Guida rapida ai problemi di misurazione del pH

Misurare correttamente il pH può nascondere molte insidie.
In queste poche pagine vedremo quali sono le procedure di controllo per definire le ragioni di eventuali malfunzionamenti nella catena del pH.

Catena di misurazione del pH

pHmetro

Cavo

Elettrodo

Sonda di temperatura

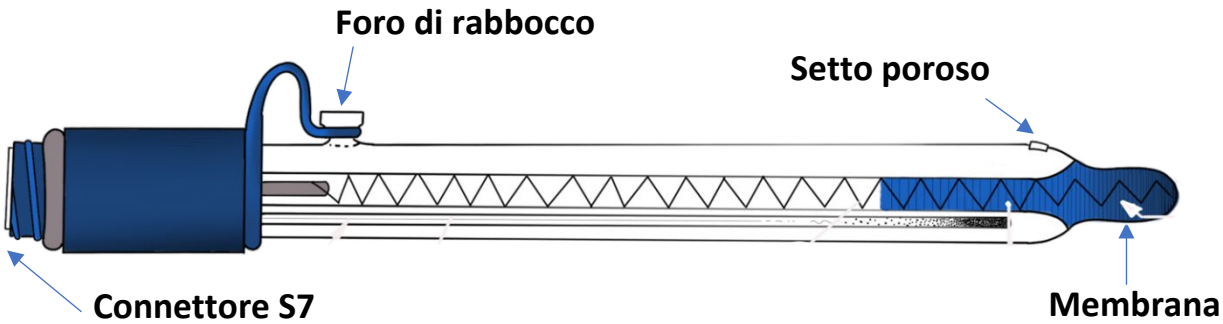
Soluzioni tampone

Punti critici

Soluzioni tampone: se scadute o inquinate, possono pregiudicare l'intera catena.
Connettori: in ambiente umido possono ossidarsi.
Cavi: assimilano l'umidità - sono soggetti a forti sollecitazioni dovute all'uso.
Elettrodo di pH: spiegato in dettaglio più avanti.

Durata di un elettrodo

Anche se inutilizzato, l'elettrodo di pH perde progressivamente il suo potenziale nel tempo.
La vita media di un elettrodo usato correttamente è di 18 mesi.
Temperature elevate, campioni con un pH inferiore a 2 o superiore a 10 possono ridurre la durata di un elettrodo anche di molti mesi.
Anche i cavi e le soluzioni tampone tendono a deteriorarsi.



Funzionamento

L'elettrodo di pH rileva un'intensità elettrica (mV) che il pHmetro converte in una misura di pH.
Immergere l'elettrodo in soluzioni a pH 7.00 e a pH 4.01, lavandolo in acqua e asciugandolo accuratamente tra le due soluzioni. Passare alla modalità mV sul pHmetro.
Se tutto funziona correttamente, i valori da leggere saranno:

pH 7.00 = 0 mV (± 30 mV)

pH 4.01 = 177 mV (± 30 mV)

I parametri sono pendenza/slope (%) e offset (mV).
La pendenza è data dalla differenza in mV misurata tra le due soluzioni con un valore noto:
177 mV di differenza equivalgono al 100% della pendenza (valore ottimale).
L'offset indica quanto i valori mV misurati si discostano dai valori ottimali a pH 7.00 (mantenendo la pendenza).

Malfunzionamento dell'elettrodo

Misurare i mV in una soluzione tampone a pH 7.00 e a pH 4.01.
Se l'elettrodo presenta un problema, si verificheranno uno o più dei seguenti casi:

- Pendenza bassa (< 130 mV di differenza).
- Pendenza 0% (< 10 mV di differenza).
- Shift Offset: la pendenza è buona, ma la scala dei mV è spostata (pH 7.00 = 40 mV - pH 4.01 = 217 mV).

Pendenza bassa

I problemi di bassa pendenza riguardano normalmente la membrana. Si verificano quando:

- Membrana sporca: i residui oleosi o grassi possono patinare la membrana, accecandola. Pulire con soluzione HF (massimo 30 secondi).
- Conservazione dell'elettrodo in acqua: non conservare MAI l'elettrodo in acqua, anche poche ore possono compromettere la sua membrana.
- Bolle d'aria nella membrana: agitare energicamente l'elettrodo per rimuoverle.
- Elettrodo esaurito a causa del normale ciclo di vita.

Pendenza/Slope 0%

Si verifica quando le soluzioni tampone pH 7.00 e pH 4.01 misurano lo stesso valore di mV (o due valori molto vicini).
Frattura del vetro della membrana: rottura del vetro in prossimità della saldatura della membrana. Normalmente visibile solo al microscopio (figura 3).
Nessuna comunicazione tra elettrodo e strumento:

- Interruzione di un collegamento elettrico sul connettore S7 superiore.
- Cavo di collegamento difettoso.
- Strumento difettoso.

Offset

Pendenza corretta (177 mv di differenza tra i due tamponi) ma valori diversi da 0 e 177.

Elettrodi con elettrolita liquido:

- Verificare la presenza di elettrolita all'interno dell'elettrodo.
- Controllare il setto poroso. Di solito è di colore bianco latte.

Se è intasato da proteine, appare di **colore giallo.**

Eseguire una pulizia con la soluzione detergente per proteine (cod.32208093).

Se è intasato da metalli/polveri, appare di **colore nero.**

Eseguire la pulizia con la soluzione per la pulizia dei diaframmi (cod.32208103).

Procedura di pulizia:

lasciare l'elettrodo immerso nella soluzione di pulizia per una notte, il mattino successivo sostituire l'elettrolita all'interno dell'elettrodo e riporre l'elettrodo nella soluzione di conservazione per 2 ore. Dopo ciò, l'elettrodo sarà di nuovo pronto per l'uso.

Elettrodi con polimero:

Controllare il foro aperto, è possibile trovare:

- Bolla d'aria vicino al foro aperto.
- Polimero inquinato vicino al foro aperto.

In questo caso significa che probabilmente l'elettrodo non è adatto all'applicazione per cui viene utilizzato. Contattare l'assistenza.

Misure lente, instabili o “quasi” corrette

È probabile che una misura lenta, instabile o imperfetta non dipenda da un guasto.

Molto spesso dipende dalla mancanza di precauzioni. Controllare:

- Bolle d'aria nella membrana.
- Il tappo di rabbocco deve essere aperto per consentire il flusso dell'elettrolita e la comunicazione.
- Temperatura non stabile.
- Membrana secca o sporca.
- Setto poroso intasato.
- Conservato in acqua distillata.

L'influenza della temperatura

La temperatura modifica il valore del pH della soluzione da misurare, quindi modifica anche la pendenza dell'elettrodo. Questa variazione può essere compensata attivando la compensazione automatica (ATC). La temperatura sposta il punto isotermico dell'elettrodo. Questa variazione può essere compensata calibrando con soluzioni tampone alla stessa temperatura dei campioni da misurare. La temperatura influenza anche il tempo di risposta di un elettrodo.

Come pulire e conservare

- Dopo le misure, lavare l'elettrodo con acqua distillata e sapone neutro e asciugarlo con carta senza sfregare.
- Conservare in soluzione di conservazione, mai in acqua.
- Nel caso in cui i setti porosi fossero sporchi:
  Soluzione detergente a base di pepsina - rimuove le proteine.
  Soluzione detergente di tiurea - rimuove i metalli.
- Membrana sporca: 30 secondi in soluzione HF.

Se l'elettrodo viene conservato in acqua anziché in storage, diventa inutilizzabile entro poche settimane.

Consigli da tenere a mente

- Soluzioni tampone sempre fresche/nuove.
- Tappo di rabbocco aperto durante la misurazione e la calibrazione.
- Non conservare mai in acqua, soprattutto se distillata.
- La temperatura gioca un ruolo fondamentale.
- I cavi di collegamento non sono eterni.
- Controllare il livello dell'elettrolita (elettrodi con riempimento).

In ogni caso, è molto difficile ottenere misure di pH in laboratorio con una precisione migliore di 0,05 pH.

Guida rapida ai problemi di misurazione Conducibilità

Misurare correttamente la conducibilità può nascondere molte insidie.
In queste poche pagine vedremo quali sono le procedure di controllo per definire le ragioni di eventuali malfunzionamenti nella catena della conducibilità.

Catena di misura Conducibilità

Conduttimetro

Cella di conducibilità

Soluzioni tampone

Punti critici

Soluzioni tampone: se scadute o inquinate, possono pregiudicare l'intera catena.
Connettori: in ambiente umido possono ossidarsi.
Cavi: assimilano l'umidità - sono soggetti a forti sollecitazioni dovute all'uso.
Cella di conducibilità: spiegata in dettaglio più avanti.

Durata di una cella di conducibilità

A differenza degli elettrodi di pH, se una cella di conducibilità non viene utilizzata, non si esaurisce ma si "addormenta" e rallenta la velocità di misurazione. Per risvegliarla, immergerla in alcol denaturato per un minimo di 30 secondi o un massimo di 15 minuti.
La durata media di una cella di conducibilità utilizzata correttamente è di 24 mesi.
Le alte temperature, l'umidità, la sporcizia interna e una pulizia impropria possono ridurre la durata di una cella di conducibilità anche di molti mesi.
Anche i cavi e le soluzioni tampone tendono a deteriorarsi.

Funzionamento

La conducibilità è definita come la capacità degli ioni contenuti in una soluzione di condurre una corrente elettrica. Fornisce un'indicazione rapida e affidabile della quantità di ioni presenti in una soluzione.
La conduttività è l'inverso della resistività. Non fornisce un'indicazione selettiva degli ioni presenti nella soluzione (misuriamo tutti i sali presenti in una soluzione).
Le celle di conducibilità vengono classificate in base alla loro costante di cella:

0.1 = bassa conducibilità (0 … 300 µS)
1 = conducibilità standard (300 … 3000 µS)
10 = alta conducibilità (3 mS … f.s.)

La costante di cella è l'area descritta dagli elettrodi/piastre (in metri quadrati). Il rapporto tra lunghezza e area delle piastre è geometricamente predeterminato. Questo fattore è chiamato costante di cella.
Con la **costante di cella = 0.1** è possibile calibrare la catena su un punto tra **84 µS o 147 µS.**
Con la **costante di cella = 1** si può calibrare la catena su due punti **1413 µS e 12880 µS.**
Con la **costante di cella = 10** è possibile calibrare la catena su un punto compreso tra **12,88 mS e 111,8 mS.**

L'influenza della temperatura

La conducibilità di una soluzione dipende fortemente dalla temperatura e, in particolare, aumenta con l'aumentare della temperatura. Questo aumento è generalmente espresso in % / C° ed è chiamato coefficiente di temperatura (TC). Se si applica il TC, è necessario specificare la temperatura di riferimento (TR): le due temperature più comuni utilizzate negli operatori analitici sono 20°C e 25°C.

Malfunzionamento della cella di conducibilità

I problemi più comuni che si possono riscontrare misurando la conducibilità sono:

- Misure troppo basse rispetto al valore ricercato.
- Misure instabili e completamente fuori range.
- Il sensore di temperatura all'interno della cella non misura correttamente.

I problemi sopra citati, e molti altri, possono essere causati (e risolti) dai seguenti motivi:

- Bolle d'aria tra il sensore e la protezione esterna in vetro/plastica.
  Per farle scomparire, agitare il sensore o utilizzare un agitatore durante la calibrazione e la misurazione.
- Cella immersa in una soluzione tampone troppo bassa o in un campione troppo basso.
  Il livello della soluzione tampone o del campione deve raggiungere circa la metà della cella di conducibilità.
- Sensore e piastre/elettrodi molto sporchi.
  Usare solo acqua e/o alcol denaturato per pulire la cella di conducibilità. Non pulire manualmente l'interno della protezione in vetro/plastica con carta o altro perché il nero di platino che ricopre le piastre/elettrodi potrebbe staccarsi.
- La cella di conducibilità è lenta e rileva misurazioni troppo basse.
  La cella di conducibilità è leggermente addormentata e deve essere lavata con alcol denaturato.

Come pulire e conservare

- Dopo le misure, lavare la cella di conducibilità con acqua distillata e asciugarla con carta senza sfregare.
- Può essere conservata all'asciutto, senza alcuna soluzione di conservazione (non conservare l'acqua).
- In caso di sensore e piastre/eletrodi molto sporchi, pulire solo con alcol denaturato.