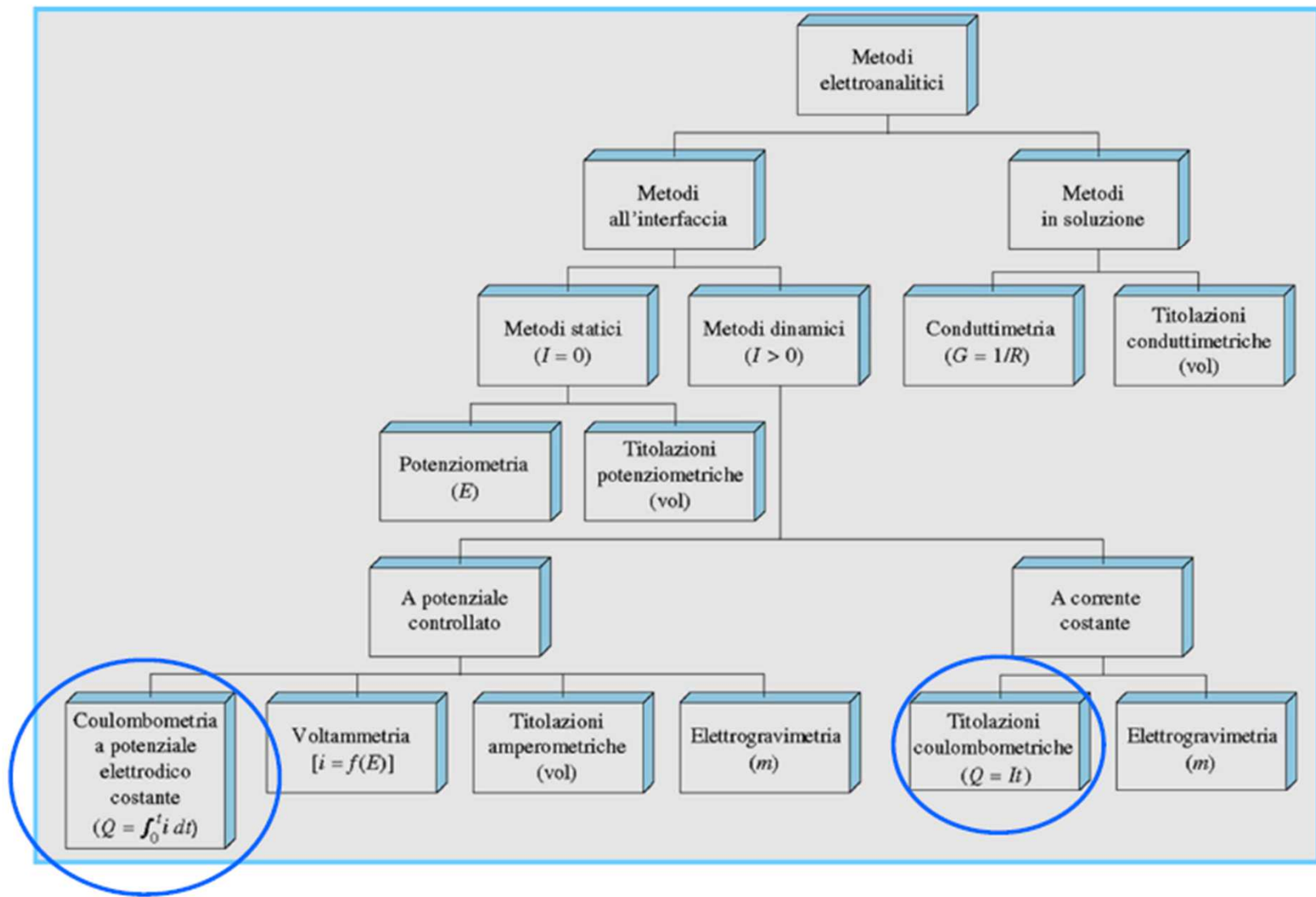


Slides tratte da

<http://www.chimica2.uniba.it/index7e40.html?q=docenti&from=10>

Prof. Nicola Cioffi

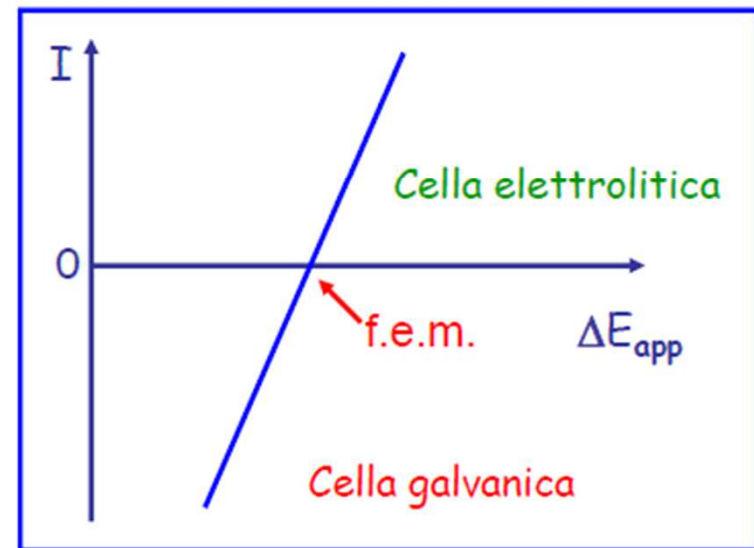


Coulombometria ed elettrogravimetria

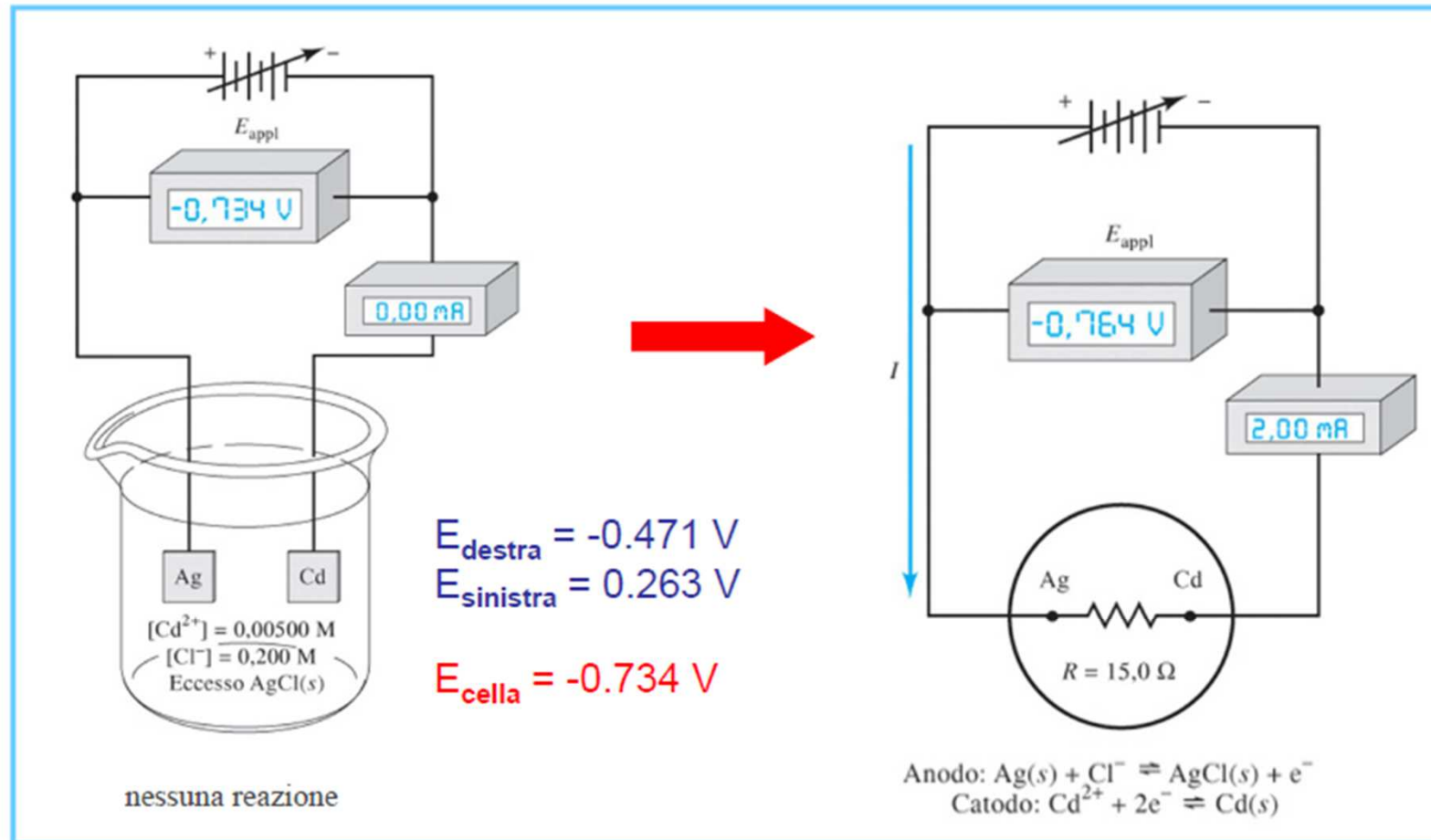
Nei metodi noti come coulombometria (o coulometria) ed elettrogravimetria la determinazione di un analita avviene sfruttando, rispettivamente, la carica elettrica necessaria per la sua completa ossidazione o riduzione o la massa che si deposita su uno dei due elettrodi di una cella elettrochimica in seguito proprio a tale processo.

Rispetto ai metodi potenziometrici in questo caso una corrente deve necessariamente circolare attraverso la cella elettrochimica, dunque vanno considerati due aspetti fondamentali:

- 1) la caduta ohmica
- 2) la polarizzazione



Tipicamente la cella elettrochimica opera in condizioni di elettrolisi, in modo che le reazioni redox agli elettrodi siano opposte a quelle spontanee:



Si noti che -0.734 V rappresenta la f.e.m. della cella senza giunzione liquida così com'è disegnata, applicando la convenzione IUPAC.

Se non vi fosse alcuna sovratensione, si potrebbe scrivere la relazione:

$$E_{\text{appl}} = E_{\text{cella}} - IR \quad \text{da cui: } I = (E_{\text{cella}} - E_{\text{appl}})/R$$

dove E_{cella} è la differenza fra il potenziale dell'elettrodo di destra e quello dell'elettrodo di sinistra.

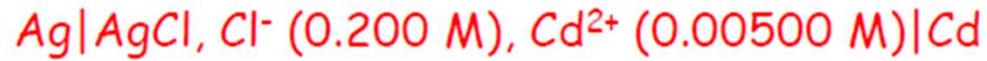
In realtà è possibile che siano presenti diversi tipi di sovratensione, in particolare le sovratensioni di concentrazione e di trasferimento di carica (o cinetica), pertanto la relazione più generale è:

$$E_{\text{appl}} = E_{\text{cella}} + (\eta_{rc} + \eta_{rk}) - (\eta_{lc} + \eta_{lk}) - IR$$

dove: r = right, l = left, c = pol. di conc. e k = pol. di trasf. di carica.

Qualunque altro contributo, se presente, alla sovratensione complessiva degli elettrodi destro e sinistro della cella andrebbe introdotto nel termine in parentesi corrispondente, al secondo membro dell'equazione.

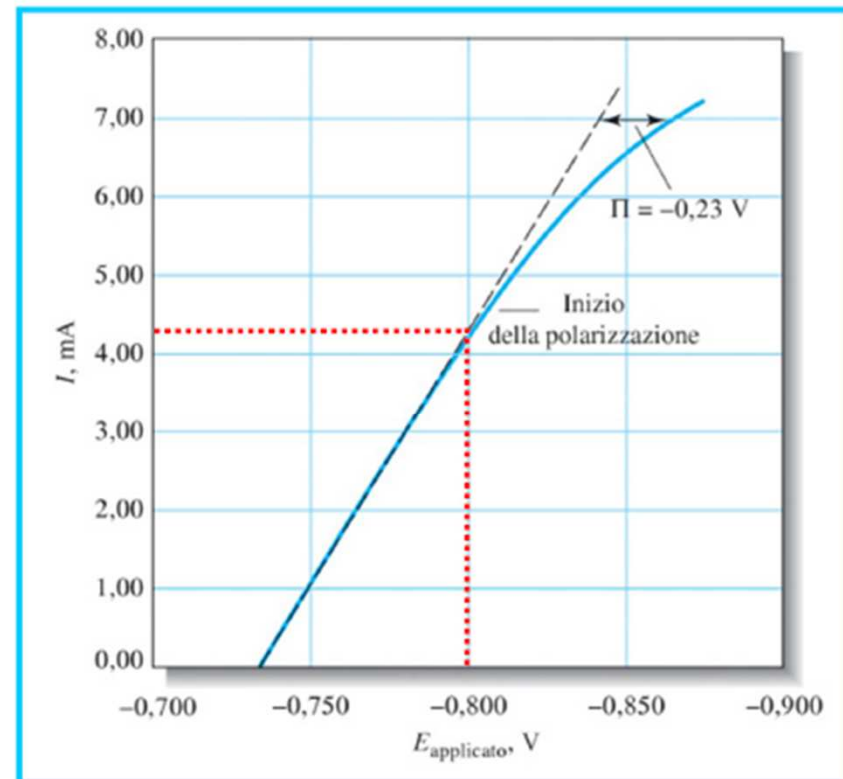
Nel caso della cella elettrochimica mostrata in precedenza:



si osserva la validità della relazione $E_{\text{appl}} = E_{\text{cella}} - IR$ fino ad un potenziale applicato di circa -0.800 V, infatti risulta:

$$\begin{aligned} I_{-0.800 \text{ V}} &= [-0.734 - (-0.800)]/15 = \\ &= 0.0044 \text{ A} = 4.4 \text{ mA} \end{aligned}$$

Per potenziali applicati superiori (in valore assoluto), necessari per ottenere intensità di corrente maggiori, si registra una crescente sovratensione (ad esempio -0.23 V per una corrente di 7 mA).



Modalità operative di un'elettrolisi analitica

A prescindere dal metodo a cui è destinata, coulombometria o elettrogravimetria, un'elettrolisi analitica può essere condotta in varie modalità.

Le principali sono:

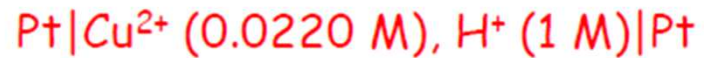
- 1) potenziale applicato alla cella costante;
- 2) corrente costante;
- 3) potenziale dell'elettrodo di lavoro costante.

Elettrolisi a potenziale di cella costante

Il metodo 1 viene tipicamente applicato per la riduzione di cationi in condizioni in cui la riduzione di H^+ ad H_2 è difficile.

Un caso tipico è la determinazione del Cu^{2+} .

Si consideri la seguente cella elettrochimica:

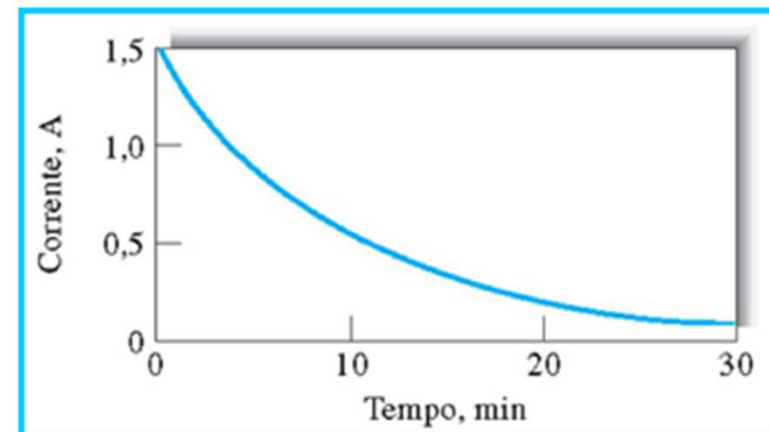


nel caso specifico occorre considerare anche l' O_2 disciolto in soluzione e la sua coppia redox con l' H_2O . Di fatto l'obiettivo dell'elettrolisi è far avvenire la reazione:



Applicando una differenza di potenziale di -2.5 V fra l'elettrodo di destra e quello di sinistra, sul primo si verifica la deposizione di Cu metallico mentre sull'altro l'acqua si ossida liberando O_2 gassoso.

Sperimentalmente si osserva che l'intensità di corrente non è costante, nonostante si mantenga il potenziale di cella costante nel tempo:



La diminuzione della corrente si deve alla sempre maggiore difficoltà di trasporto di ioni Cu^{2+} verso l'elettrodo che funge da catodo, legata alla progressiva scomparsa di tali ioni dalla soluzione.

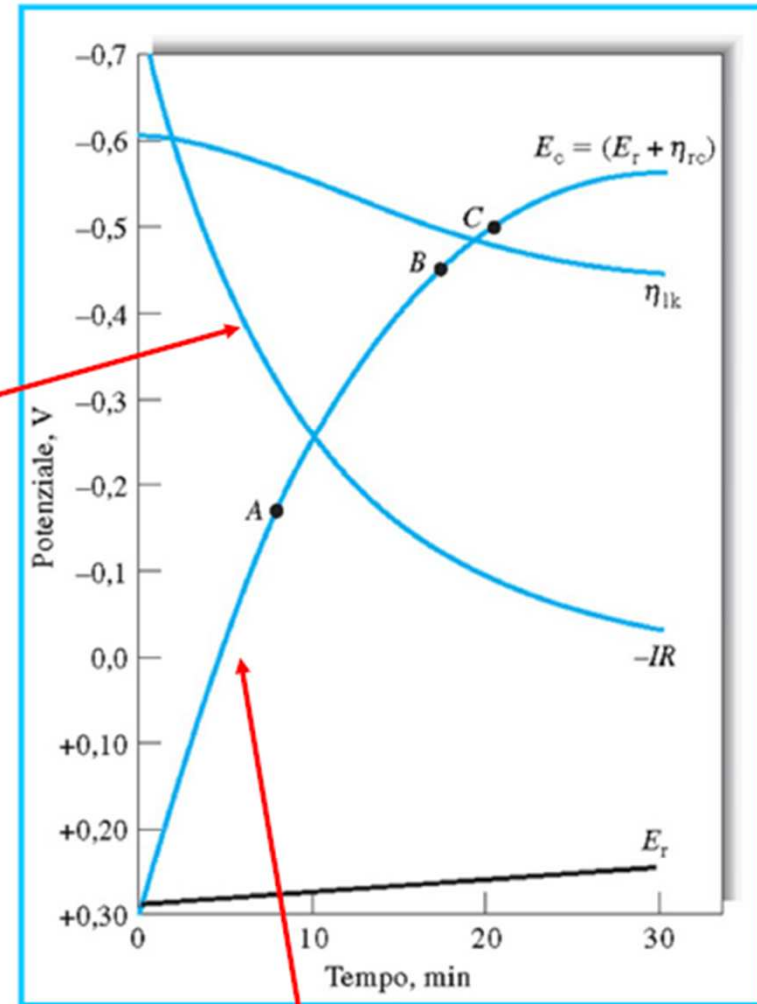
Poiché I diminuisce, $-IR$ diventa meno negativo, dunque gli altri termini del secondo membro dell'equazione:

$$E_{\text{appl}} = E_r - E_l + (\eta_{rc} + \eta_{rk}) - (\eta_{lc} + \eta_{lk}) - IR$$

devono modificarsi, assumendo valori più negativi, affinché sia sempre $E_{\text{appl}} = -2.5 \text{ V}$.

Nel caso specifico, la sovratensione di trasferimento di carica per la formazione di O_2 (η_{lk}) compensa leggermente, procedendo verso valori meno negativi.

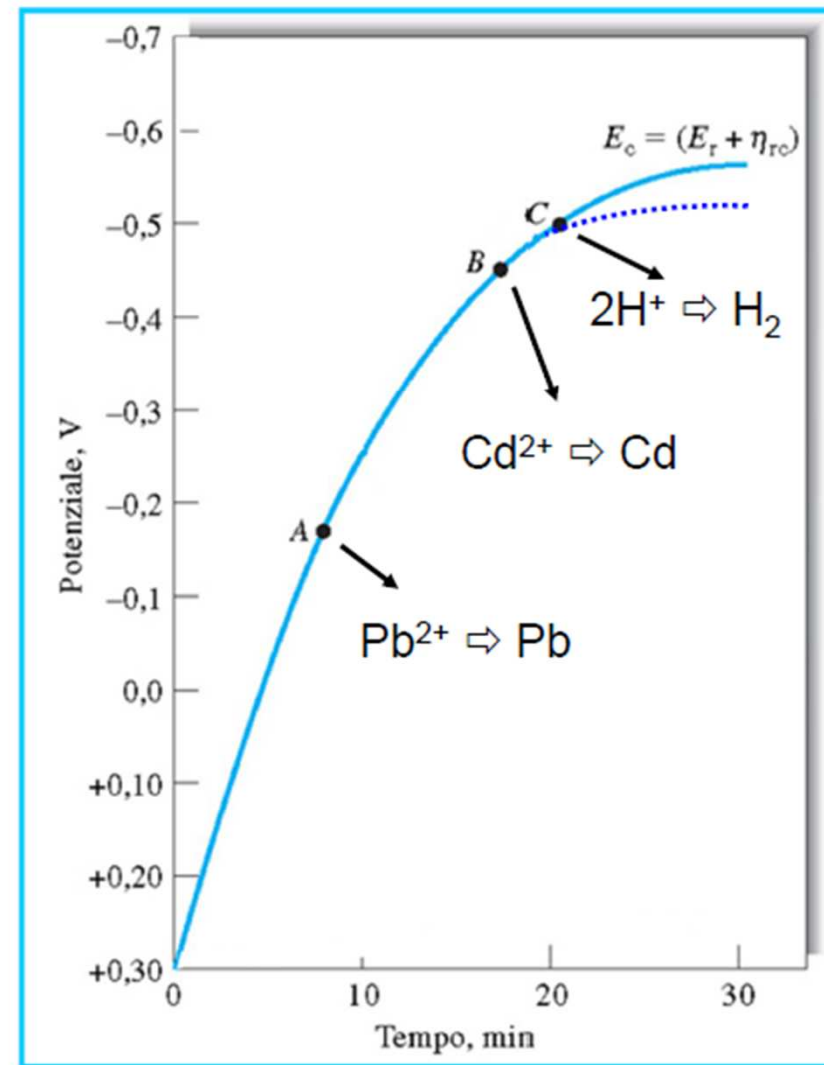
Il potenziale del catodo, $E_c = E_r + \eta_{rc}$, compensa in modo prioritario, diminuendo in modo marcato.



La diminuzione del potenziale del catodo può innescare altri processi di riduzione, se sono presenti altre specie riducibili:

se fossero presenti Pb^{2+} e/o Cd^{2+} nella cella, comincerebbero a ridursi al catodo quando ancora è in corso la deposizione di Cu , rendendo impossibile la determinazione di questo, sia per via coulombometrica che elettrogravimetrica.

In assenza di altri cationi riducibili, la riduzione di H^+ ha inizio prima del completamento della deposizione di Cu^{2+} . Poiché l' H_2 si libera come gas, almeno la determinazione elettrogravimetrica del Cu^{2+} non ne è inficiata.

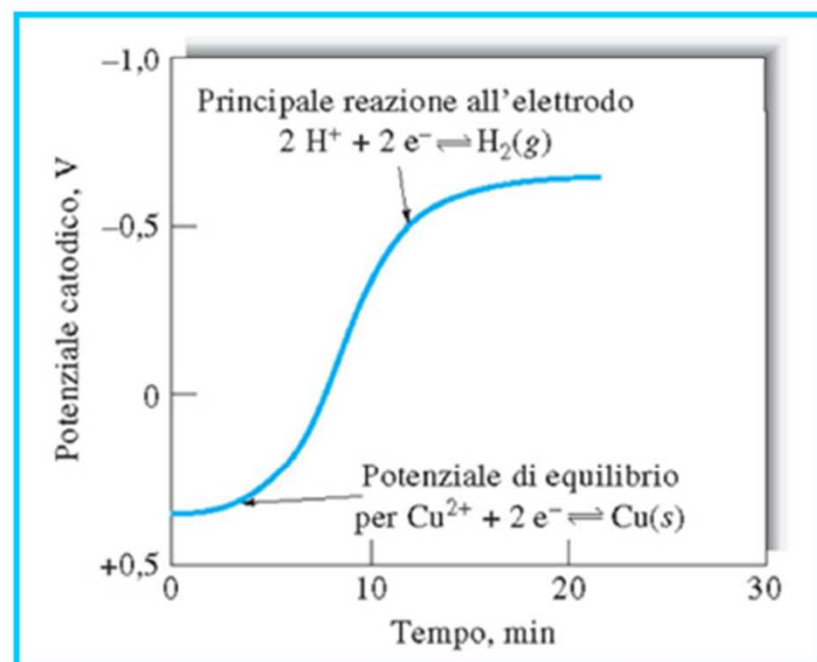


La scarica di H_2 attenua la polarizzazione catodica (depolarizza il catodo), impedendo l'eventuale scarica di cationi con potenziali redox ancora più bassi.

Elettrolisi a corrente costante

La scarica di un catione come Cu^{2+} può avvenire a corrente costante, purché si aumenti (in valore assoluto) il potenziale di cella durante l'elettrolisi, in modo da compensare la polarizzazione catodica.

Di fatto, quando la concentrazione di Cu^{2+} scende a valori molto bassi, la polarizzazione catodica si innesca comunque:



La riduzione di H^+ ad H_2 diventa dunque via via preponderante e la carica spesa nell'elettrolisi non è più correlabile alla quantità di Cu^{2+} presente.

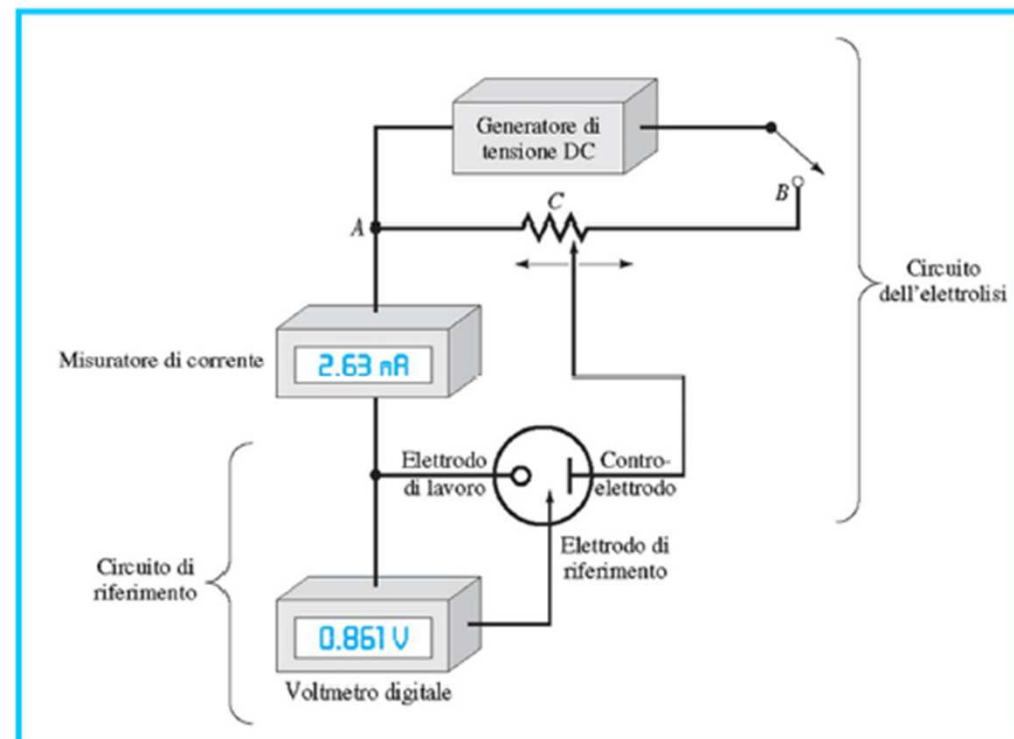
Elettrolisi a potenziale dell'elettrodo di lavoro controllato (potenziostatica)

Rappresenta l'approccio migliore per la determinazione coulombometrica o elettrogravimetrica di un analita, in quanto **permette di impedire a reazioni redox interferenti di verificarsi insieme a quella di interesse sull'elettrodo prescelto per essa, definito elettrodo di lavoro.**

Per tale approccio è indispensabile utilizzare una **cella a tre elettrodi**:

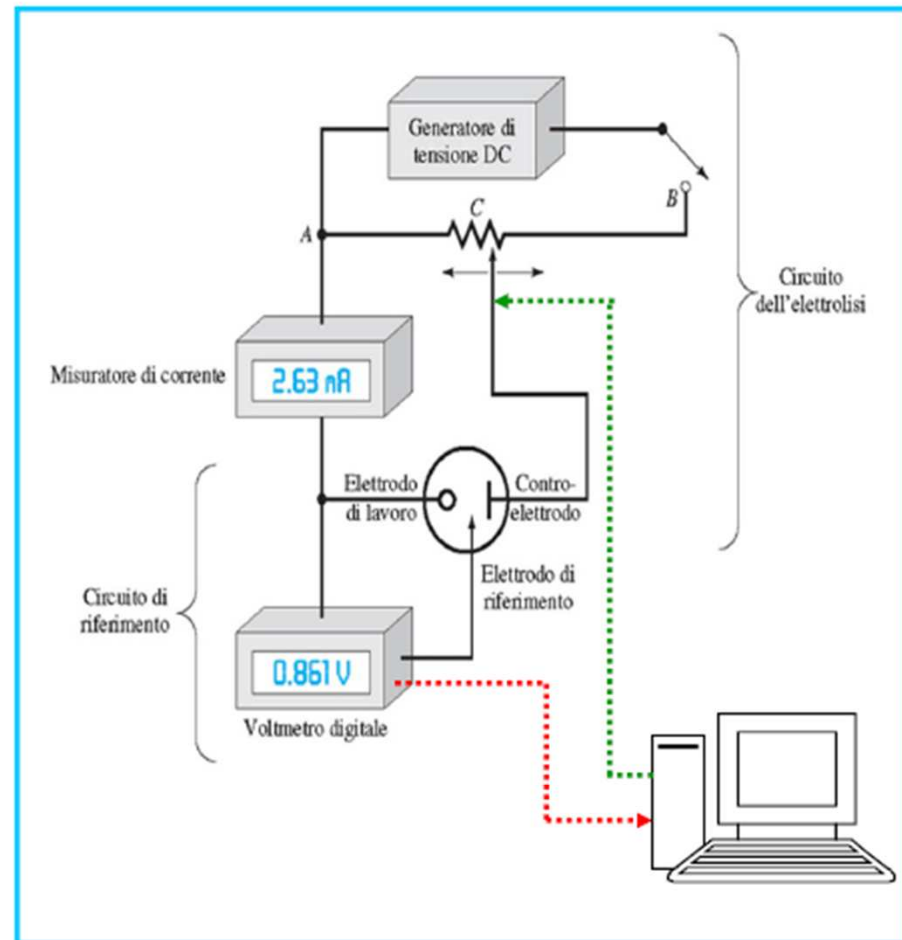
- 1) Elettrodo di lavoro
- 2) Controelettrodo
- 3) Elettrodo di riferimento

e **due circuiti**, quello dell'elettrolisi vera e propria e quello del riferimento.



Nelle varianti attuali dei sistemi per elettrolisi a potenziale controllato, automatizzate, l'operatore imposta da software il potenziale dell'elettrodo di lavoro rispetto al riferimento e anche se (e come) esso dovrà variare nel tempo dell'elettrolisi.

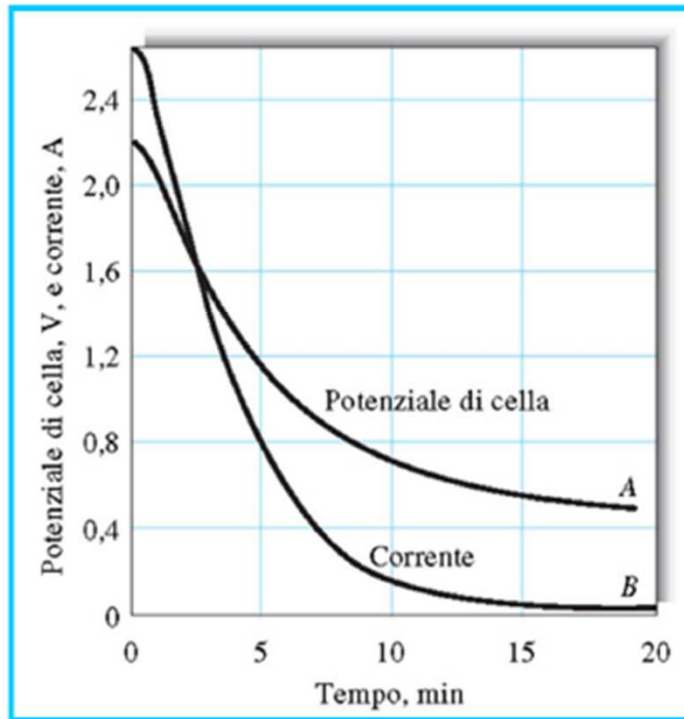
Quando il potenziale comincia a discostarsi dal valore desiderato, il computer, che riceve il segnale dal voltmetro digitale, invia un comando al sistema di controllo della d.p.p. fra elettrodo di lavoro e contro-elettrodo, in modo da variarla fino a quando il potenziale del primo torna al valore atteso (meccanismo di feedback).



Nel caso dell'elettrolisi potenziostatica si può modulare il potenziale di cella iniziale in modo che **la corrente iniziale sia elevata** (il che velocizza il processo).

Man mano il potenziale di cella viene diminuito per evitare eccessi di polarizzazione catodica.

Il processo si ritiene completo quando l'intensità di corrente diventa trascurabile:



Deposizione potenziostatica del Cu da Cu^{2+}

$E_{\text{lavoro}} = -0.26 \text{ V}$ contro SCE

Selettività di un'elettrolisi potenziostatica

L'Equazione di Nerst prevede che un abbassamento di 10 volte della concentrazione di un catione M^{n+} implichi una diminuzione del potenziale della coppia M^{n+}/M di $0.059/n$ V (a 25°C).

Considerando di partire da $[M^{n+}] = 0.1$ M e di ritenere la deposizione completa quando $[M^{n+}] = 10^{-6}$ M, la variazione sarà pari a :

$0.059 \times 5 = 0.295$ V per cationi monovalenti;

$0.059/2 \times 5 = 0.147$ V per cationi bivalenti;

$0.059/3 \times 5 = 0.098$ V per cationi trivalenti

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{[Red]^n}{[Ox]^m}$$

In definitiva è possibile determinare in modo selettivo, per elettrolisi potenziostatica, cationi, aventi la stessa concentrazione, i cui potenziali nerstiani differiscano dei valori indicati.

Metodi coulombometrici

Nei metodi coulombometrici la **quantità di carica Q** che circola nel **circuito** viene calcolata a partire dall'intensità di corrente **I** e successivamente utilizzata per risalire alle **moli di analita, n_A** , coinvolte nel processo redox (ad esempio moli di metallo depositate dal catione presente in soluzione):

$$Q = I \times t$$

(nei metodi a corrente costante o amperostatici)

$$Q = \int_0^t I(t) dt$$

(nei metodi a potenziale controllato)

Per la **Legge di Faraday** risulta:

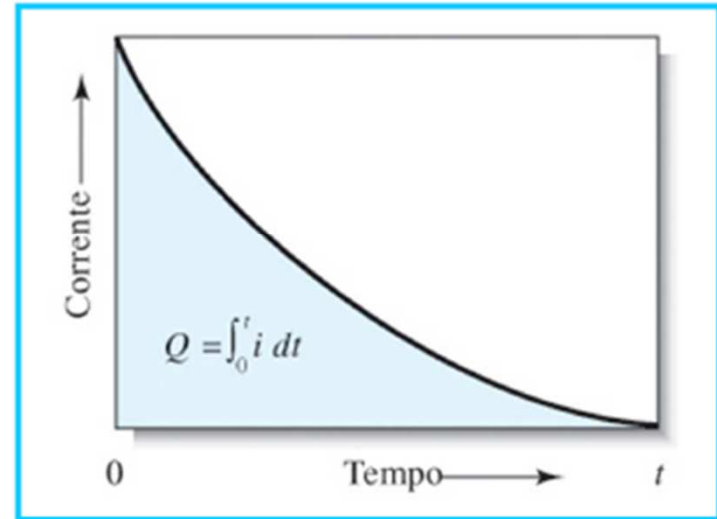
$$n_A = Q/nF$$

dove **$F = 96485 \text{ C/eq}$** , la costante di Faraday

Coulombometria a potenziale controllato

In questo caso la carica viene ottenuta per integrazione della curva corrente/tempo:

Di fatto non è necessario che il prodotto della reazione redox si depositi all'elettrodo di lavoro (ad esempio la riduzione $\text{Fe}^{3+} \Rightarrow \text{Fe}^{2+}$ o l'ossidazione $\text{H}_3\text{AsO}_3 \Rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4$)



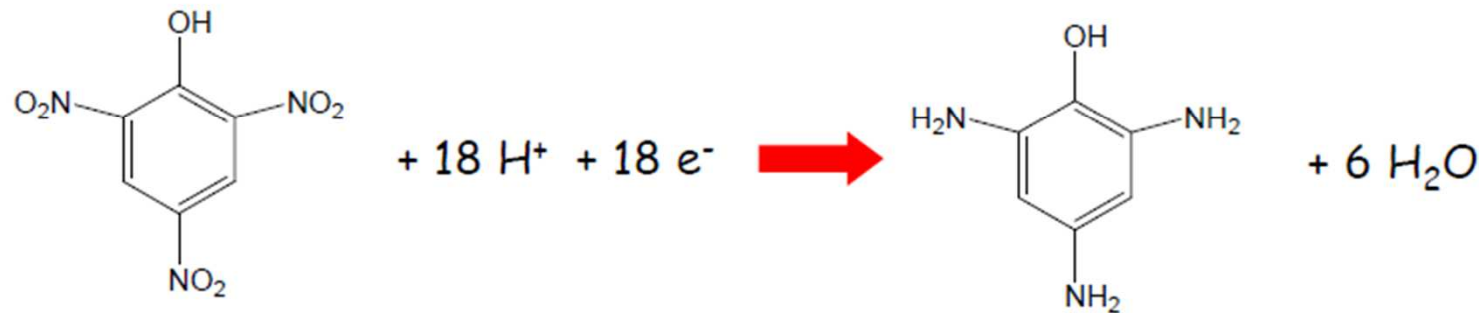
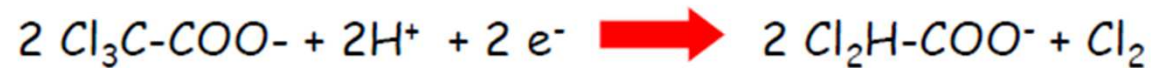
La strumentazione per coulombometria potenziostatica consta di:

- 1) una cella a tre elettrodi
- 2) un potenziostato
- 3) un integratore della corrente, necessario per la misura della carica

Applicazioni generali della coulombometria potenziostatica

✓ Analisi di ioni inorganici (oltre 55 applicazioni riportate), tipicamente per riduzione a metallo (amalgama) su elettrodi di mercurio;

✓ Analisi di ioni/molecole neutre organiche riducibili su mercurio, ad esempio:



✓ Analisi di ioni/molecole neutre organiche (ammine, fenoli) ossidabili su Pt o elettrodi di grafite

Elettrogravimetria

Nell'elettrogravimetria la quantificazione di un analita si basa sulla determinazione della massa depositata all'elettrodo nel corso di un processo elettrolitico.

Tipicamente si applica ai cationi, sfruttandone la riduzione al catodo, con formazione di depositi metallici. Processi anodici elettrogravimetrici sono ad esempio l'ossidazione del Pb^{2+} a PbO_2 su Pt o la generazione di Ag^+ che induce la precipitazione del Cl^- .

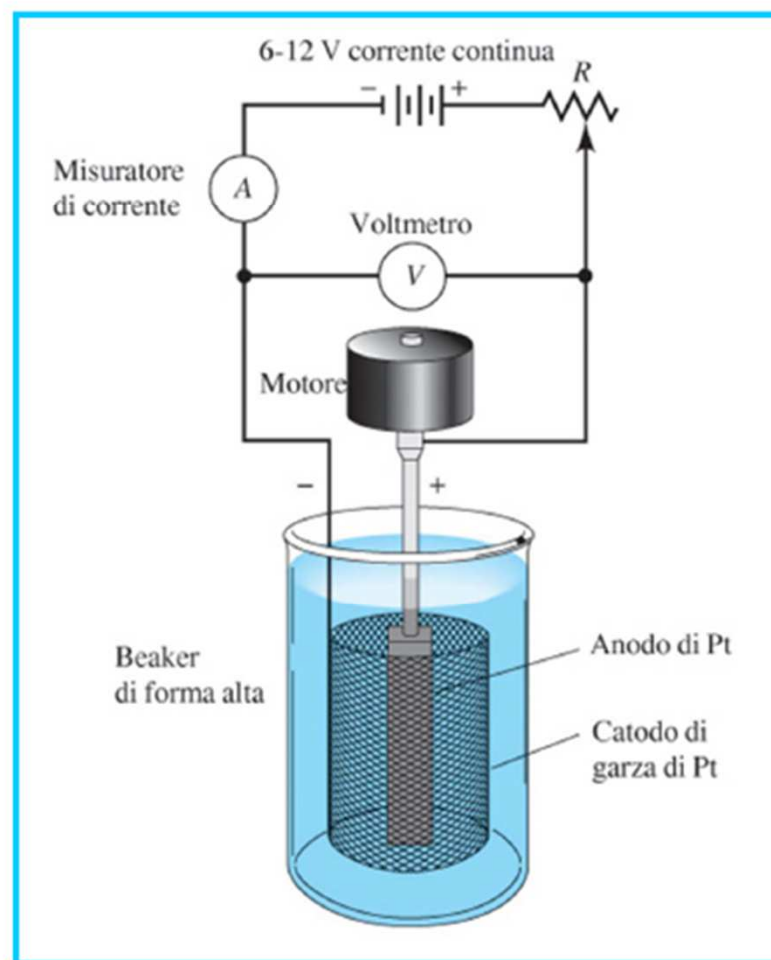
I processi elettrogravimetrici possono essere condotti controllando o meno il potenziale dell'elettrodo di lavoro.

Elettrogravimetria senza controllo del potenziale

E' impiegata tipicamente per l'elettrogravimetria dei **cationi metallici** e può essere realizzata con semplici **celle a due elettrodi**:

Nel caso specifico il **resistore variabile R** consente di regolare la tensione di cella in modo che l'intensità di corrente misurata sia **pressoché costante**.

L'anodo è collegato ad un motore che ne induce la rotazione, consentendo un **forte mescolamento della soluzione**, che **riduce la polarizzazione di concentrazione**.



Al termine del processo la garza di Pt che funge da catodo viene lavata accuratamente, essiccata e pesata.

La massa di metallo depositata viene determinata per differenza rispetto alla massa iniziale del catodo ed è fondamentale che non venga persa parte del deposito nella fase di lavaggio. L'operazione è più semplice quando il deposito è finemente suddiviso e lucente, piuttosto che spugnoso, polverulento o a scaglie.

In generale il deposito metallico è migliorato da:

- 1) basse densità di corrente ($< 0.1 \text{ A /cm}^2$)
- 2) buona agitazione della soluzione
- 3) complessazione del catione metallico (specialmente con CN^- o NH_3)

Poiché il potenziale dell'elettrodo di lavoro non viene controllato, è possibile che nel corso della deposizione la polarizzazione catodica inneschi la riduzione di H^+ ad H_2 , che danneggia il deposito (e può variarne la massa facendone staccare delle porzioni).

Si può ovviare al problema introducendo nell'elettrolita specie come NO_3^- o 2HN-NH_2 o HO-NH_2 , che agiscono da **depolarizzatori**, ossia si riducono a potenziali inferiori rispetto all' H^+ ma non danneggiano il deposito.

Principali applicazioni dell'elettrogravimetria a potenziale non controllato

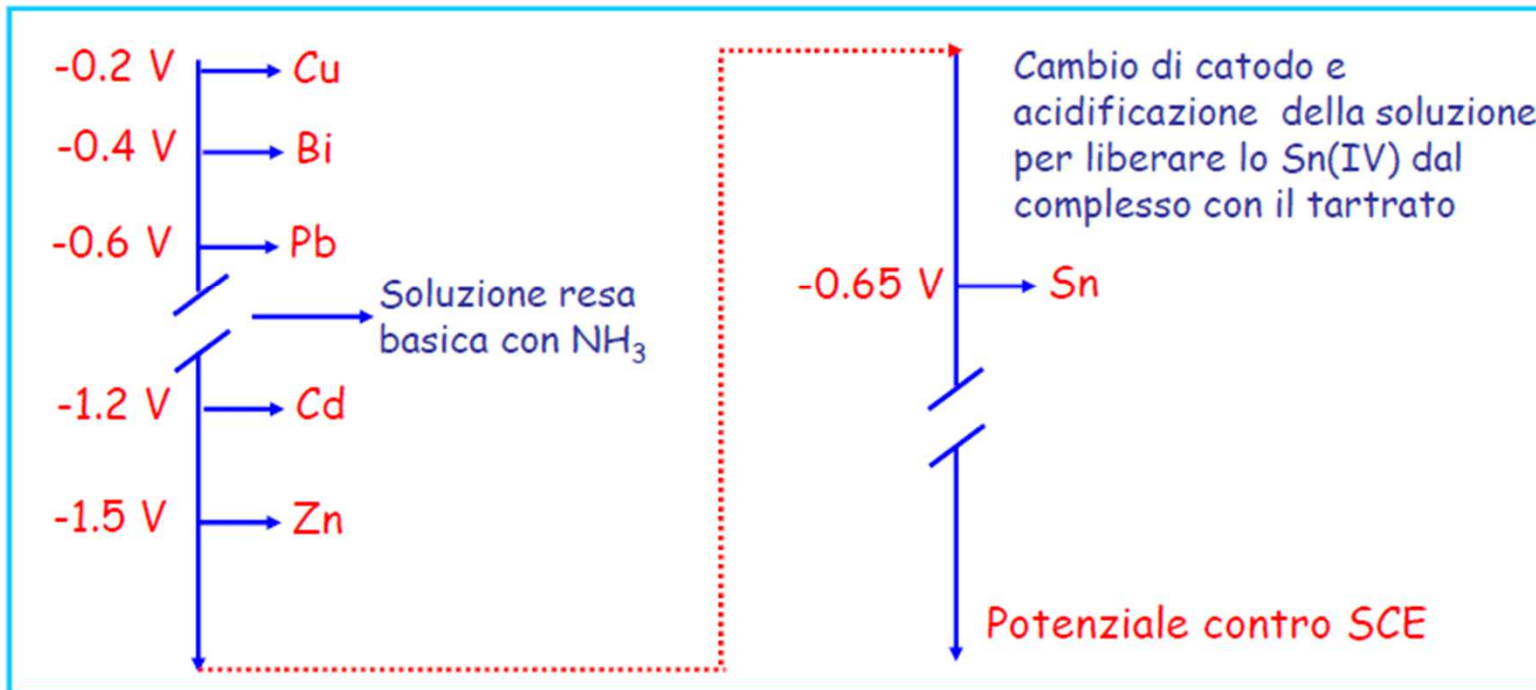
Analita	Pesato come	Catodo	Anodo	Condizioni
Ag ⁺	Ag	Pt	Pt	Soluzione alcalina di CN ⁻
Br ⁻	AgBr (sull'anodo)	Pt	Ag	
Cd ²⁺	Cd	Cu su Pt	Pt	Soluzione alcalina di CN ⁻
Cu ²⁺	Cu	Pt	Pt	Soluzione di H ₂ SO ₄ /HNO ₃
Mn ²⁺	MnO ₂ (sull'anodo)	Pt	Pt(piastra)	Soluzione di HCOOH/HCOONa
Ni ²⁺	Ni	Cu su Pt	Pt	Soluzione ammoniacale
Pb ²⁺	PbO ₂ (sull'anodo)	Pt	Pt	Soluzione di HNO ₃
Zn ²⁺	Zn	Cu su Pt	Pt	Soluzione di acido citrico

Elettrogravimetria a potenziale controllato

Si basa su un principio analogo a quello della coulombometria a potenziale controllato, dunque impiega una **cella a tre elettrodi** ed un **potenziostato**.

Il controllo del potenziale dell'elettrodo di lavoro assicura una **specificità di deposizione molto più elevata** rispetto a quella del metodo senza controllo del potenziale.

Determinazione elettrogravimetrica sequenziale su elettrodo di Pt di 6 cationi da una soluzione contenente ioni tartrato ($\text{pH} \approx 7$):

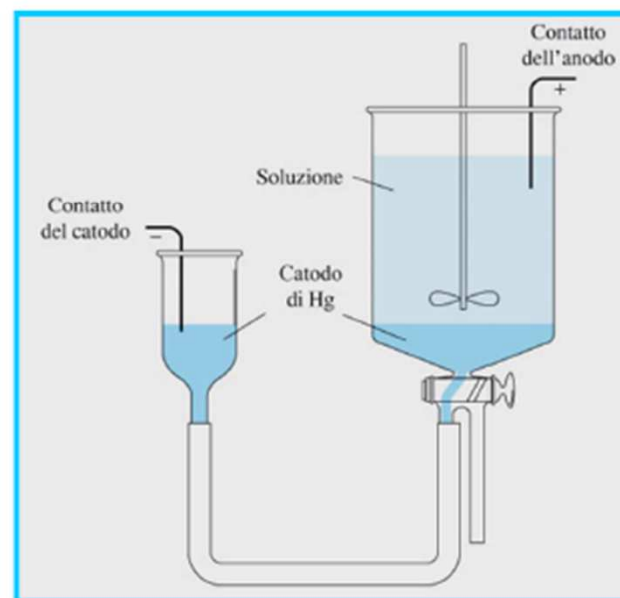


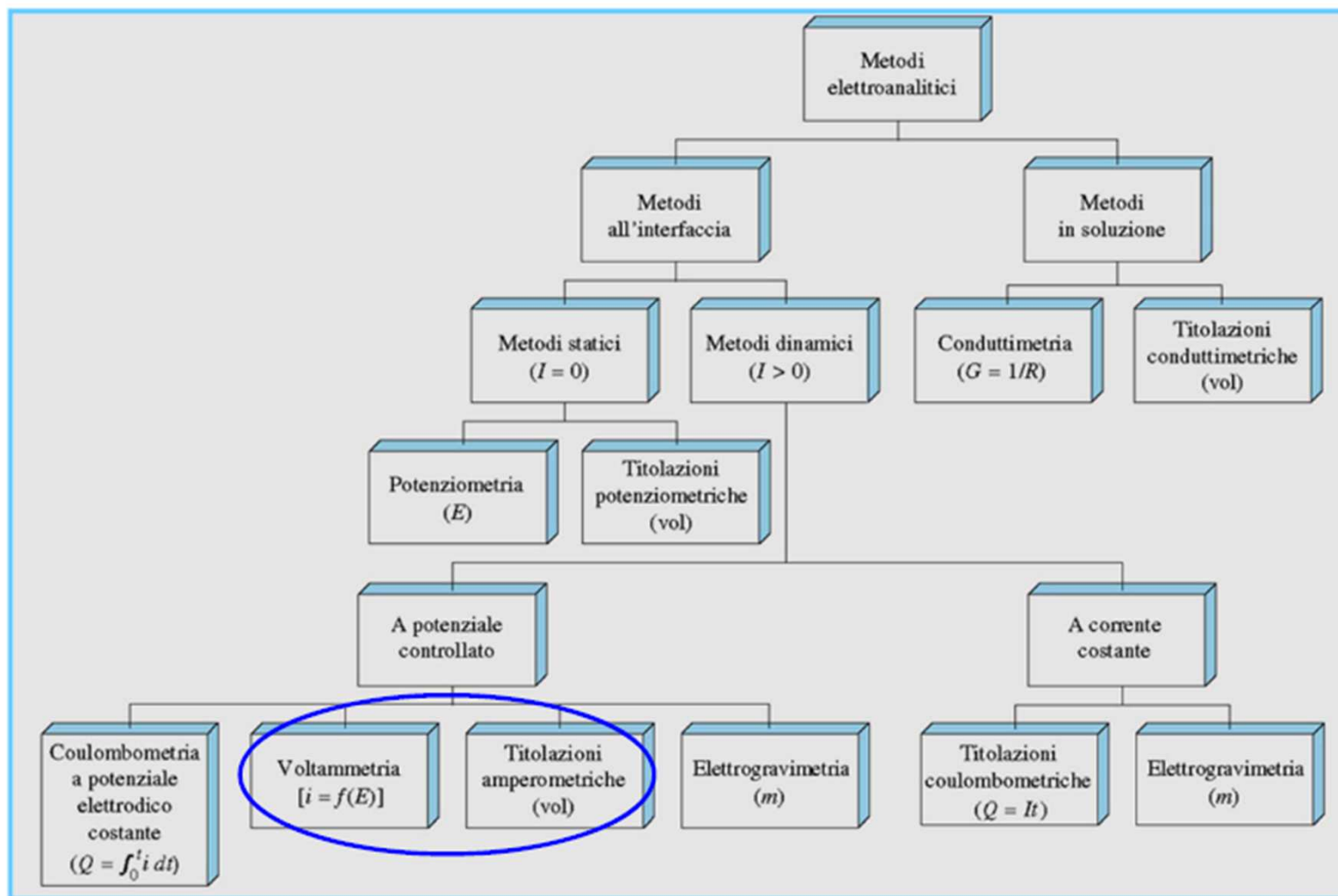
Principali applicazioni dell'elettrogravimetria a potenziale controllato

Metallo	Potenziale vs. SCE	Elettrolita	Altri elementi che possono essere presenti
Ag	+ 0,10	Tampone di acido acetico/acetato	Cu e metalli pesanti
Cu	-0,30	Tartrato + idrazina + Cl^-	Bi, Sb, Pb, Sn, Ni, Cd, Zn
Bi	-0,40	Tartrato + idrazina + Cl^-	Pb, Zn, Sb, Cd, Sn
Sb	-0,35	HCl + idrazina a 70°C	Pb, Sn
Sn	-0,60	HCl + idrossilamina	Cd, Zn, Mn, Fe
Pb	-0,60	Tartrato + idrazina	Cd, Sn, Ni, Zn, Mn, Al, Fe
Cd	-0,80	HCl + idrossilamina	Zn
Ni	-1,10	Tartrato di ammonio + solfito di sodio	Zn, Al, Fe

L'analisi elettrogravimetrica catodica di specie non facilmente riducibili (come i cationi di Al, Ti e di metalli alcalini e anioni come solfati e fosfati) può essere effettuata eliminando preliminarmente cationi come quelli in tabella per riduzione su un catodo di Hg:

Successivamente si procede introducendo un catodo di Pt ed effettuando la misura vera e propria.





Voltammetria

Nelle tecniche voltammetriche l'informazione quali/quantitativa sull'analita deriva dalla misura dell'intensità di corrente in funzione del potenziale applicato all'elettrodo di lavoro.

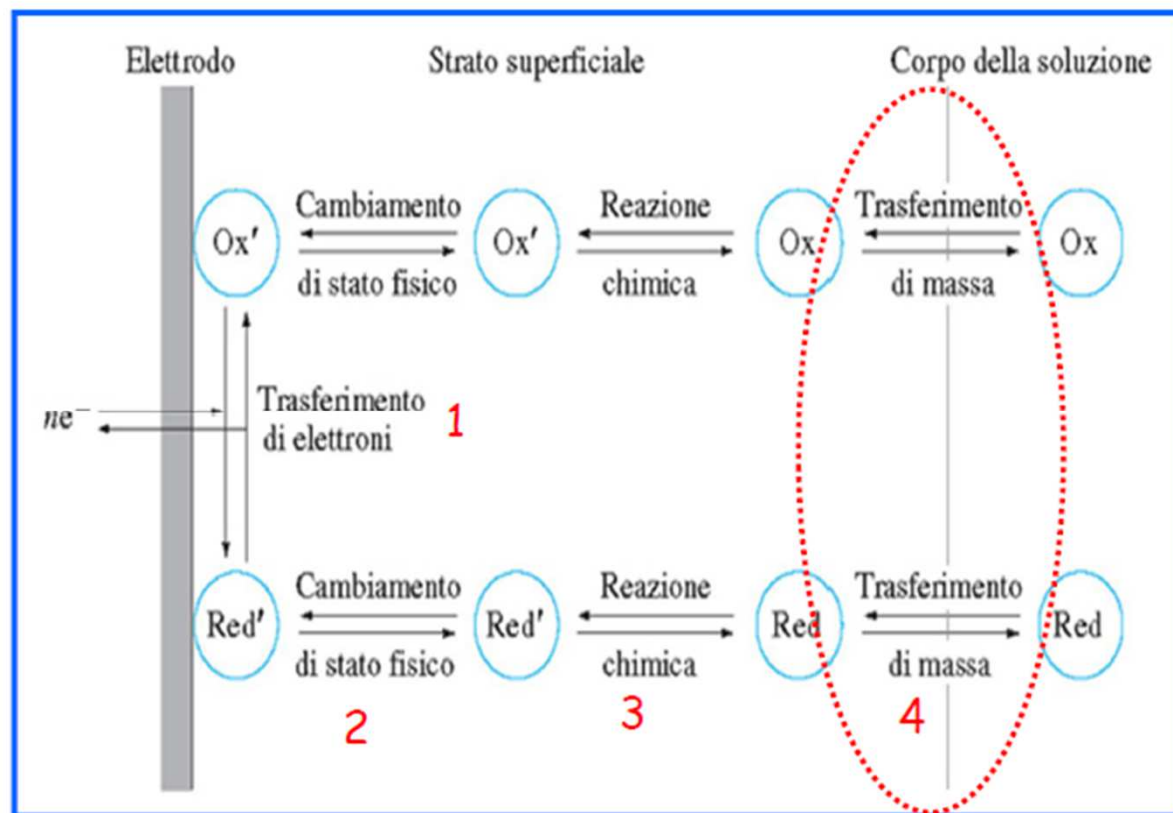
Rispetto alle tecniche potenziometriche e coulombometriche, la voltammetria presenta due fondamentali differenze:

- 1) opera in condizioni che favoriscano la polarizzazione di concentrazione dell'elettrodo di lavoro;
- 2) implica un consumo di analita minimo, alterando in modo trascurabile la sua concentrazione nella soluzione da analizzare.

Storicamente la prima tecnica voltammetrica messa a punto (Heyrovsky, 1922) faceva uso di un elettrodo gocciolante di mercurio (*Dropping Mercury Electrode*, DME) e prese il nome di Polarografia, nome rimasto nella nomenclatura elettroanalitica per differenziare tale tecnica da quelle voltammetriche in genere, che fanno uso di elettrodi realizzati con altri materiali.

Polarizzazione di concentrazione

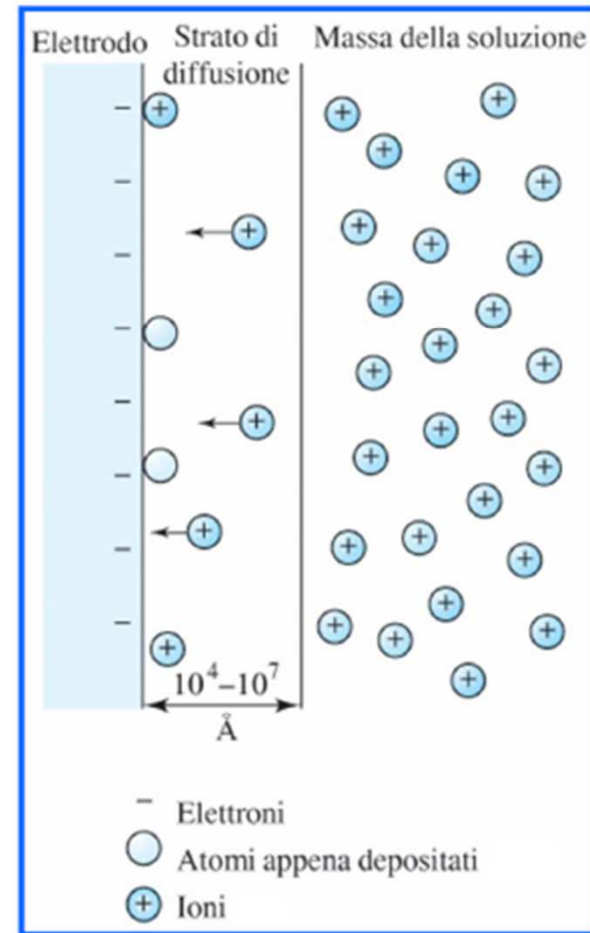
Nello schema generale dei possibili tipi di polarizzazione ad un elettrodo, la polarizzazione di concentrazione rappresenta il **processo 4**, ossia il **trasferimento di analita (detto anche "di massa") dal corpo della soluzione (*bulk*) verso l'elettrodo**:



Nel caso di un processo catodico, la riduzione di cationi dell'analita ad atomi porta ad un depauperamento della soluzione in prossimità dell'elettrodo.

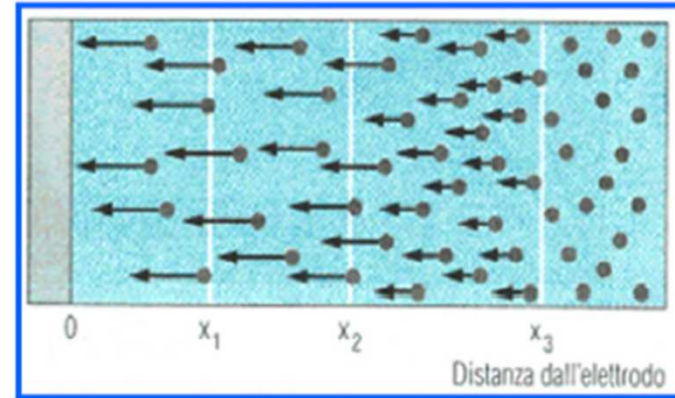
Questo sbilanciamento innesca una serie di meccanismi che tendono a riomogeneizzare la soluzione, trasportando cationi dalla massa della soluzione verso l'elettrodo.

Una polarizzazione di concentrazione si verifica quando la velocità con cui la specie Ox (o Red, a seconda del tipo di processo) viene consumata all'elettrodo dalla reazione redox è superiore a quella con cui essa viene ripristinata dal *bulk* della soluzione.



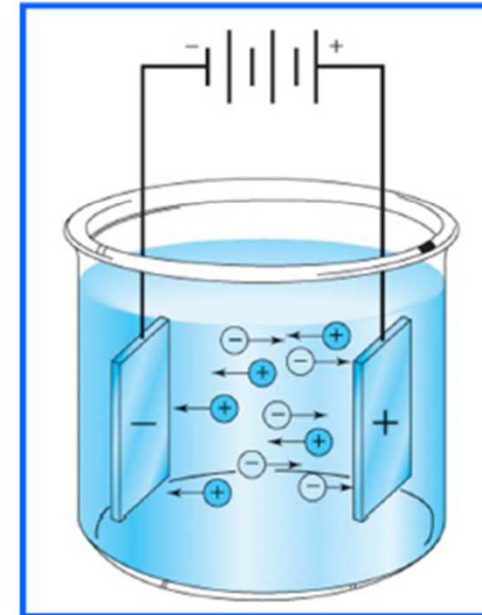
Il ripristino della concentrazione di Ox o Red può avvenire sostanzialmente mediante tre processi:

! ✓ **diffusione**, ossia per effetto di **gradienti di concentrazione**;



✓ **convezione**, ossia per effetto di **gradienti di temperatura, pressione, densità, o di agitazione forzata**;

✓ **migrazione**, ossia per effetto di un **gradiente di campo elettrico**, correlato alla differenza di potenziale fra catodo e anodo, che porta gli ioni dell'elettrolita a spostarsi verso l'elettrodo di segno opposto:



!

Nel caso delle tecniche voltammetriche/polarografiche la possibilità di risalire alla concentrazione dell'analita dall'intensità di corrente registrata nel corso della sua scarica all'elettrodo di lavoro implica che **il trasferimento di analita per convezione e migrazione sia minimizzato:**

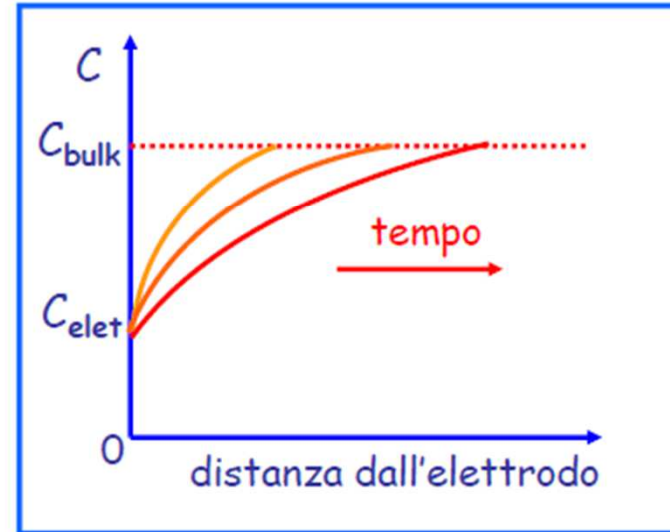
convezione) viene minimizzata **evitando l'agitazione della soluzione, impedendo qualsiasi fonte di vibrazione** a carico della cella elettrochimica e **di gradienti di temperatura o pressione** sulla soluzione in essa contenuta;

migrazione) viene minimizzata aggiungendo alla soluzione un **elettrolita di supporto**, un sale a concentrazione almeno **100 volte superiore a quella dell'analita**, in modo che i suoi ioni migrino verso il catodo o l'anodo al posto di quelli analitici.

In tali condizioni il processo redox si definisce sotto **controllo diffusionale.**

Profili di concentrazione dell'analita sotto controllo diffusionale

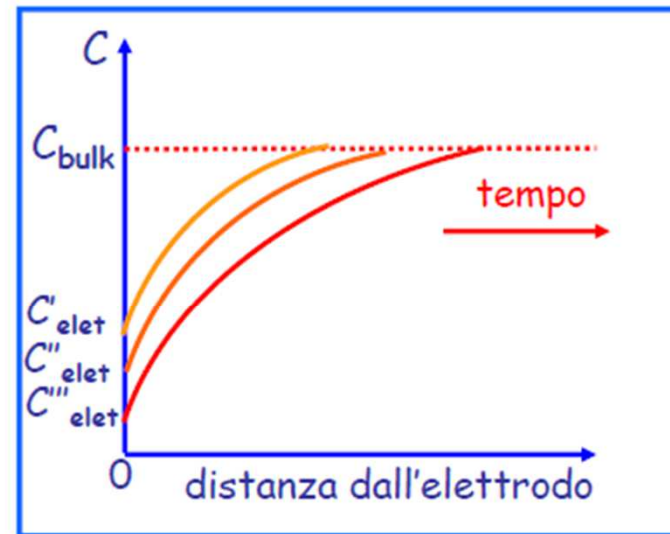
In condizioni di controllo diffusionale il **profilo di concentrazione** della specie coinvolta nella reazione redox (ad esempio Ox ridotta a Red) cambia **nel tempo**, a parità di potenziale applicato all'elettrodo:



Se anche il **potenziale elettrodico E** cambia **nel tempo**, ad esempio diminuisce (nel caso di un processo di riduzione), anche la concentrazione all'elettrodo di Ox diminuisce, in base all'Equazione di Nerst:

$$C_{Ox}/C_{Red} = e^{nF/RT(E-E_0)}$$

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[Red]^n}{[Ox]^m}$$



In definitiva, la concentrazione C della specie Ox è una funzione sia della distanza dall'elettrodo (x) sia del tempo (t) e l'intensità di corrente I all'elettrodo è correlata alla funzione $C(x,t)$.

Nel caso di un **elettrodo piano**, assumendo che la diffusione avvenga sostanzialmente solo in direzione perpendicolare alla superficie elettrodica (**diffusione lineare semi-infinita**), I si può esprimere con l'equazione:

$$I = n F A q_{(x=0)}$$

dove:

$q_{(x=0)}$ = flusso della specie Ox all'elettrodo (ad es. moli/cm² s)

A = superficie dell'elettrodo (cm²).

F = costante di Faraday che vale 96485 Coulomb

D'altra parte si può dimostrare la validità delle seguenti due equazioni, che esprimono le **Leggi di Fick**:

$$1) q = D (\delta C / \delta x)$$

$$2) (\delta C / \delta t) = D (\delta^2 C / \delta x^2)$$

con D = coefficiente di diffusione $[L^2 t^{-1}][L^{-1}][\text{moli } L^{-3}]$

La risoluzione dell'equazione differenziale 2 nel caso della diffusione lineare semi-infinita porta alla relazione:

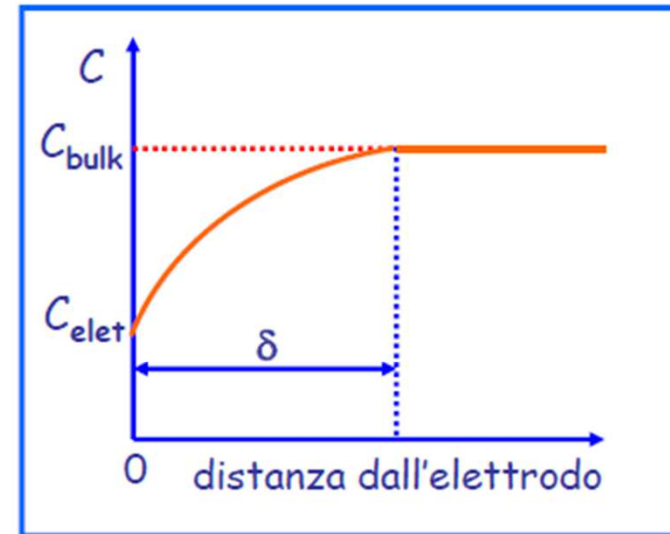
$$(\delta C / \delta x)_{x=0} = (C_{\text{bulk}} - C_{\text{elet}}) / \sqrt{\pi D t}$$

e quindi:

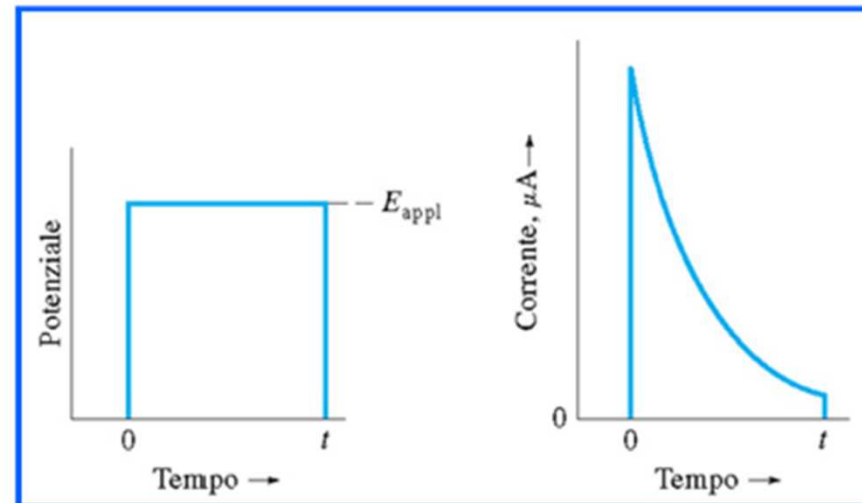
$$I = n F A D (C_{\text{bulk}} - C_{\text{elet}}) / \sqrt{\pi D t}$$

Equazione di Cottrell

Il termine $\sqrt{\pi Dt}$ rappresenta lo spessore del cosiddetto **strato di diffusione**, δ , ossia lo strato di soluzione che separa l'elettrodo dal piano in cui la concentrazione della specie redox torna ad essere uguale a quella di bulk.

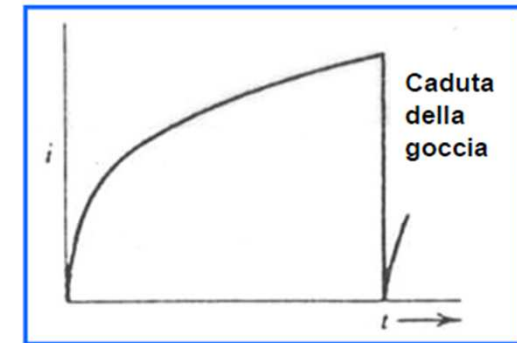
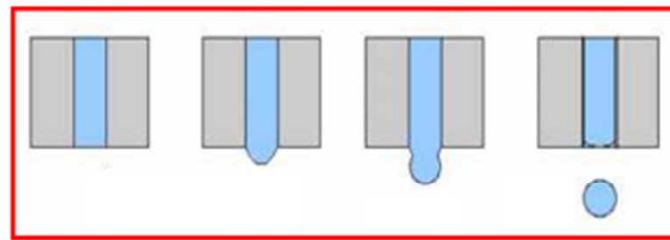
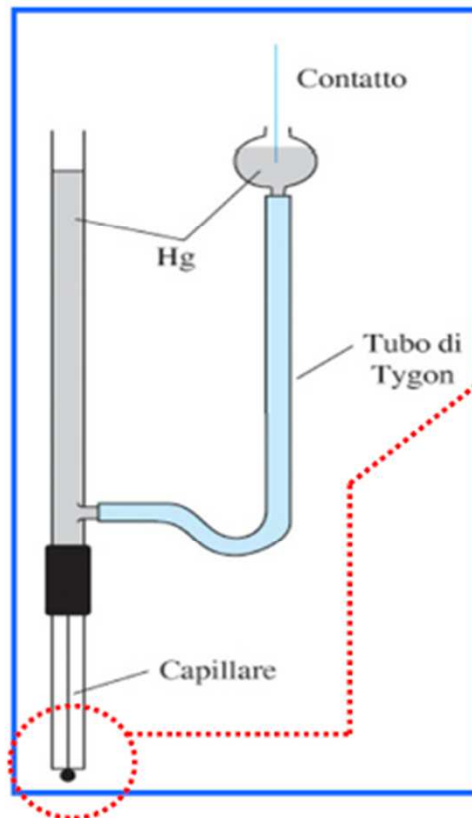


In base all'Equazione di Cottrell, se il potenziale non varia nel tempo **l'intensità di corrente su un elettrodo piano dovrebbe dipendere da $t^{-1/2}$** :



Polarografia

La polarografia è la tecnica in cui si sfrutta a fini analitici la misura della corrente correlata ad una reazione redox che avviene su un **elettrodo a goccia di mercurio (DME, Dropping Mercury Electrode)**:

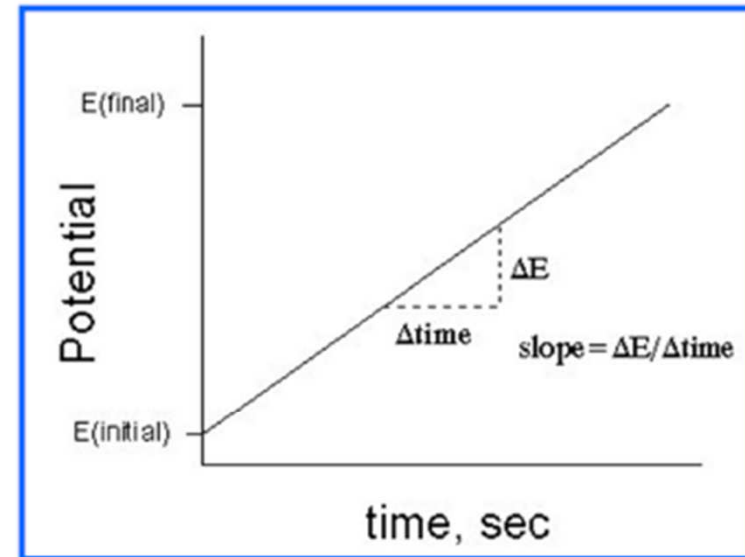


La superficie elettrodica è in questo caso rappresentata dalla **goccia di mercurio che fuoriesce dall'estremità del capillare** e si ingrandisce fino a staccarsi.

Il **tempo di vita** tipico di una goccia (*tempo di goccia*) è di **qualche secondo**.

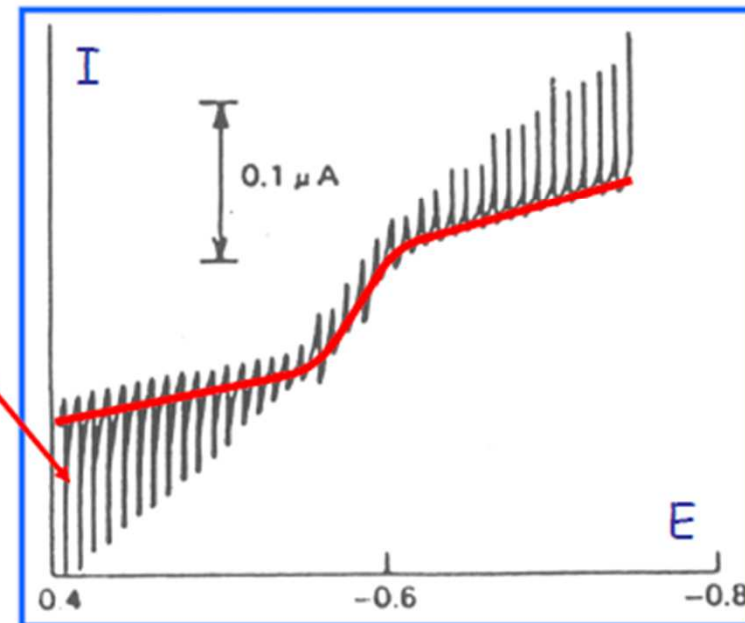
Una misura polarografica viene condotta variando in modo lineare il potenziale dell'elettrodo di mercurio (E), in direzione positiva/negativa a seconda che il processo redox sia un'ossidazione o una riduzione.

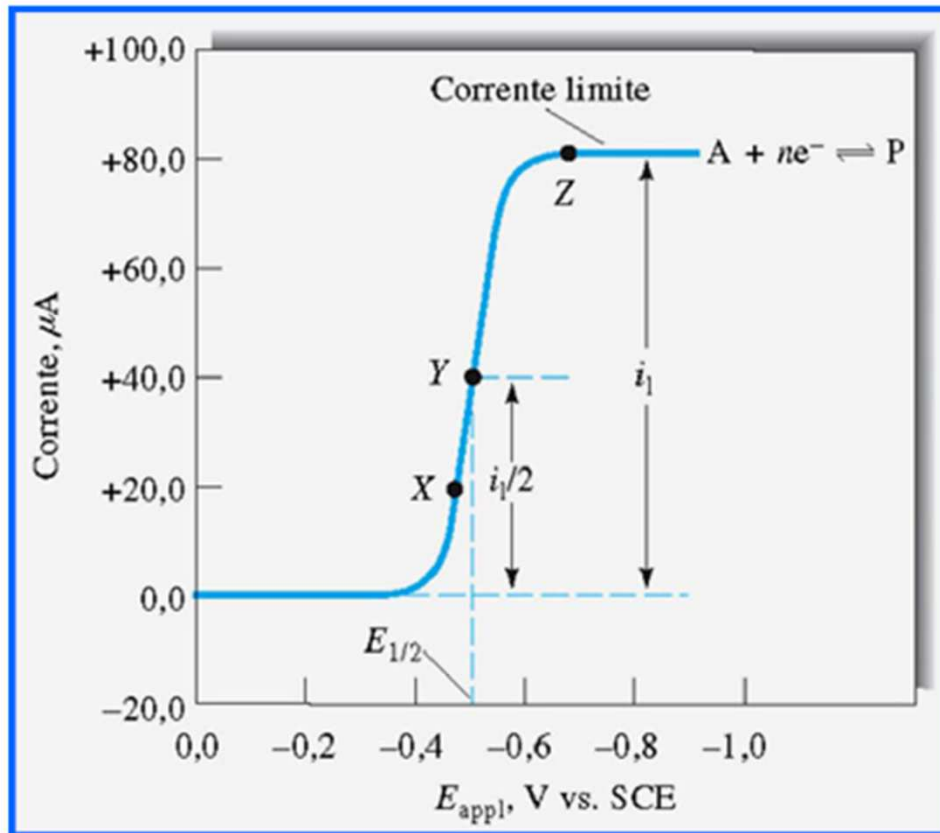
La pendenza della retta è di solito compresa fra 2 e 5 mV/s.



Il tracciato I contro V ha una forma caratteristica e viene definito **polarogramma**.

Le improvvise variazioni di corrente osservate sono dovute al distacco delle gocce, ma si può notare un **caratteristico andamento sigmoidale** (onda polarografica).



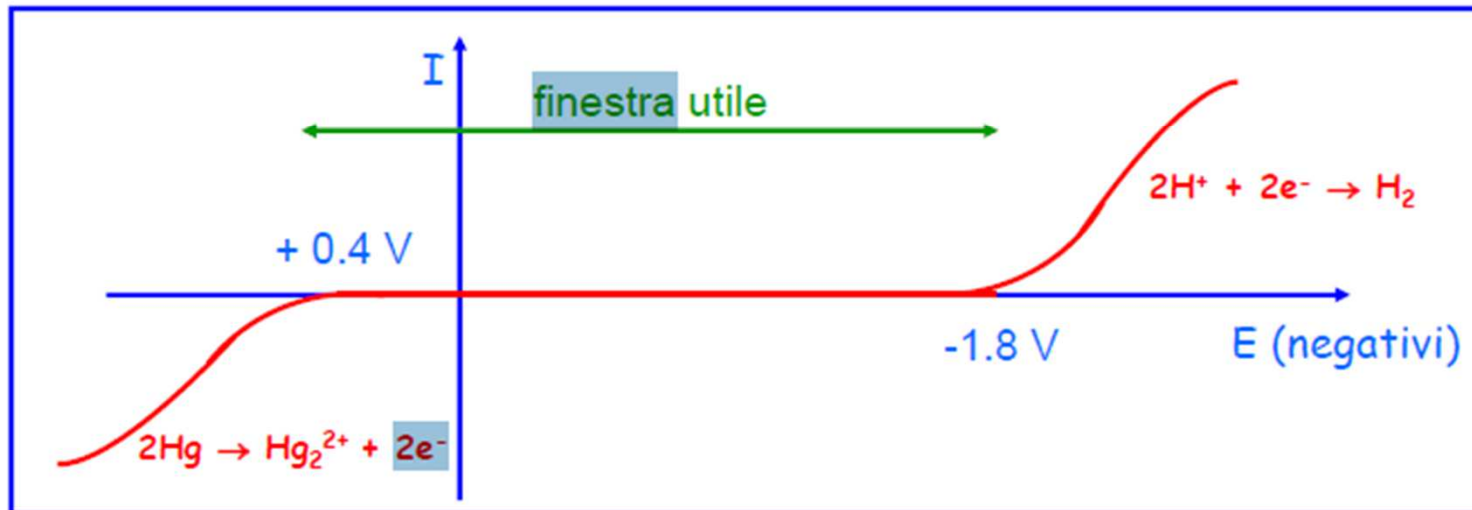


il polarogramma contiene due informazioni fondamentali dal punto di vista analitico:

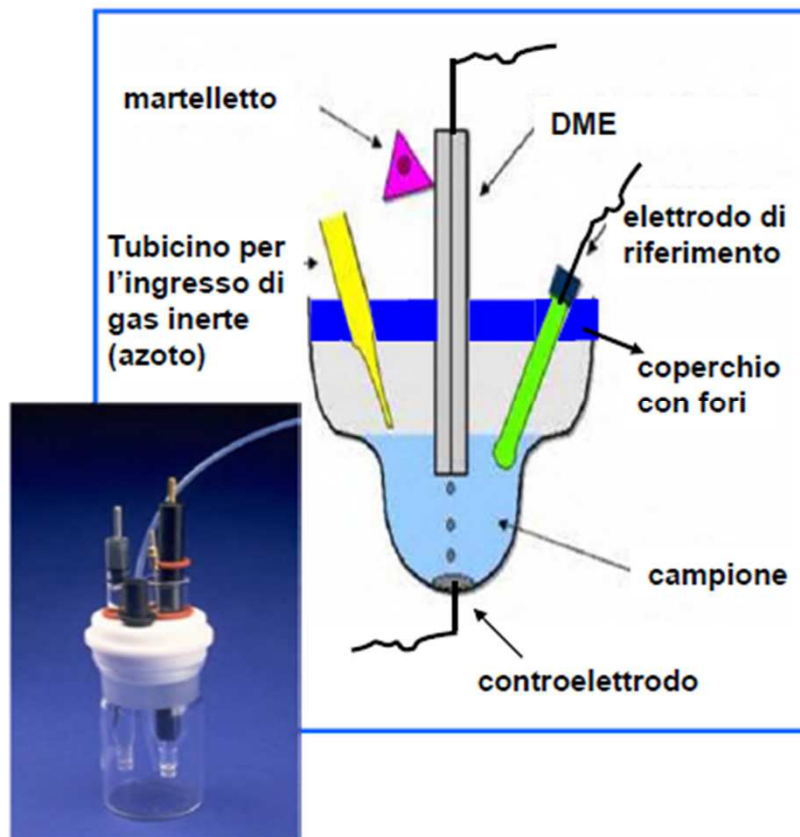
- ✓ analisi quantitativa → concentrazione dell'analita da $I_l = KC_{\text{bulk}}$!!!
- ✓ analisi qualitativa → potenziale standard E_0 della coppia redox (da $E_{1/2}$)

Vantaggi e limiti della polarografia

- † L'uso dell'elettrodo a goccia consente il **rinnovo continuo della superficie elettrodica**
- † Il mercurio presenta una **elevata sovratensione nei confronti della riduzione dell' H^+ ad H_2** rispetto ad altri elettrodi metallici (Pt, Au). Ciò fa sì che la riduzione di H^+ avvenga a potenziali molto bassi (almeno -1.8 V contro SCE)
- † **Il mercurio si ossida ad Hg^{2+} già a $+0.4$ V**, per cui non è possibile analizzare analiti che si ossidino a potenziali più alti di tale valore.



Strumentazione



Vari approcci

Polarografia a campionamento di corrente

Polarografia normale pulsata

Polarografia differenziale pulsata (LOD $10^{-7}/10^{-8}$ M)

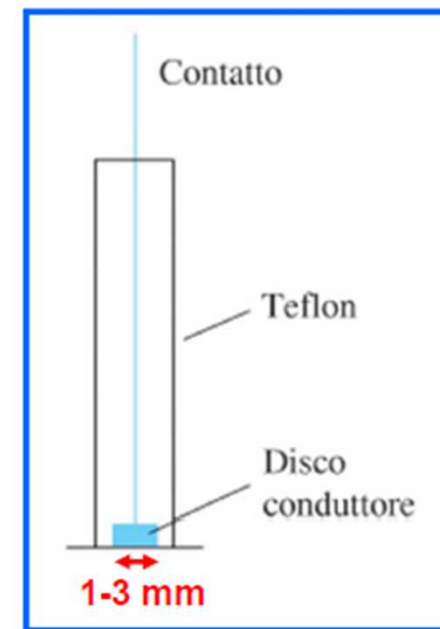
Voltammetria con elettrodi a stato solido

Sia la tecnica polarografica classica (scansione lineare di potenziale con pendenze di pochi mV/s) che quelle pulsate possono essere effettuate su **elettrodi di lavoro diversi dal DME**.

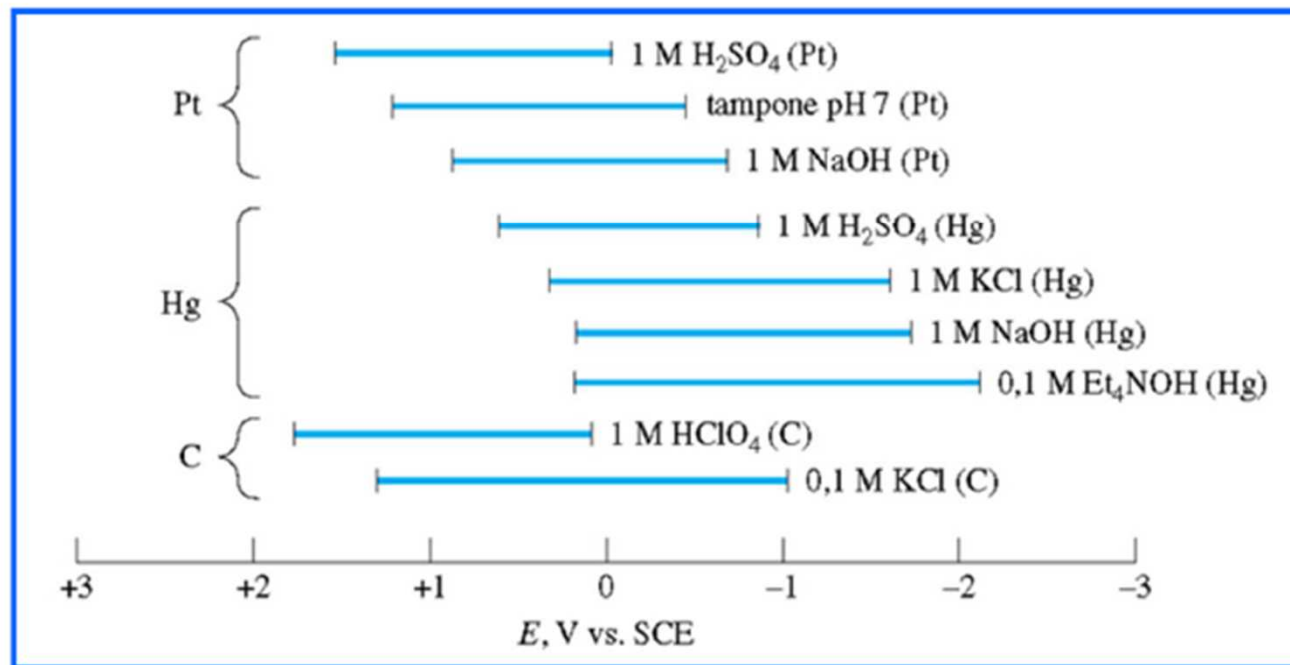
In tal caso si parla convenzionalmente di **voltammetria**, in particolare di **Normal Pulse/Differential Pulse Voltammetry (NPV/DPV)** per le tecniche pulsate.

Elettrodi tipici per voltammetria sono quelli a **disco**, in cui un disco di materiale elettrodico, di diametro millimetrico, è inglobato in un supporto di materiale inerte:

Il materiale elettrodico può essere rappresentato da un **metallo nobile (Pt, Au, Pd)**, da Carbonio, nelle forme **grafite o carbone vetroso**, da un semiconduttore come l'**ossido di indio e stagno (ITO)**, otticamente trasparente.



L'impiego di materiali diversi dal mercurio implica la variazione delle finestre di potenziale utili:

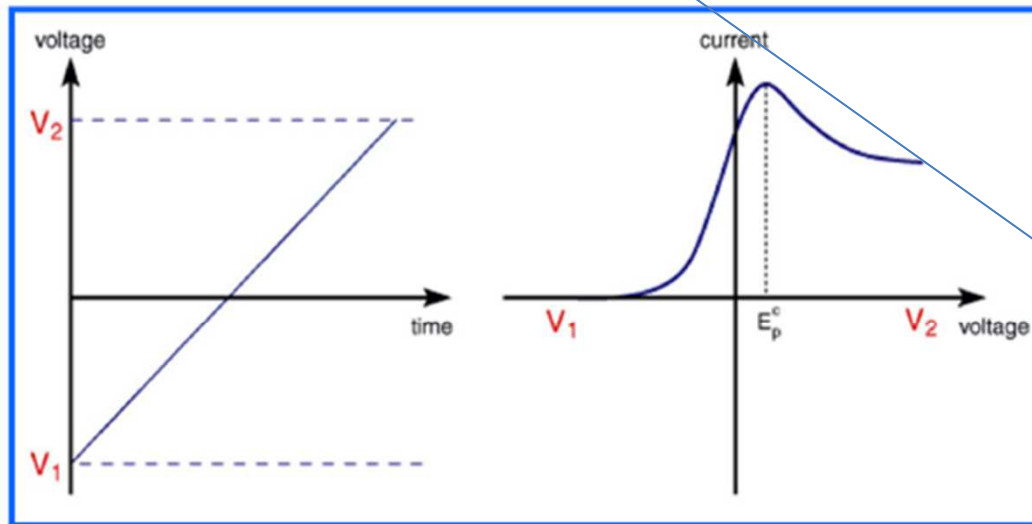


Nel caso dei metalli nobili la finestra utile si sposta verso potenziali maggiori al diminuire del pH, in quanto si spostano verso l'alto i potenziali relativi alle reazioni di riduzione di H⁺ ad H₂ e di ossidazione dell'acqua ad O₂, che ne rappresentano l'estremità destra e sinistra, rispettivamente.

Voltammetria a scansione lineare (LSV)

La voltammetria a scansione lineare ha due caratteristiche

la natura stazionaria della superficie elettrodica (tipicamente un elettrodo solido) e la maggiore velocità di scansione del potenziale, tipicamente di almeno una decina di mV/s.



Nel caso si consideri una **riduzione**, la corrente dovuta al processo redox aumenta inizialmente, come in un'onda polarografica, al diminuire del potenziale (e quindi della concentrazione di analita all'elettrodo), in base all'**Equazione di Cottrell**:

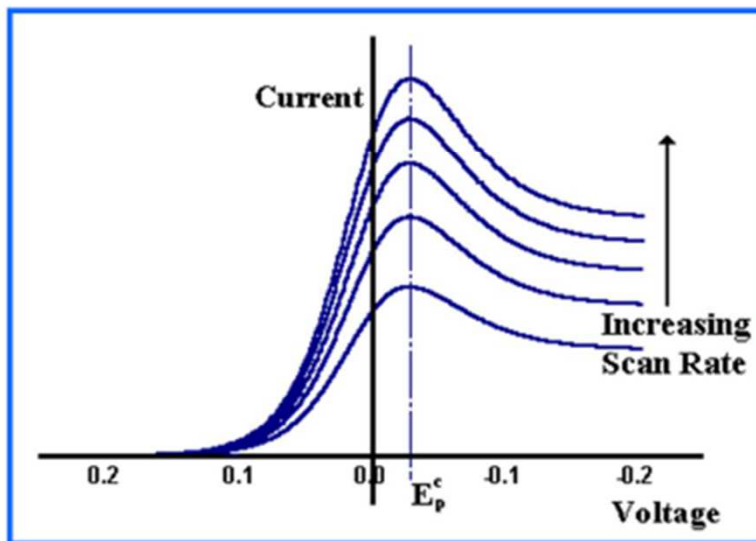
$$I = n F A D (C_{\text{bulk}} - C_{\text{elet}}) / (\pi D t)^{1/2}$$

Rispetto alla polarografia, tuttavia, lo strato di diffusione tende ad aumentare con $t^{1/2}$:

$$I = n F A D (C_{\text{bulk}} - C_{\text{elet}}) / (\pi D t)^{1/2}$$

Quando $C_{\text{elet}} = 0$, ossia in condizioni di corrente limite, I raggiunge un valore massimo, successivamente l'aumento dello strato di diffusione determina una diminuzione di corrente, con $t^{-1/2}$.

Si ottiene dunque un voltammogramma di picco, che viene fortemente influenzato dalla velocità di scansione del potenziale:



L'aumento della velocità di scansione fa sì che lo stesso potenziale elettrodico venga man mano raggiunto in tempi più brevi.

Essendo man mano minore lo strato di diffusione I aumenta con la velocità di scansione.

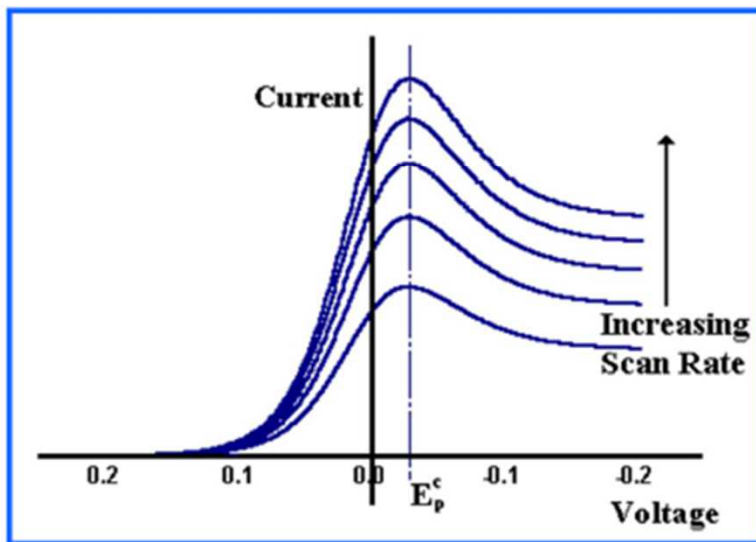
Il potenziale del picco voltammetrico, E_p , non è però influenzato.

Rispetto alla polarografia, tuttavia, lo strato di diffusione tende ad aumentare con $t^{1/2}$:

$$I = n F A D (C_{\text{bulk}} - C_{\text{elet}}) / (\pi D t)^{1/2}$$

Quando $C_{\text{elet}} = 0$, ossia in condizioni di corrente limite, I raggiunge un valore massimo, successivamente l'aumento dello strato di diffusione determina una diminuzione di corrente, con $t^{-1/2}$.

Si ottiene dunque un voltammogramma di picco, che viene fortemente influenzato dalla velocità di scansione del potenziale:



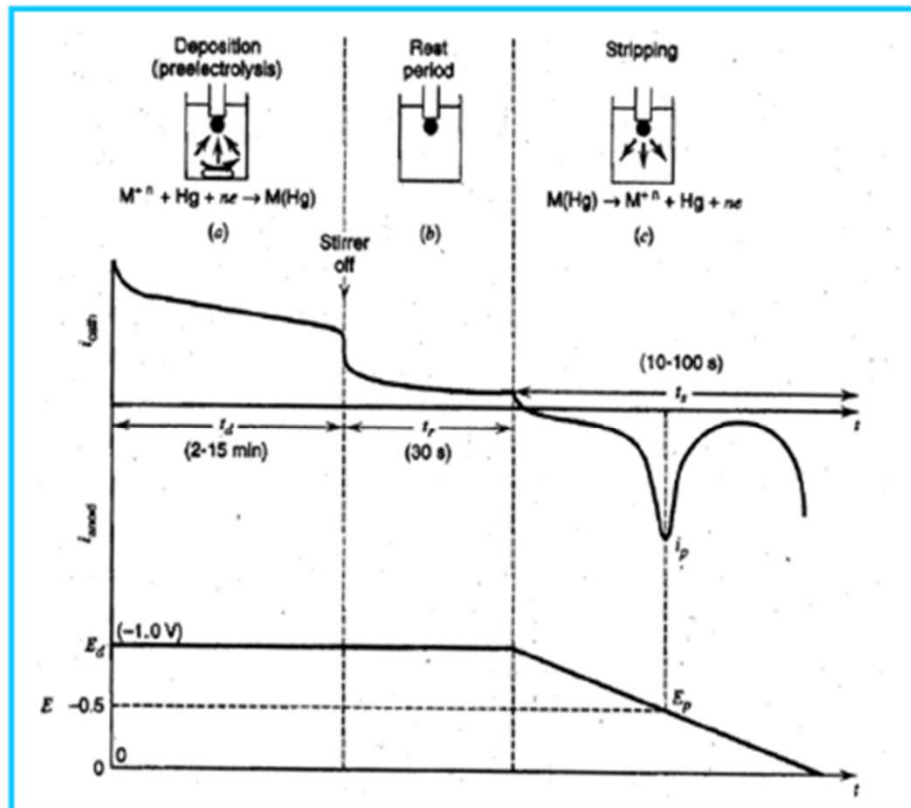
L'aumento della velocità di scansione fa sì che lo stesso potenziale elettrodico venga man mano raggiunto in tempi più brevi.

Essendo man mano minore lo strato di diffusione I aumenta con la velocità di scansione.

Il potenziale del picco voltammetrico, E_p , non è però influenzato.

Voltammetria di stripping

La voltammetria di stripping differisce dalle altre tecniche voltammetriche per il fatto che l'analita d'interesse viene inizialmente preconcentrato elettrochimicamente su un elettrodo immerso nella soluzione.



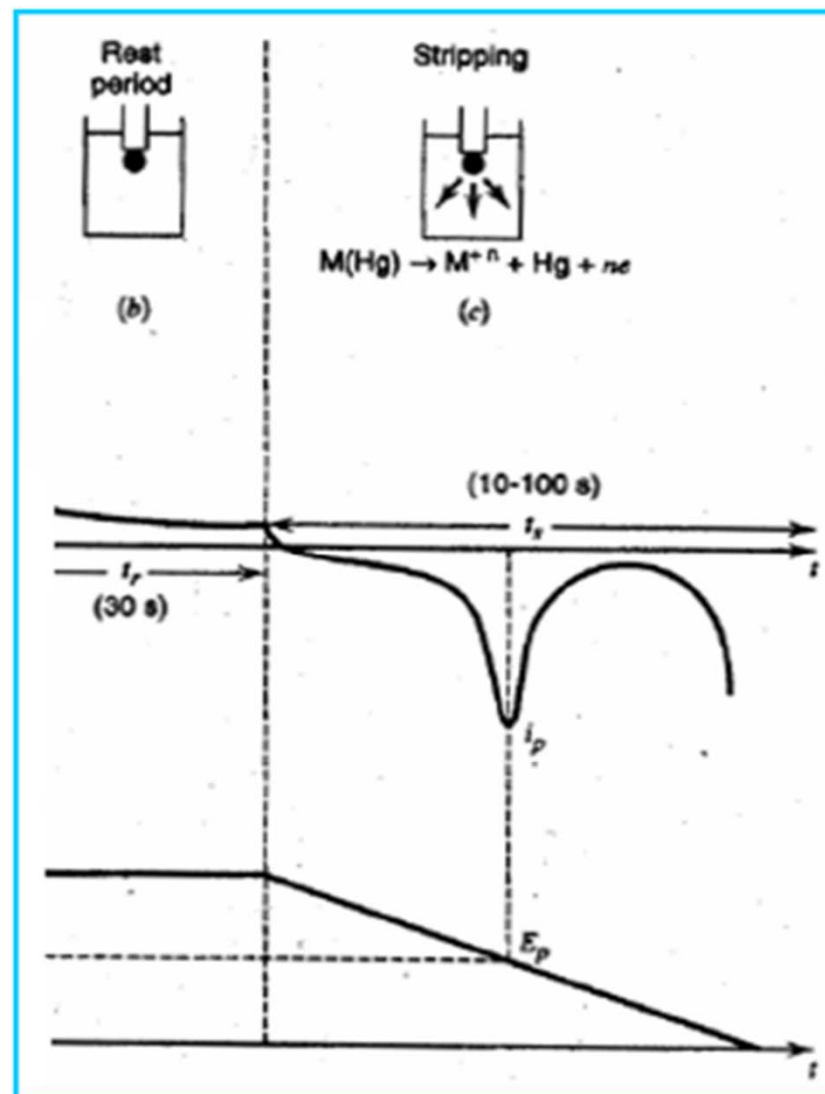
La deposizione può avvenire per riduzione (ossidazione) dell'analita sulla superficie di un elettrodo mantenuto a potenziale catodico (anodico) per un certo tempo (alcuni minuti) mentre la soluzione è sotto agitazione.

Segue un periodo di riposo, in cui il potenziale resta applicato ma la soluzione è quiescente. Questa fase permette alla concentrazione di analita sull'elettrodo (spesso rappresentato da una goccia stazionaria o da un film di Hg) di diventare uniforme.

Nella fase di stripping l'analita precedentemente depositato viene riportato in soluzione facendo avvenire la reazione redox opposta con un'opportuna scansione di potenziale.

Ad esempio se la preconcentrazione è stata effettuata mediante una riduzione lo stripping avverrà con una scansione anodica di potenziale.

Il tipo di scansione determina il responso di corrente ottenuto durante lo stripping (un picco, un'onda polarografica, ecc.), che sarà correlato alla quantità di analita preconcentrato e quindi, a parità di altre condizioni, alla concentrazione iniziale in soluzione.

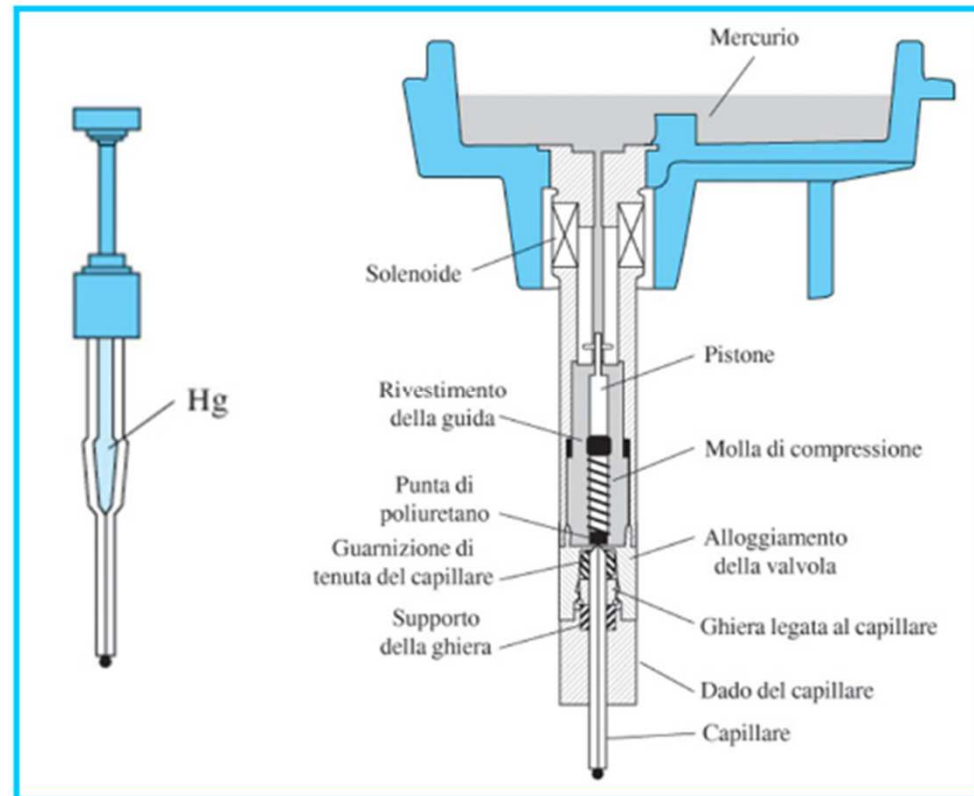


Stadio di elettrodeposizione

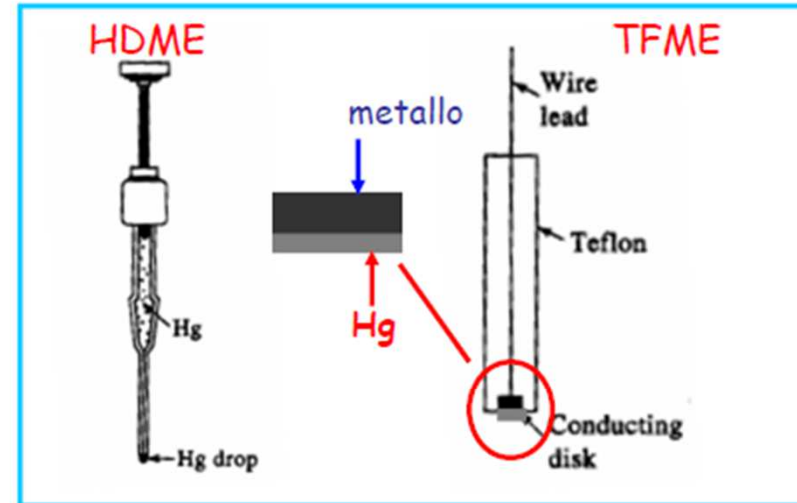
L'elettrodeposizione (detta anche pre-elettrolisi) può avvenire su un elettrodo di **oro, platino, grafite**.

Nel caso di **elettrodeposizioni per riduzione** è tuttavia più opportuno impiegare **elettrodi di mercurio**.

In questo caso si possono adottare **elettrodi a goccia pendente (Hanging Drop Mercury Electrode, HDME)** o a funzionamento misto (**DME/HDME**):

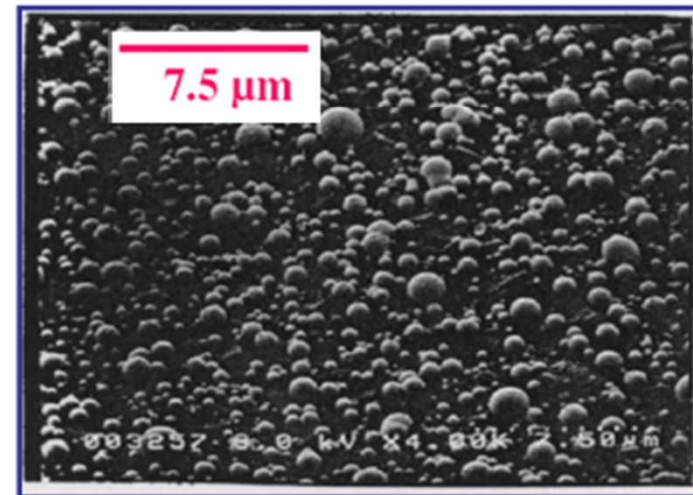


In alternativa si possono impiegare elettrodi a disco ricoperti da un film sottile di mercurio (Thin Film Mercury Electrode, TFME).

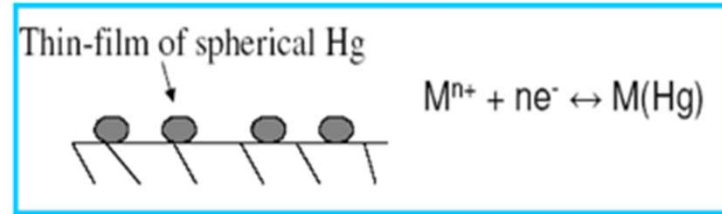


Il film sottile di mercurio viene anch'esso generato elettrochimicamente per riduzione di Hg^{2+} su un elettrodo metallico.

Di fatto la superficie dell'elettrodo si ricopre di goccioline di mercurio di dimensioni micrometriche:



Nel caso di elettrodi di Hg la preconcentrazione di uno ione metallico avviene per formazione di un **amalgama**:



La concentrazione di metallo nel mercurio è calcolabile dalla relazione:

$$C_M = i_L t_d / nF V_{\text{Hg}}$$

in cui:

i_L = corrente limite di riduzione dello ione metallico

t_d = tempo di deposizione

V_{Hg} = volume di mercurio.

Se l'intensità di corrente di deposizione non è costante, al posto del prodotto $i_L t_d$ occorre considerare l'integrale di $i(t)$ da 0 a t_d .

Nel caso di **elettrodi solidi** si può invece calcolare la quantità di metallo depositata sulla superficie:

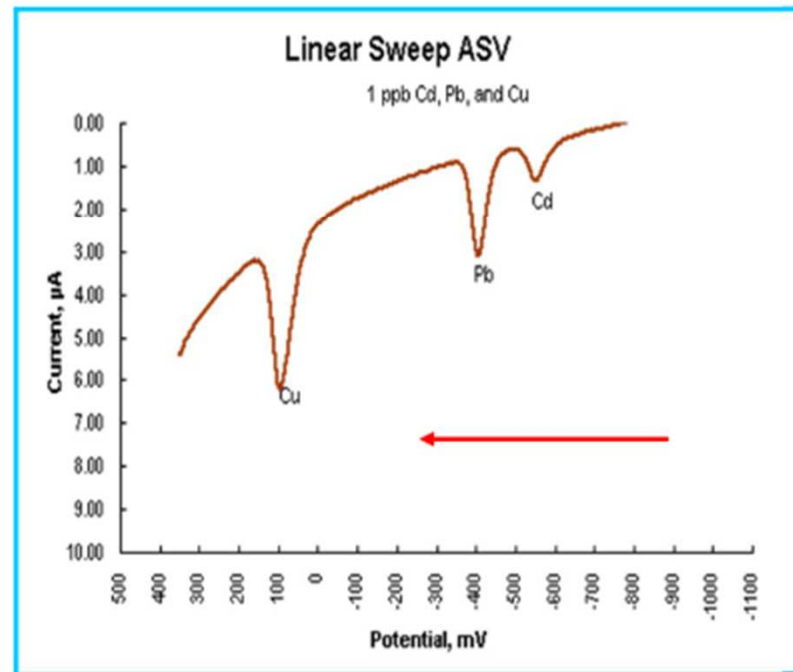
$$M = i_L t_d / nF$$

In entrambi i casi la quantità di analita depositata è proporzionale al tempo di deposizione e alla concentrazione in soluzione (che è contenuta nell'espressione di i_L).

Stadio di ridissoluzione

La ridissoluzione avviene tipicamente effettuando una scansione lineare di potenziale (*linear sweep*) analoga a quella usata in polarografia.

La scansione avviene in direzione anodica (*ASV, Anodic Stripping Voltammetry*) se la deposizione dell'analita è avvenuta per riduzione, in direzione catodica (*CSV, Cathodic Stripping Voltammetry*) nell'altro caso.

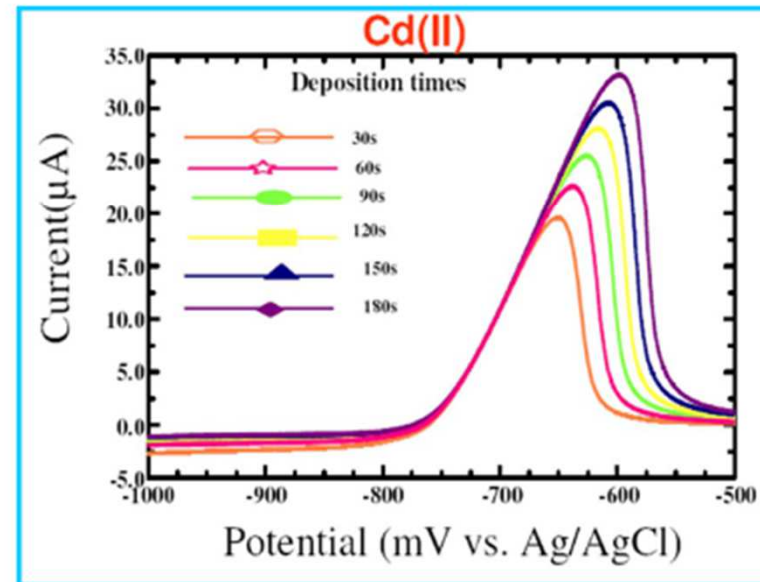
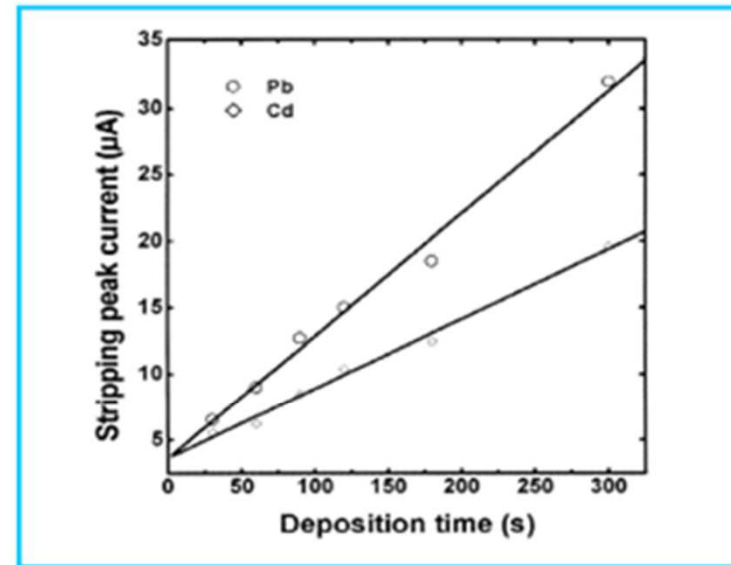


In questo caso l'intensità di corrente non può raggiungere un plateau perché l'analita consumato all'elettrodo non può essere ripristinato dalla soluzione, quindi il segnale si presenta sotto forma di picco, la cui intensità è proporzionale alla concentrazione dell'analita, mentre il potenziale dipende dalla specie analizzata.

A parità di concentrazione l'intensità di picco può essere incrementata aumentando il tempo di deposizione:

Il tempo di deposizione può indirettamente influenzare anche il potenziale a cui si osserva il picco ASV (o CSV) nella fase di stripping, nel caso si usino elettrodi di Hg.

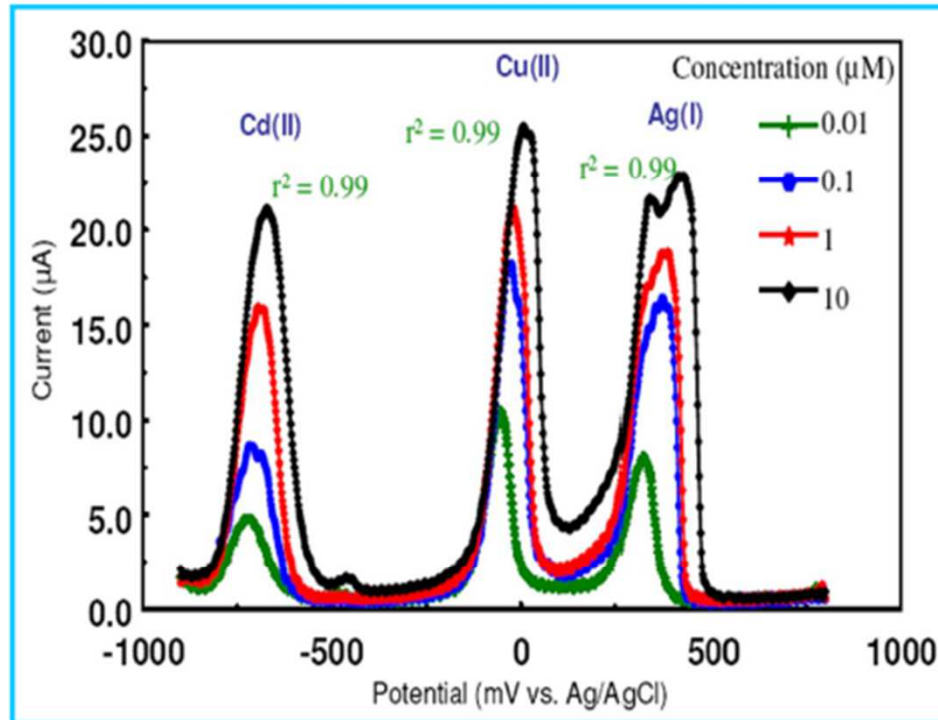
Tempi maggiori possono infatti provocare la presenza di analita in strati più interni del film o della goccia di Hg e una maggiore difficoltà nel provocarne il passaggio in soluzione dopo l'ossidazione (o riduzione).

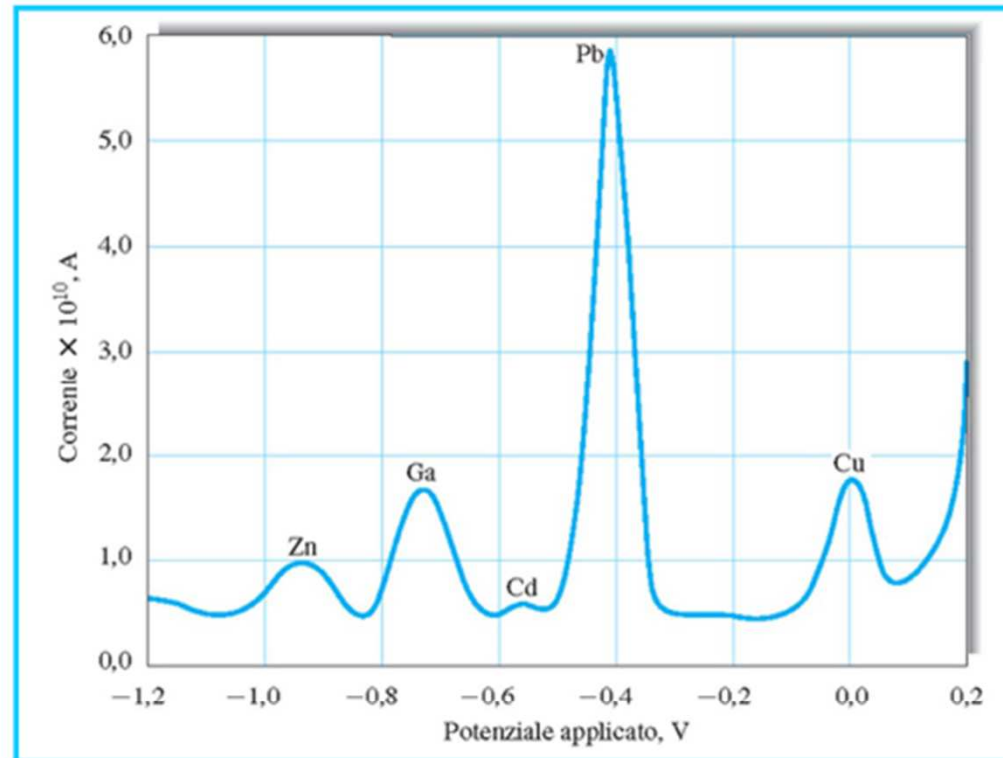


La preconcentrazione all'elettrodo determina in ogni caso **un forte aumento della sensibilità** rispetto alle tecniche voltammetriche convenzionali.

Essa può essere ulteriormente aumentata se si adotta una **scansione di tipo DPP** nella fase di stripping (tecniche **DPASV** e **DPCSV**).

In generale con i metodi ASV/CSV possono essere rivelate **concentrazioni da 10^{-6} a 10^{-9} M**, ma si può arrivare fino a **$10^{-11}/10^{-12}$ M** (ossia parti per trilione, ppt) se si adottano tempi di preconcentrazione dell'ordine di 1 ora o si implementano **scansioni pulsate**.





La figura mostra il responso di una **scansione DPV** (velocità di scansione 5 mV/s, ampiezza dell'impulso 50 mV) condotta dopo elettrodeposizione (-1.2 V vs SCE, tempo di deposizione 1200 s in soluzione quiescente) di un **campione di miele mineralizzato e addizionato con GaCl₃ 10⁻⁵ M.**