

Voltammetria

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

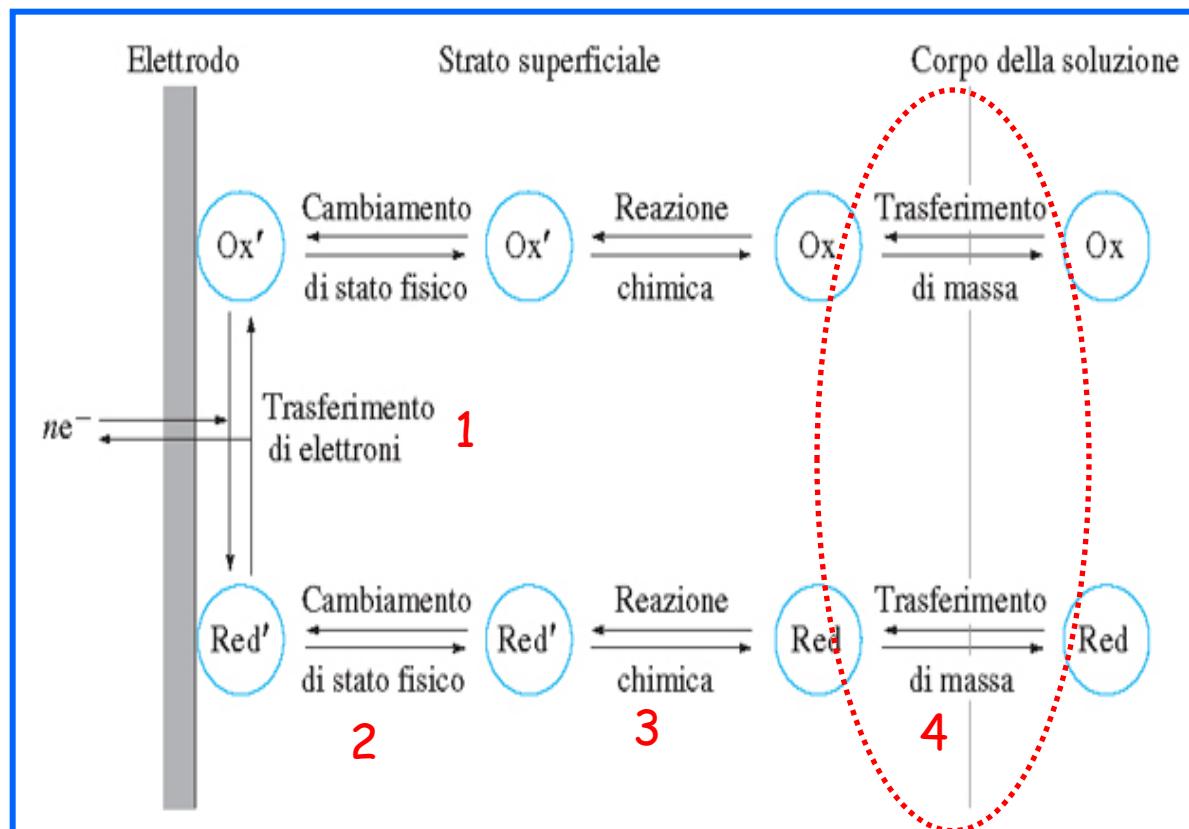
Rispetto alla potenziometria (e alla coulombometria), la voltammetria presenta due fondamentali differenze:

- 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 dal chimico cecoslovacco Jaroslav Heyrovsky nel 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 (metalli nobili, grafite, ecc.).

Polarizzazione di concentrazione

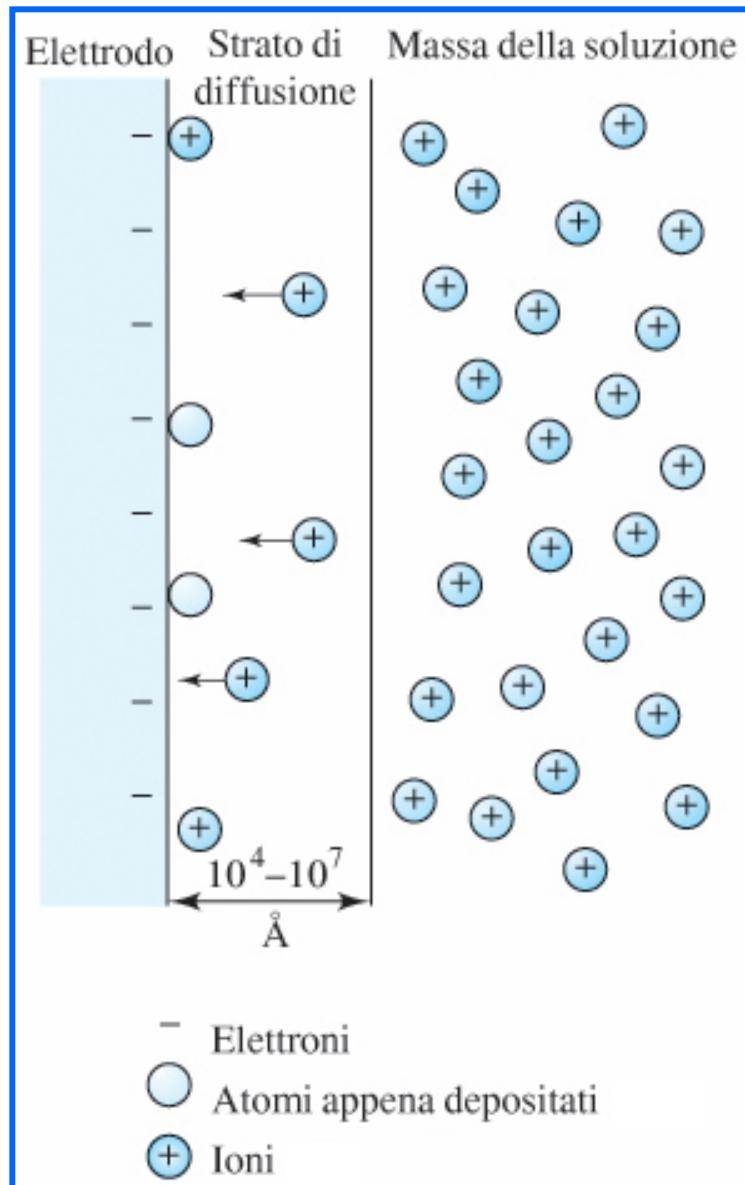
Nello schema generale dei possibili tipi di polarizzazione ad un elettrodo la polarizzazione di concentrazione rappresenta il processo 4, ossia il trasferimento di analita (detto anche "di massa") dal corpo della soluzione (*bulk*) verso l'elettrodo:



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

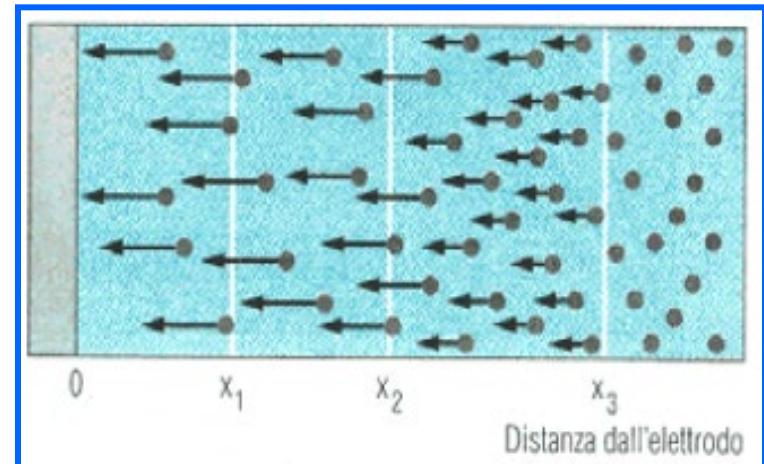
Questo sbilanciamento innesca una serie di meccanismi che tendono a riomogeneizzare la soluzione, trasportando cationi dalla massa della soluzione verso l'elettrodo

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.



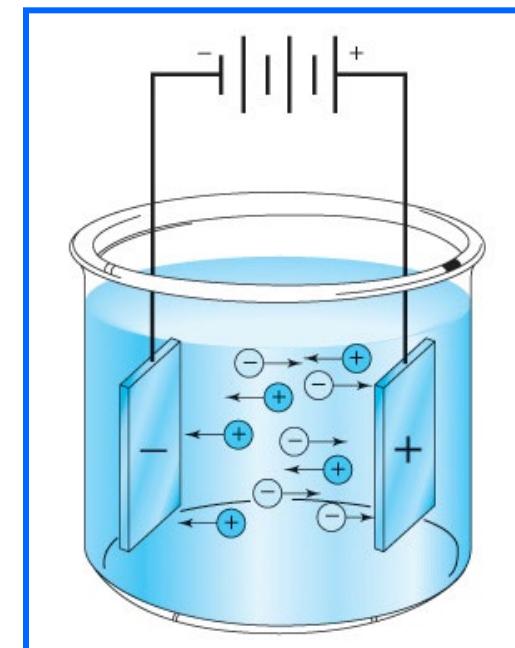
Il ripristino della concentrazione di Ox o Red può avvenire sostanzialmente mediante tre processi:

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



- ✓ **convezione**, ossia per effetto di gradienti di temperatura, pressione, densità, o 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:

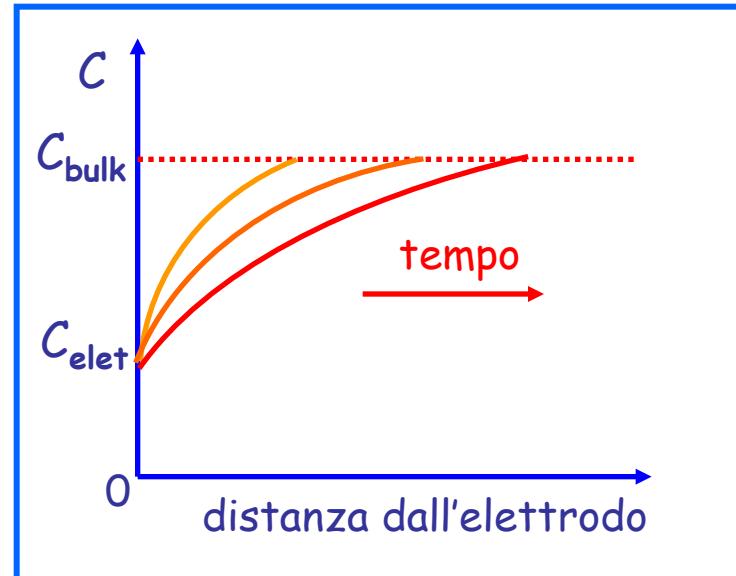
convezione - viene minimizzata evitando l'agitazione della soluzione, impedendo qualsiasi fonte di vibrazione a carico della cella elettrochimica e di gradienti di temperatura o pressione nella soluzione in essa contenuta;

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 in modo preferenziale, rispetto a quelli analitici e, al tempo stesso, non siano in grado di dare origine a reazioni agli elettrodi.

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

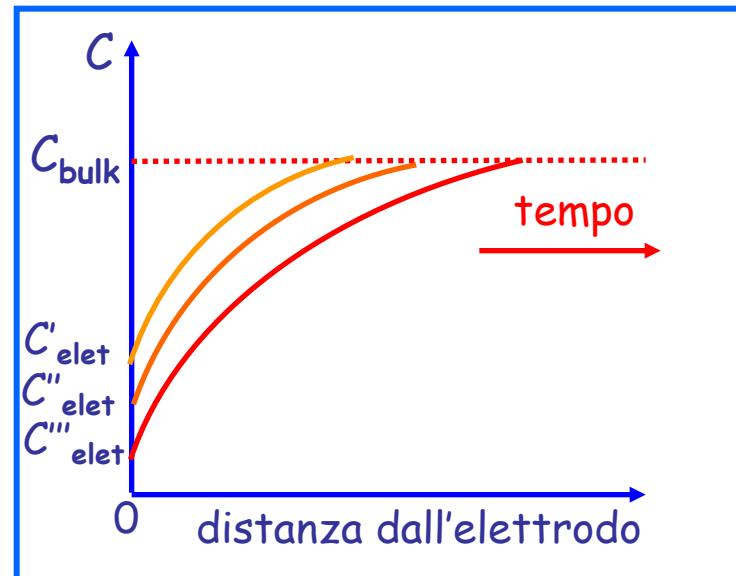
Profili di concentrazione dell'analita sotto controllo diffusionale

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:

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



In definitiva, la concentrazione C della specie Ox è una funzione della distanza dall'elettrodo (x) e 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 esempio espresso in moli/(cm² s)

A = superficie dell'elettrodo (cm²).

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

La risoluzione delle equazioni differenziali nel caso della diffusione lineare semi-infinita porta alla relazione:

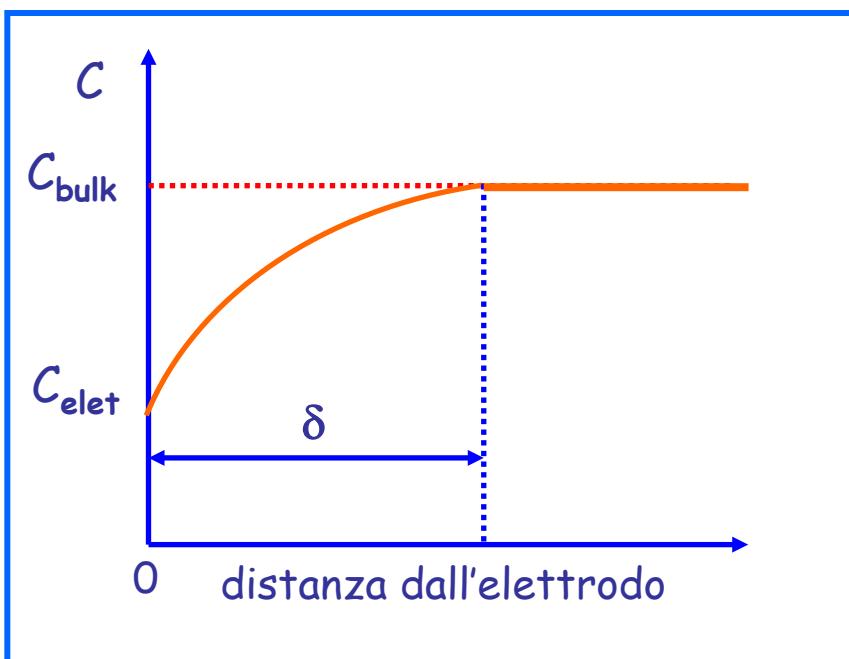
$$(\delta C / \delta x)_{x=0} = (C_{\text{bulk}} - C_{\text{elet}}) / \sqrt{\pi D t}$$

e quindi risulta:

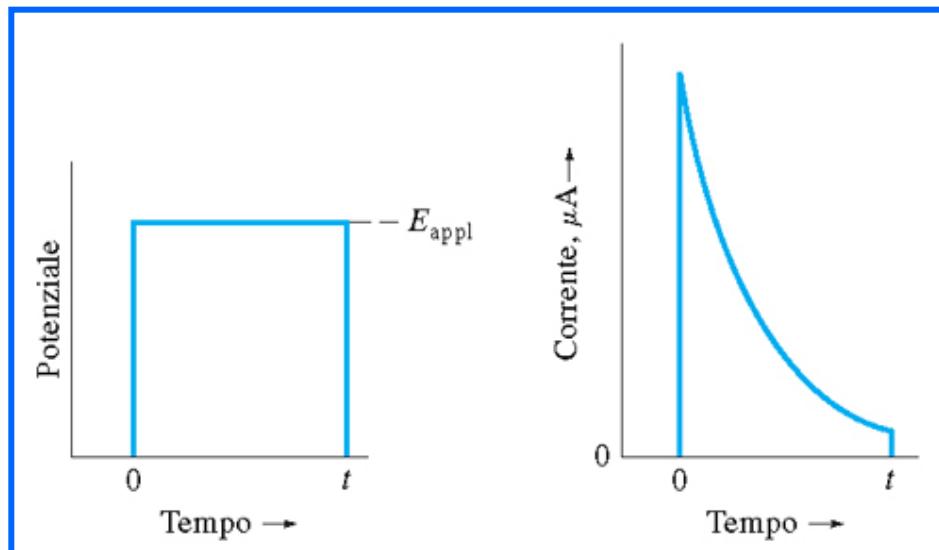
$$I = n F A D (C_{\text{bulk}} - C_{\text{elet}}) / \sqrt{\pi D t}$$

Equazione di Cottrell

Il termine $\sqrt{\pi D t}$ 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.

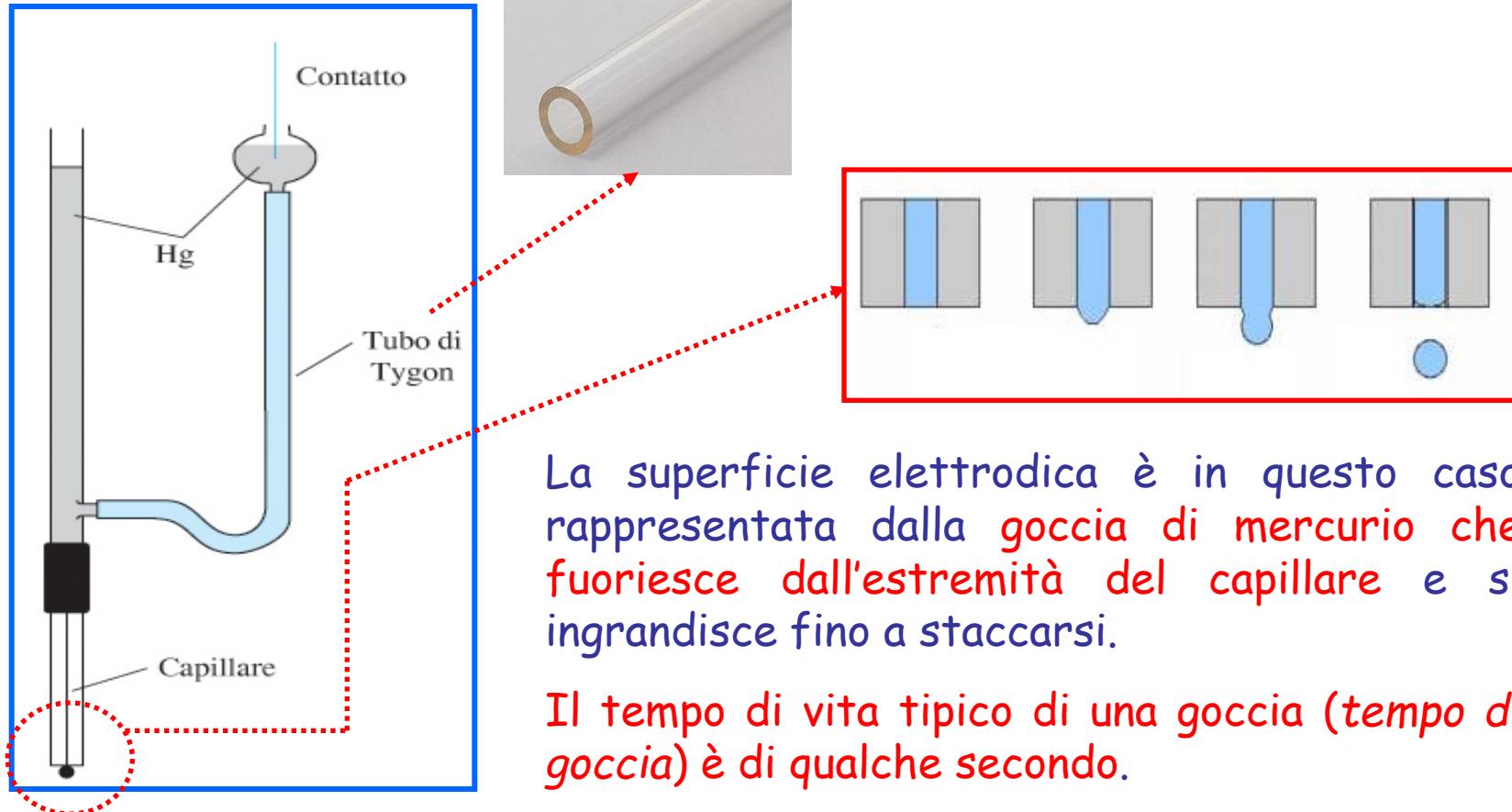


In base all'Equazione di Cottrell, se il potenziale non variasse nel tempo l'intensità di corrente su un elettrodo piano dovrebbe dipendere da $t^{-1/2}$:



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)**:



In questo caso l'espressione dello strato di diffusione diventa:

$$\delta = \sqrt{3/7 \pi D t}$$

A parità di tempo trascorso dall'applicazione del potenziale, lo strato è in questo caso meno ampio rispetto a quello che si forma su un elettrodo stazionario a causa dell'espansione della superficie elettrodica.

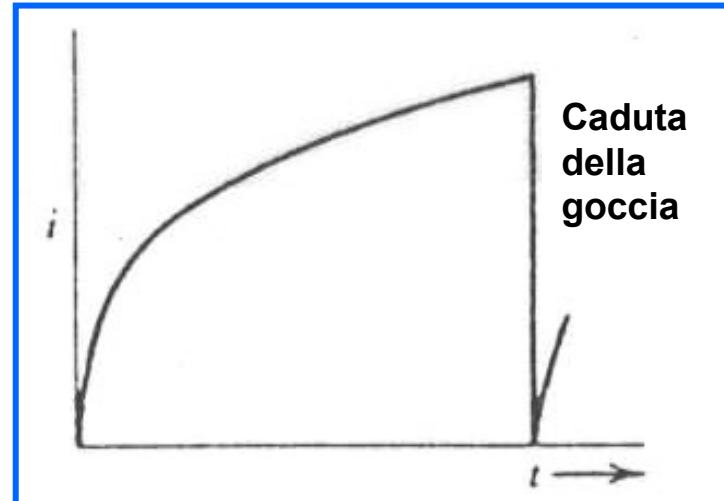
Inoltre: $A = 0.85 m^{2/3} + 2/3$ dove m è il flusso di mercurio attraverso il capillare (misurato in g/s).

Dall'Equazione generale $I = nFAD(C_{\text{bulk}} - C_{\text{elet}})/\delta$ si ottiene l'equazione dell'intensità di corrente durante il tempo di goccia:

$$I = 0.732 nFD^{1/2}m^{2/3} + 1/6 (C_{\text{bulk}} - C_{\text{elet}})$$

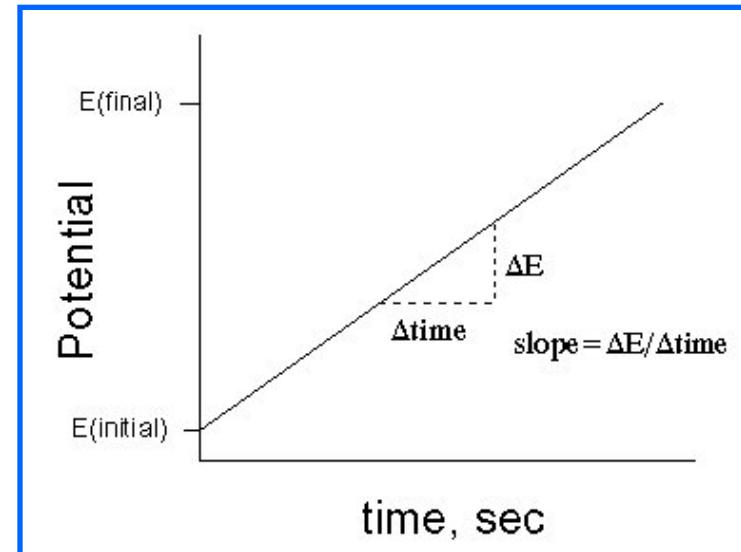
Equazione di Ilkovic

Come si può notare, la dipendenza dell'intensità di corrente dal tempo è completamente diversa da quella espressa dall'Equazione di Cottrell.



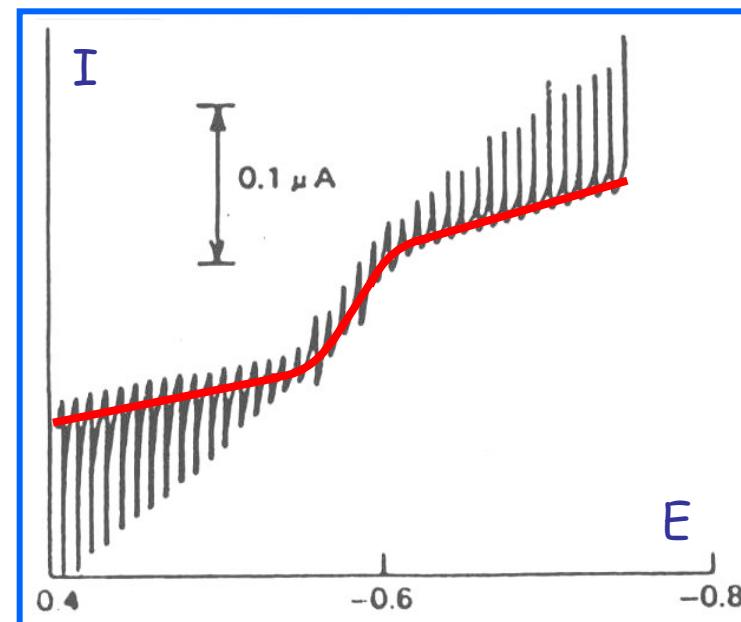
Una misura polarografica viene condotta variando in modo lineare il potenziale dell'elettrodo di mercurio (E), in direzione positiva/negativa a seconda che il processo redox sia un'ossidazione o una riduzione.

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 comunque notare, nel complesso, un caratteristico andamento sigmoidale (onda polarografica).



Equazione dell'onda polarografica

E' possibile ricavare l'equazione di un'onda polarografica partendo dalle equazioni di Nerst e di Ilkovic.

Per la generica semireazione redox (riduzione):



l'equazione di Ilkovic è

$$I = 0.732 nFD_{\text{Ox}}^{1/2} m^{2/3+1/6} (C_{\text{bulk}}^{\text{Ox}} - C_{\text{elet}}^{\text{Ox}}) = K(C_{\text{bulk}}^{\text{Ox}} - C_{\text{elet}}^{\text{Ox}})$$

essa si può esprimere anche in funzione delle **concentrazioni all'elettrodo e nel bulk della specie Red** (che migrerà dall'elettrodo verso il bulk della soluzione, dove la sua concentrazione è nulla):

$$I = 0.732 nFD_{\text{Red}}^{1/2} m^{2/3+1/6} (C_{\text{elet}}^{\text{Red}} - C_{\text{bulk}}^{\text{Red}}) = K'(C_{\text{elet}}^{\text{Red}})$$

In base all'Equazione di Nerst, considerando le concentrazioni paragonabili alle attività, si può scrivere:

$$E = E_0 - (RT/nF) \ln [Red]/[Ox] = E_0 + (RT/nF) \ln [Ox]/[Red]$$

dove le concentrazioni sono riferite alla superficie dell'elettrodo, quindi:

$$[Ox] = C_{elet}^{Ox} = (KC_{bulk}^{Ox} - I)/K \quad \text{mentre} \quad [Red] = C_{elet}^{Red} = I/K' \quad \text{dunque:}$$

$$E = E_0 + (RT/nF) \ln \frac{KC_{bulk}^{Ox} - I}{K} \frac{K'}{I}$$

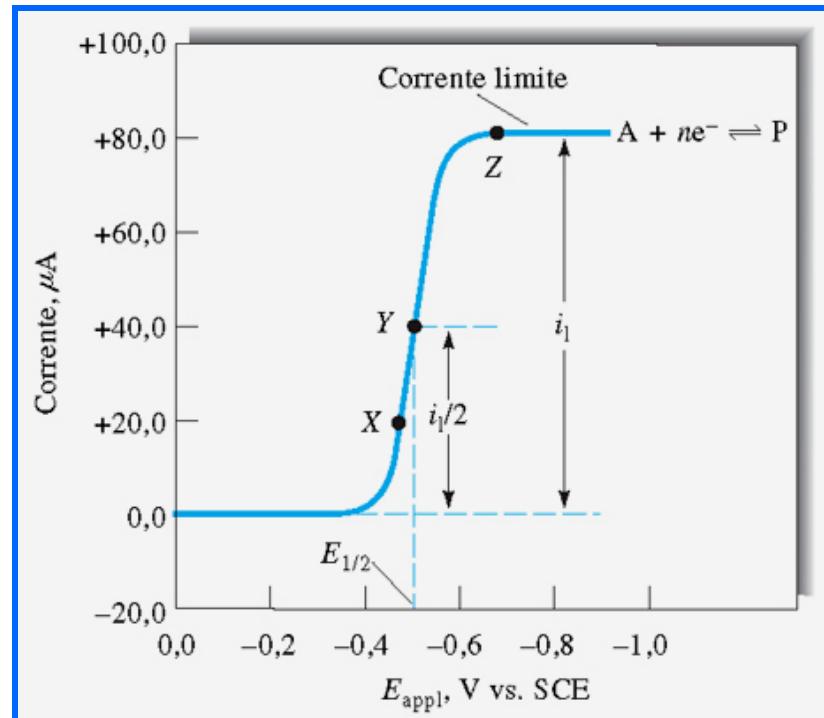
Esaminando una delle espressioni di I date dall'equazione di Ilkovic si nota che **essa può al massimo raggiungere il valore KC_{bulk}^{Ox}** , il che si verifica quando $C_{elet}^{Ox} = 0$. Tale valore viene definito **corrente limite di diffusione (I_l)** e corrisponde alla variazione di I osservata fra il primo e l'ultimo tratto dell'onda polarografica.

L'equazione di E diventa quindi:

$$E = E_0 + (RT/nF) \ln(K'/K) + (RT/nF) \ln \frac{I_l - I}{I}$$

Si può notare che quando $I=I_l/2$ l'ultimo termine si annulla. Il valore di E a cui ciò si verifica viene definito **potenziale di semi-onda**, $E_{1/2}$:

$$\begin{aligned} E_{1/2} &= E_0 + (RT/nF) \ln(K'/K) = \\ &= E_0 + (RT/nF) \ln(D_{\text{Red}}/D_{\text{Ox}})^{1/2} \end{aligned}$$



L'equazione dell'onda polarografica catodica è quindi:

$$E = E_{1/2} + (RT/nF) \ln \frac{I_l - I}{I}$$

Per un processo anodico l'equazione dell'onda polarografica è:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I}{I_i - I}$$

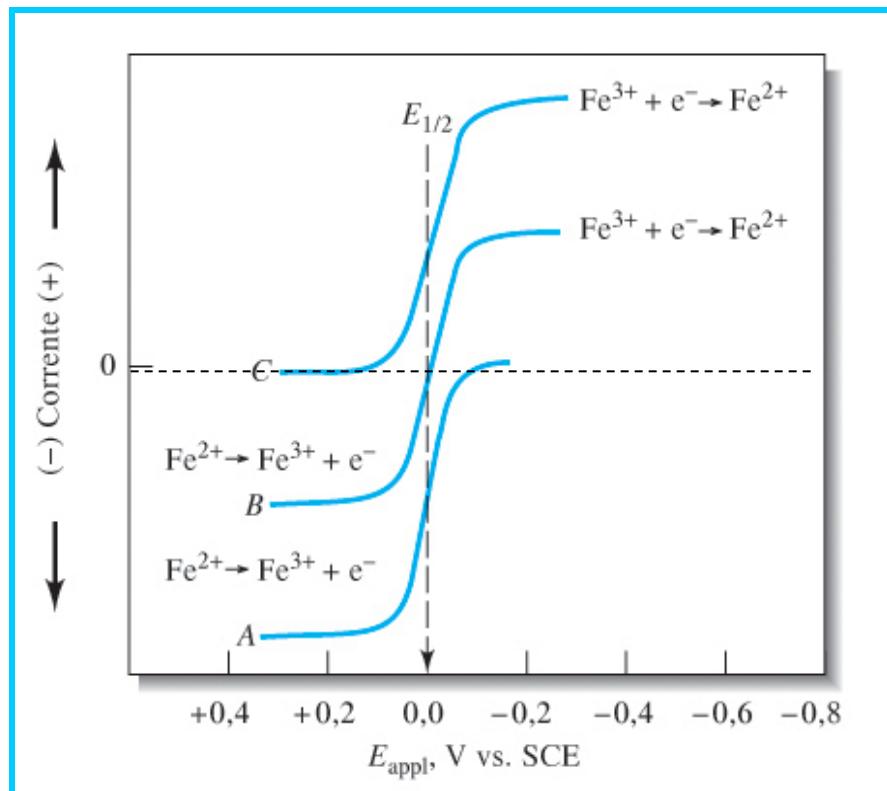
Nel caso di coppie redox come $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ è possibile osservare la combinazione delle due onde (curva B), catodica e anodica, quando i due ioni sono a concentrazione simile:

Curva C: $[\text{Fe}^{3+}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$

Curva A: $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$

Curva C: $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 0.5 \times 10^{-4} \text{ M}$

Si noti che, secondo la convenzione polarografica, la corrente anodica è negativa.



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

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

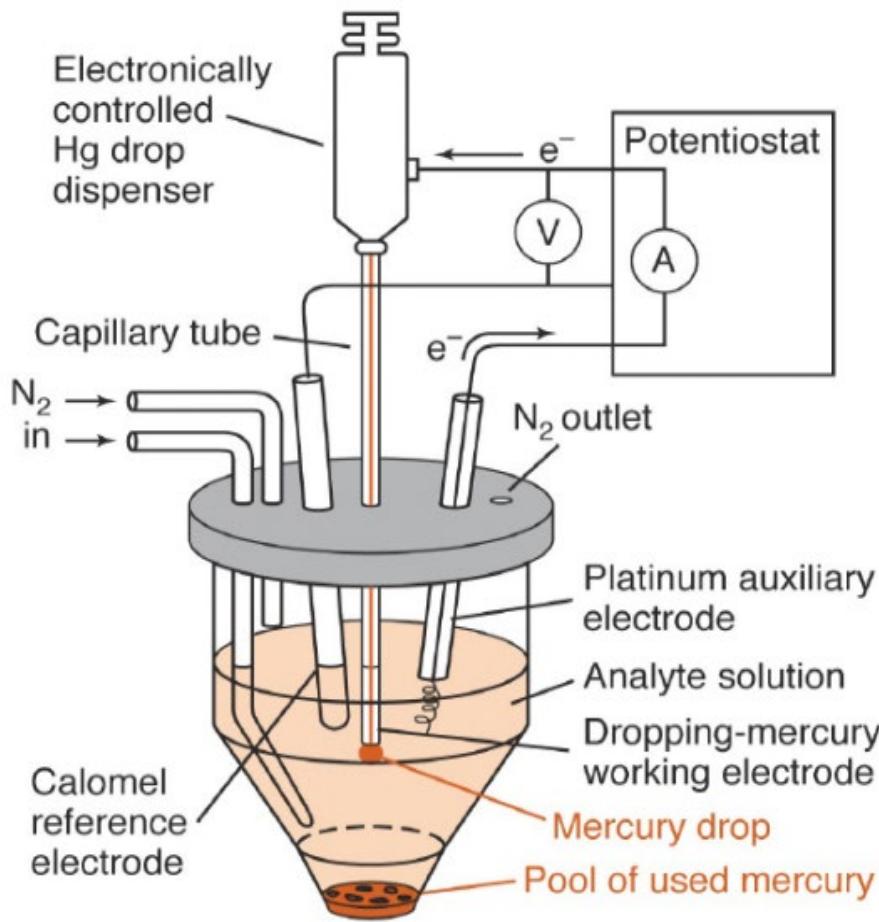
Le equazioni riportate finora per le onde polarografiche valgono rigorosamente soltanto se il trasferimento di massa per diffusione è lo stadio cinematicamente determinante dell'intero processo.

Il processo si definisce in tal caso polarograficamente reversibile.

Nel caso in cui altri stadi del processo, in particolare il trasferimento elettronico da/verso l'elettrodo, diventino quelli più lenti è necessario introdurre delle variazioni correlate alla cinematica elettrodica.

Strumentazione per la polarografia

Le misure polarografiche vengono effettuate tipicamente in una **cella elettrochimica a tre elettrodi**:

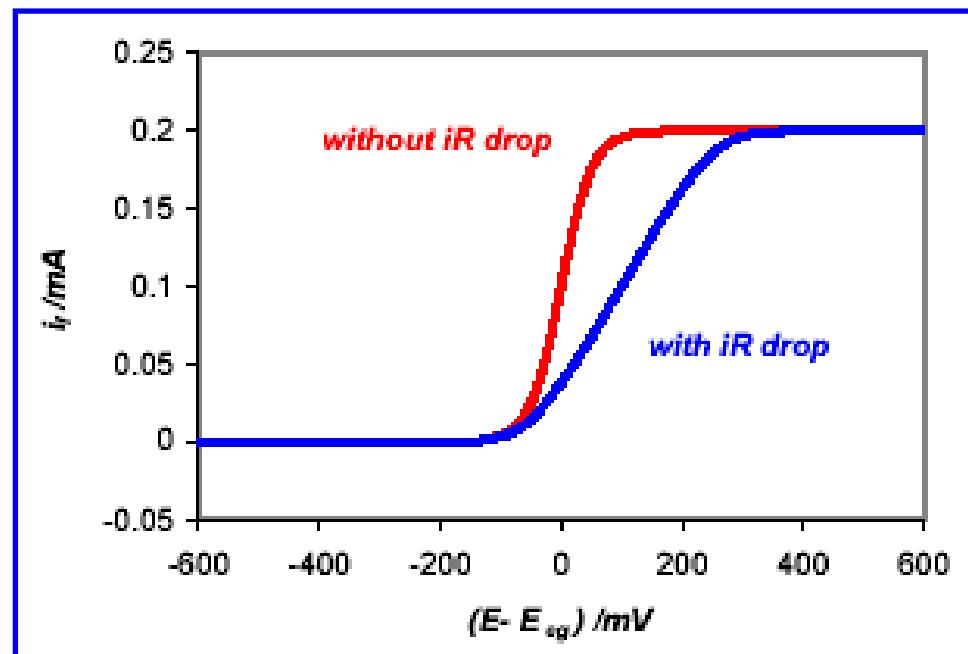


1. **Elettrodo di lavoro:** è quello su cui avviene la semi-reazione redox di interesse analitico; **in polarografia è a goccia di mercurio.** Un meccanismo controllato elettronicamente consente di far cadere la goccia ad intervalli di tempo regolari.
2. **Controelettrodo:** è l'elettrodo su cui avviene la seconda semi-reazione redox e può essere rappresentato da un filo di platino avvolto a spirale.
3. **Elettrodo di riferimento (SCE o Ag/AgCl)**

L'impiego di una configurazione di cella a tre elettrodi consente di correggere gli inconvenienti dovuti alla **caduta ohmica (*iR drop*)**, ossia la porzione della differenza di potenziale applicata fra l'elettrodo di lavoro ed il controelettrodo che viene spesa per mantenere il passaggio di corrente nella cella.

La caduta ohmica è data dal prodotto fra la resistenza di cella e l'intensità di corrente circolante.

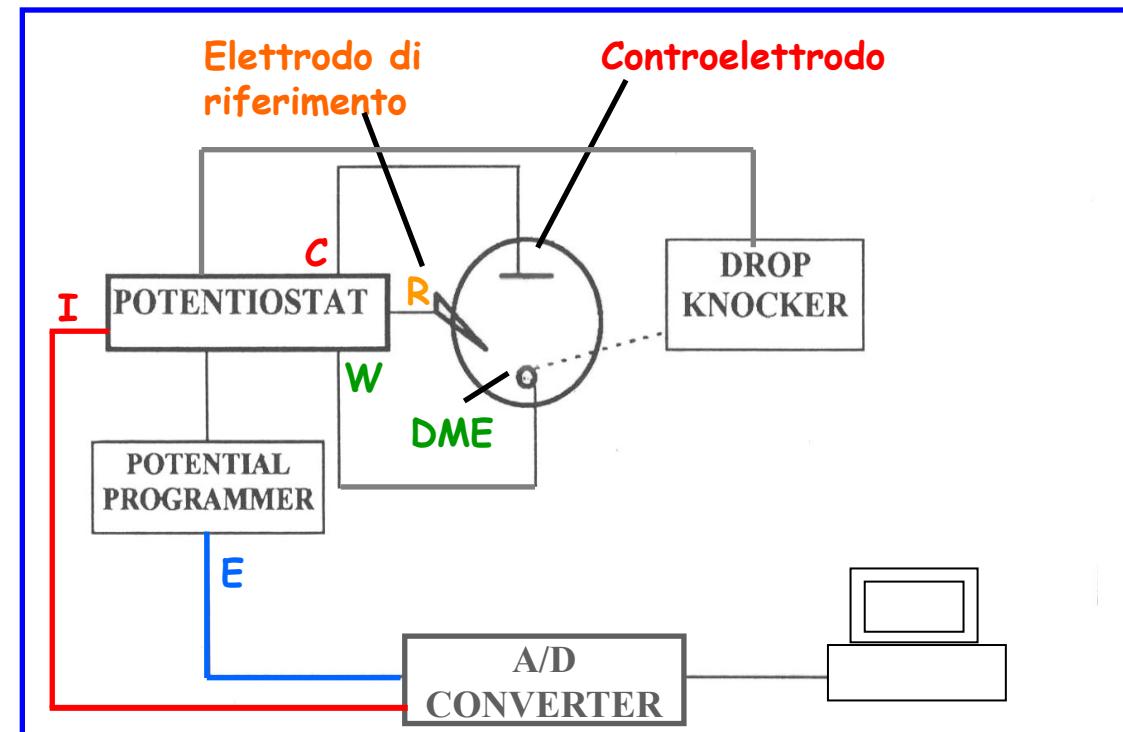
L'effetto della caduta ohmica è una **distorsione dell'onda polarografica**, che porterebbe a valori alterati del potenziale di semi-onda, dunque ad errori nell'individuazione della specie in esame:



L'espressione del potenziale applicato all'elettrodo di lavoro in termini di differenza rispetto a quello di un elettrodo di riferimento, non al controelettrodo, evita la presenza di tale distorsione.

Il potenziostato è l'apparecchiatura che controlla il potenziale applicato al DME.

Esso applica una differenza di potenziale variabile fra l'elettrodo di lavoro (W) ed il controelettrodo (C), in modo che quella fra W e R sia continuamente controllata.



Il programmatore di potenziale controlla la variazione nel tempo del potenziale dell'elettrodo di lavoro (E) rispetto all'elettrodo di riferimento (l'ascissa nel grafico dell'onda polarografica).

L'intensità di corrente, utilizzata come ordinata nel polarogramma (I), viene letta nel circuito che comprende W e C.

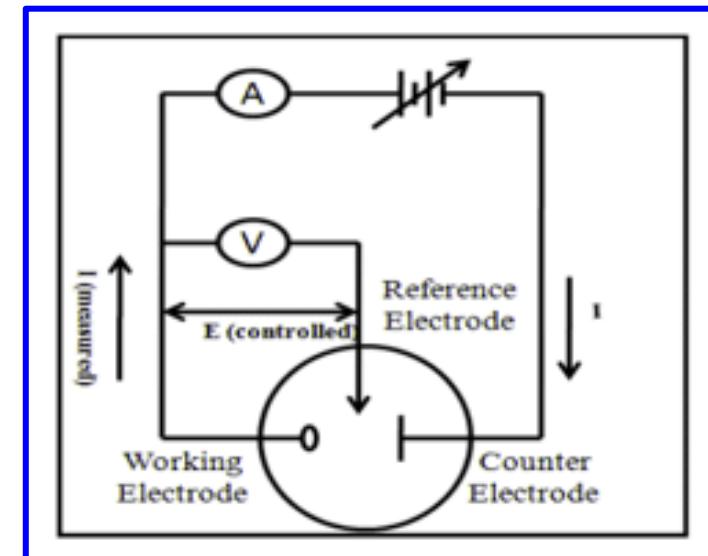


Foto di un potenziostato collegato ad una cella elettrochimica (visibile anche in dettaglio nella variante dotata di camicia di termostatazione) e ad un computer per l'acquisizione dei dati.

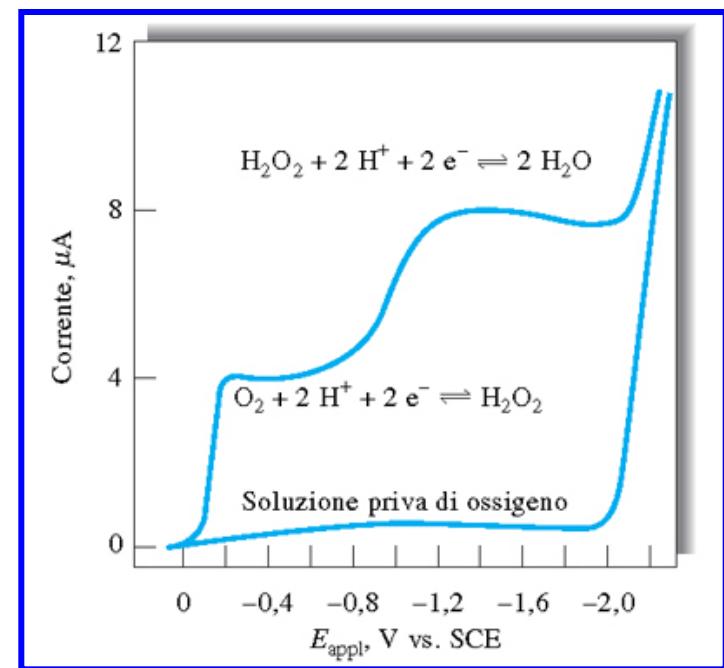


Foto di una cella elettrochimica inserita in una gabbia di Faraday (con finestra in vetro conduttore) e collegata ad un potenziostato di piccole dimensioni.

Aspetti sperimentali dell'analisi polarografica

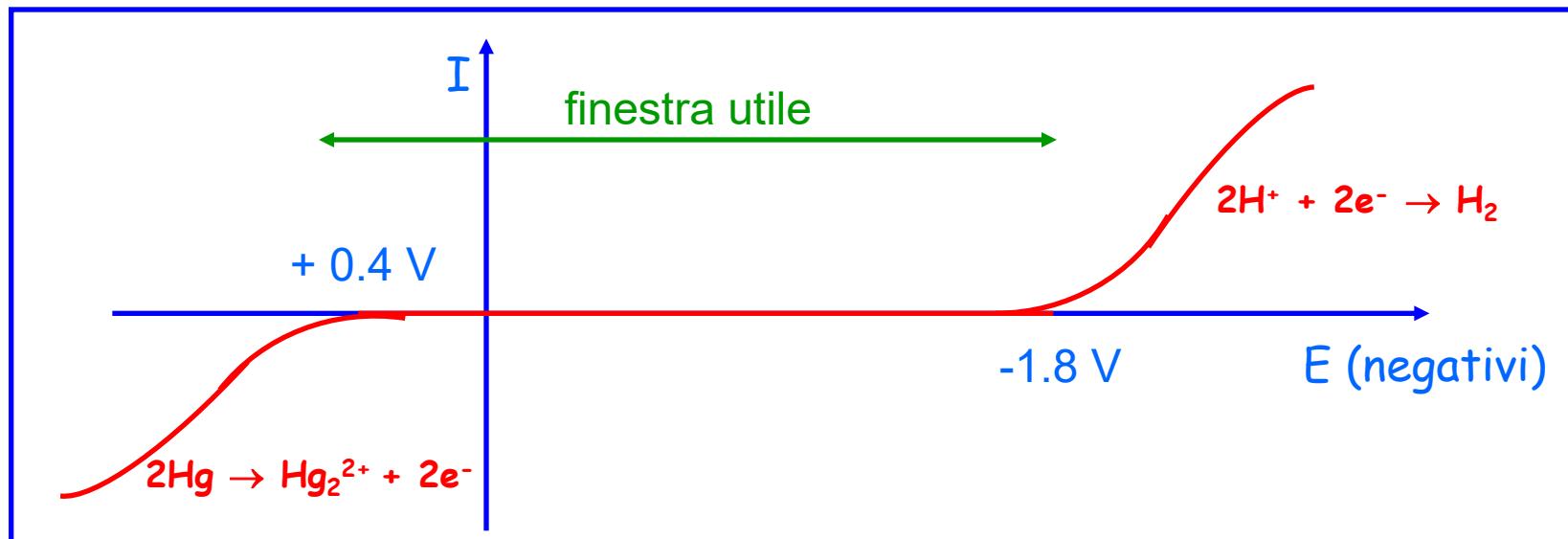
- ✓ **Elettrolita di supporto:** come in tutte le tecniche elettroanalitiche, alla soluzione dell'analita sottoposta a polarografia va aggiunto l'**elettrolita di supporto**, un sale (ad esempio KCl) i cui ioni possano migrare verso gli elettrodi, sotto l'effetto del potenziale applicato, evitando che sia l'analita (di solito carico, in polarografia) a migrare. Ciò **garantisce che il trasporto dell'analita verso l'elettrodo di lavoro sia dovuto soltanto alla diffusione**. A tale scopo l'**elettrolita di supporto deve avere una concentrazione almeno 100 volte superiore a quella dell'analita**.
- ✓ **Ossigeno disciolto:** prima dell'analisi polarografica è necessario **eliminare dalla soluzione l'ossigeno disciolto**, facendovi gorgogliare un gas inerte (azoto) per un certo tempo (almeno 20 min per volumi di circa 10 mL).

L'ossigeno si riduce sul DME già a potenziali appena inferiori a 0 V (contro SCE), rendendo impossibile osservare la riduzione della maggior parte dei cationi metallici.



Vantaggi e limiti della polarografia

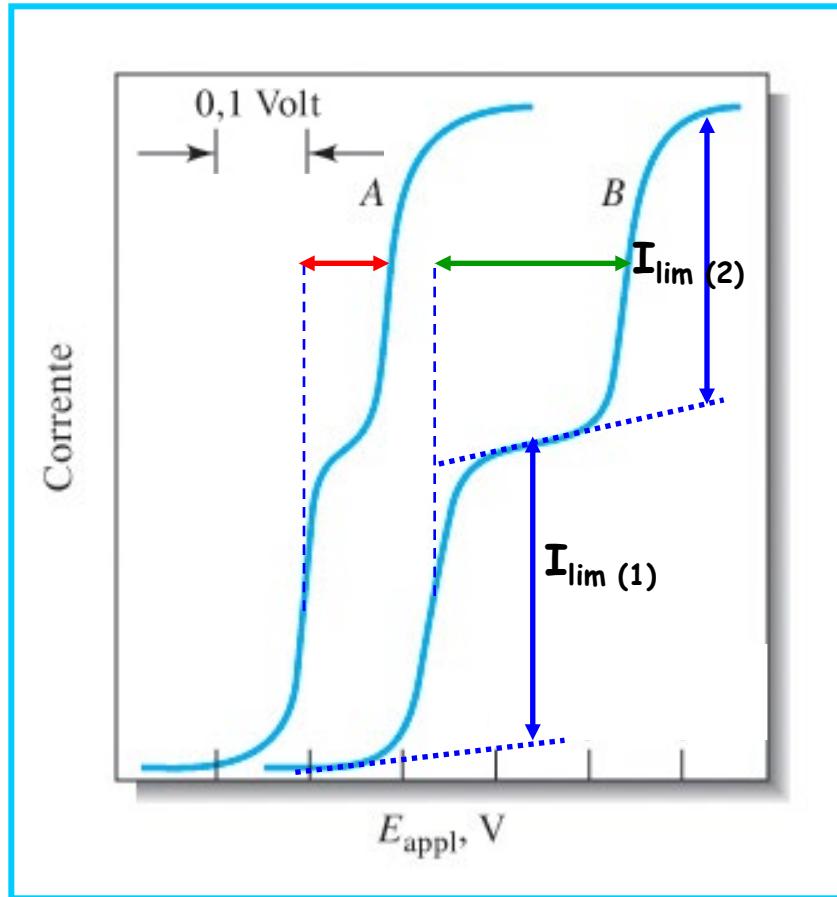
- L'uso dell'elettrodo a goccia consente il **rinnovo continuo della superficie elettrodica**
- Il mercurio presenta un'elevata sovratensione nei confronti della riduzione dell' H^+ ad H_2 rispetto ad altri elettrodi metallici (Pt, Au). Ciò fa sì che la riduzione di H^+ avvenga a potenziali molto bassi (almeno -1.8 V contro SCE)
- Il mercurio si ossida ad Hg_2^{2+} già a +0.4 V, per cui non è possibile analizzare analiti che si ossidino a potenziali più alti di tale valore:



☞ E' possibile analizzare miscele di analiti, purché i loro potenziali di semi-onda siano sufficientemente distanti (almeno 0.3 V per processi mono-elettronici, 0.2 V per processi bi-elettronici).

Nel caso della curva A la separazione dei valori di $E_{1/2}$ (indicata in rosso) è insufficiente per una determinazione affidabile.

Nel caso della curva B la separazione (in verde) consente una buona determinazione delle correnti limite e quindi delle concentrazioni ($I_{lim} = Kc$) per le due specie.

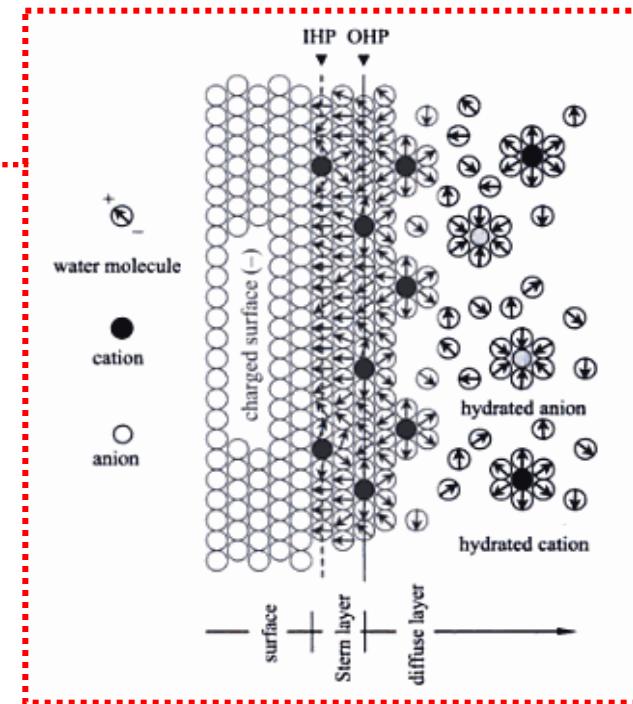
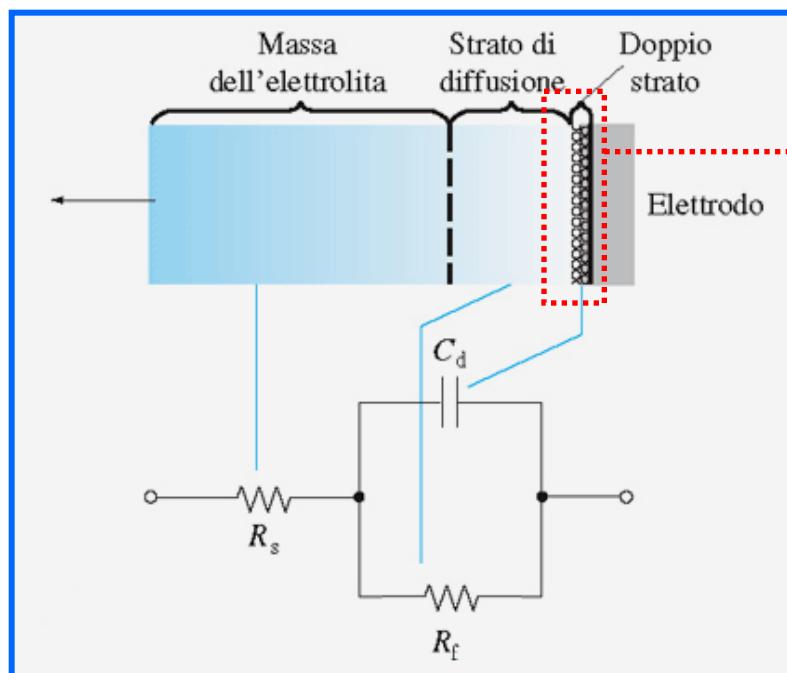


☞ La polarografia può essere applicata all'analisi di cationi/anioni e composti neutri inorganici/organici elettroattivi nella finestra di potenziale $-1.8 \Rightarrow 0.4$ V, tuttavia la sua sensibilità è limitata a concentrazioni dell'ordine di 10^{-5} M.

Limiti alla sensibilità della polarografia classica

Il limite di sensibilità della polarografia è legato alla presenza di una corrente non dovuta a processi redox (ossia faradica), bensì a **processi capacitivi**.

La presenza di strati di particelle caricate in prossimità della superficie elettrodica determina la formazione di un doppio strato elettrico, che può essere assimilato ad un condensatore:



La carica del doppio strato elettrico su un elettrodo di area A puo' essere espressa nella forma:

$$q = C_{dl} A (E_z - E)$$

dove:

C_{dl} è la capacità associata al doppio strato (*double layer*)

E_z è il potenziale a cui e' associata una carica nulla sull'elettrodo

E è il potenziale effettivamente applicato.

Considerando che C_{dl} ed E sono pressoché costanti durante la vita di una goccia, si può ricavare l'intensità di corrente capacitiva:

$$i_c(t) = dq/dt = C_{dl}(E_z - E) dA/dt$$

L'area di un elettrodo a goccia di mercurio può essere espressa come una funzione del tempo.

In particolare, immaginando la goccia come una sfera se ne può esprimere il volume in termini di rapporto fra la massa di mercurio uscita dal capillare e la densità:

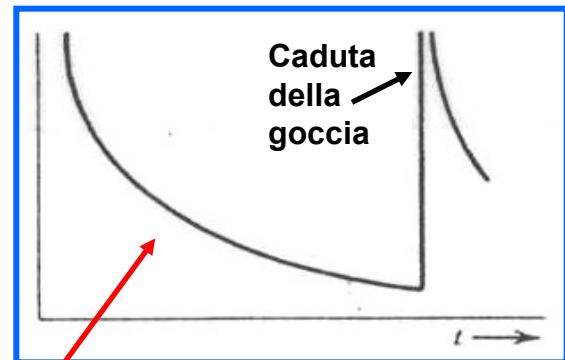
$V = mt/d_{Hg}$ dove m è il flusso di mercurio in uscita dal capillare (g/s) e d_{Hg} è la densità del mercurio

Essendo anche $V = 4/3 \pi r^3$, si può ricavare:

$$r = (3V/4\pi)^{1/3} = (3mt/4\pi d_{Hg})^{1/3}$$

ed infine:

$$A = 4\pi r^2 = 4\pi(3mt/4\pi d_{Hg})^{2/3} = 0.85 m^{2/3} t^{2/3}$$



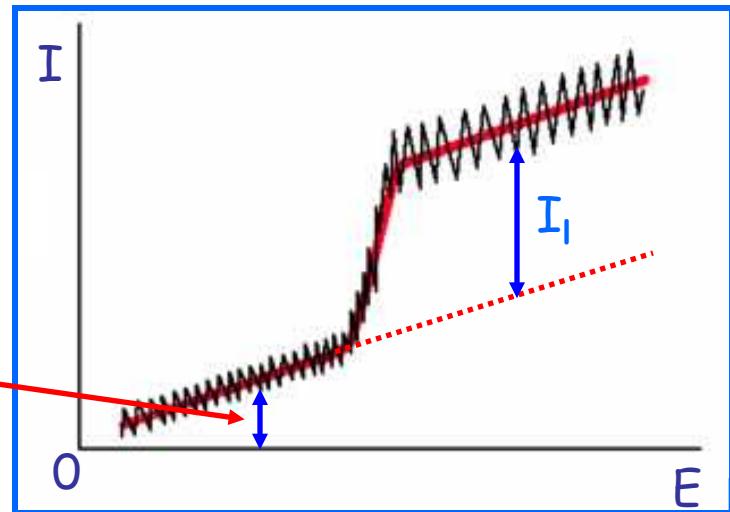
In definitiva l'espressione di i_c diventa:

$$i_c(t) = C_{dl}(E_z - E) dA/dt = 0.567 C_{dl}(E_z - E) m^{2/3} t^{-1/3}$$

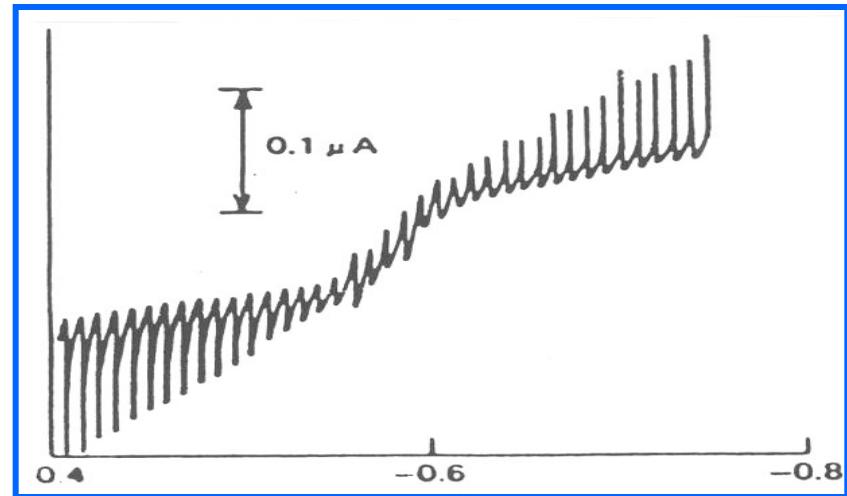
con i_c espressa in μA se C_{dl} è misurata in $\mu F/cm^2$

Anche quando il potenziale non è sufficiente a dare inizio al processo redox a carico dell'analita è possibile osservare una corrente nel polarogramma, dovuta ai fenomeni capacitivi (**corrente residua**):

La corrente residua può anche derivare da **impurezze elettroattive** presenti nella soluzione elettrolitica.

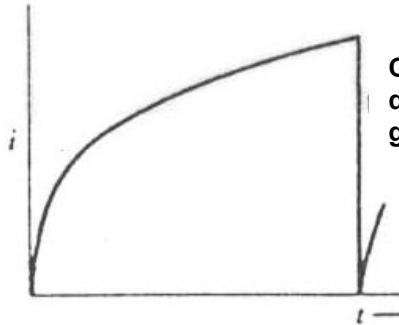


Man mano che la corrente limite diminuisce, con il **diminuire della concentrazione di analita**, diventa sempre più difficile (anche a causa della presenza delle fluttuazioni di corrente dovute al distacco delle gocce) distinguere la corrente residua, il che **limita la sensibilità della tecnica a concentrazioni non inferiori a 10^{-5} M.**

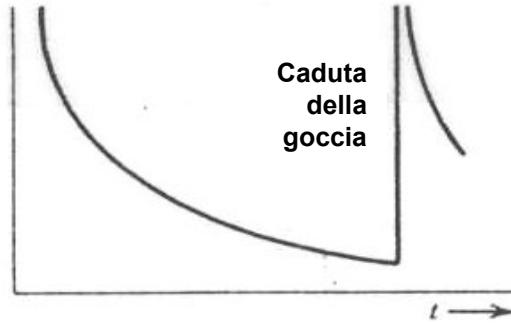


Polarografia a campionamento di corrente

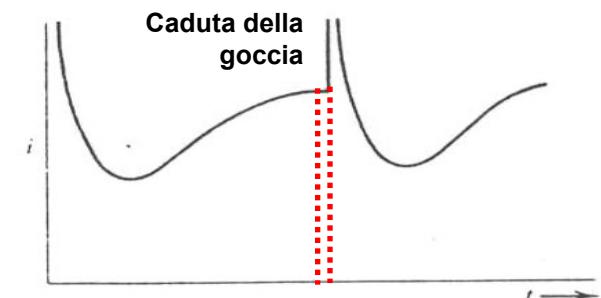
Questa tecnica (detta anche **polarografia tast**, parola tedesca che significa **tocco**) sfrutta il fatto che la corrente faradica del DME è massima alla fine del tempo di goccia, quando invece quella capacitiva è minima:



corrente faradica



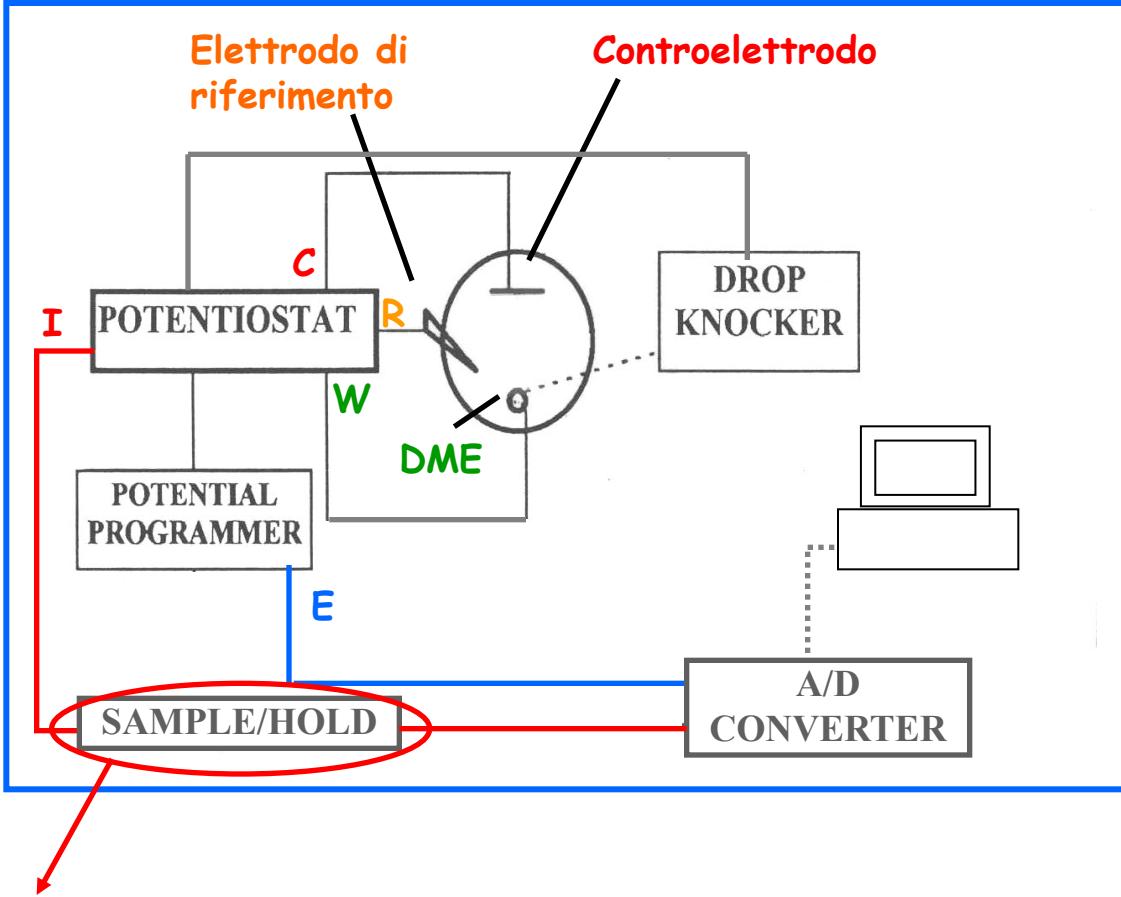
corrente capacitiva



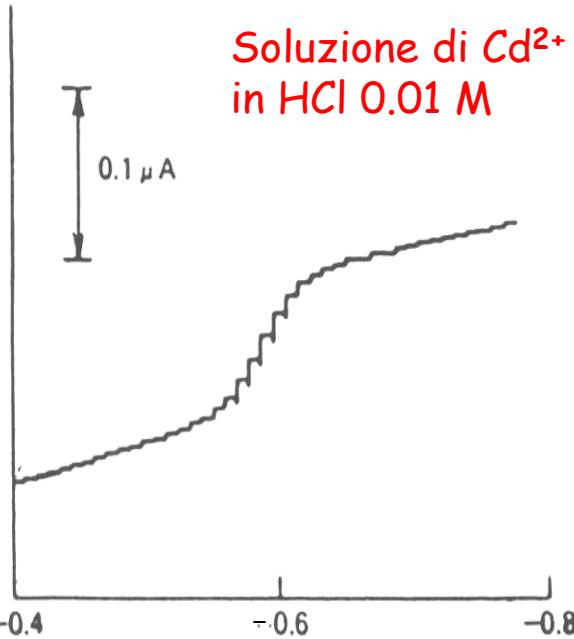
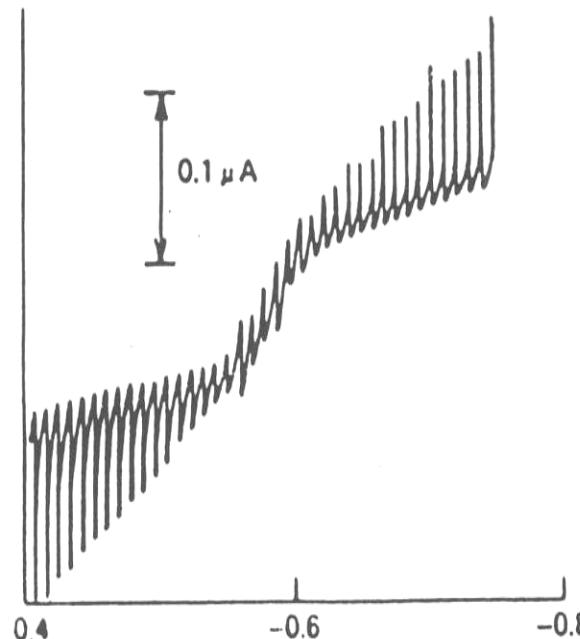
corrente totale

Nella polarografia tast la corrente non viene registrata continuamente ma solo in un **brevissimo (5 ms)** intervallo di tempo immediatamente precedente la caduta della goccia.

Nel tempo intercorrente fino alla misura successiva il segnale di intensità di corrente inviato al sistema di registrazione/acquisizione viene mantenuto costante.



Il dispositivo Sample/Hold è sincronizzato con il martelletto del DME, in modo da misurare la corrente di cella nei 5 ms precedenti la caduta della goccia. Il segnale corrispondente viene inviato costantemente al convertitore analogico/digitale (A/D) fino alla successiva misura di corrente.

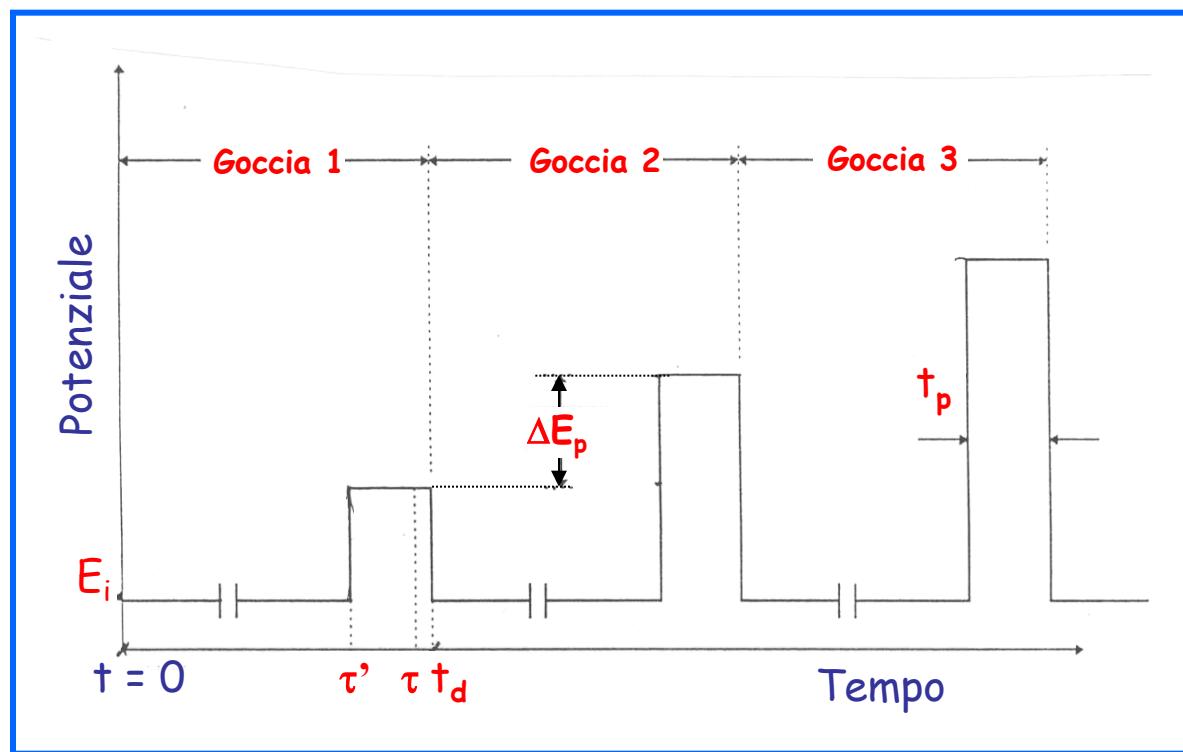


Il confronto fra i polarogrammi evidenzia il notevole guadagno nel rapporto segnale/rumore derivante dal campionamento della corrente. Questo implica un potenziale guadagno in sensibilità di circa un ordine di grandezza (10^{-6} M).

Per ottenere un guadagno ulteriore in sensibilità occorre fare ricorso alle tecniche polarografiche pulsate.

Polarografia pulsata normale (NPP)

Nella tecnica NPP il potenziale viene mantenuto per quasi tutto il tempo di goccia (t_d) ad un valore (E_i) al quale la reazione redox che coinvolge l'analita non può avvenire. Solo pochi ms prima della caduta della goccia si applica un impulso di potenziale della durata di 50-60 ms (t_p) via via più elevato:

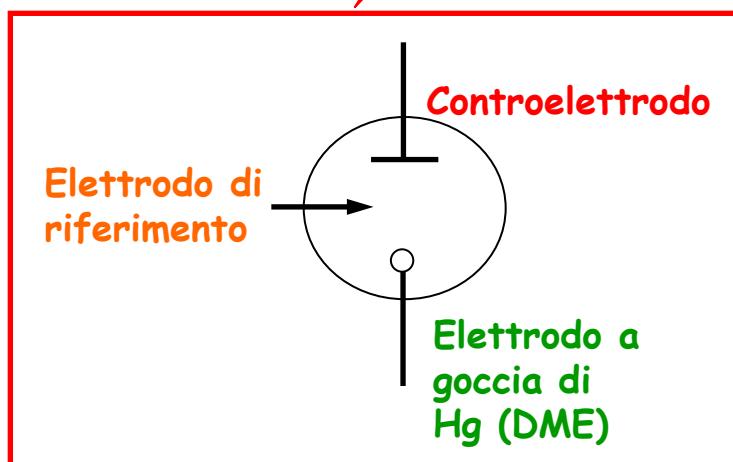
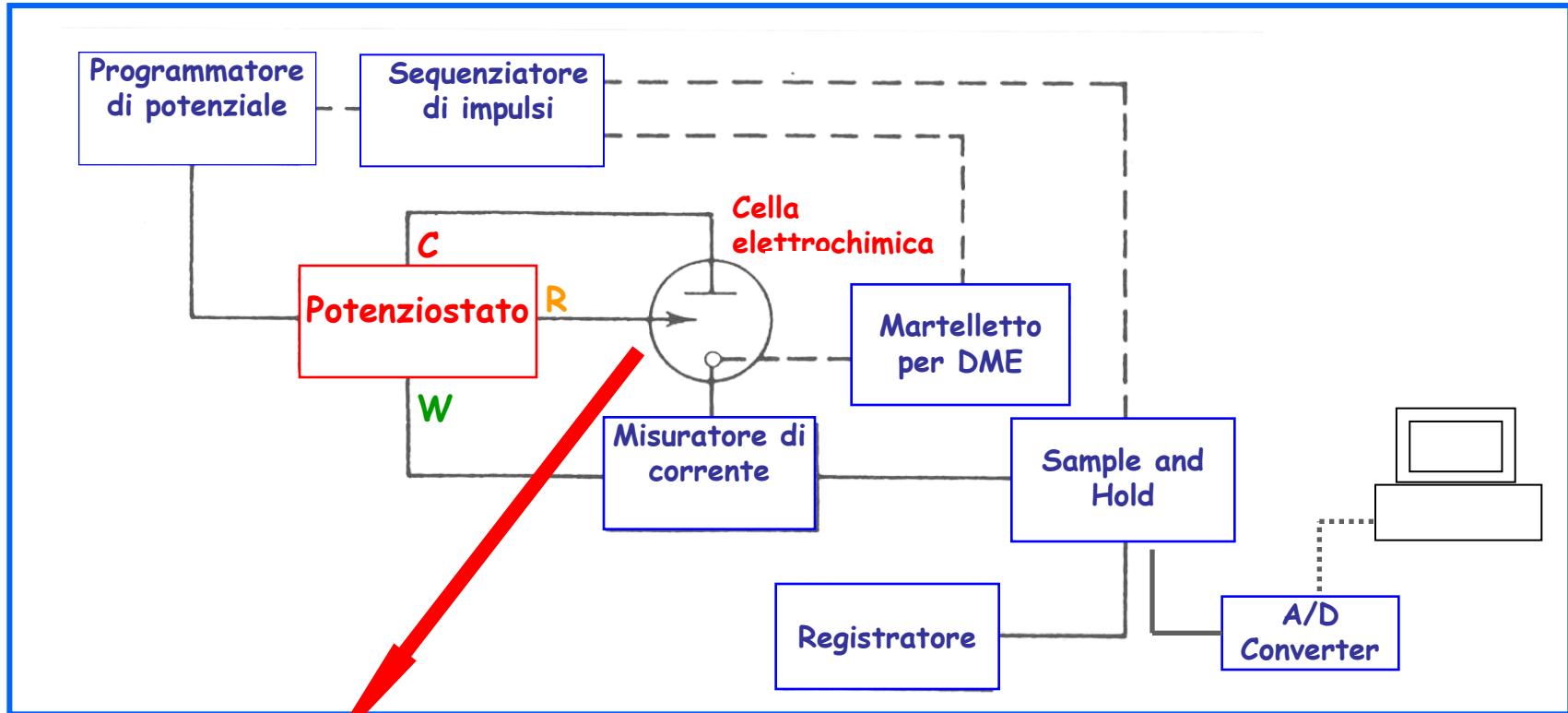


τ' : tempo al quale viene applicato l'impulso di potenziale

τ : tempo al quale viene campionata la corrente

ΔE_p : differenza di ampiezza fra due impulsi consecutivi (valori tipici 2 - 5 mV)

$\Delta E_p/t_d$ rappresenta la velocità di scansione del potenziale, ed è dell'ordine di pochi mV/s



La corrente viene campionata al tempo τ subito prima della fine dell'impulso ed il contemporaneo distacco della goccia. Il valore di corrente viene presentato al registratore/computer come un segnale costante fino a quando non viene acquisito un nuovo valore di corrente sulla goccia successiva.

Confronto fra corrente faradica e capacitiva in polarografia pulsata normale

Corrente faradica in NPP

La reazione elettrodica avviene soltanto durante l'impulso di potenziale \Rightarrow si puo' trascurare la variazione della superficie della goccia \Rightarrow si puo' applicare l'Equazione di Cottrell (superficie piana) al calcolo della corrente faradica relativa alla condizione di corrente limite:

$$i_l = \frac{nFA D^{1/2} C_{bulk}}{\pi(\tau - \tau')^{1/2}}$$

Corrente capacitiva in NPP

E' importante evidenziare che una corrente capacitiva scorre nel circuito nel momento in cui una nuova goccia comincia a formarsi e viene portata al potenziale di base E_i . Al tempo τ' , in cui viene applicato l'impulso di potenziale, tale corrente ha un valore residuo pari a:

$$i_c(\tau') = 0.567 C_{dl} (E_z - E_i) m^{2/3} \tau'^{-1/3}$$

Quando l'impulso viene applicato (quindi $E = E_i + \Delta E_p$) la corrente capacitiva aumenta improvvisamente a causa del nuovo valore del potenziale elettrodico e del conseguente **nuovo caricamento del doppio strato elettrico intorno alla goccia, che termina in un tempo solitamente non superiore ad 1 ms, un valore pressoché trascurabile rispetto alla durata tipica dell'impulso.**

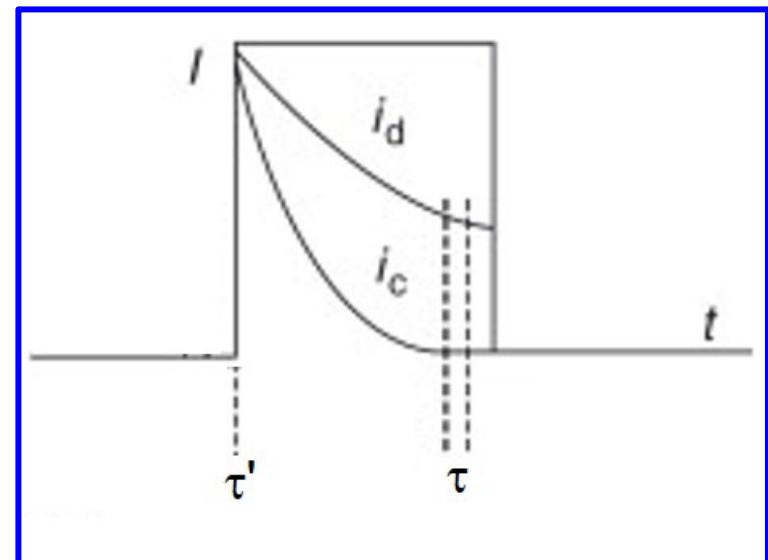
Subito dopo, però, l'**espansione della superficie della goccia modifica la corrente capacitiva**, in quanto questa dipende ormai unicamente dalla derivata prima della superficie rispetto al tempo.

La situazione è paragonabile a quella che si avrebbe nella tast polarography, ossia è come se il potenziale applicato alla goccia fosse stato pari a $E_i + \Delta E_p$ fin dall'inizio della vita della goccia.

L'equazione della corrente capacitiva al tempo τ è, quindi, la seguente:

$$i_c(\tau) = 0.567 C_{dl} (E_z - E_i - \Delta E_p) m^{2/3} \tau^{-1/3}$$

Come si vede nella figura a lato, **essa è nettamente inferiore alla corrente faradica (i_d) al tempo τ** , dunque si ottiene un incremento del rapporto segnale/rumore.



E' possibile stabilire anche un confronto fra l'intensità di corrente faradica ottenuta con la polarografia fast e quella della pulsata normale:

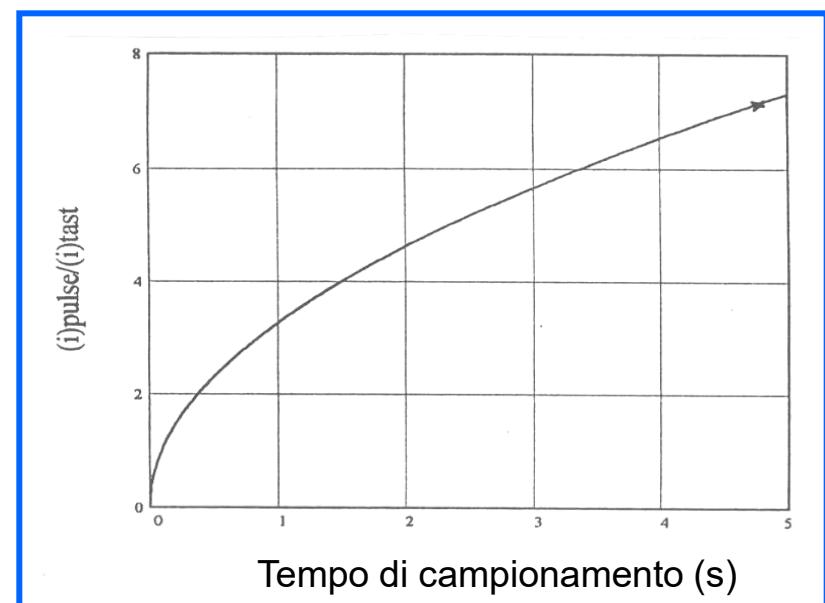
Nel primo caso la corrente limite può essere espressa nella forma:

$$i_l(t_{\text{fast}}) = \frac{nFA D^{1/2} C_{\text{bulk}}}{(3/7\pi\tau)^{1/2}}$$

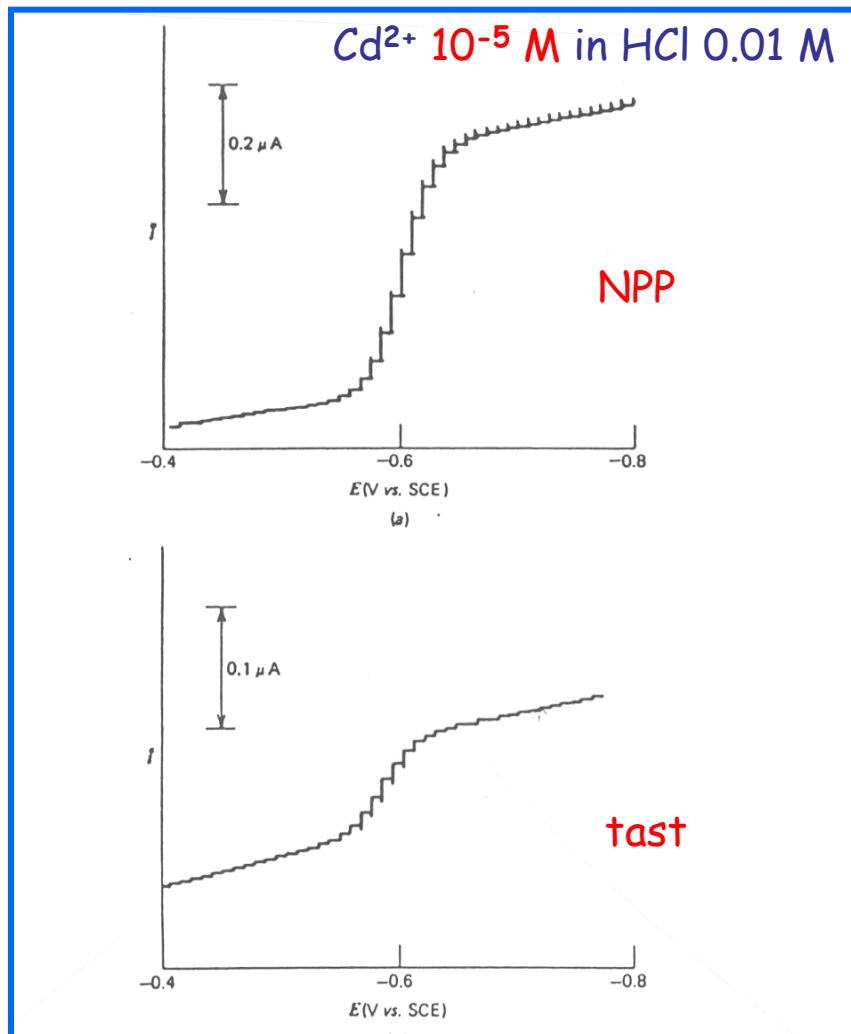
Il rapporto con la corrente limite in NPP è dato dunque dall'espressione:

$$\frac{i_l(\text{NPP})}{i_l(t_{\text{fast}})} = (3/7)^{1/2} (\tau / \tau - \tau')^{1/2}$$

considerando che $\tau - \tau' \approx 40 \text{ ms}$ e' possibile calcolare il rapporto fra $(i_l)_{\text{NPP}}$ e $(i_l)_{\text{fast}}$ in funzione del tempo di campionamento τ (prossimo al tempo di goccia).



L'uso della polarografia pulsata normale consente quindi di guadagnare quasi un ordine di grandezza nell'intensità di corrente limite e quindi di scendere nei limiti di rivelabilità da 10^{-6} a 10^{-7} M.



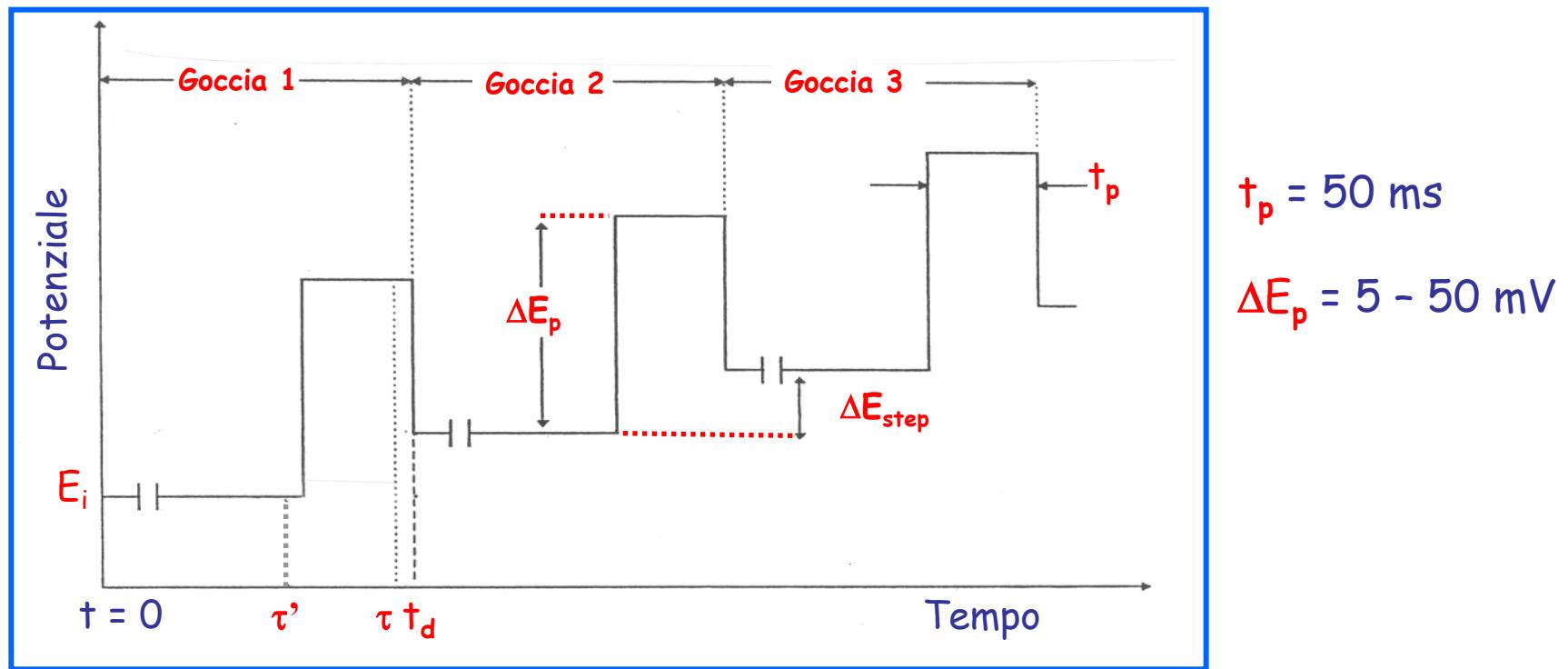
L'aumento della corrente faradica ottenuto in NPP deriva dalla breve durata dell'impulso



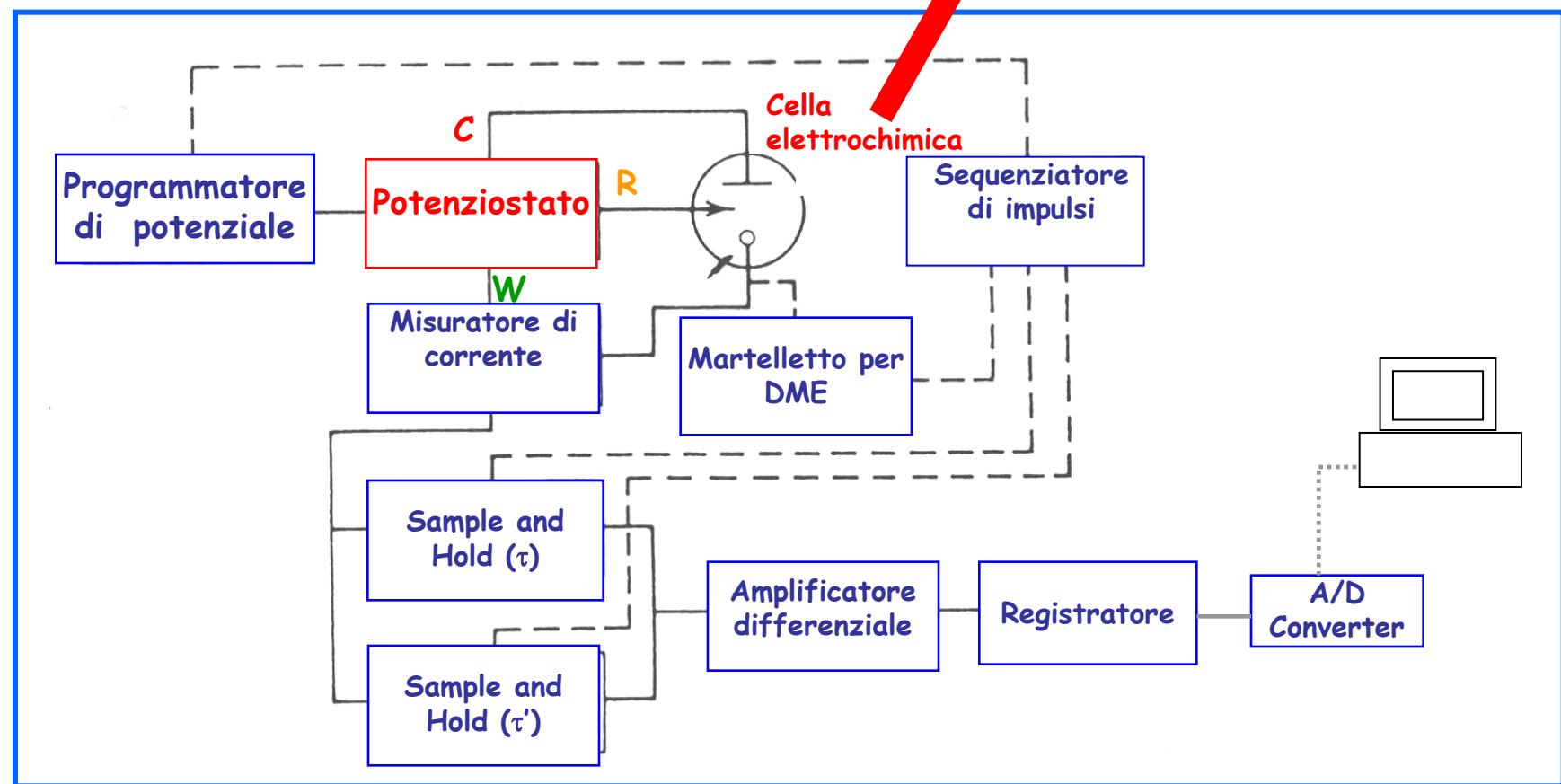
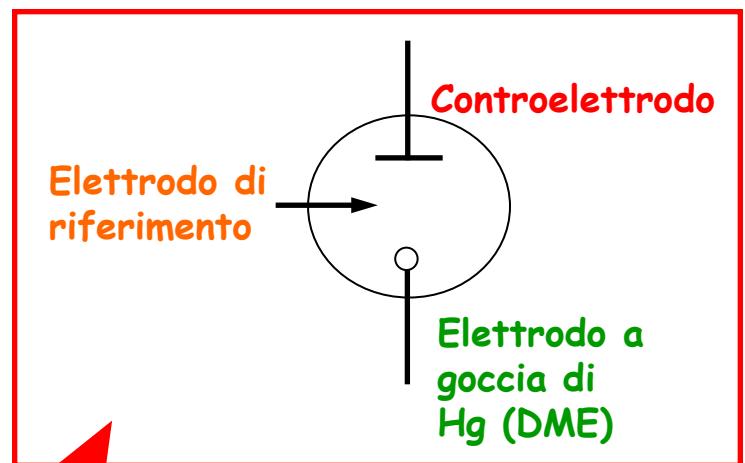
lo spessore dello strato di diffusione è più basso rispetto alla tast polarography e quindi il gradiente di concentrazione all'elettrodo è più elevato.

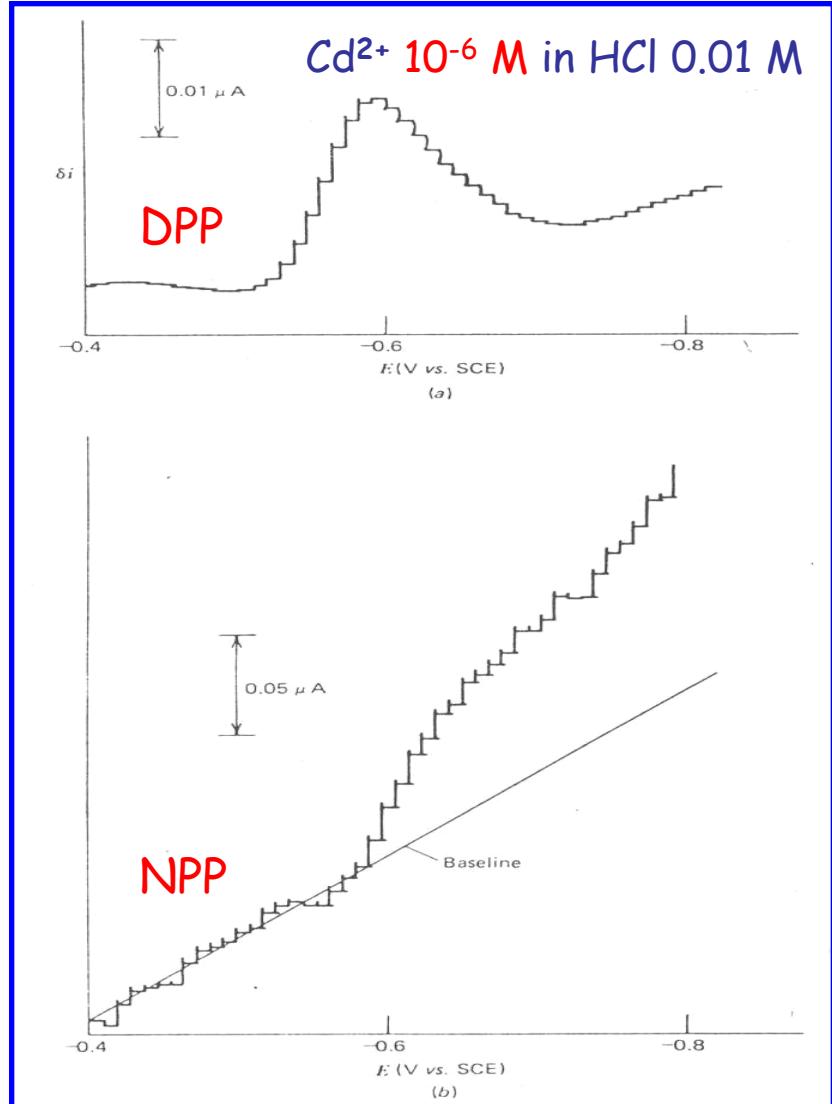
Polarografia pulsata differenziale (DPP)

In questo caso impulsi di potenziale di ampiezza costante ΔE sono sovraimposti ad una rampa di potenziale (generata con incrementi, ΔE_{step} , di 1-5 mV) e sincronizzati con la caduta della goccia:



L'intensità di corrente viene campionata due volte, prima dell'applicazione (τ') e prima della rimozione dell'impulso (τ); la differenza $\Delta i = i(\tau) - i(\tau')$ viene riportata in funzione di E .





Il polarogramma pulsato differenziale ha la forma di un picco e può essere considerato, in prima approssimazione, la derivata del corrispondente polarogramma pulsato normale.

Spiegazione qualitativa della forma del polarogramma differenziale pulsato per un processo di riduzione $Ox + ne^- \rightarrow Red$

E_{base} piu' anodico di $E_{1/2}$

La corrente faradica e' nulla prima dell'applicazione dell'impulso e la variazione indotta da questo e' troppo piccola per dare inizio al processo faradico $\Rightarrow \Delta i = i(\tau) - i(\tau')$ e' pressocche' nulla

E_{base} piu' catodico di $E_{1/2}$ (regione della corrente limite)

La specie Ox e' ridotta alla massima velocita' possibile già prima dell'applicazione dell'impulso di potenziale, che non puo' dunque aumentare l'intensita' di corrente $\Rightarrow \Delta i = i(\tau) - i(\tau')$ è nuovamente nulla

E_{base} prossimo a $E_{1/2}$

Nel periodo di applicazione di E_{base} la specie Ox non e' ridotta alla massima velocita' possibile perche' la sua concentrazione all'elettrodo non e' ancora nulla; l'applicazione dell'impulso fa abbassare tale concentrazione aumentando la corrente dovuta alla riduzione della specie $Ox \Rightarrow \Delta i = i(\tau) - i(\tau')$ aumenta con E_{base} .

Potenziale e corrente di picco in DPP

E' possibile ricavare le espressioni matematiche del potenziale e della corrente di picco in DPP, partendo dall'equazione dell'onda polarografica, ossia ricavando I in funzione di E e calcolando la differenza fra la I misurata dopo l'applicazione dell'impulso, ad un potenziale che definiremo E_2 , e quella ottenuta prima dell'applicazione dell'impulso, ad un potenziale che definiremo E_1 .

Nel caso di un processo catodico risulta:

$$E = E_{1/2} + (RT/nF) \ln \frac{I_1 - I}{I} \rightarrow \frac{I_1 - I}{I} = \exp[(E - E_{1/2}) \times (nF/RT)]$$

da cui:

$$I_1 = I \times \{1 + \exp[(E - E_{1/2}) \times (nF/RT)]\}$$

e quindi:

$$I = I_1 / \{1 + \exp[(E - E_{1/2}) \times (nF/RT)]\}$$

Si può dimostrare che il valore di potenziale E_1 a cui corrisponde il picco del polarogramma pulsato differenziale è dato da:

$$E_{1 \text{ (picco)}} = E_{1/2} - \Delta E_p / 2$$

dove ΔE_p è la differenza fra il potenziale registrato dopo l'impulso e quello presente prima di applicare l'impulso (ossia $E_2 - E_1$); per un processo catodico si tratta di un valore negativo.

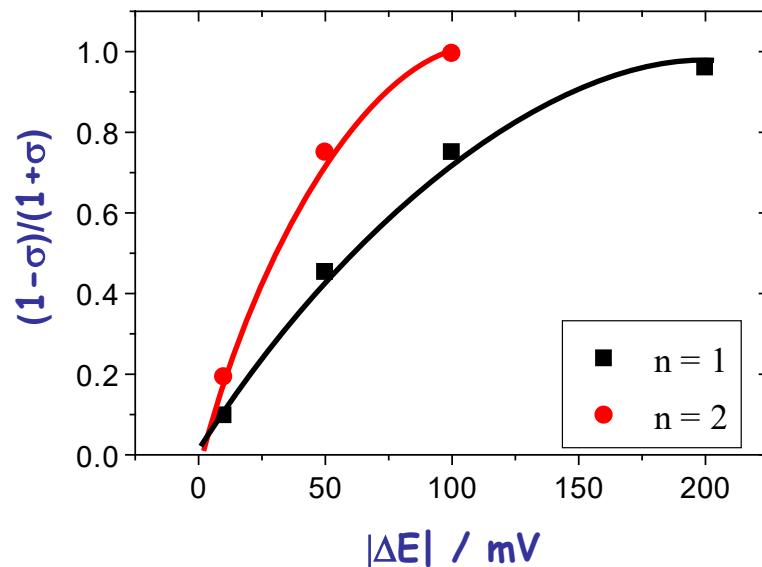
La differenza di intensità di corrente corrispondente al picco del polarogramma pulsato differenziale è invece data da:

$$\Delta I_{\max} = \frac{nFAD_o^{1/2}C_{\text{bulk}}}{\pi^{1/2}(\tau - \tau')^{1/2}} \left[\frac{1 - \sigma}{1 + \sigma} \right]$$

dove: $\sigma = \exp \{ [(E_2 - E_1)/2] \times (nF/RT) \}$

E' utile valutare come varia il rapporto $(1-\sigma)/(1+\sigma)$ al variare dell'ampiezza dell'impulso per reazioni redox (riduzioni) che coinvolgono 1 o 2 elettroni:

ΔE , mV	$n = 1$	$n = 2$
-10	0.0971	0.193
-50	0.453	0.750
-100	0.750	0.995
-200	0.960	



In corrispondenza del **valore massimo del rapporto (1)**, il valore della intensità di corrente di picco diventa:

$$i_p = \frac{nFAD_o^{1/2}C_{bulk}}{\pi^{1/2}(\tau - \tau')^{1/2}}$$



valore del segnale NPP

Correnti capacitive nella tecnica DPP

La maggiore sensibilità della DPP rispetto alle altre tecniche pulsate non deriva da un guadagno sulla corrente faradica ma da una **notevole riduzione del contributo della corrente capacitiva**.

Nel caso della DPP le **correnti capacitive negli istanti τ e τ'** sono infatti date da:

$$i_c(\tau) = 0.567 C_{dl} [E_z - (E + \Delta E_p)] m^{2/3} \tau^{-1/3}$$

$$i_c(\tau') = 0.567 C_{dl} (E_z - E) m^{2/3} \tau'^{-1/3}$$

Il **contributo capacitivo al Δi totale**, assumendo che C_{dl} non cambi fra τ e τ' , com'è ragionevole, è quindi dato da:

$$\Delta i_c = i_c(\tau) - i_c(\tau') =$$

$$= 0.567 C_{dl} m^{2/3} \tau^{-1/3} [(E_z - E - \Delta E_p) - (\tau'/\tau)^{-1/3} (E_z - E)]$$

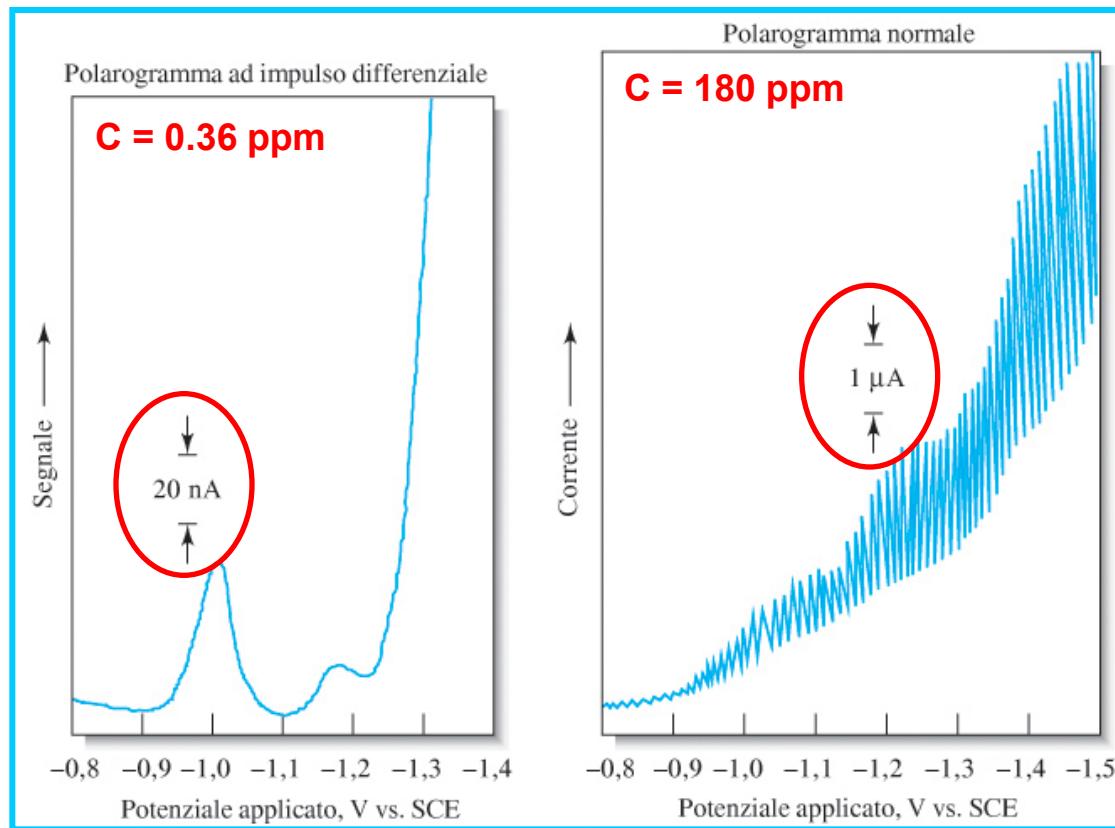
Poiché la differenza fra τ e τ' è molto piccola (qualche decina di ms, contro un valore di alcuni secondi per τ) si può ritenere che $\tau'/\tau \approx 1$ e quindi:

$$\Delta i_c = -0.567 C_{dl} m^{2/3} \tau^{-1/3} \Delta E_p$$

rispetto alla NPP o alla tast polarography il contributo capacitivo differisce quindi di un fattore pari a $\Delta E_p/(E_z-E)$, che di solito è inferiore a 0.1.

Questo implica un guadagno in termini di sensibilità di circa un fattore 10, per cui il limite di rivelabilità tipico della DPP è dell'ordine di $10^{-7}/10^{-8}$ M.

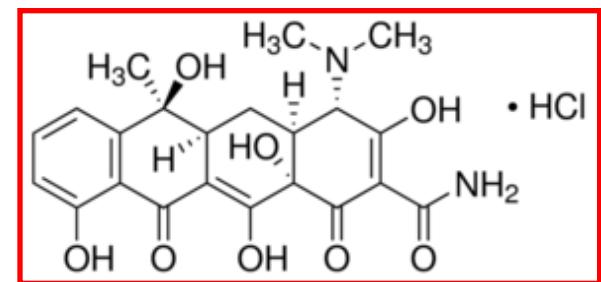
Il confronto fra un tracciato DPP e uno polarografico convenzionale per soluzioni in cui la concentrazione di analita sia molto bassa evidenzia che il guadagno in sensibilità della tecnica DPP risiede nella sua natura differenziale e nell'incremento significativo del rapporto segnale/rumore:



Tetraciclina idrocloruro
in tampone acetato (0.1
M, pH 4)

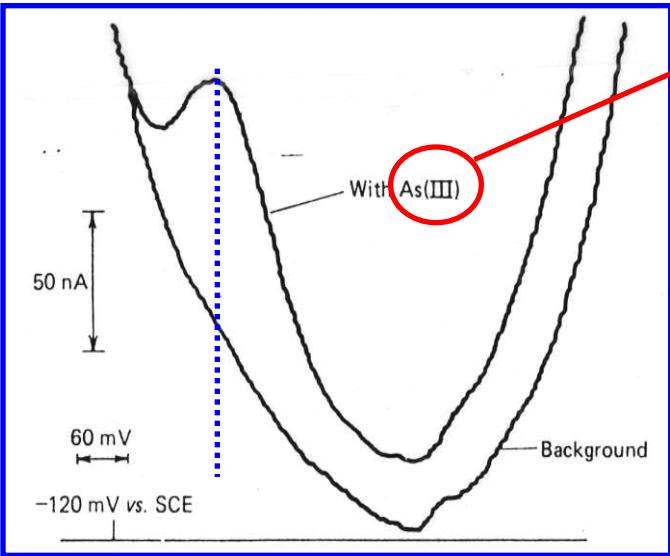
$$1 \text{ ppm} \approx 1 \mu\text{g/mL}$$

$$\approx 2 \times 10^{-6} \text{ M}$$

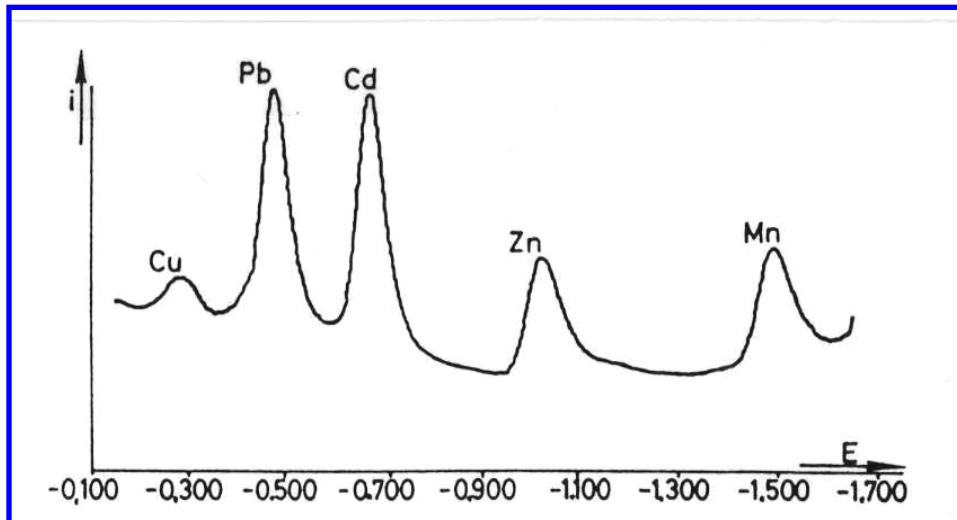


Si noti che, in assoluto, l'intensità di corrente registrata in DPP è notevolmente inferiore a quella registrata nel polarogramma convenzionale.

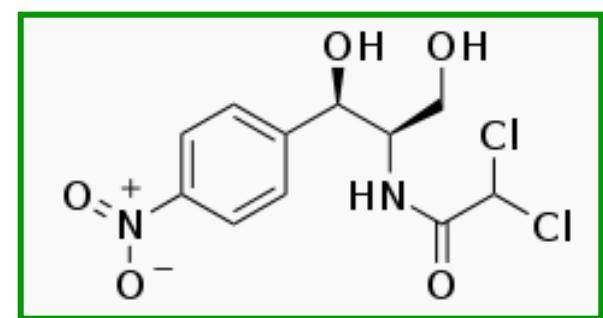
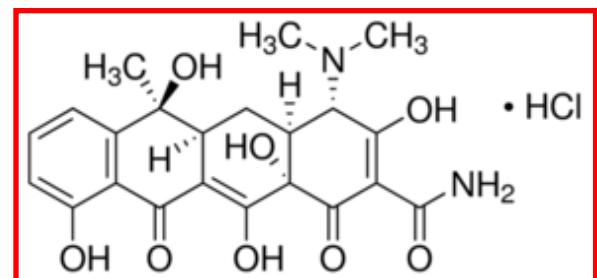
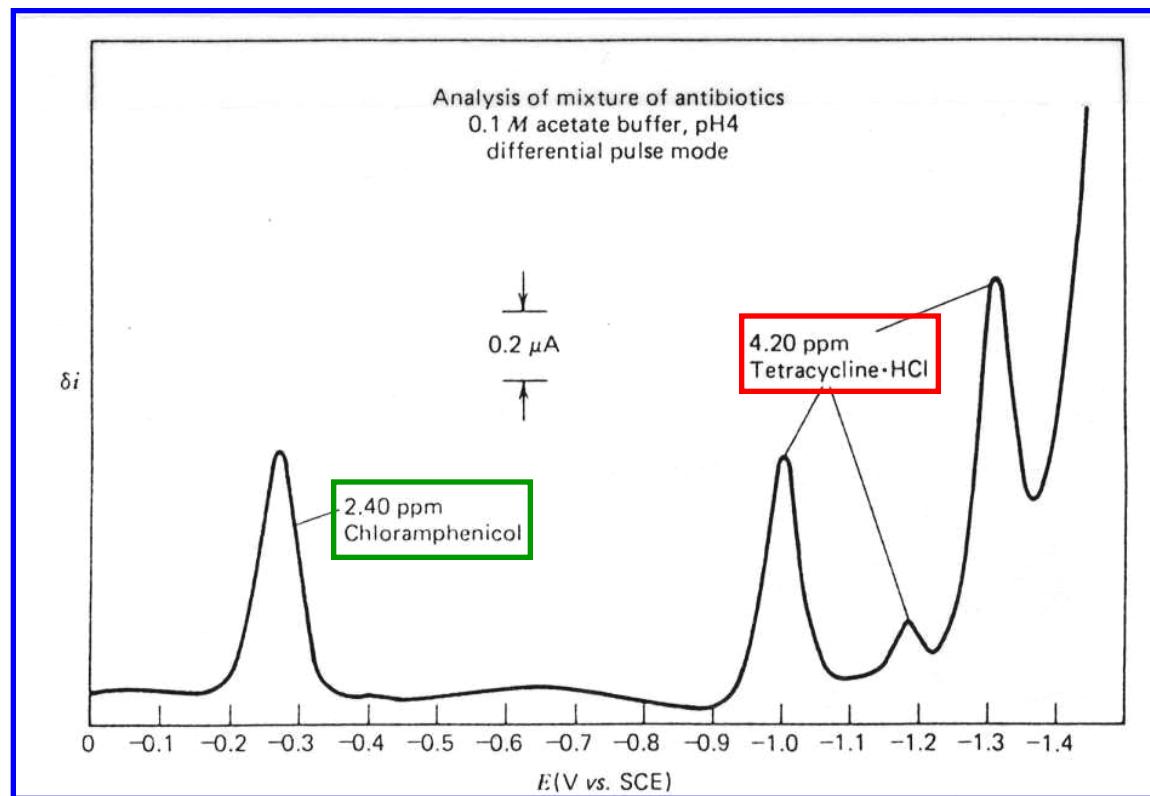
Esempi di applicazioni della tecnica DPP



Identificazione dello stato di ossidazione, non solo dell'elemento, dal potenziale di picco



Analisi multi-elementare di metalli pesanti in miscela, grazie alla differenza dei rispettivi potenziali di picco.



Analisi di miscele di composti organici elettroattivi

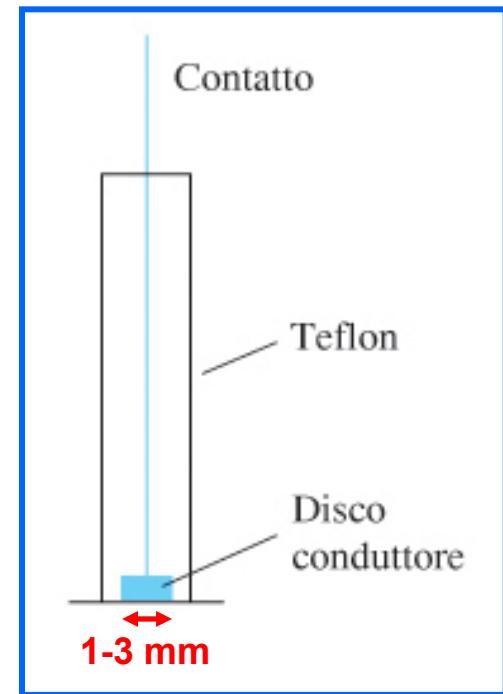
Elettrodi di lavoro diversi dal DME: voltammetria

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**.

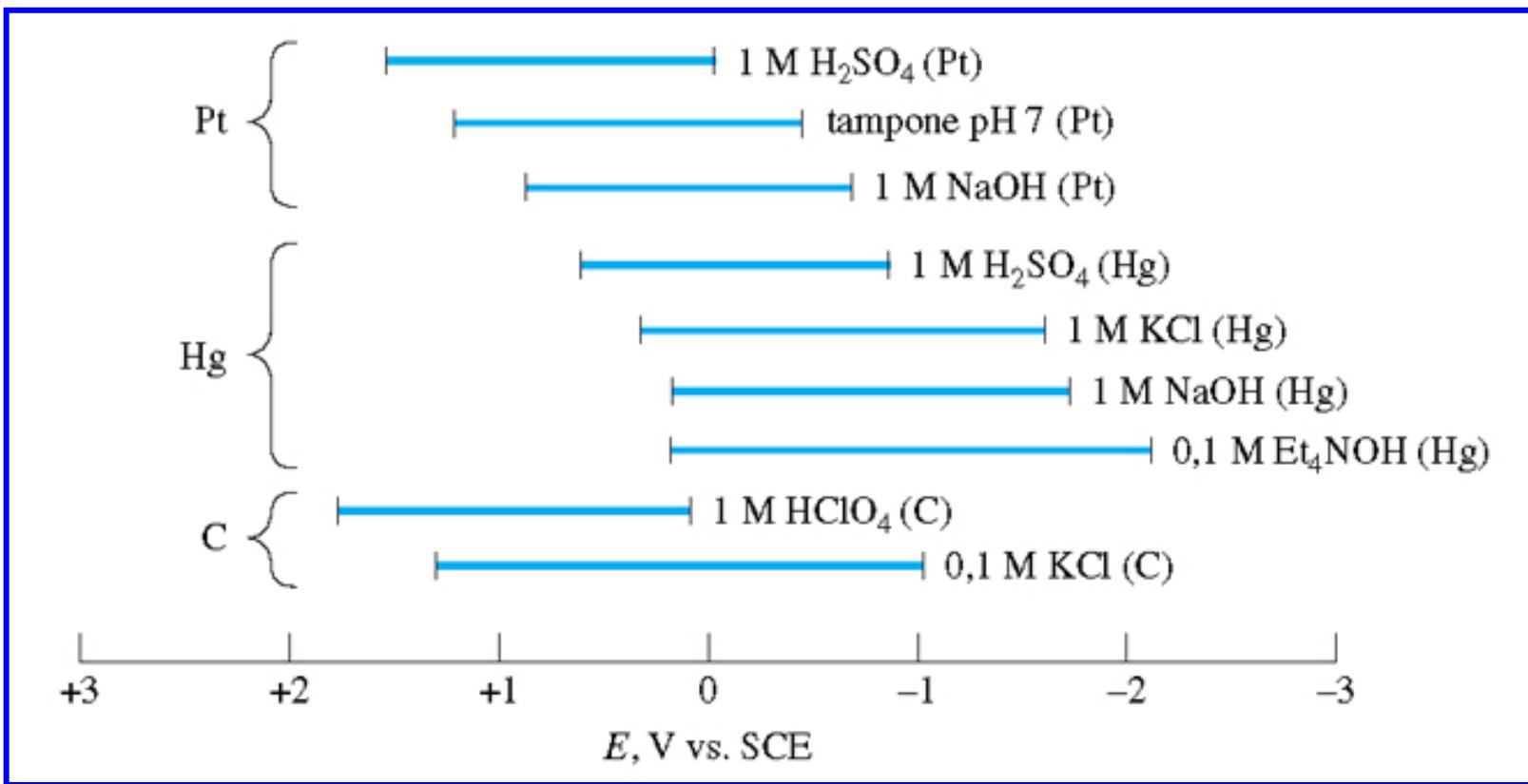
In tal caso si parla convenzionalmente di **voltammetria**, in particolare di **Normal Pulse/Differential Pulse Voltammetry (NPV/DPV)** per le tecniche pulsate.

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**, e perfino 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.

Gli elettrodi diversi dal DME pongono due problemi principali:

- 1) la superficie elettrodica non si rinnova continuamente, come nel DME, dunque non è possibile effettuare misure su coppie redox che implicino modificazioni irreversibili della superficie elettrodica (ad esempio la deposizione di un metallo).
- 2) lo strato di diffusione aumenta nel tempo, fissato il potenziale dell'elettrodo di lavoro, mentre la superficie dell'elettrodo è stazionaria:



l'intensità di corrente varia come come $t^{-1/2}$ (Equazione di Cottrell), rendendo praticamente impossibile la realizzazione dell'onda polarografica, quantomeno attraverso una registrazione continua.

