

## PRINCIPI ED APPLICAZIONI DEI SENSORI ELETTROCHIMICI

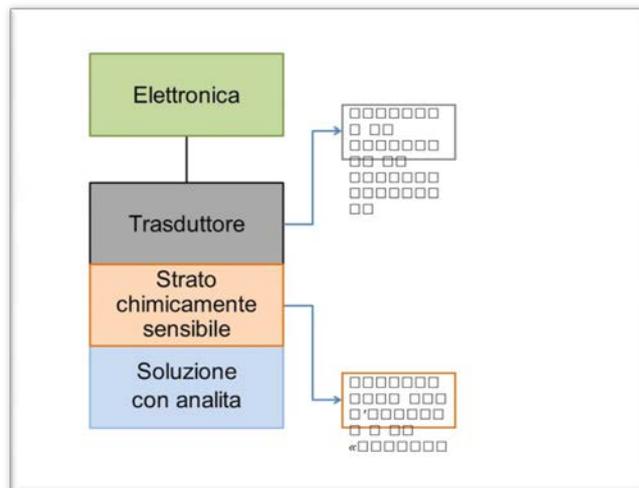
Ornella Abollino<sup>a</sup>, Agnese Giacomino<sup>b</sup>,  
Mery Malandrino<sup>a</sup>, Carmela La Gioia<sup>a</sup>,  
Rosanna Toniolo<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Dipartimento di Chimica, Università  
di Torino

<sup>b</sup>Dipartimento di Scienza e Tecnologia  
del Farmaco, Università di Torino

<sup>c</sup>Dipartimento di Scienze degli Alimenti,  
Università di Udine

[ornella.abollino@unito.it](mailto:ornella.abollino@unito.it)



Si descrive il principio di funzionamento, le applicazioni ed i recenti sviluppi nel campo dei sensori potenziometrici, voltammetrici-amperometrici e conduttimetrici, considerando sia i dispositivi commerciali sia quelli disponibili a livello di laboratorio di ricerca.

### Principles and Applications of Electrochemical Sensors

This work deals with functioning principles, applications and recent developments in the field of potentiometric, voltammetric-amperometric and conductimetric sensors, taking into account both commercial products and devices available at the research laboratory level.

L'attività di ricerca e sviluppo nel campo dei sensori è cresciuta moltissimo negli ultimi decenni e le applicazioni di questi dispositivi nella vita quotidiana, nell'industria e nella ricerca aumentano di anno in anno. I sensori possono essere definiti come l'insieme di uno strato chimicamente sensibile, che modifica le proprie proprietà per interazione con uno o più analiti, e di un trasduttore, che trasforma tale modificazione in un segnale misurabile. Quando lo strato sensibile è un'entità biologica, ad esempio un enzima, un anticorpo o un frammento di DNA, si parla di biosensori.

I sensori elettrochimici sono classificabili in potenziometrici, amperometrici-voltammetrici e conduttimetrici, a seconda del segnale fornito dal trasduttore. All'interno di ciascuna classe i sensori differiscono per la natura dello strato sensibile, il modo in cui esso è immobilizzato sul trasduttore, la tipologia di analita determinabile, la struttura globale e la modalità di elaborazione del segnale. Per la determinazione di molti analiti si sfruttano reazioni chimiche note, come la formazione di complessi di ioni metallici o l'ossidazione di una sostanza organica catalizzata da un enzima. Lo strato sensibile può essere immobilizzato con vari meccanismi: formazione di legami chimici con il corpo del trasduttore, elettropolimerizzazione, adsorbimento o deposizione in fase vapore, oppure può essere incorporato all'interno di una membrana.

Dal punto di vista strutturale, i sensori possono essere costituiti da elettrodi convenzionali opportunamente funzionalizzati, o da dispositivi di piccole dimensioni realizzati con tecniche di *screen printing* o microelettronica; possono essere monouso o riutilizzabili, applicabili in laboratorio, in campo o per misure remote. La risposta analitica può essere qualitativa, semi-quantitativa o quantitativa. L'elaborazione dei dati può essere effettuata con le tecniche statistiche classiche o, nel caso di *arrays* di sensori, con procedure statistiche multivariate. Lo

stesso tipo di strato sensibile può essere accoppiato a più trasduttori, così come lo stesso analita può essere rivelato con meccanismi diversi.

In questo articolo descriveremo i principi di funzionamento dei sensori elettrochimici e le loro applicazioni in campo ambientale, alimentare e clinico. Prenderemo in considerazione sia i dispositivi commerciali, sia quelli disponibili per ora solo nei laboratori di ricerca, ma che nel prossimo futuro potrebbero trovare proficuo impiego come validi strumenti di controllo in numerosi settori applicativi. L'argomento è molto vasto e la nostra rassegna non potrà essere onnicomprensiva: per questo abbiamo citato nella bibliografia molte *reviews* utili per l'approfondimento.

### Il sensore ideale non esiste, ma...

Il sensore ideale dovrebbe avere le caratteristiche tipiche di qualunque metodo di analisi strumentale affidabile:

- elevata selettività, cioè capacità di rispondere solamente alla concentrazione dell'analita senza risentire di interferenze da parte degli altri componenti presenti nei campioni o, più realisticamente, risentendone in modo limitato e controllabile;
- segnale proporzionale alla concentrazione di analita nel campione;
- elevata sensibilità e bassi limiti di rivelabilità;
- rapidi tempi di risposta;
- assenza di effetti memoria, o presenza di effetti memoria facilmente rimovibili, e possibilità di riutilizzo.

Inoltre un sensore dovrebbe essere piccolo e semplice da utilizzare.

Non sempre i sensori reali hanno queste caratteristiche, anzi spesso soffrono di effetti matrice, oppure non offrono una risposta quantitativa: tuttavia in numerose circostanze si sono trovate le condizioni per il loro utilizzo anche in assenza di uno o più dei requisiti sopra elencati, come si vedrà negli esempi sotto riportati.

### Sensori potenziometrici

La risposta del trasduttore nei sensori potenziometrici (Fig. 1) è una differenza di potenziale dipendente dalla concentrazione di analita.

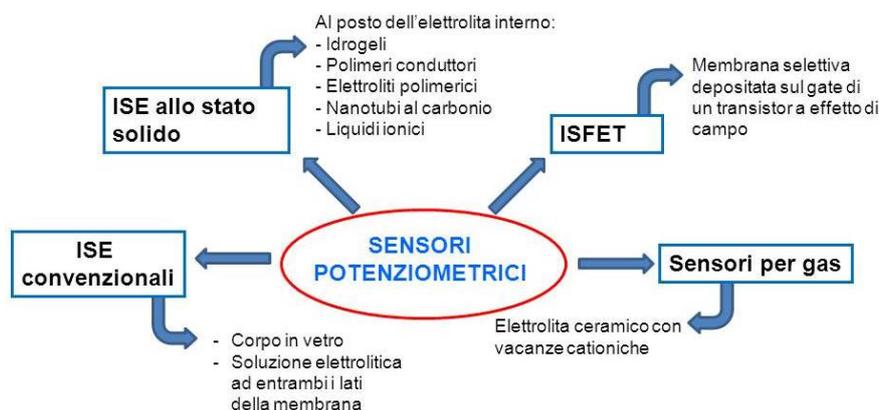


Fig. 1

Il sensore potenziometrico più noto ed utilizzato è l'elettrodo ionoselettivo (ISE) per la misura del pH, in cui lo strato sensibile è una membrana a base di silicati in grado di legarsi allo ione idrogeno. Esistono inoltre ISE dedicati alla determinazione di anioni (fluoruri, cloruri, nitrati, solfuri...), cationi (sodio, calcio, piombo, argento...), gas (CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, rivelati da variazioni di pH) e sostanze organiche

(urea, glucosio, acetilcolina..., rilevate da variazioni di pH o della concentrazione di altri ioni con l'ausilio di enzimi). Negli ISE convenzionali la membrana separa una soluzione interna, a concentrazione nota e costante di analita, dalla soluzione del campione; il segnale analitico dipende dalla separazione di carica generata dalla presenza di diverse quantità di ioni dell'analita (o di una specie ad esso correlata) legate, mediante scambio ionico, complessazione o altri meccanismi, ai due lati della membrana stessa. Le case produttrici offrono ISE adatti alla determinazione di alcune decine di analiti, applicabili all'analisi di acque naturali e di scarico, estratti di suolo, alimenti e bevande, prodotti farmaceutici; in campo clinico, gli ISE sono utilizzati per determinare gli ioni  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  nel sangue. Inoltre sono in vendita *kit* per l'autocostruzione di membrane ed il loro inserimento in un elettrodo; molti laboratori di ricerca sviluppano ISE per la determinazione di vari analiti<sup>1,2</sup>.

La tendenza attuale è di eliminare l'elettrolita interno e ottenere sensori allo stato solido.

I primi tentativi risalgono agli anni Settanta con i *Coated Wire Electrodes*, nei quali una membrana viene depositata su un filo o su un disco di materiale conduttore (platino, argento, grafite...). Tuttavia questi dispositivi si sono rivelati instabili, probabilmente a causa dell'interfacciamento diretto di un conduttore ionico (la membrana) con un conduttore elettronico. Per questo negli ultimi decenni sono stati sviluppati sensori contenenti uno strato di materiale in grado di agire da tramite tra i due conduttori<sup>3</sup>. I materiali più utilizzati sono i geli (nei quali il liquido non è eliminato, ma intrappolato nella matrice del gelo), i nanotubi di carbonio ed i polimeri conduttori. Questi ultimi sono polimeri (per esempio polipirrolo, politiofene, poliparafenilene, polianilina) che contengono legami  $\pi$ -greco coniugati e, in seguito a ossidazione o riduzione, acquistano un'elevata conducibilità<sup>4</sup>. Altri composti utilizzati come trasduttori sono i liquidi ionici, costituiti da composti interamente ionici, liquidi a temperature minori di 100 °C. I cationi più comuni nei liquidi ionici sono imidazolio, piridinio, fosfonio, tetraalchilammonio, che si possono combinare con anioni come tetrafluoroborato, esafluorostato, tiocianato. Il loro utilizzo in campo elettrochimico sta aumentando grazie alle loro proprietà: elevata conducibilità, buona capacità di solvatazione, bassa volatilità, bassa tossicità, ampio intervallo di potenziale utile e buona stabilità elettrochimica.

A nostra conoscenza, esistono ISE allo stato solido commerciali contenenti gel o elettroliti commerciali, mentre sensori basati su altri materiali sono stati sviluppati a livello di laboratorio di ricerca<sup>5</sup>.

Citiamo alcuni esempi: sensori allo stato solido contenenti uno strato di poli-(3,4-etilendioossitiofene) (PEDOT) sono stati utilizzati per la determinazione di Pb in acque naturali, mentre il poli-3-ottiltiofene (POT) è stato applicato come modificatore per determinare  $\text{Pb}^{2+}$  nel suolo<sup>3</sup>. Strati di nanotubi di carbonio sono stati usati come contatto solido per la determinazione di  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ , idrocarburi aromatici, biomolecole<sup>3</sup>.

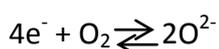
Nel settore degli ionofori (specie immobilizzate nello strato sensibile in grado di reagire con gli analiti) si ricercano composti selettivi e applicabili alla determinazione di nuovi analiti. Ricordiamo qui i polimeri a stampo molecolare (*Molecular Imprinted Polymers*, MIP), preparati in presenza di uno stampo (*template*) identico all'analita di interesse. Dopo la rimozione del *template*, i MIP hanno cavità superficiali complementari nella forma all'analita e sono in grado di legarlo in modo selettivo. Essi possono essere dispersi nella matrice polimerica della membrana sotto forma di particelle, oppure costituire direttamente la membrana. Ionofori di tipo MIP sono stati applicati alla determinazione di atrazina e di composti di interesse farmaceutico, come l'acido ascorbico<sup>6</sup>. Numerosi ISE monouso sono stati ottenuti con la tecnica *screen printing*<sup>7</sup>, ma a nostra conoscenza non sono commercializzati. È stato addirittura creato un sensore *screen printed* applicabile sulla pelle come un tatuaggio per la determinazione dell'ammonio nel sudore<sup>8</sup>.

Un altro approccio alla determinazione potenziometrica di specie in soluzione è rappresentato dagli elettrodi ionoselettivi a effetto di campo (ISFET), nei quali lo strato di materiale sensibile è depositato sul *gate* di un transistor MOSFET (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*). In

questi dispositivi si sfrutta il fatto che la corrente tra emettitore (*source*) e collettore (*drain*) è modulata dal potenziale della base (*gate*), il quale a sua volta dipende dalla concentrazione dell'analita legato al materiale sensibile. Questi dispositivi sono disponibili in commercio e vengono applicati soprattutto alla determinazione del pH in alimenti liquidi, come il latte, perché non contengono parti in vetro che potrebbero costituire un problema per la sicurezza.

Altri sensori, non potenziometrici, basati su transistor, presentano un film di semiconduttore organico, ad esempio pentacene, polianilina, poli(3-esiltiofene), che collega *source* e *drain* (*Organic semiconductor Field Effect Transistors*, OFET)<sup>9</sup>. La corrente tra *source* e *drain* dipende dal potenziale del *gate* e dalle caratteristiche del semiconduttore, che variano in seguito all'adsorbimento di analiti, ed è quindi proporzionale alla concentrazione di questi ultimi. Questi tipi di sensore sono stati utilizzati per rivelare sostanze molto diverse tra loro: composti organici volatili, ossidi di azoto, pH, anioni e cationi inorganici<sup>10</sup>. Funzionalizzando il semiconduttore organico con un'opportuna entità biologica sono stati realizzati biosensori per la determinazione di glucosio, DNA, cisteina. Questi dispositivi sono considerati molto promettenti per misure *Point-of-Care* (POC), cioè per analisi cliniche rapide e semplici effettuate negli studi medici, nelle farmacie o nel domicilio dei pazienti stessi. I semiconduttori organici funzionalizzati sono anche alla base dei sensori basati sui transistor organici elettrochimici (*Organic ElectroChemical Transistor*, OECT), nei quali lo strato di dielettrico presente nei FET è sostituito con un elettrolita contenente l'analita; la risposta analitica è data dalla corrente tra *source* e *drain* oppure dal potenziale del *gate*<sup>11</sup>.

Diversi sono i sensori potenziometrici con elettroliti ceramici, nei quali si sfrutta il fatto che gli ossidi di alcuni metalli (es. ZrO<sub>2</sub>), drogati con ossidi di elementi a numero di ossidazione minore, contengono vacanze cationiche, attraverso le quali possono spostarsi anioni come O<sup>2-</sup>. Il sensore di questo tipo più noto è la sonda lambda, utilizzata in numerose automobili<sup>12</sup>. È costituita da due elettrodi in platino separati da uno strato di ZrO<sub>2</sub> drogato con MgO: uno è in contatto con l'ossigeno atmosferico, preso come riferimento, l'altro è in contatto con i gas di scarico. Il sistema si comporta come una cella a concentrazione. Sul lato in contatto con l'ossigeno atmosferico avviene la reazione:



Lo ione O<sup>2-</sup> migra attraverso l'elettrolita solido e si scarica all'altro elettrodo:



Tra i due elettrodi si instaura una differenza di potenziale che dipende dal rapporto tra le pressioni parziali di O<sub>2</sub> nei due scomparti, quindi in definitiva dal tenore in ossigeno nel gas di scarico. Un aspetto interessante di questo sensore, dal quale dipende la sua applicabilità commerciale, è che non è utilizzato per misurare l'esatta concentrazione di ossigeno, ma solo per rilevarne l'allontanamento dal valore corrispondente al rapporto stechiometrico aria/combustibile, per il quale  $\lambda$  vale 1 ( $\lambda = [A/F]_{inst}/[A/F]_{stech}$ , dove A = aria, F = combustibile, inst = istantaneo, stech = stechiometrico). L'erogazione di carburante è regolata, sulla base del segnale del sensore, in modo da operare in corrispondenza di  $\lambda=1$ .

### Sensori voltammetrici-amperometrici

In questo tipo di sensori viene applicata una differenza di potenziale tra un elettrodo di lavoro ed un elettrodo di riferimento e si misura una corrente, generata in seguito ad una reazione di ossidoriduzione che coinvolge (direttamente o indirettamente) l'analita. La differenza di potenziale può essere variabile (voltammetria) o fissa (amperometria) (Fig. 2).

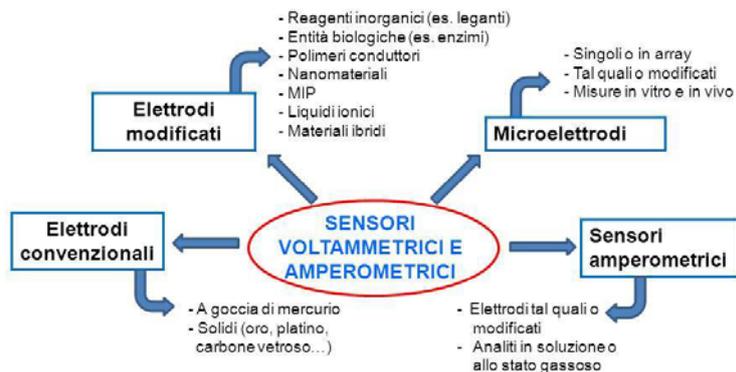


Fig. 2

Anche gli elettrodi convenzionali per voltammetria, sia solidi sia a goccia statica di mercurio, sono classificabili come sensori voltammetrici. La superficie elettrodica può essere modificata con un modificatore per rendere il sensore più selettivo e/o più sensibile, oppure per sostituire gli elettrodi a mercurio (vista la tossicità dell'elemento), o per realizzare un'elettrocatalisi. I modificatori possono essere:

- singoli reagenti, ad esempio leganti per la preconcentrazione di metalli, ed enzimi o altre entità biologiche per la determinazione di sostanze organiche naturali o di sintesi<sup>13,14</sup>. Quando il modificatore è un anticorpo, si parla di immunosensori<sup>15,16</sup>. Alcuni modificatori si dispongono sulla superficie elettrodica in modo ordinato a formare i cosiddetti *self assembled monolayers* (SAM): ad esempio i tioli formano SAM sugli elettrodi in oro, permettendo la preconcentrazione di ioni metallici<sup>17</sup>. I SAM possono essere ulteriormente modificati con opportuni gruppi funzionali<sup>18</sup>;
- polimeri conduttori, che impediscono la contaminazione (*fouling*) dell'elettrodo e/o esercitano un'azione elettrocatalitica (i sovrapotenziali per composti con trasferimento di carica poco reversibile sono abbassati ed i picchi sono più netti)<sup>19,20</sup>;
- polimeri a scambio ionico, come il Nafion, uno scambiatore cationico ampiamente utilizzato nei sensori per la preconcentrazione di specie cationiche e per ridurre l'adsorbimento di potenziali interferenti<sup>21</sup>;
- altri ricoprimenti polimerici permselettivi, come acetato di cellulosa o poli-*o*-amminofenolo, per discriminare potenziali interferenti di grandi dimensioni, ad esempio proteine<sup>22</sup>;
- materiali nanostrutturati, come nanoparticelle in oro per la determinazione di mercurio, arsenico e sostanze organiche<sup>23,24</sup>, nanotubi di carbonio e grafene<sup>25,26,27</sup>;
- film di bismuto, il cui uso in sostituzione dei film di mercurio, per la voltammetria di stripping anodico è in aumento<sup>28</sup>;
- MIP per la determinazione di sostanze organiche, come atrazine e acido cianurico<sup>29</sup>;
- materiali ibridi, costituiti da due o più componenti, ad esempio nanotubi di carbonio e polimeri conduttori<sup>30</sup> o nanoparticelle metalliche, grafite e liquidi ionici<sup>31,32</sup>. Il sensore può avere i vantaggi dei singoli componenti, oppure avere proprietà diverse, derivanti dalla sinergia tra i componenti stessi.

Il substrato degli elettrodi modificati è usualmente carbonio, sotto forma di carbone vetroso oppure di polvere di grafite miscelata con un liquido organico non conduttore come il Nujol o un liquido ionico (*graphite paste*). Sempre più spesso la modifica è effettuata su elettrodi *screen printed*, che hanno il vantaggio del basso costo, della relativa facilità di preparazione e della possibilità di utilizzo come sistemi monouso. Essi sono applicati per la determinazione di analiti sia inorganici, come Cu, Ag e Hg, sia organici, come epinefrina, benzochinone, benidina e DNA<sup>33,34,35</sup>.

A differenza degli ISE, i sensori *screen printed* per voltammetria sono disponibili in commercio. In Fig. 3 sono mostrate tre “generazioni” di sensori: a goccia di mercurio, solidi e *screen printed*. In generale, i sensori voltammetrici modificati sono stati applicati all’analisi di molte tipologie di campione: acque, suoli, particolato atmosferico, piante, animali, alimenti, bevande, farmaci, fluidi biologici.

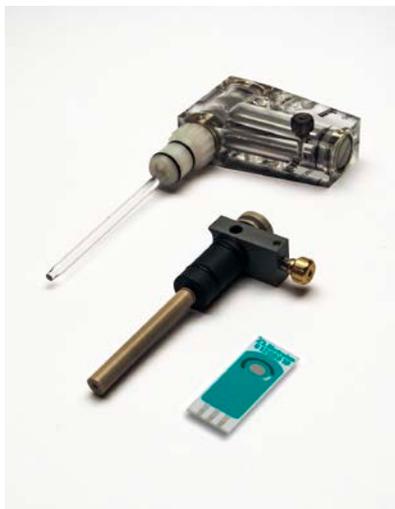


Fig. 3

Un’altra tipologia di sensori voltammetrici sono i microelettrodi che, grazie alle piccole dimensioni (tipicamente inferiori a 25  $\mu\text{m}$ ), hanno proprietà elettrochimiche diverse da quelle degli elettrodi convenzionali: corrente non dipendente dal tempo, anche in assenza di agitazione; migliore rapporto segnale/rumore;

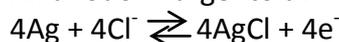
possibilità di utilizzo con sistemi a due elettrodi o in assenza di elettrolita di supporto. I microelettrodi sono disponibili in commercio, ma molti utilizzatori li preparano direttamente a partire da filamenti di platino o oro. In alcune applicazioni questi sensori sono ricoperti da un film di mercurio<sup>36</sup>, che rimane un ottimo materiale elettrodico, soprattutto per la determinazione di metalli. Sono stati anche sviluppati microelettrodi modificati con i materiali sopra elencati, ad esempio enzimi e polimeri conduttori<sup>37</sup>. Tra le applicazioni dei microelettrodi, ricordiamo la determinazione di elementi in traccia (As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn) in acque naturali, in vini e bevande alcoliche, ed il monitoraggio di sostanze di interesse biologico (es. dopamina, acido ascorbico ma anche ossigeno) in singole cellule o in tessuti e liquidi animali, *in vitro* ed *in vivo*. Poiché le correnti in gioco sono molto basse, spesso si utilizzano *arrays* di microelettrodi collegati in parallelo, in modo che la corrente risultante sia la somma delle singole correnti<sup>38</sup>. Ad esempio, un *array* di microelettrodi di iridio ricoperti di mercurio è stato installato in una sonda per la determinazione a distanza di metalli nelle acque di mare<sup>39</sup>.

Negli ultimi anni hanno fatto la comparsa anche *arrays* di nanoelettrodi, tal quali o ricoperti di modificatore. Un esempio di applicazione di questi dispositivi è la determinazione di arsenico in acque di mare<sup>40</sup>.

Esistono inoltre sensori amperometrici per la determinazione di singoli analiti o di classi di sostanze. Uno dei più utilizzati è la cella di Clark per la determinazione dell’ossigeno disciolto nelle acque. Essa è costituita da una membrana semipermeabile, attraverso la quale l’ossigeno raggiunge una cella contenente KCl con KOH e si riduce ad un elettrodo in platino secondo la reazione:



All’anodo in argento avviene la reazione:



La cella di Clark è installata in molte sonde multiparametriche per la determinazione delle caratteristiche generali delle acque (temperatura, pH, conducibilità, ossigeno disciolto, clorofilla). Esistono sonde commerciali per altri gas ossidabili ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{SO}_2$ , etc.) o riducibili (come  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_3$ ). Queste sonde non sono molto selettive, anche se è possibile ridurre le interferenze di altri gas applicando opportuni filtri. La scarsa selettività non ne preclude l'uso in particolari condizioni, ad esempio in ambienti di lavoro in cui si utilizzi una singola sostanza, oppure in rivelatori per gas tossici od infiammabili, in cui il compito del sensore è semplicemente quello di segnalare la presenza di tali sostanze oltre una certa soglia, indipendentemente dalla loro natura.

La ricerca di nuovi sensori per gas è rivolta in molte direzioni. Riportiamo alcuni esempi: l'uso di liquidi ionici in sistemi senza membrana per la determinazione di  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , tioli e fenoli<sup>41,42,43</sup> e lo sviluppo di materiali nanocompositi basati su Pt o Au per la determinazione di  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ <sup>44</sup>.

Un sensore amperometrico di vasta diffusione è il misuratore personale di glucosio nel sangue, mostrato in Fig. 4.



Fig. 4

Esso si basa su un meccanismo elettrocatalitico. Una goccia di sangue è depositata su una striscia contenente elettrodi *screen printed* monouso, uno dei quali è ricoperto con enzima glucosio ossidasi ed un mediatore (es. ferrocene). L'enzima catalizza l'ossidazione del glucosio; la forma ridotta dell'enzima viene ossidata dal mediatore, che a sua volta si riossida all'elettrodo producendo una corrente proporzionale alla concentrazione di glucosio. Un altro sensore amperometrico di interesse clinico, meno diffuso del precedente, permette la determinazione del tempo di coagulazione del sangue. Inoltre esistono in commercio dispositivi per misure POC abbinati a cartucce contenenti sensori potenziometrici ed amperometrici per la determinazione di parametri clinici nel sangue (es. pH,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , tempo di coagulazione).

L'ossidazione dell'etanolo ad acido acetico su un elettrodo di platino viene sfruttata in un sensore amperometrico per la misura dell'alcol nel respiro. Questo tipo di sensore, pur essendo disponibile in commercio, è meno diffuso degli etilometri conduttimetrici, trattati più avanti.

Infine ricordiamo i biosensori a inibizione, nei quali l'analita, in genere una sostanza tossica, inibisce l'azione di un enzima e di conseguenza influenza la concentrazione di una sostanza elettroattiva prodotta dall'enzima stesso e rivelata per via amperometrica. Questi dispositivi sono utilizzati per determinare pesticidi ed altre neurotossine, metalli pesanti ed alcaloidi, in alimenti e campioni di interesse ambientale, come acque ed estratti di suolo<sup>45</sup>.

### Sensori conduttimetrici

Nei sensori conduttimetrici (Fig. 5) si sfrutta la variazione di resistenza di un materiale quando viene in contatto con l'analita.

I sensori ad ossidi metallici, o sensori a semiconduttori, sono basati su ossidi semiconduttori, come  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

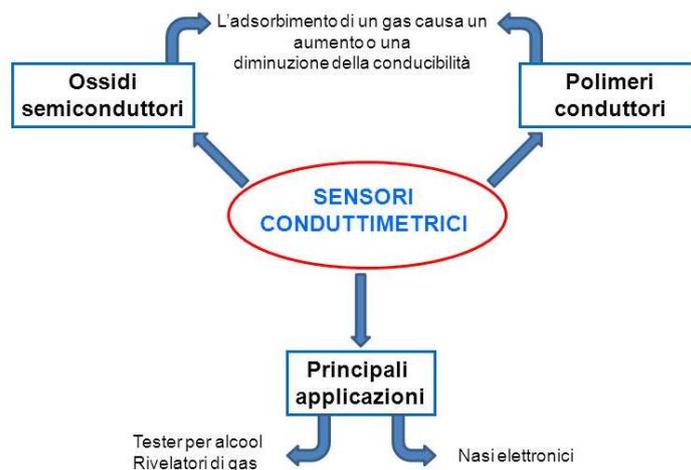


Fig. 5

Essi vengono portati ad alta temperatura e l'adsorbimento di un gas ossidabile o riducibile causa un aumento, o una diminuzione, degli elettroni presenti nella banda di conduzione, con conseguente variazione della conducibilità del materiale. In particolare per i gas riducenti si ipotizza un meccanismo a due stadi: adsorbimento di ossigeno per esposizione all'aria, con sottrazione di elettroni dal semiconduttore e formazione di  $O^-$ ; reazione del gas riducente con l'ossigeno adsorbito, con rilascio di elettroni ed aumento della conducibilità del materiale. Questi sensori hanno una bassa selettività perché rispondono a molti tipi di gas elettrondonatori (es.  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $H_2S$ ) o elettronaccettori (es.  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $NO_2$ ), ma questo non impedisce che siano ampiamente utilizzati per il monitoraggio di gas e la rilevazione di fughe in campo domestico e industriale. Anche i modelli di etilometro più diffusi sono basati sul medesimo principio, e mostrano un aumento di conducibilità in presenza di vapori di etanolo (Fig. 6).



Fig. 6

Altri sensori conduttimetrici si basano sullo stesso principio, ma sono costituiti da materiali di tipo diverso ed operano a temperatura ambiente. Polimeri conduttori come polianiline, polipirroli, politiofene sono utilizzati per il monitoraggio di molecole organiche polari come etanolo, metanolo e componenti degli aromi. Sono spesso utilizzati nei nasi elettronici, trattati più avanti. La ricerca sui sensori conduttimetrici si sta indirizzando verso l'utilizzo di nanomateriali, come nanofilamenti di ossidi metallici o forme nanostrutturate di carbonio, per la rivelazione di gas di varia natura, quali  $CO$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $NH_3$ , benzene, *persistent organic pollutants* (POPs)<sup>46,47</sup>.

### Nasi e lingue elettronici

Spesso si incontra l'esigenza di analizzare matrici complesse che richiedono la determinazione di molteplici componenti per poter pervenire ad una loro identificazione. Per rispondere a questa necessità, è in aumento l'utilizzo di *arrays* di sensori che rispondono a un'ampia varietà di sostanze accoppiati ad un sistema di elaborazione chemiometrica del segnale associato ad un *database* dei segnali di singole sostanze. Questi dispositivi sono utilizzati sia per identificare miscele di sostanze organiche volatili *in toto*, senza distinguere i singoli componenti ma

registrando una “impronta digitale” della miscela stessa, sia per determinare la concentrazione di singole specie volatili. I meccanismi di riconoscimento sfruttati sono di vario tipo: conduttimetrico (con polimeri conduttori od ossidi metallici semiconduttori), amperometrico, piezoelettrico, ottico (le due ultime tipologie esulano dall’argomento di questo articolo)<sup>48,49</sup>. L’elaborazione multivariata dei segnali dei singoli sensori è effettuata spesso con tecniche di *pattern recognition*, come l’analisi dei componenti principali, o con reti neurali. Con questo approccio si riesce ad ovviare alla selettività spesso scarsa di ciascun sensore. I nasi elettronici trovano applicazione principalmente in campo ambientale, per la rilevazione di sostanze pericolose, ed alimentare, per valutare la freschezza o la qualità di un alimento. Alcuni modelli sono disponibili in commercio.

Le lingue elettroniche funzionano con un analogo principio, ma sono finalizzate alla determinazione di analiti in soluzione<sup>50</sup>. I sensori utilizzati sono di tipo potenziometrico, voltammetrico e conduttimetrico. Esse sono meno diffuse rispetto ai nasi elettronici e sono soprattutto allo stadio di ricerca. Ad esempio, è stata sviluppata una lingua elettronica per l’analisi voltammetrica di vini elettrodi modificati con polimeri conduttori<sup>51</sup>.

### Futuri sviluppi

Questa panoramica sui sensori elettrochimici mostra come essi sfruttino un’ampia varietà di reazioni chimiche, di meccanismi di riconoscimento, di materiali e soluzioni costruttive. La ricerca sta proseguendo in tutti questi settori, e nei prossimi anni si attendono significativi avanzamenti nelle strategie di preparazione, rivelazione e calcolo. Una sfida importante sarà modificare una parte dei sensori sviluppati nei laboratori di ricerca, efficienti ma spesso troppo sofisticati per essere utilizzabili anche da operatori non esperti, per venire incontro alle esigenze del mercato, che richiede dispositivi robusti, riproducibili su vasta scala, semplici da preparare e da utilizzare e poco costosi.

In conclusione, ci attendiamo che nel futuro i sensori abbiano un ruolo sempre maggiore nella tutela dell’ambiente, della salute e, in generale, nella vita di tutti noi.

---

### Bibliografia

- <sup>1</sup>M. Guzinski *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, 2013, **791**, 1.
- <sup>2</sup>Y.R. Bazel’, *J. Anal. Chem.*, 2002, **57**, 1066.
- <sup>3</sup>A. Michalska, *Electroanalysis*, 2012, **24**, 1253.
- <sup>4</sup>U. Lange *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, 2008, **614**, 1.
- <sup>5</sup>D. Wei, A. Ivaska, *Anal. Chim. Acta*, 2008, **607**, 126.
- <sup>6</sup>D. Tonelli *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2011, **56**, 7149.
- <sup>7</sup>C. Zuliani, D. Diamond, *Electrochim. Acta*, 2012, **84**, 29.
- <sup>8</sup>T. Guinovart *et al.*, *Analyst*, 2013, **138**, 7031.
- <sup>9</sup>M.D. Angione *et al.*, *Mat. Today*, 2011, **14**, 424.
- <sup>10</sup>F. Marinelli *et al.*, *Sensors Actuat. B*, 2009, **140**, 445.
- <sup>11</sup>P. Lin *et al.*, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 34.
- <sup>12</sup>N. Docquier *et al.*, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2002, **28**, 107.
- <sup>13</sup>E.H. Asl *et al.*, *Talanta*, 2013, **115**, 74.
- <sup>14</sup>C. Baldoli *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, **585**, 197.
- <sup>15</sup>F. Ricci *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2012, **84**, 74.
- <sup>16</sup>M. Tomassetti *et al.*, *Electroanalysis*, 2012, **24**, 842.
- <sup>17</sup>D. Mundev *et al.*, *Electroanalysis*, 1996, **8**, 207.
- <sup>18</sup>M. Giannetto *et al.*, *Sensors Actuat. B*, 2011, **159**, 185.
- <sup>19</sup>R. Seeber *et al.*, *J. Solid State Electrochem.*, 2011, **15**, 1523.
- <sup>20</sup>C. Zanardi *et al.*, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2013, **405**, 509.
- <sup>21</sup>E. Desimoni *et al.*, *Electroanalysis*, 2012, **24**, 1481.
- <sup>22</sup>A. Guerrieri *et al.*, *Biosensors and Bioelectronics*, 2009, **24**, 1550.
- <sup>23</sup>O. Abollino *et al.*, *Electroanalysis*, 2008, **20**, 75.
- <sup>24</sup>A. Curulli *et al.*, *Electroanalysis*, 2012, **24**, 897.
- <sup>25</sup>K.R. Ratinac *et al.*, *Electroanalysis*, 2011, **23**, 803.

- <sup>26</sup>A. Radoi *et al.*, *Bioelectrochemistry*, 2009, **76**, 126.
- <sup>27</sup>D. Merli *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, 2012, **683**, 103
- <sup>28</sup>F. Arduini *et al.*, *Trends Anal. Chem.*, 2010, **29**, 1295.
- <sup>29</sup>M. Pesavento *et al.*, *Electroanalysis*, 2009, **21**, 604.
- <sup>30</sup>V. Pifferi *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2013, **98**, 199.
- <sup>31</sup>J.A. Muhammad *et al.*, *Biosens Bioel.*, 2011, **26**, 1775.
- <sup>32</sup>R. Toniolo *et al.*, *Electroanalysis*, 2007, **19**, 2141.
- <sup>33</sup>D. Voccia *et al.*, *Electroanalysis*, 2012, **24**, 882.
- <sup>34</sup>F. Arduini *et al.*, *Electroanalysis*, 2012, **24**, 743
- <sup>35</sup>L. Falcioia *et al.*, *Electroanalysis*, 2012, **24**, 767.
- <sup>36</sup>S. Daniele *et al.*, *Current Anal. Chem.*, 2008, **4**, 215.
- <sup>37</sup>L. Pigani *et al.*, *Electroanalysis*, 2012, **24**, 1340.
- <sup>38</sup>O. Ordeig *et al.*, *Electroanalysis*, 2007, **19**, 1973
- <sup>39</sup>J.A. Howell *et al.*, *Trends Anal. Chem.*, 2003, **22**, 828.
- <sup>40</sup>A. Mardegan *et al.*, *Electroanalysis*, 2012, **24**, 798.
- <sup>41</sup>R. Toniolo *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, 2012, **670**, 23
- <sup>42</sup>R. Toniolo *et al.*, *Electroanalysis*, 2012, **24**, 865
- <sup>43</sup>R. Toniolo *et al.*, *Lab on a Chip*, 2012, **12**, 153.
- <sup>44</sup>A. Baranov *et al.*, *Diam. Relat. Mater.*, 2007, **16**, 1365.
- <sup>45</sup>L. Campanella *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, 2007, **587**, 22.
- <sup>46</sup>E. Comini *et al.*, *Sensors Actuat. B*, 2013, **179**, 3.
- <sup>47</sup>E. Llobet *et al.*, *Sensors Actuat. B*, 2013, **179**, 32.
- <sup>48</sup>S. Sankaran *et al.*, *Sensors Actuat. B*, 2012, **171-172**, 1.
- <sup>49</sup>P. Pasini *et al.*, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2004, **378**, 76.
- <sup>50</sup>M. del Valle, *Electroanalysis*, 2010, **22**, 1539.
- <sup>51</sup>L. Pigani *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, 2008, **614**, 213.