

65. L. BUSULINI, G. GUALANDI ed E. VIANELLO. — Osservazioni sul comportamento di un micro-elettrodo a superficie meccanicamente rinnovata. (*)

Riassunto. — Sono riportate alcune osservazioni relative alle caratteristiche di funzionamento e di impiego di un microelettrodo di argento amalgamato a superficie meccanicamente rinnovata per la determinazione polarografica di sostanze inorganiche ed organiche. Viene inoltre riportata una equazione empirica che lega le variabili meccaniche ed elettrochimiche dell'elettrodo.

Résumé. — On rapporte quelques observations sur les caractéristiques de fonctionnement et d'emploi d'une micro-électrode d'argent amalgamé dont la surface est mécaniquement renouvelée, pour la détermination polarographique de substances inorganiques et organiques. On rapporte également une équation empirique entre les variables mécaniques et électrochimiques de l'électrode.

Summary. — Observations on the characteristics of an amalgamated silver micro-electrode with a mechanically renewed surface, for the polarographic determination of inorganic and organic substances, are reported. An empirical relationship is derived correlating the mechanical and electrochemical variables of the electrode.

Zusammenfassung. — Einige Beobachtungen über die Eigenschaften und das Verhalten einer Silberamalgam Mikroelektrode mit mechanisch erneuerter Oberfläche zur polarographischen Bestimmung anorganischer und organischer Substanzen werden geschildert. Es wird auch eine empirische Gleichung die den Zusammenhang zwischen den mechanischen und den elektrochemischen Veränderlichen darstellt angeführt.

Recentemente uno di noi ha pubblicato alcuni risultati sulle caratteristiche di un microelettrodo a superficie meccanicamente rinnovata da una spazzola rotante, per la determinazione dell'ossigeno disciolto (¹).

Nel presente lavoro sono riportate ulteriori osservazioni relative all'impiego di questo tipo di elettrodo per la determinazione polarografica di sostanze organiche ed inorganiche ed un tentativo di esprimere le relazioni tra i parametri meccanici ed elettrochimici che lo caratterizzano.

(*) Lavoro comunicato all'8° Congresso della Società Chimica Italiana e della Society of Chemical Industry tenuto a Torino dal 27 maggio al 2 giugno 1958.

PARTE SPERIMENTALE.

Il complesso dell'elettrodo era sostanzialmente analogo a quello precedentemente descritto (fig. 4). L'elettrodo vero e proprio era costituito dalla sezione di un filo d'argento di 1 mm di diametro (area 0,78 mm²). La spazzola rotante cui era affidato il compito di rinnovare sia la superficie

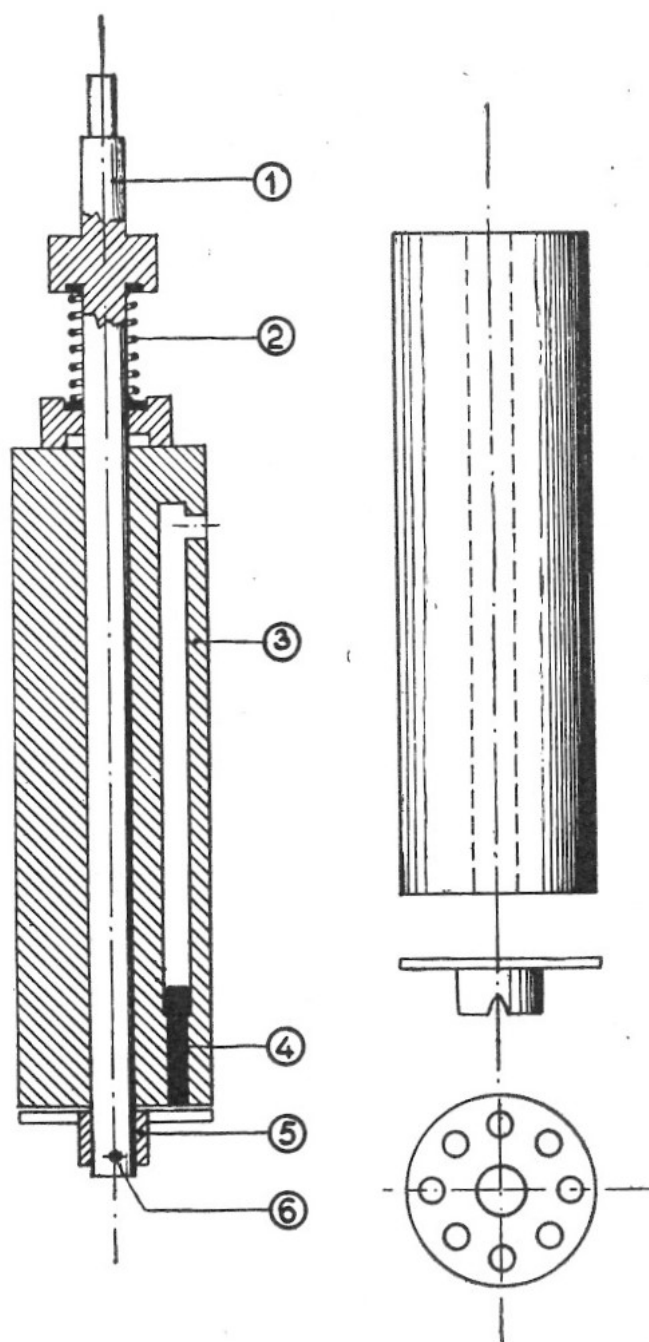


Fig. 4. - Elettrodo a spazzola rotante.

elettrodica, sia le condizioni di concentrazioni all'interfase era costituita da un disco con otto fori equidistanti. L'area di ogni foro era uguale all'area dell'elettrodo e la distanza fra i centri di due successivi fori era uguale al doppio del diametro elettrodico. Tra i vari tipi di spazzola sperimentati, questa ha fornito i risultati polarograficamente più corretti e riproducibili.

Il rinnovo della superficie era assicurato da un lento e continuo flusso di mercurio. Si è sperimentalmente constatato che la portata di mercurio poteva variare entro limiti assai ampi senza influenzare il comportamento complessivo dell'elettrodo. Era sufficiente che l'efflusso di mercurio fosse abbastanza elevato da assicurare il rinnovo della superficie elettrodica, senza alterare la forma piana dell'elettrodo.

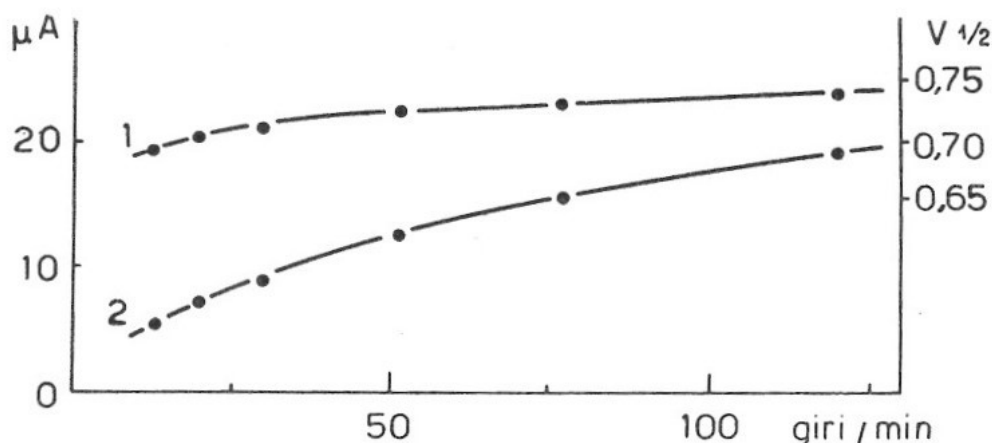


Fig. 2. - Relazione fra il potenziale di semigradino e la corrente limite e la velocità di rotazione della spazzola.

E' risultato opportuno contenere la resistenza di cella entro valori più bassi possibili, al fine di ottenere un più regolare sviluppo delle curve voltammetriche, avvicinando il catodo quanto più possibile all'anodo, e mantenendo la concentrazione dell'elettrolita base ad un valore di circa 0,5 mole/litro. Tuttavia, purchè la concentrazione dell'elettrolita base fosse superiore a 0,1 mole/litro, il valore della corrente limite risultava indipendente da questo parametro.

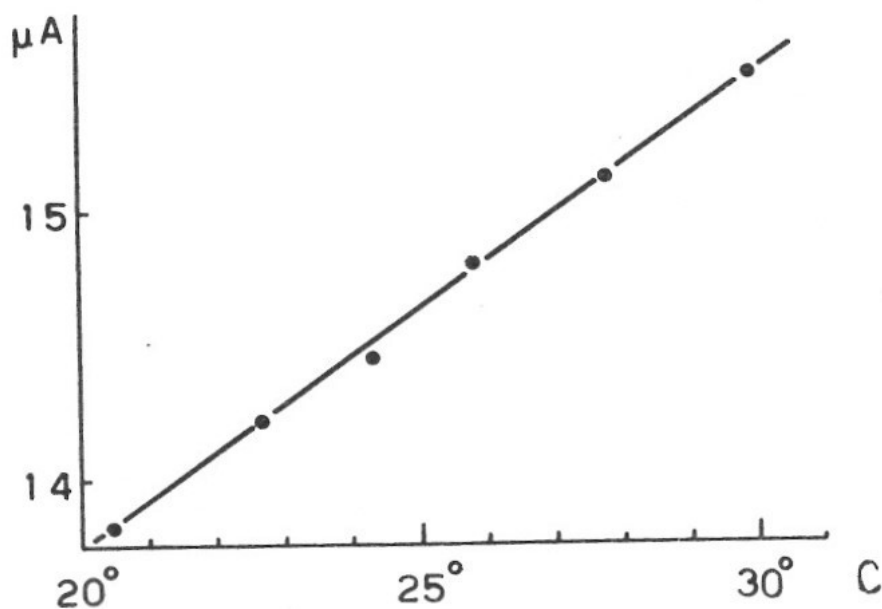


Fig. 3. - Relazione fra la corrente limite e la temperatura.

Si è trovato che sia il potenziale di semigradino che la corrente di diffusione dipendevano dalla velocità di rotazione della spazzola. In fig. 2 è illustrato l'andamento dei potenziali di semigradino in V (curva 1) e della corrente limite in μ A (curva 2) in funzione della velocità (in giri per minuto) a 25° per una soluzione $6 \cdot 10^{-4}$ molare di ione Cd^{++} in KCl 0,5 molare. In tutte le successive esperienze, ove non altrimenti indicato, si è impiegata la velocità di 77 g.p.m. In un intorno di tali valori di velocità, infatti, i potenziali di semigradino risultavano praticamente costanti e la forma della curva voltammetrica era la più vicina a quella ottenibile con l'elettrodo a goccia di mercurio.

Le variazioni della temperatura provocavano una corrispondente variazione sul valore della corrente limite di circa 1% per °C (fig. 3). In condizioni di questo genere sono stati ottenuti i polarogrammi di diversi sistemi inorganici. In fig. 4 è riportato un tipico polarogramma relativo ad una soluzione di ioni Pb^{++} , Cd^{++} e Zn^{++} .

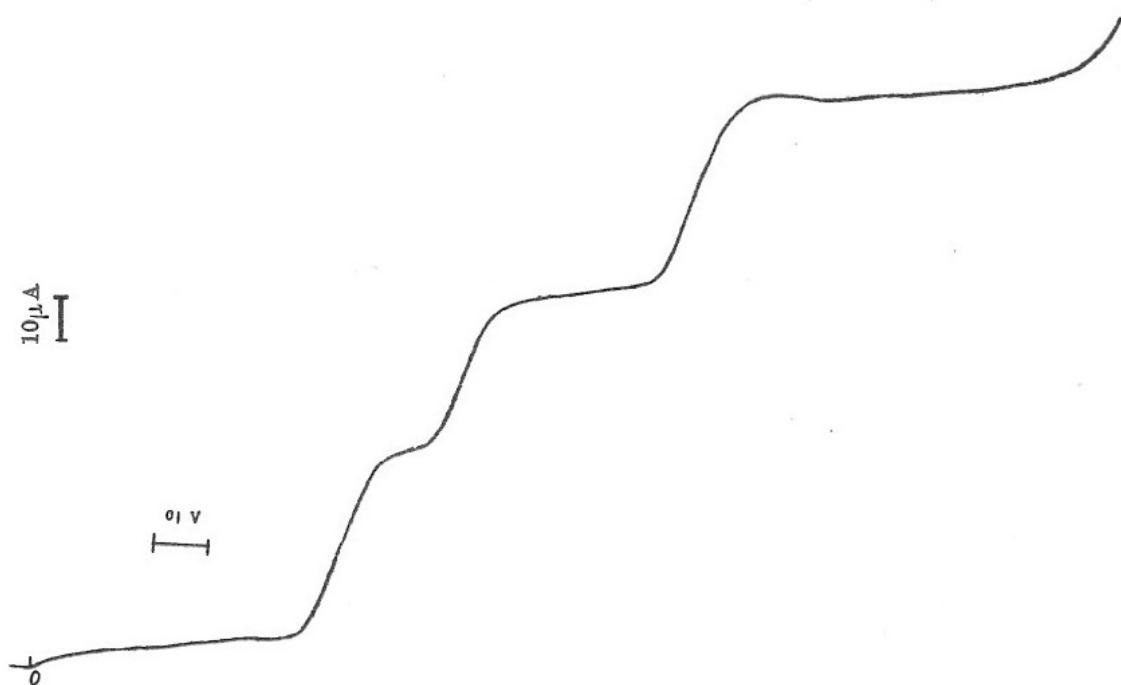


Fig. 4. - Polarogramma di una soluzione di ioni Pb^{++} , Cd^{++} e Zn^{++} in KCl 0,5 molare.

Le correnti limite per i sistemi inorganici variavano linearmente con la concentrazione entro il limite degli errori sperimentali. La fig. 5 illustra la relazione fra la corrente limite e la concentrazione per lo ione Cd^{++} (diagramma a) e per lo ione Tl^{+} (diagramma b), sia con l'elettrodo a spazzola (curve 1) che con l'elettrodo a goccia di mercurio (curve 2). Si può

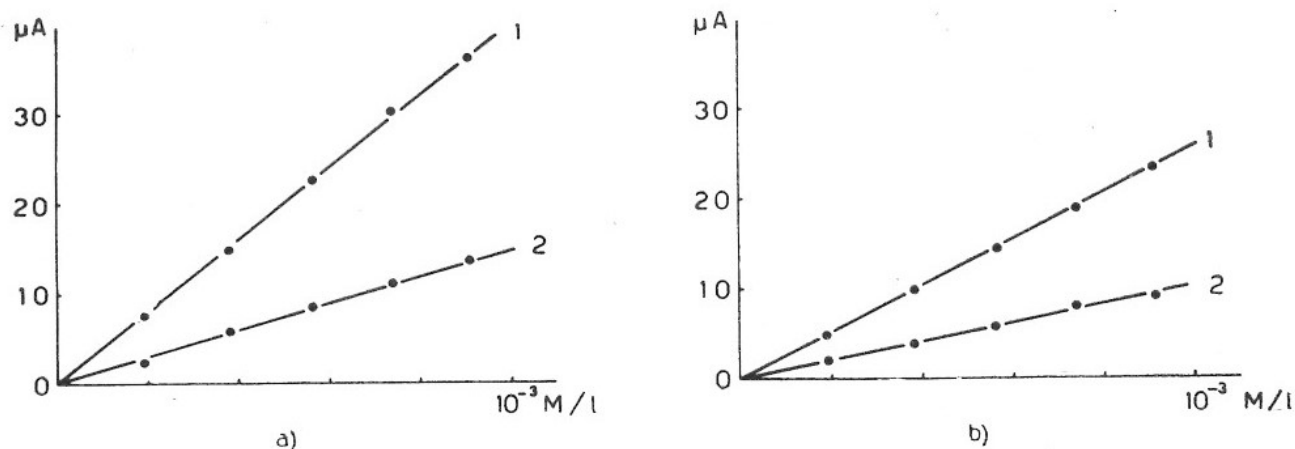


Fig. 5. - Relazione fra la corrente limite e la concentrazione nell'elettrodo a spazzola (curve 1) e a goccia (curva 2). a) ione Cd^{++} ; b) ione Tl^{+} .

osservare che l'elettrodo a spazzola manifestava una sensibilità circa tripla rispetto all'elettrodo a goccia. Questa maggior sensibilità, unita alla mancanza nella curva dei cappettamenti caratteristici dei polarogrammi registrati con l'elettrodo a goccia, rende la misura dell'altezza del gradino più agevole e precisa. L'elettrodo, impiegato nello studio di alcuni sistemi organici, ha mostrato un comportamento sostanzialmente analogo a quello dell'elettrodo a goccia.

In fig. 6 sono riportati i polarogrammi del chinidrone e dell'idrochinone. Anche nel caso dell'acido fenilgliossilico si osservava il carat-

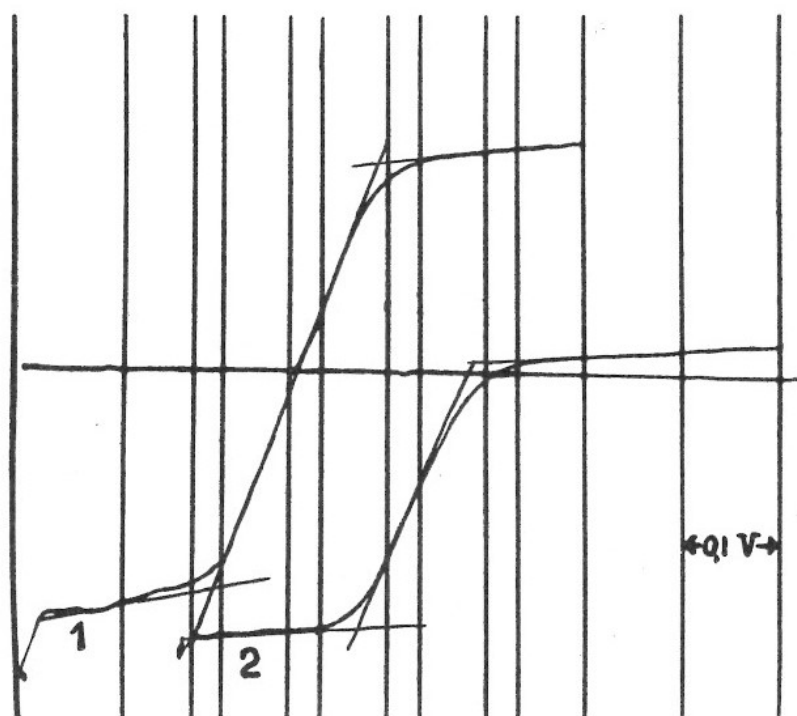


Fig. 6. - Polarogrammi del chinidrone (1) e dell'idrochinone (2).

teristico sdoppiamento del gradino al variare del pH dovuto ai noti fenomeni cinetici all'interfase.

I polarogrammi sono stati ottenuti sia con un polarografo a registratore potenziometrico (Leeds & Northrup — Electrochemograph type E) sia con uno fotografico (Leybold mod. 35).

DISCUSSIONE.

L'insieme dei risultati sperimentali induce alla conclusione che, come nel caso dell'elettrodo convenzionale a goccia di mercurio, anche in questo la corrente limite sia essenzialmente governata dalla diffusione. Il processo di diffusione sembra interessare tuttavia uno strato più sottile (rispetto a quello relativo ad un elettrodo stazionario) analogamente a quanto avviene per gli elettrodi rotanti. L'aumento del gradiente di concentrazione conseguente alla diminuzione dello spessore dello strato di diffusione, spiega la maggiore sensibilità, a parità di area media, di questo elettrodo rispetto all'elettrodo a goccia di mercurio. Il comportamento della corrente limite al variare dei parametri meccanici ed elettrochimici coinvolti nel processo può essere espresso dalla seguente relazione, che è soddisfatta dai risultati sperimentali ottenuti:

$$i_d = K n A C D^{1/2} T^{-1/2}$$

dove:

i_d = valore della corrente limite (media), μ A

n = valenza del processo elettrochimico

C = concentrazione, m-mole/litro

D = coefficiente di diffusione, $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ ⁽²⁾

A = area della superficie elettrodica, cm^2

T = tempo, durante il quale la superficie elettrodica risulta scoperta, sec

In tabella 1 sono riuniti i valori della corrente limite per la riduzione di soluzioni di ioni Cd^{++} a varie concentrazioni in KCl 0,5 M. L'area della superficie elettrodica era di $0,78 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ e il valore di T (costante a velocità di rotazione costante) era di $6,2 \cdot 10^{-2}$ secondi. Il valore di K risulta costante entro il 2%.

TABELLA 1.

Concentrazione m M/l	id μ A	K
$1,96 \cdot 10^{-2}$	0,51	$1,54 \cdot 10^5$
$3,84 \cdot 10^{-2}$	0,99	$1,54 \cdot 10^5$
$5,66 \cdot 10^{-2}$	1,45	$1,53 \cdot 10^5$
$7,40 \cdot 10^{-2}$	1,89	$1,52 \cdot 10^5$
$9,10 \cdot 10^{-2}$	2,36	$1,54 \cdot 10^5$
$1,96 \cdot 10^{-1}$	5,12	$1,55 \cdot 10^5$
$3,84 \cdot 10^{-1}$	10,1	$1,56 \cdot 10^5$
$5,66 \cdot 10^{-1}$	14,5	$1,53 \cdot 10^5$
$7,40 \cdot 10^{-1}$	18,9	$1,52 \cdot 10^5$
$9,10 \cdot 10^{-1}$	23,2	$1,52 \cdot 10^5$

In tabella 2 sono riuniti i dati relativi alle esperienze compiute a varie velocità di rotazione della spazzola alle quali corrispondono i vari valori di T. La concentrazione dello ione Cd^{++} era di $6 \cdot 10^{-1}$ m-mole/litro e l'area dell'elettrodo $0,78 \cdot 10^{-2}$ cm².

TABELLA 2.

Tempo sec	id μ A	K
$9,30 \cdot 10^{-2}$	12,6	$1,53 \cdot 10^5$
$8,70 \cdot 10^{-2}$	13,0	$1,53 \cdot 10^5$
$6,2 \cdot 10^{-2}$	15,4	$1,53 \cdot 10^5$
$5,1 \cdot 10^{-2}$	17,1	$1,53 \cdot 10^5$
$3,98 \cdot 10^{-2}$	19,35	$1,54 \cdot 10^5$

Anche in questo caso i valori di K risultano, con buona approssimazione, costanti.

In base alle unità di grandezza scelte il valore medio della costante K, determinato sperimentalmente, risulta essere $1,53 \cdot 10^5$.

Una equazione del tipo di quella soprariportata è deducibile anche utilizzando le equazioni di Fick per la diffusione lineare semi-infinita ed esprimendo in maniera opportuna la variazione della superficie elettrodica del tempo. L'espressione per la corrente istantanea che da essa si ricava è qualitativamente in accordo con la forma delle curve oscillografiche corrente/tempo da noi ottenute (Vedi fig. 7). Il valore medio

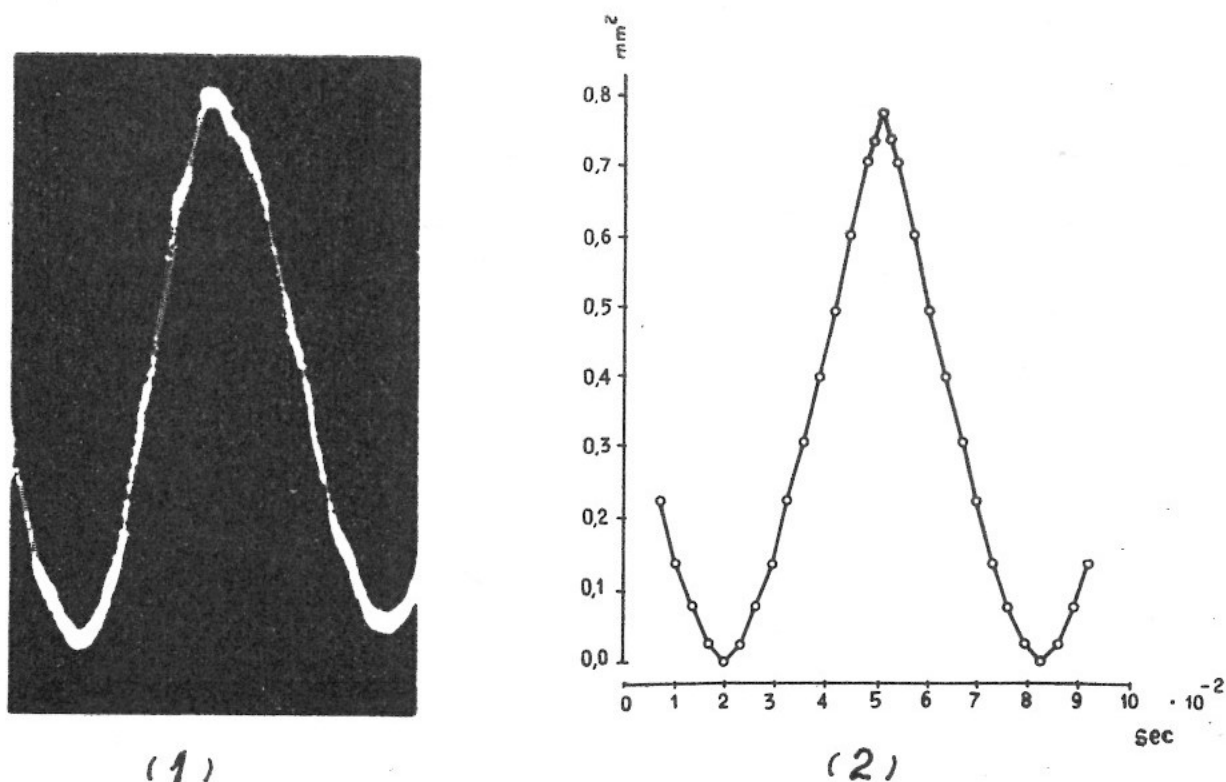


Fig. 7. - Confronto fra l'andamento della corrente, rilevato oscillograficamente (1) e la variazione nel tempo della superficie scoperta dell'elettrodo (2).

della corrente, calcolato in base a tale equazione, coincide, con ottima approssimazione, con i nostri risultati sperimentali. La validità di un tale procedimento deduttivo impone tuttavia una concordanza che non sia solo qualitativa fra i valori della corrente istantanea calcolata e quella misurabile per via oscillografica.

Padova - Centro di Polarografia del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

Roma — Istituto Superiore di Sanità - Centro Inter. di Chimica Microbiologica.

BIBLIOGRAFIA

- (1) GUALANDI G. - Suppl. alla Ricerca Sci., vol. III, 27: 46-52 (1957).
- (2) KOLTHOFF J. M. e LINGANE JAMES J. - Polarography - Interscience Publishers New York, London, pag. 52, vol. I (1952).