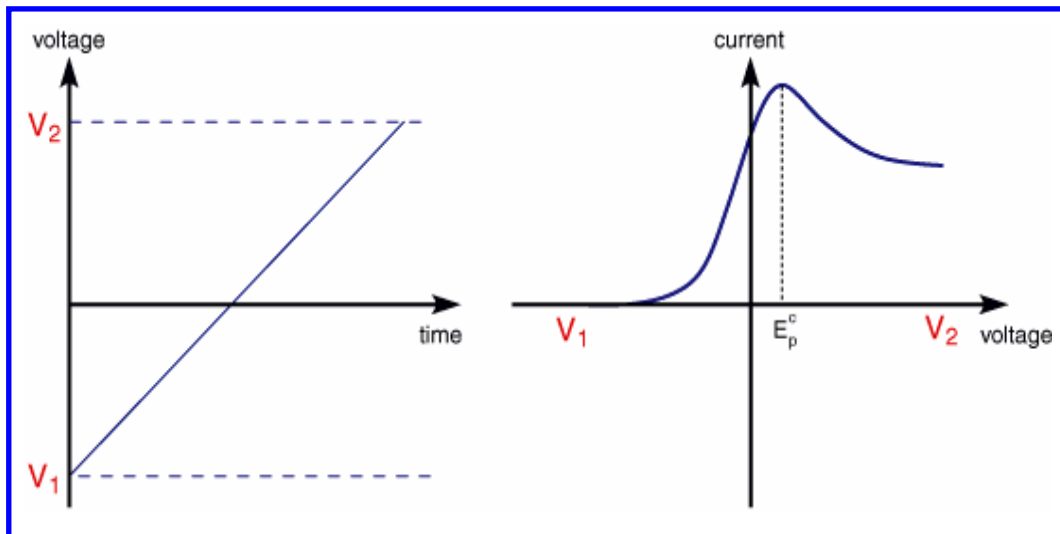


Voltammetria a scansione lineare (LSV)

La **voltammetria a scansione lineare** è tecnicamente simile alle tecniche polarografiche già descritte ma con due differenze sostanziali: la **natura stazionaria della superficie elettrodica** (tipicamente un elettrodo solido) e la **maggiore velocità di scansione del potenziale**, tipicamente di **almeno una decina di mV/s**.



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

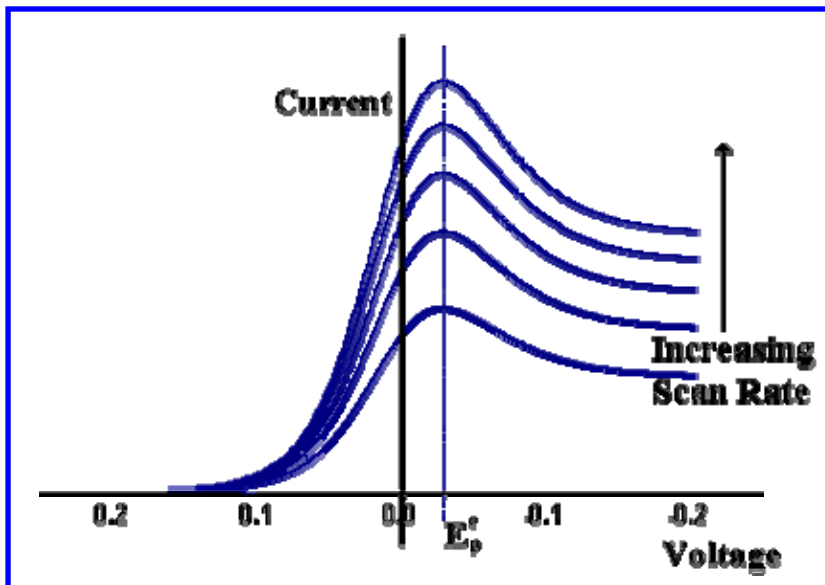
$$I = n F A D (C_{\text{bulk}} - C_{\text{elet}}) / (\pi D t)^{1/2}$$

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

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

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

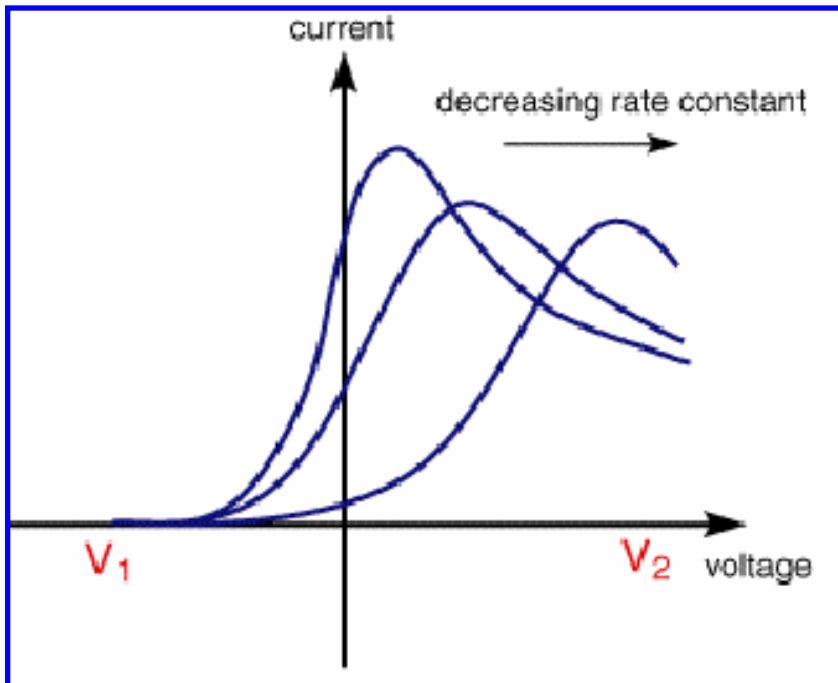
Si ottiene dunque un **voltammogramma di picco**, che viene fortemente influenzato dalla velocità di scansione del potenziale:



L'aumento della velocità di scansione fa sì che lo stesso potenziale elettrodico venga man mano raggiunto in tempi più brevi. Essendo man mano minore lo strato di diffusione I aumenta con la velocità di scansione.

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

La forma del picco voltammetrico può essere influenzata dalla **velocità del trasferimento di elettroni fra analita e superficie elettrodica**:



In questo caso le concentrazioni elettrodiche delle specie ossidata e ridotta non soddisfano l'Equazione di Nerst ed **il processo viene definito non reversibile**.

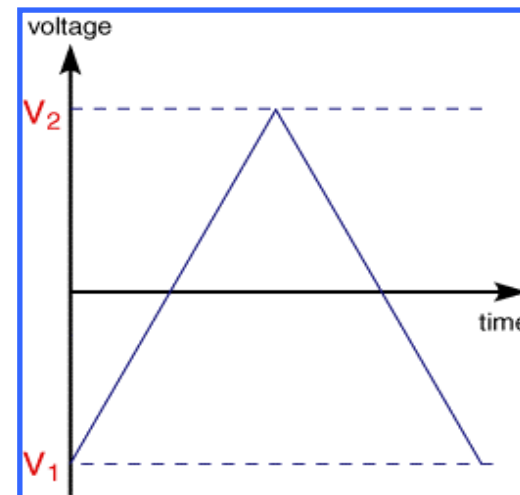
Minore è la velocità del trasferimento elettrodico maggiore è il tempo (e il potenziale, in valore assoluto) necessario per raggiungere il picco voltammetrico.

In condizioni di non reversibilità anche il potenziale di picco sarà influenzato dalla velocità di scansione.

Tale dipendenza può essere quindi sfruttata per valutare se un processo elettrodico è reversibile o meno.

Voltammetria ciclica (CV)

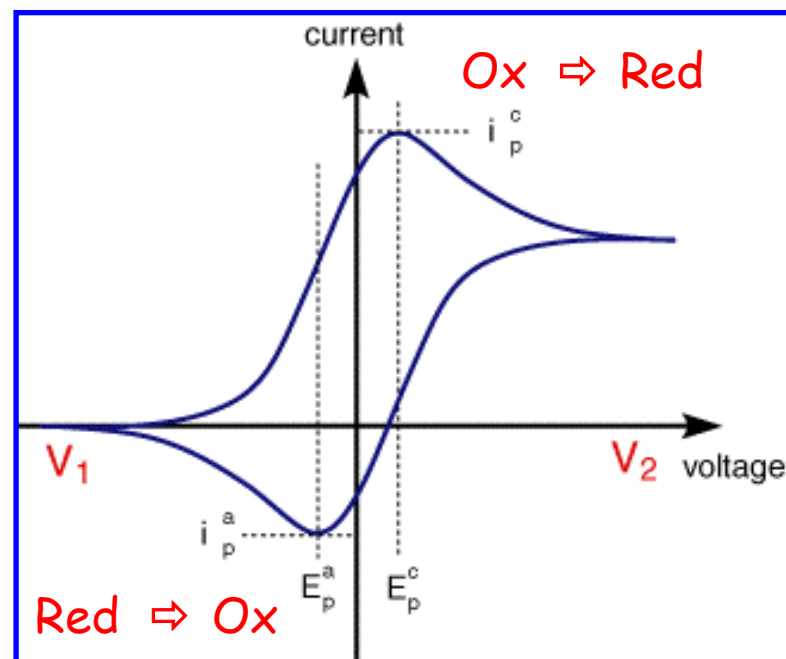
La **voltammetria ciclica** è un'evoluzione di quella a scansione lineare, realizzata imponendo all'elettrodo una **scansione di potenziale triangolare**:

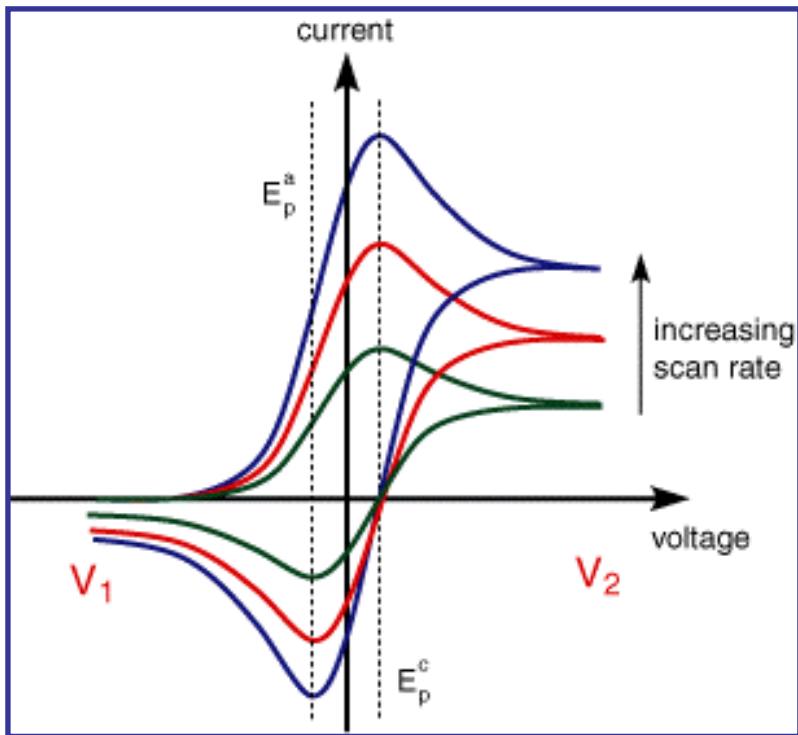


In questo caso il primo tratto del voltammogramma è identico a quello LSV.

Quando la scansione del potenziale viene invertita la specie (Red in figura), generata durante la scansione catodica, viene ossidata all'elettrodo, dando origine ad una curva analoga ma rivolta verso il basso.

La combinazione dà origine ad un **voltammogramma ciclico**.





In condizioni di reversibilità:

✓ la variazione della velocità di scansione non influenza la posizione dei picchi della scansione catodica e anodica, la cui separazione è data da:

$$\Delta E = E_p^a - E_p^c = \frac{59}{n} \text{mV}$$

n = numero di elettroni coinvolti nella reazione redox all'elettrodo.

- ✓ il potenziale formale della coppia redox (E_0) è dato dalla semisomma dei due potenziali di picco
- ✓ il rapporto fra le correnti di picco catodica e anodica è unitario;
- ✓ l'intensità delle due correnti di picco aumenta con la radice quadrata della velocità di scansione

Equazione di Randles-Sevcik

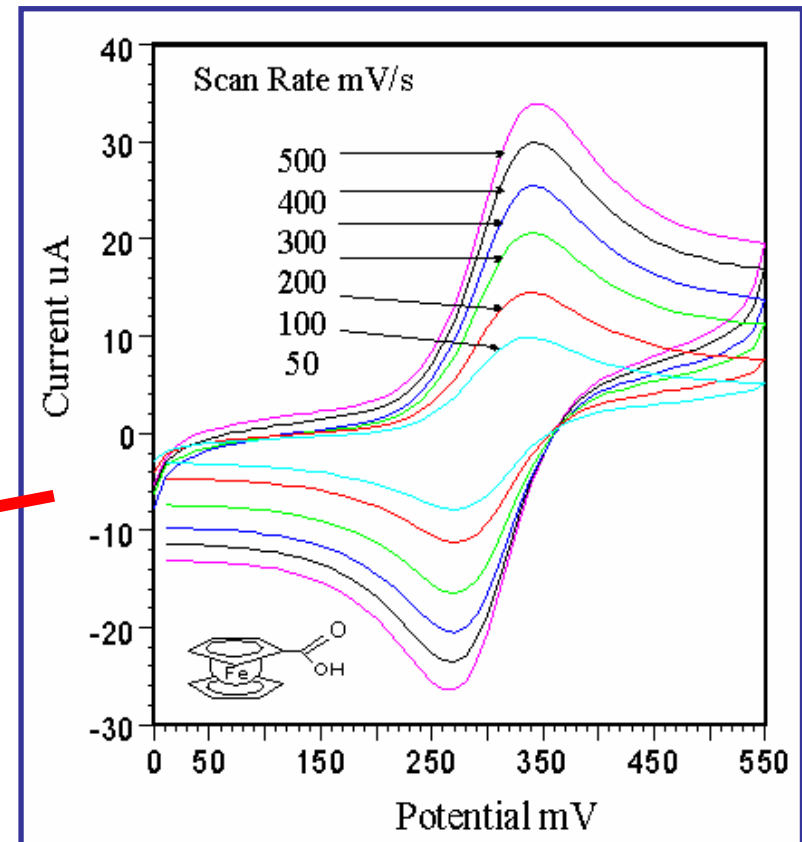
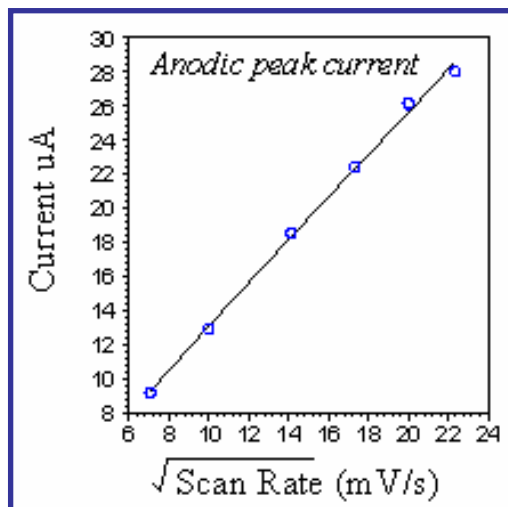
Per processi reversibili esiste una **relazione che lega l'intensità della corrente di picco alla concentrazione**, attraverso una serie di parametri strumentali o caratteristici dell'analita, **l'Equazione di Randles-Sevcik**:

$$i_p = 0.4463 n F A C (n F v D / R T)^{1/2}$$

dove:

v = velocità di scansione (in V/s)

A = area elettrodica (cm²)



La voltammetria ciclica su sistemi reversibili consente di ottenere una serie di importanti informazioni quali-quantitative:

✓ potenziale formale di una coppia redox E_0 , dai potenziali dei picchi catodico e anodico;

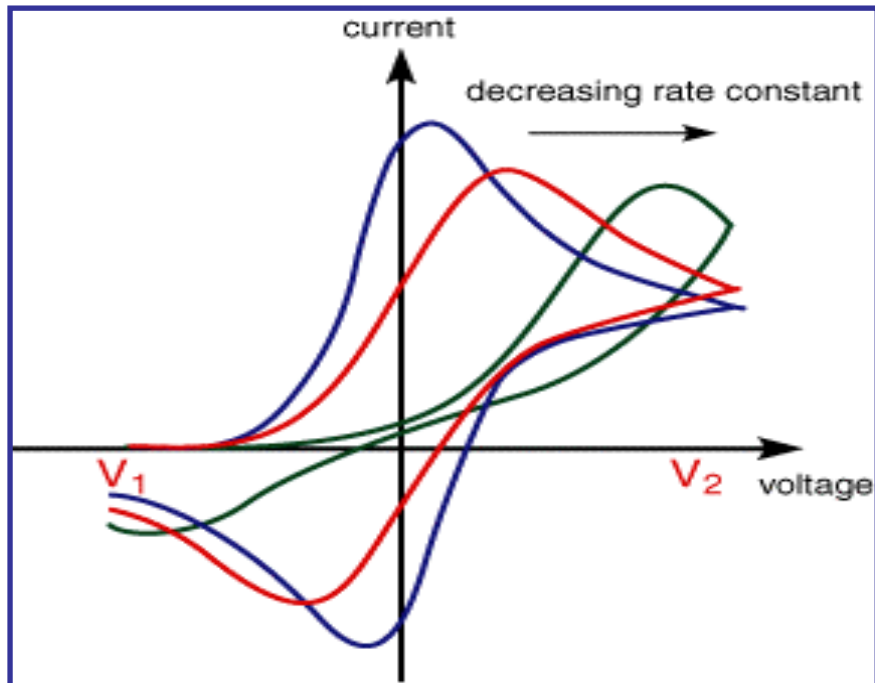
✓ numero di elettroni coinvolti nella reazione redox, dalla differenza dei potenziali dei picchi anodico e catodico;

✓ coefficiente di diffusione, dalla pendenza della retta di interpolazione delle correnti di picco (catodico o anodico) in funzione della radice quadrata della velocità di scansione del potenziale, noti n , A e C (in base all'Equazione di Randles-Sevcik)

✓ concentrazione, da rette di taratura basate sulla corrente di picco anodico o catodico. Il valore tipico del LOD in questo caso è simile a quello della polarografia (circa 10^{-5} M).

Voltammetria ciclica su sistemi non reversibili

In **condizioni di non reversibilità** il trasferimento elettronico non è più uno stadio cineticamente trascurabile e i voltammogrammi ciclici tendono a stirarsi al diminuire della velocità di tale processo:



In questo caso il rapporto fra le correnti di picco non è più unitario e le intensità di corrente di picco non dipendono più dalla radice quadrata della velocità di scansione.

Il contributo del trasferimento elettronico all'intensità di corrente totale può essere espresso con l'equazione:

$$i_f = nFAk_s C_R^S \times \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E - E^0)\right] - nFAk_s C_{Ox}^S \times \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT}(E - E^0)\right]$$

in cui il primo termine si riferisce al trasferimento di elettroni dall'analita verso l'elettrodo (ossidazione) e il secondo al trasferimento opposto (riduzione).

Nei due termini compaiono **due parametri fondamentali**:

k_s = costante di velocità standard del trasferimento elettronico (cm/s)

α = coefficiente di trasferimento elettronico, tipicamente prossimo a 0.5

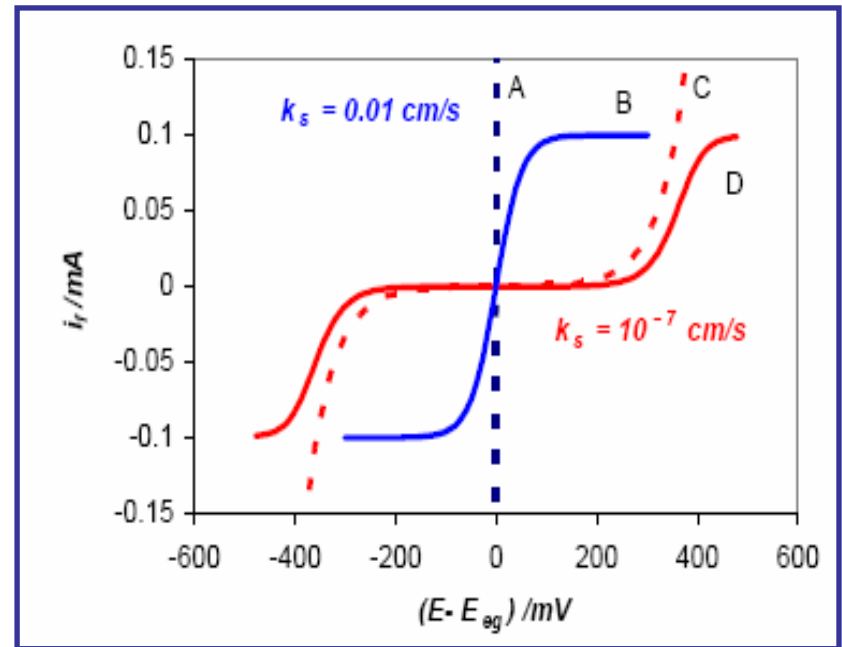
L'effetto della costante di velocità può essere valutato monitorando l'intensità di corrente all'elettrodo in funzione del potenziale applicato in presenza o meno di controllo diffusionale.

Curva A - in assenza di diffusione valori alti della costante k_s determinano forti variazioni di intensità di corrente all'elettrodo in corrispondenza di minimi scostamenti del potenziale dal valore di equilibrio Nerstiano (E_{eg}).

Curva B - il contributo diffusionale trasforma la curva A in una tipica **onda polarografica reversibile**.

Curva C - valori molto bassi di K_s determinano una forte distorsione della curva della corrente legata al trasferimento elettronico, per cui occorrono sovratensioni di alcune centinaia di mV per osservare correnti non trascurabili

Curva D - il contributo diffusionale tende a stirare ulteriormente la curva C (**onda polarografica quasi-reversibile o irreversibile**), quindi nel complesso i picchi voltammetrici risultano meno alti e più lontani fra loro.



I processi elettrodici possono essere classificati qualitativamente sulla base della costante k_s :

$k_s > 0.1 \text{ cm/s} \rightarrow$ sistemi reversibili

$10^{-5} < k_s < 0.1 \text{ cm/s} \rightarrow$ sistemi quasi-reversibili

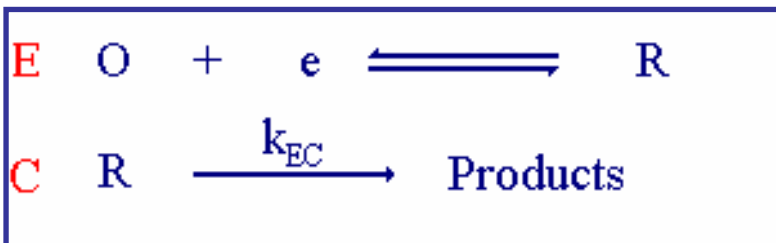
$k_s < 10^{-5} \text{ cm/s} \rightarrow$ sistemi irreversibili

Nei sistemi non reversibili la dipendenza della corrente di picco LSV o CV dalla concentrazione è ancora lineare ma l'intensità di corrente tende a diminuire rispetto ai sistemi reversibili, tipicamente riducendosi del 10-20 %.

Voltammetria ciclica in presenza di reazioni chimiche

La forma di un voltammogramma ciclico può essere particolarmente influenzata dal verificarsi di **reazioni chimiche a carico delle specie già coinvolte nei processi redox**.

Uno dei processi più semplici è rappresentato dallo **schema EC** (processo **Elettrochimico-Chimico**):



In questo caso l'**equazione differenziale che descrive il trasporto** della specie ridotta R all'elettrodo è modificata dalla presenza di un termine legato alla sua diminuzione a seguito della reazione C:

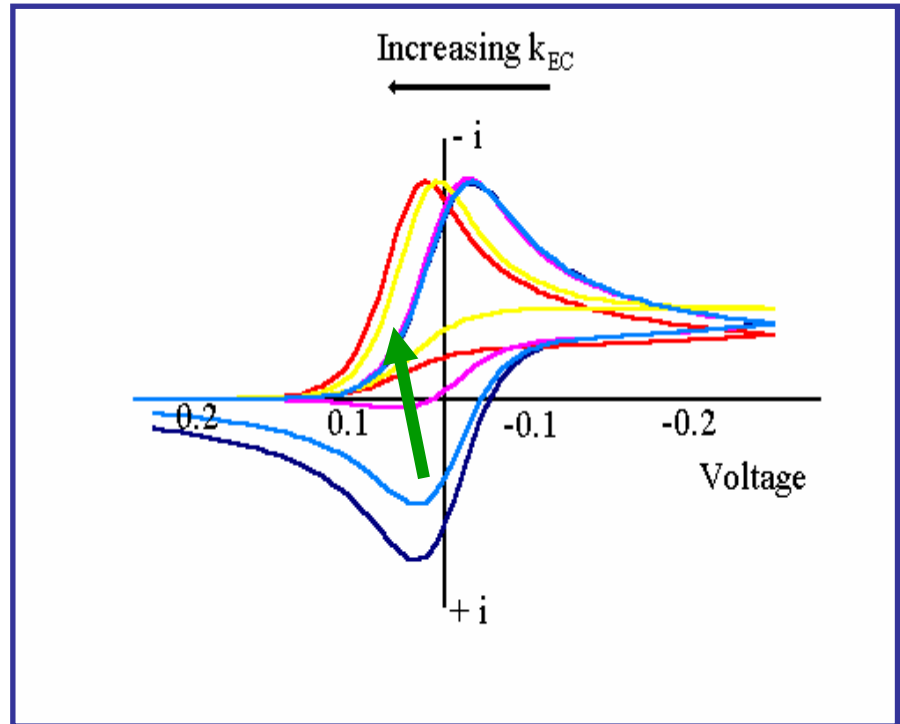
$$\frac{\partial[\text{O}]}{\partial t} = D_0 \left(\frac{\partial^2[\text{O}]}{\partial x^2} \right)$$

$$\frac{\partial[\text{R}]}{\partial t} = D_R \left(\frac{\partial^2[\text{R}]}{\partial x^2} \right) - k_{\text{EC}}[\text{R}]$$

A parità di velocità di scansione l'aumento della costante cinetica k_{EC} rende sempre minore la concentrazione della specie R all'elettrodo, pertanto l'altezza del picco anodico, legato alla sua riossidazione, **diminuisce** (freccia verde):

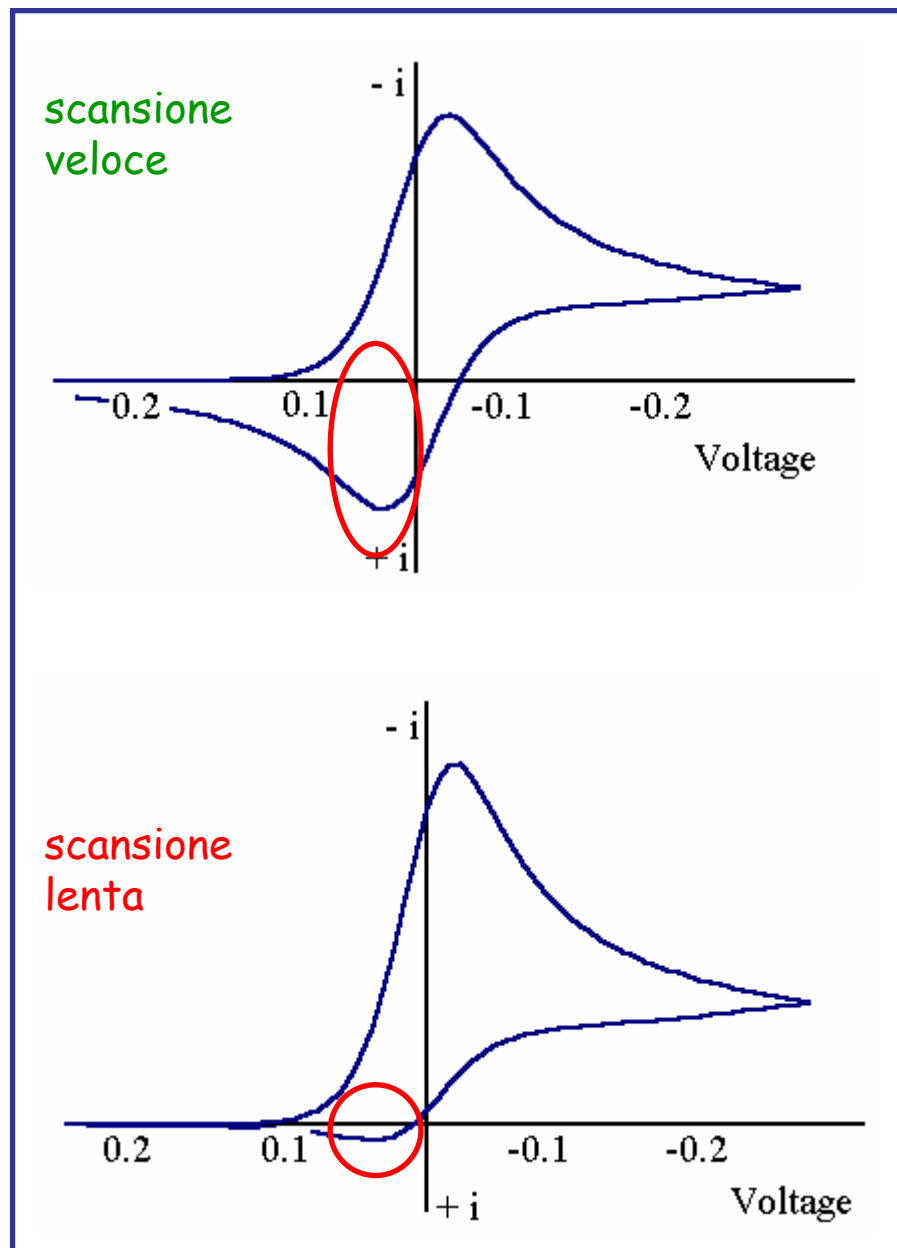
Contemporaneamente il potenziale del picco di riduzione si sposta a valori sempre più alti (anodici) perché la continua rimozione di R da parte del processo chimico sposta l'equilibrio Nerstiano:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]}{[R]}$$

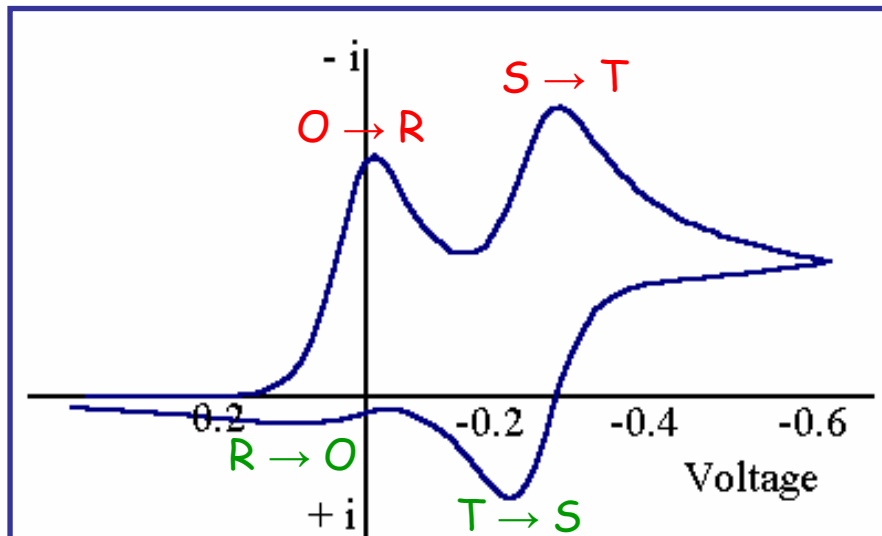
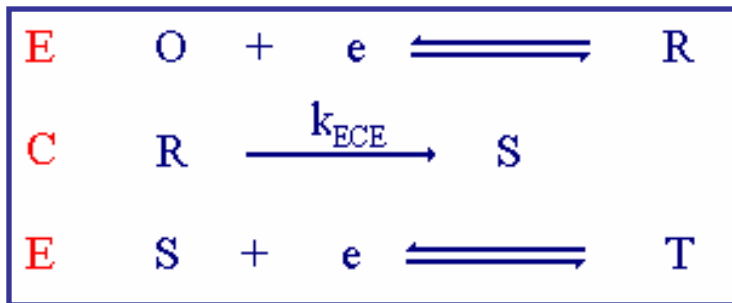


La forma del voltammogramma per un sistema EC è naturalmente influenzata dalla velocità di scansione del potenziale.

Se la scansione è veloce è possibile osservare la riossidazione di R prima che la sua concentrazione sia diminuita in modo significativo dal processo chimico C, quindi il picco anodico sarà più elevato rispetto ad una scansione più lenta.



In teoria il prodotto della reazione C può essere anch'esso elettroattivo, ad esempio ridursi ulteriormente, in questo caso si ha un processo **ECE** (**Elettrochimico-Chimico-Elettrochimico**):



Se il potenziale di riduzione di S è più negativo di quello di O il voltammogramma ciclico mostrerà un ulteriore picco catodico (S → T) e il relativo picco anodico (T → S).

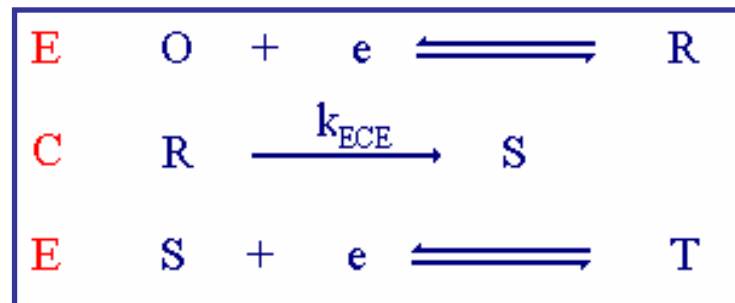
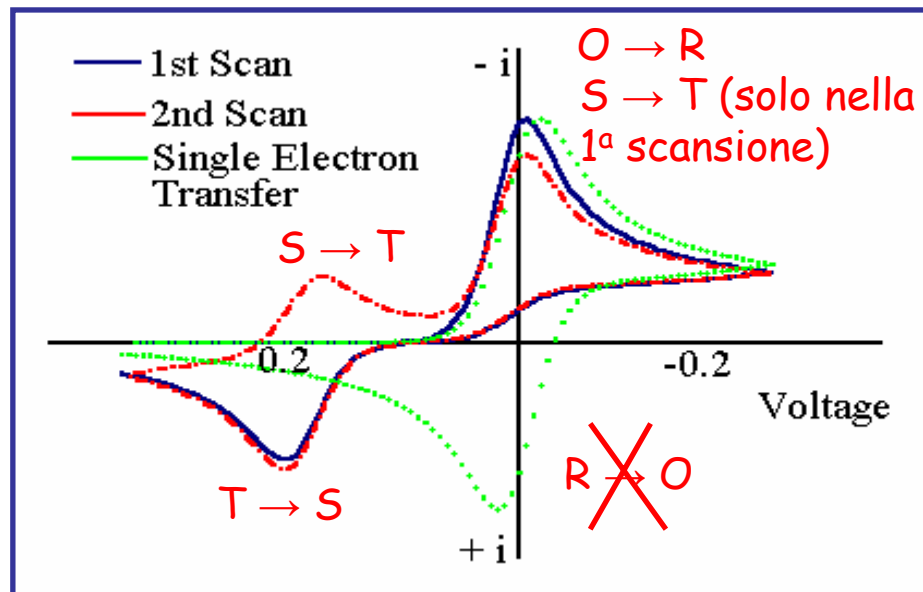
Se la reazione C è molto veloce la concentrazione residua di R all'elettrodo è piccola e quindi il picco anodico R → O è basso.

Se il potenziale di riduzione di S è meno negativo di quello di O il voltammogramma ciclico cambierà con il procedere dei cicli.

Nel corso del **primo ciclo** si osserverà un picco relativo alla riduzione di O ad R . R si trasformerà, mediante il processo chimico C , in S , che a quel potenziale si ridurrà immediatamente a T .

Se il processo C è molto veloce, dopo l'inversione della scansione non si osserverà alcuna riossidazione di R , mentre si noterà un picco anodico dovuto alla riossidazione di T a S .

Nel **secondo ciclo** si osserverà quindi il picco di riduzione di S a T , ad un potenziale più alto di quello del processo $O \rightarrow R$.



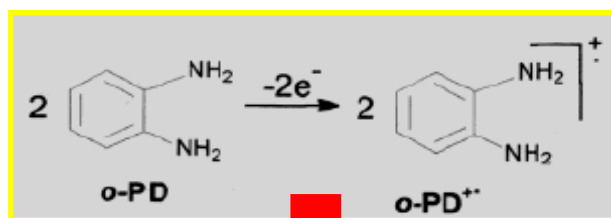
Un particolare caso di processo EC in voltammetria ciclica è rappresentato dalle **polimerizzazioni elettrochimiche**.

In questo caso la prima reazione elettrodica, molto spesso un'ossidazione, genera una specie radicalica a partire dal monomero scelto per la polimerizzazione. Il radicale interagisce poi velocemente con un altro radicale o con una molecola di monomero neutra generando un dimerò, che a sua volta può subire lo stesso processo:



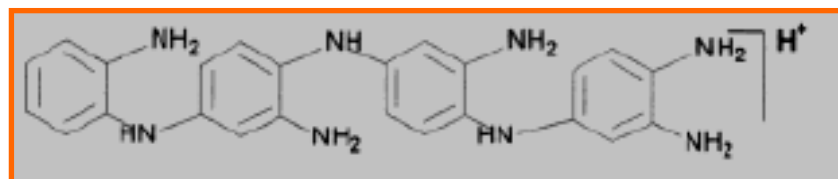
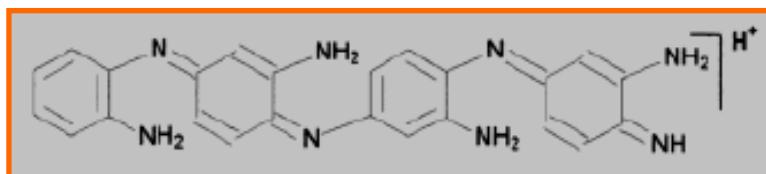
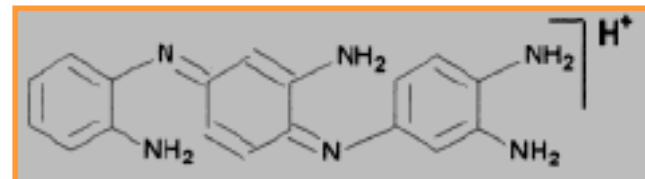
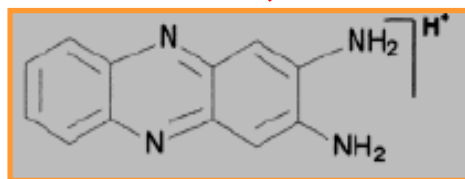
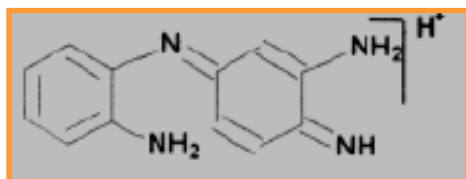
A seconda del peso molecolare gli oligomeri e il polimero così generati possono essere solubili nell'elettrolita oppure possono precipitare sull'elettrodo. In moltissimi casi il processo porta alla **formazione di un film polimerico, spesso conduttore, sulla superficie elettrodica**.

Esempio di polimerizzazione elettrochimica con formazione di un film parzialmente conduttore: **poli-o-fenilendiammina**

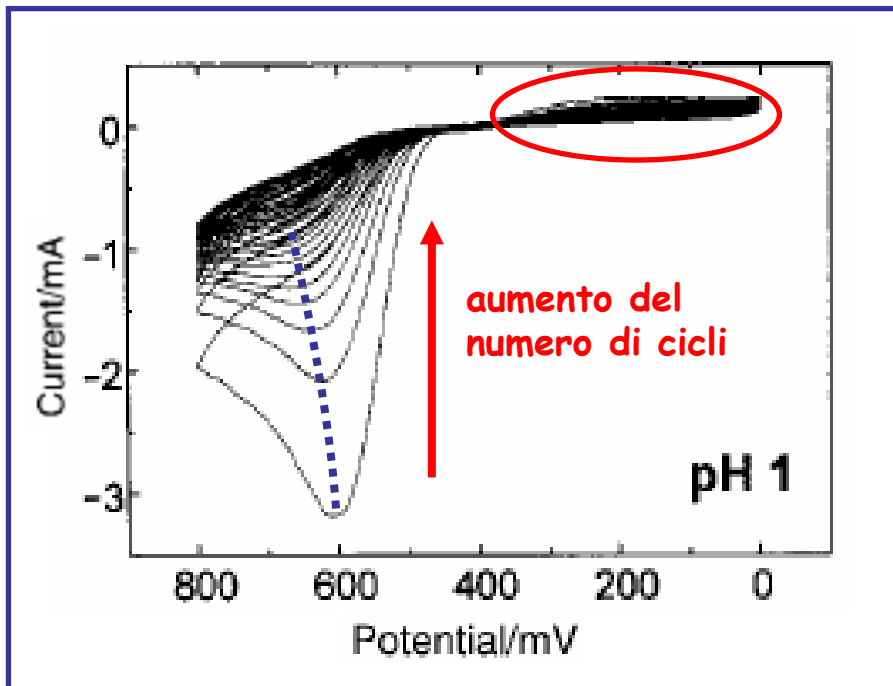


ossidazione del monomero

accoppiamento con formazione di oligomeri



Polimero (PPD)

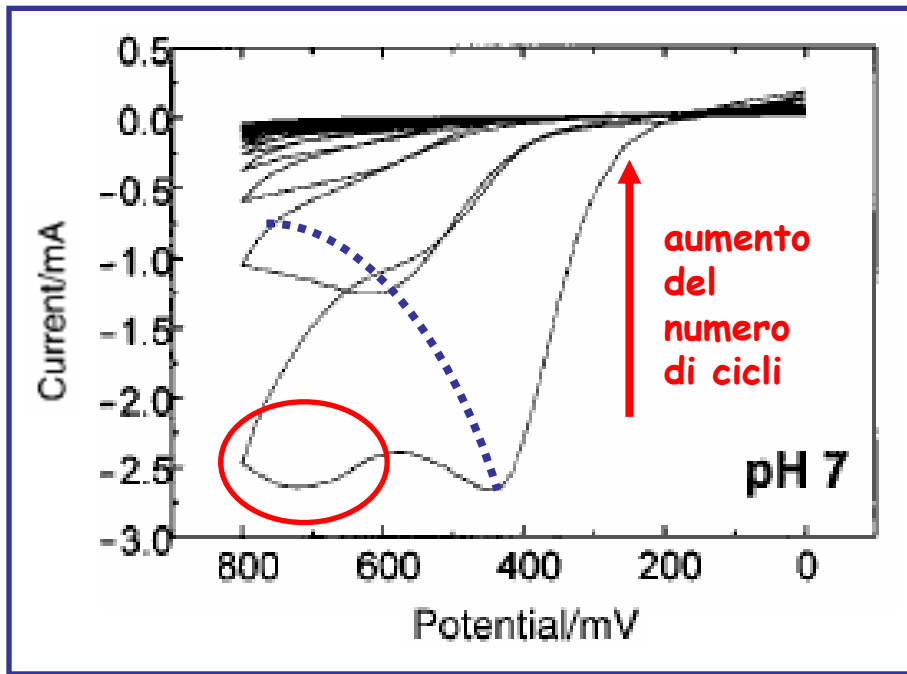


Nei voltammogrammi ciclici di soluzioni di o-PD su elettrodo di Pt non si osserva mai un picco di riduzione perché il radicale catione dell'o-PD, generato nell'ossidazione, reagisce immediatamente dando origine a dimeri /oligomeri e poi al polimero (PPD), che ricopre la superficie elettrodica.

Il processo è quindi totalmente irreversibile.

A pH acido il picco diminuisce e si sposta a potenziali sempre maggiori con il susseguirsi dei cicli perché l'ossidazione dell'o-PD sul polimero depositatosi sull'elettrodo di platino risulta più difficile, anche se non impossibile (il polimero consente il trasferimento elettronico anche se in modo meno veloce del platino scoperto).

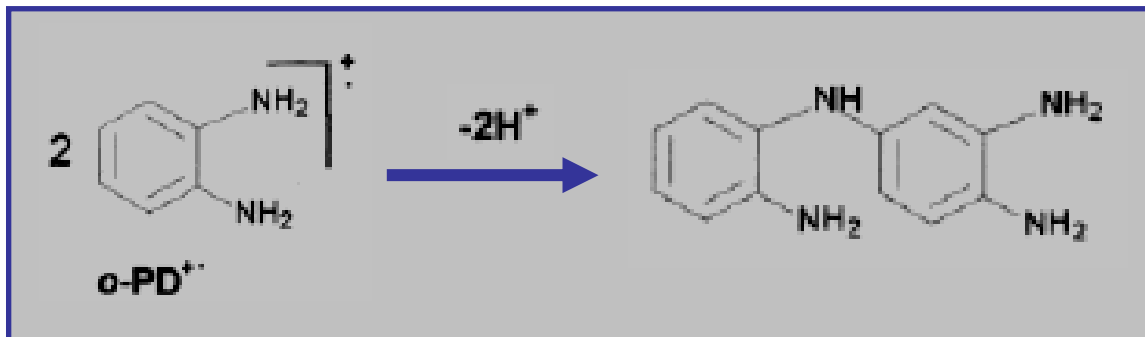
Si nota anche una banda in riduzione, legata ai processi redox a carico di gruppi funzionali elettroattivi del polimero, che si sposta verso potenziali sempre più negativi con il procedere della polimerizzazione.



A **pH neutro** la diminuzione di intensità e lo spostamento anodico del picco di ossidazione dell'oPD sono ancora più evidenti perché il film di PPD formato in tali condizioni è quasi isolante.

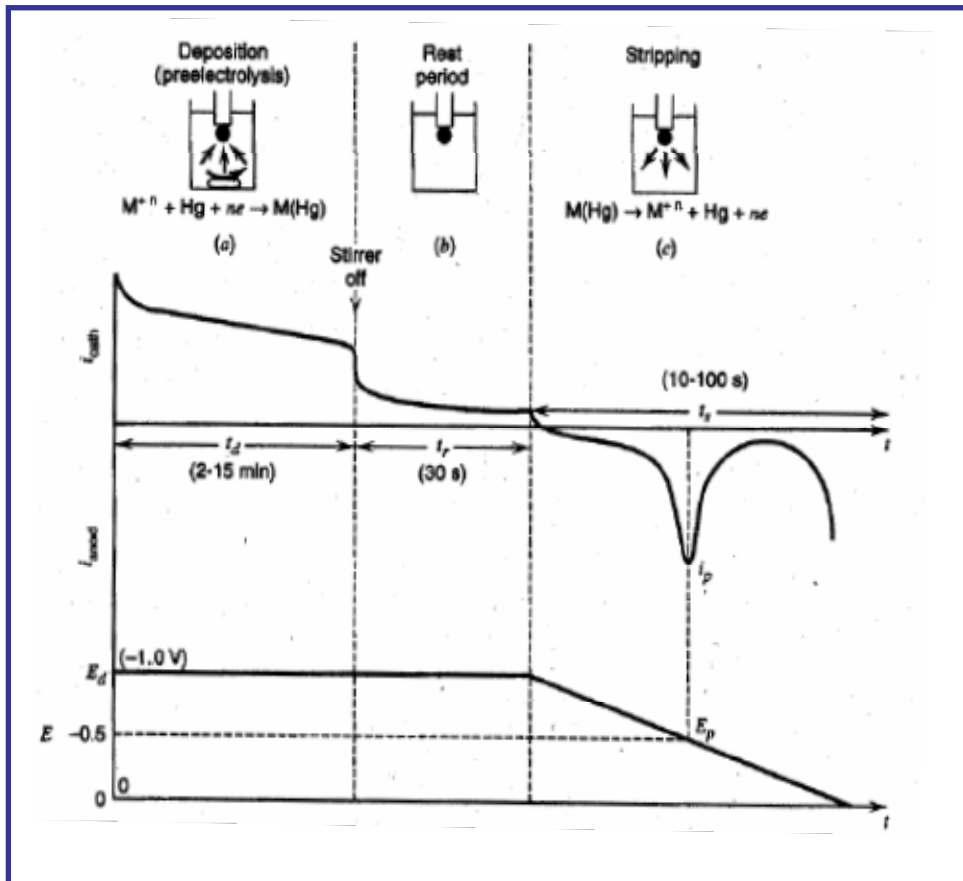
Nel primo ciclo si nota anche un picco slargato legato all'ossidazione di dimeri e trimeri generati subito dopo la prima ossidazione.

Ciò è possibile perché i potenziali di picco sono spostati a valori inferiori rispetto alla polimerizzazione a pH acido, in quanto tutti i processi di accoppiamento fra radicali dell'o-PD o dei loro oligomeri liberano ioni H^+ e quindi sono spostati verso i prodotti a pH maggiori:



Voltammetria di stripping

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



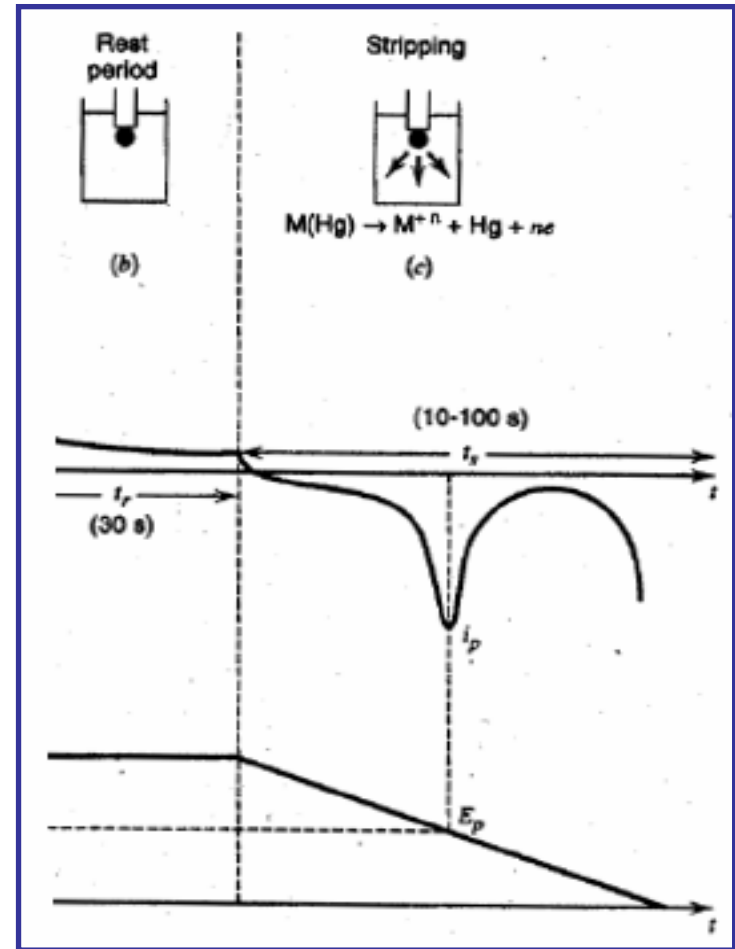
La **deposizione** può avvenire per riduzione (ossidazione) dell'analita sulla superficie di un elettrodo **mantenuto a potenziale catodico (anodico) per un certo tempo (alcuni minuti)** mentre la soluzione è sotto agitazione.

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

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

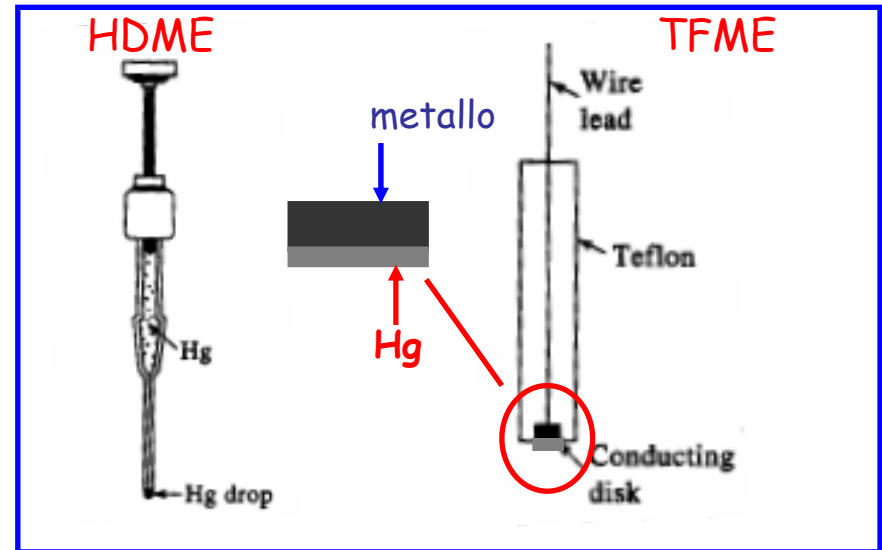
Ad esempio se la preconcentrazione è stata effettuata mediante una riduzione lo stripping avverrà con una scansione anodica di potenziale.

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



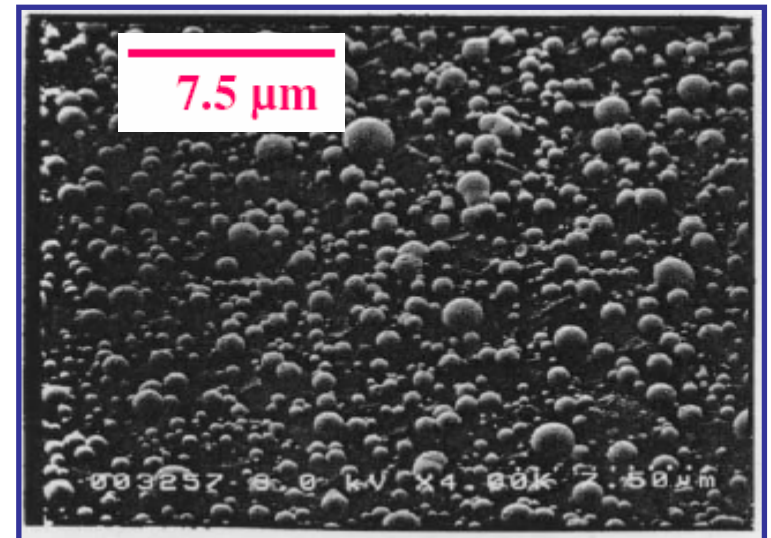
Stadio di elettrodeposizione

L'elettrodeposizione (detta anche pre-elettrolisi) può avvenire su un elettrodo di oro, platino, grafite o su **elettrodi di mercurio a goccia pendente (HDME) o a film sottile (TFME)**:

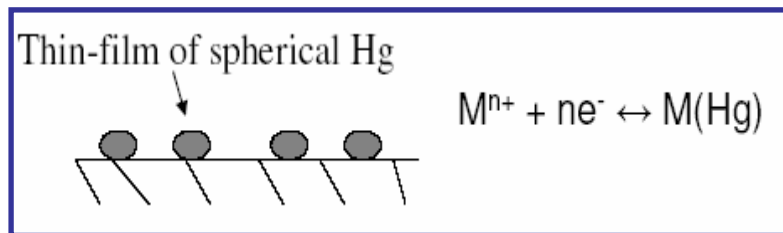


Il film sottile di mercurio viene anch'esso generato elettrochimicamente per riduzione di Hg^{2+} su un elettrodo metallico.

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



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



La concentrazione di metallo nel mercurio è calcolabile dalla relazione:

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

in cui:

i_L = corrente limite di riduzione dello ione metallico

t_d = tempo di deposizione

V_{Hg} = volume di mercurio.

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

$$M = i_L t_d / nF$$

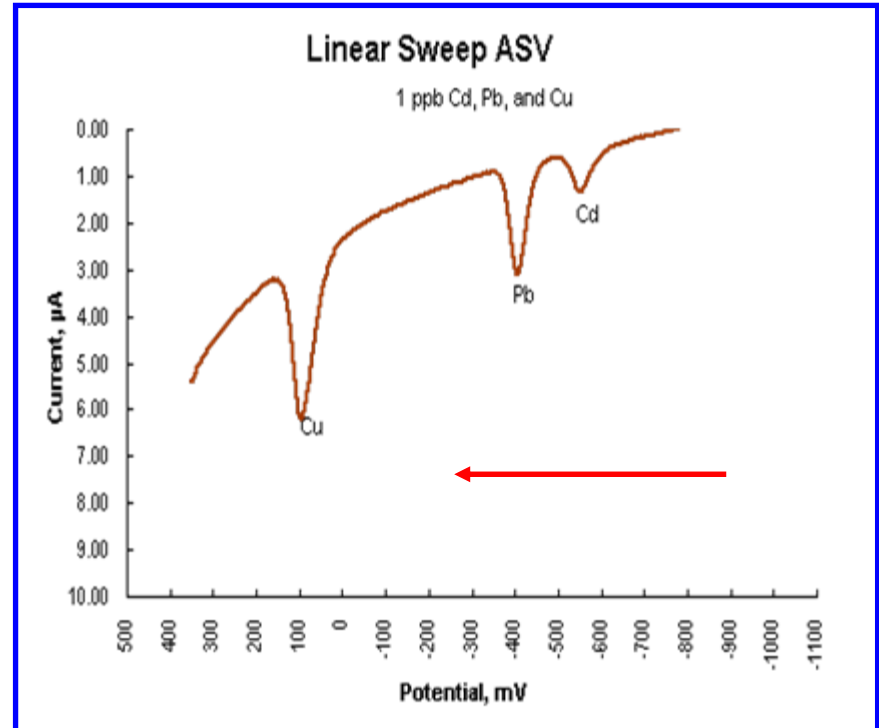
In entrambi i casi la **quantità di analita depositata è proporzionale al tempo di deposizione e alla concentrazione in soluzione** (che è contenuta nell'espressione di i_L).

Stadio di ridissoluzione

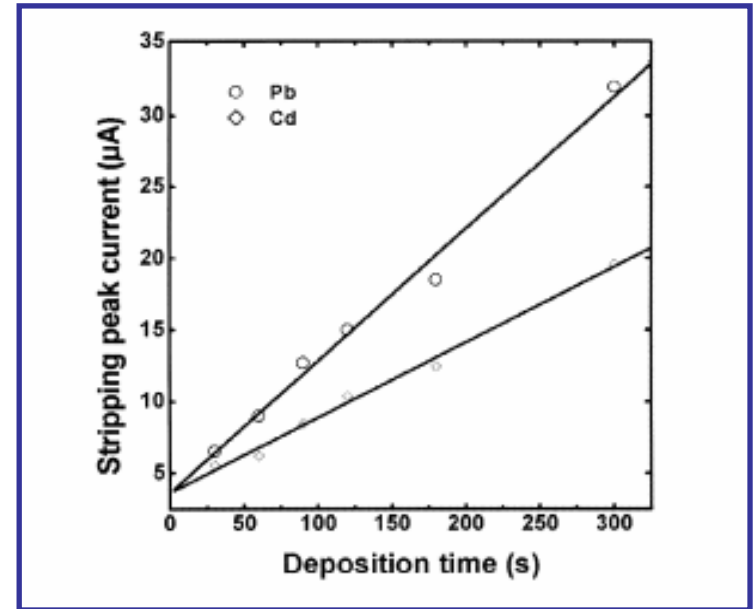
La ridissoluzione avviene tipicamente effettuando una scansione lineare di potenziale (*linear sweep*) analoga a quella usata in polarografia.

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

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

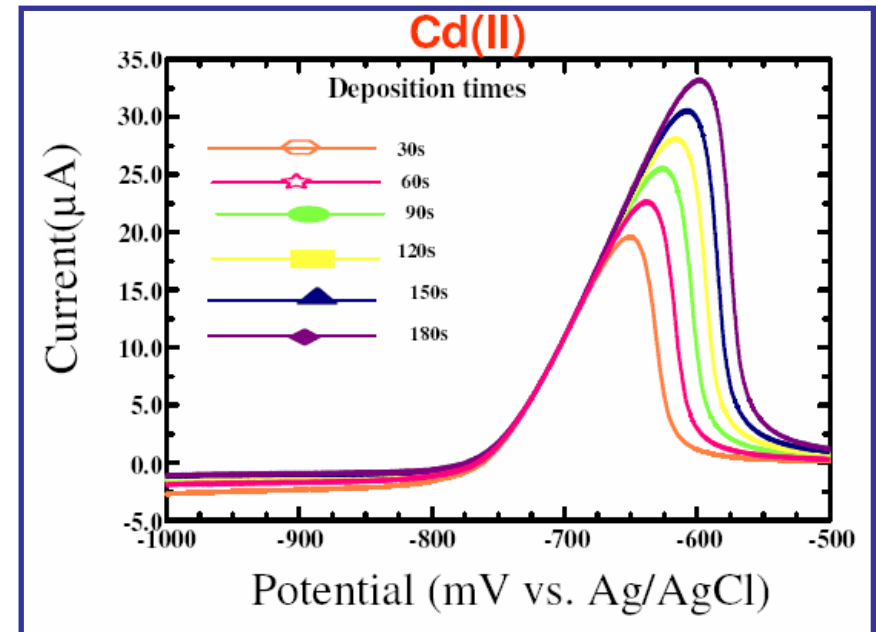


A parità di concentrazione l'intensità di picco può essere incrementata aumentando il tempo di deposizione:



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

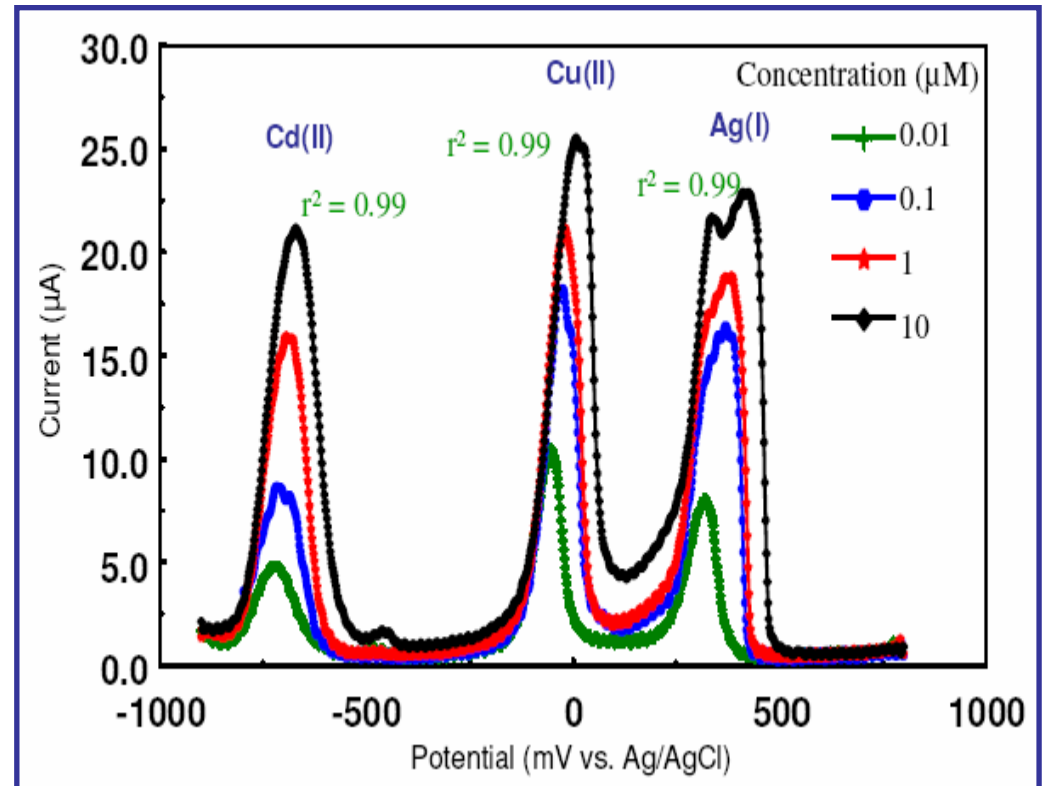
Tempi maggiori possono infatti provocare la presenza di analita in strati più interni del film o della goccia di Hg e una maggiore difficoltà nel provocarne il passaggio in soluzione dopo l'ossidazione (o riduzione).



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

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

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



Vantaggi/svantaggi delle tecniche di stripping

- 👍 Elevata sensibilità (ppb-ppt) e ampio intervallo di linearità (fino a 4-5 ordini di grandezza);
- 👍 Elevata precisione del responso ($RSD < 2-3\%$)
- 👍 Possibilità di distinguere fra stati di ossidazione diversi (dal potenziale di picco)
- 👍 Bassi costi per la strumentazione e per il funzionamento dell'apparecchiatura.
- 👎 Numero limitato di analiti analizzabili;
- 👎 Possibilità di interferenza fra picchi in matrici complesse;
- 👎 Possibilità di adsorbimento di componenti di matrice sulla superficie elettrodica, in grado di compromettere la deposizione.

Campi di applicazione delle tecniche di stripping

Le tecniche di stripping trovano la loro applicazione ottimale nella **determinazione di metalli in tracce in matrici di interesse ambientale** (acqua, suolo), **clinico** (sangue, urine), **alimentare, petrolchimico, farmaceutico**.

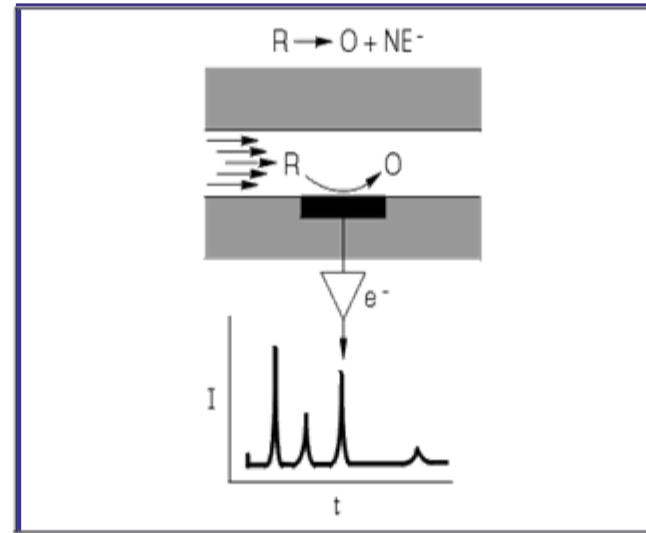
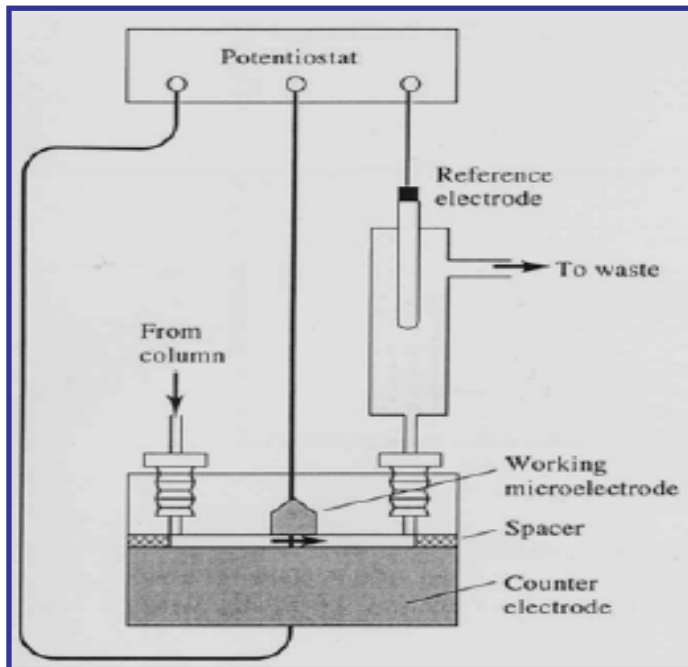
Nella maggior parte dei casi, data la forte presenza dell'effetto matrice, **la quantificazione viene effettuata con il metodo dell'aggiunta standard**.

In molti casi la preconcentrazione può essere effettuata sfruttando **l'adsorbimento di un complesso del catione d'interesse** sulla superficie elettrodica (Adsorptive Stripping Voltammetry, AdSV), seguito dallo stripping (generalmente catodico).

| Metal | Sample Matrix | Stripping Mode | Working Electrode |
|----------|-----------------|----------------|-------------------|
| Antimony | Gunshot residue | ASV | MFE |
| Cadmium | Lake water | ASV | MFE |
| Chromium | Soil | AdSV | HMDE |
| Cobalt | Seawater | AdSV | HMDE |
| Copper | Steel | ASV | HMDE |
| Iodide | Seawater | CSV | |
| Iron | Wine | AdSV | HMDE |
| Lead | Blood | PSA | MFE |
| Lead | Paint | ASV | |
| Mercury | Fish | ASV | Au |
| Nickel | Plant leaves | AdSV | HMDE |
| Selenium | Soil | CSV | HMDE |
| Thallium | Urine | ASV | HMDE |
| Titanium | Seawater | AdSV | HMDE |
| Uranium | Ground water | AdSV | HMDE |
| Zinc | Eye tissue | ASV | HMDE |

Rivelatori elettrochimici in HPLC

La rivelazione di analiti separati mediante HPLC può avvenire tramite il **monitoraggio della corrente di riduzione/ossidazione su una superficie elettrodica posta all'interno di una cella in flusso** collegata alla colonna cromatografica.



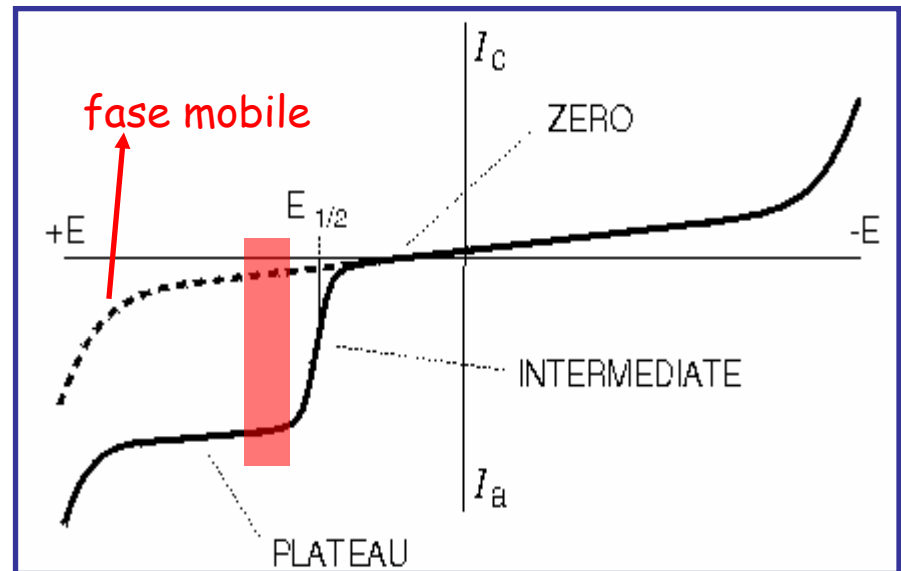
La necessità di mantenere molto piccoli i volumi interni della cella (per evitare allargamenti di banda) richiede **configurazioni di cella a strato sottile**, in cui gli elettrodi di lavoro e di riferimento e il controlettrodo si affacciano su un **piccolo volume ricavato mediante uno spaziatore**.

La rivelazione elettrochimica impone la presenza di un elettrolita di supporto nella fase mobile, a concentrazioni comprese fra 0.01 e 0.1 M. In questo caso i solventi devono consentire la dissoluzione dell'elettrolita e non devono interferire con il processo redox.

Le fasi mobili tipicamente impiegate in HPLC per ripartizione in fase inversa o a scambio anionico sono tuttavia compatibili con tali condizioni.

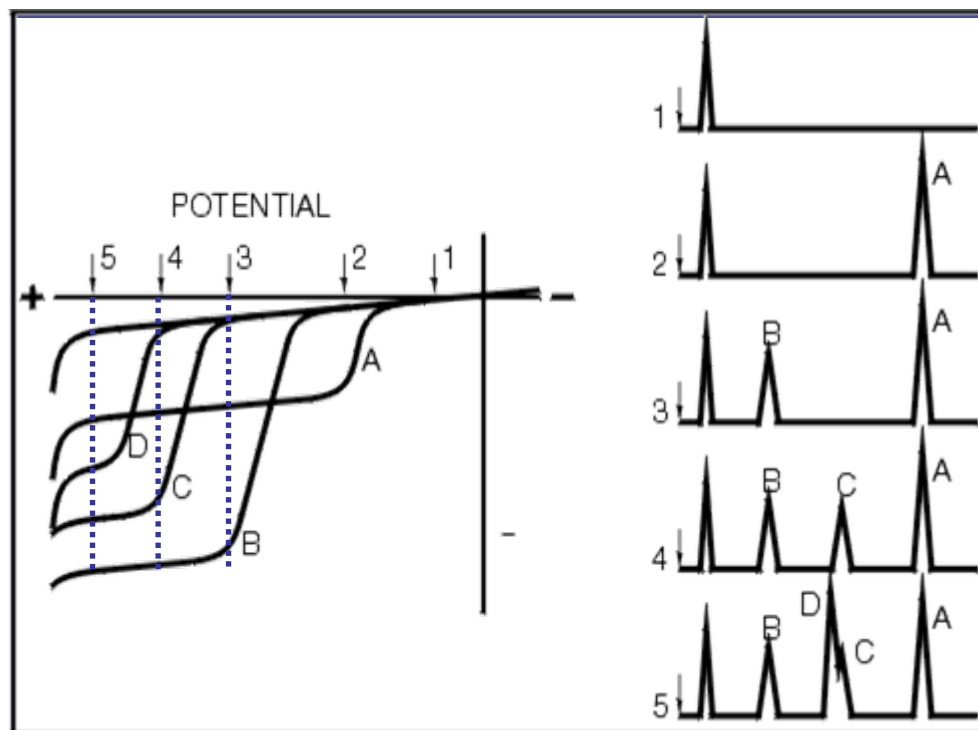
Uno stadio critico è inoltre rappresentato dalla scelta della tecnica voltammetrica, del potenziale di lavoro e della superficie elettrodica.

Di solito il tempo a disposizione per la rivelazione dell'analita non è sufficiente ad effettuare scansioni di potenziale, pertanto si preferisce rivelare l'analita ad un potenziale costante posto sul plateau della relativa onda polarografica:



Il potenziale applicato consente una certa specificità di rivelazione in presenza di analiti co-eluenti:

Nel caso 4 il potenziale è sufficiente a rivelare gli analiti A, B e C, ma non D che, pur co-eluendo parzialmente con C, non influenza il responso.

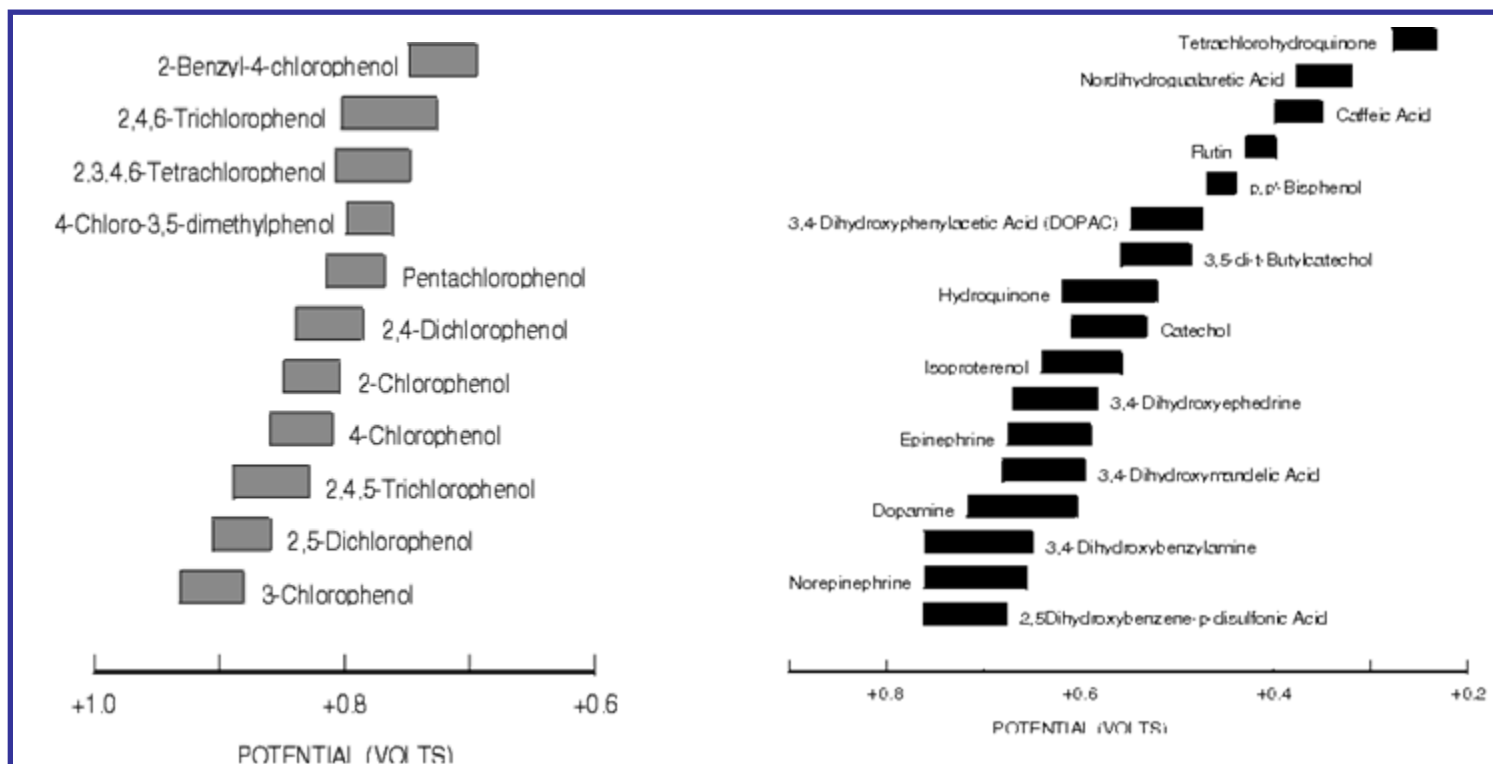


Tipicamente si impiegano elettrodi di lavoro in **carbone vetroso**, **oro**, **platino** e, specialmente per le riduzioni, **film di mercurio**.

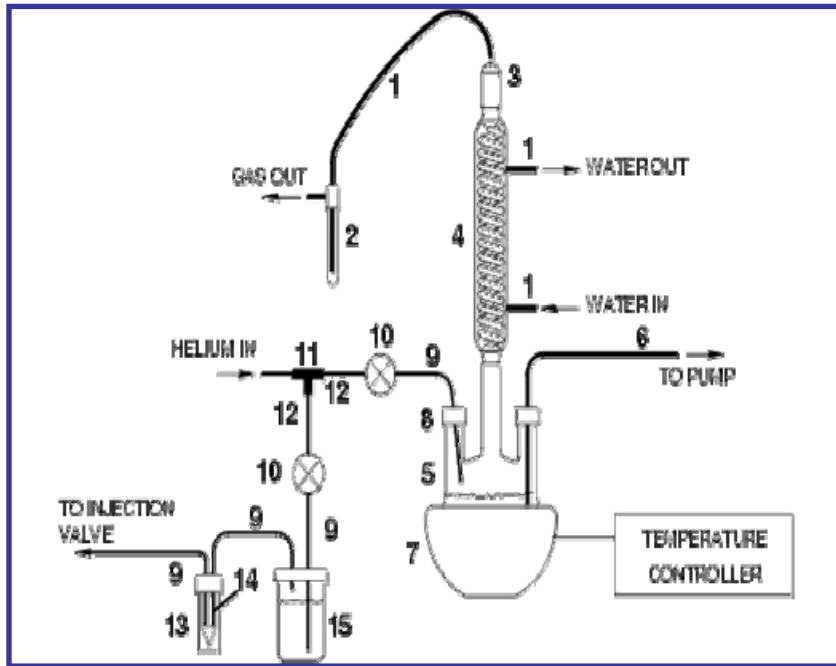
Intervalli di potenziale impiegati nei rivelatori elettrochimici per HPLC

Nella maggior parte dei casi il processo redox sfruttato per la rivelazione di un composto separato mediante HPLC è un'ossidazione, che non richiede particolari precauzioni circa la presenza di ossigeno disciolto nella fase mobile.

Esempi di analiti facilmente rivelabili in ossidazione sono i seguenti:



I processi di riduzione implicano l'uso di procedure molto scrupolose per eliminare dalla fase mobile, dal campione e perfino dalla fase stazionaria nella colonna (su cui esso può essere adsorbito), l'ossigeno, che interferirebbe riducendosi anch'esso all'elettrodo.



Nello schema in figura la fase mobile si trova in un matraccio riscaldato nel quale viene insufflato elio per favorire la deossigenazione. L'ebollizione/ricondensazione della fase mobile favorisce la deossigenazione.

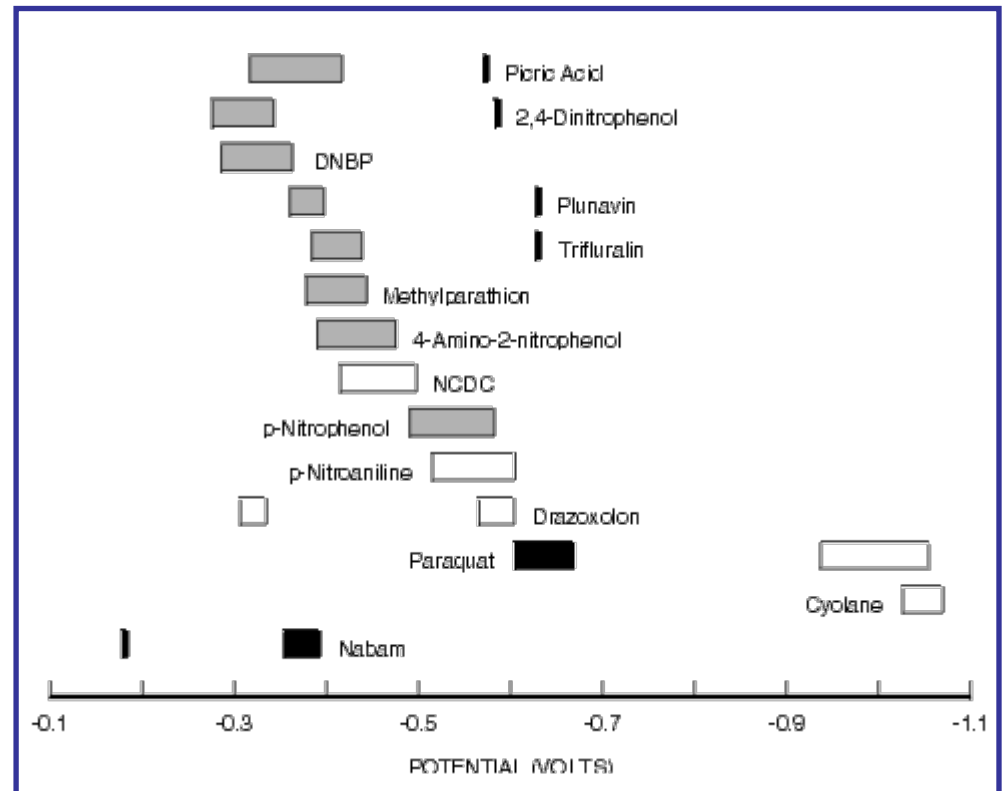
L'elio viene insufflato contemporaneamente anche nel contenitore del campione.

La fase mobile deossigenata si raffredda prima di entrare nel sistema cromatografico e va fatta passare per molte ore in colonna prima di iniziare con le analisi, in modo che possa portare via l'ossigeno adsorbito sulla fase stazionaria.

Gli **elettrodi di lavoro** comunemente adottati per processi di riduzione sono il **carbone vetroso** e **film di mercurio su substrati di oro**.

I primi sono molto più stabili e durevoli, tuttavia possono essere impiegati fino a potenziali di -0.9 V (contro Ag/AgCl). Per valori inferiori la scarica di idrogeno diventa predominante e quindi occorre passare al mercurio. Generalmente a potenziali inferiori a -1 V il rumore diventa significativo e quindi i limiti di rivelabilità peggiorano.

Esempi di analiti separati mediante HPLC e rivelabili per riduzione.



Intensità di corrente in una cella a strato sottile

Per una configurazione di cella a strato sottile l'intensità di corrente in condizioni limite è data dall'equazione:

$$i_{\text{lim}} = 1.467 nFAC (D/h^{2/3})(U_v/d)^{1/3}$$

in cui:

A è la superficie elettrodica (cm^2), C la concentrazione dell'analita (mol/cm^3), h lo spessore della cella (cm), U_v il flusso (cm^3/s) e d la lunghezza della cella.

La sensibilità della rivelazione può essere quindi aumentata impiegando superfici elettrodiche maggiori in celle corte e di piccolo spessore, e lavorando, se possibile, a flussi maggiori.

Tuttavia poiché l'aumento di i_{lim} con A è limitato dalla scomparsa di analita (elettrolisi massiva) mentre quello del rumore elettrico è costante, si preferisce adottare piccole superfici elettrodiche, sulle quali è massimo il rapporto segnale/rumore.

Configurazione elettrodica duplice

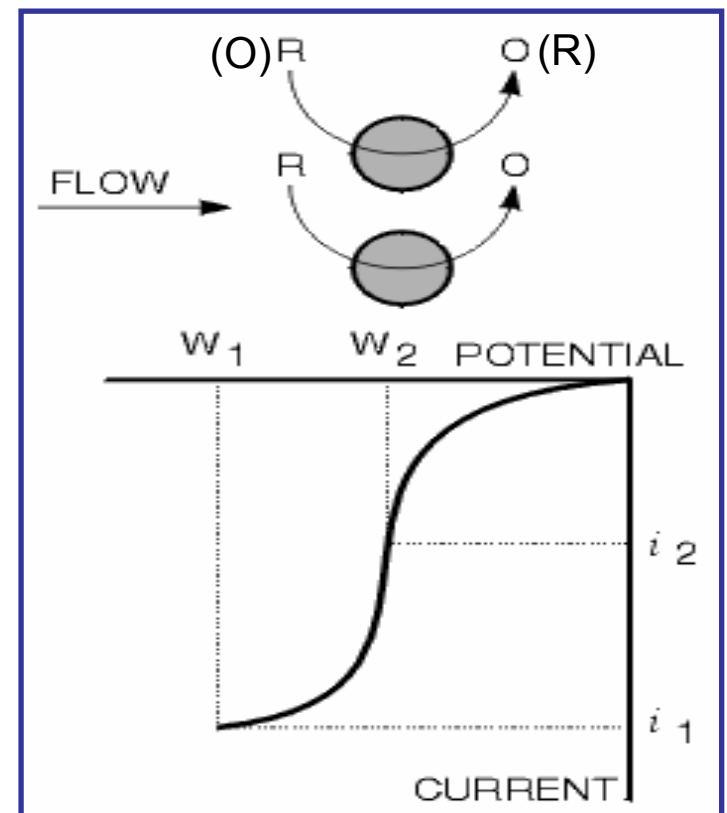
In molti casi è possibile ottenere maggiori informazioni sugli analiti separati mediante HPLC impiegando **due elettrodi di lavoro all'interno della cella di rivelazione**.

Essi possono essere disposti **in parallelo** o **in serie**.

Nella **configurazione in parallelo** i due elettrodi lavorano indipendentemente, anche uno in ossidazione e uno in riduzione.

Ciò aumenta il numero di analiti potenzialmente rivelabili.

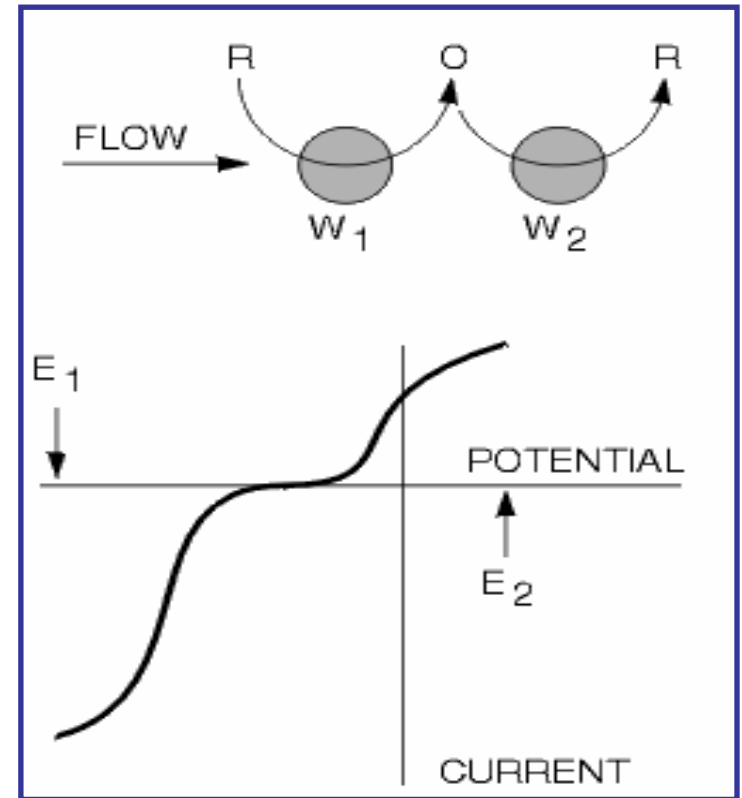
Essa può essere impiegata anche per ottenere **cromatogrammi in differenza**, ossia sottraendo le correnti ottenute a due potenziali diversi.



Nella configurazione in serie i processi redox ai due elettrodi sono fortemente correlati.

Nello schema più generale al primo elettrodo (W_1) avviene un'ossidazione mentre al secondo (W_2) la specie ossidata generata su W_1 viene ridotta nuovamente.

Il rapporto fra le due intensità di corrente rappresenta l'efficienza di raccolta, che varia sia con la geometria della cella sia, soprattutto, con la natura della coppia redox.



Ad esempio analiti la cui ossidazione sia totalmente irreversibile non potranno generare alcun segnale su W_2 .

Se invece si adoperano gli stessi potenziali elettrodici è possibile valutare la differenza fra le correnti, che per l'analita non potrà mai essere nulla (poiché una parte viene consumata su W_1 la corrente su W_2 sarà minore) mentre lo sarà per la corrente di fondo. Ciò migliora il rapporto segnale/rumore e quindi la sensibilità.

Limiti di rivelabilità per i rivelatori elettrochimici

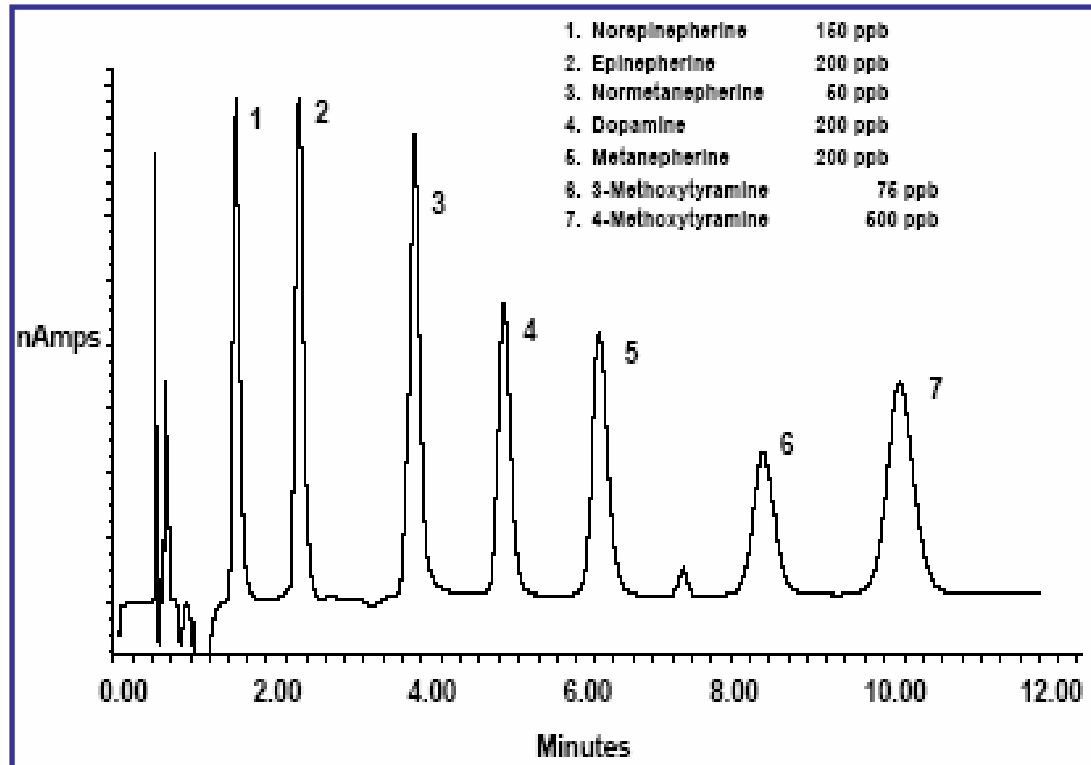
| Rivelatori | LOD, g/mL | Minima quantità rivelabile |
|----------------------|------------|----------------------------|
| Indice di rifrazione | 10^{-8} | 100 ng-1 μ g |
| Assorbimento UV | 10^{-11} | 100 pg - 1 ng |
| Fluorescenza | 10^{-13} | 1-10 pg |

| | | |
|-----------------------|-----------------------|---------------|
| Spettr. di massa | 10^{-11} | 100 pg - 1 ng |
| Conducibilità elettr. | 10^{-10} | 500 pg - 1 ng |
| Elettrochimici | $10^{-12} - 10^{-10}$ | 10 pg - 1 ng |
| Assorbimento IR | 10^{-7} | 1 μ g |

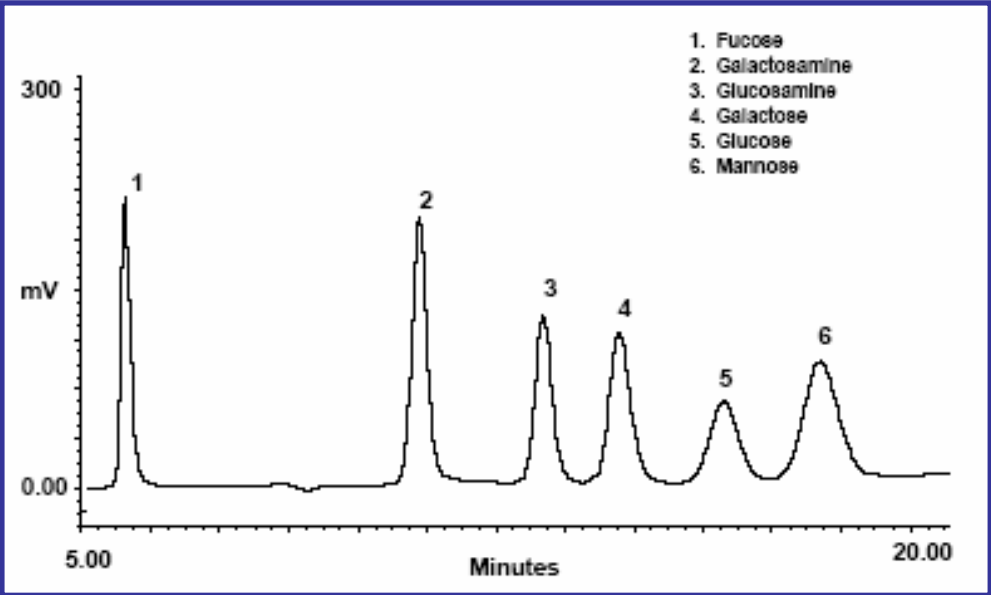
I rivelatori elettrochimici consentono di raggiungere sensibilità elevatissime, confrontabili con quelle della rivelazione per fluorescenza ma con il vantaggio, rispetto a questa, di una maggiore quantità di informazioni sull'identità dell'analita.

Esempi di applicazione

Rivelazione di una serie di ammine di interesse biomedico



Rivelazione di carboidrati



Rivelazione di anioni elettroattivi

