

2.13 TITOLAZIONI POTENZIOMETRICHE CON IL METODO DI GRAN

Nella normale pratica analitica l'uso delle curve E/V consente una precisione del tutto soddisfacente. Tuttavia, quando si ha a che fare con soluzioni molto diluite, soprattutto di elettroliti deboli, la pendenza delle curve intorno al punto di flesso varia molto lentamente (►fig. 2.31a) e ciò ostacola la determinazione accurata del punto di equivalenza. Infatti, anche registrando un gran numero di punti intorno al punto di flesso, i dati sperimentali risultano comunque poco significativi perché i complessi equilibri che avvengono in questa zona rendono la misura più incerta.

Nel caso dei cloruri, per esempio, se si usa il metodo potenziometrico convenzionale non si possono titolare soluzioni di concentrazione inferiore a 10^{-4} M. Tuttavia, se si costruisce un grafico che riporta sull'asse delle ordinate la *concentrazione* sia della specie titolata che del titolante, invece del *potenziale* misurato dall'elettrodo, il grafico cambia decisamente.

Nel caso di figura 2.31c, per esempio, l'andamento delle due curve è praticamente lineare e il punto di equivalenza sta sull'asse delle ascisse. Nel caso di figura 2.31b, anche se l'andamento non è altrettanto lineare, si possono comunque estrapolare due rette la cui intersezione corrisponde al punto di equivalenza.

I diagrammi C/V , in realtà, non sempre presentano un andamento lineare intorno al punto di equivalenza (►fig. 2.31b,c) e questa tendenza è tanto più accentuata quanto più solubile è un precipitato, oppure quanto meno stabile è il composto che si forma dalla reazione fra analita e titolante, oppure quanto più debole è un acido (o una base) o, infine, quanto più diluita è la soluzione campione.⁴⁷

⁴⁷ Lo stesso accade per le titolazioni conduttimetriche.

Il problema, comunque, è del tutto marginale. Infatti, nella zona in cui l'analita o il titolante si trovano in concentrazioni sufficienti a rendere minima la solubilità o la dissociazione, la funzione ha un andamento lineare e quindi basta registrare alcuni punti lontano dal punto di equivalenza ed estrapolare le due rette la cui intersezione fornisce V_e .⁴⁸

⁴⁸ Queste misure, fra l'altro, risultano anche più veloci di quelle effettuate vicino al punto di equivalenza perché la concentrazione dello ione sottoposto a misura è relativamente alta e l'elettrodo raggiunge più rapidamente l'equilibrio.

Dal punto di vista operativo, se la concentrazione dell'analita nel campione è almeno 10 volte più alta di quella prevista al punto di equivalenza (►fig. 2.31c) è assolutamente indifferente tracciare la retta *prima* o *dopo* il punto di equivalenza o anche tracciarle *entrambe*, perché il punto di equivalenza corrisponde all'intercetta delle due rette sull'asse delle ascisse. Se invece la concentrazione dell'analita nel campione è relativamente più bassa, è assolutamente necessario tracciare tutte e due le rette, analogamente a quanto si fa nelle titolazioni conduttimetriche.

In definitiva l'unico, fondamentale inconveniente di questo metodo è che per ottenere un grafico lineare si devono calcolare, in base alla legge di Nernst, le concentrazioni (o una grandezza ad esse proporzionale) a partire dalle misure di potenziale.

L'uso di diagrammi lineari comporta i seguenti vantaggi:

- si possono anche registrare solo pochi punti;
- il punto di equivalenza può essere individuato facilmente, estrapolando una sola retta (o entrambe nella peggiore delle ipotesi);
- si può individuare il punto di equivalenza anche quando le curve E/V non lo consentono;
- le misure di potenziale sono rapide, perché si lavora lontano dall'equilibrio.

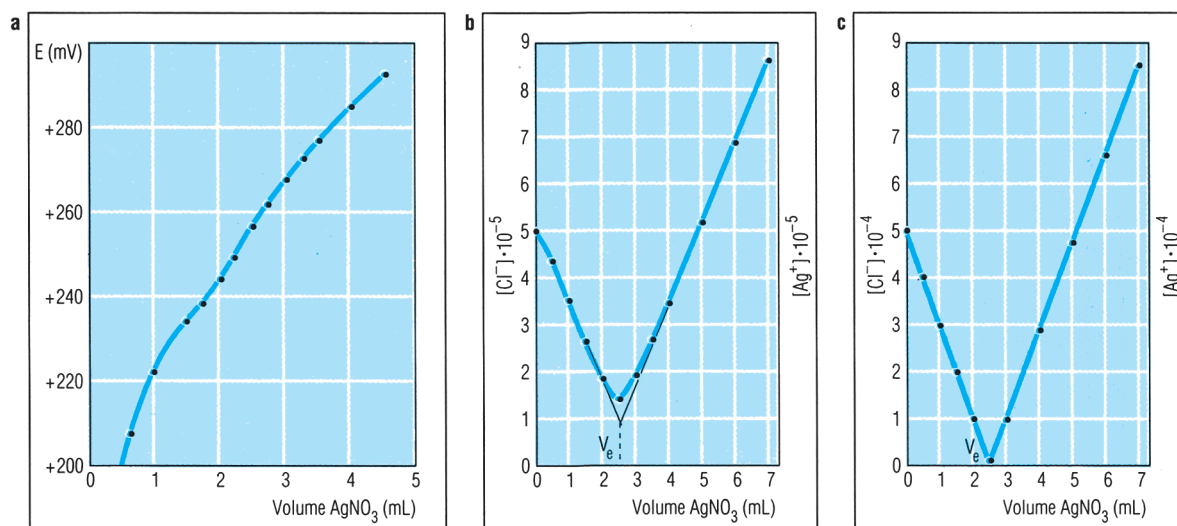
Titolazione di 100 mL di una soluzione di $\text{Cl}^- \cdot 10^{-5} \text{ M}$ con AgNO_3 0,002 M. Elettrodo $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ (questo elettrodo è sensibile sia agli ioni Ag sia agli ioni Cl^-).

ESEMPIO 1

Il punto di equivalenza, in una soluzione così diluita di cloruri, non può essere rilevato con i normali metodi di interpolazione grafica (fig. 2.31a). Si può tuttavia procedere nel modo seguente.

Invece di riportare sul grafico l'andamento del potenziale in funzione dell'aggiunta di titolante, si riporta la concentrazione di Cl^- (l'analita) prima del punto di equivalenza e quella di Ag^+ (il titolante) dopo tale punto. Si ottiene così un grafico simile a quello di figura 2.31b, in cui il punto di equivalenza è individuato, analogamente a quanto accade nelle titolazioni conduttimetriche, dall'intersezione delle due rette.

In figura 2.31c, viene poi mostrato un caso più favorevole, in cui le concentrazioni sono 10 volte più alte. In questo caso, l'individuazione del punto di equivalenza risulta molto più agevole.



$\text{Cl}^- \cdot 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ con AgNO_3 0,002 M			$\text{Cl}^- \cdot 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ con AgNO_3 0,02 M		
Volume AgNO_3 (mL)	$[\text{Cl}^-]^*$ $\text{M} \cdot 10^{-5}$	$[\text{Ag}^+]$ $\text{M} \cdot 10^{-5}$	Volume AgNO_3 (mL)	$[\text{Cl}^-]$ $\text{M} \cdot 10^{-4}$	$[\text{Ag}^+]$ $\text{M} \cdot 10^{-4}$
0	5,00		0	5,00	
0,5	4,35		0,5	3,98	
1,0	3,49		1,0	2,97	
1,5	2,65		1,5	1,97	
2,0	1,92		2,0	1,00	
2,5	1,34	1,34	2,5	0,13	0,13
3,0		1,91	3,0		0,97
3,5		2,62	3,5		1,93
4,0		3,41	4,0		2,88
4,5		4,25	4,5		3,83
5,0		5,11	5,0		4,76
6,0		6,81	6,0		6,60
7,0		8,47	7,0		8,41
8,0		10,09	8,0		10,18

* Per il calcolo delle concentrazioni si è assunto: $K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

Figura 2.31

Titolazione di 100 mL di una soluzione di cloruri con AgNO_3 . (a) Curva E/V registrata nel caso di una soluzione di $\text{Cl}^- \cdot 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ titolata con AgNO_3 0,002 M. (b) Curva concentrazione/mL per la stessa titolazione. (c) Curva concentrazione/mL per la titolazione di una soluzione di $\text{Cl}^- \cdot 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ con AgNO_3 0,02 M (cioè di soluzioni 10 volte più concentrate). I valori teorici delle concentrazioni con cui sono stati tracciati i grafici sono riportati nella tabella.

► Diagramma di Gran (Gran's plot)

L'idea di Gran (che risale ai primi anni Cinquanta) fu quella di ricavare, sulla base della legge di Nernst, una funzione dei potenziali misurati durante la titolazione che variasse in modo lineare in seguito alle aggiunte successive di titolante.

La legge di Nernst applicata agli elettrodi selettivi, assume la forma:

$$E = K + S \log |I| \quad (2.18)$$

dove • E è il potenziale (in mV) misurato durante la titolazione • K una costante che dipende dalla catena elettrodica di misura • $|I|$ è l'attività della specie cui è sensibile l'elettrodo • S la pendenza dell'elettrodo, pari a:

$$S = \frac{0,1984 T}{n} \quad (2.19)$$

quando E è espresso in mV e T in Kelvin; n indica la carica dello ione, presa con il suo segno.

ESEMPIO 2

Calcolo di S in vista di un'analisi (a 20 °C) che prevede l'uso di Ag^+ , Ca^{2+} o Cl^- come titolanti ed elettrodi sensibili a tali ioni.

$$S(\text{Ag}^+) = \frac{0,1984 \cdot 293}{+1} = +58,13 \text{ mV/mL}$$

$$S(\text{Ca}^{2+}) = \frac{0,1984 \cdot 293}{+2} = +29,06 \text{ mV/mL}$$

$$S(\text{Cl}^-) = \frac{0,1984 \cdot 293}{-1} = -58,13 \text{ mV/mL}$$

Supponiamo per semplicità di poter sostituire all'attività la concentrazione (C) della specie per cui l'elettrodo è sensibile.⁴⁹ Durante la titolazione, il potenziale misurato è:

$$E = K + S \log C \quad (2.20)$$

Per ricavare da questa una funzione lineare, si deve anzitutto isolare il termine logaritmico:

$$\frac{E}{S} - \frac{K}{S} = \log C \quad (2.21)$$

e passare alla forma esponenziale:

$$10^{(E/S)-(K/S)} = C$$

da cui:

$$10^{E/S} = 10^{K/S} \cdot C \quad (2.22)$$

Questa non è altro che l'equazione generale di Nernst, relativa a un elettrodo sensibile, ma linearizzata rispetto a C . In altri termini, questa è l'equazione di una retta con coefficiente angolare uguale a $10^{K/S}$.

Da questa equazione si può procedere per compiere il passo successivo: introdurre al posto di C (che deve essere calcolata) una variabile più facile da usare, ovvero il volume di titolante.

⁴⁹ Questa assunzione è corretta se si adottano sistemi opportuni per mantenere costante la forza ionica.

Nella pratica delle titolazioni potenziometriche linearizzate, quando la concentrazione dell'analita lo consente, è raro che si registrino due rette da cui ricavare il punto di equivalenza; in genere si raccolgono i dati solo *dopo* il punto di equivalenza oppure, più raramente, *prima* di esso. Esaminiamo il primo caso.

Titolazioni oltre il punto di equivalenza. La titolazione viene condotta aggiungendo un'aliquota di titolante tale da superare il punto di equivalenza, oltre il quale si cominciano a registrare i valori di potenziale in funzione del volume di titolante aggiunto.

La concentrazione (C_t) del titolante dopo il punto di equivalenza aumenta con il volume di titolante aggiunto (V_t) secondo la 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 e il volume di titolante aggiunto • V_e il volume equivalente • V_x il volume di soluzione campione titolata.⁵⁰

⁵⁰ Il prodotto $N_t \cdot V_e$, dunque, esprime gli equivalenti di titolante «consumati» dal campione al punto di equivalenza.

Dato che al punto di equivalenza vale sempre la relazione:

$$N_t \cdot V_e = N_x \cdot V_x$$

(dove N_x è la normalità della soluzione campione) si può riscrivere la precedente equazione nella forma:

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

da cui, dividendo numeratore e denominatore per V_x , si ottiene:

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

Riprendendo ora la (2.22) e sostituendo l'espressione di C_t appena ottenuta al posto della generica concentrazione C della specie cui l'elettrodo è sensibile, si ottiene:⁵¹

$$\left(\frac{V_x + V_t}{V_x} \right) \cdot 10^{E_t/S} = 10^{K/S} \cdot \left(-N_x + \frac{N_t}{V_x} \cdot V_t \right) \quad (2.23)$$

⁵¹ Il fattore che moltiplica il termine esponenziale al primo membro di questa equazione è, in pratica, un fattore di diluizione (dovuta alle aggiunte successive di titolante), che compensa la variazione del volume.

dove • E_t è il potenziale letto sullo strumento dopo ogni aggiunta di titolante.

Questa equazione in apparenza complicata è del tutto analoga⁵² all'equazione di una generica retta del tipo:

$$y = z \cdot (b + ax)$$

Per $y = 0$ (cioè, $\frac{V_x + V_t}{V_x} \cdot 10^{E_t/S} = 0$), risulta: $x = -b/a$ e ciò porta a due fondamentali conseguenze.

⁵² Basta porre:

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

$$a = \frac{N_t}{V_x} \quad z = 10^{K/S}$$

$$b = -N_x \quad x = V_t$$

1. L'intersezione della retta con l'asse delle ascisse non dipende da z (cioè $10^{K/S}$). Ciò significa che la costante di elettrodo (K), qualunque sia il suo valore, non influisce in alcun modo sulla posizione dell'intercetta con l'asse delle ascisse e quindi non influisce sulla corretta esecuzione della titolazione. Per questo motivo, soprattutto quando si lavora con elettrodi selettivi, non ha alcuna importanza determinare K (che fra l'altro non è costante nel tempo), ma è sufficiente assegnare un valore arbitrario (di solito 0 mV) al potenziale della soluzione iniziale. Ciò che conta, infatti, è la differenza di potenziale che si misura in seguito all'aggiunta di titolante. Di conseguenza, si può semplificare la (2.23) nel modo seguente:

$$\left(\frac{V_x + V_t}{V_x}\right) \cdot 10^{E_t/S} = K' \cdot \left(-N_x + \frac{N_t}{V_x} \cdot V_t\right) \quad (2.24)$$

2. La retta interseca l'asse delle ascisse in corrispondenza del valore di V_t per il quale l'ordinata è nulla, cioè:

$$\left(\frac{V_x + V_t}{V_x}\right) \cdot 10^{E_t/S} = 0$$

ovvero:

$$0 = -N_x + \frac{N_t}{V_x} \cdot V_t$$

da cui:

$$N_x \cdot V_x = N_t \cdot V_t$$

Ma questa relazione è del tutto analoga all'equazione «cardine» delle titolazioni:

$$N_x \cdot V_x = N_t \cdot V_e$$

Ciò significa che il valore di V_t in corrispondenza dell'intersezione della retta con l'asse delle ascisse è *esattamente il volume equivalente* V_e ; prima di V_e il titolante reagisce con l'analita, oltre V_e il titolante comincia a essere presente in eccesso e di conseguenza l'elettrodo comincia a fornire misure di potenziale correlabili alla sua concentrazione via via crescente.

In definitiva, riportando sulle ascisse di un grafico cartesiano il volume di titolante aggiunto e sulle ordinate il relativo valore del primo membro della (2.23) o della (2.24), si ottiene una retta che interseca l'asse delle ascisse ($y = 0$) in corrispondenza di V_e .

Nella pratica, per rendere più accurate le misure e per compensare le variazioni di temperatura e del potenziale di giunzione liquida che possono verificarsi durante la titolazione, si effettua anche un'analisi in bianco, per verificare la posizione dello zero.

Laboratorio 2.4 COME EFFETTUARE LE TITOLAZIONI DI GRAN

PROCEDIMENTO

1. Preparare un *bianco* costituito da acqua di grado analitico e una soluzione di ISA, *Ionic Strength Adjuster* (per esempio, 100 mL di acqua e 5 mL di ISA). Se la matrice del campione è nota e non troppo complessa, preparare una soluzione simile alla matrice, in cui l'analita sia sicuramente assente, e aggiungere l'ISA.

- Misurare la temperatura della soluzione e calcolare il valore della pendenza (S) della retta corrispondente all'equazione di Nernst, che è positiva o negativa secondo che gli ioni (di carica n) a cui l'elettrodo è sensibile siano rispettivamente positivi o negativi:

$$S = \frac{0,1984 \cdot T(\text{K})}{n}$$

- Effettuare diverse aggiunte di titolante registrando i valori corrispondenti di potenziale (in mV) e calcolare il valore dell'antilogaritmo:

$$\frac{V_x + V_t}{V_x} \cdot 10^{\frac{E}{S}} \quad (1)$$

dove • E è il potenziale (in mV) • S la pendenza • V_x il volume iniziale • V_t il volume di titolante via via aggiunto.

- Riportare i valori dell'antilogaritmo (1) calcolati su un grafico in funzione del volume di titolante (in mL).
- Continuare le aggiunte fino a quando la funzione mostra un andamento lineare, registrando 5-10 punti. Infine tracciare la retta che meglio si adatta ai punti.
- Preparare la soluzione campione in modo che il volume finale sia uguale a quello del bianco (nel nostro esempio, 10 mL campione + 90 mL acqua + 5 mL ISA; oppure 100 mL campione + 5 mL ISA) e che il volume di titolante necessario per la titolazione completa non sia molto diverso da quello del bianco (per esempio, se per il bianco si sono usati 10 mL di titolante, per il campione se ne devono usare 5-20 mL).
- Effettuare aggiunte di titolante in modo tale da raggiungere un valore di potenziale che si collochi nell'intervallo di linearità già registrato nella titolazione del bianco. A partire da questo punto registrare il potenziale in funzione del volume di titolante aggiunto complessivamente. Per esempio, se nella titolazione del bianco si è registrato un andamento lineare a partire da 370 mV e nella titolazione del campione tale valore viene raggiunto dopo l'aggiunta di 6 mL di titolante, si comincia a registrare il potenziale a partire da 6 mL, effettuando piccole aggiunte successive (per esempio da 0,5 mL).
- Calcolare e riportare sul grafico preparato in precedenza i valori dell'antilogaritmo in funzione del volume di titolante aggiunto al campione; tracciare la retta che meglio si adatta ai punti. Infine, calcolare la differenza fra l'intercetta sull'asse delle ascisse di questa retta e di quella del bianco. Questo valore corrisponde a V_e .

Laboratorio 2.5 CONFRONTO FRA TITOLAZIONI POTENZIOMETRICHE CON IL METODO GRAFICO DELLE RETTE TANGENTI PARALLELE, E CON IL METODO DELLE DERIVATE E SECONDO GRAN

Titolazione dei bicarbonati nelle acque

PRINCIPI

Nelle acque che hanno pH minore di 8,2 sono assenti sia i carbonati sia gli idrossidi; l'alcalinità eventuale è dovuta in genere solo ai bicarbonati, che possono essere titolati con HCl per via potenziometrica.

Si elaborano i dati ottenuti sia graficamente, sia con il metodo della derivata seconda sia, infine, con il metodo di Gran. Si verifica così che, con una normale apparecchiatura, il metodo di Gran consente una rapidità di analisi decisamente superiore rispetto al metodo tradizionale.

SCOPO

Confrontare titolando con HCl per via potenziometrica i risultati relativi alla determinazione dei bicarbonati contenuti in acque debolmente alcaline e verificare la maggiore rapidità di analisi del metodo di Gran, rispetto alla titolazione potenziometrica classica.

APPARECCHIATURA

- Millivoltmetro elettronico (precisione 0,1 mV)
- Elettrodo a vetro, semplice o combinato
- Elettrodo di riferimento
- Agitatore magnetico
- Buretta da 25 mL (div. 0,05)
- Pipette a due tacche da 5 e 50 mL
- Becher da 250 mL di forma alta e stretta

REAGENTI

- HCl 0,05 M (titolo noto)
- ISA (soluzione di KCl 3 N)

Sciogliere 22,4 g di KCl in 100 mL di acqua di grado analitico e bollita.

PROCEDIMENTO

Bianco

Versare in un becher 100 mL di acqua deionizzata e bollita e aggiungere 5 mL di ISA. Misurare la temperatura e registrare il potenziale (in mV) dopo aggiunte successive di 0,5 mL di HCl. Interrompere la titolazione dopo l'aggiunta di 5-10 mL di HCl.

Campione

1. Versare nel becher 100 mL di campione e 5 mL di ISA.
2. Titolare con HCl effettuando piccole aggiunte nell'intorno del punto di equivalenza.
3. Per applicare il metodo di Gran registrare il potenziale (in mV) effettuando diverse aggiunte oltre il punto di equivalenza di 0,5 mL di HCl. (Si può anche evitare questa titolazione e usare i dati della titolazione precedente.)

ELABORAZIONE DEI DATI

Determinazione grafica del punto di equivalenza

- Riportare su un grafico i valori del potenziale in funzione del volume di HCl aggiunto dalla buretta, sia per il bianco sia per il campione. Ricavare il volume equivalente con un metodo grafico.

Determinazione del punto di equivalenza con il metodo delle derivate

- Calcolare il valore della derivata prima e della derivata seconda dei punti immediatamente prima e dopo il punto di equivalenza; riportare i valori calcolati della derivata seconda, in funzione del volume di titolante, su un grafico. Ricavare il volume equivalente dall'intercetta con l'asse delle ascisse.

Determinazione del punto di equivalenza con il metodo di Gran

- In base alla temperatura misurata, calcolare la pendenza:

$$S = \frac{0,1984 \cdot T(\text{K})}{n}$$

- Per ogni valore di potenziale registrato, sia per il bianco sia per il campione, calcolare poi il valore dell'antilogaritmo:

$$\frac{V_x + V_t}{V_x} \cdot 10^{\frac{E}{S}}$$

- dove • V_x è il volume iniziale • V_t il volume di titolante via via aggiunto.

- Riportare i valori ottenuti su un grafico in funzione del volume di titolante aggiunto. Eliminare i punti che deviano in modo evidente dalla linearità e tracciare le rette che meglio si adattano a quelli rimasti. Calcolare il volume equivalente in base alla distanza fra le intercette delle due rette sull'asse delle ascisse.
- Riportare il valore del volume equivalente determinato con ciascun metodo nella tabella 1 Lab 2.5. Commentare le eventuali differenze fra i risultati ottenuti e stabilire qual è il metodo più rapido e più affidabile.
- La concentrazione dei bicarbonati nell'acqua analizzata è:

$$\begin{aligned} [\text{HCO}_3^-](\text{mg/L}) &= \frac{V_e \cdot N \cdot \text{ME} \cdot 1000}{V_x} = \\ &= 61\,017 \cdot \frac{V_e \cdot N}{V_x} \end{aligned}$$

- dove • N è la normalità di HCl (in eq/L) • ME la massa equivalente di HCO_3^- (61,017) • V_e , il volume di campione (in mL).

Tabella 1 Lab 2.5

Metodo	Volume equivalente (mL)	HCO_3^- (mg/L)
Grafico		
Derivata 1 ^a		
Derivata 2 ^a		
Gran		

ESEMPIO

Titolazione dei bicarbonati in un'acqua potabile. Volume campione 100 mL. Volume ISA (KCl 3 M): 5 mL. Temperatura 18 °C.

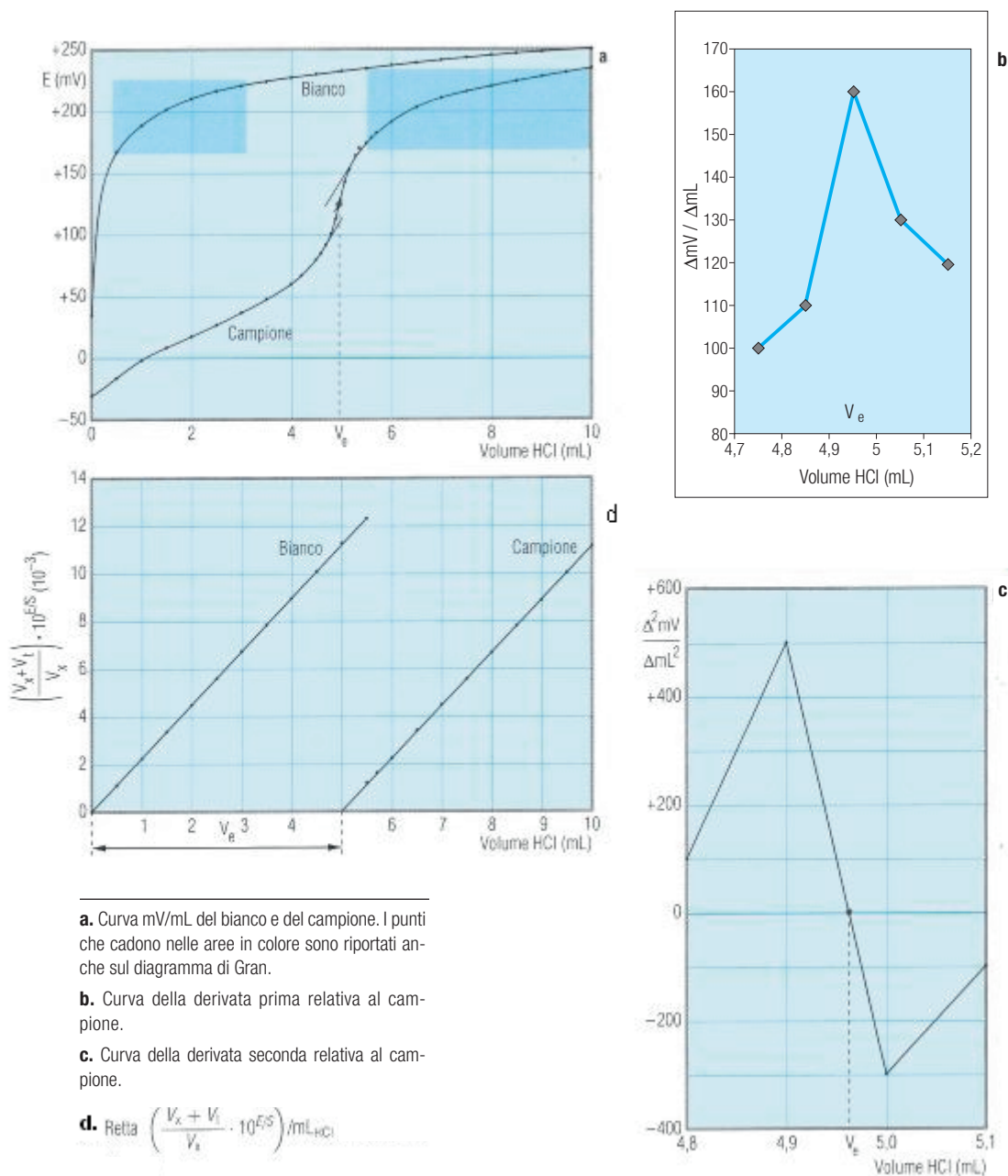
Elettrodo a vetro combinato (Ag/AgCl, KCl 3 M come riferimento).

[Potenziometro Orion mod. 701]

Tabella 2 Lab 2.5 Tabella dei dati e dei calcoli

Volume	E	Derivata prima (dati in grigio chiaro) e seconda (dati in grigio scuro)				Diagramma di Gran				
		mL (HCl)	E (mV)	$\Delta mV/\Delta mL$	$\Delta^2 mV/\Delta mL^2$	mL (HCl)	E (mV)	$\frac{V_x + V_L}{V_x} \cdot 10^5$	E (mV)	$\frac{V_x + V_L}{V_x} \cdot 10^5$
0,00	-30									
0,50	-17									
1,00	-1									
1,50	9									
2,00	18									
2,50	28									
3,00	37									
3,50	48									
4,00	60	4,70	92			0,50	170	884,7		
4,20	67	4,75		100		1,00	191	2054,1		
4,50	80	4,80	102		100	1,50	202	3200,4		
4,70	92	4,85		110		2,00	210	4424,0		
4,80	102	4,90	113		500	2,50	215	5425,7		
4,90	113	4,95		160		3,00	220	6653,9		
5,00	129	5,00	129		-300	3,50	224	7841,0		
5,10	142	5,05		130		4,00	227	8878,4		
5,20	154	5,10	142		-100	4,20	229	9633,3		
5,30	165	5,15		120		4,50	230	10052,8		
5,50	175	5,20	154			5,50			175	1131,2
5,70	183					5,70			183	1559,1
6,00	191					6,00			191	2151,0
6,50	202					6,50			202	3350,7
7,00	209					7,00			209	4449,7
7,50	214					7,50			214	5456,0
8,00	219					8,00			219	6689,8
8,50	223					8,50			223	7881,6
9,00	226					9,00			226	8922,6
9,50	229					9,50			229	10100,8
10,00	232					10,00			232	11434,5

ELABORAZIONI GRAFICHE


Tabella 3 Lab 2.5 Tabella dei risultati

Metodo	Volume equivalente (mL)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)
Grafico	4,95	313
Derivata 1 ^a	4,95	313
Derivata 2 ^a	4,96	315
Gran	4,96	315

Laboratorio 2.6 DETERMINAZIONE DI UNA CONCENTRAZIONE INCOGNITA CON IL METODO DELLA RETTA DI TARATURA IN POTENZIOMETRIA

La determinazione della concentrazione incognita di un analita in una soluzione campione per interpolazione da una retta di taratura è un metodo comunemente adottato quando si utilizzano gli elettrodi selettivi.

Vediamo qui di seguito quali sono i passaggi per realizzare questo metodo in potenziometria.

- Si prepara una soluzione standard concentrata dell'analita e, se necessario, una soluzione standard diluita.
- Si prepara una serie di standard di lavoro (da 3 a 7) diluendo lo standard concentrato o diluito in matracci tarati, in modo tale che le concentrazioni siano via via 10 volte più concentrate. A questi standard si aggiungono tutti i reagenti necessari per eliminare le possibili interferenze e il regolatore di forza ionica (ISA o TISAB) e infine si porta a volume con acqua distillata.
- Si predispongono gli elettrodi e il millivoltmetro per la misura.
- Si registrano i potenziali (in mV) relativi a ogni soluzione standard di lavoro, seguendo le indicazioni del manuale dello strumento.
- Si costruisce un grafico di taratura ponendo in ascissa il logaritmo della concentrazione degli standard e in ordinata il relativo potenziale in mV.
- Si determina l'equazione della retta con il metodo dei minimi quadrati.
- Si prepara una soluzione del campione (diluita o meno, a seconda dei casi) e si procede come per gli standard di lavoro. Come regola generale, si deve procedere in modo tale che la concentrazione della soluzione campione (incognita) sia minore della concentrazione dello standard più concentrato. I segnali raccolti devono cadere all'interno (e possibilmente nella zona centrale) della curva di taratura.
- Si registra il potenziale della soluzione del campione, nelle stesse condizioni in cui sono stati registrati i potenziali standard di lavoro.
- Si interpola la concentrazione della soluzione campione dal grafico di taratura.

Laboratorio 2.7 DETERMINAZIONE DEI FLUORURI IN UN DENTIFRICIO

Metodo della retta di taratura

I fluoruri vengono aggiunti nei dentifrici sotto forma di fluoruro di sodio (NaF), fluoruro di stagno(II) (SnF_2) o monofluorofosfato di sodio ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$) allo scopo di prevenire la carie. I fluoruri, infatti, esercitano un'azione antibatterica soprattutto nei confronti di *Streptococcus mutans* che, metabolizzando i carboidrati (in particolare il saccarosio), forma acidi che intaccano lo smalto dei denti.

L'azione antibatterica di un dentifricio, però, è dovuta solo al fluoruro libero, cioè agli ioni fluoruro che non sono complessati (per esempio da ioni calcio) o adsorbiti sul carbonato di calcio o sul fosfato di calcio (usati come abrasivi nei dentifrici).

Secondo alcuni autori, la concentrazione di fluoruro libero in un dentifricio, dopo una diminuzione iniziale, rimane costante per almeno un anno. Secondo altri, invece, le

perdite di fluoruri iniziano dopo solo quattro mesi di stoccaggio del dentifricio.

La cinetica di idrolisi del monofluorofosfato è molto lenta e dipende fortemente da pH e temperatura; a pH 6, il tempo di dimezzamento del composto è di alcuni anni. Perciò, quando viene utilizzato in un dentifricio, l'aliquota di fluoruro libero è piuttosto bassa.

SCOPO

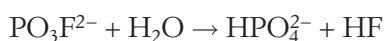
Effettuare una determinazione potenziometrica con il metodo della retta di taratura.

PRINCIPI

Lo ione fluoruro libero viene determinato direttamente sul dentifricio sciolto in acqua, per confronto con una retta di taratura.

Il fluoruro totale, cioè la somma del fluoruro libero e di quello complessato o adsorbito, viene determinato utilizzando un particolare tampone (TISAB) per decomplessare gli ioni fluoruro.

Il monofluorofosfato si idrolizza spontaneamente a fluoruro e ortofosfato:



quando viene trattato con HCl 0,1 M a 70 °C.

APPARECCHIATURA

- Potenzimetro (precisione $\pm 0,1$ mV)
- Elettrodo selettivo ai fluoruri
- Elettrodo di riferimento ad Ag/AgCl a giunzione singola
- Agitatore magnetico con ancorotta
- Becher da 100 mL di plastica
- Matracci tarati da 100 mL di plastica
- Piaccametro con elettrodo a vetro tarato a pH7.

REAGENTI

- **Soluzione standard di fluoruro** Pesare accuratamente 2,210 g di fluoruro di sodio (MM = 41,988) essiccato in stufa a 110 °C per 2 ore; sciogliere in 1 L di acqua distillata in matraccio tarato. Conservare in bottiglia di politene. Questa soluzione contiene 1000 $\mu\text{g/mL}$ di fluoruro
- **Soluzione tampone TISAB** (*Total Ionic Strength Adjustment Buffer*) Sciogliere 58 g di NaCl, 61,5 g di CH_3COONa e 0,294 g di citrato di sodio tribasico diidrato ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in 700 mL di grado analitico distillata; aggiungere 16 mL di CH_3COOH glaciale. Infine, portare a pH 5,5 con NaOH al 20%. Diluire a 1 L in un matraccio tarato con acqua di grado analitico
- **Soluzione di HCl 0,1 N**, diluire 8 mL di HCl al 37% in acqua di grado analitico
- **Soluzione di NaOH al 20%**

PROCEDIMENTO

Retta di taratura

Senza TISAB

1. A partire dalla soluzione standard di fluoruro (1000 $\mu\text{g/mL}$), preparare, per diluizioni successive, una serie di matracci tarati, soluzioni con concentrazione: 0,1-1-10 e 100 $\mu\text{g/mL}$.

2. Impostare sullo strumento la temperatura delle soluzioni; immergere gli elettrodi nello standard a 10 µg/mL.
3. Impostare l'indicatore per la lettura relativa del potenziale e azzerare lo strumento.
4. Procedere alla lettura del potenziale per tutte le soluzioni standard, partendo da quella più diluita, sotto agitazione.
5. Risciacquare e asciugare gli elettrodi dopo ogni misura.

Con TISAB

- Si procede esattamente come sopra, mescolando 25 mL di TISAB con 25 mL di ogni standard.

ANALISI DEI CAMPIONE

Fluoruro libero

- Sciogliere 200 mg di dentifricio in 50 mL di acqua distillata. *In alternativa:* dissolvere 1 g di dentifricio in 250 mL di acqua distillata in un matraccio tarato e prelevarne 50 mL.
- Disperdere bene il campione utilizzando l'agitatore magnetico. Leggere direttamente, sotto agitazione, il potenziale e confrontare il valore con la prima retta di taratura.

Fluoruro totale

- Sciogliere 200 mg di dentifricio in 50 mL di acqua distillata. *In alternativa:* prelevare 50 mL della soluzione preparata per la determinazione del fluoruro libero.
- Dopo avere disperso il campione, aggiungere 50 mL di TISAB. Leggere direttamente, sotto agitazione, il potenziale e confrontare il valore con la seconda retta di taratura.

Monofluorofosfato

- Sciogliere 400 mg di dentifricio in 30 mL di HCl 0,1 N in un becher di plastica da 100 mL. Lasciare a bagnomaria a 70 °C, sotto agitazione, per almeno 1 ora. Raffreddare e neutralizzare con NaOH al 20% utilizzando il piaccmetro.
- Portare a volume in matraccio tarato da 100 mL con acqua di grado analitico. Prelevare 25 mL di soluzione, trasferirla in becher di plastica da 100 mL e aggiungere 25 mL di TISAB. Leggere direttamente, sotto agitazione, il potenziale e confrontare il valore con la seconda retta di taratura.

ELABORAZIONE DEI DATI

Calcolare la concentrazione di ioni fluoruro e di monofluorofosfato (in mg/kg) mediante le seguenti relazioni:

$$F^{-}(\text{mg/Kg}) = \frac{C \cdot 50 \cdot 100}{1000 \cdot m} = 5 \cdot \frac{C}{m}$$

$$Na_3PO_3F(\text{mg/Kg}) = \frac{C \cdot 100 \cdot 100 \cdot MM_{Na_2PO_3F}}{1000 \cdot m \cdot MM_F} = 75,77 \cdot \frac{C}{m}$$

dove • C indica i mg/L di fluoruro ricavati dalla retta di taratura • m la massa di dentifricio • $MM_F = 18,9984$ • $MM_{Na_2PO_3F} = 143,95$.

OSSERVAZIONI

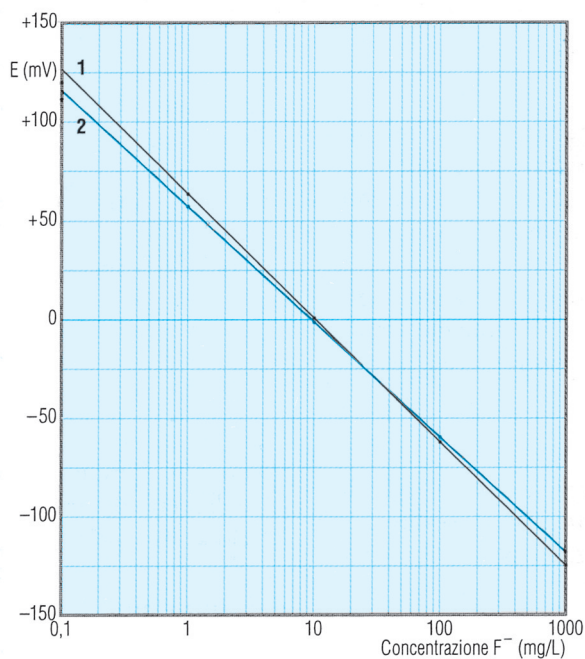
Tutte le soluzioni devono essere alla stessa temperatura. La lettura del potenziale deve essere registrata quando si ottiene un valore stabile.

Prova effettuata su un dentifricio con un contenuto dichiarato di 1,00 g di monofluorofosfato di sodio/100 g. [Potenziometro Orion mod. 701, elettrodo per fluoruri Orion]

ESEMPIO

Tabella 1 Lab 2.7

Concentrazione F ⁻ (g/mL)	mV (senza TISAB)	mV (con TISAB)
0,1	+117,8	+110,3
1	+63,7	+57,6
10	+0,2	-0,2
100	-63,5	-59,5
1000	-122,6	-118,6



Retta di taratura con TISAB (1)
e senza TISAB (2).

ELABORAZIONE DEI DATI

La prova ha fornito i seguenti risultati:

	B (g)*	V (mL)*	mVrel	C**
F ⁻ libero	1,2736	250	+41,1	2,35
F ⁻ totale	1,2736	250	+26,7	3,45
F ⁻ idrolizzato	0,268	100	+26,3	3,50

* **B** è la massa di dentifricio sciolta in un volume **V** di soluzione campione.

** **C** è la concentrazione di F⁻ (in mg/L) ricavata dalle rette di taratura.

$$F^- \text{ libero} = 5 \cdot \frac{2,35}{1,2736} \cdot \frac{250}{50} = 46,13 \text{ (mg/100 g)}$$

$$F^- \text{ totale} = 5 \cdot \frac{3,45}{1,2736} \cdot \frac{250}{50} = 67,72 \text{ (mg/100 g)}$$

$$Na_2PO_3F \text{ totale} = 75,77 \cdot \frac{3,50}{0,268} = 989,53 \text{ (mg/100 g)}$$