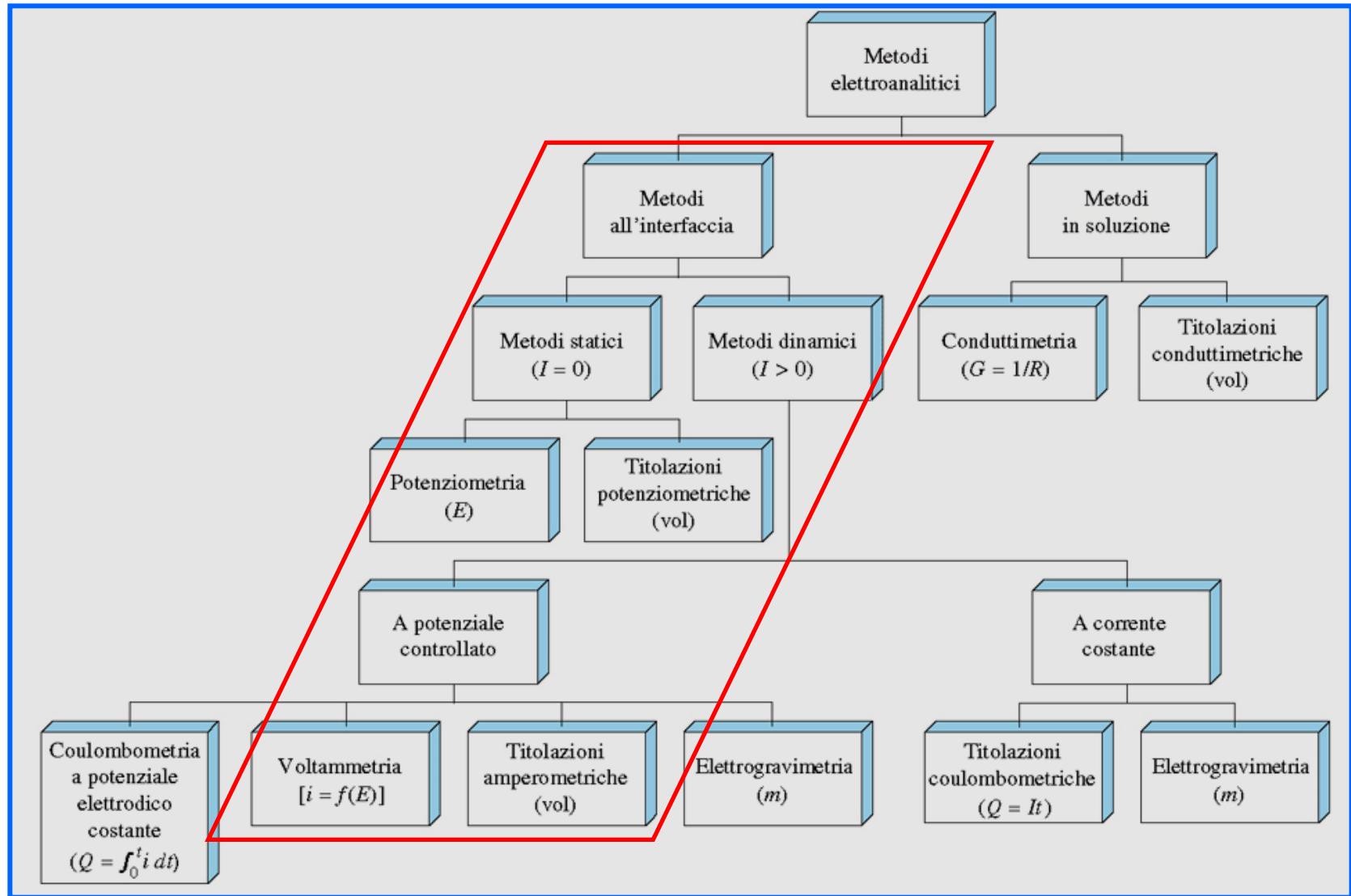
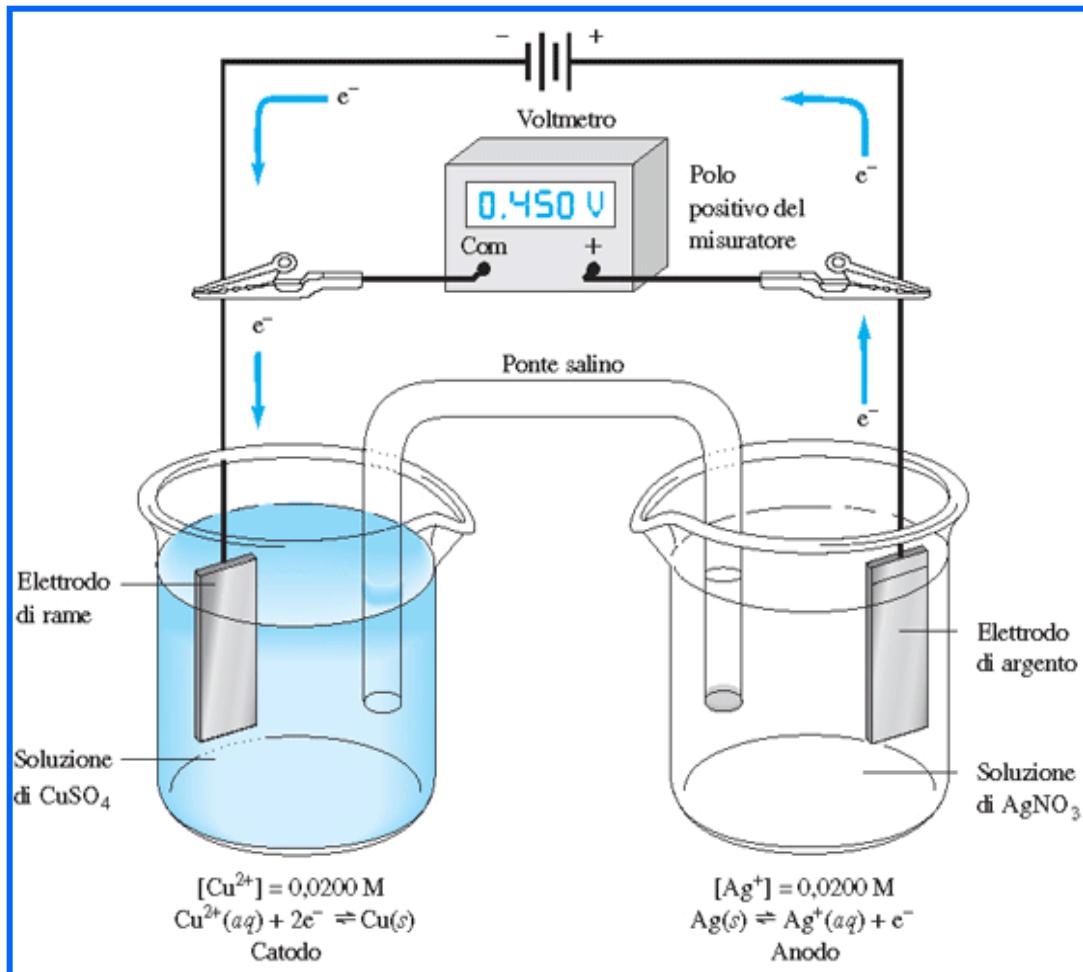


# Principali metodi elettroanalitici



# Celle elettrolitiche



riduzione

ossidazione

In una cella elettrochimica l'applicazione di un'opportuna differenza di potenziale, contrapposta a quella naturalmente erogata dalla cella, fa avvenire agli elettrodi reazioni redox inverse rispetto a quelle della corrispondente cella galvanica:

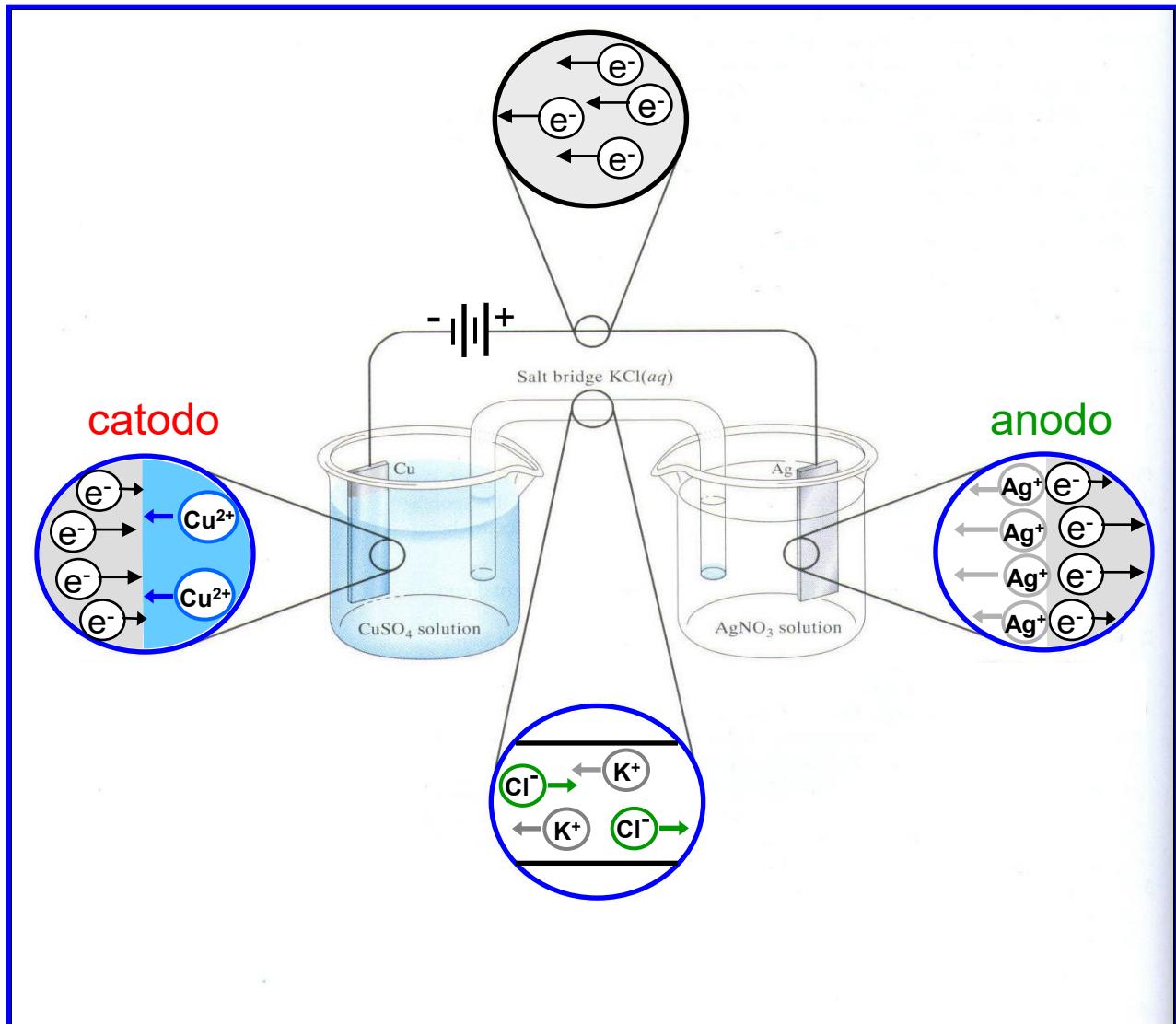


Si ottiene così una **cella elettrolitica**.

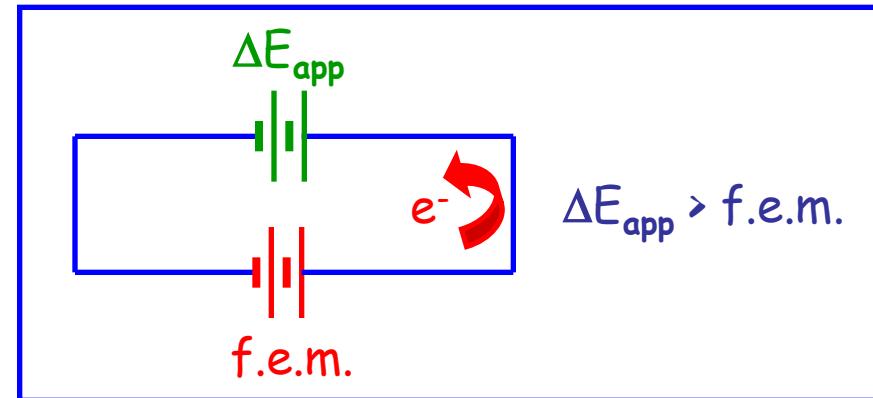
# Conduzione nelle celle elettrolitiche

L'intensità di corrente correlata ai processi redox elettrodici in una cella elettrolitica può sfruttata per determinare concentrazione di una specie in soluzione.

Si noti come la conduzione elettrica fra le due semicelle sia assicurata dalla migrazione di ioni all'interno del ponte salino.



La contrapposizione fra la differenza di potenziale applicata dall'esterno e la forza elettromotrice (f.e.m.) naturale della cella si può schematizzare così:



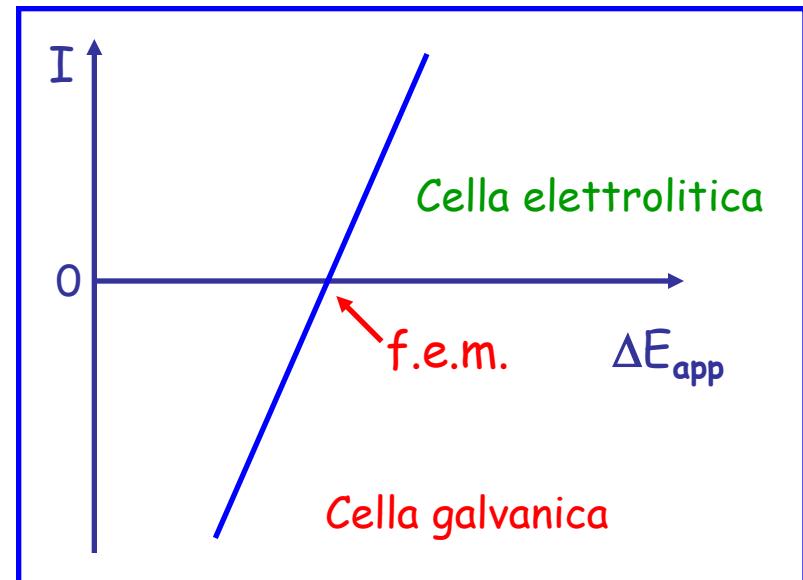
Se  $\Delta E_{app} > \text{f.e.m.}$  la cella funziona come **cella elettrolitica**;

se  $\Delta E_{app} < \text{f.e.m.}$  la cella funziona come **cella galvanica**.

In **condizioni ideali**, detta  $R$  la resistenza della cella elettrolitica, la relazione fra differenza di potenziale applicata dall'esterno, potenziali elettrodici e intensità di corrente  $I$  è:

$$I = (\Delta E_{app} - \text{f.e.m.})/R =$$

$$[\Delta E_{app} - (E_{cat} - E_{an})]/R$$

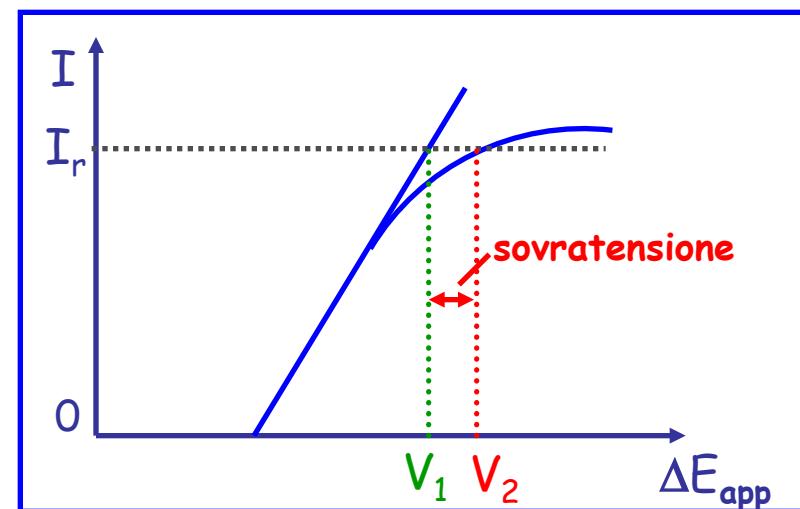
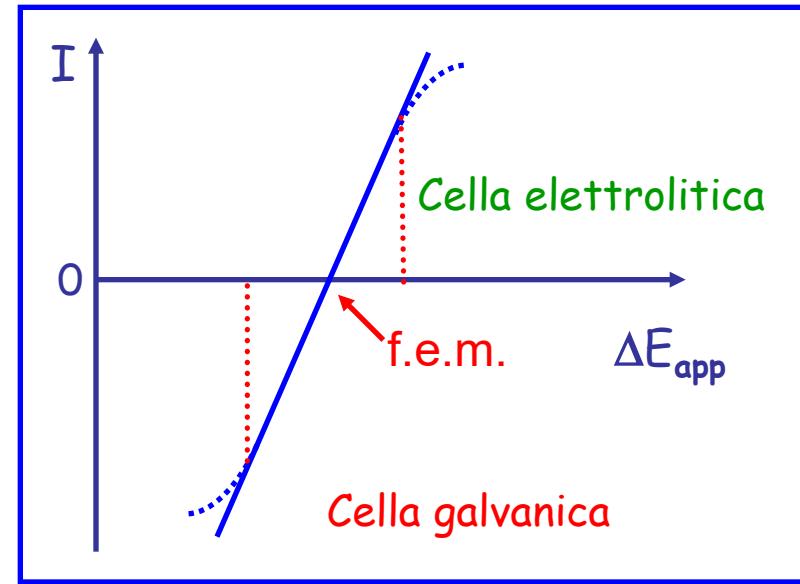


# Polarizzazione

In condizioni reali l'andamento di  $I$  in funzione di  $\Delta E_{app}$  può deviare dalla linearità a causa del fenomeno noto come **polarizzazione**.

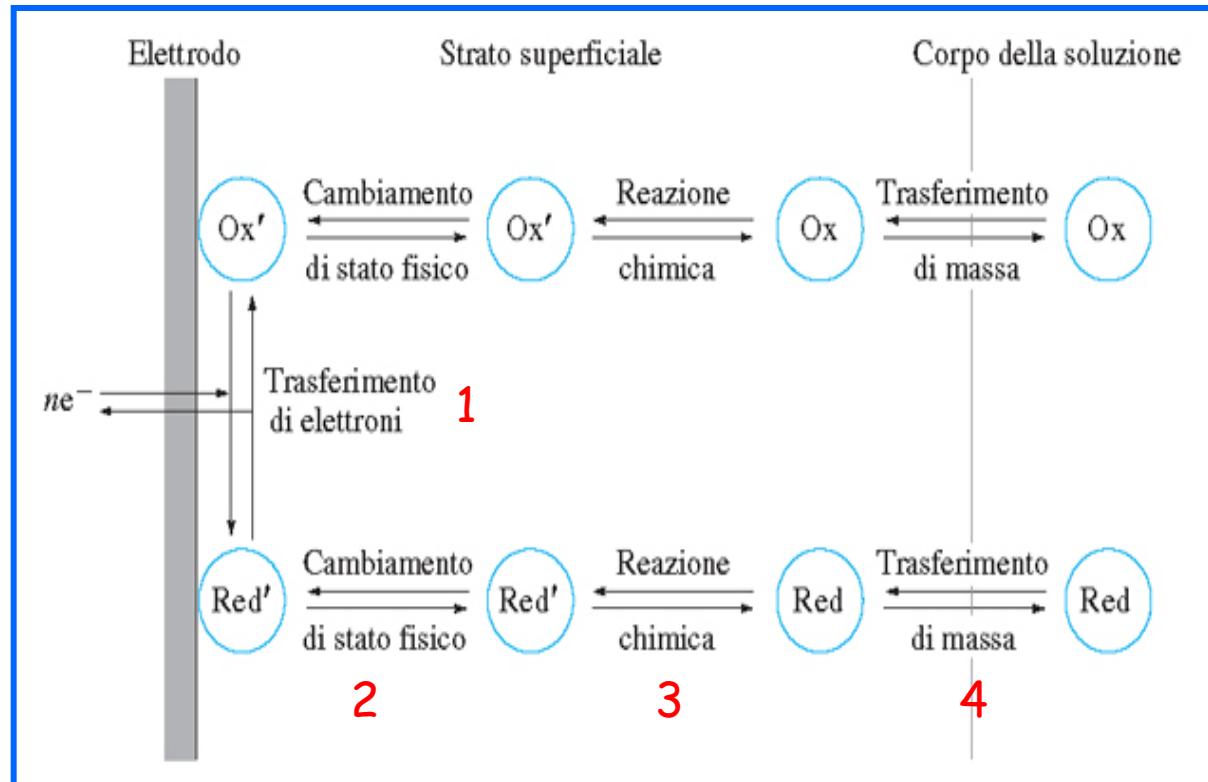
In una cella elettrolitica la polarizzazione rende necessaria, per ottenere una certa intensità di corrente ( $I_r$ ), l'applicazione di una differenza di potenziale maggiore ( $V_2$ ) rispetto a quella applicabile in condizioni ideali ( $V_1$ ).

Tale aumento della differenza di potenziale necessaria viene definito **sovratensione**.



La polarizzazione deriva dalla velocità dei processi concomitanti con le reazioni redox che avvengono su ciascuno dei due elettrodi in una cella elettrolitica.

In figura si evidenzia ciò che accade ad una specie ossidata ( $Ox$ ) o ad una specie ridotta ( $Red$ ).



La polarizzazione prende il nome dal processo più lento, ossia quello determinante dal punto di vista cinetico:

1. Polarizzazione di trasferimento di carica
2. Polarizzazione legata ad un cambiamento di stato fisico (adsorbimento/ desorbimento) che precede lo scambio elettronico con l'elettrodo
3. Polarizzazione di reazione (un cambiamento chimico in soluzione)
4. Polarizzazione di concentrazione (o di trasferimento di massa)

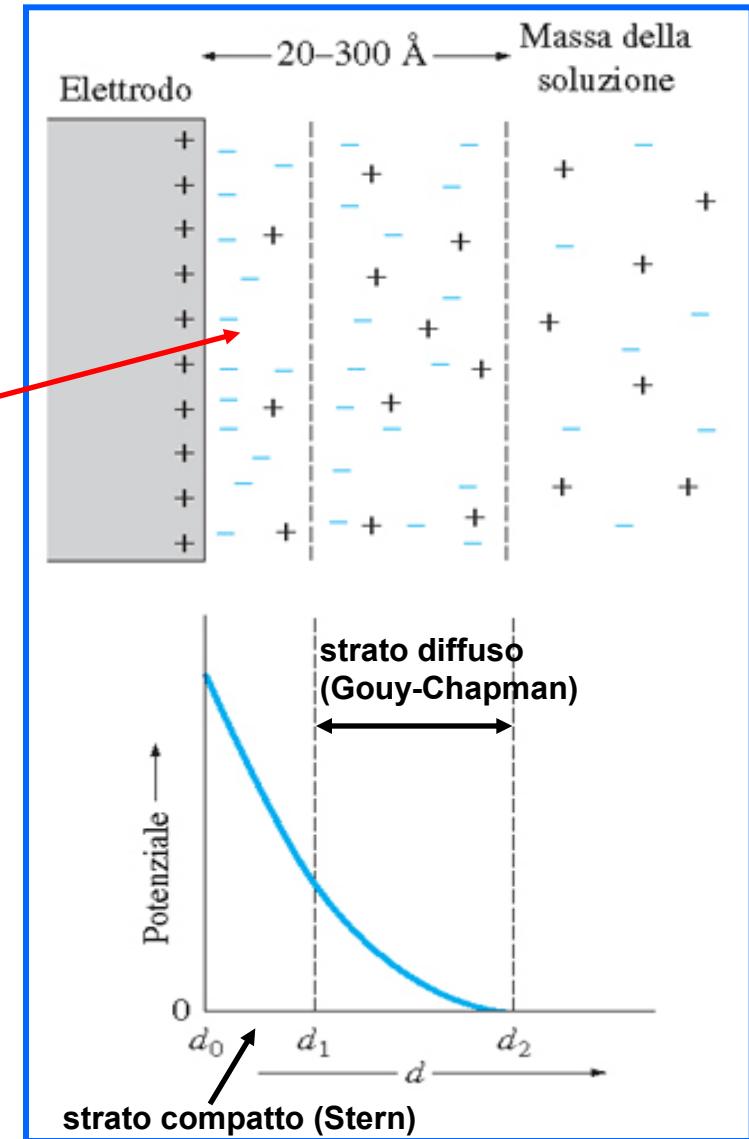
# Doppio strato elettrico

L'applicazione di un potenziale elettrico su uno degli elettrodi di una cella elettrolitica genera solitamente **un'alterazione della distribuzione degli ioni nella soluzione adiacente**.

Ad esempio, se l'elettrodo è dotato di una carica positiva netta si osserverà un addensamento di anioni in prossimità della superficie:

Il modello più accreditato per il **doppio strato elettrico** prevede la presenza di uno strato di soluzione prossimo all'elettrodo, quiescente, detto **strato compatto (Stern layer)** e di un altro più lontano, detto **strato diffuso (Gouy-Chapman layer)**

Il potenziale varia linearmente nello strato compatto ed esponenzialmente in quello diffuso:



Guardando più in dettaglio il modello, ossia considerando ioni nudi o solvatati (in tal caso per un **elettrodo dotato di carica netta negativa**) si nota che lo strato di Stern è limitato da due piani, detti **piani di Helmholtz**:

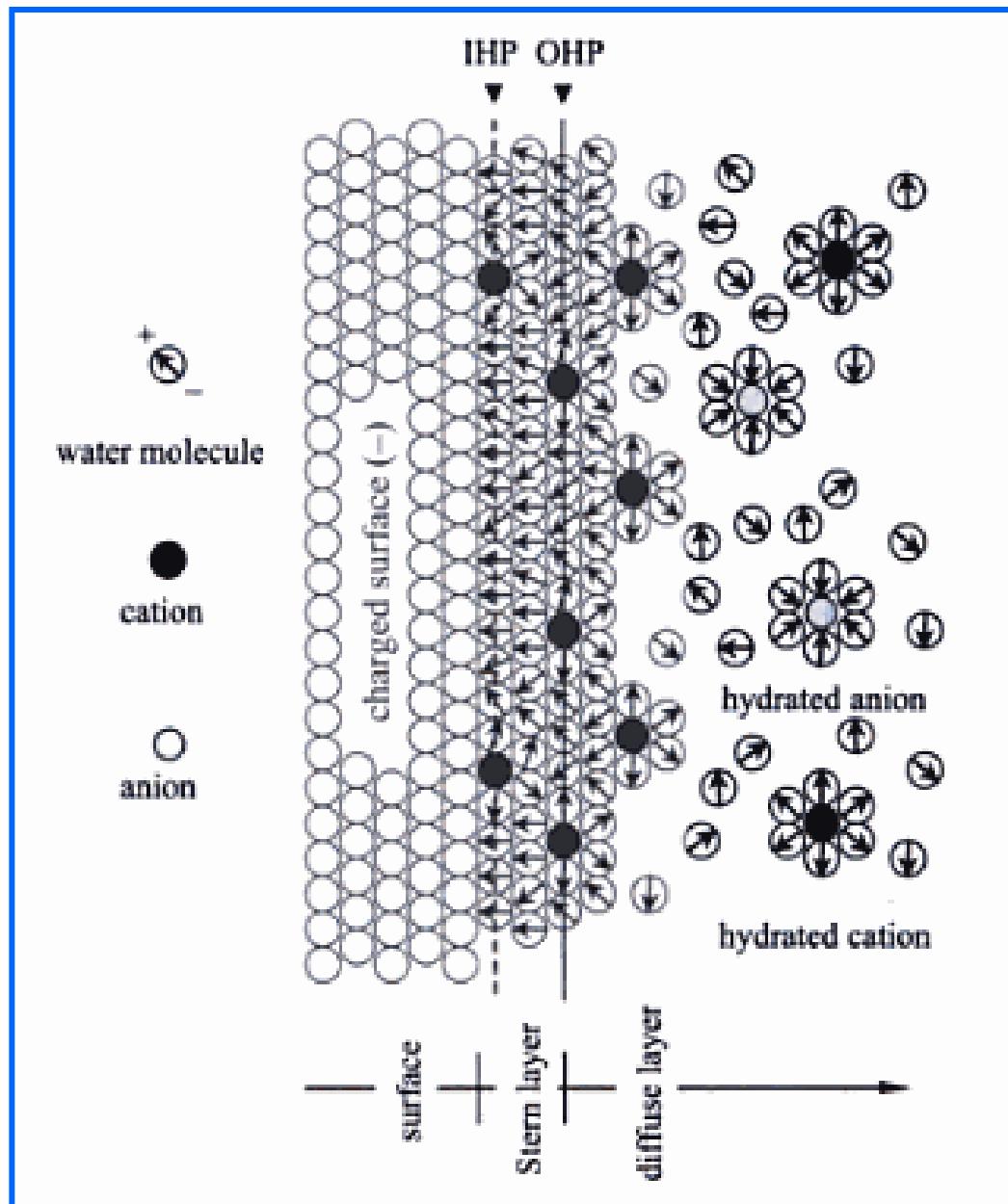
IHP: Inner Helmholtz Plane

OHP: Outer Helmholtz Plane

Essi si riferiscono rispettivamente a:

IHP) ioni desolvatati direttamente adsorbiti sulla superficie elettrodica

OHP) ioni solvatati, posti alla minima distanza possibile dalla superficie



L'equivalente circuitale del doppio strato elettrico è un condensatore, con una capacità indicata da  $C_{dl}$  (dl = double layer).

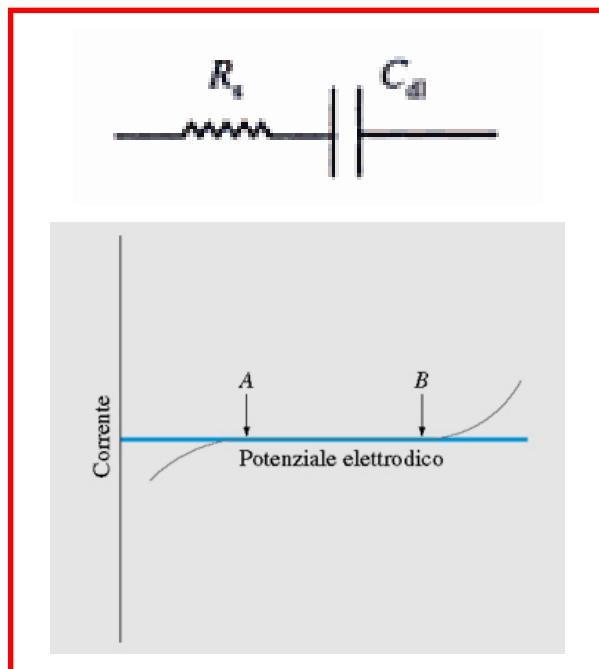
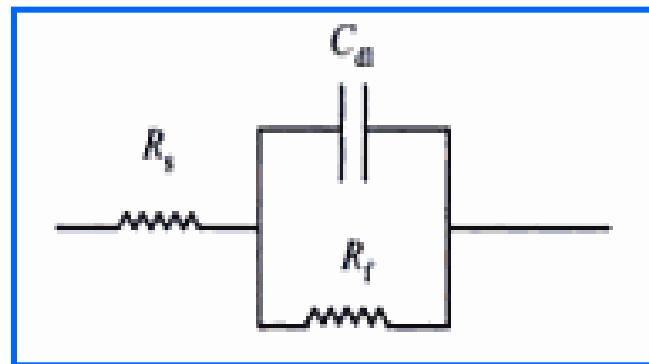
Nel complesso l'interfaccia elettrodo-soluzione è dunque rappresentabile con il seguente circuito:

$R_s$ : resistenza della soluzione

$R_f$ : resistenza faradica (ossia relativa al passaggio di elettroni da specie in soluzione all'elettrodo o viceversa).

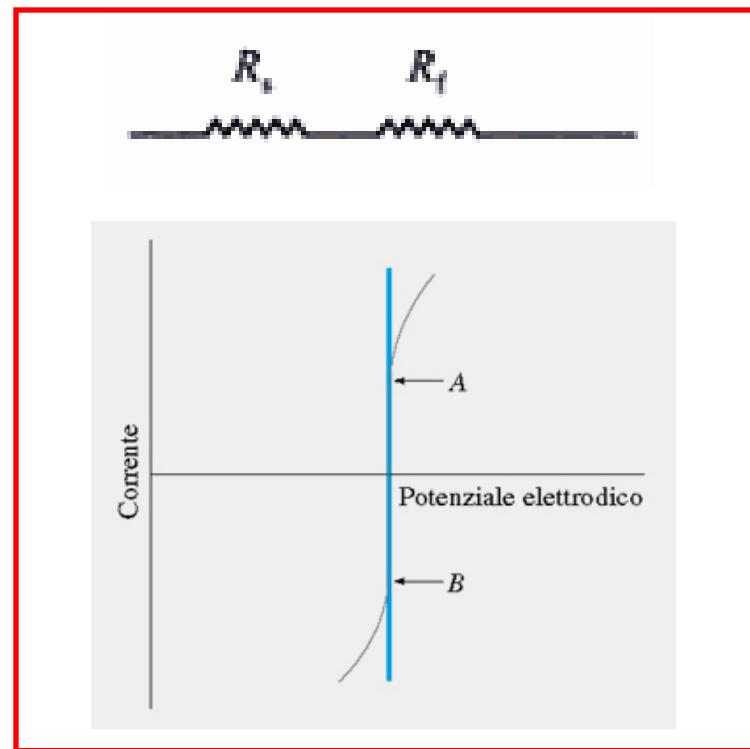
Se  $R_f$  è grande, ad esempio alle interfacce metallo-soluzione in condizioni di assenza di reazione redox, il circuito diventa:

Si dice che l'elettrodo (o meglio, la sua interfaccia) è idealmente polarizzabile, ossia occorre applicare elevati potenziali per ottenere il passaggio di corrente.



Se invece  $R_f$  è piccolo il circuito diventa:

Si dice che l'elettrodo (o meglio, la sua interfaccia) è idealmente non polarizzabile, ossia è sufficiente un minimo scostamento del potenziale per ottenere un'elevata intensità di corrente.



In generale gli elettrodi con cui si effettuano le misure elettroanalitiche sono polarizzabili, sebbene non idealmente.

L'applicazione di un potenziale può determinare in tali condizioni il passaggio di una corrente a cui contribuiscono:

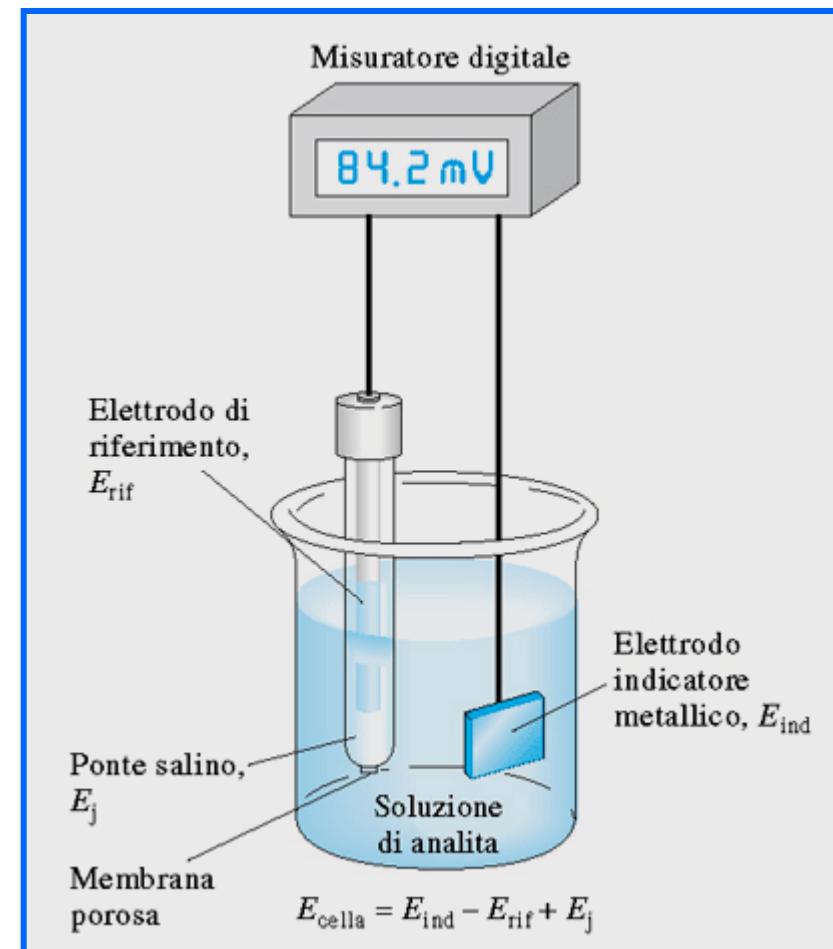
- 1) una corrente capacitiva, associata al caricamento del doppio strato
- 2) una corrente faradica, associata ad una scarica redox (che implica il passaggio di elettroni attraverso l'interfaccia elettrodo-soluzione)

# Potenziometria

La potenziometria racchiude i metodi elettroanalitici in cui le determinazioni quali-quantitative su specie chimiche si basano su **misure di potenziale in celle elettrochimiche in cui non vi sia passaggio di corrente**.

Una **cella per misure potenziometriche** richiede la presenza di:

- 1) un **elettrodo indicatore**
- 2) un **elettrodo di riferimento**
- 3) un **"ponte salino"**
- 4) un **misuratore di potenziale** in assenza di corrente (ad esempio un voltmetro digitale ad alta resistenza interna, oppure un potenziometro)

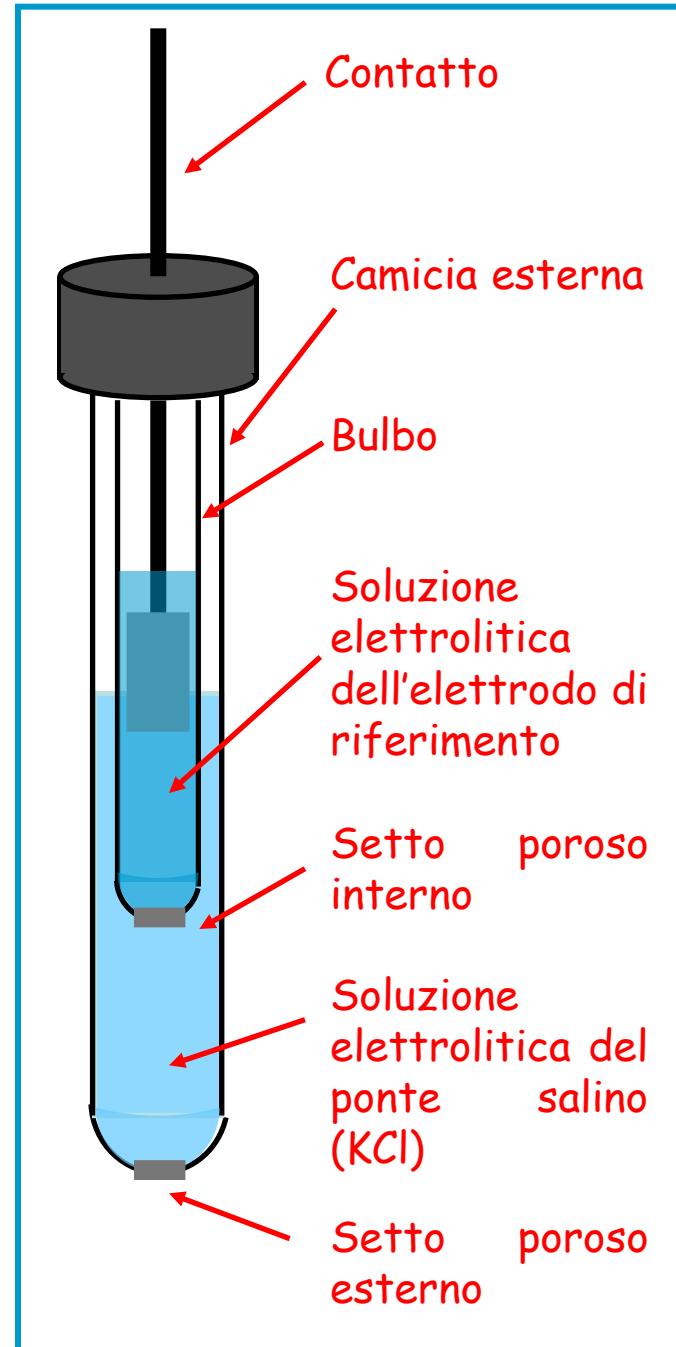


Nella cella potenziometrica l'elettrodo di riferimento rappresenta, di fatto, una delle due semicelle, essendo costituito da un bulbo contenente l'elettrodo vero e proprio e la relativa soluzione elettrolitica.

Il bulbo di tale elettrodo è dotato di un **setto poroso (interno)**, che evita il mescolamento della soluzione interna con quella contenuta nella camicia esterna all'elettrodo, pur mantenendo il contatto elettrico fra le due.

La soluzione presente nella camicia esterna, tipicamente KCl ad elevata concentrazione, rappresenta il **ponte salino**.

La camicia esterna è dotata a sua volta di un'altra **membrana porosa**, che evita il mescolamento con la soluzione esterna.



## Elettrodi di riferimento

I requisiti essenziali per un elettrodo di riferimento sono:

- 1) avere un **potenziale elettrico noto e costante**, indipendente dalla composizione della soluzione in cui viene immerso;
- 2) essere **robusto**;
- 3) essere di **facile realizzazione**.

L'elettrodo standard ad idrogeno non soddisfa tali requisiti, pertanto gli elettrodi di riferimento più usati in potenziometria sono:

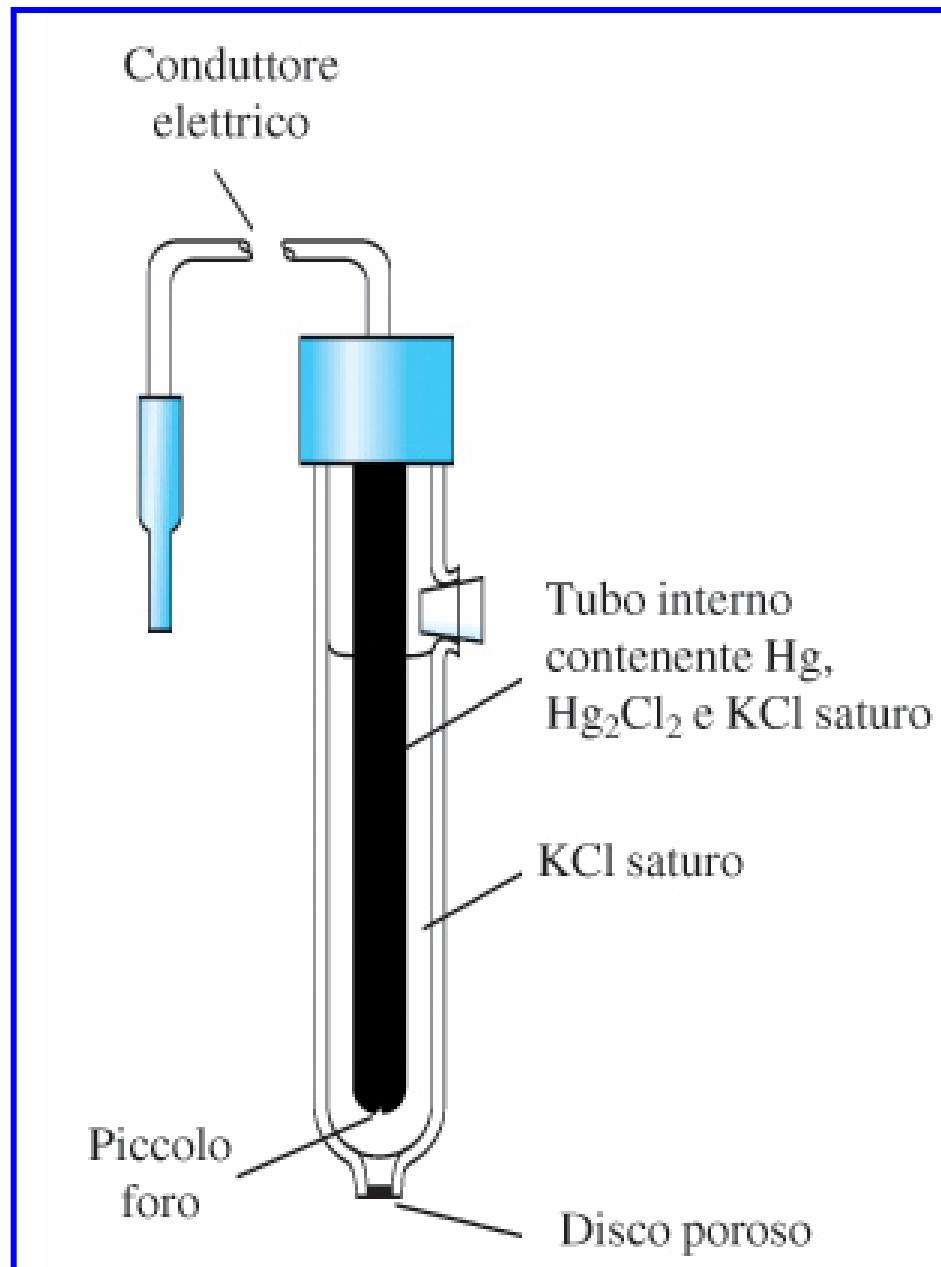
Elettrodo a calomelano

Elettrodo ad argento-cloruro di argento

## Elettrodo a calomelano ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ )



$$E_{\text{Cal}} = E_{0, \text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln K_{\text{ps}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2} - \frac{RT}{2F} \ln \alpha_{\text{Cl}^-}^2$$

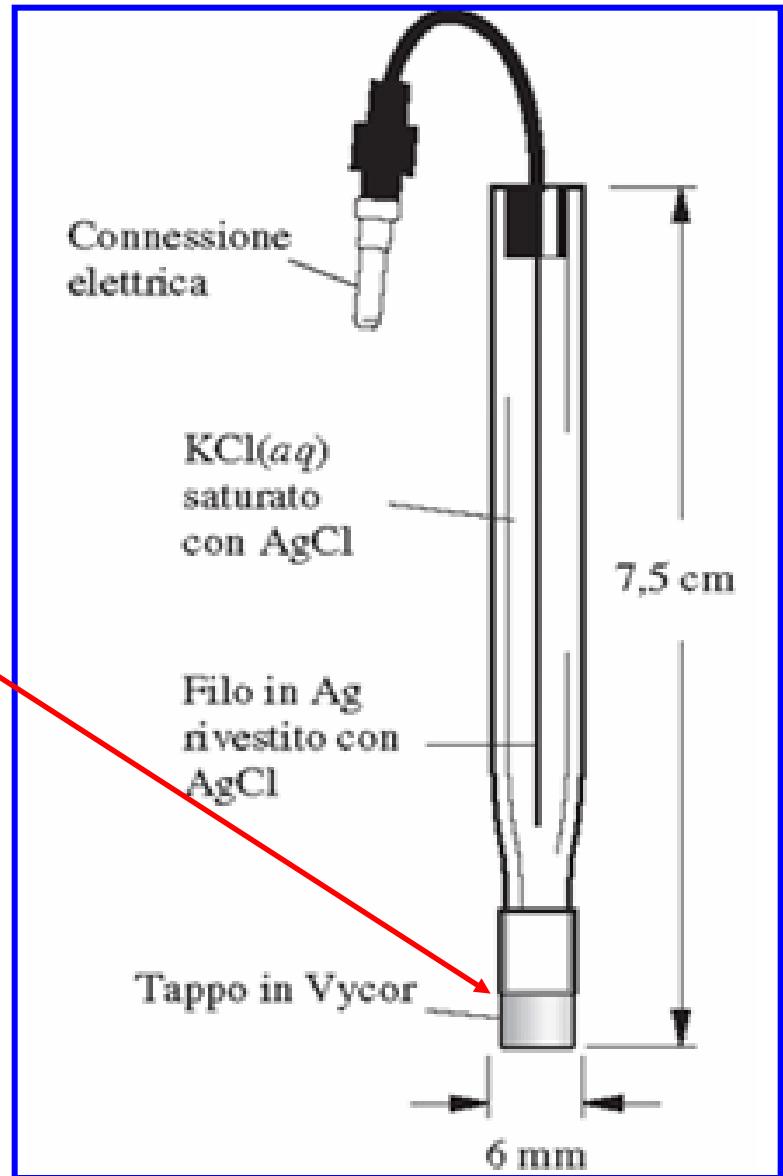


## Elettrodo ad argento-cloruro di argento



$$E_{Ag/AgCl} = E_{0, Ag/Ag^+} + RT/F \ln K_{ps, AgCl} - RT/F \ln a_{Cl^-}$$

Il Vycor è un vetro speciale poroso, costituito da circa il 96% di silice e il 4% di  $B_2O_3$ .



## Valori tipici dei potenziali degli elettrodi a calomelano o ad Ag/AgCl

Temperatura, °C	Potenziale elettrodico (V), rispetto a SHE		
	Calomelano 0,1 M	Calomelano 3,5 M	Calomelano sastro
10	—	0,256	—
12	0,3362	—	0,2528
15	0,3362	0,254	0,2511
20	0,3359	0,252	0,2479
25	0,3356	0,250	0,2444
30	0,3351	0,248	0,2411
35	0,3344	0,246	0,2376
38	0,3338	—	0,2355
40	—	0,244	—

Concentrazioni  
di KCl

Temperatura, °C	Potenziale elettrodico (V), rispetto a SHE	
	Ag-AgCl 3,5 M	Ag-AgCl sastro
10	0,215	0,214
12	—	—
15	0,212	0,209
20	0,208	0,204
25	0,205	0,199
30	0,201	0,194
35	0,197	0,189
38	—	0,184
40	0,193	—

Concentrazioni  
di KCl

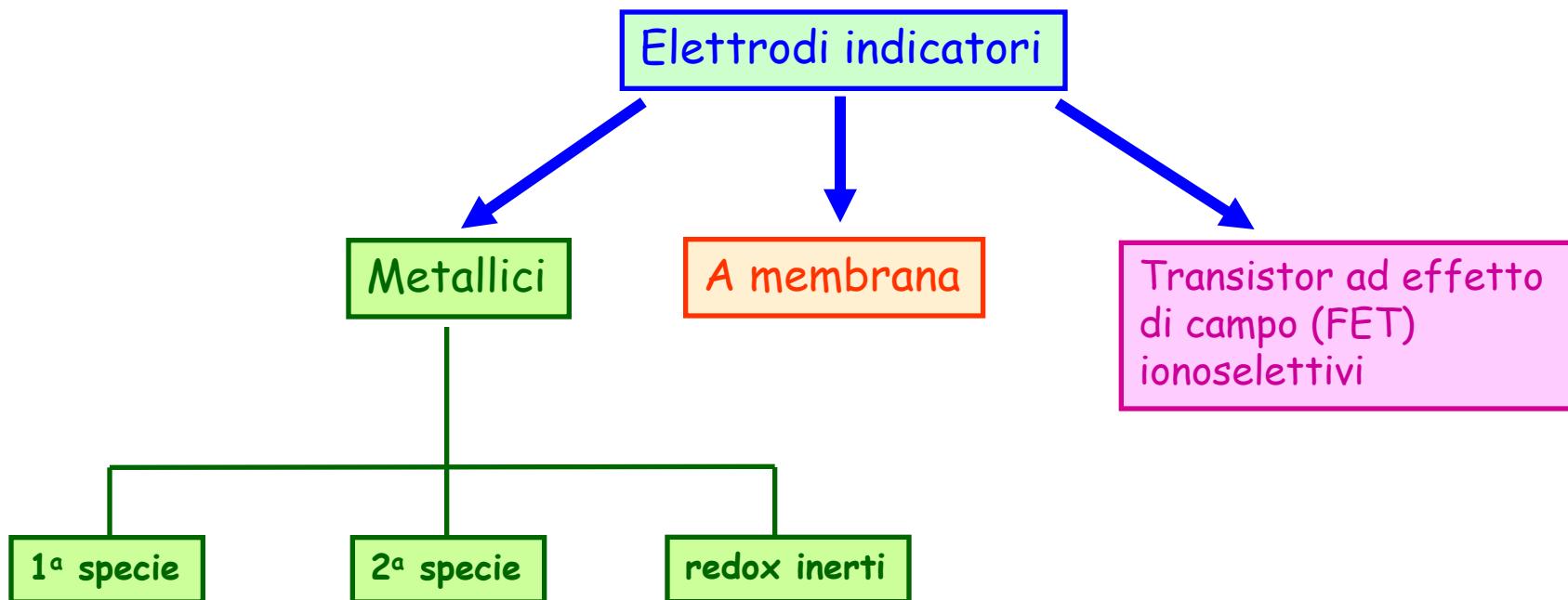
## Problematiche e precauzioni nell'uso degli elettrodi di riferimento

- ⌚ Attraverso i setti porosi può avvenire una **contaminazione della soluzione esterna** da parte di ioni presenti all'interno dell'elettrodo di riferimento ma anche la **contaminazione della soluzione interna** da parte di specie presenti nella soluzione esterna;
- ⌚ Specie presenti nel campione possono reagire con gli ioni  $Hg_2^{2+}$  o  $Ag^+$  all'interno del setto, provocandone l'**occlusione**;
- ❖ La contaminazione della soluzione interna dell'elettrodo di riferimento e le eventuali interazioni con specie presenti nel campione possono essere evitate **mantenendo il livello del liquido interno dell'elettrodo al di sopra di quello della soluzione del campione**;
- ❖ L'impiego di setti in Vycor riduce il rischio di occlusione, pur a prezzo di una resistenza elettrica elevata (2000-3000 Ohm);
- ❖ Per evitare le contaminazioni incrociate si può **alloggiare l'elettrodo di riferimento in una camicia esterna** (con setto poroso) contenente una soluzione di  $KNO_3$  o  $Na_2SO_4$ , ossia elettroliti con ioni meno "pericolosi".

## Elettrodi indicatori

Gli elettrodi indicatori rappresentano il componente fondamentale di un dispositivo potenziometrico, in quanto consentono di valutare, attraverso il loro potenziale (espresso rispetto ad un elettrodo di riferimento), la concentrazione, e, in alcuni casi, la natura, della specie chimica di interesse, coinvolta in una coppia redox.

In modo schematico i principali elettrodi indicatori attualmente impiegati in potenziometria si possono così classificare:



## Elettrodi indicatori metallici di prima specie

Sono rappresentati da un metallo puro immerso in una soluzione acquosa del suo catione.

La loro **semireazione di riduzione** e l'**Equazione di Nerst** sono:



$$E_{\text{ind}} = E_{0, M^{n+}/M} - RT/nF \ln [1/a_{M^{n+}}]$$

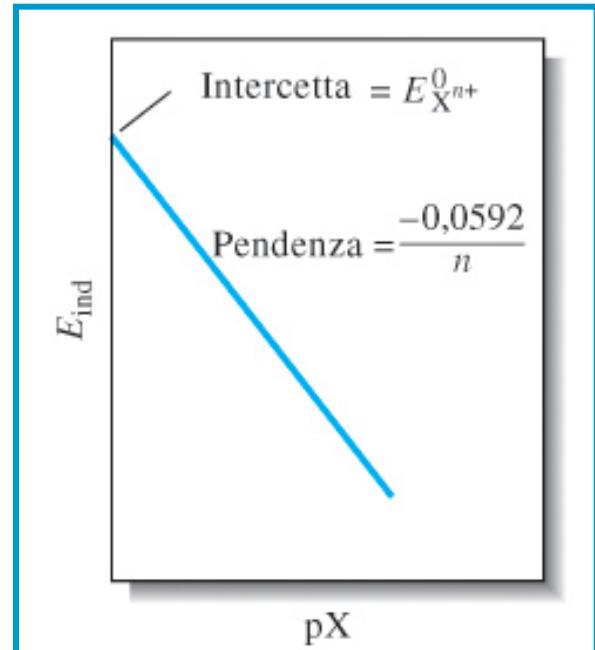
A 25 °C risulta, considerando unitaria l'attività del metallo M:

$$E_{\text{ind}} = E_{0, M^{n+}/M} - 0.059/n \log [1/a_{M^{n+}}] = E_{0, M^{n+}/M} + 0.059/n \log [a_{M^{n+}}]$$

Introducendo la funzione  $pM^{n+} = -\log a_{M^{n+}}$  si può scrivere:

$$E_{\text{ind}} = E_{0, M^{n+}/M} - (0.059/n) pM^{n+}$$

Il potenziale di un elettrodo indicatore metallico di prima specie consente di risalire, dunque, all'attività (assimilabile alla concentrazione ad elevate diluizioni) di un catione in soluzione acquosa:



### Problematiche che limitano l'impiego degli elettrodi di prima specie

- 👎 Non sono, in genere, selettivi perché la presenza di altri cationi può influenzare il potenziale elettrodico
- 👎 Alcuni metalli (ad es. Zn e Cd) si sciogliono in soluzione acida, altri (Zn, Cd, Cu, Bi, Tl, Pb) tendono ad ossidarsi se la soluzione non viene de-ossigenata, altri ancora (Fe, Cr, Co, Ni) non danno risultati riproducibili.

Coppie redox più usate:  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  e  $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$  in soluzione neutra e  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$ ,  $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}$ ,  $\text{Tl}^+/\text{Tl}$ ,  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$ , in soluzione de-ossigenata.

## Elettrodi indicatori metallici di seconda specie

In tali elettrodi il metallo è immerso in una soluzione di un sale poco solubile del suo catione, in presenza di un precipitato del sale.

Un esempio tipico è l'elettrodo **argento/cloruro di argento**:

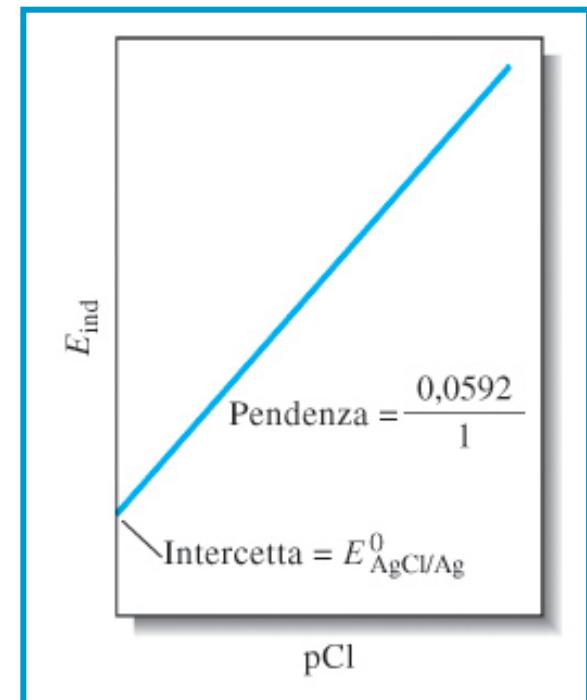


$$E_{\text{ind}} = E_{0, \text{Ag}^+/\text{Ag}} + RT/F \ln K_{\text{ps, AgCl}} - RT/F \ln a_{\text{Cl}^-}$$

A 25 °C si ottiene:

$$E_{\text{ind}} = 0.222 + 0.059 \text{ pCl}^-$$

Gli elettrodi di seconda specie consentono dunque di misurare l'attività di anioni:



## Elettrodi indicatori metallici redox inerti

In questo caso il metallo non partecipa in alcun modo ai processi redox che coinvolgono le specie da analizzare ma funge "semplicemente" da trasportatore di elettroni da/verso il circuito esterno.

Tipicamente l'elettrodo è realizzato con un metallo nobile, ad esempio platino, oro o palladio.

Entrambi i partner delle coppie redox in esame, infatti, sono specie in soluzione. Un esempio tipico è la coppia  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ :

$$E_{\text{ind}} = E_{0, \text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{a_{\text{Ce}^{3+}}}{a_{\text{Ce}^{4+}}} \right]$$

Fissata l'attività di una delle due specie, è possibile risalire all'attività dell'altra dalla misura del potenziale oppure da questo si può risalire al rapporto delle attività delle due specie.

## Elettrodi indicatori a membrana

In questi dispositivi, detti anche **elettrodi iono-selettivi**, la misura dell'attività di uno ione si basa sulla determinazione del **potenziale** che si stabilisce **fra le due pareti** di una membrana, realizzata in materiale speciale, che separa la soluzione incognita dello ione di interesse da una soluzione ad attività nota dello stesso.

I materiali con cui vengono realizzate le membrane sono molteplici, di natura **cristallina** o **amorfa** o anche **liquidi**:

### A. Elettrodi a membrana cristallina

#### 1. Cristallo singolo

Esempio:  $\text{LaF}_3$  per  $\text{F}^-$

#### 2. Policristalli o cristalli misti

Esempio:  $\text{Ag}_2\text{S}$  per  $\text{S}^{2-}$  e  $\text{Ag}^+$

### B. Elettrodi a membrana non cristallina

#### 1. Vetro

Esempi: vetri silicatici per  $\text{Na}^+$  e  $\text{H}^+$

#### 2. Liquida

Esempi: scambiatori ionici liquidi per  $\text{Ca}^{2+}$  e trasportatori neutri per  $\text{K}^+$

#### 3. Liquidi immobilizzati in un polimero rigido

Esempi: matrice di polivinilcloruro per  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{NO}_3^-$

Tutti sono caratterizzati da:

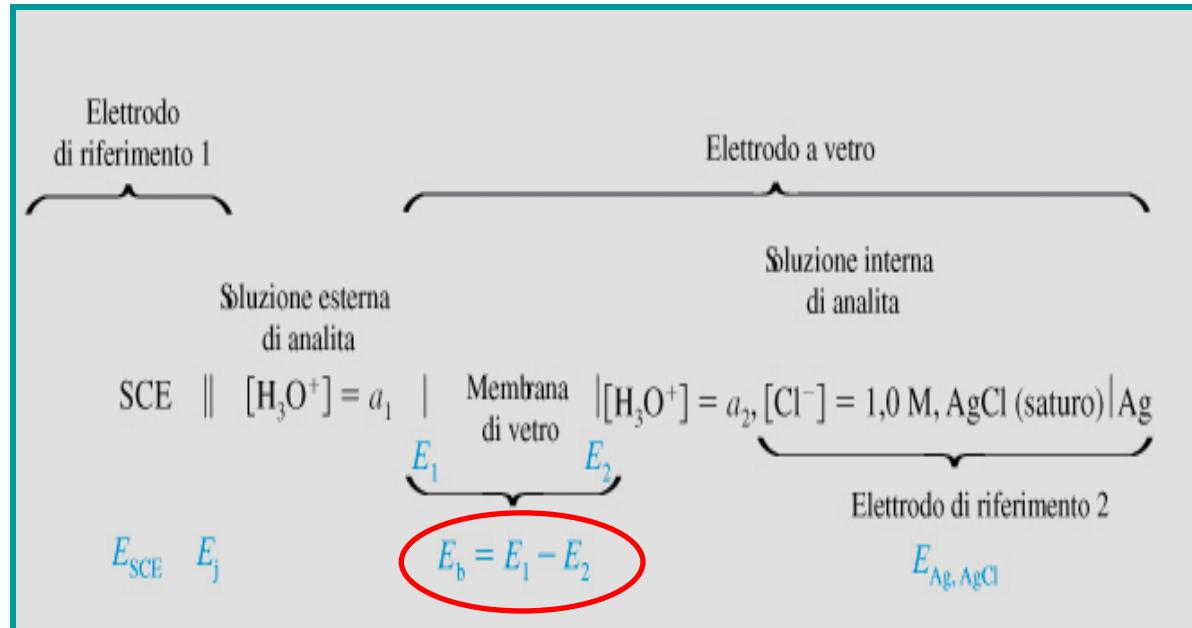
- ✓ **minima solubilità nei mezzi circostanti;**
- ✓ **discreta conducibilità elettrica (per migrazione ionica all'interno);**
- ✓ **reattività selettiva verso lo ione di interesse.**

## Elettrodi a vetro sensibili al pH

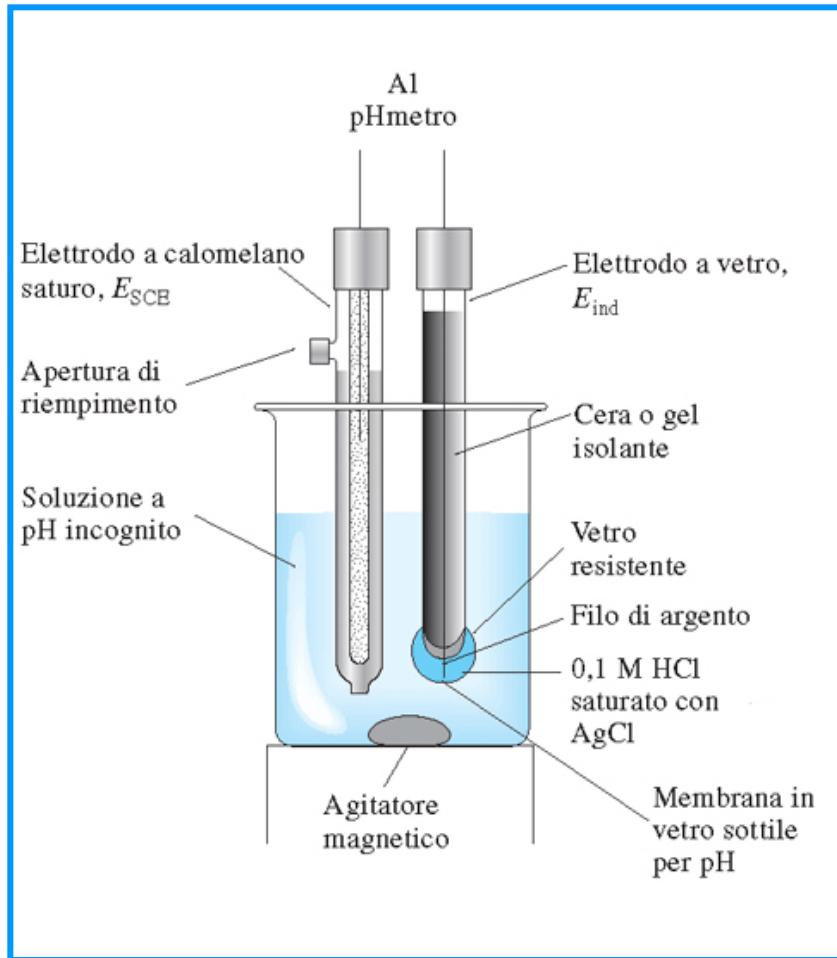
Rappresentano il primo esempio di dispositivo potenziometrico iono-selettivo messo a punto storicamente: il principio su cui si basano fu scoperto infatti dal fisiologo tedesco **Max Cremer** nel 1906.

Nel caso specifico si misura la differenza di potenziale,  $E_b$ , che si stabilisce fra le due superfici di una speciale membrana in vetro, che separa una soluzione a pH noto e costante, interna, da quella di cui si vuole misurare il pH, posta all'esterno.

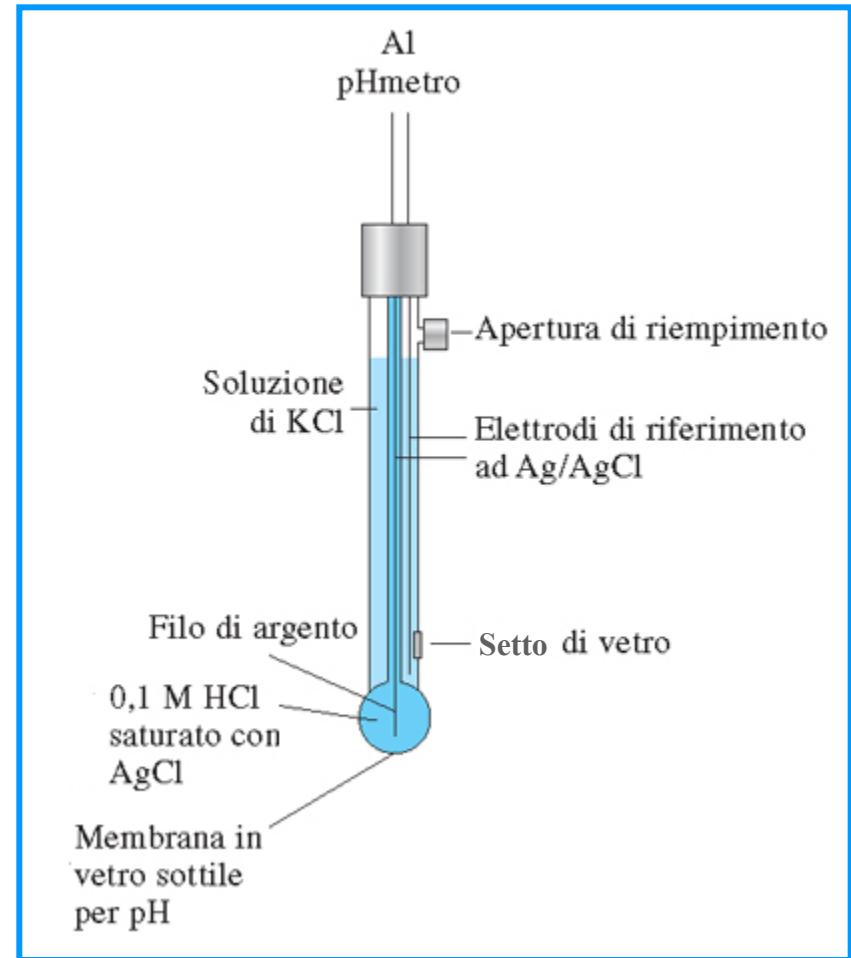
In realtà tale d.d.p. può essere misurata soltanto utilizzando altri due elettrodi, secondo uno **schema generale** del tipo (l'elettrodo di riferimento 1 può essere un SCE o anch'esso un elettrodo ad Ag/AgCl):



Vi sono **due configurazioni generali** per la predisposizione dei due elettrodi di riferimento e della membrana sensibile al pH:

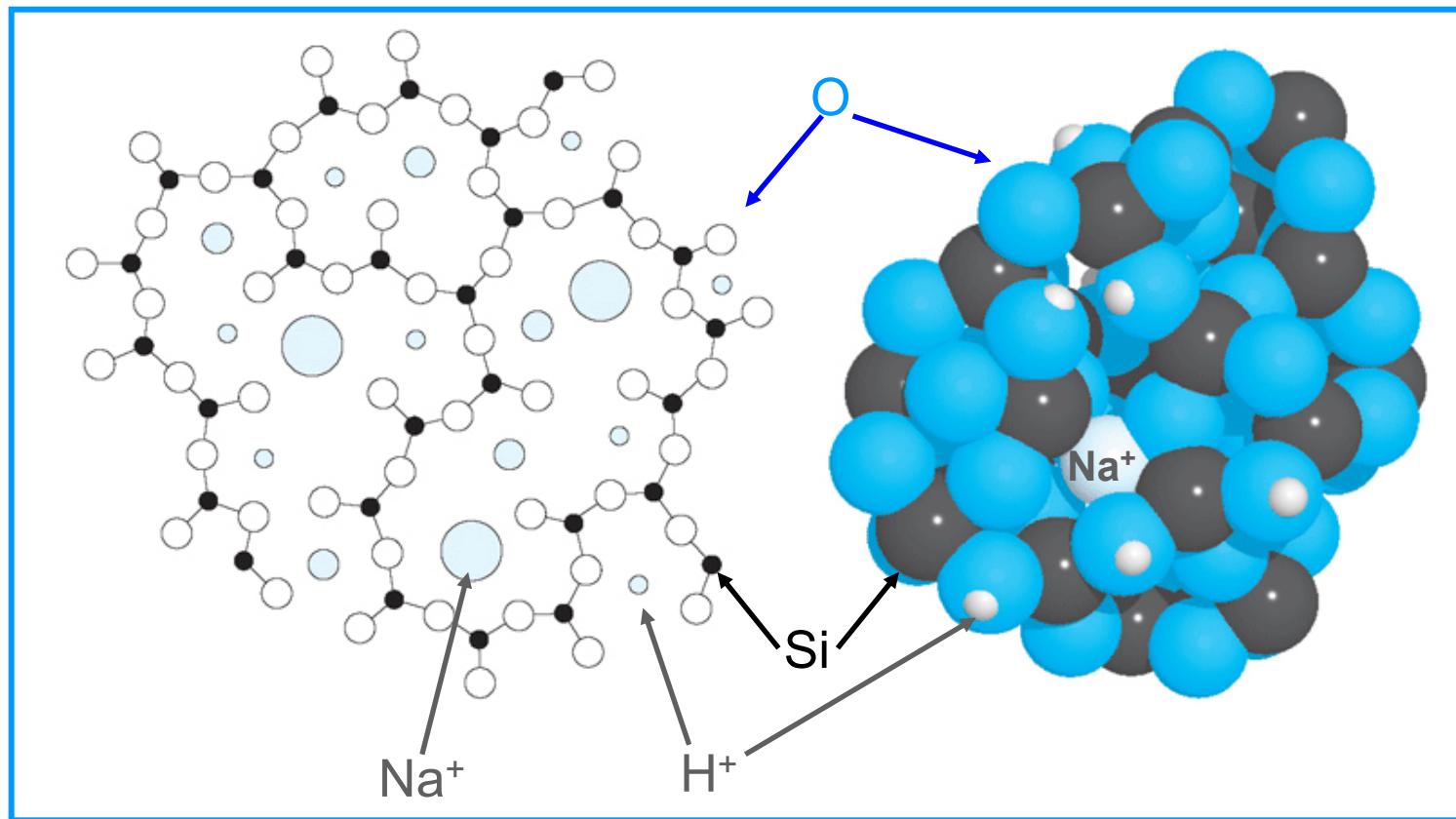


Configurazione espansa



Configurazione compatta

La **composizione del vetro** con cui è realizzata la membrana sensibile al pH è determinante per il funzionamento del dispositivo:

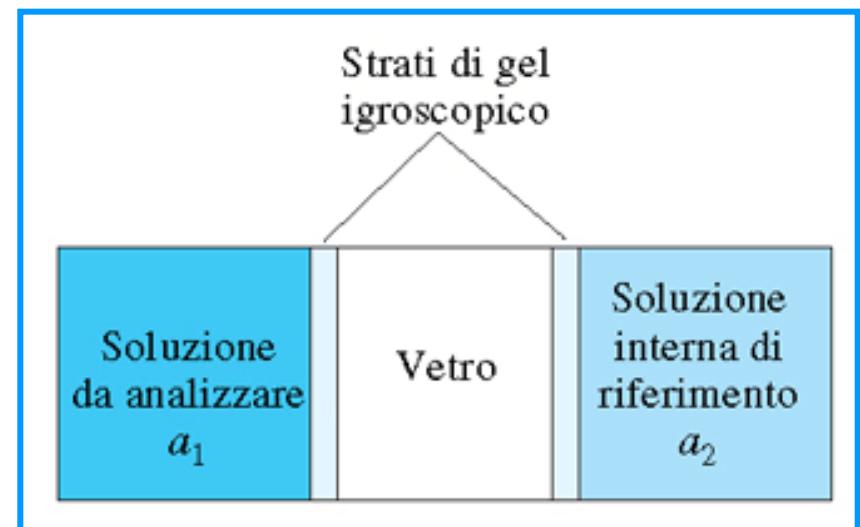


Si tratta di un silicato formato da  $\text{SiO}_2$  (circa 70%),  $\text{Na}_2\text{O}$  (22%) e  $\text{CaO}$  (6%): nel **reticolo formato da atomi di Silicio uniti con ponti Si-O-Si** gli ioni  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), più piccoli, sono relativamente liberi di muoversi, invece gli ioni  $\text{Na}^+$  (e altri cationi di dimensioni intermedie) sono maggiormente vincolati nelle cavità. Essi neutralizzano la carica dei **gruppi silicato** presenti.

Affinché il dispositivo possa funzionare:

- ✓ il vetro dev'essere igroscopico, ossia deve favorire l'ingresso di molecole di acqua che consentano lo spostamento degli ioni all'interno.
- ✓ le parti sensibili dell'elettrodo a vetro (ossia le superfici interna ed esterna del bulbo) devono essere costantemente idratate; nel caso in cui siano state lasciate a secco per lungo tempo è possibile recuperarne la funzionalità lasciandole in una soluzione elettrolitica per un certo tempo.

Quando le due superfici del vetro sensibile al pH vengono esposte a soluzioni di ioni  $H^+$  (quella di riferimento, interna, e quella da analizzare, esterna) si verifica dapprima la **formazione di strati di gel igroscopico alle due interfacce**:



La regione più interna della membrana resta invece non idratata.

Nei due strati di gel, salvo che le soluzioni in esame non abbiano pH molto alcalino, avviene una sostituzione degli ioni sodio con ioni  $H^+$  sui siti silicato carichi negativamente ( $Gl^-$ ):



Successivamente, in corrispondenza di entrambe le superfici protonate si verificano equilibri di dissociazione:



L'entità della dissociazione dipenderà dall'attività di ioni  $H^+$  nelle due soluzioni: la dissociazione sarà favorita all'interfaccia con la soluzione ad attività di ioni  $H^+$  più bassa  $\Rightarrow$  tale interfaccia assumerà un potenziale elettrico più basso rispetto all'altra.

I potenziali  $E_1$  ed  $E_2$  alle due interfacce sono espressi dalle **equazioni di Eisenmann**, che sono formalmente simili ad equazioni di Nerst:

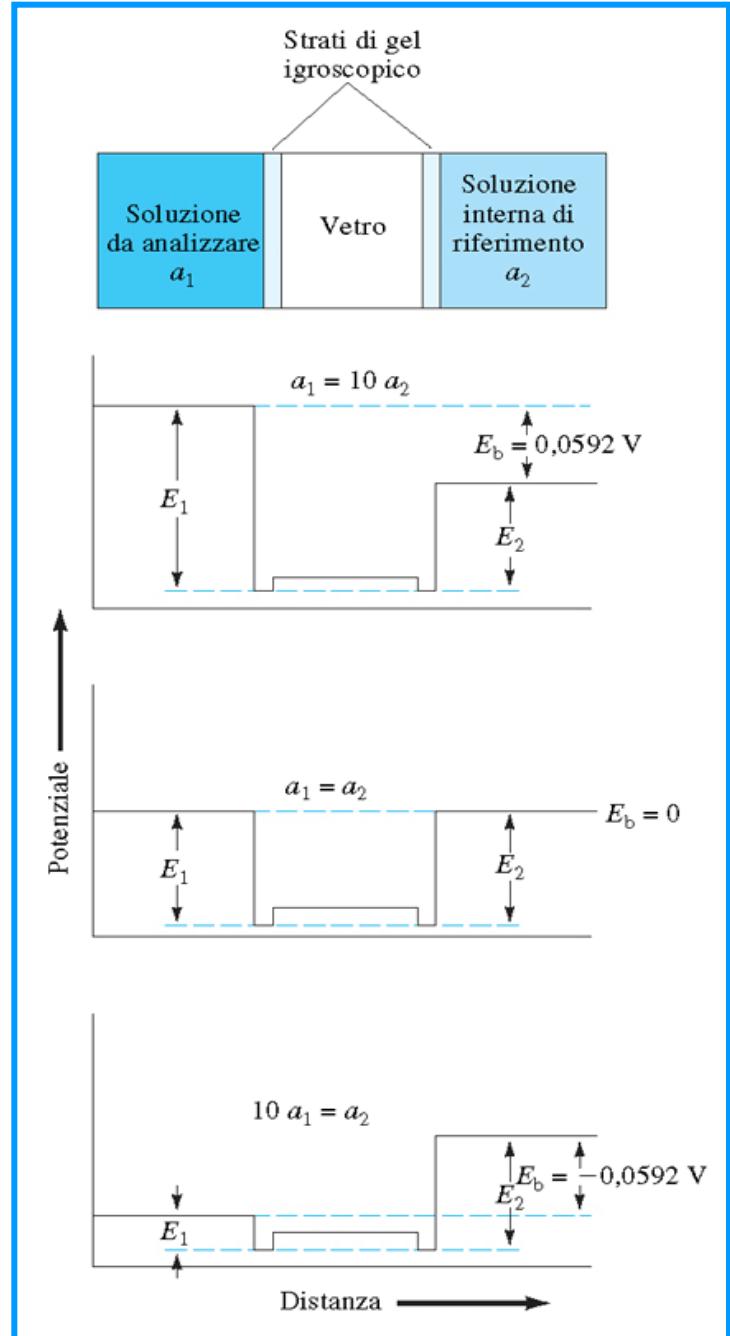
$$E_1 = j_1 - 0.059/n \log [a_1'/a_1]$$

$$E_2 = j_2 - 0.059/n \log [a_2'/a_2]$$

in cui:

le attività indicate con l'apice si riferiscono ai due strati di gel igroscopico;

$j_1$  e  $j_2$  sono costanti correlate al numero di siti di silicato disponibili alle due interfacce.



Poiché, con buona approssimazione, si può affermare che  $j_1 = j_2$  e anche  $a_1' = a_2'$  è possibile ricavare l'espressione per la differenza di potenziale fra le due interfacce:

$$E_b = E_1 - E_2 = 0.059 \log [a_1/a_2]$$

Poiché  $a_2$  (l'attività di ioni  $H^+$  nella soluzione interna) è fissata, si può porre  $0.059 \log [1/a_2] = \text{costante} = L'$  e ricavare:

$$E_b = L' + 0.059 \log a_1 = L' - 0.059 \text{ pH}$$

In definitiva, la differenza dei potenziali interfacziali del bulbo di vetro è correlata linearmente, con pendenza -1, al pH della soluzione esterna.

Sperimentalmente si osserva spesso una differenza di potenziale  $E_b \neq 0$  anche in presenza di attività di ioni  $H^+$  identiche ai due lati della membrana di vetro. Tale d.d.p. si definisce **potenziale di asimmetria** e dipende da differenze morfologiche fra le due superfici, indotte durante la realizzazione del bulbo o dall'usura.

Il potenziale di asimmetria richiede la taratura del pH-metro con soluzioni a pH noto.

## Potenziale effettivamente misurato nei pH-metri

Poiché non è possibile misurare direttamente la d.d.p.  $E_b$ , il suo valore risulta inglobato in un potenziale,  $E_{ind}$ , che include anche il potenziale di uno degli elettrodi di riferimento  $Ag/AgCl$  e quello di asimmetria:

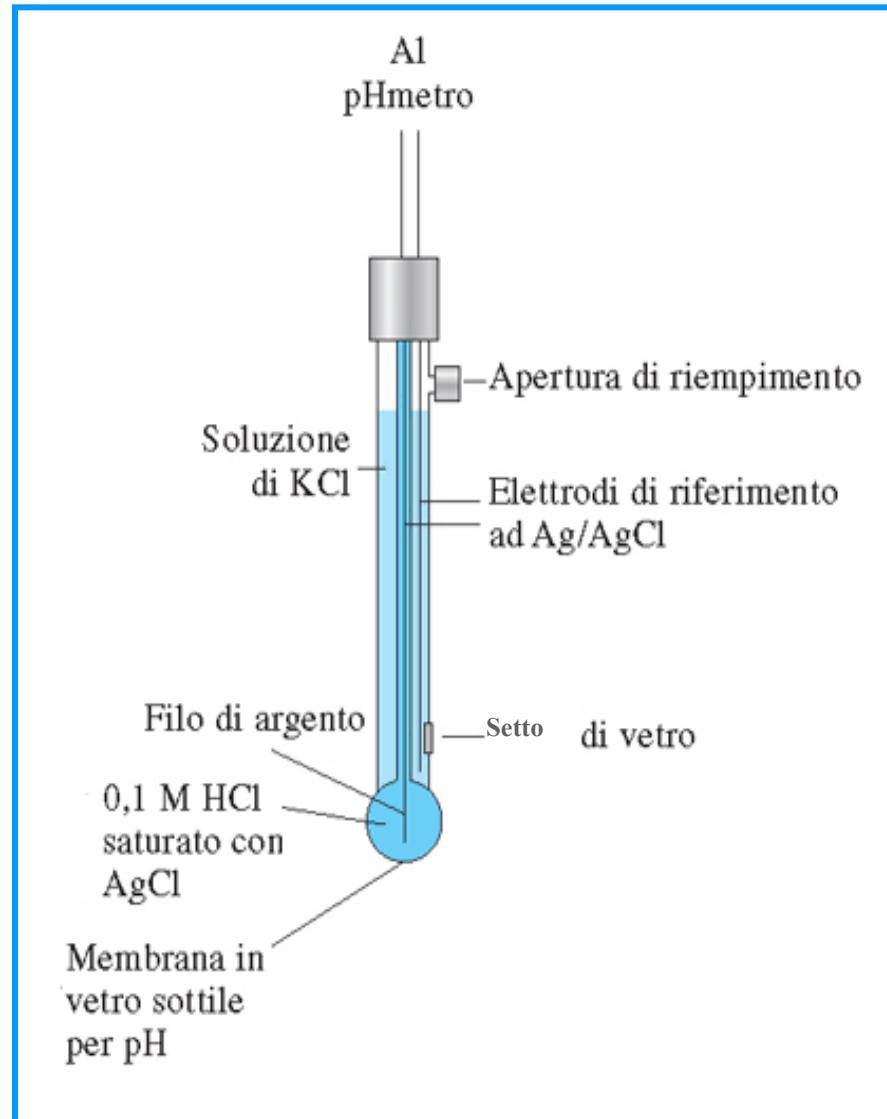
$$E_{ind} = E_b + E_{rif2} + E_{asim}$$

sostituendo il valore di  $E_b$  si ricava:

$$E_{ind} = L' - 0.059 \text{ pH} + E_{rif2} + E_{asim} =$$

ponendo  $L = L' + E_{rif2} + E_{asim}$  si ottiene:

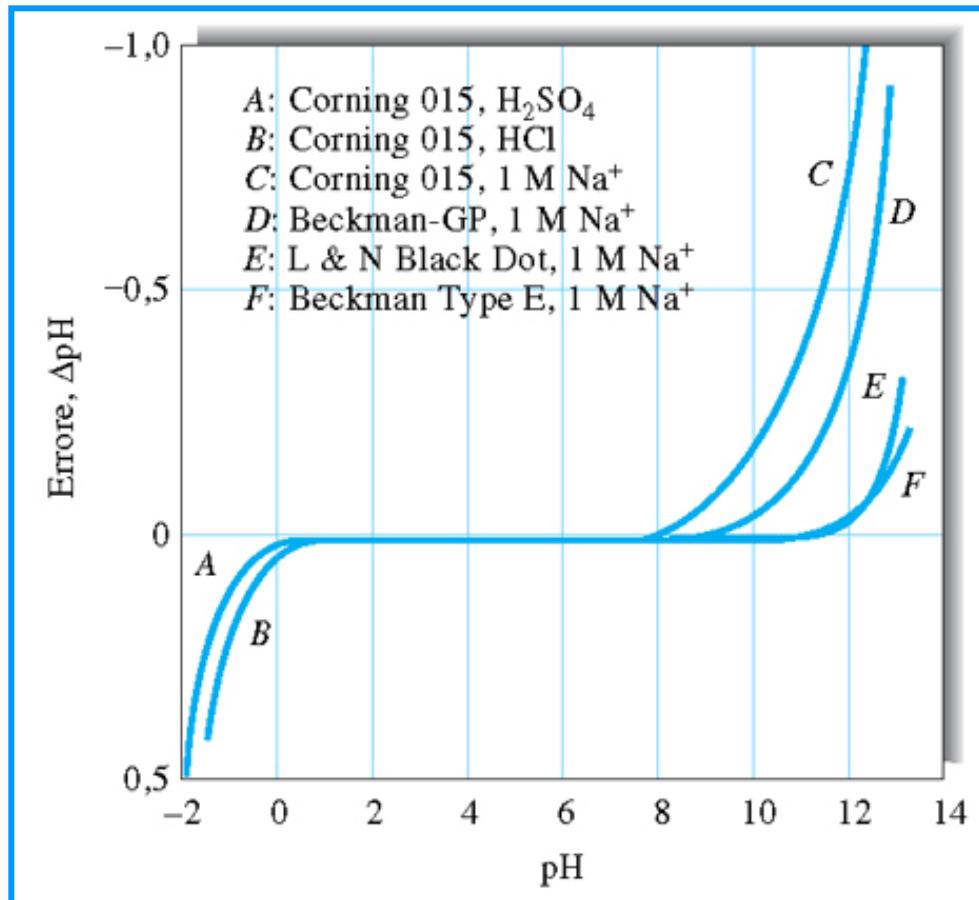
$$E_{ind} = L - 0.059 \text{ pH}$$



## Errori alcalino e acido

Sperimentalmente si osserva che le misure di pH fornite da un elettrodo a vetro si discostano dai valori effettivi di pH in due intervalli, dando origine agli errori:

- ↖ **alcalino**, osservato a  $\text{pH} > 8$  e che si traduce in uno scostamento negativo (il pH appare più acido di quello effettivo)
- ↖ **acido**, osservato a  $\text{pH} < 0$  e che si traduce in uno scostamento positivo (il pH appare più basico di quello effettivo).



L'errore alcalino dipende dalla tipologia di elettrodo a vetro (dunque dalla composizione del vetro stesso) ma, a parità di composizione, è tanto più marcato quanto maggiore è la concentrazione di cationi alcalini in soluzione.

Tale osservazione suggerisce che la causa dell'errore alcalino sia da attribuire alla presenza del seguente equilibrio di scambio ionico:



in cui  $\text{B}^+$ , un catione alcalino presente nella soluzione in cui si effettua la misura, viene anch'esso scambiato con il catione pre-esistente sui siti silicato di cui è dotata la membrana in vetro.

Di fatto in questo caso il potenziale fra le due interfacce è dato da:

$$E_b = L' + 0.059 \log (a_1 + k_{H,B} b_1)$$

o, in presenza di interferenza dovuta a più cationi:

$$E_b = L' + 0.059 \log (a_1 + \sum_i k_{H,B_i} b_{1,i})$$

in cui  $b_{1,i}$  è l'attività dello ione  $B_i^+$  nella soluzione in cui si vuole misurare il pH e  $k_{H,B_i}$  si definisce **coefficiente di selettività**, una misura di quanto un catione alcalino può interferire nella misura del pH.

Normalmente gli elettrodi a vetro hanno **valori di  $k_{H,B_i}$  piccolissimi**, tuttavia, quando il pH è superiore a 9,  $a_1$  diventa sufficientemente piccolo da rendere il contributo dei termini  $k_{H,B_i} b_{1,i}$  non più trascurabile.

Le cause dell'**errore acido** non sono completamente chiare.

L'ipotesi più accreditata è che l'equilibrio di scambio ionico determinante per il funzionamento dell'elettrodo a vetro sia ormai completamente spostato a destra quando si opera a pH molto bassi:



Se tutti i siti di silicato presenti sulla superficie esterna del bulbo in vetro del pH-metro sono ormai occupati da ioni  $\text{H}^+$  qualunque aumento dell'attività di questi ultimi non verrà percepito.

Il pH misurato apparirà maggiore di quello effettivo.

## Elettrodi a vetro sensibili ad altri cationi

Partendo dall'equazione:

$$E_b = L' + 0.059 \log (a_1 + \sum_i k_{H,B_i} b_{1,i})$$

si deduce che se si potesse aumentare notevolmente il coefficiente di selettività per un particolare catione  $B_i$  si otterrebbe:

$$E_b = L' + 0.059 \log k_{H,B_i} + 0.059 \log b_{1,i} = L'' - 0.059 pB_i$$

L'elettrodo diventerebbe quindi sensibile unicamente allo ione  $B_i$ .

L'incorporamento di ossidi come  $Al_2O_3$  o  $B_2O_3$  nella matrice di silicato dei vetri da pH-metro consente di realizzare elettrodi a vetro sensibili ai vari cationi alcalini, all' $NH_4^+$  e all' $Ag^+$ .



## Elettrodi iono-selettivi a membrana cristallina

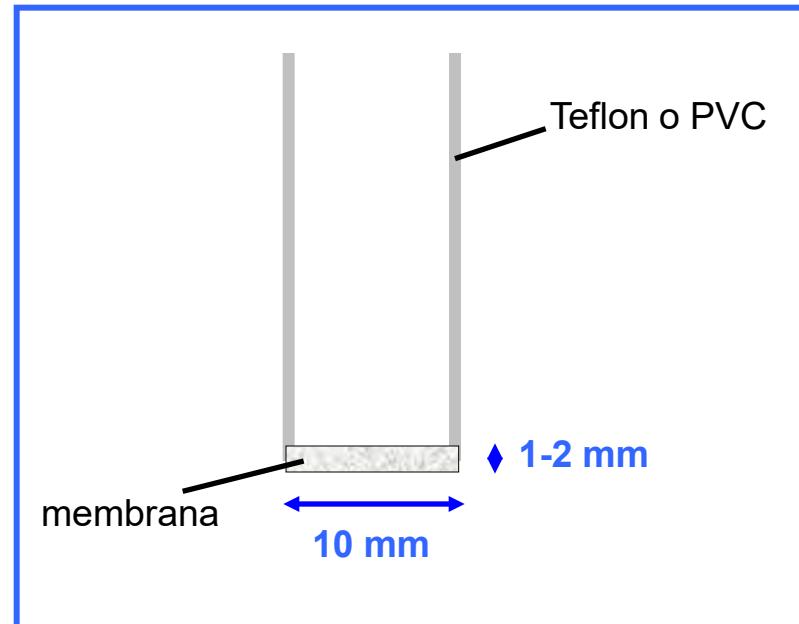
Negli elettrodi a membrana cristallina la membrana sensibile è realizzata a partire da un **composto ionico** (o una miscela di composti ionici).

E' possibile:

- ✓ ricavare la membrana da un **singolo cristallo** opportunamente lavorato;
- ✓ **comprimere particelle di solido cristallino** sotto elevata pressione;
- ✓ **fondere il solido ionico** e colarlo in uno stampo per la membrana, per poi farlo raffreddare e solidificare.

La membrana viene fissata all'estremità di un **tubo** in materiale inerte come **Teflon** o **polivinilcloruro (PVC)**:

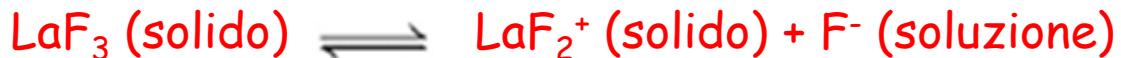
E' fondamentale che uno degli ioni del solido abbia una sufficiente **mobilità**, per garantire alla membrana una certa **conducibilità elettrica**



## Elettrodi a membrana di $\text{LaF}_3$

Il fluoruro di lantanio (III), di solito "drogato" con  $\text{EuF}_2$ , consente di realizzare **elettrodi a membrana sensibili allo ione  $\text{F}^-$** .

Alle superfici della membrana, esposte ad una soluzione di  $\text{F}^-$  di riferimento (interna) o a quella da analizzare (esterna), si verifica l'equilibrio:



La differenza di attività di ioni  $\text{F}^-$  dalle due parti della membrana determinerà un potenziale  $E_b$ , e quindi un potenziale  $E_{\text{ind}}$ , come per l'elettrodo a vetro:

$$E_{\text{ind}} = L_F - 0.059 \log a_{\text{F}^-} = L_F + 0.059 \text{ pF}$$

il segno del termine logaritmico è invertito rispetto al pH-metro perché in questo caso viene scambiato un anione.

Anche gli elettrodi a  $\text{LaF}_3$  danno risultati anomali sia a pH elevati (per l'interferenza nello scambio ionico da parte dello ione  $\text{OH}^-$ ), sia a pH bassi (a causa della combinazione fra  $\text{F}^-$  e  $\text{H}^+$  a formare  $\text{HF}$ , non rivelabile).

## Elettrodi a membrana di sali di argento

Gli alogenuri di argento poco solubili ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$  e  $\text{AgI}$ ) costituiscono materiali potenzialmente utili alla realizzazione di elettrodi a membrana selettivi allo ione  $\text{Ag}^+$  o agli alogenuri citati, purché vengano mescolati con  $\text{Ag}_2\text{S}$  nella fase di preparazione.

Il solfuro di argento migliora la conducibilità elettrica e peraltro rende la membrana sensibile anche agli ioni  $\text{S}^{2-}$ .

Le equazioni dei potenziali di tali dispositivi sono simili a quella degli elettrodi di prima specie (se si determina l' $\text{Ag}^+$ ) o di seconda specie (se si determinano gli alogenuri o i solfuri).

Se si introduce anche un solfuro di un metallo di transizione bivalente come  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  e  $\text{Cd(II)}$  l'elettrodo a membrana di sali di argento diventa sensibile alla concentrazione di tali cationi.

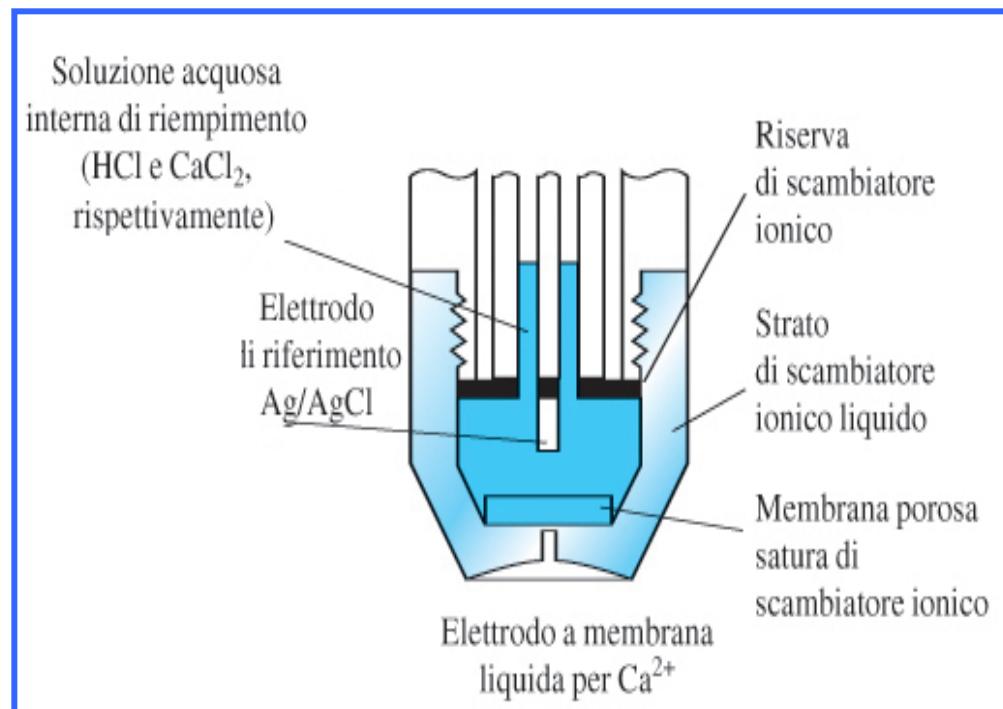
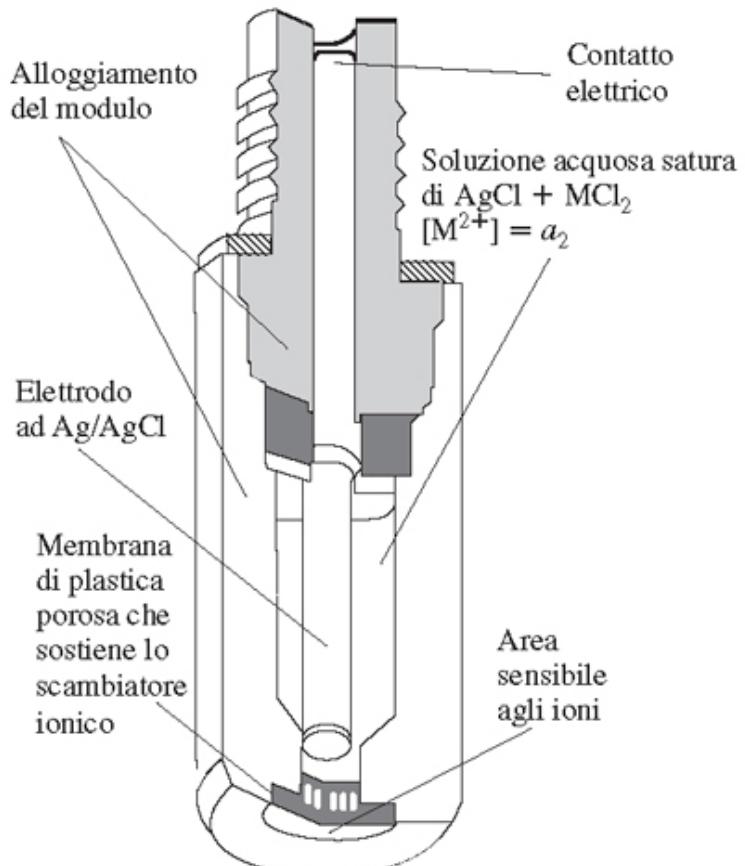
Gli elettrodi a membrana cristallina consentono la **determinazione di numerosi cationi e anioni in grandi intervalli di concentrazione**.

Soffrono, tuttavia, facilmente dell'interferenza da parte di ioni affini a quelli da determinare:

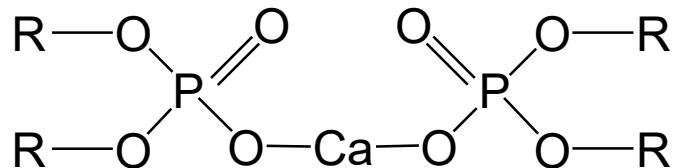
Ione da analizzare	Intervallo di concentrazione, M	Interferenze principali
$\text{Br}^-$	da $10^0$ a $5 \times 10^{-6}$	$\text{CN}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{S}^{2-}$
$\text{Cd}^{2+}$	da $10^{-1}$ a $1 \times 10^{-7}$	$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Ag}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$
$\text{Cl}^-$	da $10^0$ a $5 \times 10^{-5}$	$\text{CN}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{S}^{2-}$ , $\text{OH}^-$ , $\text{NH}_3$
$\text{Cu}^{2+}$	da $10^{-1}$ a $1 \times 10^{-8}$	$\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Ag}^+$ , $\text{Cd}^{2+}$
$\text{CN}^-$	da $10^{-2}$ a $1 \times 10^{-6}$	$\text{S}^{2-}$ , $\text{I}^-$
$\text{F}^-$	da sat a $1 \times 10^{-6}$	$\text{OH}^-$
$\text{I}^-$	da $10^0$ a $5 \times 10^{-8}$	$\text{CN}^-$
$\text{Pb}^{2+}$	da $10^{-1}$ a $1 \times 10^{-6}$	$\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Ag}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$
$\text{Ag}^+/\text{S}^{2-}$	$\text{Ag}^+$ : da $10^0$ a $1 \times 10^{-7}$ $\text{S}^{2-}$ : da $10^0$ a $1 \times 10^{-7}$	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{SCN}^-$	da $10^0$ a $5 \times 10^{-6}$	$\text{I}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{CN}^-$ , $\text{S}^{2-}$

## Elettrodi a membrana liquida

In questo caso la membrana cristallina è sostituita da un liquido in grado di scambiare ioni, alloggiato in un supporto solido inerte (membrana porosa in plastica idrofoba, tipicamente di diametro 3 mm e spessore 0.15 mm).



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



con R che rappresenta una catena di atomi di carbonio.

Alle due interfacce dell'elettrodo si stabilisce un equilibrio di scambio:

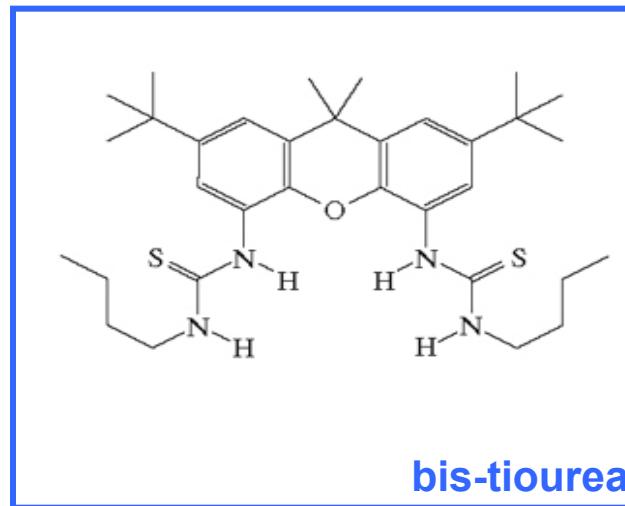
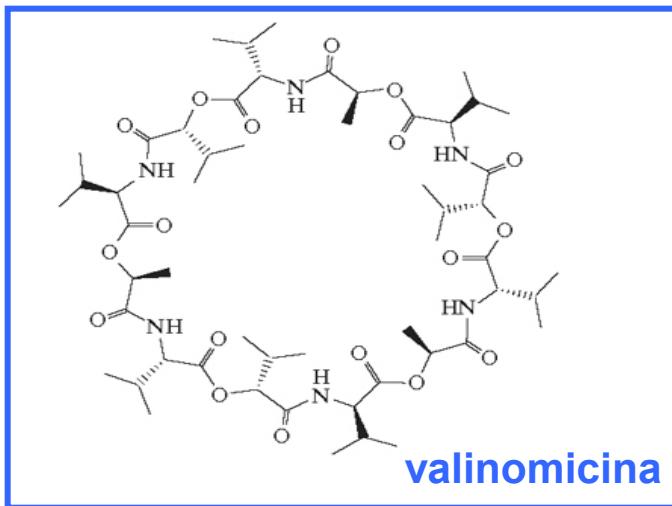


Il potenziale dell'elettrodo è dato dalla relazione:

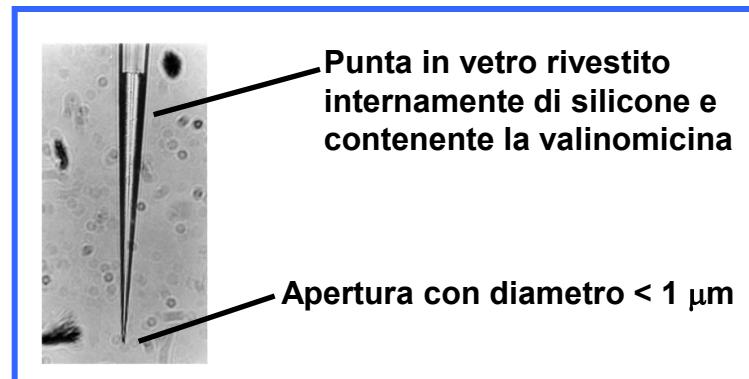
$$E_{\text{ind}} = L_{\text{Ca}} + 0.059/2 \log a_{\text{Ca}^{2+}} = L_{\text{Ca}} - 0.059/2 \text{ pCa}$$

In una variante degli elettrodi a membrana liquida si fa uso di particolari molecole organiche, dette **ionofori**, inglobate nella membrana, che hanno particolare affinità per alcuni ioni.

La **valinomicina** (un antibiotico) e una speciale **bis-tiourea** si usano come ionofori in elettrodi a membrana liquida sensibili a ioni  $K^+$  e  $Cl^-$ , rispettivamente:



La valinomicina, dotata di una sensibilità al  $K^+$   $10^4$  volte superiore a quella al  $Na^+$  e  $10^7$  volte superiore a quella al  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  è stata impiegata anche in microelettrodi per la determinazione intra-cellulare del  $K^+$ :



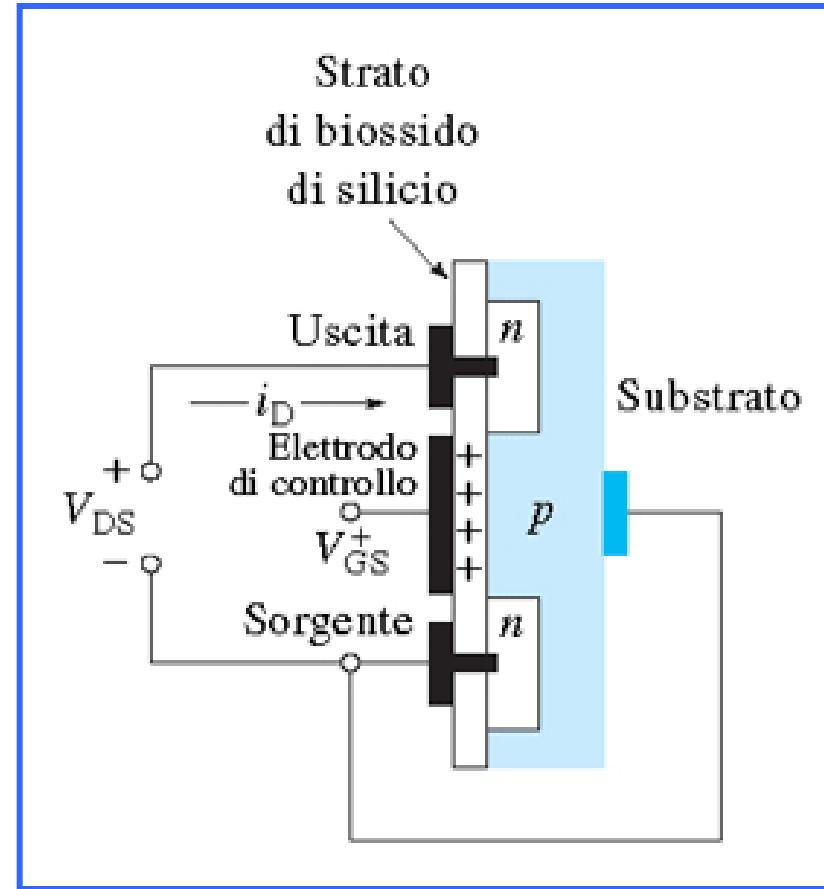
## Transistor ad effetto di campo iono-selettivi

Un transistor ad effetto di campo (Field-Effect Transistor, FET, spesso noto anche come Metal Oxide Semiconductor FET, **MOSFET**) è un dispositivo in grado di amplificare l'intensità di corrente in un circuito sfruttando le proprietà dei semiconduttori:

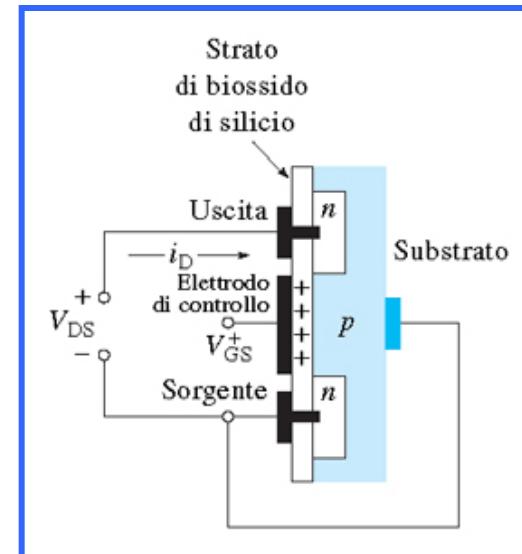
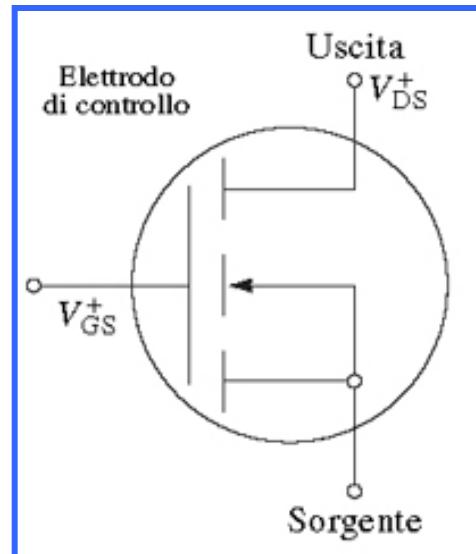
Il cuore del transistor è un blocco di silicio "drogato p" in cui sono ricavati due blocchi di silicio "drogato n", denominati, rispettivamente, sorgente (source) e uscita (scarico/drenaggio) (drain).

Il blocco drogato p è inoltre sormontato da uno strato isolante di  $\text{SiO}_2$ .

Due elettrodi metallici vengono infine depositati sull' $\text{SiO}_2$  (elettrodo di controllo o *gate*) e sul blocco Si-p (substrato).

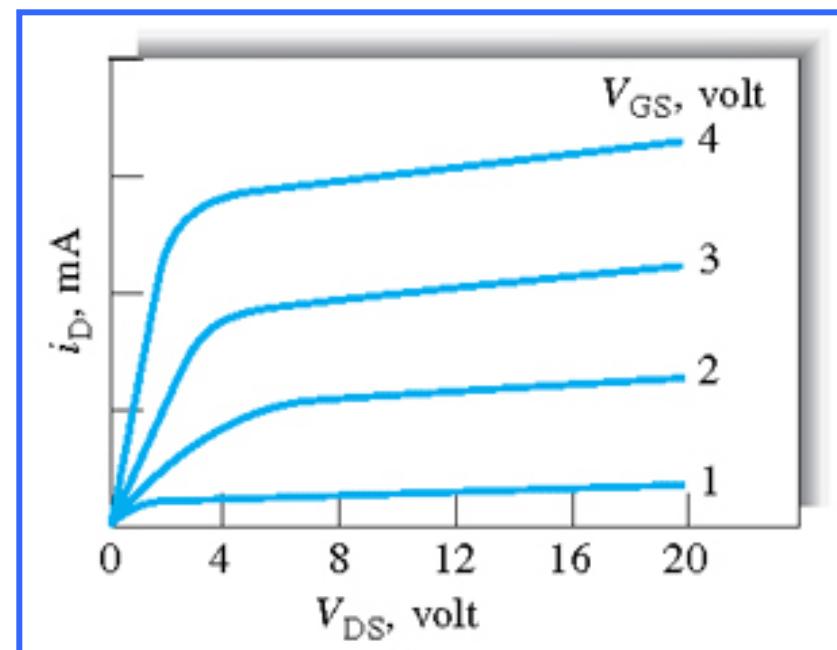


Simbolicamente (MOS)FET si può rappresentare con il seguente circuito:

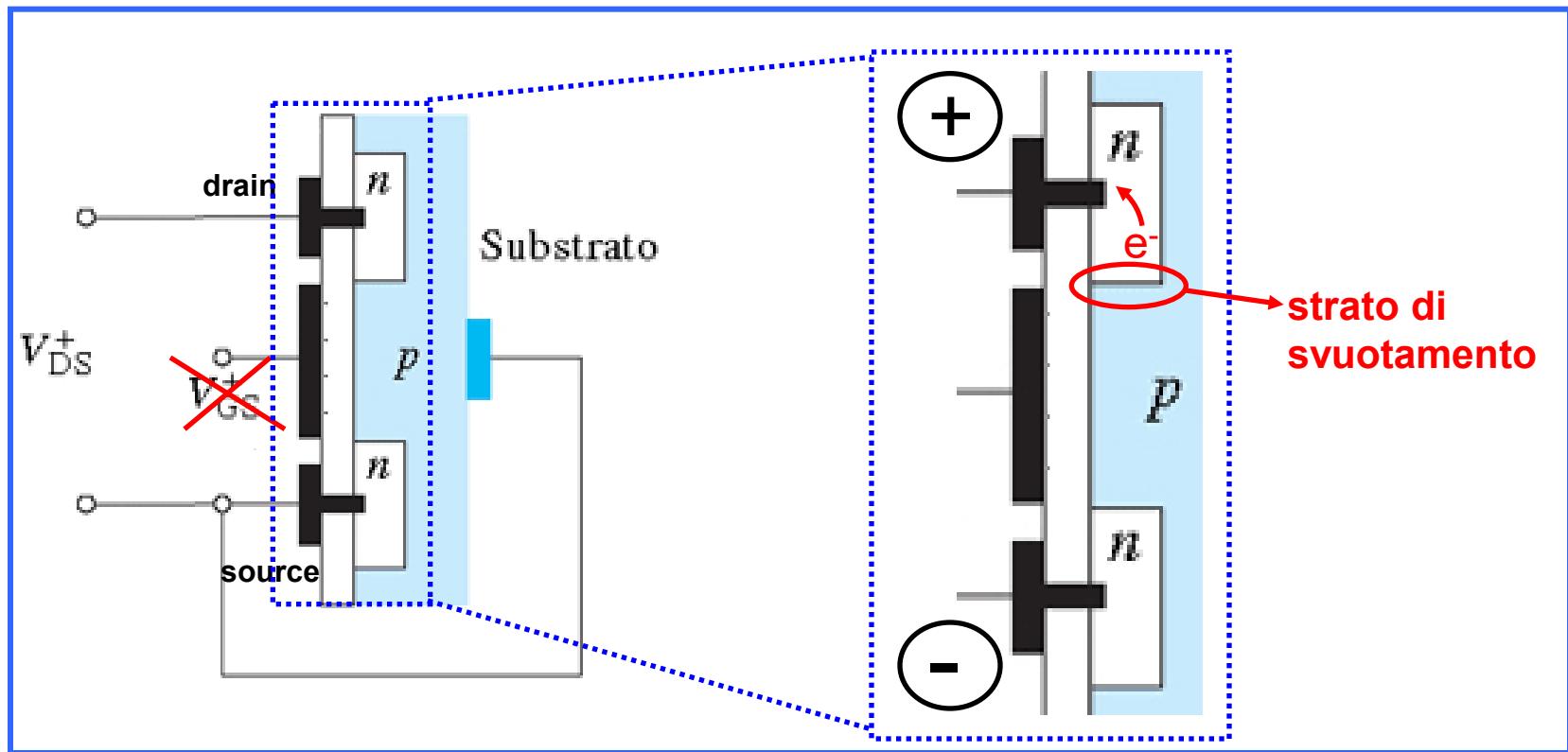


Il suo funzionamento viene regolato dall'applicazione di due differenze di potenziale, quella fra Drain e Source ( $V_{DS}$ ) e quella fra Gate e Source/Substrato ( $V_{GS}$ ).

Il segnale in uscita è la corrente letta al drain,  $i_D$ , che ha un andamento peculiare rispetto ai due voltaggi citati (caratteristica del transistor).

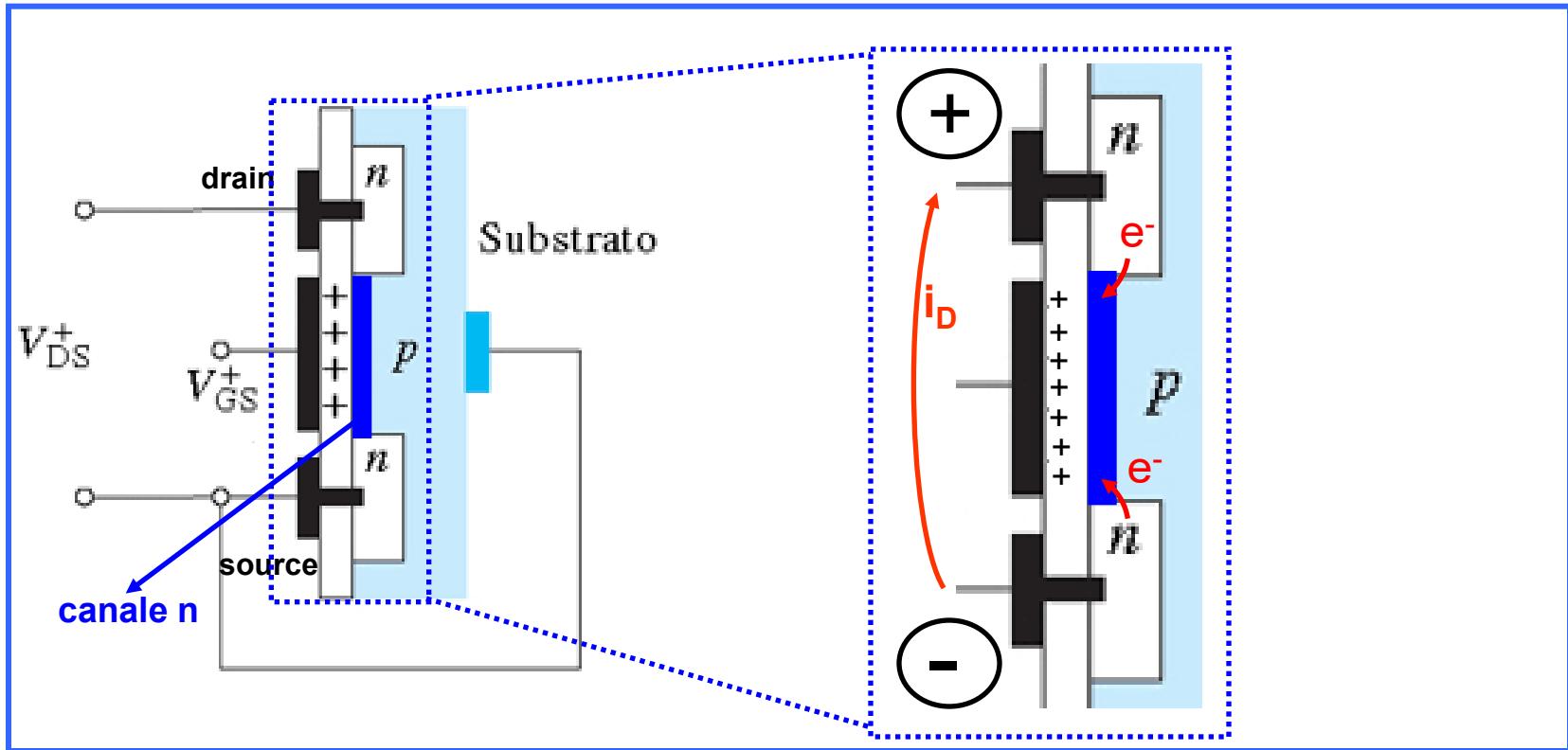


Se non viene applicato alcun potenziale  $V_{GS}$  non può esserci passaggio di corrente fra source e drain perché, qualunque sia il segno del potenziale  $V_{DS}$ , una delle giunzioni p/n non ha portatori di carica liberi (elettroni o lacune):



Nel caso di un potenziale  $V_{DS}$  positivo al Drain, gli elettroni liberi nel Si-n del Drain si allontanano dalla giunzione p/n portando alla formazione di una regione priva di portatori di carica (strato di svuotamento).

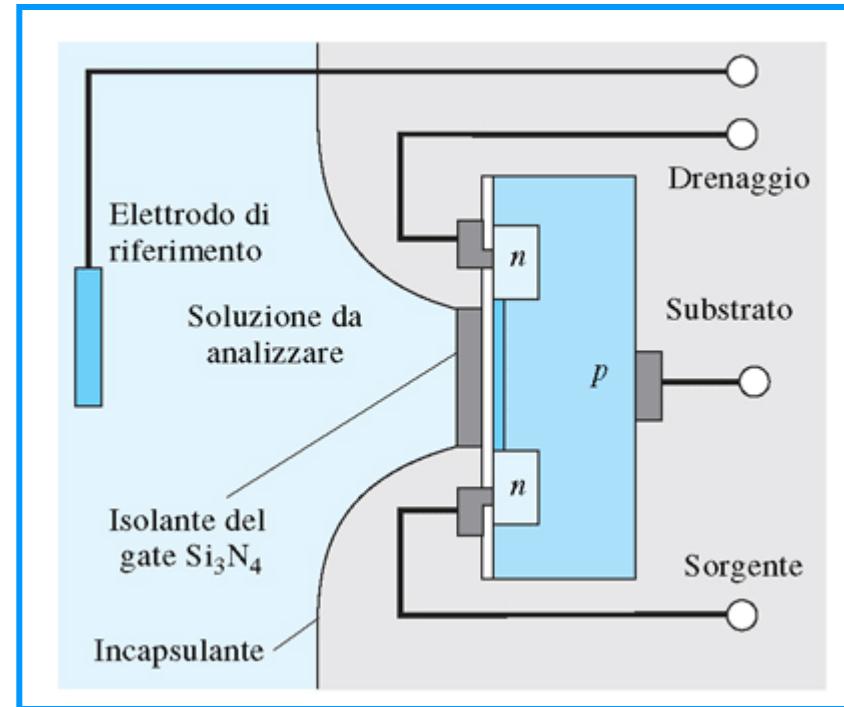
Se si applica invece un potenziale  $V_{GS}$  positivo, elettroni vengono attratti in una piccola regione del Si-p (mentre le lacune del Si-p vengono respinte), quella sottostante al gate e si crea un canale n, che collega source e drain, consentendo un passaggio di corrente:



Questo tipo di MOSFET si definisce "ad intensificazione di corrente" e se ne può realizzare una **variante a canale p**, in cui si scambiano le tipologie di Si drogato e si invertono i segni dei potenziali applicati.

## MOSFET iono-selettivi (ISFET)

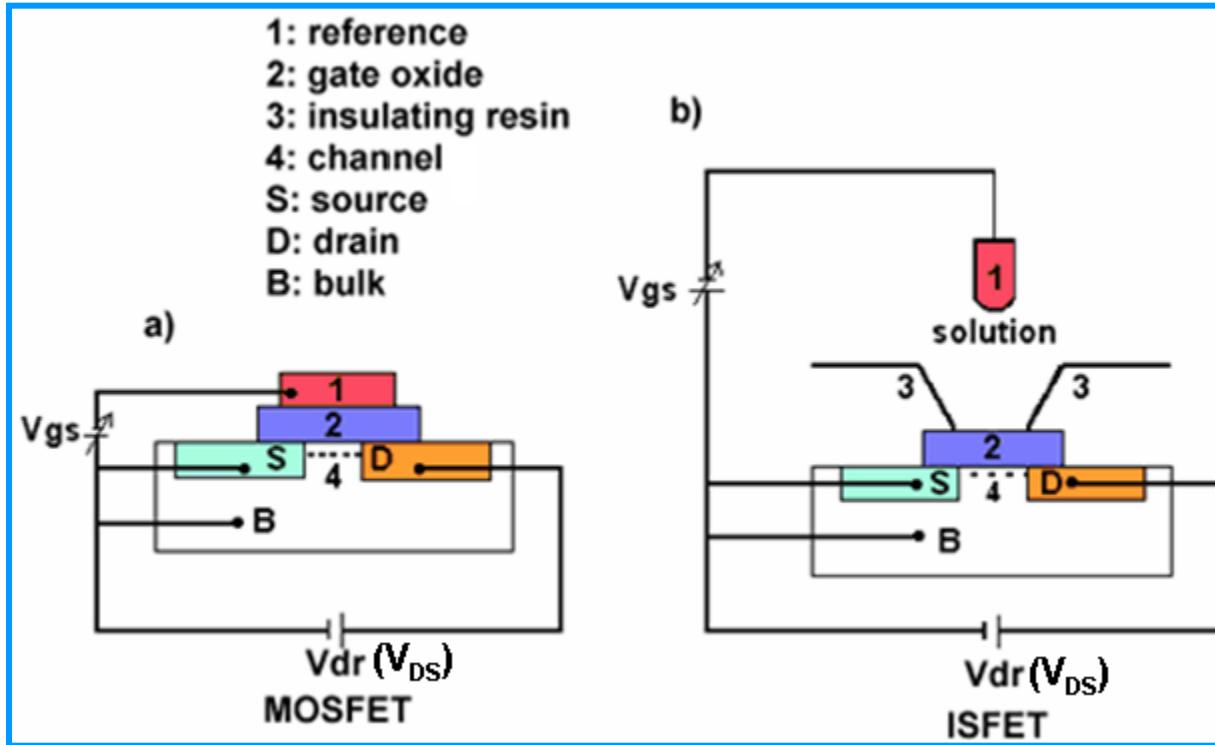
La constatazione che i dispositivi MOSFET siano molto sensibili alle impurezze ioniche presenti alla superficie del blocco p-n, ha suggerito negli anni '70 l'ideazione di una variante di transistor ad effetto di campo che fungesse da elettrodo iono-selettivo (Ion Selective FET, ISFET):



In questo tipo di dispositivi al posto del contatto metallico sul gate viene depositato uno strato di nitruro di silicio ( $Si_3N_4$ ), l'unica parte del dispositivo esposta alla soluzione contenente lo ione da analizzare.

Proprio la realizzazione di **incapsulamenti efficaci** per la parte non esposta alla soluzione ha richiesto molti anni di ricerche prima della commercializzazione dei primi ISFET.

Rispetto ai normali MOSFET, in questo caso il potenziale  $V_{GS}$  viene in realtà applicato fra un elettrodo di riferimento, immerso nella soluzione, e l'elettrodo Source:



Nel caso degli ISFET sensibili al pH, l'adsorbimento di ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  alla superficie del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , modulato dall'attività di ioni  $\text{H}^+$  nella soluzione esterna, determina un'influenza sull'entità della corrente fra Source e Drain, a parità di  $V_{DS}$  e  $V_{GS}$ . Tale variazione può essere correlata al pH della soluzione.

Se lo strato di  $\text{Si}_3\text{N}_4$  viene ricoperto con una membrana che ingloba uno ionoforo specifico per un catione o anione l'**ISFET** diventa sensibile a quello ione.

### Vantaggi

- ☺ Possibilità di realizzare **batterie di ISFET** sullo stesso substrato, sensibili allo stesso ione (per amplificare il segnale) o a ioni diversi (ottenendo un **elettrodo iono-selettivo multiplo**);
- ☺ robustezza, resistenza ad ambienti aggressivi, piccola dimensione, rapidità di risposta, uso senza idratazione (conservazione prolungata a secco)

### Svantaggi

- ☹ Necessità di un incapsulamento molto efficace per evitare derive e instabilità;
- ☹ necessità della presenza di un elettrodo di riferimento.

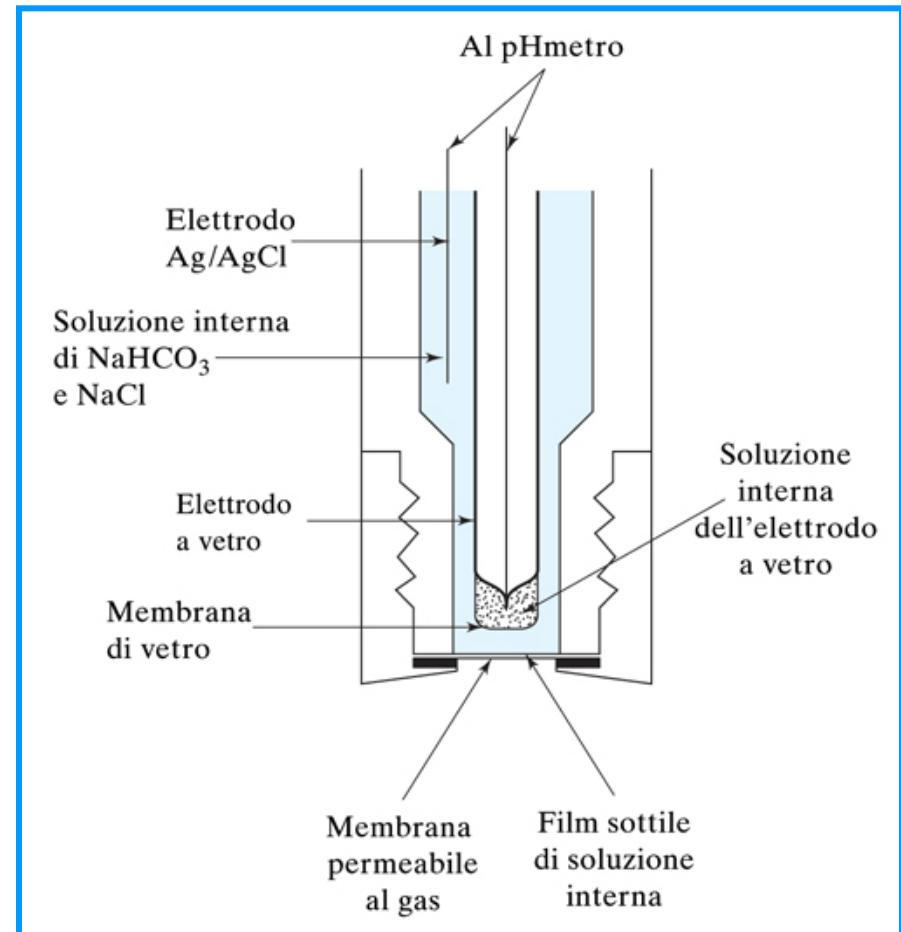
## Sonde potenziometriche sensibili ai gas

Le sonde sensibili ai gas sono speciali *celle elettrochimiche* in cui la misura di un potenziale viene correlata alla concentrazione di un gas dissolto.

Un esempio tipico è la sonda per la  $CO_2$  dissolta in liquidi:

una **membrana permeabile al gas** permette il passaggio della  $CO_2$  nella soluzione interna, in cui va a modificare il pH.

La concentrazione esterna di  $CO_2$  viene misurata dalla **variazione del potenziale** di un elettrodo a vetro, espresso rispetto ad un elettrodo  $Ag/AgCl$ .



## Tipologie di membrana gas-permeabile

1) Membrane idrofobe microporose: sono realizzate in polimeri idrofobi come teflon o polipropilene e caratterizzate da un'elevata percentuale di volume interno vuoto.

Il gas in questo caso passa per effusione attraverso i pori (di dimensioni tipicamente inferiori ad 1  $\mu\text{m}$ ) della membrana, spessa al massimo 0.1 mm.

2) Membrane omogenee: sono realizzate con polimeri solidi non porosi, tipicamente gomma siliconica. Il meccanismo di passaggio del gas è più complesso, prevedendo la ripartizione fra soluzione esterna e polimero, la diffusione nella membrana e la ripartizione fra polimero e soluzione interna.

Per non rendere tale processo (e con esso la risposta della sonda) troppo lento lo spessore della membrana è di solito molto più piccolo rispetto a quello delle membrane porose (0.01-0.03 mm).

## Meccanismo di funzionamento delle sonde per $CO_2$

I processi che si verificano, in successione, in questo caso sono:



La costante per l'equilibrio apparente complessivo è:

$$K = \frac{(a_{H_3O^+})_{int} \times (a_{HCO_3^-})_{int}}{(a_{CO_2})_{est}} \approx \frac{(a_{H_3O^+})_{int} \times (a_{HCO_3^-})_{int}}{[CO_2]_{est}}$$

Poiché si può ipotizzare, in buona approssimazione, che  $(a_{HCO_3^-})_{int}$  sia costante è possibile inglobarla nella costante di equilibrio e ricavare:

$$(a_{H_3O^+})_{int} = K_g [CO_2]_{est} \quad \text{dove: } K_g = K / (a_{HCO_3^-})_{int}$$

In definitiva risulta:

$$E_{ind} = L + 0.059 \log K_g + 0.059 \log [CO_2]_{est} = L_g + 0.059 \log [CO_2]_{est}$$

e quindi:

$$E_{cella} = E_{ind} - E_{rif} = L'_g + 0.059 \log [CO_2]_{est}$$

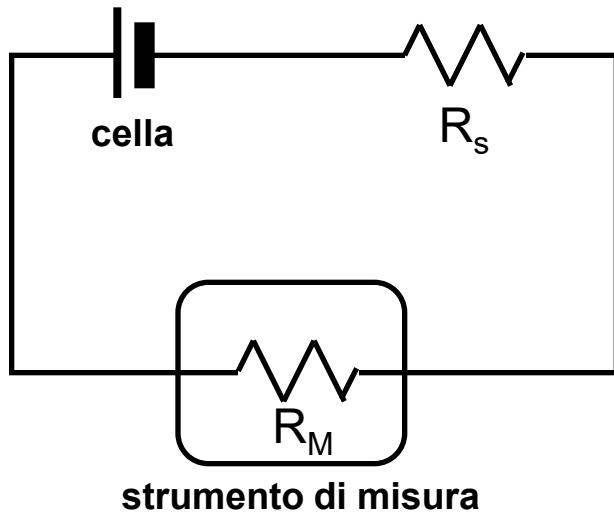
Modulando la permeabilità della membrana ed eventualmente variando l'elettrodo ionicamente sensibile interno alla sonda, è possibile cambiare il gas determinabile:

Gas	Equilibrio nella soluzione interna	Elettrodo
NH <sub>3</sub>	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	A vetro, pH
CO <sub>2</sub>	$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$	A vetro, pH
HCN	$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$	Ag <sub>2</sub> S, pCN
HF	$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$	LaF <sub>3</sub> , pF
H <sub>2</sub> S	$H_2S \rightleftharpoons 2 H^+ + S^{2-}$	Ag <sub>2</sub> S, pS
SO <sub>2</sub>	$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H^+$	A vetro, pH
NO <sub>2</sub>	$2 NO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_2^- + NO_3^- + 2 H^+$	Membrana immobilizzata a scambio ionico, pNO <sub>3</sub>

## Misurazione dei potenziali di cella

Lo strumento necessario per la misurazione della differenza di potenziale fra un elettrodo indicatore e uno di riferimento richiede un requisito fondamentale: la **resistenza interna del misuratore dev'essere elevata**.

Il circuito può essere così schematizzato:



Detto  $E_{cella}$  il potenziale da misurare, per la **prima legge di Ohm** risulta:

$$I = E_{cella} / (R_s + R_M)$$

dove  $R_M$  è la resistenza interna del misuratore.

Il potenziale letto effettivamente è:

$$V_M = I \times R_M = E_{cella} \times R_M / (R_s + R_M)$$

Di fatto  $V_M$  coinciderebbe con  $E_{cella}$  soltanto se  $R_M$  fosse infinita.

L'errore relativo percentuale nella determinazione di  $E_{cella}$  derivante dalla natura finita di  $R_M$ , definito **errore di carico**, è dato da:

$$E_r = (V_M - E_{cella})/E_{cella} \times 100 = - R_s / (R_M + R_s) \times 100$$

dunque è **fortemente influenzato dal rapporto  $R_M/R_s$** :

$R_M / \Omega$	$R_s / \Omega$	$R_M/R_s$	Errore rel. su $E_{cell}$ / %
10	20	0.5	- 67
50	20	2.5	-29
500	20	25	-3.8
1000	20	50	-2
10000	20	500	-0.2

Per minimizzare l'errore di lettura, si impiegano attualmente **voltmetri digitali** aventi resistenze interne dell'ordine di  $10^{11} \Omega$  o superiori.

Il voltmetro è inglobato in un'unità di lettura, solitamente connessa mediante un cavo co-assiale alla sonda contenente sia l'elettrodo iono-sensibile che quello di riferimento.

Insieme esse costituiscono un pIonometro.



Poiché la convenzione IUPAC sui potenziali elettrodici viene impiegata anche in potenziometria, i collegamenti dei due elettrodi sono:

elettrodo indicatore, posto a destra, al polo positivo

elettrodo di riferimento, posto a sinistra, al polo negativo

Risulta quindi:  $E_{cella} = E_{ind} - E_{rif} + E_j$

In termini generali si può scrivere:

$$\text{Cationi) } E_{\text{ind}} = L + 0.059/n \log a_C = L - 0.059/n \text{ pC}$$

$$\text{Anioni) } E_{\text{ind}} = L - 0.059/n \log a_A = L + 0.059/n \text{ pA}$$

Combinando queste relazioni con l'equazione precedente si ha:

$$pC = -n (E_{\text{ind}} - L) / 0.059 = -n (E_{\text{cella}} + E_{\text{rif}} - E_j - L) / 0.059 = -n (E_{\text{cella}} - K) / 0.059$$

$$pA = n (E_{\text{ind}} - L) / 0.059 = n (E_{\text{cella}} + E_{\text{rif}} - E_j - L) / 0.059 = n (E_{\text{cella}} - K) / 0.059$$

e quindi:

$$\text{Cationi) } E_{\text{cella}} = K - 0.059/n \text{ pC}$$

$$\text{Anioni) } E_{\text{cella}} = K + 0.059/n \text{ pA}$$

Poiché l'incremento del valore di  $pI$  di un catione determina una diminuzione del potenziale di cella, spesso nei  $pI$ onometri per cationi le connessioni ai poli del voltmetro sono invertite rispetto a quanto previsto dalla convenzione.

## Calibrazione di un elettrodo iono-selettivo

Le equazioni generali:

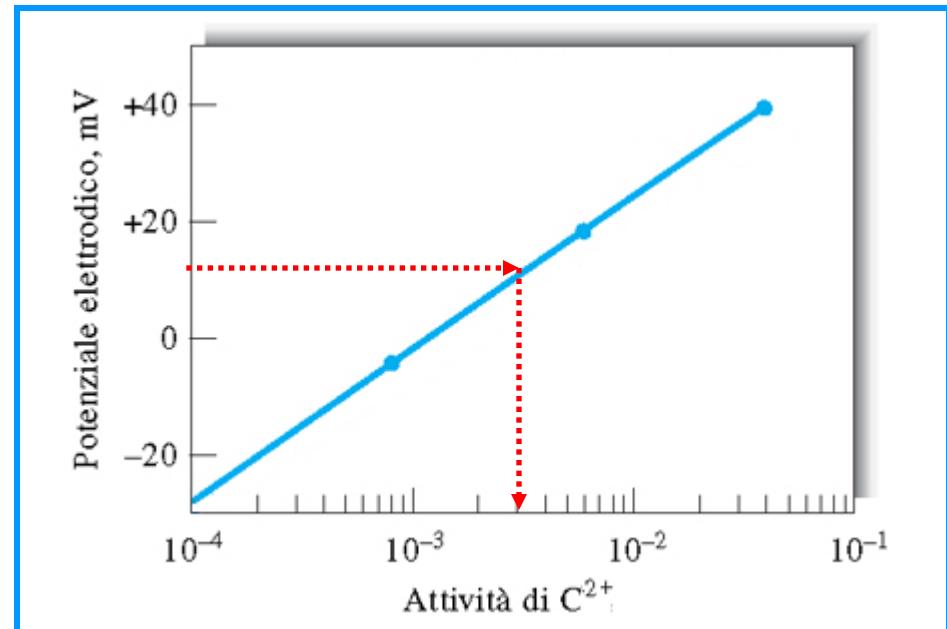
$$\text{Cationi) } E_{\text{cella}} = K - 0.059/n \text{ pC}$$

$$\text{Anioni) } E_{\text{cella}} = K + 0.059/n \text{ pA}$$

implicano che si debba conoscere il valore di K per risalire a pC o pA dal potenziale di cella.

Un modo per farlo implica la costruzione di una **curva di calibrazione**, ottenuta riportando in grafico il potenziale di cella ottenuto per soluzioni ad attività (pI) nota (standard) per lo ione d'interesse.

Misurando il potenziale nella soluzione incognita si dovrebbe risalire all'attività o al pI per estrapolazione:



Purtroppo non è detto che il valore del termine  $K$  rimanga costante quando si passa dalle soluzioni standard alla soluzione incognita: **cambiamenti di potenziale di giunzione liquida, ad esempio, possono far variare  $K$ .**

Questo inficia l'accuratezza della misura di  $pI$ .

Nel caso di un catione si ha:

$$pC = -\log a_C = -0.434 \ln a_C = -n (E_{cella} - K)/0.059$$

calcolando il differenziale di entrambi i membri si ha:

$$-0.434 (1/a_C) \Delta a_C = (n/0.059) \Delta K$$

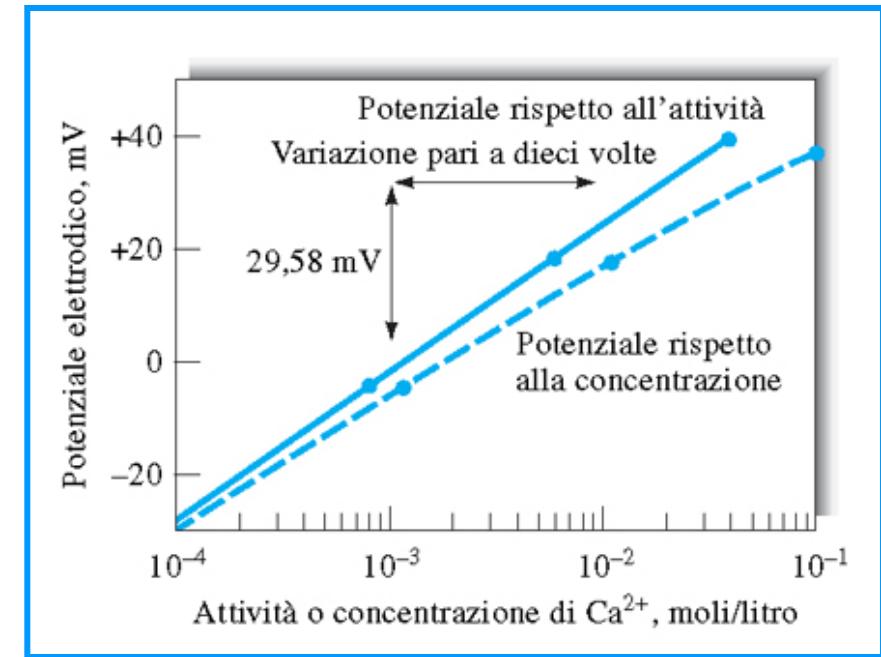
da cui:

$$\Delta a_C / a_C = -n \Delta K / 0.025606 = 39.05 n \Delta K$$

Una variazione di soli 0.001 V su  $K$  implica quindi uno scarto relativo pari a circa 0.04 sull'attività di uno ione, ossia 0.01 unità per il pH.

## Correlazione attività-concentrazione

Se si vuole ottenere la concentrazione di uno ione, piuttosto che la sua attività, occorre costruire una **curva di calibrazione potenziale di cella - concentrazione**:



Il confronto indica che **la differenza fra concentrazione e attività aumenta all'aumentare della concentrazione**, a causa della diminuzione del coefficiente di attività.

Se si usa la calibrazione rispetto alla concentrazione di uno ione è ancora più importante che le composizioni degli standard e della soluzione incognita siano simili.

Per questo spesso essi vengono diluiti con lo stesso elettrolita (Tampone Regolatore della Forza Ionica Totale, TISAB).

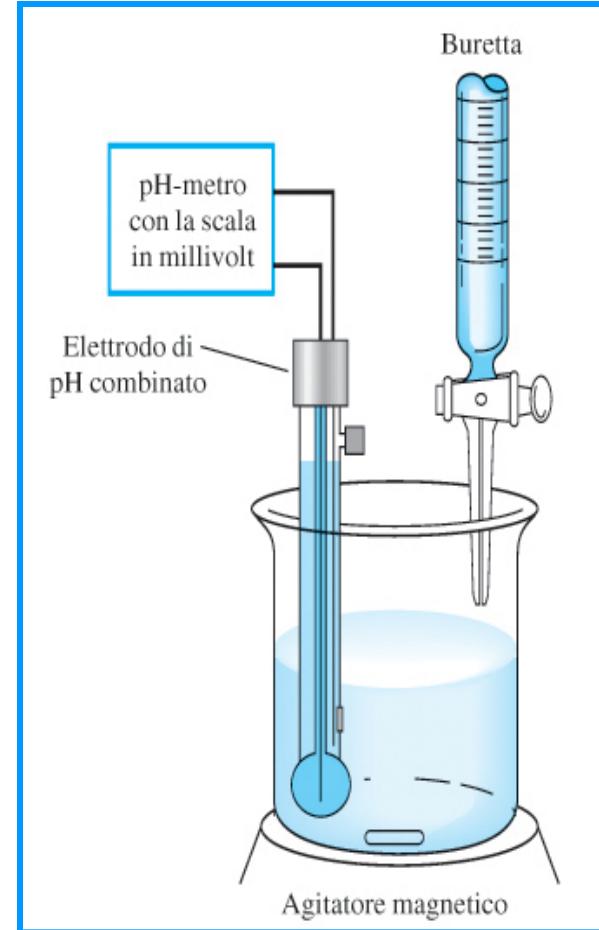
## Titolazioni potenziometriche

Rispetto ad una titolazione con indicatore chimico una titolazione potenziometrica implica l'impiego di un elettrodo indicatore il cui potenziale sia influenzato da una specie coinvolta nella titolazione.

Nel caso di una titolazione acido-base, ad esempio, l'elettrodo è rappresentato da un pH-metro e la curva di titolazione si può ottenere riportando il potenziale o il pH stesso in funzione del volume di titolante aggiunto.

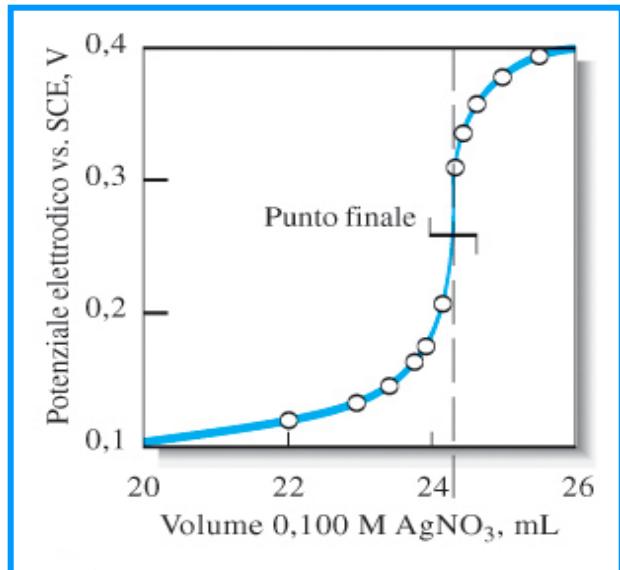
### Vantaggi delle titolazioni potenziometriche

- rispetto a quelle con indicatore: sono applicabili anche a soluzioni colorate o torbide
- rispetto alle misure potenziometriche dirette: si basano su variazioni di potenziale elettrodico nello stesso sistema, dunque sono poco inficate da fluttuazioni nei potenziali di giunzione liquida.



L'andamento della titolazione può essere visualizzato riportando il **potenziale elettrodico** (o il pH, per le titolazioni acido-base) in funzione del **volume di titolante aggiunto**.

Nel caso di una **titolazione di precipitazione** del  $\text{Cl}^-$  con  $\text{Ag}^+$  si può seguire il **potenziale** di un **elettrodo  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$** :



Per una titolazione con rapporto 1:1 fra titolante e analita il punto finale è anche il punto di flesso della curva e può essere meglio apprezzato dalle curve della derivata prima o seconda del potenziale:

