



Barbara Zanfognini
Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche
Università di Modena e Reggio Emilia
Delprosens Srl, spin-off accademico (www.delprosens.com)
barbara.zanfognini@unimore.it, bianca.zanfognini@delprosens.com

SENSORI AMPEROMETRICI INNOVATIVI

Materiali nanocompositi innovativi hanno portato allo sviluppo di sensori amperometrici in grado di rilevare, anche in matrici complesse, un numero crescente di analiti. Diverse tecniche spettroscopiche, microscopiche ed elettrochimiche consentono la completa caratterizzazione di tali materiali.

Le regolamentazioni nazionali ed internazionali si evolvono verso specifiche sempre più stringenti per i prodotti di qualsiasi natura e per i relativi processi produttivi. La necessità di strumentazioni e metodiche per la misurazione affidabile di parametri chimici è diventata quindi di particolare rilievo. A questo scopo, l'utilizzo della sensoristica amperometrica comporta numerosi vantaggi nella quantificazione di specie chimiche disciolte/sospese rispetto all'applicazione di tecniche analitiche convenzionali, quali quelle ottiche: alte prestazioni in termini di limite di rilevabilità, ampiezza dell'intervallo di linearità, selettività e possibilità di operare in matrici complesse (anche su campioni torbidi e semisolidi) senza la necessità di pretrattamenti o aggiunta di reagenti. Inoltre, la sensoristica amperometrica è caratterizzata da basso costo, semplicità costruttiva e di utilizzo, velocità di risposta, eventuale portabilità della relativa strumentazione e possibilità di misurazioni on-line e in-line. La cella di misura è basata su un circuito a tre elettrodi, comandato da un potenziostato, in cui le diverse specie chimiche presenti in soluzione sono ossidate o ridotte sulla superficie dell'elettrodo di lavoro a specifici valori di potenziale. Questi dipendono da diversi parametri, tra i quali la natura dell'elettrodo stesso. I responsi sono funzione della forma d'onda del potenziale applicato (lineare o pulsato); a condizione che la metodica di misura sia stata adeguatamente definita, l'intensità della

corrente che fluisce nel circuito durante l'ossidazione o la riduzione degli analiti è proporzionale alla loro concentrazione.

Lo sviluppo di nuovi sensori amperometrici con prestazioni eccellenti richiede l'utilizzo di materiali e/o ricoprimenti elettrodici di nuova concezione e realizzazione. Nel caso di elettrodi modificati, infatti, la superficie elettrodica acquisisce particolari proprietà che dipendono dalle caratteristiche dei componenti utilizzati [1]. Quando la modifica del substrato richiede l'impiego di due o più componenti si parla di materiale composito. È ben noto dalla letteratura che si può verificare l'attivazione di un effetto sinergico tra i diversi componenti ancorati all'elettrodo a formare un materiale composito. Infine, a seconda della matrice di analisi, può essere critica anche la dimensione dell'elettrodo: l'impiego di microelettrodi è diffuso in alcuni settori, molto meno in altri, in cui potrebbe dare risposta a diverse problematiche analitiche. In particolare, essi risultano in grado di operare in mezzi a conducibilità molto bassa e la corrente capacitiva, fonte di 'rumore' nelle applicazioni elettroanalitiche, risulta fortemente ridotta.

Elettrodi con materiali nanostrutturati

Tra i possibili ricoprimenti elettrodici, negli ultimi anni sono risultati di grande interesse polimeri redox e polimeri conduttori, grazie alle loro proprietà anti-passivanti e, in parte, elettrocatalitiche.

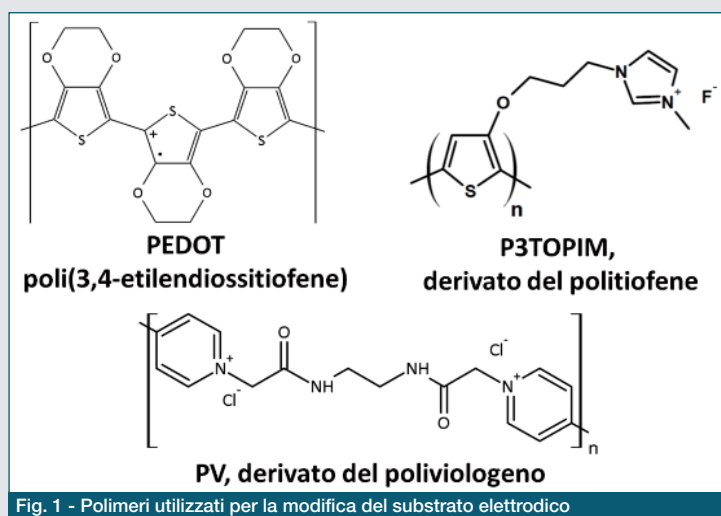


Fig. 1 - Polimeri utilizzati per la modifica del substrato elettrochimico

Per quanto riguarda i polimeri redox, abbiamo scelto un derivato del poliviologeno (PV) di sintesi originale (Fig. 1) [2]. I polimeri redox sono caratterizzati da siti redox localizzati, di natura organica o inorganica; reazioni redox tra centri simili adiacenti inducono la percolazione di carica nel polimero: una certa carica, ovvero un potenziale, all'interfaccia substrato/polimero è trasmessa all'interfaccia polimero/soluzione, attivando così l'ossidazione o la riduzione di specie nella soluzione stessa. I polimeri intrinsecamente conduttori (ICP) presentano per contro un esteso sistema di legami π -coniugati, in cui gli elettroni, quando le molecole siano parzialmente ossidate (p-doping) o ridotte (n-doping), risultano delocalizzati, conferendo al materiale peculiari proprietà elettriche e ottiche. Tra i vari ICP, la scelta è caduta sui politiofeni, grazie alla loro elevata stabilità elettrochimica, così come alle ben note proprietà anti-passivanti ed elettrocatalitiche. Inoltre, la possibilità di introdurre gruppi funzionali specifici sul monomero che va poi a formare, per polimerizzazione chimica o elettrochimica, la catena polimerica, amplia le possibilità di attribuire alla superficie elettrochimica specifiche proprietà. Sono stati utilizzati due derivati politiofenici (Fig. 1), il poli(3,4-etilendiossitiófene) (PEDOT), ampiamente usato in diversi settori e disponibile commercialmente, e il P3TOPIM, un derivato di sintesi originale [3].

Le prestazioni di elettrodi modificati con la sola fase organica possono essere ulteriormente migliorate per inserimento nella matrice polimerica di funzionalità metalliche, ad esempio sotto forma di nanoparticelle (NP). Sono state sintetizzate e utilizzate NP di Au, protette da diversi agenti incapsulanti (ioni citrato, AuNP_{citr} e ioni cloruro, AuNP_{Cl}). Grazie alle ridotte dimensioni (<20 nm) che ne aumentano il rapporto superficie-volume ed alla forma poliedrica che incrementa il numero di atomi ad alta reattività in corrispondenza di difetti, quali spigoli e vertici, l'utilizzo delle AuNP sintetizzate porta ad un netto miglioramento delle proprietà elettrocatalitiche dei sensori. L'inserimento di diverse NP nel ricoprimento elettrochimico permette altresì di ottenere una grande varietà di materiali compositi nanostrutturati, capaci di ampliare le classi di analiti che possono essere determinate dai diversi sensori amperometrici realizzati.

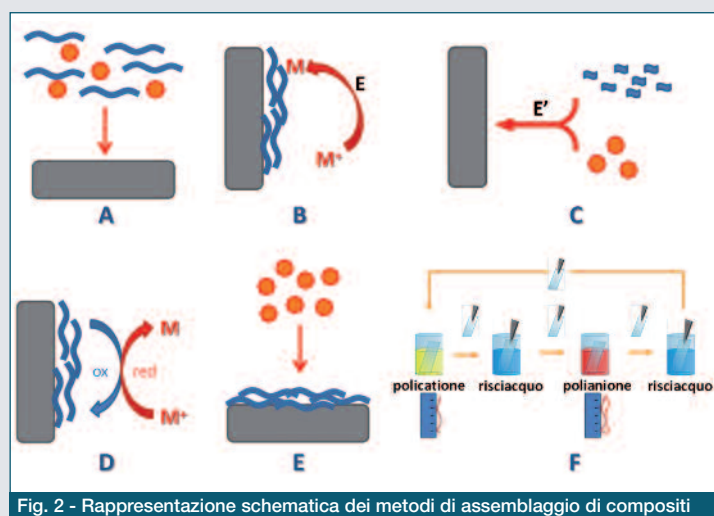


Fig. 2 - Rappresentazione schematica dei metodi di assemblaggio di compositi

In letteratura sono riportate varie tecniche per l'assemblaggio di materiali nanocompositi, a seconda dei componenti impiegati (Fig. 2); quelle da noi più utilizzate sono:

- polimero e NP sono depositati sulla superficie elettrochimica da un'unica soluzione, mediante spin coating o drop casting;
- NP sono depositate su elettrodo, preventivamente modificato da un derivato politiofenico elettrogenerato, per riduzione di una soluzione di sali di Au ad un opportuno potenziale;
- il processo di elettropolimerizzazione è condotto in una soluzione contenente, oltre al monomero e all'elettrolita di supporto, un'opportuna quantità di NP che, incapsulate da specie cariche negativamente, vengono inglobate nel polimero, che nasce sotto la forma parzialmente ossidata;
- l'elettrodo, preventivamente ricoperto da un derivato politiofenico elettrogenerato, è immerso in una soluzione di sali di Au che, per reazione redox spontanea con il polimero, sono ridotti a formare NP (deposizione electroless);
- NP preventivamente sintetizzate per via chimica sono depositate su elettrodo modificato da un derivato politiofenico elettrogenerato;
- deposizione layer-by-layer (LbL): l'interazione elettrostatica tra i due componenti con carica opposta viene sfruttata per l'ottenimento di multistrati polimero/NP.

Per studiare l'efficienza, soprattutto dal punto di vista elettrocatalitico, dei compositi utilizzati nello sviluppo dei sensori amperometrici, nonché comprenderne e prevederne il funzionamento e migliorarne le prestazioni, non si può prescindere da uno studio esaustivo delle caratteristiche e proprietà del materiale. Tutti i ricoprimenti elettrochimici sono quindi stati caratterizzati dal punto di vista morfologico e composizionale mediante tecniche spettroscopiche (UV-Vis-NIR) e microscopiche (SEM, TEM e AFM). È stata inoltre assemblata una cella per spettroelettrochimica nel campo UV-Vis-NIR su alcuni dei ricoprimenti ottenuti, in modo da ottenere simultaneamente informazioni spettroscopiche ed elettrochimiche, ovvero per monitorare mediante spettroscopia UV-Vis-NIR i mutamenti indotti nel polimero dal potenziale applicato al sottostante substrato. La stabilità del film di PEDOT a diversi pH è stata

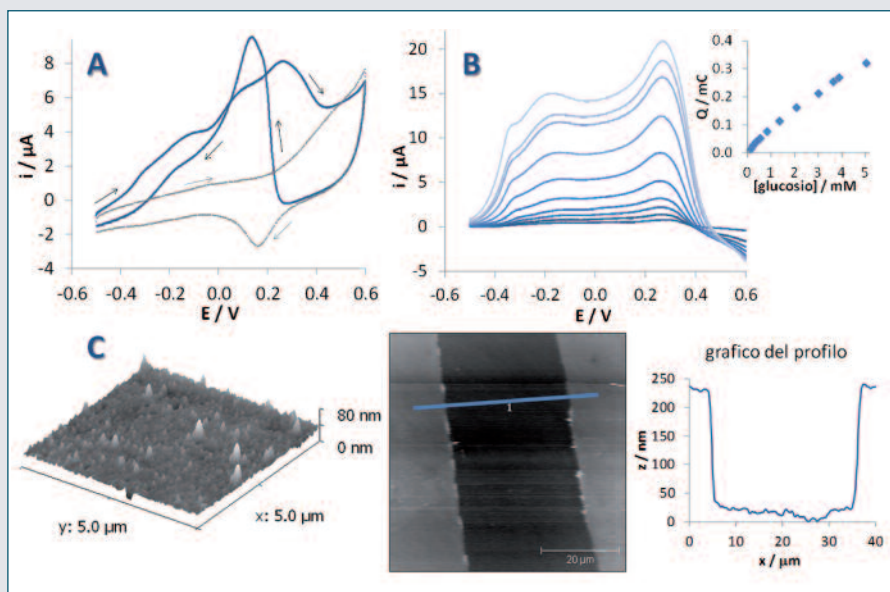


Fig. 3 - Caratterizzazione del materiale nanocomposito PEDOT/AuNP_{citr}

studiata mediante misure di spettroelektrochimica in riflettanza nell'intervallo spettrale UV-Vis e Raman [4].

Le prestazioni dei sensori amperometrici così ottenuti sono state studiate rispetto ad analiti scelti tra quelli di interesse in alcuni processi produttivi (per esempio acqua ossigenata nei processi di sbiancamento e disinfezione) e ad alcuni analiti presenti in matrici alimentari, quali vitamine (per esempio acido ascorbico), carboidrati (per esempio glucosio, fruttosio e saccarosio) ed alcoli a basso peso molecolare (metanolo ed etanolo). Il monitoraggio di queste ultime sostanze è particolarmente importante in ambito alimentare e biologico; la definizione di materiali elettrochimici adatti può anche giovare di quanto realizzato nel settore delle celle a combustibile, in cui molti di essi, in anni più o meno recenti, hanno svolto un ruolo importante. Tali analiti, difficili da monitorare mediante l'utilizzo di sensori amperometrici che impieghino materiali convenzionali a causa delle loro ben note caratteristiche passivanti, possono essere spesso rilevati in modo affidabile e ripetibile mediante sensori basati su elettrodi modificati. Alcuni esempi sono riportati di seguito.

Un sensore basato sul nanocomposito PEDOT/AuNP

Allo scopo di sviluppare un sensore per la determinazione del glucosio si è studiato un materiale nanocomposito PEDOT/AuNP_{citr} in cui le NP sono state depositate mediante drop casting [5]. Un elettrodo di GC è stato modificato con PEDOT mediante elettrodeposizione galvanostatica, dopodiché una goccia di soluzione di AuNP_{citr} è stata depositata sul polimero. In questa procedura l'ancoraggio delle NP avviene non solo grazie all'alta affinità del loro nucleo metallico per gli atomi di S della catena politiofenica, ma anche per interazione elettrostatica delle NP incapsulate in un guscio carico negativamente con le catene cariche positivamente del polimero, che si trova in stato parzialmente ossidato. Sono stati studiati sistemi a diversa quantità di fase organica e di NP, al fine di ottenere il sensore con le migliori prestazioni nei con-

fronti dell'elettroossidazione del glucosio. La Fig. 3A riporta la voltammetria ciclica registrata con tale elettrodo modificato in una soluzione 1,3 mM di glucosio, rispetto al segnale registrato nel solo elettrolita di supporto. Sono presenti due picchi principali di corrente anodica, localizzati a -0,28 e +0,05 V, corrispondenti all'ossidazione del glucosio a gluconolattone ed alla successiva ossidazione del gluconolattone. La forma del voltammogramma è in accordo con il ben noto comportamento del substrato di Au in soluzioni acquose alcaline: ai potenziali positivi a cui si formano gli idrossidi di Au il substrato è elettrocataliticamente attivo, mentre l'attività crolla una volta che gli idrossidi vengono convertiti in ossidi. Lo stesso accade nella scansione di ritorno, in cui l'ossidazione del glucosio è permessa solo al raggiungimento di un certo potenziale, portando ad una forma peculiare del segnale voltammetrico. L'efficienza dell'elettrodo è stata studiata al variare

della concentrazione di glucosio: la corrente relativa ai due picchi di ossidazione aumenta all'aumentare della concentrazione (Fig. 3B). Vista la difficoltà nella deconvoluzione dei due picchi, e quindi nella stima della relativa intensità di corrente di picco, nella costruzione della curva di calibrazione in Fig. 3B è stata considerata la carica totale spesa per l'ossidazione del glucosio. L'andamento si discosta dalla linearità; peraltro, la natura complessa del meccanismo elettrochimico ben giustifica questo comportamento. In ogni caso, la buona ripetibilità dei risultati della calibrazione consentono di proporre la curva ottenuta come curva di taratura del sistema dispositivo/procedura.

Misure di morfologia superficiale, nonché di spessore del solo deposito di PEDOT (Fig. 3C) sono state condotte mediante microscopia AFM. Da notare che in letteratura sono noti ben pochi esempi di stima dello spessore di film polimerici sottili con tecniche alternative all'ellissometria; la tecnica AFM si è rivelata affidabile nell'intervallo di valori studiato (30÷250 nm).

Un sensore basato sul multistrato P3TOPIM/AuNP

Per ottenere materiali nanocompositi è stata utilizzata, tra le altre, la tecnica di deposizione layer-by-layer, per l'ottenimento di film multistrato. Tale tecnica si basa sull'interazione elettrostatica tra specie recanti cariche opposte: la deposizione sequenziale del multistrato è stata condotta immergendo il substrato in soluzioni contenenti alternativamente il policatione (per esempio il derivato politiofenico P3TOPIM, che reca una carica positiva nella catena laterale, o il polimero redox PV) e il componente recante carica opposta (in questo caso non un polimero ma una soluzione di NP incapsulate in gusci carichi negativamente). Le quantità dei due componenti depositati sull'elettrodo possono essere modulate mediante opportuno controllo dei parametri di deposizione, quali concentrazione, forza ionica, tempo di immersione e numero di strati.

Nel caso del derivato politiofenico P3TOPIM, sono stati preparati su un

elettrodo di Au multistrati contenenti NP di Au incapsulate in ione citrato. Lo spessore scelto è stato quello pari a 10 bistrati polimero-NP, a formare il multistrato (P3TOPIM/AuNP_{citr})₁₀ [6]. L'effettiva crescita del deposito per strati successivi, come risultante dalla modifica di alcuni dei parametri di deposizione, è stata seguita mediante spettroscopia UV-Vis, come riportato in Fig. 4A.

La caratterizzazione mediante microscopia TEM (Fig. 4B) ha permesso inoltre di confermare che il ricoprimento ottenuto presenta una notevole quantità di NP ben disperse nella matrice organica, nella quale non subiscono coalescenza. Uno dei maggiori problemi riguardanti l'uso delle NP, infatti, risiede nella loro scarsa stabilità al variare dell' intorno chimico: fenomeni di coalescenza e aggregazione, che portano alla perdita delle proprietà elettrocatalitiche, devono essere accuratamente evitate.

Le effettive prestazioni elettrocatalitiche sono state testate nei confronti dell'ossidazione dell'acido ascorbico, scelto come specie benchmark, spesso impiegato a tale scopo e da considerare quindi una sorta di 'standard' in confronti di efficienza di sensori amperometrici. In Fig. 4C è evidente come, rispetto al segnale voltammetrico dell'elettrodo non modificato, quello relativo al multistrato (P3TOPIM/AuNP_{citr})₁₀ presenti uno spostamento del picco verso potenziali di ossidazione meno anodici, accompagnato da un innalzamento della corrente di picco.

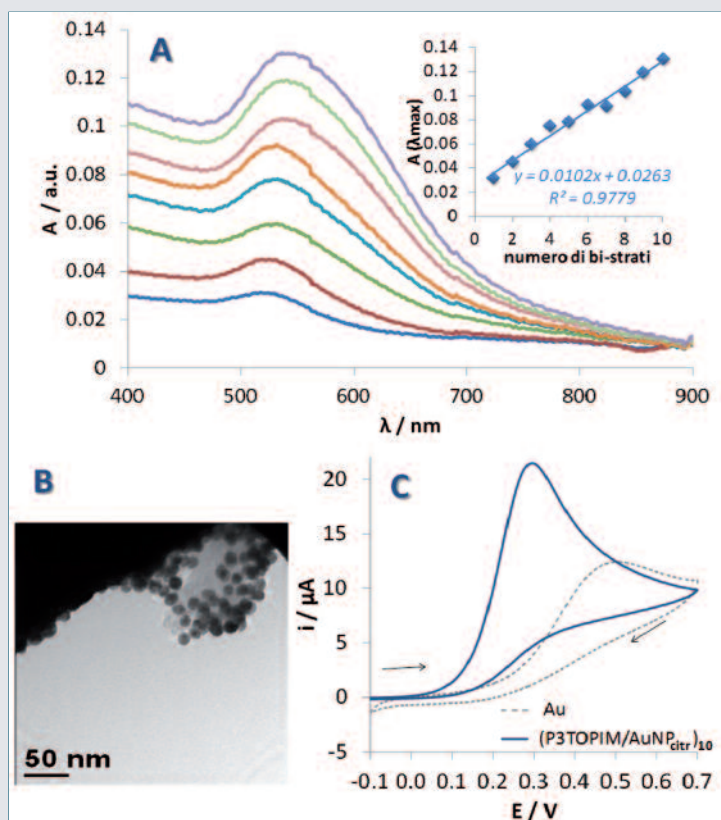


Fig. 4 - Caratterizzazione del multistrato (P3TOPIM/AuNP_{citr})₁₀

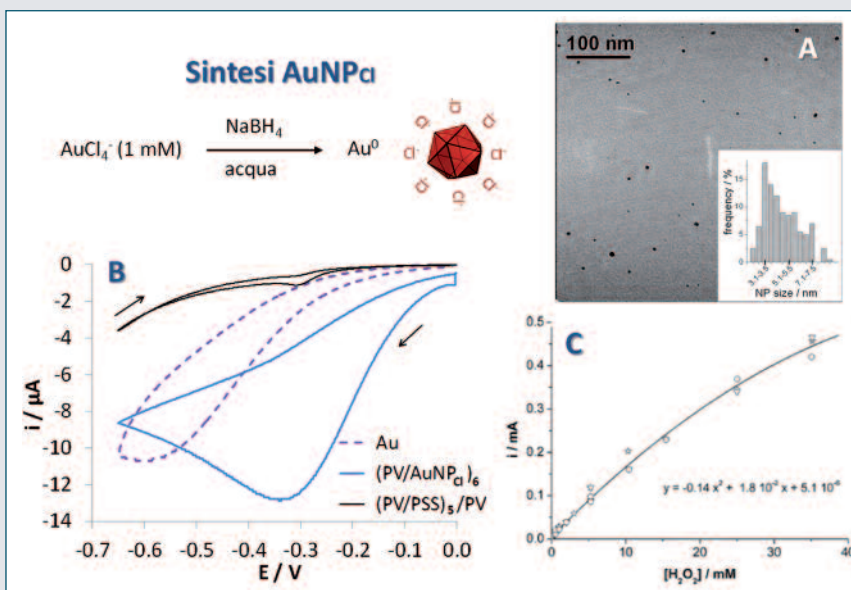
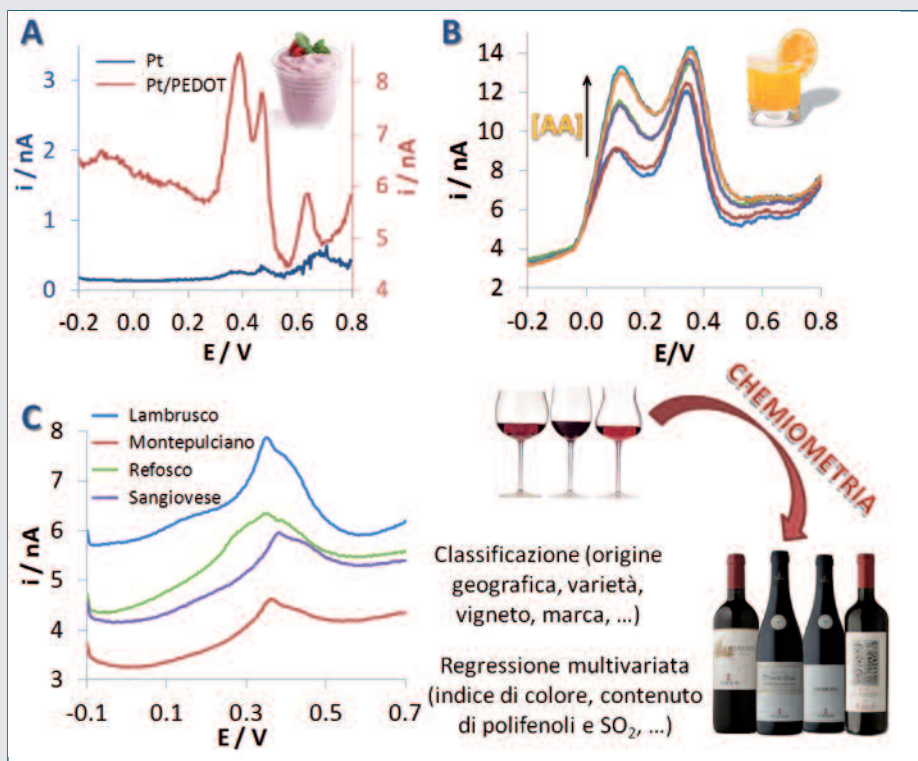


Fig. 5 - Caratterizzazione del multistrato (PV/AuNP_{Ci})₆

Un sensore basato sul multistrato PV/AuNP

Con la medesima metodologia preparativa è stato sviluppato un ulteriore sistema, di notevole potenziale interesse dal punto di vista applicativo per la determinazione dell'acqua ossigenata. Un elettrodo di Au è stato modificato con un multistrato (PV/AuNP_{Ci})₆ mediante tecnica LbL [7]. Studi precedenti su ricoprimenti elettrodi a base di PV e AuNP [2] avevano confermato l'effettivo incremento delle prestazioni in termini di attivazione di processi elettrocatalitici, riconducibile alla sinergia tra i due materiali. Per incrementare ulteriormente le prestazioni del sensore si è scelto di ridurre la dimensione delle NP, rispetto alle AuNP_{citr}, che presentano un diametro di 14 ± 1 nm, per aumentarne la reattività. Prendendo come 'base' una metodica riportata in letteratura, è stata messa a punto una procedura di sintesi per ottenere AuNP di diametro inferiore ai 5 nm. Le AuNP_{Ci} così ottenute sono state caratterizzate per via spettroscopica e microscopica; in Fig. 5A è riportata un'immagine TEM e la distribuzione dimensionale delle NP. Anche in questo caso sono stati provati diversi parametri sperimentali di deposizione delle NP sul substrato conduttore, al fine di modulare le caratteristiche del sistema ed ottenere un ricoprimento che contenesse un elevato carico di AuNP_{Ci} disperse nella matrice organica. Le prestazioni elettrocatalitiche del sensore amperometrico ottenuto risultano evidenti se confrontate con quelle dell'elettrodo non modificato e con quelle di un elettrodo contenente il solo poliviologeno: il segnale voltammetrico registrato in una soluzione 1 mM di H₂O₂ (Fig. 5B) mostra un netto spostamento del picco verso potenziali di riduzione meno catodici ed un evidente aumento della corrente di picco. In Fig. 5C si riporta infine una curva di calibrazione ottenuta per diverse concentrazioni di H₂O₂, ottenuta mediante aggiunte casuali di analita; analoghe curve, costruite con diversi elettrodi modificati, hanno permesso di stabilire l'alta riproducibilità del sistema, nonché l'assenza di fenomeni di passivazione o di una significativa degradazione dell'elettrodo quando si eseguono diverse misure successive.



Elettrodi e microelettrodi in matrice reale - Lingue elettroniche

Un ulteriore oggetto della ricerca ha riguardato studi preliminari sull'applicazione di microelettrodi modificati nell'analisi di matrici alimentari quali vino, succhi di frutta e yogurt.

L'utilizzo di tali microelettrodi modificati consente l'analisi in matrici complesse o ad elevata viscosità [8]. In Fig 6A si riportano i segnali voltammetrici relativi a microelettrodi di Pt nudo o modificato con PEDOT, registrati in yogurt. Il voltammogramma relativo all'elettrodo modificato mostra picchi meglio definiti ed una densità di corrente superiore; inoltre, è da sottolineare il fatto che misure eseguite nelle stesse condizioni con elettrodi di Pt di dimensioni convenzionali portano a segnali caratterizzati da un elevato rumore e ad un rapido avvelenamento della superficie elettrodica, nonché affetti da caduta ohmica non rimediabile. Si è inoltre dimostrata la possibilità di quantificare, mediante microelettrodi modificati, l'acido ascorbico in una matrice complessa come il succo di frutta. A tale proposito, la Fig. 6B mostra il segnale voltammetrico registrato in un succo d'arancia in seguito all'aggiunta di quantità note di acido ascorbico.

Inoltre, quando tali elettrodi sono utilizzati come sensori solo parzialmente selettivi, i segnali elettrochimici ottenuti possono costituire una sorta di 'impronta digitale' della matrice analizzata.

Essi possono essere elaborati mediante analisi chemiometrica per effettuare una classificazione di vari campioni (oggetti) in diverse classi (categorie) differenti tra loro per una caratteristica sulla base della quale è stato costruito un modello.

Ancora, con opportune tecniche di regressione multivariata, può essere possibile correlare i responsi voltammetrici al valore di un parametro chimico o fisico della matrice.

Elettrodi di Pt modificati con PEDOT sono stati utilizzati come sensori non-specifici per l'analisi cieca di succhi di frutta (di differenti frutti e diverse marche) e nella discriminazione di vini rossi di diverse varietà [9, 10]. Sulla base di questi risultati lo studio è stato esteso, con soddisfacenti risultati preliminari, all'utilizzo di elettrodi e microelettrodi di Pt modificati con PEDOT, allo scopo di: i) ottenere una classificazione di vini rossi in base a varietà, origine geografica, vigneto, marca, ecc.; ii) correlare i segnali voltammetrici a parametri chimico-fisici come indice di colore, contenuto di polifenoli e SO_2 , ecc.

In Fig. 6C si riportano alcuni voltammogrammi esemplificativi registrati su campioni di quattro differenti varietà di vini rossi.

Bibliografia

- [1] R. Seeber, F. Terzi, *J. Solid State Electrochem.*, 2011, **15**, 1523.
- [2] F. Terzi, B. Zangognini *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 4868.
- [3] A. Vinikanoja *et al.*, *Langmuir*, 2006, **22**, 6078.
- [4] B. Zangognini *et al.*, *Polym. Degrad. Stab.*, 2011, **96**, 2112.
- [5] F. Terzi, B. Zangognini *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2011, **56**, 3575.
- [6] B. Zangognini *et al.*, *J. Solid State Electrochem.*, 2011, **15**, 2395.
- [7] C. Zanardi, B. Zangognini *et al.*, *Sens. Act. B*, 2010, **144**, 92.
- [8] L. Pigani, B. Zangognini *et al.*, *Electroanalysis*, 2012, **24**, 1340.
- [9] V. Martina *et al.*, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, **387**, 2101.
- [10] L. Pigani *et al.*, *Food Chem.*, 2011, **129**, 226.

ABSTRACT

Innovative Amperometric Sensors

In recent years nanocomposite materials are used for the modification of conventional electrode materials for the development of amperometric sensors. Great attention is addressed to the use of conducting polymers such as polythiophenes. Their electrocatalytic performances can be enhanced by the inclusion of metal functionalities, such as gold nanoparticles, inside the organic matrix, in order to widen the number of classes of analytes that can be effectively detected.