

## Polarografia ed elettrodo a mercurio gocciolante (*dropping mercury electrode, DME*)

Tra le tecniche voltammetriche la più antica è la polarografia, inventata dal grande elettrochimico ceco Jaroslav Heyrovsky, premio Nobel 1959 per la Chimica.

In pratica è una voltammetria fatta

- scandendo il potenziale lentamente (quindi i segnali hanno forma a gradino), generalmente nel senso delle riduzioni (vedi sotto);
- usando come *working* un elettrodo di mercurio gocciolante (*dropping mercury electrode DME*).

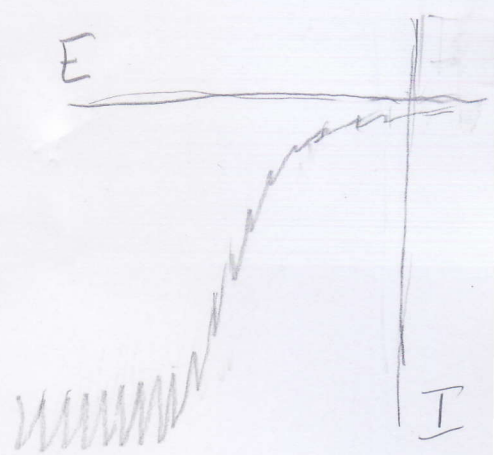
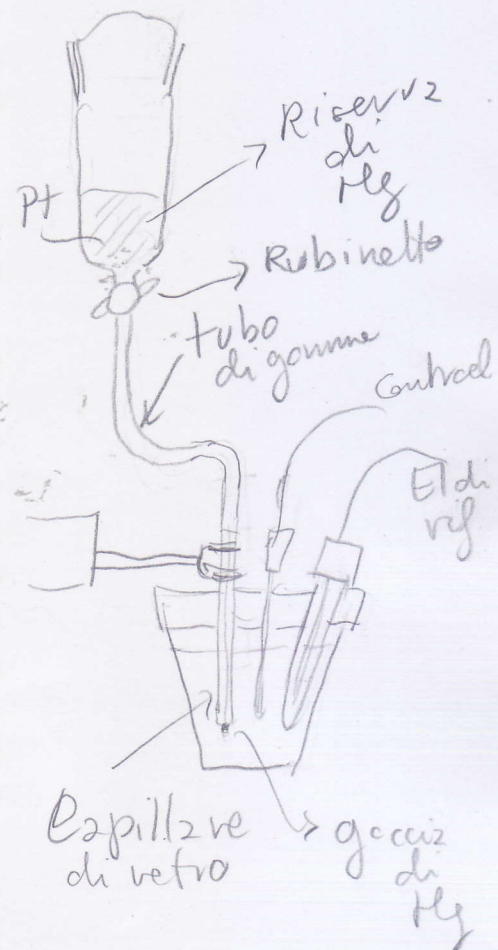
Questo elettrodo è composto da una riserva di Hg (da cui esce un contatto in Pt per il collegamento con il potenziostato), posizionata in alto, dalla quale, aprendo un rubinetto, il mercurio scende in un tubo di gomma in un capillare di vetro immerso nella soluzione di lavoro. All'uscita del capillare si formano quindi goccioline di Hg che cadrebbero quando la tensione superficiale è superata dalla gravità; tuttavia si forza con un martelletto la caduta anticipata delle gocce (tipicamente con frequenza tra 1 e 3 s). Siccome dunque l'area dell'elettrodo ciclicamente cresce e (quasi) si azzerà il segnale, macroscopicamente a gradino, ha una struttura fine a squama di pesce (figura) anche se le oscillazioni vengono smorzate dalla funzione di *damping*.

L'elettrodo a mercurio, pur complesso da gestire e non ecologico, presenta i seguenti vantaggi:

- Si rinnova di continuo una superficie pulita e riproducibile;
- Su di esso la riduzione di  $H^+$  a  $H_2$  è cineticamente molto impedita (si dice che Hg ha una "alta sovratensione di idrogeno") e avviene quindi a potenziali molto negativi (al contrario per esempio dell'elettrodo di Pt), lasciando così un'ampia finestra di potenziale libera per studiare in acqua specie che si riducono;
- Su di esso è invece termodinamicamente favorita la riduzione di molti ioni metallici al corrispondente  $Me(0)$ , perché questo viene inglobato nel mercurio formando un amalgama. Quindi il mercurio è un ottimo elettrodo per analizzare cationi metallici in acqua.

Difetti:

- Va gestito con cautela per non avvelenare l'ambiente
- Non è adatto a studiare specie che si ossidano perché la finestra di potenziali in ossidazione è presto limitata dall'ossidazione del mercurio stesso (a  $HgO$ , o ancor prima a  $Hg_2X_2$  se sono presenti alogenuri X)



Segnale polarografico  
(con oscillazioni  
preziosamente  
smorzate)

## **Elettrodi di mercurio "a goccia pendente" per voltammetrie cicliche, a impulsi e di stripping** (*Hanging Drop Mercury Electrodes*, HDMEs)

Si possono anche eseguire su Hg voltammetrie cicliche, quindi scandendo il potenziale velocemente con un'onda triangolare e ottenendo segnali a picco con eventuali ritorni, o voltammetrie a impulsi o di stripping. In questo caso la goccia/elettrodo working deve essere la stessa in tutto l'esperimento. Per questo si può usare un "elettrodo di mercurio a goccia pendente" *Hanging Drop Mercury Electrode* HDME, in cui da una piccola riserva viene spinto Hg in un capillare (manualmente, girando una vite micrometrica che fa avanzare un puntale che spinge Hg verso il basso o automaticamente, con un flusso di azoto governato da una valvola, in ambedue i casi potendo regolare riproducibilmente la dimensione della goccia che si forma all'estremità del capillare) creando una goccia al termine di esso, di dimensioni tali da resistere per tutto l'esperimento (tenendo conto della tensione superficiale e anche della chiusura a tenuta della riserva).

### **Ultramicroelettrodi (UME) e nanoelettrodi**

Sono elettrodi di lavoro (di diversi materiali) molto piccoli, di solito a disco ingabbiato nel vetro, con diametro dall'ordine dei micron all'ordine dei nanometri.

Su questi elettrodi, pur di complicata gestione, è possibile effettuare voltammetrie in condizioni estreme (altissime velocità di scansione, solventi a bassa costante dielettrica, assenza di elettrolita di supporto...).

## Tecniche amperometriche

Si basano sulla correlazione, in adatte condizioni di potenziale, tra corrente e concentrazione di un analita, e quindi sono tipicamente tecniche di analisi quantitativa.

Comprendono:

- Titolazioni, in cui la corrente è solo un indicatore del progredire della titolazione, e la concentrazione dell'incognito si ricava secondo la stechiometria della reazione di titolazione, in base alla concentrazione del titolante e al volume corrispondente al punto finale rilevato appunto amperometricamente; si dividono in titolazioni amperometriche a tre e a due elettrodi; la più nota è il metodo di Karl Fisher per la determinazione di acqua in tracce;
- Metodi diretti, in cui la concentrazione si ricava dalla corrente misurata, previa taratura; il più noto è il sensore amperometrico di Clark per misure di ossigeno disciolto nei fluidi. Appartengono a questa categoria anche i biosensori amperometrici e nasi elettronici e lingue elettroniche da essi derivati.

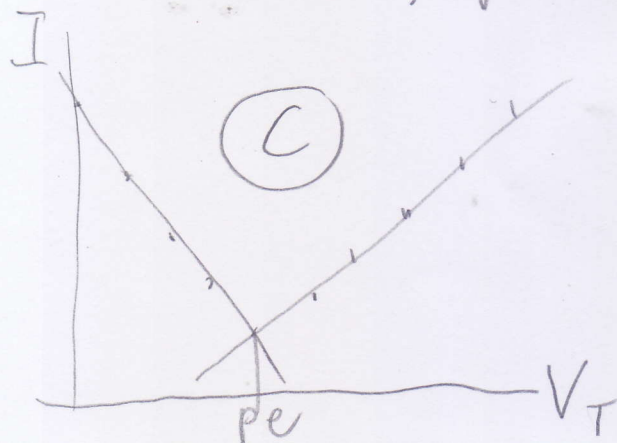
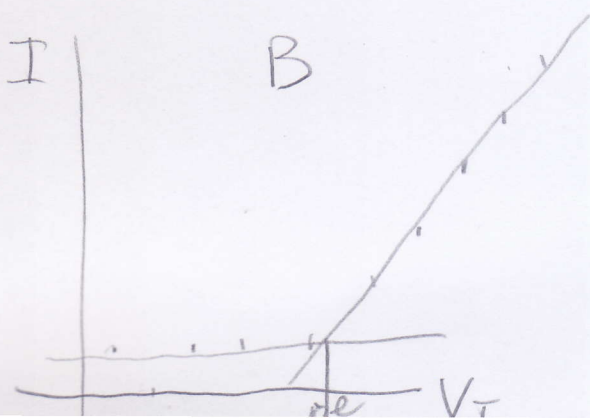
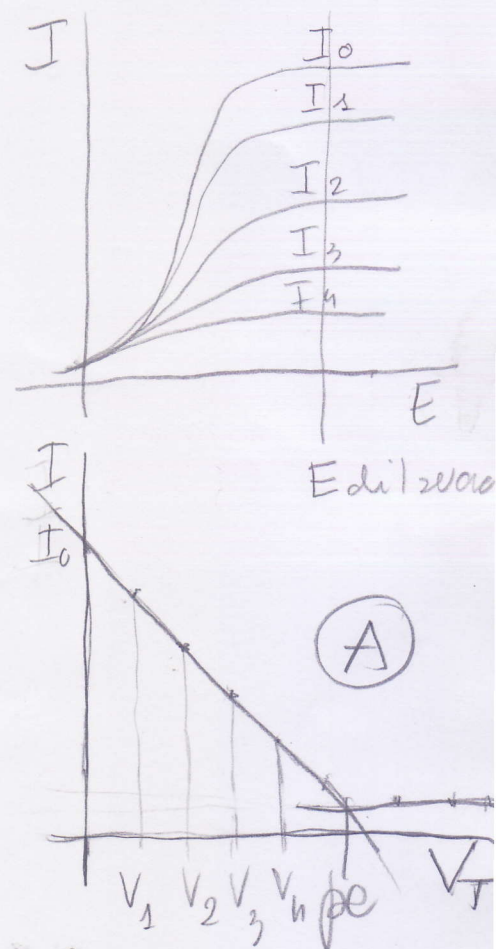
### Titolazioni amperometriche a tre elettrodi

Il *setup* a tre elettrodi è simile a quello per una voltammetria. Da una prova voltammetrica si può individuare un potenziale dell'elettrodo di lavoro (riferito all'elettrodo di riferimento a potenziale costante) a cui è elettroattivo (e in condizioni di corrente limite, proporzionale alla concentrazione) per esempio il titolando. Ci si mette a questo potenziale e si comincia a titolare. Ad ogni aggiunta la corrente calerà linearmente fino ad azzerarsi (quasi, perché c'è ancora la corrente capacitiva di fondo), mantenendosi poi costante. Avremo quindi un grafico come in Figura A, e il p.e. corrisponderà all'incrocio dei due rami lineari.

Se invece scegliamo un potenziale a cui è elettroattivo il titolante, la corrente sarà (quasi) zero fino al p.e. e poi crescerà in modo lineare (Figura B).

Se invece scegliamo un potenziale a cui sono elettroattivi sia titolando sia titolante la forma è quella di Figura C.

(Ovviamente le correnti sono positive se le reazioni sono ossidazioni; con riduzioni i grafici di cui sopra risulterebbero capovolti nel versante negativo delle correnti, anche se per comodità si può mettere in grafico il valore assoluto della corrente).



## Titolazioni amperometriche a due elettrodi

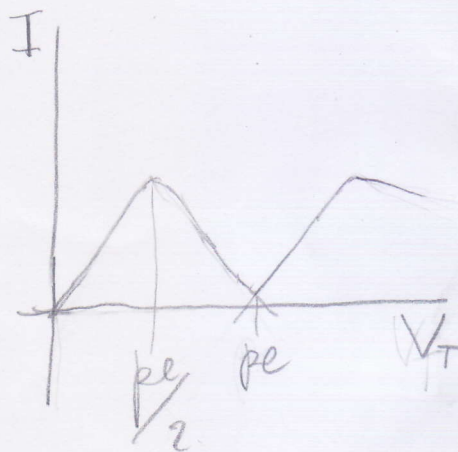
Il *setup* a tre elettrodi consente di controllare il potenziale dell'elettrodo di lavoro, ma è costoso e richiede un potenziostato, che possa gestire appunto un sistema a tre elettrodi.

In alternativa si può lavorare con solo due elettrodi ed un più economico semplice alimentatore; in questo caso non possiamo più controllare il potenziale di uno degli elettrodi; però possiamo controllare la differenza di potenziale tra i due elettrodi. Se la **manteniamo molto piccola (per es. 80-100 mV)** l'unico modo semplice perché circoli una corrente faradica, avendo quindi una ossidazione sull'anodo e una riduzione sul catodo, è che siano copresenti i due partner (specie ossidata e specie ridotta) di una coppia redox chimicamente ed elettrochimicamente reversibile o quasi (che in CV danno un picco di andata e un picco di ritorno distanti circa 60 mV).

Esempi:

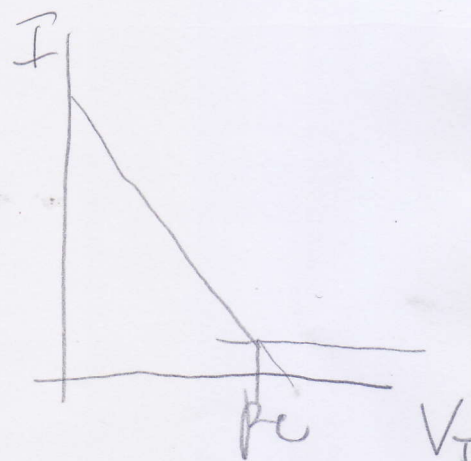
- *Titolazione di  $Fe^{2+}$  con  $Ce^{4+}$*

Partiamo con il solo  $Fe^{2+}$ , quindi con corrente 0. Aggiungendo  $Ce^{4+}$ , viene convertito gradualmente in  $Fe^{3+}$ ; abbiamo così entrambi i membri della coppia redox reversibile  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  e può circolare corrente. Questa fino al punto di semititolazione ha  $Fe^{3+}$  come reagente limitante e quindi cresce; poi  $Fe^{2+}$  diviene reagente limitante e quindi la corrente cala fin (quasi) ad azzerarsi al punto di equivalenza. A questo punto si è formato  $Ce^{3+}$  in moli pari a  $Fe^{2+}$  iniziale e dall'aggiunta successiva comincia ad aggiungersi  $Ce^{4+}$  in eccesso, formando una nuova coppia redox reversibile. La corrente risale ( $Ce^{4+}$  reagente limitante cresce) fino a quando le moli di  $Ce^{4+}$  sono uguali alle moli di  $Ce^{3+}$ , poi  $Ce^{3+}$  diventa reagente limitante e la corrente cessa di crescere, anzi decresce leggermente per effetto della diluizione.



- *Titolazione di  $I_3^-$  con  $S_2O_6^{2-}$*

Si parte con il titolando  $I_3^-$  (iodio  $I_2$  complessato con ioduro I<sup>-</sup> per solubilizzarlo), che implica normalmente la presenza di ioduro in eccesso. Abbiamo entrambi i membri della coppia redox e tra i due elettrodi circola una certa corrente (dipendente da  $I_2$  reagente limitante). Aggiungendo tiosolfato lo iodio si riduce a ioduro (mentre il tiosolfato si ossida a tetrato) e quindi la sua concentrazione cala; linearmente cala con essa la corrente fino ad azzerarsi al pe (quasi, perché resta ovviamente la corrente capacitiva di fondo), mantenendosi poi costante senza risalire, perché la coppia tiosolfato/tetrato (quest'ultima specie dimerica) che si forma a partire da quel momento, non è una coppia reversibile, a differenza di quella iodio/ioduro,.



- *Titolazione di tracce di acqua con il reattivo di Karl Fischer*

E' un metodo molto usato per determinare la quantità di acqua in tracce in liquidi, solidi e gas; casi classici sono solventi organici, prodotti alimentari (per es. miele)...

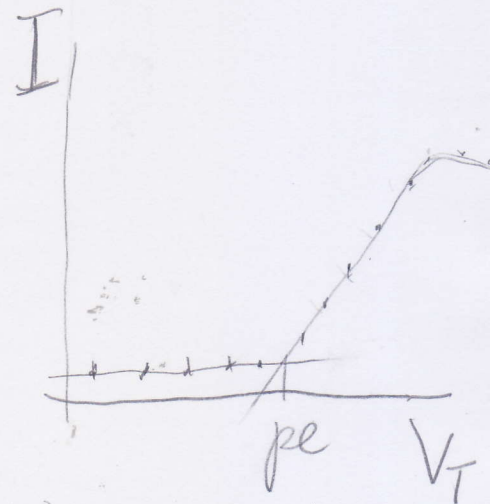
Nella formulazione originale del suo inventore il reattivo è composto da iodio, anidride solforosa, metanolo e piridina, e quindi è color marrone scuro (per la presenza dello iodio). la reazione con acqua è complessa, ma sostanzialmente lo iodio reagisce 1:1 con acqua riducendosi a ioduro mentre l'anidride solforosa si ossida ad anidride solforica. Quindi ogni goccia del reattivo prima del  $p_e$  si scolora e la titolazione si potrebbe seguire anche colorimetricamente; però il viraggio sarebbe da giallo pallido a incolore e per meglio evidenziare il p.e. la si segue amperometricamente. In questo caso dall'inizio ho corrente 0 (o quasi) perché ho solo lo ioduro in quantità crescenti (anche se nei transienti di ciascuna aggiunta la corrente temporaneamente cresce per poi tornare alla base perché la ossidoriduzione non è velocissima e quindi è temporaneamente presente anche iodio; questo effetto, che aumenta avvicinandosi al  $p_e$ , è confermato dal fatto che occorre qualche istante anche per vedere la scolorazione completa del reattivo aggiunto). Solo dopo il  $p_e$  ho la coppia iodio/ioduro (con iodio reagente limitante) e quindi la corrente cresce linearmente fino a quando iodio e ioduro sono stechiometricamente equivalenti; poi diventa limitante lo ioduro e quindi la corrente non cresce più ma anzi decresce leggermente per effetto della diluizione.

Per standardizzare il reattivo si può per esempio utilizzare un sale con un numero noto di molecole di acqua di cristallizzazione.

### **Sensore di Clark per misure di ossigeno disciolto in un liquido**

In questo caso la concentrazione dell'analita (l'ossigeno) viene ricavata direttamente dalla corrente, previa taratura.

Il sensore è costituito da un catodo di Pt e un anodo di Ag, tra i quali viene erogata una opportuna differenza di potenziale, immersi in una soluzione salina in contatto con l'esterno tramite una membrana gas permeabile. L'ossigeno entra attraversando la membrana dal fluido esterno (del quale si vuole misurare la concentrazione di ossigeno) nella soluzione interna del sensore, equilibrandosi con la essa; in sua presenza si può osservare una corrente, perché il gas si riduce al catodo mentre l'anodo si ossida ad AgCl. La corrente è proporzionale alla concentrazione di  $O_2$  nella soluzione interna che a sua volta è proporzionale a quella nel fluido da analizzare; quest'ultima si ricava dunque per taratura. Esiste anche una versione con elettrodi scelti in modo tale che non sia richiesta una alimentazione, ma in presenza di ossigeno circola spontaneamente una corrente.



## Biosensori elettrochimici

Sfruttano un **elemento biologico** (enzima, cellula, anticorpo, frammento di filamento DNA o di un suo analogo...) in grado di effettuare il **riconoscimento** di una certa specie o gruppo di specie (per esempio l'enzima glucosidasi per il glucosio, l'enzima ureasi per l'urea, l'enzima perossidasi per i perossidi, un filamento di DNA per il suo complementare...), **generando una specie che sia rilevabile elettrochimicamente**.

Questa **trasduzione** elettrochimica é spesso di tipo **amperometrico** (cioé in termini di corrente osservata sotto opportuna differenza di potenziale) o **potenziometrico** (cioé in termini di differenza di potenziale misurata in una opportuna pila, anche basata su un ISE).

Naturalmente particolarmente importante e delicato é il **contatto** tra l'elemento biologico sensore e l'elettrodo trasduttore.

## Nasi e lingue elettroniche

Un problema molto complesso é la **valutazione di odori e sapori**, con un responso che va oltre la semplice analisi qualitativa e quantitativa ("che sostanza é?", "in che concentrazione?"), per esempio del tipo "é buono?", "é gradevole?", "é di buona qualità?", "é tossico?", "é anomalo?", e che per questo é tipicamente affidato a valutatori umani, che utilizzano il loro olfatto (per gli odori) oppure il loro gusto (per i sapori), con il cervello che valuta l'insieme delle risposte dei molteplici recettori presenti nel primo caso nel naso e nel secondo caso nella lingua, come una "impronta globale", da paragonarsi con l'esperienza pregressa.

Di recente si sono sviluppati sistemi che ne imitano l'azione (**nasi elettronici per vapori, lingue elettroniche per fluidi**). Essi sono costituiti da un insieme di tanti piccoli sensori le cui risposte vengono analizzate globalmente da un opportuno protocollo (per esempio tipo rete neurale artificiale) che giudica appunto l'impronta complessiva delle informazioni addestrandosi con l'esperienza.

Applicazioni:

- In industria, per il controllo qualità (controllo di reagenti e prodotti, verifica dell'origine di un prodotto, controllo dello stato di conservazione...), per esempio nei settori agroalimentare e farmaceutico;
- In medicina (rivelazione di stati patologici)
- In ambiente (allarme per condizioni di inquinamento/tossicità)
- Per la sicurezza e la prevenzione di crimini