

VOLTAMMETRIA E POLAROGRAFIA

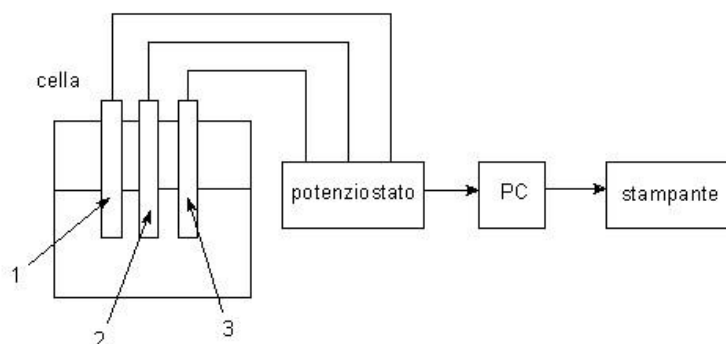
1. Principi ed applicazioni

La **voltammetria** e la **polarografia** sono tecniche di analisi elettrolitica molto simili tra loro, basate sulla scarica (riduzione o ossidazione) di un analita elettroattivo. In entrambi i casi viene misurata la corrente che attraversa un elettrodo immerso nella soluzione contenente le specie elettroattive, in grado cioè di ridursi o ossidarsi, quando viene applicato allo stesso un potenziale elettrico esterno, variabile in modo opportuno.

L'elettrodo viene detto **elettrodo di lavoro** ed ha una superficie attiva molto piccola: ciò gli permette di assumere esattamente il potenziale imposto dall'esterno; in altre parole si tratta di un elettrodo altamente polarizzabile. Si possono avere vari casi:

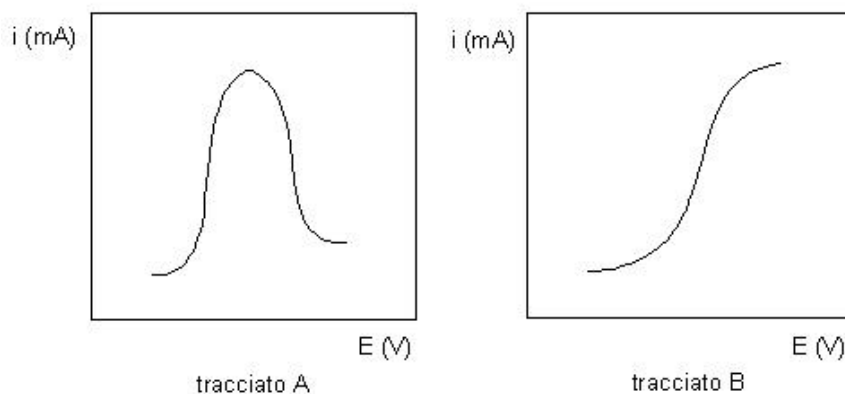
- nella voltammetria si usa un microelettrodo solido (di Pt o C vetroso), rotante o stazionario, oppure una singola goccia di Hg pendente da un capillare;
- nella polarografia si usa un elettrodo a goccia di Hg che cade ritmicamente da un capillare, in modo da rinnovare continuamente la superficie di elettrodo. La polarografia è la tecnica storicamente più vecchia, oggi sostituita in gran parte dai numerosi metodi voltammetrici.

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:



La **cella voltammetrico/polarografica** contiene la soluzione analitica ed al suo interno sono presenti di norma 3 elettrodi: l'elettrodo di lavoro (2), un contro elettrodo (1) per la chiusura del circuito ed un elettrodo di riferimento (3), collegati da un potenziostato che può controllare con estrema precisione il potenziale assunto dall'elettrodo di lavoro. La sollecitazione elettrica proveniente dal circuito esterno (il potenziale E) fornisce come risposta un segnale elettrico proveniente dalla soluzione (la corrente i). La scansione (cioè la variazione nel tempo) del potenziale E applicato fa in modo che vengono successivamente raggiunti i potenziali di scarica delle varie specie elettroattive presenti nella soluzione e quindi una variazione corrispondente della corrente i che attraversa il circuito. Ovviamente si tratta di una **elettrolisi parziale** della soluzione, una specie di "assaggio" che permette tuttavia di ricavare parametri analitici sia qualitativi che quantitativi.

Riportando in diagramma, dopo eventuale elaborazione, la corrente i in funzione del potenziale E si possono ricavare svariati tipi di **tracciato corrente/tensione**, che differiscono a seconda della variante della tecnica impiegate (le varianti sono numerose anche se basate tutte sullo stesso principio!). Le varianti si possono raggruppare in 3 categorie fondamentali: voltammetria, voltammetria idrodinamica, polarografia;



- nella **voltammetria** si ha un microelettrodo stazionario (solido o goccia di Hg) e la soluzione è quiescente, cioè è a riposo. Si registrano dei tracciati i/E detti voltammogrammi con la forma di picchi più o meno simmetrici (tracciato A)

- nella **voltammetria idrodinamica** il microelettrodo è solido, stazionario in una soluzione agitata meccanicamente oppure rotante nella soluzione, per garantire il continuo ricambio delle specie che si scaricano; il corrispondente voltammogramma ha la forma di un'onda sigmoideale (tracciato B)
- nella **polarografia** il microelettrodo è una goccia di Hg che si rinnova continuamente (ad esempio cade ritmicamente dall'estremità di un capillare); si ottiene un tracciato detto polarogramma (o onda polarografica) con un andamento sigmoideale (tracciato B)

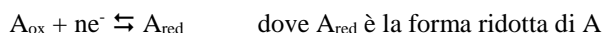
Questi tracciati possono dare informazioni sia qualitative che quantitative; oggi soprattutto alcune varianti voltammetriche permettono di competere con le tecniche spettroscopiche (come l'AA) in termini di limite di rivelabilità, tenendo presente che una tecnica come l'AA spesso risulta costosa (apparecchio, consumo gas, ecc.). Mediante voltammetria o polarografia possono essere dosati per riduzione catodica quasi tutti i metalli, determinati come cationi, e molti altri elementi (C, N, O, ecc.) dosati come anioni. Possono essere dosate anche le sostanze organiche purché elettroattive, cioè riducibili o ossidabili; molte sostanze organiche non lo sono ma possono essere derivatizzate, cioè "agganciate" in rapporto equimolecolare a molecole dotate di gruppi funzionali elettroattivi e quindi diventano dosabili.

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 che rende vano l'uso di altri metodi). Occorre infine tener presente che gli apparecchi sono altamente automatizzati per cui si prestano anche a rapide analisi di routine.

2. Esperimento fondamentale (1): potenziale costante

Tutte le tecniche voltammetriche possono essere ricondotte ad un unico esperimento fondamentale, che nella sua versione più elementare consiste nel registrare la corrente i che attraversa un elettrodo di superficie piana quando viene applicato un potenziale E costante nel tempo, in grado di scaricare una specie elettroattiva (che può cioè ridursi o ossidarsi) presente nella soluzione analitica.

L'elettrodo su cui avviene la scarica verrà chiamato da questo momento elettrodo di lavoro. Si supponga di avere in soluzione la specie elettroattiva A_{ox} (forma ossidata di A) e di applicare all'elettrodo di lavoro un potenziale nettamente più riducente rispetto a quello di scarica di A_{ox} ; avverrà la riduzione seguente:

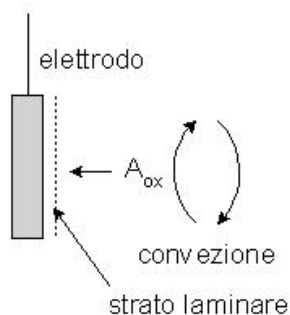


Si supponga di registrare la corrente i che attraversa l'elettrodo di lavoro quando A_{ox} si riduce. Perché avvenga la scarica è necessario che A_{ox} raggiunga la superficie dell'elettrodo e prenda elettroni da quest'ultimo; quindi il processo di scarica è governato da 2 diversi fattori cinetici:

- la velocità di migrazione v_1 con cui la specie chimica arriva sulla superficie dell'elettrodo di lavoro;
- la velocità di scambio v_2 con cui gli elettroni passano dall'elettrodo alla soluzione.

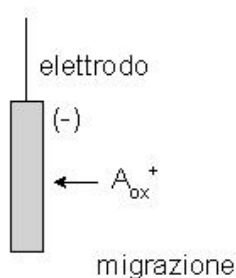
Si supponga che lo scambio di elettroni sull'elettrodo sia praticamente istantaneo: in questo caso $v_1 \ll v_2$ per cui la scarica dipende quasi esclusivamente da v_1 (cioè dal processo più lento) e quindi dai meccanismi con i quali A_{ox} raggiunge l'elettrodo.

In questa situazione le condizioni sono identiche a quelle di una soluzione sottoposta ad elettrolisi e quindi la corrente che passa nel circuito dipende dagli stessi fenomeni: convezione, migrazione, diffusione.



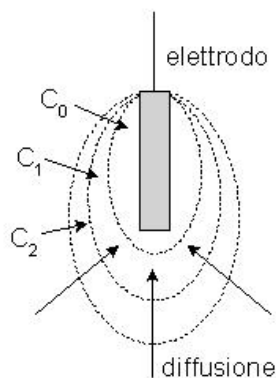
convezione: è lo spostamento dell'analita insieme al solvente dovuto all'agitazione della soluzione. Nel corpo della soluzione di manifesta un moto turbolento che diventa laminare nei pressi dell'elettrodo; su quest'ultimo, lo strato di liquido è praticamente stazionario, vale a dire che è immobile.

Oltre all'agitazione meccanica, possono provocare moti convettivi in soluzione anche gradienti di temperatura e di densità, che generano un flusso di materia che tende a ristabilire l'equilibrio in tutta la soluzione. Il movimento delle cariche elettriche associate agli ioni a causa della convezione genera una corrente elettrica all'interno della cella voltammetrica.



migrazione: è il movimento degli ioni dovuto alla forza di attrazione del campo elettrico generato dall'elettrodo di segno opposto: i cationi migrano al catodo che ha segno (-), gli anioni migrano all'anodo che ha segno (+).

Anche la migrazione degli ioni, producendo uno spostamento di cariche, genera una corrente elettrica all'interno della cella voltammetrica. Nell'esempio considerato la specie elettroattiva è un catione e migra verso il catodo, che ha segno (-), dove potrà ridursi.



diffusione: è il movimento spontaneo originato da gradienti di concentrazione; con la diffusione il sistema tende a ripristinare la condizione di omogeneità. In seguito alla scarica, nei pressi dell'elettrodo la concentrazione della specie elettroattiva diminuisce e quindi si crea un gradiente di concentrazione ($C_0 < C_1 < C_2$, ecc.) che "richiama" la specie che si sta scaricando dal corpo della soluzione, con una velocità di diffusione che risulta direttamente proporzionale al gradiente di concentrazione. Anche la corrente elettrica generata dalla diffusione è proporzionale al gradiente di concentrazione $\Delta C = (C - C_0)$ essendo C la concentrazione della specie elettroattiva nel corpo della soluzione, C_0 la concentrazione della stessa specie in prossimità dell'elettrodo di lavoro. Ma C_0 è praticamente zero per cui la corrente prodotta dalla diffusione è direttamente proporzionale alla concentrazione di analita C presente in soluzione. Questo segnale elettrico può quindi essere correlato alla concentrazione dell'analita e quindi permette di fare l'analisi quantitativa.

2.1. Elettroliti di supporto: la corrente totale che si registra nel circuito in seguito alla scarica sull'elettrodo di lavoro di A_{ox} segue le leggi di Faraday e pertanto è detta **corrente faradica** (i_F). Fra tutti i fenomeni che producono tale corrente (convezione, migrazione, diffusione), **solo la corrente di diffusione è direttamente proporzionale al gradiente di concentrazione** e quindi solo la corrente prodotta dalla diffusione può essere correlata alla concentrazione dell'analita. E' necessario quindi fare in modo che la scarica avvenga esclusivamente in regime di diffusione.

Per eliminare la convezione e la relativa corrente elettrica che produce si possono adottare vari accorgimenti:

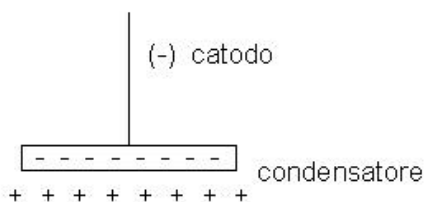
- mantenere costante la temperatura in tutti i punti della soluzione (in pratica, tuttavia, non è necessario ricorrere a celle termostate);
- in voltammetria e in polarografia non si agita la soluzione per tutta la durata dell'analisi;
- in voltammetria idrodinamica si agita la soluzione in modo omogeneo per evitare eccessive turbolenze e realizzare un flusso laminare in cui lo strato di liquido a contatto dell'elettrodo di lavoro è praticamente in quiete.

Per eliminare la migrazione e quindi la relativa corrente elettrica si cerca di "schermare" il campo elettrico generato dall'elettrodo, utilizzando particolari elettroliti, detti **elettroliti di supporto** i cui ioni, che non si scaricano nelle condizioni di lavoro, aggiunti alla soluzione analitica in concentrazioni relativamente grandi migrano in modo prevalente rispetto agli ioni dell'analita.

Possono essere utilizzati come elettroliti di supporto varie soluzioni: sali (KCl), acidi (CH_3COOH o HCl), basi (KOH), complessanti (EDTA), tamponi (NH_3/NH_4Cl). L'elettrolita di supporto circonda con i suoi ioni l'elettrodo di lavoro ed in questo modo scherma il campo elettrico, riducendo al minimo la migrazione dell'analita. Un elettrolita di supporto deve possedere varie caratteristiche:

- deve essere chimicamente inerte specie nei confronti dell'analita;
- non deve ostacolare la diffusione dell'analita e neppure lo scambio di elettroni sull'elettrodo;
- deve avere un potenziale di scarica molto diverso (almeno 100-200 mV) rispetto alla specie che si scarica (che viene detta anche depolarizzante);
- deve avere un'elevata conducibilità elettrica, per garantire una bassa resistenza al passaggio di corrente.

L'uso dell'elettrolita di supporto, necessario per rendere la corrente misurata in una cella voltammetrica dipendente solo dalla diffusione degli ioni, esalta purtroppo un problema di fondo insito nelle tecniche voltammetriche/polarografiche: la presenza della corrente capacitativa.



Quando ad un elettrodo viene applicato un potenziale elettrico esterno per provocare una redox (ad esempio un potenziale negativo per provocare una riduzione al catodo), l'elettrodo assume un segno (in questo caso negativo).

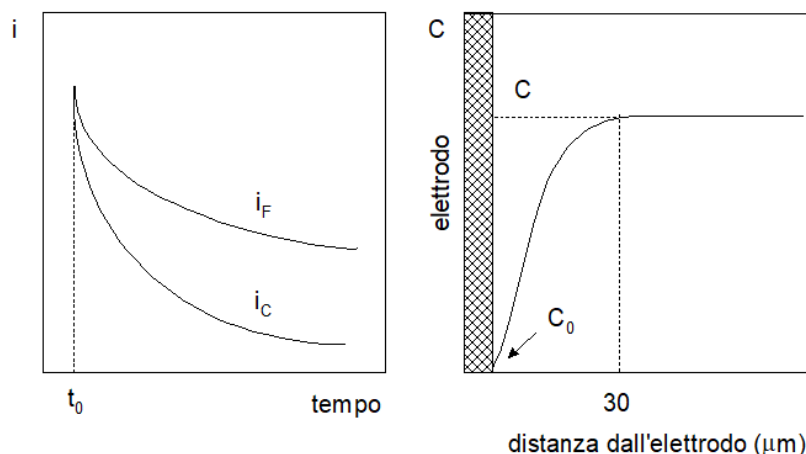
In questo modo attira gli ioni di segno opposto presenti in soluzione e quindi si forma un doppio strato elettrico, che si comporta come un microcondensatore, di capacità molto elevata perché di piccole dimensioni.

La formazione del doppio strato genera un flusso di cariche elettriche detto **corrente capacitativa** (i_C) o corrente di carica, che costituisce un'interferenza di fondo (e quindi aspecifica, cioè indipendente dall'analita) che si somma alla corrente faradica i_F , che costituisce il segnale correlabile alla concentrazione dell'analita presente in soluzione. Il problema è che i_C può falsare il valore di i_F e quindi il risultato dell'analisi; se la specie da dosare che si scarica sull'elettrodo di lavoro è presente in concentrazione molto piccola, i_C può essere addirittura superiore a i_F , impedendo quindi una corretta misurazione del segnale. Il problema della corrente capacitativa è esaltato dall'elettrolita di supporto che, circondando l'elettrodo con i suoi ioni per schermare il campo elettrico, aumenta enormemente le cariche attorno allo stesso, ingrandendo il condensatore formato e quindi amplificando i_C .

L'esistenza di i_C innalza in modo sensibile il limite di rivelabilità di queste tecniche, che comunque non può scendere al di sotto di 10^{-5} – 10^{-6} M, mentre in teoria potrebbe essere molto più basso, a meno di adottare complessi accorgimenti strumentali di tipo elettronico. Tutti i miglioramenti che si sono avuti nel corso degli anni a partire dal 1922, anno in cui Heyrowsky propose la prima tecnica polarografica, hanno avuto come obiettivo il superamento di i_C .

2.2. Il processo di scarica: ritorniamo all'esperimento fondamentale (I). Si applica un opportuno potenziale elettrico E_1 ad un elettrodo immerso in una soluzione contenente la specie elettroattiva, cioè l'analita che si vuole dosare, ad esempio nella sua forma ossidata A_{ox} , che verrà ridotta sull'elettrodo di lavoro e l'elettrolita di supporto in eccesso. In queste condizioni si registra come varia la corrente che passa nel circuito, dovuta al processo di scarica, in funzione del tempo: si otterranno segnali diversi a seconda che la soluzione sia in quiete o agitata.

- soluzione quiescente: se non si agita la soluzione, la scarica di A_{ox} riduce immediatamente la sua concentrazione nei pressi dell'elettrodo (sulla sua superficie in pochi millisecondi la concentrazione si riduce a zero) e quindi si forma un gradiente di concentrazione $\Delta C = (C - C_0)$, che innesca la diffusione di A_{ox} dal corpo della soluzione (a concentrazione C) fino alla superficie dell'elettrodo (a concentrazione C_0). Nel tempo (pochi secondi) il gradiente di concentrazione si estende, fino a stabilizzarsi a circa 30 μm dalla superficie dell'elettrodo, e quindi A_{ox} deve diffondere da distanze sempre maggiori: ciò provoca una diminuzione di i_F rispetto al valore iniziale; in modo analogo decresce nel tempo la corrente capacitativa i_C



Il fenomeno diffusivo che si verifica è descritto dalla **legge di Cottrell**:

$$i = n \cdot F \cdot A \cdot C \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}}$$

i : corrente elettrica (mA), in questo caso è la corrente faradica i_F

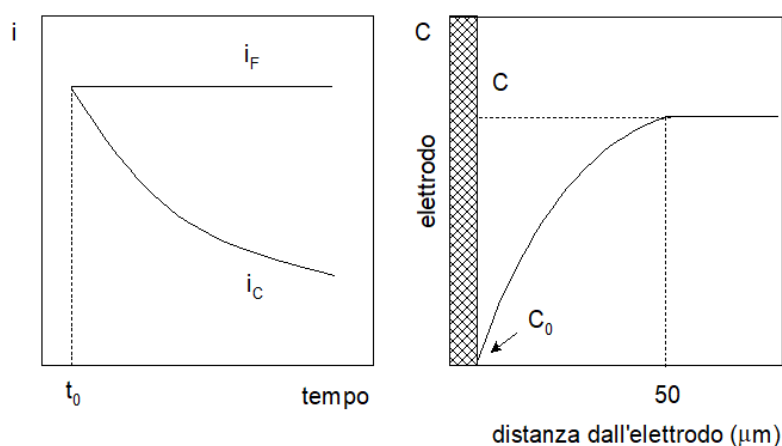
n : numero di elettroni scambiati nel processo redox che avviene sull'elettrodo

F : costante di Faraday (96500 Coulomb)

A: area dell'elettrodo (cm²)
 C: concentrazione dell'analita nel corpo della soluzione (M)
 D: coefficiente di diffusione della specie che si scarica (cm²/s)
 t: tempo (s) trascorso dall'istante da cui è stato applicato il potenziale all'elettrodo

Una volta che si utilizza un certo sistema con un determinato analita, a parità di tempo t trascorso, conglobando tutti i termini costanti, si può scrivere che $i = K \cdot C$ cioè la corrente misurata è direttamente proporzionale alla concentrazione della specie elettroattiva presente nel corpo della soluzione, che non viene sostanzialmente alterata dalla piccolissima quantità di analita che viene scaricata nelle immediate vicinanze dell'elettrodo di lavoro. Questa considerazione può essere sfruttata per l'analisi quantitativa.

- soluzione agitata: se la soluzione viene agitata vigorosamente ma senza eccessive turbolenze, la specie A_{ox} affluisce con continuità all'elettrodo e quindi i_F rimane costante nel tempo. Ciò sembra strano, perché i moti convettivi dovuti all'agitazione dovrebbero favorire la convezione e la migrazione rispetto alla diffusione. In realtà, a causa degli attriti tra la soluzione e l'elettrodo, mano a mano che ci si avvicina a quest'ultimo, il moto tende a farsi laminare: il flusso laminare che si produce è dovuto ad una serie di straterelli di liquido adiacenti che scorrono l'uno sull'altro parallelamente alla superficie dell'elettrodo. La velocità dello strato a contatto dell'elettrodo è praticamente nulla: tale strato, di spessore variabile da 10 a 100 μm, mediamente di circa 50 μm, è detto **strato di Nernst** ed al suo interno il trasporto di A_{ox} verso l'elettrodo avviene unicamente per diffusione, proprio come nel caso della soluzione in quiete.



Lo spessore dello strato di Nernst è espresso dalla relazione: $\delta = (D \cdot \pi \cdot t)^{1/2}$ dove δ è lo spessore di tale strato ed il significato degli altri termini è stato già chiarito in precedenza. In soluzione agitata, il valore stazionario di corrente elettrica i_l (detta corrente limite i_l) che si misura è dato da:

$$i_l = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot D \cdot C}{\delta} \quad i_l = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot D \cdot C}{(D \cdot \pi \cdot t)^{1/2}} = n \cdot F \cdot A \cdot C \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}}$$

Sostituendo l'espressione di δ si ottiene la stessa relazione che descrive il fenomeno in soluzione quiescente (legge di Cottrell) ed è ovvio che sia così, in quanto le condizioni operative sono del tutto analoghe. In definitiva anche in soluzione agitata, conglobando tutti i termini costanti della suddetta equazione, si può scrivere:

$i = K \cdot C$ cioè la corrente faradica che attraversa il circuito è direttamente proporzionale alla concentrazione della specie elettroattiva presente nel corpo della soluzione e quindi, anche in soluzione agitata, si può sfruttare questa relazione per effettuare analisi quantitative.

3. Esperimento fondamentale (2): scansione di potenziale

L'esperimento fondamentale elementare (a potenziale costante) descritto in precedenza permette di raccogliere segnali che possono essere sfruttati per l'analisi quantitativa. In realtà i metodi voltammetrici utilizzano una scansione di potenziale, cioè una variazione del potenziale applicato all'elettrodo di lavoro (crescente o decrescente) in funzione del tempo: ciò permette di ottenere maggiori informazioni.

Se si utilizza un sistema con potenziale variabile nel tempo diventano importanti gli aspetti cinetici legati ai processi di scarica. Supponendo di applicare un potenziale adatto a processi di riduzione, chiamando A_{ox} la specie elettroattiva ossidata che verrà ridotta all'elettrodo di lavoro, indicando con v_1 la velocità di diffusione di A_{ox} e v_2 la velocità di scarica all'elettrodo, si possono avere vari casi:

- lo scambio elettronico è più veloce della variazione del potenziale e della diffusione, cioè $v_2 > v_1$. In questo caso, sulla superficie dell'elettrodo, le concentrazioni delle forma ossidata e ridotta che costituiscono la coppia redox elettroattiva sono correlate in ogni istante al potenziale dell'elettrodo mediante la legge di Nernst, cioè la realizzazione cinetica del processo si adegua alla previsione termodinamica (equilibrio). Il sistema redox è reversibile e la velocità dei processi di elettrodo è regolata unicamente dalla diffusione. E' il caso ottimale per applicazioni analitiche
- la velocità di trasferimento degli elettroni è minore della velocità di diffusione, cioè $v_2 < v_1$. Il sistema è "lento" cioè irreversibile e la sua cinetica è "in ritardo" a quella prevista dalla legge di Nernst
- la velocità di trasferimento degli elettroni è paragonabile alla velocità di diffusione, cioè $v_2 \approx v_1$. Il sistema ha caratteristiche intermedie ai due casi limite precedenti e la cinetica dei processi di elettrodo è regolata sia dalla diffusione che dal trasferimento di elettroni.

3.1. Il voltammogramma: si supponga di utilizzare un sistema ideale (ipotesi abbastanza vicina alla realtà nei casi di interesse analitico): il sistema risulta così rapido da obbedire completamente alla legge di Nernst, quindi è totalmente reversibile; inoltre si supponga che non vi siano interferenze in seguito a fenomeni di adsorbimento sull'elettrodo o reazioni chimiche collaterali. In queste condizioni la risposta del sistema, cioè la corrente che si registra al variare del potenziale dell'elettrodo di lavoro, è descritto dalle curve tensione/corrente tipiche dell'elettrolisi.

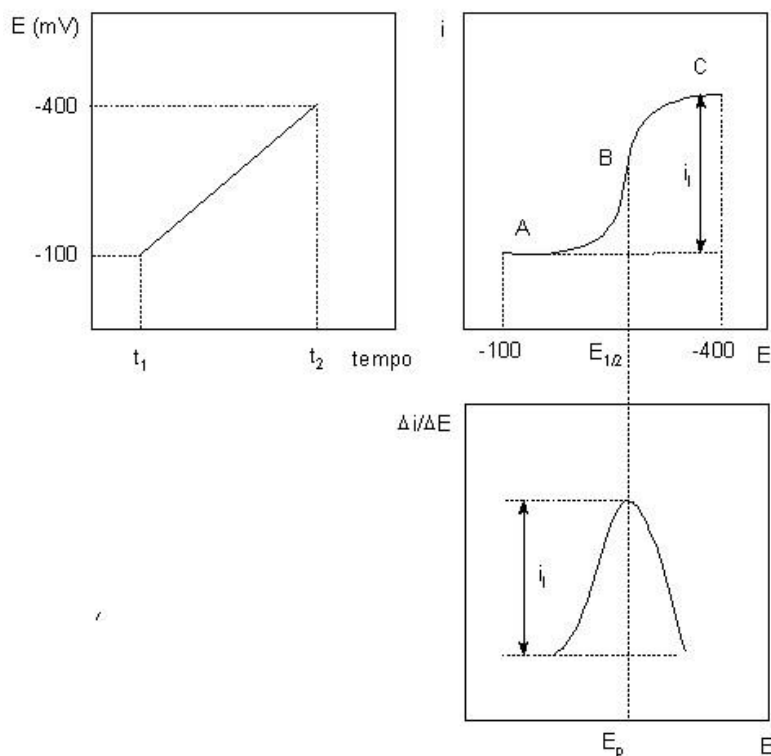
Applicando una scansione di potenziale lineare e non eccessivamente rapida, registrando la variazione della corrente faradica prodotta nel sistema in funzione del tempo, si ottiene una curva sigmoideale.

Si supponga di effettuare una scansione catodica (riduzione) di un'unica specie riducibile A_{ox} , partendo da un potenziale molto maggiore (più positivo ovvero meno negativo) della coppia redox e imponendo potenziali via via decrescenti, fino a raggiungere condizioni nettamente riducenti. Si adotta la convenzione che la corrente catodica sia positiva e i potenziali decrescono da sinistra verso destra sull'asse delle ascisse del grafico i/E . Per illustrare nei dettagli il fenomeno si consideri un caso concreto: la riduzione della specie Pb^{2+} in una soluzione con KCl 0,1 M come elettrolita di supporto, sottoposta a scansione catodica lenta, ad esempio da -100 mV a -400 mV su elettrodo fisso a goccia di Hg. In queste condizioni si ha la seguente coppia redox:



la coppia obbedisce in ogni istante alla legge di Nernst per cui il potenziale che assume l'elettrodo di lavoro è correlato alle concentrazioni dalla relazione:

$$E = E^0 + \frac{S^*}{2} \log \frac{[Pb^{2+}]}{[Pb(Hg)]}$$



La curva sigmoideale che si ottiene (voltammogramma) si può dividere in 3 diversi tratti caratteristici:

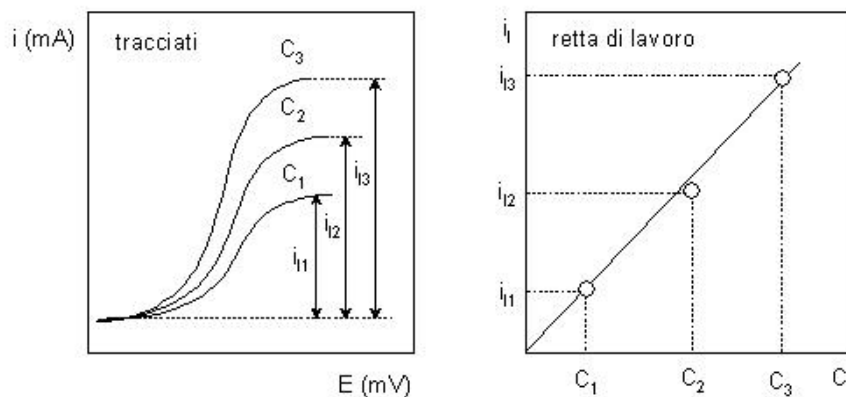
Corrente residua (tratto A): in questo tratto il potenziale applicato non è sufficiente a provocare la scarica di Pb^{2+} e quindi la corrente che si misura nel circuito è molto bassa ed è detta corrente residua. E' dovuta a cause diverse: la caduta ohmica del circuito, la scarica di impurezze o tracce di ossigeno, la corrente capacitativa ed il rumore di fondo del sistema di misura.

Onda (tratto B): quando, durante la scansione, il potenziale si avvicina a quello della coppia redox in analisi, la corrente comincia ad innalzarsi bruscamente a causa dell'inizio della riduzione degli ioni Pb^{2+} a Pb metallico, che si scioglie nell'elettrodo a goccia di Hg formando l'amalgama. Sulla superficie dell'elettrodo si crea il gradiente di concentrazione che in pochi millisecondi si allontana dalla superficie dello stesso fino a stabilizzarsi, creando lo strato attraverso il quale avviene la diffusione degli ioni Pb^{2+} dal corpo della soluzione. In questo tratto la velocità di diffusione è direttamente proporzionale al gradiente di concentrazione. Mano a mano che il potenziale diminuisce (cioè diventa più riducente), cresce il numero di ioni che si scaricano, perché, essendo il sistema totalmente reversibile, il potenziale di equilibrio deve seguire la legge di Nernst, che impone una diminuzione della concentrazione della specie ossidata rispetto a quella ridotta. Di conseguenza il gradiente di concentrazione aumenta insieme alla velocità di diffusione e con essi la corrente faradica. Ad un certo punto la concentrazione di Pb^{2+} è ridotta alla metà del valore iniziale e la corrente che attraversa il circuito è la metà di quella massima: il potenziale corrispondente è detto **potenziale di mezz'onda (o semionda)** e viene indicato con $E_{1/2}$. Il valore di $E_{1/2}$ è abbastanza vicino, tenendo conto dell'ambiente ionico ed in particolare dell'elettrolita di supporto, al valore di E^0 per la coppia redox analizzata: quindi $E_{1/2}$ costituisce il parametro qualitativo dell'analisi voltammetrico/polarografica, cioè quello che permette di riconoscere la specie elettroattiva.

Corrente limite di diffusione (tratto C): superato il punto di flesso della curva, corrispondente a $E_{1/2}$, la corrente sale più lentamente, fino a raggiungere un "plateau" (cioè un gradino), che corrisponde ad una situazione stazionaria in cui i non aumenta più al variare di E . A potenziali così riducenti, gli ioni Pb^{2+} diffondono alla massima velocità e tutti quelli che raggiungono l'elettrodo vengono immediatamente scaricati. La loro concentrazione attorno all'elettrodo è praticamente zero ed il gradiente di concentrazione ha raggiunto il suo valore massimo, che dipende solo dalla concentrazione iniziale dell'analita. La concentrazione dell'analita si può infatti supporre che non cambi durante la scansione, in quanto sia le piccole dimensioni dell'elettrodo che la breve durata dell'analisi fanno sì che la quantità di ioni Pb^{2+} scaricata sia trascurabile. Ciò conferma che i metodi voltammetrici e polarografici "assaggiano" la soluzione, provocando un elettrolisi del tutto trascurabile.

La corrente che fluisce in queste condizioni è detta **corrente limite o di diffusione** (i_l o i_d) e, sia per soluzioni quiescenti che agitate, vale: $i_l = K \cdot [A_{ox}]$ conglobando nella costante K tutte le variabili che assumono valore costante nel corso dell'analisi.

Questa relazione permette l'analisi quantitativa: ad esempio si può costruire una retta di lavoro riportando i_l in funzione della concentrazione C di vari standard, sottoposti a scansione di potenziale nelle stesse condizioni, utilizzando in seguito tale grafico per ricavare la concentrazione incognita di un campione.

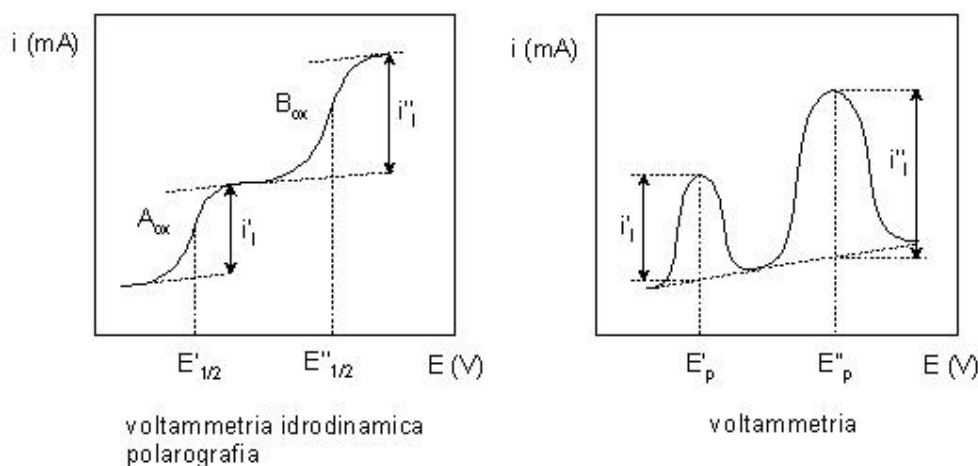


Elaborando matematicamente il segnale si può trasformare la curva sigmoideale nella sua derivata prima, che permette di misurare meglio i parametri qualitativi e quantitativi:

- $E_{1/2}$ diventa il potenziale corrispondente al massimo della derivata prima e perciò detto **potenziale di picco** E_p
- L'altezza del picco è proporzionale a i_l ed è quindi facilmente valutabile

Tutti i moderni apparecchi voltammetrici e polarografici permettono di ottenere **picchi in derivata** rispetto al segnale originale.

Se vi sono due o più specie elettroattive che si scaricano a potenziali diversi possono essere rilevate e daranno origine a più curve sigmoideali (nel caso della voltammetria idrodinamica e della polarografia) o più picchi (nel caso della voltammetria) in successione:



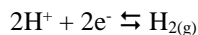
Se il sistema analizzato non è ideale si hanno distorsioni ed asimmetrie nella formazione dell'onda sigmoideale e del picco corrispondente, che non permettono di correlare in modo soddisfacente il segnale elettrico e la concentrazione ionica (come ad esempio il sistema Ni^{2+}/Ni) e quindi in questi casi occorre utilizzare particolari tecniche analitiche.

4. Elettrodo di lavoro

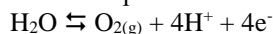
La gamma di tensioni con le quali è possibile lavorare con le tecniche voltammetrico/polarografiche dipende da vari fattori:

- solvente in cui si effettua l'analisi;
- natura chimica e caratteristiche di superficie dell'elettrodo di lavoro;
- elettrolita di supporto;
- sensibilità dello strumento di misura.

In ambiente acquoso, caratteristico della maggior parte dei campioni che si possono analizzare, per un processo di riduzione catodica il campo di utilizzo è limitato dalla scarica dell'idrogeno:

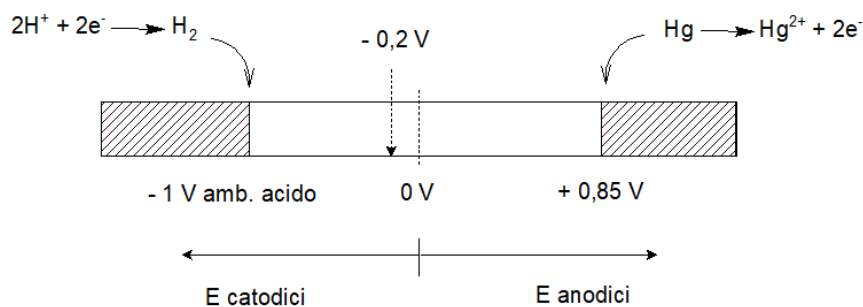


Viceversa per una ossidazione anodica la limitazione è dovuta di solito all'ossidazione dell'acqua:



Queste due reazioni delimitano la "finestra" di potenziale che si può utilizzare nella scansione. La natura chimica dell'elettrodo di lavoro svolge un ruolo essenziale a causa delle sovratensioni di scarica che può determinare, favorendo o sfavorendo determinati processi di scarica.

4.1. Elettrodo di mercurio: il mercurio rappresenta un ottimo materiale per riduzioni catodiche, a causa della sua elevata sovratensione di scarica per l' H_2 , che non si verifica fino a -1 V in ambiente acido e -2 V in ambiente basico, contro un potenziale di scarica teorico (riferito al SSC) di -0,2 V.



Questo fenomeno permette di utilizzare un elettrodo a goccia pendente di Hg per il dosaggio di quasi tutti i metalli, che su di esso riescono a ridursi prima dell'idrogeno. Il mercurio non è molto adatto, al contrario, per ossidazioni anodiche, a causa della sua tendenza ad ossidarsi prima dell'acqua, che richiede + 1,23 V:



L'elettrodo a goccia pendente di Hg può essere facilmente rinnovato al termine di ogni scansione (basta fare cadere la goccia!) oppure durante la scansione stessa (polarografia) e quindi non richiede complesse operazioni di pulizia per allontanare gli analiti già scaricati. Nel caso di riduzioni catodiche, molti metalli formano amalgame col Hg e ciò ne favorisce il processo di scarica. Tuttavia vi è anche uno svantaggio: Hg è tossico,

anche se i moderni apparecchi sono perfettamente sigillati; inoltre evapora lentamente anche se conservato sotto battente di acqua e quindi vaporizzandosi nell'aria la inquina.

4.2. Elettrodi solidi: soprattutto per voltammetrie anodiche si utilizzano microelettrodi di Pt, Au e C vetroso, che sono limitati a potenziali maggiori di 1 V dall'ossidazione dell'acqua. Hanno lo svantaggio di richiedere, tra un'analisi e l'altra, lenti e complessi processi di pulizia per allontanare dalla loro superficie le sostanze dovute alla scarica dell'analita. Tuttavia si prestano ad essere modellati secondo opportune geometrie ed usati in sistemi rotanti in voltammetria idrodinamica

5. Metodi voltammetrici

Si sono evolute numerose tecniche a partire dalle intuizioni iniziali di Heyrowsky, basate su due varianti principali della scansione di potenziale: in soluzione quiescente oppure in soluzione agitata. Le varie tecniche sono:

- **voltammetria:** si opera in condizioni di quiescenza della soluzione; la scansione di potenziale è più o meno rapida e si registra in vari modi la corrente che passa nel circuito. Si utilizza un elettrodo stazionario (a goccia pendente di Hg o solido) e si può attuare un'opportuna elaborazione del segnale rilevato;
- **voltammetria idrodinamica:** si effettua una scansione di potenziale relativamente lenta, facendo in modo che la concentrazione di depolarizzante (cioè dell'analita, ovvero della sostanza elettroattiva destinata alla scarica) rimanga costante vicino all'elettrodo in vari modi: mediante agitazione meccanica della soluzione o rotazione dello stesso elettrodo;
- **polarografia:** si effettua una scansione lenta di potenziale su un elettrodo a goccia di Hg che cade ritmicamente da un capillare (elettrodo di Hg a goccia battente), in modo da assicurare il rimescolamento della soluzione ed il rinnovo dell'interfaccia tra elettrodo e soluzione analitica.

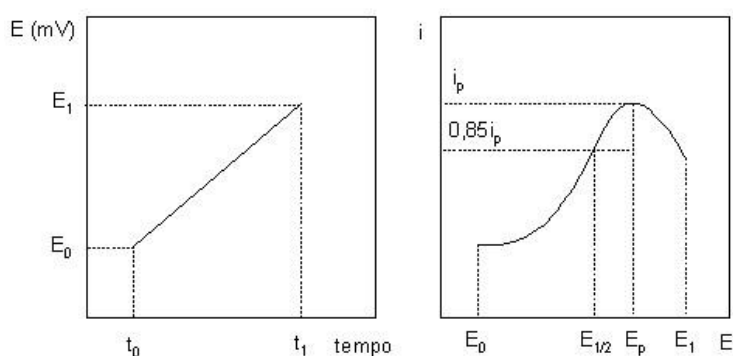
Le numerose varianti di queste 3 tecniche fondamentali differiscono tra loro per diversi fattori (tipo di elettrodo, modo di scansione del potenziale, modo di raccolta del segnale) ma possono essere comparate considerando i seguenti **parametri analitici:**

- **risoluzione:** minima differenza (in mV) tra due potenziali di mezz'onda $E_{1/2}$ o di picco E_p adiacenti che permette di usare i tracciati a scopo analitico, cioè di distinguere tra due analiti diversi;
- **separabilità:** massimo rapporto tra le concentrazioni di due specie i cui segnali adiacenti (onde o picchi) possono essere risolti uno dall'altro. Per esempio una separabilità 1 a 100 significa che se la concentrazione di una specie è 100 volte più grande dell'altra, non si possono ottenere picchi separabili tra di loro;
- **limite di rivelabilità:** minima concentrazione che può essere determinata.

I metodi voltammetrici hanno, rispetto a quelli polarografici, migliori limiti di rilevabilità (cioè sono più bassi), maggiore precisione e tempi di lavoro spesso molto rapidi. Hanno applicazioni soprattutto quantitative ma vengono anche usati per vari studi teorici sulle coppie redox.

La scarica dell'analita inquina la superficie dell'elettrodo che deve essere pulita prima di una successiva scansione, operazione facilissima se si tratta di un elettrodo a goccia di Hg. La possibilità di automatizzare il metodo ha condotto a realizzare metodi per l'analisi a flusso continuo, utilizzate nel controllo di processi produttivi, e di rivelatori per HPLC.

5.1. Voltammetria a scansione rapida lineare: è indicata come Rapid Scan Voltammetry - **RSV** o Linear-Sweep Voltammetry - **LSV**. E' la più semplice tra le tecniche voltammetriche e consiste nell'applicare a un microelettrodo stazionario (a goccia pendente di Hg o allo stato solido) un potenziale che varia in modo lineare e molto rapido nel tempo (20-100 mV/s), partendo da valori a cui non avviene la scarica della specie che si vuole analizzare presente in soluzione. Si ottiene il seguente grafico:

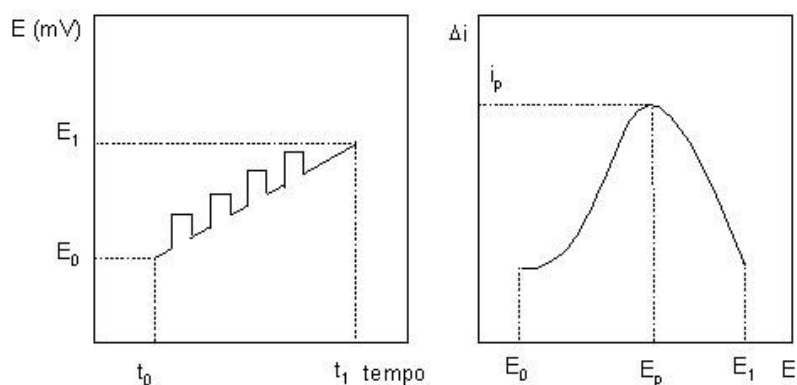


In questo caso non si ottiene la classica onda ma un picco asimmetrico la cui altezza, detta corrente di picco i_p , è nettamente più elevata rispetto a quella dell'onda che si otterrebbe con una scansione lenta. Infatti in caso di scansione lenta la corrente che si registra dipende solo dalla diffusione della specie che si scarica mentre con la scansione rapida il trasferimento di elettroni, nei pressi del potenziale di scarica, diventa così rapido da determinare il veloce richiamo e la scarica istantanea di tutti gli ioni che si trovano vicino all'elettrodo di lavoro, determinando un valore di corrente di picco elevato. Di conseguenza la soluzione circostante si impoverisce di ioni e quindi la corrente, dopo un determinato valore di potenziale detto potenziale di picco E_p , invece di rimanere al valore di plateau tipico dell'onda sigmoidale, diminuisce e quindi il ramo superiore dell'onda "collassa" e forma il picco asimmetrico.

Il potenziale di semionda $E_{1/2}$ si legge in corrispondenza di $0,85 \cdot i_p$, data l'asimmetria del picco prodotto dalla scansione di potenziale ed è il parametro qualitativo. Il valore di i_p , è il parametro quantitativo; si producono vari standard a concentrazione nota dell'analita, si registrano altrettanti voltammogrammi nelle stesse condizioni, ed infine si riportano i relativi valori di i_p in una retta di lavoro oppure si possono utilizzare altri metodi di correlazione del segnale strumentale con la concentrazione (aggiunte standard, ecc.)

Il metodo è molto sensibile ma il limite di rilevabilità non è particolarmente basso (qualche mg/l), perché la corrente capacitativa aumenta con l'aumentare della velocità di scansione del potenziale e non può essere del tutto eliminata con accorgimenti elettronici. La risoluzione è di circa 40 mV, la separabilità di circa 1 a 400.

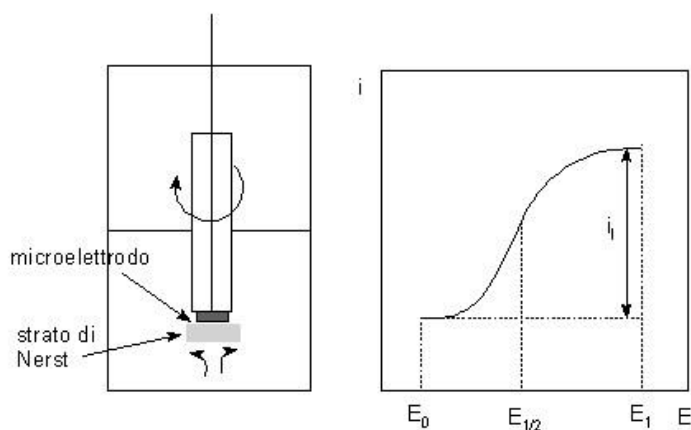
5.2. Voltammetria differenziale a impulsi: viene indicata come Differential Pulse Voltammetry - **DPV**. In questo caso al microelettrodo di Hg si applicano sia una scansione lineare di potenziale sia una serie periodica (ogni 0,5-5 secondi) di impulsi di tensione sovrapposti, di durata e ampiezza costanti. Registrando la corrente che passa nel circuito si ottiene il seguente grafico, riportando come varia Δi 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 capacitativa, 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. La DPV è una tecnica molto diffusa con vaste applicazioni, con una risoluzione di circa 40 mV ed una separabilità di 1 a 10.000.

5.3. Voltammetria idrodinamica: in questa tecnica il rinnovo della soluzione a contatto con il microelettrodo di lavoro (e quindi l'afflusso costante della specie analitica) viene garantito mediante agitazione della soluzione. Vi sono diverse varianti del metodo:

1. sistemi con elettrodo stazionario e soluzione agitata;
2. sistemi con elettrodo solido rotante e soluzione quiescente. La rotazione dell'elettrodo provoca il rimescolamento della soluzione e la formazione di uno strato laminare attorno all'elettrodo (strato di Nernst); la lamina liquida aderente all'elettrodo è praticamente immobile e attraverso di essa si realizza la diffusione della specie elettroattiva, grazie allo stabilirsi di un gradiente di concentrazione. Questo sistema è analogo al caso 1 e lo ha sostituito grazie alla maggiore riproducibilità;
3. sistemi con cella a flusso in cui la soluzione attraversa un elettrodo tubolare a velocità costante, garantendo il rinnovo della soluzione a contatto con l'elettrodo.

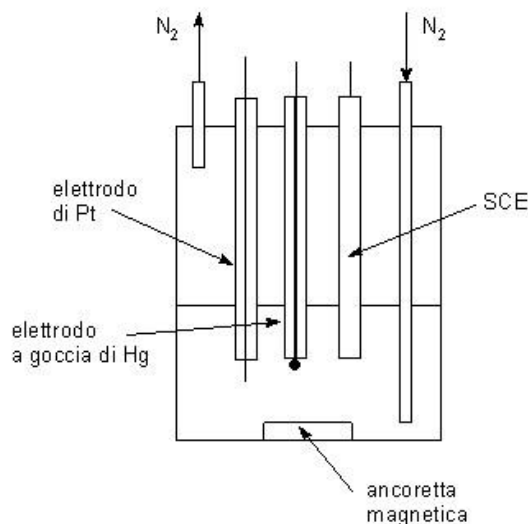


Nella voltammetria a disco rotante, detta Rotating Disk Voltammetry - **RDV** e nella voltammetria ad anello e disco rotante, detta Rotating Ring-Disk Voltammetry - **RRDV** si usano microelettrodi rotanti che provocano il ricambio della soluzione.

La scansione di potenziale determina il classico tracciato con curva sigmoideale, che permette di determinare i parametri analitici $E_{1/2}$ (qualitativo) e i_1 (quantitativo)

6. Polarografia

La polarografia è simile ai metodi voltammetrici: opera in soluzione agitata e, nella versione classica, utilizza un elettrodo a goccia di Hg cadente. Lo schema di una **cella polarografica** è il seguente:

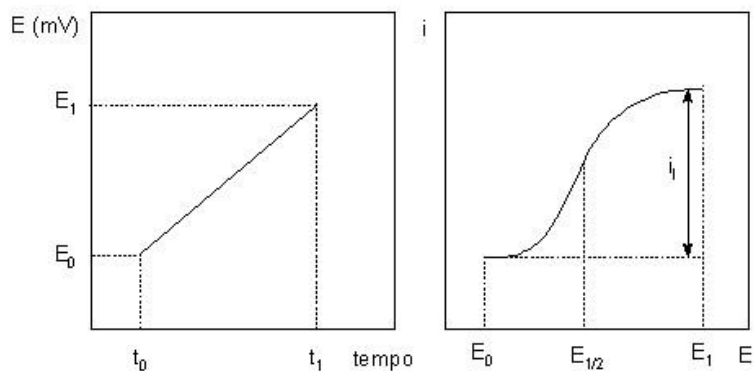


- elettrodo di lavoro: costituito da un capillare collegato ad una riserva di Hg; al termine del capillare si forma una goccia di Hg che si stacca con regolarità per opera della gravità oppure grazie all'azione di un martelletto meccanico. In questo modo si rinnova continuamente la superficie dell'elettrodo di lavoro;
- controelettrodo: di solito un filo di Pt necessario per la chiusura del circuito;
- elettrodo di riferimento: di solito un elettrodo a calomelano saturo (SCE) a potenziale costante.

Gli elettrodi sono collegati ad un potenziostato e ad un sistema di scansione del potenziale elettrico, che consentono di imporre con grande precisione ad ogni istante il potenziale desiderato all'elettrodo di lavoro. I segnali prodotti dalla cella vengono raccolti ed elaborati mediante un PC che regola l'intero sistema e registra la corrente che passa nella cella.

Tramite un tubicino si insuffla N_2 con continuità per allontanare l' O_2 che potrebbe dare interferenze e quindi asimmetrie nelle onde polarografiche registrate. Oltreché dall'ingresso del gas, la soluzione viene agitata mediante un'ancoretta magnetica posta sul fondo della cella polarografica.

Data la tossicità del Hg e la sua volatilità, oggi si preferiscono elettrodi di nuova concezione, come ad esempio l'elettrodo a C vetroso: un disco di grafite dispersa in una matrice vetrosa, inserita a sua volta in un cilindro di Teflon



Nella polarografia si ottiene una curva sigmoideale dalla quale si possono misurare i noti valori di $E_{1/2}$ per l'analisi qualitativa e di i_1 per l'analisi quantitativa. Come per la voltammetria, anche in questo caso si utilizza un adatto elettrolita di supporto per ridurre la corrente di migrazione ionica.

Il campo di applicazione della polarografia è piuttosto vasto: principalmente riduzioni catodiche di vari metalli presenti in diversi campioni (leghe metalliche, acque, reflui, ecc.) ed in misura minore riduzione di alcune sostanze organiche riducibili, come la vitamina C in vari alimenti, o derivabili chimicamente in prodotti riducibili.