

# La misurazione del pH

**Relatore: Fulvio Borrino**

# Pi come potenza

*Il valore della concentrazione dello ione idrogeno è quindi espresso mediante il fattore di normalità della soluzione in esame, e tale fattore è scritto nella forma di una potenza negativa di 10... vorrei qui semplicemente segnalare che uso il nome di **wasserstoffionenexponent** e l'espressione  $p_{H^*}$  per il valore numerico dell'esponente di tale potenza*

Enzymstudien.  
II. Mitteilung.  
Über die Messung und die Bedeutung der Wasserstoffionen-  
konzentration bei enzymatischen Prozessen.<sup>1)</sup>  
Von  
S. P. L. Sørensen.  
(Aus dem Carlsberg-Laboratorium, Kopenhagen.)  
(Eingegangen am 29. Mai 1909.)

Per Sørensen si era trattato di una semplice esigenza di sintesi, dal momento che la concentrazione normale di ioni idrogeno nell'acqua a 18 °C risultava pari a

$$10^{-7,07}$$

che in termini di  $p_{\text{H}^*}$  diventava un semplice

$$7,07$$



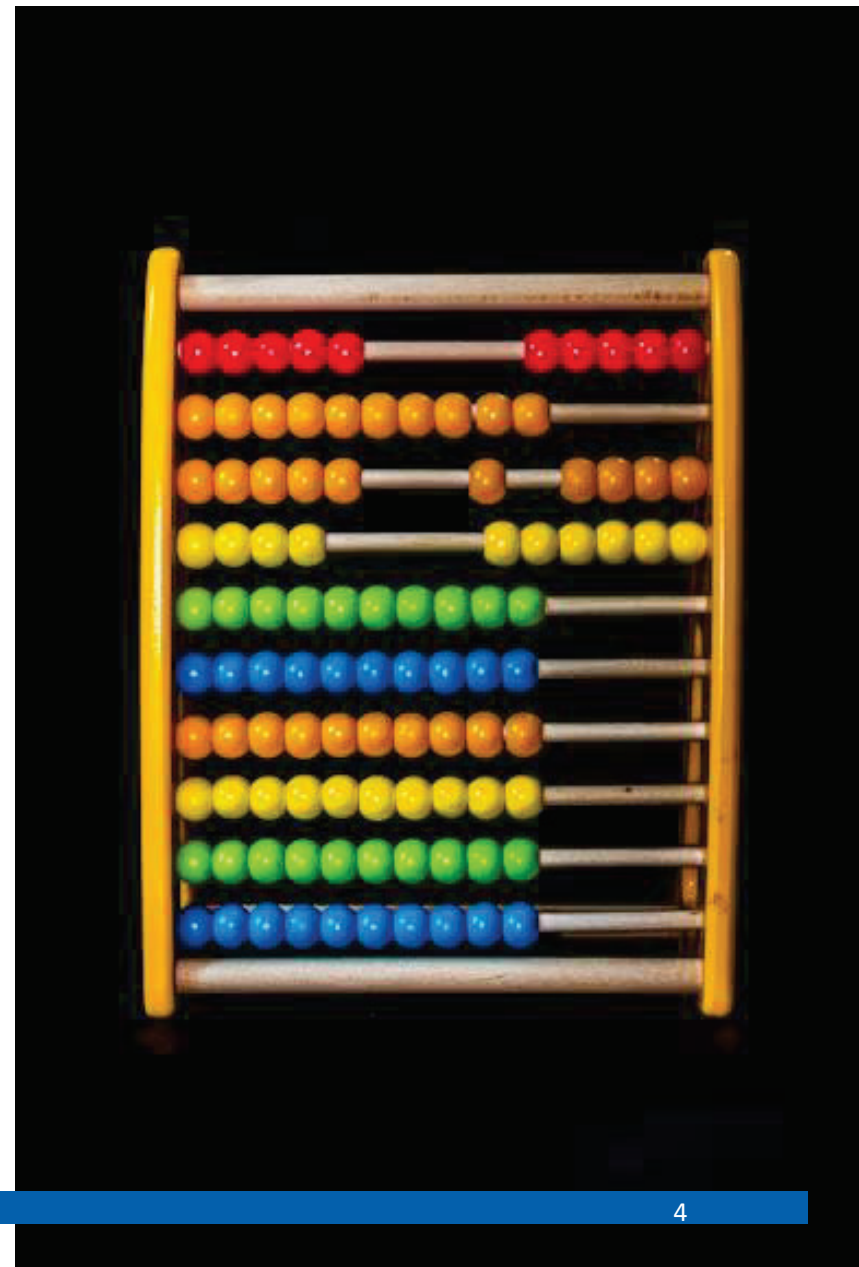
<https://videnskab.dk>

Se ne deduce che...

... i valori di  $p_{H^*}$  non sono affatto limitati al campo 0 - 14

l'acido cloridrico concentrato (circa 35% in peso) ha un pH negativo, prossimo a -1

una soluzione 5 M di NaOH ha un pH prossimo a 14,7



Il rapido successo dell'idea di Sørensen rese prioritarie le esigenze tipografiche, che determinarono l'abbandono del corsivo per la *p*, l'abbandono del pedice per la H e l'abbandono del simbolo \*

pH



La definizione attuale, metrologicamente rigorosa, è quella presente nel Gold Book di IUPAC

The quantity pH is defined in terms of the activity of hydrogen(1+) ions (hydrogen ions) in solution:

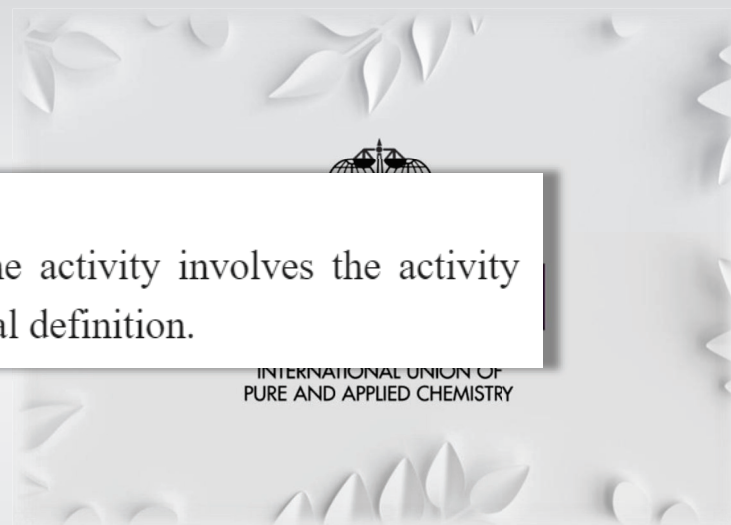
$$\text{pH} = -\lg[a(\text{H}^+)] = -\lg[m(\text{H}^+)\gamma_m(\text{H}^+)/m^\ominus]$$

where  $a(\text{H}^+)$  is the activity of hydrogen ion (hydrogen 1+) in aqueous solution,  $\text{H}^+(\text{aq})$ ,  $\gamma_m(\text{H}^+)$  is the *activity coefficient* of  $\text{H}^+(\text{aq})$  (molality basis) at molality  $m(\text{H}^+)$ , and  $m^\ominus = 1 \text{ mol kg}^{-1}$  is the standard molality.

La definizione è frutto del brillante sforzo teorico che ha cercato di ridurre la chimica alla fisica mediante la termodinamica, ma presenta un problema metrologico non proprio trascurabile

**Notes:**

1. pH cannot be measured independently because calculation of the activity involves the activity *coefficient* of a single ion. Thus it can be regarded only as a notional definition.



## Come è possibile misurare una grandezza non misurabile ?

2. The establishment of *primary pH standards* requires the application of the concept of 'primary method of measurement', assuring full *traceability* of the results of all measurements and their uncertainties. Any limitation in the theory of determination of experimental variables must be included in the estimated uncertainty of the method.

Per misurare il pH è richiesta l'applicazione di un metodo primario di misurazione: quale ?

3. The primary method for measurement of pH involves the use of a cell without transference, known as the Harned cell: Pt (s)|H<sub>2</sub> (g)|Buffer S, Cl<sup>-</sup> (aq)|AgCl(s)|Ag (s) The equation for this cell can be rearranged to give:

$$-\lg[a(\text{H}^+)\gamma(\text{Cl}^-)] = \frac{E - E^\ominus}{(R T \ln 10)/F} + \lg[m(\text{Cl}^-)/m^\ominus]$$

in una cella senza trasporto i due elettrodi sono immersi nella stessa soluzione

## La cella di **Harned**

Pt | H<sub>2</sub> | soluzione, Cl<sup>-</sup> | AgCl | Ag

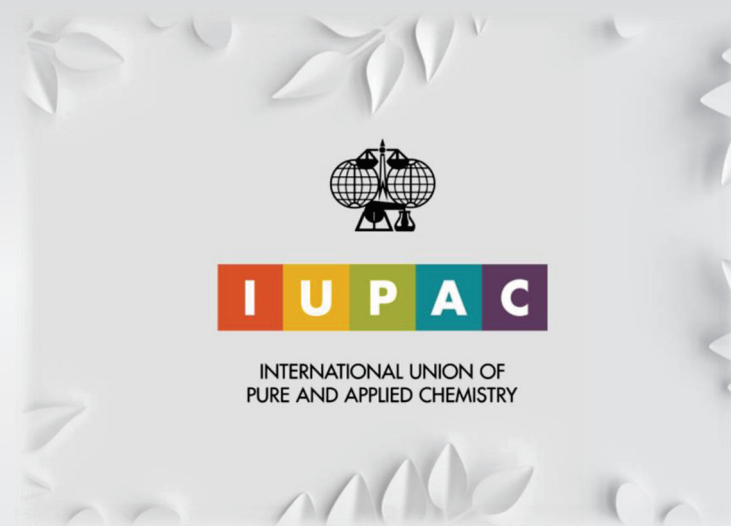


Come si usa una cella di Harned per attribuire a una soluzione un valore di pH riferibile al sistema internazionale di unità di misura ?

1. Si riempie la cella con una soluzione 0,01 molale di HCl, acido di cui si conoscono valori **sperimentali** del coefficiente di attività  $\gamma(\text{HCl})$ : il valore di  $E^\theta$  può essere calcolato come

$$\Delta E_{0,01} + 2k \lg[m(\text{HCl})] + 2k \lg[\gamma(\text{HCl})] - k/2 \lg[p^0/p]$$

dove  $k = RT \ln 10 / F$ ,  $p^0 = 101,325 \text{ kPa}$  e  $p =$  valore in kPa della pressione d'idrogeno nella cella



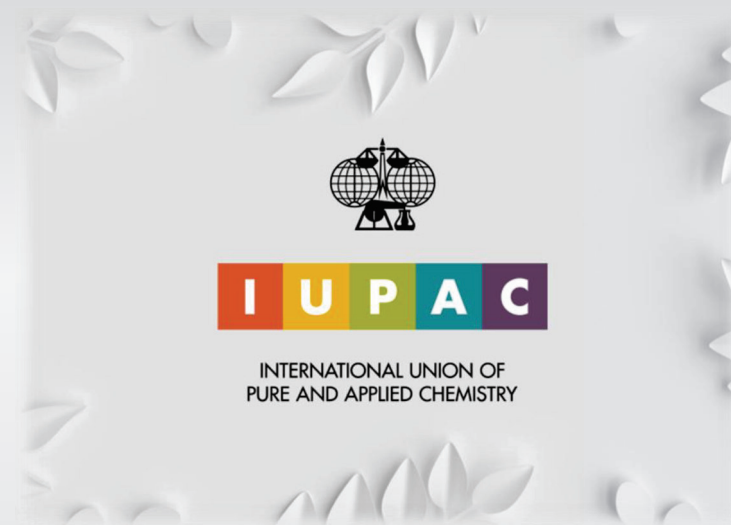
2. Si svuota la cella e si introduce la soluzione di forza ionica nota di cui si vuole stabilire il pH + una quantità nota di KCl (molalità di  $\text{Cl}^- = m_1$ ), per poi calcolare il valore

$$-\lg[a(\text{H}^+)\gamma(\text{Cl}^-)] = \Delta E_{m1}/k + \lg[m_1] - 1/2 \lg[p^0/p]$$

3. Si ripete l'operazione con almeno altre due diverse molalità dello ione cloruro ( $m_2$  e  $m_3$ )

4. Si estrapola il valore  $-\lg[a(\text{H}^+)\gamma(\text{Cl}^-)]^0$  corrispondente a  $m(\text{Cl}^-) = 0$

(se l'aggiunta di KCl determina un aumento della forza ionica inferiore al 20%, la relazione è lineare)



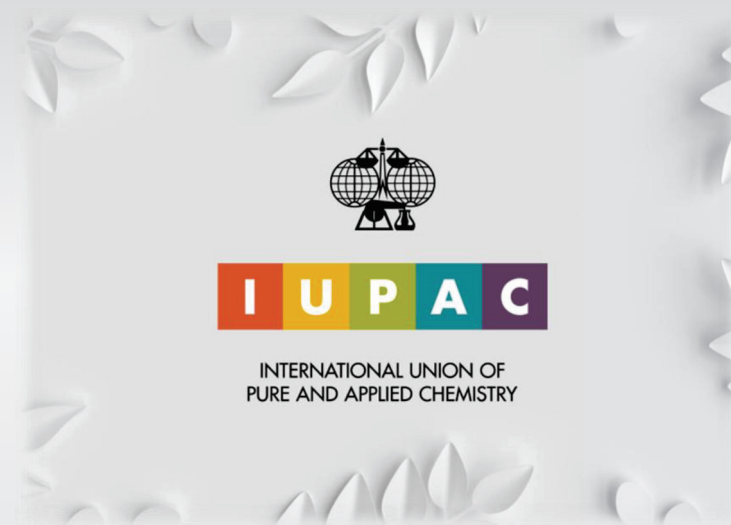
5. Si calcola infine il risultato come

$$\text{pH} = -\lg[a(\text{H}^+)\gamma(\text{Cl}^-)]^0 + \lg[\gamma(\text{Cl}^-)]^0$$

Il secondo termine non può essere misurato, ma se la forza ionica  $I$  della soluzione è  $< 0,1$  mol/kg, può essere calcolato applicando la convenzione di **Bates–Guggenheim**:

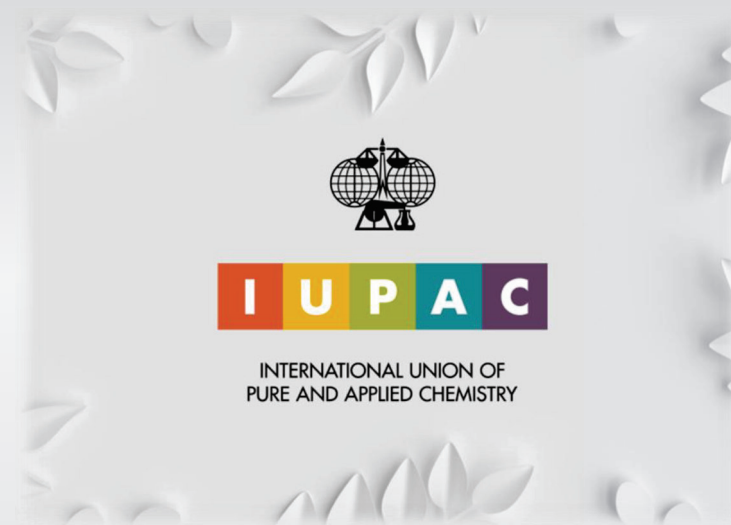
$$\lg[\gamma(\text{Cl}^-)]^0 = -AI^{1/2}/[1 + 1,5(I^{1/2})]$$

dove  $A$  è la costante di Debye–Hückel (0,5058 a 20 °C e 0,5100 a 25 °C)



Anche al metrologo più distratto non può sfuggire il fatto che l'ultimo passaggio dipende da un calcolo e da una convenzione

Perché il procedimento possa essere considerato un metodo primario di misurazione, occorre quindi calcolare il contributo all'**incertezza** derivante dalla convenzione di Bates-Guggenheim, che consiste nell'aver fissato a 1,5 il coefficiente B dell'equazione di Debye-Hückel

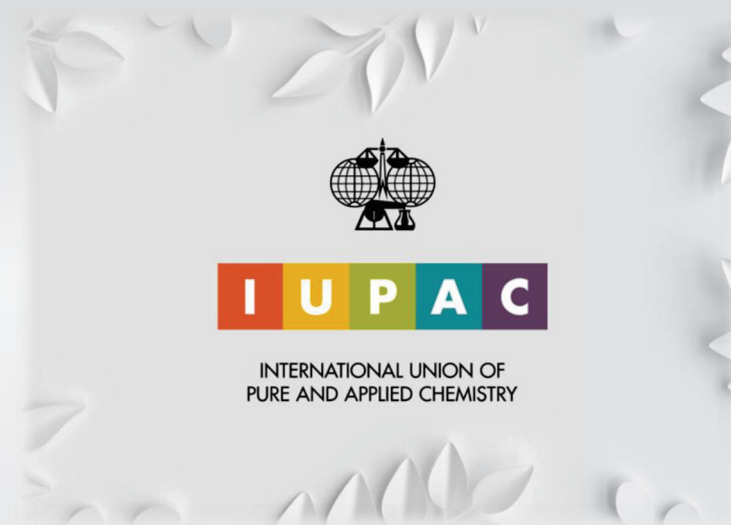


L'importante è esagerare !

Variando il coefficiente... tra 1,0 e 2,0 si ottiene un intervallo di  $\pm 0,012$  ( $I = 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ ) e  $\pm 0,007$  ( $I = 0,05 \text{ mol kg}^{-1}$ ). Pertanto, un'incertezza di **0,01** dovrebbe coprire l'intera entità della variazione

*I valori di pH indicati senza questo contributo alla loro incertezza **non** possono essere considerati riferibili al SI*

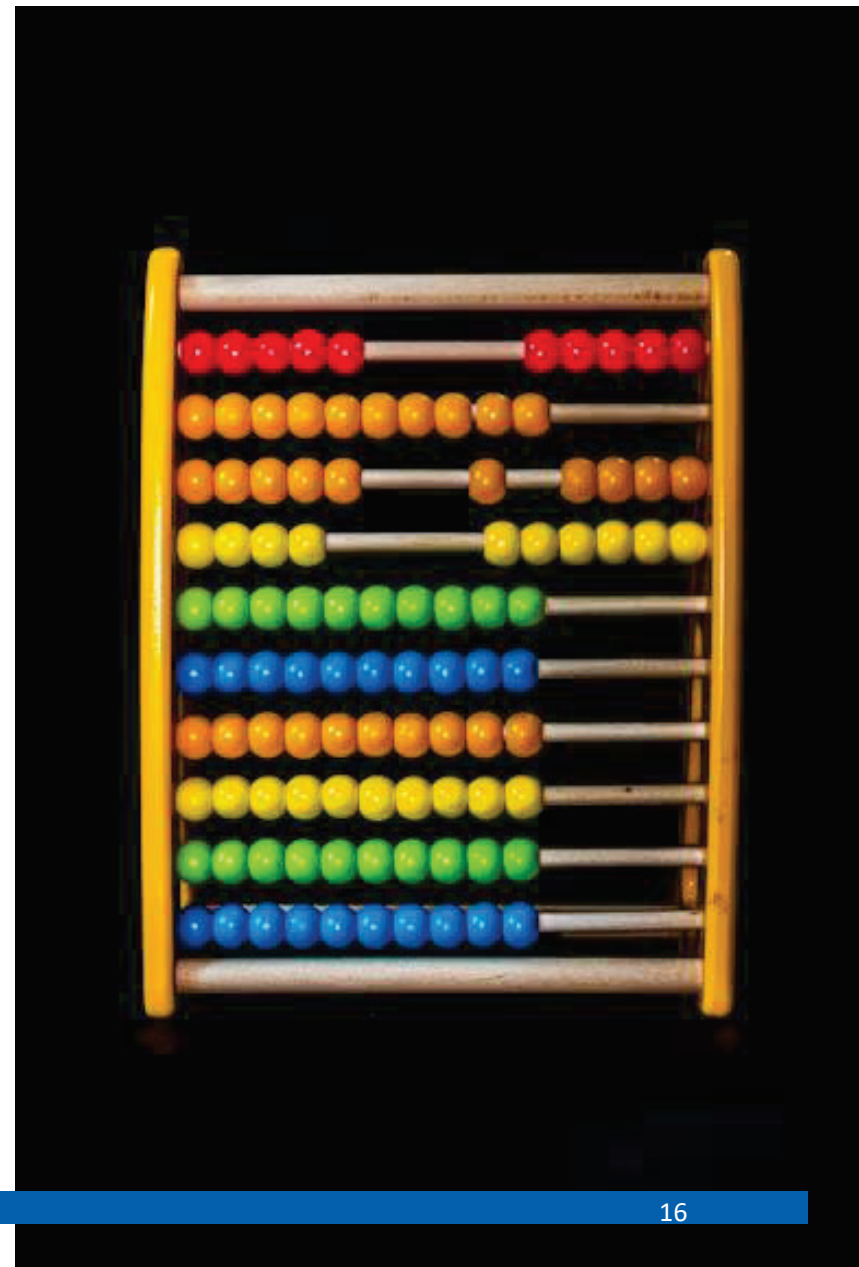
(Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 11, pp. 2169–2200, 2002)



Se ne deduce che...

... presentando un valore di  $\text{pH} = 7,054 \pm 0,005$

il laboratorio che emette il rapporto di prova sta dichiarando che tale risultato **NON** è riferibile al sistema internazionale di unità di misura



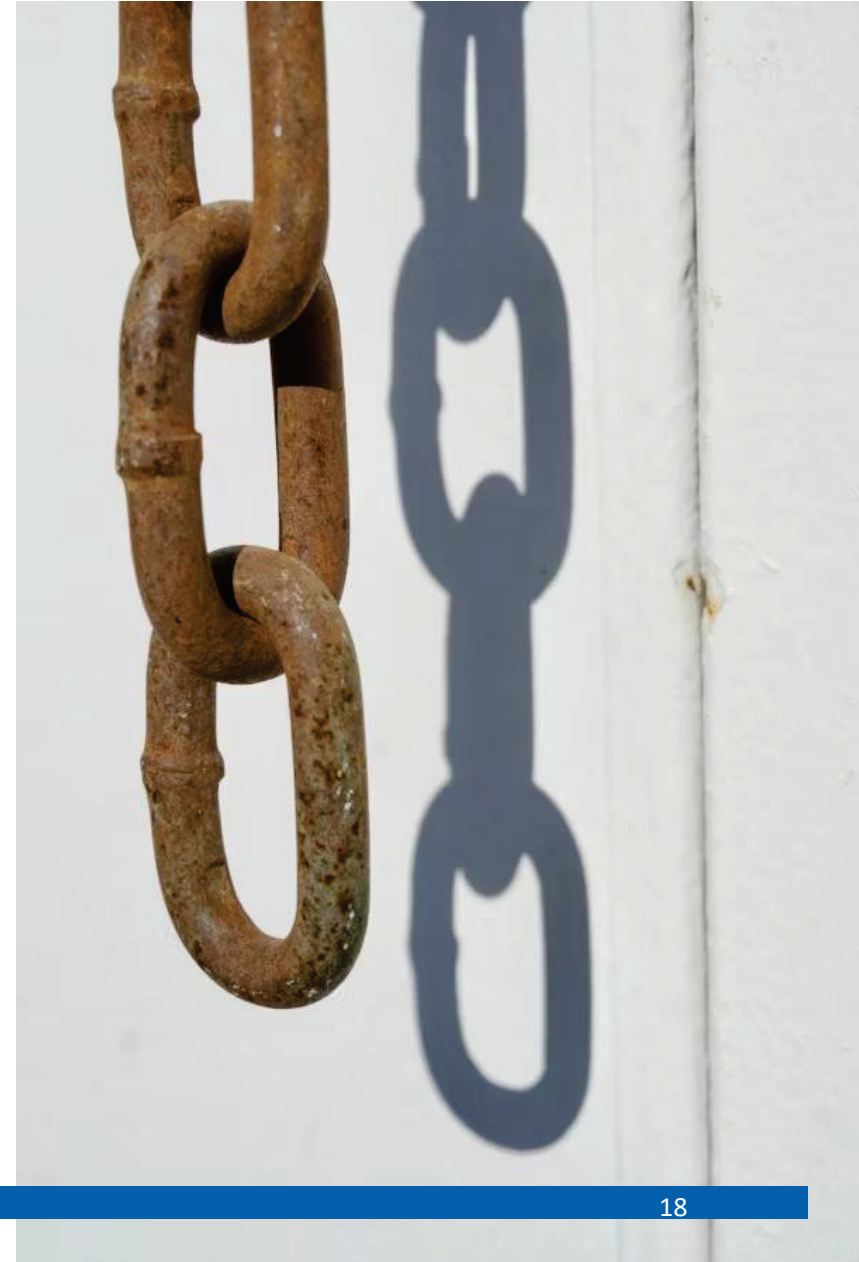
È proprio necessario impiegare una cella di Harned per ottenere valori riferibili di pH ?

4. Practical pH measurements generally use cells with liquid junctions in which, consequently, liquid junction potentials,  $E_j$ , are present. Measurements of pH are not normally performed using the Pt|H<sub>2</sub> electrode, but rather the glass (or other H<sup>+</sup> - selective) electrode, whose response factor ( $dE / dpH$ ) usually deviates from the Nernst slope. The associated uncertainties are significantly larger than those associated with fundamental measurements using the Harned cell. Nonetheless, incorporation of the uncertainties for the primary method, and for all subsequent measurements, permits the uncertainties for all procedures to be linked to the **primary standards** by an unbroken chain of comparisons.

# Gli standard primari

Come realizzare allora una catena di riferibilità metrologica del pH ?

Primo anello della catena: standard primari con valori di pH determinati mediante la cella di Harned (e perciò riferibili al SI)



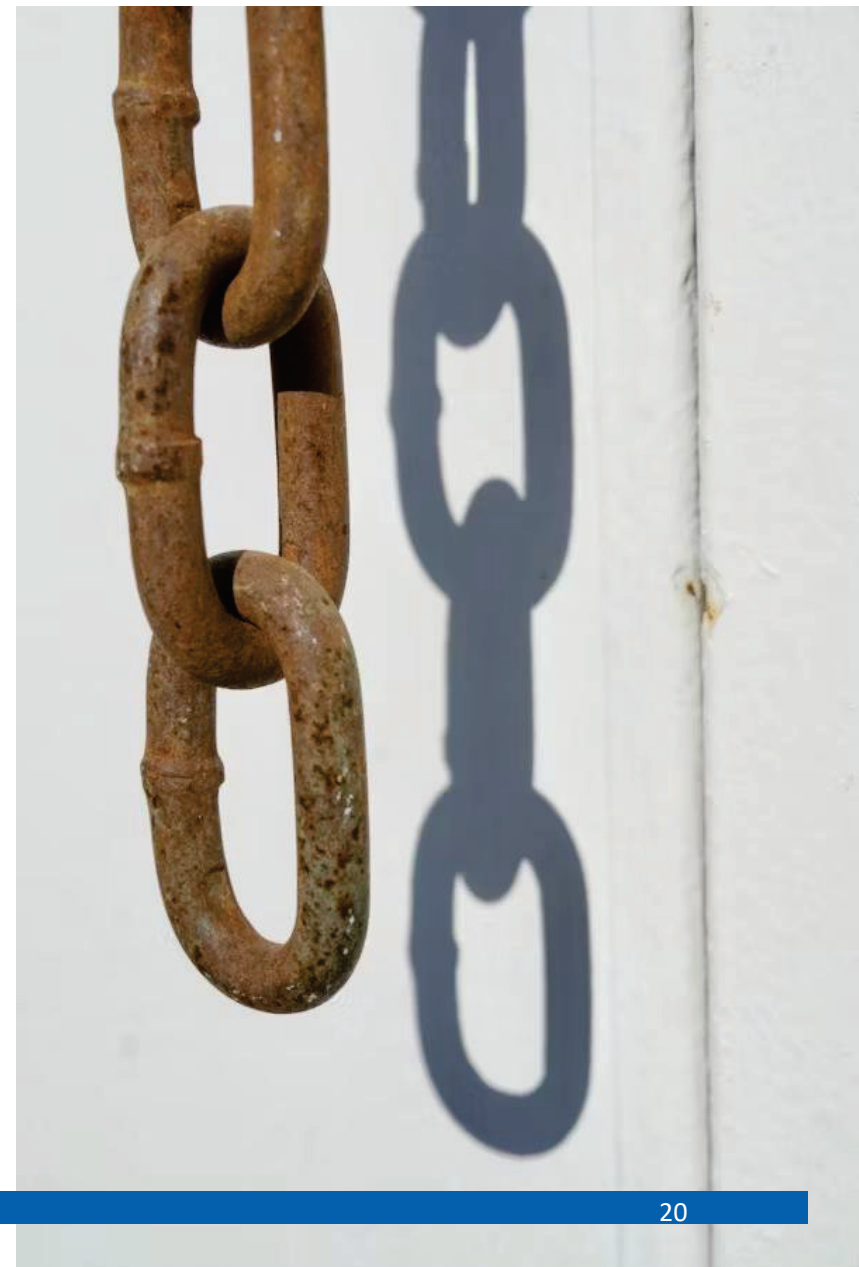
Qualsiasi soluzione può essere impiegata per realizzare uno standard primario ?

NO, deve possedere le seguenti caratteristiche:

- un potere tampone compreso tra 0,016 e 0,070 (mol OH<sup>-</sup>)/pH
- una variazione di pH per dimezzamento della concentrazione compresa tra 0,01 e 0,20
- una dipendenza dalla temperatura inferiore a  $\pm 0,01 \text{ K}^{-1}$



- una forza ionica  $\leq 0,1$  mol/kg (per giustificare l'applicazione della convenzione di Bates–Guggenheim)
- il certificato di un istituto metrologico nazionale riferito a un lotto
- una differenza interlotto  $< 0,003$
- soluti stabili più di 5 anni allo stato solido
- un potenziale residuo di giunto liquido (RLJP) con un effetto inferiore a 0,01



RLJP può essere misurato determinando in successione con la cella di Harned il pH del tampone fosfato equimolare 0,025 mol/kg (S1) e quello dello standard in esame (S2):  $\text{pH}_{\text{IS1}}$  e  $\text{pH}_{\text{IS2}}$

Il potenziale  $\Delta E_{\text{II}}$  della cella  $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{S1} | \text{KCl} \geq 3,5 \text{ M} | \text{S2} | \text{H}_2 | \text{Pt}$  in assenza del doppio potenziale di giunto liquido corrisponderebbe a

$$\Delta E_{\text{I}} = \ln 10 \cdot RT / F \cdot [\text{pH}_{\text{IS2}} - \text{pH}_{\text{IS1}}]$$

Ponendo per convenzione quello del tampone fosfato = 0

$$\text{RLJP}_{\text{S2}} = \Delta E_{\text{I}} - \Delta E_{\text{II}}$$



<https://sordalab.com>

tampone fosfato  
equimolare

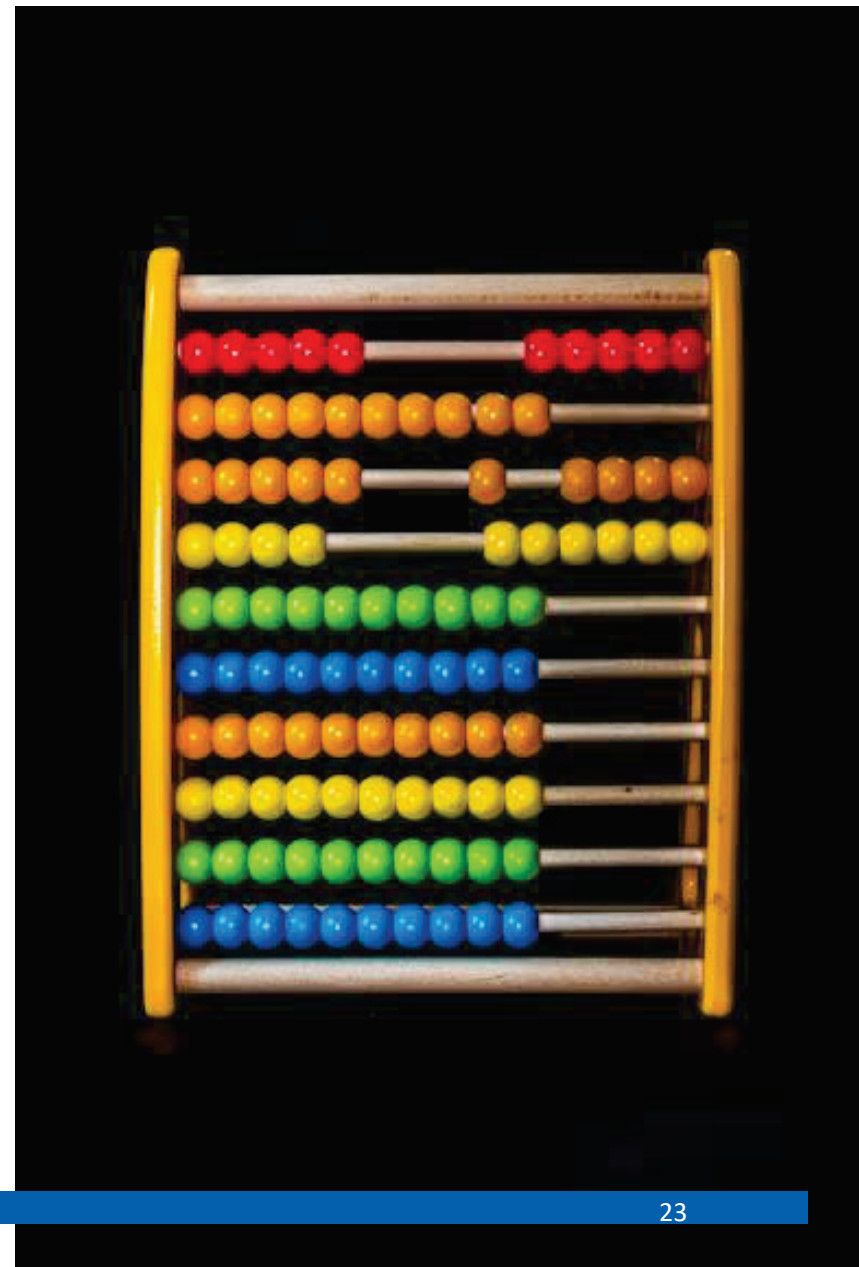
Primary standards (PS)	Temp./°C										
	0	5	10	15	20	25	30	35	37	40	50
Sat. potassium hydrogen tartrate (at 25 °C)						3.557	3.552	3.549	3.548	3.547	3.549
0.05 mol kg <sup>-1</sup> potassium dihydrogen citrate	3.863	3.840	3.820	3.802	3.788	3.776	3.766	3.759	3.756	3.754	3.749
0.05 mol kg <sup>-1</sup> potassium hydrogen phthalate	4.000	3.998	3.997	3.998	4.000	4.005	4.011	4.018	4.022	4.027	4.050
0.025 mol kg <sup>-1</sup> disodium hydrogen phosphate + 0.025 mol kg <sup>-1</sup> potassium dihydrogen phosphate	6.984	6.951	6.923	6.900	6.881	6.865	6.853	6.844	6.841	6.838	6.833
0.03043 mol kg <sup>-1</sup> disodium hydrogen phosphate + 0.008695 mol kg <sup>-1</sup> potassium dihydrogen phosphate	7.534	7.500	7.472	7.448	7.429	7.413	7.400	7.389	7.386	7.380	7.367
0.01 mol kg <sup>-1</sup> disodium tetraborate	9.464	9.395	9.332	9.276	9.225	9.180	9.139	9.102	9.088	9.068	9.011
0.025 mol kg <sup>-1</sup> sodium hydrogen carbonate + 0.025 mol kg <sup>-1</sup> sodium carbonate	10.317	10.245	10.179	10.118	10.062	10.012	9.966	9.926	9.910	9.889	9.828

Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 11, pp. 2169–2200, 2002

Se ne deduce che...

... i tamponi con pH 7,00 e 10,00 a 25 °C **NON**  
sono standard primari

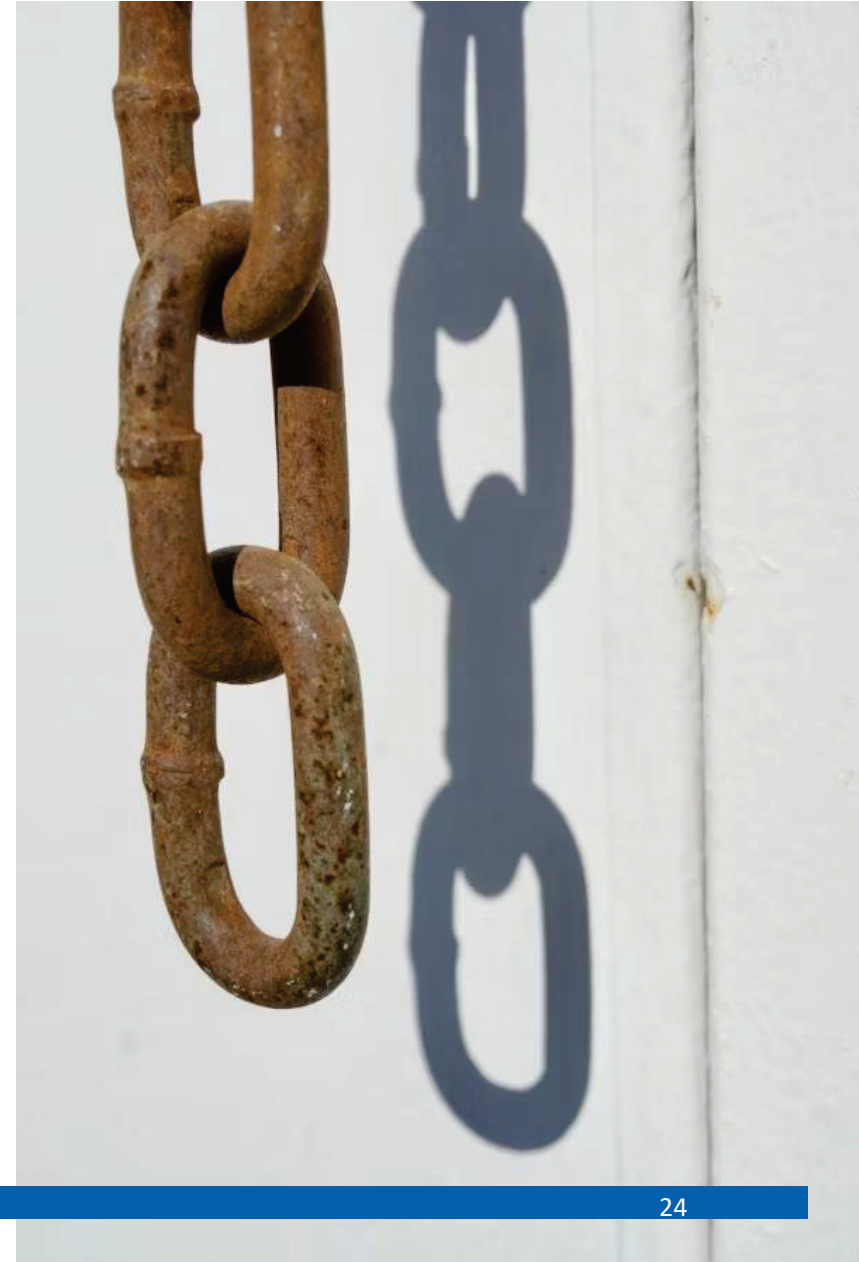
... il tampone a pH 4,00 potrebbe invece esserlo



# Gli standard secondari

Secondo anello della catena: gli standard secondari

Sono soluzioni che non posseggono i requisiti degli standard primari, ma il cui valore di pH può essere misurato con cella di Harned e certificato da un istituto metrologico nazionale



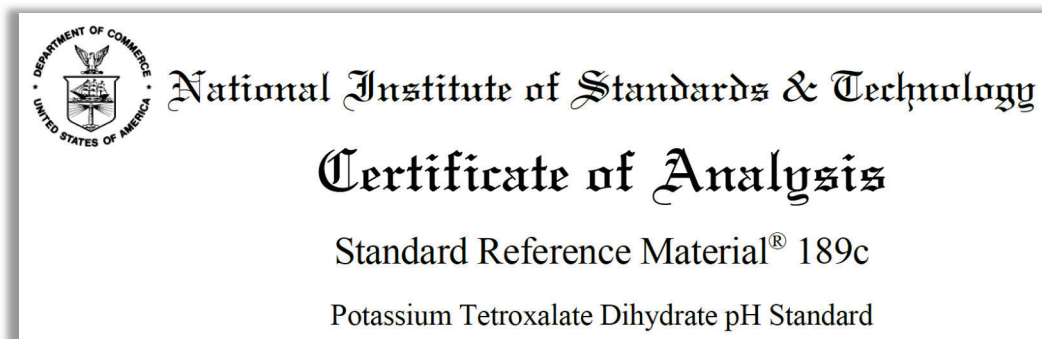
Secondary standards	Temp./°C									
	0	5	10	15	20	25	30	37	40	50
0.05 mol kg <sup>-1</sup> potassium tetroxalate <sup>a</sup> [5,17]		1.67	1.67	1.67	1.68	1.68	1.68	1.69	1.69	1.71
0.05 mol kg <sup>-1</sup> sodium hydrogen diglycolate <sup>b</sup> [31]		3.47	3.47	3.48	3.48	3.49	3.50	3.52	3.53	3.56
0.1 mol dm <sup>-3</sup> acetic acid + 0.1 mol dm <sup>-3</sup> sodium acetate [25]	4.68	4.67	4.67	4.66	4.66	4.65	4.65	4.66	4.66	4.68
0.1 mol dm <sup>-3</sup> acetic acid + 0.1 mol dm <sup>-3</sup> sodium acetate [25]	4.74	4.73	4.73	4.72	4.72	4.72	4.72	4.73	4.73	4.75
0.02 mol kg <sup>-1</sup> piperazine phosphate <sup>c</sup> [32]	6.58	6.51	6.45	6.39	6.34	6.29	6.24	6.16	6.14	6.06
0.05 mol kg <sup>-1</sup> tris hydrochloride + 0.01667 mol kg <sup>-1</sup> tris <sup>c</sup> [5]	8.47	8.30	8.14	7.96	7.84	7.70	7.56	7.38	7.31	7.07
0.05 mol kg <sup>-1</sup> disodium tetraborate	9.51	9.43	9.36	9.30	9.25	9.19	9.15	9.09	9.07	9.01
Saturated (at 25 °C) calcium hydroxide [5]	13.42	13.21	13.00	12.81	12.63	12.45	12.29	12.07	11.98	11.71

*i valori sono definiti alla seconda cifra decimale*

<sup>a</sup>potassium trihydrogen dioxalate (KH<sub>3</sub>C<sub>4</sub>O<sub>8</sub>)  
<sup>b</sup>sodium hydrogen 2,2'-oxydiacetate  
<sup>c</sup>2-amino-2-(hydroxymethyl)-1,3 propanediol or tris(hydroxymethyl)aminomethane

Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 11, pp. 2169–2200, 2002

A proposito di cifre decimali, occhio al valore !



Per ogni valore di temperatura, il certificato di NIST fornisce due valori di pH

es. a 25 °C: **1**  $1,677 \pm 0,010$  e **2**  $1,6766 \pm 0,0016$

solo il primo, la cui incertezza comprende il contributo della convenzione di Bates-Guggenheim, è riferibile al SI

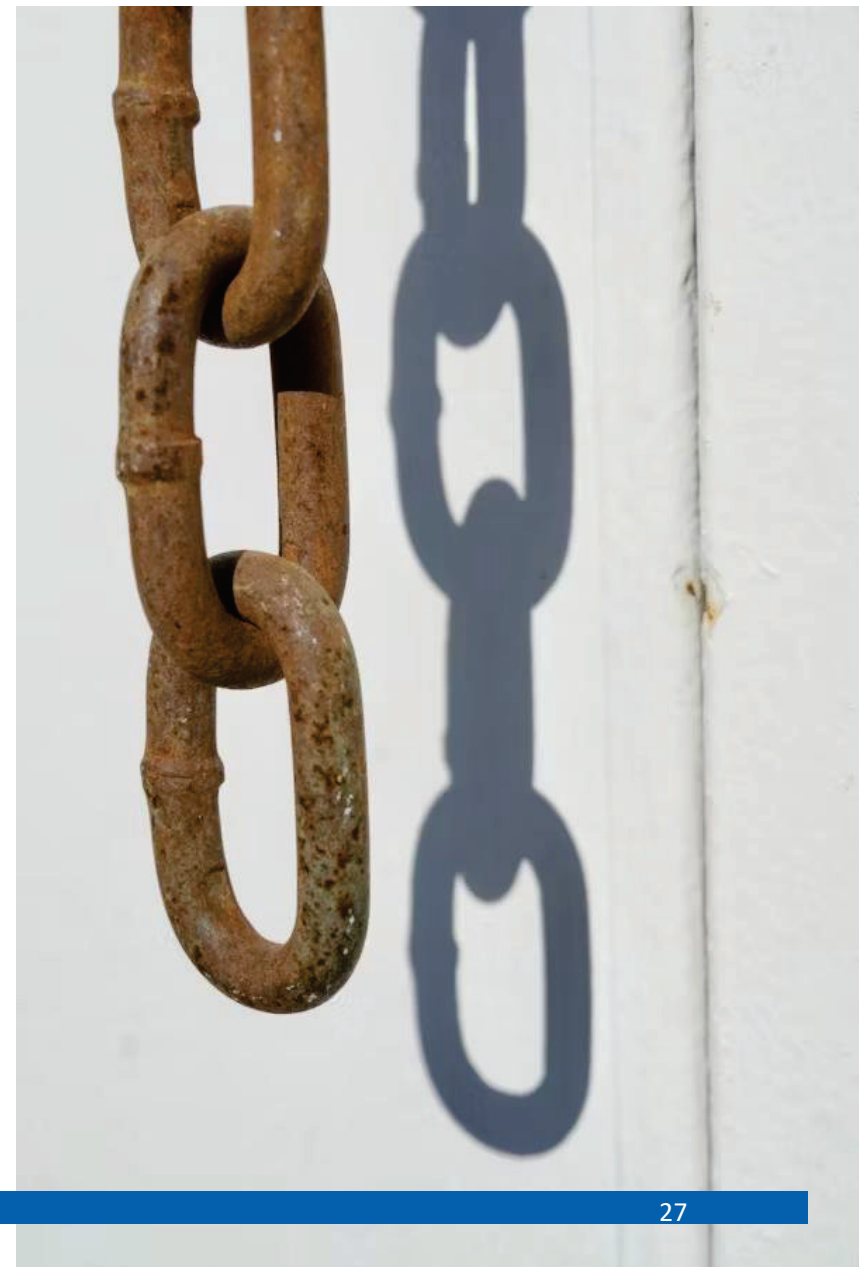
Il valore di pH di uno standard secondario può essere determinato anche **senza** cella di Harned

Il primo metodo consiste nel confronto con uno standard primario (S1) mediante l'uso della seguente cella: Pt | H<sub>2</sub> | S1 || S2 | H<sub>2</sub> | Pt

setto di vetro sinterizzato (es. porosità 40 μm)

$$pH_{S2} = pH_{S1} + F \cdot \Delta E / (RT \cdot \ln 10)$$

Il limite di questo approccio è che  $pH_{S2} - pH_{S1}$  deve essere  $\leq 0,02$  per poter considerare trascurabile il potenziale di giunto liquido



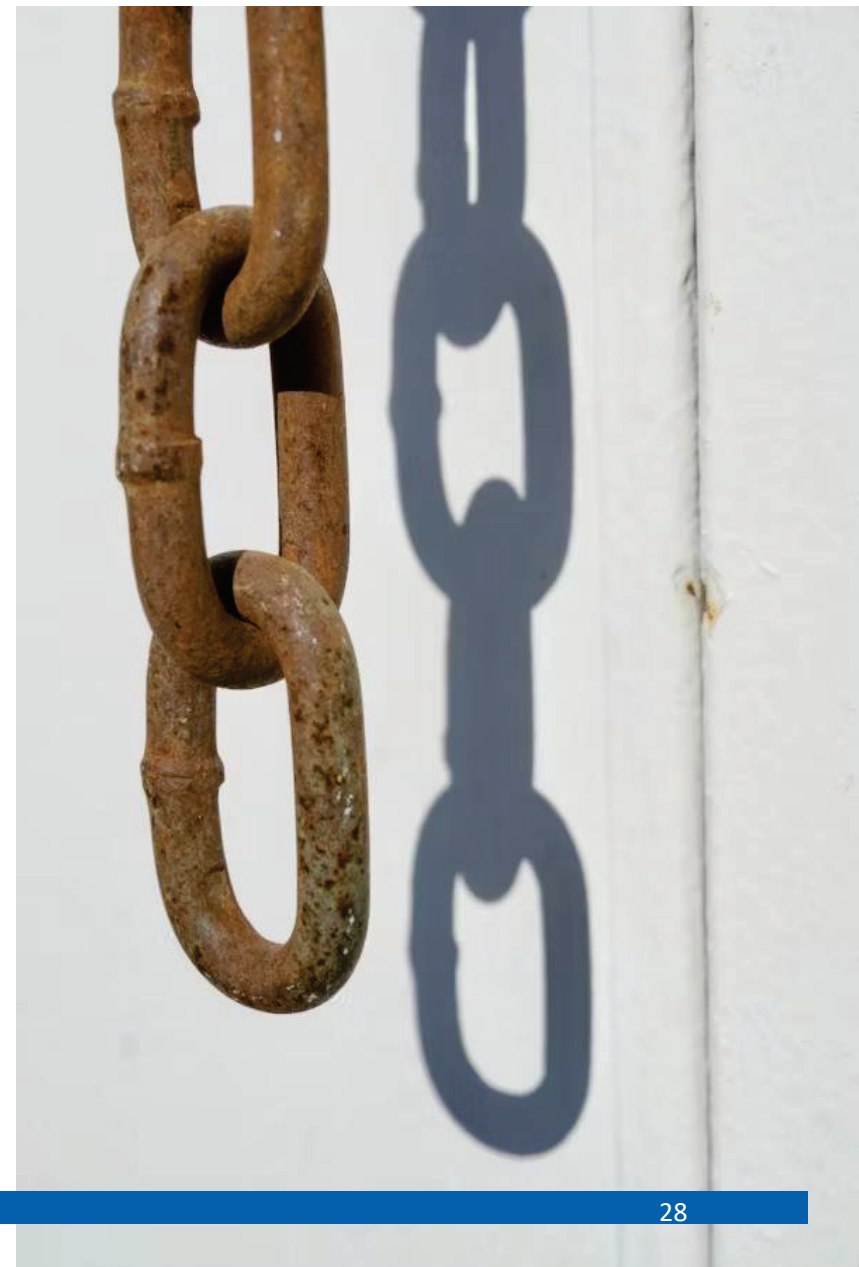
Il secondo metodo consiste nell'uso della seguente cella con ponte salino:



Il metodo prevede due misurazioni in successione: con uno standard primario  $\text{S}_x = \text{S1}$  e con il tampone da certificare  $\text{S}_x = \text{S2}$

$$\text{pH}_{\text{S2}} = \text{pH}_{\text{S1}} + F \cdot (\Delta E_1 - \Delta E_2) / (RT \cdot \ln 10)$$

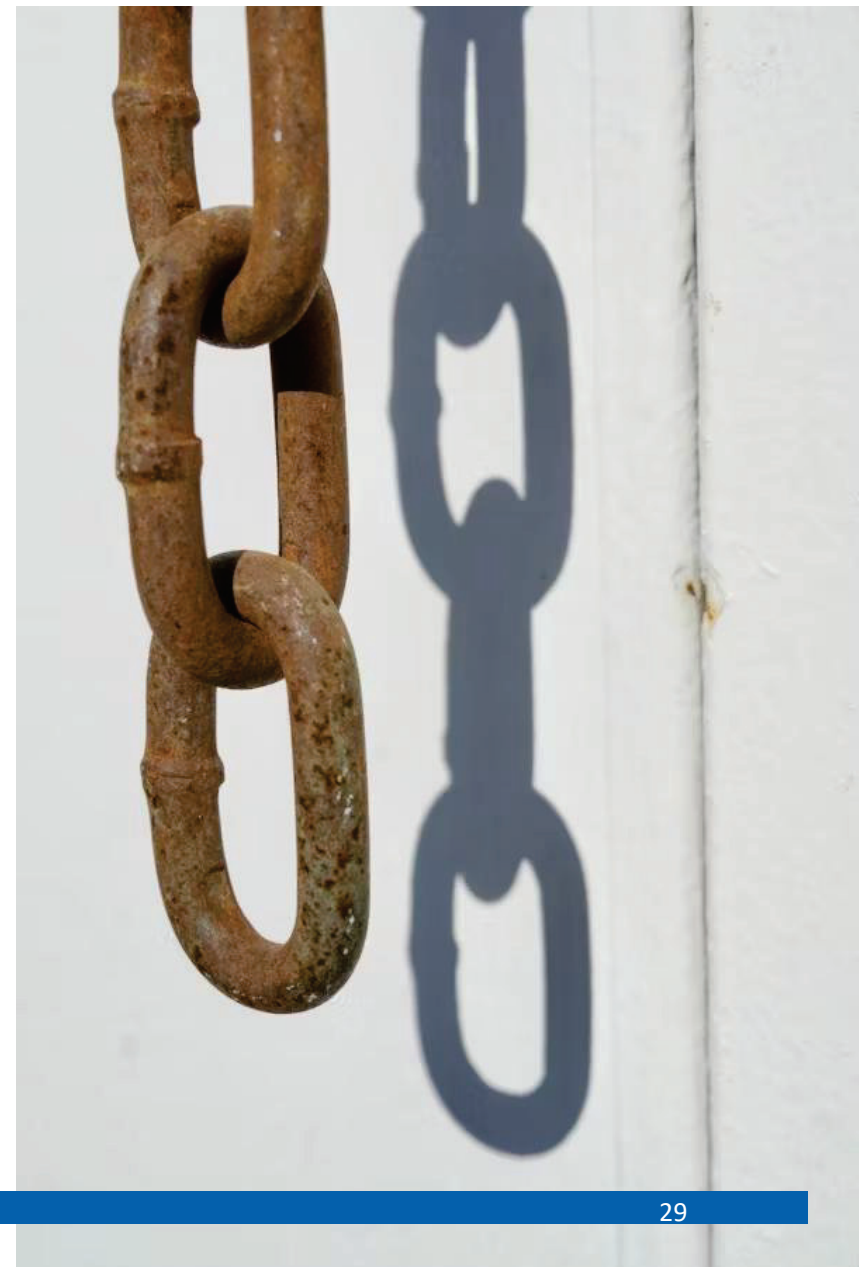
L'unico limite di questo approccio è che lo standard secondario non deve reagire con l'idrogeno



Il terzo metodo consiste nell'uso della seguente cella con ponte salino:

$\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{KCl} (\geq 3,5 \text{ M}) \parallel \text{S}_x \mid \text{elettrodo di vetro}$

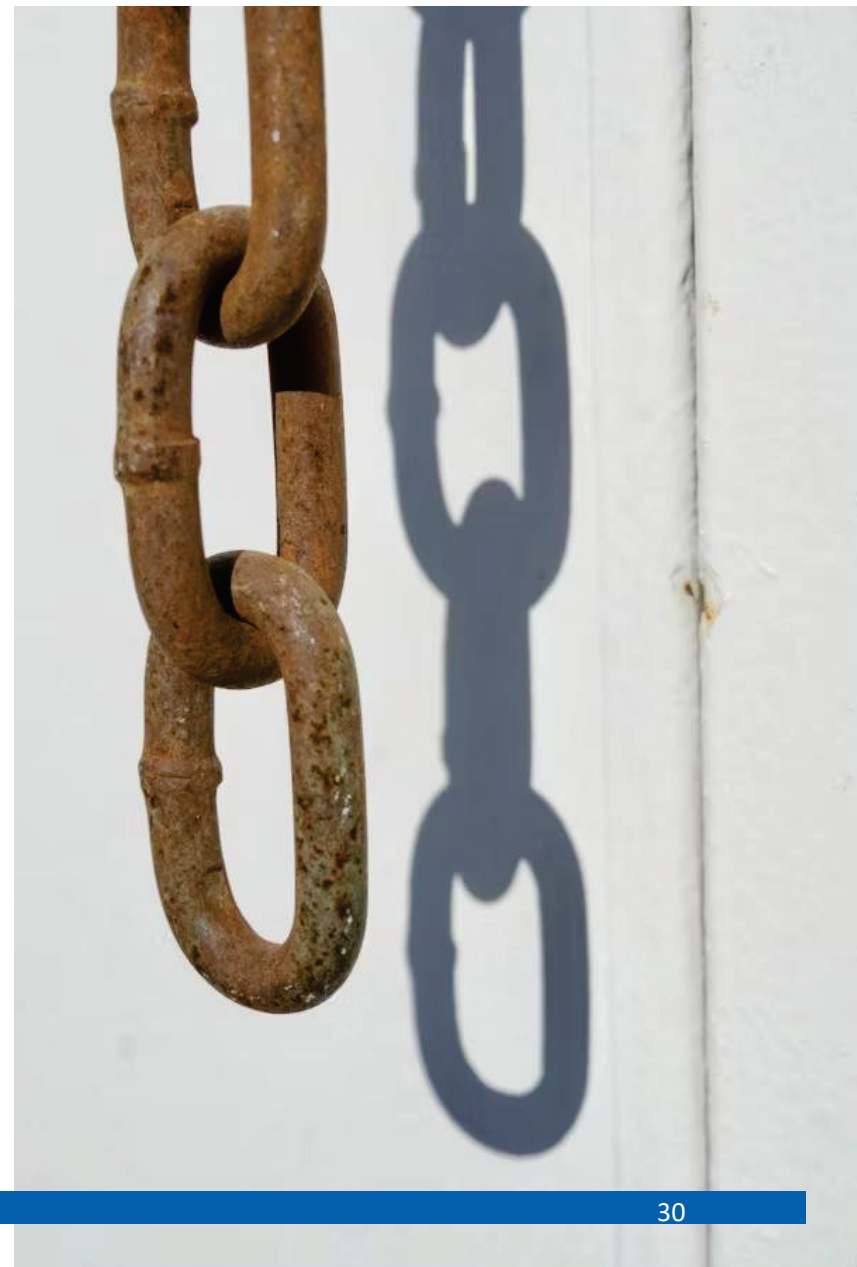
È in tutto simile al secondo metodo e può essere impiegato anche con soluzioni incompatibili con l'idrogeno



La minima incertezza conseguibile per il valore di pH dello standard secondario (escluso il contributo per la convenzione di Bates-Guggenheim) è:

- 0,004 con il metodo 1\*
- 0,015 con il metodo 2
- 0,020 con il metodo 3

\* il metodo 1 si applica solo a soluzioni di composizione identica a quella di uno standard primario e il contributo del confronto è trascurabile: il contributo dominante è quindi quello dello standard primario

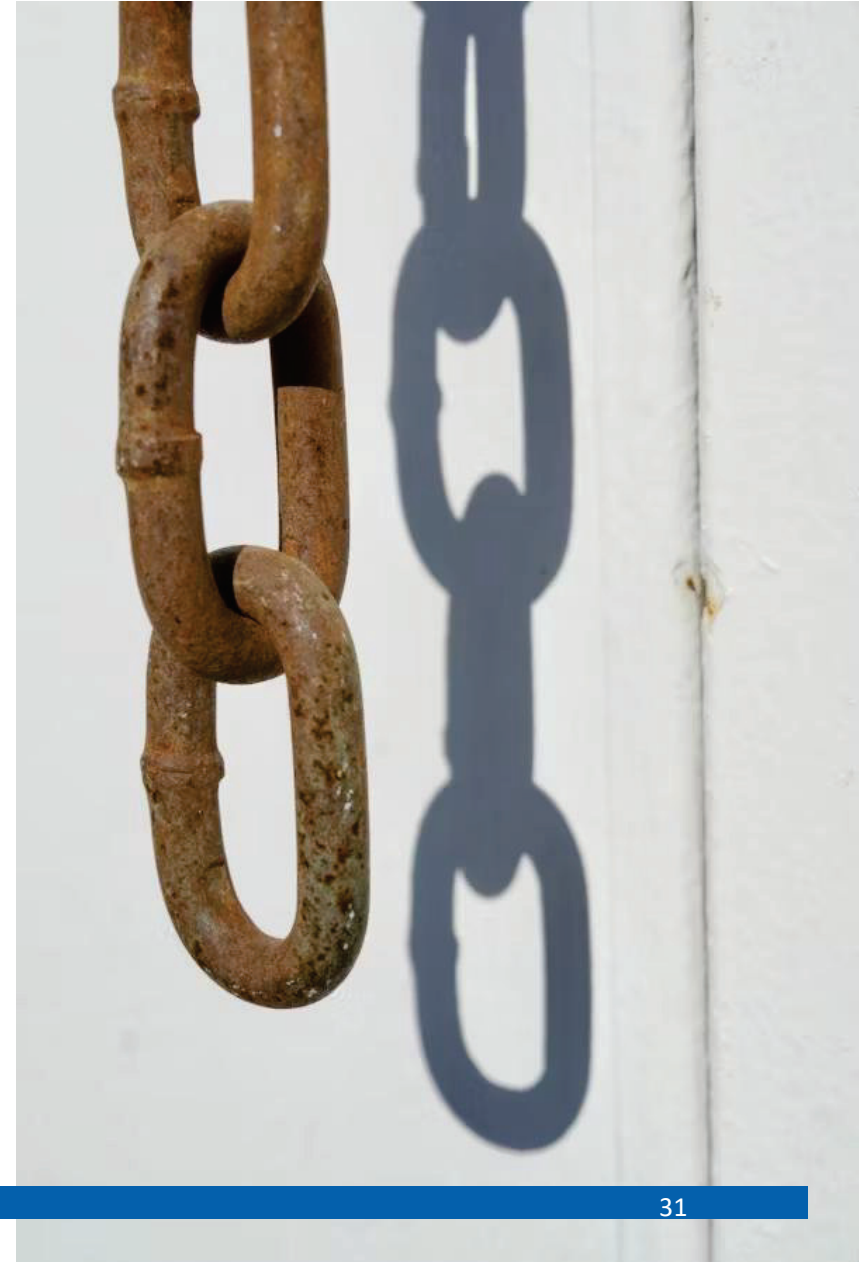


# La taratura

Terzo anello della catena di riferibilità metrologica:

tarare la cella usata per le misurazioni di pH impiegando standard primari o secondari come materiali di riferimento

... includendo l'incertezza degli standard nella stima dell'incertezza di misura



# 1909 Annus mirabilis con il $p_{\text{H}^*}$ nasce anche l'elettrodo di vetro

## Über elektrische Phasengrenzkräfte<sup>1)</sup>.

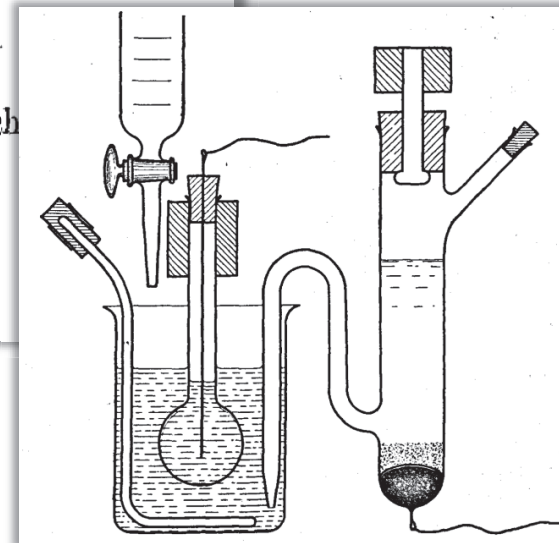
Von

F. Haber und Z. Klemensiewicz.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie  
Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Mit 14 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 4. 09.)

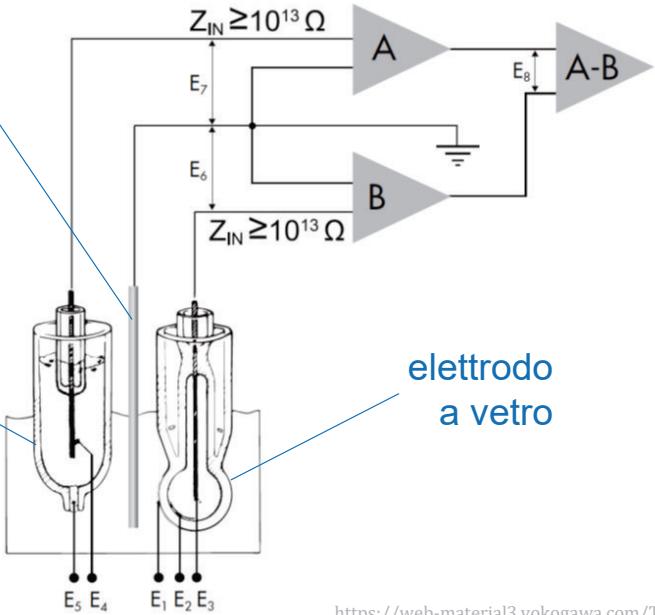


# Le misurazioni pratiche di pH sono oggi condotte con la cella seguente

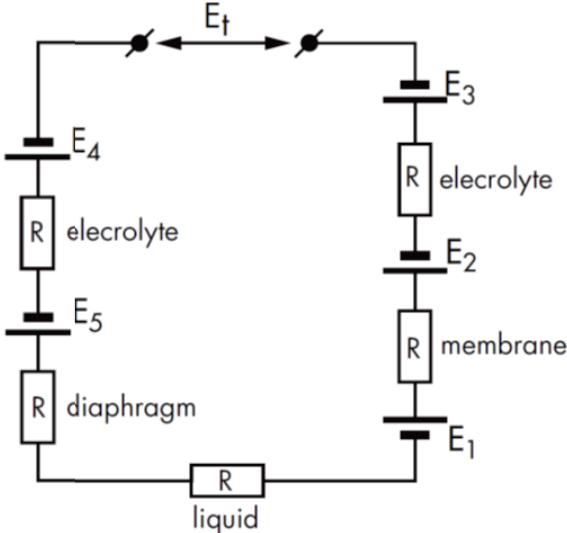
eventuale collegamento a terra della soluzione

elettrodo di riferimento

elettrodo a vetro



[https://web-material3.yokogawa.com/T112B00A20-01E\\_pH\\_Handbook.eu.pdf](https://web-material3.yokogawa.com/T112B00A20-01E_pH_Handbook.eu.pdf)



Il diagramma di cella è il seguente

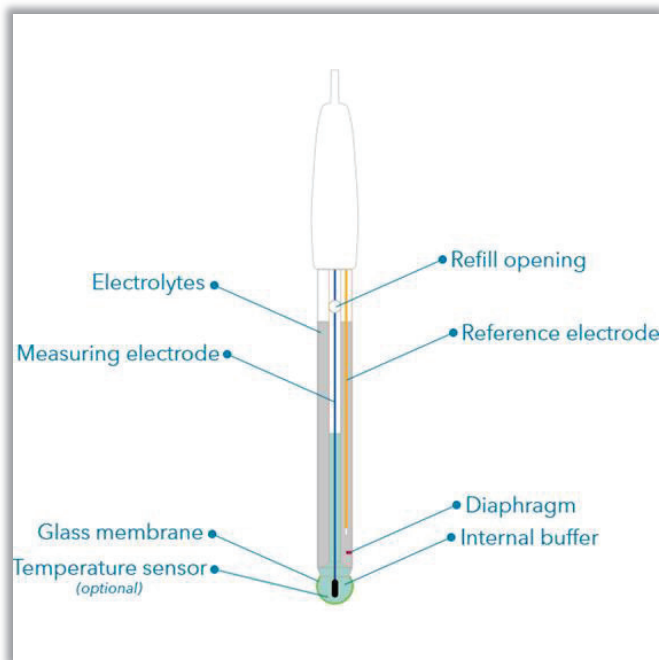
elet.do di rif. | soluz. di KCl || S<sub>std</sub> o X | elet.do a vetro

diaframma

L'elemento sensibile del sistema è il bulbo di **vetro**: una differenza di potenziale è presente sia tra vetro ed elettrolita interno (E<sub>2</sub>) sia tra vetro e soluzione (E<sub>1</sub>), ma solo E<sub>1</sub> è funzione del pH



Gran parte delle misurazioni di pH sono oggi condotte con **sonde** di pH dove l'intera cella è realizzata nell'ingombro di un singolo elettrodo



<https://www.xylemanalytics.com>



La sonda di pH a elettrodo di vetro è un sensore

- passivo
  - che produce un segnale di potenziale
  - bipolare
    - ad alta impedenza
    - lineare



È un sensore **passivo** perché funziona senza alimentazione elettrica esterna (prescindendo dalle esigenze dell'elettronica del circuito)

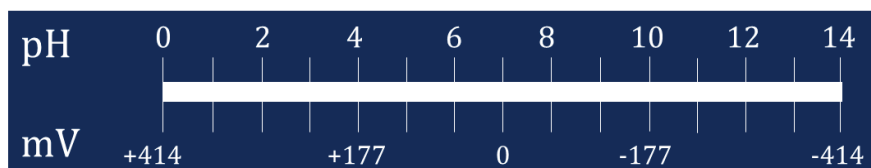
È un sensore che produce un segnale di **potenziale**, non di corrente: idealmente, la misura dovrebbe essere eseguita a corrente nulla

(un amplificatore con corrente di polarizzazione in ingresso di soli  $2 \cdot 10^{-7} \mu\text{A}$  comporta un errore di 0,2 mV e quindi di 0,0037 unità di pH)



È un sensore **bipolare** perché produce un potenziale tanto superiore quanto inferiore a quello di riferimento:

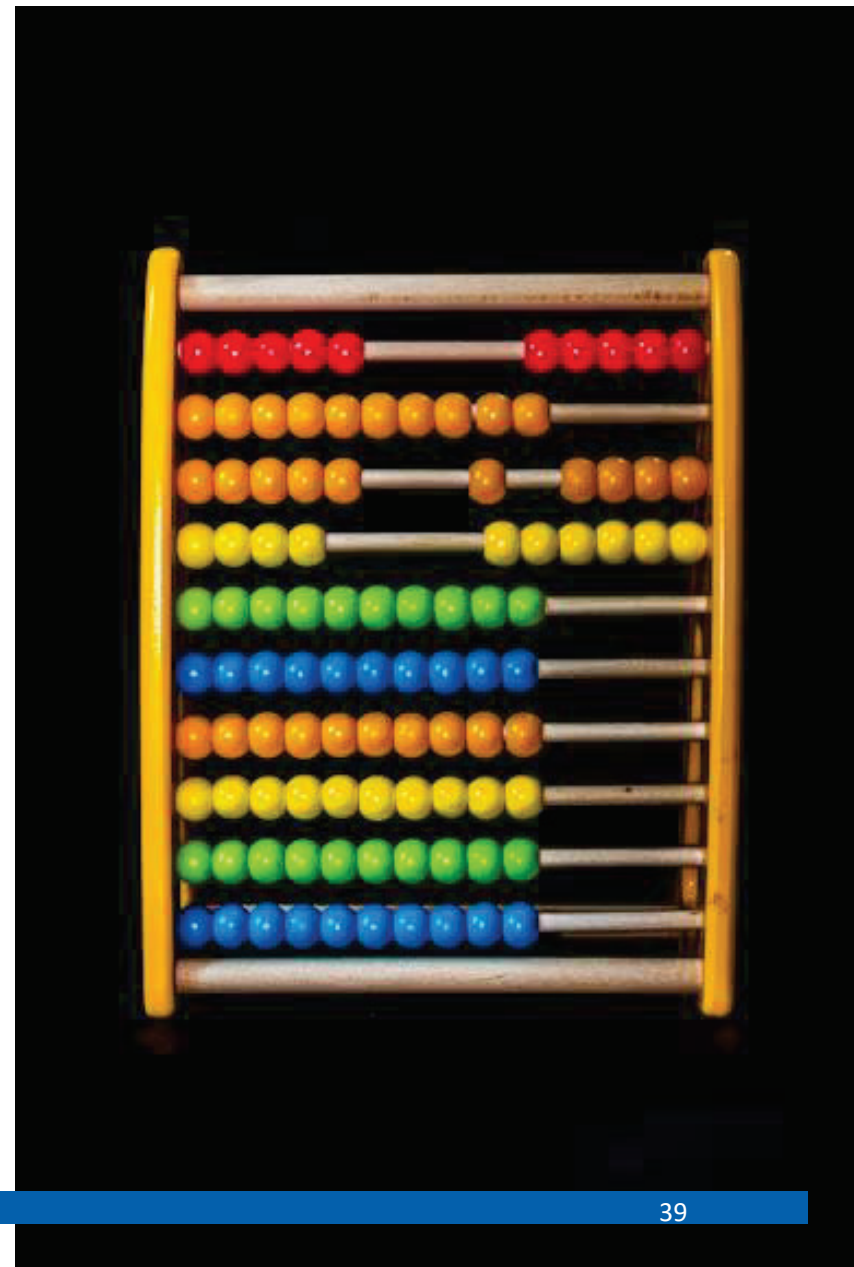
ipotizzando una pendenza ideale, una sonda con tampone interno di pH 7,00 produrrebbe i seguenti valori di potenziale



Se ne deduce che...

... lo zero della scala **NON** è  $\text{pH} = 0$  ma  $\text{pH} = 7$

... e poiché l'incertezza dell'uscita di un amplificatore dipende dal valore ma non dalla polarità del segnale, per misurare valori di pH intorno a 8 è preferibile impiegare uno standard di pH 6,29 piuttosto che uno di pH 10,01



È un sensore ad **alta impedenza**, perché presenta una resistenza elettrica molto elevata, compresa tra 5 e 1000 M $\Omega$  (in funzione dello spessore e della composizione del vetro)

... ne consegue che il pH non può essere misurato con un voltmetro comune, ma richiede un voltmetro con elevata impedenza in ingresso: un pH-metro



Gli elettrodi così detti “universali” hanno resistenza elettrica di circa 100 MΩ a 25 °C e possono essere impiegati fino a 0 °C, temperatura in corrispondenza della quale mostrano valori di resistenza prossimi a 1000 MΩ

Gli elettrodi progettati per applicazioni impegnative, quali la misurazione di pH estremi, presentano resistenza elettrica maggiore e non possono essere impiegati a temperature inferiori a 10 °C



È un sensore **lineare** e non per accidente:  
essendo definito in termini di attività e non di  
concentrazione, segue l'equazione di Nernst:

se  $\Delta\text{pH}$  è la differenza tra il pH dell'elettrolita  
interno e quello della soluzione

$$E - E_{\text{rif}} = E_{\text{as}} + k \Delta\text{pH}$$

con  $k = \ln 10 \cdot RT/F = 59,16 \text{ mV}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$

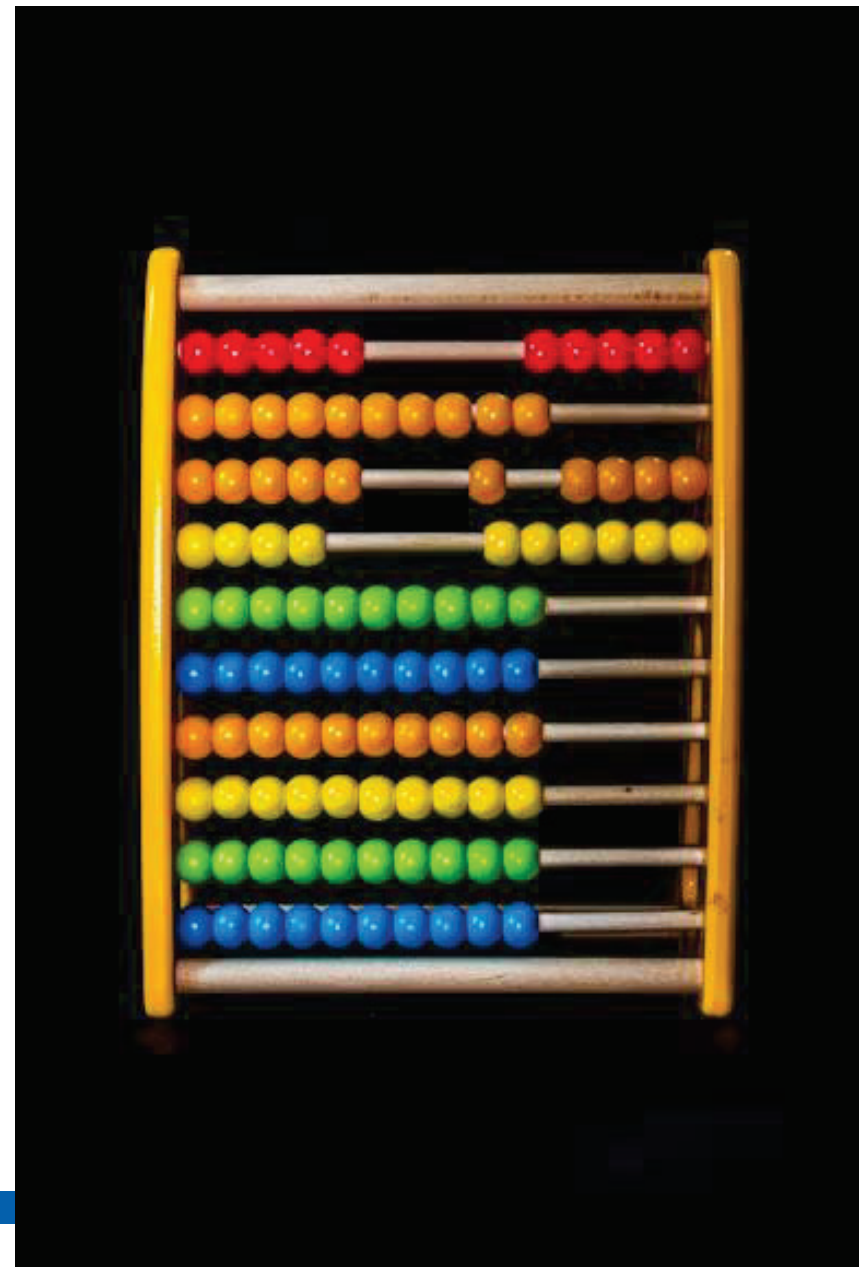


Se ne deduce che

... neanche la peggiore sonda di pH potrà mai mostrare una relazione non lineare tra differenza di potenziale e pH

la linearità è quindi un indice di prestazione ridicolo applicato a un pHmetro

(a meno di non riferirsi a valori estremi di pH)



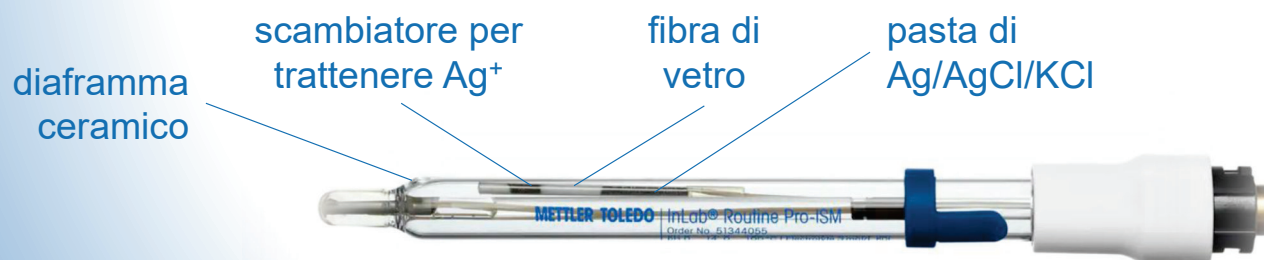
La costante  $E_{as}$  dell'equazione di Nernst è detta potenziale di **asimmetria**, perché anche impiegando elettrodi di riferimento privi di diaframma (es. a idrogeno) l'elettrodo di vetro mostra un piccolo potenziale anche se immerso in una soluzione di composizione identica a quella dell'elettrolita interno

Nelle sonde combinate commerciali il valore di  $E_{as}$  comprende per di più il contributo del giunto liquido del diaframma, che è dominante

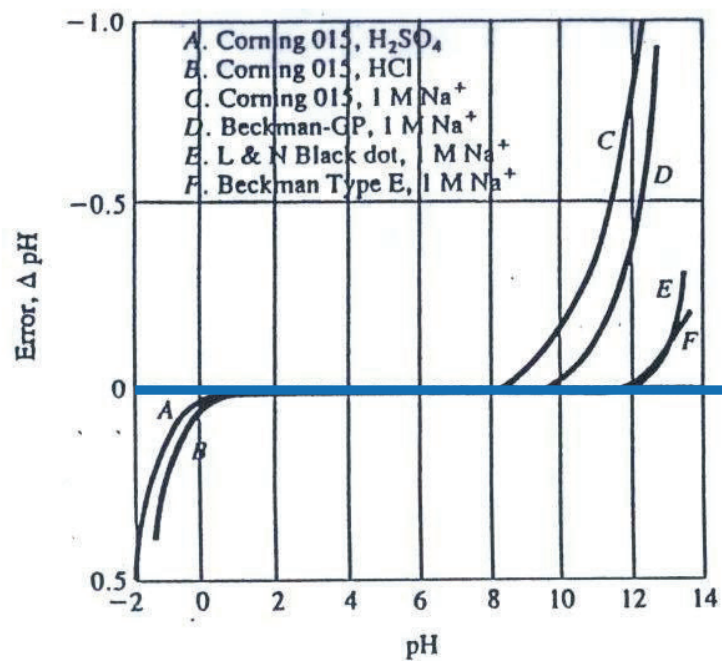


L'elettrodo di riferimento più diffuso è realizzato con AgCl depositato su un filo d'argento sospeso in una soluzione di KCl 1 M, che a 25 °C possiede un potenziale di +223 mV rispetto a Pt/H<sub>2</sub> (se invece la soluzione è satura di KCl, il potenziale è +198 mV)

Una variante per applicazioni a temperature elevate è costituita da un filo d'argento immerso in una pasta di AgCl, KCl e Ag metallico, che un tampone di fibra di vetro separa dalla soluzione di KCl ( $\Delta E$  rispetto Pt/H<sub>2</sub> a 25 °C = +230 mV per KCl 1 m)



A valori estremi di pH, l'elettrodo a vetro smette di essere un sensore lineare



perfetta linearità

R. G. Bates, Determination of pH, 2 nd ed., p. 365. New York: Wiley



**L'errore acido** sotto pH 1 è probabilmente dovuto ad adsorbimento di anioni da parte del vetro gelificato in contatto con la soluzione

... e volendo eseguire misure elettrochimiche di pH in soluzioni fortemente acide, bisognerebbe rinunciare all'elettrodo a vetro



**L'errore alcalino** è fortemente dipendente dal tipo di vetro e dalla natura dei cationi presenti in soluzione

In questo caso, la causa è nota: in una soluzione alcalina la concentrazione di  $H^+$  è molto bassa, al contrario di quella del catione della base (es.  $K^+$ ) e la sonda non è più selettiva: inizia cioè a rispondere ai cationi diversi da  $H^+$

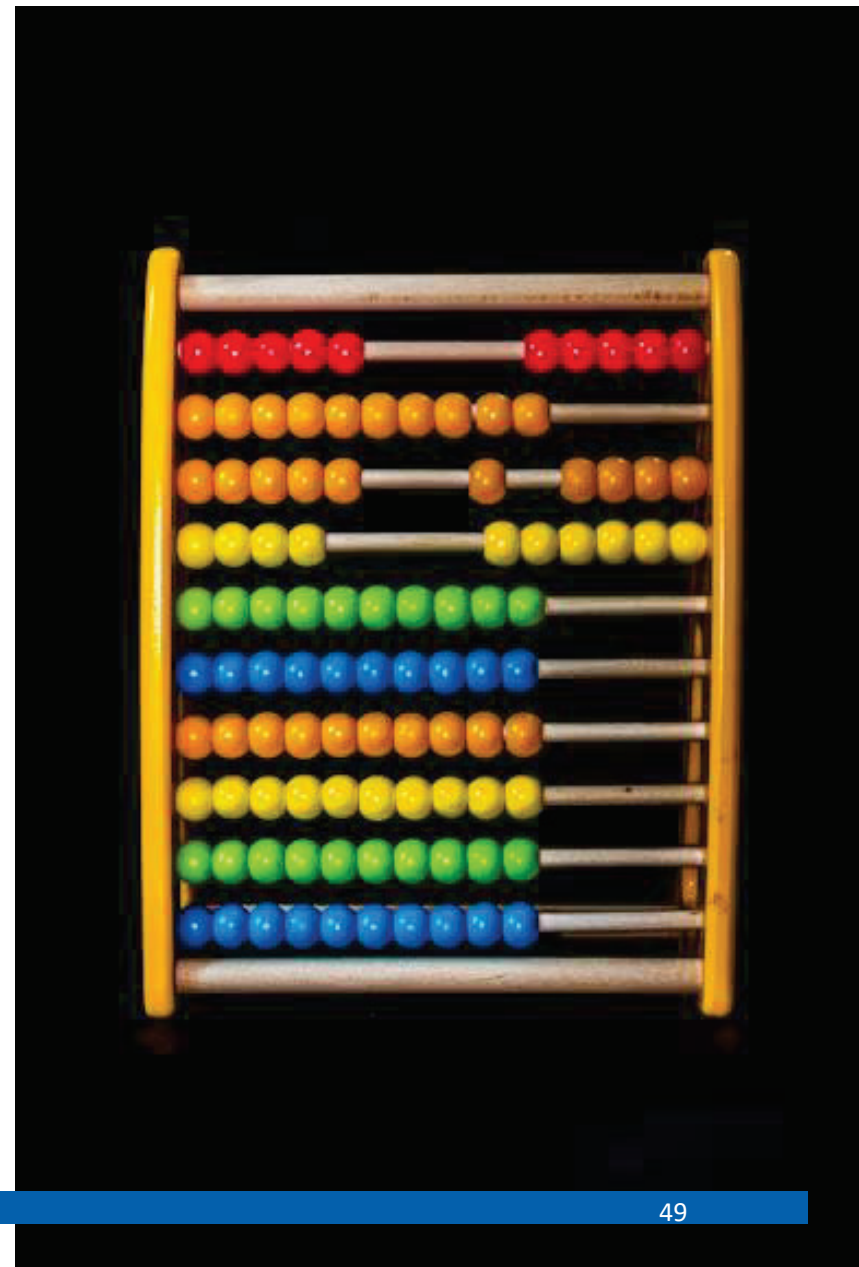


Se ne deduce che...

la scala di pH non è limitata

ma il campo di linearità di un elettrodo di vetro si

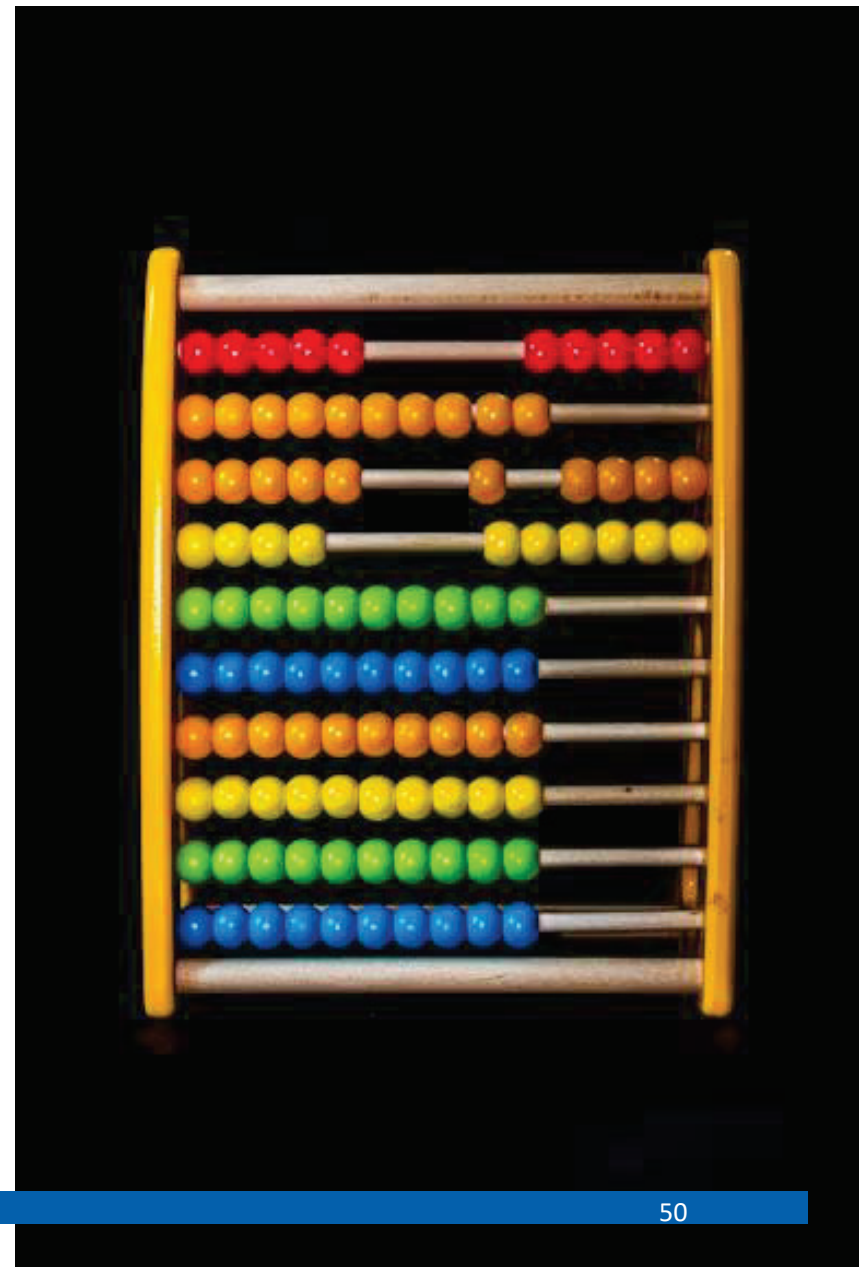
... e il laboratorio che dichiara un campo di misura da 0 a 14 esegue evidentemente misurazioni con un elettrodo diverso da quello di vetro



Non solo...

valori di pH inferiori a 2 e superiori a 12 implicano la presenza in soluzione di quantità non trascurabili di acidi e basi rispettivamente e quindi valori di forza ionica incompatibili con l'applicazione della convenzione di Bates-Guggenheim

... e quindi sotto 1,7 e sopra 12,5 le misure di pH non sono più riferibili al SI



# Taratura a un punto

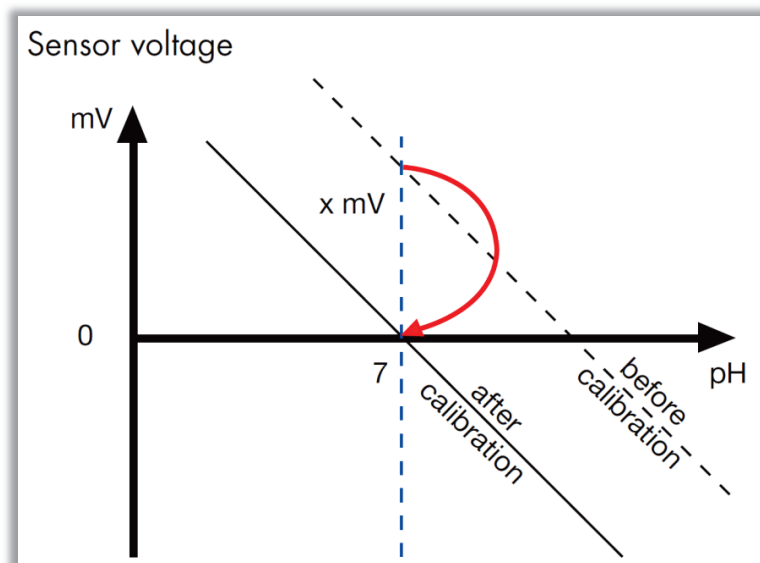
È la procedura più semplice per la taratura di una sonda combinata di pH

Prevede la misurazione del pH di uno standard primario o secondario ( $\text{pH}_S$ )

... seguita dalla misurazione del pH del campione ( $\text{pH}_X$ ):

$$\text{pH}_X = \text{pH}_S + F \cdot (\Delta E_S - \Delta E_X) / (\ln 10 \cdot RT)$$

Concretamente, il *software* strumentale assume la pendenza uguale a quella teorica e regola solo l'intercetta per ottenere il potenziale corrispondente a  $\text{pH}_S$



[https://web-material3.yokogawa.com/TH12B00A20-01E\\_pH\\_Handbook.eu.pdf](https://web-material3.yokogawa.com/TH12B00A20-01E_pH_Handbook.eu.pdf)

## Si scrive taratura, si legge regolazione

### 3.11 (4.30)

#### **adjustment of a measuring system**

adjustment

set of operations carried out on a **measuring system** so that it provides prescribed **indications** corresponding to given **values** of a **quantity** to be measured

NOTE 1 Types of adjustment of a measuring system include **zero adjustment of a measuring system**, offset adjustment, and span adjustment (sometimes called gain adjustment).



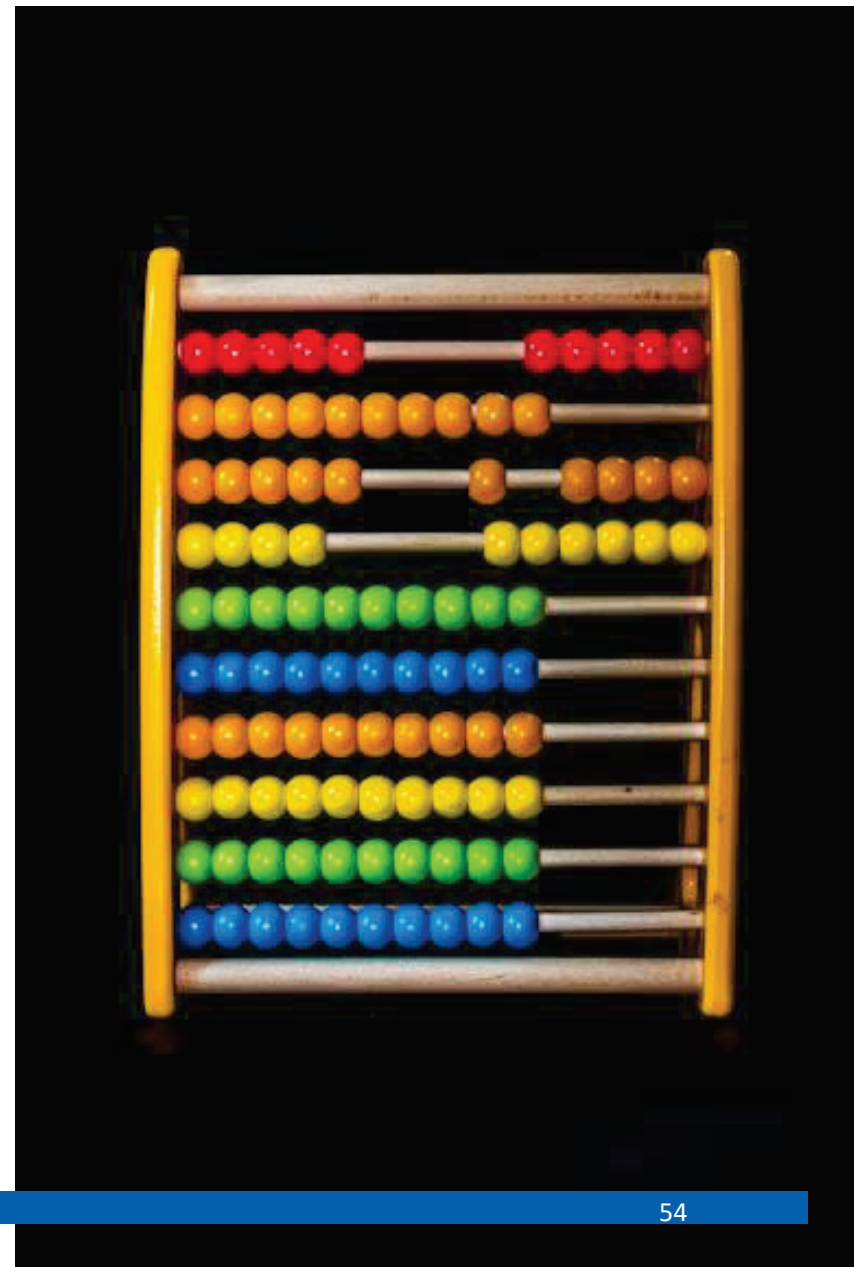
NOTE 2 Adjustment of a measuring system should not be confused with **calibration**, which is a prerequisite for adjustment.

NOTE 3 After an adjustment of a measuring system, the measuring system must usually be recalibrated.

International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM)  
3rd edition

La taratura vera e propria consisterebbe nella semplice registrazione delle differenze tra letture strumentali e valori di riferimento e negli strumenti con risposta duratura, come le bilance, serve a controllare la deriva strumentale

Nel caso dei pHmetri, poiché la regolazione fa parte del processo di misurazione, non è possibile parlare di deriva strumentale e il confronto degli esiti di tarature successive non ha alcun significato



In realtà, la pendenza della sonda è generalmente inferiore a quella teorica

Ipotizzando una pendenza del 95% rispetto a quella teorica e una differenza di pH tra campione e standard di 3 punti, si può stimare un'incertezza di misura di 0,3

(0,3 è l'accuratezza tipica delle misure di pH con **cartine indicatrici**)

# Taratura a due punti

È la procedura prevista dalla maggior parte degli strumenti

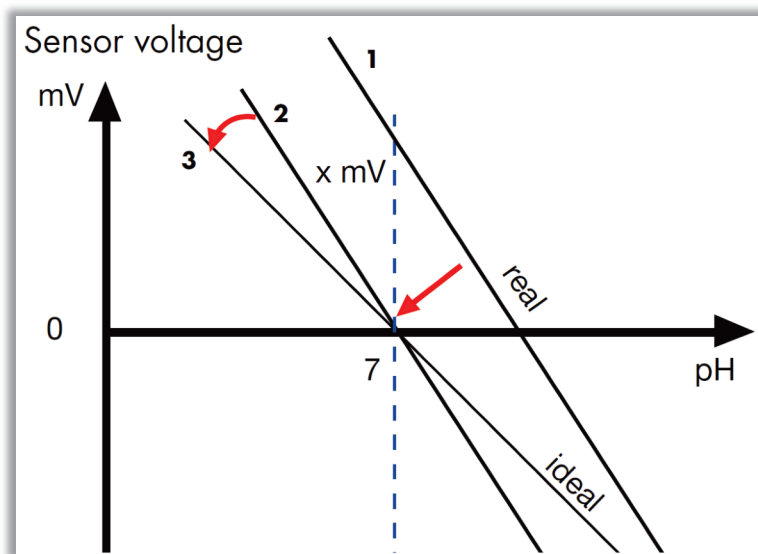
Richiede la misurazione del pH di due standard primari o secondari ( $\text{pH}_{S1}$  e  $\text{pH}_{S2}$ )

... seguita dalla misurazione del pH del campione ( $\text{pH}_X$ ):

$$\text{pH}_X = \text{pH}_{S1} + (\Delta E_{S1} - \Delta E_X)/k$$

$$\text{con } k = (\Delta E_{S1} - \Delta E_{S2})/(\text{pH}_{S2} - \text{pH}_{S1})$$

L'impiego di due standard permette quindi al *software* strumentale di regolare tanto l'intercetta quanto la pendenza

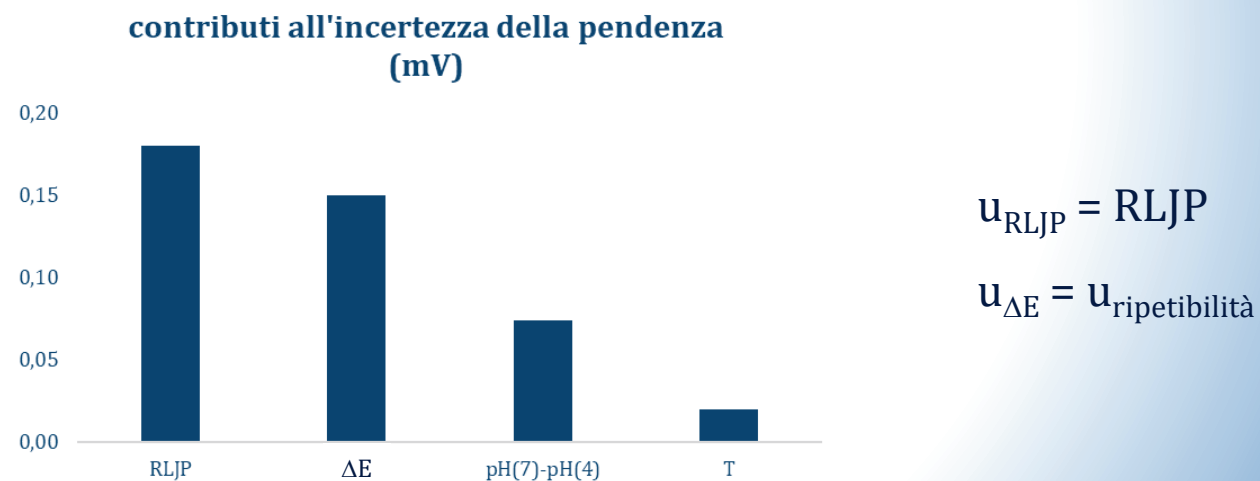


[https://web-material3.yokogawa.com/TI12B00A20-01E\\_pH\\_Handbook.eu.pdf](https://web-material3.yokogawa.com/TI12B00A20-01E_pH_Handbook.eu.pdf)

## Taratura a due punti: i contributi all'incertezza (Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 11, pp. 2169–2200, 2002)

Taratura e misurazione eseguite a  $25 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $u_{\text{temp}} = 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Standard impiegati  $7,400 \pm 0,006$  e  $4,010 \pm 0,006$  ( $u_{\text{standard}} = 0,003$ )

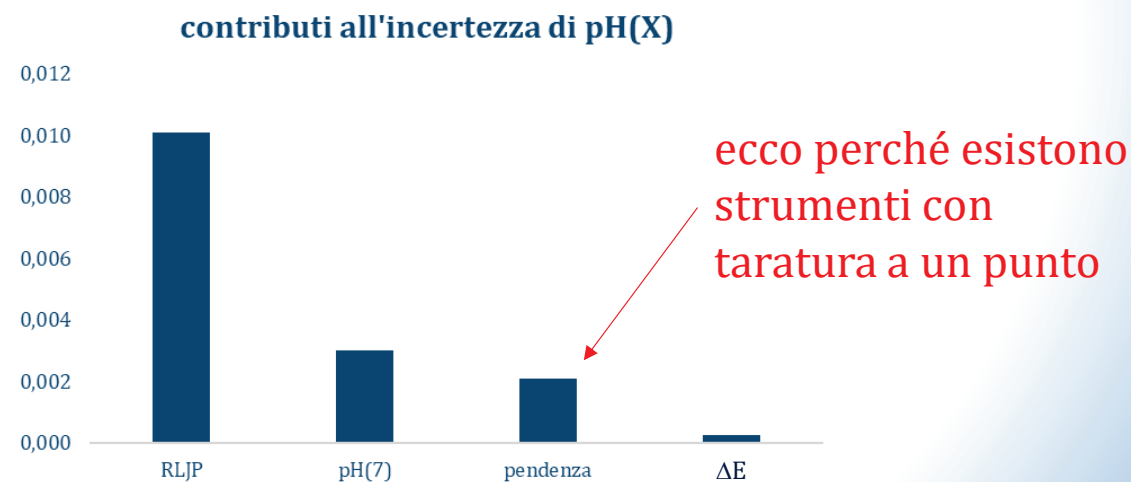


## Taratura a due punti: i contributi all'incertezza

(Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 11, pp. 2169–2200, 2002)

Pendenza = 59 mV ( $u_k = 0,23$  mV)

$\Delta E = 30$  mV ( $u = 0,014$  mV da prove di ripetibilità)



**Taratura a due punti: i contributi all'incertezza**  
(Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 11, pp. 2169–2200, 2002)

Incertezza tipo di  $\text{pH}(X) = 0,0106$

Considerando il contributo della convenzione di Bates-Guggenheim  $u_{\text{B-G}} = 0,005$

... l'incertezza tipo del valore riferito al SI è  $u_{\text{pH}(X)} = 0,0117$  e quindi

$$U_{\text{pH}(X)} = 0,023$$

# Taratura multipunto

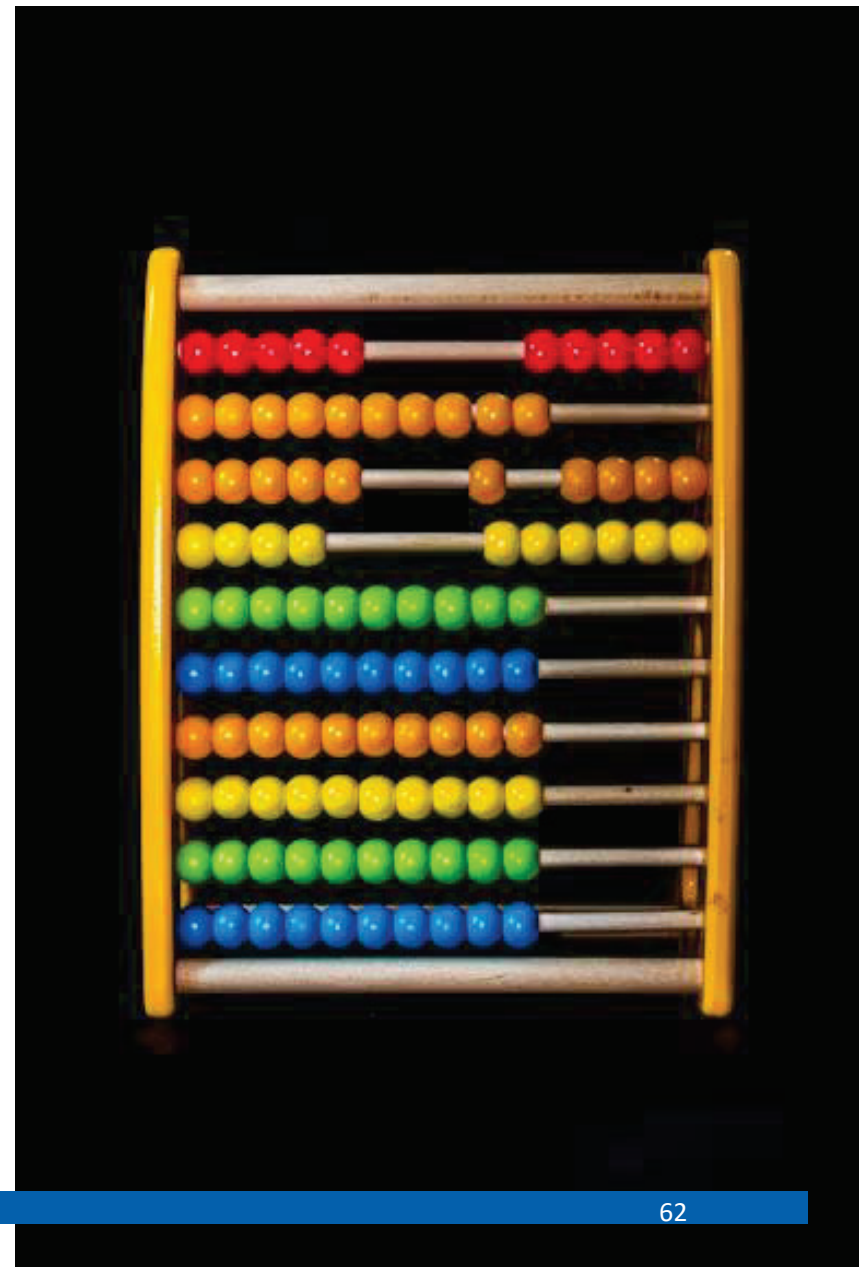
Alcuni strumenti permettono la stima dell'intercetta e della pendenza mediante regressione lineare, impiegando fino a 5 diversi standard (un numero maggiore di punti comporta vantaggi trascurabili)

Ovviamente, questa procedura è applicabile solo nel campo di risposta **lineare** della sonda



Al contrario, la taratura a due punti è l'approccio migliore al di fuori del campo lineare, posto di scegliere due standard con valori di pH vicini a quello da misurare

... se ne deduce che il campo di misura non è necessariamente limitato da quello di linearità della sonda



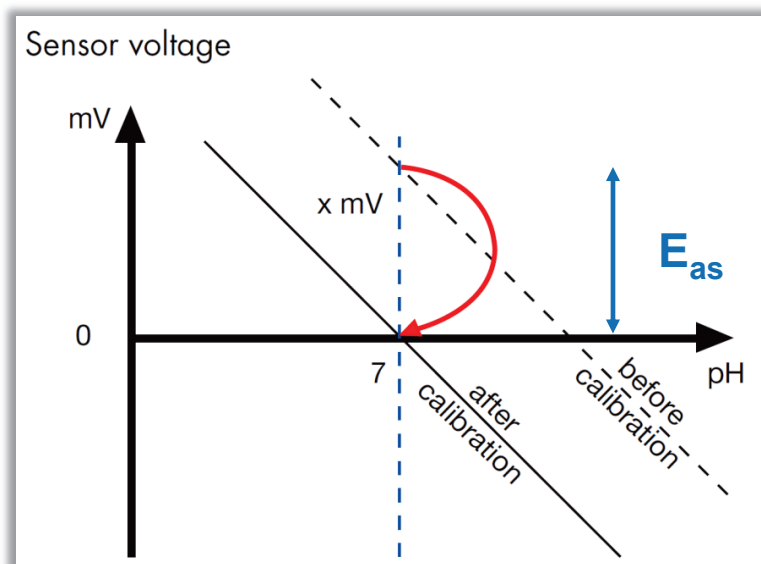
# Parametri di taratura

Al termine della regolazione, la maggior parte degli strumenti attuali fornisce indicazioni preziose sullo stato della sonda

Il parametro principale è il potenziale di **asimmetria  $E_{as}$**



Valori elevati di  $E_{as}$  sono sempre determinati dal cattivo stato dell'elettrodo di riferimento



[https://web-material3.yokogawa.com/TI12B00A20-01E\\_pH\\_Handbook.eu.pdf](https://web-material3.yokogawa.com/TI12B00A20-01E_pH_Handbook.eu.pdf)



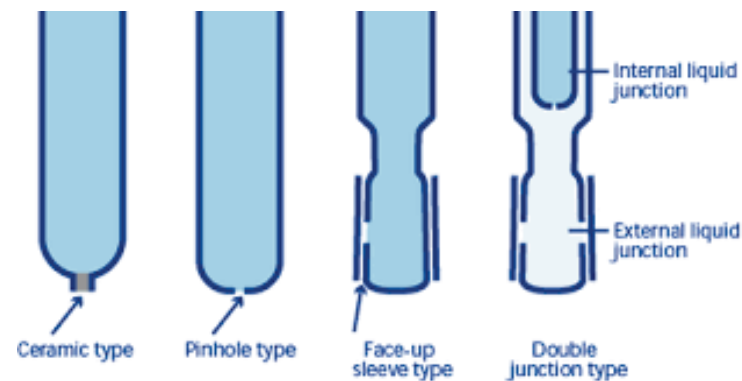
Sono tollerati valori compresi tra -30 mV e +30 mV

La prima azione correttiva da provare è il rinnovo dell'elettrolita, rispettando la concentrazione del KCl indicata dal costruttore

(esistono però sonde combinate, come quelle con elettrolita gel, che non consentono la sostituzione dell'elettrolita)



Il diaframma non è un elemento statico dell'elettrodo: durante le misurazioni, l'elettrolita deve fluire verso il campione per garantire la conduzione elettrica e impedire l'inquinamento dell'elettrodo (in applicazioni continue, la perdita di elettrolita varia da 0,2 ml/giorno per il tipo ceramico a 3 ml/giorno per il tipo *sleeve*)

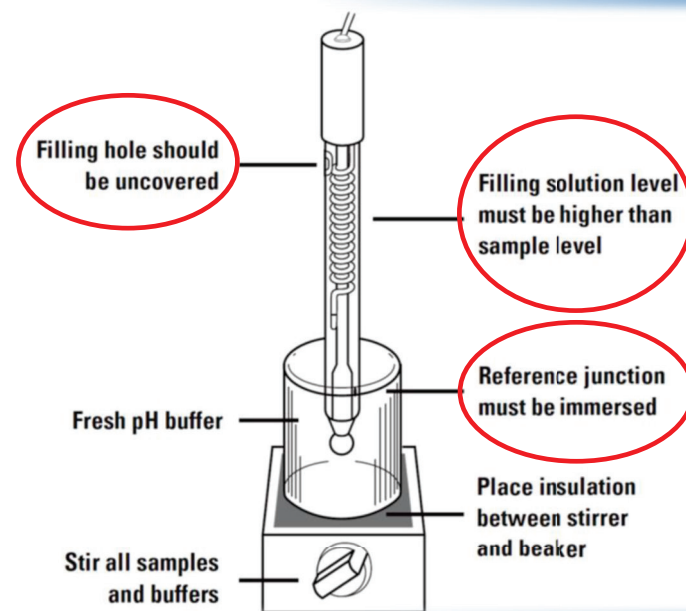


<https://www.horiba.com>

Ne discende che:

ogni elettrodo/sonda ha una **profondità** massima di immersione, per garantire che la pressione idrostatica interna sul diaframma sia adeguatamente superiore a quella esterna

durante le misurazioni, il tappo per l'introduzione dell'elettrolita deve essere **aperto**, per evitare riduzioni della pressione idrostatica interna



<https://assets.fishersci.com>

Se non è possibile ripristinare condizioni accettabili della sonda, occorre tentare un'azione correttiva più drastica: la pulizia chimica del diaframma

**NON** esiste una procedura di pulizia universale

La soluzione di lavaggio dipende dalla natura presunta dei depositi, ovvero dal tipo di elettrodo di riferimento e dalla natura dei campioni analizzati



Alcuni esempi:

per film lipidici, è sufficiente acqua calda

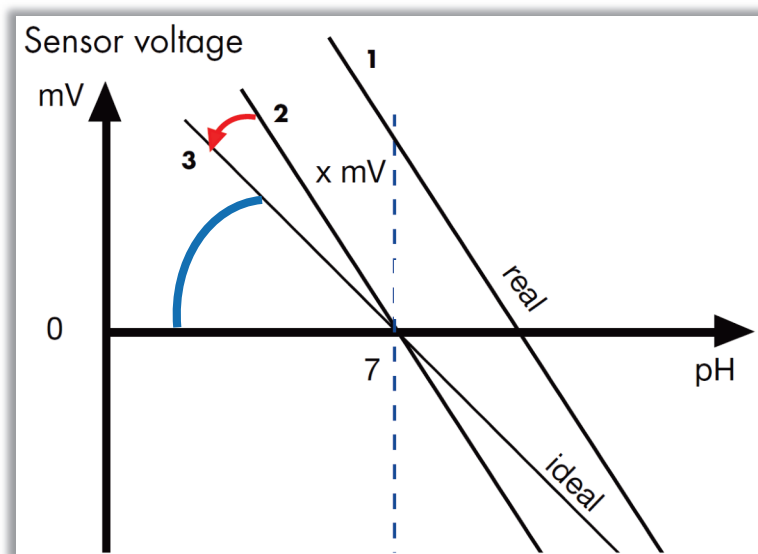
per depositi calcarei, è efficace HCl al 10%

per depositi proteici, occorre una soluzione  
acida di pepsina

per depositi di  $\text{Ag}_2\text{S}$  (elettrodo di riferimento  
 $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) è consigliata una soluzione di  
tiourea  
(il complesso  $\text{Ag}[\text{SC}(\text{NH}_2)]_2^+$  è solubile)



Il *software* strumentale può fornire un secondo parametro al termine della taratura: la **pendenza**



[https://web-material3.yokogawa.com/TT12B00A20-01E\\_pH\\_Handbook.eu.pdf](https://web-material3.yokogawa.com/TT12B00A20-01E_pH_Handbook.eu.pdf)



Normalmente il valore è espresso come percentuale della pendenza teorica

In una sonda nuova, i valori dovrebbero essere  $> 90\%$

Durante l'uso, sono invece tollerati valori  $> 80\%$



Bassi valori di pendenza sono dovuti al cattivo stato dell'elettrodo di vetro

La prima azione correttiva è verificare che il vetro del bulbo sia adeguatamente idratato, poiché il vetro essiccato è insensibile al pH (la pendenza è cioè nulla)

A tal fine, occorre immergere la sonda nell'elettrolita di riferimento per qualche ora



Se la pendenza continua a mostrarsi bassa, si può provare a rimuovere eventuali depositi calcarei mediante immersione in HCl al 5% per 1 o 2 minuti

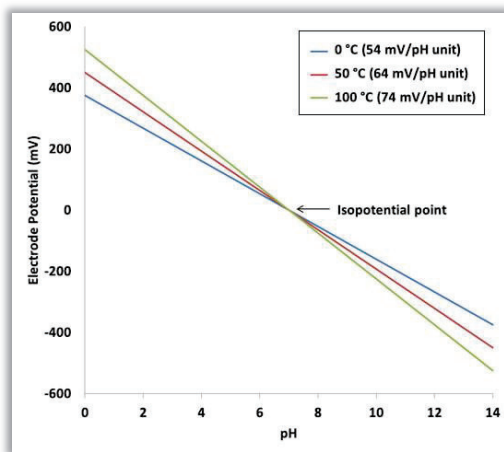
In assenza di miglioramenti, è possibile tentare una rigenerazione della superficie esterna del bulbo con immersione di breve durata in una soluzione diluita di  $(\text{NH}_4)\text{HF}_2$

... e prepararsi comunque a sostituire l'elettrodo

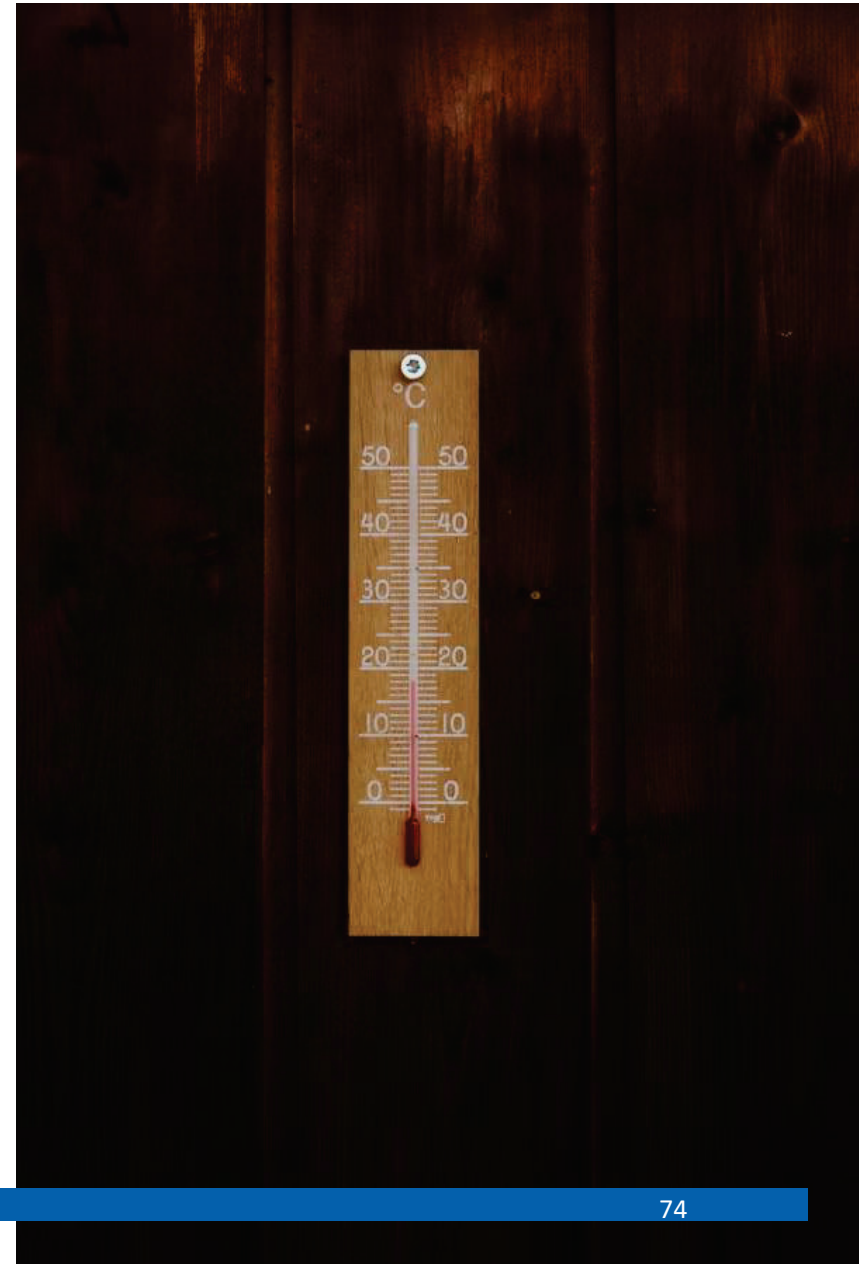


# pH e temperatura

L'equazione di Nernst ci dice che la pendenza  $\Delta E/\Delta \text{pH}$  è proporzionale alla temperatura assoluta



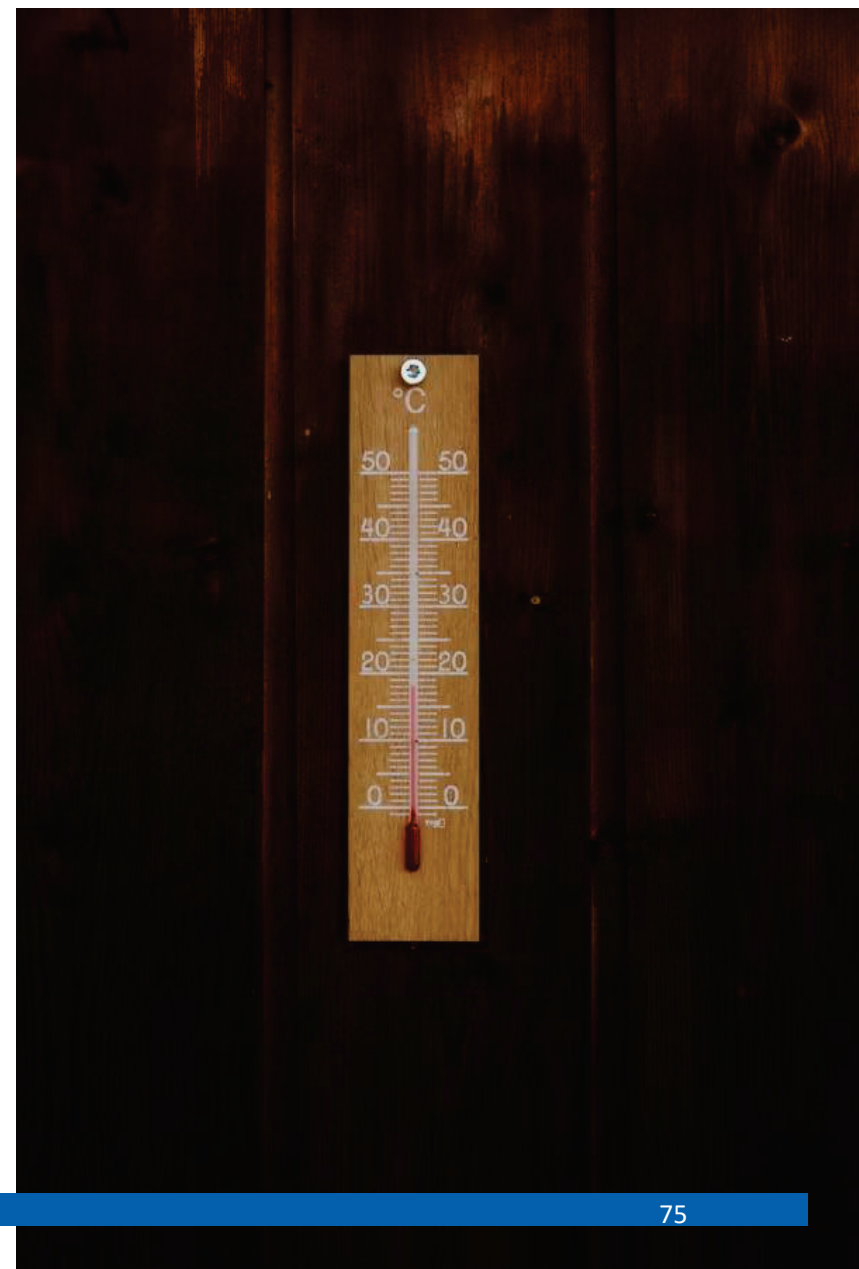
<https://cwc.com.au>



## Prima conseguenza

Ogni misura di pH va riferita a un preciso valore di temperatura: il pH a 20 °C è diverso dal pH a 25 °C

... e a qualsiasi valore di pH privo di riferimenti andrebbe associata un'incertezza di definizione, che sarebbe però un contributo rilevante



## Esempio: il tampone di idrossido di calcio saturo

Secondary standards	Temp./°C									
	0	5	10	15	20	25	30	37	40	50
Saturated (at 25 °C) calcium hydroxide [5]	13.42	13.21	13.00	12.81	12.63	12.45	12.29	12.07	11.98	11.71

Misurando 1: pH a 25 °C

risultato =  $12,45 \pm 0,02$

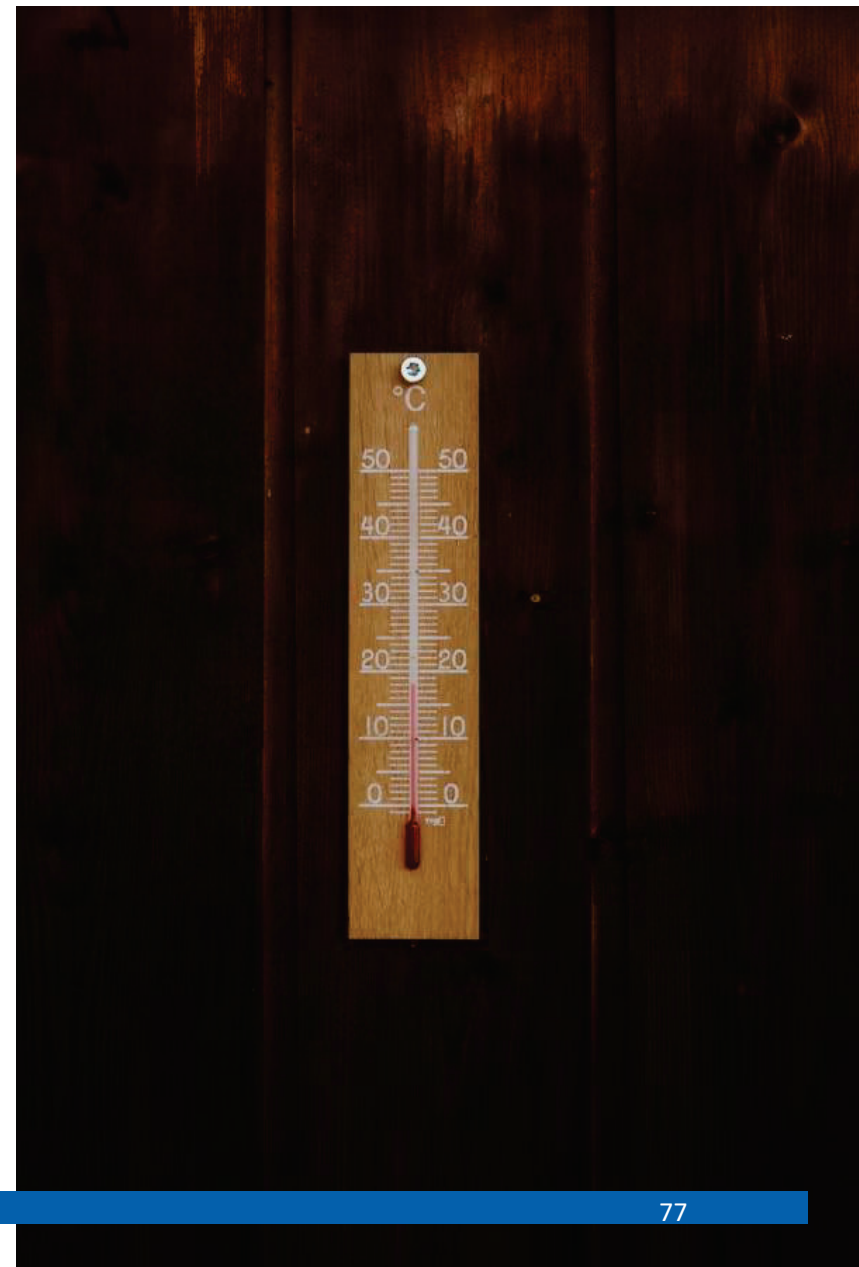
Misurando 2: pH

risultato =  $12,6 \pm 0,9$

## Seconda conseguenza

La misurazione del pH richiede la misurazione e il controllo della temperatura

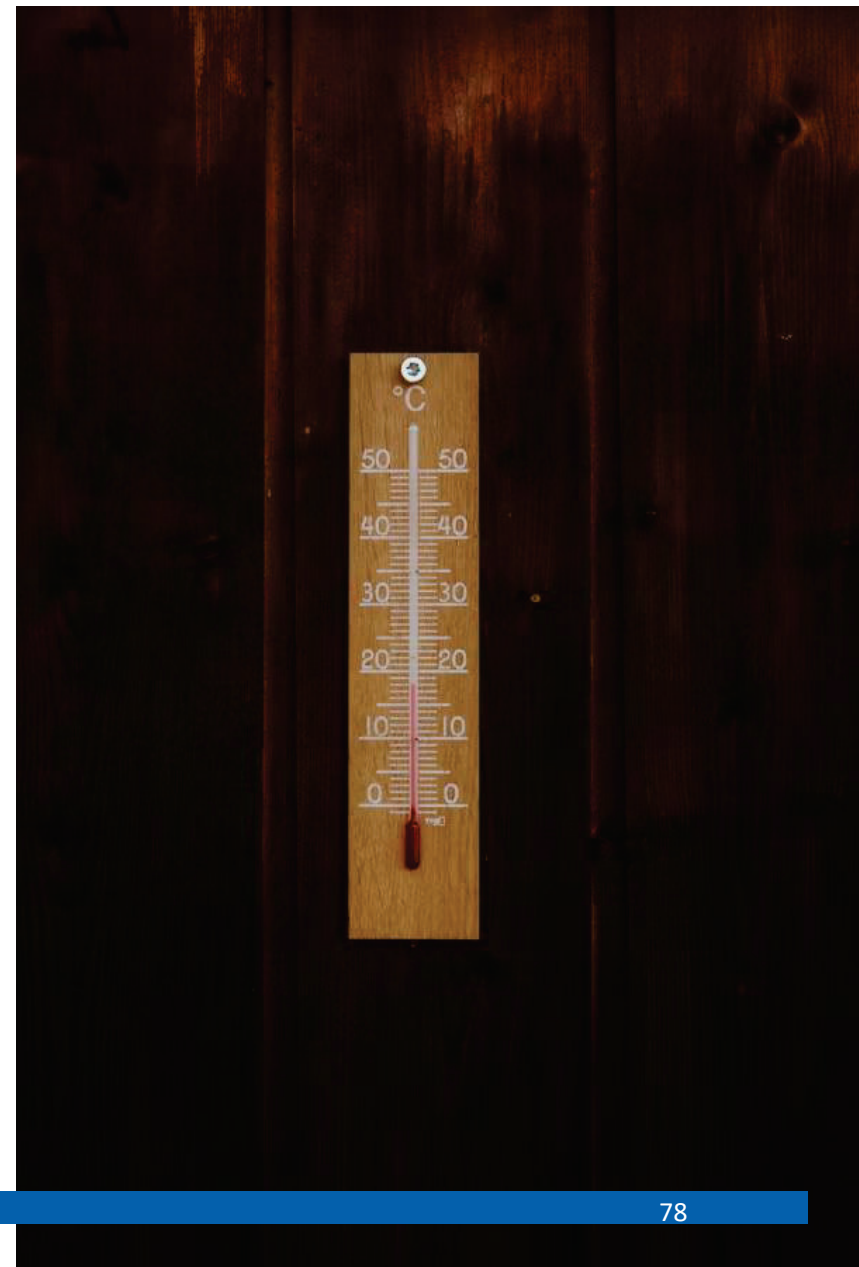
La procedura di misurazione più accurata prevede l'esecuzione delle letture di pH con campioni immersi in **bagno termostatico** mantenuto alla temperatura di riferimento (e di taratura)



La procedura più comune consiste invece nell'impiego di strumenti dotati di **compensazione automatica** di temperatura

In questo caso, la sonda combinata deve contenere una termoresistenza (Pt100 o Pt1000) per misurare la temperatura della soluzione

La correzione è attuata dal *software* strumentale applicando l'equazione di Nernst



Questa seconda procedura richiede però che la temperatura vari in un campo non troppo ampio

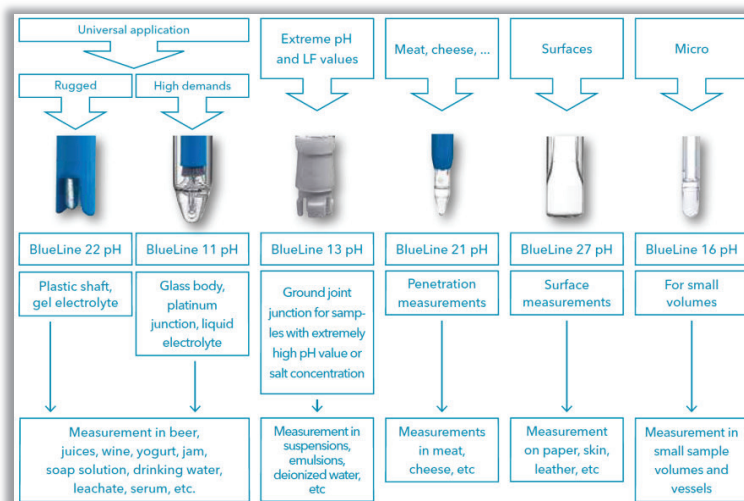
La correzione riguarda infatti il solo effetto della temperatura sulla pendenza della cella

... ma non quello sul grado di dissociazione degli elettroliti e quindi sul pH effettivo dei tamponi e soprattutto dei campioni

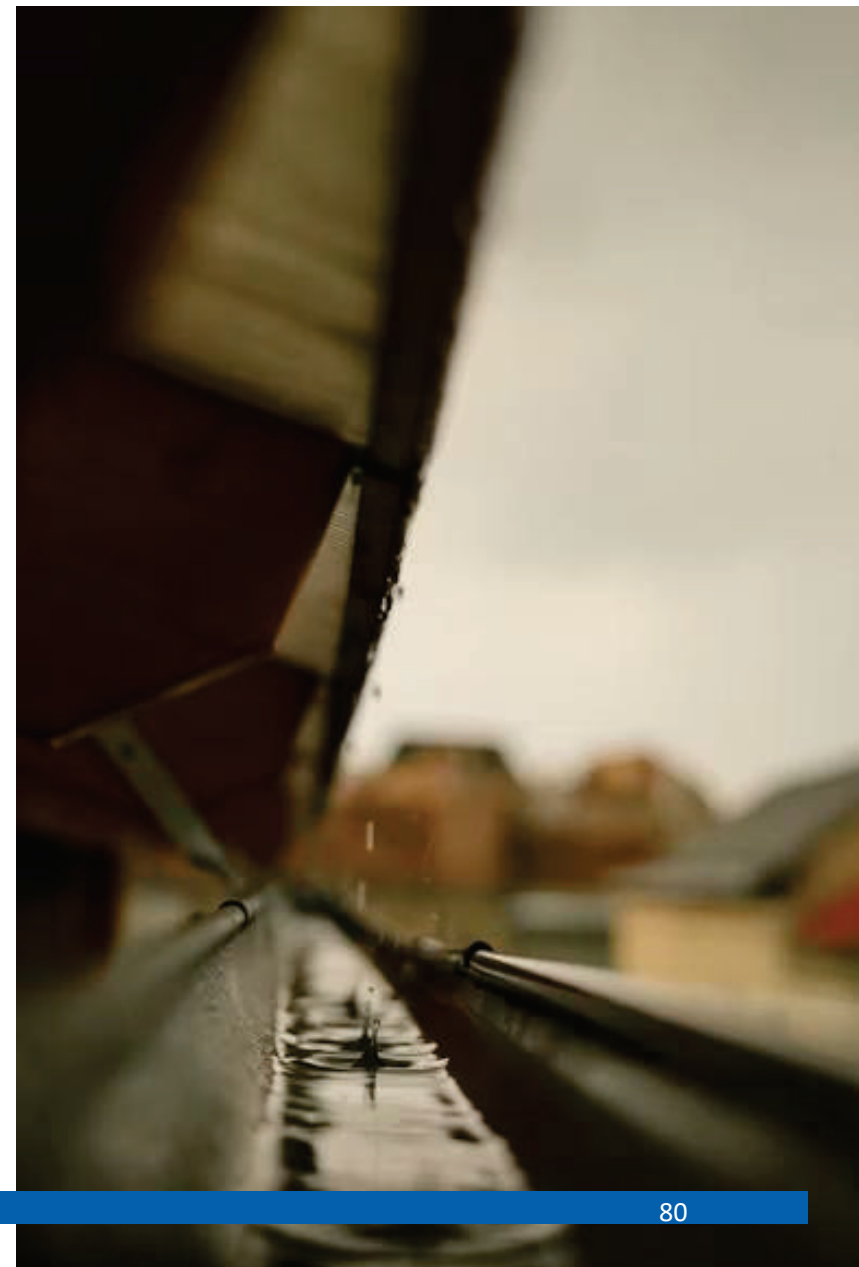


# Il pH in acque pure

Sono oggi disponibili sonde di ogni tipo per la misurazione del pH nei più diversi materiali liquidi e pastosi



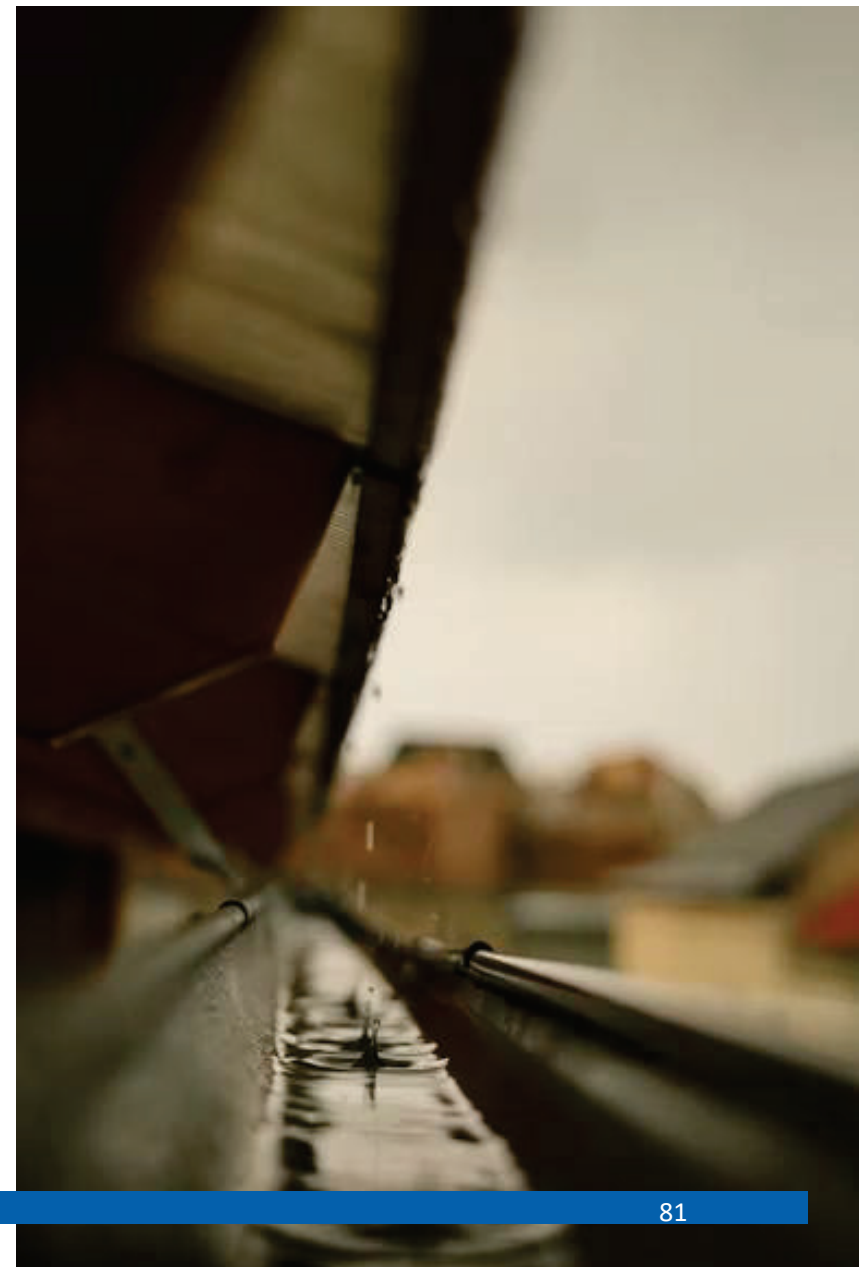
<https://www.xytem.com>



In quali matrici la misurazione del pH risulta più difficile ?

Nelle acque con basso contenuto di solidi disciolti

... come l'acqua piovana e l'acqua dei circuiti termici



Quali sono i problemi che si incontrano con tali campioni ?

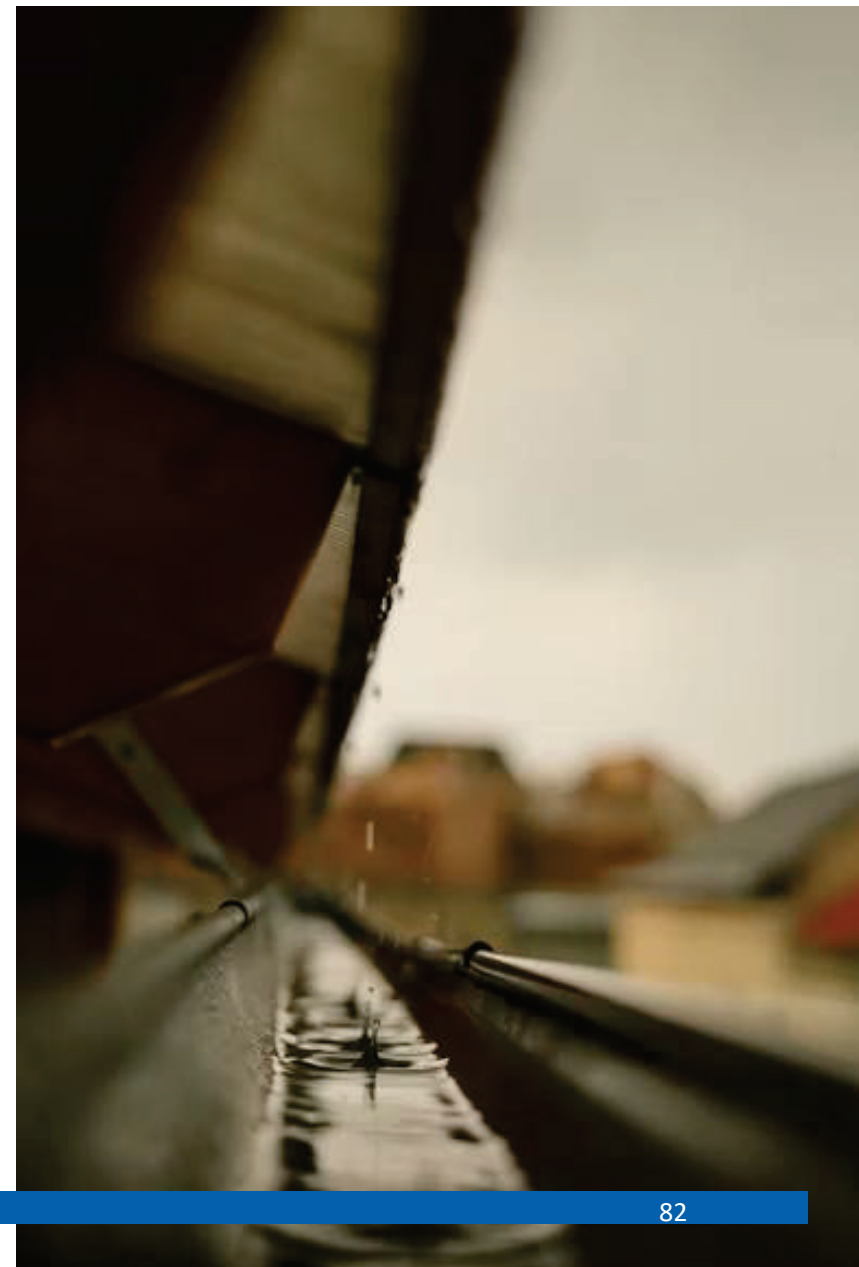
Instabilità della risposta

Deriva della risposta

Eccessiva dipendenza della risposta dall'agitazione del campione

Inadeguata compensazione della temperatura

Rumore e interferenza elettrici



Da cosa sono generati ?

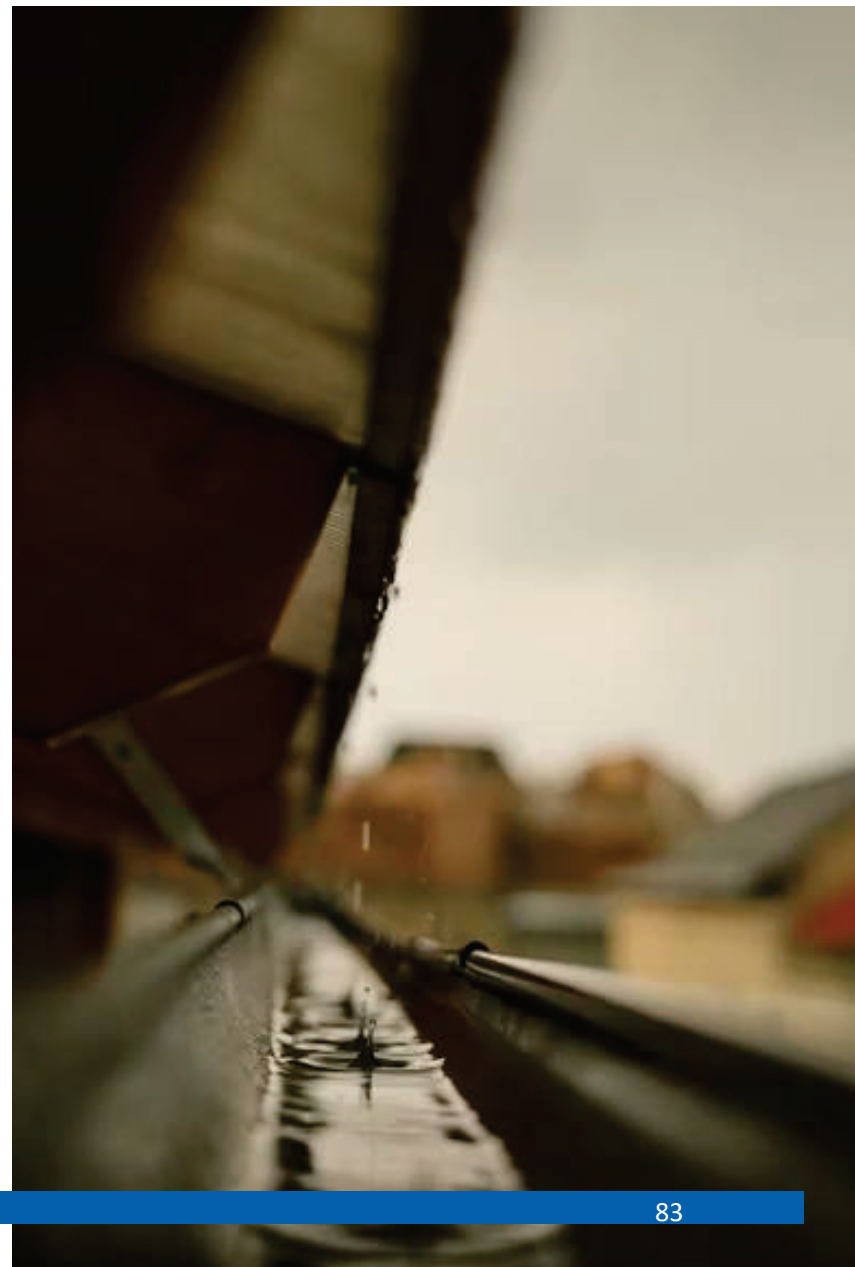
La bassa forza ionica del campione determina:

un elevato potenziale di diffusione attraverso il diaframma

un'elevata resistenza elettrica del campione

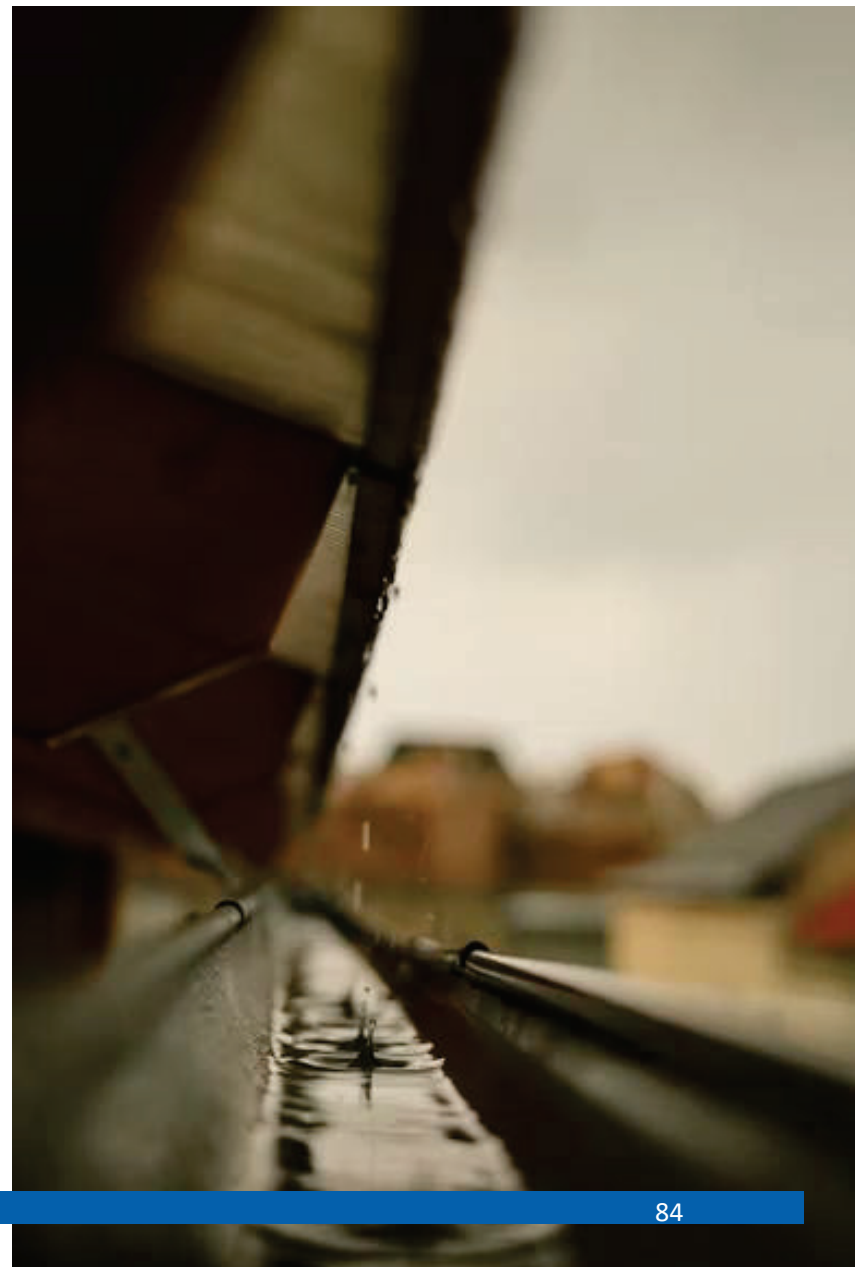
la dissoluzione dei componenti alcalini del vetro

uno scarso potere tampone del campione



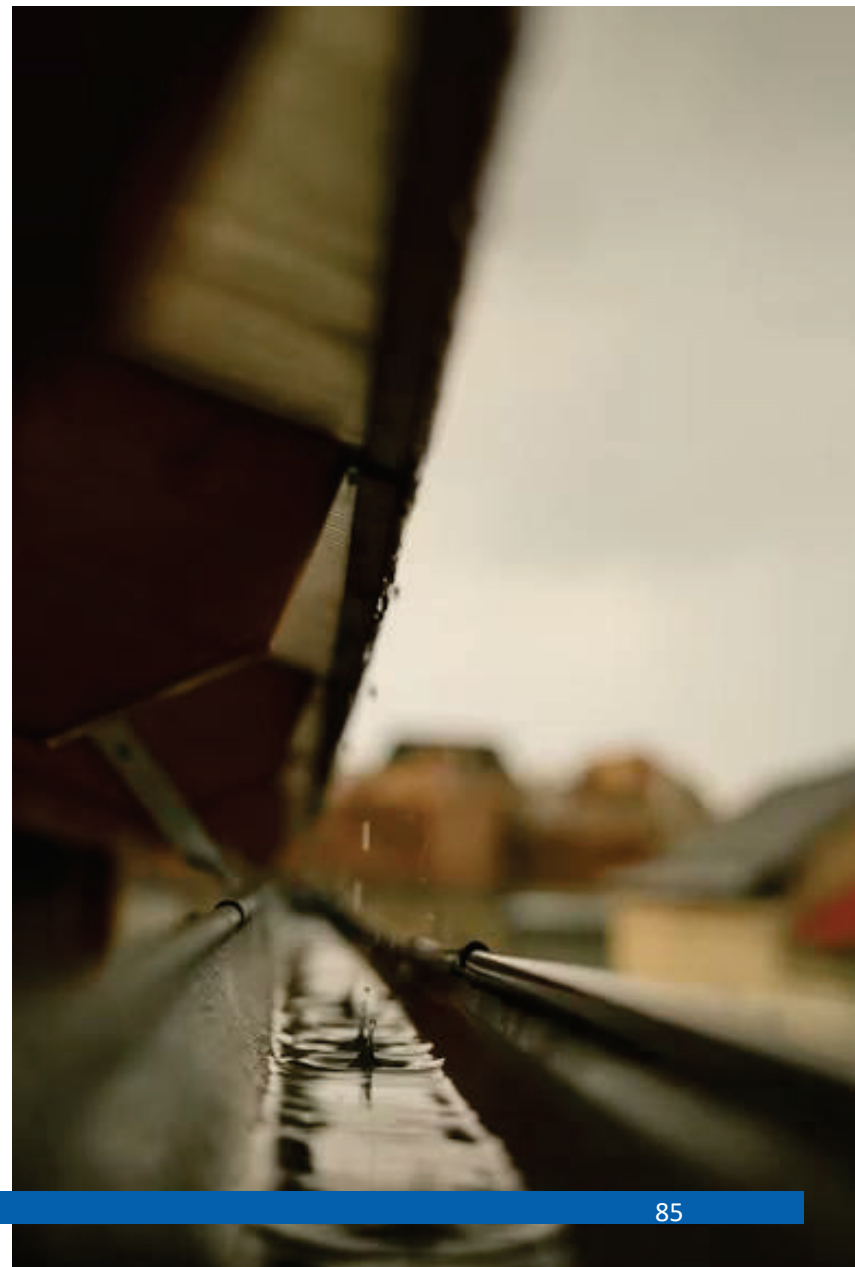
Il potenziale di diffusione può raggiungere valori di 40 mV corrispondenti a errori sistematici di 0,5 unità di pH (i tamponi di taratura producono invece potenziali di diffusione trascurabili)

La bassa resistenza elettrica del campione impedisce che si stabilisca rapidamente il potenziale di equilibrio della cella e la risposta assume la forma di una deriva continua



Conducibilità elettriche del campione particolarmente basse determinano la formazione di potenziali elettrostatici di “sfregamento” tra dielettrici

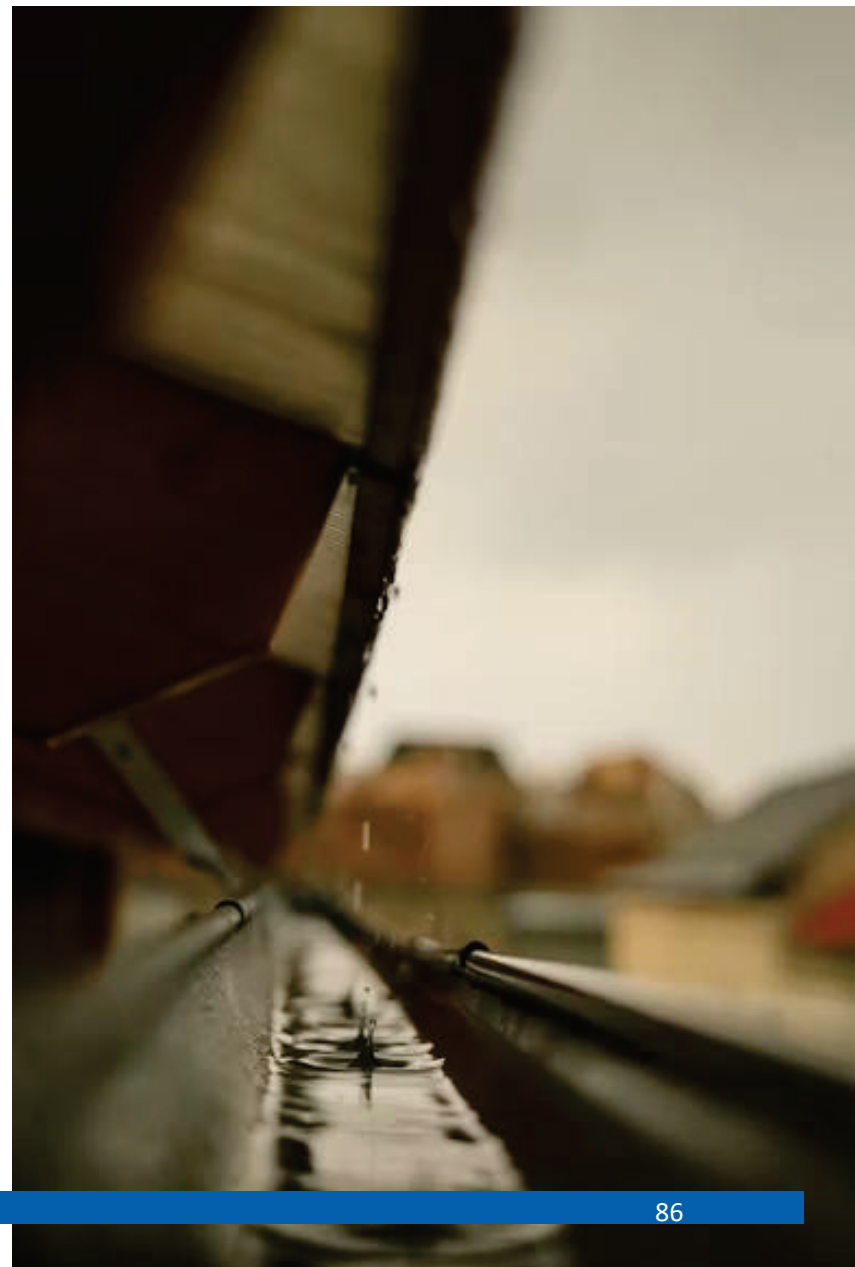
Perché l'effetto non provochi errori superiori a 0,05 unità di pH occorrono sonde con vetro di bassa impedenza, buona schermatura elettrica dei cavi e collegamento a terra dei campioni



L'acqua pura è aggressiva nei confronti del vetro e porta alla dissoluzione dei componenti alcalini del materiale (ossidi di Na, Ca, ecc.)

Se non si provvede a una buona agitazione del campione, la sonda di pH misura i valori del liquido alcalino aderente alla parete esterna del bulbo, con errori sistematici positivi non prevedibili e quindi non correggibili

(poiché sono i componenti alcalini a rendere il vetro sensibile al pH, non sono possibili soluzioni costruttive)

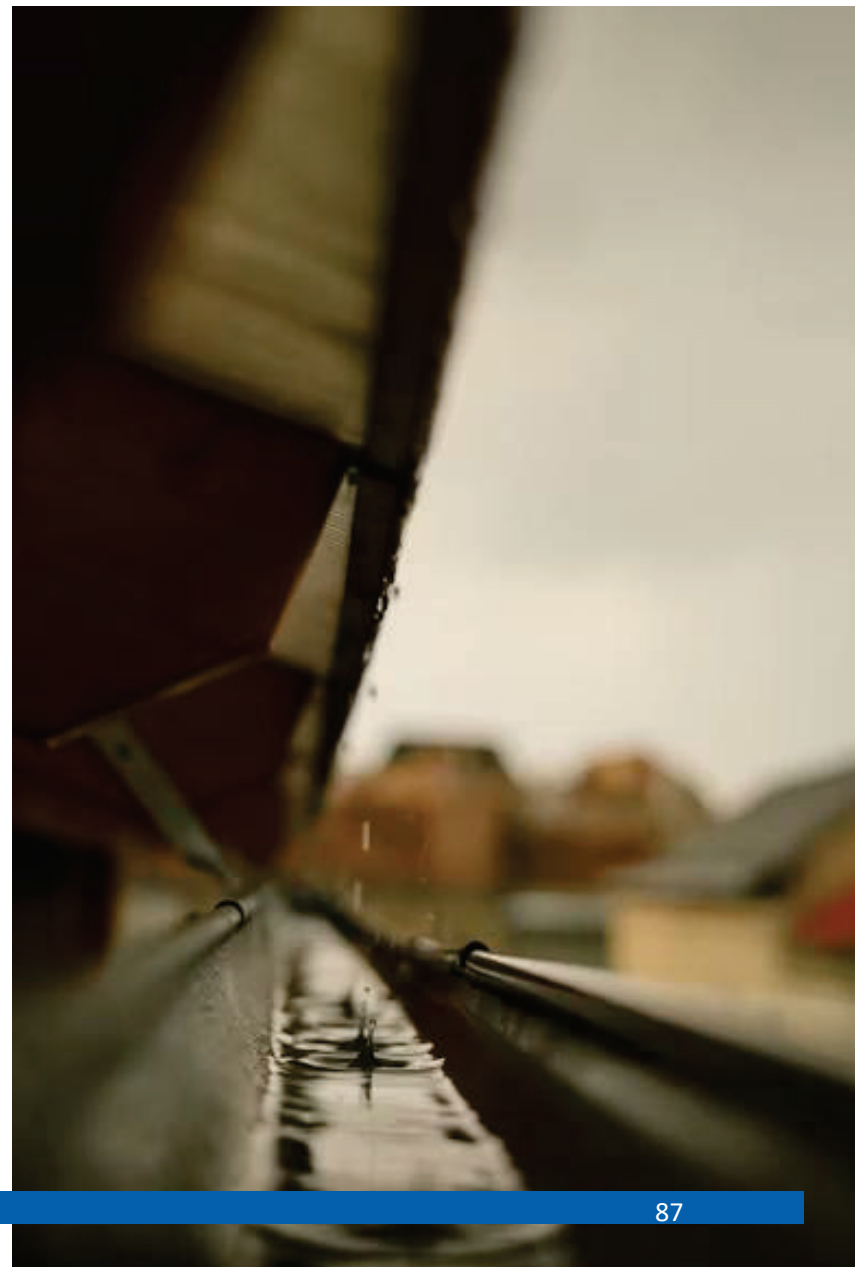


Non mostrando potere tampone, l'acqua pura è sensibile a variazioni di pH causate da qualsiasi contaminazione, anche piccola

... quella dovuta alla dissoluzione del vetro

... quella dovuta all'assorbimento della CO<sub>2</sub> dell'aria

... quella dovuta al flusso di elettrolita attraverso il diaframma



Il basso potere tampone aumenta anche il contributo al pH derivante dall'influenza della temperatura sul prodotto ionico dell'acqua

Nelle applicazioni industriali, che prevedono misurazioni continue a temperature diverse da quelle di laboratorio, la correzione nernstiana non è più sufficiente e si applica una seconda correzione lineare pari a  $-0,0172 \text{ pH}/^{\circ}\text{C}$

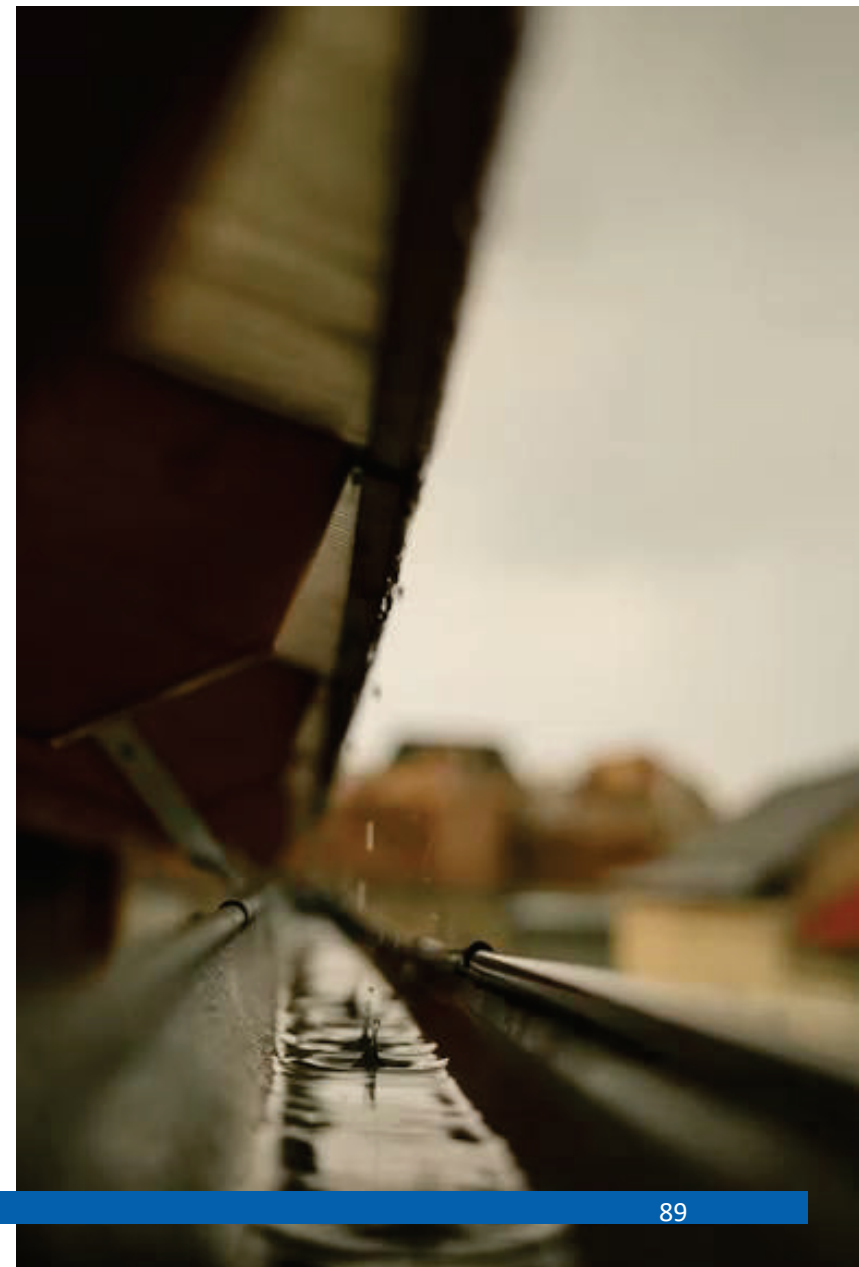


In laboratorio, la soluzione migliore è impiegare elettrodi di vetro a bassa impedenza, mantenere i campioni a temperature prossime a quella di riferimento

... ed eseguire le misurazioni in celle di flusso di piccolo volume



<https://www.coleparmer.com>



**GRAZIE  
PER  
L'ATTENZIONE**