

# POTENZIOMETRIA

## 1. I metodi elettrochimici

Si basano sulle **proprietà elettriche della materia**, che derivano dalla capacità degli atomi di acquistare o cedere elettroni in particolari condizioni. In tutti i metodi elettrochimici viene stabilito un contatto elettrico tra la materia costituente il campione (generalmente una soluzione) ed un apposito circuito elettrico di misura: misurando alcune proprietà elettriche del circuito, dipendenti dal contatto sopraddetto (come tensione, corrente, resistenza, carica elettrica, ecc.), si ricavano informazioni qualitative e quantitative sul campione esaminato.

Nei metodi elettrochimici (o elettroanalitici) il campione viene inserito in un **sistema elettrochimico**, ovvero un insieme, opportunamente strutturato, di conduttori; i conduttori si distinguono in:

1. **Conduttori di prima specie**: sono i metalli ed i semiconduttori, in cui il passaggio di corrente elettrica avviene tramite un flusso di elettroni all'interno del materiale. Vale la prima legge di Ohm:

$$V = R \cdot i$$

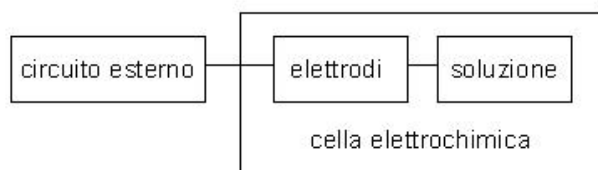
Dove V è la differenza di potenziale, o tensione (d.d.p.) applicata ai capi del conduttore (in Volt - V), R è la resistenza elettrica (in Ohm -  $\Omega$ ) ed i è l'intensità di corrente (in Ampère - A)

2. **Conduttori di seconda specie**: sono i sali fusi e le soluzioni di elettroliti (acidi, basi e sali); in questo conduttore il passaggio di corrente elettrica è dovuto alla migrazione degli ioni, in presenza di un campo elettrico, all'elettrodo di segno opposto. Per essi la prima legge di Ohm assume un'espressione modificata:

$$V = R \cdot i + E_w$$

Dove  $E_w$  è una d.d.p. supplementare da applicare al conduttore perché si stabilisca la corrente i. Infatti nei conduttori di seconda specie è presente una forza controelettromotrice, pari a  $E_w$ , che tende a generare una corrente opposta ad i e che perciò va controbilanciata

Un sistema elettrochimico, utilizzabile per fini analitici, è schematizzabile nel modo seguente:

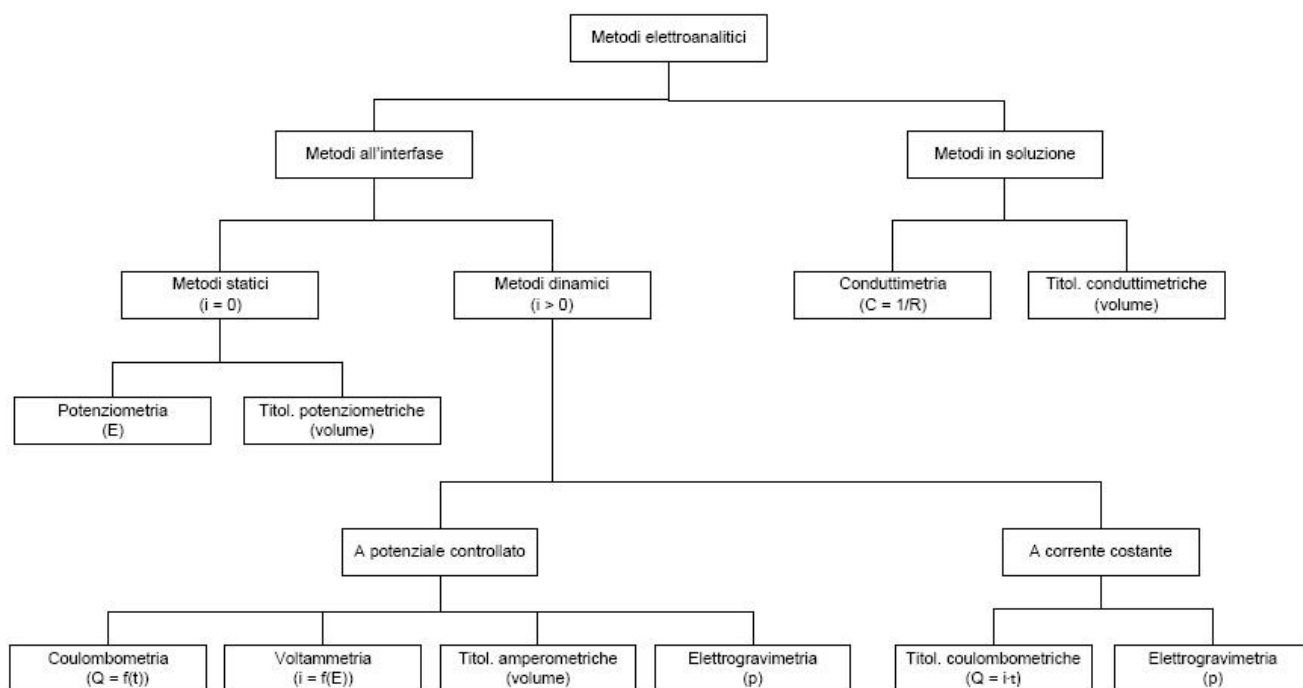


Il circuito esterno (formato da tutti conduttori di prima specie), trasmette impulsi elettrici alla soluzione in esame e/o riceve e misura i segnali da essa prodotta; gli elettrodi sono elementi sensibili (generalmente conduttori di prima specie), immersi nella soluzione in esame e fanno da tramite tra soluzione e circuito esterno; la soluzione contiene l'analita che si vuole analizzare. L'insieme degli elettrodi e della soluzione costituisce la cella elettrochimica. Tutti i metodi elettrochimici di analisi si basano su questo schema; ve ne sono di vari tipi a seconda del parametro elettrico che viene misurato. Nelle tecniche analitiche elettrochimiche si possono compiere **misure assolute** delle proprietà elettriche oppure **misure relative** delle stesse, quando è richiesto di valutare solo la variazione del parametro elettrico. In ogni caso i **parametri elettrochimici** che si possono misurare sono:

- differenza di potenziale tra due elettrodi immersi nella soluzione di misura (potenziometria);
- quantità di carica elettrica che si ottiene applicando una differenza di potenziale a due elettrodi (coulombometria e elettrogravimetria);
- intensità di corrente che passa tra gli elettrodi immersi nella soluzione analitica al variare del potenziale elettrico applicato ad uno di essi (voltammetria, polarografia);
- resistenza o conducibilità (conduttimetria).

Di seguito è riportato un **quadro di insieme dei metodi elettroanalitici**, dove vengono utilizzati i seguenti simboli:

- i: corrente elettrica
- C: conducibilità elettrica
- R: resistenza
- E: potenziale elettrochimico
- Q: quantità di carica elettrica
- t: tempo
- p: peso

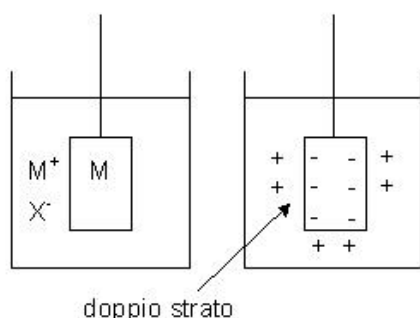


## 2. L'equazione di Nernst

Consideriamo un sistema solido-liquido costituito da un metallo (M) a contatto con una soluzione molto diluita contenente i suoi ioni ( $M^+$ ); inizialmente sia il metallo che la soluzione sono neutri ma, subito dopo il contatto, si può osservare un trasferimento di materia dal metallo alla soluzione tramite la reazione redox:



cioè alcuni atomi di metallo si ossidano passando in soluzione, ma il processo si arresta quasi immediatamente quando si raggiunge l'equilibrio. La lamina metallica si carica (-) in quanto trattiene gli elettroni, mentre la soluzione attorno si carica (+). Si è così formato un **doppio strato elettrico** cioè una separazione di carica all'interfaccia metallo-soluzione, che comporta una differenza di potenziale tra le due fasi a contatto.

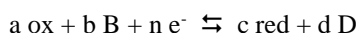


Un sistema di questo genere è detto **semicella (galvanica) o elettrodo** e la d.d.p. (differenza di potenziale) all'interfaccia metallo-soluzione viene detta semplicemente **potenziale di elettrodo** o potenziale di semicella. Occorre precisare che il potenziale di elettrodo è in realtà una d.d.p. tra le due fasi a contatto: è indifferentemente la d.d.p. tra il metallo e la soluzione o tra la soluzione e il metallo; si tratta di una pura convenzione. Pertanto un **elettrodo** (in senso elettrochimico) è una **coppia redox in equilibrio**.

Il significato fisico del potenziale diventa evidente immaginando di voler trasferire un elettrone dalla soluzione all'elettrodo, attraverso l'interfaccia: è il lavoro che occorrerebbe compiere per vincere la repulsione della superficie dell'elettrodo caricata negativamente. Poiché si tratta di un lavoro sia elettrico che chimico, spesso si parla di potenziale elettrochimico.

Il potenziale di elettrodo è tanto maggiore in valore assoluto quanto maggiore è la differenza di carica nel doppio strato. Il segno di tale potenziale dipende da come viene scritta la redox che si stabilisce all'interfaccia: la IUPAC raccomanda sempre di scrivere tali reazioni nel senso della riduzione.

Si consideri l'equilibrio per una generica semireazione di elettrodo, scritto nel senso della riduzione come raccomandato dalla IUPAC:



dove ox e red sono due forme a diverso stato di ossidazione dello stesso elemento (per es.  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) in equilibrio (sono cioè una semicella galvanica, ovvero un elettrodo) e B e D sono sostanze che non partecipano direttamente all'equilibrio elettrochimico ma sono essenziali per lo svolgersi della reazione (per es.  $\text{H}^+$  se in ambiente acido,  $\text{H}_2\text{O}$ , ecc.). All'equilibrio, il potenziale dell'elettrodo, che è in realtà la d.d.p. tra metallo e soluzione è espresso dalla **legge di Nernst**:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]^a \cdot [\text{B}]^b}{[\text{red}]^c \cdot [\text{D}]^d}$$

dove: E è il potenziale di elettrodo (V), R è la costante dei gas (8,314 J/mole·K), T è la temperatura assoluta (K), F è la costante di Faraday (96458 Coulomb), n è il numero di elettroni scambiati nella redox.  $E^0$  è detto **potenziale standard** della coppia redox ox/red ed è costante per ogni coppia, al 298 K e 1 atm; in pratica E ed  $E^0$  coincidono quando tutte le specie sono presenti in concentrazione unitaria (1 M). I valori degli  $E^0$  per le diverse coppie redox sono raccolti in una tabella detta **serie elettrochimica**.

Da notare che nell'equazione di Nernst dovrebbero comparire le attività e non le concentrazioni molari; poiché generalmente si lavora in soluzione diluita, questa approssimazione è lecita.

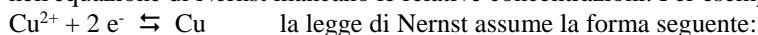
Sostituendo i valori di R di F e ricordando che:  $\ln = 2,3 \cdot \log$ , si ottiene:

$$E = E^0 + \frac{(0,1984 \cdot 10^{-3}) \cdot T}{n} \log \frac{[\text{ox}]^a \cdot [\text{B}]^b}{[\text{red}]^c \cdot [\text{D}]^d} \quad E = E^0 + \frac{S^*}{n} \log \frac{[\text{ox}]^a \cdot [\text{B}]^b}{[\text{red}]^c \cdot [\text{D}]^d}$$

dove  $S^*$  è pari a  $(0,1984 \cdot 10^{-3})T$ . Alla temperatura di 25°C (298 K),  $S^*$  vale 0,05916 V per cui la legge di Nernst assume la sua forma più usata nei calcoli:

$$E = E^0 + \frac{0,05916}{n} \log \frac{[\text{ox}]^a \cdot [\text{B}]^b}{[\text{red}]^c \cdot [\text{D}]^d}$$

Naturalmente se nell'equilibrio redox compaiono solo le forme red e ox e sono assenti le specie chimiche B e D, anche nell'equazione di Nernst mancano le relative concentrazioni. Per esempio per la semireazione:



$$E = E^0 + \frac{0,05916}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

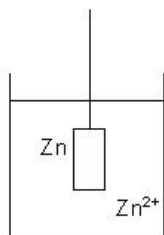
Non compare la concentrazione della forma ridotta Cu perché l'attività (e quindi anche la concentrazione) di un solido o di un liquido puro è costante e pari a 1.

E' da sottolineare una cosa importante: **il potenziale E di un elettrodo non è misurabile in assoluto**: sarebbe necessario introdurre un conduttore metallico all'interno del doppio strato ma ciò causerebbe la formazione di un nuovo doppio strato, ecc. Si può misurare solo la d.d.p. tra 2 elettrodi accoppiati, che costituiscono una pila, ovvero la cella di misura, della quale si potrà valutare la d.d.p. agli elettrodi. Ovviamente, se uno dei due avrà E costante, allora la d.d.p. misurata dipenderà solo dal E dell'elettrodo incognito. Con questo artificio è possibile risalire al E del singolo elemento elettrochimico.

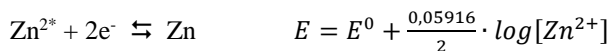
Infine **la legge di Nernst vale solo all'equilibrio** cioè quando la corrente che passa nella cella di misura è nulla; se l'elettrodo non è all'equilibrio (perché viene imposto dall'esterno un potenziale arbitrario e/o viene attraversato da un intenso flusso di corrente) allora il potenziale risulta diverso da quello calcolabile con la legge di Nernst. Si dice in questo caso che l'elettrodo è polarizzato: in particolare se la concentrazione degli ioni alla superficie dell'elettrodo è diversa da quella di equilibrio, si ha una polarizzazione di concentrazione.

### 3. Tipi di elettrodo

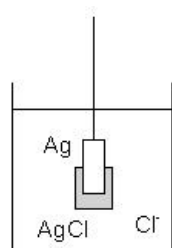
Gli elettrodi, o interfacce, si possono classificare in:



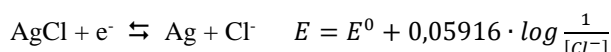
elettrodo di prima specie: è costituito da un metallo immerso in una soluzione dei suoi ioni. Per esempio la coppia  $Zn^{2+}/Zn$ :



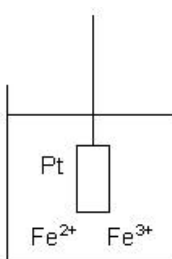
$E^0$  è il potenziale standard della coppia  $Zn^{2+}/Zn$ , valore tabellato nella serie elettrochimica degli elementi. Non compare la specie chimica Zn in quanto solido puro. Da notare che la redox viene sempre scritta nel senso della riduzione, come raccomandato dalla IUPAC, perché il segno di  $E^0$  è riferito a questa convenzione



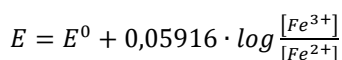
elettrodo di seconda specie: si tratta di un metallo in equilibrio con una soluzione satura di un suo sale poco solubile; per esempio Ag a contatto con AgCl, cioè: AgCl/Ag, immerso in una soluzione di Cl<sup>-</sup>:



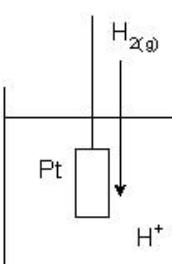
Non compaiono nell'equazione di Nernst le specie solide AgCl e Ag ed  $E^0$  è il potenziale standard della coppia AgCl/Ag. In questo caso il potenziale di elettrodo dipende dalla specie anionica del sale e non da quella direttamente coinvolta nella redox



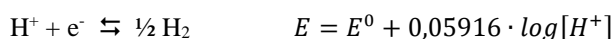
elettrodo di terza specie: è un metallo inerte (di solito Pt) a contatto con due specie ioniche dello stesso elemento a diverso stato di ossidazione, in questo caso il Pt serve solo a rilevare il E della coppia; per esempio:  $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Pt$



Il termine  $E^0$  è il potenziale standard della coppia  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ . Il simbolo / ovvero | viene utilizzato per indicare la **catena elettrodica**, un modo sintetico di rappresentare l'elettrodo cioè le due specie redox in equilibrio, mentre il simbolo // rappresenta l'interfaccia metallo-soluzione



elettrodo di quarta specie: sono gli elettrodi a gas, in cui un metallo inerte e poroso (di solito il Pt), saturato con una specie gassosa, viene messo a contatto con una soluzione contenente una forma ionica dell'elemento gassoso; tipico esempio è l'elettrodo ad idrogeno, formato dalla coppia  $H^+/H_2$ :

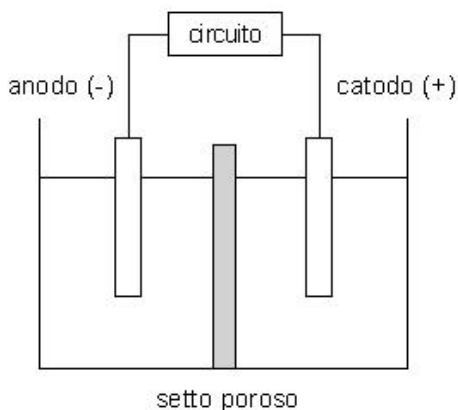


Il termine  $E^0$  è il potenziale standard della coppia  $H^+/H_2$ , convenzionalmente posto uguale a zero nella serie elettrochimica degli elementi.

### 3. Celle galvaniche (pile)

Collegando elettricamente tra loro due semicelle (elettrodi) si realizza un dispositivo detto **cella galvanica o pila**, in grado di erogare spontaneamente corrente elettrica. Infatti una pila è un dispositivo che converte energia chimica in energia elettrica.

Nella potenziometria si realizza una pila accoppiando 2 elettrodi: uno a potenziale costante (di riferimento), l'altro a potenziale variabile (di misura) in relazione alla concentrazione della specie chimica analizzata. In questo caso lo scopo non è quello di produrre corrente elettrica ma misurare la d.d.p. della pila e quindi il potenziale dell'elettrodo di misura. Infatti **la legge di Nernst vale solo all'equilibrio cioè a circuito aperto**, ovvero senza passaggio di corrente tra i due elettrodi. Una pila tipica è quella schematizzata di seguito:



le due semicelle sono separate da un setto poroso (ceramica porosa) o un ponte salino (gelatina satura di una soluzione salina), che hanno lo scopo di impedire il mescolamento rapido delle soluzioni ma assicurare il contatto elettrico tra i due scomparti. Poiché ogni elettrodo ha il suo potenziale di elettrodo, diverso da quello dell'altro, si crea una d.d.p. che provoca un passaggio di elettroni sul circuito esterno, dove possono essere utilizzati da apparecchiature elettriche. La **d.d.p.** misurata agli elettrodi è detta tensione (o potenziale di cella); il valore massimo raggiunto da tale tensione è detto **f.e.m.** (forza elettromotrice); la f.e.m. è il lavoro elettrico necessario per mantenere costante la d.d.p. tra i due elettrodi.

L'elettrodo più ricco di elettroni, con segno (-), è detto **anodo**: qui avverranno sempre **reazioni di ossidazione**; l'elettrodo meno ricco di elettroni, con segno (+), è detto **catodo**: qui avverranno sempre **reazioni di riduzione**. In pratica in una pila avviene spontaneamente una redox tra un ossidante (che si riduce e che quindi costituisce il catodo) ed un riducente (che si ossida e quindi costituisce l'anodo) ma gli elettroni necessari non vengono scambiati direttamente ma attraverso il circuito esterno.

La f.e.m. di una pila, indicata con  $E_{\text{cella}}$ , è calcolabile mediante:  $E_{\text{cella}} = E_c - E_a$  dove  $E_c$  è il potenziale assunto dal catodo ed  $E_a$  è il potenziale assunto dall'anodo, ovvero:  $E_{\text{cella}} = E_{\text{maggiore}} - E_{\text{minore}}$  perché la f.e.m. di una pila deve sempre essere un valore positivo.

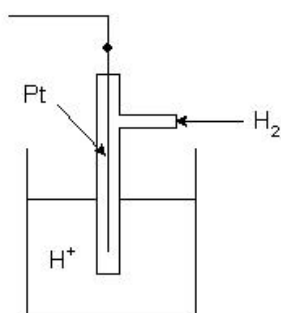
#### 4. Elettrodi a potenziale costante (di riferimento)

La misura assoluta del potenziale di elettrodo è impossibile, in quanto l'introduzione di una nuova superficie metallica (l'elemento sensibile di misura) comporterebbe la formazione di nuove interfacce e quindi di nuovi potenziali. La misura del  $E$  di un elettrodo viene fatta indirettamente, costruendo una pila o cella elettrochimica in cui uno degli elettrodi ha potenziale costante, mentre l'altro ha un potenziale che dipende dalla specie chimica che si vuole studiare. In questo caso la pila non ha lo scopo di produrre corrente elettrica ma solo quello di permettere la misura del potenziale di elettrodo. E' noto che:

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$$

Se uno dei due potenziali è costante, è evidente che l' $E$  cella misurato dipende solo dalla variazione del potenziale dell'altro elettrodo. Vi sono vari tipi di elettrodi a potenziale costante, detti elettrodi di riferimento.

4.1. Elettrodo a idrogeno: è l'elettrodo di riferimento per eccellenza, quello utilizzato per costruire la serie elettrochimica degli elementi, dove viene abbinato agli elementi di cui si vuole misurare il potenziale normale  $E^0$ . E' anche indicato con la sigla **SHE** (Standard Hydrogen Electrode). E' schematizzato dalla seguente catena elettrochimica (successione di conduttori a contatto):  $H^+|H_2||Pt$



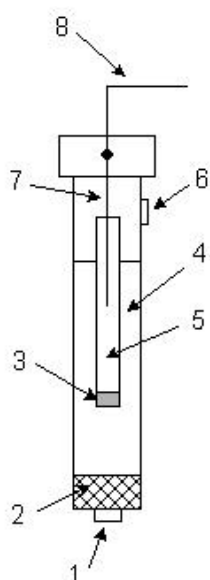
E' formato da un filo di Pt immerso in una soluzione acida con attività unitaria degli ioni  $H^+$ , cioè in pratica una concentrazione 1 M in cui gorgoglia  $H_2$  gassoso alla pressione di 1 atm; la redox è la seguente:



Poiché  $[H^+] = 1 \text{ M}$  allora  $E = E^0$  a cui viene attribuito, in queste condizioni e convenzionalmente, un potenziale uguale a zero. Si ricorda che nella serie elettrochimica, gli elementi con potenziale (+) saranno ossidanti rispetto all' $H$ , cioè tendono più di lui a ridursi e quindi ad acquistare elettroni; al contrario quelli con potenziali (-) saranno riducenti cioè tenderanno ad ossidarsi e quindi più dell' $H$  tenderanno a cedere elettroni

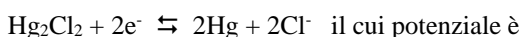
Questo tipo di elettrodo è poco pratico da usare, perché occorre controllare con grande precisione, e non è facile, la P di afflusso dell'H<sub>2</sub> gassoso, per cui ad esso si preferiscono normalmente altri elettrodi.

**4.2. Elettrodo a calomelano:** è costituito da mercurio, cloruro mercurioso poco solubile (calomelano) e cloruro di potassio ed è quindi schematizzabile mediante la seguente catena galvanica: Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>|Hg|KCl. Il tipo più usato è quello a calomelano saturo SCE (Saturated Calomel Electrode)



- |                      |   |
|----------------------|---|
| 1 = setto poroso     | 5 = pasta di Hg e Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |
| 2 = cristalli di KCl | 6 = bocchetta di rabbocco                         |
| 3 = sostegno poroso  | 7 = filo di platino                               |
| 4 = soluzione di KCl | 8 = cavo schermato                                |

In questo elettrodo l'interfaccia è costituita da una pasta di Hg e Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a contatto con una soluzione saturata di KCl, in presenza di corpo di fondo; un filo di Pt garantisce il contatto elettrico con l'esterno; un setto poroso mette l'ambiente dell'elettrodo in contatto con la soluzione in cui sarà immerso. La reazione all'interfaccia è:



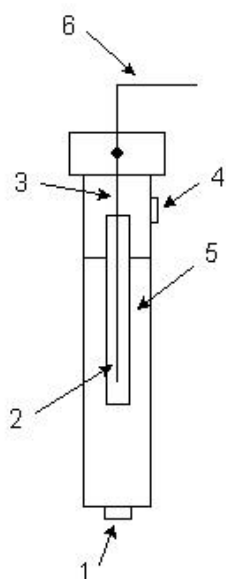
$$E = E^0 + \frac{S^*}{2} \cdot \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}$$

dato che il calomelano ed il mercurio sono rispettivamente solidi e liquido insolubili e quindi hanno attività unitaria ovvero concentrazione costante. Il potenziale dell'elettrodo dipende pertanto solo dalla concentrazione degli ioni Cl<sup>-</sup> che, essendo in soluzione saturo, si può ritenere costante, come l'E totale, che risulta essere: E = 0,246 V.

Vi sono anche varianti in cui la soluzione di KCl non è saturo ma per es. 1 M o 3 M, con potenziali diversi; non sono molto usate perché periodicamente occorrerebbe compensare l'evaporazione del solvente introducendo altra soluzione. E' da notare una cosa importante: in teoria questo elettrodo potrebbe essere usato anche per misurare la concentrazione degli ioni cloruro di una soluzione, poiché il suo E dipende da questo parametro, anche se ovviamente si usano altri elettrodi indicatori.

**4.3. Elettrodo a cloruro d'argento:** è costituito da un filo di Ag rivestito da un deposito insolubile di AgCl, il tutto immerso in una soluzione di KCl saturo oppure 1 N. Nella sua versione con la soluzione saturo di KCl viene indicato con la sigla SSC (Saturated Silver-Silver Chloride Electrode).

Questo elettrodo è descritto dalla seguente catena galvanica: AgCl|Ag|KCl.



- |                          |                           |
|--------------------------|---------------------------|
| 1 = setto poroso         | 4 = bocchetta di rabbocco |
| 2 = rivestimento di AgCl | 5 = soluzione di KCl 1 N  |
| 3 = filo di Ag           | 6 = cavo schermato        |

La reazione all'interfaccia è:



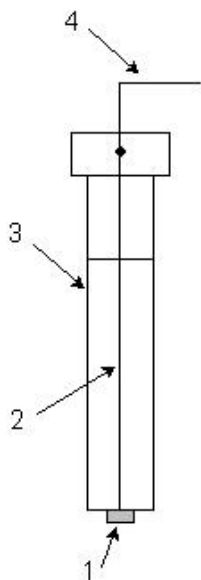
Come nel caso precedente, anche in questo elettrodo il potenziale dipende dalla specie anionica che si trova a concentrazione costante (saturo o 1 N), periodicamente rinnovata tramite la bocchetta di aggiunta laterale dell'elettrodo. Un elettrodo a cloruro d'argento 1 N in KCl ha un potenziale pari a E = 0,239 V.

Questo tipo elettrodo, poiché viene immerso nella soluzione dove si troverà anche quello di misura, potrebbe anche servire per la misura degli ioni Cl<sup>-</sup>, come quello a calomelano. Inoltre, poiché contiene Ag, è sensibile alla presenza di eventuali complessanti in soluzione, che potrebbero penetrare attraverso il setto poroso e quindi varierebbero l'equilibrio all'interfaccia e perciò il potenziale.

## 5. Elettrodi di misura

Insieme a quelli di riferimento costituiranno la pila, cioè la cella elettrochimica necessaria per la misura del potenziale di un sistema elettrochimico. Sono molto numerosi ed in continuo aumento perché molte sono le specie chimiche che si possono determinare mediante misure potenziometriche.

5.1. Elettrodo al platino: è costituito da un filo di Pt, inerte verso la maggior parte dei reattivi chimici, terminante con una lamina o un anello di Pt, a contatto con la soluzione.



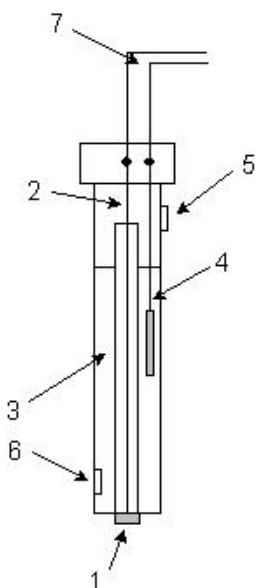
- 1 = lamina/anello di Pt    2 = filo di Pt  
3 = tubo di vetro        4 = cavo schermato

Un elettrodo di questo genere ha un potenziale che è sensibile a qualsiasi coppia ox/red in soluzione; è quindi utilizzabile per seguire la variazione del potenziale  $E$  in una titolazione redox (per esempio nella permanganometria, iodometria, ecc.).

Accoppiando un tale elettrodo ad uno di riferimento (calomelano, AgCl, ecc.), si costituisce la cella (pila):

$E_{\text{cella}} = |E_{\text{riferimento}} - E_{\text{misura}}|$ , per cui misurando l' $E$  della cella, si risale all' $E$  dell'elettrodo di misura

Esiste anche una versione compatta dello stesso elettrodo (e ciò si verifica anche per gli altri tipi di elettrodi di misura), detto **elettrodo combinato**, che contiene al suo interno anche un elettrodo di riferimento, costituito da un filo di Ag ricoperto di AgCl immerso in una soluzione di KCl:



- 1 = lamina/anello di Pt        2 = filo di Pt  
3 = soluzione di KCl        4 = filo di Ag ricoperto di AgCl  
5 = bocchetta di raccordo    6 = setto poroso  
7 = cavo coassiale schermato

In questo elettrodo la catena galvanica si può così schematizzare:

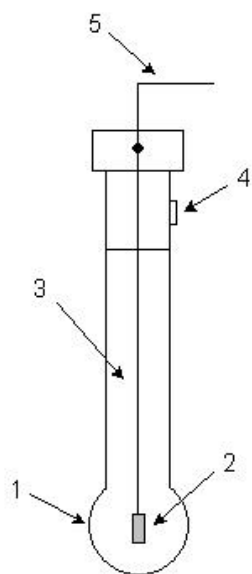
$\text{Pt} | \text{red/ox} || \text{KCl(aq)} | \text{AgCl} | \text{Ag}$

Dall'elettrodo escono due fili che formano un cavo coassiale schermato: uno riporta il potenziale assunto dalla lamina di Pt, l'altro riporta il potenziale costante dell'elettrodo di riferimento interno Ag/AgCl. In realtà si tratta di una pila della quale viene misurata la d.d.p tra i due fili del cavo coassiale.

Ha il vantaggio di essere più compatto costruttivamente e di avere un unico spinotto, comprendente il cavo coassiale, da inserire nell'apparecchio di misura. Occupa quindi meno spazio nella cella di misura. Tutti gli elettrodi oggi in commercio vengono forniti nella loro versione combinata.

5.2. Elettrodo a vetro: è il tipo più diffuso di **elettrodo a membrana**; è idoneo alla misura del pH. È costituito da un tubo di vetro che termina con una sottile membrana di vetro speciale, avente la forma di un bulbo, che ha la proprietà di scambiare gli ioni  $\text{H}^+$  con la soluzione in cui è immersa; all'interno vi è una soluzione tampone (di solito a pH 7). All'interno del bulbo vi è un elettrodo di riferimento ad Ag/AgCl.

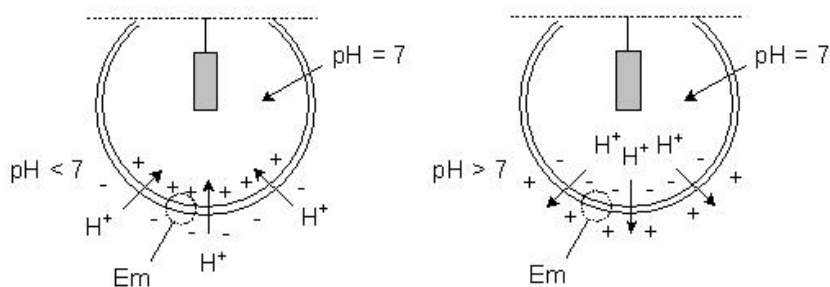




- 1 = membrana di vetro      2 = elettrodo di riferimento interno Ag|AgCl  
 3 = soluzione tampone      4 = bocchetta di rabbocco  
 5 = cavo schermato

A causa della particolare struttura della membrana (un vetro a base di silicati di Ca e Na, oppure Ba e Li, con spessore inferiore ai 100 μm), che è poroso, si forma una d.d.p all'interfaccia con la soluzione, causa della diversa concentrazione degli H<sup>+</sup> tra la parte interna e quella esterna della membrana, che provoca la formazione di un doppio strato e conseguente potenziale elettrochimico, detto **potenziale di membrana E<sub>m</sub>**, esprimibile con una equazione simile all'equazione di Nernst:

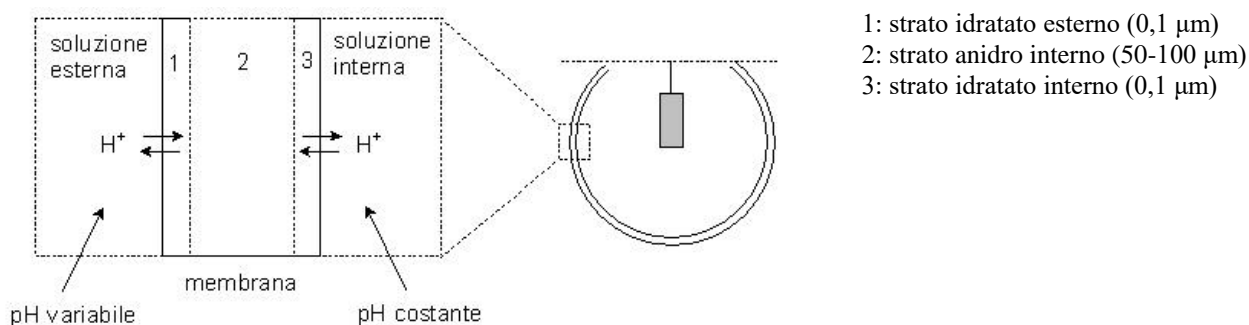
$$E_m = k + S^* \cdot \log \frac{[H^+]_{esterno}}{[H^+]_{interno}}$$



Il potenziale di membrana (E<sub>m</sub>) dipende quindi da k, detto **potenziale di asimmetria della membrana**, dovuto alle differenze strutturali tra le due facce della membrana di vetro (è un parametro che dipende dalle caratteristiche costruttive dell'elettrodo), mentre [H<sup>+</sup>]<sub>interno</sub> è la concentrazione della soluzione tampone interna e [H<sup>+</sup>]<sub>esterno</sub> è la concentrazione della soluzione esterna.

Il potenziale di asimmetria k esiste anche quando le due soluzioni, interna ed esterna, hanno lo stesso pH e varia nel tempo e con lo stato di usura dell'elettrodo. Occorre precisare, a rigore, che si dovrebbero utilizzare le attività al posto delle concentrazioni ioniche ma essendo in soluzione diluita l'approssimazione è senz'altro corretta.

In realtà il meccanismo che provoca questo potenziale non è del tutto chiaro: si pensa che quando la membrana viene immersa in soluzione le due superfici si idratano e si rigonfiano, anche se in misura minima, formando un sottile strato di gel (per questo motivo un elettrodo a vetro va mantenuto sempre immerso in una soluzione acquosa di composizione analoga all'elettrolita presente al suo interno).



Gli ioni H<sup>+</sup> penetrano nei due sottili strati idratati; lo strato centrale rimane anidro ed assicura il contatto elettrico tra le due soluzioni grazie a movimenti degli ioni più piccoli presenti nel vetro (Na<sup>+</sup> o Li<sup>+</sup>) che si spostano tra le lacune anioniche presenti nella struttura del vetro:

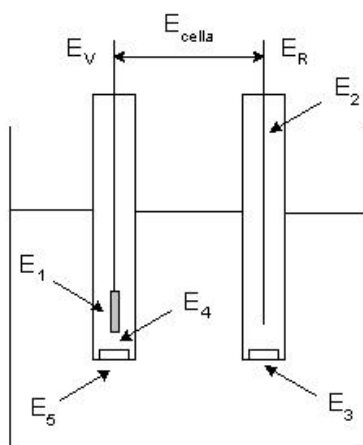


Si formano pertanto due doppi strati elettrici: quello interno, dovuto alla soluzione tampone a pH costante, rimane inalterato nel tempo mentre quello esterno, dovuto alla soluzione di cui si vuole misurare il pH, cambia in relazione a quest'ultimo. In questo modo gli H<sup>+</sup> non attraversano veramente la membrana di vetro (è stato dimostrato usando una delle due soluzioni marcata con ioni trizio (<sup>3</sup>H<sup>+</sup>) radioattivi: l'altra non diventa radioattiva) ma il meccanismo interno di migrazione provoca una variazione nella distribuzione di carica che è all'origine del potenziale E<sub>m</sub>. Inoltre si è visto che

l'entità di questa migrazione ionica è legata all'idratazione della membrana ed alla differenza di concentrazione in  $H^+$  delle due soluzioni a contatto con la membrana.

Il valore di  $E_m$  non sarebbe misurabile e perciò l'elettrodo contiene al suo interno un **elettrodo di riferimento interno** (Ag/AgCl oppure a calomelano), avente un suo potenziale costante, immerso nella soluzione tampone. Pertanto ciò che si misura con un elettrodo a vetro è la d.d.p. tra il riferimento interno e la membrana ma siccome il primo ha potenziale costante, di fatto si misura il potenziale  $E_m$  che dipende solo dal pH della soluzione esterna, in cui l'elettrodo a vetro è immerso.

Naturalmente, come in tutte le misure potenziometriche, occorre costituire una **cella elettrochimica** (pila) nella soluzione analitica: per questo motivo un elettrodo a vetro viene sempre accoppiato con un secondo elettrodo di riferimento esterno, per esempio un elettrodo a calomelano a potenziale costante ( $E_R$ ). In questo modo la d.d.p. misurata con un apposito apparecchio risulta essere:  $E_{cella} = E_v - E_R$  e poiché il potenziale dell'elettrodo di riferimento esterno  $E_R$  è costante, la misura del potenziale di cella equivale alla misura del potenziale  $E_v$  dell'elettrodo a vetro. In un sistema di misura completo (elettrodo a vetro + elettrodo di riferimento esterno) la d.d.p. complessiva misurata ai capi della catena elettrodica ( $E_{cella}$ ) risulta essere la somma algebrica di tutte le cadute di tensione che la caratterizzano:



$$E_{cella} = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5$$

- $E_1$  è il potenziale dell'elettrodo di riferimento interno dell'elettrodo a vetro
- $E_2$  è il potenziale dell'elettrodo di riferimento esterno ( $E_R$ )
- $E_3$  è il potenziale di giunzione liquida dovuto al setto poroso presente nell'elettrodo di riferimento esterno
- $E_4$  è la d.d.p. tra la membrana e la soluzione interna al bulbo
- $E_5$  è la d.d.p. tra la membrana e la soluzione esterna al bulbo

I due termini  $(E_4 + E_5) = E_m$  per cui tenendo presente l'equazione scritta in precedenza e sostituendo si ottiene:

$$E_{cella} = E_1 + E_2 + E_3 + E_m \quad \text{ricordando l'espressione del potenziale di membrana } E_m:$$

$$E_m = k + S^* \cdot \log \frac{[H_{esterno}^+]}{[H_{interno}^+]} \quad E_m = k + S^* \cdot \log [H_{esterno}^+] - S^* \cdot \log [H_{interno}^+] \quad \text{sostituendo in } E_{cella}$$

$$E_{cella} = E_1 + E_2 + E_3 + k - S^* \cdot \log [H_{interno}^+] + S^* \cdot \log [H_{esterno}^+]$$

A temperatura costante, i primi 5 termini dell'equazione risultano costanti e perciò riunendo tutti i termini costanti in una costante  $E^*$ :  $E^* = E_1 + E_2 + E_3 + k - S^* \cdot \log [H_{interno}^+]$  si ricava:

$$E_{cella} = E^* + S^* \cdot \log [H_{esterno}^+]$$

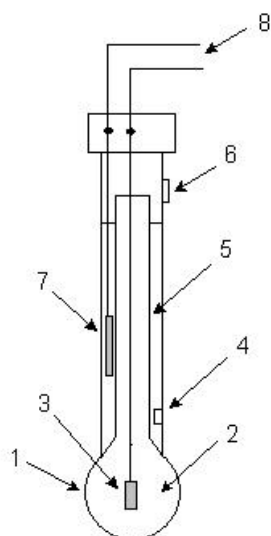
Dato che:  $S^* = (0,1984 \cdot 10^{-3})T$  e che  $pH = -\log [H^+]$ , a 25°C (ovvero 298 K) si ottiene:

$$E_{cella} = E^* - 0,0591 \cdot pH$$

dove  $E^*$  è una costante che dipende da tutta la catena elettrodica di misura. Questa equazione dimostra che la risposta dell'elettrodo a vetro è direttamente proporzionale al pH della soluzione in cui è immerso l'elettrodo stesso: pertanto l' $E_{cella}$  è direttamente correlato al valore del pH della soluzione sottoposta ad analisi e quindi misurando il potenziale di cella con un apposito apparecchio detto potenziometro, dopo opportuna calibrazione, si può determinare il valore del pH. Nella pratica di laboratorio, ormai, si usano **elettrodi a vetro combinati**, che contengono già al proprio interno un secondo elettrodo di riferimento (calomelano oppure Ag/AgCl), che permettono di effettuare la misura del pH con un solo elettrodo immerso nella soluzione ed in cui cavo coassiale viene inserito nell'apposito strumento di misura.

Si tratta in realtà di una pila della quale si misura la d.d.p. tra i due fili del cavo coassiale: uno dei due fili, quello collegato all'elettrodo di riferimento, avrà un potenziale costante mentre l'altro, quello collegato all'elettrodo a vetro di misura, avrà un potenziale che dipenderà dal pH della soluzione in cui è immerso, permettendone quindi la misura.

L'uso di elettrodi di misura combinati aumenta la semplicità dell'apparecchiatura e riduce i rischi di rottura durante la misura o la titolazione.



- |                         |                       |
|-------------------------|-----------------------|
| 1 = membrana            | 2 = soluzione tampone |
| 3 = riferimento interno | 4 = setto poroso      |
| 5 = soluzione di KCl    | 6 = bocchetta         |
| 7 = elettrodo Ag/AgCl   | 8 = cavo coassiale    |

La presenza del riferimento interno (Ag/AgCl) consente di misurare il potenziale di membrana  $E_m$ ; un secondo elettrodo di riferimento, non comunicante con la soluzione tampone, ma comunicante con l'esterno mediante un setto poroso (necessario per stabilire il contatto elettrico e chiudere il circuito), a potenziale costante, permette di misurare il potenziale dell'elettrodo a vetro  $E_v$  senza ricorrere ad un elettrodo esterno di riferimento. Da notare la presenza della bocchetta di rabbocco periodico della soluzione di KCl, necessaria per il corretto funzionamento del riferimento ad Ag/AgCl

L'equazione  $E_{cella} = E^* - 0,0591 \cdot pH$  per la valutazione del pH attraverso la misura del potenziale  $E_{cella}$  è in effetti solo teorica, perché non sono del tutto noti i vari potenziali all'interfaccia e gli stessi cambiano nel tempo a causa dell'uso dell'elettrodo, cioè il termine  $E^*$  non è noto e varia con l'invecchiamento dell'elettrodo, cioè con le proprietà di scambio ionico della membrana che si modificano durante l'uso. Per tale motivo l'elettrodo richiede una **periodica taratura** mediante soluzioni a pH noto (soluzioni tampone dette buffers).

La qualità di un elettrodo a vetro dipende soprattutto dalle caratteristiche della membrana, che deve avere i seguenti requisiti:

- buona stabilità chimica
- robustezza e praticità d'uso
- tempi di risposta brevi: al variare netto del pH in cui è immerso possono occorrere da circa 30 s a 2' per la sua stabilizzazione
- minimo errore alcalino. La risposta dell'elettrodo a vetro non è del tutto lineare in ogni zona del pH: in particolare a pH molto basici compare un errore alcalino (anche mezza unità di pH) dovuto probabilmente alla competizione a livello di membrana tra gli  $H^+$  e gli  $Na^+$  nei fenomeni di scambio in presenza di grandi concentrazioni di  $Na^+$  esterni (per esempio dovuti a NaOH). In genere gli elettrodi comuni non dovrebbero essere usati in soluzioni con pH superiore a 10; per pH maggiori si devono utilizzare elettrodi particolari.

**5.3. Elettrodi a membrana:** l'elettrodo a vetro è solo il primo (ed anche il più diffuso) elettrodo appartenente ad una categoria che si è sviluppata recentemente e che tutt'ora si sta diffondendo: gli elettrodi a membrana, detti anche **elettrodi ionosensibili** (o ionoselettivi o semplicemente selettivi), caratterizzati dalla sigla **ISE** – Ionic Selective Electrode.

Si tratta di elettrodi il cui funzionamento è basato sulla proprietà di certi materiali di scambiare ioni o, in generale, determinate specie chimiche: i materiali in grado di scambiare ioni vengono utilizzati sotto forma di membrana sottile (da cui il nome dell'elettrodo) e la loro selettività dipende dal tipo e del numero di ioni scambiati. Occorre sottolineare che lo stesso meccanismo è alla base del funzionamento dell'elettrodo a vetro, che è infatti in grado di scambiare ioni  $H^+$  con la soluzione in cui è immerso, limitatamente allo strato di gel che si forma sulle due superfici della membrana di vetro.

Negli elettrodi ionoselettivi quando la membrana è posta in soluzione, sulle due facce si formano dei doppi strati elettrici a causa dello scambio ionico e ciò comporta la formazione di potenziali dipendenti dalle specie chimiche che vengono scambiate. Ovviamente la membrana potrà scambiare anche altre specie chimiche (interferenze) oltre a quella per la quale viene utilizzata prevalentemente: tale attitudine è espressa dalla **selettività dell'elettrodo**.

La selettività di un elettrodo a membrana è espressa dall'**equazione di Nicolskj**, generalizzazione della ben nota equazione di Nernst:

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln \left( a_i + \sum_1^j K_j \cdot a_j^{n/n_j} \right) \quad \text{dove:}$$

- $E$  è il potenziale dell'elettrodo a membrana
- $E^0$  è una costante di elettrodo

- $a_i$  è l'attività dello ione a cui l'elettrodo è sensibile (analita),  $n$  è la sua carica
- $a_j$  è l'attività delle specie ioniche interferenti ed  $n_j$  è la loro carica
- $K_j$  è il coefficiente di selettività dell'elettrodo riferito all'analita rispetto alle interferenze
- nell'equazione il segno (+) viene utilizzato per i cationi, il segno (-) per gli anioni

L'equazione di Nicolskj può essere scritta in modo più semplice per casi particolari. Ad esempio per un elettrodo a membrana solida selettivo per l'anione  $X^{n-}$  (analita) in presenza dello ione interferente  $Y^{n-}$  con la stessa carica ionica, considerando una temperatura di 25°C, passando dai logaritmi naturali a quelli decimali ed in soluzione diluita, sostituendo quindi alle attività le concentrazioni, si può scrivere:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log([X^{n-}] + K_X^Y \cdot [Y^{n-}])$$

Il termine  $K_X^Y$  è il coefficiente di selettività dell'elettrodo ed esprime la capacità dell'elettrodo di essere selettivo verso  $X^{n-}$  e di non produrre segnale in seguito allo scambio di  $Y^{n-}$  attraverso la membrana. Un caso concreto potrebbe essere l'elettrodo sensibile a  $Cl^-$  in presenza di  $I^-$ ; in questo caso si avrebbe:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{1} \log([Cl^-] + K_{Cl}^I \cdot [I^-])$$

Un elettrodo del tutto selettivo verso X dovrebbe avere il coefficiente K molto vicino a zero; in pratica il valore di K dovrà essere sufficientemente piccolo per fare in modo che le misure ottenute con l'elettrodo siano significative. Ad esempio l'elettrodo a vetro ha un coefficiente di selettività K dell'ordine di  $10^{-13}$  quindi è altamente selettivo verso gli ioni  $H^+$ ; gli altri elettrodi a membrana hanno dei coefficienti di selettività dell'ordine di  $10^{-4}$ - $10^{-7}$  e quindi sono molto meno selettivi rispetto all'elettrodo a vetro. In ogni caso il potenziale E che si misura nel sistema è direttamente proporzionale alla specie chimica verso cui l'elettrodo è selettivo e ciò consente di misurare la concentrazione di tale specie.

Per fare in modo che le misure con gli elettrodi ISE siano corrette, è necessario porsi nelle condizioni in cui l'attività dell'analita coincida con la sua concentrazione: questa condizione si ottiene aggiungendo alla soluzione analitica un **regolatore di forza ionica ISA** - Ionic Strength Adjuster. La forza ionica I di una soluzione è espressa dalla relazione:

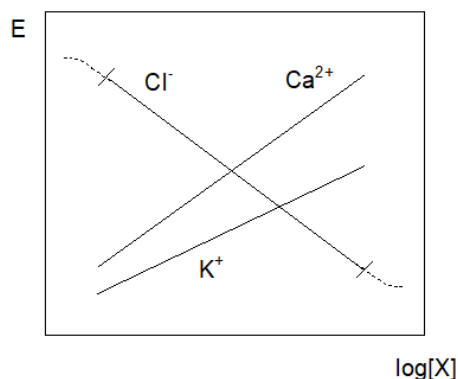
$$I = \frac{1}{2} \sum_1^n C_i \cdot z_i^2 \quad \text{dove:}$$

- $C_i$ : concentrazione dello ione
- $z_i$ : carica dello ione

Ad esempio come ISA si utilizza una soluzione di KCl 3 M; si tratta in genere di soluzioni concentrate di elettroliti forti che, dissociandosi totalmente, producono un gran numero di ioni in soluzione. In tal modo vengono rese trascurabili le interazioni degli ioni dell'analita con gli altri ioni ed il solvente e pertanto l'analita si comporterà in modo ideale, ovvero la sua attività sarà pressoché coincidente con la sua concentrazione.

Riportando in diagramma l'equazione che esprime la selettività dell'elettrodo si ottiene una retta (come quelle rappresentate nel grafico seguente), in cui la pendenza varia secondo n, cioè a seconda del valore e del segno della carica dello ione.

Le rette così ottenute sono vere e proprie **rette di taratura** (o di lavoro) e possono essere usate per correlare il potenziale E misurato con la concentrazione incognita della specie chimica; occorre sottolineare la grande potenzialità di questi elettrodi perché è possibile, in molti casi, con una semplice e rapida misura determinare la concentrazione di un analita che potrebbe richiedere procedure molto lunghe e complesse di analisi secondo altre tecniche analitiche.



A fianco sono riportate le rette di taratura di alcuni elettrodi ionoselettivi. Le rette hanno pendenza negativa per gli anioni, positiva per i cationi, e la pendenza stessa dipende dalla carica.

Come si vede ad esempio per l'elettrodo sensibile ai  $Cl^-$  la linearità della risposta non si ha ovunque, ma solo in un certo intervallo, che viene determinato sperimentalmente, utilizzando delle soluzioni standard di X, in questo caso  $Cl^-$  a concentrazione nota, misurando la risposta E (mV) dell'elettrodo e tracciando la retta di lavoro mediante regressione lineare. In seguito sarà possibile determinare la concentrazione incognita dello ione per cui è sensibile l'elettrodo semplicemente utilizzando la retta di lavoro.

Il grande problema di questi elettrodi è sempre stato quello della specificità e della linearità della risposta. Per questo motivo sono state proposte e sperimentate, specie negli ultimi anni, un gran numero di membrane, per renderli sempre più precisi ed affidabili, con l'obiettivo di eliminare le interferenze dovute a specie simili.

Le numerose **tipologie di elettrodi selettivi** si possono così classificare:

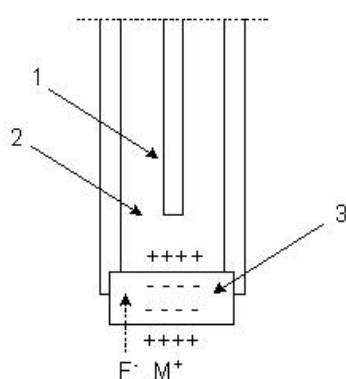
- Elettrodi ionoselettivi: il loro potenziale dipende principalmente dall'attività di un determinato ione in soluzione; a seconda delle caratteristiche della membrana si possono dividere in elettrodi a membrana solida e a membrana liquida
- Elettrodi gas-selettivi: sono costituiti da un elettrodo ionoselettivo immerso in una soluzione a contatto con una membrana permeabile ai gas sottoposti ad analisi
- Elettrodi e membrana biocatalitica (biosensori): si ottengono combinando un elettrodo ionosensibile con una membrana biocatalitica, contenente enzimi o batteri che reagiscono con l'analita e formano un prodotto (ione o gas) rilevabile dall'elettrodo ionosensibile.

5.3.1. Elettrodi a membrana solida: possono essere di vari tipi, in base alla costituzione della membrana solida che li caratterizza

- a monocristallo, in cui la membrana è formata da un singolo cristallo di un sale poco solubile drogato con ioni opportuni, come accade nei semiconduttori (per esempio  $\text{LaF}_3$  drogato con Eu)
- a membrana policristallina, in cui un sale poco solubile e conduttivo viene disperso sotto forma di microcristalli in una matrice che ne aumenta la conducibilità elettrica (per esempio  $\text{AgBr}$  in una matrice di  $\text{Ag}_2\text{S}$ )
- a compressa di microcristalli di sali inorganici, insolubili in acqua, legati ad un polimero spugnoso (silicone, PVC, ecc.)
- a membrana eterogenea, ottenuta disperdendo il materiale sensibile (di solito un sale insolubile dello ione per il quale l'elettrodo è selettivo) in una matrice di polietilene, inerte nei confronti di tutti i solventi organici.

Tutti questi elettrodi sfruttano le proprietà conduttrici di alcuni cristalli poco solubili in acqua, che si comportano come conduttori di seconda specie. Essi possiedono delle lacune ioniche (vacanze) cioè in alcuni punti del reticolo cristallino manca lo ione che dovrebbe occupare quel posto: attraverso queste lacune si possono spostare, per effetto della differenza di concentrazione tra le due facce, solo gli ioni che fanno parte del reticolo con minor carica e raggio (a cui l'elettrodo risulta più sensibile); questo fenomeno provoca un accumulo di cariche, cioè un doppio strato elettrico, che genera il potenziale di membrana, come per l'elettrodo a vetro. Poiché il reticolo cristallino è molto rigido, le lacune sono molto selettive cioè possono essere occupate solo dallo ione che si trova naturalmente nella membrana o da ioni con carica e raggio molto simili e ciò garantisce un'elevata selettività dell'elettrodo.

Come esempio si può considerare il seguente elettrodo a  $\text{LaF}_3$ , **sensibile agli ioni  $\text{F}^-$** . Un esempio di determinazione analitica dei fluoruri è l'analisi del fluoro contenuto nei dentifrici.



1: elettrodo di riferimento interno  $\text{Ag}/\text{AgCl}$

2: soluzione di  $\text{F}^-$  a concentrazione nota e costante, contenente  $\text{NaCl}$  0,1 M e  $\text{NaF}$  0,01 M

3: membrana cristallina di  $\text{LaF}_3$ , insolubile in acqua, drogata con europio ( $\text{Eu}^{2+}$ ), che introduce dei difetti nel cristallo e quindi favorisce la migrazione degli ioni  $\text{F}^-$  attraverso la membrana

L'elettrodo è sensibile agli ioni  $\text{F}^-$  perché sono quelli con minor carica e raggio; quando viene immerso in una soluzione contenente ioni  $\text{F}^-$  questi vengono scambiati con la membrana cristallina; questa migrazione ionica, che avviene anche nella soluzione interna di riferimento, provoca la formazione di un doppio strato elettrico, in quanto la membrana possiede un eccesso di carica (-) mentre gli ioni  $\text{M}^+$  rimangono in soluzione.

Il doppio strato interno rimane sempre uguale poiché la concentrazione di  $\text{F}^-$  della soluzione interna è costante mentre quello esterno cambia in relazione alla concentrazione di  $\text{F}^-$  della soluzione in cui l'elettrodo è immerso.

Il doppio strato elettrico origina una d.d.p. tra soluzione esterna e membrana, in modo analogo a quanto avviene sulla faccia interna della membrana: se la concentrazione di  $\text{F}^-$  nella soluzione esterna è diversa da quella della soluzione interna le due d.d.p. relative alle due facce della membrana sono diverse ed originano un potenziale di membrana, che può essere misurato rispetto all'elettrodo interno di riferimento, esattamente come nel caso dell'elettrodo a vetro. La presenza di un ulteriore elettrodo di riferimento (interno negli elettrodi combinati o esterno) consente la misura del potenziale dell'intero sistema e quindi la valutazione, mediante una retta di taratura precedentemente costruita, della  $[\text{F}^-]$  in modo semplice e diretto.

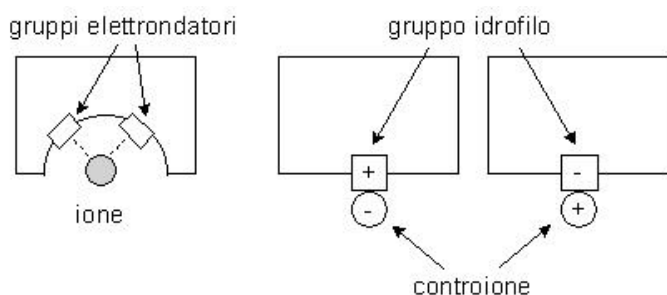
Sono commercializzati elettrodi a membrana solida per la determinazione di vari ioni come:  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ .

**5.3.2. Elettrodi a membrana liquida:** sono formati da una membrana con caratteristiche molto particolari, che separa la soluzione analitica dalla soluzione di riferimento che si trova all'interno dell'elettrodo, in cui si trova anche un elettrodo a potenziale costante (riferimento interno).

Ovviamente la membrana non è veramente liquida ma si tratta di una membrana solida costituita da una matrice porosa, saturata con un solvente viscoso insolubile in acqua; nel solvente è sciolto un **agente ionoforo**, cioè una specie chimica che trasporta ioni.

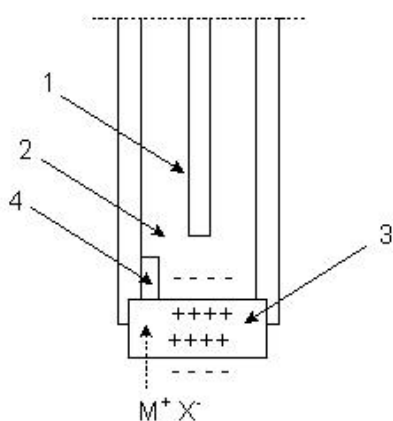
Gli agenti ionofori sono grosse molecole idrofobe (che quindi non diffondono nelle soluzioni acquose con cui vengono a contatto), in grado di legare ioni mediante diversi meccanismi:

- formando composti di coordinazione all'interno di opportune cavità molecolari dove si trovano gruppi elettrondatori, cioè chelanti, in grado di formare veri e propri complessi con gli ioni metallici
- mediante scambio ionico (anionico o cationico) grazie a resine scambioioniche, con particolari gruppi idrofili caricati elettricamente, che sono in grado di scambiare i loro controioni con gli ioni metallici presenti nella soluzione con cui sono a contatto



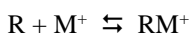
In ogni caso gli agenti ionofori sono in grado di trasportare attivamente gli ioni attraverso la membrana dell'elettrodo e quindi di formare il doppio strato elettrico responsabile del potenziale di membrana, che sarà correlato alla concentrazione dello ione per cui l'elettrodo è specifico.

Per illustrare il funzionamento di un elettrodo a membrana liquida si consideri lo schema di un elettrodo a membrana liquida sensibile allo ione  $M^+$



- 1: elettrodo di riferimento interno Ag/AgCl
- 2: soluzione interna di riferimento ( $M^+X^-$ )
- 3: membrana liquida
- 4: riserva dell'agente ionoforo R

L'agente ionoforo R scambia lo ione  $M^+$  per il quale l'elettrodo è selettivo, creando due doppi strati sulle due facce della membrana, a causa dell'equilibrio di scambio:



Ogni doppio strato crea a sua volta una d.d.p sulla faccia della membrana: quella della faccia interna è costante, mentre quella della faccia esterna dipende dalla concentrazione di  $M^+$  nella soluzione analitica.

La differenza complessiva di potenziale tra le due facce costituisce il potenziale di membrana  $E_m$ , che viene rilevato accoppiando la membrana con l'elettrodo di riferimento interno; il consueto secondo riferimento (interno o esterno) permette di costruire la cella elettrochimica di misura: l' $E_{cella}$  di questo sistema, rilevabile con un potenziometro, è ovviamente correlabile, mediante una retta di taratura, alla concentrazione  $[M^+]$  della soluzione analitica. Gli elettrodi a membrana liquida hanno una buona selettività ma sono influenzati da tutti quegli ioni, oltre a quello specifico, che si possono legare all'agente ionoforo.

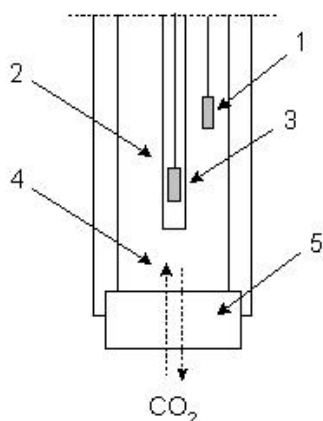
Un esempio di elettrodo a membrana liquida è l'**elettrodo sensibile al  $Ca^{2+}$** : lo ionoforo è il di-(n-decil)fosfato di calcio  $(CH_3(CH_2)_8CH_2)_2PO_2^{2-}Ca^{2+}$  sciolto in di-(n-ottil)fenilfosfonato  $(CH_3(CH_2)_6CH_2O)_2POC_6H_5$

Lo ionoforo trasporta e scambia attivamente gli ioni  $Ca^{2+}$  attraverso la membrana ma può dare lo stesso scambio con ioni aventi un rapporto carica/raggio simile, come gli ioni  $Zn^{2+}$  e  $Fe^{2+}$  che costituiscono quindi delle interferenze significative alla misura. La soluzione interna di riferimento è costituita da NaCl 0,1 M e  $CaCl_2$  0,01 M.

Sono commercializzati elettrodi a membrana liquida per la determinazione di vari ioni tra cui:  $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ .

**5.3.3. Elettrodi gas-selettivi:** sono costituiti da una membrana permeabile ai gas ma impermeabile agli ioni che separa la soluzione analitica da una soluzione interna a diretto contatto con un opportuno elettrodo ionoselettivo, che possiede al suo interno un proprio elettrodo di riferimento; inoltre, lontano dalla membrana, è presente un secondo elettrodo di riferimento esterno. La membrana permeabile è molto sottile (0,1÷0,01 mm) per favorire una elevata velocità di diffusione del gas; anche la soluzione interna ha uno spessore molto piccolo per limitare i tempi di risposta.

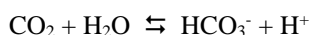
Come esempio si considera un **elettrodo sensibile alla CO<sub>2</sub>**:



- 1: elettrodo di riferimento
- 2: elettrodo ionoselettivo (elettrodo a vetro)
- 3: elettrodo di riferimento interno all'elettrodo ionoselettivo
- 4: soluzione elettrolitica interna
- 5: membrana permeabile ai gas

In questo elettrodo la membrana è di Teflon spugnoso, idrofobica; la soluzione interna è costituita da NaHCO<sub>3</sub> 0,01 M ed NaCl 0,1 M (necessario per il riferimento esterno, di norma un elettrodo ad Ag/AgCl); l'elettrodo ionoselettivo è un normale elettrodo a vetro.

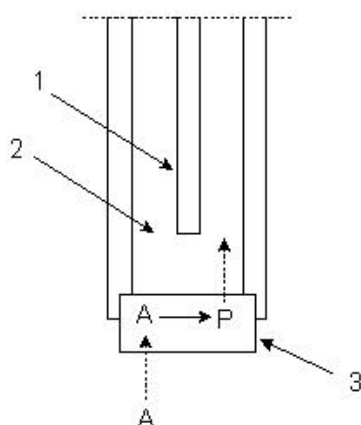
Nella soluzione interna si stabilisce il seguente equilibrio:



Quando l'elettrodo viene immerso nel campione la diffusione della CO<sub>2</sub> al suo interno provoca una rapida variazione di pH che viene rilevata dall'elettrodo a vetro: la risposta dell'intero sistema è perciò legata alla concentrazione di CO<sub>2</sub> nel campione, che può essere valutata mediante un'apposita retta di lavoro. Interferiscono gli acidi organici in grado di permeare la membrana.

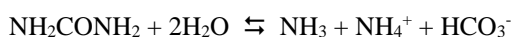
Sono commercializzati elettrodi gas-selettivi sensibili a varie specie chimiche gassose come: CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, HCN.

#### 5.3.4. Elettrodi a membrana biocatalitica



- 1: elettrodo ionoselettivo
- 2: soluzione di riferimento
- 3: membrana biocatalitica

Sono realizzati associando un elettrodo ionoselettivo a una membrana biocatalitica, costituita da una matrice inerte in cui è intrappolato un biocatalizzatore (un enzima, un batterio o particolari tessuti cellulari animali o vegetali), che reagisce selettivamente con una particolare molecola di analita presente nel campione. L'analita A penetra nella membrana ed il biocatalizzatore lo trasforma nel prodotto P (ioni o gas), che passa all'interno dell'elettrodo e viene misurato dall'elettrodo interno, selettivo verso P. Un esempio è l'**elettrodo selettivo per l'urea**: contiene come biocatalizzatore l'enzima ureasi immobilizzato su gel di poliacrilammide. L'ureasi catalizza la decomposizione dell'urea secondo la reazione



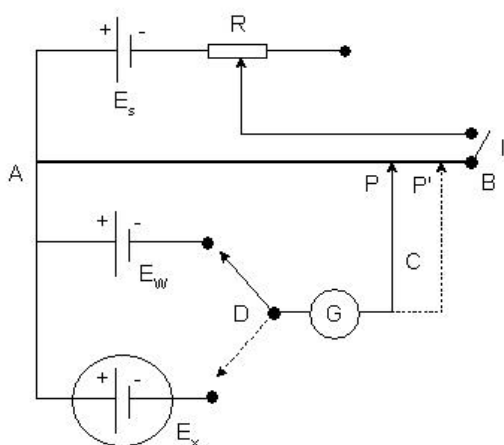
Lo ione ammonio NH<sub>4</sub><sup>+</sup> prodotto viene misurato dall'elettrodo selettivo per lo ione NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (a membrana solida). Gli elettrodi a membrana biocatalitica hanno una durata molto breve (circa 2 o 3 settimane!). Trovano largo impiego nelle analisi cliniche e nella determinazione di farmaci e loro metaboliti. Sono commercializzati elettrodi in grado di determinare numerose specie chimiche tra cui: urea, penicillina, amminoacidi, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

### 5.3.5. Riepilogo applicazioni degli ISE

Analita	Elettrodo a membrana	Interferenze	Applicazioni
H <sup>+</sup>	Solida (vetro)	Na <sup>+</sup>	Misura del pH
Na <sup>+</sup>	Solida (vetro)	Ag <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , H <sup>+</sup>	Alimenti, liquidi biologici, acque
Br <sup>-</sup>	Solida	S <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Emulsioni e bagni fotografici
Cl <sup>-</sup>	Solida	S <sup>2-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup>	Alimenti, acque
I <sup>-</sup>	Solida	Hg <sup>2+</sup> (non deve essere presente), Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Piante, latte, acque
F <sup>-</sup>	Solida (LaF <sub>3</sub> )	OH <sup>-</sup>	Acque potabili, dentifrici e colluttori, latte
CN <sup>-</sup>	Solida	Cl <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Acque, bagni galvanici
S <sup>2-</sup>	Solida	Hg <sup>2+</sup> e proteine non devono essere presenti	Acque
Cu <sup>2+</sup>	Solida	Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>+</sup>	Bagni galvanici
Ca <sup>2+</sup>	Liquida	Detergenti cationici, Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Li <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup> e NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Latte, terreni, acque, sieri
K <sup>+</sup>	Liquida	Detergenti cationici, Rb <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , H <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup>	Acque potabili, dentifrici, latte
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Liquida	Detergenti anionici, I <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Fertilizzanti, acque, carni, verdure
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Liquida	Detergenti cationici, K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , H <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup>	Alimenti, fertilizzanti, acque
NH <sub>3</sub>	Gas selettiva	Ammine volatili, soluzioni a pH<11, CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	Acque, reflui, Kjeldhal
CO <sub>2</sub>	Gas selettivo	acidi volatili	Acque minerali, vini, liquidi biologici, colture batteriologiche
Urea	Biocatalitica		Analisi cliniche
Glutammato	Biocatalitica		Analisi cliniche, alimenti
Aminoacidi	Biocatalitica		Analisi cliniche, campioni biologici
Penicillina	Biocatalitica		Farmaci, analisi cliniche
DNA, RNA	Biocatalitica		Biologia e biotecnologie
Glucosio	Biocatalitica		Analisi cliniche, alimenti
Colesterolo	Biocatalitica		Analisi cliniche, alimenti
Alcoli	Biocatalitica		Alimenti
Amigdalina	Biocatalitica		Analisi cliniche e tossicologiche

## 6. Strumenti per la misura del potenziale

Sono detti potenziometri; quello classico, è il **potenziometro di Poggendorf**, basato sul principio di opposizione della f.e.m. di due pile:



- E<sub>s</sub>: alimentazione in corrente continua
- E<sub>w</sub>: pila Weston (a E costante)
- E<sub>x</sub>: cella di misura
- R: resistenza variabile di taratura
- AB: filo a sezione costante
- I: interruttore
- C: cursore mobile
- G: galvanometro
- D: commutatore
- R: resistenza di azzeramento (taratura)

Ai capi della resistenza AB, costituita da un filo calibro (a sezione costante) ed alta resistenza ohmica, viene applicata una tensione stabile, fornita dall'alimentazione continua E<sub>s</sub> (per es. la rete elettrica resa continua) che viene opposta,



tramite il commutatore D prima ad una pila campione (generalmente una pila Weston), che produce un potenziale rigorosamente costante e quindi alla pila incognita  $E_X$  della quale si vuole misurare il potenziale.

Si procede innanzitutto ad opporre  $E_S$  a  $E_W$ : l'operatore muove manualmente il cursore C su AB fino a che il galvanometro G segnala un passaggio nullo di corrente (punto P); la corrente nelle due maglie è nulla quando i due potenziali opposti sono uguali e vale la relazione seguente, derivante dalla 2ª legge di Ohm:

$$E_W = E_{AP} = \rho \cdot \frac{\overline{AP}}{S}$$

dove  $\rho$  è la resistività del filo ed  $S$  è la sua sezione,  $\overline{AP}$  è la lunghezza di filo calibro tra il punto A ed il punto P, facilmente misurabile. Tramite la resistenza ausiliaria R, si fa in modo che il cursore non esca dalla scala di AB; questa è la situazione di azzeramento. Quindi si procede alla misura vera e propria: tramite il commutatore D si oppongono  $E_S$  e  $E_X$ , ovvero la cella di misura, costituita da un elettrodo a potenziale costante (riferimento) ed uno sensibile alla specie chimica da dosare, oppure un unico elettrodo combinato; l'operatore sposta manualmente il cursore C dalla posizione precedente, fino a trovare una nuova posizione di zero del galvanometro (punto P'), in cui il potenziale di cella  $E_X$  sarà uguale a quello della sorgente  $E_S$ ; vale la relazione:

$$E_X = E_{AP'} = \rho \cdot \frac{\overline{AP'}}{S}$$

dove  $\overline{AP'}$  è la lunghezza del filo calibro corrispondente alla nuova situazione individuata dal cursore C che ora si troverà nel punto P'. Dividendo membro a membro le due equazioni si ricava:

$$\frac{E_X}{E_W} = \frac{\overline{AP'}}{\overline{AP}} \quad \text{da cui:} \quad E_X = E_W \cdot \frac{\overline{AP'}}{\overline{AP}}$$

che consente di calcolare il potenziale incognito  $E_X$ ; in realtà il filo calibro è già stato tarato per cui l'apparecchio fornisce direttamente una risposta in valori di E (mV), ricordando che:  $E_{\text{cella}} = |E_{\text{indicatore}} - E_{\text{riferimento}}|$  e quindi si misurerà di fatto il potenziale dell'elettrodo indicatore e quindi quello della specie chimica incognita.

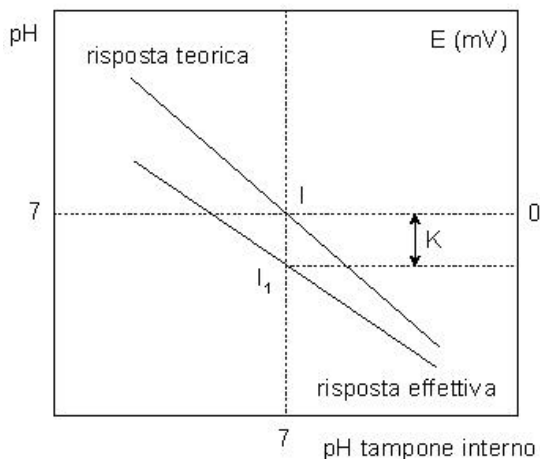
Gli strumenti più moderni utilizzano altri dispositivi, come il **voltmetro elettronico**, un insieme di circuiti (amplificatore operazionale) che elabora in modo opportuno i segnali provenienti dalla cella di misura; ha il vantaggio di fornire risposte più rapide e precise e poiché ha un sistema di amplificazione, riesce a rilevare anche correnti molto deboli, come quelle provenienti dagli elettrodi a vetro che hanno elevate resistenze interne.

## 7. Applicazioni potenziometriche

La potenziometria (ovvero la misura del potenziale E), può essere utilizzata principalmente per due scopi:

- misura assoluta del potenziale, dal quale risalire alla concentrazione di una specie ionica;
- misura relativa del potenziale, cioè della sua variazione, allo scopo di seguire una titolazione (in questo caso sarà una titolazione potenziometrica, rilevandone il PF non con un indicatore ottico, ma in modo strumentale).

**7.1. Misura del pH:** la misura assoluta del pH richiede una preventiva taratura del pHmetro, detta **calibrazione**, per verificare la linearità della risposta dell'elettrodo. Infatti l'elettrodo "invecchia" cioè modifica nel tempo la sua risposta a causa di numerosi fenomeni, come ad esempio quelli che possono alterare le proprietà di scambio della membrana di vetro.



E' quindi necessario adeguare il segnale prodotto dal pHmetro alla risposta dell'elettrodo.

Esistono due diverse rette di risposta dello strumento:

**retta teorica:** segue rigorosamente la legge di Nerst, cioè il potenziale varia di 59,16 mV per ogni unità di pH a 25°C. Se il tampone interno alla membrana è a pH 7 allora la retta teorica passa per il punto isopotenziale I, caratterizzato da un potenziale di elettrodo E pari a zero

**retta effettiva:** la risposta non segue la legge di Nerst e quindi la retta non passa per I ma per I<sub>1</sub> e la differenza di risposta è espressa dalla costante di elettrodo K, a causa di vari motivi:

- la temperatura a cui si effettua la misura è diversa da 25°C

- i potenziali di giunzione liquida e di asimmetria della membrana non sono costanti nel tempo e quindi la costante di elettrodo  $K$  non rimane effettivamente costante

Per fare in modo che la misura di pH sia corretta, occorre far coincidere la risposta effettiva con quella teorica, cioè sovrapporre le due rette. La correzione della temperatura viene di solito fatta in modo automatico dagli apparecchi dotati di sonda termometrica. In seguito si procede con l'uso di due tamponi o **buffers**: uno a pH 7, l'altro a pH 4 o pH 9 a seconda del campo di misura; in modi diversi a seconda dello strumento si impone il valore previsto dal buffer utilizzato. La calibrazione si effettua quindi in due tempi:

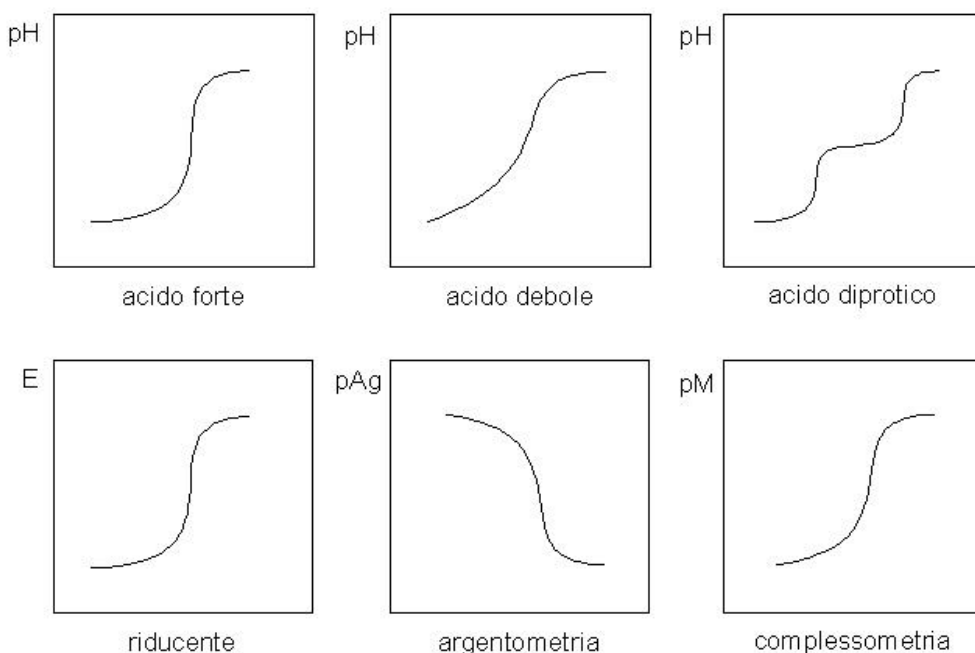
- tampone a pH 7: serve a compensare la  $K$  di elettrodo e a spostare la retta da  $I_1$  a  $I$ . La risposta non sarebbe ancora precisa perché la retta effettiva non ha ancora la pendenza adeguata
- tampone a pH 4 o a pH 9: serve a compensare la risposta dello strumento e a correggere la pendenza, fino a che le due rette coincidono.

**7.2. Titolazioni potenziometriche:** è noto che al PF di una titolazione (che differisce dal PE a causa dell'errore di titolazione) vi è una netta variazione di una qualche proprietà della soluzione titolata (pH, potenziale, ecc.) che provoca la modifica del colore dell'indicatore (viraggio), grazie alla quale è possibile la rivelazione del suddetto PF. Ovviamente la valutazione del viraggio di un indicatore è soggettiva e quindi soggetta ad errori anche sensibili; inoltre viene ostacolata dalla presenza di soluzioni già dotate di colore proprio; infine è possibile che non esista un adatto sistema indicatore.

Per ovviare a questi inconvenienti, in particolare per avere una valutazione oggettiva, si può **seguire la titolazione per via potenziometrica**, ovvero costruire sperimentalmente la **curva di titolazione**. Si immergono nel becker gli elettrodi (riferimento ed indicatore) o il solo elettrodo combinato e quindi si titola, registrando la corrispondente variazione di  $E$  (oppure direttamente di pH, ecc.) mediante l'uso di un potenziometro in cui sono inseriti gli elettrodi.

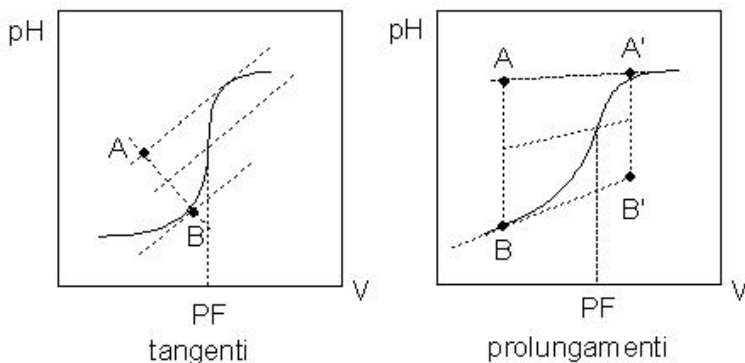
In questo modo si traccia la curva di titolazione, dalla quale, graficamente, si risale al PF; in alternativa vi sono titolatori automatici, in cui una buretta motorizzata aggiunge costantemente il titolante ed il segnale viene inviato ad un registratore grafico, che traccia la curva di titolazione.

Di seguito sono riportati gli andamenti delle principali curve di titolazione, che possono anche essere calcolate teoricamente utilizzando le opportune equazioni relative agli equilibri che si stabiliscono:



Ovviamente, in ogni caso, è necessario disporre dell'opportuno elettrodo indicatore, cioè sensibile alla specie chimica da determinare.

Dopo aver tracciato la curva di titolazione, è necessario individuare graficamente il PF della titolazione, che corrisponde al punto di flesso della curva, cioè dove la curva cambia concavità. Vi sono vari metodi grafici per raggiungere questo scopo:



Nel **metodo delle tangenti** si traccia a caso una tangente alla curva nel punto in cui inizia il salto della curva; quindi si traccia una seconda tangente, parallela alla prima, nel punto in cui termina il salto della curva. Si traccia quindi la perpendicolare alle due tangenti parallele e si divide a metà il segmento risultante AB: una ulteriore parallela alle due tangenti condotta per il punto di mezzo del suddetto segmento interseca la curva nel punto di flesso della stessa e quindi nel punto finale PF della titolazione. Questo metodo è più adatto quando la curva è simmetrica.

Nel **metodo dei prolungamenti**, più conveniente per curve asimmetriche, si tracciano i prolungamenti ai tratti rettilinei della curva, quindi si tracciano in qualsiasi posizione due segmenti verticali AB ed A'B' fino a intersecare i due prolungamenti; si dividono a metà i suddetti segmenti e quindi si uniscono con un terzo segmento i due punti di mezzo, intersecando la curva nel suo punto di flesso e quindi nel punto finale PF della titolazione.

E' possibile migliorare la precisione della rilevazione del punto finale, soprattutto quando la curva presenta un punto di flesso poco accentuato, sottoponendo ad elaborazione i dati sperimentali:

- tracciando la derivata prima e la derivata seconda della curva di titolazione
- linearizzando la curva di titolazione secondo il metodo di Gran

7.3. Analisi delle curve di titolazione potenziometriche (Gran's plot): il problema che si incontra quando si cerca il punto finale di una titolazione potenziometrica effettuata utilizzando un elettrodo ionosensibile (a vetro, a membrana, ecc.) è che i dati della curva di titolazione sono poco accurati vicino a tale punto, a causa del gran numero di equilibri che diventano importanti nei pressi del punto equivalente (ad esempio la dissociazione dell'acqua) e della conseguente risposta lenta dell'elettrodo selettivo.

Per risolvere tale problema si può utilizzare una particolare elaborazione dei dati di titolazione, detta **diagramma di Gran (o Gran's plot)**, basata sulla linearizzazione della curva sigmoideale di titolazione nell'intervallo intorno al volume equivalente  $V_e$  (tipicamente da  $0,8 \cdot V_e$  a  $1,2 \cdot V_e$ ). L'idea di Gran, che risale ai primi anni '50, fu quella di ricavare, sulla base della legge di Nernst, una funzione dei potenziali elettrochimici misurati durante la titolazione che variasse in modo lineare rispetto al volume di titolante aggiunto. L'uso di diagrammi lineari offre diversi vantaggi:

- è possibile registrare solo pochi punti e non l'intera curva di titolazione
- il punto equivalente si ottiene per estrapolazione di una sola retta (al massimo due)
- si può individuare il punto equivalente anche quando le curve di titolazione non lo consentono
- le misure di potenziale sono rapide perché si lavora lontano dall'equilibrio

In forma semplificata, la legge di Nernst applicata agli elettrodi ionosensibili è la seguente:

$$E = K + S \cdot \log([A] \cdot \gamma_A)$$

dove:

- E è il potenziale misurato con il potenziometro durante la titolazione
- K è una costante che dipende dalla catena elettrodica di misura
- $([A] \cdot \gamma_A)$  è l'attività dell'analita A (ad esempio lo ione  $H^+$ ,  $Cl^-$ , ecc.) verso il quale l'elettrodo è sensibile; l'attività dell'analita è il prodotto della sua concentrazione molare [A] per il coefficiente di attività  $\gamma_A$ , ovvero è la concentrazione effettiva con la quale A partecipa ai diversi equilibri in soluzione
- S è la pendenza della risposta dell'elettrodo, pari a  $S = \frac{0,1984 \cdot T}{n}$  dove T è la temperatura assoluta (K) ed n è la carica dello ione, presa con il suo segno, al quale è sensibile l'elettrodo. Si utilizza il termine S al posto di  $S^*$  per semplicità grafica!

Il coefficiente di attività  $\gamma_A$  dipende dalla forza ionica I della soluzione cioè dall'ambiente ionico in cui si effettua la titolazione. La **forza ionica** I è espressa dalla relazione:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum(c_i \cdot z_i^2)$$

dove  $c_i$  è la concentrazione molare di ogni ione e  $z_i$  è la sua carica ionica. Durante la titolazione il coefficiente di attività varierebbe notevolmente, perché si ha una notevole variazione della concentrazione degli ioni presenti e quindi della forza ionica  $I$ ; è invece necessario che  $\gamma_A$  rimanga costante e pari a 1, in modo da poter sostituire nell'equazione di Nernst dell'elettrodo la concentrazione al posto dell'attività. Per rendere unitario e costante il coefficiente  $\gamma_A$  e quindi trascurabile durante la titolazione, si aggiunge un eccesso di una sostanza detta **regolatore di forza ionica ISA** (Ionic Strength Adjuster), come ad esempio KCl o KNO<sub>3</sub> concentrato, che dissociandosi totalmente libera una grande quantità di ioni che rendono  $I$  pressoché costante durante tutta la titolazione, rendendo possibile sostituire la concentrazione  $C$  dell'analita al posto della sua attività. In alcuni casi è necessario mantenere costante durante la titolazione anche il pH: in questo caso si aggiunge il **TISAB** (Total Ionic Strength Adjust Buffer) che contiene anche un sistema tampone.

$$E = K + S \cdot \log C$$

Si cerca ora di ottenere una funzione lineare; si dividono entrambi i termini dell'equazione per  $S$  e si isola il logaritmo:

$$\frac{E}{S} - \frac{K}{S} = \log C \quad 10^{\left(\frac{E}{S} - \frac{K}{S}\right)} = C \quad 10^{\frac{E}{S}} \cdot 10^{-\frac{K}{S}} = C \quad \frac{10^{\frac{E}{S}}}{10^{\frac{K}{S}}} = C \quad \text{da cui:}$$

$$10^{\frac{E}{S}} = 10^{\frac{K}{S}} \cdot C$$

Questa è l'equazione di Nernst linearizzata rispetto a  $C$ . infatti è l'equazione di una retta dove  $C$  è la  $x$ ,  $10^{(E/S)}$  è la  $y$  ed il termine  $10^{(K/S)}$  è il coefficiente angolare. Il passo successivo è sostituire la concentrazione  $C$  (che deve essere calcolata) con il volume di titolante aggiunto.

Nella pratica si ricorre alla linearizzazione di Gran in due casi distinti: prima del punto equivalente, oppure dopo il punto equivalente. Non è infatti necessario linearizzare l'intera curva di titolazione intorno a  $V_e$  perché basta l'intersezione della retta di Gran prima o dopo  $V_e$  con l'asse orizzontale del grafico per ricavare il volume equivalente.

Titolazioni dopo il punto equivalente: la titolazione viene condotta in modo da aggiungere un volume di titolante superiore a  $V_e$ , oltre al quale si utilizzano i valori del potenziale misurato per la linearizzazione della curva di titolazione. Dopo il punto equivalente la concentrazione del titolante  $C_t$  aumenta con il volume di titolante aggiunto  $V_t$  secondo la seguente relazione:

$$C_t = \frac{N_t \cdot V_t - N_x \cdot V_e}{V_x + V_t}$$

dove:

- $N_t$  e  $V_t$  sono rispettivamente la normalità ed il volume di titolante aggiunto
- $V_e$  è il volume equivalente
- $V_x$  è il volume di soluzione di campione titolata

Poiché al punto equivalente vale la relazione:  $N_t \cdot V_e = N_x \cdot V_x$  dove  $N_x$  è la normalità incognita dell'analita presente nel campione, si può sostituire nell'equazione precedente:

$$C_t = \frac{N_t \cdot V_t - N_x \cdot V_x}{V_x + V_t} \quad \text{da cui, dividendo numeratore e denominatore per } V_x \text{ si ottiene:}$$

$$C_t = \frac{\frac{N_t \cdot V_t}{V_x} - N_x}{\frac{V_x + V_t}{V_x}}$$

Sostituendo nell'equazione di Nernst linearizzata il termine  $C_t$  al posto della generica concentrazione  $C$  si ottiene:

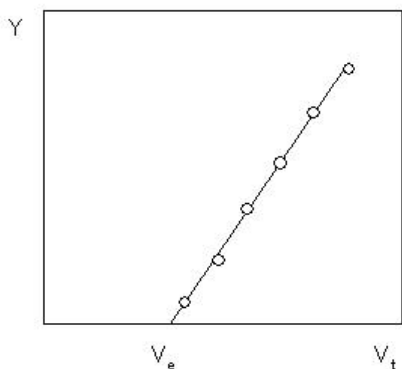
$$10^{\frac{E}{S}} = 10^{\frac{K}{S}} \cdot C \quad 10^{\frac{E_t}{S}} = 10^{\frac{K}{S}} \cdot C_t$$

$$10^{\frac{E_t}{S}} = 10^{\frac{K}{S}} \cdot \frac{\frac{N_t \cdot V_t}{V_x} - N_x}{\frac{V_x + V_t}{V_x}} \quad \left(\frac{V_x + V_t}{V_x}\right) \cdot 10^{\frac{E_t}{S}} = 10^{\frac{K}{S}} \cdot \left(-N_x + \frac{N_t}{V_x} \cdot V_t\right)$$

dove  $E_t$  è il potenziale misurato in corrispondenza alla concentrazione  $C_t$  e quindi al volume di titolante aggiunto  $V_t$ . Si tratta dell'equazione di una retta del tipo:  $y = z \cdot (b + a \cdot x)$  dove

$$y = \left(\frac{V_x + V_t}{V_x}\right) \cdot 10^{\frac{E_t}{S}} \quad x = V_t \quad z = 10^{\frac{K}{S}} \quad b = -N_x \quad a = \frac{N_t}{V_x}$$

È stato ottenuto il risultato prefissato: il potenziale  $E_t$  letto sullo strumento in corrispondenza del volume di titolante  $V_t$  dipende in modo lineare da quest'ultimo e quindi riportando tale equazione in un opportuno grafico si otterrà una retta, che rappresenta la linearizzazione della curva sigmoideale di titolazione. Dove tale retta interseca l'asse orizzontale si individua il volume equivalente della titolazione:



$$y = \left( \frac{V_x + V_t}{V_x} \right) \cdot 10^{\frac{E_t}{S}}$$

$$x = V_t$$

$V_e$  volume equivalente

Ponendo  $y = 0$  si ottiene:  $z = 0$ , ovvero:  $b + a \cdot x = 0$  e quindi:  $x = -b/a$  e ciò porta a due fondamentali conseguenze:

1. L'intersezione della retta del diagramma di Gran (cioè il punto con  $y = 0$ ) non dipende da  $z$ , cioè da  $10^{(K/S)}$  e quindi la costante dell'elettrodo  $K$ , qualunque sia il suo valore, non influisce in alcun modo con la posizione dell'intercetta con l'asse delle ascisse. Grazie a tale fortunata combinazione, quando si lavora con elettrodi selettivi non è necessario determinare sperimentalmente il valore di  $K$  (che tra l'altro cambia nel tempo!), ma è sufficiente assegnare un valore arbitrario (di solito 0 mV) al potenziale della soluzione iniziale. Pertanto l'equazione di Gran si semplifica:

$$\left( \frac{V_x + V_t}{V_x} \right) \cdot 10^{\frac{E_t}{S}} = K' \cdot \left( -N_x + \frac{N_t}{V_x} \cdot V_t \right) \quad \text{dove } K' \text{ è un generico valore costante}$$

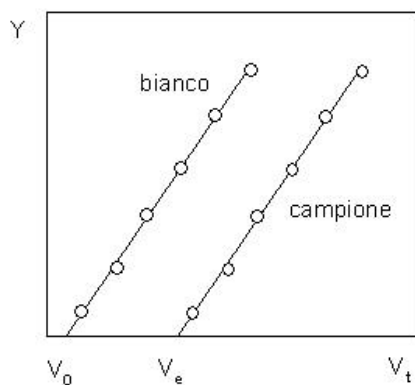
2. Per la stessa intersezione  $y = 0$  si può scrivere:

$$\left( \frac{V_x + V_t}{V_x} \right) \cdot 10^{\frac{E_t}{S}} = 0 \quad \text{ovvero: } K' \cdot \left( -N_x + \frac{N_t}{V_x} \cdot V_t \right) = 0 \quad \text{e quindi: } -N_x + \frac{N_t}{V_x} \cdot V_t = 0$$

$$\frac{N_t}{V_x} \cdot V_t = N_x \quad N_t \cdot V_t = N_x \cdot V_x$$

cioè gli equivalenti di titolante sono uguali agli equivalenti di analita! Pertanto il volume  $V_t$  corrispondente all'intersezione della retta di Gran con l'asse delle ascisse è esattamente il volume equivalente  $V_e$  che permette, tramite il calcolo stechiometrico, di risalire alla concentrazione di analita. Viene confermato che l'intersezione della retta nel Gran's plot con l'asse delle ascisse individua  $V_e$ .

Nella pratica, per rendere più accurate le misure e per compensare le variazioni di temperature e del potenziale di giunzione liquida dell'elettrodo di misura che si verificano durante la titolazione, si può effettuare anche una titolazione in bianco, su una soluzione identica al campione, compreso l'ISA, ma priva dell'analita: in tal modo si può correggere il punto di zero della titolazione.



Il volume equivalente corretto  $V_{ec}$  si calcola mediante:

$$V_{ec} = (V_e - V_0)$$

Con tale valore si effettuano i calcoli per la determinazione quantitativa dell'analita.

Per realizzare in pratica una titolazione secondo Gran con questo metodo si devono effettuare i seguenti passaggi:

1. Effettuare i calcoli previsionali necessari per utilizzare, nella titolazione del campione, non più di 10 ml di titolante (per ridurre gli errori dovuti alla diluizione)
2. Preparare un bianco con un volume di acqua distillata uguale al campione che verrà titolato
3. Aggiungere al bianco la stessa quantità di ISA o TISAB adatto che verrà addizionata al campione
4. Immergere l'elettrodo selettivo ed effettuare 5 o 10 aggiunte di titolante, registrando la temperatura ed il potenziale, grazie ad un apparecchio munito di sonda termometrica
5. Preparare il campione con lo stesso volume e le stesse modalità utilizzate per il bianco

6. Aggiungere il titolante registrando le temperature ed i potenziali a partire dal momento in cui i valori di potenziale entrano nell'intervallo già registrato nella titolazione del bianco, poiché la soluzione campione, nei pressi del punto equivalente, è abbastanza simile al bianco
7. Calcolare la pendenza S. Per analisi più precise è possibile determinarla sperimentalmente perché in pratica non sempre è perfettamente seguita la legge di Nernst
8. Per ogni aggiunta, sia per il bianco che per il campione, calcolare il termine Y
9. Tracciare il Grans'plot con le rette del bianco e del campione, individuando  $V_e$  e  $V_0$
10. Determinare il  $V_{ec}$  con cui calcolare la quantità di analita

Titolazioni prima del punto equivalente: prima del punto equivalente l'analita viene consumato nella reazione con il titolante e quindi la sua concentrazione  $C_x$  varia al variare del volume di titolante aggiunto  $V_t$  secondo la seguente relazione:

$$C_x = \frac{N_x \cdot V_x - N_t \cdot V_t}{V_x + V_t}$$

dove

- $N_t$  e  $V_t$  sono rispettivamente la normalità ed il volume di titolante aggiunto
- $N_x$  e  $V_x$  sono rispettivamente la normalità ed il volume della soluzione campione
- $C_x$  è la concentrazione incognita dell'analita nel campione

In questo caso l'equazione di Nernst linearizzata assume la forma:

$$10^{\frac{E}{S}} = 10^{\frac{K}{S}} \cdot C_x$$

Sostituendo  $C_x$  e quindi con la stessa serie di passaggi matematici visti nel caso precedente, si ottiene:

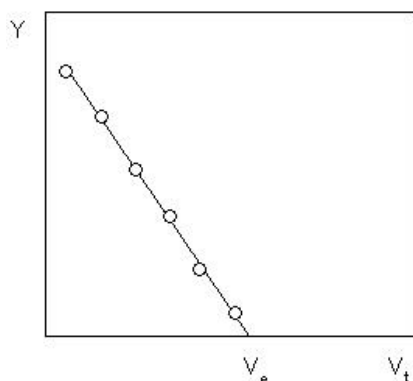
$$\left(\frac{V_x + V_t}{V_x}\right) \cdot 10^{\frac{E_t}{S}} = 10^{\frac{K}{S}} \cdot \left(N_x - \frac{N_t}{V_x} \cdot V_t\right)$$

In questo caso la retta di Gran  $y = z \cdot (b + a \cdot x)$  assume la seguente forma:

$$y = \left(\frac{V_x + V_t}{V_x}\right) \cdot 10^{\frac{E_t}{S}} \quad x = V_t \quad z = 10^{\frac{K}{S}} \quad b = N_x \quad a = -\frac{N_t}{N_x}$$

$$\left(\frac{V_x + V_t}{V_x}\right) \cdot 10^{\frac{E_t}{S}} = K' \cdot \left(N_x - \frac{N_t}{V_x} \cdot V_t\right)$$

e quindi il grafico di Gran che si ottiene evidenzia una retta con pendenza negativa e risulta essere il seguente:



$$y = \left(\frac{V_x + V_t}{V_x}\right) \cdot 10^{\frac{E_t}{S}}$$

$$x = V_t$$

$V_e$  volume equivalente

L'intersezione della retta con l'asse delle ascisse ( $y = 0$ ) si ha nel punto:

$$\left(\frac{V_x + V_t}{V_x}\right) \cdot 10^{\frac{E_t}{S}} = 0 \quad \text{ovvero:} \quad K' \cdot \left(N_x - \frac{N_t}{V_x} \cdot V_t\right) = 0 \quad \text{e quindi:} \quad N_x - \frac{N_t}{V_x} \cdot V_t = 0$$

$$N_x = \frac{N_t}{V_x} \cdot V_t \quad N_x \cdot V_x = N_t \cdot V_t$$

Anche in questo caso si dimostra che il volume  $V_t$  corrispondente all'intersezione della retta di Gran con l'asse orizzontale coincide con il volume equivalente  $V_e$  della titolazione. Rispetto al metodo di Gran che linearizza la curva di titolazione dopo il punto equivalente, in questo caso si hanno i seguenti svantaggi:

- le misure vengono effettuate prima del punto equivalente e quindi prima che venga raggiunto l'equilibrio
- non si può registrare una prova in bianco

Per tali motivi il metodo di Gran prima del punto equivalente è poco usato.