

CHIMICA ANALITICA II

CON LABORATORIO

(AA 2018-19)

8 C.F.U. - Laurea triennale in Chimica

Natura dei segnali/dati utilizzati nei principali metodi di analisi

Segnale/dato	Metodo
Volume	Volumetria (titolazioni)
Massa	Gravimetria
Emissione di radiazione	Spettroscopia di emissione (di radiazione X, UV, visibile, di elettroni Auger, di fotoelettroni); fluorescenza, fosforescenza,
Assorbimento di radiazione	(Spettro)fotometria (raggi X, UV, visibile, IR); spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR)
Diffrazione di radiazione	Diffrazione di raggi X e di elettroni
Rapporto massa/carica	Spettrometria di massa (MS)
Grandezze elettriche	Potenziometria (potenziale), coulombometria (carica), polarografia/voltammetria/amperometria (corrente), conduttimetria (conducibilità)

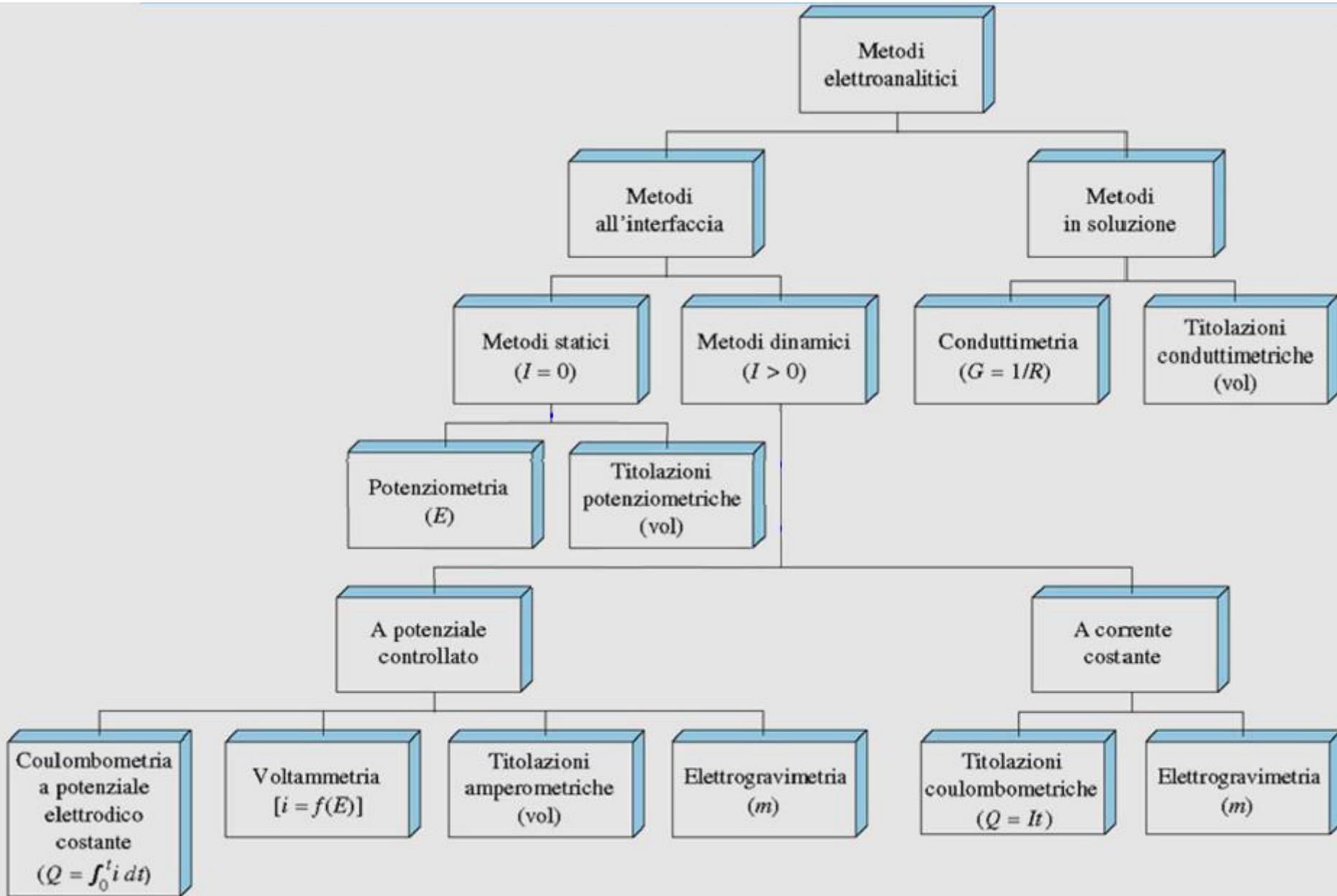


Chimica elettro-analitica, branca della Chimica Analitica che sfrutta la misura di grandezze elettriche (potenziale elettrico, carica e., corrente e.) per ottenere informazioni qualitative e quantitative su specie chimiche.

Le tecniche analitiche elettrochimiche presentano il vantaggio di essere spesso specifiche nei confronti di particolari stati di ossidazione di un elemento.

Nelle tecniche elettroanalitiche di norma le grandezze rilevate/il segnale strumentale dipende dalle attività (concentrazioni attive, o efficaci che in soluzione dipendono da insieme di specie in soluzione) piuttosto che dalla concentrazione.

Materiale seguente segue in parte trattazione proposta dal Prof. Nicola Cioffi – Università di Bari





UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI UDINE
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRIESTE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN
SCIENZE E TECNOLOGIE PER L'AMBIENTE
E IL TERRITORIO

Prova finale
IL SISTEMA CARBONATICO E LA
CIRCOLAZIONE DEL MEDITERRANEO
NORD-OCCIDENTALE

CARATTERIZZAZIONE DEL MARE DELLE
BALEARI E DEL BACINO LIGURE-
PROVENZALE

Candidato:
Annalisa Poiana



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRIESTE

Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche

Tesi di Laurea Magistrale in Chimica

INTERAZIONI ARIA-MARE E DINAMICHE DEL
SISTEMA CARBONATICO NEL MEDITERRANEO
OCCIDENTALE

Relatore:
Dr. Pierluigi BARBIERI

Laureando:
Gianluca CALESSO

Correlatore:
Dr.ssa Carolina CANTONI

1. Riassunto e parole chiave.....	5
2. Introduzione.....	7
2.1 I cambiamenti climatici.....	7
2.1.1 Il ruolo dell'oceano.....	12
2.1.2 L'acidificazione degli oceani.....	14
2.2 Il sistema carbonatico.....	17
2.2.1 Genesi e dissoluzione del carbonato di calcio negli oceani.....	21
2.2.2 I processi biologici.....	23
3. Obiettivo della tesi.....	25
3.1 Il sistema carbonatico nel Mar Mediterraneo.....	25
3.1.1 Campagna oceanografica <i>Ocean Certain 2015</i>	26
3.2 Scopo della tesi.....	28
4. Materiali e metodi.....	29
4.1 Area di studio.....	29
4.1.1 Il Mediterraneo nord-occidentale.....	31
4.2 Metodi d'indagine e strumentazioni oceanografiche.....	35
4.3 Procedure di campionamento e analisi.....	41
4.3.1 Determinazione dell'ossigeno disciolto (OD).....	41
4.3.2 Determinazione dell'AOU.....	43
4.3.3 Determinazione del pH a 25°C.....	44
4.3.4 Determinazione dell'alcalinità totale (A _T).....	48
4.3.5 Determinazione dei nutrienti.....	51
5. Risultati e discussione.....	55
5.1 Il Bacino Ligure-Provenzale.....	58
5.1.1 Idrologia.....	60
5.1.2 Alcalinità totale, DIC e AOU.....	65
5.1.3 pH.....	68
5.1.4 Stati di saturazione dei minerali carbonatici - Ω_{Ar} , Ω_{Ca}	71
5.1.5 Pressione parziale di CO ₂	71
5.2 Mare delle Baleari.....	74
5.2.1 Idrologia.....	76



Figura 18. Titolatore automatico "Metrohm 685 Dosimat" usato per l'analisi dei campioni di A_T .

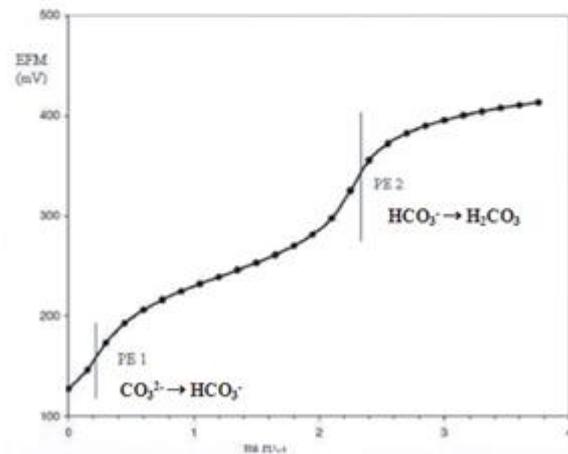
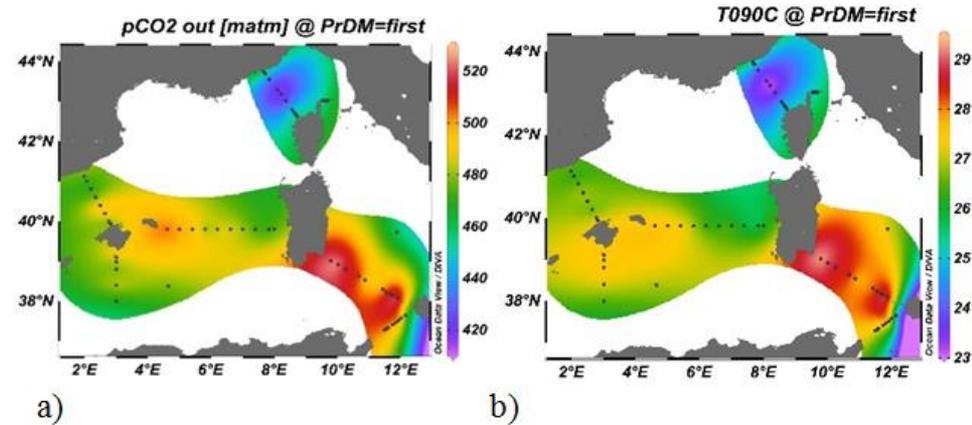


Figura 19. Esempio di curva di titolazione di un campione di acqua di mare. Sull'asse x è presente il volume di HCl aggiunto (ml) e sull'asse y la forza elettromotrice $f.e.m.$ (mV; Luchetta et al., 2010b).

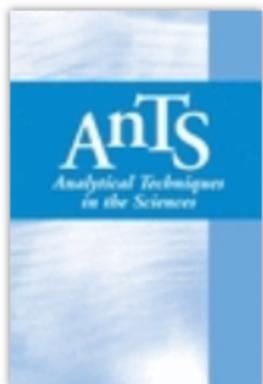


L'analisi dei dati idrologici e biogeochimici ha permesso di individuare le principali masse d'acqua presenti nelle due aree di studio, la loro circolazione e caratterizzarne il sistema carbonatico.

I risultati più interessanti emersi dall'elaborazione dei dati, riguardano gli strati d'acqua superficiali e intermedi, osservati sia a scala locale, che a scala d'intero bacino.

Con il superamento della soglia simbolica di $400.0 \mu\text{atm}$ di $p\text{CO}_2$, (fino a $463.7 \mu\text{atm}$ nel Bacino Ligure-Provenzale e fino a $496.2 \mu\text{atm}$ nel Mare delle Baleari), i due bacini esaminati risultano sovrassaturi di CO_2 , con flussi diretti dal mare verso l'atmosfera.

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9780470511329>



Fundamentals of Electroanalytical Chemistry

Editor(s): Paul Monk

First published: 20 March 2007

Print ISBN: 9780471880363 | Online ISBN: 9780470511329 | DOI: 10.1002/9780470511329

Copyright © 2001 John Wiley & Sons, Ltd.

Book Series: Analytical Techniques in the Sciences

http://orbitals.ir/wp-content/uploads/2017/02/Paul-M.-S.-Monk-Fundamentals-of-Electro-Analytical-Chemistry-Wiley-2001-www.orbitals.ir_.pdf

La **potenziometria** è generalmente l'insieme dei metodi analitici che si basano sulla misura della differenza di potenziale di una cella galvanica in condizione di assenza di corrente.

La tipica strumentazione utilizzata in potenziometria comprende:

- un elettrodo di riferimento, il cui potenziale deve essere noto, costante nel tempo e indipendente dalla composizione della soluzione contenente l'analita in cui è immerso,
- un elettrodo di lavoro (o indicatore), la cui risposta dipende dalla concentrazione dell'analita, e infine
- un dispositivo per la misura del potenziale che può essere rappresentato da un potenziometro di Poggendorf o un moderno *voltmetro elettronico*.

La **voltammetria** è una categoria di metodi elettroanalitici usati in chimica analitica e in vari processi industriali; in voltammetria viene misurata l'intensità di corrente elettrica che scorre all'interno di una cella elettrochimica al variare della differenza di potenziale imposta ai capi della cella. Da tali misurazioni è possibile determinare la natura e la quantità dell'analita posto all'interno della cella elettrochimica.

La **polarografia** è una tecnica elettroanalitica che permette di condurre delle analisi qualitative e quantitative tramite la misurazione della corrente che fluisce in una cella elettrochimica durante un'elettrolisi a voltaggio controllato. Rappresenta una variante della voltammetria, dalla quale si differenzia per l'utilizzo di un elettrodo di lavoro a mercurio.

L'**amperometria** è una particolare misura voltammetrica effettuata a potenziale imposto, in cui la corrente misurata è proporzionale alla concentrazione dell'analita elettroattivo. La principale applicazione di questa tecnica è quella di rivelazione del punto finale nelle titolazioni, si parla quindi di titolazione amperometrica. Altri usi sono rappresentati dai sensori amperometrici e dai rivelatori cromatografici. (La misura della corrente senza imporre una differenza di potenziale dall'esterno è detta invece galvanometria).

La **conduttimetria** è tecnica di analisi elettrochimica che misura la conducibilità degli ioni presenti in soluzione.

La **coulombometria**, è una tecnica elettroanalitica che consiste in una elettrolisi completa dell'analita, si tratta quindi di un metodo distruttivo del campione. La determinazione quantitativa avviene misurando la quantità di carica elettrica che è proporzionale alla quantità di sostanza elettroattiva, l'analisi può essere effettuata in due modi: tenendo fisso il potenziale di lavoro oppure la corrente. Se *l'elettrolisi produce un solido si può misurarne la massa*, si parla in questo caso di **elettrogravimetria**.

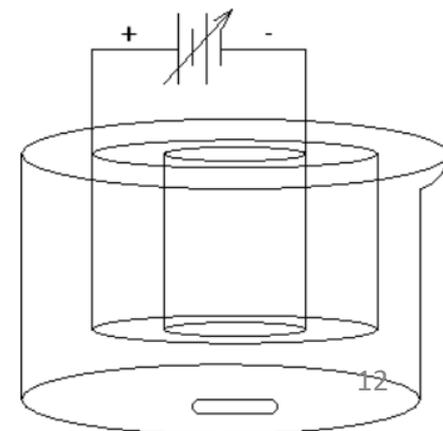
L'**elettrogravimetria** è una metodica elettroanalitica che permette di *determinare quantitativamente*, in modo molto accurato, *il contenuto in metallo di un campione portato in soluzione acquosa*. In termini pratici si tratta di una elettrolisi effettuata a potenziale catodico controllato, ovvero a corrente costante, collegando al catodo un terzo elettrodo che funge da elettrodo di riferimento. In questo modo è possibile aumentare il potenziale del catodo per compensare la diminuzione di corrente dovuta alla minore concentrazione della soluzione in seguito all'avanzamento del processo elettrolitico. Un accurato controllo del potenziale applicato al catodo permette di effettuare l'analisi elettrogravimetrica di una miscela di cationi metallici. La quantità di metallo solido ottenuto viene determinata dalla differenza tra il peso del catodo, lavato con etanolo e seccato in stufa, dopo elettrogravimetria e il peso iniziale dello stesso elettrodo.

Una classica esperienza di elettrogravimetria consiste nella determinazione del rame in una soluzione acida (H_2SO_4 1M) contenente un sale di Cu^{2+} (0.1 – 0.15 g Cu^{2+} /100 ml).

Gli ioni vengono ridotti a rame metallico su un elettrodo di platino:

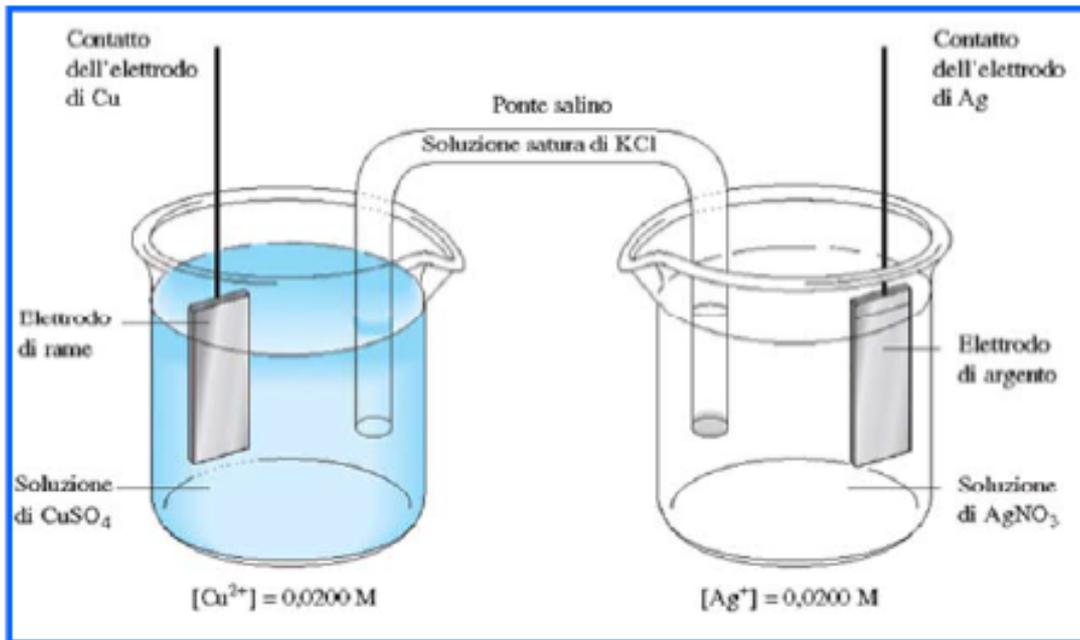


La cella da elettrolisi che si impiega e' mostrata nella figura



L'**elettroforesi** è una tecnica analitica e separativa basata sul movimento di particelle elettricamente cariche immerse in un fluido per effetto di un campo elettrico applicato mediante una coppia di elettrodi al fluido stesso.

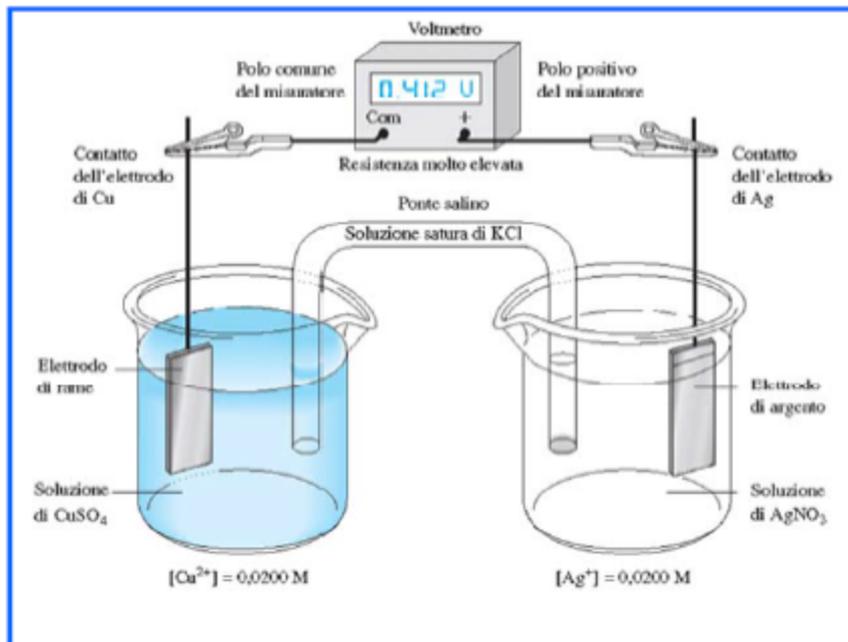
Celle elettrochimiche



Una cella elettrochimica (a corrente continua) è costituita da **2 elettrodi** (rappresentati da lamine, barre, fili realizzati in materiale conduttore), ciascuno dei quali è immerso in una **opportuna soluzione di elettrolita**.

Requisiti per il **funzionamento della cella (passaggio di corrente)** sono:

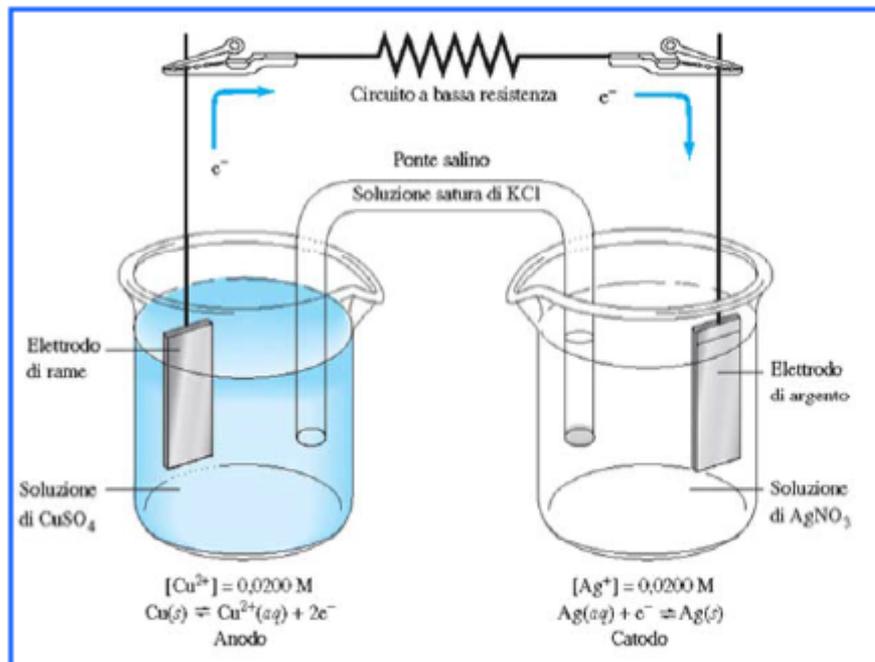
- 1) connessione dei contatti dei due elettrodi attraverso un conduttore esterno;
- 2) connessione fra le due soluzioni elettrolitiche (ponte salino) per consentire il movimento di ioni;
- 3) possibilità di un trasferimento di elettroni da/verso i due elettrodi



Se si collegano i contatti della cella precedente ai due poli di un voltmetro ad alta resistenza (in modo che l'intensità di corrente che circola al suo interno sia trascurabile) sarà possibile osservare una differenza di potenziale:

la cella elettrochimica in questione può comportarsi da **pila o cella galvanica**

Celle galvaniche



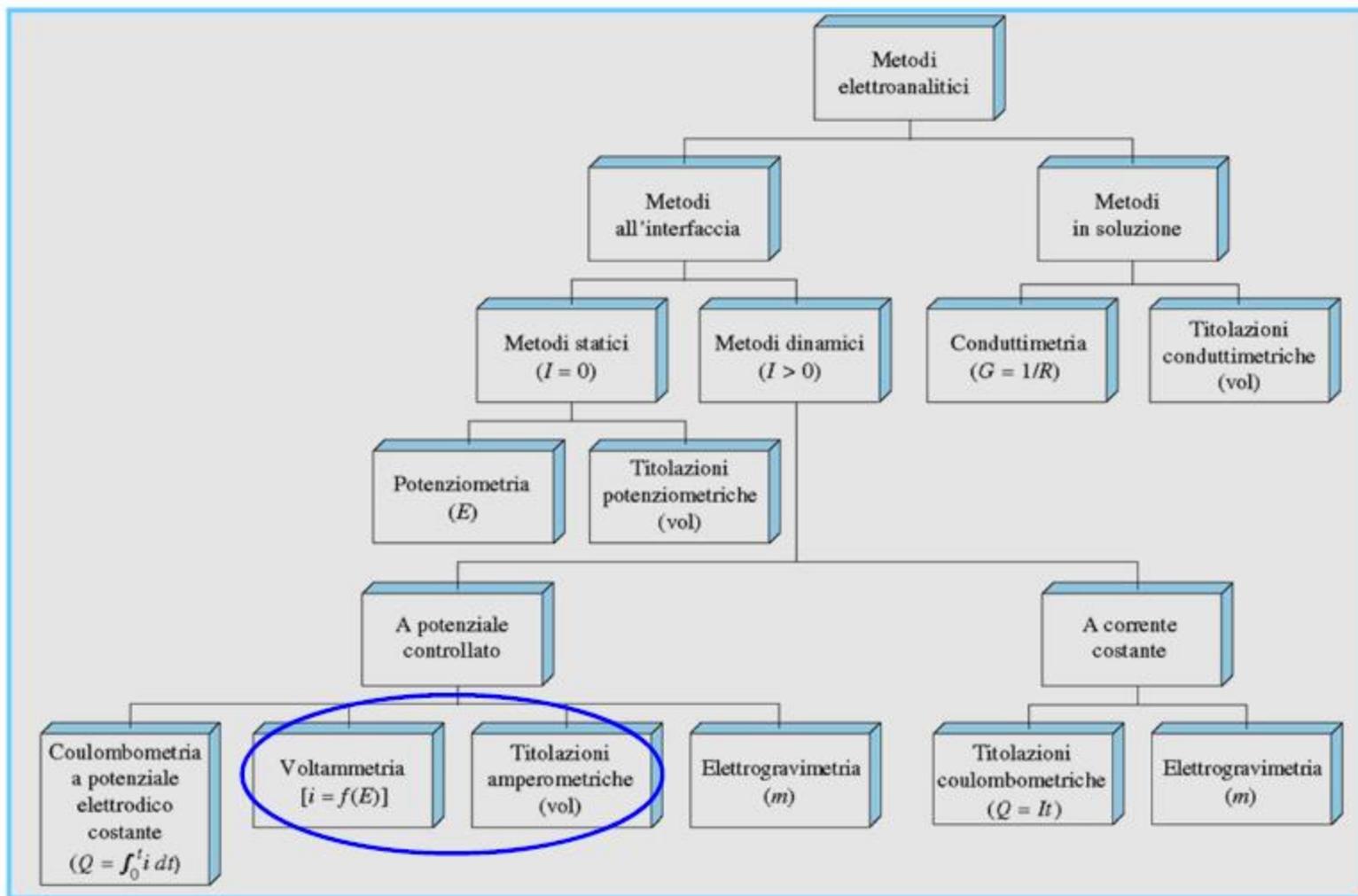
ossidazione

riduzione

In una **cella galvanica** (pila) una reazione redox può essere sfruttata per generare una corrente elettrica:



Il ponte salino permette il libero scambio di ioni dall'interno all'esterno del tubo senza che le soluzioni delle semicelle entrino in contatto tra di loro.



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.



Submit an article

Back to journal

18

Views

0

CrossRef citations

0

Altmetric

Original Articles

Trace Metal Voltammetric Determination of Otoliths of Tench *Tinca Tinca* (L.): Its Possible Uses in Monitoring the Quality of Fresh Waters

G. Adami , M. Miletic , P. Barbieri , F. Bona , S. Pisellia & E. Reisenhofer

Pages 257-267 | Received 22 Dec 1998, Accepted 17 Mar 1999, Published online: 24 Sep 2006

Download citation <http://dx.doi.org/10.1080/02757549908037651>

Miscel·lània *Enric Casassà*. Bellaterra, Universitat Autònoma de Barcelona, 1991, pp. 143-146.

Multivariate data analysis of trace elements in surface sea-waters reserved to mussel hatcheries

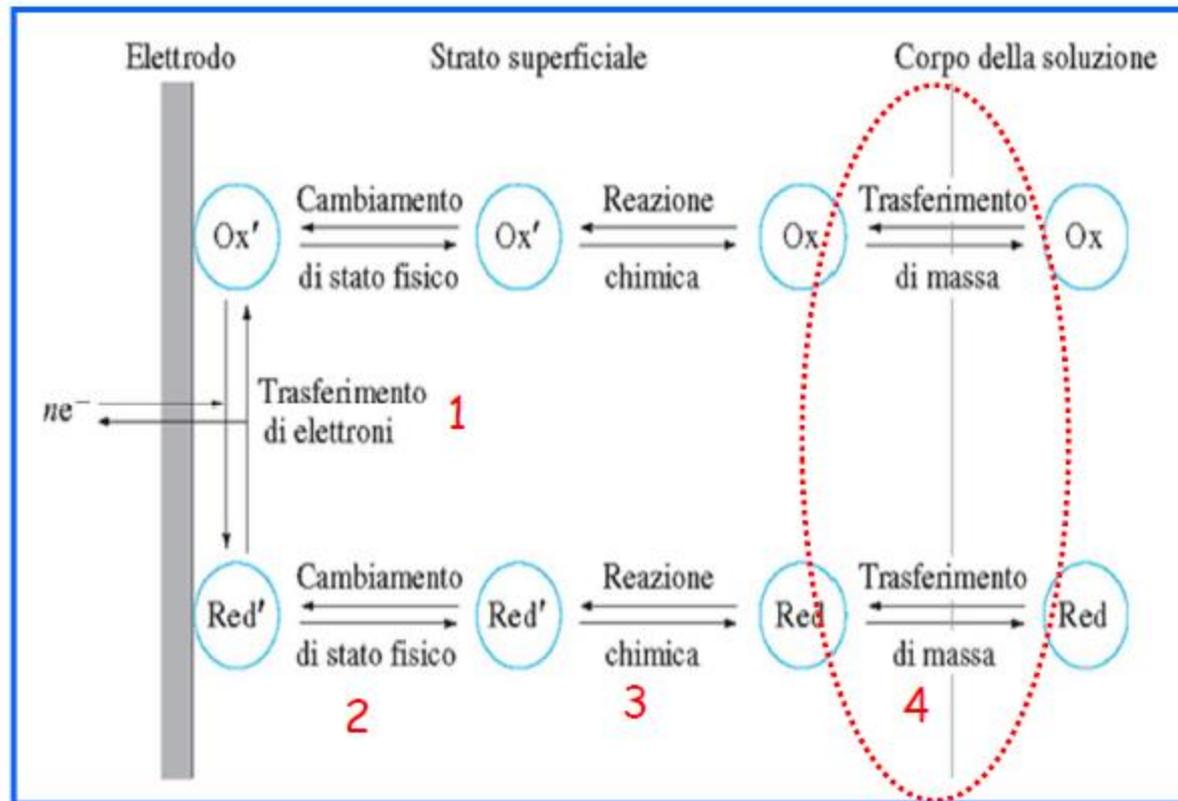
Luciano Favretto, Luciana Gabrielli Favretto and Edoardo **Reisenhofer** *

*Dipartimento di Economia e Merceologia delle Risorse Naturali. *Dipartimento di Scienze Chimiche. Università di Trieste, I-34100 Trieste, Italia*

The total concentration of Cu, Zn and Pb in surface sea-waters of the Muggia Bay (gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea), as determined by anodic stripping **voltammetry**, was considered in four 3 x 18 data matrices corresponding to four sampling sites of the Bay, from the exterior to the interior of it. Principal component analysis was applied to correlation matrices for the differentiation of sites, according to the known sources of pollution.

Polarizzazione di concentrazione

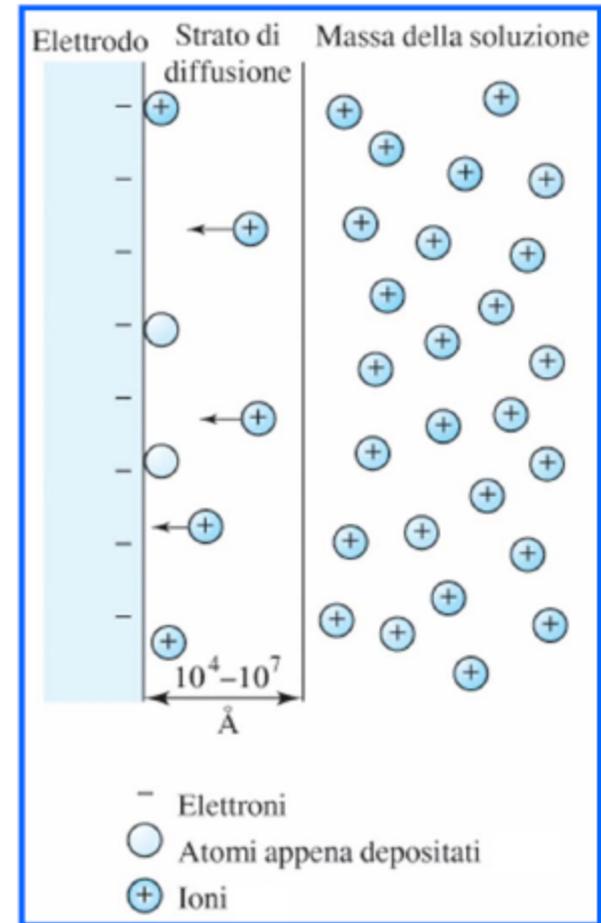
Nello schema generale dei possibili tipi di polarizzazione ad un elettrodo, la polarizzazione di concentrazione rappresenta il **processo 4**, ossia il **trasferimento di analita (detto anche "di massa") dal corpo della soluzione (*bulk*) verso l'elettrodo**:



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

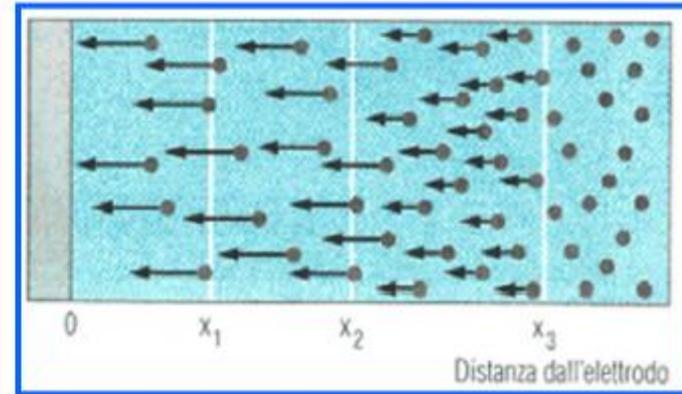
Questo sbilanciamento innesca una serie di meccanismi che tendono a riomogeneizzare la soluzione, trasportando cationi dalla massa della soluzione verso l'elettrodo.

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.



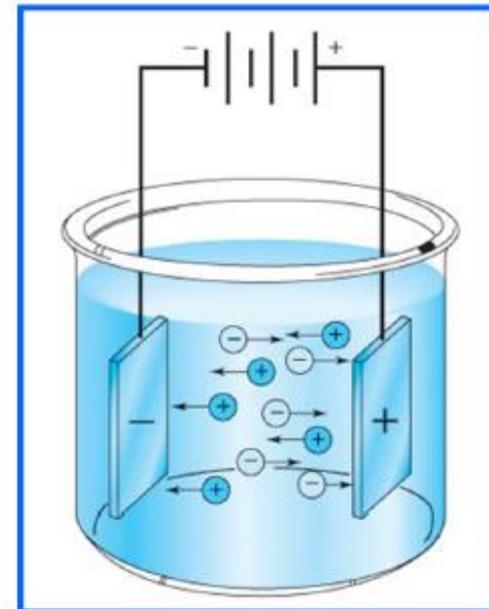
Il ripristino della concentrazione di Ox o Red può avvenire sostanzialmente mediante tre processi:

! ✓ **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:**

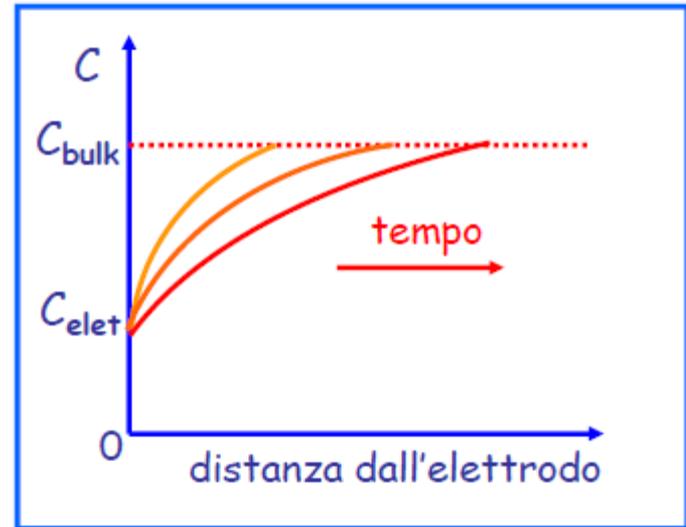
convezione) viene minimizzata evitando l'agitazione della soluzione, impedendo qualsiasi fonte di vibrazione a carico della cella elettrochimica e di gradienti di temperatura o pressione sulla soluzione in essa contenuta;

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

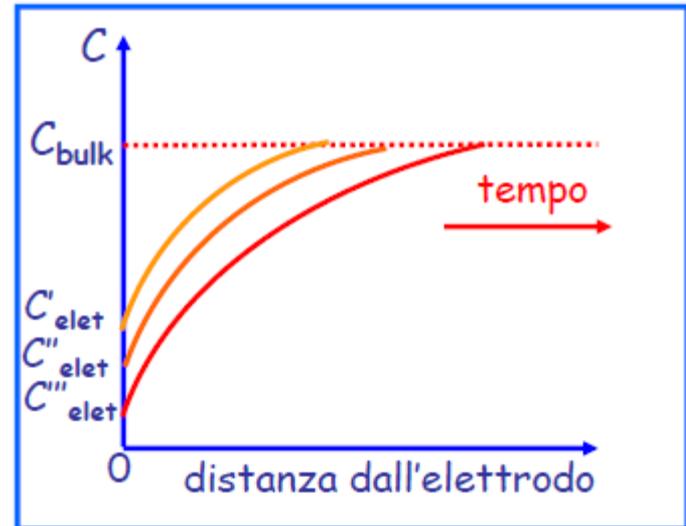
In condizioni di controllo diffusionale il **profilo di concentrazione** della specie coinvolta nella reazione redox (ad esempio Ox ridotta a Red) **cambia nel tempo**, a parità di potenziale applicato all'elettrodo:



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**:

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

con D = coefficiente di diffusione

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

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

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

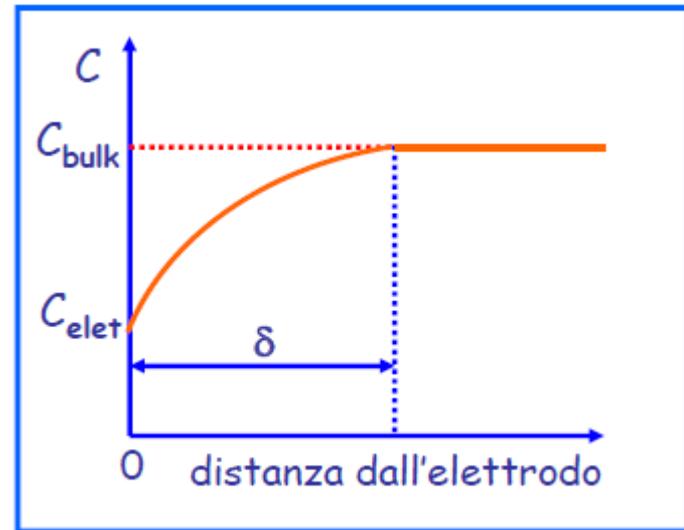
e quindi:

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

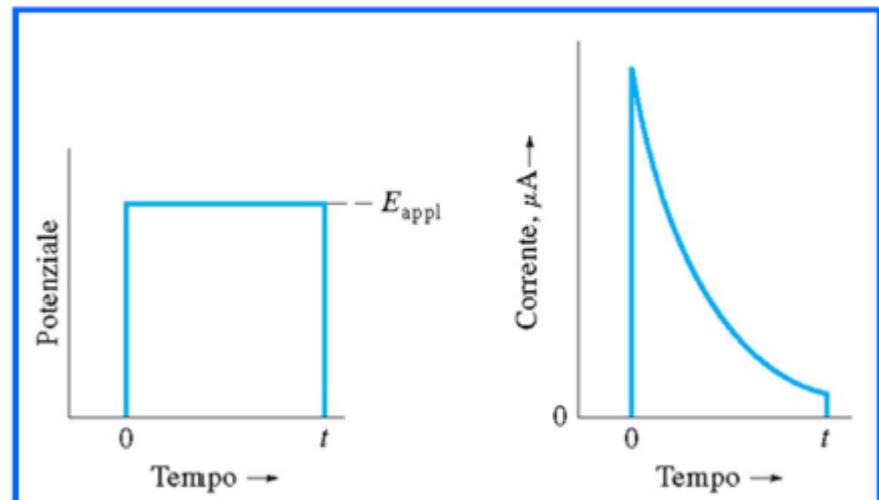
Equazione di Cottrell



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.

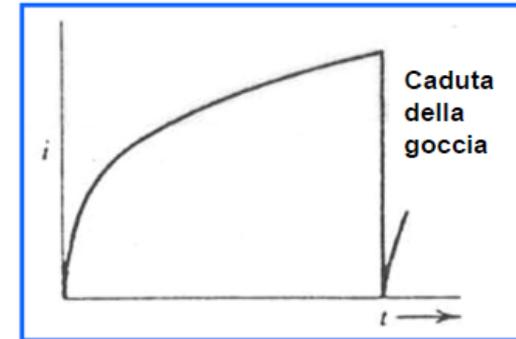
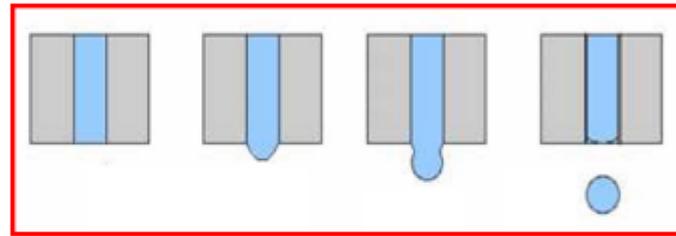
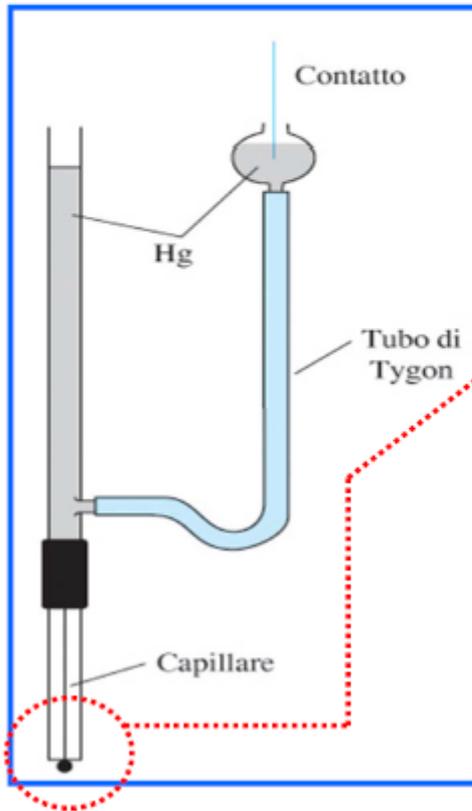


In base all'Equazione di Cottrell, se il potenziale non varia nel tempo l'intensità di corrente su un elettrodo piano dovrebbe dipendere da $t^{-1/2}$:



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)**:

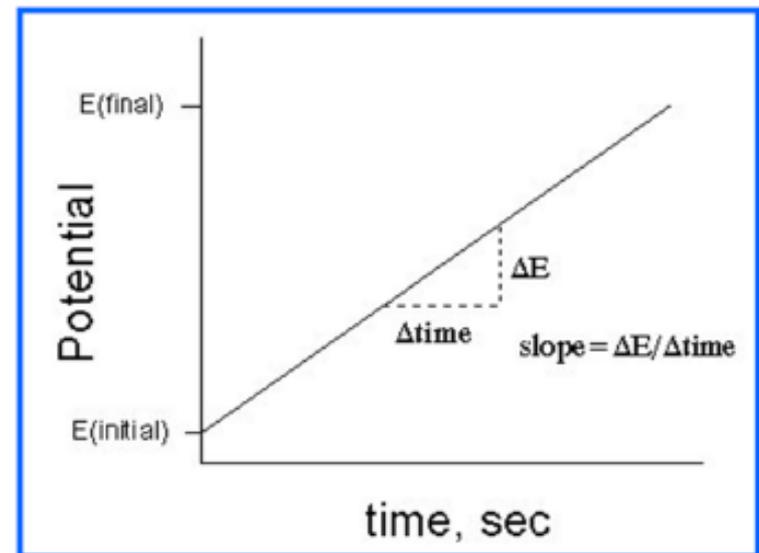


La superficie elettrodica è in questo caso rappresentata dalla **goccia di mercurio che fuoriesce dall'estremità del capillare e si ingrandisce fino a staccarsi.**

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

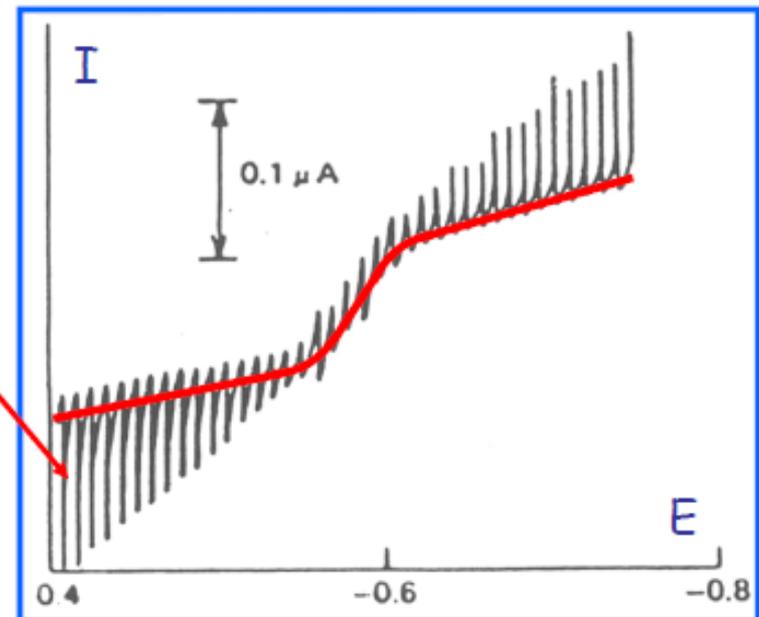
Una misura polarografica viene condotta variando in modo lineare il potenziale dell'elettrodo di mercurio (E), in direzione positiva/negativa a seconda che il processo redox sia un'ossidazione o una riduzione.

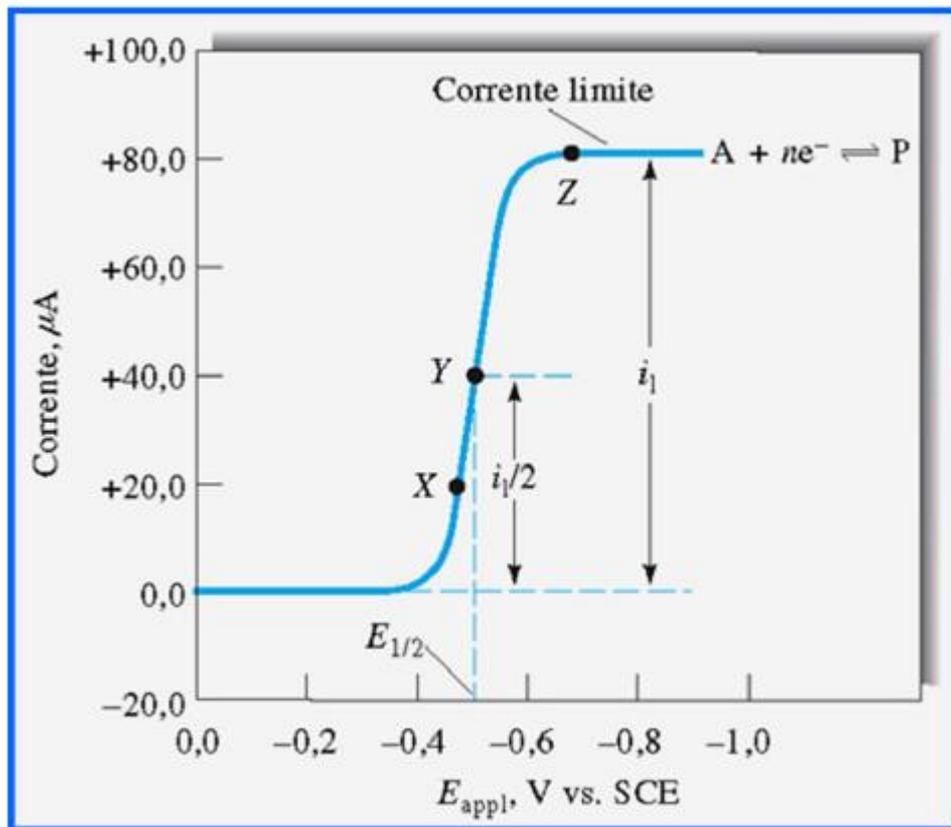
La pendenza della retta è di solito compresa fra 2 e 5 mV/s.



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 sigmoideale** (onda polarografica).





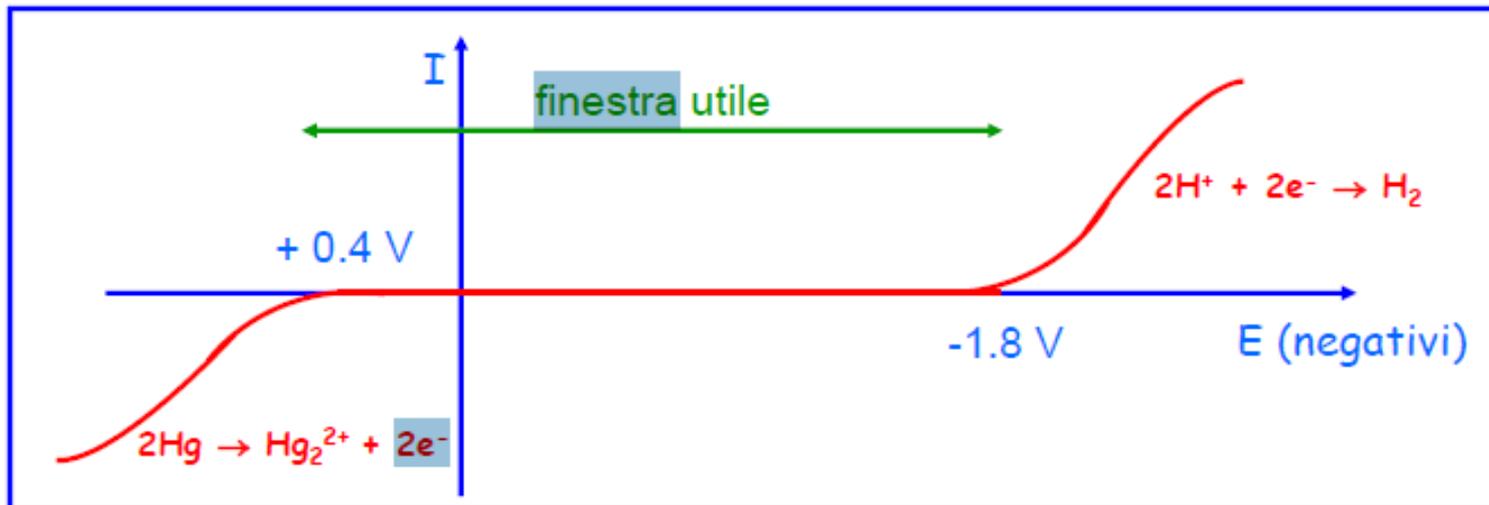
il polarogramma contiene due informazioni fondamentali dal punto di vista analitico:

✓ analisi quantitativa → concentrazione dell'analita da $I_l = KC_{\text{bulk}}$!!!

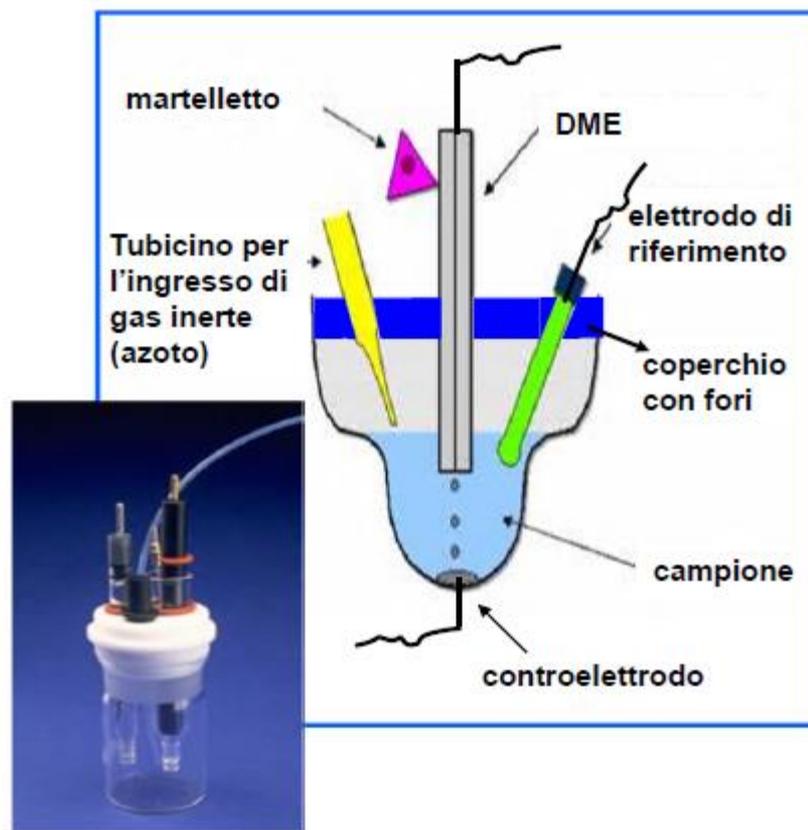
✓ analisi qualitativa → potenziale standard E_0 della coppia redox (da $E_{1/2}$)

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)

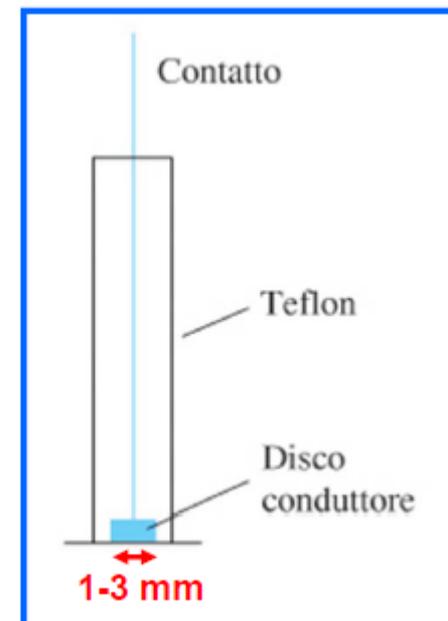
Voltammetria con elettrodi a stato solido

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**.

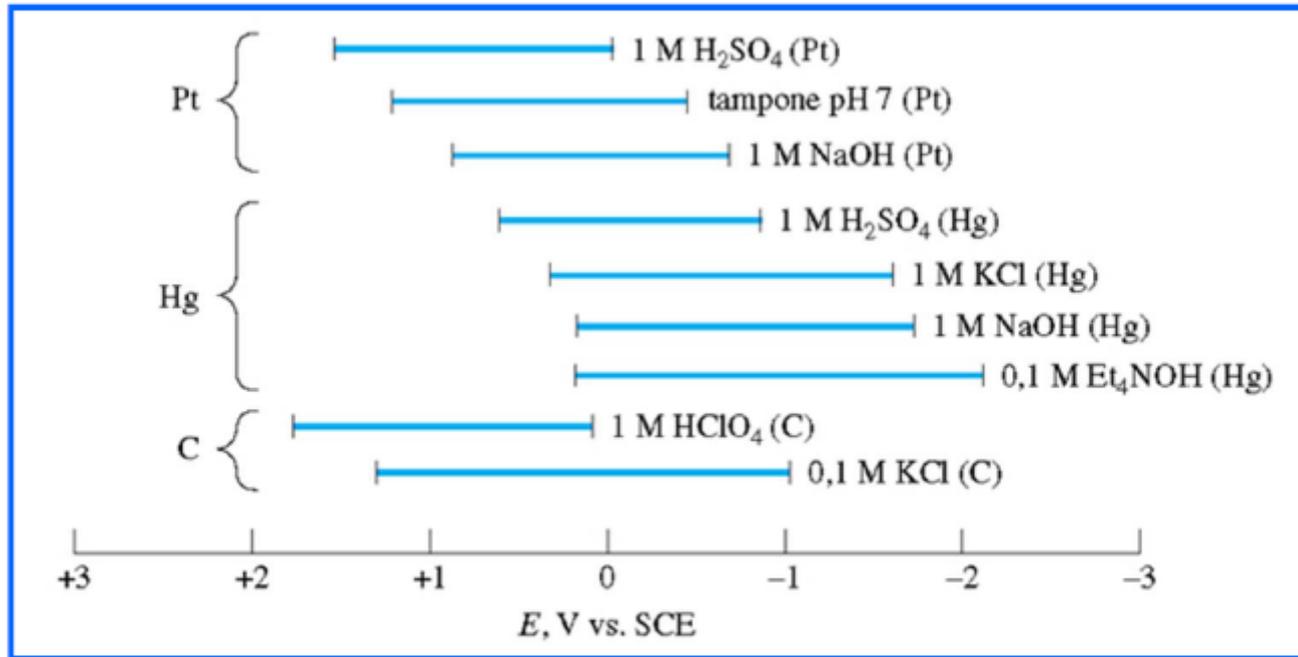
In tal caso si parla convenzionalmente di **voltammetria**, in particolare di **Normal Pulse/Differential Pulse Voltammetry (NPV/DPV)** per le tecniche pulsate.

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:

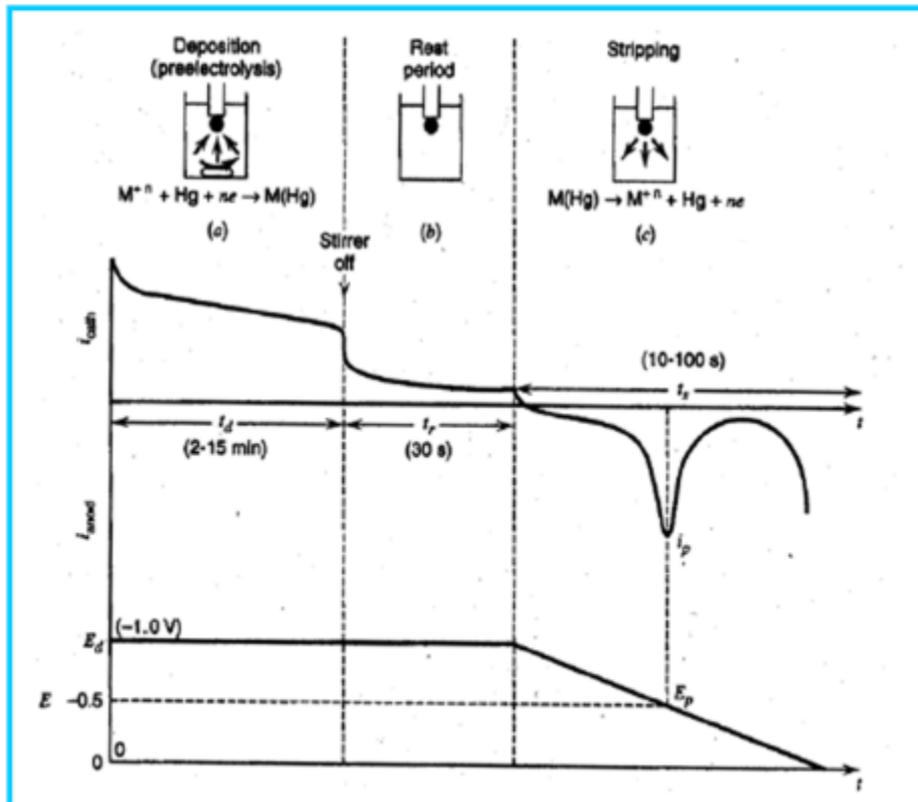


Nel caso dei metalli nobili la finestra utile si sposta verso potenziali maggiori al diminuire del pH, in quanto si spostano verso l'alto i potenziali relativi alle reazioni di riduzione di H^+ ad H_2 e di ossidazione dell'acqua ad O_2 , che ne rappresentano l'estremità destra e sinistra, rispettivamente.

...

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.



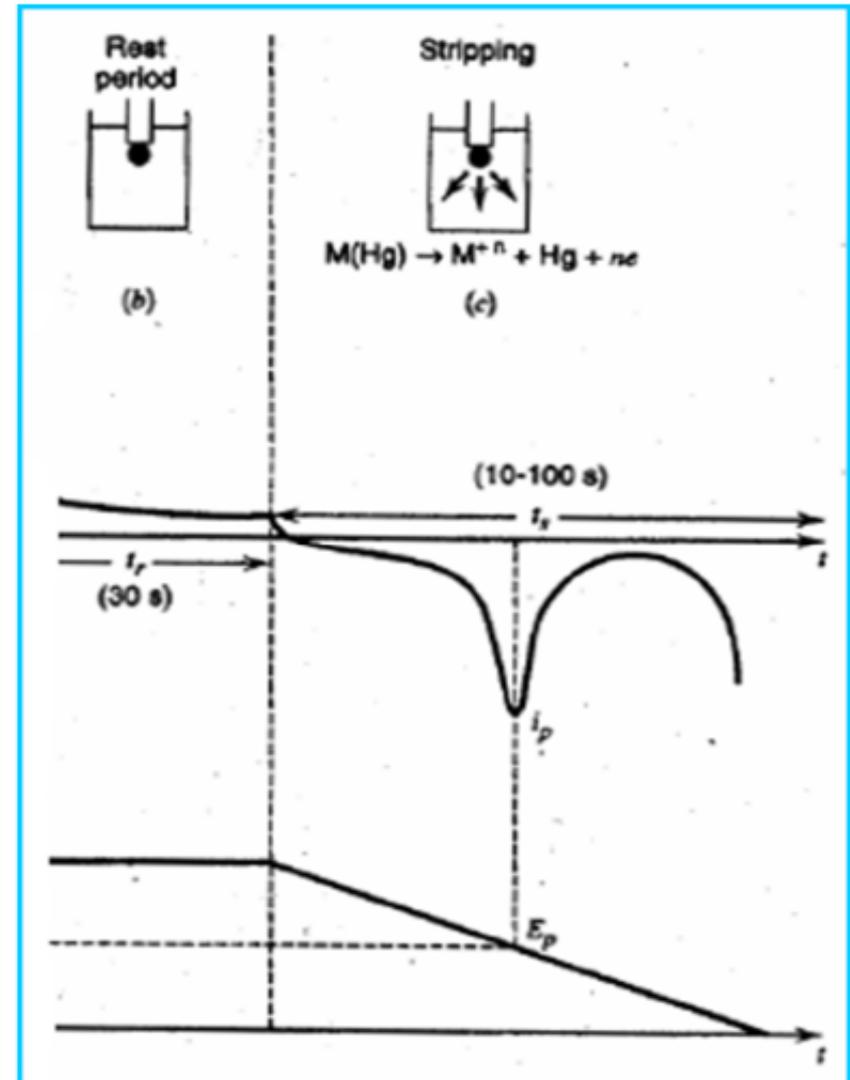
La deposizione può avvenire per riduzione (ossidazione) dell'analita sulla superficie di un elettrodo mantenuto a potenziale catodico (anodico) per un certo tempo (alcuni minuti) mentre la soluzione è sotto agitazione.

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.

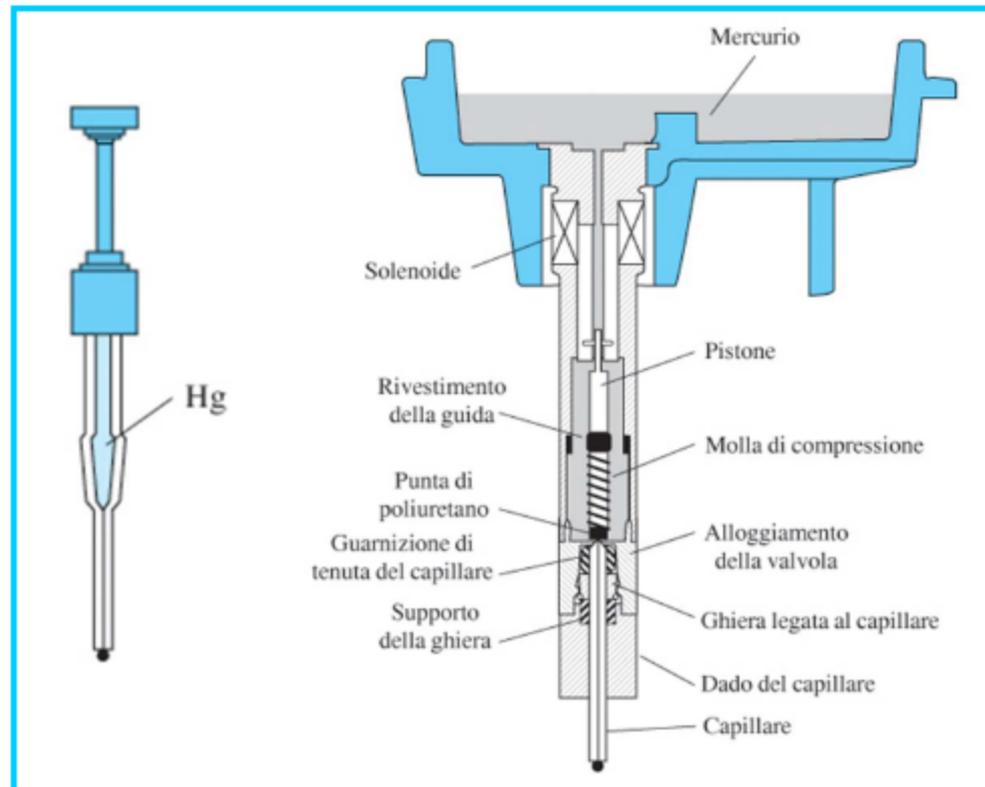


Stadio di elettrodeposizione

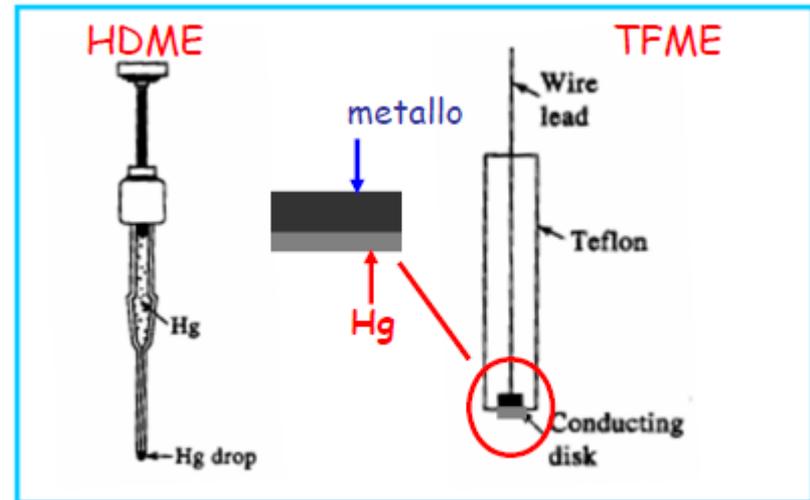
L'elettrodeposizione (detta anche pre-elettrolisi) può avvenire su un elettrodo di **oro, platino, grafite**.

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**):

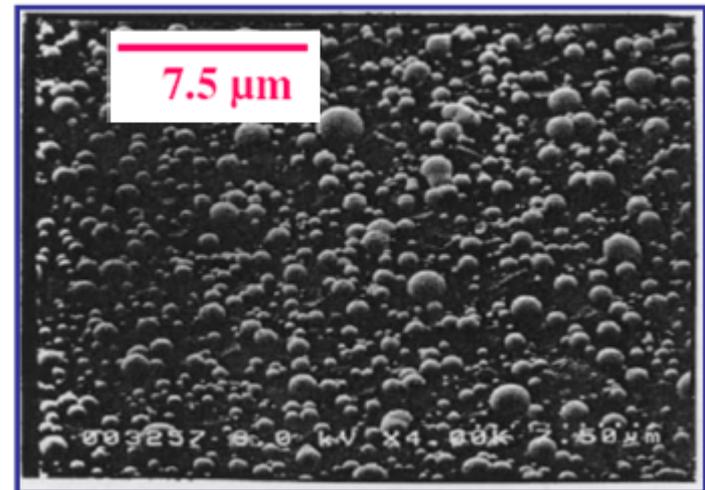


In alternativa si possono impiegare elettrodi a disco ricoperti da un film sottile di mercurio (Thin Film Mercury Electrode, TFME).

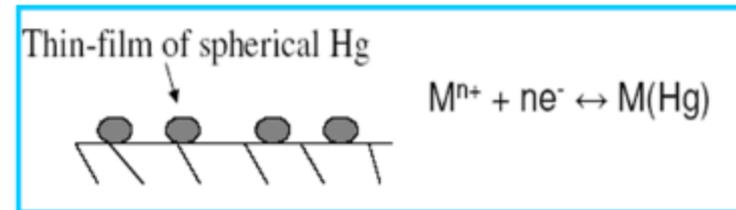


Il film sottile di mercurio viene anch'esso generato elettrochimicamente per riduzione di Hg^{2+} su un elettrodo metallico.

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:

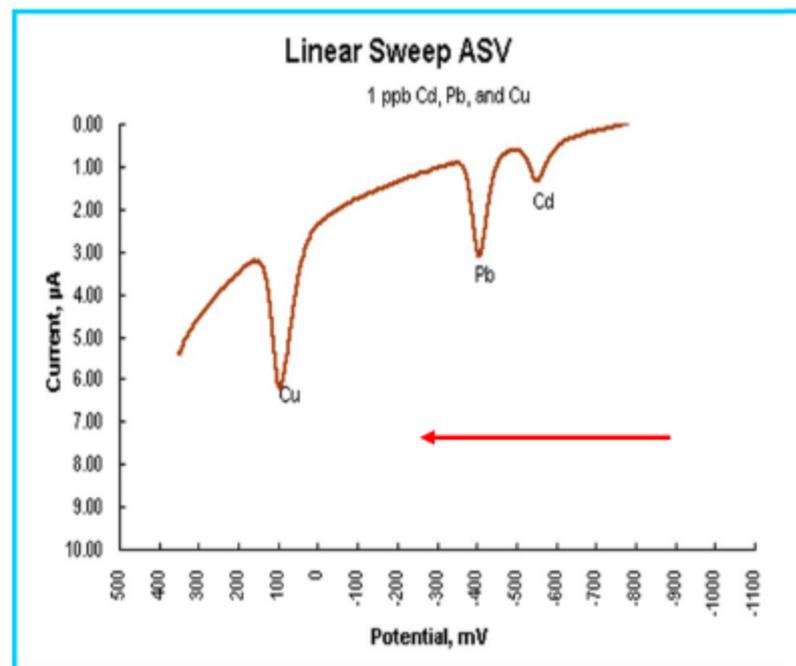
$$M = i_L t_d / nF$$

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.

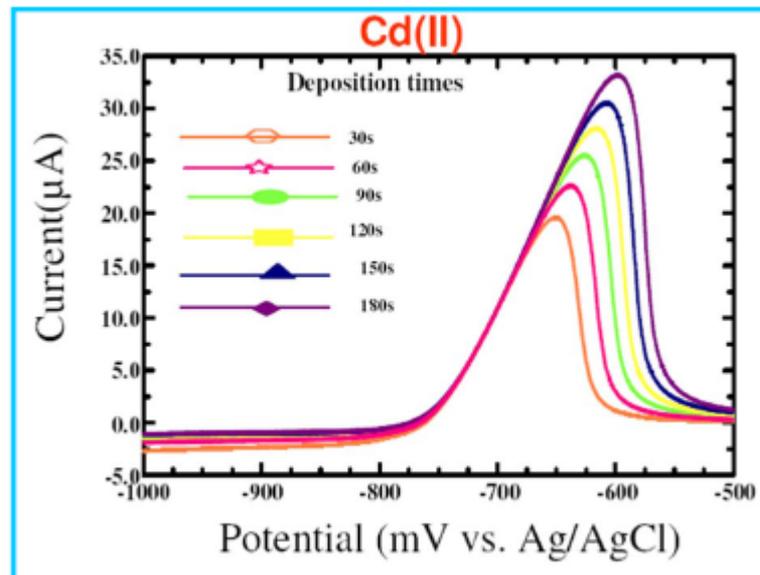
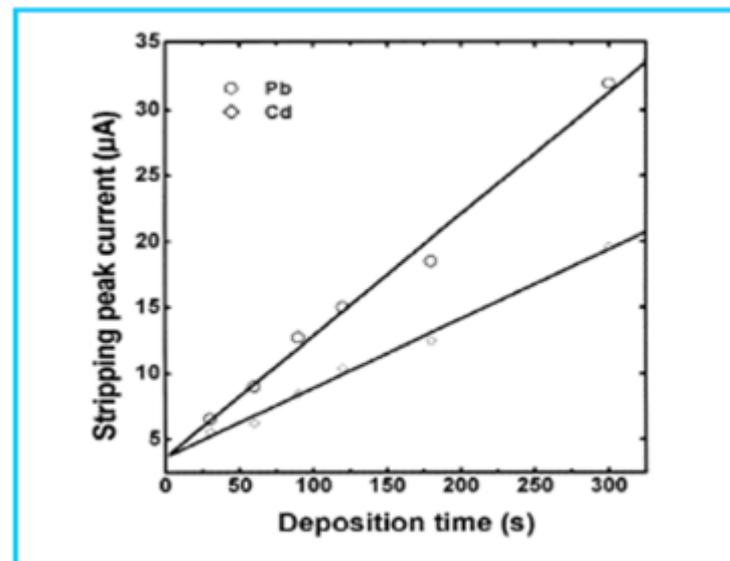


In questo caso l'intensità di corrente non può raggiungere un plateau perché l'analita consumato all'elettrodo non può essere ripristinato dalla soluzione, quindi il segnale si presenta sotto forma di picco, la cui intensità è proporzionale alla concentrazione dell'analita, mentre il potenziale dipende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

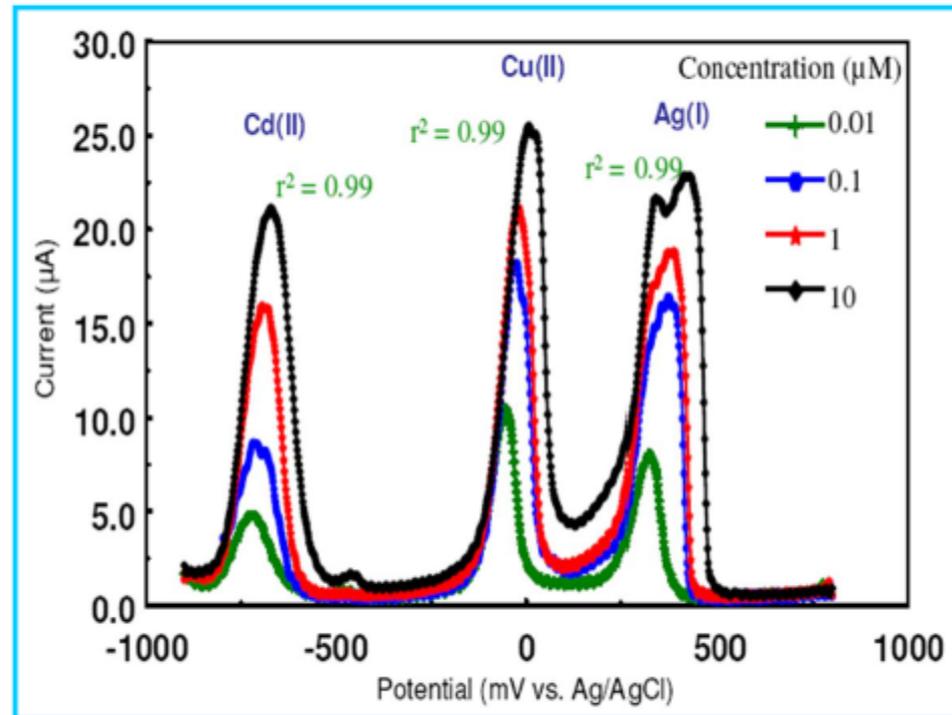
Tempi maggiori possono infatti provocare la presenza di analita in strati più interni del film o della goccia di Hg e una maggiore difficoltà nel provocarne il passaggio in soluzione dopo l'ossidazione (o riduzione).

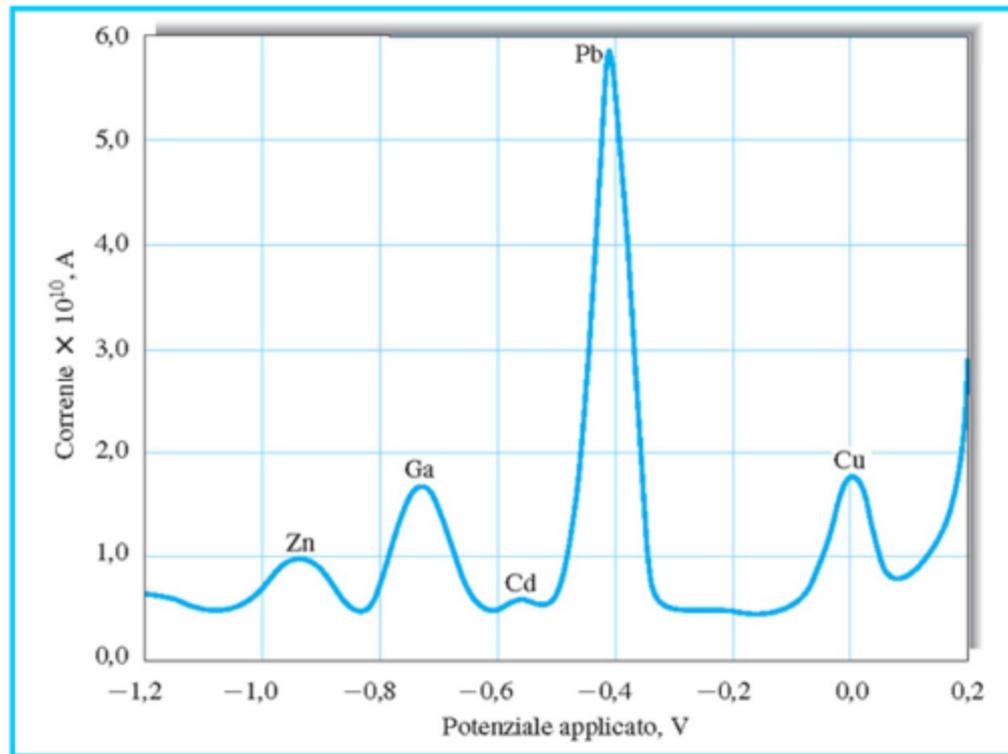


La preconcentrazione all'elettrodo determina in ogni caso un forte aumento della sensibilità rispetto alle tecniche voltammetriche convenzionali.

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.



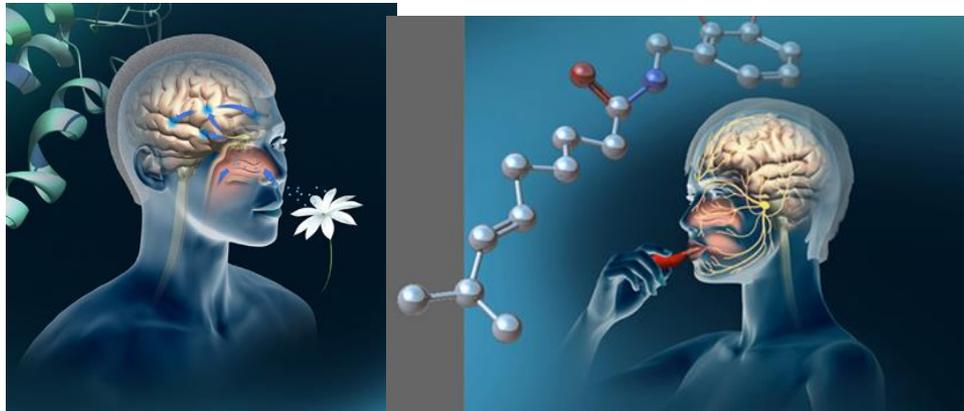


La figura mostra il responso di una **scansione DPV** (velocità di scansione 5 mV/s, ampiezza dell'impulso 50 mV) condotta dopo elettrodeposizione (-1.2 V vs SCE, tempo di deposizione 1200 s in soluzione quiescente) di un **campione di miele mineralizzato e addizionato con GaCl₃ 10⁻⁵ M.**

SENSORI CHIMICI

- Problemi analitici possono richiedere
 - Misure in tempo reale (es. controllo di processo / monitoraggio ambientale)
 - Monitoraggio in situ, on line o remoto
- Dispositivi sensoriali “sensing devices”
- Natura

- Campionamento
- Cellule sensoriali
- Microprocessore



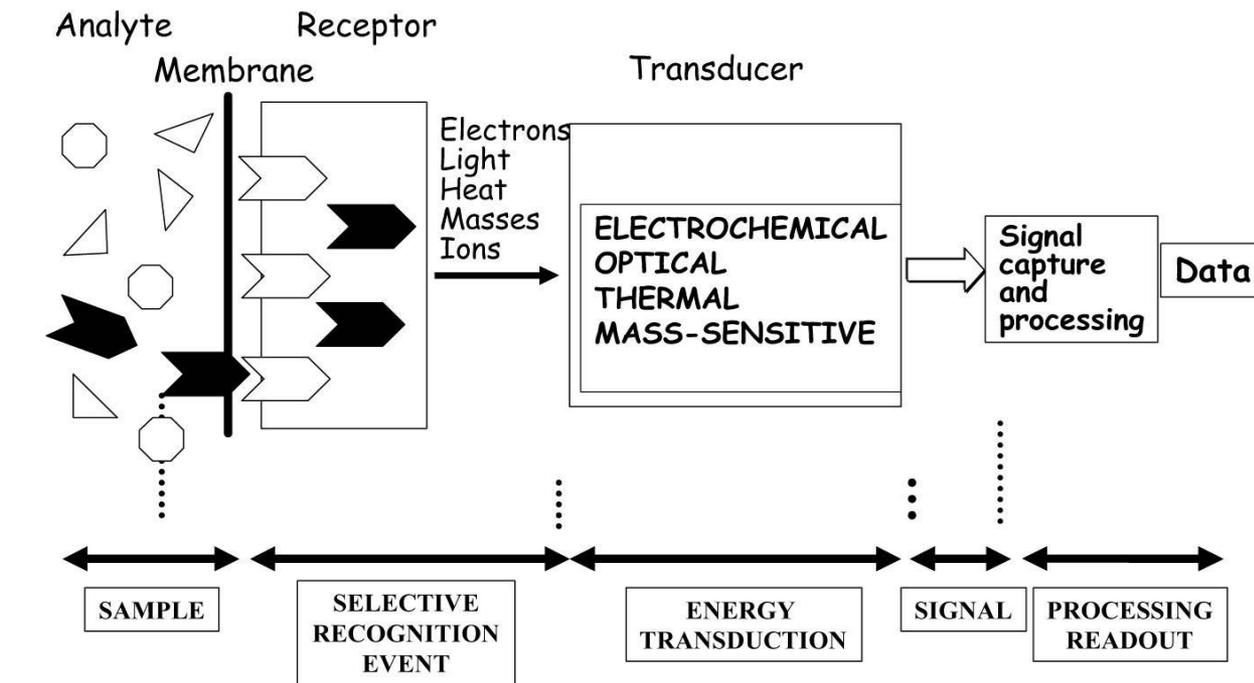
- **Son desiderabili sistemi analitici semplici, automatizzabili e a basso costo, utili nei processi di “*decision making*”:**
- Domanda di
 - Misure real time
 - Semplificazione dei processi analitici, operazioni “*unattended*”, consumi energetici ridotti
 - Controllo di processo efficiente
 - Effettuare misure in luoghi di difficile accesso
 - Banche dati su concentrazioni di specie chimiche con dettaglio spaziale e temporale a bassi costi
 - Dispositivi miniaturizzati
 - Rilevazione simultanea multi-analita
 - Strumenti analitici “*cost effective*”
- Non esiste la bacchetta magica e singolo sensore per tutte queste esigenze. Customizzazione.

Definizione IUPAC *“un sensore chimico è un dispositivo che trasforma informazione chimica in un segnale analiticamente utile”*

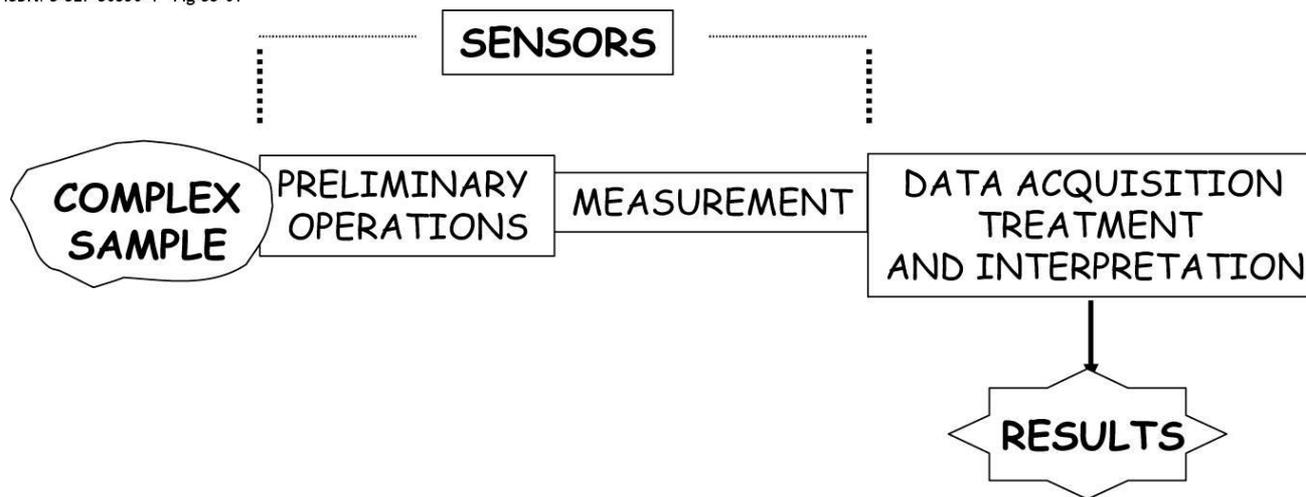
- *Informazione chimica*: reazione chimica che coinvolge l'analita oppure una proprietà fisica del sistema: i.c. può essere quantitativa o qualitativa concentrazione, attività, pressione parziale di una componente di campione G, L o S.

Unità funzionali essenziali del sensore chimico sono il recettore e il trasduttore

- *Recettore*: la regione in cui avviene il riconoscimento selettivo, generando un evento chimico o fisico che sarà misurato dal trasduttore. Riconoscimento fisico (assorbanza, massa, conducibilità etc. associate a conc. analita), chimico (l'analita è coinvolto in una reazione chimica) o biochimico (l'analita è coinvolto in una reazione bio-chimica. Es.: *the yeast based sensor consisted of a DO electrode and an immobilized omnivorous yeast*)
- Trasduttore (trasdurre=condurre attraverso/convertire) conversione dell'informazione chimica in segnale misurabile analiticamente utile, registrabile ed elaborabile, di solito elettrico.



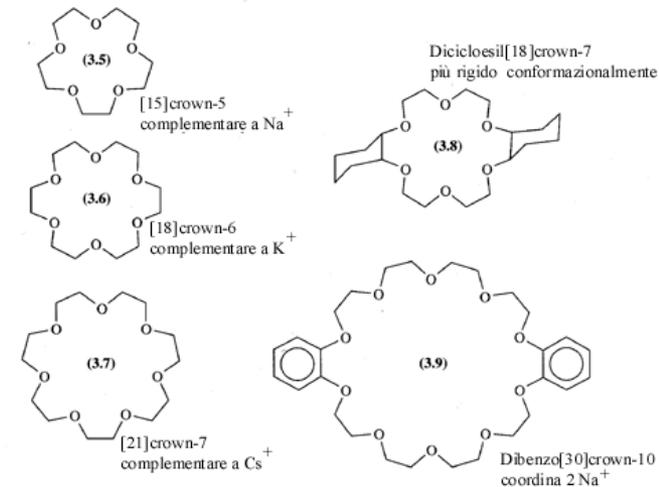
© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
 Kellner / Analytical Chemistry
 ISBN: 3-527-30590-4 Fig-33-01



Idealmente il s.c. : selettivo, sensibile, stabile e robusto, con breve tempo di risposta

classificazione

- IN base al riconoscimento:
 - Chimico:
 - indicatori selettivi che sfruttano reazioni acido-base, complessazioni, redox;
 - recettori supramolecolari con siti di selezione per forma e dimensione di molecole. Es. eteri corona, calixareni
 - Biologico:
 - con reazioni enzimatiche/catalitiche
(The biological element (enzyme) converts the substrate into a product)
 - Recettori con bioaffinità
(The biological element (receptor) binds specifically the analyte leading to a complex)



Alcuni dei più comuni eteri corona

Classificazione

- Trasduttori
 - Elettrochimici (potenziometrici, voltammetrici e conduttimetrici; capacitivi)
 - Ottici (si misura assorbanza, riflettanza, luminescenza, *light scattering* da parte di particelle sospese di dimensioni definite, indici di rifrazione)
 - Termici (misurano effetti termici durante una reazione o assorbimento che coinvolge l'analita)
 - Di massa (trasformano variazioni di massa associate all'accumulo dell'analita su una superficie in cambiamenti di proprietà del supporto (dispositivi piezoelettrici-cambiamenti di frequenza di un oscillatore elettronico di quarzo a seguito di accumulo di analita)
 - (Radionuclidi)

Sensori elettrochimici

- Potenzimetrici (Ion Selective Electrodes)
 - Sensori a membrana gas permeabile
 - Es.



sample solution



transport through the membrane



internal solution

Table 33.2. Types of potentiometric dissolved gas sensors based on ISEs

Target analyte	Equilibrium in the internal solution	Sensing electrode
CO ₂	CO ₂ + 2H ₂ O ⇌ HCO ₃ ⁻ + H ₃ O ⁺	pH glass
NO ₂	2NO ₂ + 3H ₂ O ⇌ NO ₂ ⁻ + NO ₃ ⁻ + 2H ₃ O ⁺	pH glass
SO ₂	SO ₂ + 2H ₂ O ⇌ HSO ₃ ⁻ + H ₃ O ⁺	pH glass
NH ₃	NH ₃ + H ₂ O ⇌ NH ₄ ⁺ + OH ⁻	pH glass
H ₂ S	H ₂ S + 2H ₂ O ⇌ S ²⁻ + 2H ₃ O ⁺	Ag ₂ S (S ²⁻) ISE
HCN	HCN + H ₂ O ⇌ CN ⁻ + H ₃ O ⁺	Ag ₂ S (Ag ⁺) ISE
HF	HF + H ₂ O ⇌ F ⁻ + H ₃ O ⁺	LaF ₃ ISE

Sensori basati su proprietà conduttive

MOS

1953 assorbimento di gas su superficie di un ossido metallico
semiconduttore produce un cambiamento rilevante nella resistenza
elettrica -> 1962 sensore di gas a semiconduttore

Dey, A. (2018). Semiconductor metal oxide gas sensors: A review.
Materials Science and Engineering: B, 229, 206–217.
doi:10.1016/j.mseb.2017.12.036

POLIMERICI

Keith J. Albert, Nathan S. Lewis, Caroline L. Schauer, Gregory
Sotzing, Shannon E. Stitzel Thomas P. Vaid, David R. Walt (2000) Cross-
Reactive Chemical Sensor Arrays Chem. Rev., 100 (7), 2595–2626
doi: 10.1021/cr980102w

Sensori basati su proprietà conduttive

- Metal Oxide Sensors

1953 assorbimento di gas su superficie di un ossido metallico semiconduttore produce un cambiamento rilevante nella resistenza elettrica ->

1962 sensore di gas a semiconduttore

I più diffusi sensori di gas a semiconduttore si basano su SnO_2

Il materiale attivo dell'ossido di Sn^{4+} è un semiconduttore di tipo n, perché non è stechiometrico e carente in atomi di ossigeno. La neutralità di carica è mantenuta dalla presenza di ioni Sn^{2+} che possono agire da donatori di elettroni durante il processo. In presenza di gas riducente c'è donazione di elettroni alla banda conduttiva, mentre se il gas è ossidante c'è prelievo di elettroni

Perdita o guadagno di elettroni risultano in un cambio di resistenza.

Alta sensibilità, bassi costi, ma derive di segnale e poca selettività

Misurano CO , CH_4 , EtOH , H_2S , gas infiammabili e anestetici

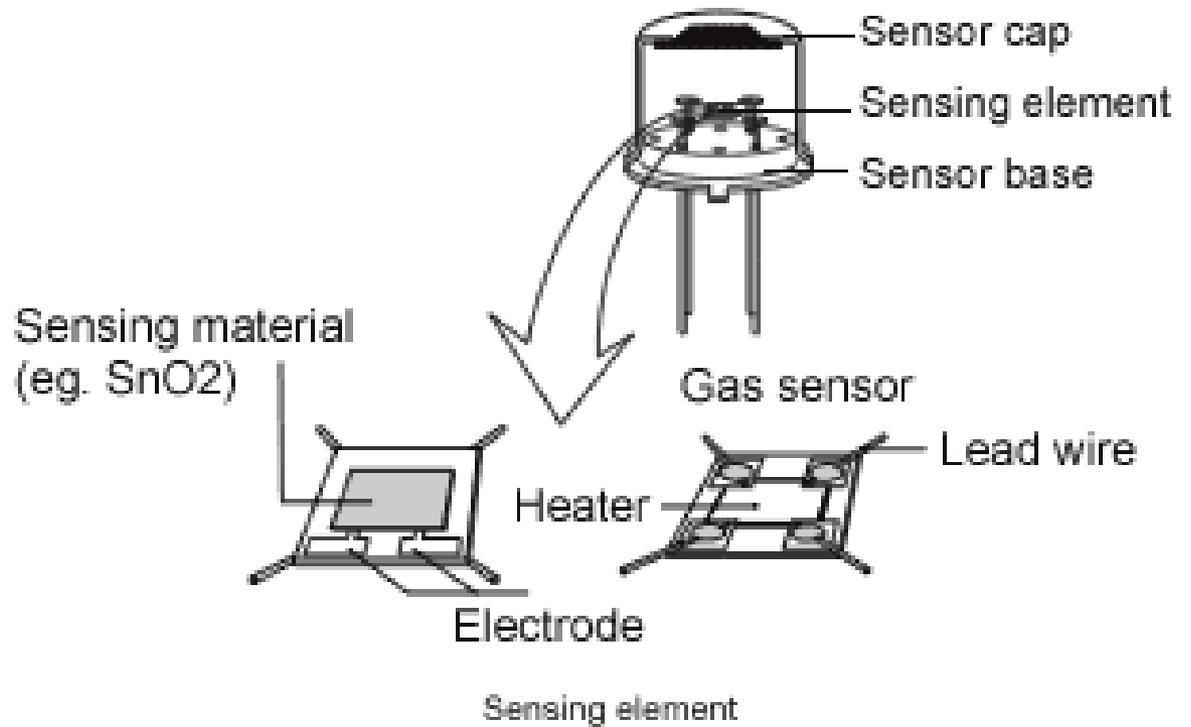


Fig. 1 - Sensor structure

- <http://www.figaro.co.jp/en/item2.html>

Polimerici

Es. Stime dell'odore in aria ambiente

- ...

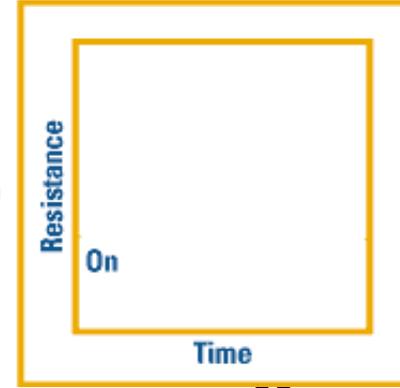
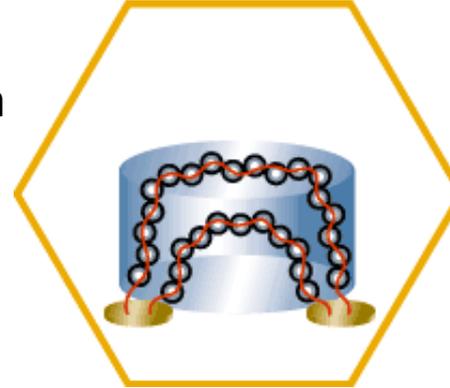
-
- ***Sistemi multi sensore*** (nasi elettronici): MOS «fanno fatica» per sensibilità, nuovi sistemi che implementano (anche) Polimeri Conduttori con Nano Compositi (Es. ***Cyranose320 (Sensigent)*** ed evoluzioni...)
 - Aver disponibilità di sensoristica che lavori in continuo a sensibilità comparabile a quella umana aiuterebbe a valutare «oggettivamente» entità e frequenza di fenomeni di molestia a sito recettore / oltre la soggettività del singolo cittadino.

Stime dell'odore in aria ambiente

Sistemi multi sensore che implementano Polimeri con Nano Compositi

Es. test su nasi nati per altri scopi ***Cyranose320 (Sensigent)***

Nei NCP il vapore passa sulla matrice organica e lo *swelling* produce una variazione nella resistenza ($\Delta R/R$) che si rilassa quando il vapore è rimosso



Seminal paper:

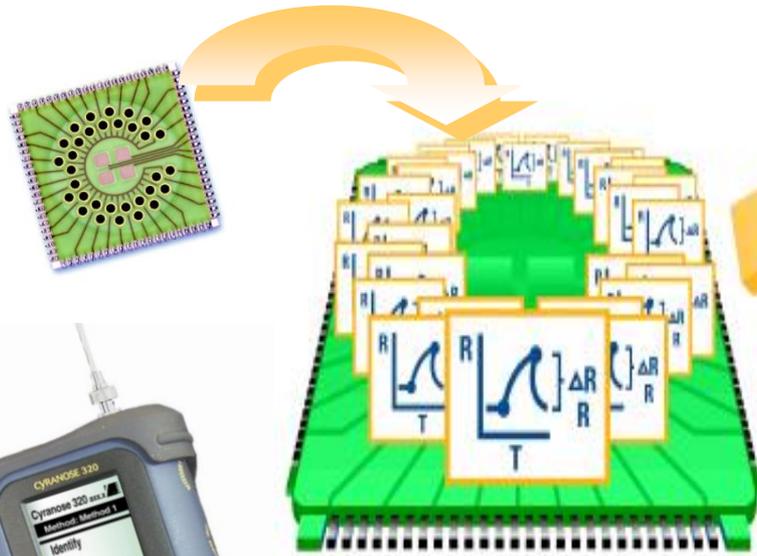
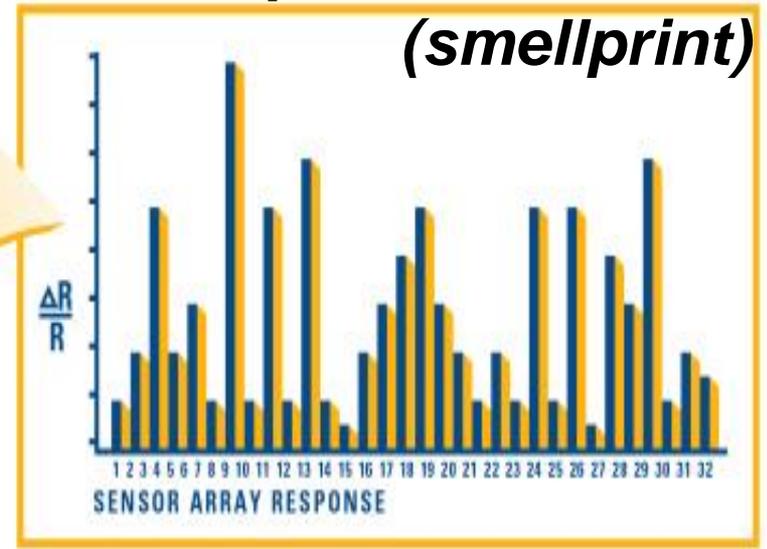
Mark C. Lonergan, Erik J. Severin, Brett J. Doleman, Sara A. Beaber, Robert H. Grubbs, and Nathan S. Lewis

Array-Based Vapor Sensing Using Chemically Sensitive, Carbon Black-Polymer Resistors *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2298-2312

Recent:

Jean-François Feller, Nicolas Gatt, Bijandra Kumar and Mickaël Castro
Selectivity of Chemoresistive Sensors Made of Chemically Functionalized Carbon Nanotube Random Networks for Volatile Organic Compounds (VOC) *Chemosensors* **2014**, 2, 26-40

Un'impronta olfattiva (smellprint)



Proiezioni canoniche per *smellprints*
per sacche di n-butanolo
in concentrazione corrispondente a

5 UOE (rosso)

45 UOE (blu)

375 UOE (verde)

