

Pierpaolo Protti

AMEL
ELECTROCHEMISTRY

Introduzione
alle moderne tecniche
di Analisi Voltammetriche
e Polarografiche

IV edizione 2001

INDICE

L'analisi quali-quantitativa in voltammetria	1
1- Il processo di scarica -I- elettrodo a potenziale costante	2
1.1 Il movimento delle particelle nella soluzione	3
1.2 L'elettrolita di supporto	4
1.3 Corrente faradica e corrente capacitiva	5
1.4 Lo strato di diffusione	5
2- Il processo di scarica -II- la scansione del potenziale	6
2.1 La scarica di Pb^{2+} all'elettrodo durante una scansione lineare di potenziale	7
2.2 Potenziale di picco	8
2.3 Corrente di picco – altezza del picco (i_{picco})	8
3- I metodi voltammetrici	9
3.1 Voltammetria a scansione rapida lineare (<i>Rapid Scan Voltammetry-Linear Sweep Voltammetry</i> LSV)	9
3.2 Voltammetria ciclica (<i>Cyclic Voltammetry</i> CV)	10
3.3 Voltammetria con scansione a gradini (<i>Staircase Voltammetry</i> STCV)	11
3.4 Voltammetria differenziale ad impulsi (<i>Differential Pulse Voltammetry</i> DPV)	12
3.5 Voltammetria ad onda quadra (<i>Square Wave Voltammetry</i> SWV)	13
3.6 Voltammetria idrodinamica a disco rotante o ad anello e disco (<i>Rotating Disk Voltammetry</i> RDV - <i>Rotating Ring-Disk Voltammetry</i> . RRDV)	14
3.7 Voltammetria ridissoluzione (<i>Stripping Voltammetry</i> SV- <i>Anodic Stripping Voltammetry</i> ASV- <i>Cathodic Stripping Voltammetry</i> CSV)	15
3.8 Voltammetria per adsorbimento (<i>Adsorptive Voltammetry</i> AdV)	16
3.9 Tensammetria per adsorbimento (<i>Adsorptive Stripping Voltammetry</i> AdSV)	16
3.10 Metodi polarografici	17
3.10.1 Polarografia in corrente continua sincronizzata o rapida (<i>Rapid DC Polarography</i>)	17
3.10.2 Polarografia in corrente continua campionata (<i>Sampled (or Test) DC Polarography</i>)	17
3.10.3 Polarografia normale ad impulsi (<i>Normal Pulse Polarography</i> NPP) Polarografia differenziale ad impulsi (<i>Differential Pulse Polarography</i> DPP)	18

4- Lo strumento	22
4.1 L'elettrodo di lavoro	21
4.2 Elettrodo di mercurio	21
4.3 Elettrodi d'oro platino e grafite vetrosa	22
5- Applicazioni	22
6- Confronti tra Spettrofotometria di assorbimento atomico (AAS), Spettrofotometria di emissione al plasma accoppiato induttivamente (ICP) e voltammetria	24
7- Analisi qualitativa	26
8- Analisi quantitativa	26
8.1 Il metodo dell'aggiunta di standard	26
8.2 Metodo dell'aggiunta multipla in voltammetria	28
8.3 Metodo dell'aggiunta singola per le tecniche voltammetriche	30
9- Le fasi di un'analisi voltammetrica	31
10- L'analisi dei metalli in tracce	32
10.1 Pulizia dei materiali e dell'ambiente di lavoro	32
10.2 Pulizia della vetreria	33
11- Manutenzione e pulizia	33
11.1 Elettrodo a goccia di mercurio	33
11.2 Elettrodo d'oro di platino e di grafite vetrosa	34
11.3 Elettrodo ausiliario di platino	34
11.4 Elettrodo di riferimento	34
11.5 Celle	35
12- Preparazione degli elettrodi a film	35
12.1 Elettrodo a film di mercurio su grafite vetrosa	35
12.2 Elettrodo a film d'oro	36
13- Reattivi per le Analisi di tracce	36
13.1 Preparazione delle soluzioni standard	36
13.2 Preparazione degli elettroliti di supporto più comunemente usati	36
14- Verifica delle prestazioni del polaregrafo	38
14.1 Test del KCl 0,1 M	38
Appendice 1	39
Appendice 2	40
Esempi di analisi voltammetriche	42

L'analisi quali-quantitativa in Voltammetria

La **voltammetria** è una tecnica di analisi basata sulla misura della corrente che passa attraverso un elettrodo immerso in una soluzione contenente specie chimiche elettroattive (che si possono cioè ossidare o ridurre), quando esso è sottoposto ad una variazione di potenziale. L'elettrodo, chiamato **elettrodo di lavoro**, può essere costituito da materiali di vario tipo e possiede generalmente una superficie molto piccola per poter assumere velocemente il potenziale imposto in modo accurato. Può essere solido (in oro, platino o grafite vetrosa), oppure può essere costituito da una goccia di mercurio che pende da un capillare. Se l'elettrodo è costituito da una goccia di mercurio che cade ritmicamente dal capillare, si parla più propriamente di **polarografia**. Storicamente, quest'ultima è stata la prima tecnica messa a punto, ma attualmente è poco usata.

La voltammetria è una tecnica molto versatile e, in ambito di ricerca, consente di effettuare studi su molteplici aspetti delle reazioni elettrochimiche, quelle cioè che avvengono con scambi di elettroni tra reagenti e prodotti. Per queste reazioni è possibile studiare le leggi che governano la dipendenza della corrente elettrica dal potenziale imposto all'elettrodo. Questa dipendenza è, generalmente, molto complessa, così come sono complesse le reazioni redox e l'ambiente in cui esse avvengono.

L'applicazione delle diverse tecniche voltammetriche è alla base quindi della comprensione delle leggi che regolano vari fenomeni elettrochimici e ha una ricaduta di grande importanza in vari campi tecnologici, quali:

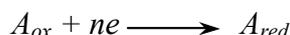
- lo studio di materiali resistenti alla corrosione (la corrosione infatti non è altro che una conseguenza di una serie di reazioni elettrochimiche)
- la scoperta e la messa a punto di nuovi processi elettrodici per l'industria chimica (si tenga presente che mediante reazioni elettrochimiche si producono milioni di tonnellate di alluminio, cloro, soda, ecc.)
- la produzione di nuovi tipi di pila in grado di immagazzinare velocemente quantitativi di energia sempre più grandi.

Una delle applicazioni più importanti e diffuse della voltammetria resta comunque la determinazione quantitativa di specie chimiche in soluzione che abbiano la possibilità di essere ossidate o ridotte, a livelli a volte inferiori ai $\mu\text{g/l}$. In questa pubblicazione concentreremo quindi l'attenzione esclusivamente verso gli aspetti analitici quali-quantitativi, dato che una grande parte delle applicazioni di questa tecnica riguardano appunto l'analisi di metalli pesanti e di sostanze organiche in tracce.

1. IL PROCESSO DI SCARICA - I - ELETTRODO A POTENZIALE COSTANTE

Per comprendere appieno il meccanismo su cui si basa la tecnica voltammetrica possiamo prendere in considerazione un modello elementare:

supponiamo che un elettrodo di lavoro sia immerso in una soluzione contenente una specie elettroattiva A_{ox} , in grado di ridursi (ovvero di acquisire elettroni dall'elettrodo) in base alla reazione:



e che all'elettrodo venga imposto un potenziale nettamente più riducente (ovvero più basso, cioè più negativo) del potenziale di riduzione della specie in oggetto.

*In questo modo si realizzeranno le condizioni per far avvenire la **scarica** di A_{ox} sulla superficie dell'elettrodo.*

*Supponiamo infine di registrare la corrente elettrica che attraversa l'elettrodo mentre A_{ox} si riduce, ovvero si **scarica**.*

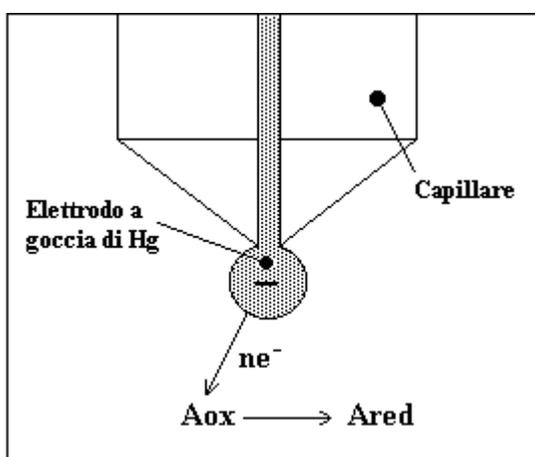


Fig. 1 – Processo di scarica della specie A_{ox} su un elettrodo a goccia di mercurio.

L'elettrodo è caricato negativamente e possiede un potenziale tale che possa avvenire il passaggio di elettroni alla specie A_{ox} (es. Pb^{2+}) che si riduce formando la specie A_{red} (es. Pb).

Affinché la scarica (e quindi il passaggio di corrente attraverso l'elettrodo) avvenga è necessario che A_{ox} , partendo dalla soluzione in cui si trova, raggiunga l'elettrodo e che accetti elettroni da quest'ultimo. Il processo è quindi governato da due fattori cinetici:

- la velocità (v_d) con cui la specie chimica arriva all'elettrodo
- la velocità (v_e) di scambio degli elettroni tra elettrodo e soluzione.

Per realizzare una Voltammetria di tipo analitico - quantitativo bisogna fare in modo di prendere in considerazione processi redox, o di realizzare condizioni operative, tali per cui la seconda sia maggiore della prima ($v_e \gg v_d$), ovvero tali per cui la scarica di A_{ox} sulla superficie dell'elettrodo sia pressoché *istantanea*.

In questo modo l'intensità della corrente di scarica può dipendere quasi esclusivamente da v_d e quindi dalle modalità con cui A_{ox} raggiunge l'elettrodo.

1.1 – Il movimento delle particelle nella soluzione

I processi che consentono ad una specie chimica di *muoversi* in una soluzione sono tre:

- convezione
- migrazione
- diffusione

La **convezione**, indipendentemente dal processo di scarica, si realizza quando una soluzione è sottoposta ad *agitazione*, oppure quando in essa si verificano delle disomogeneità, come ad esempio un *gradiente di temperatura* o di *densità*. In questo caso le molecole del solvente e degli analiti si muovono con un moto più o meno turbolento che diventa sempre più *laminare*, man mano che ci si avvicina alla superficie dell'elettrodo. Lo strato di soluzione a stretto contatto con la superficie dell'elettrodo è invece praticamente stazionario.

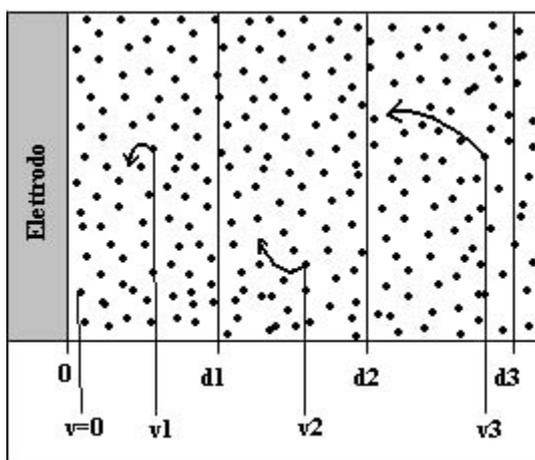


Fig 2 – Convezione in una soluzione sottoposta ad agitazione.

Le particelle si muovono più o meno disordinatamente a seconda del tipo di sollecitazione a loro imposta. Nelle immediate vicinanze dell'elettrodo il moto diventa sempre più attenuato e laminare. Nello strato a stretto contatto con l'elettrodo, le particelle hanno velocità nulla.

Per semplificare è stata evidenziata la velocità di una sola particella per ogni strato di soluzione.

d = distanza dall'elettrodo ($d_3 > d_2 > d_1$)

v = velocità delle particelle ($v_3 > v_2 > v_1$)

La **migrazione** è il movimento causato dalla *forza di attrazione* del campo elettrico generato dall'elettrodo nei confronti di ogni ione di carica opposta e dalla contemporanea *forza di repulsione* da parte di ogni ione con la stessa carica.

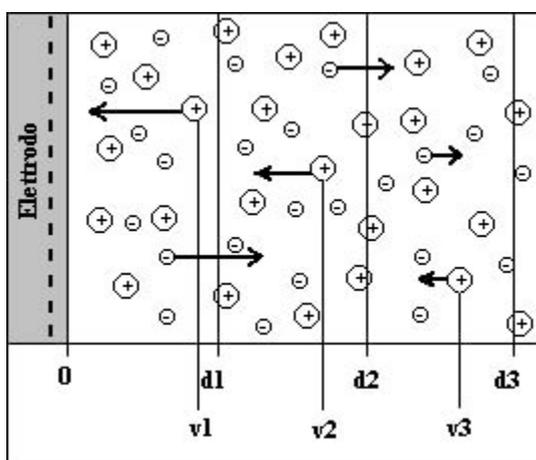


Fig. 3 – Migrazione in una soluzione quiescente.

L'elettrodo caricato negativamente attira a sé le particelle cariche positivamente e respinge quelle con carica negativa con una forza che diminuisce esponenzialmente al crescere della distanza.

Per semplificare è stata evidenziata la velocità di una sola particella positiva (e 1 negativa) per ogni strato di soluzione.

d = distanza dall'elettrodo ($d_3 > d_2 > d_1$)

v = velocità delle particelle ($v_1 > v_2 > v_3$)

La **diffusione** è il movimento spontaneo che si genera in una soluzione da parte di quelle specie chimiche sottoposte ad un gradiente di concentrazione (ovvero ad una situazione tale per cui una zona è più ricca di altre). Con il processo di diffusione il sistema tende a ripristinare la sua omogeneità.

Durante il processo di scarica la parte di soluzione a stretto contatto con l'elettrodo diventa sempre più *povera* di A_{ox} , rispetto al resto della soluzione. Il gradiente di concentrazione che scaturisce richiama la specie elettroattiva dalla soluzione lontana verso l'elettrodo.

La velocità di diffusione è direttamente proporzionale al gradiente di concentrazione e quindi alla concentrazione della specie elettroattiva.

Dei tre fenomeni descritti in precedenza, solo la diffusione è correlabile alla concentrazione della specie elettroattiva che si scarica, detta anche *depolarizzante*. Ecco perché in voltammetria bisogna prendere le adeguate misure affinché durante il processo di scarica la specie chimica in oggetto si possa *muovere* nella soluzione prevalentemente per *diffusione*.

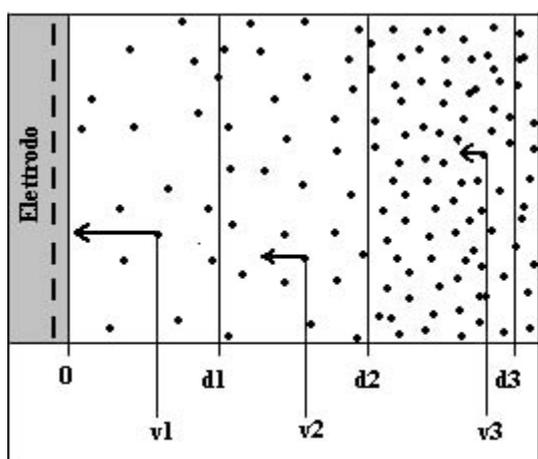


Fig 4 – Diffusione in una soluzione quiescente. Man mano che le particelle di A_{ox} si scaricano all'elettrodo, gli strati nelle immediate vicinanze si impoveriscono via via di questa specie chimica. Questo provoca un moto da parte delle particelle che provengono dagli strati più lontani con una velocità proporzionale al *gradiente di concentrazione* che si viene a creare.

Per semplificare è stata evidenziata la velocità di una sola particella positiva per ogni strato di soluzione.

d = distanza dall'elettrodo ($d_3 > d_2 > d_1$)

v = velocità delle particelle ($v_1 > v_2 > v_3$)

In particolare, per limitare i fenomeni di convezione si mantiene costante la temperatura della soluzione, lavorando generalmente a temperatura ambiente; non si agita la soluzione durante l'analisi, oppure, se si lavora in *voltammetria idrodinamica* (vedi poi), si agita la soluzione in modo riproducibile, evitando turbolenze, realizzando un flusso laminare nei pressi dell'elettrodo, tale per cui lo strato a stretto contatto con esso sia praticamente in quiete.

1.2 – L'elettrolita di supporto

Per limitare invece la migrazione si cerca invece di schermare l'elettrodo; si aggiungono cioè alla soluzione un **elettrolita di supporto** i cui ioni non si scaricano nelle condizioni analitiche. Tale elettrolita, aggiunto in concentrazione elevata può essere un semplice sale o un acido, o una base oppure un tampone o un complessante e il suo compito principale è quello di circondare l'elettrodo con ioni che abbiano la stessa carica del depolarizzante e di ridurre così l'attrazione elettrostatica verso quest'ultimo.

Le condizioni alle quali deve obbedire un elettrolita di supporto, nei confronti del depolarizzante, sono:

- essere chimicamente inerte
- non ostacolare la diffusione e lo scambio elettronico sulla superficie dell'elettrodo
- avere un potenziale di scarica diverso (di almeno 100-200 mV)
- avere una elevata conducibilità ionica, per garantire una bassa resistenza al passaggio di corrente

1.3 – Corrente faradica e corrente capacitiva

Se spostiamo infine l'attenzione sulla corrente elettrica che attraversa l'elettrodo, possiamo dire che essa ha due componenti:

- la prima, detta **corrente faradica**, perché obbedisce alle leggi di Faraday, è dovuta alla scarica della specie elettroattiva (A_{ox}),
- la seconda, detta **corrente capacitiva**, è dovuta alla formazione di un *doppio strato elettrico* causato perlopiù dalla presenza in soluzione dell'elettrolita di supporto. Tale doppio strato (vedi fig. 5) si comporta da condensatore con capacità molto elevata e la corrente di carica (o capacitiva) che ne consegue si somma alla corrente faradica.

La corrente capacitiva costituisce quindi una interferenza di fondo aspecifica della corrente faradica e, a volte, può risultare superiore a quest'ultima quando il depolarizzante è in concentrazioni molto basse. Di conseguenza la misura della corrente faradica risulta piuttosto difficoltosa, a meno di non adottare opportuni accorgimenti elettronici. Ecco perché la polarografia (e quindi la voltammetria) ha potuto espandersi come tecnica analitica solo in seguito ai progressi dell'elettronica, tanto è vero che si può affermare che la sua evoluzione è stata legata (e lo è tuttora) ai tentativi di superare elettronicamente i problemi dovuti alla corrente capacitiva.

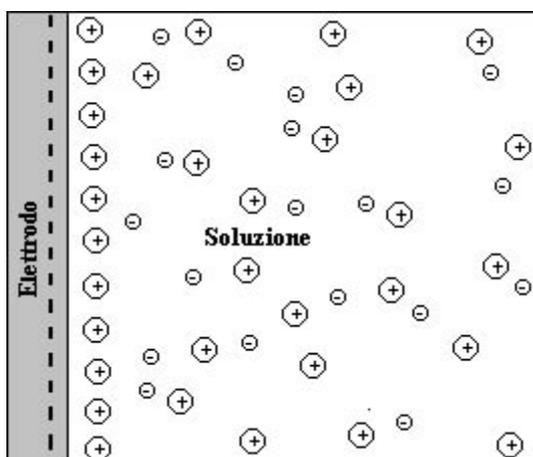


Fig. 5 – Doppio strato elettrico in versione semplificata.

Quando all'elettrodo viene applicato un potenziale negativo e in soluzione la concentrazione degli ioni positivi è elevata, si viene a creare un doppio strato elettrico che funziona, a tutti gli effetti, come un condensatore.

1.4 – Lo strato di diffusione

Sia che la soluzione sia quiescente che sottoposta ad agitazione, nei pressi della superficie dell'elettrodo, durante la scarica, si viene a creare uno strato di soluzione detto *strato di diffusione* nel quale il movimento delle particelle elettroattive avviene solo per diffusione. Tale strato è spesso o circa 10-100 μm , nella soluzione sotto agitazione e circa 500 μm , nella soluzione quiescente (quest'ultimo tende però ad aumentare indefinitamente nel tempo, ovvero quanto più la scansione è lenta).

Per questo motivo la quantità di analita che raggiunge l'elettrodo è direttamente proporzionale alla sua concentrazione nella soluzione e l'intensità della corrente (faradica) di scarica raggiunge un valore limite che è legato alla velocità con la quale la specie elettroattiva raggiunge lo strato di diffusione a partire dal resto della soluzione.

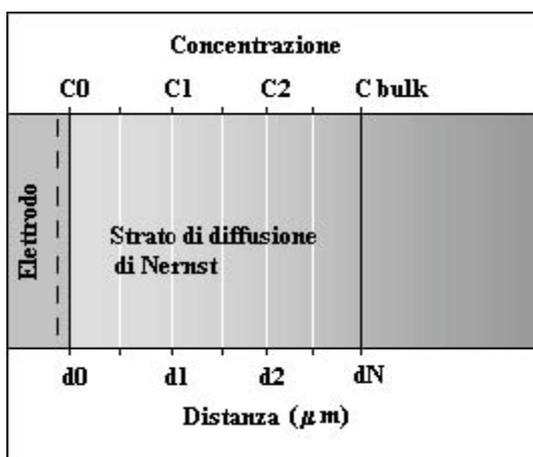


Fig. 6 – Strato di diffusione

Quando il processo di scarica della specie elettroattiva sull'elettrodo è a regime, si forma uno strato di soluzione entro il quale si viene a creare il gradiente di concentrazione ($C_{\text{bulk}} > C_2 > C_1 > C_0$) che richiama le particelle dalla soluzione più lontana (bulk solution). Se la soluzione è quiescente tale strato è di circa 500 μm (e tende ad aumentare nel tempo), se invece la soluzione è sottoposta ad agitazione tale strato si assottiglia a 10 – 100 μm .

2. IL PROCESSO DI SCARICA – II- LA SCANSIONE DEL POTENZIALE

Perfezioniamo ora il modello precedente:

*supponiamo ora, invece di mantenere costante il potenziale dell'elettrodo, di variare quest'ultimo nel tempo, di effettuare cioè una **scansione** dei potenziali in senso crescente o decrescente.*

Se prendiamo in considerazione gli aspetti cinetici, quando una specie elettroattiva è sottoposta ad una scansione di potenziali, si possono verificare tre casi:

1. Lo scambio di elettroni tra elettrodo e soluzione è più veloce della variazione di potenziale e quindi della velocità di diffusione ($v_s > v_d$). In questo modo il potenziale dell'elettrodo corrisponde in ogni istante a quello previsto dalla legge di Nernst: si è in presenza cioè di una coppia redox rapida o reversibile o, comunque, che non presenta sovratensioni e il processo di scarica all'elettrodo è legato unicamente alla diffusione.
2. La velocità di trasferimento degli elettroni è minore della velocità di diffusione ($v_s < v_d$). Il sistema redox, in questo caso è detto lento o irreversibile o è caratterizzato da forti fenomeni di sovratensione: il suo potenziale è infatti "in ritardo" rispetto a quello previsto dalla legge di Nernst.
3. Le due velocità sono simili. La coppia redox ha caratteristiche intermedie e il processo di scarica è regolato sia dalla diffusione che dalla velocità di trasferimento degli elettroni.

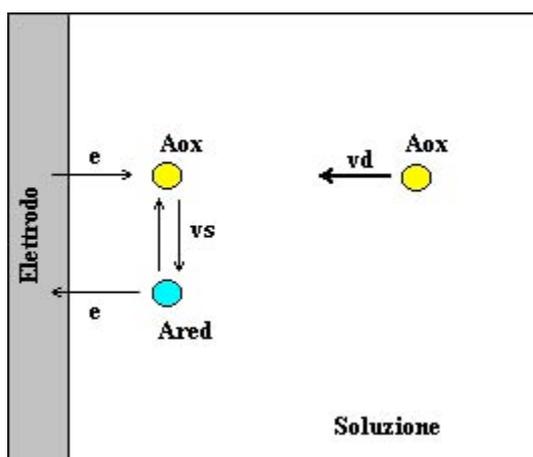


Fig. 7 – Processo di scarica durante la scansione del potenziale.

Il fenomeno è governato da due fattori:

- la velocità di scambio (v_s) degli elettroni tra elettrodo e sistema redox
- la velocità di diffusione (v_d) della specie elettroattiva verso la superficie dell'elettrodo

2.1 – La scarica di Pb^{2+} all'elettrodo durante una scansione lineare di potenziale

Per semplicità consideriamo di effettuare una scansione lineare e veloce di potenziale, nel caso in cui il sistema redox sia rapido (ovvero reversibile e privo sovratensioni), in modo tale che obbedisca sempre alla legge di Nernst e che, durante la scarica, non si verifichino fenomeni di adsorbimento sull'elettrodo o reazioni chimiche collaterali e che lo strato di diffusione rimanga costante.

Un caso reale è descritto nella fig 8 che rappresenta il grafico che si ottiene quando si registra la variazione di corrente elettrica che attraversa un elettrodo a goccia stazionaria di mercurio, mentre si effettua una scansione rapida e riducente (da potenziali alti verso potenziali bassi) in una soluzione acquosa contenente Pb^{2+} e KCl 0.1 M come elettrolita di supporto.

Le condizioni operative sono cioè tali per cui la reazione:



obbedisca alla legge di Nernst

$$E = E^0 + \frac{0.1984 \cdot T}{2} \log \frac{[Pb^{2+}]}{[Pb(Hg)]}$$

dove i potenziali sono espressi in mV, E^0 è il potenziale standard della coppia Pb^{2+}/Pb , pari a -365 mV (riferito a SSC), T è la temperatura in K; $[Pb^{2+}]$ è la concentrazione dello ione piombo nella soluzione e $[Pb(Hg)]$ è la concentrazione del piombo metallico nell'amalgama di mercurio.

Se prendiamo in considerazione il grafico potenziale/corrente registrato durante la scansione, possiamo evidenziare 4 tratti caratteristici (fig 8):

Corrente residua iniziale (tratto A della fig 8). Il potenziale non è sufficiente a far avvenire la scarica del Pb^{2+} , la corrente che si misura, chiamata *residua*, è dovuta a diverse cause, come la resistenza della cella, la scarica di tracce di ossigeno, la corrente capacitiva e il rumore di fondo del circuito.

Parte ascendente del picco (tratto B). In prossimità del potenziale di scarica, la curva si impenna verso l'alto: gli ioni Pb^{2+} si scaricano a velocità sempre maggiore sull'elettrodo e lo strato di diffusione si impoverisce sempre più, determinando un flusso spontaneo di altri ioni Pb^{2+} dalla soluzione limitrofa (bulk solution). La velocità degli ioni Pb^{2+} verso lo strato di diffusione è proporzionale alla loro concentrazione nella soluzione. Contemporaneamente, la scarica degli ioni Pb^{2+} determina la comparsa e il progressivo aumento di Pb sullo strato superficiale del mercurio (con il quale forma un amalgama).

Parte discendente del picco (tratto C). Nello strato di soluzione a stretto contatto con l'elettrodo la concentrazione di Pb^{2+} è nulla e lo strato di diffusione viene drasticamente impoverito. La corrente diminuisce perché la velocità di scansione del potenziale è così elevata che la specie elettroattiva non riesce a raggiungere in tempo l'elettrodo. A questi valori di potenziale, tutti gli ioni Pb^{2+} che arrivano all'elettrodo vengono ridotti immediatamente e la loro concentrazione nello strato di diffusione è molto bassa. La corrente tende quindi a diminuire (tratto D).

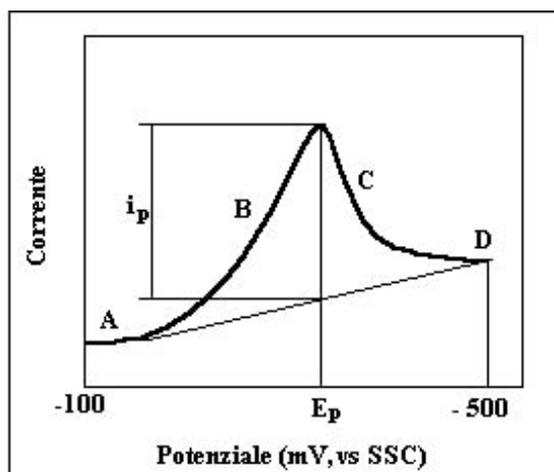


Fig 8 – Voltammogramma relativo alla scarica di Pb^{2+} (in soluzione di KCl 0.1 M) su un elettrodo a goccia di mercurio sottoposto ad una scansione lineare lenta di potenziale (tra -100 e -400 mV).

Secondo una convenzione molto diffusa, la corrente catodica è considerata positiva e i potenziali decrescono da sinistra verso destra sull'asse delle ascisse.

E_p = potenziale di picco

I_p = corrente di picco

Voltammogrammi a forma di picco si ottengono anche utilizzando tecniche di scansione *differenziali* (vedi avanti).

La reversibilità totale o parziale e/o la presenza o assenza di fenomeni di sovratensione del sistema redox sottoposto a scansione voltammetrica si riflette sulla qualità dei tracciati potenziale/corrente: sistemi poco reversibili (o con alta sovratensione) saranno caratterizzati da picchi più o meno distorti, arrivando addirittura a casi in cui la coppia è completamente irreversibile (o presenta una sovratensione così elevata) e la scarica non consente di registrare un picco significativo.

2.2 - Potenziale di picco

Il punto di massimo del picco è il punto in cui la metà degli ioni Pb^{2+} che raggiungono l'elettrodo si scaricano, quindi il rapporto $Pb^{2+}/Pb(Hg)$ all'interfaccia elettrodo/soluzione diventa uguale a 1. In questo punto si può dimostrare che il potenziale non si discosta molto dal potenziale standard della coppia redox (tenendo ovviamente conto anche dell'ambiente creato dall'elettrolita di supporto). Il potenziale di picco costituisce quindi il parametro voltammetrico che consente di caratterizzare *qualitativamente* una coppia redox e quindi di riconoscerne la presenza in soluzione.

2.3 - Corrente di picco - Altezza del picco (h_{picco})

La corrente corrispondente all'altezza del picco è proporzionale alla concentrazione della specie elettroattiva in soluzione:

$$i_p = K \cdot [Pb^{2+}]$$

e costituisce quindi il parametro voltammetrico sfruttabile dal punto di vista di un'analisi *quantitativa*.

3. I METODI VOLTAMMETRICI

Prenderemo ora in considerazione le tecniche voltammetriche, che più si sono affermate, a partire dai primi lavori di Heyrowsky.

3.1 - Voltammetria a scansione rapida lineare

(*Rapid scan Voltammetry – Linear Sweep Voltammetry, LSV*)

È la tecnica più semplice. Consiste nell'applicare all'elettrodo di lavoro (goccia pendente di mercurio o elettrodo solido) una scansione rapida di potenziale che varia in modo lineare (20 – 100 mV/s). La scansione parte da un potenziale a cui non avviene la scarica e finisce oltre al potenziale di scarica.

I fenomeni che avvengono durante la scansione del potenziale sono già stati descritti nel par. 2.1. La corrente capacitiva, che aumenta all'aumentare della velocità di scansione e non può essere completamente compensata elettronicamente, limita fortemente le prestazioni della tecnica.

I limiti di rivelabilità sono dell'ordine dei mg/l.

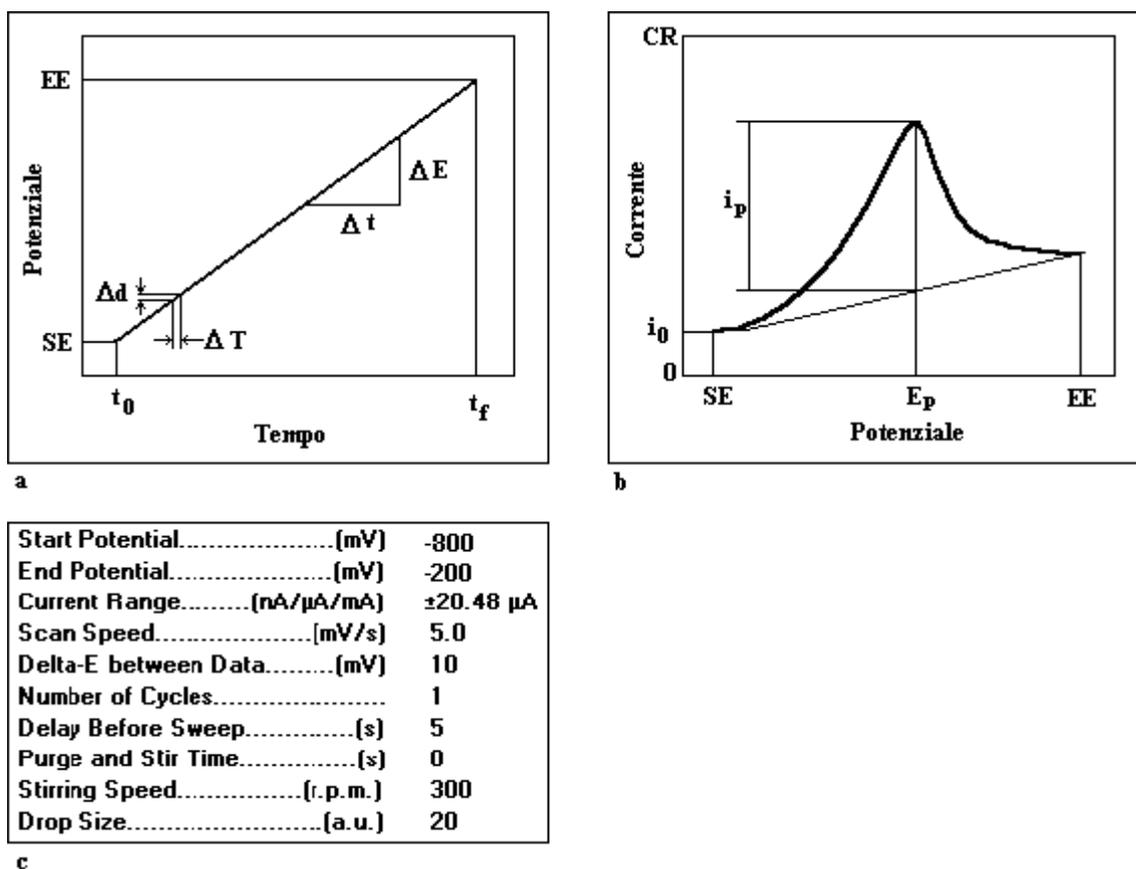


Fig 9 – Voltammetria a scansione lineare

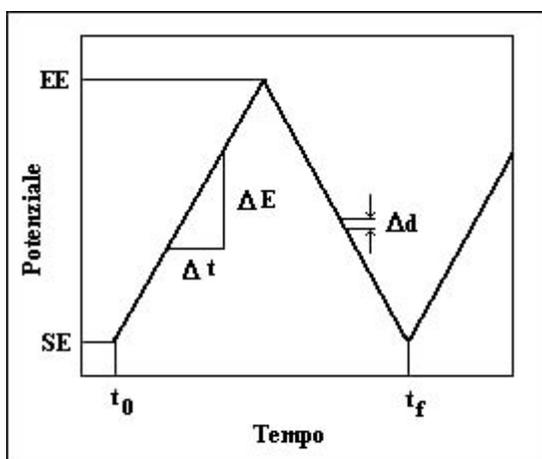
a- Scansione anodica del potenziale; b- Registrazione del voltammogramma; c- Parametri tipici di una scansione anodica

SE = Potenziale iniziale (Start potential); EE= Potenziale finale (End potential); t_0 e t_f = tempo iniziale e finale della scansione; i_0 = corrente all'inizio della scansione; i_p = corrente di picco; E_p = Potenziale di picco; Δd (Delta E between data) = incremento di potenziale all'interno del quale misurare l'incremento di corrente, durante la scansione; ΔT = tempo di campionamento; CR Fondo scala della corrente (Current range); Velocità di scansione (Scan speed) = $\Delta E/\Delta t$.

3.2 - Voltammetria ciclica

(Cyclic Voltammetry, CV)

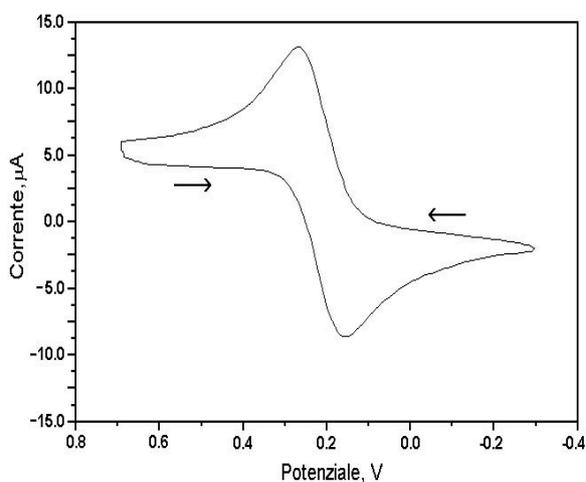
La voltammetria ciclica é una tecnica voltammetrica destinata allo studio del comportamento teorico delle coppie redox. Si tratta di una particolare LSV che prevede di applicare all'elettrodo di misura una scansione triangolare in modo da indurre prima l'ossidazione (o viceversa) e poi la riduzione (o viceversa) di una specie elettroattiva.



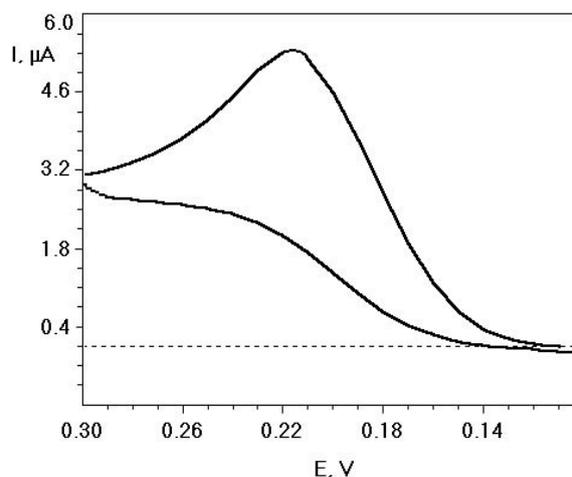
Start Potential.....(mV)	-500
End Potential.....(mV)	500
Current Range.....(nA/μA/mA)	±1.024 μA
Scan Speed.....(mV/s)	200.0
Delta-E between Data.....(mV)	5
Number of Cycles.....	10
Delay Before Sweep.....(s)	1
Purge and Stir Time.....(s)	0
Stirring Speed.....(r.p.m.)	300
Drop Size.....(a.u.)	50

b

a



c



d

Fig. 10 – Voltammetria ciclica

a- Scansione anodica del potenziale; b- Parametri tipici di una scansione anodica;

b- Voltammogramma ciclico di un sistema reversibile: soluzione di $K_3Fe(CN)_6$ $5 \cdot 10^{-3}$ M in KNO_3 1M. Scansione con elettrodo di Pt.

Nella zona catodica (inferiore) avviene la reazione: $Fe(CN)_6^{3-} + e \longrightarrow Fe(CN)_6^{4-}$

Nella zona anodica (superiore) avviene la reazione: $Fe(CN)_6^{4-} \longrightarrow Fe(CN)_6^{3-} + e$

c- Voltammogramma ciclico di una soluzione di acido L-ascorbico 10^{-3} M in $NaClO_4$ 0.1 M. Scansione con elettrodo a goccia di mercurio. Il sistema é fortemente irreversibile: l'onda catodica (inferiore) é del tutto assente.

La scansione ciclica deve avvenire rispettando alcune semplici regole di base:

- per una scansione che parte in senso catodico il potenziale finale della scansione deve essere inferiore di almeno 100 mV rispetto al potenziale di picco,

- per una scansione che parte in senso anodico invece il potenziale finale della scansione deve essere superiore di almeno 100 mV rispetto al potenziale di mezz'onda.
- In alternativa si può far passare un minuto tra la scansione di andata e quella di ritorno.

La curva che si ottiene ha un andamento a ciclo chiuso, che per i sistemi reversibili é caratterizzato dalla presenza di un'onda anodica e una catodica, mentre per quelli irreversibili una delle due é assente.

Per ricavare informazioni sulla reversibilit  del sistema redox le seguenti relazioni risultano molto utili perch  consentono di ricavare il numero di elettroni coinvolti nel processo e il potenziale standard della coppia:

$$(E_{pa} - E_{pc}) \cong \frac{0.1984 \cdot T}{n}$$

e

$$E^0 \cong E_{1/2} \cong \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

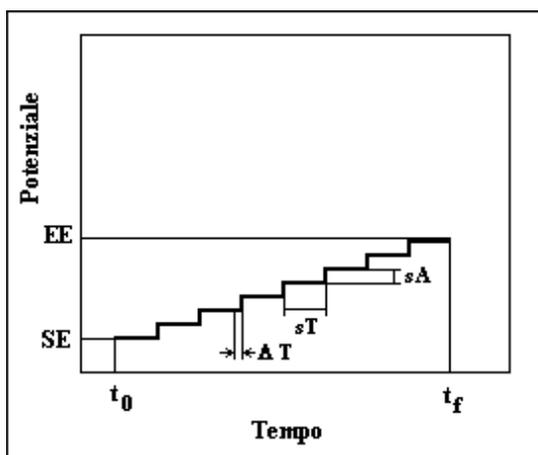
dove E_{pa} = potenziale del picco anodico, in mV e E_{pc} = potenziale del picco catodico.

In genere la tecnica non   utilizzata per l'analisi quantitativa, vista la sua scarsa sensibilit .

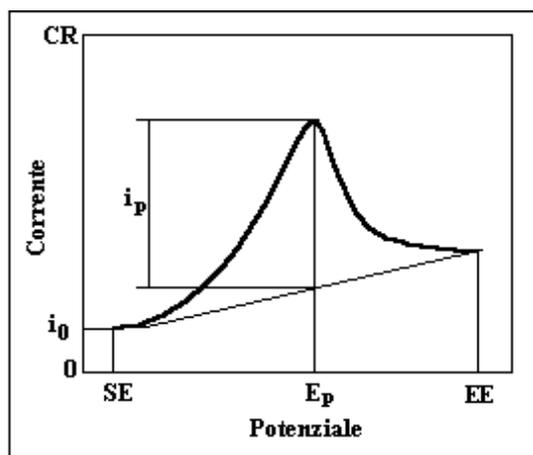
3.3 - Voltammetria con scansione a gradini

(Staircase Voltammetry, STCV)

Una variante della tecnica precedente consiste nell'effettuare una scansione a gradini, aumentando cio  il potenziale bruscamente ad intervalli di tempo regolari. La corrente viene poi campionata negli ultimi istanti, prima del gradino successivo. Si ottiene cos  un segnale meno affetto dall'interferenza da corrente capacitiva.



a



b

Start Potential.....(mV)	-800
End Potential.....(mV)	-200
Current Range.....(nA/�A/mA)	�20.48 �A
Step Amplitude.....(mV)	10
Step Time.....(ms)	50
Sampling Time.....(ms)	8
Delay Before Sweep.....(s)	5
Purge and Stir Time.....(s)	0
Stirring Speed.....(r.p.m.)	300
Drop Size.....(a.u.)	20

c

Fig 11 – Voltammetria con scansione a scalini.

a- Scansione anodica del potenziale; b- Registrazione del voltammogramma; c- Parametri tipici di una scansione anodica

SE = Potenziale iniziale (Start potential); EE= Potenziale finale (End potential); t_0 e t_f = tempo iniziale e finale della scansione; i_0 = corrente all'inizio della scansione; i_p = corrente di picco; E_p = Potenziale di picco; ΔT (Sampling Time)= tempo di campionamento della corrente, durante la scansione; CR Fondo scala della corrente (Current range); sA (step Amplitude)= incremento di potenziale durante la scansione; sT (step Time)= tempo di durata di un gradino di potenziale.

3.4 - Voltammetria differenziale ad impulsi (Differential Pulse Voltammetry, DPV)

Se alla scansione lineare si applica una serie periodica di impulsi di tensione di durata e ampiezza costante si realizza un netto aumento del segnale. Se inoltre si misura la differenza di corrente che passa un attimo prima e negli ultimi istanti di vita dell'impulso si ottiene una misura che é decisamente meno influenzata dalla corrente capacitiva. Si realizza così una misura differenziale della corrente che genera un voltammogramma a forma di picco.

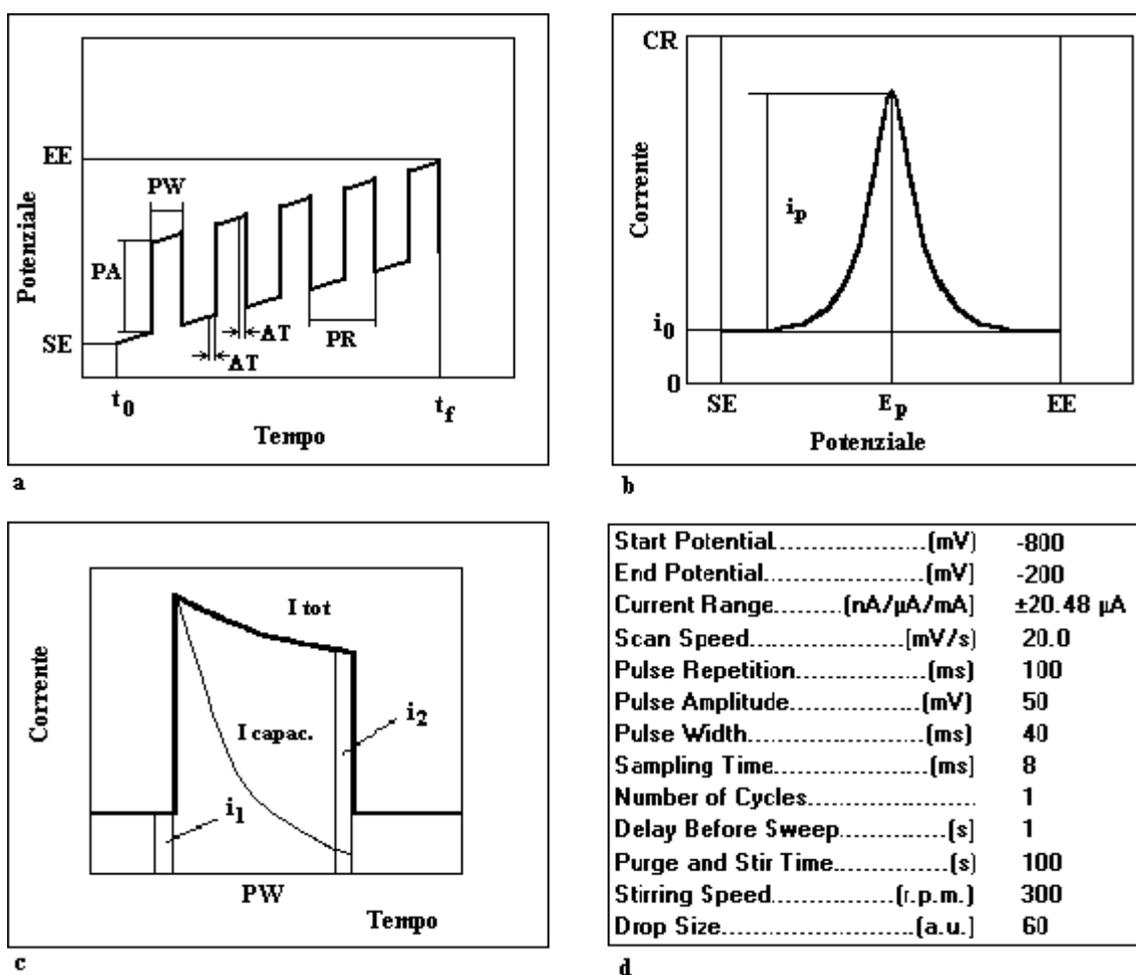


Fig. 12 – Voltammetria differenziale a impulsi

a- Scansione anodica del potenziale; b- Registrazione del voltammogramma; c- Andamento della corrente durante la vita di un impulso; d- Parametri tipici di una scansione anodica.

SE = Potenziale iniziale (Start potential); EE= Potenziale finale (End potential); t_0 e t_f = tempo iniziale e finale della scansione; i_0 = corrente all'inizio della scansione; i_p = corrente di picco; E_p = Potenziale di picco; ΔT (Sampling Time)= tempo di campionamento della corrente, durante la scansione; CR Fondo

scala della corrente (Current range); PA (Pulse Amplitude)= ampiezza dell'impulso di potenziale durante la scansione; PW (Pulse Width)= tempo di durata di un impulso di potenziale; PR (Pulse Repetition)= Tempo di ripetizione dell'impulso di potenziale; i_1 = corrente misurata prima dell'impulso; i_2 = corrente misurata alla fine dell'impulso; I_{tot} =corrente totale; I_{capac} = corrente capacitiva. Come si può notare nella fig. c la corrente capacitiva é massima nel momento in cui viene imposto l'impulso e poi decresce rapidamente. Alla fine dell'impulso viene, in pratica, campionata la sola corrente faradica.

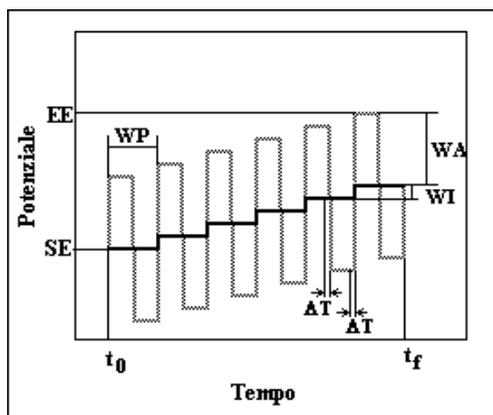
Nel tratto prima del voltammogramma le due correnti sono pressoché nulle e la loro differenza é pari a zero (a meno della corrente residua), man mano che ci si avvicina al potenziale di scarica le due correnti aumentano sempre più (la seconda comunque più della prima) e la loro differenza cresce, per diminuire poi nel tratto finale.

La tecnica é molto sensibile e i limiti di rivelabilità si aggirano attorno a 10 – 100 $\mu\text{g/l}$.

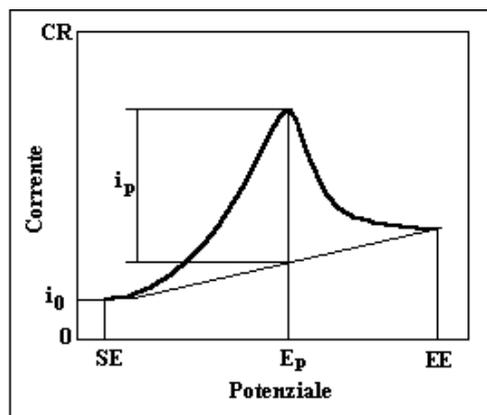
Una sua variante di questa tecnica consiste nell'effettuare una scansione di base a gradini e nell'applicare a questa l'impulso differenziale.

3.5 - Voltammetria ad onda quadra (Square Wave Voltammetry, SWV)

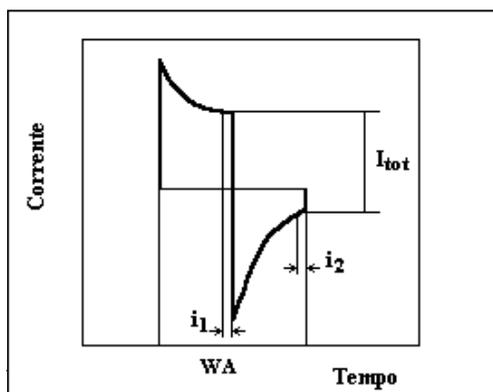
Questa tecnica costituisce un ulteriore sviluppo della precedente. All'elettrodo viene applicata una tensione che varia rapidamente a scalini, su questi viene applicata un'onda quadra di elevata frequenza (20 – 100 Hz). La corrente viene campionata due volte: alla fine dell'impulso diretto e alla fine di quello di ritorno. Se la durata dell'impulso é molto veloce e la coppia redox analizzata é reversibile, nella prima fase la specie elettroattiva si scarica (ad es. si riduce), mentre nella seconda fase i prodotti di reazione subiscono il processo inverso (nell'esempio si ossidano). Le due correnti vengono poi sommate realizzando così una tecnica differenziale molto più sensibile della DPV.



a



b



c

Start Potential.....[mV]	-800
End Potential.....[mV]	-200
Current Range.....[nA/ μA /mA]	$\pm 20.48 \mu\text{A}$
Wave Amplitude.....[mV]	50
Wave Period.....[ms]	100
Wave Increment.....[mV]	10
Sampling Time.....[ms]	8
Delay Before Sweep.....[s]	5
Purge and Stir Time.....[s]	300
Stirring Speed.....[t.p.m.]	300
Drop Size.....[a.u.]	60

d

Fig 13 – Voltammetria a onda quadra

a- Scansione anodica del potenziale; b- Registrazione del voltammogramma; c- Andamento della corrente durante la vita di un impulso di onda quadra, mentre si verifica la scarica del depolarizzante sull'elettrodo; d- Parametri tipici di una scansione anodica.

SE = Potenziale iniziale (Start potential); EE= Potenziale finale (End potential); t_0 e t_f = tempo iniziale e finale della scansione; i_0 = corrente all'inizio della scansione; i_p = corrente di picco; E_p = Potenziale di picco; ΔT (Sampling Time)= tempo di integrazione della corrente, durante la scansione; CR Fondo scala della corrente (Current range); WA (Wave Amplitude)= ampiezza dell'impulso di onda quadra; WP (Wave Period)= tempo di durata di un impulso di onda quadra; WI (Wave Increment)= incremento di potenziale prima di ogni impulso di onda quadra; i_1 = corrente misurata durante la parte positiva dell'impulso; i_2 = corrente misurata durante la parte negativa; I_{tot} = corrente totale.

Come si può notare nella fig. c la corrente misurata è la somma algebrica della corrente anodica e di quella catodica registrate durante l'impulso di onda quadra.

La sensibilità della tecnica può essere aumentata aumentando l'ampiezza dell'onda quadra o la frequenza: il limite, naturalmente è posto dalla cinetica del sistema redox, che non deve essere più lento della velocità di scansione.

Anche in questo caso l'interferenza della corrente capacitiva è ridotta al minimo perché la corrente viene campionata alla fine dell'impulso, quando cioè la corrente di carica del doppio strato elettrico è minima.

I limiti di rivelabilità sono dell'ordine dei 5 – 50 $\mu\text{g/l}$.

3.6 - Voltammetria Idrodinamica a disco rotante o ad anello e disco rotante (*Rotating Disk Voltammetry, RDV - Rotating Ring-Disk Voltammetry, RRDV*)

Nelle tecniche idrodinamiche la scansione avviene mentre la soluzione è in movimento rispetto all'elettrodo per rinnovare l'afflusso di analita verso lo strato nernstiano (che lo ricordiamo è praticamente fermo). Il movimento è realizzato in 3 varianti diverse:

- l'elettrodo è stazionario e la soluzione viene sottoposta ad agitazione. Questa tecnica è però poco riproducibile e in pratica è stata abbandonata.
- L'elettrodo solido ruota intorno al proprio asse, causando l'agitazione della soluzione. L'elettrodo è un disco o un disco posto al centro di un anello.
- La soluzione attraversa un elettrodo tubolare a velocità controllata. Questo sistema è molto utilizzato quando si utilizza la voltammetria come sistema di rivelazione dell'HPLC.

Il voltammogramma che si ottiene ha la forma classica di un onda. Infatti (vedi fig. 15 b) il grafico potenziale / corrente è caratterizzato da un tratto iniziale (A) di corrente residua, seguito da una curva (B) che si impenna a cavallo del potenziale di scarica ($E_{1/2}$, potenziale di mezz'onda). Successivamente, al crescere del potenziale la corrente aumenta sempre più lentamente fino a raggiungere un regime stazionario. A questi valori di potenziale, tutti gli ioni che arrivano all'elettrodo, si scaricano immediatamente e la loro concentrazione nello strato di diffusione è pressoché nulla. Il continuo apporto di ioni sullo strato di diffusione (il cui spessore rimane costante), dovuto all'agitazione, mantiene però costante la corrente (C).

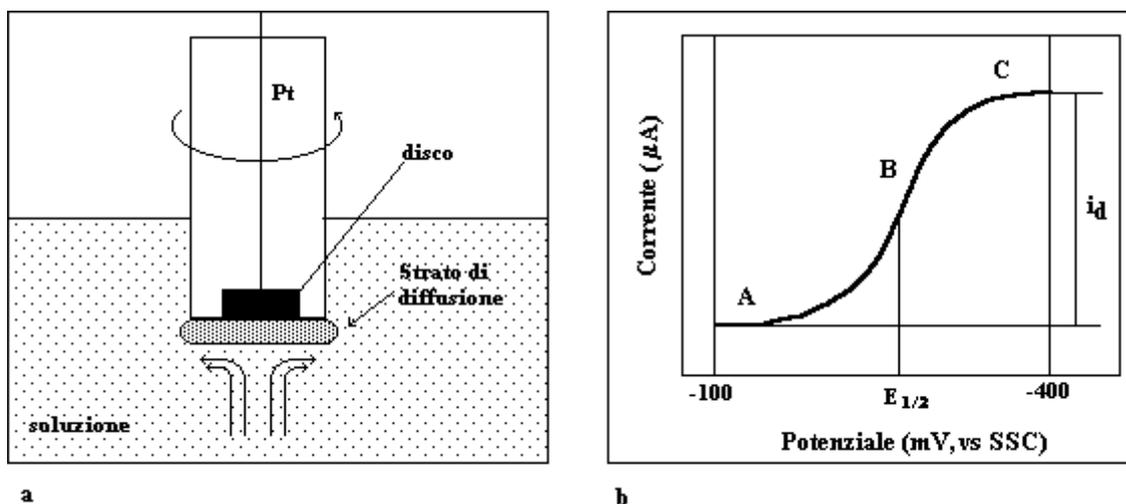


Fig. 15 - Voltammetria idrodinamica

a- elettrodo rotante; b- tipico voltammogramma in voltammetria idrodinamica a forma di onda.

3.7 - Voltammetria di ridissoluzione

(*Stripping Voltammetry, SV – Anodic Stripping Voltammetry, ASV Cathodic Stripping Voltammetry, CSV*)

Alcuni metalli formano amalgami con il materiale con cui è composto l'elettrodo di lavoro, mentre alcuni anioni formano sali insolubili con quest'ultimo. Su queste proprietà si basa la voltammetria di ridissoluzione.

La tecnica si sviluppa in due fasi successive:

- la preconcentrazione dell'analita sull'elettrodo
- la successiva ridissoluzione (stripping) della specie accumulata sull'elettrodo.

La ridissoluzione avviene mediante una scansione di potenziale durante la quale viene misurata la corrente, con le tecniche già viste (scansione lineare, differenziale ad impulsi, in onda quadra).

L'elettrodo più utilizzato è ovviamente quello di mercurio (a goccia o a film) e usualmente si applica nella prima fase un potenziale talmente negativo da permettere la riduzione dei cationi presenti in soluzione ad atomi metallici che si scaricano nel mercurio formando un amalgama. Successivamente, i metalli amalgamati nel mercurio vengono riossidati (e rimandati in soluzione) mediante una scansione anodica del potenziale. Man mano che si raggiunge il potenziale di scarica, si registra sul voltammogramma un andamento della corrente a forma di picco. La posizione e l'altezza del picco sono correlati al tipo e alla concentrazione dell'analita.

L'analisi degli anioni sul mercurio avviene con un meccanismo inverso: dapprima il mercurio si ossida e forma il sale insolubile con l'anione, in seguito si applica una scansione catodica, il mercurio si riduce e l'anione torna in soluzione.



La tecnica consente di aumentare notevolmente la sensibilità perché durante la fase di accumulo si concentrano nel piccolo volume dell'elettrodo una gran quantità di materiale, consentendo di registrare correnti di ridissoluzione notevolmente più elevate delle correnti limite misurabili con le tecniche non accumulative. Si ottengono così limiti di rivelabilità inferiori ai µg/l.

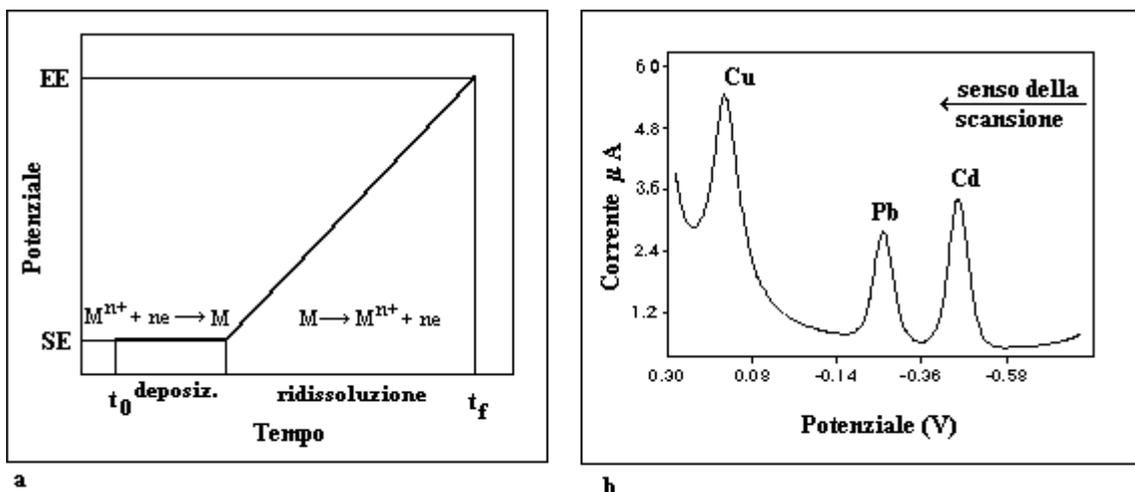


Fig. 16 – Voltammetria di stripping anodico in una soluzione contenente Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} .

a- Scansione del potenziale; b- Voltammogramma.

La scansione rappresentata in figura é lineare, ma può essere anche ad impulso differenziale o in onda quadra.

Potenziale di deposizione = Potenziale iniziale (SE) = -800 mV; Potenziale finale (EE) = +300 mV; tempo di deposizione = 60 sec. Per gli parametri della scansione vedi le tecniche relative (LSV, DPV e SWV).

3.8 - Voltammetria per adsorbimento

(Adsorbtive Voltammetry, AdV)

Voltammetria di ridissoluzione per adsorbimento

(Adsorbtive Stripping Voltammetry, AdSV)

Alcuni complessi metallici e alcune sostanze organiche tendono ad essere adsorbiti sulla superficie dell'elettrodo a potenziali specifici. Questo fenomeno può essere sfruttato a fini analitici perché, ad esempio, molti metalli che non formano amalgama con il mercurio possono comunque venire adsorbiti sulla superficie dell'elettrodo ed essere analizzati sia mediante una tecnica di stripping che mediante una semplice voltammetria. I limiti di rivelabilità arrivano alle frazioni di $\mu\text{g/l}$, mentre l'intervallo di linearità é spesso contenuto.

3.9 - Tensammetria per adsorbimento

(Adsorbtive Stripping Voltammetry, AdST)

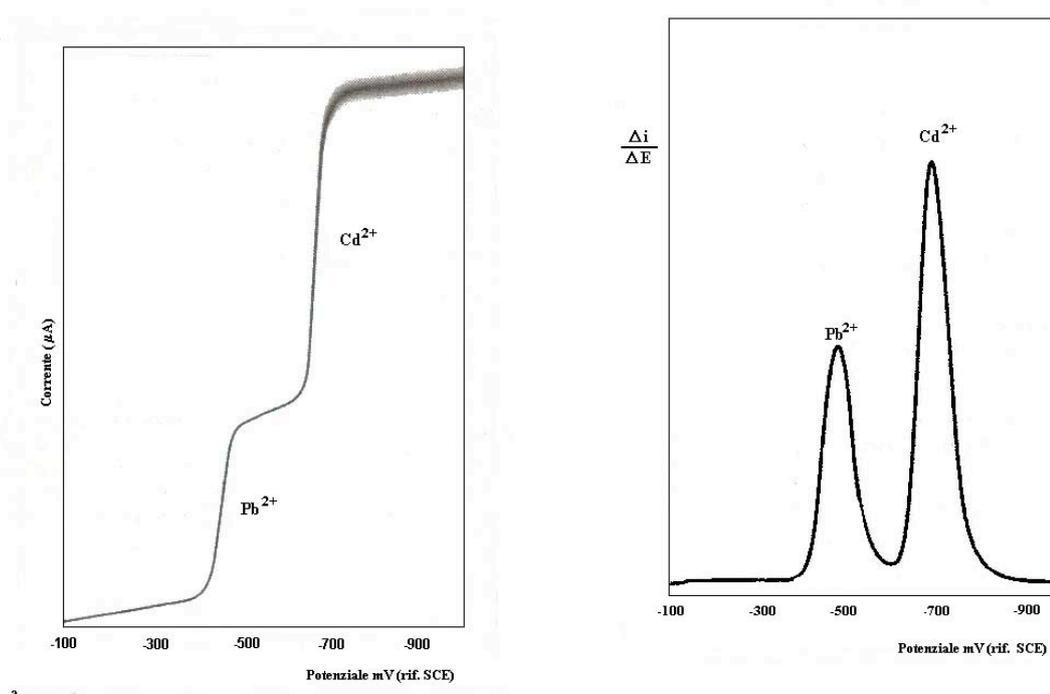
Alcune sostanze organiche, pur non essendo elettricamente attive, manifestano un'attività elettrica all'interfaccia soluzione/elettrodo, quando viene realizzata una scansione lineare rapida oppure a impulsi. In corrispondenza del potenziale di adsorbimento/desorbimento si ottengono dei picchi tensammetrici che consentono di determinare quantitativamente l'analita a livello dei mg/l .

3.10 - Metodi polarografici

La polarografia classica ideata e sviluppata da Heyrowsky, é ormai una tecnica superata. Qui di seguito riportiamo solo le tecniche che ancora hanno una qualche applicazione.

3.10.1 - Polarografia in corrente continua sincronizzata o rapida (Rapid DC Polarography)

La goccia di mercurio cade ritmicamente dal capillare con una cadenza prefissata dall'operatore. Mentre le gocce cadono viene imposta la scansione lineare del potenziale. Il tracciato che si ottiene é un'onda caratterizzata da una forte oscillazione del segnale dovuta alla caduta ritmica (e quindi dal continuo interrompersi del circuito). La forma ad onda é dovuto al fatto che la goccia, rinnovandosi, riforma sempre un nuovo strato di diffusione.



a

b

Fig. 17 - Polarografia DC rapida

- a- Polarogramma in corrente continua rapida di una soluzione acquosa di Cd²⁺ e Pb²⁺ (50 mg/l) in KCl 0.1 M.
- b- Polarogramma della stessa soluzione registrato in derivata prima.

3.10.2 - Polarografia in corrente continua campionata (Sampled (or Test) DC Polarography) Polarografia di scansione a gradini (Staircase Polarography)

L'interferenza della corrente capacitiva nella tecnica precedente é notevole. Quest'ultima é massima non appena si forma la goccia, mentre raggiunge il minimo quando essa sta per cadere.

Con questa tecnica ogni volta che si forma una goccia, il potenziale viene aumentato (o diminuito) di una quantità prefissata e mantenuto costante per tutta la vita della goccia. La corrente viene misurata poi negli ultimi istanti. Si ottiene così una curva (onda) a gradini, che presenta un minor rumore di fondo delle precedenti.

3.10.3 - Polarografia normale ad impulsi

(Normal Pulse Polarography, NPP)

Polarografia differenziale ad impulsi

(Differential Pulse Polarography, DPP)

Sempre per minimizzare l'interferenza della corrente capacitiva sono state elaborate due tecniche ad impulsi. Nella prima, detta *polarografia normale ad impulsi* viene applicato un impulso rettangolare durante gli ultimi istanti di vita di una goccia, facendo in modo che l'altezza dell'impulso vari in modo lineare con il tempo. Nella seconda, invece, chiamata *polarografia differenziale ad impulsi*, l'impulso è sempre costante, ma viene sovrapposto alla scansione lineare del potenziale, analogamente a quanto succede in DPV.

Il grafico che si ottiene è un'onda in NPP e un picco in DPP la cui altezza è correlabile alla concentrazione dell'analita.

La DPP è stata per anni la tecnica di punta che ha consentito di mettere a punto le prime procedure analitiche fondamentali che stanno comunque alla base degli sviluppi successivi.

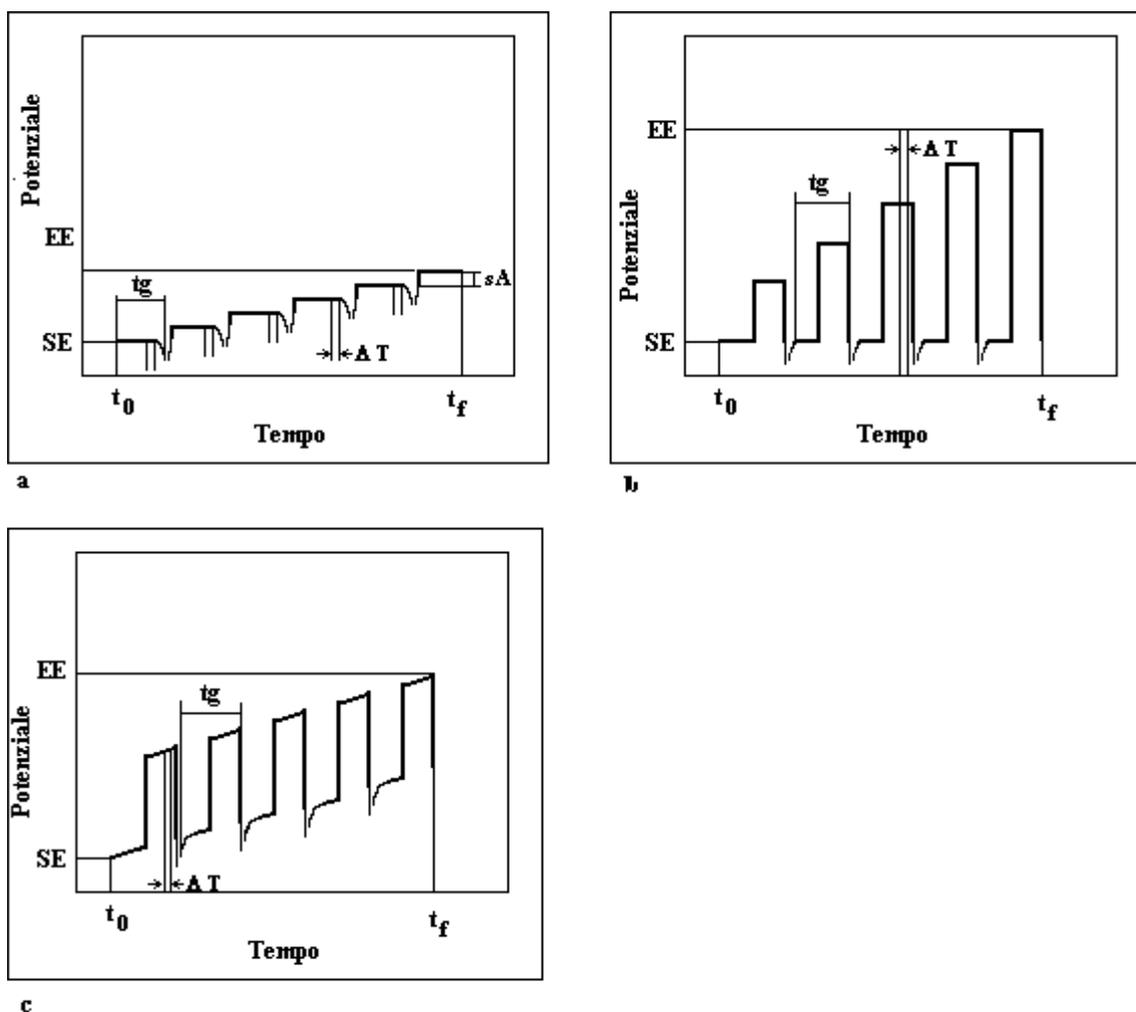


Fig. 18 - Scansione del potenziale in a- Staircase Polarography, b- NPP c- DPP

SE = Potenziale iniziale (Start potential); EE= Potenziale finale (End potential); t_0 e t_f = tempo iniziale e finale della scansione; ΔT (Sampling Time)= tempo di integrazione della corrente, durante la scansione; tg = tempo di gocciolamento; sA : altezza del gradino di tensione.

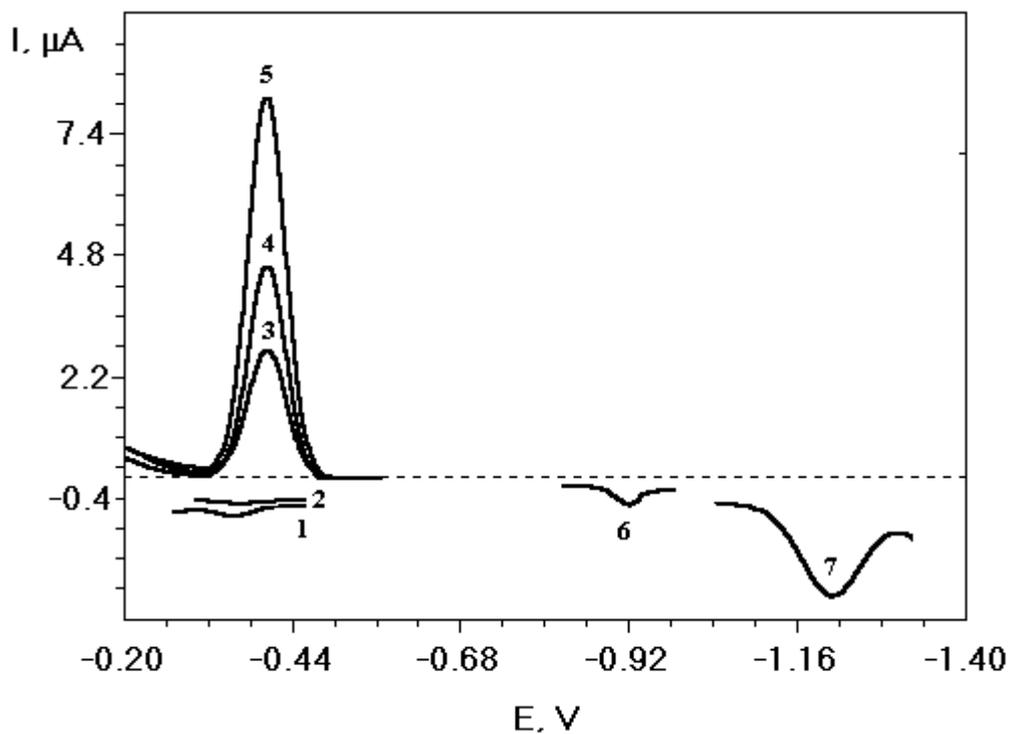


Fig 19 – Sensibilità delle tecniche polarografiche e voltammetriche.

- 1- 100 $\mu\text{g/l}$ di Pb^{2+} analizzati mediante DPV (e in SWV). Sensibilità: $1.7 \text{ nA} \cdot \text{l} / \mu\text{g}$
- 2- 100 $\mu\text{g/l}$ di Pb^{2+} analizzati mediante DPP. Sensibilità: $0.8 \text{ nA} \cdot \text{l} / \mu\text{g}$
- 3- 100 $\mu\text{g/l}$ di Pb^{2+} analizzati mediante DPS con 30 secondi di deposizione. Sensibilità: $26.3 \text{ nA} \cdot \text{l} / \mu\text{g}$
- 4- 100 $\mu\text{g/l}$ di Pb^{2+} analizzati mediante DPS con 60 secondi di deposizione. Sensibilità: $45.3 \text{ nA} \cdot \text{l} / \mu\text{g}$
- 5- 100 $\mu\text{g/l}$ di Pb^{2+} analizzati mediante DPS con 120 secondi di deposizione. Sensibilità: $82.6 \text{ nA} \cdot \text{l} / \mu\text{g}$
- 6- 15 $\mu\text{g/l}$ di Ni^{2+} analizzati mediante AdDPV. Sensibilità: $24.3 \text{ nA} \cdot \text{l} / \mu\text{g}$
- 7- 0.6 $\mu\text{g/l}$ di Cr (VI) analizzati mediante AdDPS. Sensibilità: $2700 \text{ nA} \cdot \text{l} / \mu\text{g}$

4. LO STRUMENTO

I costituenti principali di un moderno polarografo sono:

- Una cella di misura
- Un circuito potenziostatico
- Un PC corredato di un software adatto

La cella di misura è costituita da un contenitore di vetro o di teflon, nel quale pescano un tubo per l'erogazione dell'azoto e 3 elettrodi:

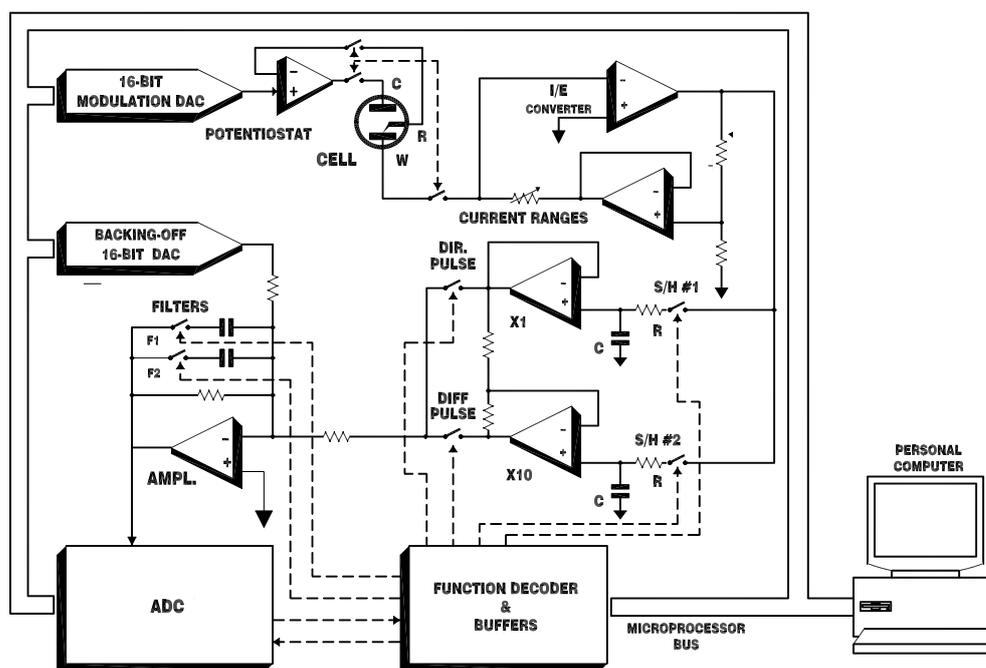
l'elettrodo di lavoro (working electrode) costituito da un capillare collegato ad una riserva di mercurio, o da un elettrodo solido;

l'elettrodo di riferimento (reference electrode), normalmente si tratta di un elettrodo ad Ag/AgCl, KCl saturo o 3 M;

il controelettrodo (auxiliary electrode), costituito da un semplice filo di platino inserito in un cilindro di teflon.

L'agitazione è realizzata mediante un agitatore magnetico e un'ancoretta magnetica.

Fig 19 – Schema a blocchi di un polarografo potenziostatico.



Il PC comunica al sistema di controllo (Function decoder and buffer) i parametri necessari alla scansione e alla raccolta dei dati. Le modalità di scansione vengono comunicate al dispositivo di modulazione (DAC, digital to analogical converter) e quindi al potenziostato e infine alla cella (C = controelettrodo, R= elettrodo di riferimento, W= elettrodo di lavoro). I segnali di corrente e potenziale in uscita vengono amplificati e convertiti in formato digitale; per mezzo del sistema di controllo vengono infine passati al PC. Qui vengono ulteriormente elaborati mediante software apposito.

Current Range= circuito per selezionare il fondo scala più opportuno

Dir Pulse e Diff. Pulse= circuiti per la registrazione dei segnali prima e dopo un impulso differenziale

Backing off= circuito per innalzare o abbassare la linea di base, per compensare cioè la corrente di fondo.

Il circuito potenziostatico permette di imporre la scansione di potenziale programmata tra l'elettrodo di lavoro e quello di riferimento mentre viene misurata la corrente circolante nella cella, tra elettrodo di lavoro e controelettrodo.

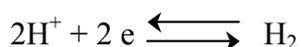
Il sistema di gestione é costituito da un software residente in un PC interfacciato tramite una linea seriale al sistema di misura. Questo software ha il compito di inviare al sistema di misura i parametri di una scansione, di controllarne l'esecuzione e gestire i dati di corrente e potenziale ricevuti.

4.1 - L'elettrodo di lavoro

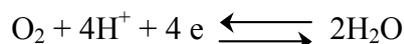
L'intervallo delle tensioni entro il quale si può effettuare una scansione dipende:

- dal solvente
- dalla natura chimica e dalle caratteristiche della superficie dell'elettrodo
- dall'elettrolita di supporto
- dalla sensibilità dello strumento di misura

In ambiente acquoso l'intervallo di scansione é limitato, in campo catodico dalla scarica dell'idrogeno:



mentre in campo anodico dall'ossidazione dell'acqua:



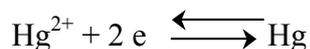
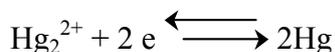
o dal materiale di cui é costituito l'elettrodo.

La natura chimica dell'elettrodo gioca un ruolo determinante, per via dei fenomeni di sovratensione che si verificano nei confronti dei due processi di scarica. Prendiamo ora in considerazione i materiali più importanti utilizzati come elettrodi.

4.2 - Elettrodo di mercurio

Il mercurio é un ottimo materiale per le scansioni catodiche, grazie alla notevole sovratensione che l'idrogeno manifesta verso questo elemento. La densità di scarica dell'idrogeno risulta infatti 10^9 volte minore di quelle relative a platino e oro: su questo elettrodo la scarica dell'idrogeno avviene quindi a potenziali di -1 V , (verso SSC, ambiente acido) o di -2 V (verso SSC, ambiente alcalino), contro un potenziale previsto in base alla teoria, di -0.2 V (verso SSC).

In campo anodico il limite é legato ai processi di scarica del mercurio:



In pratica l'elettrodo di mercurio non si può utilizzare a potenziali superiori a 0.3 V (verso SSC).

Un altro vantaggio costituito dall'utilizzo del mercurio come elettrodo é dovuto al fatto che al termine della scansione la goccia di mercurio può essere scartata e la superficie dell'elettrodo si ripresenta quindi rinnovata per l'analisi successiva.

Gli svantaggi sono legati alla tossicità di questo metallo, che per altro é piuttosto volatile. I moderni strumenti sono però perfettamente sigillati e riducono al minimo le quantità di mercurio nella riserva.

La versione più moderna dell'elettrodo (Static Mercury Dropping Electrode, SMDE) é costituito da un capillare (Φ int. $0.15\text{-}0.20\text{ mm}$) collegato alla riserva di mercurio. Una valvola comandata dal PC regola la dimensione della goccia, mentre un filo di platino collega elettricamente la riserva al resto del circuito.

Le versioni DME (Dropping Mercury Electrode), nella quale il mercurio scendeva per semplice gravità del capillare e HMDE (Hanging Mercury Dropping Electrode), nel quale la goccia si formava per azione di un pistone sulla riserva del mercurio, non vengono più utilizzate. La versione invece a goccia sessile (SMDE, Long Lasting Sessile Dropping Mercury Electrode) ha ancora qualche applicazione soprattutto nei casi in cui la scansione debba essere spinta fino a valori inferiori a -1.4 V, valori ai quali la goccia dell'elettrodo classico tende a staccarsi per ragioni elettrostatiche.

4.3 – Elettrodi d'oro, platino e grafite vetrosa

Sono usati soprattutto per scansioni in ambito anodico. Il limite di utilizzo è legato quindi all'ossidazione dell'acqua, che in ambienti acidi si verifica a potenziali superiori a 1 V (verso SSC).

Lo svantaggio nell'utilizzo di questi elettrodi è dovuto al progressivo avvelenamento della loro superficie, che va comunque sottoposta a scansioni inverse di pulizia tra un'analisi e l'altra.

L'elettrodo è costituito da un dischetto con diametro di 1-4 mm inserito in un cilindro di teflon. Nella versione rotante sono costituiti da un disco o da un anello innestati su un dispositivo che assicura una rotazione riproducibile a velocità selezionabili dall'operatore.

Elettrodo	Solvente	Elettrolita di supporto	Potenziale (V, rif. a SSC)									
			+4	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3		
Hg	acqua	H ₂ SO ₄ 1 M						■				
		KCl 1M						■				
		NaOH 1 M							■			
		Et ₄ NOH 0,1 M							■			
C	acqua	HClO ₄ 1 M					■					
		KCl 1M					■					
Pt	acqua	H ₂ SO ₄ 1 M					■					
		tampone pH 7					■					
		NaOH 1 M					■					
	acetonitrile	TBAP 0,1 M					■					
	benzonnitrile	TBAP 0,1 M					■					
	PC	TEAP 0,1 M					■					
	tetraidrofurano	TBAP 0,1 M					■					
	dimetilformamide	TBAP 0,1 M					■					
	cloruro di metilene	TBAP 0,1 M					■					

Fig. 20 – Campi di utilizzo degli elettrodi di mercurio, oro, platino e grafite vetrosa in soluzioni acquose e non.

5. APPLICAZIONI

Qualsiasi sostanza che possa essere ossidata e/o ridotta può essere analizzata in Voltammetria, a patto di portarla in soluzione e di adottare le condizioni (elettrolita di supporto, solvente, tipo di elettrodo e tecnica di scansione) specifiche per la sua scarica.

Il campo di applicazione elettivo è l'analisi di metalli in tracce e la speciazione delle varie forme ioniche dei metalli, in svariate matrici, come acque, alimenti, terreni, aria, prodotti industriali, farmaceutica, cosmetica, biologia, ecc.

Nella tabella 1 sono riportati gli elementi analizzabili con le varie tecniche voltammetriche.

1a																				0									
1	H			IIa													IIIa			IVa		Va		VIa		VIIa		2	
3	Li	Be												5	B	C	N	O	F	10									
11	Na	Mg												13	Al	Si	P	S	Cl	18									
19	K	Ca	IIIb		IVb	Vb	VIb		VIIb		VIII		Ib		IIb		31	Ga	Ge	As	Se	Br	36						
37	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe											
55	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn											
87	Fr	Ra	Ac																										
										58	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
										90	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw					

Tabella 1 - Tavola degli elementi analizzabili con le tecniche voltammetriche.

- I metalli alcalini e alcalino terrosi possono essere determinati solo se presenti in soluzione singolarmente
- Elementi analizzabili mediante Voltammetria o Polarografia
- Elementi analizzabili mediante Stripping

Naturalmente possono essere determinati anche anioni inorganici (tabella 2) e sostanze organiche (tabella 3).

Cl ⁻ , ClO ⁻ , ClO ₂ ⁻ , ClO ₃ ⁻ , Cl ₂ , Br ₂ , I ⁻ , IO ₃ ⁻ , I ₂
S ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , SCN ⁻ , S ₂ O ₈ ²⁻
NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻
PO ₄ ³⁻
SiO ₃ ²⁻
CN ⁻
BO ₃ ³⁻

Tab. 2 - Principali ioni inorganici determinabili con le tecniche voltammetriche

Doppi legami	Tripli legami
Aromatici	Alcoli, fenoli ed eteri
Aldeidi e Chetoni	Chinoni e idrochinoni
Acidi carbossilici coniugati	Acidi carbossilici aromatici
Solfuri e disolfuri	Sali di solfonio
Tiocianati	Solfonati
Alogenuri	Eterociclici
Organomellici	Perossidi
Immine e ossime	Nitrili
Nitro e nitroso composti	Diazo composti
Ammine	

Tab. 3 - Principali gruppi funzionali organici determinabili con le tecniche voltammetriche

6. CONFRONTI TRA SPETTROFOTOMETRIA DI ASSORBIMENTO ATOMICO (AAS), SPETTROFOTOMETRIA DI EMISSIONE AL PLASMA ACCOPPIATO INDUTTIVAMENTE (ICP) E VOLTAMMETRIA

Le prestazioni analitiche (in termini di limiti di rivelabilità e di riproducibilità) delle tecniche Voltammetriche sono confrontabili con quelle realizzabili in Spettrofotometria di Assorbimento Atomico con Fornetto di Grafite (Fornetto di Massman) (GFAAS) o in Spettrofotometria di emissione al Plasma accoppiato induttivamente (ICP) eventualmente interfacciato con uno Spettrometro di Massa (ICP-MS).

La spettrofotometria di Assorbimento Atomico di Fiamma fornisce prestazioni decisamente inferiori a quelle delle tecniche Voltammetriche.

La *Voltammetria* è una tecnica elettrochimica, mentre le altre sono tecniche ottiche.

Le *tecniche ottiche* consentono di analizzare unicamente gli elementi metallici (a parte qualche eccezione, come zolfo e fosforo) in soluzione, mentre con la tecnica voltammetrica si possono determinare anche anioni e composti organici, a patto, ovviamente che siano ossidabili o riducibili o possano essere derivatizzati opportunamente per dare composti con queste caratteristiche.

Le *tecniche ottiche* consentono di dosare gli elementi metallici totali, senza permettere di discriminare tra stati di ossidazione diversi. Ciò a volte può essere vantaggioso, ma se si deve determinare un metallo in un suo particolare stato di ossidazione, è uno svantaggio (es. Cr VI o As III). Inoltre le tecniche ottiche presentano costi di acquisto e di gestione decisamente superiori.

La *GFAAS* richiede una messa a punto del metodo analitico tanto più accurata e complessa, tanto più la matrice del campione è complessa. Richiede quindi del personale decisamente esperto e l'acquisto di lampade specifiche per ogni analita. Inoltre è richiesto un ricambio frequente dei tubi di grafite (decisamente costosi) e un utilizzo maggiore di gas inerte (rispetto alla Voltammetria). Per realizzare una buona riproducibilità in questa tecnica è richiesto l'utilizzo di un sistema automatico di introduzione del campione.

L' *ICP* e l' *ICP-MS* soffrono per il consumo decisamente elevato di argon (decisamente costoso) e della necessità di utilizzare soluzioni molto diluite. L' *ICP-MS* richiede anch'esso del personale esperto e specializzato, soprattutto per la gestione dei dati dello spettrometro di massa. Inoltre il sistema di introduzione dei campioni si intasa facilmente ed è molto fragile e costoso.

Le *tecniche Voltammetriche* richiedono personale che abbiano conoscenze elettrochimiche e non consentono la determinazione di metalli alcalini e alcalino terrosi (sodio, potassio, litio, calcio, magnesio, bario, stronzio, ecc.). Inoltre non si possono utilizzare sistemi di campionamento automatici. L'unica parte soggetta a ricambi frequenti è costituita dal capillare (che presenta costi medi); comunque, tutte le parti di ricambio sono meno costose di quelle delle tecniche ottiche. La soluzione da analizzare non deve essere molto aggressiva (per non compromettere la funzionalità del capillare) e deve contenere appositi elettroliti adatti ad ottimizzare la scarica sull'elettrodo della specie chimica in analisi; i tempi di analisi sono leggermente più lunghi rispetto alle altre tecniche, ma in compenso, l'analisi non è distruttiva e il campione può essere conservato per determinazioni diverse. Il mercurio (anche se poche gocce per analisi) esausto deve essere smaltito alla fine dell'analisi.

La sensibilità delle *tecniche Voltammetriche* nei confronti di alcuni elementi, come Pb, Cd, Hg e Se è superiore a quella realizzabile in *GFAAS* e paragonabile a quella dell'*ICP*, mentre è inferiore a quella dell'*ICP-MS*.

Il metodo analitico di elezione per le *tecniche Voltammetriche* è quello dell'aggiunta singola o multipla. Ciò consente di ovviare efficacemente al problema dell'effetto matrice (vedi par. 8).

In definitiva l'adozione di un sistema Voltammetrico di analisi di tracce può essere senz'altro indicato per un laboratorio di medio/piccole dimensioni, che abbia un flusso di campioni non eccessivo, con una gamma ampia di elementi (o specie chimiche in genere) da determinare; oppure può costituire un valido elemento di complemento per uno spettrofotometro di Assorbimento Atomico di Fiamma o con Fornetto di Grafite per la determinazione di quegli elementi (Pb, Cd, As, Se, Hg) verso i quali queste tecniche presentano una sensibilità minore, oppure per risolvere particolari problemi di matrice, oppure ancora per determinare anche analiti organici.

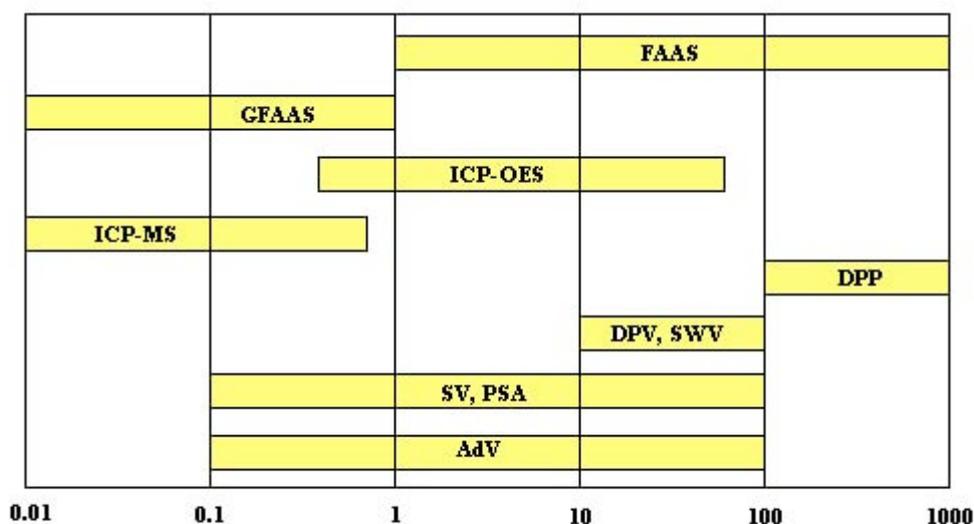


Fig 21 - Limiti di rivelabilità (µg/L) realizzabili con le più comuni tecniche per l'analisi di tracce

FAAS: Spettrofotometria di AA di fiamma

GFAAS: Spettrofotometria di AA con fornello di grafite

ICP-OES: Spettrometria ad emissione di plasma accoppiato induttivamente

ICP-MS: Spettrometria ad emissione di plasma accoppiato induttivamente accoppiato alla spettrometria di massa

DPP: Polarografia ad impulsi differenziali

DPV: Voltammetria ad impulsi differenziali

SWV: Voltammetria ad onda quadra

SV: Voltammetria di stripping

PSA: Potenzimetro di stripping

AdV: Voltammetria di adsorbimento.

7. ANALISI QUALITATIVA

La Voltammetria non é una tecnica di elezione per l'analisi qualitativa, infatti il potenziale di picco o di mezz'onda, pur dipendendo dal potenziale normale dell'analita, é influenzato dalla matrice, dalla natura dell'elettrolita di supporto e dalla presenza di sostanze complessanti. In pratica la conferma o meno della presenza in soluzione di un analita viene verificata con il metodo dell'arricchimento con uno standard.

8. ANALISI QUANTITATIVA

L'ampiezza dell'onda o del picco voltammetrico é proporzionale alla concentrazione dell'analita, come é dimostrato dalle equazioni relative alle maggiori tecniche voltammetriche, riportate nella tab. 4.

Per effettuare un'analisi quantitativa, si prende in considerazione quindi l'altezza dell'onda o del picco e si adotta il metodo dell'aggiunta di standard. É questo il metodo infatti che consente di ridurre al minimo le interferenze da matrice. Più raramente, nel caso di matrici molto semplici oppure riproducibili, si utilizza il metodo della retta di taratura.

8.1 - Il metodo dell'aggiunta di standard

La concentrazione incognita di un analita in un campione può essere determinata con tutti i metodi di analisi quantitativa, purché non si verifichino alcuni tipi di interferenze.

- Nelle titolazioni il titolante deve reagire esclusivamente con l'analita; se nella matrice sono presenti una o più sostanze che possono reagire con il titolante o mascherare in qualche modo l'analita, si deve trovare un modo per eliminare o, quanto meno, neutralizzare l'effetto delle sostanze interferenti.
- Se si costruisce una curva di taratura usando soluzioni dell'analita in acqua distillata, si possono incontrare difficoltà nell'analizzare campioni caratterizzati da matrici complesse (ricche cioè di composti chimici in genere). Queste, infatti, possono far variare in modo significativo alcune caratteristiche fisiche della soluzione (come viscosità, indice di rifrazione, e così via) o il segnale aspecifico di fondo, oppure esaltare o deprimere il segnale relativo all'analita, reagendo con esso o con i reagenti specifici che servono per produrre la risposta strumentale. Anche in questo caso le alternative sono poche e si riducono a tentare di rimuovere o di neutralizzare l'effetto delle sostanze interferenti, oppure a preparare le soluzioni standard in una matrice che sia il più possibile simile a quella del campione.

Premesso che in ogni caso le interferenze di tipo chimico vanno assolutamente eliminate per non commettere errori analitici, il metodo più usato per compensare le interferenze dovute a matrici più o meno complesse è quello *dell'aggiunta multipla* di standard e, nella sua variante più semplice, il metodo *dell'aggiunta singola*.

Questi metodi, comunque, non possono compensare le interferenze aspecifiche che contribuiscono a innalzare il segnale di fondo. L'unica strategia valida per eliminare questo tipo di interferenza è quella di effettuare le misure come differenza fra un segnale e una linea di base o di azzerare gli strumenti con bianchi significativi.

Condizione irrinunciabile per applicare il metodo dell'aggiunta in voltammetria é quella di effettuare le scansioni di potenziale nelle stesse condizioni dopo ogni aggiunta. Nella Tab. 4 riportiamo le equazioni che correlano la

concentrazione con la corrente limite o di picco per le più importanti tecniche di scansione. Come si potrà notare diversi sono i parametri da considerare per fare in modo che la costante di proporzionalità tra corrente e concentrazione rimanga tale tra una scansione e l'altra.

Altra condizione fondamentale è lavorare nell'intervallo di linearità della relazione tra corrente e concentrazione. Tale intervallo, per alcune tecniche, soprattutto quelle di adsorbimento, sono piuttosto ristretti.

Tab. 4 - Equazioni che correlano l'altezza del picco (o dell'onda) voltammetrico alla concentrazione delle principali tecniche.

LSV – Equazione di Randles Sevcik
$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{2/3} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot \nu^{1/2} \cdot C$$

SWV
$$i_p = k' \cdot \frac{n^2 \cdot F^2}{R \cdot T} \cdot \Delta E \cdot C$$

DPP
$$i_p = \frac{n^2 \cdot F^2 \cdot A}{4 \cdot R \cdot T} \cdot \left(\frac{D}{\pi \cdot t_g} \right)^{1/2} \cdot \Delta E \cdot C$$

Voltammetria idrodinamica – soluzione sottoposta ad agitazione

$$i_l = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot D}{\delta} \cdot C$$

Voltammetria idrodinamica – elettrodo a disco rotante – Equazione di Sevcik
$$i_l = 0.620 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \cdot C$$

LSSV su goccia di Hg
$$i_p = 2.72 \cdot 10^5 \cdot n^{2/3} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot \nu^{1/2} \cdot t_d \cdot C$$

DPSV su goccia di Hg
$$i_p = k'' \cdot n^2 \cdot r \cdot \Delta E \cdot U^{1/2} \cdot t_d \cdot C$$

Dove:

k' e k'' = costanti

C = concentrazione dell'analita

n = n. di elettroni coinvolti nella reazione redox

F = costante di faraday

R = costante termodinamica dei gas

T = temperatura assoluta

A = area della superficie dell'elettrodo

D = coefficiente di diffusione della specie elettroattiva

ν = velocità di scansione

ν = viscosità cinematica del liquido (solvente)

ω = velocità angolare del disco

U = velocità di agitazione della soluzione

ΔE = ampiezza dell'impulso di potenziale o dell'onda quadra

t_d = tempo di deposizione

t_g = tempo di gocciolamento

r = raggio della goccia di mercurio

δ = spessore dello strato di Nernst

8.2 - Metodo dell'aggiunta multipla in voltammetria

A una singola aliquota di campione si aggiunge un'aliquota di elettrolita di supporto. In seguito si effettuano aggiunte crescenti di standard, registrando ogni volta il voltammogramma relativo, e infine si passa all'elaborazione dei dati.

Esempio. Per la determinazione del rame in voltammetria di ridissoluzione anodica, a 10 mL di vino si aggiunge 1 mL di elettrolita di supporto (HCl 2 M + H₂C₂O₄ 1 M). In seguito si aggiungono 200 µL di soluzione standard di rame a 10 mg/L e si registra il segnale. Si ripete quest'ultimo procedimento per 2-4 volte (in modo da effettuare 3-5 aggiunte complessive).

Elaborazione dei dati

Per ogni aggiunta si calcola la *concentrazione aggiunta* di analita (C_a):

$$C_a = \frac{V_{st} \cdot C_{st}}{V_x} \quad (1)$$

dove • V_{st} e C_{st} sono, rispettivamente il volume (in mL) e la concentrazione della soluzione standard aggiunta • V_x il volume di campione.

Per ogni aggiunta si calcola anche il relativo fattore di diluizione (d):

$$d = \frac{V_{tot}}{V_x} = \frac{V_x + V_{st} + V_r}{V_x} \quad (2)$$

dove • V_x è il volume del campione • V_{st} il volume di soluzione standard via via aggiunta • V_r il volume di solvente e/o di elettrolita di supporto

A questo punto si moltiplica ogni altezza di picco per il relativo fattore di diluizione e si ottiene così un'altezza corretta.

Infine si riportano su un grafico i valori di concentrazione aggiunta in funzione della relativa altezza corretta. L'intercetta negativa della retta ottenuta con l'asse delle ascisse corrisponderà alla concentrazione dell'analita nel campione.

Procedendo nel modo descritto si calcola una concentrazione aggiunta, senza tenere conto della inevitabile diluizione effettuata nella preparazione delle soluzioni, mentre si corregge il segnale moltiplicandolo per il fattore di diluizione.

Questo metodo, applicabile solo nel caso in cui la dipendenza tra segnale e concentrazione dell'analita sia lineare, è particolarmente semplice sul piano del calcolo, ma potrebbe apparire basato su un procedimento «artificiale» come la correzione aritmetica di un segnale strumentale.

Per dimostrare matematicamente quanto appena affermato, prendiamo in considerazione la funzione lineare Corrente /concentrazione:

$$h = K \cdot C \quad (3)$$

dove • h è l'altezza del picco o dell'onda • C la concentrazione dell'analita • K = costante.

La presenza di aliquote via via crescenti di standard nella serie di soluzioni preparate comporta una variazione dell'altezza, causata dall'aumento della concentrazione totale, C di analita.

Quest'ultima, a sua volta, varia in base alla relazione:

$$C = \frac{V_x \cdot C_x}{V_{tot}} + \frac{V_{st} \cdot C_{st}}{V_{tot}}$$

dove • V_{tot} è il volume totale di ogni soluzione, pari a: $V_x + V_{st} + V_r$ • C_x è la concentrazione incognita

La funzione Corrente/concentrazione (3), quindi, diventa:

$$h = K \cdot \left(\frac{C_x \cdot V_x}{V_{tot}} + \frac{C_{st} \cdot V_{st}}{V_{tot}} \right)$$

da cui, moltiplicando entrambi i membri per V_{tot}/V_x si ricava:

$$h \cdot \frac{V_{tot}}{V_x} = K \cdot \left(C_x + C_{st} \cdot \frac{V_{st}}{V_x} \right)$$

Quindi, in base alla (1) e alla (2) si ottiene:

$$h \cdot d = K \cdot C_x + K \cdot C_a$$

Per $h = 0$, l'equazione diventa:

$$0 = C_x + C'a$$

da cui:

$$C_x = -C'a$$

dove $-C'a$ è l'intercetta negativa con l'asse delle ascisse e corrisponde alla concentrazione incognita C_x .

Esempio: Determinazione di Au in un bagno di doratura in DPV.

Volume di campione (V_x): 10 mL

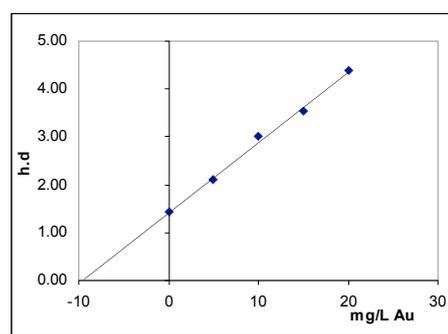
Volume di elettrolita di supporto (V_r): 2 mL

Concentrazione dello standard di Au(III) (C_{st}): 1000 mg/L

Prospetto delle aggiunte e delle altezze dei picchi misurati con una scansione catodica

($E_p \approx 600$ mV):

Vol. agg. μL	Conc. agg. mg/l	altezza p. μA	diluizione d	altezza*d
0	0	1.18	1.200	1.42
50	5	1.74	1.205	2.10
100	10	2.48	1.210	3.00
150	15	3.01	1.215	3.55
200	20	3.59	1.22	4.38



L'equazione della retta è:

$$y = 1,416 + 0,150 \cdot x$$

dove: $y = h \cdot d$ e $x = C_a$ (mg/L)

Intercetta della retta con l'asse delle ascisse: - 9,4 mg/L

Quindi la concentrazione dell'analita è:

$$C_x = 9,4 \text{ mg/L}$$

8.3 - Metodo dell'aggiunta singola per le tecniche voltammetriche

Il metodo dell'aggiunta singola viene usato quando non occorre una precisione di analisi eccessiva oppure ci si trova appena al di sotto del limite di linearità. In pratica, è applicato soprattutto in spettrofotometria di AA, in voltammetria e, più raramente, in spettrofotometria UV/visibile.

A un dato volume (V_x) di soluzione campione, si aggiunge un volume (V_r) di elettrolita di supporto e/o di solvente; poi si registra il voltammogramma e si misura l'altezza dell'onda o del picco (hx), relativo a questa soluzione. La concentrazione dell'analita nel campione prima dell'aggiunta (C) è quindi pari a:

$$C = \frac{C_x \cdot V_x}{V_x + V_r}$$

Dopo l'aggiunta di un volume (V_a) di standard a concentrazione nota (C_{st}), la concentrazione di analita diventa:

$$C_a = \frac{C_x \cdot V_x}{V_x + V_a + V_r} + \frac{C_{st} \cdot V_a}{V_x + V_a + V_r}$$

Data la proporzionalità diretta fra altezza e concentrazione, vale la relazione:

$$\frac{C}{hx} = \frac{C_a}{ha}$$

dove ha è il segnale registrato dopo l'aggiunta di soluzione standard e quindi l'equazione precedente diventa:

$$\frac{C_x \cdot V_x}{hx \cdot (V_x + V_r)} = \frac{C_x \cdot V_x + C_{st} \cdot V_a}{(V_x + V_a + V_r) \cdot ha}$$

Ricavando C_x , da questa equazione, si ottiene:

$$C_x = \frac{C_{st} \cdot hx}{ha + (ha - hx) \cdot \frac{V_x + V_r}{V_a}} \cdot \left(1 + \frac{V_r}{V_x}\right)$$

Se l'aggiunta di standard (V_a) è trascurabile rispetto al volume totale, si può ricavare una relazione ancora più semplice:

$$C_x = \frac{C_{st} \cdot hx}{(ha - hx)} \cdot \frac{V_a}{V_x}$$

Esempio: Determinazione di Au in un bagno di doratura in DPV. Calcolare la concentrazione di Au facendo riferimento solo alla prima aggiunta.

Volume campione (V_x): 10 mL

Volume elettrolita di supporto (V_r): 2 mL

Volume soluzione standard (prima aggiunta), (V_a): 50 μ L

Concentrazione dello standard (C_{st}): 1000 mg/L

Altezza del picco del campione (hx): 1,18 μ A

Altezza del picco dopo la prima aggiunta (ha): 1,74 μ A

$$\text{Concentrazione di Au nel campione: } Au(\text{mg/L}) = \frac{1000(\text{mg/L}) \cdot 1,18}{1,74 + (1,74 - 1,18) \cdot \frac{10 + 2}{0,05}} \cdot \left(1 + \frac{2}{10}\right) = 10,4(\text{mg/L})$$

$$\text{Oppure, applicandola formula semplificata: } Au(\text{mg/L}) = \frac{1000(\text{mg/L}) \cdot 1,18 \cdot 0,05}{(1,74 - 1,18) \cdot 10} = 10,5(\text{mg/L})$$

9. LE FASI DI UN'ANALISI VOLTAMMETRICA

Preparazione del campione

In voltammetria si possono analizzare unicamente soluzioni. Se il campione è costituito da una soluzione non molto complessa o un solido facilmente solubilizzabile, non esistono problemi pratici. Invece campioni liquidi e solidi con matrici molto complesse vanno mineralizzati opportunamente, oppure sottoposti ad estrazione del composto da analizzare. In rare eccezioni, come ad esempio la determinazione dell'acido ascorbico nei succhi di frutta, non è necessario disgregare o estrarre la matrice complessa.

Qualsiasi sia il trattamento a cui sottoporre il campione, si deve ottenere una soluzione che deve avere le seguenti caratteristiche:

- non avere solidi dispersi. Se presenti, i solidi vanno eliminati per centrifugazione o filtrazione. Se necessario il filtrato può venire poi disgregato e sottoposto ad analisi ulteriore.
- Non contenere sostanze colloidali. I colloidali competono con i processi elettrochimici, a volte impedendoli, spesso rendendoli non riproducibili. Nell'analisi di metalli in soluzioni acquose, spesso è sufficiente un trattamento ossidante blando, con lampada UV per eliminare questa interferenza.
- Non contenere sostanze tensioattive (a meno che non siano quelle da ricercare...) perché anch'esse competono con i processi elettrochimici, normalmente diminuendo la sensibilità, raramente impedendoli. Anche in questo caso, per un'analisi di metalli in soluzioni acquose, è sufficiente un trattamento con acidi ossidanti o acqua ossigenata e lampada UV.
- Avere un pH compreso tra 1 (meglio 2) e 10 (anche superiore se non è presente NaOH) e avere un'atmosfera non eccessivamente ossidante o riducente. L'elettrodo a goccia di mercurio non sopporta infatti soluzioni troppo aggressive che potrebbero reagire con il mercurio o comunque renderlo instabile. Anche nel caso di elettrodi a film o solidi queste condizioni causano un innalzamento del disturbo di fondo.
Le soluzioni provenienti da una disgregazione acida o da una mineralizzazione vanno quindi neutralizzate o tamponate accuratamente prima di effettuare l'analisi voltammetrica. È bene anche far bollire la soluzione per eliminare vapori di ossidi di azoto o acqua ossigenata non reagita.
- Se si analizzano sostanze organiche in solventi diversi dall'acqua occorre aggiungere all'elettrolita di supporto, per quanto possibile, elettroliti in grado di condurre la corrente.

Aggiunta dell'elettrolita di supporto

Ogni analita prevede l'adozione di un particolare elettrolita di supporto, che viene di solito suggerito dal manuale d'uso.

Degasaggio della soluzione

L'ossigeno inevitabilmente presente nella soluzione interferisce soprattutto a potenziali attorno a 0 e +1 V. Questo gas va quindi eliminato mediante un gorgogliamento prolungato con azoto, sotto agitazione. Più bassa è la concentrazione dell'analita, più accurata deve essere l'eliminazione dell'ossigeno.

Attesa

La soluzione va lasciata a riposo per far cessare i moti innescati dal degasaggio.

Pulizia dell'elettrodo

- Eliminazione di qualche goccia, se l'elettrodo è di mercurio
- Scansione inversa se l'elettrodo è solido

Scansione e registrazione della curva potenziale/corrente del campione

Aggiunta alla soluzione campione di quantità note di soluzione standard di analita

Come vedremo poi la determinazione della concentrazione dell'analita viene effettuata con il metodo dell'aggiunta semplice o multipla.

Scansione e registrazione della curva potenziale/corrente delle aggiunte di standard

Misura dell'altezza dei picchi registrati

Preparazione del grafico Concentrazione aggiunta / altezza dei picchi

Lettura della concentrazione incognita

10. L'ANALISI DEI METALLI IN TRACCE

10.1 - Pulizia dei materiali e dell'ambiente di lavoro

Determinare metalli in tracce richiede procedure e strumenti particolari, molto sensibili. I risultati che comunque si ottengono non possono essere ripetibili come quelli ottenibili dall'analisi di concentrazioni elevate. Tipici coefficienti di variazione ottenibili in queste analisi possono aggirarsi anche intorno al 15-20%.

Inoltre, il piombo, lo zinco, il ferro e il sodio sono inquinanti ambientali. Questi metalli sono così diffusi che è quasi impossibile reperire materiali completamente privi di queste specie chimiche. Acqua distillata e deionizzata, acidi e reattivi chimici normalmente utilizzati per diluire o trattare il campione ne sono dunque inquinati. Non solo ma nelle varie fasi del procedimento è facile che la polvere presente nell'aria del laboratorio cada nelle soluzioni da analizzare. Anche le dita delle mani nude o protette da guanti possono causare l'inquinamento della soluzione che si sta analizzando.

È per questo che anche se si adottano procedure rigorose di pulizia, ogni tanto si ottengono dati e comportamenti fuori della norma.

L'unica strategia per ovviare a questi inconvenienti è di pulire rigorosamente tutta la vetreria destinata all'analisi di questi elementi e di adottare un sistema di controllo dei dati efficace. Naturalmente non si deve sottovalutare l'opportunità di effettuare anche l'analisi dei bianchi reattivi.

Infine bisognerà prestare la massima attenzione quando si effettua l'analisi del mercurio utilizzando la stessa apparecchiatura con la quale normalmente si determinano gli altri metalli.

L'elettrodo d'oro andrà conservato in un luogo lontano da possibili inquinamenti da mercurio. Sarà anche il caso di utilizzare celle diverse e conservate in luoghi diversi. Non ultima, la pulizia degli elettrodi di Pt e di riferimento, nonché dell'agitatore e della sommità dello stativo, andrà effettuata con la massima cura (ad esempio fino a quando le acque di lavaggio non saranno esenti da Hg^{2+}).

Di seguito vengono riportati alcuni suggerimenti per mantenere strumento e materiali d'uso puliti ed efficienti.

10.2 - Pulizia della vetreria

Separare la vetreria (matraci, pipette e contenitori) destinata alla preparazione delle soluzioni standard da quella destinata al trattamento del campione. Meglio ancora sarebbe se i due tipi di vetreria venissero utilizzati e conservati in parti distinte del laboratorio.

Pulire la vetreria, in successione, con abbondante acqua distillata, con HNO_3 all'1-2% e poi ancora con acqua distillata.

Le celle vanno preferibilmente conservate immerse in HNO_3 all'1-5%. Dopo l'analisi andrebbero pulite e lasciate immerse fino alla nuova sessione analitica e non riutilizzate per una nuova analisi.

Pulire rigorosamente i dintorni dell'apparecchio e della zona in cui si sta lavorando (attenzione alle cappe usurate, che perdono polveri dalla sommità)

Alla fine di ogni analisi sciacquare abbondantemente elettrodi e sommità della cella.

Preferibilmente effettuare analisi di campioni a basse concentrazioni prima di quelli con concentrazioni più alte.

11. MANUTENZIONE E PULIZIA

11.1 - Elettrodo a goccia di mercurio

- **Alla fine di ogni analisi**, si deve risciacquare il capillare con acqua distillata, avendo cura di non dirigere il getto di acqua direttamente sulla punta del capillare. Effettuare la pulizia tenendo aperta la valvola del mercurio (agire sulla funzione n. 6 dello stativo: Start to open mercury valve). Porre la massima attenzione a non fare entrare acqua nel capillare e a non disperdere gocce di mercurio sul piano di lavoro.
- **Alla fine della giornata**, pulire accuratamente il capillare, asciugarlo bene e lasciare lo strumento a riposo con una goccia di mercurio pendente (agire sulla funzione n. 6 dello stativo: Start to open mercury valve) all'interno di una cella pulita ed asciutta. Controllare che non si formino depositi salini nei dintorni dell'orifizio del capillare.
- **Durante lunghi periodi di inattività** conviene, a scadenze settimanali o bisettimanali, effettuare una scansione utilizzando un elettrolita di supporto qualsiasi (es. KCl 0.1 M) per evitare che il mercurio ristagni a lungo nel capillare.
- **Se il capillare è intasato**, ovvero se non si riesce a registrare la corrente oppure il segnale è molto disturbato, si può tentare di liberarlo applicando il vuoto all'uscita del capillare e, quando si è realizzato il massimo vuoto, aprire la valvola del mercurio (agire sulla funzione n. 6 dello stativo: Start to open mercury valve). Aspirare qualche goccia di mercurio e staccare il tubo di raccordo alla pompa per il vuoto. Se dopo alcuni tentativi il problema persiste, conviene sostituire il capillare.
- **Recuperare il mercurio esausto** in bottiglie di politene, a chiusura ermetica, con un battente di acqua.
- **Perdite di mercurio** possono verificarsi durante le operazioni di manutenzione e sostituzione del capillare. Dato che il mercurio è un metallo particolarmente tossico che ha una tensione di vapore non trascurabile, è necessario porre la massima cura nel recuperare le goccioline disperse utilizzando una pompetta aspirante di gomma munita di una sottile cannucchia. È comunque indispensabile avere a disposizione un kit per il recupero del mercurio e la bonifica delle superfici di lavoro.

Attenzione: la vecchia consuetudine di conservare il mercurio sotto un battente di acqua in recipiente aperto, va abbandonata perché è stato dimostrato che i vapori di mercurio si liberano comunque nell'aria.

11.2 - Elettrodo d'oro, di platino e di grafite vetrosa

La principale fonte di contaminazione della superficie degli elettrodi solidi è costituita dalle sostanze grasse (o idrofobe), tipicamente proveniente dalle dita dell'operatore. La pulizia può essere effettuata, in questi casi, strofinando la superficie dell'elettrodo energicamente con un panno o con carta soffice, imbevuta di solvente (es. acetone), oppure con pasta abrasiva finissima (es. pasta di polvere di allumina da 0.3μ in acqua distillata). Alla fine si risciacqua con abbondante acqua distillata e si controlla con una lente di ingrandimento che la superficie dell'elettrodo sia speculare.

Se l'elettrodo risulta incrostato, lo si può immergere in HNO_3 2 M e sciacquarlo poi con acqua.

Dopo la pulizia e comunque prima dell'utilizzo di un elettrodo solido, occorre effettuare una pulizia elettrolitica catodica ad un potenziale tale da espellere sicuramente le impurezze metalliche che potrebbe contenere. Tale procedura deve essere effettuata anche durante l'analisi, tra una scansione e l'altra.

Gli elettrodi solidi vanno conservati puliti e asciutti all'aria, senza particolari accorgimenti.

La qualità della superficie di un elettrodo solido va controllata registrando il voltammogramma di un bianco o effettuando un'analisi di riferimento, verificando di ottenere risultati storicamente riproducibili.

11.3 - Elettrodo ausiliario di platino

L'elettrodo ausiliario di platino va pulito e conservato come gli elettrodi solidi. La pulizia catodica non è necessaria.

11.4 - Elettrodo di riferimento

Gli elettrodi di riferimento contengono una soluzione concentrata di un sale (KCl) i cui ioni hanno valori simili per diminuire il potenziale di giunzione. Tale soluzione è, ovviamente, anche satura di AgCl. Quando si analizzano i campioni bisogna accertarsi che gli ioni in essi presenti non interferiscano con quelli della soluzione interna dell'elettrodo di riferimento. Il problema si pone quando si determina l'argento in tracce, oppure quando si analizzano soluzioni contenenti solfuri, bromuri o ioduri (che formano precipitati insolubili di Ag che possono ostruire il diaframma e far variare il potenziale dell'elettrodo di riferimento). In questi casi occorre utilizzare un elettrodo di riferimento a doppia giunzione, contenente ad esempio, una soluzione di KNO_3 .

Il livello della soluzione interna dell'elettrodo di riferimento deve essere sempre più alto del livello della soluzione campione presente nella cella, in modo da garantire un seppur debole flusso di soluzione dall'interno verso l'esterno (e non viceversa). In tal modo si riduce la contaminazione della soluzione interna e le misure di potenziale risultano più riproducibili.

Quando un diaframma risulta intasato (la posizione dei picchi varia da una scansione all'altra), è meglio sostituire l'intero corpo di vetro dell'elettrodo.

Dopo periodi più o meno lunghi di inattività l'elettrodo di riferimento si ricopre di uno strato di KCl. Lavare accuratamente l'elettrodo e, se necessario, rabboccare la soluzione interna.

11.5 - Celle

Le celle di vetro e di Teflon vanno pulite con acqua distillata e, in caso di incrostazioni, con acidi.

Prima di riutilizzarle conviene condizionarle immergendole in HNO_3 al 5 – 10 % per almeno 2 – 3 giorni. La precauzione è particolarmente indicata quando si effettuano analisi di metalli in tracce.

12. PREPARAZIONE DEGLI ELETTRODI A FILM

Di seguito riportiamo le modalità per preparare i più comuni elettrodi a film su grafite vetrosa.

12.1 - Elettrodo a film di mercurio su grafite vetrosa

- Immergere l'elettrodo di grafite pulito (con fazzoletto di carta) in una soluzione di Hg^{2+} (800 mg/l in HCl 1.3 M, oppure 1000 mg/l per Spettrofotometria di AA).
- Portare l'elettrodo a -1100 mV per 2 minuti.
- Sciacquare con acqua distillata.
- Non lasciare mai l'elettrodo a secco.
- Non toccare il film di Hg per nessun motivo.
- Prima dell'uso verificare se la superficie dell'elettrodo appare uniformemente grigio opaca. Se non è uniforme, ripulire e procedere ad una nuova deposizione del film di Hg.
- Conservare l'elettrodo a film di Hg in acqua distillata fino al successivo utilizzo. Prima di cominciare una serie di analisi controllare le prestazioni dell'elettrodo.

Controllo dello stato del film di mercurio su grafite vetrosa

Dopo la deposizione il film deve apparire, a occhio nudo, come un deposito grigio opaco, privo di disomogeneità e graffi.

Dopo che il film è stato depositato, esso necessita di effettuare una serie di cicli analitici a vuoto prima di assestarsi.

Per controllare l'efficienza del film si può adottare la seguente procedura:

- Preparare 2 l di soluzione 0.1 M di KCl (15 g per 2 l) in HNO_3 all'1% (20 mL di HNO_3 al 65% per 2 l di acqua). Aggiungere 100 μl di soluzione standard di Cd (1 g/l) e 100 μl di soluzione standard di Pb (1 g/l).
- Ogni volta che si usa lo strumento si effettua la determinazione del Cd in 10 mL di questa soluzione, con il metodo dell'aggiunta singola (100 μl di 10 mg/l di Cd).
- Si effettua questo controllo per almeno 10 volte (10 sessioni analitiche consecutive)
- Si prepara una carta di controllo
- Si determina il Cd nello stesso modo, prima di iniziare una sessione analitica e si verifica se il risultato può essere accettato o meno in base alla carta di controllo. In caso negativo si riprepara il film.

Manutenzione e pulizia dell'elettrodo di mercurio su grafite vetrosa

L'elettrodo a film di mercurio va conservato immerso in acqua distillata e, durante l'uso va tenuto all'aria aperta per brevi periodi di tempo.

Quando il film di mercurio appare compromesso a vista (presenza di abrasioni o striature) si asporta il film utilizzando della carta morbida e si passa alla deposizione di un nuovo film sull'elettrodo di grafite pulito.

12.2 - Elettrodo a film d'oro

- Immergere l'elettrodo di grafite pulito in una soluzione di Au^{3+} (circa 1000 mg/l in HCl 1 M)
- Portare l'elettrodo a -400 mV per 2 minuti.
- Sciacquare con acqua distillata.
- Non lasciare mai l'elettrodo a secco.
- Non toccare il film di Au per nessun motivo.
- Prima dell'uso verificare se la superficie dell'elettrodo appare uniformemente dorata. Se non è uniforme, ripulire e procedere alla nuova deposizione del film di Au.
- Conservare l'elettrodo a film di Au in acqua distillata fino al successivo utilizzo.

Manutenzione e pulizia dell'elettrodo a film d'oro

L'elettrodo a film d'oro va conservato immerso in acqua distillata e, durante l'uso va tenuto all'aria aperta per brevi periodi di tempo.

Quando il film d'oro appare compromesso a vista (presenza di abrasioni o striature) si asporta il film utilizzando della pasta abrasiva finissima (vedi manutenzione e pulizia degli elettrodi solidi) e si passa alla deposizione di un nuovo film sull'elettrodo di grafite pulito.

13. REATTIVI PER LE ANALISI DI TRACCE

Per tutti i trattamenti utilizzare reattivi per analisi di metalli in tracce. Ove non fosse possibile è necessario analizzare il bianco reattivi, prima di effettuare l'analisi dei campioni

13.1 - Preparazione delle soluzioni standard

Le soluzioni standard concentrate di metalli (1 g/l dell'elemento da analizzare) si possono acquistare già pronte per l'uso.

Le soluzioni standard di anioni o di composti organici vanno preparati a partire da composti puri, eventualmente seccati in stufa, se questo non ne compromette la stabilità.

Le soluzioni standard diluite, a partire da quelle concentrate, vanno preparate in HNO_3 all'1-2% (a meno di controindicazioni particolari, nel qual caso si può usare un altro acido, alla stessa concentrazione).

Soluzioni standard con concentrazioni inferiori a 100 mg/l vanno buttate alla fine di una sessione analitica e ripreparate giornalmente.

13.2 - Preparazione degli elettroliti di supporto più comunemente usati

Gli elettroliti di supporto vanno preparati, ovviamente, utilizzando reagenti puri, privi soprattutto dei composti per la cui analisi andranno utilizzati. Di seguito riportiamo le modalità di preparazione dei più comuni reattivi.

Soluzione di EDTA 0.1 M

Sciogliere 37.2 g di EDTA- Na_2 in un litro di acqua distillata, in matraccio tarato.

Soluzione di HCl 0.1 o 1 M

Diluire 8.2 (o 82) mL di HCl al 37% in un litro di acqua distillata, in matraccio tarato.

Soluzione di KCl 0.1 o 1 M

Sciogliere 7.5 (o 75) g di KCl in un litro di acqua distillata, in matraccio tarato.

Soluzione di KCNS 0.1 M

Sciogliere 9.72 g di KCNS in un litro di acqua distillata, in matraccio tarato.

Soluzione di KNO₃ 0.1 o 1 M

Sciogliere 10 (o 100) g di KNO₃ in un litro di acqua distillata, in matraccio tarato.

Soluzione di LiCl / LiOH 0.1 M

Sciogliere 2.4 g di LiOH e 4.3 g di LiCl in un litro di acqua distillata, in matraccio tarato.

Soluzione di NaF 1 M

Sciogliere 42 g di NaF in un litro di acqua distillata, in matraccio tarato. Se necessario, scaldare.

Tampone acetato 0.1 M a pH 4.5 (CH₃COONa / CH₃COOH)

Sciogliere 8.2 g di CH₃COONa anidro (o 13.6 g di CH₃COONa·3H₂O) in 800 mL di acqua distillata. Aggiungere 5.75 mL di CH₃COOH glaciale. Controllare il pH. Portare a volume in matraccio tarato da 1 l con acqua distillata.

Tampone ammoniacale 0.1 M a pH 9.4 (NH₄Cl / NH₃)

Sciogliere 5.4 g di NH₄Cl in 900 mL di acqua. Aggiungere 6.9 mL di NH₃ al 26%. Controllare il pH. Portare a volume in matraccio tarato da 1 l con acqua distillata.

Tampone borato 0.1 M a pH 9.5 (NaH₂BO₃ / H₃BO₃)

Sciogliere 5.1 g di H₃BO₃ in 900 mL di acqua. Aggiungere 2 g di NaOH. Controllare il pH. Portare a volume in matraccio tarato da 1 l con acqua distillata.

Tampone di Britton Robinson a vari pH

Soluzione comune

Miscelare:

- 100 mL di soluzione acquosa 0.04 M di H₃BO₃ (2.04 g / 100 mL)
- 100 mL di soluzione acquosa 0.04 M di CH₃COOH (2.3 mL di CH₃COOH glaciale / 100 mL)
- 100 mL di soluzione acquosa 0.04 M di H₃PO₄ (2.8 mL di H₃PO₄ all'85% / 100 mL).

Soluzione ai pH desiderati

Utilizzare NaOH 0.2 M per portare il pH della soluzione precedente ai valori desiderati.

Tampone citrato ammoniacale 0.2 M a pH 3 (Citrato di ammonio / acido citrico)

Sciogliere 42.5 g di acido citrico monoidrato in 800 mL di acqua. Aggiungere NH₃ al 26% fino a pH 3. Portare a volume in matraccio tarato da 1 l con acqua distillata.

Tampone citrato sodico 0.2 M a pH 3 (Citrato di sodio / acido citrico)

Sciogliere 42.5 g di acido citrico monoidrato in 800 mL di acqua. Aggiungere NaOH al 20% fino a pH 3. Portare a volume in matraccio tarato da 1 l con acqua distillata.

Tampone fosfato 0.2 M a pH 6.8

Sciogliere 24 g di NaH₂PO₄·H₂O in 800 mL di acqua. Aggiungere H₃PO₄ all'85% fino a pH 6.8. Portare a volume in matraccio tarato da 1 l con acqua distillata.

Tampone tartrato ammoniacale 0.2 M a pH 9 (tartrato di ammonio / acido tartarico)
Sciogliere 300 g di acido tartarico in 800 mL di acqua. Aggiungere NH₃ al 26% fino a pH 9. Portare a volume in matraccio tarato da 1 l con acqua distillata.

Tampone tartrato sodico 0.2 M a pH 9 (tartrato di sodio / acido tartarico)
Sciogliere 300 g di acido tartarico in 800 mL di acqua. Aggiungere NaOH al 20% fino a pH 9. Portare a volume in matraccio tarato da 1 l con acqua distillata.

Tampone TEA 0.3 M / KOH 0.1 M
Sciogliere 45 g di TEA (trietanoammina) e 5.6 g di KOH in un litro di acqua distillata, in matraccio tarato.

Tampone TEA 0.3 M / NaOH 0.2 M
Sciogliere 45 g di TEA (trietanoammina) e 8 g di NaOH in un litro di acqua distillata, in matraccio tarato.

14. VERIFICA DELLE PRESTAZIONI DEL POLAROGRAFO

14.1 - Test del KCl 0.1 M

Il test seguente ha lo scopo di verificare se lo strumento (e in particolare il capillare) funziona correttamente e mantiene le sue prestazioni nel tempo. Per questo motivo la procedura va attivata al più presto, a partire dal momento dell'acquisto, per ottenere una serie "storica" di dati di riferimento.

Reagenti

Soluzione 0.1 M di KCl di controllo. Sciogliere 15 g di KCl in 2 litri di acqua distillata, in matraccio tarato. Conservare la soluzione in bottiglia di politene. Per le verifiche prolungate nel tempo, utilizzare sempre lo stesso reattivo solido conservato in un barattolo di politene.

Soluzione standard di Cadmio 10 mg/l preparata di fresco a partire da una soluzione a 1000 mg/l.

Procedimento

Versare nella cella 10 mL di soluzione di controllo. Degasare per 5 minuti. Determinare il Cadmio con il metodo dell'aggiunta singola (più veloce...) o multipla (più lungo...).

Controlli e verifiche

- La posizione dei picchi deve rimanere costante all'interno di un campo di sicurezza, possibilmente determinato statisticamente (predisporre una carta di controllo).

Se la posizione dei picchi varia in modo significativo: occorre verificare lo stato dell'elettrodo di riferimento.

- I risultati dell'analisi devono concordare tra loro, ricadendo in un campo di sicurezza, possibilmente determinato statisticamente (predisporre una carta di controllo).

Se i risultati non concordano: controllare in successione:

- la qualità della soluzione standard e della soluzione di KCl
- lo stato del capillare
- le procedure di pulizia delle vetreria e delle apparecchiature

Attenzione ! I fumatori incalliti hanno le dita perennemente inquinate di Cadmio. Se é il caso, cambiare analita per le procedure di controllo (evitare piombo, zinco e ferro perché sono comunque inquinanti ambientali...)