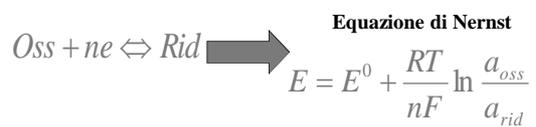


POTENZIOMETRIA

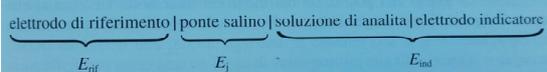
USA I POTENZIALI ELETTRODICI PER MISURARE LA CONCENTRAZIONE DEGLI ANALITI



PRINCIPI GENERALI

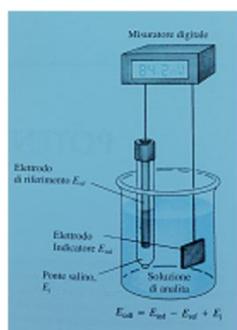
Non è possibile determinare i valori assoluti per i valori assoluti dei potenziali di semicella, ma solo i potenziali di cella.

E' necessario quindi un elettrodo di riferimento con un potenziale noto, che deve essere indipendente dalle condizioni sperimentali



L'elettrodo indicatore sviluppa un potenziale che dipende dalla concentrazione (attività) dell'analita.
 E_j potenziale di giunzione

CELLA PER ANALISI POTENZIOMETRICA



Potenzimetria diretta è sempre necessaria una taratura con uno standard nelle stesse condizioni di forza ionica

Titolazioni potenziometriche è meno importante

Il limite di concentrazione inferiore misurabile in potenziometria diretta è $10^{-4}/10^{-5}$ mol/L (risposta nernstiana), ed è dovuto ad impurezze, ad esempio, per un elettrodo di Cu in una soluzione in cui è presente Ag^+ 10^{-10} mol/L abbiamo che:

$$E_{\text{Cu}} = 0.34 + 0.03 \log 10^{-1} = 0.31 \quad \text{per} \quad \text{Cu}^{2+} = 0.1 \text{ mol/L}$$

$$E_{\text{Cu}} = 0.34 + 0.03 \log 10^{-6} = 0.16 \quad \text{per} \quad \text{Cu}^{2+} = 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$E_{\text{Ag}} = 0.80 + 0.06 \log 10^{-10} = 0.20 \quad \Rightarrow \quad \text{Ag}^+ \text{ sarà quindi in grado di ossidare il Cu metallico nella soluzione diluita.}$$

Altra limitazione è data dalla impossibilità di "tamponare" piccole concentrazioni consumate nella reazione elettrochimica.

ELETTRODI DI RIFERIMENTO

L'elettrodo di riferimento ideale ha un potenziale costante ed indipendente dalla composizione della soluzione da misurare. E_{rif} non deve variare anche al passaggio di piccole correnti

- Elettrodo a Calomelano \rightarrow Hg/Hg₂Cl₂(saturo), KCl(xM)//
- Elettrodo ad Argento/cloruro d'argento \rightarrow Ag/AgCl(saturo), KCl(saturo)//

Elettrodi indicatori di ossido-riduzione

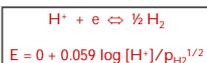
Elettrodi di prima specie: metallo in una soluzione con i suoi ioni, indicatori di cationi:



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Me}^{n+}]$$

 deposizione elettrolitica del metallo su un catodo inerte o preparando un amalgama con Hg. Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Bi formano amalgama.

L'elettrodo ad idrogeno è un elettrodo di prima specie: \Rightarrow



è costituito da Pt su cui viene fatto gorgogliare H_2 a p costante, se ricoperto di nero di Pt o di Pd l'equilibrio viene raggiunto più rapidamente. Il potenziale può essere determinato con una accuratezza di ± 0.02 mV, soggetto ad interferenze da impurezze.

Elettrodi di seconda specie: metallo/sale poco solubile del metallo/anione del sale

gli elettrodi a calomelano e Ag/AgCl (elettrodi di riferimento) sono di questo tipo

Questi sono elettrodi (semicelle) il cui potenziale si deve mantenere costante nel corso della misura anche se attraversato da una piccola intensità di corrente

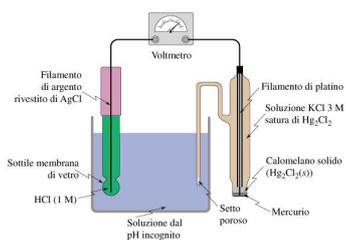


Per la seconda reazione:

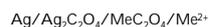
$$\begin{aligned} E &= E^0 + 0.059 \log [\text{Ag}^+] = E^0 + 0.059 \log K_{ps}/[\text{Cl}^-] = \\ &= E^0 - 0.059 \log [\text{Cl}^-] \end{aligned}$$

ELETTRODI DI RIFERIMENTO

calomelano



Elettrodi di terza specie: metallo/sale poco solubile del metallo/sale più solubile di un altro metallo/ione metallico in soluzione



L'elettrodo ad ossalato (anche di Pb) è utilizzato per i metalli alcalino terrosi



L'elettrodo ad EDTA (Y⁴⁻) è utilizzato per Zn, Cu, Pb, Ca

Elettrodi redox

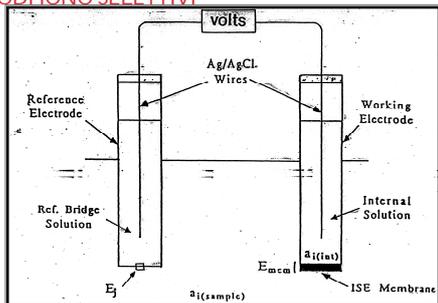
Costituiti da un elettrodo inerte (in genere Pt che ha $E^0 = 1.2 \text{ V}$) in una soluzione contenente un sistema redox ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, I_2/I^-)

Tra questi è importante l'elettrodo a chinidrone che misura il pH. Il chinidrone è una miscela 1:1 di chinone (Q) e idrochinone (H_2Q)

$$E = E^0 + 0.03 \log \frac{[\text{Q}]}{[\text{H}_2\text{Q}]} \cdot [\text{H}^+]^2 = E^0 + 0.059 \log [\text{H}^+]$$

Si realizza con una soluzione satura di chinidrone, si può utilizzare fino a pH 8.5 perché il pK_a è circa 10

ELETTRODI IONO SELETTIVI



E_j = potenziale di giunzione

Elettrodo a vetro per la misura del pH

L'elettrodo è costituito da:

$\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ in tampone a pH 7 / membrana di vetro al Li^+ / sol pH_x // $\text{KCl}_{\text{aq}}/\text{AgCl}/\text{Ag}$

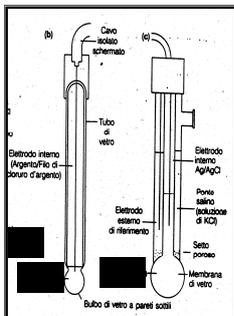
$$E = k - 0.059 \log C_1/C_2$$

C_1 e C_2 sono le concentrazioni di H^+ nei 2 compartimenti, poiché la C della soluzione interna è costante

$$E = k' - 0.059 \log C$$

k tiene conto dei potenziali degli elettrodi di riferimento (interno ed esterno), del potenziale di asimmetria e del potenziale di contatto (giunzione).

per semplicità si può considerare la membrana di vetro (che deve essere ben idratata) permeabile agli H^+ .



Il potenziale di asimmetria è generato da tensioni meccaniche tra le superfici del vetro ed è di circa ± 2 mV per un buon elettrodo

Il potenziale di contatto (o di giunzione) è dovuto al contatto tra 2 soluzioni diverse nella cella elettrochimica. La diversa mobilità degli ioni che diffondono verso la soluzione a concentrazione minore crea un doppio strato elettrico che genera il potenziale di giunzione E_j . E_j è funzione di tutte le specie ioniche presenti in soluzione, della loro carica e della loro concentrazione. H^+ e OH^- sono i più mobili. La presenza in soluzione di un elettrolita inerte in elevata concentrazione minimizza il potenziale di giunzione oltre a mantenere costanti i coefficienti di attività.

L'elettrodo a vetro è il più utilizzato per la misura di pH, per il suo ampio intervallo di misura e per le semplici condizioni operative, nonostante sia meno accurato e preciso dell'elettrodo ad idrogeno e a chinidrone.

Il primo elettrodo a vetro commerciale risale agli anni 30 (Beckmann), gli elettrodi più comuni sono a 3 componenti $SiO_2(72\%)-NaO(22\%)-CaO(6\%)$ oppure $SiO_2(80\%)-Li_2O(10\%)-CaO(10\%)$.

Elettrodi a vetro di diversa composizione vengono utilizzati per la misura di altri cationi monovalenti (Na^+ , K^+ , NH_4^+). Vengono introdotti B_2O_3 o Al_2O_3 nella composizione del vetro. Utili a $pH > 5$.

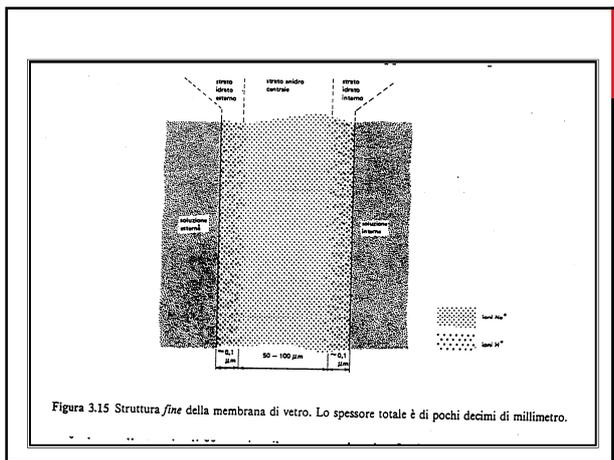


Figura 3.15 Struttura fine della membrana di vetro. Lo spessore totale è di pochi decimi di millimetro.

L'elettrodo è soggetto ad *errore acido* in soluzioni di acido concentrato ed a *errore alcalino* in soluzioni a $pH > 10$ dove diventa sensibile agli ioni Na^+ .

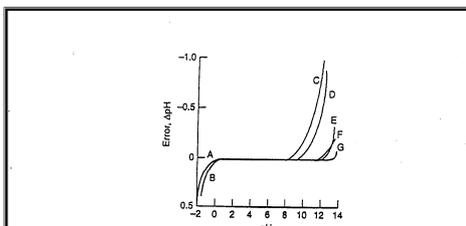
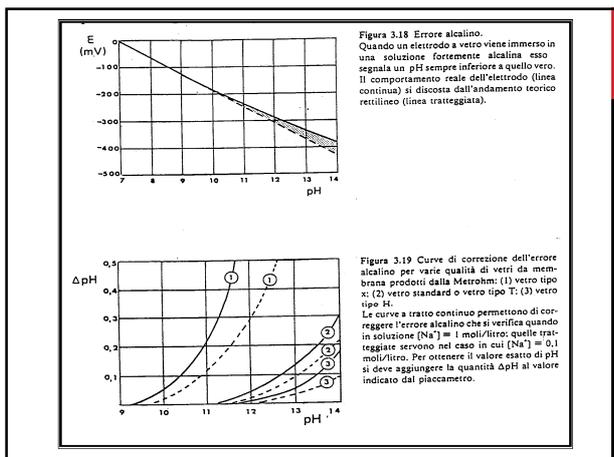
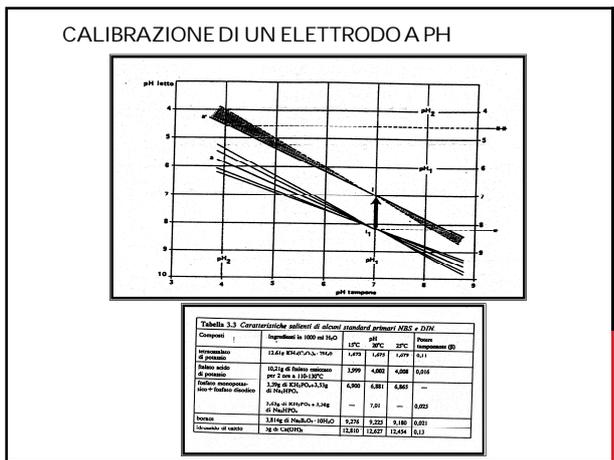


FIGURE 5-7 The alkaline and acid errors of several glass pH electrodes. A, Corning 015/ H_2SO_4 ; B, Corning 015/ HCl ; C, Corning 015/1M Na^+ ; D, Beckman-GP/1M Na^+ ; E, L&N BlackDot/1M Na^+ ; F, Beckman E/1M Na^+ ; G, Ross electrode. (Reproduced with permission from reference 16.)





Elettrodi a gas

Elettrodi a pCO_2 e pNH_3
Si misura la variazione di pH di una soluzione di HCO_3^- o NH_4^+ posta tra una membrana gas-permeabile ed un elettrodo a pH.

$$pH = pK' + \log [HCO_3^-] / \alpha pCO_2$$

α = coefficiente di solubilità

$$pH = -s \log pCO_2 - \log \alpha + pK' + \log [HCO_3^-]$$

s = sensibilità relativa (0,95-1 per 5-200 mm Hg) = $-\Delta pH / \Delta \log pCO_2$

Nel laboratorio clinico ci sono strumenti che effettuano la misura di pH, pCO_2 (ed altri elettroliti). Il campione viene aspirato in una camera di misura e lasciato equilibrare a $37 \pm 0,1$ °C.

