

Università degli Studi di Torino



Ornella Abollino (Prof. Associato)
Mery Malandrino (Ricercatrice)
Agnese Giacomino (Assegnista)
Isabella Zelano (Dottoranda)
Sandro Buoso (Tecnico)
Carmela La Gioia (Tecnico)

Campi di indagine:

- Sviluppo e applicazione di sensori elettrochimici per voltammetria
- Sviluppo, ottimizzazione ed applicazione di procedure analitiche altamente sensibili
- Sviluppo di metodi di preconcentrazione
- Sviluppo di metodi di purificazione di soluzioni
- Sviluppo di metodi di bonifica di suoli inquinati
- Ottimizzazione e applicazione di procedure di frazionamento e speciazione
- Studi di biomonitoraggio mediante specie vegetali
- Studi di caratterizzazione di medicinali e campioni farmaceutici

Strumentazioni:

- Analizzatore voltammetrico
- Analizzatore voltammetrico automatizzato
- Spettrometro di massa ad alta risoluzione con sorgente a plasma ad accoppiamento induttivo (HR-ICP-MS)
- Spettrometro di emissione atomica a plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-AES)
- Spettrometro di assorbimento atomico con fornetto di grafite (GF-AAS)
- Apparato per analisi flow injection
- Spettrofotometro UV-vis
- Mineralizzatore a microonde

***Messa a punto di un sensore in oro nanostrutturato
per la determinazione del mercurio
mediante Voltammetria di Stripping Anodico***

- *Ottimizzazione di tutte le condizioni di analisi*
- *Applicazione per la determinazione del mercurio in campioni reali e in campioni certificati aventi differenti tipi di matrice*
- *Determinazione di metilmercurio in soluzioni acquose e studi di speciazione mercurio organico/mercurio inorganico*

Deposizione delle nanoparticelle d'oro

Substrato di carbone vetroso



- 1) Trattato con sospensione di allumina $0.3 \mu\text{m}$ in HPW for 1 min
- 2) Lavato tre volte con HPW ed etanolo
- 3) Asciugato con N_2

Soluzione d'oro

- 1) $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma > 49 % as Au)
- 2) Preparata soluzione di HAuCl_4 (50 mg/l) in HPW filtrata attraverso acetato di cellulosa da 0.45 mm

Deposizione delle nanoparticelle

Applicando un potenziale a -0.8 V per 6 min

Sensore nanostrutturato



- 1) Lavato con HPW
- 2) Lasciato in 0.1 M NaOH per 20 min
- 3) **Attivato**
Applicando un potenziale di $+0.6 \text{ V}$ per 60 s in 0.06 M HCl

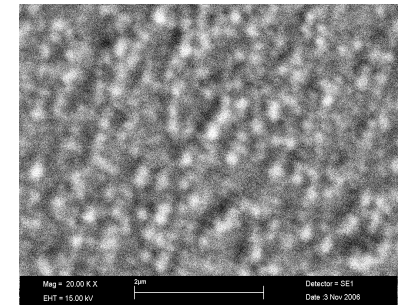


Immagine SEM
 $\text{Ø} = 125 \pm 25 \text{ nm}$

Condizioni ottimali di analisi

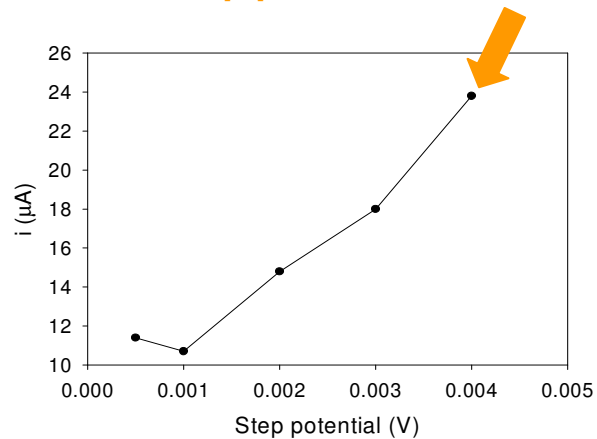
Elettrolita di supporto: HCl 60 mM

Tipo di scansione: Onde quadre

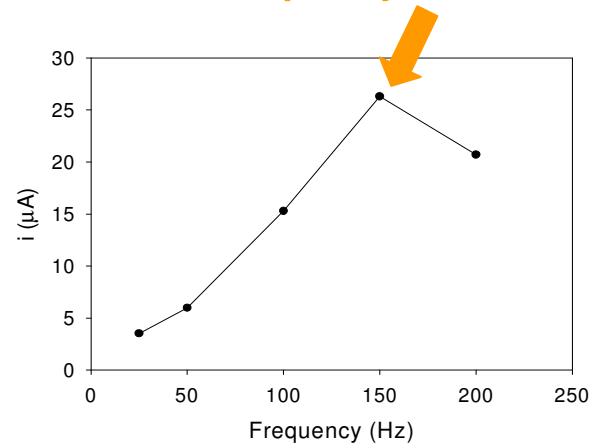
L'effetto delle condizioni di analisi è stato valutato su una soluzione contenente 20 $\mu\text{g/l}$ di Hg e valutando l'altezza e la forma del segnale ottenuto al variare di ciascun parametro

Deossigenazione: non necessaria

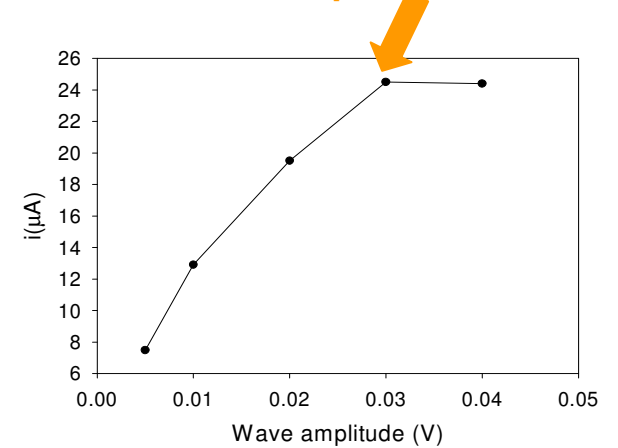
Step potential



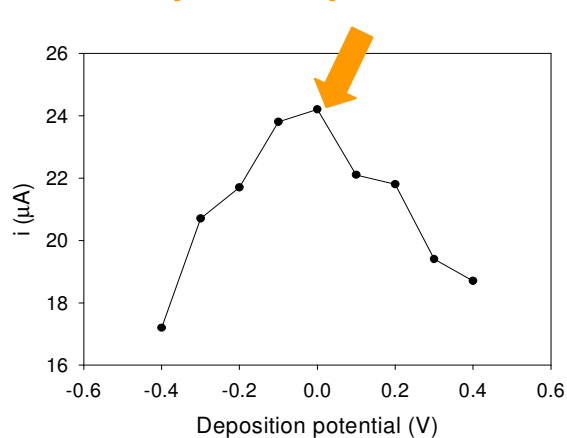
Frequency



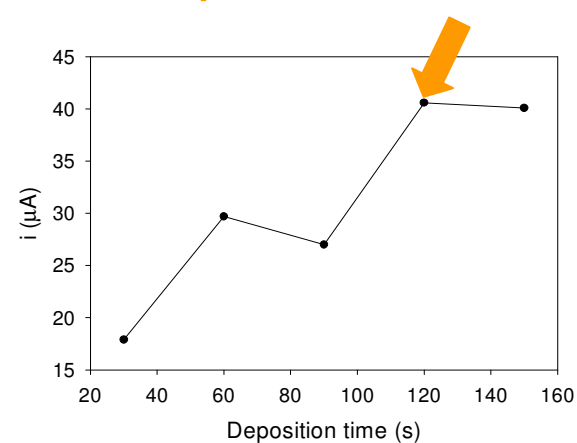
Wave amplitude



Deposition potential



Deposition time



Procedure

Pulizia della superficie attiva del sensore

Dopo ogni determinazione il sensore viene mantenuto in una miscela 0.2 M HClO₄ + 3 mM NaCl + 1 mM EDTA per 30 s a 0.80 V

Dissoluzione dello strato di nanoparticelle

Dopo 100 misurazioni, la sensibilità e la riproducibilità dell'elettrodo iniziano a peggiorare.



Dissoluzione dello strato di oro variando il potenziale da 0 V a 1.6 V in 6 M HCl

Sottrazione del background

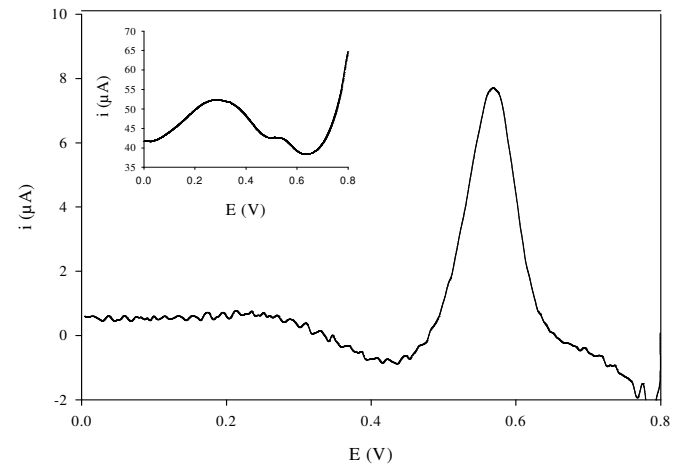
I voltammogrammi ottenuti durante determinazioni di Hg utilizzando sensori d'oro sono caratterizzati da un fondo elevato



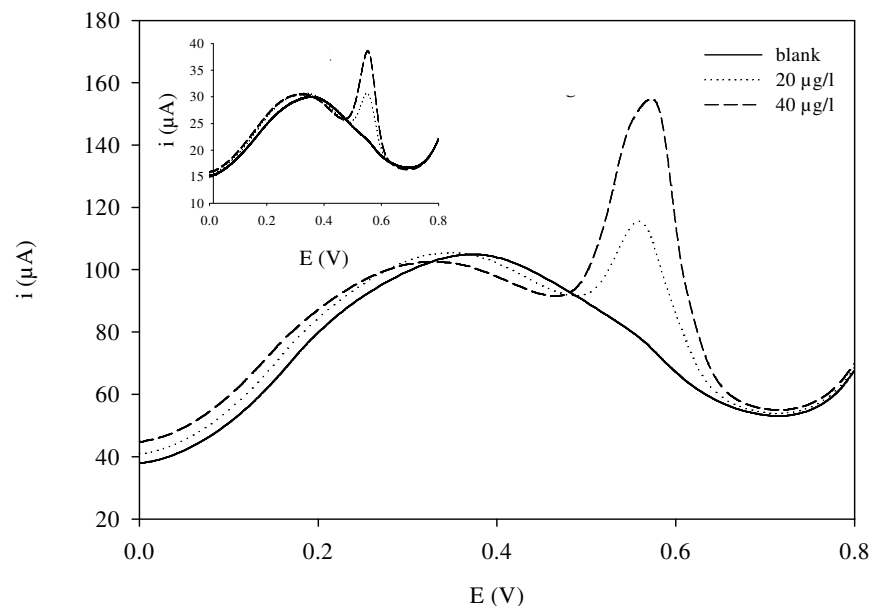
Difficoltà nel misurare le altezze dei picchi soprattutto per basse concentrazioni ($\leq 3 \mu\text{g/l}$) di analita



Sottrazione del segnale del bianco



Una volta ottimizzata la procedura...



Ripetibilità (10 celle, 10 μg/l): RSD % = 2.8 %

Linearità:

10 ng/l – 50 μg/l

Limite di rilevabilità (3s): 0.15 ng/l

Errore relativo (10 ng/l):

- 0.8 %

([Hg] misurata: 9.92 ± 0.05 ng/l)

Sensibilità (0÷50 mg/l):

3.5 mA/mg⁻¹

Determination of Mercury by Anodic Stripping Voltammetry with a Gold Nanoparticle-Modified Glassy Carbon Electrode

Ornella Abollino,* Agnese Giacomino, Mery Malandrino, Giuseppina Piscioneri, Edoardo Mentasti

Department of Analytical Chemistry, University of Torino, Via Giuria 5, 10125 Torino, Italy

*e-mail: ornella.abollino@unito.it

Received: June 26, 2007

Accepted: September 26, 2007

Abstract

The aim of this work is the development of a procedure for the determination of aqueous Hg(II) by anodic stripping voltammetry at a gold nanoparticle-modified glassy carbon electrode (AuNPs-GCE). The signal of aqueous Hg(II) was measured in the square wave mode; the effect of potential scan parameters, deposition potential and deposition time on the analytical signal was examined. The supporting electrolyte was 0.06 M HCl. The repeatability, the linearity, the accuracy, the detection limit of the procedure and the interferences of other cations and of anions were evaluated. The performance of the AuNPs-GCE was compared with those of a solid (SGE) and a film (FGE) gold electrode: the AuNPs-GCE showed to provide lower detection limits and higher repeatability. The renewable surface permits to eliminate memory effects, to maintain a stable baseline and response, and to avoid frequent mechanical cleaning steps. The applicability of the AuNPs-GCE for Hg(II) determination in drinking waters, sediments and pharmaceuticals was demonstrated.

Keywords: Mercury, Nanoparticles, Gold electrode, Anodic stripping voltammetry, Real samples

Campione	[Hg] attesa	[Hg] trovata
Acqua potabile	0.45 µg/l	0.47 ± 0.015 µg/l
Sedimento (BCR 277)	1.77 ± 0.06 mg/kg	1.71 ± 0.28 mg/kg (M.E.) 2.72 ± 0.11 mg/kg
Gel oculare	0.98 mg/100g	1.03 ± 0.06 mg/100g (M.E.) 1.00 ± 0.06 mg/100g

(M.E.) = analisi eseguita utilizzando la tecnica del medium exchange

Voltammetric determination of methylmercury and inorganic mercury with an home made gold nanoparticle electrode

Ornella Abollino · Agnese Giacomino ·
Mery Malandrino · Sara Marro · Edoardo Mentasti

Received: 3 October 2008 / Accepted: 4 February 2009 / Published online: 20 February 2009
© Springer Science+Business Media B.V. 2009

Abstract This study outlines the development of a procedure for the determination of methylmercury by anodic stripping voltammetry at a gold nanoparticle-modified glassy carbon electrode (AuNPs-GCE) and for the differentiation between methylmercury and inorganic mercury. The signal of methylmercury was measured in the square wave mode using HCl as the supporting electrolyte. The procedure had good accuracy, repeatability and linearity. The determination of total mercury in solutions containing both methylmercury and inorganic mercury was performed after converting the former into the inorganic form. Different sample solution pre-treatments were tested for this purpose, and an acid digestion in a microwave oven with HNO₃ and H₂O₂ was found to be the most effective. The selective determination of methylmercury in the presence of inorganic mercury was possible after masking the latter through reduction to the elemental state with SnCl₂. The amount of inorganic mercury was determined by difference.

Keywords Methylmercury · Nanostructured gold electrode · Anodic stripping voltammetry · Mercury

1 Introduction

Mercury is among the trace metals most highly bioconcentrated in the human food chain. The behaviour of

mercury is very complex: its toxicity, like that of many other heavy metals, varies with its chemical form, which in turn influences its degree of absorption, transport, biotransformation, retention and mode of excretion in living organisms; in addition, its toxic effects also depend on the route of entry, on dosage, frequency, and age at exposure [1].

Although all forms of mercury are poisonous, its ecological and human health effects are generally related to the environmental transformations of inorganic Hg to methylmercury (MM) [2]. Methylmercury is the most commonly occurring methylated forms of mercury and is one of the most toxic mercury species due to its chemical nature, which causes higher solubility in lipids, higher membrane permeability and greater tissue fixation in comparison to inorganic mercury [3], and consequently gives rise to high levels of bioaccumulation and biomagnification.

Inorganic mercury compounds can undergo methylation by microorganisms present in the environment, and thus be bioaccumulated through the food chain, and can potentially result in severe effects to humans if consumed in sufficient quantities [4, 5]. Inorganic mercury is a potent neurotoxin that impairs the central nervous system and, in severe cases, causes irreversible brain damages. The rate of CH₃Hg⁺ production depends on a complex interaction of a variety of environmental variables [6] such as biological activity, nutrient availability, pH, temperature, redox potential, and inorganic and organic complexing agents [7].

Given the different toxicities of inorganic and organic mercury compounds, the determination of total mercury is not sufficient for understanding its toxicological impact on biota and on human health. For this reason the availability of a simple method for the determination of methylmercury at trace levels and for the speciation between inorganic mercury and methylmercury is useful.

Conclusioni:

I risultati hanno dimostrato che l'intensità del segnale dato dal metilmercurio i) è maggiore di quella ottenuta con il mercurio inorganico, ii) dipende dalla matrice in cui è stato preparato lo standard.

Si è deciso di valutare la possibilità di mettere a punto un sistema di misurazione tale da poter i) determinare la quantità di Hg totale presente in una miscela di mercurio inorganico e metilmercurio, ii) quantificare una delle due forme chimiche considerate e iii) calcolare la concentrazione dell'altra per sottrazione.

La digestione acida a caldo utilizzata permette di ottenere risultati migliori rispetto a quelli ottenuti dall'irraggiamento UV con o senza acqua ossigenata, anche se l'errore nella quantificazione risulta ancora al maggiore del 5%. I risultati ottenuti sono discordanti rispetto a quanto affermato da altri ricercatori secondo i quali era sufficiente un semplice irraggiamento per trasformare tutto il metilmercurio in mercurio inorganico in soluzione.

I dati ottenuti mostrano che il metodo utilizzato per la quantificazione del metilmercurio in presenza di diverse concentrazioni di mercurio inorganico permette di raggiungere risultati promettenti. Al fine di ottenere risultati migliori sarà necessario eseguire studi di ottimizzazione per valutare la giusta quantità di SnCl₂ da introdurre nelle soluzioni miste a seconda dell'intervallo di concentrazioni presenti e il tempo di contatto ottimale prima dell'analisi voltammetrica.

O. Abollino · A. Giacomino (✉) · M. Malandrino · S. Marro · E. Mentasti
Department of Analytical Chemistry,
University of Torino, Via Pietro Giuria 5,
10125 Torino, Italy
e-mail: agnese.giacomino@unito.it

Ultime applicazioni:

Campione	[Hg] attesa	[Hg] trovata
Particolato atmosferico (BCR 176)	31.4 ± 1.1 mg/kg	31.6 ± 3.4 mg/kg (M.E.)
Tonno (ISPRA T22)	4.43 ± 0.34 mg/kg	4.33 ± 0.04 mg/kg

(M.E.) = analisi eseguita utilizzando la tecnica del medium exchange

Inoltre..

DETERMINAZIONE DI As(III) MEDIANTE VOLTAMMETRIA DI STRIPPING ANODICO CON UN SENSORE D'ORO LATERALE

Talanta 83 (2011) 1428–1435



Contents lists available at ScienceDirect

Talanta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/talanta



Determination of As(III) by anodic stripping voltammetry using a lateral gold electrode: Experimental conditions, electron transfer and monitoring of electrode surface

Agnese Giacomino*, Ornella Abollino, Marco Lazzara, Mery Malandrino, Edoardo Mentasti

Department of Analytical Chemistry, University of Torino, Via Giuria 5, 10125 Torino, Italy

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 June 2010
Received in revised form 28 October 2010
Accepted 14 November 2010
Available online 19 November 2010

Keywords:

Arsenic
Anodic stripping voltammetry
Lateral gold electrode
Cyclic voltammetry
Electron transfer

ABSTRACT

The aim of this work is to evaluate the efficiency of the determination of As(III) by anodic stripping voltammetry (ASV) using a lateral gold electrode and to study the modifications of the electrode surface during use. Potential waveforms (differential pulse and square wave), potential scan parameters, deposition time, deposition potential and surface cleaning procedure were examined for their effect on arsenic peak intensity and shape. The best responses were obtained with differential pulse potential wave form and diluted 0.25 M HCl as supporting electrolyte. The repeatability, linearity, accuracy and detection limit of the procedure and the interferences of cations and anions in solution were evaluated. The applicability of the procedure for As(III) determination in drinking waters was tested. Cyclic voltammetry (CV) was used to study the electrochemical behaviour of As(III) and for the daily monitoring of electrode surface. Also scanning electron microscopy (SEM) analysis was used to control the electrode surface. Finally we evaluated the possibility to apply the equations valid for flow systems also to a stirred system, in order to calculate the number of electrons transferred per molecule during the stripping step.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

Conclusioni:

Il metodo sviluppato può essere utilizzato per il monitoraggio di arsenico in acque potabili; necessita però di ulteriori studi e miglioramenti.

La voltammetria ciclica si conferma una tecnica eccellente per il monitoraggio della superficie di un sensore d'oro.

È stato dimostrato che è possibile applicare le equazioni generalmente usate per i sistemi in flusso nel sistema in esame: il numero di elettroni coinvolto calcolato con questo approccio è risultato essere in buon accordo con quello ottenuto mediante voltammetria ciclica e con i dati di letteratura.

Progetti in corso...

- *Applicazione della tecnica per la determinazione di mercurio in campioni vegetali e farmaceutici*

...e futuri

- *Applicazione della tecnica per studi di speciazione del mercurio in campioni reali*
- *Valutazione dell'applicabilità del sensore nanostrutturato per la determinazione dell'As*