



# **ELETTROCHIMICA SECONDA PARTE**

*ROSALBA CARBONIERE 0123003217*

*MARTINA CIPOLLETTA 0123002879*

*AURORA GIGLIO 0123003449*

*ROSA NAPPO 0123003220*

*FRANCESCA SALZA 0123002802*

*GIUSEPPINA URSINO 0123002938*

*MARIA FRANCESCA ZAMBRANO 0123002767*



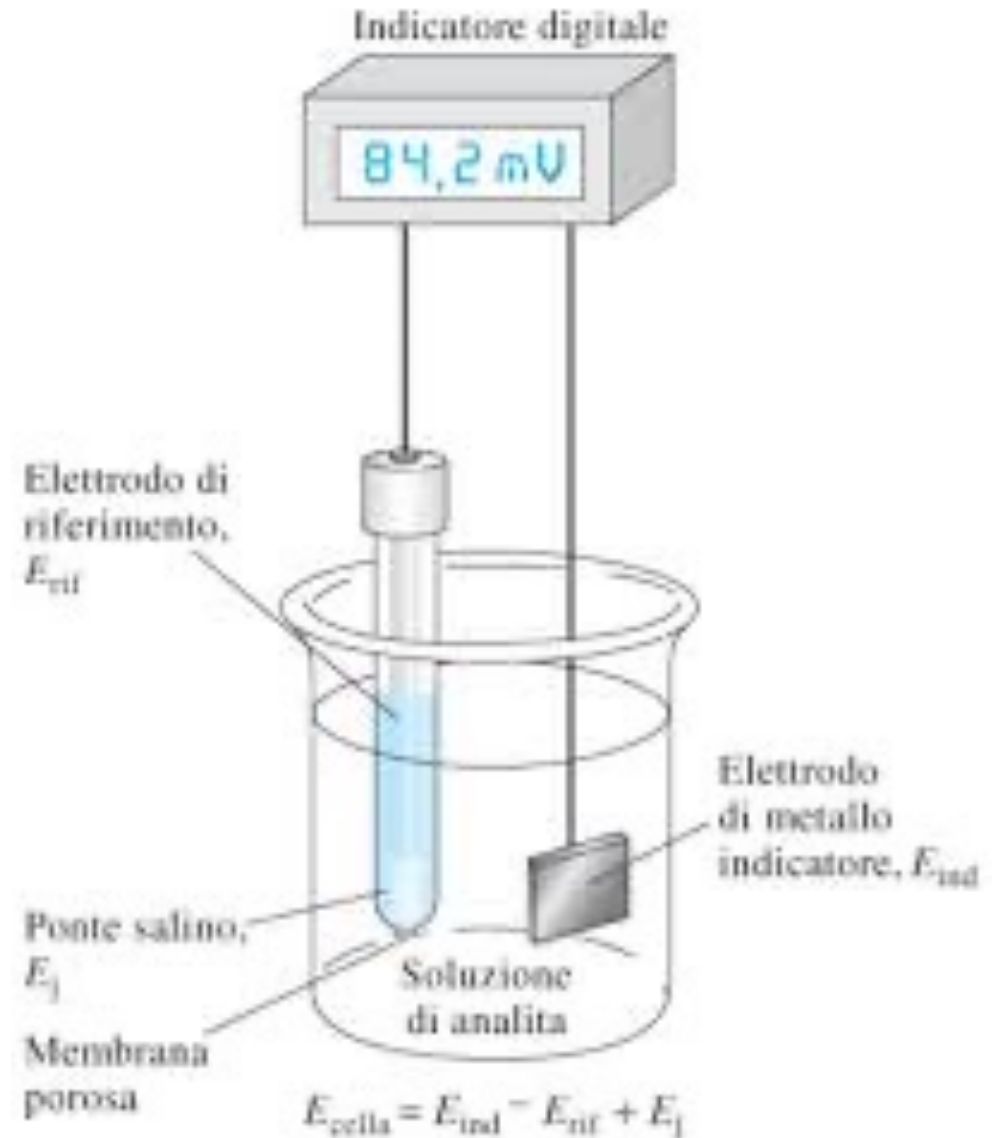
# Potenziometria

- La potenziometria è una tecnica analitica che si basa sulla misura di differenze di potenziale nelle celle elettrochimiche o pile in condizioni di equilibrio (assenza di corrente).
- Le tecniche potenziometriche sono state utilizzate per individuare i punti finali nelle titolazioni ed inoltre vengono usate anche negli studi di base per determinare le costanti di equilibrio termodinamiche quali  $K_a$ ;  $K_b$ ;  $K_{ps}$
- L'attrezzatura per i metodi potenziometrici comprende:
  - Elettrodo di riferimento
  - Elettrodo indicatore
  - Strumento di misura del potenziale



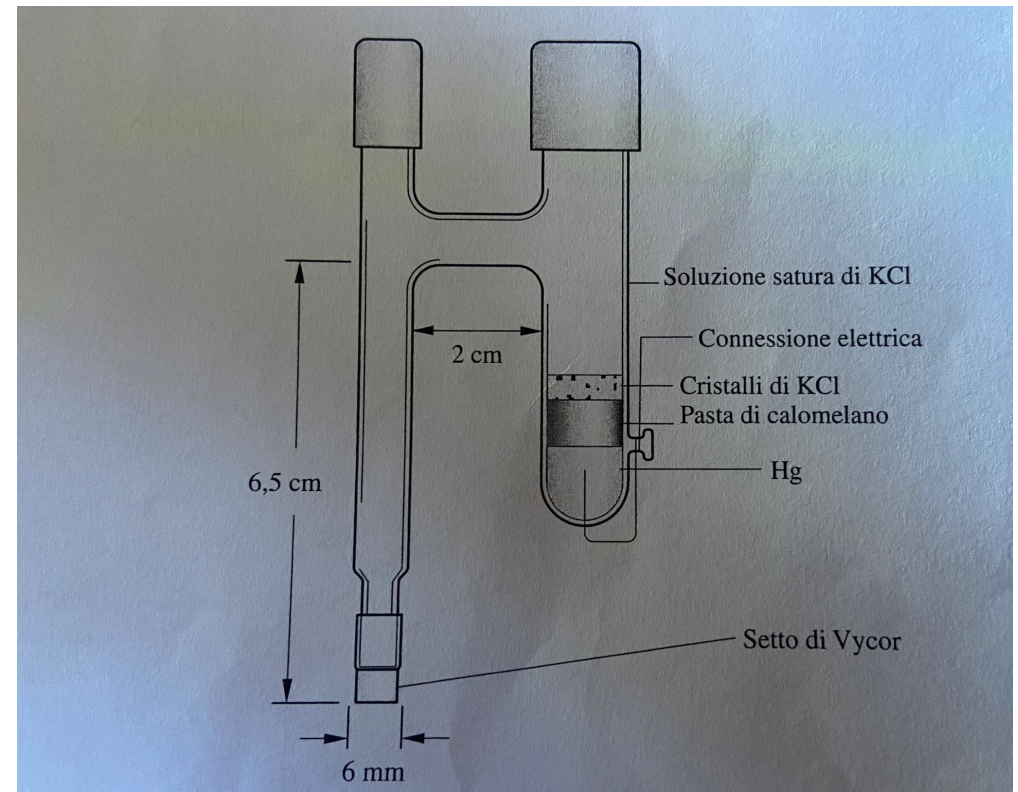
# Cella per analisi potenziometrica

1. **Elettrodo di riferimento:** semicella a potenziale elettrodico noto indipendente dalla concentrazione dell'analita.
2. **Elettrodo indicatore:** ha un potenziale che dipende dall'attività dell'analita.
3. **Ponte salino:** previene il mescolamento dei componenti della soluzione con quelli dell'elettrodo di riferimento.



# Elettrodo di riferimento a calomelano

Un elettrodo di riferimento a calomelano è composto da mercurio a contatto con una soluzione satura di cloruro di mercurio detta **calomelano** e da una concentrazione nota di cloruro di potassio.



## Elettrodo di riferimento ad argento/cloruro di argento

- Il Sistema di elettrodi di riferimento più comune consiste in un elettrodo di argento immerso in una soluzione di cloruro di potassio saturo di cloruro di argento.

**Ag | AgCl (saturo), KCl(saturo)**



# Elettrodi indicatori

Un elettrodo indicatore ideale deve rispondere in modo rapido e riproducibile alla variazione di attività dell'analita.

Gli elettrodi indicatori possono essere di 3 tipi:

- Metallici
- A membrana
- A transistor ad effetto di campo ionoselettivi

Gli elettrodi metallici sono suddivisi in:

- **Prima specie:** è un elettrodo di metallo puro, direttamente in equilibrio con il suo catione presente nella soluzione
- **Seconda specie:** I metalli non solo servono come elettrodi indicatori per il loro rispettivo catione ma possono essere utilizzati anche per misurare l'attività di anioni che formano precipitati poco solubili o complessi stabili con tali cationi.
- **Elettrodi metallici inerti per sistemi redox:** Materiali quali: platino, oro, palladio o la grafite possono essere utilizzati per monitorare i sistemi redox.

# Elettrodi a membrana o iono-selettivi (ISE)

Per molti anni, il metodo più conveniente per la determinazione del pH si è basato sulla misura del potenziale che si sviluppa attraverso una sottile membrana di vetro che separa due soluzioni con differenti concentrazioni di ioni idrogeno

Tipi di elettrodi ISE:

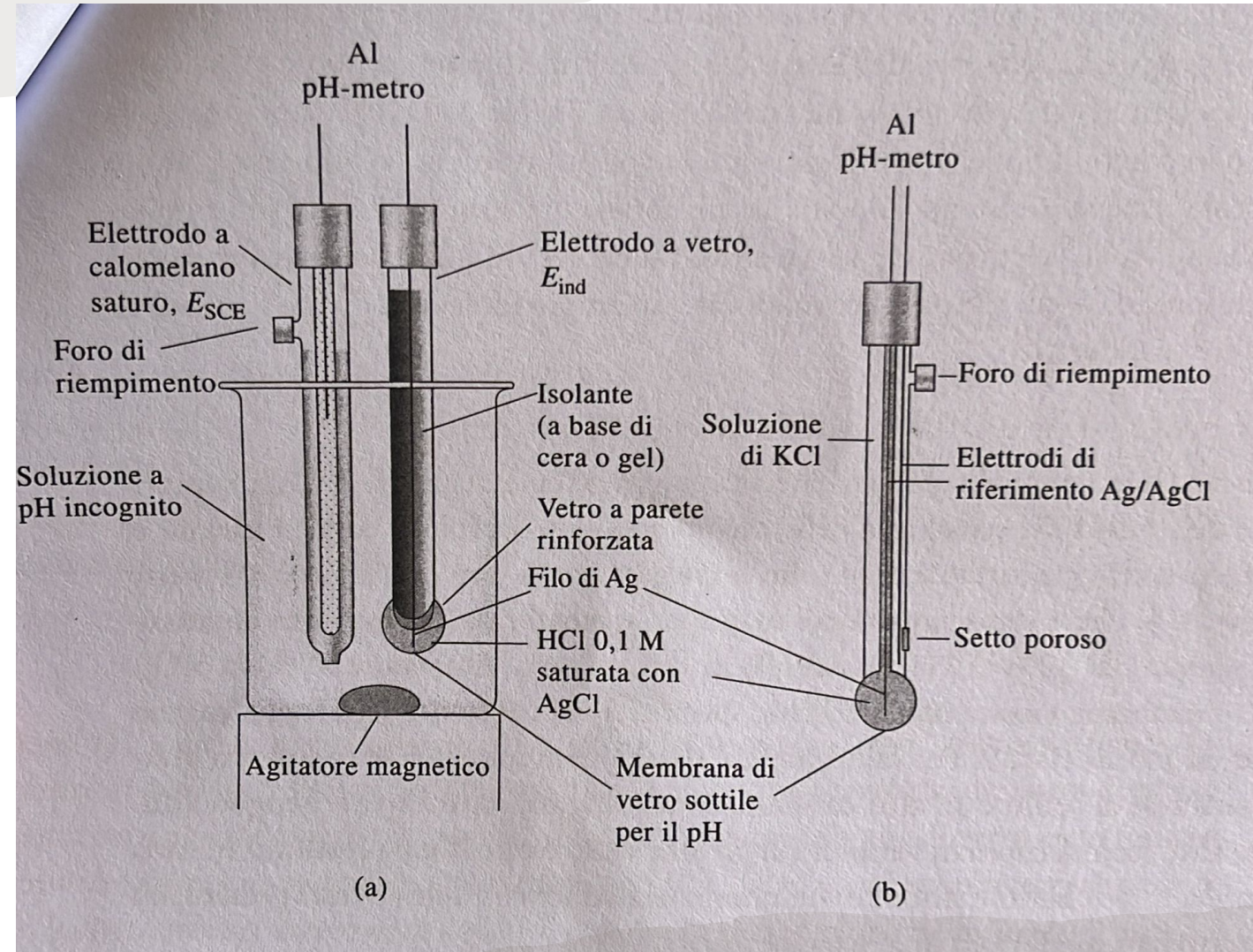
- *Elettrodi a membrana di vetro*
- *Elettrodi a membrana liquida*
- *Elettrodi a membrana cristallina*



# Elettrodo a vetro per le misure di pH

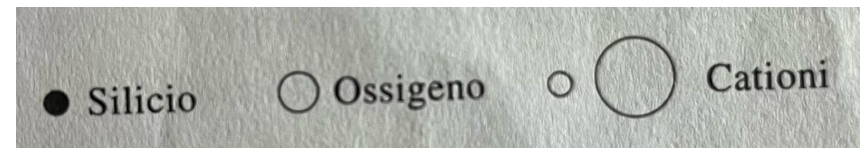
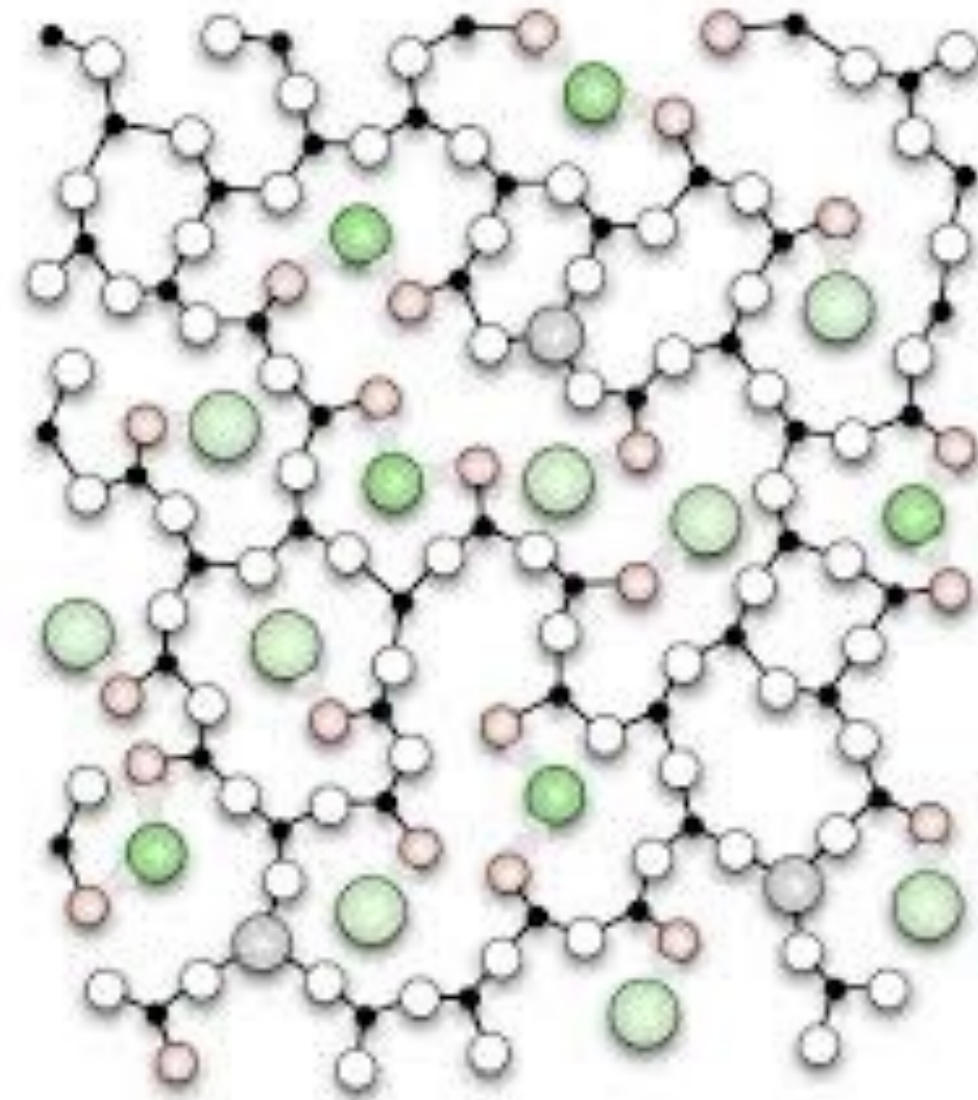
La cella per la misura di pH è formata da:

- Un elettrodo a indicatore di vetro
- Un elettrodo di riferimento a calomelano saturo
- Un secondo elettrodo ad argento/cloruro di argento che funge da riferimento interno per l'elettrodo a vetro.



# La composizione e la struttura della membrana di vetro

- ❖ La composizione del vetro con cui è realizzata la membrana sensibile al pH è determinante per il funzionamento del dispositivo: Si tratta di un silicato formato da **SiO<sub>2</sub> (circa 70%), Na<sub>2</sub>O (22%) e CaO (6%)**
- ❖ Affinché il dispositivo possa funzionare:
  - Il vetro dev'essere igroscopico, ossia deve favorire l'ingresso di molecole di acqua che consentano lo spostamento degli ioni all'interno.
  - Le parti sensibili dell'elettrodo a vetro (ossia le superfici interna ed esterna del bulbo) devono essere costantemente idratate.



# Potenziali di membrana

Il potenziale che si sviluppa in una cella con elettrodo a vetro per la misura del pH può essere espresso dalla somma di quattro contributi:

1.  **$E_{Ag, AgCl}$**  ;
2.  **$E_{SCE}$**  ;
3.  **$E_j$ : potenziale di giunzione**
4.  **$E_b$ : potenziale di interfase**

## **Potenziale di interfase ( $E_b$ )**

Il potenziale di interfase è determinato dai potenziali  $E_1$ ,  $E_2$  che si sviluppano alle 2 superficie della membrana di vetro.

$E_1$  = si riferisce all'interfase tra la superficie esterna del vetro e la soluzione dell'analita.

$E_2$  = corrisponde all'interfase tra la superficie interna della membrana di vetro e la soluzione interna.



# Potenziale di asimmetria

Quando identiche soluzioni ed identici elettrodi di riferimento sono posti ai due lati di una membrana di vetro, il potenziale di interfase dovrebbe essere pari a 0. In realtà si osserva un piccolo potenziale chiamato **potenziale di asimmetria**, le cui cause sono ignote ma talvolta includono delle differenze tra le due superficie della membrana determinate al momento della sua fabbricazione.

# ***Errore alcalino e acido***

Nonostante la misurazione del pH sia forse la più comune in campo chimico, essa è soggetta a numerosi tipi di limitazioni.

- ***L'errore alcalino:*** L'elettrodo a vetro ordinario diventa sensibile agli ioni di metalli alcalini e dà letture basse a valori di pH maggiori di 9. L'errore alcalino dipende dalla tipologia di elettrodo a vetro (dunque dalla composizione del vetro stesso)
- ***L'errore acido:*** I valori registrati dall'elettrodo a vetro tendono ad essere un po' alti quando il pH è inferiore a circa 0.5.
- ***La disidratazione:*** Una membrana disidratata può provocare una irregolare prestazione dell'elettrodo.

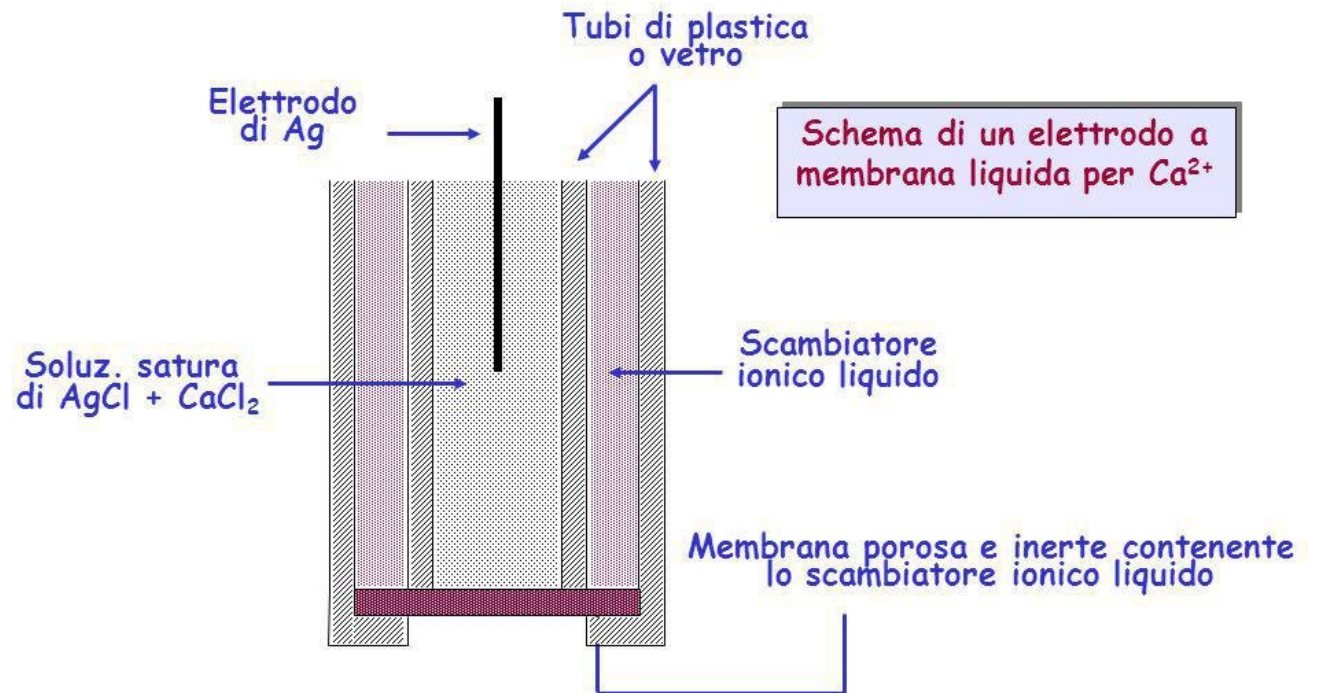


# ***Elettrodi a membrana liquida***

Il potenziale degli elettrodi a membrana liquida si sviluppa fra la soluzione contenente l'analita e uno scambiatore ionico liquido che si lega selettivamente con lo ione analita.

Uno degli elettrodi a membrana liquida più comuni è quello impiegato per la quantificazione del  $\text{Ca}^{2+}$ , in cui lo scambiatore è un dialchil-fosfato di calcio.

## **Elettrodi a membrana liquida**

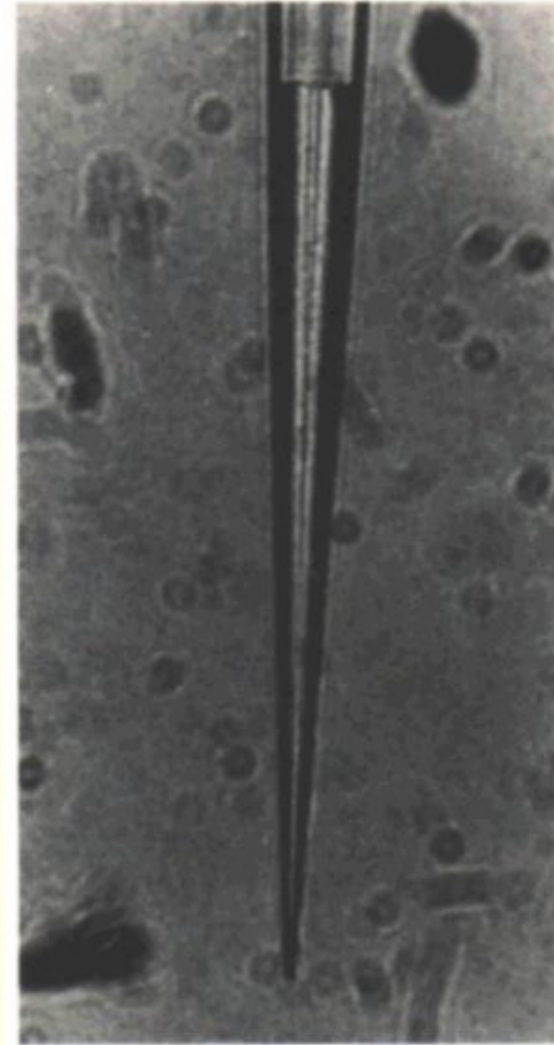


Lo scambiatore ionico (in questo caso un dialchilfosfato di calcio) è incorporato nella membrana

## Elettrodi ionoselettivi a membrana liquida

Microelettrodi ionoselettivi possono essere impiegati per misurare attività ioniche all'interno di un organismo vivente.

Fotografia di un microelettrodo a scambiatore ionico liquido per potassio con 125  $\mu\text{m}$  di scambiatore ionico all'interno della punta.



# ***Elettrodi a membrana cristallina***

---

Tutti gli elettrodi ionoselettivi a membrana solida sfruttano le particolari proprietà conduttrici di alcuni cristalli che si comportano come conduttori di seconda specie. Questi cristalli possiedono l'importante caratteristica di avere delle lacune ioniche, cioè dei siti del reticolo cristallino in cui manca lo ione che dovrebbe occuparli. In questi materiali, il trasporto di corrente si basa sulla capacità dello ione con minore carica e raggio di spostarsi fra le lacune del reticolo. Il reticolo cristallino è rigido, perciò le lacune sono selettive, cioè possono essere occupate solo dal proprio ione naturale.



# ***Potentiometric sensors for the determination of pharmaceutical drugs***

I sensori potenziometrici basati su elettrodi a membrana iono-selettivi hanno continuato a ricevere grande attenzione da parte della comunità scientifica. Questi sensori sono stati impiegati in diverse applicazioni tra cui medicina, analisi forense, valutazione ambientale, industria, agricoltura e analisi di farmaci. Infatti, questi sensori possiedono numerosi vantaggi, ad esempio progettazione, fabbricazione e manipolazione semplici, tempi di risposta rapidi, buona selettività, applicabilità a soluzioni colorate e torbide e possibile interfaccia con sistemi automatizzati e computerizzati. D'altro canto, il monitoraggio dei farmaci terapeutici e il rilevamento dei farmaci nelle loro formulazioni farmaceutiche e nelle matrici biologiche sono molto importanti da un punto di vista medico, soprattutto per i farmaci con un indice terapeutico ristretto, come i farmaci antitumorali, che possono causare effetti collaterali fatali. È interessante notare che i sensori potenziometrici sono stati ampiamente utilizzati come uno degli approcci elettrochimici più importanti per l'analisi dei farmaci. Inoltre, le innovazioni nei sensori potenziometrici basati su elettrodi ionoselettivi (ISE) li rendono superiori agli altri metodi riportati per l'analisi dei farmaci in termini di molti parametri prestazionali, come sensibilità, selettività, limite di rilevamento basso e basso costo. In questa recensione, cerchiamo di offrire un prologo riassuntivo all'applicabilità e ai meriti dei sensori potenziometrici che sono stati impiegati per l'analisi dei farmaci, sottolineando al contempo la loro applicazione per il dosaggio dei farmaci nelle loro forme di dosaggio e per il dosaggio in vivo dei farmaci in diversi campioni biologici come latte, acqua, plasma e urina.

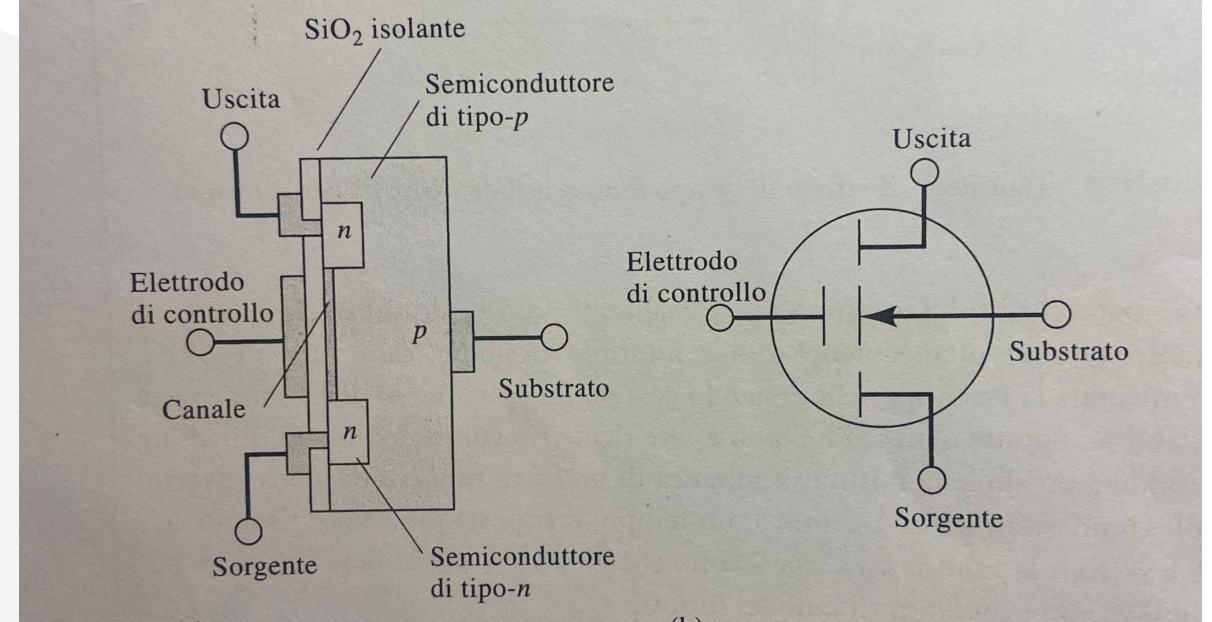
Mostafa IM, Meng C, Dong Z, Lou B, Xu G. Potentiometric sensors for the determination of pharmaceutical drugs. *Anal Sci.* 2022 Jan;38(1):23-37. doi: 10.2116/analsci.21SAR02. Epub 2022 Feb 28. PMID: 35287204.

<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/35287204/>

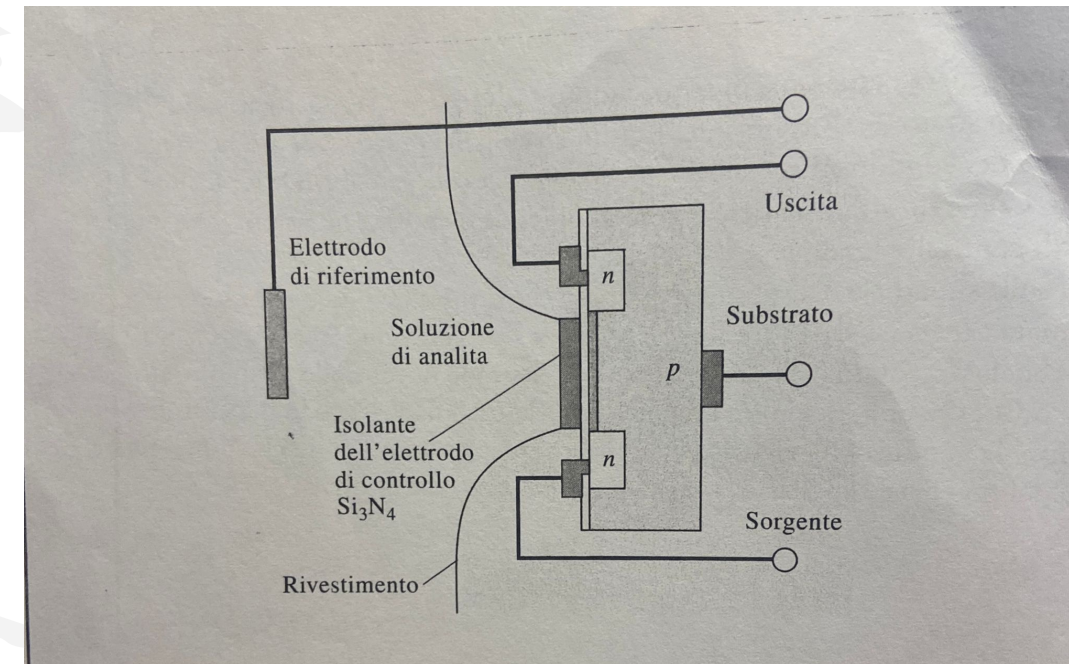


# Transistor ad effetto di campo iono-sensibile (ISFET)

Il transistor ad effetto di campo, o transistor ad effetto di campo ad ossido metallico (MOSFET) è un minuscolo dispositivo semiconduttore a stato solido usato nei computer e in altri circuiti elettronici. Uno dei problemi nell'uso di questi dispositivi elettronici è dovuto alla loro marcata sensibilità alle impurezze ioniche superficiali. A tal proposito sono stati effettuati numerosi studi portando allo sviluppo di un certo numero di transistor ad effetto di campo iono-selettivi chiamati **INSFET** ossia un dispositivo che misura la concentrazione di ioni  $H^+$  in soluzione.



**MOSFET**



**ISFET**

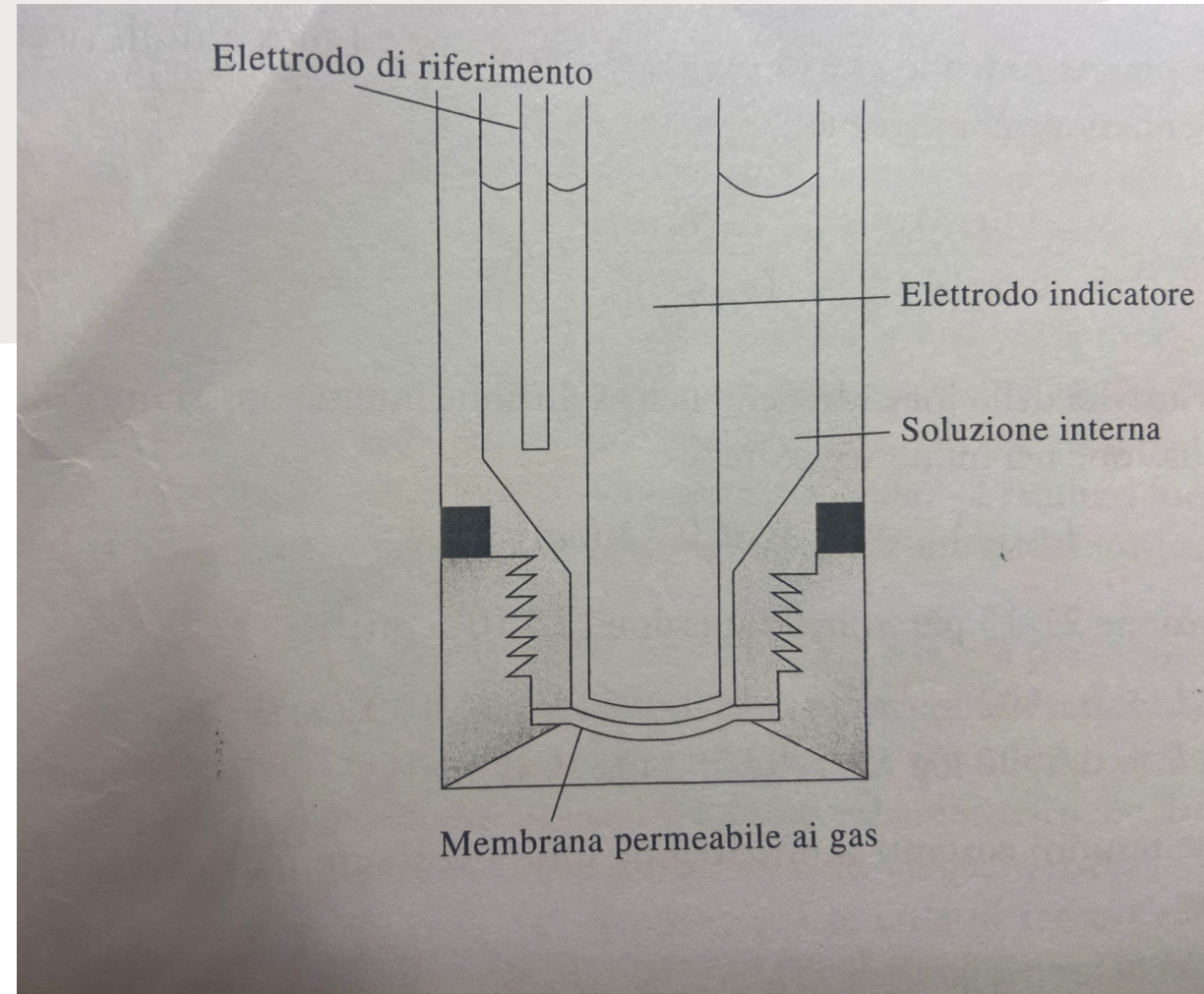


# Sonde sensibili ai gas

La sonda potenziometrica sensibile ai gas è formata da un tubo contenente un elettrodo di riferimento, un elettrodo ionoselettivo e una soluzione elettrolitica. Una membrana permeabile ai gas attaccata ad una estremità del tubo funge da barriera tra la soluzione interna e quella contenente il gas da determinare. Le sonde sensibili ai gas trovano largo utilizzo nelle determinazioni dei gas disciolti in acqua e in altri comparti,  $O_2$  e  $CO_2$ .

## ***Composizione della membrana***

La membrana può essere realizzata con un polimero idrofobo; è altamente porosa (le dimensioni dei pori sono inferiori a 1 micron) e permette la libera diffusione dei gas; allo stesso tempo il polimero idropellente impedisce l'entrata dell'acqua nei pori e degli ioni dell'elettrolita.



# Strumenti per la misura dei potenziali di cella

**pHmetro:** è uno strumento essenziale per la misurazione dell'acidità o alcalinità della soluzione. Il monitoraggio del pH è fondamentale in aree come la produzione di alimenti specifici, il terreno di coltura, le soluzioni chimiche, il suolo ecc, aree in cui il pH è fondamentale.

pHmetro come funziona  
e come è fatto

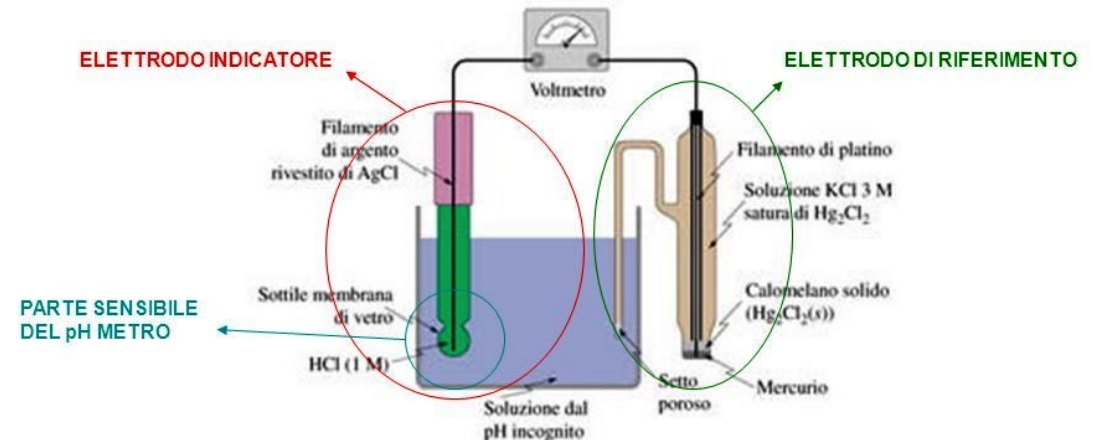


# pHmetro: Come è fatto

## Componenti principali:

- **Elettrodo di vetro:** Costituito da un tubo di vetro speciale con una sottile membrana sensibile al pH.
- **Elettrodo di riferimento:** Solitamente realizzato con un materiale in grado di fornire un potenziale stabile. Ex: argento/cloruro d'argento. L'elettrodo è collegato alla soluzione interna tramite una giunzione realizzata con una soluzione elettrolitica o un gel.
- **Amplificatore:** Responsabile dell'amplificazione del segnale elettrico proveniente dagli elettrodi rendendolo leggibile sul display del pHmetro.
- **Display**
- **Tasti e controlli**
- **Sonda o termometro**
- **Custodia e alimentazione**

## Struttura del pH metro



Fonte: <http://www.uniso.it>

L'immagine mostra schematicamente un pH-metro

**ELETTRODO INDICATORE:** è formato da una sottile membrana di vetro sensibile al pH, saldata all'estremità di un tubo di vetro rinforzato. Nel tubo è contenuto un piccolo volume di acido cloridrico diluito saturato con cloruro d'argento. In questa soluzione, un filo d'argento forma un elettrodo di riferimento argento/cloruro d'argento, che è collegato ad uno dei terminali di uno strumento di misura del potenziale.

**ELETTRODO DI RIFERIMENTO:** l'elettrodo a calomelano (SCE) ha un potenziale ben noto, costante e completamente indifferente rispetto alla composizione della soluzione di analita.



# pHmetro: Come funziona



- ***pHmetri da banco e da laboratorio:*** I pHmetri da banco e da laboratorio utilizzano il principio di misurazione potenziometrica per determinare il pH di una soluzione. Questo metodo si basa sulla misurazione della differenza di potenziale elettrico generata tra l'elettrodo di vetro (sensibile al pH) e l'elettrodo di riferimento immersi nella soluzione. L'elettrodo di vetro è costituito da un vetro speciale che reagisce con ioni idrogeno, mentre l'elettrodo di riferimento di solito è un elettrodo a giunzione liquida.
- ***pHmetri portatili:*** I pHmetri portatili funzionano in modo simile ai modelli da banco e da laboratorio, ma sono progettati per essere compatti e facilmente trasportabili. Solitamente, includono un elettrodo combinato, che integra sia l'elettrodo di vetro che l'elettrodo di riferimento in un'unica sonda. I misuratori portatili sono progettati per l'utilizzo sul campo, come ad esempio nell'acquacoltura, nell'agricoltura e nel trattamento delle acque, edilizia, dell'idroponica, o della produzione alimentare.



# La definizione operativa di pH

L'utilità del pH come misura dell'alcalinità o dell'acidità di ambienti acquosi, l'ampia disponibilità in commercio di elettrodi a vetro ed il recente sviluppo di Ph-metri a stato solido poco costosi, sono tra i motivi più importanti che hanno reso la misura potenziometrica del PH la tecnica analitica più comune della scienza. È perciò molto importante che il PH venga definito in modo che sia facilmente riproducibile nel tempo e nei vari laboratori sparsi nel mondo, per fare ciò è necessario definire il PH in termini operativi, riferendosi cioè al modo in cui la misura viene effettuata.

La definizione operativa di pH, stabilita dal National Institute of Standards and Technology (NIST), e dalla IUPAC, si basa sulla calibrazione diretta dello strumento con tamponi standard attentamente prescritti, seguita dalla determinazione potenziometrica del pH delle soluzioni incognite. È opportuno ricordare che tale definizione e la scala di riferimento sono stabilite in base alla misura potenziometrica della concentrazione dello ione idrogeno.

## ***Misure potenziometriche di pH con l'elettrodo a vetro***

L'elettrodo a vetro è il più importante elettrodo indicatore per lo ione idrogeno. Il sistema di elettrodi a vetro / calomelano è uno strumento versatile per la misura di pH in diverse condizioni ad esempio può essere utilizzato in soluzioni contenenti forti ossidanti, forti riducenti, proteine e gas; permette di misurare il pH di fluidi viscosi e semisolidi.

Sono disponibili elettrodi per applicazioni speciali.



# Errori che influenzano le misure di pH

Ci sono precise limitazioni per questo elettrodo:

1. Errore alcalino
2. Errore acido
3. Disidratazione
4. Errori nelle soluzioni a bassa forza ionica
5. Variazione del potenziale di giunzione
6. Errore del pH del tampone standard

# Titolazioni potenziometriche

Una titolazione potenziometrica è una tecnica analitica mediante la quale si ottiene il potenziale elettronico in una reazione di titolazione senza dover ricorrere all'uso di indicatori cromatici. Le titolazioni potenziometriche forniscono dati più affidabili di quelli forniti da titolazioni che fanno uso di indicatori chimici, sono particolarmente utili per soluzioni colorate o torbide e per rilevare la presenza di specie inattese.





# ***Apparecchiature utilizzate***

- Beker
- Buretta
- Potenzimetro
- Agitatore magnetico
- Spruzzetta



# Procedimento



1. Si predispone quindi l'apparecchiatura necessaria alla titolazione: becker, buretta, agitatore, potenziometro;
2. La soluzione da titolare viene posta in un becker che consenta la sistemazione degli elettrodi, di una barretta magnetica e della buretta contenete la soluzione titolante;
3. Si effettua la prima lettura di potenziale.
4. Si fa scendere il titolante e si esegue la lettura ad ogni ml aggiunto;
5. Costruiamo la curva di titolazione riportando in grafico il volume di soluzione titolante aggiunto in funzione della differenza di potenziale.



# Determinazione del punto finale

Lo strumento potenziometrico segnala il punto finale e quindi si comporta in modo identico all'indicatore chimico.

Si possono utilizzare diversi metodi per determinare il punto finale di una titolazione potenziometrica. Il più semplice indica la costruzione di un diagramma diretto del potenziale di cella in funzione del volume di reagente. Un secondo metodo consiste nel calcolare la variazione per unità di volume di titolante stimando la derivata prima della titolazione.

# ***Titolazione di neutralizzazione***

La base chimica di ogni titolazione è una reazione di neutralizzazione, che si verifica quando, in uno stesso sistema, vengono a contatto una sostanza acida e una basica.

## ***Titolazione di ossidoriduzione***

Le titolazioni di ossidoriduzione (titolazioni redox) sono analoghe alle titolazioni acido-base. Nelle titolazioni redox si titola una soluzione, ad esempio di una specie riducente a titolo non noto, con una soluzione a titolo noto di una specie ossidante, determinando il punto di equivalenza con un indicatore di ossidoriduzione, o meglio per via potenziometrica.

## ***Verifica dello stato di salute: gas ed elettroliti del sangue con strumentazione portatile***

La medicina moderna confida molto nelle misure analitiche per la diagnosi e per l'intervento nelle sale di emergenza sale operatorie è unita in terapia intensiva. Nelle situazioni di pericolo di vita, raramente c'è tempo sufficiente per trasportare il campione di sangue in un laboratorio clinico, per eseguire le analisi richieste e per trasmettere i risultati. Quello che ora andremo a descrivere ed ad analizzare è un dispositivo automatico progettato specificamente per analizzare gas ed elettroliti in campioni di sangue al capezzale del degente. L'analizzatore portatile i-STAT è uno strumento portatile che può misurare verità di importanti analiti clinici quali :Potassio,Sodio,PH,pCO<sub>2</sub>,pO<sub>2</sub> e l'ematocrito, inoltre l'analizzatore basato su computer valuta il bicarbonato, anidride carbonica totale ,la saturazione di O<sub>2</sub> e l'emoglobina nel sangue .In uno studio di prestazione del sistema i-STAT, condotto in una terapia intensiva neonatale le e pediatrica sono stati ottenuti i risultati riportati nella seguente tabella:

Analita	Intervallo	Precisione, %DSR	Risoluzione
pO <sub>2</sub>	5-800 mm Hg	3,5	1 mm Hg
pCO <sub>2</sub>	5-130 mm Hg	1,5	0,1 mm Hg
Na <sup>+</sup>	100-180 mmol/L	0,4	1 mmol/L
K <sup>+</sup>	2,0-9,0 mmol/L	1,2	0,1 mmol/L
Ca <sup>2+</sup>	0,25-2,50 mmol/L	1,1	0,01 mmol/L
pH	6,5-8,0	0,07	0,001

Tali risultati furono ritenuti sufficientemente attendibili e con costi tali da sostituire simili misure eseguite in un laboratorio clinico tradizionale.





La maggior parte degli analiti sono determinati grazie a misure potenziometriche usando come tecnologia elettrodi basati su membrane iono-selettive. Lo strumento è costituito nella maggioranza dei casi da pochi pezzi abbiamo : il Corpo, La base che funge da caricabatterie e una stampante. Il numero di analisi che può effettuare è variabile e dipende dalle “cartucce “test utilizzate. La tecnica è molto semplice e richiede un prelievo di sangue (bastano 2-3 gocce di sangue intero ). Il corpo una volta acceso richiede l’identificazione dell’operatore, l’identificazione della cartuccia dopo di che prendiamo il campione di sangue e si mette nella cartuccia, in seguito chiudiamo la cartuccia e la inseriamo nel corpo (macchina i-stat )e dopo 2 minuti abbiamo i risultati che possono essere stampati su carta termica con la stampante portatile. Questa tecnologia fa in modo di semplificare il processo di analisi eliminando procedure lunghe e ritardi.

***Fotografia di un analizzatore portatile i-STAT***



# ***METODI ELETTROCHIMICI***

I metodi elettrochimici di analisi strumentale si basano su un'ampia serie di tecniche associate alla misura del segnale elettrico fornito da un campione con caratteristiche opportune (rappresentato in genere da una soluzione) quando viene inserito in un sistema di misura.

Tali metodi hanno spesso il vantaggio di essere relativamente rapidi e avere un costo contenuto; inoltre si prestano bene a determinazioni analitiche di ogni tipo, che vanno dalla misura di importantissimi parametri chimico-fisici come il pH o la conducibilità elettrica, alla determinazione della concentrazione di numerose specie chimiche, fino alla valutazione dei vari stati di ossidazione di elementi, molecole e ioni.

Infine, ma non certo di secondaria importanza, va citato l'accoppiamento con altre tecniche di analisi (per esempio quelle cromatografiche) la cui strumentazione si avvale di sistemi di rivelazione, appunto elettrochimici, indispensabili per ottenere determinate prestazioni.

# COME EFFETUIAMO LE MISURE?

---

Per effettuare le misure, il campione viene inserito in un sistema elettrochimico, ovvero un insieme opportunamente strutturato di conduttori di prima specie e conduttori di seconda specie.

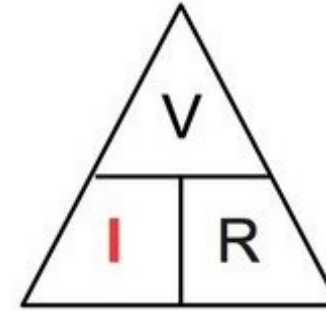
In un conduttore di prima specie (metalli, semiconduttori) il passaggio di corrente avviene in seguito a un flusso di elettroni. La legge fondamentale che descrive il fenomeno è nota come prima legge di Ohm:  $V = I \times R$

- $V$  è la differenza di potenziale o tensione ai capi del conduttore
- $R$  la resistenza elettrica
- $I$  l'intensità di corrente.



$$V = I \times R$$

Voltaje  
(voltios)



$$I = \frac{V}{R}$$

Corriente  
(amperios)



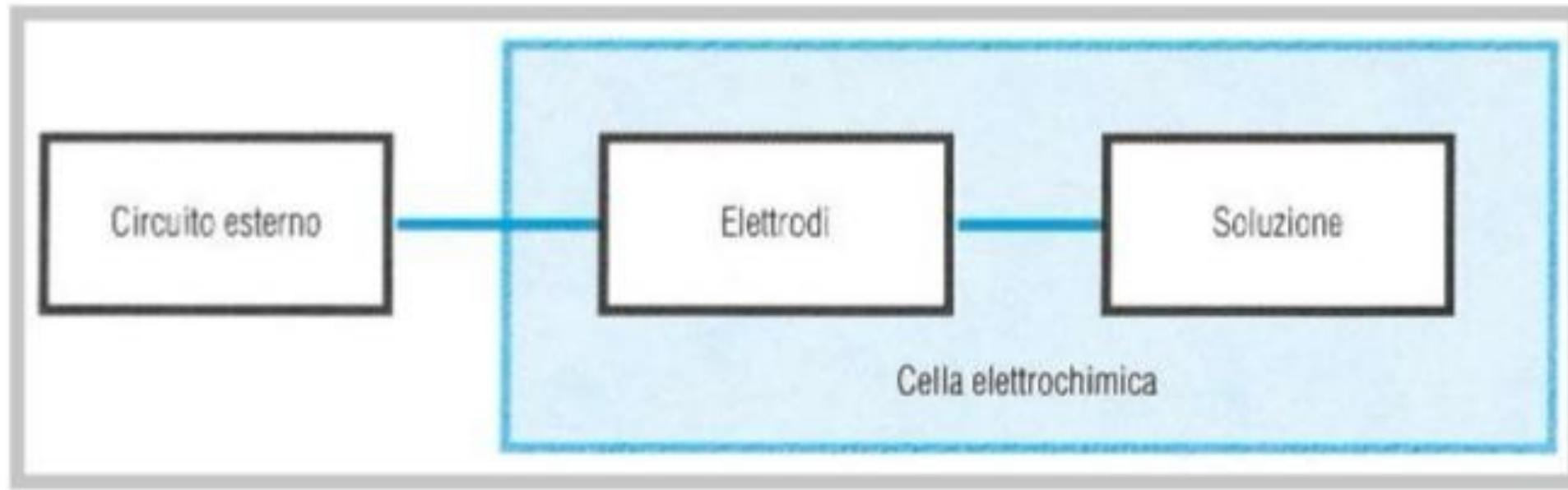
$$R = \frac{V}{I}$$

Resistencia  
(ohmios)

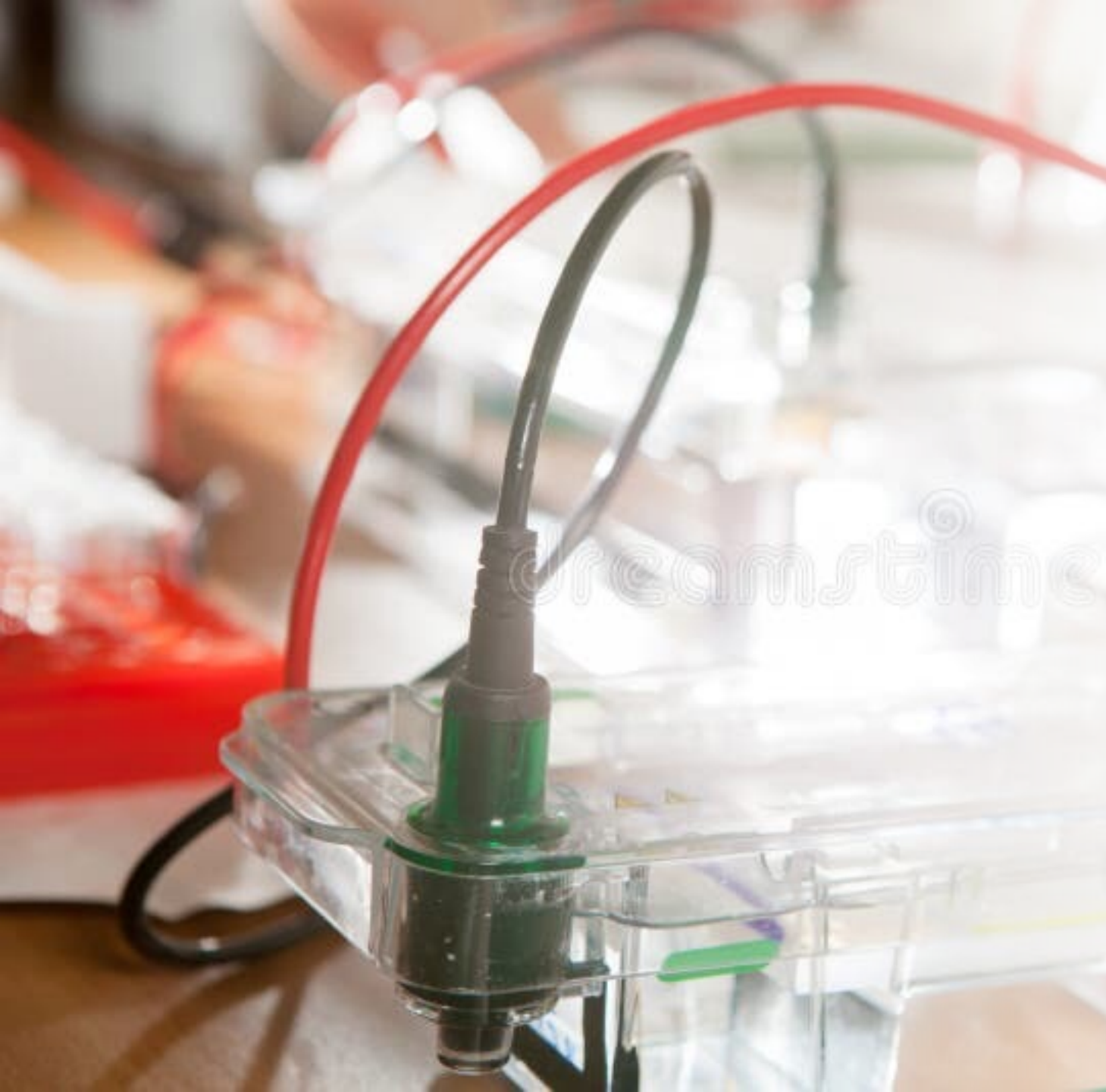


- Nei metalli la resistenza aumenta con la temperatura perché aumenta l'agitazione termica degli atomi nel reticolo cristallino, che ostacola il flusso di elettroni.
- Nei semiconduttori, invece, la resistenza diminuisce con l'aumento della temperatura, perché in queste sostanze gli elettroni richiedono un apporto di energia per fluire liberamente nel reticolo.
- In un conduttore di seconda specie il passaggio di corrente è dovuto allo spostamento di ioni; i sali fusi, le soluzioni elettrolitiche (in cui sono presenti ioni liberi solvatati in varia misura) e alcuni solidi ionici, come per esempio  $\text{AgCl}$ , un conduttore di seconda specie.
- Nei solidi ionici lo spostamento delle particelle cariche è dovuto alla presenza di «lacune» distribuite in modo casuale nel reticolo cristallino, che consentono agli ioni di migrare, in presenza di un campo elettrico, verso il polo di carica opposta.





- Per questi conduttori la prima legge di Ohm assume la seguente forma leggermente modificata:
- $V = R \times i + EW$
- Il termine aggiuntivo (EW) indica la differenza di potenziale «in più» che è necessario applicare perché nel circuito si stabilisca la corrente  $i$ . Infatti, nei conduttori di seconda specie è presente una forza controelettromotrice (corrispondente a EW) che genera una corrente opposta a  $i$ , la quale deve essere perciò controbilanciata. Anche nei conduttori di seconda specie la resistenza elettrica diminuisce con l'aumento di temperatura perché tanto maggiore è la temperatura, tanto maggiore è l'energia e quindi la mobilità, cioè la «capacità di muoversi» degli ioni in soluzione.
- Un sistema elettrochimico, in sostanza, è costituito da tre componenti principali: un circuito esterno, gli elementi sensibili (o elettrodi) e l'oggetto di analisi (o analita), che in genere è una soluzione elettrolitica.



È necessario chiarire subito che, per consuetudine ormai radicata, il termine elettrodo può assumere in elettrochimica due diversi significati:

- a. in generale, indica il conduttore di prima specie (un filo o una lamina metallica, ma anche una goccia di mercurio) immerso nella soluzione in esame;
- b. nelle tecniche potenziometriche indica invece l'intero sistema formato dal conduttore metallico e dalla soluzione in cui è immerso.

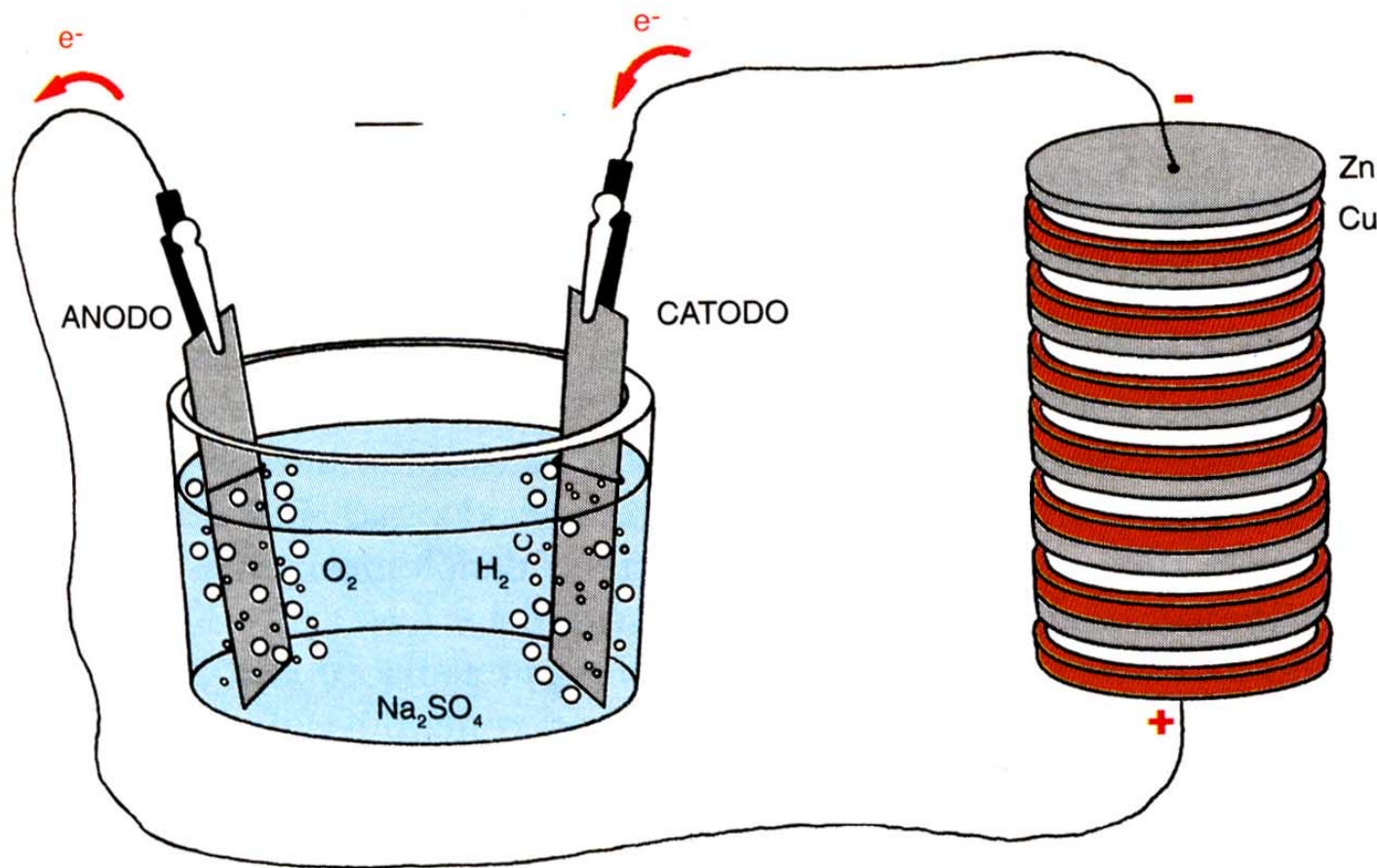
**L'insieme degli elettrodi e della soluzione costituisce la cella elettrochimica.**



# **CHE COSA ACCADE QUANDO E' PRESENTE DELLA CORRENTE IN UNA CELLA ELETTROCHIMICA?**

Vengono considerati  
due parametri:

- la caduta ohmica  $IR$
- la polarizzazione



## ***CADUTA OHMICA IR***

L'effetto della resistenza di una cella elettrochimica al passaggio di cariche è descritto dalla legge di Ohm.

Di conseguenza, per far passare una corrente  $I$  attraverso una cella, è necessario applicare un potenziale  $E$  che è  $IR$  volt più negativo del potenziale di cella.

Se la cella è schematizzata in modo che, operando come cella galvanica (reazione spontanea), il potenziale sia positivo, alla cella elettrochimica si applicherà il potenziale  $E = -E_{\text{cella}} - IR$ .

### ***Elettrodi ausiliari***

Per minimizzare la caduta ohmica della cella, si può usare una configurazione a tre elettrodi, in cui la corrente passa tra l'elettrodo di lavoro e un elettrodo ausiliario o controelettrodo.

In questa configurazione la corrente è misurata fra elettrodo di lavoro e controelettrodo, il potenziale fra elettrodo di lavoro ed elettrodo di riferimento.

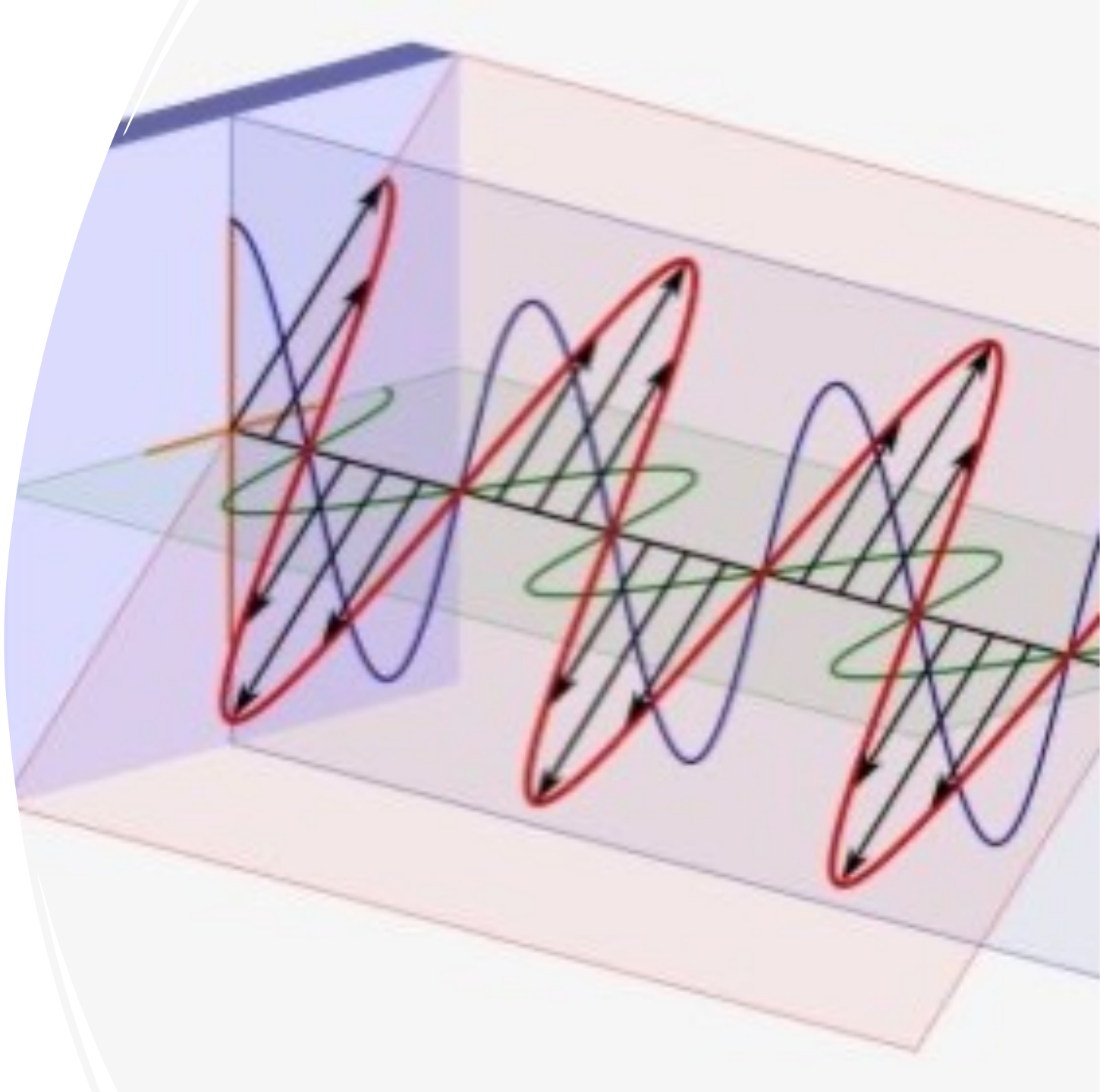
# ***EFFETTI DI POLARIZZAZIONE***

---

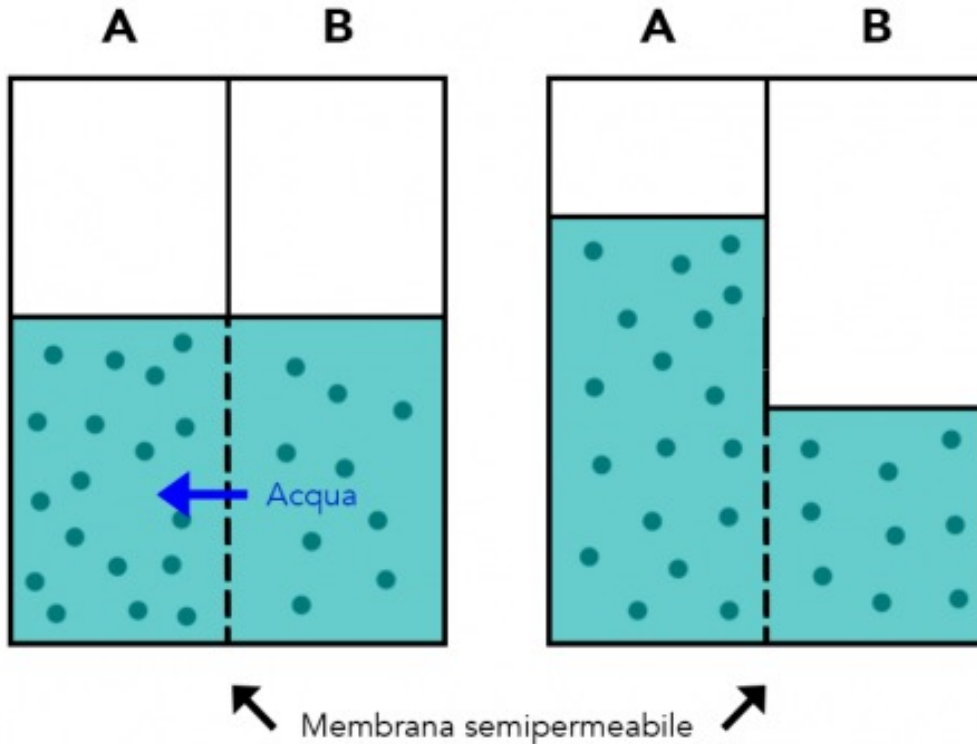
La polarizzazione è lo scostamento del potenziale elettrodico dal suo valore teorico dovuto al passaggio di corrente. La differenza tra valore di potenziale teorico e valore effettivo è detta sovratensione ( $P$ ).

La sovratensione si somma alla caduta ohmica e rende ulteriormente negativo il potenziale da applicare alla cella.

I fenomeni di polarizzazione si distinguono in polarizzazione di concentrazione  
polarizzazione cinetica.



# ***POLARIZZAZIONE DI CONCENTRAZIONE***



Siccome il trasferimento di elettroni tra le due specie che costituiscono la coppia redox avviene sulla superficie dell'elettrodo, la concentrazione locale attorno all'elettrodo si sposta dai reagenti ai prodotti. Questo fa aumentare il potenziale necessario a fare avvenire la reazione redox.

La polarizzazione di concentrazione si ha quando le specie reagenti non arrivano alla superficie dell'elettrodo, e le specie prodotte non se ne allontanano, abbastanza velocemente da mantenere la corrente desiderata.

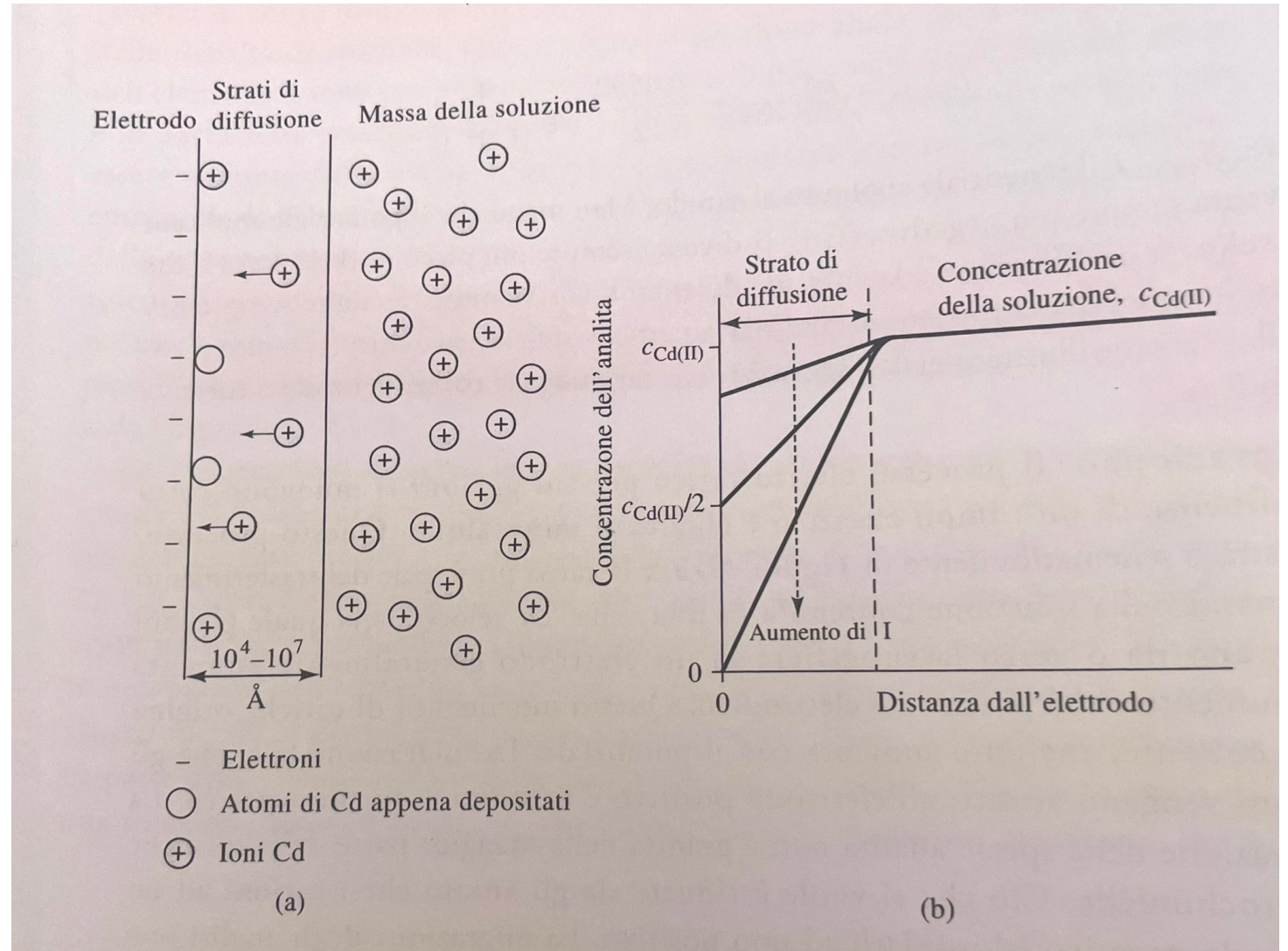
I meccanismi di trasporto sono:

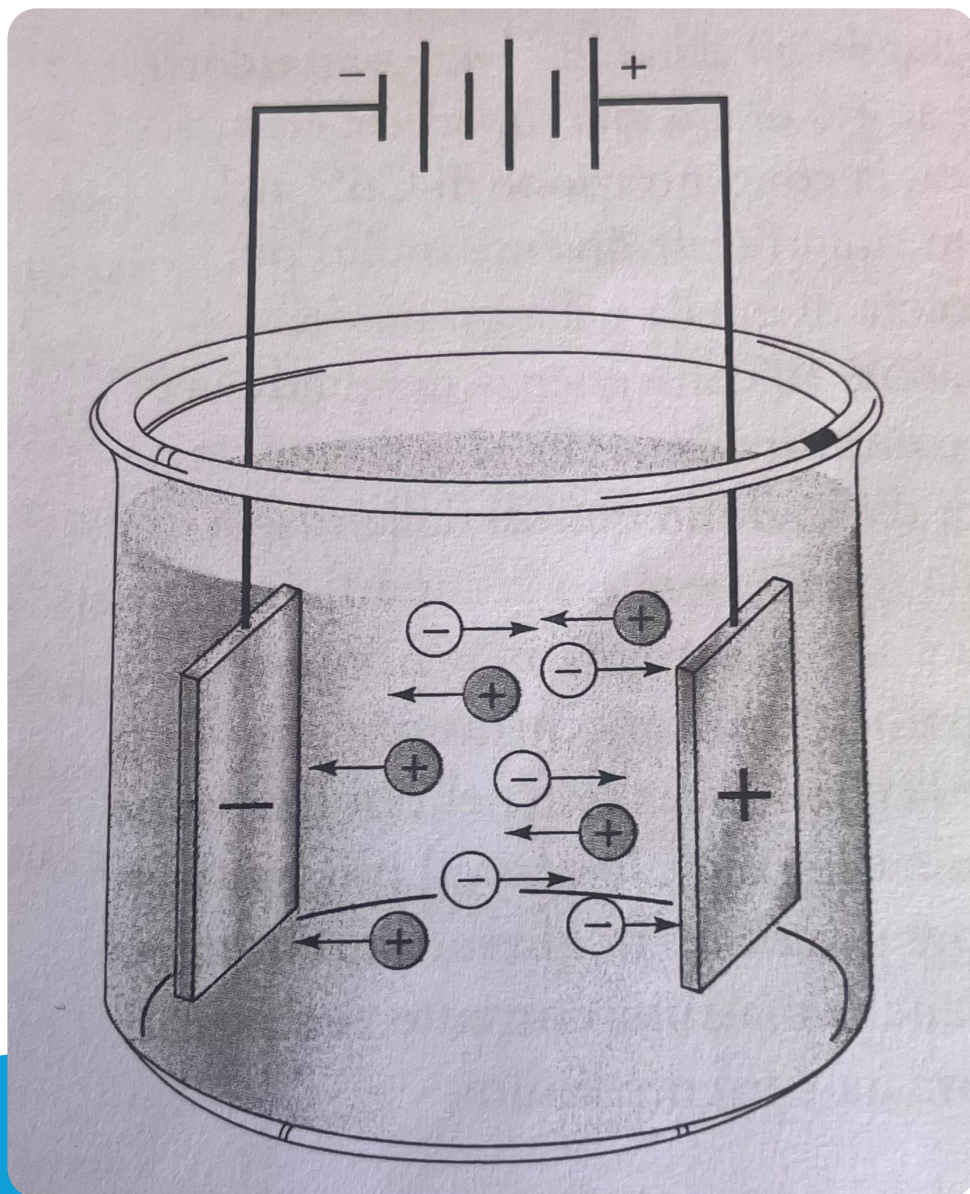
- diffusione
- migrazione
- convezione



# ***DIFFUSIONE***

- è il movimento di una specie sotto l' influenza di un gradiente di concentrazione. E' il processo che fa sì che gli ioni o le molecole si muovano da una zona di una soluzione più concentrata ad una più diluita.





## ***MIGRAZIONE***

è il movimento di ioni in una soluzione dovuta all' attrazione elettrostatica tra ioni ed elettrodi. La migrazione degli analiti può essere minimizzata avendo nella cella un'elevata concentrazione di un elettrolita inerte chiamato elettrolita di supporto

## ***CONVENZIONE***

E' il trasporto meccanico di ioni o molecole in una soluzione in conseguenza di agitazione, vibrazione o gradiente di temperatura

# ***POLARIZZAZIONE CINETICA***

Il valore della corrente può essere inoltre limitato dalla velocità delle reazioni elettrochimiche. Il potenziale di sovratensione è in questo caso associato all'energia di attivazione delle semi-reazioni. La polarizzazione cinetica è spesso associata a processi che comportano formazione di prodotti gassosi.

## ***METODI***

## ***ELETTROGRAVIMETRICI***

Nei metodi elettrogravimetrici l'analita viene fatto depositare su un elettrodo esattamente pesato, sottoforma di metalli elementari o sali insolubili. L'elettrogravimetria può essere eseguita a potenziale controllato o senza controllo del potenziale di deposizione.



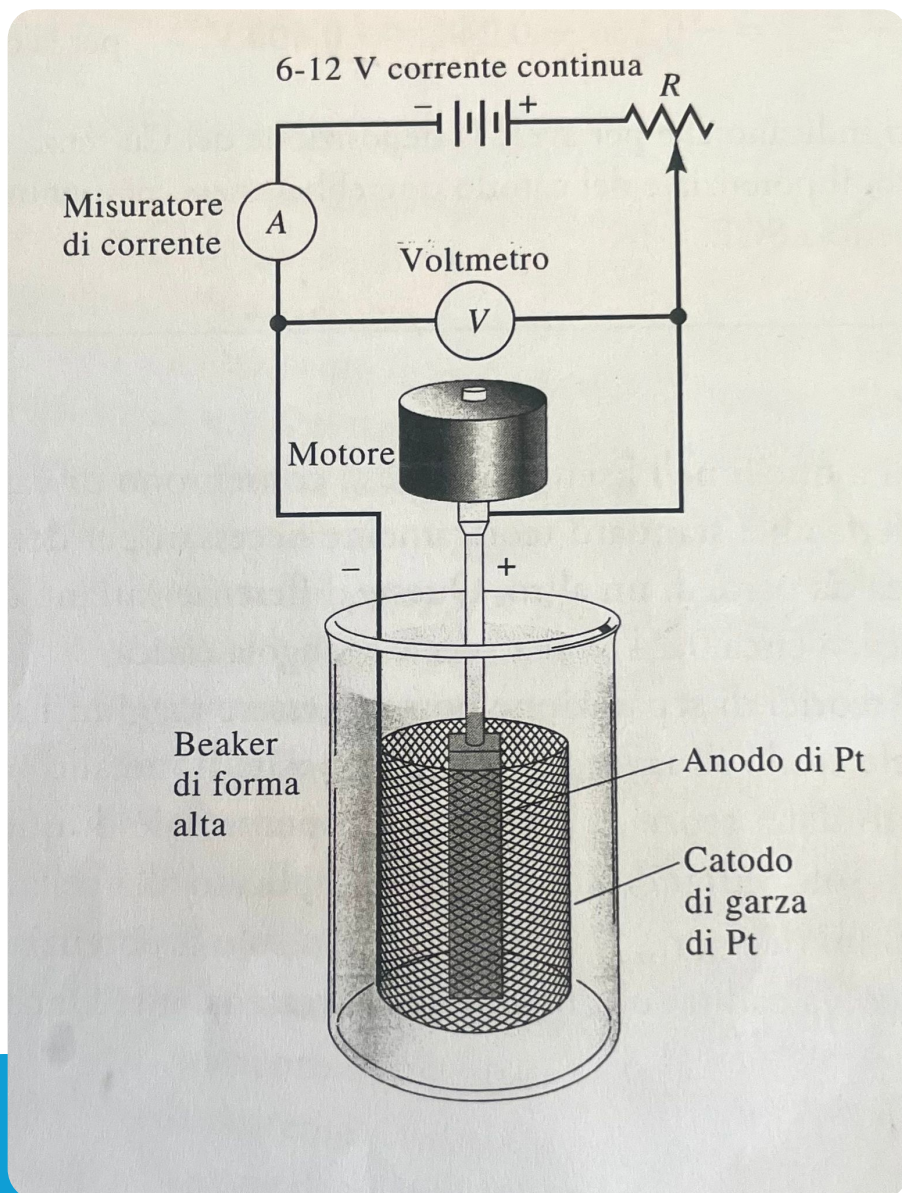
# ELETTROGRAVIMETRIA SENZA CONTROLLO DEL POTENZIALE

- Richiede apparecchiature semplici e poco costose, normalmente con configurazioni a due soli elettrodi.
- Non è selettiva, in quanto il potenziale applicato è sufficiente a ridurre molti degli ioni metallici. È quindi applicabile solo alla separazione di ioni metallici facilmente riducibili da ioni difficili da ridurre.
- Per l'analisi di ioni in miscele complesse viene sostituita dall'elettrogravimetria a porta.

## STRUMENTAZIONE

l'apparecchiatura per una elettrodeposizione analitica senza controllo del potenziale catodico consiste in una appropriata cella e in un generatore di corrente continua da 6 a 12 V. La tensione applicata alla cella viene controllata dal resistore variabile R.

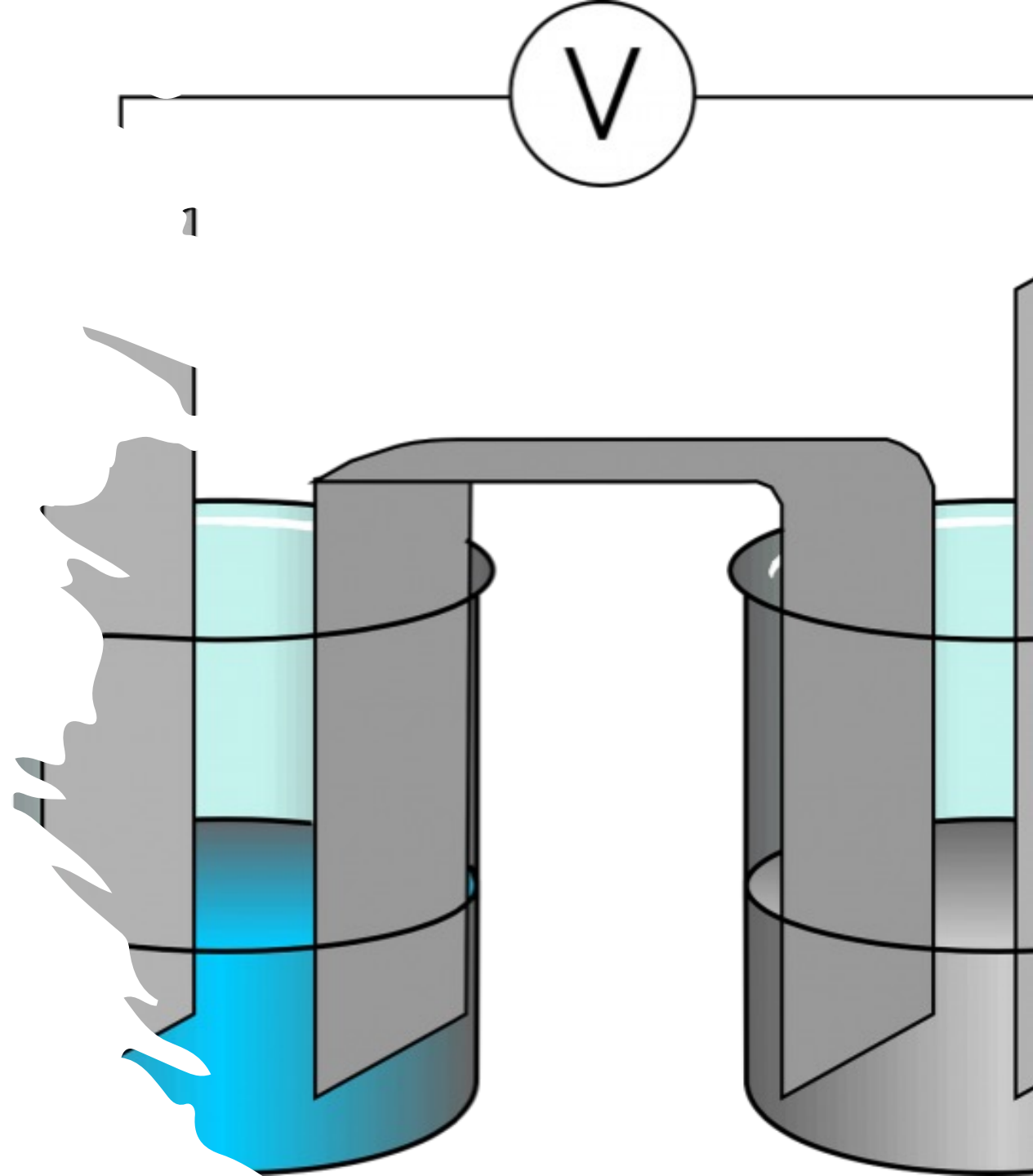
Durante un'elettrolisi analitica condotta con una apparecchiatura di questo tipo, la tensione applicata viene regolata con il potenziometro R in modo da avere una corrente di diversi decimi di ampere. La tensione viene poi mantenuta circa al livello iniziale finché la deposizione non viene considerata completa.





# ***CELLE DI ELETTROLISI***

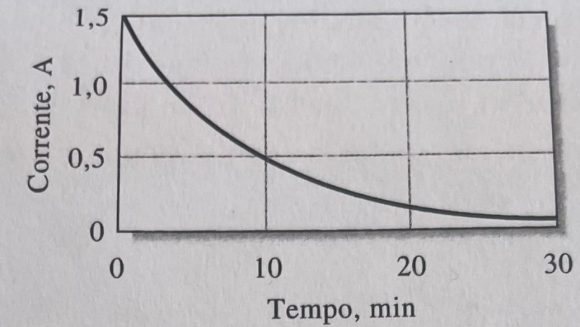
L'elettrodo di lavoro è una garza cilindrica di platino ad elevata area superficiale, le cui dimensioni sono generalmente 2 o 3 cm di diametro e circa 6 cm di lunghezza. Sono stati usati catodi in garza di rame e anche di varie leghe. Spesso, l'anodo di platino ha la forma di una palettina per mescolamento, e viene posto all'interno del catodo, collegandolo ad esso attraverso il circuito esterno. 12V. La tensione applicata alla cella viene controllata dal resistore variabile R.



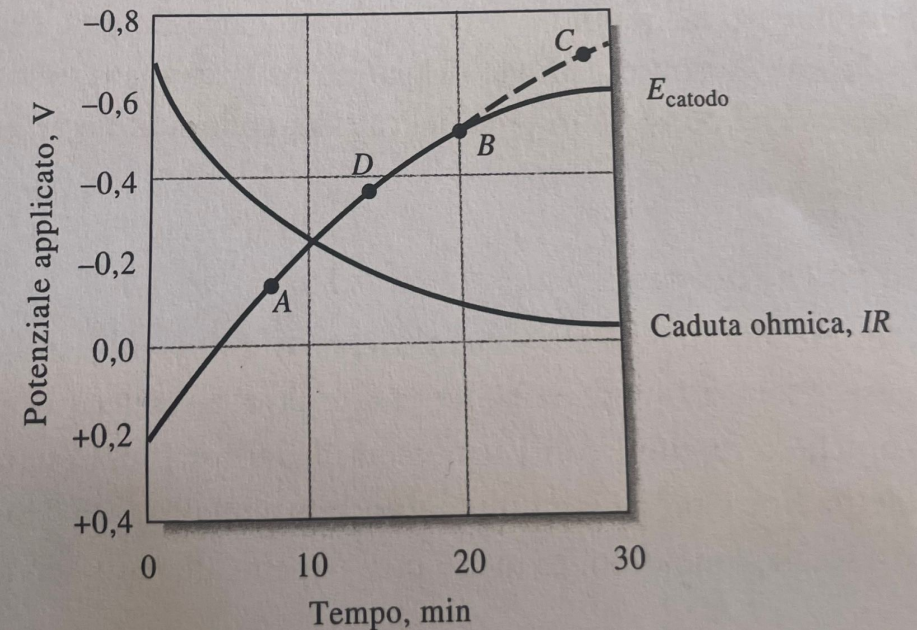
# APPLICAZIONE DEI METODI ELETTROGRAVIMETRICI

- L'elettrolisi ad un potenziale di cella costante è limitata alla separazione di cationi facilmente riducibili da quelli che sono più difficili da ridurre rispetto allo ione idrogeno oppure allo ione nitrato.
- Come illustrato in figura, la caduta ohmica  $IR$  diminuisce continuamente al procedere della reazione. Il motivo principale di questa diminuzione è la polarizzazione di concentrazione al catodo, che limita la velocità alla quale gli ioni rame vengono trasportati alla superficie dell'elettrodo e quindi la corrente.

(a) Variazione di corrente; e (b) caduta ohmica  $IR$  e potenziale catodico durante la deposizione elettrolitica del rame a potenziale applicato di cella costante. La corrente (a) e la caduta ohmica (b) diminuiscono continuamente nel tempo. Il potenziale del catodo diventa negativo al diminuire della caduta ohmica  $IR$  (b). Al punto B, il catodo diventa depolarizzato dalla riduzione degli ioni idrogeno. I metalli che si depositano ai punti A o D interferiscono con il rame a causa della codeposizione. Un metallo che si deposita al punto C non interferisce.



(a)



(b)

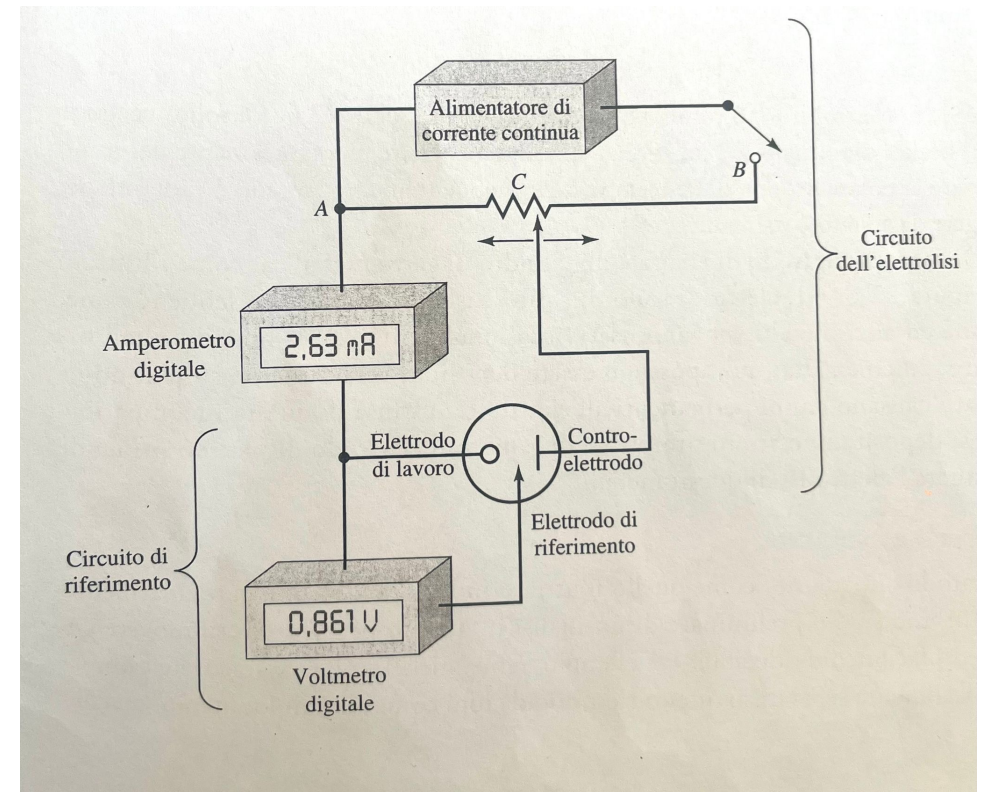
# ELETTROGRAVIMETRIA A POTENZIALE CONTROLLATO

- Viene condotta con strumenti detti potenziostati, sistemi a doppio circuito (tre elettrodi) che mantengono costante nel tempo il potenziale tra l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento.
- Il controllo del potenziale permette di depositare separatamente miscele di ioni metallici il cui potenziale di riduzione differisce anche solo di pochi decimi di volt.
- Ha lo svantaggio che dopo ogni deposizione l'elettrodo di lavoro va essiccato e pesato.

## Strumentazione

Una grande variazione negativa del potenziale catodico può essere evitata usando un sistema a tre elettrodi.

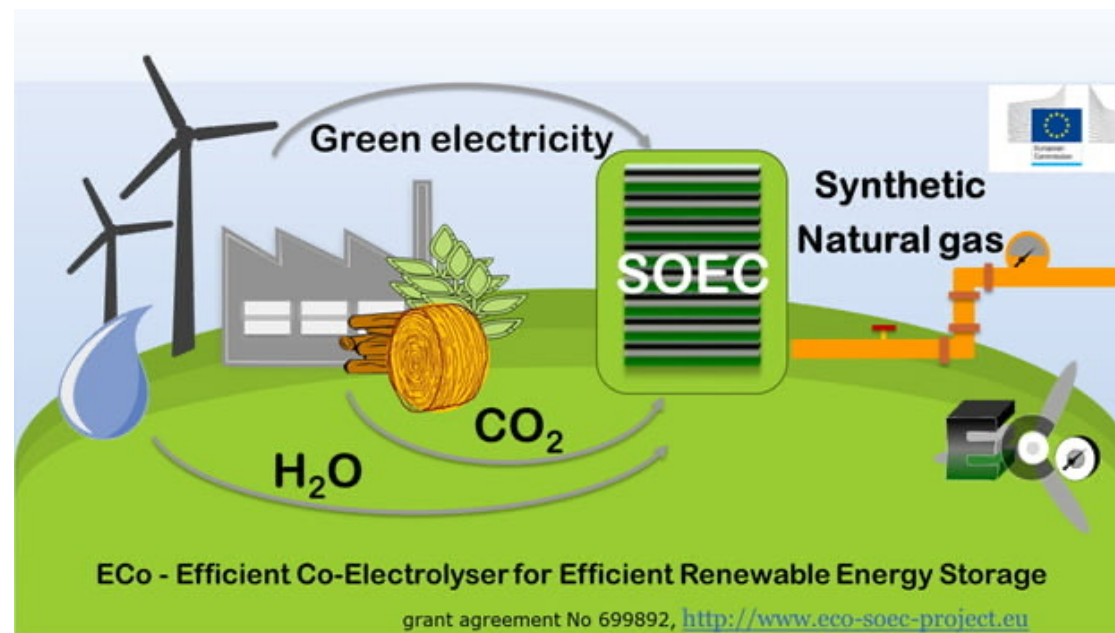
La corrente di elettrolisi passa tra l'elettrodo di lavoro e il contro-elettrodo. Il contro elettrodo non ha nessun effetto sulla reazione che avviene all'elettrodo di lavoro.





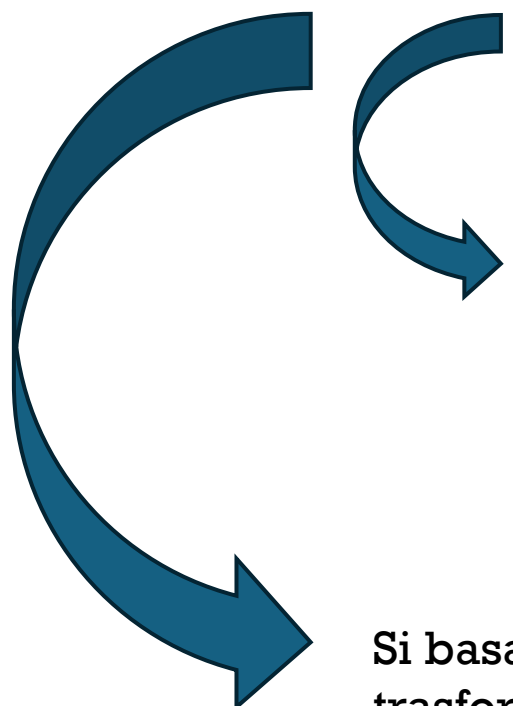
## Decifrare l'influenza degli elettroliti sul meccanismo di stoccaggio dell'energia degli elettrodi di nanofoglia di grafene orientati verticalmente utilizzando metodi elettrogravimetrici avanzati

- La composizione elettrolitica è un fattore cruciale che determina le proprietà capacitive di un dispositivo supercondensatore. Tuttavia, la sua complessa influenza sui meccanismi di stoccaggio dell'energia non è ancora stata completamente chiarita. A tal fine, in questo studio, è stato studiato il ruolo di tre diversi tipi di elettroliti a base di una soluzione di carbonato di propilene (PC) contenente perclorato di tetrabutilammonio (TBAClO<sub>4</sub>), perclorato di litio (LiClO<sub>4</sub>) e liquido ionico butiltrimetilammonio bis(trifluorometilsulfonil)immide (N1114TFSI) su elettrodi di nanofogli di grafene orientati verticalmente. In questo caso, il microbilancio elettrochimico del cristallo di quarzo (EQCM) in situ e il suo accoppiamento con la spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS), nota come ac-elettrogravimetria, hanno permesso di esaminare gli aspetti dinamici dei processi di (co)elettroassorbimento all'interfaccia elettrodo-elettrolita. È stato evidenziato un importante contributo di anioni ClO<sub>4</sub> (TBAClO<sub>4</sub>), mentre nella miscela PC/N1114TFSI (50:50 wt%) sia gli anioni (TFSI<sup>-</sup>) che i cationi (N1114<sub>+</sub>) sono stati scambiati simmetricamente durante il ciclo. Nel caso particolare di LiClO<sub>4</sub>, è stata coinvolta la solvazione dei cationi Li<sup>+</sup> nel PC, influenzando la cinetica dell'elettroassorbimento. Questi risultati dimostrano l'idoneità dei metodi elettrogravimetrici dinamici per svelare le proprietà di scambio interfacciale delle specie mobili per la concezione di nuovi dispositivi di stoccaggio dell'energia ad alte prestazioni.



# COULOMETRIA

La coulometria si basa sulla misura della quantità di carica elettrica richiesta per trasformare quantitativamente un analita in un diverso stato di ossidazione.



Non sono quindi necessarie operazioni di essiccazione e pesata ed è un metodo rapido.

Si basa sulla prima legge di Faraday in base alla quale la quantità di sostanza che si trasforma all'elettrodo durante l'elettrolisi è direttamente proporzionale alla quantità di carica che attraversa il circuito.

# I legge di Faraday



$$m = w_e \cdot q$$



$w_e$  è la costante di proporzionalità  
 $m$  è la massa che si trasforma  
 $q$  è la carica elettrica totale che attraversa il circuito




$q = i \cdot t$  se l'elettrolisi viene condotta facendo fluire nel circuito una corrente costante per un tempo definitivo



# Il legge di Faraday



Se si fa passare la stessa quantità di carica elettrica in celle contenenti elettroliti diversi, la massa delle varie specie che si trasforma agli elettrodi è direttamente proporzionale al rispettivo equivalente elettrochimico e quindi alla costante di proporzionalità.



Es: considerando due celle collegate contenente l'elettrodo A e B si può scrivere:

$$m_A = w_{eA} \cdot q \quad m_B = w_{eB} \cdot q$$

Dividendo membro a membro si ottiene:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{w_{eA}}{w_{eB}}$$

e infine, tenendo conto che  $ME = w_e \cdot F$ :

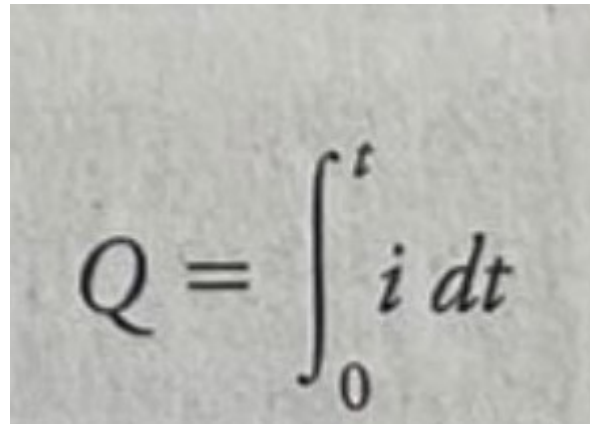
$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{ME_A}{ME_B}$$

# DETERMINAZIONE CARICA ELETTRICA

La carica su un elettrone e su un protone è definita come  $1.6022 \times 10^{-19}$  Coulomb. Una velocità di flusso di carica pari a 1 coulomb per secondo è definita un ampere A di corrente. Quindi 1 coulomb può essere considerato come la quantità di carica trasportata da una corrente costante di un ampere in un secondo. La carica  $Q$  che risulta da una corrente costante di un ampere somministrata per un tot di secondi è data da:

$$Q = It$$

Per una corrente variabile( $I$ ), la carica è data da un integrale


$$Q = \int_0^t i \, dt$$

# CARATTERISTICHE:

La misurazione non richiede l'utilizzo di standard chimici o di curve di calibrazione e questa fa della coulometria una **TECNICA ASSOLUTA** di analisi. Essa però deve obbedire a due limitazioni:

1. La frazione di corrente che produce la reazione desiderata deve essere rigorosamente nota
2. Questa corrente deve essere usata interamente per far avvenire la reazione.

Se  $[\text{O}_2] < 10^{-4}$  allora: accuratezza 0.1%, precisione 0.02%

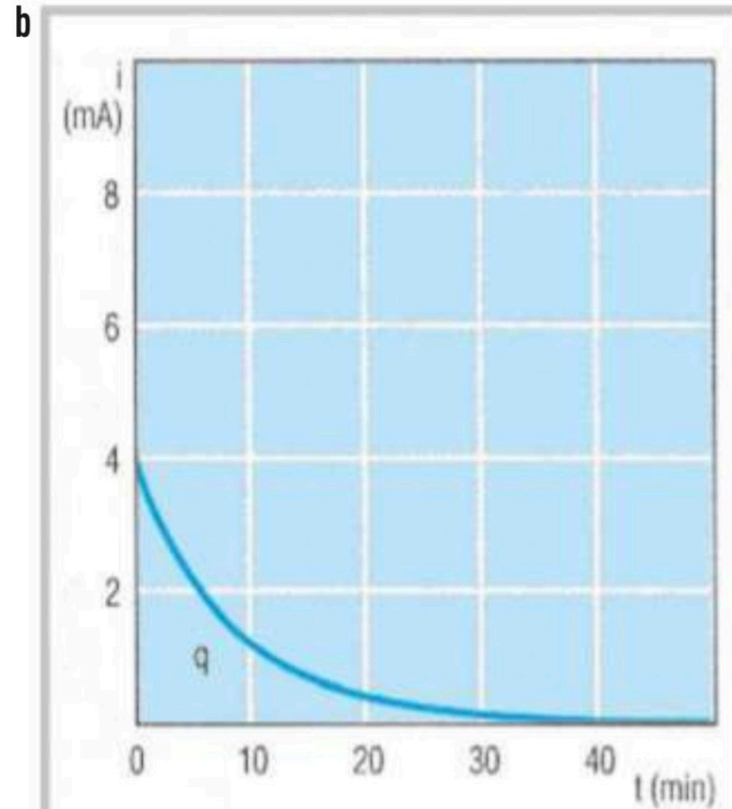
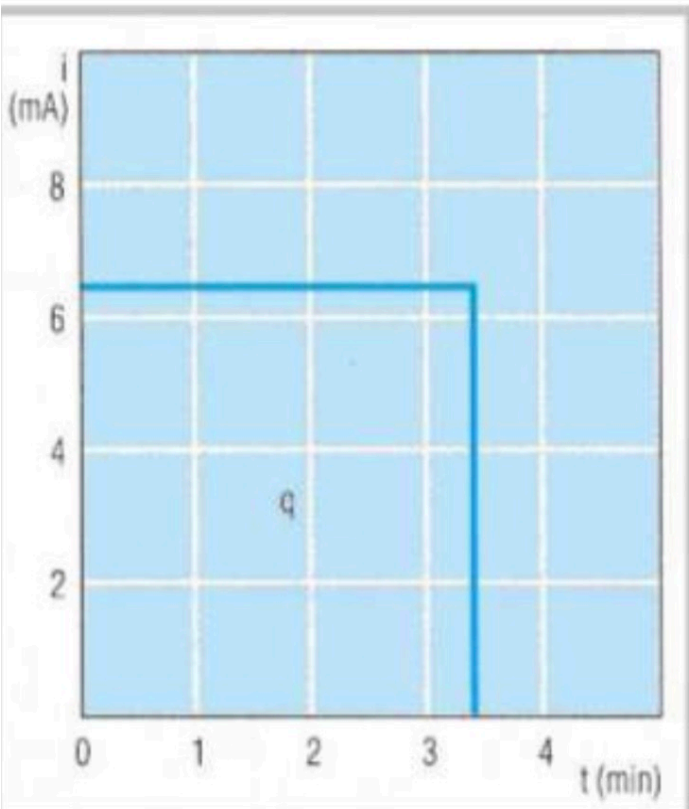


## 2 METODI COULOMETRICI

Un'analisi coulometrica non è altro che una titolazione in cui gli elettroni fungono da titolante ovvero hanno una concentrazione nota.

Gli elettroni possono essere generati sia facendo attraversare il circuito una **CORRENTE COSTANTE** (controllata), sia mantenendo l'elettrodo di lavoro a **POTENZIALE CONTROLLATO** (titolazione coulometrica).

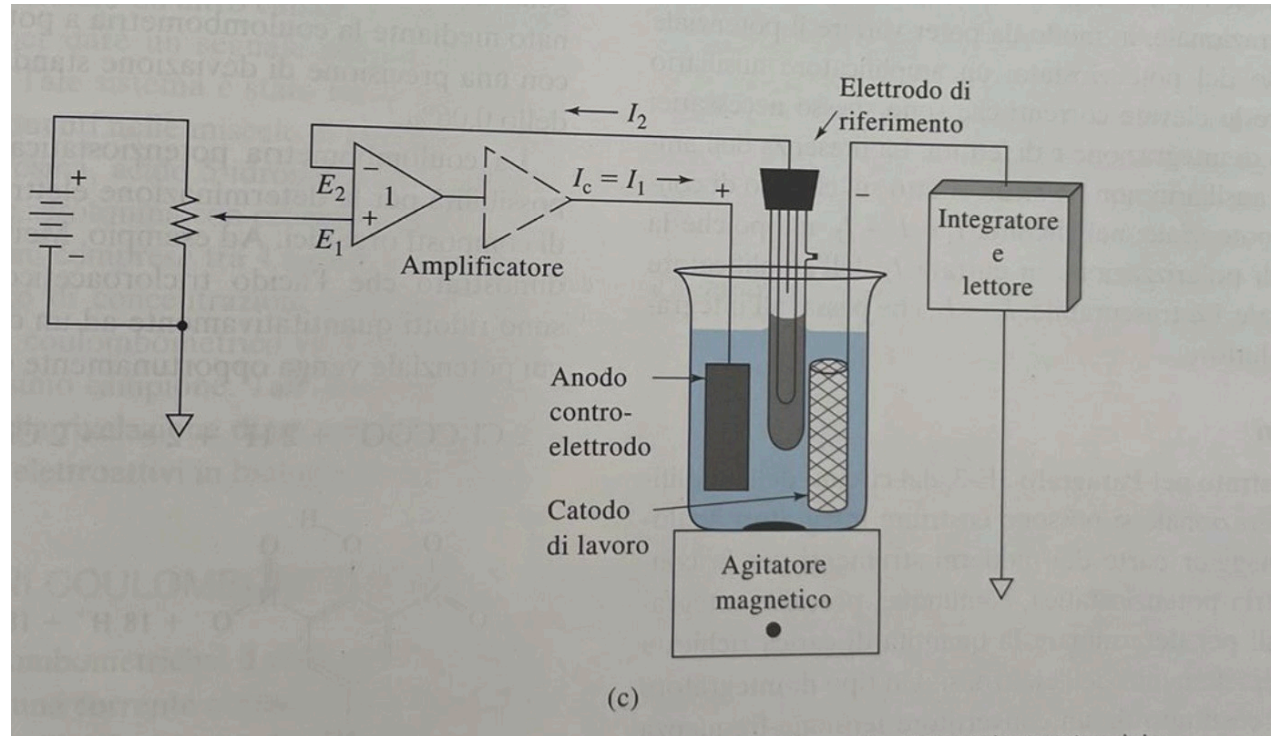
L'andamento della corrente nei due casi è diverso e ciò comporta differenze nel dispositivo che misura la carica: lavorando a corrente costante è sufficiente moltiplicare l'intensità di corrente per la durata dell'analisi, a potenziale controllato invece occorre effettuare un'operazione di integrazione con apparecchi elettronici detti INTEGRATORI.



a) a corrente costante  
b) a potenziale controllato

# INTEGRATORI

La maggior parte degli strumenti moderni per la coulombometria potenziostatica possiede integratori digitali per determinare la quantità di carica richiesta per il completamento dell'elettrolisi.




# COULOMBOMETRIA A CORRENTE COSTANTE

Questa tecnica si realizza applicando una corrente costante fra due elettrodi, detti rispettivamente:

1. **Elettrodo di lavoro** sul quale avviene la reazione analitica
2. **Elettrodo ausiliario** nel quale non avvengono reazioni elettrochimiche e il suo unico scopo è quello di garantire il flusso di corrente attraverso la cella elettrochimica.

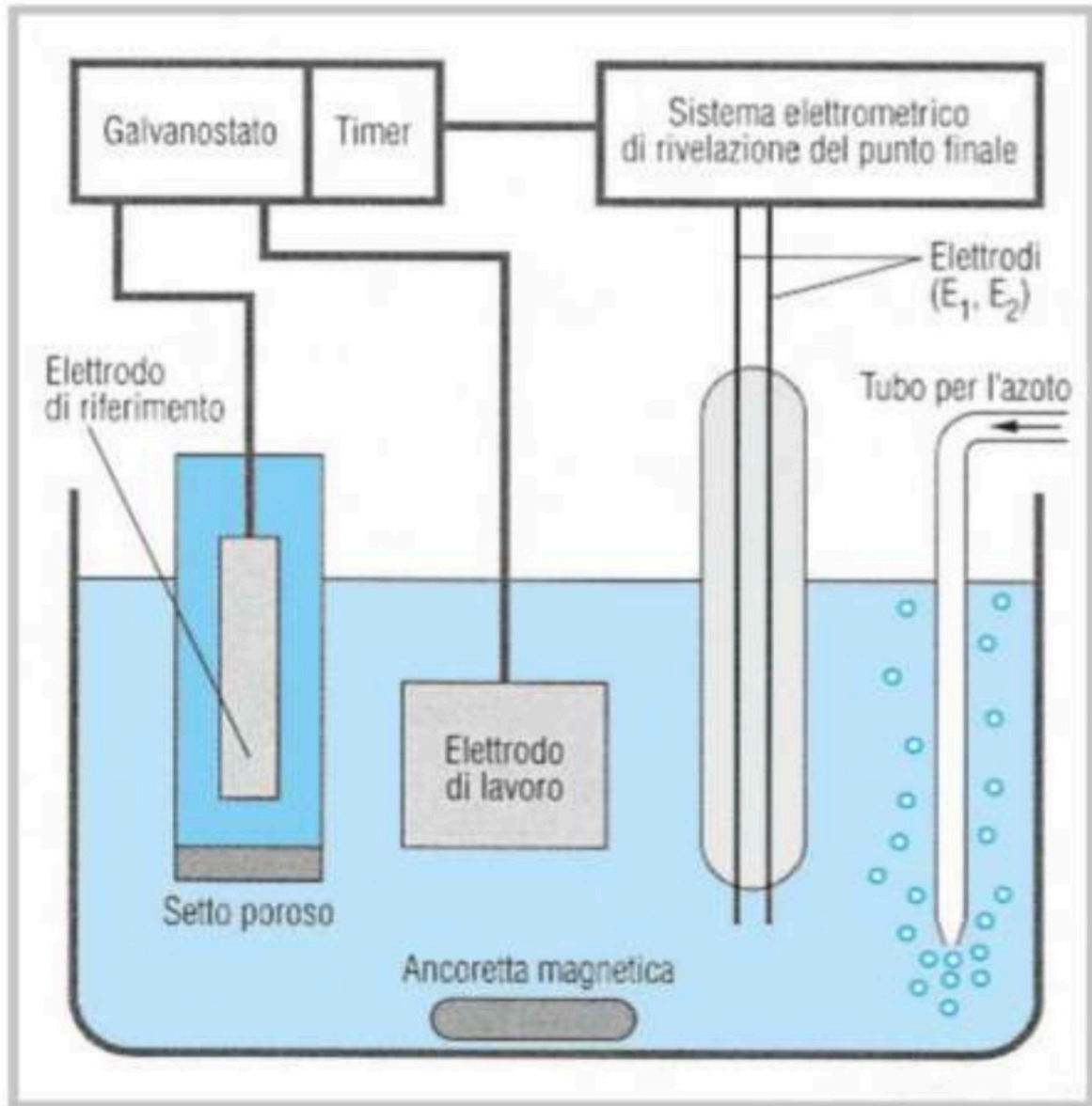
Separati da un setto poroso che non li isola elettricamente



La sua schermatura è necessaria per evitare che le specie chimiche che si scaricano su di esso vadano ad interagire con l'analita.

Spesso la soluzione in cui esso è immerso è diversa dalla soluzione campione per evitare possibili contaminazioni.





Rappresentazione schematica del dispositivo per analisi coulombometriche a corrente costante con generatore del punto finale. Alla fine della titolazione il sistema di rivelazione manda un segnale al timer che blocca l'erogazione di corrente e fornisce la misura di durata dell'elettrolisi.

Lavorando a potenziali opportuni si può ottenere, direttamente o indirettamente, l'ossidazione o la riduzione completa (titolazione) di una determinata specie chimica. La quantità di analita in grammi si calcola in base alla durata dell'analisi (secondi):



$$m = MM \cdot i \cdot t / n \cdot F$$

Per eseguire analisi di questo tipo bisogna definire le condizioni operative:

- a. Il potenziale necessario per ossidare e ridurre l'analita senza che nascano interferenze
- b. La corrente minima necessaria per rendere i tempi di lavoro rapidi

## COULOMBOMETRIA A POTENZIALE CONTROLLATO

In questa tecnica il potenziale dell'elettrodo di lavoro viene mantenuto ad un livello costante in modo che solo l'analita sia responsabile della conduzione della carica attraverso l'interfaccia elettrodo/soluzione. La carica richiesta per trasformare l'analita nei suoi prodotti di reazione viene poi determinata dall'integrazione della curva corrente-tempo registrata durante l'elettrolisi.

# SVANTAGGI

1. L'andamento della corrente: esso decade esponenzialmente nel tempo. L'andamento dipende direttamente dalla concentrazione della specie da determinare e di conseguenza occorre usare un integratore per la misura della carica elettrica totale e agitare in modo energico la soluzione per favorire il continuo flusso di analita verso l'elettrodo, accorciando i tempi di lavoro.
2. La corrente non si azzerava mai: questo perché l'analita non si consuma in modo completo; perciò bisogna stabilire quando interrompere l'integrazione evitando di commettere errori di misura.

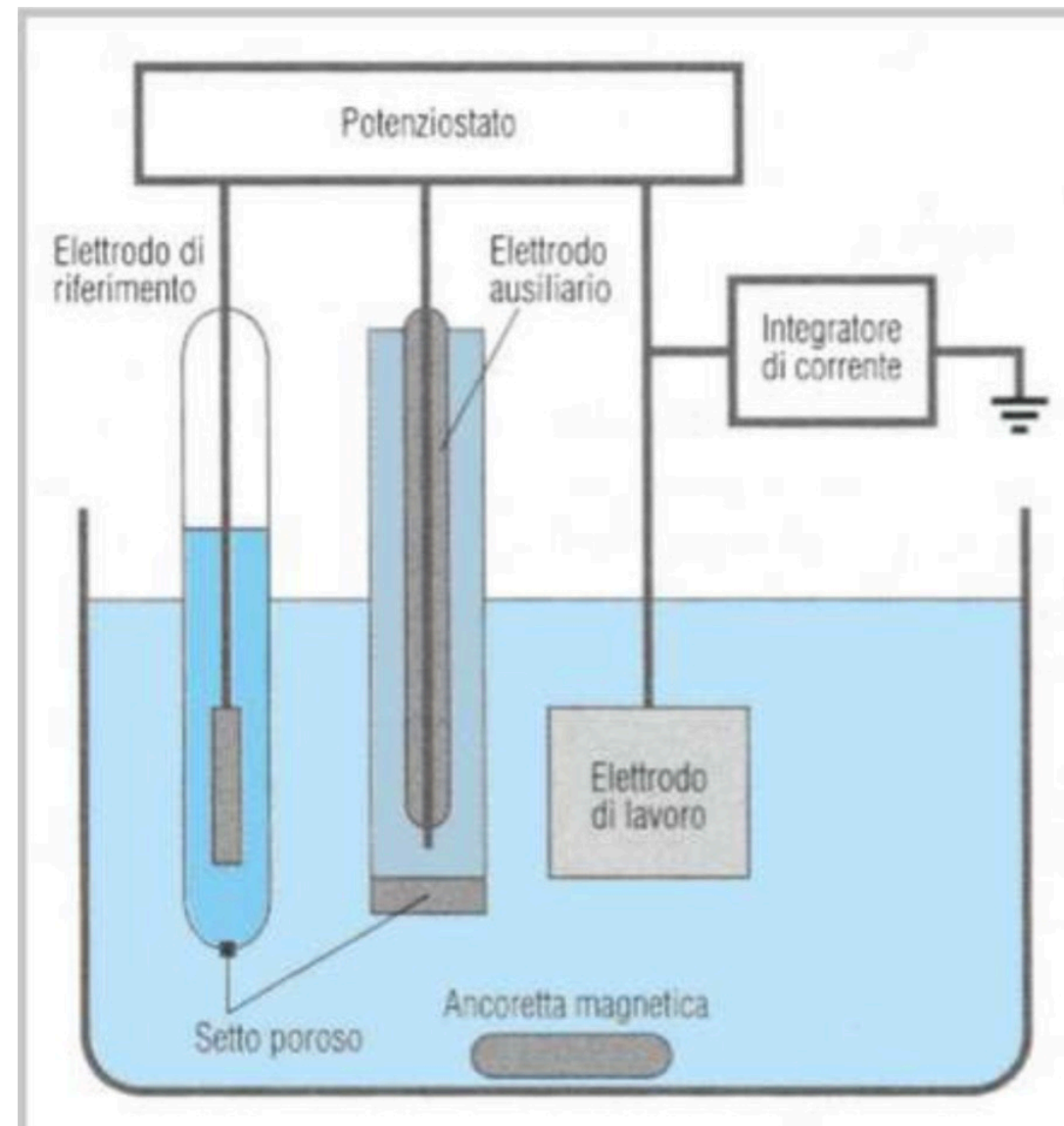
# VANTAGGI

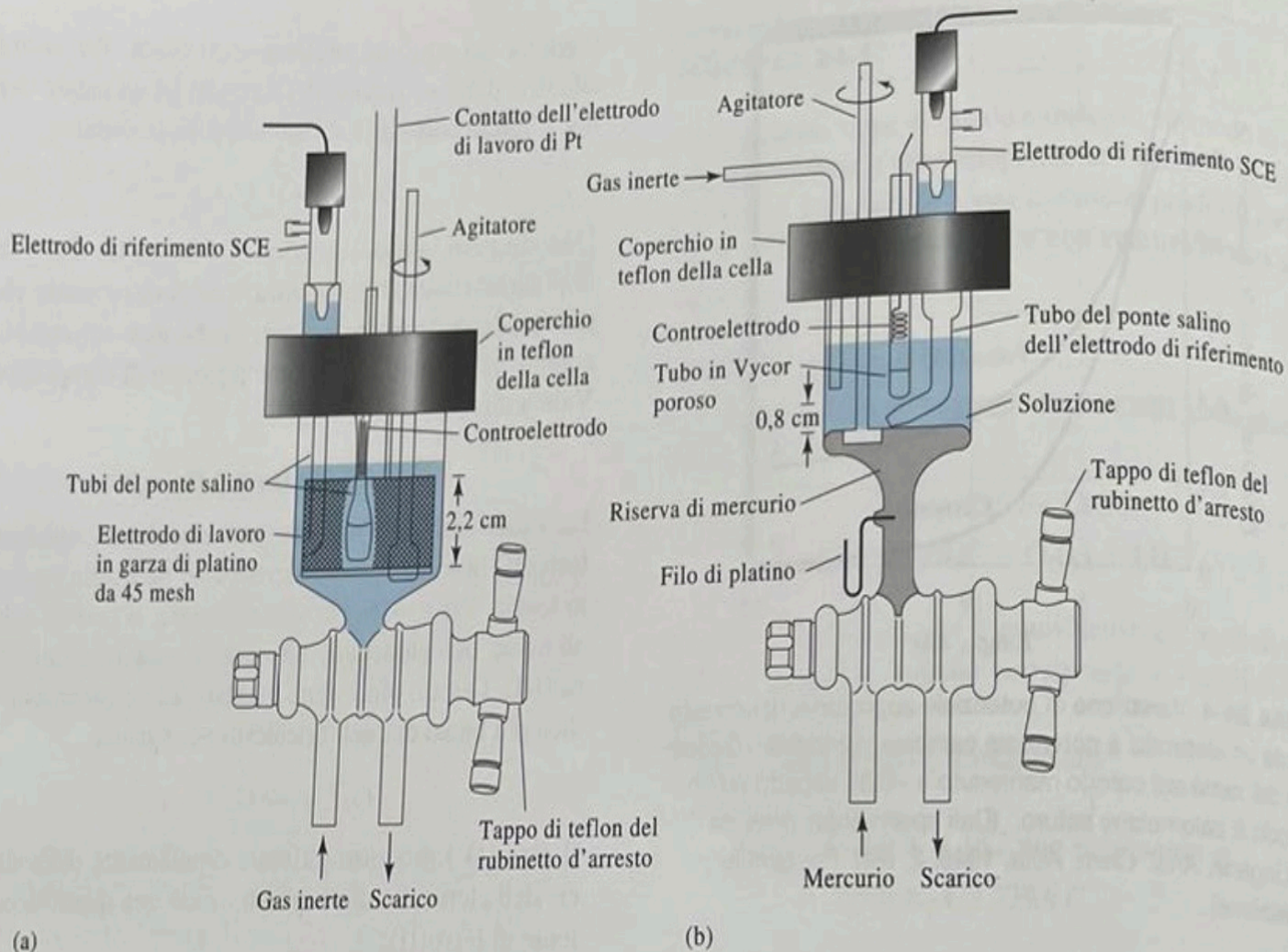
1. E' una tecnica selettiva
2. Controlla la purezza dei metalli preziosi come Au e Ag



## STRUMENTAZIONE:

- a) cella per elettrolisi
- b) potenziostato





2 tipi di celle:

1. Formata da:

**Un elettrodo da lavoro in garza di platino,**

**Contro elettrodo**

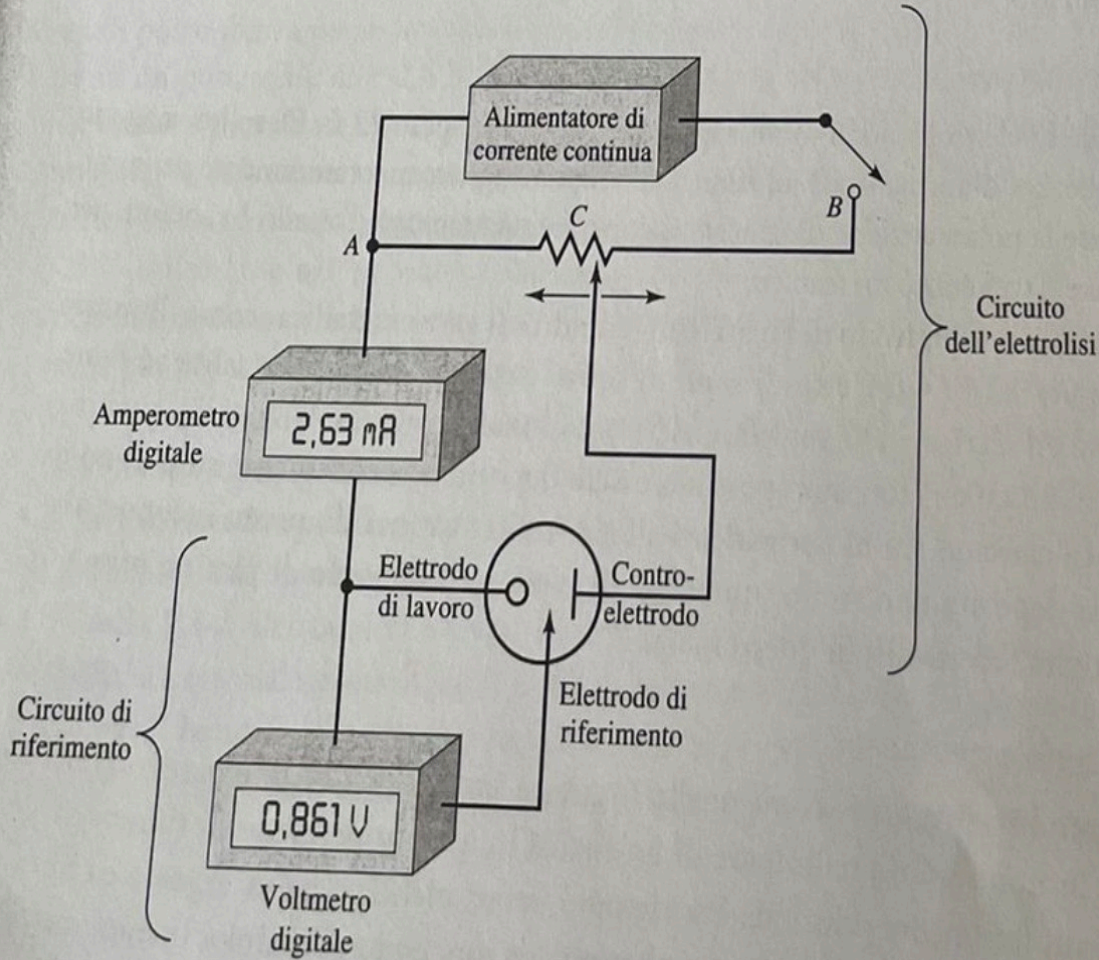
**Elettrodo di riferimento**

2. E' un tipo a riserva di mercurio. Un catodo di mercurio è utile per separare elementi facilmente riducibili. Esso viene usato per determinazioni coulometriche di molti cationi che formano metalli solubili con il mercurio.

**CELLE**

# POTENZIOSTATI E COULOMETRI

Il voltmetro digitale controlla il potenziale tra l'elettrodo di lavoro e quello di riferimento. La tensione applicata tra l'elettrodo di lavoro e il contro elettrodo viene variata tramite la regolazione del contatto C sul potenziometro in modo da mantenere l'elettrodo di lavoro a potenziale costante.



# Esempio

Lo ione ferrico è stato determinato in un campione di 0.8202g mediante riduzione coulometrica a ione ferroso ad un catodo di platino. Calcolare la % di solfato ferrico nel campione se sono stati richiesti 103.2775 C per la riduzione.

SOLUZIONE:

Poichè una mole di solfato ferrico consuma 2 moli di elettroni:

$$n(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 103,22775\text{C} / 2\text{mol e}^- / \text{mol Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 96485 \text{ C/mol e}^- = 5.3520 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$m = n \times MM = 5.3520 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 399.88\text{g/mol} = 0.21401\text{g}$$

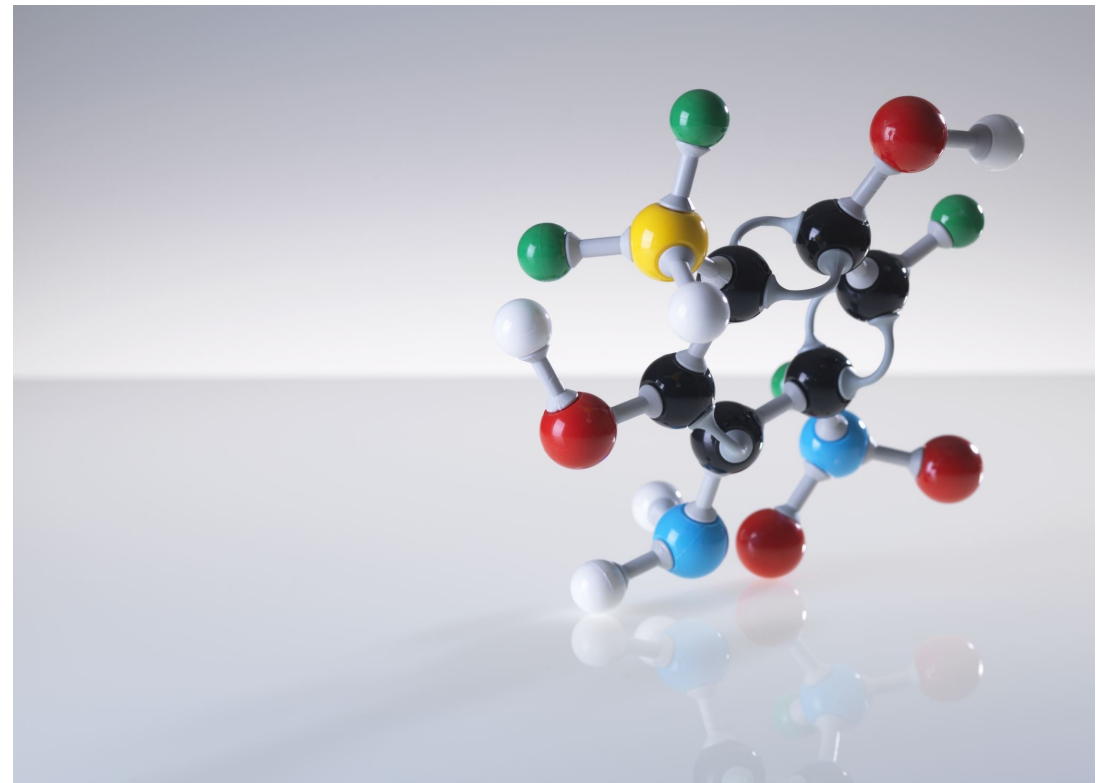
$$\% = 0.21401\text{g Fe}_2(\text{SO}_4)_3 / 0.8202\text{g campione} \times 100 = 26.09\%$$



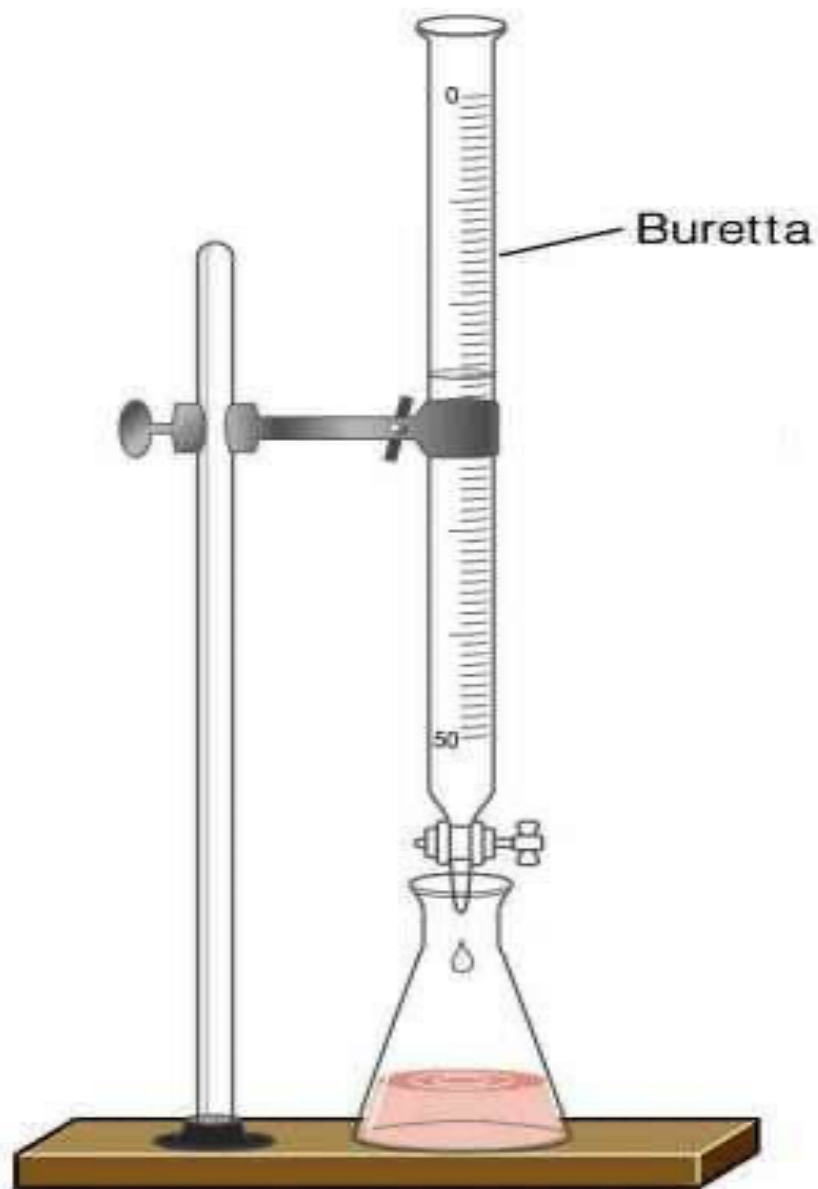
# APPLICAZIONI

I metodi coulometrici a potenziale controllato sono stati applicati per la determinazione di:

- Molti composti inorganici
- Uranio e plutonio nel campo dell'energia nucleare
- Composti organici: es un acido tricloroacetico e l'acido picrico vengono ridotti quantitativamente su un catodo di mercurio; se il potenziale è controllato, allora le misure coulometriche permettono la determinazione di questi composti con un errore in % molto piccolo.



# TITOLAZIONI



La titolazione è un'analisi volumetrica di tipo quantitativo che consiste nel determinare il titolo di una soluzione incognita grazie all'aggiunta di piccole quantità di una soluzione a titolo noto.

Si verifica quindi una reazione tra il titolante e il titolato. La titolazione ha fine quando si ritiene di aver raggiunto il punto di equivalenza che rappresenta il momento in cui il titolante e l'analita sono stati miscelati secondo l'esatto rapporto stechiometrico. Arrivati al punto equivalente, inoltre, sappiamo che le moli del titolante sono uguali alle moli dell'analita.

L'operatore capirà di essere arrivati a ciò quando si osserverà una variazione di colore dovuto all'indicatore, sostanze aggiunte in piccola quantità e che non interferiscono con la reazione. Ciò inoltre avviene in seguito allo scambio di protono e cambia la struttura elettronica delle molecole comportando un assorbimento diverso di luce di lunghezza d'onda.

# TITOLAZIONI COULOMETRICH E

In queste titolazioni il titolante è prodotto elettroliticamente da una corrente costante. I generatori di corrente costante sono chiamati galvanostati, i quali sono sensibili alla diminuzione della corrente in una cella e rispondono a ciò aumentando il potenziale applicato alla cella stessa finché la corrente non viene riportata al suo livello originario.

Il prodotto della corrente in ampere per il tempo richiesto in secondi per raggiungere il punto finale è il numero di coulomb, che è proporzionale alla quantità dell'analita coinvolto in elettrolisi.

Anche queste titolazioni richiedono un modo per determinare quando la reazione tra analita e reagente è completa: si usano gli indicatori, sostanze ausiliarie che aggiunte in quantità trascurabili rispetto alla quantità dei reagenti mostrano una variazione di colore al punto equivalente.

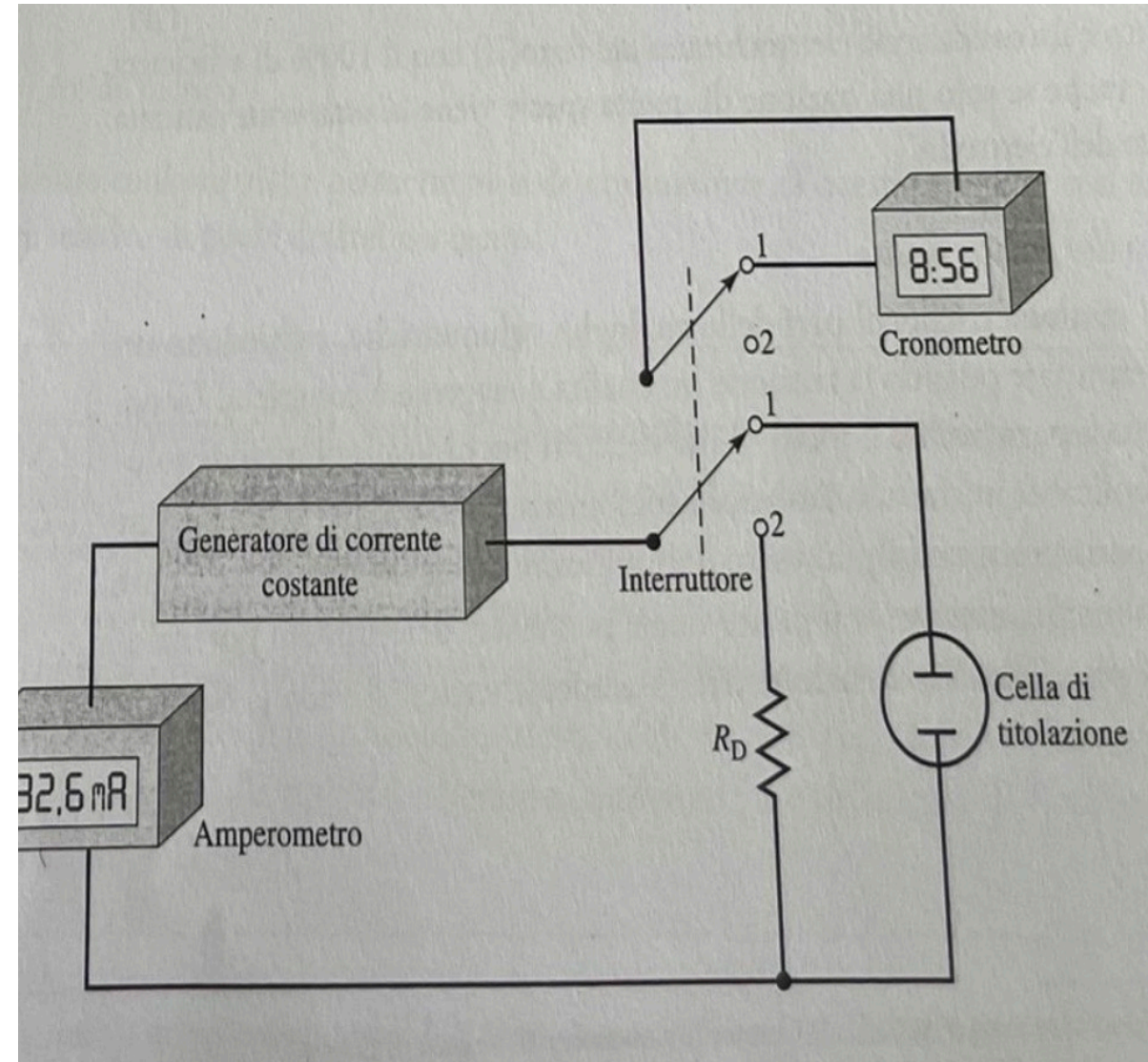
# STRUMENTAZIONE

Include:

- una sorgente di corrente costante
- Una cella di titolazione
- Un interruttore
- Un cronometro
- Uno strumento per monitorare la corrente

Lo spostamento dell'interruttore sulla posizione 1 fa partire il cronometro e contemporaneamente fa passare la corrente nella cella di titolazione.

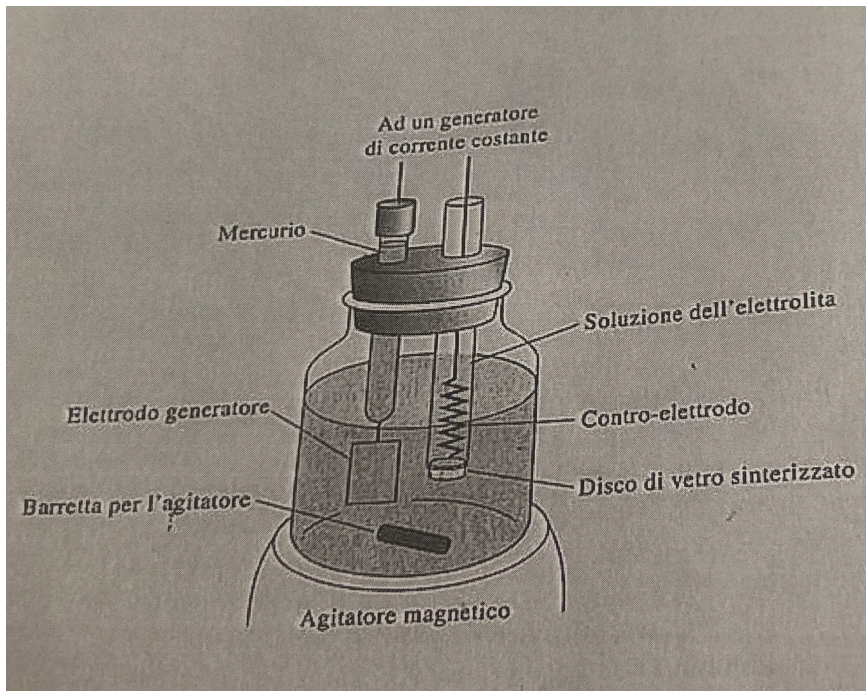
Quando l'interruttore viene spostato nella posizione 2, l'elettrolisi e il conteggio del tempo si interrompono ma comunque la corrente continua ad essere assorbita dalla sorgente e passa attraverso un finto resistore che ha quasi la stessa resistenza della cella. Questo fa in modo che la sorgente lavori in continuo e aiuti a mantenere la corrente ad un livello costante.





## SORGENTI DI CORRENTE

Il generatore di corrente costante è uno strumento elettronico capace di mantenere costante la corrente di 200 ampere.

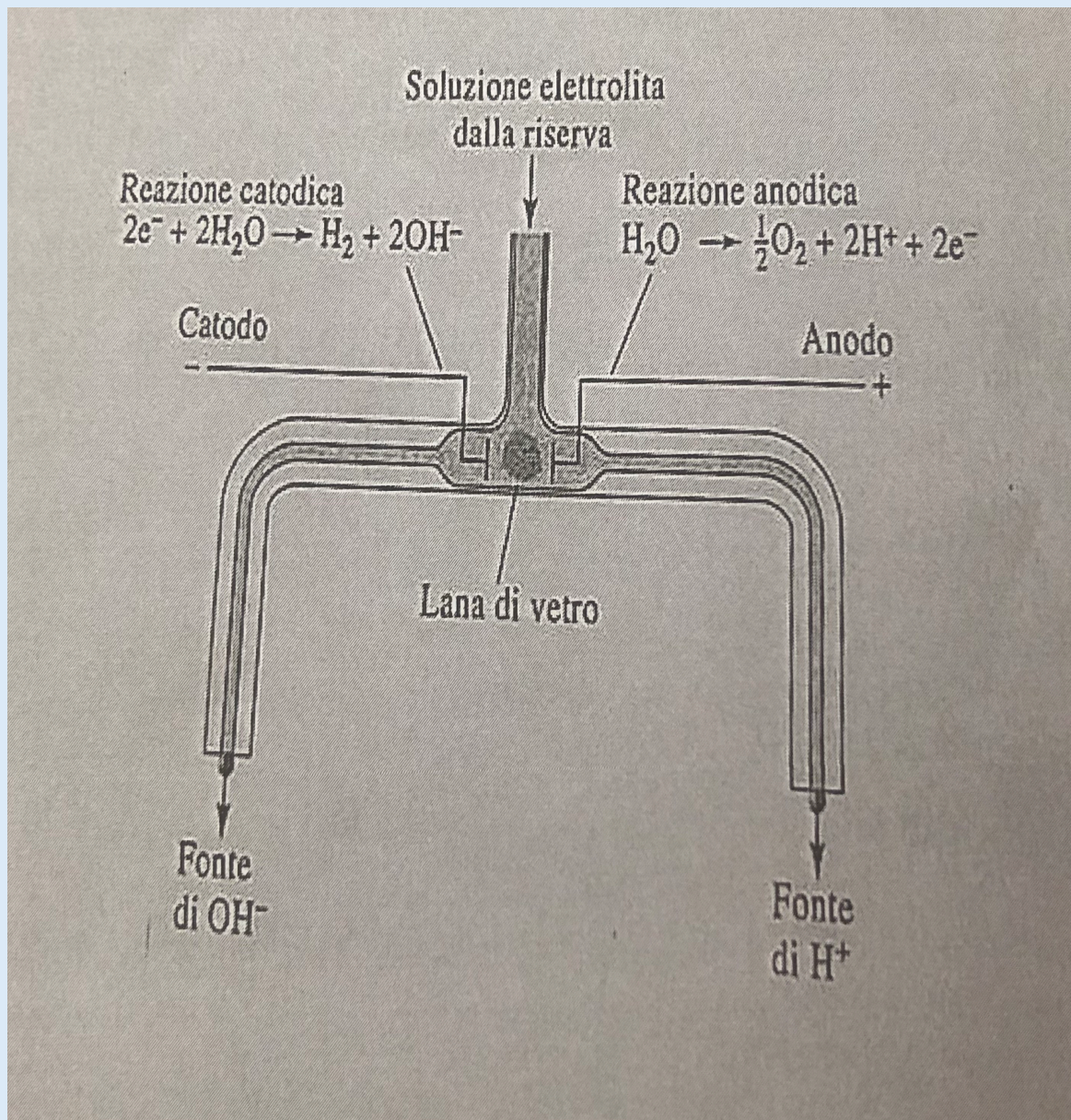


## CELLE PER TITOLAZIONI COULOMETRICHE

E' costituita da un elettrodo di lavoro dove viene prodotto il reagente (elettrodo generatore) , e da un contro-elettrodo.

L'elettrodo generatore può essere una lamina di platino, un filo metallico a spirale o una garza metallica di forma cilindrica con una superficie elevata per minimizzare gli effetti della polimerizzazione. Il contro-elettrodo è isolato dal mezzo di reazione da un disco sinterizzato o un mezzo poroso per evitare interferenze dai prodotti provenienti dall'elettrodo. Es: spesso l'idrogeno si sviluppa su questo elettrodo e poichè l'idrogeno è un agente riducente, si ha un errore sistematico positivo a meno che il gas non si sviluppi in un comparto separato.





Rappresenta un'alternativa all'isolamento del contro-elettrodo in cui il reagente viene generato all'esterno della cella. Questa con generazione esterna è predisposta in modo tale che il flusso di elettrolita continui ancora per qualche istante dopo l'interruzione della corrente.





Rappresenta un titolatore coulombometrico automatico. Alcuni possono essere usati per la determinazione di una varietà di specie, altri per una singola analisi come per esempio l'analisi dei cloruri.

- Questi strumenti sono collegati ad una stampante per l'emissione dei dati e per evidenziare le curve di titolazione.
- Tutte le funzioni strumentali sono sotto al controllo di un computer interno.
- L'apparecchio illustrato ha 5 metodi standard programmati dall'utente e può programmare fino a 50 metodi.
- Ha una precisione compresa tra lo 0.5-5%.
- E' utilizzato per la determinazione dell'acqua, per l'indice del bromo (misura della [] del doppi leg o del grado di saturazione)

# TITOLAZIONE COULOMETRICA DEL CLORURO NEI FLUIDI BIOLOGICI

Serve per la determinazione dei cloruri nel sangue, plasma, urina, sudore e dagli altri fluidi corporei. In questa tecnica gli ioni argento vengono prodotti coulombometricamente e reagiscono con gli ioni cloruro a formare cloruro di argento. Il punto finale è determinato per amperometria quando si verifica un improvviso aumento di corrente dovuto alla formazione di un eccesso di ioni argento. In teoria la quantità di ioni argento che reagiscono con gli ioni cloruro può essere calcolata con la legge di Faraday ma in pratica si usa la calibrazione.



# Procedimento:

1. Si misura il tempo richiesto per titolare una soluzione standard di cloruro ( $t_s$ ) usando una corrente costante la quale verrà utilizzata nella titolazione della soluzione incognita e si misura il tempo ( $t_u$ ).
2. Trovare il numero di moli di cloruro nella soluzione incognita:  $t_u/t_s \times n_{Cl}$  della soluzione standard.
3. Se i volumi della soluzione standard e della soluzione incognita sono gli stessi, in equazione si può sostituire il numero di moli con le  $[\ ]$ .



# Confronto tra titolazioni coulombometri che e volumetriche

## ANALOGIE:

1. Entrambe richiedono un punto finale rilevabile
2. Sono soggetti ad errori di titolazione
3. Devono essere rapide
4. Devono essere prive di reazioni collaterali
5. La sorgente di corrente costante ha la stessa funzione della soluzione standard in un metodo volumetrico convenzionale
6. Il timer e l'interruttore corrispondono alla buretta

## VANTAGGI:

1. L'eliminazione dei problemi connessi alla preparazione quale standardizzazione e conservazione delle soluzioni standard. Ciò è importante con i reagenti labili quali cloro, bromo, titanio per la loro instabilità ed infatti non sono convenienti nelle titolazioni volumetriche; nelle titolazioni coulometriche invece il loro utilizzo è semplice perchè queste sostanze vanno incontro a reazione subito dopo essere prodotte.
2. E' efficace anche con piccole quantità di reagente
3. Si adatta a titolazioni automatiche perchè la corrente può essere controllata
4. Può adoperare una singola sorgente di corrente costante per produrre reagenti di precipitazione, di formazione di complessi, di ossido riduzione o di neutralizzazione.

## **ERRORI:**

Le titolazioni coulometriche sono soggette a 5 errori:

1. Variazione di corrente durante l'elettrolisi
2. Probabilità di non avere un'efficienza del 100%
3. Errore nella misura della corrente
4. Errore nella misura del tempo
5. Errore di titolazione dovuto alla differenza tra punto di equivalenza e punto finale. Questo lo ritroviamo come errore nelle titolazioni volumetriche

Se l'errore proviene dall'indicatore/punto finale/punto equivalente allora le due titolazioni sono confrontabili e si equivalgono.



# **LA VOLTAMMETRI A**





- L'insieme di tecniche elettrochimiche che si occupano di misurare la corrente generata da reazioni avvenute su un elettrodo;
- Permette analisi quantitative, parlando in questo caso di AMPEROMETRIA .
- Originate dalla polarografia , ma si differenziano per diverse caratteristiche ;
- Differenziate anche dalle tecniche di potenziometri a o coulometria .

# Declino e differenze :

- La differenza tra la voltammetria e la polarografia sta principalmente nel fatto che la polarografia veniva effettuata mediante un elettrodo a gocciolamento di mercurio ,questa è stata una delle principali cause del suo declino .
- La potenziometria si differenzia perché le condizioni alle quali lavora sono con elettrodi non polarizzati e permette di trascurare la corrente ;
- La coulometria misura la quantità di corrente che passa attraverso l'elettrodo durante la reazione .



# Strumentazione

- Cella voltammetrica: vaschetta nella quale si trova la soluzione ed avviene la reazione;
- Elettrodi: di lavoro ,di riferimento e il condro-elettrodo
- Elettrolita di supporto : stabilizza le correnti ,facilita la reazione,mantiene il pH oltre che a permettere la misurazione di correnti precise
- Amperometro :registra e misura la corrente

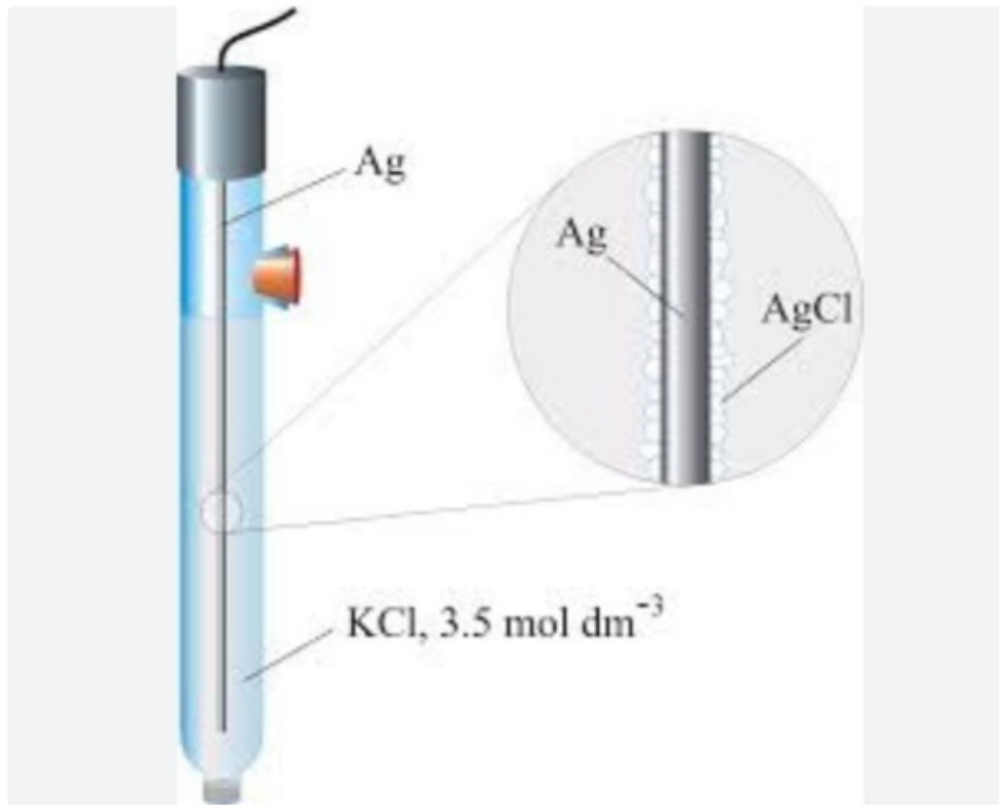


# Strutture degli elettrodi

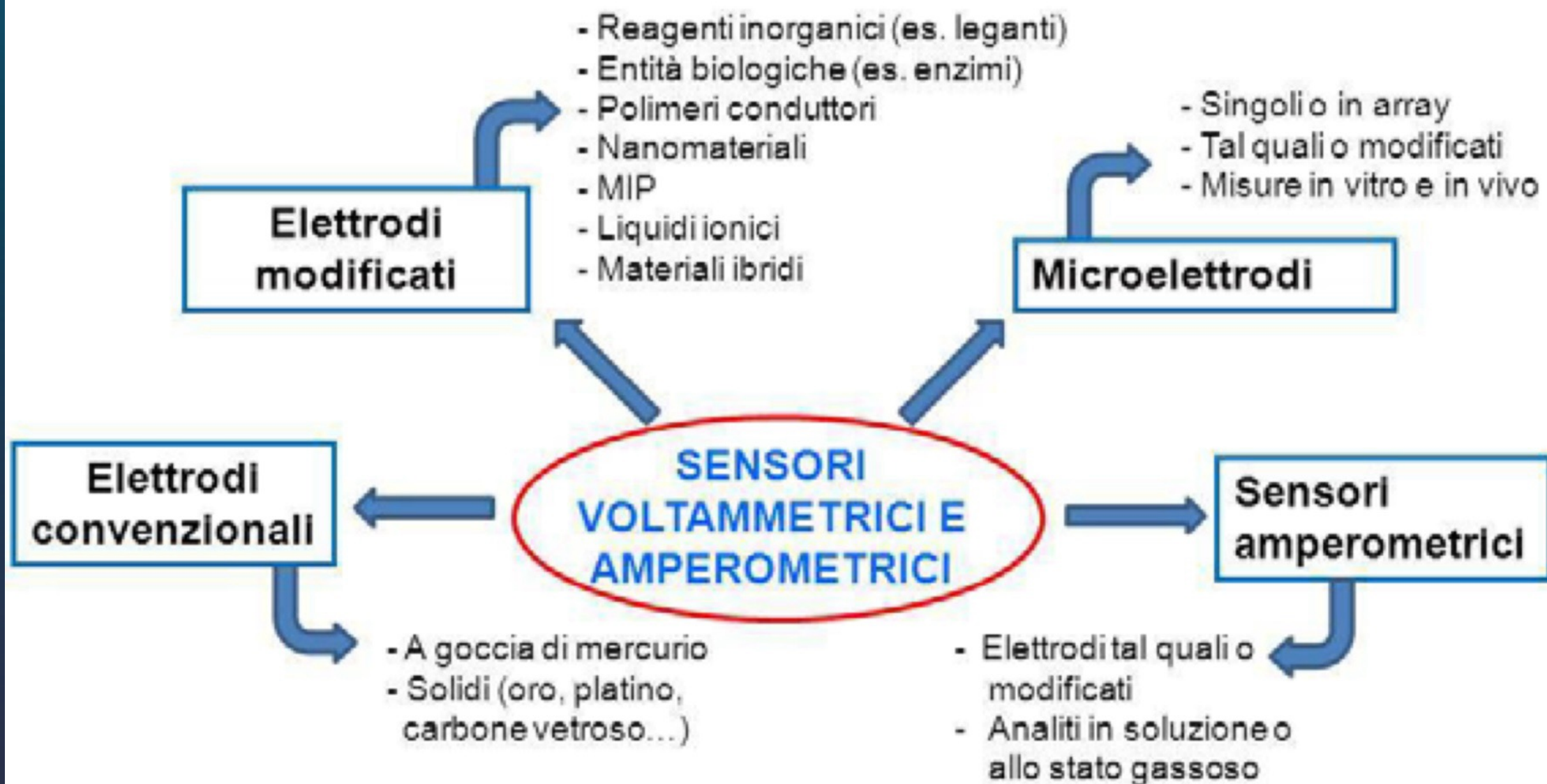
- Sono costituiti da un dischetto di materiale conduttore inseriti in una bacchetta di materiale inerte e collegati ad un conduttore per garantire il contatto elettronico .
- Possono supportare diversi intervalli di potenziale ;
- Esistono di varie forme e misure .



# Elettrodi di lavoro



- Metallici: oro, platino, rame, resistenti alla corrosione
- Di carbonio: carbonio vetroso, bassa resistenza osmotica
- A film sottile: a gocciolamento di mercurio, la polarizzazione viene ridotta
- A microarray
- A disco rotante: un materiale isolante consiste nel disco rotante e su di questo troviamo un materiale conduttivo; durante le analisi, la velocità del disco è mantenuta costante, mantenendo condizioni stabili di diffusione intorno all'elettrodo.



## Tra i più caratteristici:

- A mercurio, si può lavorare a potenziali altamente negativi, oltre a garantire la formazione dell'amalgama;
- A goccia pendente di mercurio, tubo collegato ad un serbatoio che contiene Hg, questo è forzato ad uscire dal tubo che presenta un diametro molto piccolo = goccia;
- Micro elettrodo, non sono altro che una fibra saldata ad un corpo di vetro e polarizzati mediante un filo d'oro.





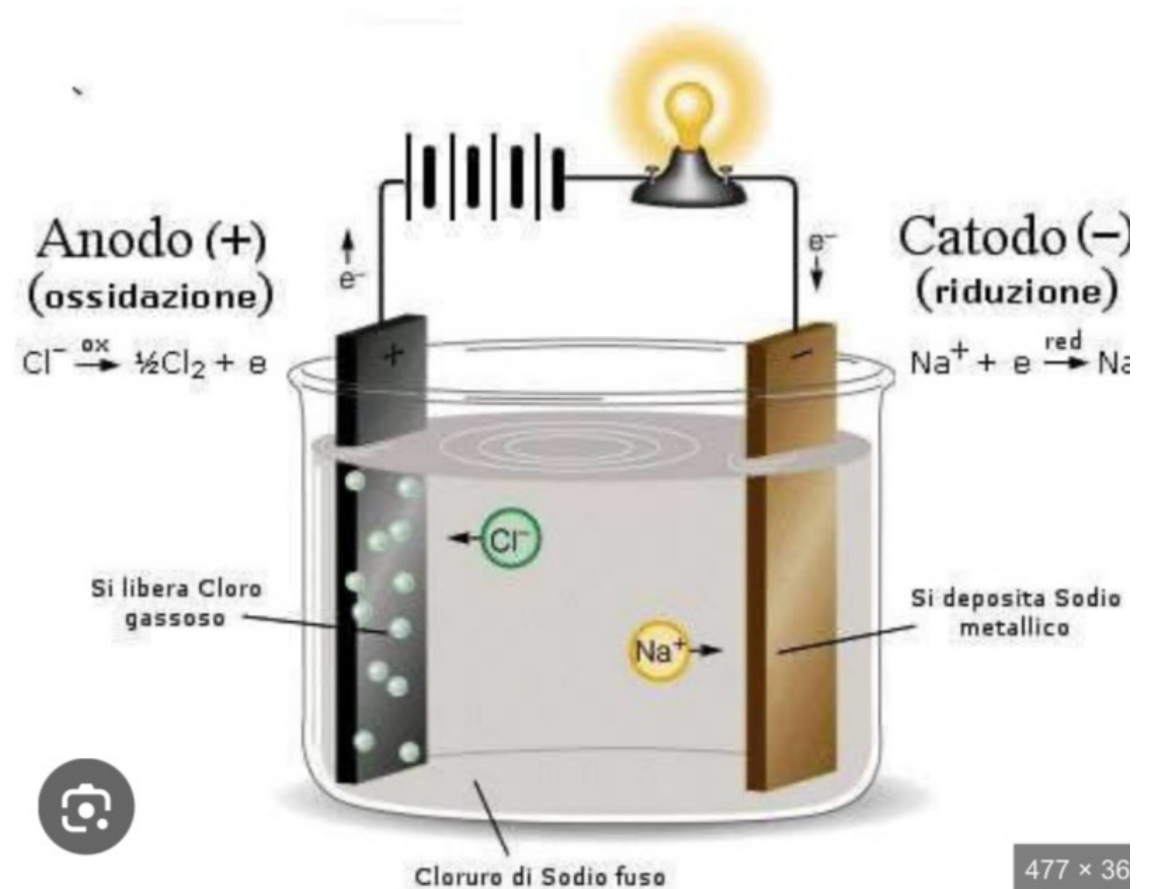
# Elettrodi modificati

- Sono elettrodi modificati con nanoparticelle ,enzimi..
- Elettro catalisi ,produzione di componenti elettrocromiche capaci di cambiare colore per effetto dell' ossidazione /riduzione
- Funzione principale:sensoristica ,cioe la costruzione di elettrodi selettivi per rilevare un particolare analita .
- Utilizzati anche in diagnostica,monitoraggio ambientale .analisi chimiche .
- Sono anche considerati sensori amperometrici poiché capaci di misurare una corrente proporzionale [analita]



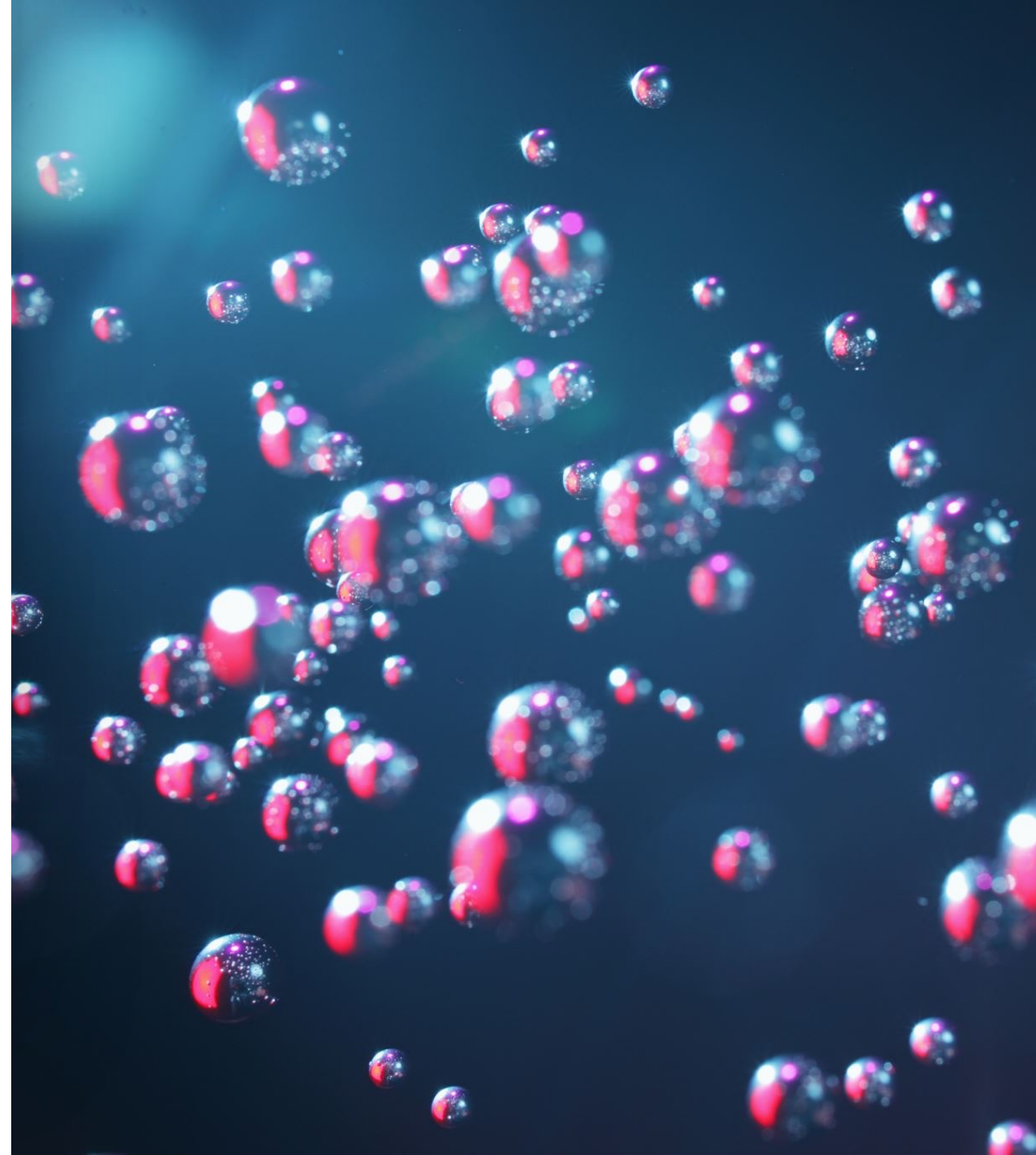
# Cosa succede durante l'analisi

- Nella cella viene inserito l'elettrodo di lavoro, la soluzione e l'elettrolita, tutte componenti necessarie per compiere la reazione elettrochimica, responsabile della generazione di un potenziale ed una corrente interna al sistema.
- Viene dall'esterno inviata una corrente al circuito, questa passa attraverso l'elettrodo di lavoro e l'elettrolita si dissocia compiendo una reazione redox: tutte le particelle che si trovano in soluzione iniziano un movimento capace di generare corrente interna al sistema
- Proprio la corrente generata interamente viene misurata



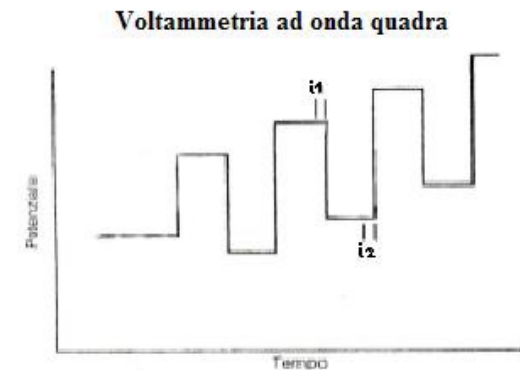
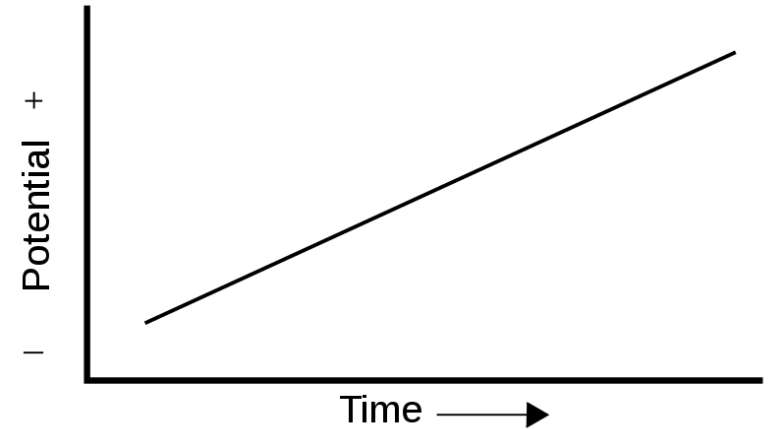
# Movimenti

- Le particelle migrano verso la superficie dell'elettrodo con movimenti che possono essere :
- Migrazione influenzata dal campo elettrico
- Per convezione
- Per diffusione ,questo genera una corrente che è l'unica che possiamo correlare alle [analisi]; riusciamo ad ottenere unicamente questo movimento aggiungendo elettrolita



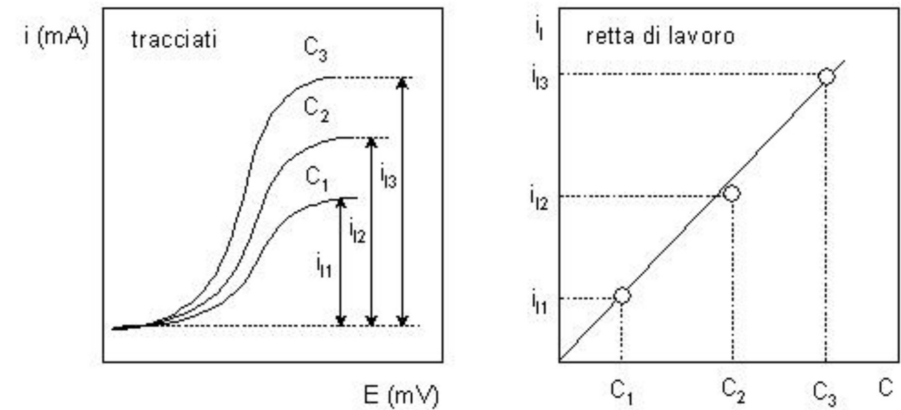
# Correnti e Voltammogrammi

- La corrente che si genera varia al variare della polarizzazione dell'elettrodo di lavoro :
- Voltammetria a scansione lineare
- Voltammetria idrodinamica
- Voltammetria ad onda quadra
- Voltammetria triangolare
- Queste vengono visualizzate graficamente mediante i voltammogrammi





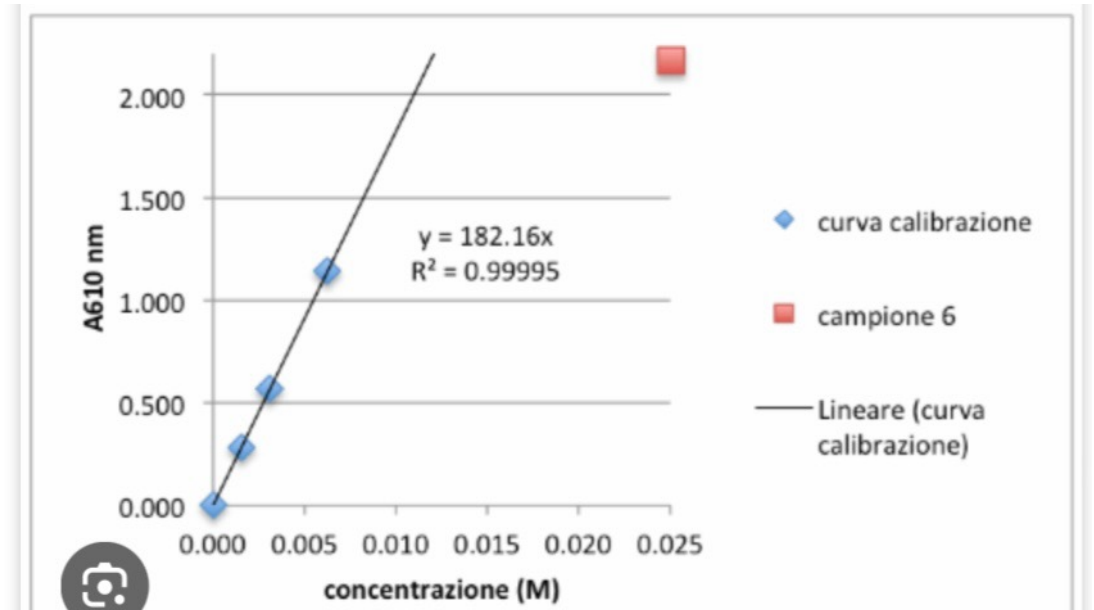
- Viene vista graficamente la reazione elettrochimica che avviene , in particolare viene vista la corrente misurata in funzione della corrente inviata :
- Curva sigamoide = onda voltammetrica
- Corrente limite = costante , velocità massima di movimento delle particelle di analita che si trasferiscono sulla superficie dell'elettrodo ,in oltre sono direttamente proporzionali alla concentrazione di quest'ultimo permettendo l'analisi quantitativa
- Potenziali di semi onda =metà delle correnti limite,parametro qualitativo



$$i_l = K \cdot [A_{ox}]$$

# Potenziale di semi onda

- Utilizzato per stimare la[analita] mediante la costruzione delle curve di calibrazione:
- Le curve di calibrazione permettono questa determinazione mediante un segnale osservabile riconducibile
- $S=f(C)$
- Possiamo avere : calibrazione mediante standard ,calibrazione mediante aggiunta di standard e mediante standard interno .



# Metodi sensibili ed affidabili

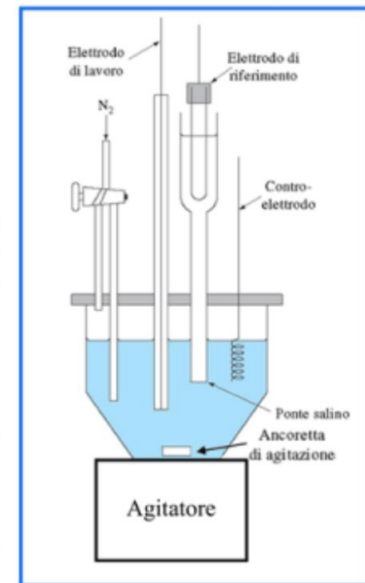
- Le correnti generate devono essere affidabili e riproducibili;
- Per garantirlo è importante che la soluzione sia in continuo movimento intorno all'elettrodo di lavoro :
- Per agitazione, agitatore magnetico.
- Conferendo la rigenerazione della soluzione sulla superficie dell'elettrodo

## Voltammetria idrodinamica

Il problema della variazione dello strato di diffusione su elettrodi stazionari in soluzione quiescente può essere risolto **agitando la soluzione.**

La soluzione elettrolitica viene agitata da un'ancoretta magnetica messa in rotazione da un agitatore e posizionata approssimativamente sull'asse dell'elettrodo di lavoro:

L'agitazione influenza drasticamente il profilo delle velocità del liquido in prossimità della superficie elettrodica e, con esso, lo strato di diffusione che si forma quando all'elettrodo viene applicato un potenziale.



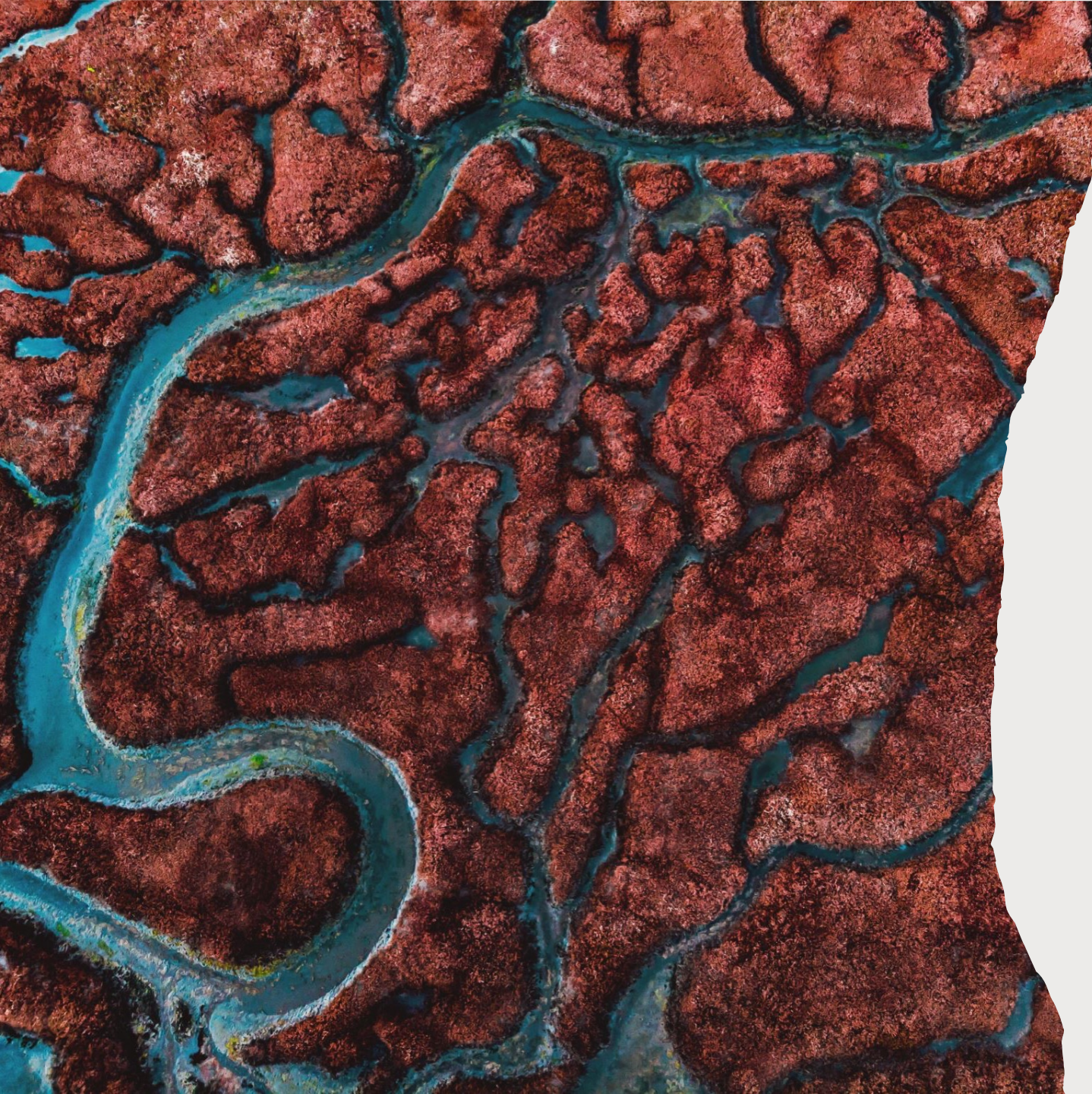
# Voltammetria idrodinamica

---

- In questa tecnica la soluzione è IN AGITAZIONE
- La cella elettrolitica è modificata a 3 elettrodi
- Si identificano 2 moti a caratterizzare il movimento :i due flussi si muovono in modo parallelo l'uno sull'altro

Flusso laminare	Flusso turbolento
Bassa velocità	Alta velocità
Uniforme , regolare	Irregolare
Zone adiacenti all'elettrodo	Nel corpo del fluido





## 3 strati in 2 zone

- Possiamo identificare nel fluido 3 strati : uno nel quale si genera il flusso laminare, uno nel quale si genera il flusso turbolento ed infine lo strato DI DIFFUSIONE DI NERST
- Distinguendo la zona del corpo e la zona in prossimità dell'elettrodo
- Nel corpo : flusso turbolento + laminare; in prossimità dell'elettrodo abbiamo un flusso trascurabile



# Equazione di NERNST

- $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$
- Descrive il potenziale dell'elettrodo nella cella elettrochimica:

$E^\circ$	Potenziale standard di elettrodo
$R$	Costante dei gas
$T$	Temperatura in K
$n$	N.Elettroni coinvolti
$F$	Faraday
$[OX]$	Concentrazione specie ossidate
$[Red]$	Concentrazione specie ridotte

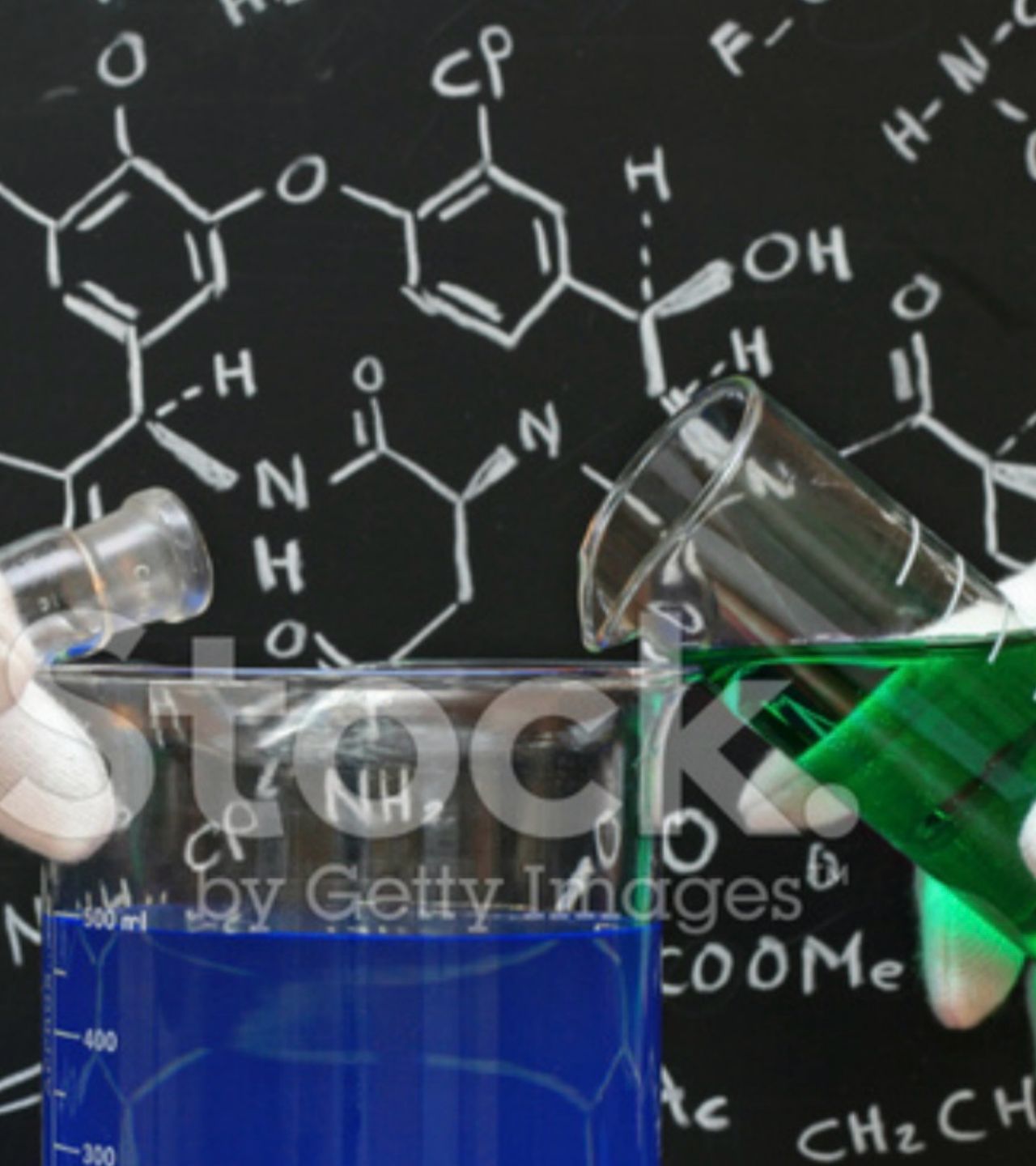
# Strato di diffusione di NERNST

- In questo strato si formano i gradienti di diffusione ,i quali sono capaci di influenzare i movimenti delle particelle e di controllare le correnti che si generano ;
- Cosa si verifica quando applico la corrente al sistema:
- Riduzione della  $[A]$  all'equilibrio ed aumento della  $[P]$
- Viene applicato potenziale di semi onda  $[A] + [P]$  corrispondono alla metà della  $[A_i]$
- Viene applicato potenziale – e tutti gli ioni sulla superficie dell'elettrodo sono convertiti
- Viene applicato potenziale +  $[P]$  è costante

# **Perché non vengono usate soluzioni non agitate**

- In queste il movimento viene determinato solo dalla diffusione :
- Nello stadio iniziale la  $[A]$  è omogenea e  $[P]$  è pari a 0 ;
- Dopo l'applicazione del potenziale ,  $[A]$  diventa nulla / trascurabile mentre  $[P]$  aumenta assume to il valore  $[A_i]$
- In particolare più le particelle di A sono lontane dall'elettrodo è maggiore e la sua concentrazione , in modo analogo, in queste zone la concentrazione di P è minore
- La concentrazione aumenta linearmente con la distanza .
- La corrente che si genera con il tempo si riduce, portando alla formazione di onde voltammetriche deformabili e poco definite .



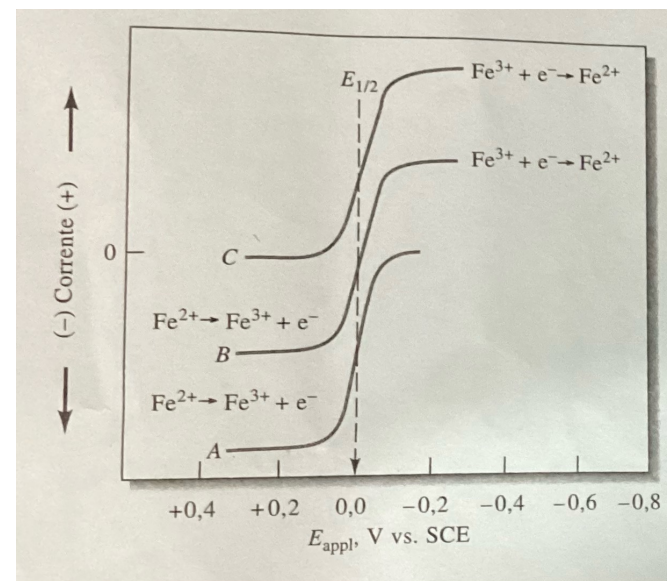


## Soluzioni con miscele di reagenti

- Anche per queste è possibile la costruzione di voltammogrammi : si sommano le onde voltammetriche dei singoli reagenti .
- Non sempre possibile sommarle
- Il risultato saranno onde anodiche/catodiche/miste

# Reazione redox del ferro

- Nella reazione di ossidazione del ferro(II) si forma ferro (III) generando un'onda anodica;
- Nella reazione opposta, quindi di riduzione del ferro (III) a ferro (II) si genera un'onda catodica;
- Il calcolo per misurare la corrente limite è uguale nelle due reazioni che quindi risultano reversibili.

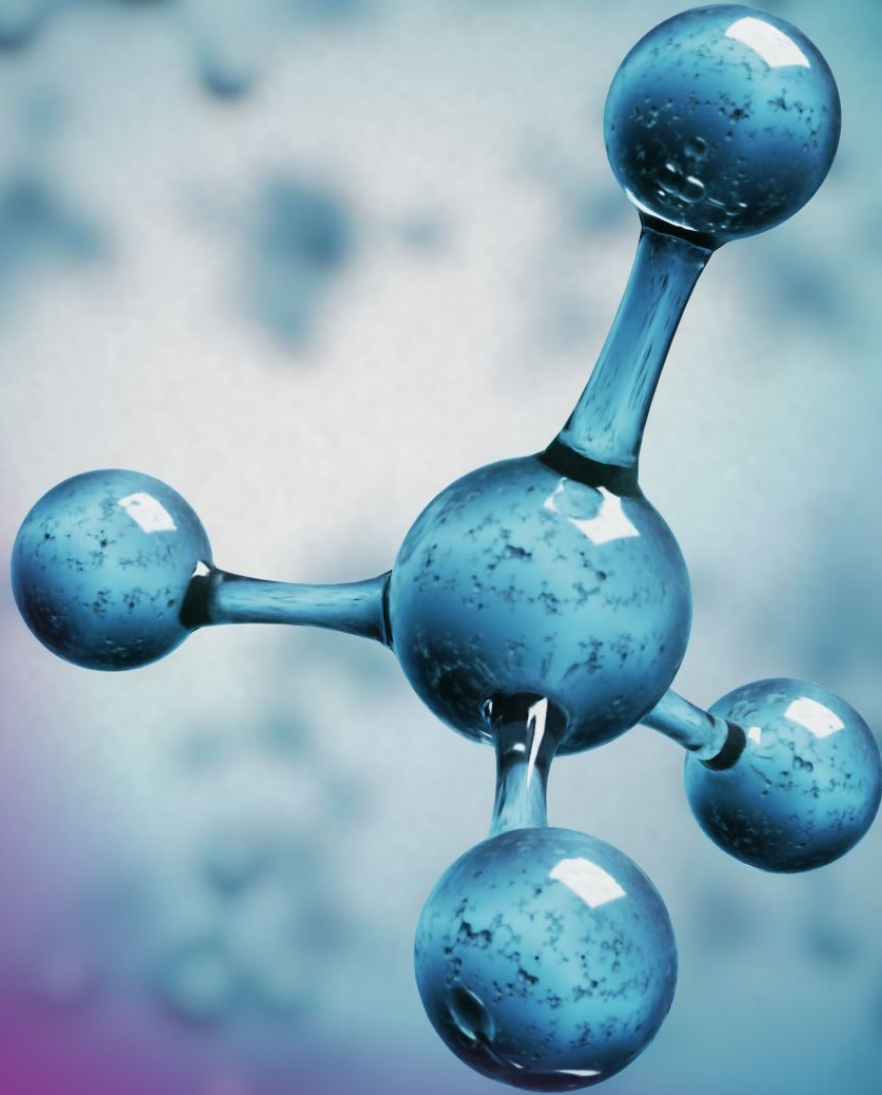


**Figura 23-13** Comportamento in voltammetria del sistema Fe(II)/Fe(III) in citrato. Curva A: onda anodica per una soluzione a concentrazione  $c_{\text{Fe}^{2+}} = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ . Curva B: onda anodica/catodica per una soluzione a concentrazione  $c_{\text{Fe}^{2+}} = c_{\text{Fe}^{3+}} = 0,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ . Curva C: onda catodica per una soluzione a concentrazione  $c_{\text{Fe}^{3+}} = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ .



## Ossigeno in soluzione

- Si discioglie e facilmente viene ridotto a perossido ,questo viene ulteriormente ridotto ad acqua ;
- $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$
- $2 H_2O_2 \rightarrow 2 H_2O + O_2$
- Si generano 2 onde catodiche di uguale altezza, questa è determinata da quanti elettroni sono coinvolti ,in questo caso 2.
- Questo infierisce però in quelle che sono le misure di altre componenti ,infatti viene eliminato con il processo di sparging

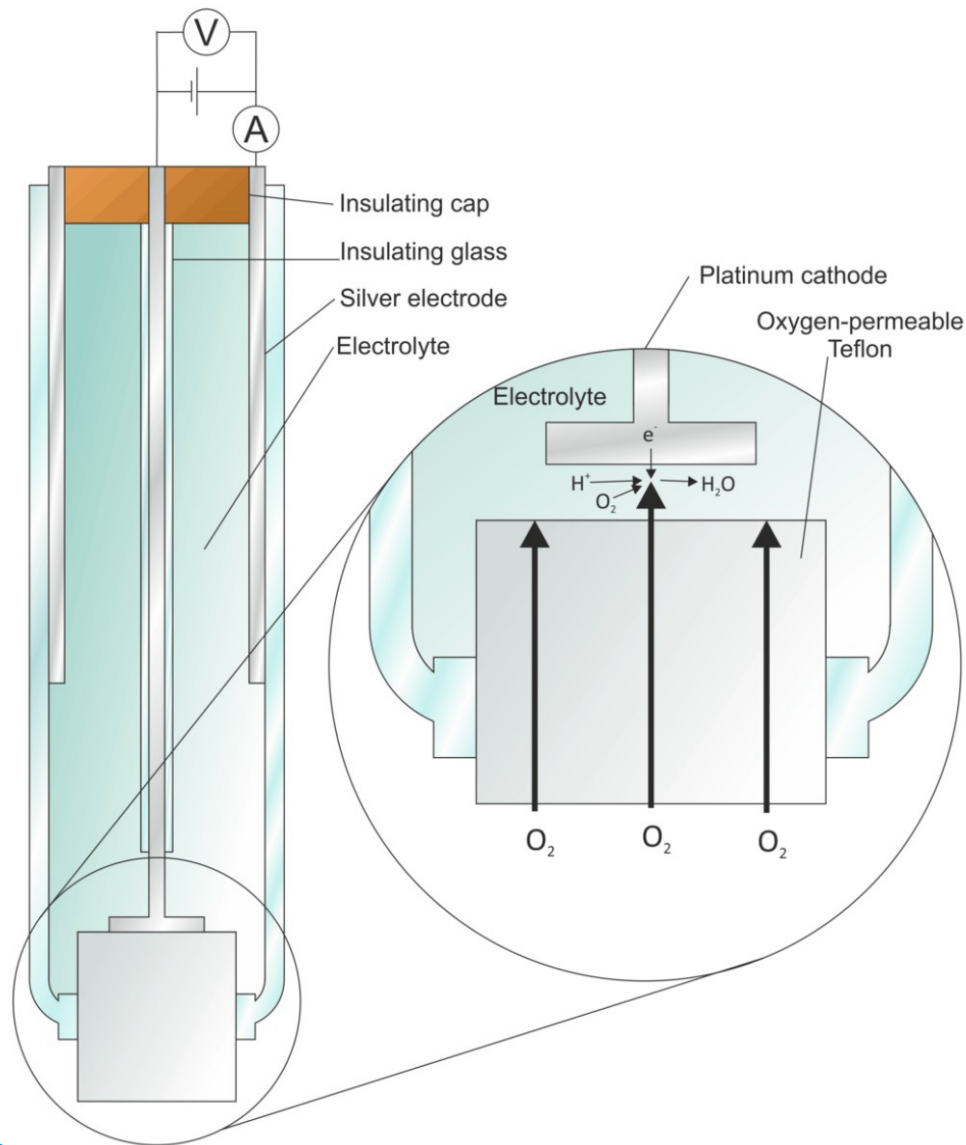


## **Sensori per la voltammetria idrodinamica**

- Questi sensori possono esser considerati elettrodi modificati e la loro specificità è stata incrementata negli anni
- Scopo: riconoscimento molecolare di specifici analiti .
- Tra quelli più comuni abbiamo il sensore Clark per l'ossigeno e quello per la determinazione del glucosio



# Sensore di Clark



- Brevettato nel 1956, utilizzato ad oggi per la determinazione dell'ossigeno disciolto in ambienti acquosi e nel sangue.
- La cella presenta un elettrodo di lavoro = catodo a disco di platino, inserito in un isolato circondato da un anodo d'argento e posto all'interno del sensore. Il tutto è inserito in un cilindro con una soluzione tamponata di cloruro di potassio e all'estremità presenta una membrana permeabile all'ossigeno.
- Viene immerso in una soluzione e l'ossigeno diffonde arrivando allo strato di cloruro di potassio, arriva sulla superficie dell'elettrodo e subito viene ridotto ad acqua. La velocità con cui si raggiunge l'equilibrio è direttamente proporzionale alla  $[O_2]$

An exploded view diagram of a glucose sensor assembly. The components are arranged vertically, showing the top cap, a green printed circuit board (PCB) with electronic components, a transparent protective layer, and the main sensor body. The sensor body has a circular opening in the center. The background is a dark gray gradient.

# Sensore per il glucosio

---

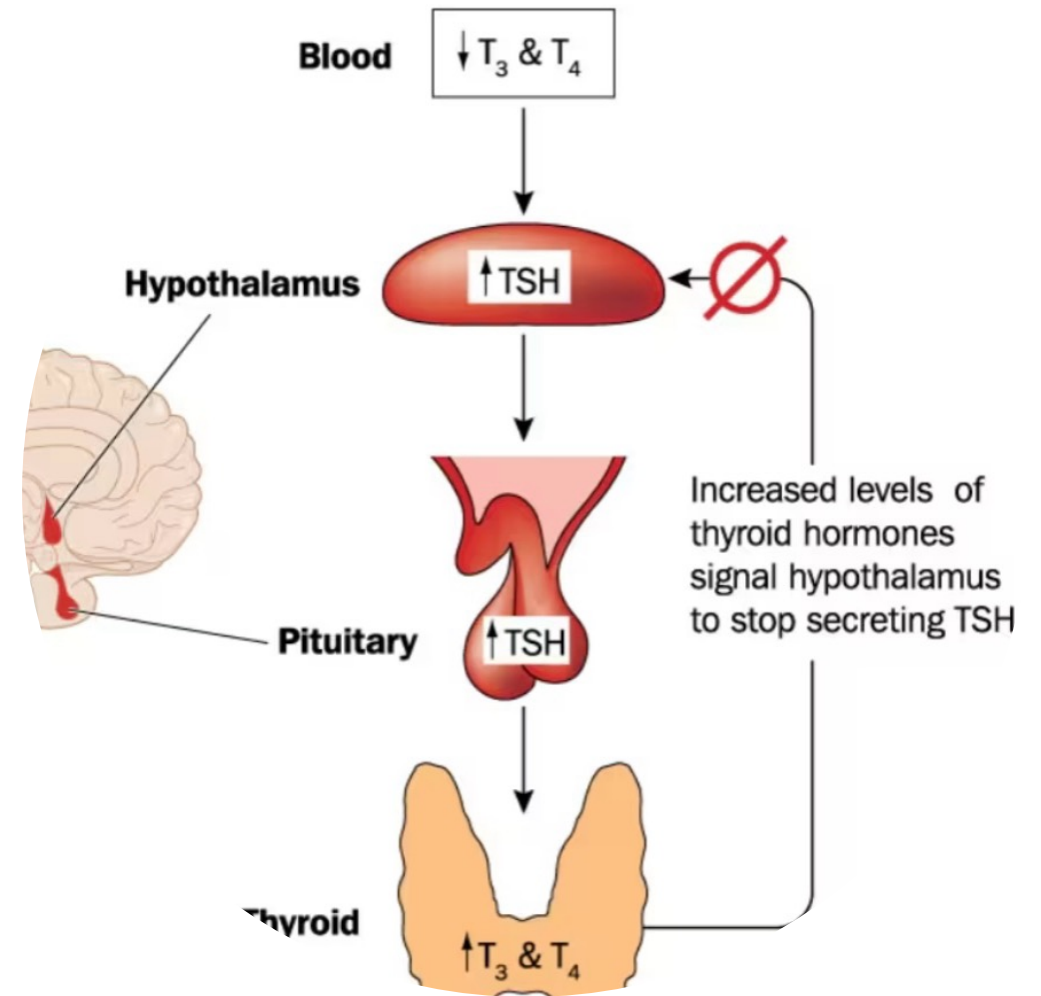
- Questo tipo di sensore è basato sull'avvenimento di reazioni chimiche , e in questo caso viene utilizzato per determinare il glucosio nel siero/sangue .
- È molto simile al sensore di Clark con una membrana più complessa e formata da 3 strati :
- Lo strato esterno = policarbonato, permeabile al glucosio ed impermeabile alle proteine ;
- Lo strato centrale = enzima immobilizzato
- Lo strato interno = acetato di cellulosa = permeabile a piccole molecole

- Il sensore viene immerso in una soluzione contenente glucosio, questo diffonde fino allo strato centrale dove si trova la glucosio ossidasi : la reazione porta alla formazione di perossido e acido gluconico
- Il perossido riesce a diffondere attraversando lo strato interno e raggiungendo l'elettrodo dove viene ossidato ad O<sub>2</sub>.
- La corrente che risulta dal processo è direttamente proporzionale alla[glucosio]



## ***BIBLIOGRAFIA***

- <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33410369/>
- HM, Aydin UD. A simple immunosensor for thyroid stimulating hormone. *Artif Cells Nanomed Biotechnol.* 2021 Dec;49(1):61-70. doi: 10.1080/21691401.2020.1867153. PMID: 33410369.
- Sviluppo di un immunosensore con immobilizzazione dell'anti-tsh, impiegato per la determinazione di tsh nel sangue.





# Un po' di storia

Cent'anni fa, a Praga, nasceva la polarografia per opera di Heyrovský. Si impose rapidamente come tecnica elettrochimica di analisi e dominò a lungo il campo, non solo per la determinazione di specie metalliche ma anche organiche. Sviluppi successivi ne ampliarono le applicazioni a studi teorici. Questo metodo di analisi permette di determinare qualitativamente e quantitativamente in breve tempo sostanze organiche e inorganiche, anche se presenti contemporaneamente e in concentrazioni molto piccole ( $10^{-7}$  moli/L).

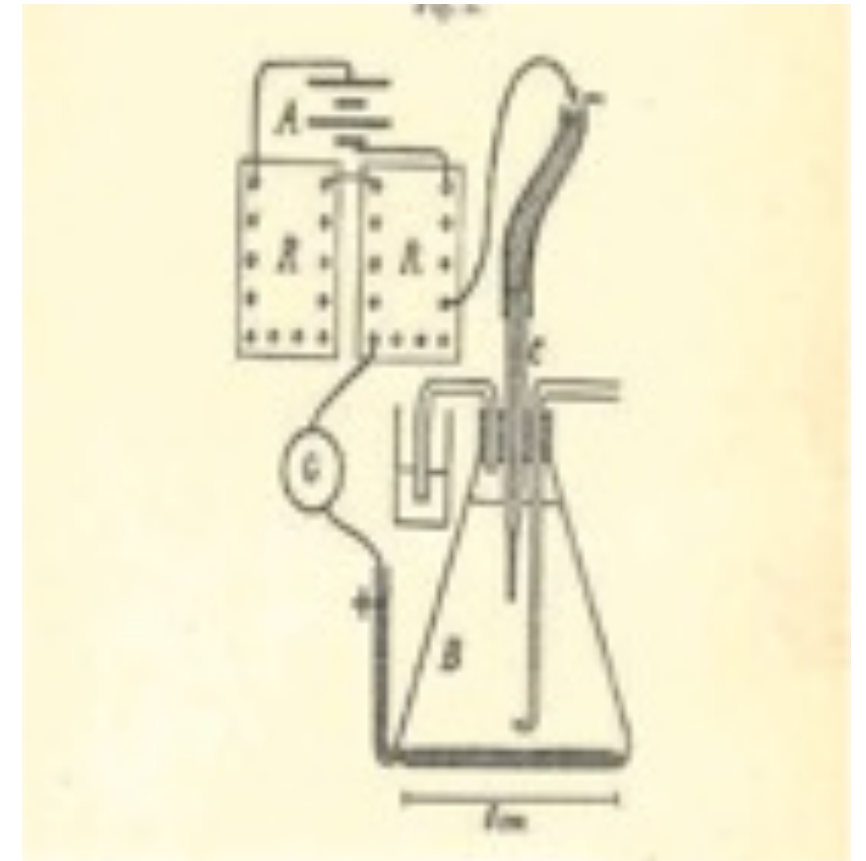


# Un po' di storia

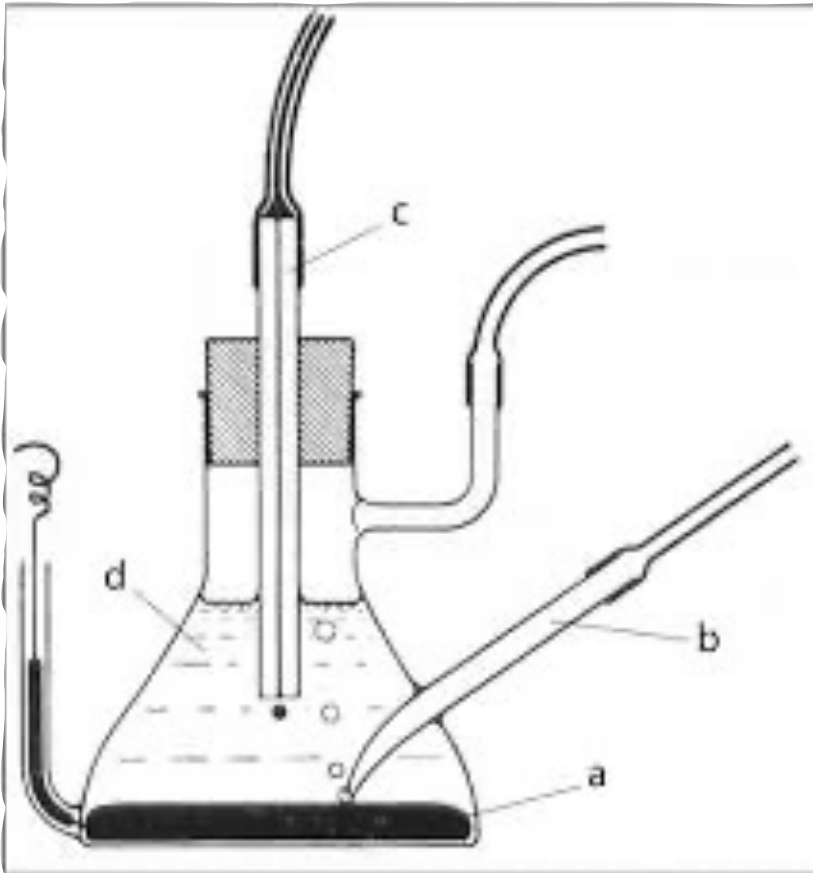
---

- **L'ESPERIMENTO**

- Durante gli studi a Londra procedette a determinare il 'potenziale di deposizione' di alcuni ioni metallici. La svolta si verificò quando Heyrovsky volle misurare la corrente che fluiva attraverso la soluzione. Ottenne in prestito un galvanometro e un potenziometro da Závíska, allestì una cella contenente la soluzione in cui sgocciolava il mercurio che fuoriusciva da un capillare, nel fondo pose del mercurio che fungeva da anodo e misurò la corrente che fluiva tra i due elettrodi in funzione del voltaggio applicato, dopo aver espulso l'ossigeno dalla soluzione
- Il catodo di mercurio, ritardando la scarica degli ioni idrogeno a causa della sovratensione, gli permetteva di ampliare la finestra di potenziale, cosicché poté misurare i 'potenziali di deposizione' di diversi metalli alcalini. Nasceva così la polarografia.



# COS'È?



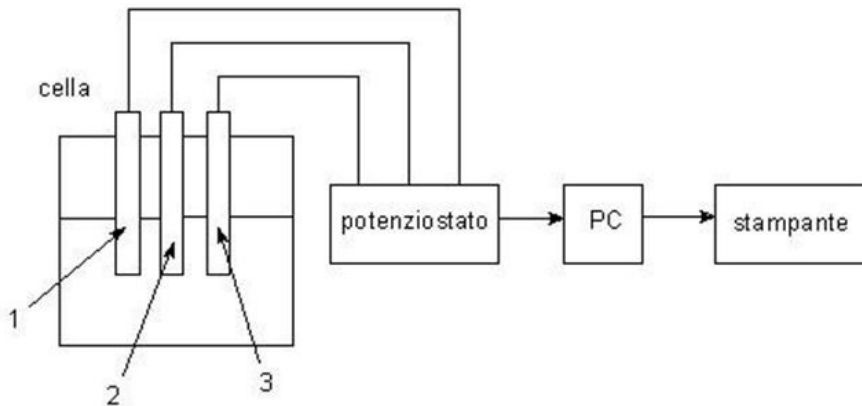
- La **voltammetria** è quindi una tecnica di analisi quali-quantitativa basata sulla misura della corrente che passa attraverso un elettrodo immerso in una soluzione contenente specie chimiche elettroattive (che si possono cioè ossidare o ridurre), quando esso è sottoposto ad una variazione di potenziale . Se l'elettrodo è costituito da una goccia di mercurio che cade ritmicamente dal capillare, si parla più propriamente di **polarografia**. La polarografia a scansione lineare è stata la prima tecnica voltammetrica ad essere scoperta ed utilizzata. Essa presenta due sostanziali differenze rispetto alla voltammetria idrodinamica .
- In primo luogo, il trasporto di analita in soluzione non avviene per convezione o migrazione, ma le correnti polarografiche sono controllate solo dalla diffusione.
- In secondo luogo, viene utilizzato come elettrodo di lavoro un elettrodo a goccia di mercurio DME . Dato che le correnti sono controllate solo dalla diffusione, ne consegue che queste siano più piccole di uno o più ordini di grandezza rispetto alla voltammetria idrodinamica.

## E COME FUNZIONA ?

- la corrente in una cella polarografica contiene un elettrodo a gocciolamento di mercurio, il quale è soggetto a fluttuazioni periodiche la cui frequenza corrisponde alla velocità di gocciolamento. Quando la goccia si stacca dal capillare, la corrente si annulla, successivamente la corrente aumenta all'aumentare della superficie della nuova goccia. Per la determinazione della corrente di diffusione solitamente si misura la corrente corrispondente al massimo delle fluttuazioni, in letteratura si misurava la corrente media, poiché la strumentazione rispondeva lentamente e attenuava le oscillazioni. Oggi alcuni polarografi moderni sono dotati di un filtro elettronico che permette di determinare sia la corrente massima che quella media, purché la velocità di gocciolamento in un tempo  $t$  sia riproducibile.



Un moderno sistema per la voltammetria/polarografia (gli apparecchi consentono di solito l'uso di numerose varianti di entrambe le tecniche) si può schematizzare nel modo seguente:



# STRUMENTAZIONE

I costituenti principali di un moderno polarografo sono:

- 1-Una cella di misura: è costituita da un contenitore di vetro o di teflon, nel quale pescano un tubo per l'erogazione dell'azoto e 3 elettrodi
- 2-Un circuito potenziostatico: permette di imporre la scansione di potenziale programmata tra l'elettrodo di lavoro e quello di riferimento mentre viene misurata la corrente circolante nella cella, tra elettrodo di lavoro e controelettrodo.
- 3-Un PC corredato di un software adatto: Questo software ha il compito di inviare al sistema di misura i parametri di una scansione, di controllarne l'esecuzione e gestire i dati di corrente e potenziale ricevuti.

# VANTAGGI E SVANTAGGI

- VANTAGGI POLAROGRAFIA :
- Il grande vantaggio di un catodo a goccia di mercurio è che, rinnovandosi continuamente, non risente della “storia precedente” e permette così di ottenere informazioni “pulite” sui processi di riduzione che avvengono al catodo.
- Il mercurio è un ottimo materiale per le scansioni catodiche, grazie alla notevole sovratensione che l'idrogeno manifesta verso questo elemento.
- Un altro vantaggio è costituito dall'utilizzo del mercurio come elettrodo , dovuto al fatto che al termine della scansione la goccia di mercurio può essere scartata e la superficie dell'elettrodo si ripresenta quindi rinnovata per l'analisi successiva.

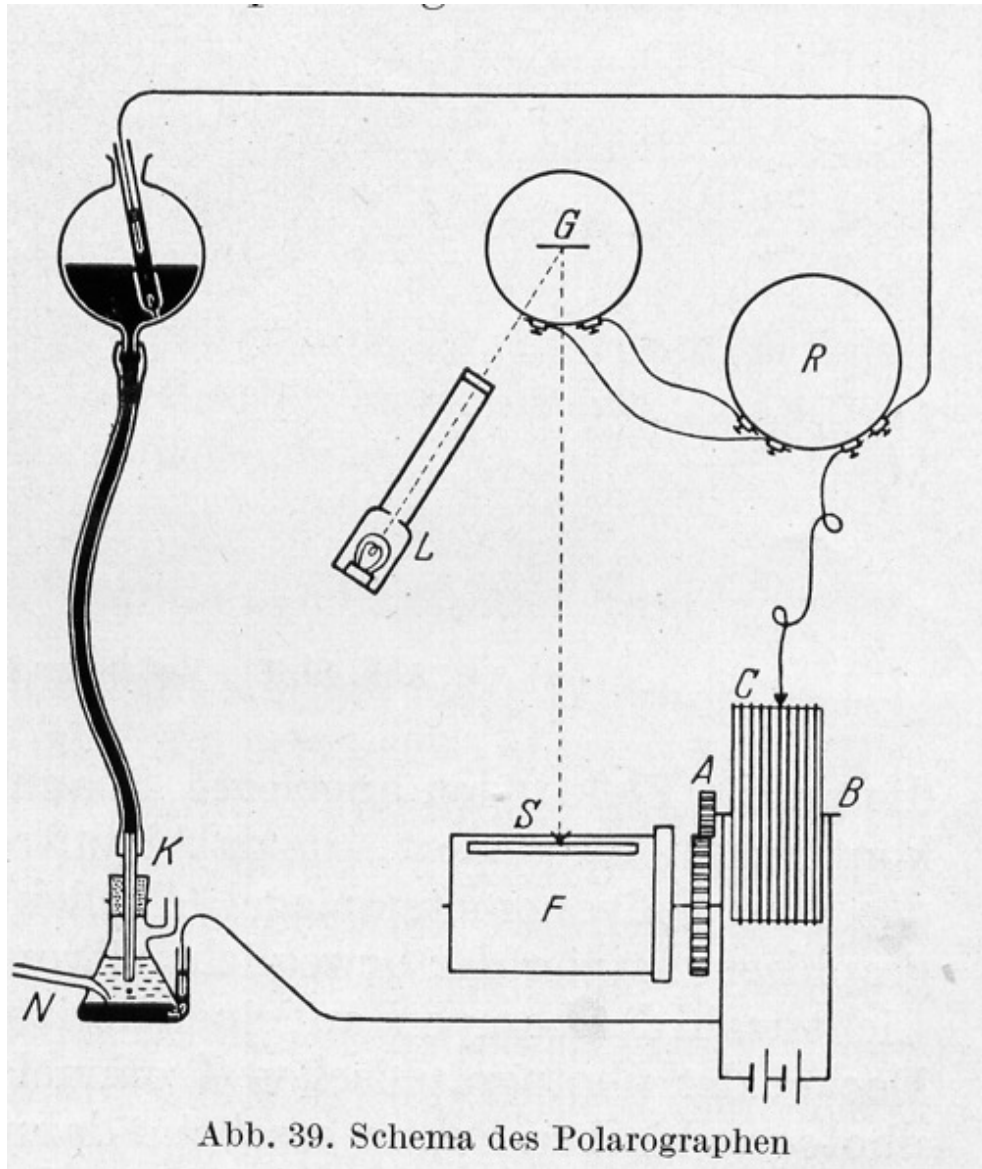
# VANTAGGI E SVANTAGGI

- **SVANTAGGI POLAROGRAFIA :**
- In campo anodico il limite é legato ai processi di scarica del mercurio. In pratica l'elettrodo di mercurio non si può utilizzare a potenziali superiori a 0.3 V .
- Gli svantaggi sono legati alla tossicità di questo metallo, che per altro é piuttosto volatile. I moderni strumenti sono però perfettamente sigillati e riducono al minimo le quantità di mercurio nella riserva.

# POLAROGRAFO

---

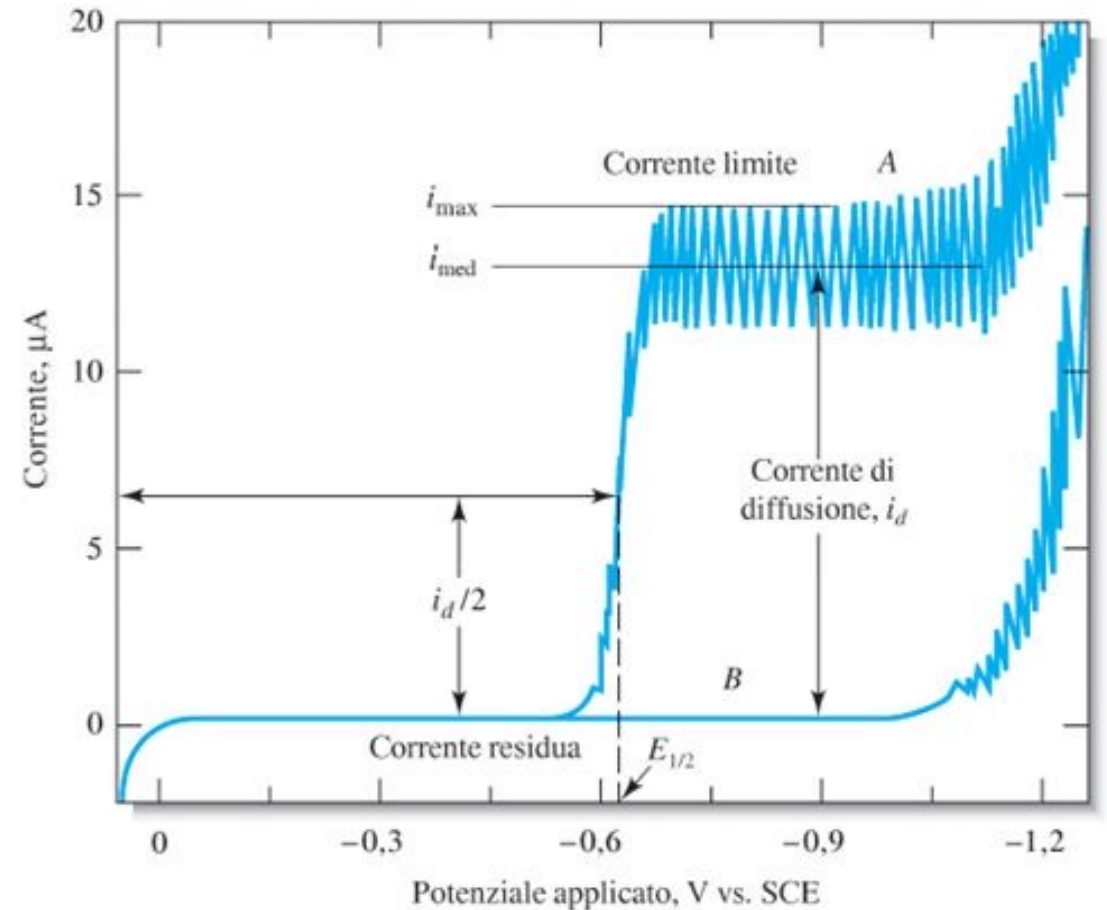
- La disposizione Heyrovsky-Shikata permette la registrazione automatica delle curve corrente- voltaggio. L'apparecchio usato a tale scopo è detto **polarografo**, cioè registratore dei potenziali ed è stato applicato all'elettrolisi col catodo a goccia di mercurio: esso permette di registrare fotograficamente le curve di polarizzazione e dà risultati esattamente riproducibili eliminando gli errori personali.



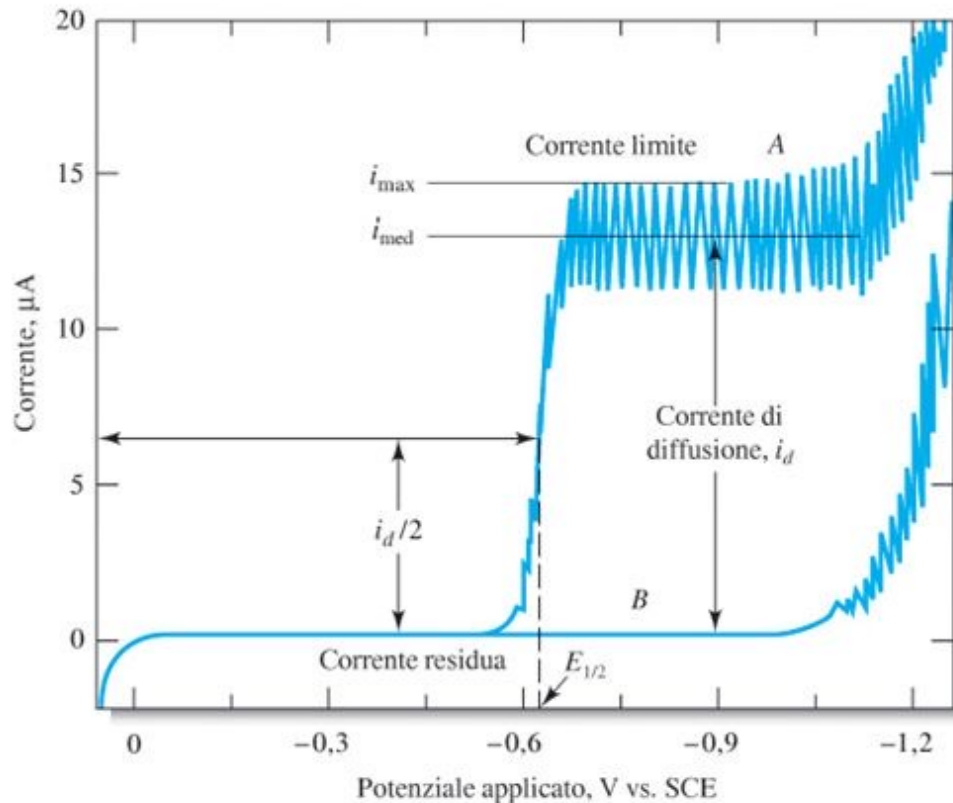


# POLAROGRAMMA

- Quello che si ottiene tramite il polarografo è un polarogramma. Quello che ho riportato per evidenziare le specifiche della tecnica è un polarogramma relativo ad una soluzione di KCl 1,0M e  $3 \times 10^{-4}$  M in ione piombo.

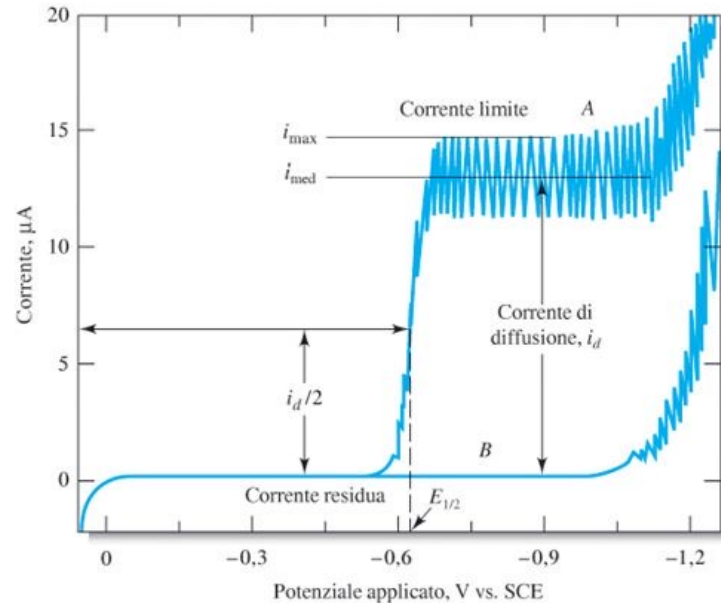


# L'onda polarografica è originata dalla reazione $\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb(Hg)}$



- Partendo da sinistra il polarogramma evidenzia la presenza di una debole corrente, chiamata corrente residua, anche quando gli ioni piombo non sono ridotti. La corrente residua è il piccolo valore di corrente che si misura in assenza di analita.
- Nella parte destra del grafico vediamo la corrente di diffusione, ossia la corrente limite che si osserva in polarografia, quando il valore della corrente è limitato solo dalla velocità di diffusione dalla soluzione alla superficie dell'elettrodo a gocciolamento di mercurio.
- Questa corrente è chiamata ***id***. La corrente di diffusione corrisponde alla differenza tra il valore massimo, o medio, della corrente limite e quello della corrente residua. La corrente di diffusione è direttamente proporzionale alla concentrazione dell'analita della soluzione.

# POLAROGRAMMA

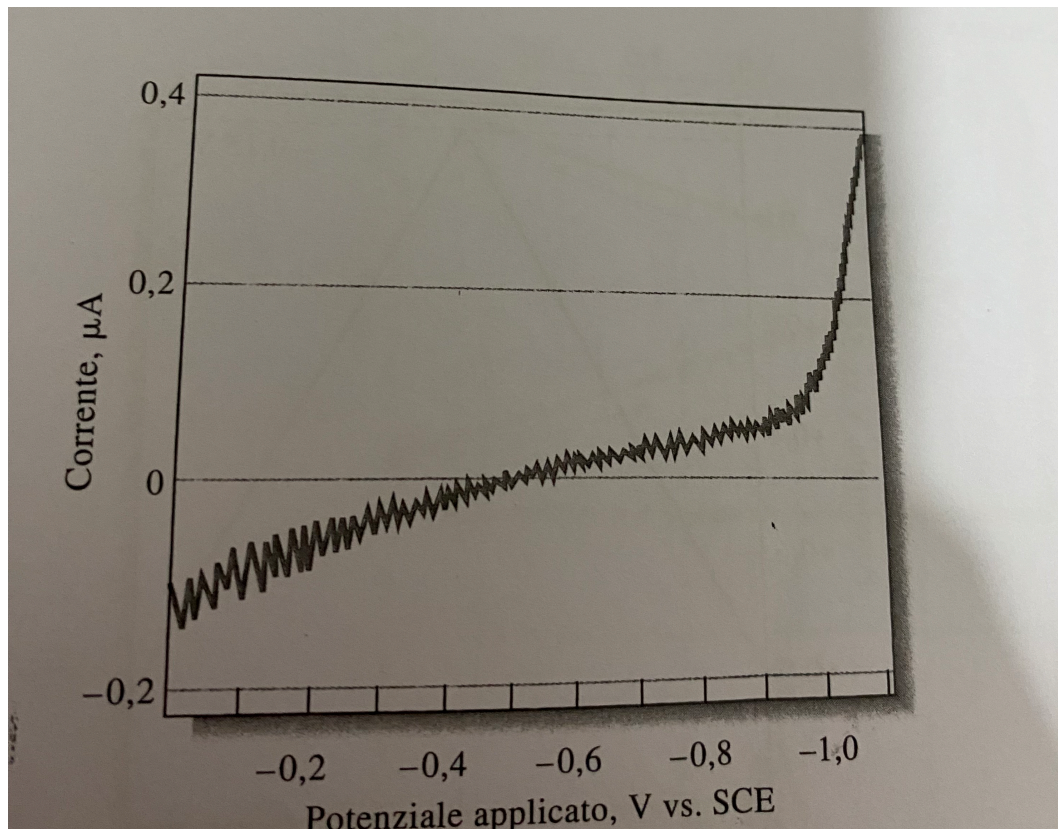


- La prima corrente residua è il risultato di due contributi. Il primo deriva dalla riduzione di tracce di impurezze che sono inevitabilmente presenti nel bianco. Tali impurezze includono piccole quantità di ossigeno disciolto, ioni di metalli pesanti presenti nell'acqua distillata, e impurezze presenti nel sale usato come elettrolita di supporto. Il secondo contributo alla corrente residua è dovuto alla cosiddetta corrente capacitativa, generata da un flusso di elettroni che carica la goccia di mercurio rispetto alla soluzione; questa può essere positiva o negativa.

## POLAROGRAMMA

- **MA PERCHÉ È UN PROBLEMA QUESTA CORRENTE?**
- **La corrente capacitiva**, è dovuta alla formazione di un *doppio strato elettrico* causato per lo più dalla presenza in soluzione dell'elettrolita di supporto. Tale doppio strato si comporta da condensatore con capacità molto elevata e la corrente di carica (o capacitiva) che ne consegue si somma alla corrente faradica.
- La corrente capacitiva costituisce quindi una interferenza di fondo aspecifica della corrente faradica e, a volte, può risultare superiore a quest'ultima quando il depolarizzante è in concentrazioni molto basse. Di conseguenza la misura della corrente faradica risulta piuttosto difficoltosa, a meno di non adottare opportuni accorgimenti elettronici. Ecco perché la polarografia (e quindi la voltammetria) ha potuto espandersi come tecnica analitica solo in seguito ai progressi dell'elettronica





**grafico di una soluzione 0,1 M di HCl**

Poiché ogni goccia viene caricata mentre si forma, risulta sempre presente una corrente debole ma continua. Quindi, durante la formazione della goccia, gli elettroni sono respinti dalla superficie verso la massa di mercurio e risulta una corrente negativa. Quando la corrente di carica è zero .....

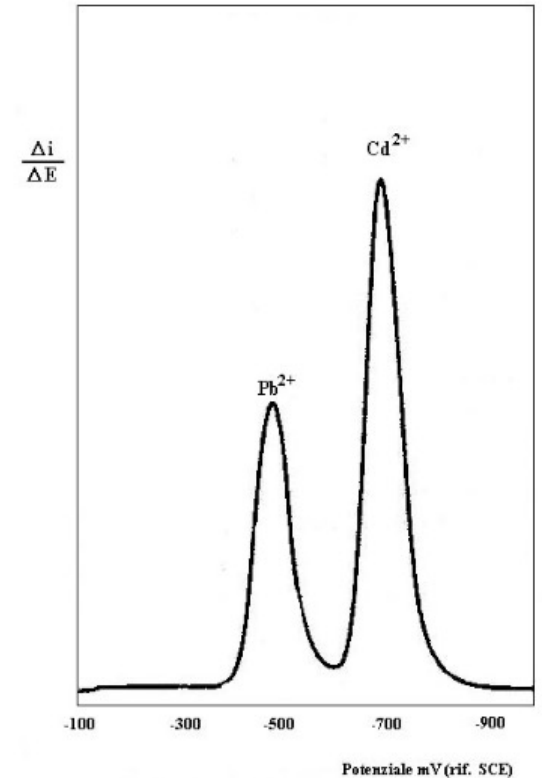
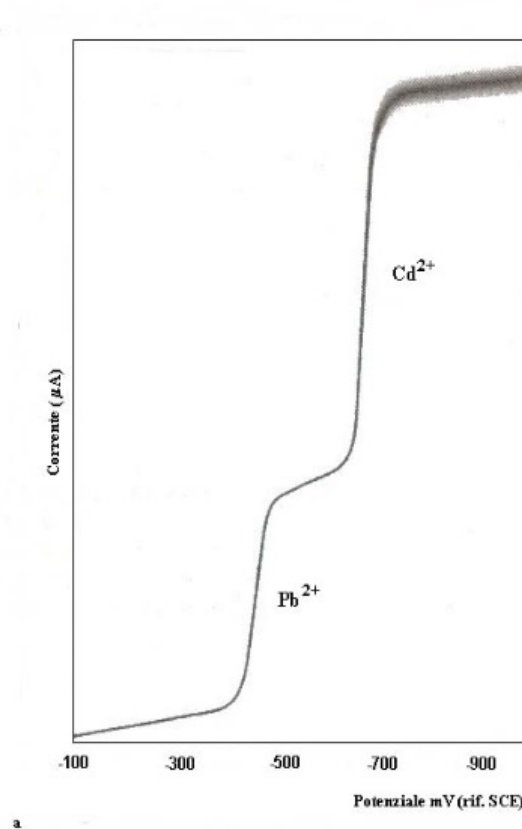
Il potenziale è chiamato potenziale di carica zero. In situazioni ossido riduttive vediamo anche una corrente faradica, dovuta alla scarica della specie elettroattiva. Mentre il potenziale di carica zero è definito corrente non faradica, nel senso che il trasporto di carica attraverso l'interfase elettrodo-soluzione non è accompagnato da una reazione di ossido-riduzione.

L'accuratezza e la sensibilità di questo metodo dipendono dall'intensità della corrente residua non faradica, e dall'accuratezza con cui è possibile determinare la correzione di questo effetto.

# TECNICHE POLAROGRAFICHE

- Tra le tecniche polarografiche ancora in uso oggi ne vediamo tre:

**Polarografia in corrente continua sincronizzata o rapida :** La goccia di mercurio cade ritmicamente dal capillare con una cadenza prefissata dall'operatore. Mentre le gocce cadono viene imposta la scansione lineare del potenziale. Il tracciato che si ottiene é un'onda caratterizzata da una forte oscillazione del segnale dovuta alla caduta ritmica (e quindi dal continuo interrompersi del circuito). La forma ad onda é dovuto al fatto che la goccia, rinnovandosi, riforma sempre un nuovo strato di diffusione

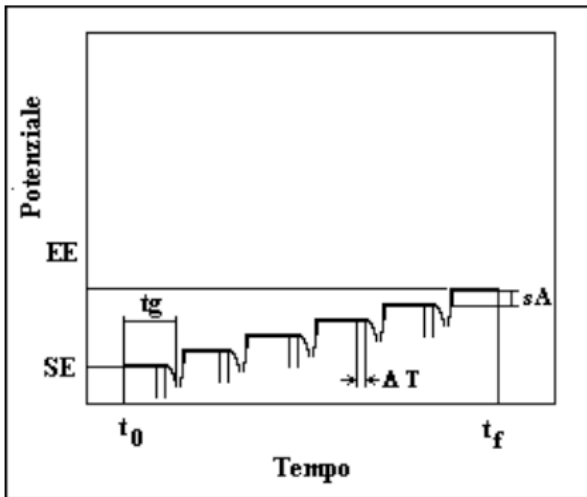


# TECNICHE POLAROGRAFICHE

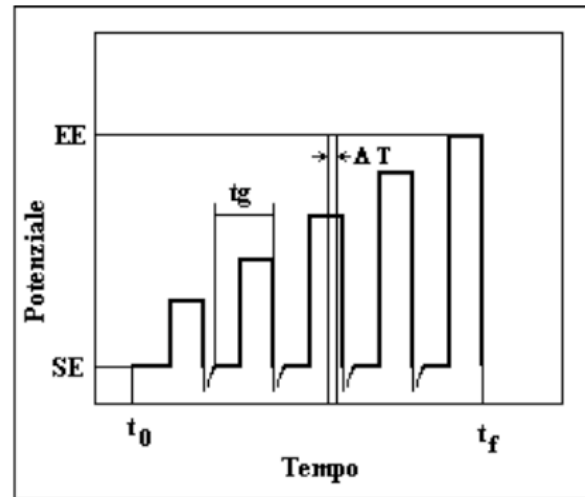
- **Polarografia in corrente continua campionata :**

L'interferenza della corrente capacitiva nella tecnica precedente é notevole. Quest'ultima é massima non appena si forma la goccia, mentre raggiunge il minimo quando essa sta per cadere.

- Con questa tecnica ogni volta che si forma una goccia, il potenziale viene aumentato (o diminuito) di una quantità prefissata e mantenuto costante per tutta la vita della goccia. La corrente viene misurata poi negli ultimi istanti. Si ottiene così una curva (onda) a gradini, che presenta un minor rumore di fondo delle precedenti.



a



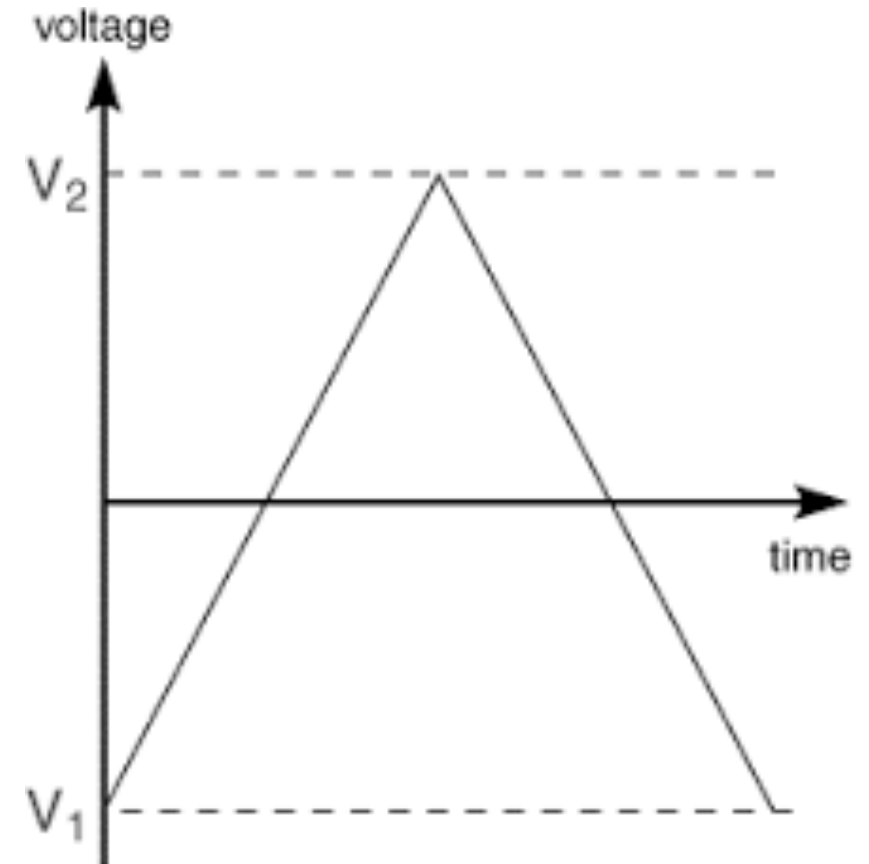
b

**Polarografia normale ad impulsi (NPP), Polarografia differenziale ad impulsi :**

Sempre per minimizzare l'interferenza della corrente capacitiva sono state elaborate due tecniche ad impulsi. Nella prima, detta *polarografia normale ad impulsi* viene applicato un impulso rettangolare durante gli ultimi istanti di vita di una goccia, facendo in modo che l'altezza dell'impulso vari in modo lineare con il tempo. Nella seconda, invece, chiamata *polarografia differenziale ad impulsi*, l'impulso é sempre costante, ma viene sovrapposto alla scansione lineare del potenziale, analogamente a quanto succede in DPV.

# VOLTAMMETRIA

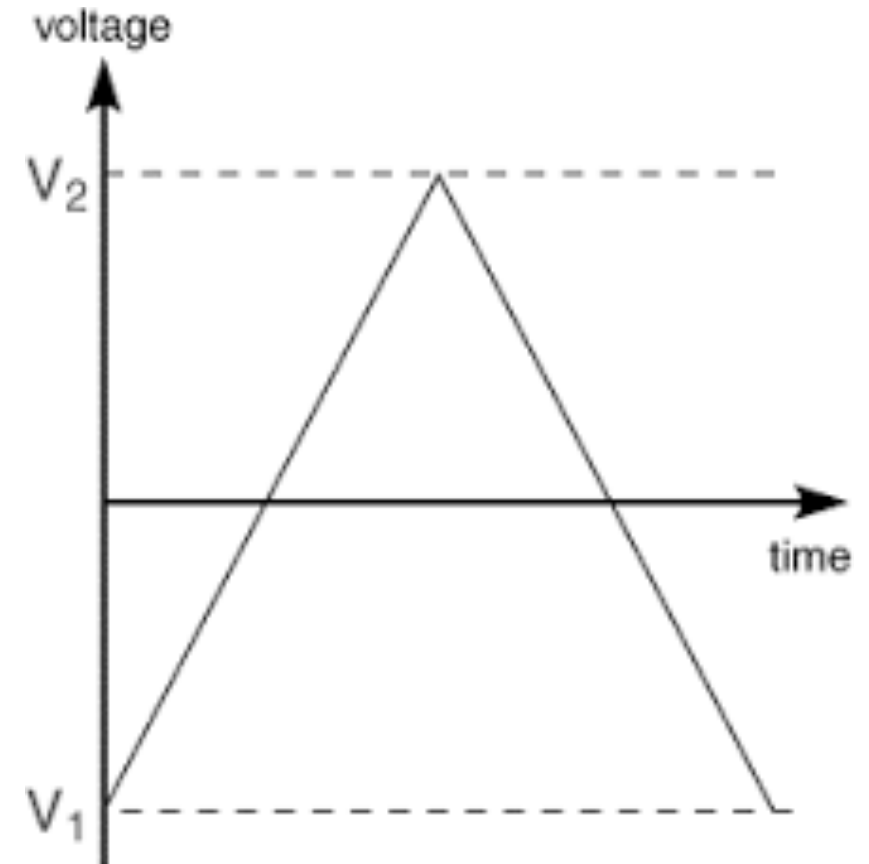
- La **voltammetria** é quindi una tecnica di analisi quali-quantitativa basata sulla misura della corrente che passa attraverso un elettrodo immerso in una soluzione contenente specie chimiche elettroattive (che si possono cioè ossidare o ridurre), quando esso é sottoposto ad una variazione di potenziale .





# VOLTAMMETRIA CICLICA

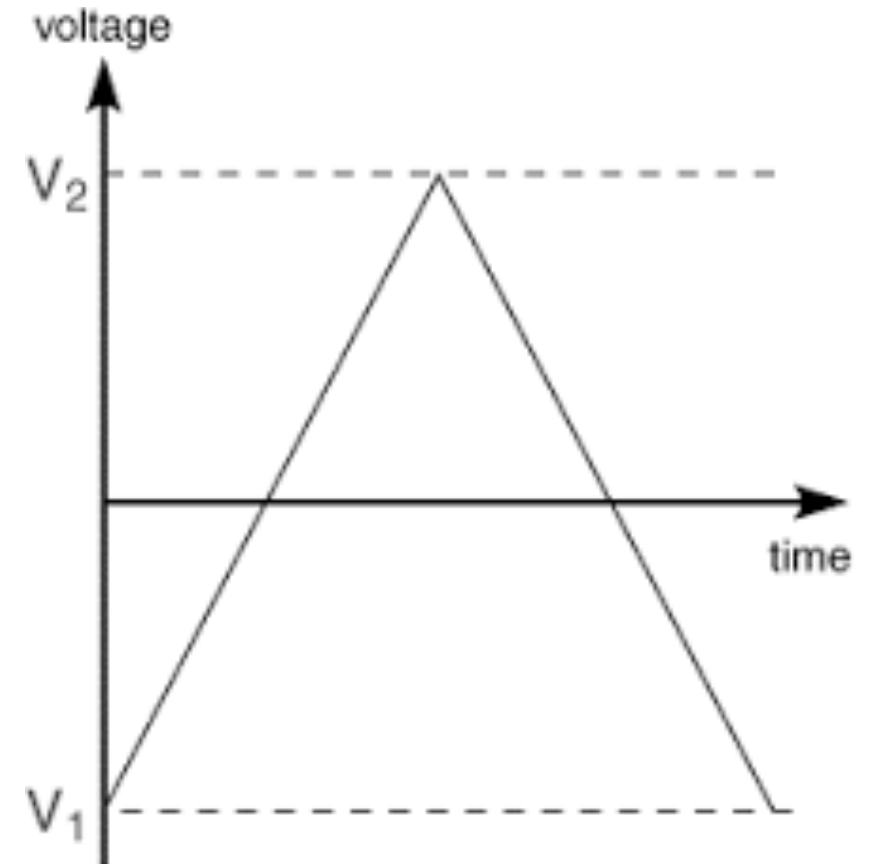
- Una delle tecniche che andiamo ad analizzare è la voltammetria ciclica. La voltammetria ciclica è una tecnica voltammetrica destinata allo studio del comportamento teorico delle coppie redox. Si tratta di una particolare voltammetria a scansione lineare, che prevede di applicare all'elettrodo di misura una scansione triangolare in modo da indurre prima l'ossidazione (o viceversa) e poi la riduzione (o viceversa) di una specie elettroattiva. In questa tecnica viene misurata la risposta in corrente di un piccolo elettrodo stazionario, in una soluzione non agitata, a cui applicato un potenziale a forma d'onda triangolare.



# VOLTAMMETRIA CICLICA

Il potenziale varia prima linearmente da valori positivi a valori negativi in funzione di un elettrodo a calomelano saturo, poi la direzione di scansione è invertita ed il potenziale ritorna al suo valore di origine. Generalmente, il ciclo viene ripetuto diverse volte. I potenziali ai quali avviene l'inversione sono chiamati potenziale di inversione.

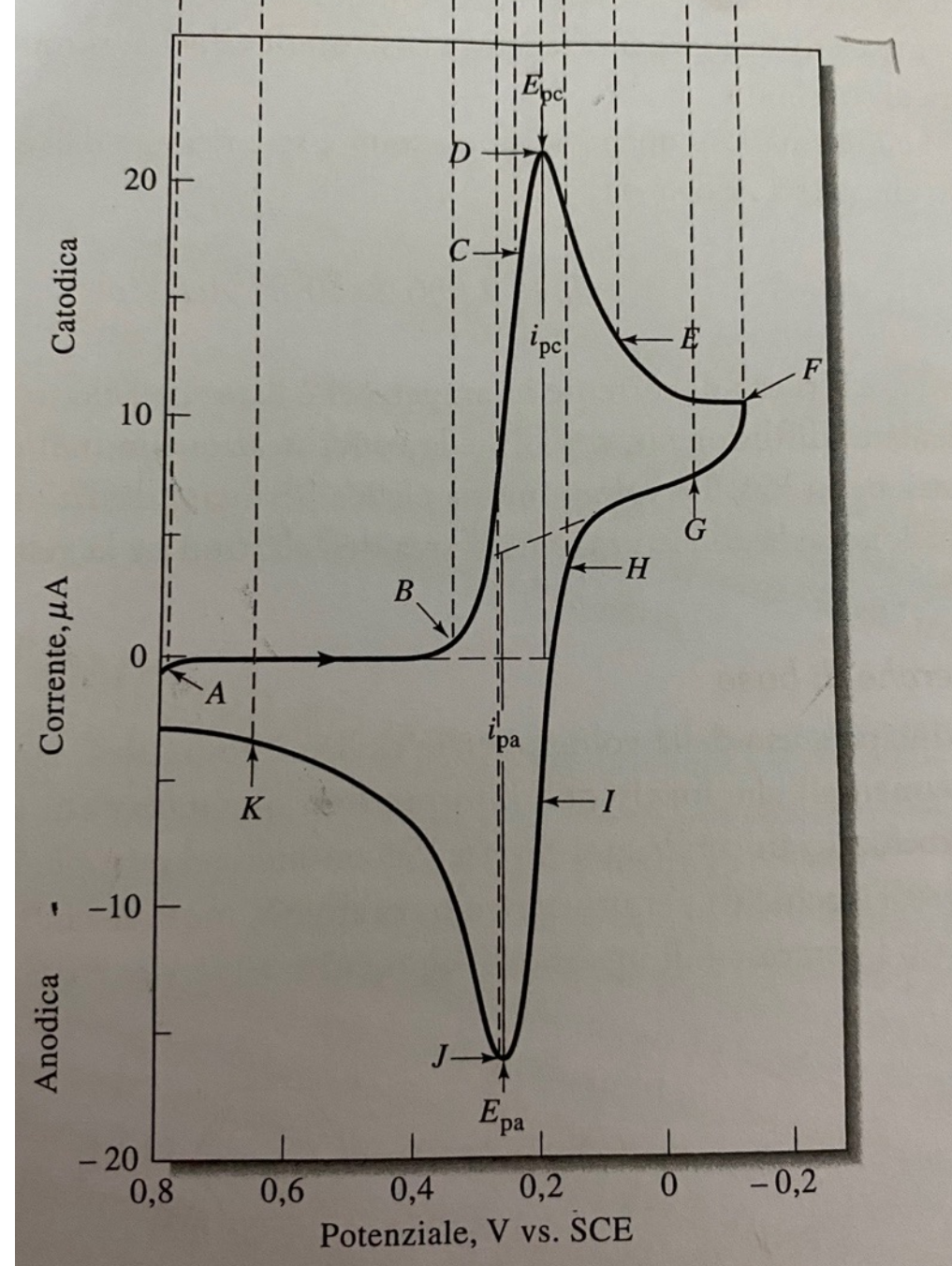
Per un certo esperimento i potenziali di scansione sono scelti in modo da osservare un'ossidazione o una riduzione, di uno o più analiti, sempre in regime di controllo di diffusione. La direzione della scansione iniziale può essere sia negativa, sia positiva, in relazione alla composizione del campione. Una scansione nella direzione di potenziali più negativi è definita diretta, mentre una scansione nella direzione opposta è chiamata inversa.



# VOLTAMMETRIA CICLICA

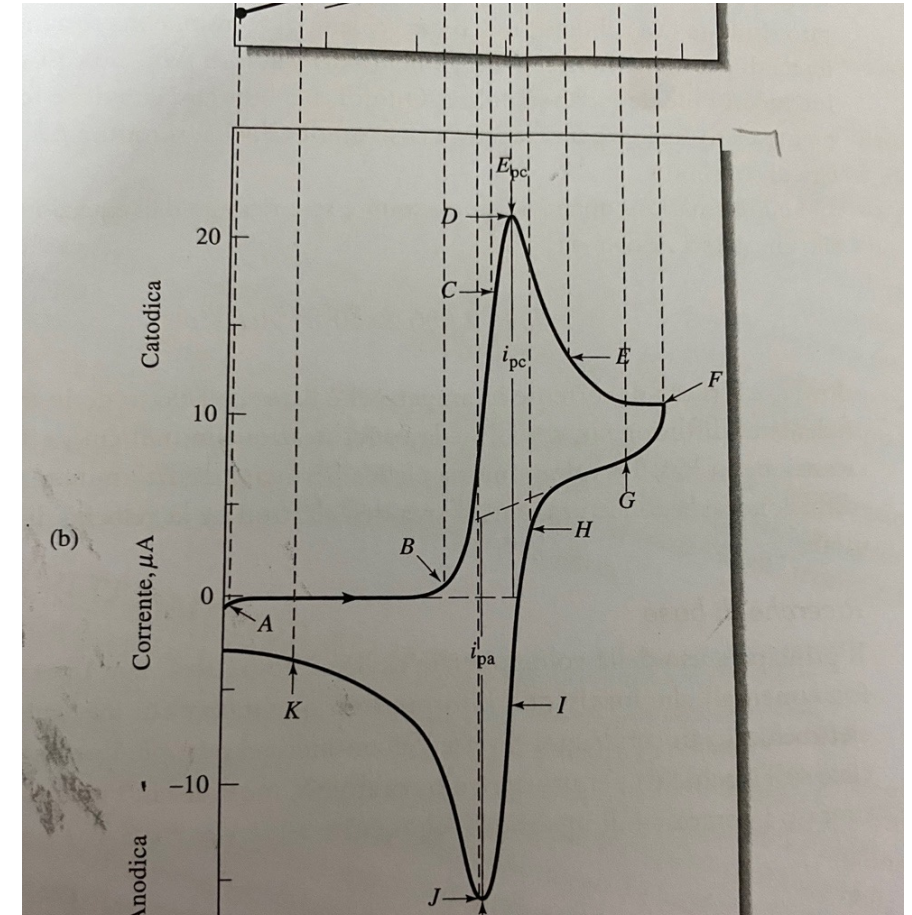
- In questo grafico l'elettrodo di lavoro è un elettrodo stazionario di platino accuratamente levigato, mentre l'elettrodo di riferimento è un elettrodo a calomelano saturo.
- Nel punto B del grafico si inizia notare una corrente catodica dovuta alla riduzione dello ione ferrico cianuro a ione ferro cianuro.
- Nella regione compresa tra B e D si osserva un rapido aumento della corrente man mano che la concentrazione superficiale dello ione ferrico cianuro si riduce.
- Il picco di corrente è costituito da due componenti. La prima è relativa alla corrente iniziale richiesta per raggiungere la concentrazione superficiale di equilibrio del reagente prevista dall'equazione di Nerst. La seconda è dovuta alla normale corrente controllata dalla diffusione.

Esempio di sistema reversibile costituito da una soluzione di  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  in  $\text{KNO}_3$  1M



# VOLTAMMETRIA CICLICA

- Il primo contributo di corrente quindi, decade rapidamente nei punti D-F, ma mano che lo strato di diffusione si estende a distanze sempre più elevate dalla superficie dell'elettrodo.
- Al punto F si inverte la direzione di scansione. La corrente continua ad essere catodica anche se la direzione di scansione è verso potenziali più positivi. Questo è dovuto al fatto che i potenziali risultano ancora sufficientemente negativi da causare la riduzione dello ione.
- Non appena il potenziale diventa abbastanza positivo da impedire la riduzione dello ione, la corrente passa dallo zero e diventa successivamente anodica. La corrente anodica deriva dalla riossidazione dello ione ferro cianuro accumulatosi vicino alla superficie durante la scansione diretta. Questa corrente anodica aumenta fino ad un massimo e poi decresce man mano che lo ione ferro cianuro viene consumato.





## VOLTAMMETRIA CICLICA

- I parametri più importanti che devono essere considerati in un voltogramma ciclico sono il potenziale catodico di picco  $E_{pc}$ , il potenziale anodico di picco  $E_{pa}$ , la corrente catodica corrispondente al picco  $i_{pc}$ , e la corrente anodica corrispondente al picco  $i_{pa}$ .

Per una reazione elettronica reversibile le correnti anodica e catodica in corrispondenza del picco, sono circa uguali in valore assoluto, ma di segno opposto .

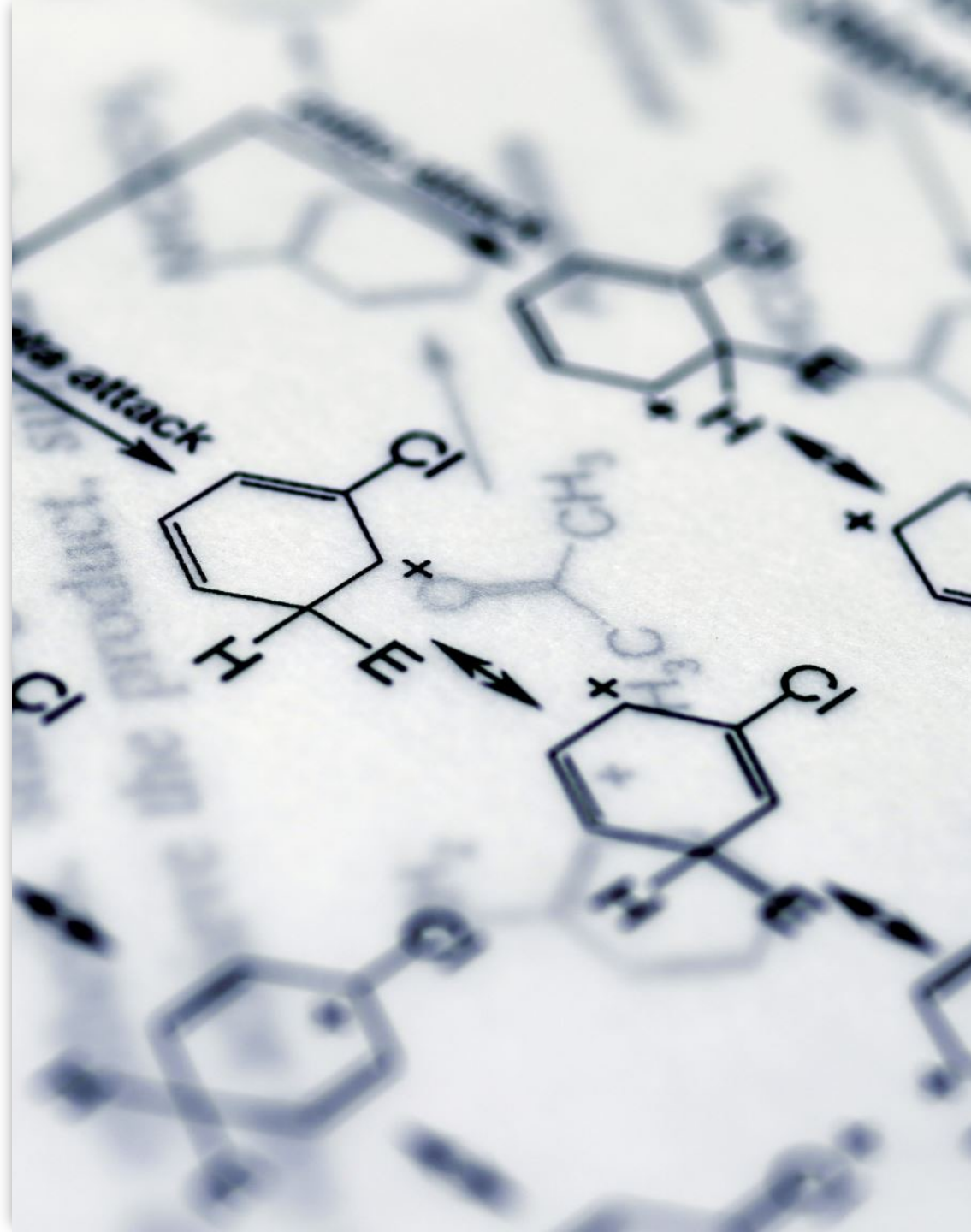
Per una reazione elettronica a 25 °C, la differenza fra i potenziali dei due picchi,

$\Delta E_p = | E_{pa} - E_{pc} | = 0,0592 \cdot n$  , dove  $n$  è il numero di elettroni coinvolti nella semi reazione considerata.

L'irreversibilità dovuta alle cinetiche lente di trasferimento di elettroni da luogo a un valore  $\Delta E_p$  superiore a quello teorico atteso. Quindi per studiare cinetiche lente e per ottenere velocità costanti si misura  $\Delta E_p$  a diverse velocità di scansione.

# VOLTAMMETRIA AD IMPULSI

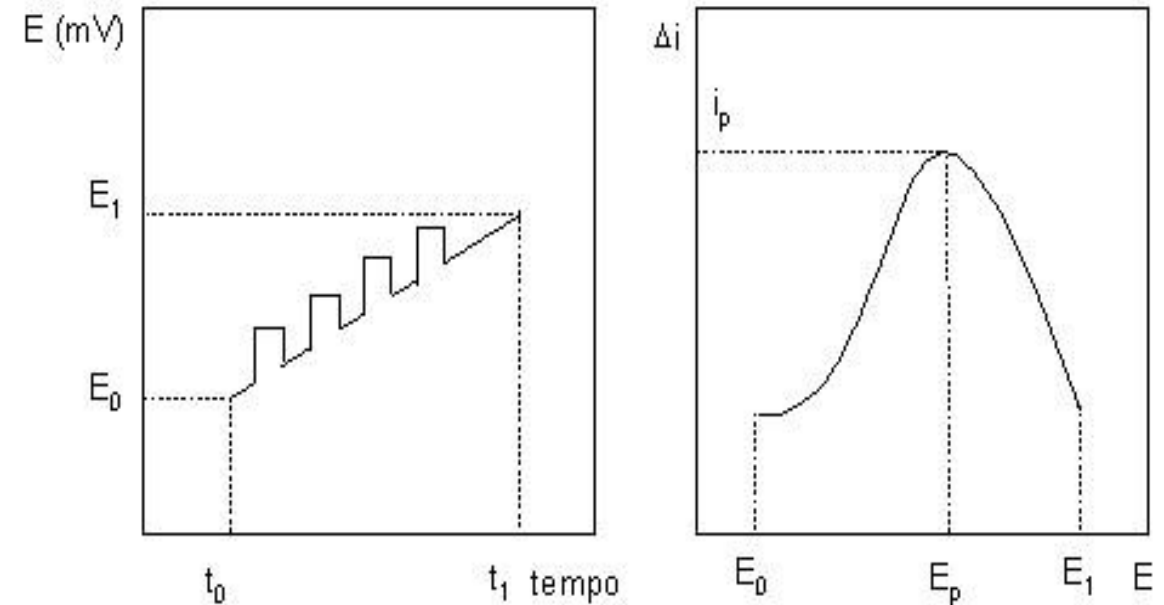
- A partire dagli anni 60 le tecniche polarografiche a scansione lineare hanno perso importanza come strumento analitico nella maggior parte dei laboratori. Tutti i limiti di queste tecniche sono stati largamente superati con l'introduzione di metodi pulsati. Le due tecniche più discusse sono la voltammetria differenziale ad impulsi e ad onda quadra. L'idea che è alla base di queste tecniche è quella di misurare la corrente nell'intervallo di tempo in cui è massima la differenza tra la curva utile della corrente faradica e quella interferente dovuta la corrente capacitativa.



# Voltammetria differenziale ad impulsi

- In questo caso al microelettrodo di Hg si applicano sia una scansione lineare di potenziale sia una serie periodica (ogni 0,5-5 secondi) di impulsi di tensione sovrainposti, di durata e ampiezza costanti. Anche in questo caso l'interferenza della corrente capacitiva è ridotta al minimo perché la corrente viene campionata alla fine dell'impulso, quando cioè la corrente di carica del doppio strato elettrico è minima.
- Registrando la corrente che passa nel circuito si ottiene il seguente grafico, riporta come varia  $\Delta i$  dopo ogni impulso in funzione della scansione di potenziale:

L'applicazione degli impulsi di potenziale permette un netto miglioramento dei risultati ottenuti nella LSV; in particolare diminuisce la corrente capacitiva, aumenta la sensibilità; pertanto si formano picchi molto simmetrici, in cui la misura dell'altezza (o anche dell'area), che costituisce il parametro quantitativo, non comporta problemi.

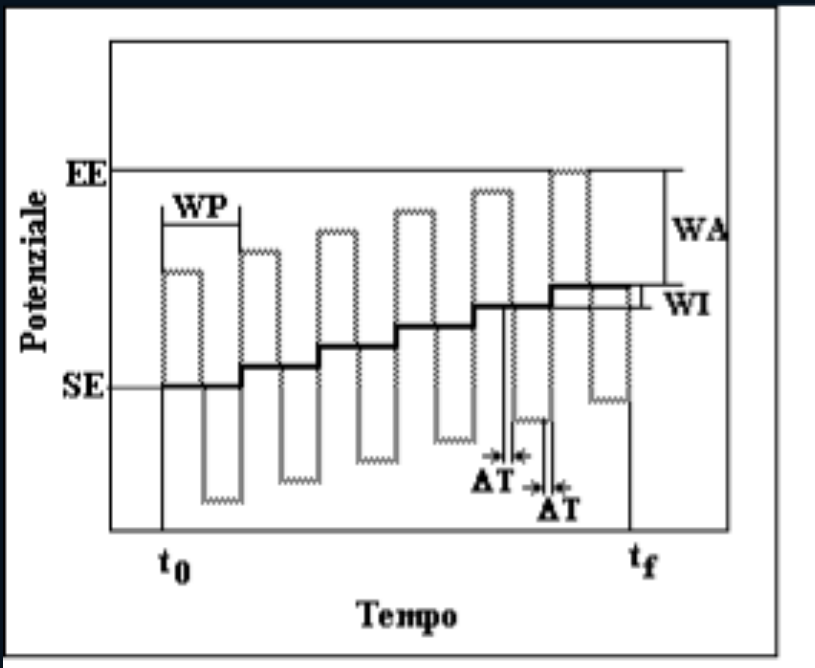


## **Voltammetria differenziale ad impulsi**

- **VANTAGGI :**
- Un vantaggio del voltogramma differenziale è che è possibile distinguere separatamente i massimi corrispondenti a sostanze che presentano una differenza tra i potenziali di semi onda di almeno 0,04 V -0,05 V. Mentre la voltammetria classica richiede una differenza di 0,2 V per una buona risoluzione. La voltammetria ad impulso differenziale, presenta una sensibilità maggiore rispetto a quella classica. Questa sensibilità del metodo si può attribuire a due fattori: un aumento della corrente faradica o una diminuzione della corrente di carica non faradica .



## VOLTAMMETRIA AD ONDA QUADRA



- Questa tecnica costituisce un ulteriore sviluppo della precedente. Questa tecnica offre il vantaggio di una notevole velocità di esecuzione ed è un'elevata sensibilità.
- Si ottiene un voltammogramma completo in meno di 10 secondi. La voltammetria ad onda quadrata è stata usata con elettrodi a goccia pendente di mercurio e con altri sensori. All'elettrodo viene applicata una tensione che varia rapidamente a scalini, su questi viene applicata un'onda quadrata di elevata frequenza (20 – 100 Hz). La corrente viene campionata due volte: alla fine dell'impulso diretto e alla fine di quello di ritorno. Se la durata dell'impulso è molto veloce e la coppia redox analizzata è reversibile, nella prima fase la specie elettroattiva si scarica (ad es. si riduce), mentre nella seconda fase i prodotti di reazione subiscono il processo inverso (nell'esempio si ossidano). Le due correnti vengono poi sommate realizzando così una tecnica differenziale molto più sensibile della DPV.

# CHE APPLICAZIONE POSSONO AVERE?

- Le analisi voltammetrico/polarografiche hanno numerose **applicazioni**, tra cui:
- analisi delle acque e dei rifiuti
- (dosaggio dei metalli), analisi dei materiali, analisi di farmaci e di alimenti (per esempio il dosaggio della vitamina C nella frutta e nella verdura, in presenza cioè di una matrice molto complessa).
- Occorre infine tener presente che gli apparecchi sono altamente automatizzati per cui si prestano anche a rapide analisi di routine.
- lo studio di materiali resistenti alla corrosione (la corrosione infatti non è altro che una conseguenza di una serie di reazioni elettrochimiche)



## Effective voltammetric tool for simultaneous detection of MMP-1, MMP-2, and MMP-9; important non-small cell lung cancer biomarkers

Agata Kowalczyk <sup>1</sup>, Monika K Nisiewicz <sup>2</sup>, Magdalena Bamburowicz-Klimkowska <sup>3</sup>,  
Artur Kasprzak <sup>4</sup>, Monika Ruzicka-Ayoush <sup>3</sup>, Mariola Koszytkowska-Stawińska <sup>4</sup>,  
Anna M Nowicka <sup>5</sup>

**DI CHE SI PARLA ?** :Le neoplasie maligne sono la seconda causa di mortalità nel mondo occidentale e sono diventate un grave problema di salute pubblica in tutto il mondo . Tra i vari tumori nell'uomo, il cancro ai polmoni è uno dei più comuni e meno prevedibili. Negli ultimi decenni, il cancro ai polmoni ha rappresentato il 25,3% di tutti i decessi correlati al cancro sia negli uomini che nelle donne .

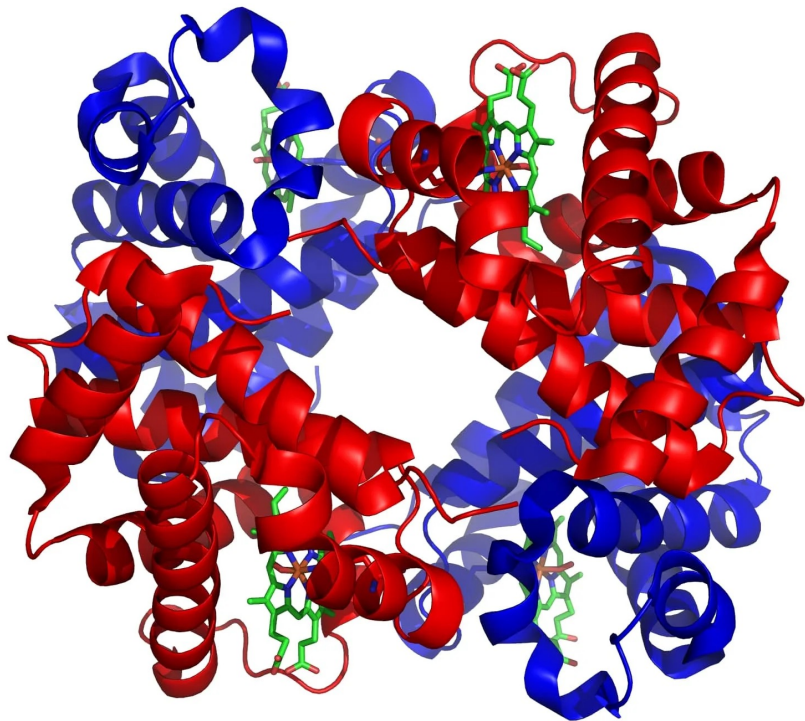
### **PERCHÉ UTILIZZIAMO SAGGI ELETTROCHIMICI ?**

I biomarcatori del cancro ai polmoni attualmente conosciuti e utilizzati hanno delle limitazioni che riguardano lo stadio del campione e la sensibilità del saggio.

**Mentre** i saggi elettrochimici hanno mostrato una grande promessa nella rilevazione dei biomarcatori del cancro perché sono facili da usare, convenienti e semplici.

**LE CAUSE** :Il fattore di rischio più predominante per il cancro ai polmoni è il fumo , ma agenti chimici e l'inquinamento atmosferico sono stati identificati come ulteriori pericoli . . È stato dimostrato che alti livelli di metalloproteinasi della matrice (MMP) sono correlati con una scarsa sopravvivenza globale praticamente in tutte le neoplasie solide. Gli studi hanno anche riportato una forte relazione tra aggressività del tumore e aumento dell'espressione di MMP . Gli MMP svolgono un ruolo cruciale nella crescita del cancro, nell'angiogenesi e nelle metastasi. Sulla base di questi risultati, MMP-1, MMP-2 e MMP-9 possono essere considerati come potenziali biomarcatori

**PERCHE LA VOLTAMMETRIA?** In questo articolo, presenta un nuovo sistema a singolo elettrodo privo di anticorpi per la rilevazione voltammetrica simultanea della forma attiva di tre MMP: MMP-1, MMP-2 e MMP-9. È stato usato un dendrimero di poliamidoammina PAMAM G2 contenente tre diversi gruppi funzionali come biopiattaforma per garantire la stabilità e la riproducibilità dello strato recettore. Il rilevamento si basava su segnali voltammetrici sensibili, che emergevano da recettori (dipeptide) specifici MMP marcati con sonda redox. Il rilevamento simultaneo di più biomarcatori può consentire di ridurre i costi della diagnostica medica e quindi migliorare l'accuratezza e l'efficacia della diagnosi e della prognosi della malattia.



**PERCHÉ È INNOVATIVO :** Per la prima volta, si presenta un metodo a basso costo, semplice e rapido per la rilevazione simultanea di tre metalloproteinasi a matrice (MMP-1, MMP-2 e MMP-9) che svolgono ruoli importanti nella progressione del cancro ai polmoni. L'attività delle metalloproteinasi è stata rilevata in base al cambiamento dei segnali di corrente dei recettori redox (dipeptidi marcati con composti elettroattivi) ancorati covalentemente sulla superficie dell'elettrodo. Pertanto, il biosensore sviluppato può aiutare nella diagnosi precoce e nella diagnosi del cancro ai polmoni. Il biosensore proposto può essere applicato anche per altri tipi di tumori cambiando i recettori nella piattaforma.



## Voltammetric studies of the interaction of genotoxic 2-nitrofluorene with DNA

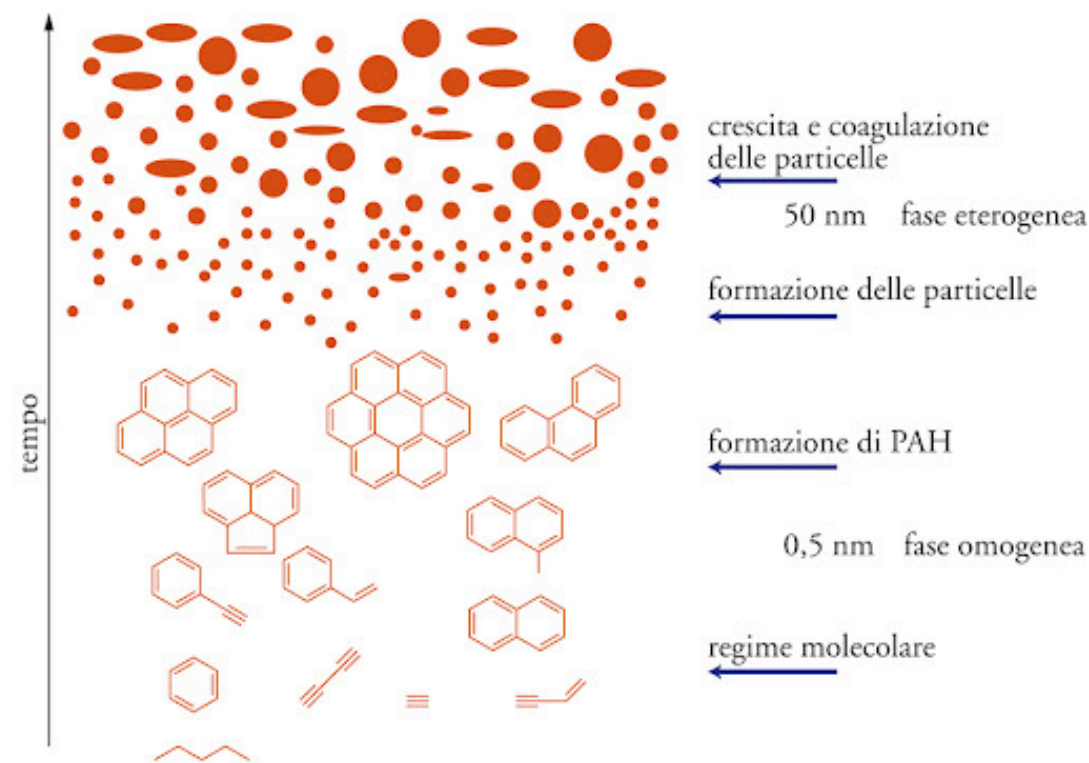
Zuzana Krejčová-Širlová<sup>1</sup>, Jiří Barek<sup>2</sup>, Vlastimil Vyskočil<sup>3</sup>

Affiliations + expand

PMID: 36442413 DOI: [10.1016/j.bioelechem.2022.108326](#)

**DI CHE SI PARLA ?** Gli idrocarburi policiclici aromatici nitrati (NPAH) sono stati identificati nell'ambiente a seguito della combustione incompleta di materia organica. Gli NPAH sono stati trovati in tutto il mondo in vari campioni ambientali, nell'ambiente urbano e anche nell'ambiente domestico. Le NPAH, in generale, sono mutagene e alcune di esse hanno dimostrato di essere cancerogene.

L'Agenzia internazionale per la ricerca sul cancro (IARC) classifica 2-NF in un gruppo 2B, cioè possibilmente cancerogeno per l'uomo. È stato fatto un grande sforzo per rilevare gli NPAH in campioni ambientali a concentrazioni estremamente basse. Pertanto, è stato necessario sviluppare una serie di metodi analitici altamente selettivi ed estremamente sensibili.



## Voltammetric studies of the interaction of genotoxic 2-nitrofluorene with DNA

Zuzana Krejčová-Šířlová<sup>1</sup>, Jiří Barek<sup>2</sup>, Vlastimil Vyskočil<sup>3</sup>

Affiliations + expand

PMID: 36442413 DOI: [10.1016/j.bioelechem.2022.108326](#)

### **LO SCOPO ?**

Questo studio si concentra sul 2-NF e sul suo potenziale nel danneggiare il DNA, utilizzando la voltammetria ciclica (CV) e la voltammetria differenziale a impulsi (DPV). Lo scopo di questo lavoro era quello di sviluppare un biosensore di DNA basato su un HMDE, utilizzare il biosensore appena preparato per studiare l'interazione del DNA con il 2-NF e stabilire se il DNA è stato danneggiato dai nitro-radicali e/o dalla stessa molecola 2-NF

L'interazione dell'inquinante ambientale genotossico 2-nitrofluorene (2-NF) con il DNA a doppio filamento è stata studiata utilizzando un elettrodo a goccia di mercurio sospeso (HMDE) come sensore elettrochimico

### **COSA È STATO EVIDENZIATO?**

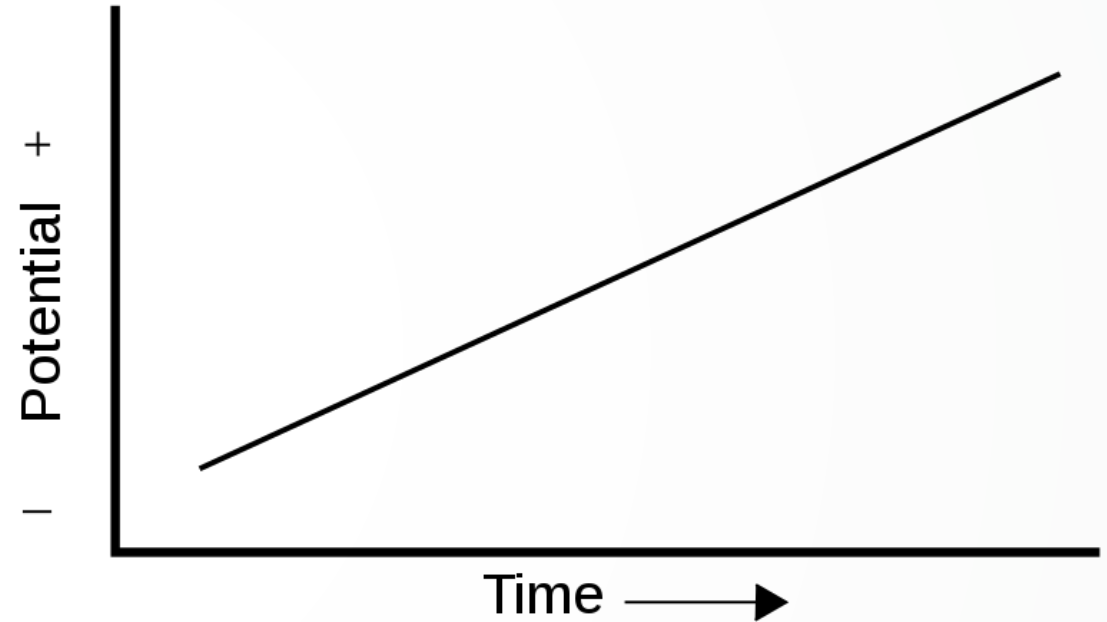
Due tipi di danno al DNA sono stati studiati e rilevati elettrochimicamente utilizzando la voltammetria ciclica e la voltammetria a impulsi differenziali: nel primo caso i danni al DNA causati dall'interazione diretta con 2-NF e nel secondo i danni al DNA causati da radicali di breve durata generati dalla riduzione elettrochimica di 2-NF. Utilizzando entrambe le tecniche di rilevamento, è stata osservata la formazione del complesso DNA-2-NF e l'interazione reciproca è stata interpretata come un'intercalazione tra le coppie di basi del DNA. Sulla base dei risultati ottenuti, supponiamo che la formazione prevista di 8-oxoguanosina porti all'interruzione della coppia di basi e alla rottura del doppio filamento del DNA.

# **APPLICAZIONI DELLA VOLTAMMETRIA**

---

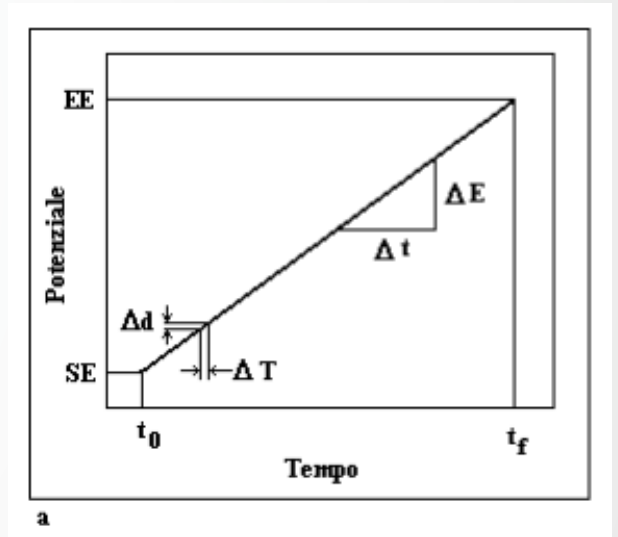
## In passato: VOLTAMMETRIA A SCANSIONE LINEARE

- Veniva utilizzata per la determinazione quantitativa di una notevole varietà di specie inorganiche ed organiche.
- Il potenziale applicato è calcolato dalla differenza tra il potenziale dell' elettrodo di lavoro e quello di un elettrodo di riferimento





- È la tecnica più semplice. Consiste nell'applicare all'elettrodo di lavoro (goccia pendente di mercurio o elettrodo solido) una scansione rapida di potenziale che varia in modo lineare (20 – 100 mV/s).
- La scansione parte da un potenziale a cui non avviene la scarica e finisce oltre al potenziale di scarica. La corrente capacitiva, che aumenta all'aumentare della velocità di scansione e non può essere completamente compensata elettronicamente, limita fortemente le prestazioni della tecnica. I limiti di rivelabilità sono dell'ordine dei mg/l.



# APPLICAZIONI:

- Qualsiasi sostanza che possa essere ossidata e/o ridotta può essere analizzata in Voltammetria, a patto di portarla in soluzione e di adottare le condizioni (elettrolita di supporto, solvente, tipo di elettrodo e tecnica di scansione) specifiche per la sua scarica.
- Il campo di applicazione elettivo é l'analisi di metalli in tracce e la speciazione delle varie forme ioniche dei metalli, in svariate matrici, come acque, alimenti, terreni, aria, prodotti industriali, farmaceutica, cosmetica, biologia, ecc.

# APPLICAZIONI INORGANICHE:

- Per la determinazione dei CATIONI, il successo della voltammetria dipende spesso dall'elettrolita di supporto usato;
- Per quanto riguarda l'ANIONE, la scelta attenta, migliora la soluzione del metodo.
- La voltammetria si può applicare in ANIONI quali: BROMATO, IODATO, BICROMATO, NITRATO, VANADATO, SELENITO. I voltammogrammi di queste sostanze sono influenzate dal PH della soluzione perché lo ione idrogeno partecipa alla loro riduzione. Di conseguenza per ottenere risultati riproducibili è necessario tamponare bene la soluzione al valore di PH scelto.

## ANIONI INORGANICI

Danno origine a sali

### BINARI

Cl <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>
F <sup>-</sup>	Se <sup>2-</sup>
Br <sup>-</sup>	S <sub>2</sub> <sup>2-</sup>
I <sup>-</sup>	Po <sup>2-</sup>
H <sup>-</sup>	N <sup>3-</sup>
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P <sup>3-</sup>
I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	As <sup>3-</sup>
O <sup>2-</sup>	Sb <sup>3-</sup>
O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	C <sup>4-</sup>
O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	Si <sup>4-</sup>
C <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	O <sub>3</sub> <sup>-</sup>

### TERNARI

ClO <sup>-</sup>	HF <sub>2</sub> <sup>-</sup>	FeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	TiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
BrO <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
BrO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	CN <sup>-</sup>	AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HS <sup>-</sup>	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
BrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	AlH <sub>4</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	BiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	TeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
IO <sub>6</sub> <sup>5-</sup>	BH <sub>4</sub> <sup>-</sup>	BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	TeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

### QUATERNARI

HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
HPO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
SCN <sup>-</sup>
CNO <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

VERDE = anioni comuni

BLU = anioni poco comuni

# APPLICAZIONI ORGANICHE:

- Per aumentare la solubilità dei composti organici si usano dei solventi organici oltre l'acqua. Sono stati studiati solventi anidri come acido acetico, formammide, dietilammina e glicole etilenico.
- Il numero di gruppi funzionali che può essere ossidato dall'elettrodo di mercurio è relativamente limitato, poiché il mercurio viene ossidato a potenziali anodrici maggiori di +0,4 V.

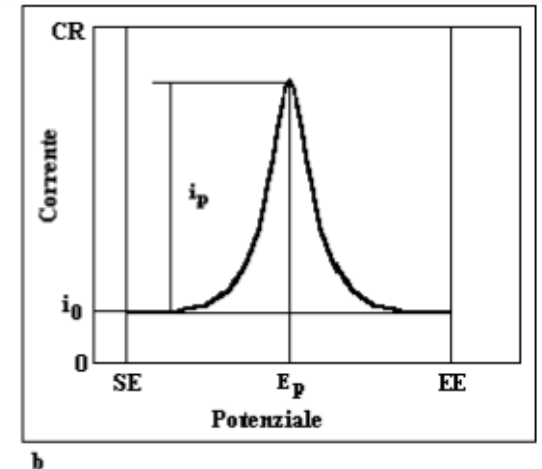
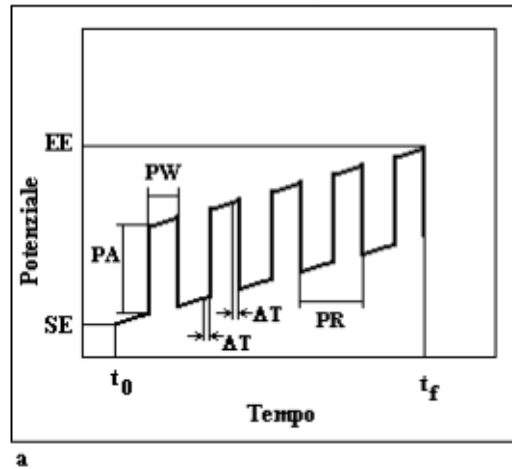
Alcuni dei più comuni solventi organici

Acido acetico	$\text{CH}_3\text{COOH}$	Corrosivo (m)
Acetone	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	Inflammabile (m)
Benzene	$\text{C}_6\text{H}_6$	Causa malattie epatiche (im)
Tetracloruro di carbonio	$\text{CCl}_4$	Causa danni epatici non è infiammabile (im)
Cloroformio	$\text{CHCl}_3$	anestetico (im)
Etere etilico	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$	Esplosivo, infiammabile (im)
Alcol etilico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	infiammabile (m)
Alcol metilico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	L'ingestione provoca cecità (m)
n-esano	$\text{C}_6\text{H}_{10}$	Agisce sul sistema nervoso centrale (im)
Diclorometano	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Causa danni epatici (im)
Piridina	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	Agisce sul sistema nervoso centrale (im)



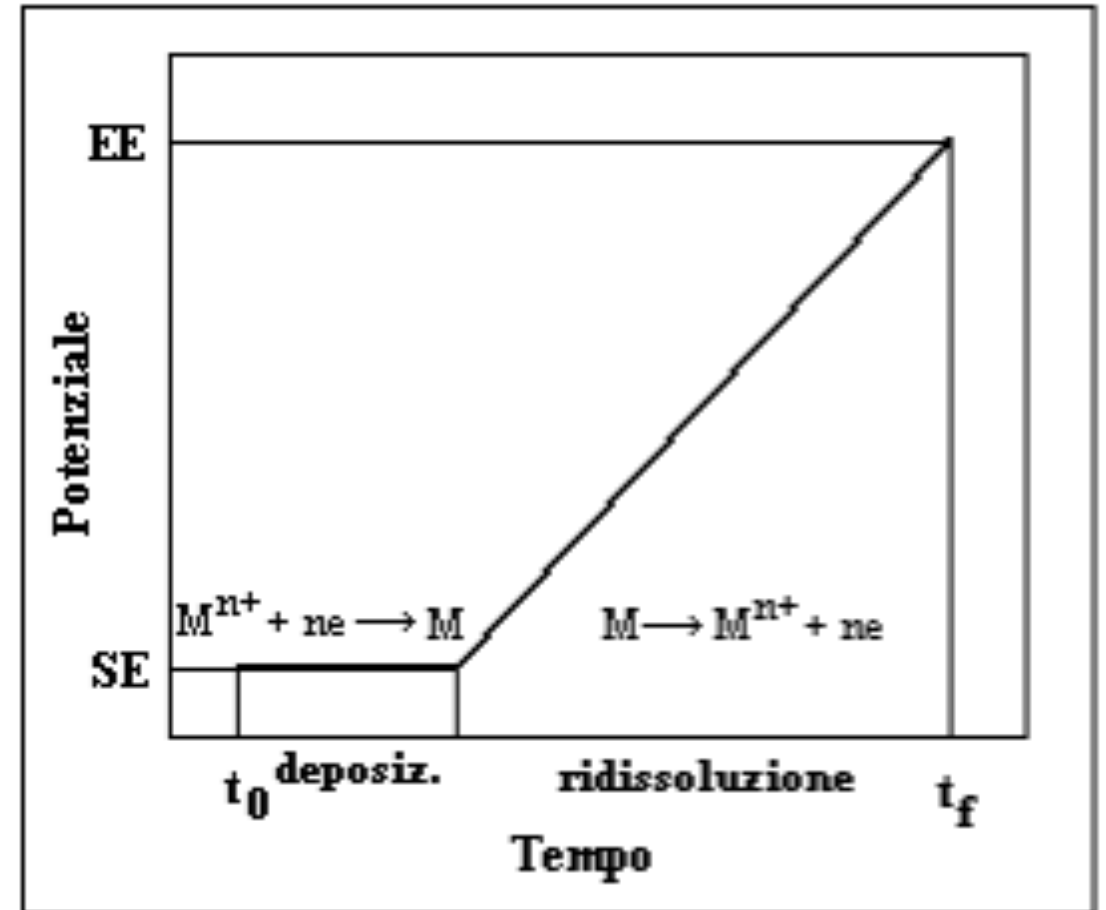
# Attualmente: METODI AD IMPULSO.

- Se alla scansione lineare si applica una serie periodica di impulsi di tensione di durata e ampiezza costante si realizza un netto aumento del segnale. Se inoltre si misura la differenza di corrente che passa un attimo prima e negli ultimi istanti di vita dell'impulso si ottiene una misura che é decisamente meno influenzata dalla corrente capacitiva. Si realizza cosi' una misura differenziale della corrente che genera un voltammogramma a forma di picco.



# VOLTAMMETRIA DI RIDISSOLUZIONE

- Alcuni metalli formano amalgami con il materiale con cui é composto l'elettrodo di lavoro, mentre alcuni anioni formano sali insolubili con quest'ultimo. Su queste proprietà si basa la voltammetria di ridissoluzione. La tecnica si sviluppa in due fasi successive:
  - - la preconcentrazione dell'analita sull'elettrodo;
  - - la successiva ridissoluzione (stripping) della specie accumulata sull'elettrodo.



# STADIO DI ELETTRODEPOSIZIONE

- Durante lo stadio di elettrodeposizione viene depositata solo una frazione dell'analita; di conseguenza i risultati quantitativi dipendono non solo dal controllo del potenziale dell'elettrodo, ma anche da altri fattori.
- Sono stati sviluppati elettrodi, utilizzabili con i metodi di ridissoluzione, costituiti da diversi materiali tra i quali: mercurio, oro, argento, platino e grafite.
- L'elettrodo più diffuso è l'elettrodo a goccia di mercurio (HMDE), che è costituito da una singola goccia di mercurio in contatto con un filo di platino.

# Elettrodo di mercurio:

- Il mercurio é un ottimo materiale per le scansioni catodiche, grazie alla notevole sovratensione che l'idrogeno manifesta verso questo elemento.
- Un altro vantaggio costituito dall'utilizzo del mercurio come elettrodo é dovuto al fatto che al termine della scansione la goccia di mercurio può essere scartata e la superficie dell'elettrodo si ripresenta quindi rinnovata per l'analisi successiva.
- Gli svantaggi sono legati alla tossicità di questo metallo, che per altro é piuttosto volatile. I moderni strumenti sono però perfettamente sigillati e riducono al minimo le quantità di mercurio nella riserva.



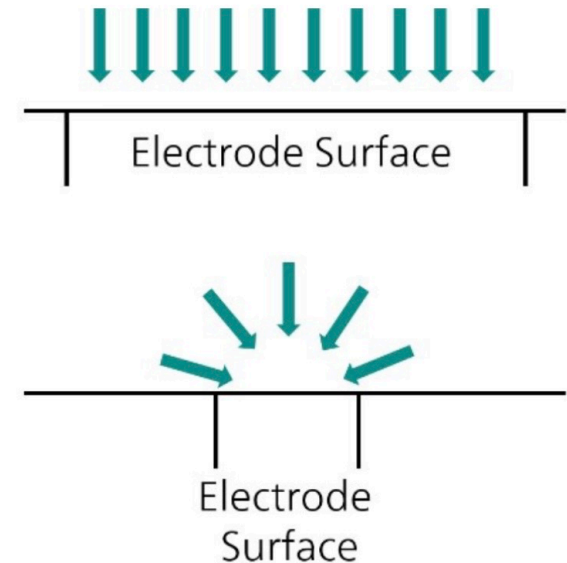
# **FASE VOLTAMMETRICA DI COMPLETAMENTO:**

- L'elettrolita depositato all'elettrodo di lavoro può essere determinato mediante un qualsiasi metodo voltammetrico.
- Le analisi di questo tipo si basano in genere su una taratura effettuata con soluzioni standard del catione da analizzare.
- La tecnica più usata è probabilmente il metodo ad impulso anodico differenziale con cui si ottengono picchi molto stretti e ciò è un vantaggio se si analizzano miscele.
- Altro metodo per ottenere picchi stretti consiste nell'usare un elettrodo a film di mercurio.

# VOLTAMMETRIA CON MICROELETTRODI

---

- Questi elettrodi sono definiti microelettrodi per distinguerli dagli elettrodi classici per via della loro piccola dimensione.
- Questi microelettrodi vengono costituiti con forme diverse.
- I microelettrodi di mercurio sono realizzati per elettrodeposizione del metallo su superfici metalliche o di carbonio
- La velocità di trasporto di massa aumenta al diminuire delle dimensioni dell'elettrodo.



Review

## New approaches in antibiotics detection: The use of square wave voltammetry

Júlia Duarte Megale et al. J Pharm Biomed Anal. 2023.

- Gli antibiotici appartengono a una classe di composti farmaceutici ampiamente utilizzati a causa della loro efficacia contro le infezioni batteriche. Tuttavia, se consumato o smaltito in modo inappropriato nell'ambiente può causare problemi ambientali e di salute pubblica, perché sono considerati contaminanti emergenti e i loro residui rappresentano danni, sia a lungo che a breve termine, a diversi ecosistemi terrestri, oltre a portare potenziali rischi per i settori agricoli, come l'allevamento del bestiame e dell'attività ittica. Per questo, è necessario lo sviluppo di metodi analitici per il rilevamento a bassa concentrazione e l'identificazione di antibiotici in acque naturali, acque reflue, suolo, alimenti e fluidi biologici. Questa revisione mostra l'applicabilità della voltammetria a onde quadra per la determinazione analitica di antibiotici di diverse classi chimiche e copre una varietà di campioni ed elettrodi di lavoro che vengono utilizzati come sensori voltammetrici. La revisione ha comportato l'analisi di pubblicazioni scientifiche provenienti dai database Science Direct® e Scopus®, con manoscritti scientifici che coprono il periodo compreso tra gennaio 2012 e maggio 2023. Sono stati discussi vari manoscritti che indicano l'applicabilità della voltammetria a onde quadrate nel rilevamento degli antibiotici in urina, sangue, acque naturali, latte, tra gli altri campioni complessi.