



Consiglio Nazionale delle Ricerche
Istituto per lo Studio degli Ecosistemi
 Verbania Pallanza
Laboratorio di idrochimica - metodi analitici ad uso interno
 a cura di Gabriele TARTARI



pH

metodo elettrochimico con elettrodo a vetro

pHmetro e conduttimetro Radiometer modello ION450

PRINCIPIO DEL METODO

L'attività dello ione idrogeno ($\text{pH} = -\log a\text{H}^+$) viene determinata misurando la differenza di potenziale tra l'elettrodo di misura (elettrodo a vetro) e l'elettrodo di riferimento (elettrodo a calomelano saturo) immersi nella cella di misura contenente il campione; la forza elettromotrice che si genera tra gli elettrodi è descritta dalla legge di Nernst e corrisponde a 59,16 mV per unità di pH a 25°C.

STRUMENTAZIONE

Il pHmetro è un potenziometro al quale vengono collegati gli elettrodi di misura ed il sensore della temperatura. I pHmetri descritti in questo paragrafo sono strumenti in grado di visualizzare variazioni di 0,001 unità di pH e corrispondono a potenziometri in grado di apprezzare differenze di potenziale di 0,1 mV. Normalmente queste sensibilità non sono necessarie per le misure di *routine* dove è più che sufficiente determinare il pH al centesimo (0,01 u. pH) corrispondenti a potenziometri con sensibilità di 1 mV. Tale precisione, consentita dall'elettronica dell'apparecchio, difficilmente viene raggiunta nelle determinazioni analitiche a causa degli errori associati all'uso dei tamponi, alla calibrazione ed alla stabilità di lettura degli elettrodi. Ad esempio si deve considerare l'incertezza sul valore di pH dei tamponi, generalmente di $\pm 0,01$ o $\pm 0,02$ unità di pH.

La misura del pH si esegue con l'elettrodo ione selettivo a vetro ed un elettrodo di riferimento generalmente a calomelano con ponte salino in KCl 3 M o in soluzione satura. Si consiglia l'uso di elettrodi con risposta lineare nel campo di pH 1÷13 e giunto salino in quarzo o cono smerigliato ad elevato flusso di soluzione salina, adatti a misure di acque con basse forze ioniche.

Se gli elettrodi sono stati conservati asciutti per lungo tempo, occorre condizionarli nella soluzione di mantenimento per alcune ore prima dell'uso.

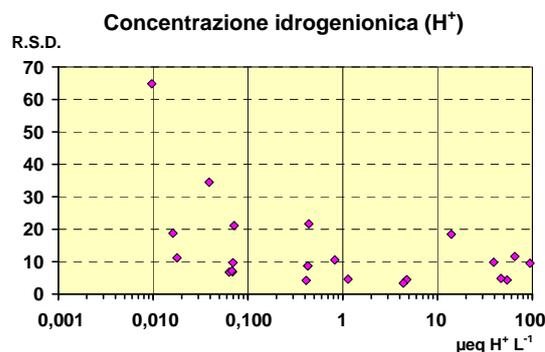
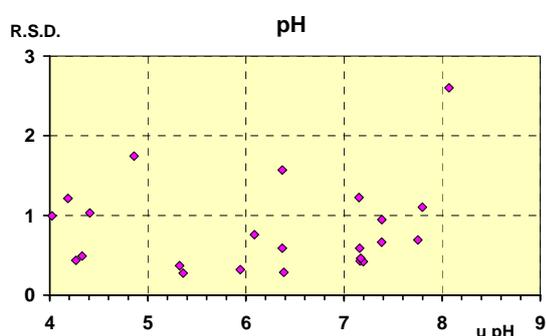
Tutti i recipienti utilizzati per le determinazioni devono essere accuratamente sciacquati con acqua deionizzata.

Per una descrizione più dettagliata sulla misura del pH e sull'uso degli elettrodi si rimanda a Linnet (1970), Westcott (1978) ed APHA (2005)..

RANGE DI UTILIZZO E RIPETIBILITA'

Range di misura comunemente considerato comprende l'intervallo di pH 4-7 per campioni di acque di pioggia e pH 7-9 per campioni di acque superficiali, per campioni con molta variabilità e pH compreso tra 5 e 8 può essere utilizzato anche il metodo con calibrazione su tre tamponi pH 4-7-9.

La ripetibilità della determinazione del pH con elettrodo combinato vetro-calomelano è espressa come deviazione standard relativa (R.S.D) ed è riportata nei grafici seguenti contro i valori in unità di pH e concentrazione idrogenionica H^+ in $\mu\text{eq L}^{-1}$.



Nelle figure vengono riportati i valori di ripetibilità ottenuti nel laboratorio di idrochimica del CNR-ISE dall'anno 2002 dalle analisi delle carte di controllo; ogni valore rappresentato è ottenuto da una serie di almeno 20 determinazioni eseguite in giorni diversi sullo stesso campione. Le determinazioni sono state ottenute con elettrodi diversi utilizzando gli strumenti Radiometer PHM93 e ION450.

IMPOSTAZIONI – ION450-1 RADIOMETER

Le seguenti indicazioni riguardano specificatamente il pHmetro Radiometer ION450 con elettrodo combinato ad alto flusso di KCl e sensore di temperatura T201. Il vantaggio che si ottiene dall'impiego di questo elettrodo ad alto flusso di KCl è una risposta più veloce dovuta al miglior contatto elettrochimico tra la soluzione da analizzare e quella di riferimento. Il tempo di risposta tipico di questi elettrodi è di 20-30 secondi, ma esso dipende fortemente dal tipo di campione, dalla temperatura, dall'agitazione, dall'equilibrio con l'anidride carbonica, ecc. Lo strumento fornisce valori di pH riferiti alla temperatura di 25 °C *Reference Temp.*

Nel laboratorio di idrochimica del CNR-ISE di Verbania tutte le misure di pH sono sempre state eseguite senza agitazione, pertanto al fine di mantenere la confrontabilità dei dati, si deve continuare con questa modalità. Le differenze tra la misura in agitazione e non sono normalmente comprese nell'intervallo $\pm 0,05$ u. pH e per il segno dipendono dal tipo di elettrodo utilizzato.



pHmetro e conduttimetro Radiometer ION450 con autocampionatore SAC80

Per ottenere risultati accurati e riproducibili è importante rispettare le seguenti indicazioni:

- bisogna effettuare delle calibrazioni regolari ed accertarsi di lavorare con un elettrodo con sensibilità compresa tra 97 e 100 %, anche se l'elettrodo può essere utilizzato anche nell'intervallo più ampio di 95-103 %;
- la temperatura dei tamponi utilizzati nella taratura deve essere il più vicino possibile alla temperatura dei campioni analizzati (20-25 °C), normalmente si accettano deviazioni di temperatura entro 2-3 °C tra campione e tamponi.
- lavare con acqua deionizzata accuratamente e regolarmente l'elettrodo dopo la misura, facendo attenzione a non toccare il bulbo con le dita o oggetti che potrebbero rovinare la membrana e causare una variazione di potenziale. L'elettrodo deve essere conservato immerso in una soluzione di cloruro di potassio 0,1 M a pH circa 4.



Il pHmetro e conduttimetro Radiometer ION450, come analoghi strumenti di quest'ultima generazione, è gestito da un processore che controlla tutti i principali parametri che influenzano la misura (temperatura, stabilità e tempo di risposta, data e giorni trascorsi dalla calibrazione, ecc.). Il processore permette inoltre di memorizzare tutte le condizioni operative relative alle calibrazioni ed alle determinazioni sui campioni; questi controlli sono finalizzati al miglioramento della qualità interna del laboratorio nelle misure. Una descrizione dettagliata delle caratteristiche e delle potenzialità di questo strumento esula dallo scopo di queste note, pertanto la descrizione considererà solo i parametri inerenti le calibrazioni e le misure sui campioni comunemente analizzati nel laboratorio dell'Istituto del CNR-ISE di Verbania. Per una trattazione completa sulle potenzialità dello strumento si rimanda al manuale ION450 *Ion Analyser Printed by Radiometer Analytical SAS • 2005-02B*.

Lo strumento ION450 utilizzato per le misure di pH è collegato all'autocampionatore SAC80 *Sample Changer Radiometer* con braccio

meccanico, con il quale è possibile eseguire delle analisi in sequenza in modalità automatica.

Il pHmetro ION450 può memorizzare numerosi metodi di lavoro ognuno dei quali con proprie caratteristiche operative, tra cui oltre alle misure di pH anche misure di conducibilità, resistività, salinità, solidi totali disciolti. E' possibile installare diversi tipi di elettrodi contemporaneamente, tra cui anche elettrodi ione selettivi e celle conduttometriche con differenti specifiche.

Nel laboratorio di idrochimica del CNR-ISE lo strumento ION450 è utilizzato per le determinazioni del pH di acque superficiali e di pioggia, utilizzando due metodi dedicati rispettivamente all'intervallo di pH 4-7 (“**pH4-7**”) e pH 7-9 (“**pH7-9**”).

I più importanti parametri strumentali relativi all'uso di questo pHmetro con riferimento ai metodi “**pH4-7**” e “**pH7-9**”, sono descritti di seguito.

La schermata iniziale dello ION450 presenta tre pagine evidenziate dalle linguette in basso al *display* e selezionabili utilizzando i tasti di spostamento a destra (▶) e a sinistra (◀)

Le tre pagine sono relative ai tre menù:



➤ ION 450



➤ *Electrodes*



➤ *Cell*



Attraverso queste pagine si accede alle impostazioni da utilizzare nelle misure di tutti i giorni ed approfonditamente descritte in seguito. Premendo e tenendo premuto il tasto blu di Stop si accede al

menù di SETUP dal quale si configurano le funzioni più importanti e “delicate” dello ION450 qui di seguito elencate.

<i>Supervisor code:</i>	viene lasciato senza codice	
① <i>Configuration</i>		
<i>Assistant function:</i>	Yes	
<i>Archiving:</i>	Yes	
<i>User ID:</i>	No	
<i>Time:</i>		
<i>Date:</i>		
<i>Language:</i>	English	
<i>PC Keyboard</i>	Italian	
<i>Mains frequency</i>	50Hz	
<i>Printer:</i>	No	
<i>Beep:</i>	Yes	
<i>Sample changer:</i>	SAC80	
<i>Number of rinses:</i>	2 per analisi di campioni diversi, 0 per analisi di campioni simili (acque dello stesso lago)	
<i>ION cell external Gnd:</i>	No	
<i>SAC cell external Gnd:</i>	No	
<i>Controlled by TTL IN</i>	No	
② <i>Access routine mode</i>		
<i>Electrode calibration Demand:</i>	Unlocked	
	<i>Alarm:</i>	Loked
<i>QC Demand:</i>	Unlocked	
	<i>Alarm:</i>	Loked
<i>Sequence edition Demand:</i>	Loked	
③ <i>Customise</i>	<i>Station</i>	ION 450-1
	<i>Laboratory</i>	CNR-ISE Verbania
④ <i>Reset to factory settings</i>		
⑤ <i>Exit</i>		

All'interno delle tre pagine dei menù ION 450, *Electrodes* e *Cell* si ci può spostare utilizzando la freccia che punta in alto (▲), in basso (▼), ed il tasto di conferma (✓).

Dalla pagina del *ION 450* è possibile scegliere quattro modalità di lavoro (*Working mode*):

Working mode : *Method*
 Sequence
 SAC Method
 SAC Sequence

Scegliendo *Method* si eseguono misure singole ed indipendenti per le quali è necessaria l'introduzione manuale delle specifiche del campione.

La modalità di lavoro *Sequence* permette di lavorare su di una sequenza preimpostata di campioni le cui specifiche sono state introdotte manualmente o via *computer*, ma devono essere eseguite manualmente.

Per effettuare delle analisi con l'autocampionatore si utilizzano le funzioni SAC ed in particolare *SAC Sequence* lo strumento lavora su di una sequenza di campioni preimpostata le cui specifiche sono state introdotte manualmente o via *software TitrMaster 85* e la sequenza di analisi è condotta in automatico.

Le impostazioni per queste modalità operative sono le seguenti.

- Impostazioni di Method
 - Posizionarsi sulla casella *Working mode* e cliccare sul tasto ✓
 - Scegliere *Method* e confermare (✓)
 - Premere il tasto ③ (*Select Method*), comparirà una lista dei metodi in memoria.
 - Selezionare pH4-7 o pH7-9 o pH4-7-9
 - Premere il tasto ③ (*Run pH 4-7 o pH 7-9 o pH 4-7-9*)
- Impostazioni di Sequence
 - Posizionarsi sulla casella *Working mode* e cliccare sul tasto ✓
 - Scegliere *Sequence* e confermare (✓)
 - Premere il tasto ② *Sequence/ Sample Stack*
 - Inserire nel campo ID il nome della sequenza
 - Premere il tasto ③ (*Edit Sequence*)
 - Premere il tasto ① (*Add Method*),
 - Confermare con ✓
 - Inserire il numero di campioni
 - Tornare al menù principale con il tasto *Esc*
 - Premere il tasto ① (*Run*)
- Impostazioni di SAC Method
 - Posizionarsi sulla casella *Working mode* e cliccare sul tasto ✓
 - Scegliere *SAC Method* e confermare (✓)
 - Premere il tasto ③ (*Select Method*), comparirà una lista dei metodi in memoria
 - Selezionare pH 4-7 o pH 7-9 o pH4-7-9
 - Premere il tasto ① (*Run pH 4-7 o pH 7-9 o pH 4-7-9*)
- Impostazioni di SAC Sequence
 - Posizionarsi sulla casella *Working mode* e cliccare sul tasto ✓
 - Scegliere *SAC Sequence* e confermare (✓)
 - Premere il tasto ② *Sequence/Sample Stack*
 - Inserire nel campo ID il nome della sequenza
 - Premere il tasto ③ (*Edit Sequence*)
 - Premere il tasto ① (*Add Method*)
 - Confermare con ✓
 - Inserire il numero di campioni
 - Tornare al menù principale con il tasto *Esc*
 - Premere il tasto ① (*Run*)

Si rimanda alla descrizione del *Software Radiometer Titramaster 85* per la programmazione della sequenza di lavoro.

Informazioni sul metodo si possono ottenere scegliendo dal menù ION450 la funzione

- Method library:
 - Scegliere, cliccando su ID, il metodo pH 4-7 o pH 7-9 o pH 4-7-9
 - Editare il metodo premendo il tasto ② (*Edit Method*)
 - ID: pH 4-7 o pH 7-9 o pH 4-7-9
 - Mode: Measurement
 - Measurement: pH
 - Temperature: Probe
 - Number of tests: 1
 - Notification: No

Cell Grounding: Reference

QC Sample: No

- Method parameters, cliccando sul tasto ① si ottengono informazioni relative all'elettrodo selezionato:

ID: PHC2701-pH4.7 o PHC2701-pH7.9 o PHC2701-pH4.7.9

Stability: 3 mpH/min (massima variabilità accettata nella misura)

Temp Sensor ID T201 569

Auxiliary output: No

Acceptation: 10 min (tempo entro il quale si vuole accettare la misura

Max. stab.time: 30 min (tempo massimo entro il quale la misura deve essere terminata)

Stirring: No

- Results, cliccando sul tasto ③ si ottengono informazioni relative all'accettazione dei risultati:

Acceptance criteria: Yes

T°C minimum value: 17°C

T°C maximum value: 30°C

Number of decimals 3

Minimum value: 6.5 pH (per metodo 7-9) o 3.5 pH (per metodo 4-7 e 4-7-9)

Maximum value: 9.5 pH (per metodo 7-9 e 4-7-9) o 7.5 pH (per metodo 4-7)

- Printouts cliccando sul tasto ④ si ottengono informazioni relative alle modalità di stampa

Title: Analysis bulletin

Detailed: Medium

Tutte le letture eseguite dallo strumento vengono conservate in un archivio delle ultime 200 misure, al quale si accede scegliendo dal menù ION 450 la funzione *GLP-Archives*.

Dal menù *Electrodes* è possibile ottenere le informazioni relative all'elettrodo installato cliccando sul tasto ④ (*Electrode library*) e scegliendo l'ID dell'elettrodo PHC2701-pH4.7 o PHC2701-pH7.9 o PHC2701-pH4.7.9 a seconda dei tamponi associati alla calibrazione.

- Edit electrode premendo il tasto ②

ID: PHC2701-pH4.7 o PHC2701-pH7.9 o PHC2701-pH4.7.9

Type: combined pH

Temp. sensor included: No

Potential vs SHE: 200 mV

pH int: 6.65 pH

Address: ION/E1

Maintenance: No

Calibration request: free

Periodicity: 9 day(s)

Number of cycles: 1

Number of buffers: 2 o 3 se si us ail metodo pH4-7-9

Temperature: Probe

Calibration parameters ① rimanda al menu delle impostazioni di calibrazione

Results ③ rimanda al menu di impostazione dei risultati

Printouts con Title e Detailed

- Results premendo il tasto ③ dal menu *Edit Electrode* dell'ID dell'elettrodo:

Acceptance criteria: YES

Min. pH(0)25: 5.800pH minimo per lo zero pH della calibrazione

Max. pH(0)25:	7.500pH massimo per lo zero pH della calibrazione
Min. <i>sensitivity</i> :	97%
Max. <i>sensitivity</i> :	103%
Min. temp:	18°C
Max. temp:	30°C

TARATURA

Lo strumento viene calibrato nei due intervalli di pH 7-4, 7-9 e 4-7-9 al fine di comprendere i valori dei campioni solitamente analizzati di acque di pioggia e di per acque superficiali. Per questo motivo la procedura di calibrazione deve essere ripetuta tre volte, una per il metodo “**pH4-7**” con associato l’elettrodo PHC2701-pH4.7, una per “**pH7-9**” con associato l’elettrodo PHC2701-pH7.9 ed una per il metodo “**pH4-7-9**” con associato l’elettrodo PHC2701-pH4.7.9.

La taratura si esegue all’inizio di ogni settimana con tamponi commerciali già pronti per l’uso; lo strumento deve essere precedentemente acceso per almeno 15 minuti e deve essere già stata eseguita la manutenzione dell’elettrodo come descritto nel paragrafo specifico; quando non sono in misura, gli elettrodi restano immersi nella soluzione di conservazione (cloruro di potassio 0,1 M a pH 4).

Se l’elettrodo è stato riposto con il foro laterale chiuso provvedere a riapirlo prima di procedere con le misure. Tutte le misure vengono eseguite senza agitazione.

I recipienti utilizzati per le determinazioni devono essere accuratamente lavati con acqua deionizzata; procedere con la calibrazione sciacquando sempre gli elettrodi con acqua deionizzata ed avvinandoli con i tamponi prima di ogni misura, eseguire poi la misura su un'altra aliquota di tampone immergendo gli elettrodi per circa 3 cm.

La calibrazione termina con il calcolo dei valori di pH(0) (zero pH) e *Sensitivity* le cui definizioni sono:

- Zero pH o isopotenziale è il pH della soluzione a 25 °C che fornisce il potenziale elettrico di 0 mV; questo valore è caratteristico della cella di misura composta dall’elettrodo a vetro e dall’elettrodo di riferimento (calomelano). La variazione nel tempo dello zero pH viene compensata dalla calibrazione, i valori sono solitamente compresi tra 6,85 ÷ 7,20 u. pH.
- *Sensitivity* è la misura della prestazione degli elettrodi, il valore ideale è 100 % ma generalmente è leggermente inferiore; il valore è espresso in % di scostamento rispetto il valore teorico dello *slope* a 25°C pari a 59,16 mV per u. pH (legge di Nernst) e viene ottenuto dalle calibrazioni eseguite con almeno due tamponi. La variazione nel tempo dello *slope* viene compensata dalla calibrazione ed i valori sono solitamente compresi tra 97 e 103 %.

- **Impostazione del metodo e calibrazione:**

- dalla pagina del ION 450 selezionare la modalità di lavoro *Working mode, Method*;
- selezionare *Select method* ③ e se richiesto *Check* “ “ ① confermargli la sconnessione del precedente elettrodo e la connessione dell’elettrodo associato al metodo;
- scendere in ID selezionare (▼) e scegliere il metodo richiesto “pH4-7” o “pH7-9” o “pH4-7-9” con (✓);
- passare alla pagina Electrodes 
- selezionare *Calibrate* ① dove viene visualizzata la data dell’ultima calibrazione e viene proposta la nuova calibrazione *Run calibration* ①;
- procedere ai risciacqui con il tampone pH 7 e confermare ①;
- inizia la misura con il nome dell’elettrodo ed il suo *Serial number*, la progressiva stabilizzazione viene visualizzata con S = = = assieme al tempo trascorso ed alla temperatura, al termine della stabilizzazione viene visualizzato STAB;
- viene visualizzato *Value* 7.000 che va corretto con *change* inserendo il valore tabulato sulla confezione alla temperatura della misura, si conferma con ✓ ed ① e si passa al lavaggio e lettura del secondo tampone;
- lavare gli elettrodi con acqua deionizzata, avvinare con il secondo tampone (pH 4 o 9 a seconda del metodo) e su una seconda aliquota di tampone ripete la procedura precedente;
- al termine se la calibrazione rientra nei parametri impostati (pH(0) e *Sensitivity*) viene visualizzata l’accettazione e la possibilità di *Save and continue* ① o se non stati soddisfatti i criteri di qualità la calibrazione non può essere accettata e quindi varifatta dopo aver risolto gli inconvenienti (errore nei tamponi misurati, elettrodo lento, ecc.);
- si termina così il ciclo di calibrazione e si esce con *End of analysis* ③ dove vengono riproposti i valori pH(0) e *Sensitivity* della calibrazione.
- lavare accuratamente gli elettrodi e lasciarli immersi in acqua deionizzata per circa 10 minuti prima di procedere con le successive misure sui campioni.

ANALISI DI CAMPIONI SIMILI

Nel caso si analizzino campioni molto simili, con piccole variazioni di pH tra un campione e l'altro (ad esempio campioni provenienti dallo stesso lago), al fine di migliorare la precisione e la velocità di stabilizzazione degli elettrodi, si consiglia di immergere gli elettrodi nel primo campione e di lasciarli condizionare per almeno 10 minuti. Trascorso questo tempo sostituire il campione senza lavare con acqua deionizzata e procedere nelle determinazioni sostituendo i campioni senza risciacquare gli elettrodi con acqua deionizzata, ma avvinando solo con il campione in misura.

Se si utilizza il campionatore automatico non eseguire i due lavaggi con acqua deionizzata tra un campione e l’altro, quindi inserire due recipienti vuoti (senza acqua deionizzata) nelle posizioni di lavaggio 19 -20 e caricare nelle posizioni 1-18 i campioni tra loro simili.

MISURA DEL pH – ION450-1 RADIOMETER

Nel laboratorio di idrochimica del CNR-ISE di Verbania tutte le misure di pH vengono eseguite senza agitazione. Lo strumento ION450-1 nel menu *Cell* è quindi impostato con *Internal stirring Off* ed anche nel menù di impostazioni dell’autocampionatore SAC80.

Se l’elettrodo è stato riposto con il foro laterale chiuso provvedere a riaprilo prima di prima di procedere con le misure.

Tutti i recipienti utilizzati per le determinazioni devono essere accuratamente lavati con acqua deionizzata. Per la preparazione dei campioni per la misura procedere come segue:

- sciacquare gli elettrodi con acqua deionizzata;
- avvinare gli elettrodi con il campione e nel caso della prima determinazione lasciare stabilizzare gli elettrodi immersi nel primo campione per almeno 5 minuti;
- eseguire la misura su un'altra aliquota di campione immergendo gli elettrodi in circa 3 cm di campione procedendo come descritto per le misure su un singolo campione o utilizzando l'autocampionatore SAC80.

Tutte le informazioni relative alle singole misure qui in seguito descritte, saranno acquisite dal *Software Radiometer Titramaster 85* che deve essere contemporaneamente aperto e connesso allo strumento ION 450. Si rimanda alla descrizione del *Software Radiometer Titramaster 85* per i dettagli relativi alla consultazione dei dati acquisiti.

In alternativa per rivedere i risultati ottenuti si può consultare il *GLP-Archives* (dal menù ION 450) dove vengono conservate le ultime 200 determinazioni.

➤ Misura su un singolo campione

In questa modalità si eseguono misure singole ed indipendenti per le quali è necessaria l'introduzione manuale delle specifiche del campione.

Le misure si eseguono risciacquando gli elettrodi tra un campione e l'altro.

- Sciacquare gli elettrodi con acqua deionizzata;
- immergere gli elettrodi nel bicchiere contenente circa 30-40 mL di campione ed eseguire la misura;
- passando al campione successivo si può risciacquare con acqua deionizzata o semplicemente con il campione successivo.

● Impostare il metodo ed eseguire le misure:

- dalla pagina del ION 450 selezionare la modalità di lavoro *Working mode, Method*;
- selezionare *Select method* ③ e se richiesto Check “ “ ① confermarli la connessione dell'elettrodo;
- scendere in ID selezionare (▼) e scegliere il metodo richiesto “pH4-7” o “pH7-9” o “pH4-7-9” con (✓);

Si può poi procedere con *Run* ” “ ① e nel caso l'elettrodo sia da installare accettare con (✓) l'impostazione automatica della nuova configurazione.

- selezionare *RUN* ①;
- inserire il nome del campione *Sample ID* e confermare (✓ poi ①);
- procedere ai risciacqui con il campione e confermare ①;
- inizia la misura e la progressiva stabilizzazione viene visualizzata con S = = = assieme al tempo trascorso ed alla temperatura, al termine della stabilizzazione viene visualizzato STAB;
- si passa poi alla pagina di accettazione dove con *Save and continue* ① si passa alla scelta tra *New Test* ① per eseguire misure replicate sullo stesso campione generando poi una statistica con media e deviazione standard dei valori ripetuti, oppure con *New Sample* ② per eseguire una misura su un altro campione (diverso dal precedente) o *End of analysis* ③ per terminare le misure;
- con *End of analysis* ③ viene visualizzato il risultato alla temperatura di riferimento 25 °C, con OK o Stop si ritorna alla pagina iniziale ;
- se invece si vuole continuare le misure su altri campioni procedere con *New Sample* per ripetere il ciclo di misure.
- proseguire con le letture avvinando gli elettrodi con il campione successivo (non è necessario lavare con acqua deionizzata) ed eseguendo la lettura su un'altra aliquota di campione;

➤ Misura su una sequenza di campioni utilizzando l'autocampionatore SAC80

Per la determinazione del pH di campioni tra loro simili (acque provenienti dallo stesso lago e acque di pioggia) si può utilizzare l'autocampionatore SAC 80 in grado di eseguire le misure fino ad un massimo di 20 campioni. Le misure si eseguono senza risciacquo degli elettrodi tra un campione e l'altro.

- Sciacquare gli elettrodi con acqua deionizzata;
- posizionare i bicchieri contenenti circa 30-40 mL per ciascun campione sul piatto rotante da 20 posizioni e procedere con le impostazioni necessarie.

● Per impostare il numero di bicchieri per il lavaggio con acqua deionizzata:

- entrare in Configuration ① tenendo premuto il tasto blu Stop (3 sec)
- scorrere fino a number of rinses ed impostare 2 o 0;
- uscire con Esc seguito da Exit ⑤.

● Per impostare il metodo:

- dalla pagina del ION 450 selezionare la modalità di lavoro *Working mode*, SAC *Sequence*;
- selezionare *Sequence/Sample stack* ②;
- *Edit Sequence* ③;
- *Delete* ③;
- *Remove Method* ①;
- *Add method* ①;
- *Change* (✓) e selezionare (✓) *sample*;
- scendere in ID selezionare (▼) e scegliere il metodo richiesto “pH4-7” o “pH7-9” o “pH4-7-9” con (✓) e confermare con ①;
- si ritorna così alla schermata *Edit sequence* ③ dalla quale si può inserire il numero di campioni previsti nella sequenza e ritornare alla pagina iniziale con Esc;
- attenzione che ogni volta che si cambia il metodo al comando RUN ① lo strumento segnala *Check* “ “① seguito poi da *Error!* per le variazioni inserite, procedere con OK (✓), *Sample stack* ①, *Check sample stack* ①, Esc ed ancora Esc per poi riprendere con RUN ①, oppure potrebbe richiedere di confermarli la connessione dell'elettrodo.

● Per impostare il numero di campioni e procedere con le misure:

- inserire il nome della sequenza *sequence ID* per cambiare nome (✓) e confermare (✓);
- *Edit sequence* ③ seguito da (✓) per inserire il numero di campioni previsti nella sequenza;
- con Esc ritornare alla pagina iniziale  ;
- per migliorare la descrizione di ciascun campione, dal *software* Titramaster 85 importare la sequenza, editarla inserendo il nome appropriato per ciascun campione e rinviarla al pHmetro ION450-1;
- fare partire la sequenza con RUN ①, l'autocampionatore eseguirà un giro completo del piatto e si posizionerà nel primo bicchiere dando inizio alla misura, i dati verranno così acquisiti e trasferiti al *software* TitrMaster 85;
- iniziano così le misura e la progressiva stabilizzazione viene visualizzata con S = = = assieme al tempo trascorso ed alla temperatura, al termine della stabilizzazione viene visualizzato STAB subito seguito dal passaggio al campione successivo, e così via;
- al termine della sequenza l'autocampionatore si posizione sul bicchiere di lavaggio n° 20 e lo ION450 ritorna alla pagina iniziale.

Tutti i dati acquisiti saranno stati registrati con i relativi grafici di stabilizzazione dal *Software Radiometer TitraMaster 85* a cui si rimanda per la visualizzazione e la stampa.

- **Per fermare una sequenza in corso di analisi:**

- premere in qualsiasi momento il tasto blu *stop*;
- scegliere tra le possibilità *Resume analysis* ①, *Next sample analysis* ② e *End fo analysis* ③ per continuare la misura sullo stesso campione, passare al successivo o interrompere la sequenza.

Tutti i risultati vengono riportati in u. pH alla temperatura di 25 °C esprimendo i valori con due cifre decimali.

CONSULTAZIONE DELL'ARCHIVIO DEI DATI ANALITICI

Tutti i risultati analitici vengono salvati nel *GLP Archives* del menu ION45 mentre le calibrazioni degli elettrodi vengono salvate *GLP Archives* del menù *Electrodes*; Selezionando da *GLP Archives* l'ID del metodo o dell'elettrodo con cui sono state eseguite le misure, si può consultare l'archivio ① facendo scorrere campioni o calibrazioni elencate e visualizzandone i risultati ①.

Se le misure sono state eseguite con il *software TitraMaster 85* attivo, consultando il suo più completo data base di archivio si possono avere maggiori dettagli in formato tabellare, grafico ed altro ancora relativi ad ogni singola determinazione di pH o conducibilità.

Per maggiori dettagli si rimanda alla specifica descrizione del *software Radiometer Titramaster 85*.

CONSERVAZIONE E MANUTENZIONE DEGLI ELETTRODI

Al termine delle misure sciacquare gli elettrodi con acqua deionizzata e conservarli immersi in una soluzione di mantenimento composta da cloruro di potassio 0,1 M in acido cloridrico 0,0001 M corrispondente a pH 4. Questa soluzione si prepara con 7,5 g di KCl e 2 ml di acido cloridrico 0,05 M in un litro di acqua deionizzata.

Settimanalmente eseguire la manutenzione dell'elettrodo aggiungendo al riferimento la soluzione di KCl saturo o 3 M e verificando che l'eventuale KCl in cristalli non sia impaccato sul setto poroso dell'elettrodo; controllare anche che non vi siano bolle d'aria all'interno del bulbo dell'elettrodo di vetro.

Se l'elettrodo viene riposto o non utilizzato per più giorni si consiglia di chiudere il foro laterale con l'apposito tappino, ricordandosi poi di riapirlo prima di procedere con le misure.

Riferimenti bibliografici

APAT, IRSA-CNR. 2003. Metodi analitici per le acque. 2060. pH. Vol. 1. 490 pp.

A.P.H.A., A.W.W.A., W.E.F. 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Amer. Publ. Health Ass., Washington.

Linnert, N. 1970. pH Measurements in theory and practice. Radiometer A/C, Copenhagen NV. pp 188

Tartari, G.A. & R. Mosello. 1997. Metodologie analitiche e controlli di qualità nel laboratorio chimico dell'Istituto Italiano di Idrobiologia del Consiglio Nazionale delle Ricerche. Documenta Ist. ital. Idrobiol., 60: 160 pp.

Westcott, C.C. 1978. pH Measurements. Academic press, New York. pp 172