, l'acido fluoridrico attacca il vetro e previene lo sviluppo di uno strato di gel sulla membrana standard in vetro sensibile al pH. Ciò a sua volta determina valori di misura instabili e riduce inoltre la durata utile dell'elettrodo. In presenza di concentrazioni di acido fluoridrico superiori, deve essere utilizzato un elettrodo ad antimonio, ad esempio l'Sb850-SC¹ con un elettrodo di riferimento speciale (ovvero DX202-SC²).

Ora che abbiamo visto quali sono le diverse tipologie di diaframmi, elettroliti e membrane all'interno degli elettrodi per pH, analizzeremo l'importanza di tali elementi nella misura del pH.

Campioni semplici

Un semplice elettrodo per pH è sufficiente per le operazioni di misura di routine eseguite nei laboratori di chimica, dove vengono testate numerose soluzioni chimiche acquose. Il vantaggio dell'elettrodo per pH semplice è dato dal fatto che è facile da usare ed è anche particolarmente robusto. In generale, questi elettrodi sono prodotti in vetro e presentano un diaframma in ceramica. Sono inoltre ricaricabili, il che significa che è possibile riempire l'elettrolita e pulire quindi l'elettrodo, prolungandone così la vita utile. Un elettrodo ideale per queste semplici misure di laboratorio è l'**InLab® Routine**, con o senza sensore di temperatura. L'**InLab® Routine Pro** è dotato di un sensore di temperatura integrato per la misura e la compensazione automatica della temperatura durante la misura.

Campioni complessi o dalla composizione ignota

Misurare il pH di campioni complessi può essere difficile poiché la sporcizia presente nel campione influenza l'affidabilità dei risultati di misura. Esempi di applicazioni simili sono le misure di acidità del terreno, il controllo qualità degli alimenti e le misure nei sistemi chimici colloidali. Il rischio di ostruzioni sarebbe molto alto se si utilizzasse un elettrodo per pH con diaframma in ceramica. Pertanto, è preferibile utilizzare un

¹ Sb850-SC è un elettrodo a semicella ad antimonio METTLER TOLEDO, 59904435

² Il DX202-SC è un elettrodo di riferimento in plastica METTLER TOLEDO, 51109295

elettrodo per pH con diaframma aperto, ad esempio l'**InLab® Expert** che è dotato di un elettrolita di riferimento polimerico a stato solido. Questo elettrolita presenta un foro nello shaft che consente il contatto diretto tra l'elettrolita e il campione.

Per la compensazione della temperatura durante la misura, è possibile utilizzare un elettrodo con un sensore di temperatura integrato, ad esempio l'**InLab® Expert Pro**.

Emulsioni

Un altro tipo di campioni che richiedono un'attenzione speciale sono le emulsioni, come vernici, dispersioni di olio in acqua, latte e altri prodotti lattiero-caseari. Tali campioni possono inoltre ostruire il diaframma degli elettrodi per pH quando la fase dispersa dell'emulsione (la parte "mescolata all'interno") blocca il diaframma. Le particelle di emulsione che possono provocare le ostruzioni sono molto piccole; pertanto, non è necessario effettuare le misure con un diaframma aperto. Poiché gli elettrodi con polimeri a stato solido hanno tempi di reazione relativamente brevi rispetto agli elettrodi con elettrolita liquido, è preferibile misurare le emulsioni con elettrodi dotati di diaframma smerigliato. Quest'ultimo non può essere ostruito facilmente e dispone di un'ampia area di contatto con il campione. Se il diaframma dovesse intasarsi, potrebbe essere facilmente pulito spostando il manicotto dal diaframma.

L'**InLab® Science** e l'**InLab® Science Pro**, che presenta un sensore di temperatura integrato, sono entrambi esempi di questa tipologia di elettrodi. Gli elettrodi con diaframma smerigliato presentano un'ampia superficie di contatto tra l'elettrolita di riferimento e la soluzione campione e sono pertanto adatti ai campioni che determinano un segnale instabile.

Campioni solidi o semisolidi

Generalmente, gli elettrodi per pH standard non sono in grado di sostenere la pressione della spinta all'interno di un campione solido; per questo motivo è necessario uno speciale elettrodo capace di penetrare nel campione per poter misurare il pH. La forma della membrana è un altro elemento importante e deve essere tale da garantire un'ampia superficie di contatto con il campione, anche se l'elettrodo viene spinto con forza nel campione.

Gli elettrodi METTLER TOLEDO più adatti per queste tipologie di applicazioni sono l'**InLab® Solids** o l'**InLab® Solids Pro**. Mentre la punta consente di forare il campione, la forma della membrana garantisce misure accurate. L'**InLab® Solids** è inoltre dotato di un diaframma aperto che previene ulteriormente le ostruzioni dovute a campioni (semi) solidi. Questo elettrodo viene generalmente utilizzato per il controllo qualità o la verifica dei processi di produzione di formaggi e carni.

Superfici e campioni molto piccoli

A volte è necessario misurare il pH di un campione con un volume talmente piccolo da non coprire il puntale di un elettrodo per pH. Per questo genere di misure esiste solo una soluzione, ovvero un elettrodo per pH piatto. Per poter misurare il pH, questo elettrodo necessita solo di una superficie.

Le applicazioni per questo tipo di elettrodo comprendono la determinazione del pH della pelle durante un check-up sanitario, nonché quella del pH della carta, secondo le specifiche richieste nella produzione di carta da archiviazione per documenti importanti.

Esistono numerose altre applicazioni in cui sono disponibili solo volumi molto piccoli per le determinazioni del pH, ad esempio nel caso di una goccia di sangue. In questo caso, l'elettrodo per pH piatto viene posizionato direttamente sulla goccia in modo tale da spargere il campione sulla superficie della membrana piatta. Altre applicazioni implicano l'uso di campioni biochimici molto costosi di cui è disponibile solo una quantità estremamente limitata.

L'elettrodo METTLER TOLEDO più indicato per questo scopo è l'**InLab® Surface**.

Campioni piccoli e contenitori per campioni complessi

Alcune applicazioni del pH richiedono un elettrodo che necessiti di un volume ridotto di campione o che possa entrare in contenitori complessi, ad esempio provette classiche o per risonanza magnetica nucleare.

Simili contenitori con volumi di campione ridotti richiedono generalmente un elettrodo per pH piccolo e stretto, in grado di raggiungere il campione e consentire di misurare il valore di pH. Un buon esempio di elettrodo con queste caratteristiche è l'**InLab® Micro (Pro)**.

Invece, per i campioni fino a 15 µL, è necessario un elettrodo speciale

come l'**InLab® Ultra-Micro**. La membrana estremamente piccola e il diaframma in ceramica posizionato in modo intelligente consentono di eseguire operazioni di misura in piastre a pozzetti, fiale per centrifughe e altri contenitori di dimensioni particolarmente ridotte, spesso impiegati nelle bioscienze.

Campioni ad elevata produttività o campioni molto viscosi

Per determinate applicazioni è vantaggioso utilizzare un elettrodo dotato del sistema di riferimento SteadyForce®. L'**InLab® Power** e l'**InLab® Power (Pro)** sono stati progettati in modo tale che l'elettrolita interno sia sotto pressione: ciò consente di evitare che il campione finisca nell'elettrodo, indipendentemente dalle caratteristiche del campione o dell'applicazione. Ciò significa che le misure sono tanto rapide quanto affidabili poiché il flusso dell'elettrolita è sempre sufficiente da garantirne la stabilità.

Per campioni molto viscosi l'**InLab® Viscous** è la soluzione ideale: la combinazione tra il sistema di riferimento SteadyForce e il puntale speciale consente di eseguire misure rapide nonostante le difficoltà applicative.

2.5. Manutenzione degli elettrodi

La manutenzione regolare è molto importante per prolungare la vita utile di qualsiasi elettrodo per pH. Gli elettrodi con elettrolita liquido devono essere ricaricati quando il livello di elettrolita comincia ad essere inferiore rispetto a quello della soluzione campione. In questo modo si evita il riflusso del campione nell'elettrodo. L'elettrolita di riferimento dovrebbe inoltre essere completamente sostituito con cadenza regolare, ad esempio una volta al mese. Ciò garantisce che l'elettrolita sia fresco e che non si verifichi la cristallizzazione. È necessario fare attenzione a non creare bolle nella parte interna dell'elettrodo, in particolare nei pressi del diaframma. Nel caso in cui ciò dovesse accadere, le misure saranno instabili.

Per eliminare eventuali bolle, è sufficiente scuotere delicatamente l'elettrodo.

2.6. Conservazione degli elettrodi

Gli elettrodi dovrebbero sempre essere conservati in soluzioni acquose e ricche di ioni. Ciò garantisce che lo strato di gel sensibile al pH che si forma sulla membrana in vetro sia sempre idratato e ricco di ioni. Questa è una condizione necessaria affinché la membrana possa reagire in modo affidabile rispetto al valore di pH di un campione.

Conservazione a breve termine

Tra una misura e l'altra o quando l'elettrodo non viene utilizzato per brevi periodi di tempo, è preferibile conservare l'elettrodo in un supporto contenente la sua soluzione elettrolitica interna (ad esempio 3 mol/L KCl) oppure in una soluzione tampone a pH 4 o 7. È necessario assicurarsi che il livello della soluzione nel becher sia inferiore a quello della soluzione di riempimento nell'elettrodo.

Per la conservazione a lungo termine, è consigliabile che il cappuccio umettante dell'elettrodo venga sempre riempito con la soluzione elettrolitica interna, una soluzione tampone a pH 4 oppure 0,1 mol/L HCl. È necessario assicurarsi che il foro di riempimento degli elettrodi combinati e di riferimento sia chiuso per evitare la perdita della soluzione elettrolitica attraverso l'evaporazione, che può provocare la formazione di cristalli all'interno dell'elettrodo e del diaframma.

È importante non conservare mai l'elettrodo a secco o in acqua distillata, poiché ciò potrebbe influire sulla membrana in vetro sensibile al pH e ridurre così la vita utile dell'elettrodo.

Sebbene la rigenerazione possa ripristinare le funzionalità di un elettrodo conservato in maniera scorretta, seguendo queste raccomandazioni si avrà la certezza che l'elettrodo sia sempre pronto all'uso.

Sensori di temperatura

È necessario lavare i sensori di temperatura dopo l'uso e conservarli a secco nella confezione per evitare che si danneggino.

2.7. Pulizia degli elettrodi

Per pulire l'elettrodo è possibile lavarlo con acqua deionizzata dopo ogni misura. Si consiglia di non pulirlo mai con un fazzoletto di carta. La superficie ruvida del fazzoletto di carta graffierebbe e danneggerebbe la membrana in vetro sensibile al pH rimuovendo lo strato di gel e creando una carica elettrostatica sull'elettrodo. Questa carica elettrostatica fa sì che il segnale misurato diventi particolarmente instabile. In caso di contaminazione con alcuni campioni potrebbero essere necessarie le procedure di pulizia specialidettagliatamente descritte di seguito.

Intasamento con solfuro d'argento (Ag_2S)

Se l'elettrolita di riferimento contiene ioni d'argento e il campione che viene misurato contiene invece solfuri, il diaframma verrà contaminato da un precipitato di solfuro d'argento. Per eliminare tale contaminazione dal diaframma, è necessario pulirlo con tiourea all'8% in una soluzione di 0,1 mol/L HCl³.

Intasamento con cloruro d'argento (AgCl)

Gli ioni argento provenienti dall'elettrolita di riferimento possono inoltre reagire con i campioni che contengono ioni cloruro, dando luogo a un precipitato di AgCl . Questo precipitato può essere rimosso immergendo l'elettrodo in una soluzione di ammoniaca concentrata.

Intasamento con proteine

I diaframmi contaminati con proteine possono essere puliti immergendo l'elettrodo in una soluzione di pepsina/HCl (pepsina al 5% in 0,1 mol/L HCl) per diverse ore⁴.

Altri intasamenti del diaframma

Se il diaframma viene ostruito da altri contaminanti, è possibile provare a pulire l'elettrodo in un bagno a ultrasuoni con acqua o una soluzione di 0,1 mol/L HCl.

2.8. Rigenerazione e vita utile degli elettrodi

Dopo qualche tempo, anche le prestazioni degli elettrodi sottoposti a buona manutenzione e correttamente conservati possono deteriorarsi. In tal caso, è possibile rigenerare la membrana in vetro sensibile al pH e riportare l'elettrodo al livello di prestazioni iniziale utilizzando una soluzione rigenerante di bifluoruro di ammonio. Questa soluzione rigenerante è basata a sua volta su una soluzione altamente diluita di acido fluoridrico che corrode uno strato molto sottile della membrana in vetro, esponendo un'area superficiale nuova. Quando si utilizza la miscela rigenerante, è importante non lasciare l'elettrodo nella soluzione per un periodo di tempo più lungo di 1-2 minuti.

³ Questa soluzione di tiourea può essere ordinata da METTLER TOLEDO (51340070)

⁴ Questa soluzione di pepsina può essere ordinata da METTLER TOLEDO (51340068)

⁵ Questa soluzione rigenerante può essere ordinata da METTLER TOLEDO con il codice 51340073

2.9 Intelligent Sensor Management

La durata utile attesa di un elettrodo utilizzato in modo corretto e sottoposto a regolare manutenzione è compresa circa tra uno e tre anni. I fattori che contribuiscono alla riduzione della vita utile di un elettrodo comprendono le temperature elevate e le misure effettuate a valori di pH estremi.

Intelligent Sensor Management (ISM®) consente di evitare gli errori e risparmiare tempo. La rivoluzionaria tecnologia ISM® fornisce supporto nell'ambito delle quotidiane operazioni di misura del pH, della conducibilità o dell'ossigeno disciolto.

I misuratori SevenExcellence, SevenCompact e SevenGo Duo™ sono dotati dell'Intelligent Sensor Management (ISM®). Questo sistema innovativo offre notevoli vantaggi:

- **Sicurezza ed efficienza:** quando si collega un sensore ISM® i dati di taratura correnti e l'ID del sensore vengono trasferiti immediatamente al misuratore. Non è necessario effettuare una nuova taratura.
- **Aggiornamento costante:** dopo la taratura di un sensore ISM® i nuovi dati di taratura vengono trasferiti istantaneamente dal misuratore al chip del sensore.
- **Certificato di backup garantito:** i dati iniziali della taratura di fabbrica di un sensore ISM® possono essere esaminati e trasferiti a un PC o una stampante. La stampa del certificato è disponibile in qualsiasi momento.
- **Cronologia delle tarature:** i dati relativi alle ultime cinque tarature (compresa la taratura corrente) sono archiviati in un sensore ISM® e possono essere esaminati e trasferiti a un PC o una stampante.
- **Monitoraggio della durata del prodotto:** durante le misure viene monitorata automaticamente la temperatura massima alla quale è esposto il sensore ISM® e i valori possono essere esaminati per valutare la durata dell'elettrodo.

Elettrodi intelligenti per la misura del pH in qualsiasi applicazione con ATC



METTLER TOLEDO offre elettrodi per pH adatti a tutte le applicazioni. I principali modelli di elettrodi sono disponibili con tecnologia ISM® e sono dotati di sonda di temperatura integrata per la compensazione automatica della temperatura (ATC).

- **InLab® Expert Pro-ISM (impermeabile in base a IP67)**

Elettrodo generico per pH semplice da usare con elettrolita XEROLYT® e due diaframmi aperti

- **InLab® Routine Pro-ISM**

Elettrodo per pH di tipo classico, in vetro, ricaricabile, per misure di routine di campioni acquosi

- **InLab® Science Pro-ISM**

Elettrodo per pH generico con diaframma mobile per la massima semplicità di pulizia, ideale per campioni complessi, emulsioni e così via.

- **InLab® Solids Pro-ISM**

Robusto elettrodo per pH per campioni solidi con shaft con puntale a punta in vetro temprato, perfetto per qualsiasi campione solido o semi-solido (formaggio, carne, frutta e così via)

- **InLab® Power Pro-ISM**

Sensore di pH di qualità con sistema di riferimento pressurizzato SteadyForce®, ideale per tutti i tipi di campioni, comprese le matrici complesse, le emulsioni e così via.

- **InLab® Pure Pro-ISM**

Accurato elettrodo per pH speciale per acqua pura, acqua ultrapura, acqua potabile e così via.

- **InLab® Micro Pro-ISM**

Shaft con diametro di 5 mm per contenitori di piccole dimensioni o campioni particolarmente preziosi

2.10. Ulteriori informazioni

Per ulteriori informazioni e le ultime offerte sui nostri prodotti, consultare le seguenti pagine:

Guida alla scelta dell'elettrodo e specifiche:

www.mt.com/electrodes

www.mt.com/electrode-guide

pHmetri:

www.mt.com/pH

È possibile osservare in dettaglio SevenGo Duo™ e i sensori

intelligenti con il simulatore in 3D all'indirizzo: www.MoreAbout7.com

3. Guida alla risoluzione dei problemi per le misure di pH

I problemi relativi alla misura del pH possono avere diverse cause: il misuratore, il cavo, l'elettrodo, la soluzione tampone, la temperatura ed il campione. È particolarmente importante prendere nota di eventuali problemi poiché possono aiutare ad individuare l'origine di un guasto.

La seguente tabella fornisce una panoramica delle cause principali:

Lecture troppo alte/basse o fuori scala "----"	Controllare il misuratore, il cavo e l'elettrodo, la procedura di taratura e la temperatura del campione
Il valore non cambia	Controllare il misuratore, il cavo e l'elettrodo
Tempo di risposta lento	Controllare l'elettrodo e il campione/ l'applicazione
Offset elevato dopo la taratura	Controllare l'elettrodo, le soluzioni tampone e la procedura di taratura
Bassa pendenza dopo la taratura	Controllare l'elettrodo, le soluzioni tampone e la procedura di taratura
Errore di taratura	Controllare il misuratore, il cavo, l'elettrodo, le soluzioni tampone e la procedura di taratura
Variazioni nei valori di misura	Controllare l'elettrodo e il campione/ l'applicazione

3.1. Verificare il misuratore e il cavo

I problemi relativi al pHmetro o al cavo solitamente riguardano le letture fuori scala, quelle che non cambiano o l'assenza di lettura.

Per verificare se il problema derivi dal misuratore o dal cavo è necessario seguire le fasi descritte di seguito:

Fase 1: verificare che il pHmetro possa essere acceso. In caso contrario, sostituire la batteria o controllare l'alimentazione.

Fase 2: portare lo strumento in modalità mV. Verificare il potenziale con un morsetto di cortocircuito: la lettura deve essere 0 mV ($\pm$ l'accuratezza del misuratore). Qualora non fosse questo il caso, verificare che l'unità sia correttamente collegata a terra e il cavo inserito nella presa a muro.

Fase 3: utilizzare un simulatore di pH e verificare le letture mV a pH 4.01, 7.00 e 10.00. Si dovrebbero ottenere rispettivamente letture pari a circa 0 mV e ± 180 mV. Nel caso in cui non si ottengano questi valori, potrebbero essere necessari il ripristino delle condizioni di fabbrica o la riparazione.

Fase 4: controllare tutti i collegamenti. Se l'elettrodo è dotato di un cavo rimovibile, sottoporlo a verifica sostituendolo con uno identico. Se si utilizza un elettrodo con cavo fisso, verificare la presenza di eventuali modifiche nel segnale quando il cavo viene piegato.

Se i controlli sopra indicati indicano che il problema risiede nel misuratore o nel cavo, è necessario contattare il proprio fornitore locale per ottenere assistenza.

3.2. Verificare la temperatura del campione e l'applicazione

I sintomi generalmente correlati ai problemi delle applicazioni sono le variazioni nei valori di misura, la risposta lenta dell'elettrodo e un insolito numero di guasti all'elettrodo. Le seguenti verifiche consentiranno di accertare se il problema derivi dal campione:

Fase 1: misurare il segnale mV di una soluzione tampone fresca a pH 4.01 o pH 7.00 e a temperatura ambiente costante verificando il tempo di risposta dell'elettrodo. Immergere quindi l'elettrodo in un'altra soluzione tampone con un pH diverso e attendere 30 secondi. Prendere nota del potenziale dell'elettrodo e osservare per altri 30 secondi. Il potenziale non dovrebbe cambiare più di ± 2 mV, né variare in un'unica direzione.

Fase 2: verificare che la temperatura del campione rimanga costante durante la misura. Poiché il pH di un campione dipende dalla temperatura (consultare anche la sezione 4.6), i valori continueranno a variare finché il campione non avrà raggiunto una temperatura costante.

Fase 3: assicurarsi di utilizzare l'elettrodo ottimale per l'applicazione (consultare la sezione 2.4 oppure la nostra guida alla scelta dell'elettrodo all'indirizzo www.electrodes.net). Di seguito riportiamo un esempio di un comune problema applicativo che può essere facilmente risolto utilizzando un altro elettrodo:

- Gli elettrodi in soluzioni povere di ioni, ad esempio l'acqua distillata, rispondono in maniera più lenta ed è probabile che le misure risultino variabili. In queste soluzioni, la stabilità potrebbe non essere raggiunta per tre o quattro minuti.
- ⇒ Utilizzare un elettrodo con un flusso elettrolitico più elevato, come l'**InLab® Science**.

3.3. Verificare la soluzione tampone e la procedura di taratura

I problemi correlati alle soluzioni tampone spesso determinano valori di misura inaccurati o l'impossibilità di eseguire tarature a 2 punti. Le cinque fasi seguenti consentono di verificare se il problema è dovuto alle soluzioni tampone:

Fase 1: utilizzare soluzioni tampone fresche. Aprire un nuovo flacone di soluzione tampone per escludere la possibilità che il problema derivi da una soluzione contaminata.

Fase 2: verificare la data di scadenza della soluzione tampone.

Fase 3: accertarsi di utilizzare la serie corretta di soluzioni tampone. Per i pHmetri METTLER TOLEDO esistono diversi gruppi di soluzioni tampone fra i quali è possibile scegliere.

Fase 4: assicurarsi di utilizzare le soluzioni tampone nella giusta sequenza durante la taratura. I misuratori METTLER TOLEDO dispongono del riconoscimento automatico della soluzione tampone, tuttavia, altri misuratori potrebbero richiedere una sequenza predefinita.

Fase 5: assicurarsi che il valore del pH del campione rientri nel range di taratura. Ogni soluzione tampone per pH è caratterizzata da una determinata tolleranza, in modo tale che le operazioni di misura al di fuori del range di taratura determinino un'incertezza di misura superiore rispetto alla tolleranza fornita dalle soluzioni tampone. L'illustrazione seguente fornisce una rappresentazione grafica di questo fenomeno.

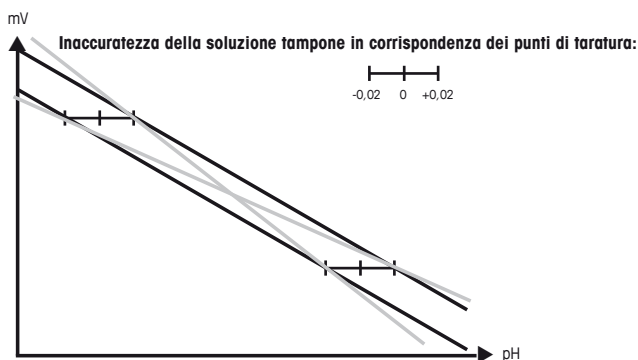


Figura 20. Incertezza di misura all'interno e all'esterno del range di taratura. Dal grafico è possibile osservare che la potenziale inaccuratezza all'esterno dei limiti di taratura aumenta all'allontanarsi della misura dal range di taratura (linee in grigio chiaro). All'interno del range di taratura, l'incertezza rimane nei limiti definiti della soluzione campione di 0,02 unità di pH (linee in grigio scuro).

Consigli per l'uso delle soluzioni tampone

- Conservare sempre ben sigillati i flaconi delle soluzioni tampone e utilizzare immediatamente e solo una volta quelle decantate.
- Assicurarsi che i contaminanti non possano entrare nel flacone della soluzione tampone.
- Conservare la soluzione tampone di taratura a temperatura ambiente costante.
- Non conservare i flaconi di soluzione tampone alla luce diretta del sole.
- Non utilizzare mai una soluzione tampone di taratura scaduta o che si sospetta essere contaminata.

3.4. Verificare l'elettrodo

Esistono diversi segnali solitamente correlati a guasti dell'elettrodo: risposta inaccurata o lenta, letture rumorose e/o instabili, letture fuori scala, nessuna variazione del segnale e l'impossibilità di eseguire tarature su più punti.

Fase 1: controllare i segnali mV. Utilizzare sempre soluzioni tampone fresche durante l'esecuzione di queste verifiche.

- Controllare il potenziale zero passando alla modalità mV e immergendo l'elettrodo per pH in una soluzione tampone a pH 7.00. La lettura deve essere di $0 \text{ mV} \pm 30 \text{ mV}$ con un sistema di riferimento Ag/AgCl (ARGENTHAL™).
- Immergere l'elettrodo in una soluzione tampone a pH 4.01 o 10.00: la lettura del misuratore dovrebbe essere almeno $\pm 150 \text{ mV}$ maggiore rispetto al potenziale zero.

Fase 2: verificare l'elettrolita.

- Controllare che vi sia sufficiente soluzione elettrolitica di riferimento nell'elettrodo (cioè non si applica agli elettrodi riempiti in gel). Il livello dell'elettrolita deve superare quello degli elementi interni e del campione o della soluzione di conservazione.
- Assicurarsi che il foro di riempimento dell'elettrolita (apertura laterale) degli elettrodi riempiti di liquido sia aperto durante la misura. Ciò è necessario per consentire il contatto tra il campione e i sistemi di riferimento.
- Ispezionare visivamente la parte interna dell'elettrodo. In caso di presenza di precipitati, sostituire l'elettrolita. I cristalli dell'elettrolita all'interno e i depositi di sale all'esterno dell'elettrodo possono essere rimossi con acqua distillata.

- Verificare che l'elettrodo sia stato riempito con la soluzione elettrolitica di riferimento e sostituire regolarmente l'elettrolita: svuotare la camera di riferimento, lavare con acqua deionizzata e riempire con una soluzione elettrolitica fresca.

Fase 3: controllare il diaframma.

- Verificare la presenza di segni di ostruzione o scolorimento del diaframma. Se il diaframma è ostruito e l'elettrodo possiede un diaframma in ceramica sostituibile, seguire la descrizione nel manuale di istruzioni per sostituirlo.
- Se il diaframma smerigliato fisso è ostruito, immergere l'elettrodo nell'elettrolita di riferimento caldo (50 - 60 °C) per pochi minuti o fino a che la soluzione elettrolitica di riferimento non fluisce liberamente.
- Nel caso di un diaframma smerigliato mobile, invece, assicurarsi che il diaframma sia pulito e umido dietro il manicotto spostando quest'ultimo con cura (con l'apertura di riempimento chiusa), pulendo e, se necessario, umidificando l'area dietro di esso per poi rimetterlo in posizione.
- Verificare che non vi siano bolle d'aria dietro il diaframma.
- Immergere il diaframma dell'elettrodo per una notte intera in una soluzione tampone a pH 4.
- A volte il materiale che ostruisce il diaframma richiede un'azione più specifica. In questo caso, è importante conoscere la causa dell'ostruzione per poter scegliere il solvente o il reagente più adatto a rimuovere l'ostruzione stessa dal diaframma:
 - Intasamento con AgCl: utilizzare una soluzione di ammoniaca concentrata
 - Intasamento con Ag₂S: utilizzare tiourea all'8% in 0,1 mol/L HCl
 - Intasamento con proteine: utilizzare pepsina al 5% in 0,1 mol/L HCl
 - In caso di contaminazioni diverse, posizionare l'elettrodo con il relativo diaframma all'interno di un bagno a ultrasuoni in 0,1 mol/L HCl

A seguito di una qualsiasi di queste fasi di pulizia, è necessario eseguire una nuova taratura.

Fase 4: controllare la membrana del pH:

- Verificare l'eventualità che la membrana del pH sia danneggiata, contaminata o disidratata. Sgrassare la membrana del pH lavandola con etanolo, acetone o una soluzione saponata. Reidratare quindi la membrana immergendola in una soluzione acida (ad esempio 0,1 mol/L HCl).

- Se le misure sono state eseguite in campioni contenenti proteine, rimuovere i depositi proteici immergendo il bulbo dell'elettrodo in pepsina 5% a 0,1 mol/L HCl⁵.
- Qualora le suddette fasi non dovessero riuscire, provare a rigenerare la membrana del pH in una soluzione di riattivazione contenente NH₄HF₂ per 1-2 minuti⁶. Questa deve essere eseguita come ultima misura disponibile e solo per un breve periodo, poiché la soluzione corrode la membrana del pH.

Fase 5: verificare l'età dell'elettrodo.

- In caso di utilizzo di un elettrodo METTLER TOLEDO, l'età può essere controllata mediante il numero di serie. Il primo numero indica l'anno e i due numeri seguenti la settimana in cui è stato prodotto. Un elettrodo troppo vecchio o usurato deve essere sostituito.

Quasi tutti i problemi che sorgono durante le misure del pH derivano dall'elettrodo o dal campione. Per poter eliminare la causa di questi problemi, tutti i test devono essere eseguiti sempre con soluzioni tampone fresche a temperatura ambiente.

Una volta individuato un elettrodo difettoso, è necessario considerare la possibilità che il campione rappresenti comunque la causa iniziale del problema, poiché potrebbe aver danneggiato l'elettrodo: in futuro potrebbe quindi essere necessario un altro tipo di elettrodo per garantire una durata maggiore (consultare il capitolo 2). Ciononostante, ogni elettrodo ha una determinata vita utile e, a seconda dell'applicazione, della temperatura dei campioni e del trattamento dell'elettrodo, questa può variare da poche ore a diversi anni.

Per ulteriore supporto in merito alla risoluzione dei problemi con il pH consultare il sito web www.electrodes.net

⁵ Questa può essere richiesta a METTLER TOLEDO con il codice articolo 51340068

⁶ Questa può essere richiesta a METTLER TOLEDO con il codice articolo 51340073

4. Teoria completa del pH

Nelle sezioni precedenti sono stati discussi gli aspetti pratici della misura del pH. Questo capitolo tratta principalmente la base teorica delle misure del pH ed è pensato per i lettori che desiderano approfondire la teoria sul pH. Innanzitutto, viene sviluppata la teoria di base del pH, quindi passeremo ad analizzare la teoria dei sensori per poi trattare infine alcuni argomenti speciali.

4.1. Definizione del valore di pH

Secondo Sørensen, il pH viene definito come il logaritmo negativo della concentrazione di ioni H_3O^+ :

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

Dall'equazione è possibile notare che se la concentrazione di ioni H_3O^+ cambia di una decade, il valore di pH varia di un'unità. Questo illustra esattamente l'importanza della possibilità di misurare anche le variazioni più piccole nel valore del pH di un campione.

Spesso, la teoria del pH viene descritta con gli ioni H^+ in connessione con i valori del pH, sebbene lo ione corretto al quale fare riferimento sia lo ione idronio (od ossonio, secondo la denominazione ufficiale fornita dalla IUPAC,) (H_3O^+):



Non sono soltanto gli acidi e le basi a mostrare comportamenti dissociativi per formare ioni idronio o ioni idrossido, ma anche l'acqua pura:



La costante di dissociazione per questo comportamento viene chiamata K_w ed è anche nota come autoionizzazione o autodissociazione dell'acqua:

$$K_w = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]} = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ mol/l (25 } ^\circ\text{C)}$$

Dall'equazione K_w possiamo osservare che quando sono presenti quantità uguali di H_3O^+ e OH^- la soluzione è neutra e ciò si verifica quando sia $[H_3O^+]$ che $[OH^-]$ presentano una concentrazione pari a 10^{-7} mol/L e quindi a pH 7. In presenza di una concentrazione di ioni H_3O^+ più elevata, il valore di pH si sposta nella regione acida della relativa scala, ad esempio una concentrazione di H_3O^+ da 10^{-3} mol/L (e quindi $[OH^-] = 10^{-11} \text{ mol/L}$) fornisce un valore di pH pari a 3.

Per riuscire a misurare questo valore in una soluzione campione dobbiamo sapere come reagiscono i sensori di pH alla concentrazione acida nella soluzione. Analizzeremo questo aspetto in una sezione successiva del presente capitolo.

4.2. Correlazione tra concentrazione e attività

Finora abbiamo considerato solo la concentrazione di acidi e basi come il fattore determinante per la misura del valore del pH. In realtà, ciò che viene effettivamente misurato da un sensore di pH è l'attività degli ioni idronio nella soluzione. Come in molti altri processi chimici, la concentrazione viene utilizzata solo come una semplificazione per l'uso dell'attività di una soluzione.

In molte condizioni, l'uso della concentrazione rappresenta un'ottima approssimazione rispetto all'uso dell'attività.

L'attività degli ioni idrogeno (a_{H^+}) viene definita dalla loro concentrazione e dal coefficiente di attività (γ_{H^+}). In questo caso, la concentrazione viene solitamente data come la molalità ($b = \text{mol/kg}$ di solvente) e non come la molarità ($c = \text{mol/L}$ di soluzione), giacché la prima offre una definizione meno ambigua. L'attività è quindi data da:

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+} \cdot b_{H^+}$$

Nelle soluzioni diluite è possibile effettuare l'approssimazione $a_{H^+} = b_{H^+}$. La costante dell'attività non è universale: il valore di questo numero dipende a sua volta da diversi fattori, come temperatura (T), forza ionica totale (I), costante dielettrica, carica ionica (z), dimensione degli ioni (in Angstrom) e la densità (d) del mezzo.

Sono due gli effetti principali che possono essere osservati nell'individuazione della differenza tra attività e concentrazione ionica. Si tratta dei cosiddetti effetto sale ed effetto del mezzo.

L'influenza dei sali presenti in una soluzione di cui viene misurato il valore del pH è chiamato effetto sale. Esso è indicato dal simbolo

$$\gamma_{H^+}^x$$

e viene definito come:

$$\log \gamma_{H^+}^x = \frac{-0,5 \cdot I^{1/2}}{1 + 3 \cdot I^{1/2}}$$

In questa equazione, I è il simbolo della forza ionica totale $\frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$

Se presupponiamo, nel caso della misura del pH, che sia l'anione che lo ione idrogeno siano monovalenti, $\gamma_{\pm}$ sarà uguale a 1 e la forza ionica totale I verrà determinata dalla molalità. L'influenza dell'effetto sale sul coefficiente di attività delle concentrazioni di ioni selezionate è illustrato nella seguente tabella.

Molalità	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
Coefficiente di attività	0,967294	0,935044	0,915247	0,857205	0,829586

Figura 21. Tabella che illustra l'effetto sale sulla relazione di molalità dell'attività.

Se ora confrontiamo una misura del pH in una soluzione di 0,01 mol/L HCl con o senza presenza di sale, otteniamo la seguente comparazione:

Soluzione di 0,01 mol/L HCl:	soluzione di 0,01 mol/L HCl con 0,09 mol/L KCl:
$\begin{aligned} pH &= -\log(b_{H^+} \cdot \gamma_{H^+}^x) \\ &= -\log(0,01 \times 0,915) \\ &= -\log(9,15 \times 10^{-3}) \\ &= 2,04 \end{aligned}$	$\begin{aligned} pH &= -\log(b_{H^+} \cdot \gamma_{H^+}^x) \\ &= -\log(0,01 \times 0,829) \\ &= -\log(0,829 \times 10^{-3}) \\ &= 2,08 \end{aligned}$

Da questo esempio è possibile evincere che il valore di pH aumenta di 0,04 unità (l'attività di H^+ si riduce) in soluzioni con una forza ionica maggiore. Questo spiega perché le soluzioni con lo stesso contenuto acido possono mostrare differenti valori di pH nel caso in cui vi siano altri ioni di sale nella soluzione.

Il secondo effetto che collega l'attività alla concentrazione è il cosiddetto effetto del mezzo. Questo effetto viene contrassegnato con il simbolo:

$$\gamma_{H^+}^m$$

Esso mostra l'influenza che il mezzo (solvente e così via) avrà sull'attività degli ioni H^+ . Nell'ambito di questo effetto, le interazioni elettrostatiche e chimiche giocano un ruolo importante. Ad esempio, l'attività degli ioni H^+ è 200 volte superiore nell'etanolo che in acqua.

Quando teniamo conto sia dell'effetto sale che di quello del mezzo, la relazione tra concentrazione e attività diventa quindi:

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+}^x \cdot \gamma_{H^+}^m \cdot b_{H^+}$$

Da questi esempi possiamo notare che è molto importante disporre di una conoscenza dettagliata del campione misurato, poiché più sono definite in modo accurato le condizioni di misura, più riproducibili sono i valori del pH ottenuti.

4.3. Soluzioni tampone

Le soluzioni tampone rappresentano una parte molto importante di una misura accurata del pH. Le soluzioni tampone standard vengono usate per tarare i sensori di pH e per verificarne le prestazioni. La proprietà più importante di una soluzione tampone per pH è la sua capacità tampone, da cui prende il nome. Questa proprietà consente alla soluzione tampone di mantenere un valore di pH costante, anche se sostanze esterne vengono introdotte nella soluzione.

La capacità tampone della soluzione dipende dal fatto che gli acidi deboli si dissociano solo parzialmente, determinando la seguente reazione di equilibrio:



In questa reazione di equilibrio, l'anione A^- può fungere da base, poiché ha la facoltà di allontanare i protoni dal sistema. L'acido HA non dissociato, tuttavia, è in grado di fornire i protoni al sistema.

Una soluzione tampone nel suo stato di equilibrio presenta quindi anioni sufficienti (A^-) da assorbire gli eventuali protoni aggiunti al sistema, ma possiede anche acido non dissociato sufficiente per sostituire gli eventuali protoni allontanati dal sistema. Poiché l'acido non dissociato HA può fungere da donatore di H^+ e l'acido dissociato A^- da accettore di H^+ , una soluzione tampone avrà la massima potenza quando sia HA che A^- sono presenti in concentrazioni uguali.

Se osserviamo più da vicino la teoria delle soluzioni tampone, possiamo scoprire l'idoneità di una determinata soluzione. Ciò dipende da diverse proprietà della soluzione tampone, ad esempio la capacità tampone, le influenze della temperatura e le modifiche del valore di pH dovute alla diluizione della soluzione stessa. Queste proprietà sono documentate per numerose soluzioni tampone standard e possono essere riscontrate nella letteratura.

Dalla formula sopra riportata possiamo definire la costante di equilibrio per un acido dissociato come segue:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Questa può essere ridefinita meglio come

$$\frac{1}{[H^+]} = \frac{1}{K_a} \frac{[A^-]}{[HA]} \text{ assumendo poi il logaritmo su entrambi i lati:}$$

$$\log \left(\frac{1}{[H^+]} \right) = \log \left(\frac{1}{K_a} \right) + \log \left(\frac{[A^-]}{[HA]} \right)$$

Poiché $\log(1/[H^+]) = -\log[H^+] = \text{pH}$ e $\log(1/K_a) = -\log K_a = \text{p}K_a$, otteniamo quindi:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[A^-]}{[HA]} \right) \text{ (Henderson-Hasselbalch)}$$

Questa è nota come equazione di HENDERSON-HASSELBALCH.

Da quest'ultima equazione è possibile osservare che se una soluzione tampone è al suo massimo, e quindi $[A^-] = [HA]$, il valore di pH corrisponde al logaritmo negativo della costante di dissociazione,

$$\text{pH} = \text{p}K_a$$

Questa equazione è molto utile quando si crea una soluzione tampone da un acido debole con un valore pKa noto.

Capacità della soluzione tampone (B)

Per capacità della soluzione tampone si intende l'abilità di una soluzione tampone di mantenere il suo valore di pH anche dopo l'aggiunta di un acido o di una base forte.

Come descritto nella sezione precedente, la capacità massima della soluzione tampone si ottiene quando $\text{pH} = \text{p}K_a$, ma la capacità della soluzione tampone complessiva di un acido o di una base debole è limitata a $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$.

Come esempio di capacità della soluzione tampone di un acido debole, si analizzerà la curva di titolazione dell'acido acetico (CH_3COOH) con ioni OH^- titolati nella soluzione (Figura 22). L'acido acetico ha un valore $\text{p}K_a$ di 4,8, quindi la soluzione parte con un valore basso del pH che poi cresce all'aumentare della titolazione degli ioni idrossido all'interno della soluzione stessa. All'inizio, il cambiamento appare notevole con ogni goccia di soluzione di idrossido, ma quando le concentrazioni di acido non dissociato e dissociato cominciano a uguagliarsi, la curva si appiattisce. Poiché $[A^-] = [HA]$ quando $\text{pH} = \text{p}K_a$, ci si attende che la curva

diventi piatta avvicinandosi al valore di pH 4.8, ovvero quello per il quale la capacità della soluzione tampone dovrebbe essere più marcata.

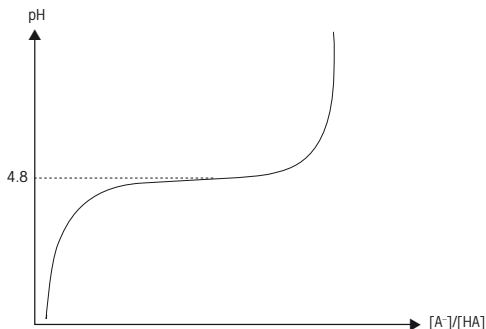


Figura 22. Capacità della soluzione tampone dell'acido acetico.

Quando si creano o si utilizzano soluzioni tampone, è necessario prestare attenzione anche alle influenze esterne sull'equilibrio acido/base. Un esempio di questa eventualità può essere rappresentato dall'assorbimento di CO_2 dall'aria.

Valore di diluizione (ΔpH)

Il valore di diluizione di una soluzione tampone indica quanto varia il valore del pH quando la soluzione tampone viene diluita con una quantità uguale di acqua distillata.

Un valore di diluizione positivo indica che il pH aumenterà, mentre un valore di diluizione negativo comporta la riduzione del pH all'aumentare della soluzione.

Effetto della temperatura ($\Delta\text{pH}/\Delta T$)

Abbiamo visto che il valore del pH deriva dall'attività degli ioni H^+ presenti nella soluzione. Poiché l'attività degli ioni dipende dalla temperatura, questa influenzerà anche il valore del pH.

Il coefficiente di temperatura esprime le variazioni del valore del pH per $^{\circ}\text{C}$.

4.4. La catena di misura nella configurazione di misura del pH

Nel capitolo 1.3 abbiamo visto che una misura del pH è in effetti la misura di un potenziale. Il potenziale variabile di un elettrodo sensibile al pH viene misurato a fronte del potenziale stabile di un elettrodo di riferimento. Nella Figura 7 era illustrata una configurazione di misura.

Il principio della configurazione è che i conduttori metallici all'interno dei 2 elettrodi sono collegati l'un l'altro tramite uno o più elettroliti per formare una catena galvanica. A questa catena galvanica (elettrodo per pH e di riferimento) è collegato un misuratore con elevata resistenza d'ingresso che connette internamente i due elettrodi e misura il potenziale della catena E.

Questo potenziale galvanico E viene definito dall'equazione di Nernst:

$$E = E_0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \cdot \log a_{H^+}$$

che abbiamo precedentemente visto nella figura 6.

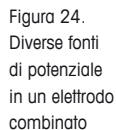
Per poter confrontare i potenziali galvanici di diversi elettrodi con sistemi di riferimento differenti, è stato introdotto l'elettrodo a idrogeno standard (standard hydrogen electrode, SHE) o elettrodo a idrogeno normale (normal hydrogen electrode, NHE) come elettrodo di riferimento universale. Il potenziale dello SHE è per definizione pari a zero per tutte le temperature. Lo SHE è costituito da un foglio platinato che viene immerso in una soluzione di $a_{H^+} = 1,0$ e circondato da idrogeno gassoso a una pressione di 1 bar.

Nell'equazione di Nernst E_0 è il potenziale standard a $a_{H^+} = 1$. Il fattore $2.3 RT/nF$ (E_N) è la pendenza dell'elettrodo per pH e fornisce la variazione nel potenziale misurato con cambiamento decuplicato in termini di attività di H^+ o per unità di pH. Il valore di E_N dipende dalla temperatura T in gradi Kelvin e viene spesso denominato fattore di pendenza. Nella figura 23 presentiamo alcuni esempi di pendenza a determinate temperature.

Temperatura	Valore E_N (mV)
0 °C	$E_N = 54,2$ mV
25 °C	$E_N = 59,2$ mV
50 °C	$E_N = 64,1$ mV

Figura 23. Dipendenza della temperatura dal fattore di pendenza dell'elettrodo per pH.

Se si osserva più in dettaglio il potenziale misurabile della catena E dall'equazione di Nernst, si scopre che esso è composto da diversi punti intermedi di potenziale, illustrati nella figura 24.



Il potenziale E1 viene trasferito all'interno del vetro della membrana del pH tramite lo strato di gel presente sulla membrana in vetro e la membrana in vetro del pH (come illustrato nella figura 8), dove è presente un altro strato gelatinoso che interfaccia l'interno dell'elettrodo per pH e la soluzione tampone interna. Nella figura 24, la differenza di potenziale tra l'esterno e l'interno della membrana in vetro del pH rappresenta il potenziale E2.

Ciò avviene fisicamente attraverso il trasferimento del potenziale tramite un equilibrio degli ioni idrogeno che si presenta sull'interfaccia tra la soluzione di misura e lo strato di gel esterno della membrana del pH. Se l'attività degli ioni idrogeno è diversa nelle due fasi, si verificherà il trasporto degli ioni idrogeno stessi. Ciò determina una variazione sullo strato della fase, che previene eventuali ulteriori trasporti di H^+ . Il potenziale che ne deriva è responsabile delle differenti attività degli ioni idrogeno nella soluzione campione e nello strato di gel. Il numero di ioni idrogeno presenti nello strato di gel è dato dallo scheletro di acido silicico della membrana in vetro e può essere considerato una costante, quindi indipendente dalla soluzione di misura.

Il potenziale nello strato di gel esterno della membrana sensibile al pH viene quindi trasferito dagli ioni Li^+ presenti nella membrana in vetro verso l'interno della membrana in vetro, dove sorge un altro potenziale del limite di fase (E3 nella figura 24).

Il potenziale E3 viene quindi trasferito al filo nell'elettrodo per pH (E4) attraverso la soluzione tampone interna dell'elettrodo per pH e da lì al misuratore.

Elettrodo di riferimento

Quando il segnale della catena (E1-E4) di potenziale dell'elettrodo per pH arriva al misuratore, all'interno di quest'ultimo deve essere disponibile un segnale di riferimento a fronte del quale poter misurare il segnale del pH. Questa operazione viene effettuata con la parte di riferimento dell'elettrodo, dove un'altra catena di potenziale (E5 - E6) garantisce questa stabilità di potenziale indipendentemente dalla soluzione campione.

Dal misuratore è presente un collegamento all'elemento di riferimento dell'elettrodo di riferimento e, da lì, un'interfaccia tra l'elemento di riferimento e la soluzione elettrolitica di riferimento (potenziale E5).

Dei diversi elementi di riferimento, quello in argento/cloruro d'argento è diventato il più importante. Rispetto all'elettrodo a calomelano, il riferimento in argento/cloruro d'argento presenta notevoli vantaggi, ma sono state per lo più motivazioni ambientali a determinare la quasi totale scomparsa del primo.

Il passaggio successivo è rappresentato dal potenziale E6, ovvero il collegamento tra l'elettrolita di riferimento all'interno dell'elettrodo di riferimento e la soluzione campione sulla parte esterna dell'elettrodo. Anche in questo caso è importante che il potenziale sia stabile poiché viene

utilizzato come segnale di riferimento. Ovviamente, il diaframma è molto importante per questo particolare contatto giacché consente la diffusione degli ioni.

La proprietà critica del diaframma è la sua capacità di diffusione degli ioni, che genera il potenziale di diffusione (E_6/E_{diff}). Quest'ultimo dipende non solo dal tipo di diaframma e dalle sue proprietà, ma anche dagli ioni che vengono diffusi.

Poiché E_{diff} rappresenta una parte del potenziale in ogni catena di misura, i valori del pH di differenti soluzioni di misura possono essere confrontati, in senso stretto, solo se il potenziale di diffusione è identico in tutte le soluzioni. Nella pratica questo non è sempre possibile, perciò si cerca di mantenere un valore E_{diff} ridotto e costante per limitare l'errore di misura.

La velocità di migrazione degli ioni è determinata dalla loro carica e dimensione. Quest'ultima non è dettata dalla dimensione "netta" dello ione, ma da quella della sua sfera d'idratazione. Tutti gli ioni in soluzioni acquose sono circondati da molecole polari d'acqua. Ciò significa, ad esempio, che uno ione litio di piccole dimensioni ma ben idratato migra più lentamente rispetto a uno ione potassio molto più grande ma poco idratato. Poiché gli ioni H^+ e OH^- migrano secondo meccanismi completamente diversi, dispongono di una mobilità ionica molto più elevata rispetto a tutti gli altri ioni. Nella figura 25 vengono riportati alcuni esempi di velocità di migrazione di diversi ioni.

Mobilità ioniche (in $10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{s} \cdot \text{V}$) a 25°C			
H^+	36,25	OH^-	20,64
Li^+	4,01	F^-	5,74
Na^+	5,19	Cl^-	7,91
K^+	7,62	NO_3^-	7,41
NH_4^+	7,62	CH_3COO^-	4,24

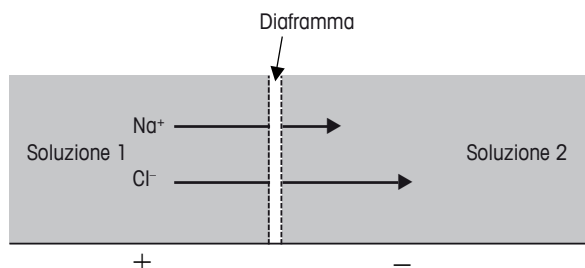


Figura 25. Mobilità ionica e diffusione degli ioni attraverso il diaframma.

Utilizzando l'esempio degli ioni sodio e cloruro, è possibile osservare dalla tabella e dalla figura qui sopra che essi si diffondono attraverso un diaframma dalla soluzione 1 nella soluzione 2 a velocità diverse. Poiché gli ioni Cl^- nella soluzione migrano più velocemente rispetto agli ioni Na^+ , si verifica una separazione delle cariche.

Quest'ultima determina a sua volta un potenziale di diffusione che neutralizza la migrazione iniziale. L'equilibrio dinamico che ne deriva richiede un tempo di stabilizzazione lungo. Ciò significa che le diverse velocità di diffusione degli ioni nell'elettrolita di riferimento attraverso il diaframma determinano un tempo di risposta più lento dell'elettrodo. È perciò molto importante che il diaframma sia molto poroso e consenta un buon flusso dell'elettrolita, in modo tale che il tempo di risposta sia il più breve possibile.

La separazione delle cariche, e quindi anche il potenziale di diffusione E_{diff} , aumenta quando la mobilità dei cationi e degli anioni è molto diversa. Questo effetto è particolarmente evidente nelle soluzioni fortemente acide e basiche, ovvero le tipiche soluzioni spesso utilizzate nelle misure del pH.

Un altro fattore che determina il valore di E_{diff} è la possibilità che una delle due soluzioni sia molto diluita. Un classico esempio di una simile misura del pH è rappresentato dai campioni carenti di ioni, ad esempio l'acqua pura. In questo caso, anche il potenziale di diffusione aumenta, poiché la differenza di carica viene amplificata dal campione carente di ioni all'esterno del diaframma.

Per mantenere quanto più possibile al minimo il potenziale di diffusione, è necessario assicurarsi che l'elettrolita di riferimento sia rappresentato da una soluzione concentrata ed equitrasferente (uguale mobilità di anio-

ni e cationi). È il caso degli elettroliti di riferimento KCl e KNO_3 più diffusi, come è possibile osservare nella figura 25.

Tuttavia, nonostante tali precauzioni, il potenziale di diffusione per valori estremi del pH è considerevolmente uniforme a quello degli elettroliti di riferimento. Ciò è dimostrato nell'esempio seguente (a 25 °C):

Elettrolita interno	Soluzione campione	Potenziale di diffusione	ΔpH
KCl (sat.)	HCl (1 mol/L)	$E_{\text{diff}} = + 14,1 \text{ mV}$	0.238 unità di pH
KCl (sat.)	NaOH (1 mol/L)	$E_{\text{diff}} = - 8,6 \text{ mV}$	0.145 unità di pH

Questa descrizione del potenziale di diffusione rende evidente come alcune misure del pH saranno quindi più difficili di altre. È importante prestare particolare attenzione alle soluzioni molto diluite o a quelle povere di ioni, ad esempio le soluzioni non acquose. In casi simili, il potenziale di diffusione diventa molto alto e dà luogo a un segnale di riferimento instabile.

4.5. Taratura/ regolazione della configurazione di misura di pH

Il misuratore prevede due impostazioni che vengono adattate allo specifico elettrodo ad esso collegato e che sono influenzate al momento della modifica della configurazione dell'elettrodo per pH e del misuratore. Poiché le impostazioni da regolare sono due, ne consegue che la regolazione minima da eseguire sarà una taratura a due punti.

Per poter compensare eventuali deviazioni dai valori teorici è necessario regolare il punto di zero e la pendenza. Queste deviazioni si verificano per via di comportamenti non ideali dell'elettrodo. Una soluzione tampone con valore di pH pari a 7.00 corrisponde al punto di zero della maggior parte degli elettrodi per pH in vetro ed è particolarmente indicata per la taratura del punto di zero. Nella maggior parte dei casi, a seconda del range di misura atteso, è consigliabile utilizzare le soluzioni tampone con pH 4.01 o pH 9.21 (o 10.00) per regolare la pendenza.

Nella figura seguente vengono illustrate entrambe le regolazioni. Il grafico sulla sinistra mostra la regolazione dell'offset per rendere visibile la deviazione di mV dal valore teorico di 0 mV a pH 7.00. Sulla destra è possibile osservare la regolazione della pendenza. In questo caso viene presentata la deviazione dal valore teorico di 59,16 mV/pH a 25 °C.

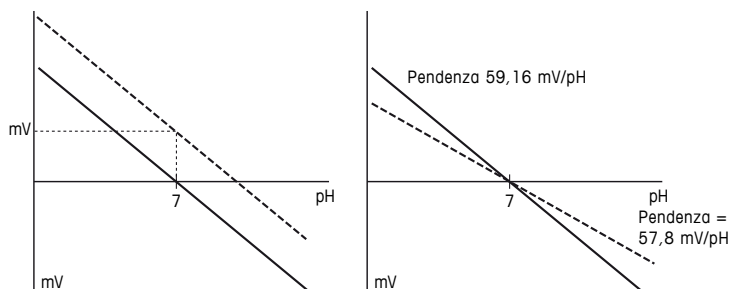


Figura 26. Sinistra: regolazione dell'offset di un elettrodo per pH nel pHmetro; destra: regolazione della pendenza di un elettrodo per pH. Le linee continue indicano il comportamento ideale, mentre quelle tratteggiate mostrano il comportamento effettivo.

4.6. L'influenza della temperatura sulle misure del pH

Le temperatura influenza tanto l'elettrodo quanto il campione. Tale influenza verrà analizzata in maniera più approfondita nelle sezioni seguenti.

Dipendenza dalla temperatura dell'elettrodo

La temperatura influenza un elettrodo per pH in diversi modi:

Pendenza

Se si considera l'equazione di Nernst, che esprime la relazione tra i valori mV misurati e il valore del pH del campione di un elettrodo per pH, è possibile notare come la pendenza fornisca la temperatura in gradi Kelvin:

$$E = E_0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \cdot \log a_{H^+}$$

Utilizzando tutti i valori appropriati, con l'eccezione della temperatura in gradi Kelvin (T), si ottiene:

$$E = E_0 - 0,198 \cdot T \cdot pH$$

Da questa equazione è possibile notare chiaramente come la pendenza di un elettrodo dipenda in maniera lineare dalla temperatura. Per via di tale dipendenza lineare, il comportamento è totalmente prevedibile e può essere compensato da un pHmetro e un elettrodo con sensore di temperatura integrato.

Intersezione isotermica

L'intersezione isotermica dipende dal comportamento dei singoli potenziali E1-E6 e rappresenta una caratteristica di ogni elettrodo. Per un elettrodo ideale, le rette di taratura di temperature diverse dovrebbero intersecarsi in corrispondenza del punto di zero dell'elettrodo (pH 7.00/0 mV) e la pendenza dovrebbe essere sempre proporzionale alla temperatura assoluta.

Poiché il potenziale complessivo dell'elettrodo per pH è costituito dalla somma dei vari E1-E6, tutti caratterizzati dai rispettivi rapporti di dipendenza con la temperatura, l'intersezione isotermica potrebbe non sempre coincidere con il punto di zero dell'elettrodo.

È importante che l'intersezione isotermica e il punto di zero. Associati a un elettrodo siano quanto più vicini possibile, giacché a una maggiore prossimità di entrambi al valore di pH 7 corrisponde una riduzione dell'errore nella compensazione della temperatura. L'errore di misura aumenta a fronte di un incremento della differenza di temperatura tra la soluzione di taratura e la soluzione campione; questi errori si presentano nell'ordine di 0.1 unità di pH. Il valore più accurato del pH si ottiene quando la temperatura della soluzione campione e quella di taratura sono identiche.

Questi errori di misura sono illustrati nella figura 27.

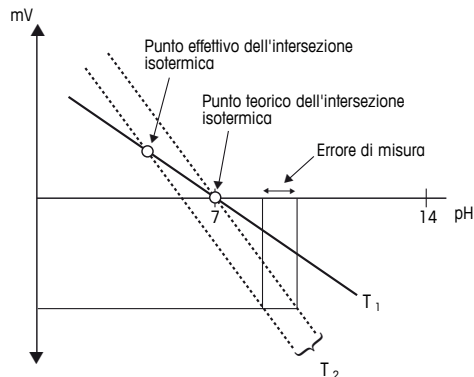


Figura 27. Intersezione isotermica: teoria e pratica.

Se l'intersezione isotermica effettiva non coincide con quella teorica, l'errore di misura può essere piuttosto ampio, a seconda della differenza di temperatura tra i campioni o tra la soluzione campione e quella di taratura. Inoltre, l'errore può diventare significativo se l'intersezione isotermica effettiva è molto distante da quella teorica ed è presente una differenza di temperatura tra la misura e la taratura.

Altri fenomeni legati alla temperatura

Il tempo di risposta dell'elettrodo può essere influenzato anche dalle variazioni di temperatura che si verificano durante o tra le misure. Se la variazione nella temperatura del mezzo è rapida, un elettrodo per pH convenzionale oscillerà finché la temperatura dell'elettrodo e quella del mezzo non saranno uguali. Affinché un elettrodo combinato possa reagire rapidamente alle variazioni di temperatura nel campione, la temperatura dell'elettrodo per pH interno e quella dell'elettrodo di riferimento esterno devono essere sempre identiche. Ciò è possibile solo utilizzando una disposizione simmetrica dell'elettrodo di riferimento e di quello per pH.

Dipendenza dalla temperatura del campione misurato

Ogni soluzione campione presenta una temperatura tipica e un comportamento del pH che possono essere espressi con il cosiddetto coefficiente di temperatura. Poiché questa variazione del pH è diversa per ogni campione, è quasi impossibile riuscire a compensarla.

Il primo aspetto da notare è il fatto che la costante di dissociazione dell'acqua dipende dalla temperatura. Nell'acqua pura, quando la temperatura aumenta da 0 a 100 °C, il punto neutro scende di 1.34 unità di pH a fronte del prodotto degli ioni che dipendono dalla temperatura. In altre parole, il valore K_w dell'acqua si riduce all'aumentare della temperatura. Un comportamento simile può essere osservato negli acidi e nelle basi.

Il coefficiente di temperatura è determinato da due parametri:

- coefficiente di attività (γ)
- costante di dissociazione acida

La dipendenza dalla temperatura della costante di attività γ aumenta quando il valore di γ è molto diverso da 1, ovvero in presenza di un'ampia deviazione tra la concentrazione e l'attività di una soluzione. È il caso

delle soluzioni concentrate o della presenza di ioni con carica elettrica elevata.

La costante di dissociazione acida pK_a dipende anch'essa dalla temperatura, ma questa relazione non è lineare: ciò significa che il comportamento di dissociazione di un acido varia con la temperatura. Tale comportamento di dissociazione determina un cambiamento nella concentrazione di H^+ e nella temperatura e, di conseguenza, un effettiva variazione del valore del pH.

In generale, i sistemi acido/base organici presentano un coefficiente di temperatura più elevato rispetto ai sistemi inorganici e le soluzioni alcaline dipendono molto più dalla temperatura rispetto alle soluzioni acide. Questo concetto viene illustrato negli esempi seguenti:

Valore del pH a:	20 °C	30 °C
0,001 mol/L HCl	3,00	3,00
0,001 mol/L NaOH	11,17	10,83
Soluzione tampone a base di fosfato	7,43	7,40
Soluzione tampone Tris	7,84	7,56

Questi esempi mostrano chiaramente che coefficienti di temperatura importanti possono essere associati anche a soluzioni quasi neutre e che pertanto la temperatura deve essere presa in considerazione quando si confrontano le misure del pH ottenute a temperature differenti. Idealmente, per poter effettuare dei confronti, i campioni dovrebbero essere misurati alla stessa temperatura.

In generale, non è possibile eseguire la compensazione della temperatura per variazioni effettive del pH nelle soluzioni chimiche. Tuttavia, sono state stabilite delle tabelle di compensazione della temperatura per le soluzioni tampone standard. Le tabelle delle soluzioni tampone standard METTLER TOLEDO sono riportate nell'appendice 5.1. Queste tabelle sono inoltre integrate in tutti i pHmetri METTLER TOLEDO e vengono utilizzate automaticamente quando un sensore di temperatura viene collegato al pHmetro stesso. Ciò garantisce l'uso del valore corretto del pH per la soluzione tampone alla temperatura alla quale viene effettuata la taratura.

4.7. Fenomeni associati a speciali soluzioni di misura

Possono verificarsi diversi problemi quando si eseguono misure in campioni non composti da soluzioni acquose, limpide e facili da misurare. Questi problemi possono avere un'origine elettrica o chimica e vengono brevemente illustrati in questa sezione.

Errore alcalino

L'effetto alcalino è il fenomeno per cui gli ioni H^+ nello strato di gel della membrana sensibile al pH vengono parzialmente o completamente sostituiti da ioni alcalini. Ciò determina una misura del pH troppo bassa rispetto al numero di ioni H^+ presenti nel campione. In condizioni estreme per le quali l'attività degli ioni H^+ può essere trascurata, solo la membrana in vetro risponde agli ioni sodio.

Anche se l'effetto viene chiamato errore alcalino, sono solo gli ioni sodio o litio a provocare disturbi considerevoli. L'effetto si amplifica all'aumentare della temperatura e del valore del pH ($pH > 9$) e può essere minimizzato utilizzando uno speciale vetro per la membrana del pH. Nella figura 28 è illustrato l'esempio del comportamento di un elettrodo in queste condizioni.

Errore acido

Nei mezzi particolarmente acidi, le molecole acide vengono assorbite dallo strato di gel e ciò determina una riduzione dell'attività degli ioni H^+ nello strato gelatinoso. Di conseguenza, viene registrato un valore artificialmente elevato del pH. L'errore acido è meno fastidioso di quello alcalino e viene preso in considerazione solo per valori molto bassi del pH. Nella figura 28 viene illustrato anche questo aspetto.

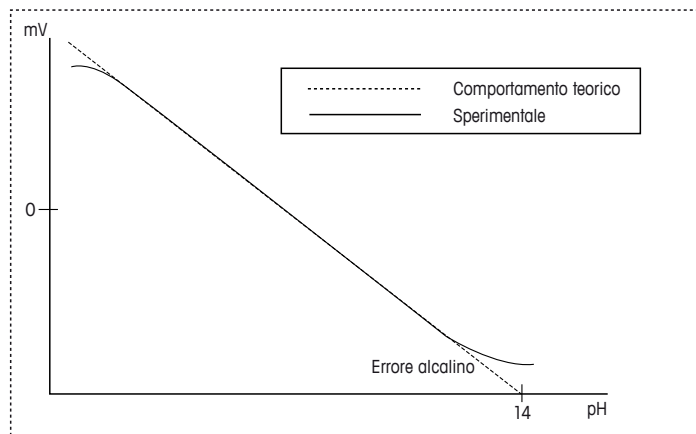
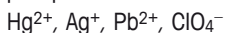


Figura 28. Illustrazione del comportamento dell'elettrodo in caso di errore alcalino e acido.

Reazioni con l'elettrolita di riferimento

Un'altra fonte di problemi può essere rappresentata dal verificarsi di reazioni chimiche tra gli elettroliti e la soluzione misurata. I precipitati che ne risultano ostruiscono i pori del diaframma determinando un considerevole aumento della resistenza elettrica.

Quando si utilizza l'elettrolita di riferimento KCl, i seguenti ioni possono precipitare e formare composti a bassa solubilità:



Il cloruro d'argento potrebbe inoltre reagire con bromuro, ioduro, cianuro e specialmente con i solfuri e i composti solforati, ad esempio cistina e cisteina. La contaminazione con solfuro d'argento scurisce il diaframma. Come descritto nel capitolo 2.1, la contaminazione del diaframma può determinare misure insoddisfacenti dovute a:

- un aumento nel tempo di risposta dell'elettrodo oppure
- un potenziale di diffusione (E_{diff}) che penetra nella misura del pH come errore diretto

Per prevenire queste reazioni tra l'elettrolita e la soluzione campione, è possibile utilizzare un elettrolita che non reagisce con i suddetti ioni oppure un elettrodo con un diaframma doppio e un ponte elettrolitico che non reagisce con il campione.

Mezzi organici

La misura del pH nei mezzi organici o in soluzioni non acquose (meno del 5% d'acqua) pone una problematica peculiare, poiché la definizione classica di pH non si applica a tali campioni.

Quando si determina il valore di pH in campioni non acquosi è importante notare che il range convenzionale del pH compreso tra 0 e 14, basato sul comportamento di dissociazione dell'acqua, non è pertanto valido. In questo caso, è l'equilibrio di dissociazione ad essere rilevante, ovvero il prodotto ionico del solvente utilizzato e non il prodotto ionico dell'acqua. Ciò può dare luogo a range di concentrazione completamente diversi per gli ioni H^+ presenti nel solvente e quindi a una diversa scala di pH. La figura 28 mostra questo aspetto presentando gli effettivi range del pH validi per alcuni solventi comuni.

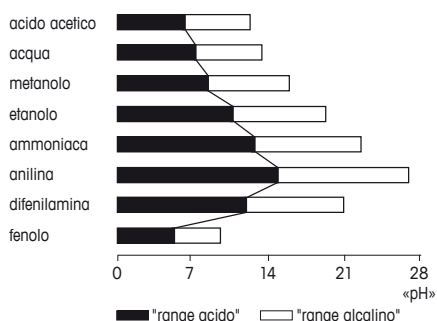


Figura 29. Scala del pH in solventi diversi

Nelle applicazioni che prevedono solventi non acquosi, si è soliti misurare il pH relativo e non quello assoluto, ad esempio nelle titolazioni nell'olio. In questo caso a essere importante è il salto di potenziale osservato quando la reazione si avvia al completamento e non la scala del pH. Quando si esegue la misura del pH in un campione non acquoso è importante ricordare che la misura non fornirà un valore assoluto del pH. Inoltre, l'elettrodo perderà il suo strato di gel idratato attorno alla membrana sensibile al pH. Per garantire che sia comunque possibile effettuare le misure, è necessario reidratare lo strato gelatinoso in una soluzione acquosa ricca di ioni tra un esperimento e l'altro.

Se si desidera effettuare misure quantitative in solventi non acquosi, è possibile preparare una curva di taratura associata all'elettrodo per pH in vetro con diversi campioni che presentano una composizione nota corrispondente alle condizioni dei campioni da misurare. Ciò permette di differenziare le diverse composizioni dei campioni durante la misura, senza dover quantificare un valore assoluto.

È importante ricordare che i solventi non acquosi sono generalmente molto carenti di ioni e ciò può determinare delle instabilità di misura.

5. Appendici

5.1. Tabelle delle temperature per le soluzioni tampone METTLER TOLEDO

Temperatura	Soluzioni tampone standard per pH METTLER TOLEDO								NIST/DIN 19266		
5,0	1,67	2,02	4,01	7,09	9,45	10,65	10,25	11,72	4,004	6,950	9,392
10,0	1,67	2,01	4,00	7,06	9,38	10,39	10,18	11,54	4,001	6,922	9,331
15,0	1,67	2,00	4,00	7,04	9,32	10,26	10,12	11,36	4,001	6,900	9,277
20,0	1,68	2,00	4,00	7,02	9,26	10,13	10,06	11,18	4,003	6,880	9,228
25,0	1,68	2,00	4,01	7,00	9,21	10,00	10,01	11,00	4,008	6,865	9,183
30,0	1,68	1,99	4,01	6,99	9,16	9,87	9,97	10,82	4,015	6,853	9,144
35,0	1,69	1,99	4,02	6,98	9,11	9,74	9,93	10,64	4,026	6,845	9,110
40,0	1,69	1,98	4,03	6,97	9,06	9,61	9,89	10,46	4,036	6,837	9,076
45,0	1,70	1,98	4,04	6,97	9,03	9,48	9,86	10,28	4,049	6,834	9,046
50,0	1,71	1,98	4,06	6,97	8,99	9,35	9,83	10,10	4,064	6,833	9,018

Mettler-Toledo GmbH, Analytical

CH-8606 Greifensee, Svizzera

Tel.: +41 22 567 53 22

Fax +41 22 567 53 23

www.mt.com/pH

Per ulteriori informazioni

Soggetto a modifiche tecniche

© 02/2018 Mettler-Toledo GmbH, 30454518

Marketing pH Lab/MarCom Analytical