



UNIONE EUROPEA



REGIONE DEL VENETO

PROGETTO RE.S.M.I.A.

REti e Stazioni di Monitoraggio Innovative per l'Ambiente

Progetto finanziato da:

POR Veneto – Obiettivo Competitività Regionale e Occupazione

FESR "Fondo Europeo di Sviluppo Regionale" 2007-2013

ASSE 3 Ambiente e valorizzazione del Territorio

AZIONE 3.1.2 Salvaguardia ambientale, difesa del suolo, controllo dell'emergenza e del rischio tecnologico



IL VENETO UNA REGIONE DELL'EUROPA



Sviluppo di sensori elettrochimici per la determinazione di As, Pb, Ni, Co e Cd

Andrea Mardegan, Roberto Pierobon, Paolo Scopece

**Associazione CIVEN - Coordinamento Interuniversitario Veneto per le Nanotecnologie
Veneto Nanotech**



OBIETTIVI GENERALI

Utilizzo di nuovi materiali elettrodici nanostrutturati (NEE) per la determinazione di alcuni inquinanti inorganici e metalli pesanti quali:

As(III) e As(V)

Possibilità di distinguere tra le due specie inorganiche di Arsenico

Pb(II) e Ni (II)

Realizzare:

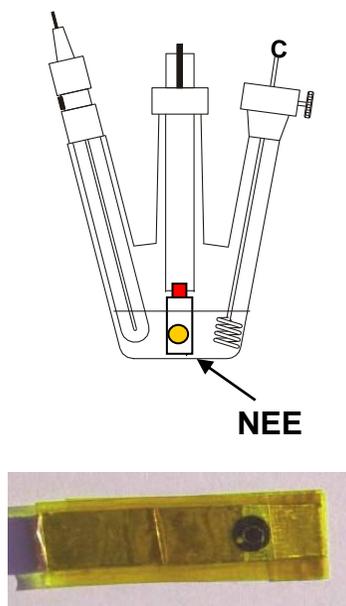
- Metodiche
- cella automatizzata
- sistema di comunicazione

Per attuare l'analisi da remoto degli inquinanti di interesse

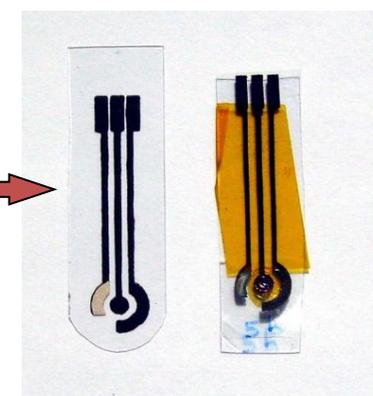
Vantaggi dei NEEs

Vantaggi dei sistemi nanostrutturati:

- elevato rapporto segnale/corrente di fondo
- Limiti di rilevabilità confrontabili a quelli delle tecniche spettroscopiche (ICP-MS) normalmente utilizzate
- Costo ridotto per analisi e materiali impiegati
- Applicabile in situ ed automatizzabile



NEE su elettrodi stampati

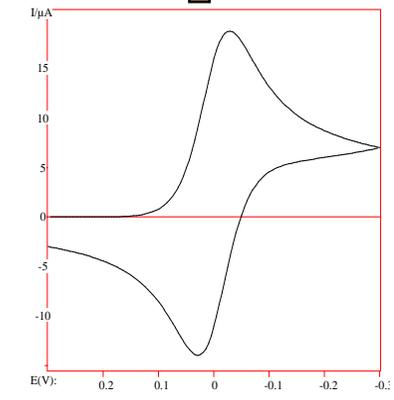
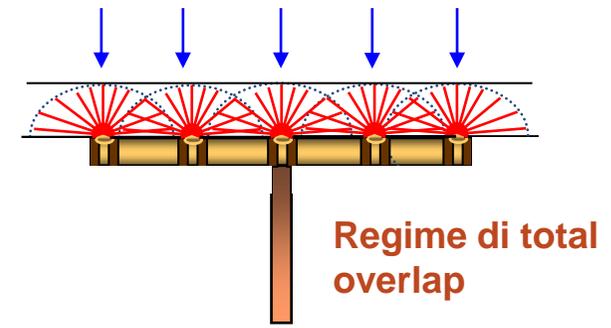
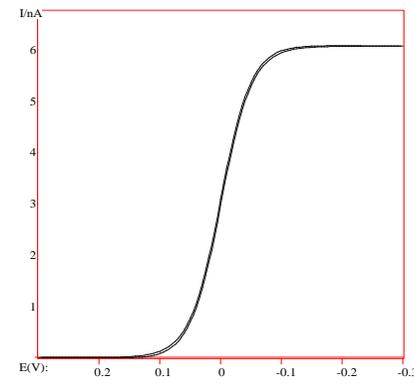
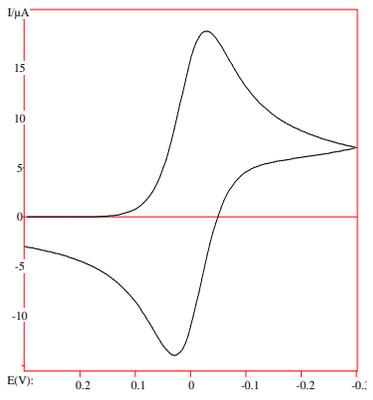
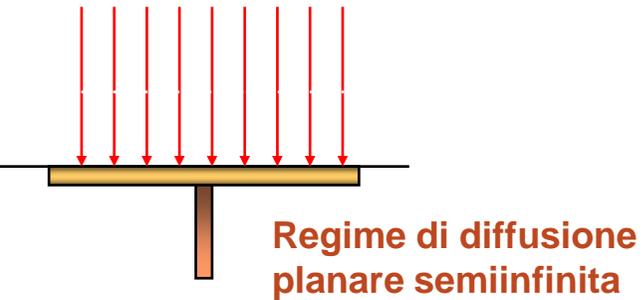


NEE in celletta a 3 elettrodi

Vantaggi dei NEEs

Migliorato rapporto *signal/background*

Immutato valore della corrente faradica che rimane tale grazie all'instaurarsi del regime di *total overlap* (TO)



Vantaggi dei NEEs

Migliorato rapporto *signal/background*

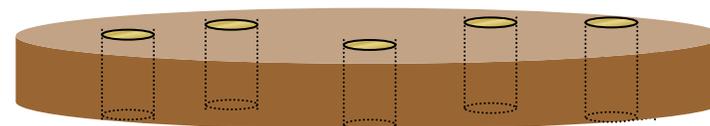
Elettrodo convenzionale



$$I_p = 2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} A_{geom} v^{1/2} D_0^{1/2} c_0$$

$$I_c = v A_{geom} C_{dl}$$

NEE



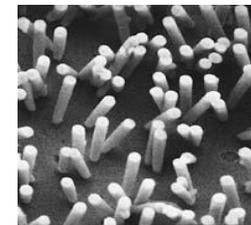
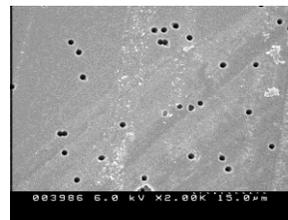
$$I_p = 2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} A_{geom} v^{1/2} D_0^{1/2} c_0$$

$$I_c = v A_{attiva} C_{dl}$$

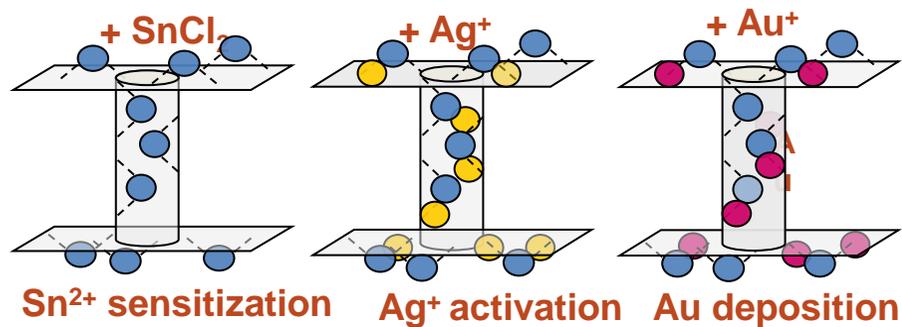
$$\left(\frac{I_p}{I_c} \right)_{NEE} = \left(\frac{I_p}{I_c} \right)_{conv} \frac{A_{geom}}{A_{attiva}} \sim 10^2$$

NEE PREPARATION

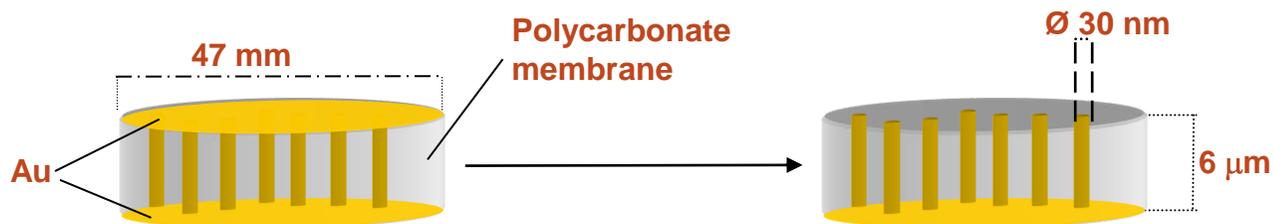
Template synthesis in nanoporous membranes



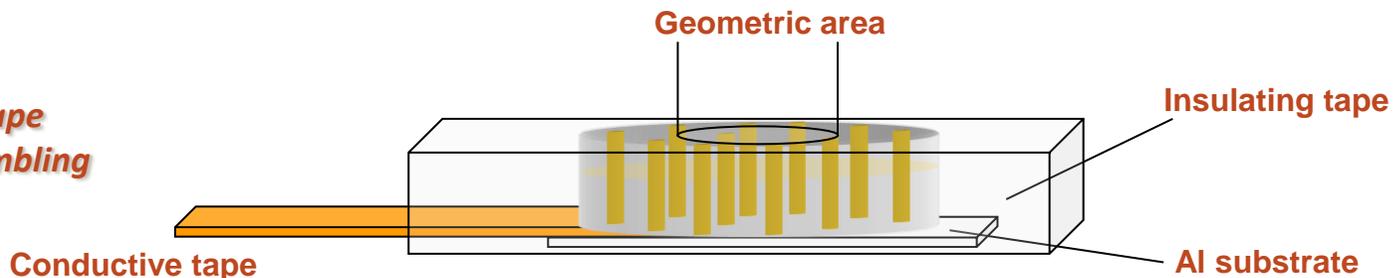
Electroless gold deposition



Tape peel of top gold surface



Tape assembling

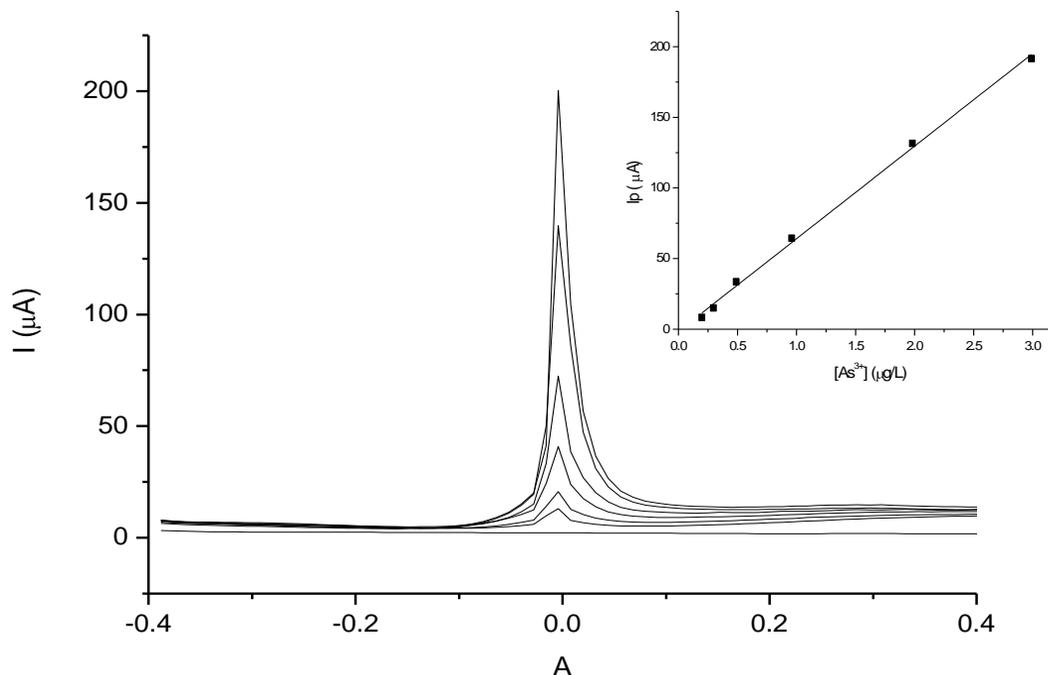


ATTIVITA' SVOLTE

1a Parte: Determinazione Arsenico

- Adattamento del sensore esistente (ensemble di nanoelettrodi d'oro) per l'analisi di As(III)
- Riduzione di As(V) ad As(III) per analisi dell'arsenico inorganico.
- Campagna di campionamento ed analisi in collaborazione con la divisione provinciale di Venezia di ARPAV. La stazione scelta per il campionamento è stata quella di Malcontenta sul Naviglio Brenta.
- Perfezionamento della procedura analitica per la determinazione dell'Arsenico inorganico in campioni reali.

AS-SWV of As(III) at NEE (DL = 5 ng/L)



Analytical procedure:

- Deposition at -0.4 V
- Stripping between -0.4 and 0.4V
- Cleaning step: 0.5 V for 60 s

Electrolyte concentration:

- HCl 0.2 M
- Hydrazine 62 mM (2 g/L)

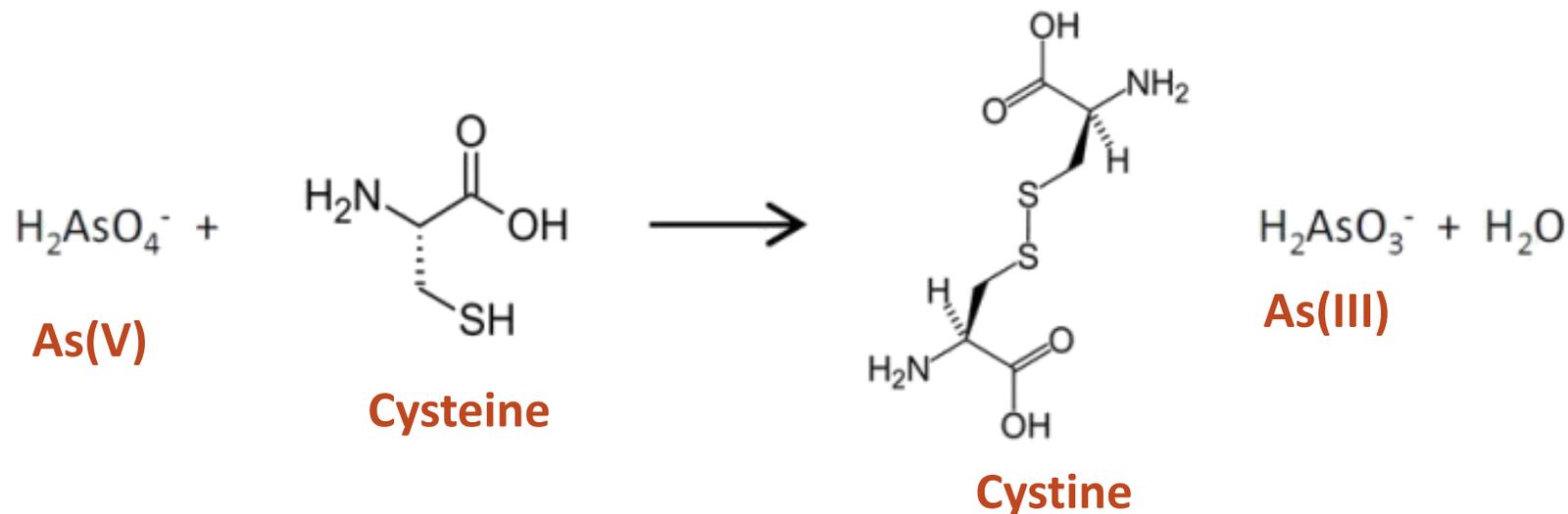
SW-ASV parameters: incr 12mV; amplitude 75mV; frequency 250Hz.



AS-SWV of As(III) at NEE vs Macro Gold Electrode

Analyte	DETECTION LIMITS	
	Macro Au	NEE
As(III)	1×10^{-8} M 0.750 $\mu\text{g} / \text{L}$	6.7×10^{-11} M 0.005 $\mu\text{g} / \text{L}$

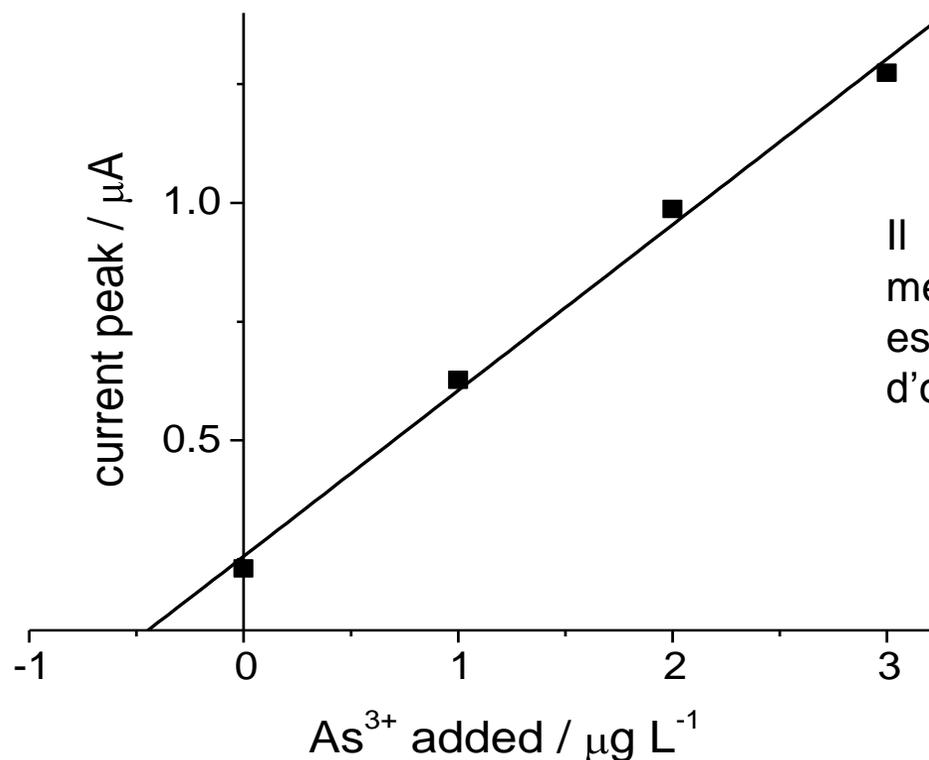
INORGANIC As SPECIATION



Analytical procedure:

- Reduction in not acidified solution with 4.9 mM cysteine
- 80 C for 30 min.

REAL SAMPLES WITH 3D NEE



Il range lineare è stato ampliato mediante etching e conseguente esposizione di parte delle nanofibre d'oro di cui è costituito l'*ensemble*.

3D-NEE value = 2.9 $\mu\text{g/L}$

ICP-MS value* = 2.7 $\mu\text{g/L}$

Sample diluted 1:3

* = ARPAV with ICP-MS following UNI EN ISO 17294-2:2005



ATTIVITA' SVOLTE 2a Parte

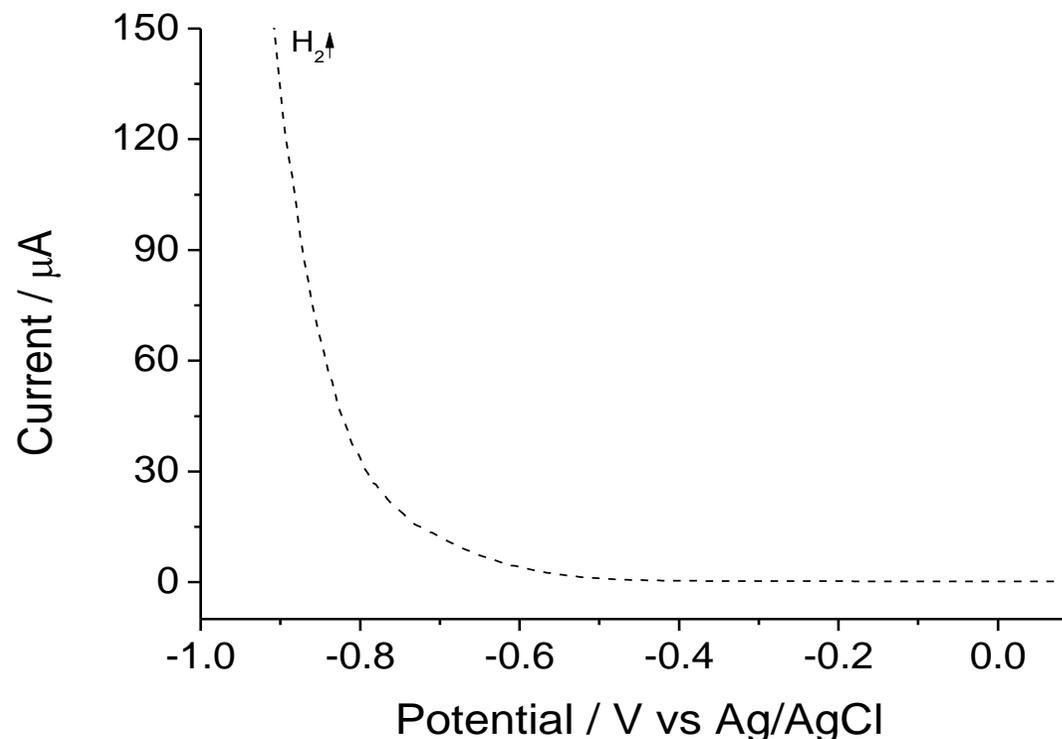
Determinazione Piombo

- Adattamento del sensore esistente (ensemble di nanoelettrodi d'oro) per l'analisi di Pb(II)
- Ottimizzazione dei parametri sperimentali per l'analisi di Pb(II).
- Confronto tra metodi in-situ ed ex-situ.



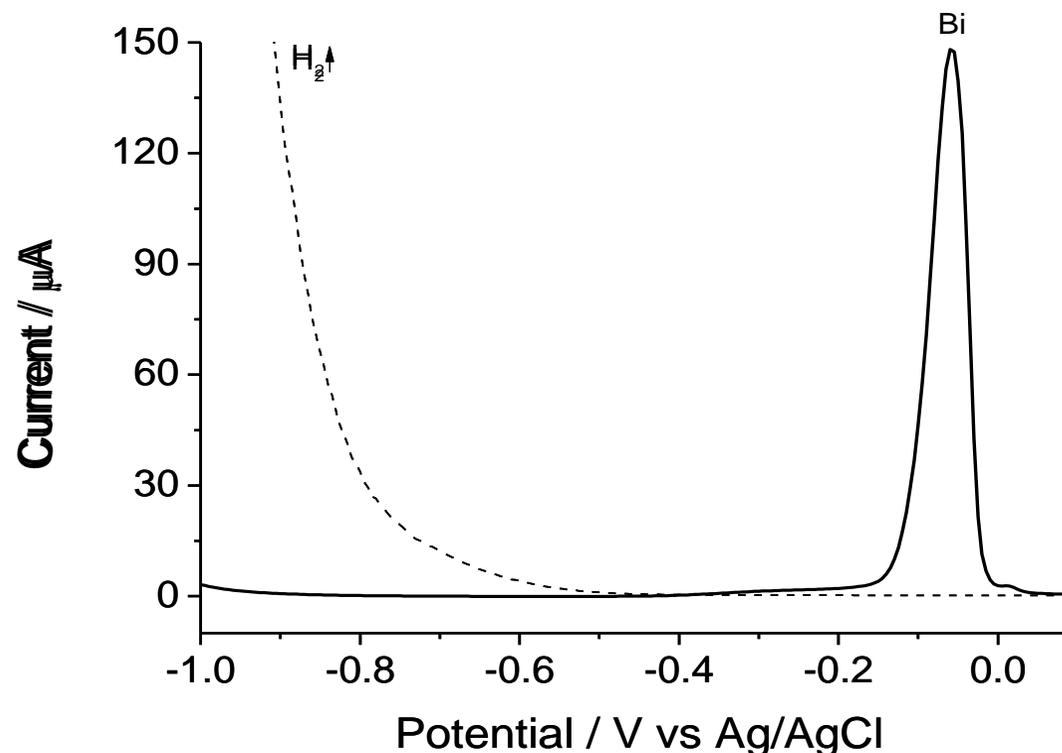
Kemijski inštitut
Ljubljana
Slovenija

PROBLEM: HYDROGEN EVOLUTION AT GOLD ELECTRODES



AS-SWV obtained at NEE without (dashed line) 1 mgL⁻¹ Bi(III) in HCl 0.01 M after an accumulation step of 15 s at -1.0 V.

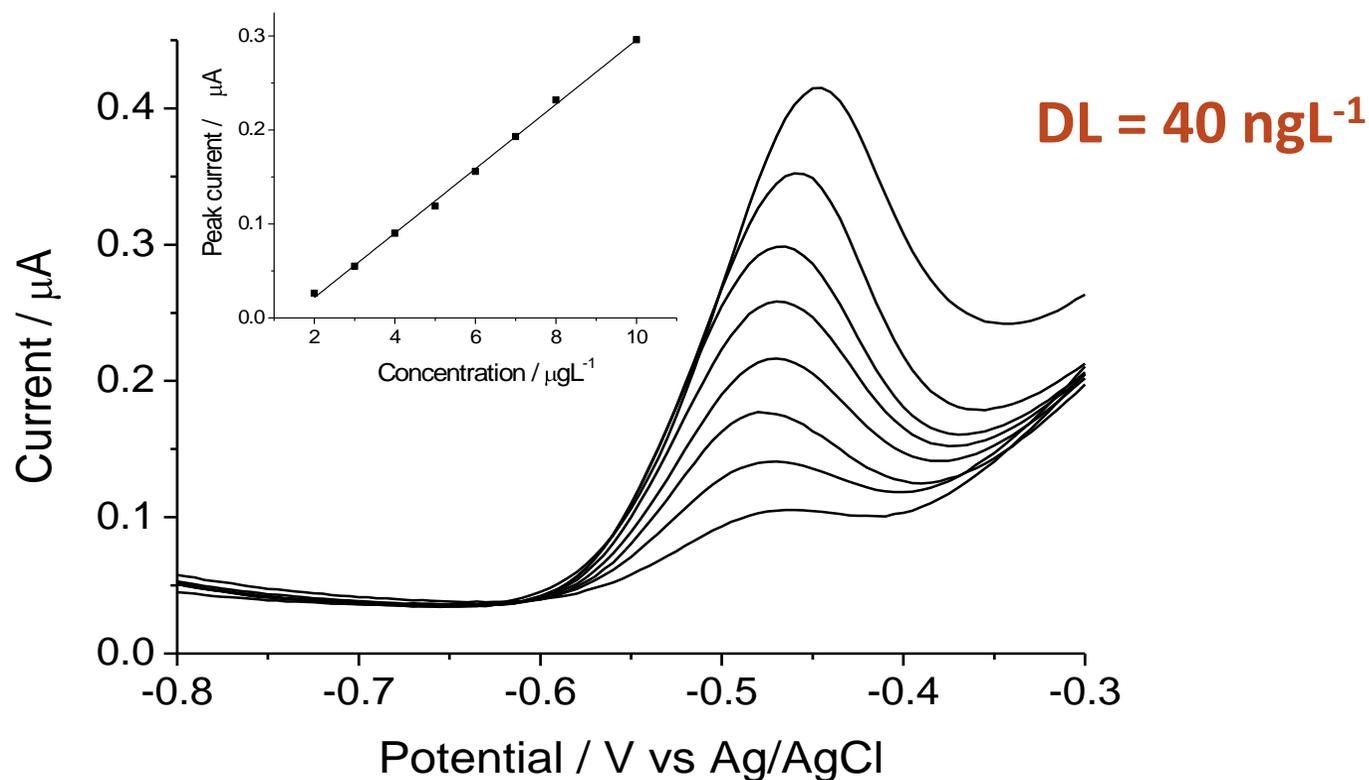
SOLUTION: DEPOSITION OF BI FILM



AS-SWV obtained at NEE with (solid line) and without (dashed line) 1 mgL^{-1} Bi(III) in HCl 0.01 M after an accumulation step of 15 s at -1.0 V.

Analysis of lead

Optimization of the ex-situ methodology



AS-SWV obtained at the ex-situ prepared Bi-NEE for increasing concentration of Pb(II) from 2 to 10 mgL^{-1} in 0.01 M HCl solution. Deposition of Bi(III) at -1.0 V for 30 s. The inset depicts the relative calibration plot.



ATTIVITA' SVOLTE 3a Parte Determinazione Nickel e Cobalto

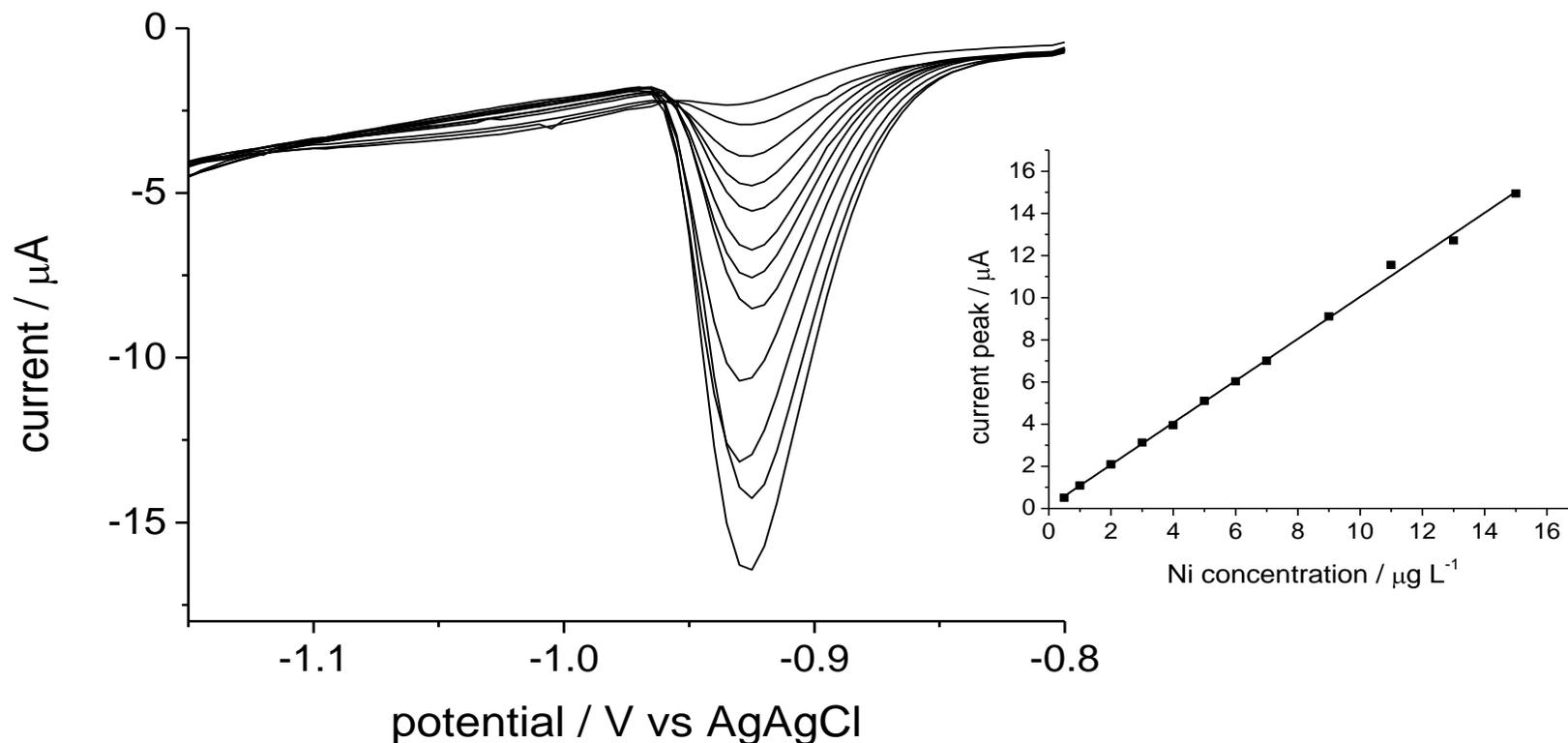
- Scelta del materiale elettrodico per l'analisi di Ni(II).
- Ottimizzazione dei parametri sperimentali per l'analisi simultanea di Ni(II) e Co(II).
- Validazione del metodo con campioni certificati



Kemijski inštitut
Ljubljana
Slovenija

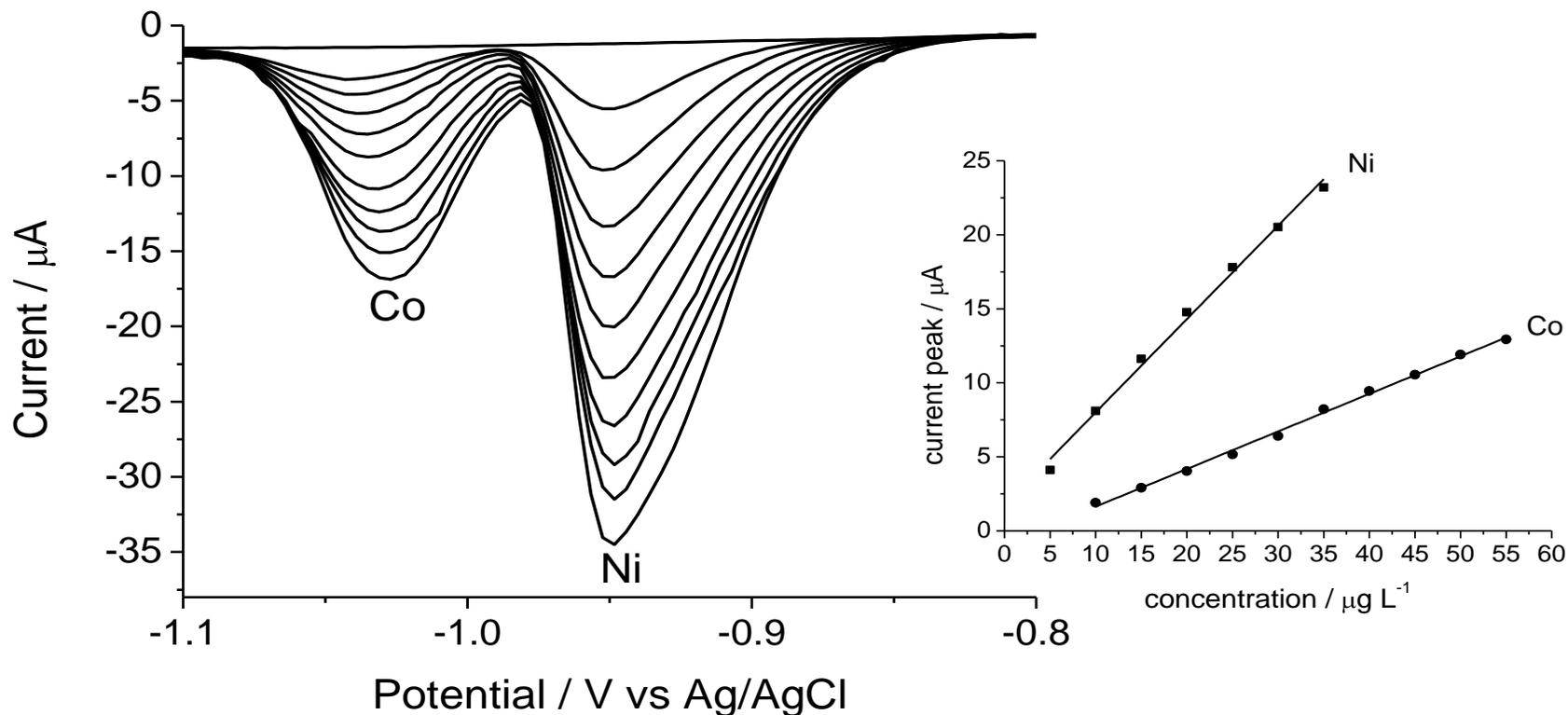
Ni(II)

In situ bismuth modified gold electrode



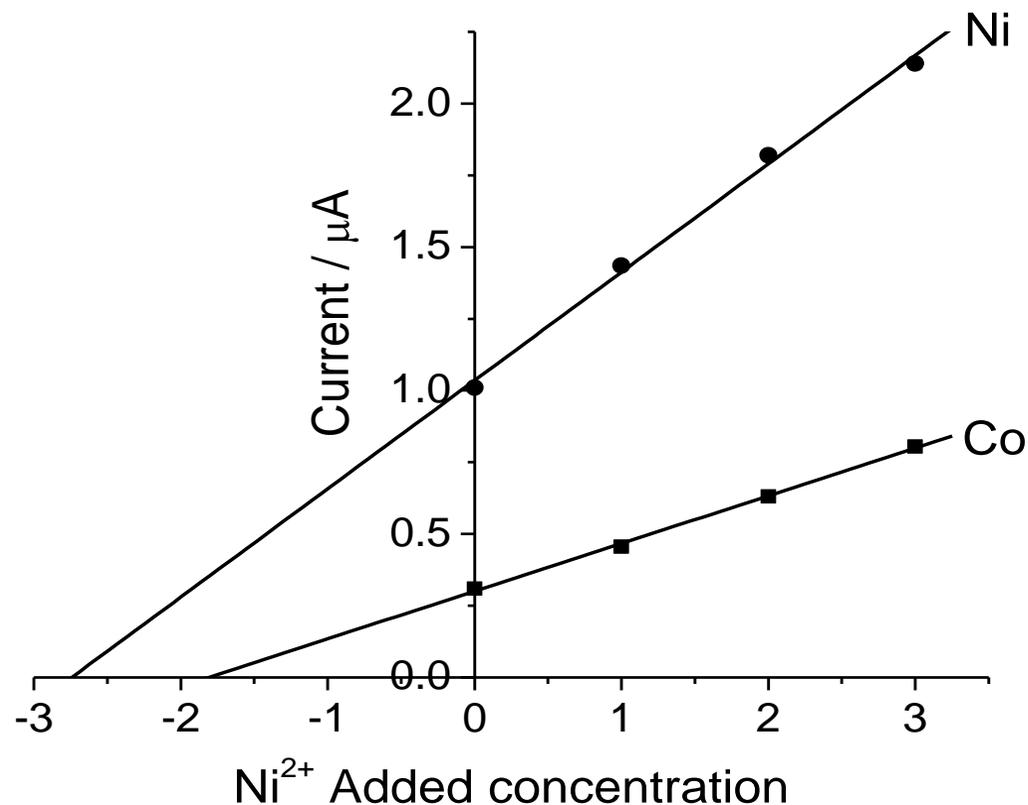
AdC-SWVs obtained at the in-situ prepared Bi-Au electrode for increasing concentration of Ni(II) from 0.5 to 15 mgL⁻¹ in 0.1 M ammonia buffer solution (pH 9) in the presence of 10 mgL⁻¹ Bi(III), 10mM DMG and 10 mM tartrate. Deposition of Bi(III) at -1.1 V for 40 s. Adsorption at -0.8 for 120 s. The inset depicts the relative calibration plot.

Ni(II) and Co(II) In situ bismuth modified gold electrode



AdC-SWVs obtained at the in-situ prepared Bi-Au electrode for increasing concentration of Ni(II) and Co(II) in 0.1 M ammonia buffer solution (pH 9) in the presence of 10 mgL^{-1} Bi(III), 10mM DMG and 10 mM tartrate. Deposition of Bi(III) at -1.1 V for 40 s. Adsorption at -0.8 for 120 s. The inset depicts the relative calibration plot.

Validazione del metodo con standrad certificato: NIST 1640



	Certified values ($\mu\text{g L}^{-1}$)	AdCSV values Macro ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Ni	27.4 +/- 0.8	27.4
Co	20.3 +/- 0.3	18.1

ATTIVITA' SVOLTE

Studio di Nuovi materiali elettrodici

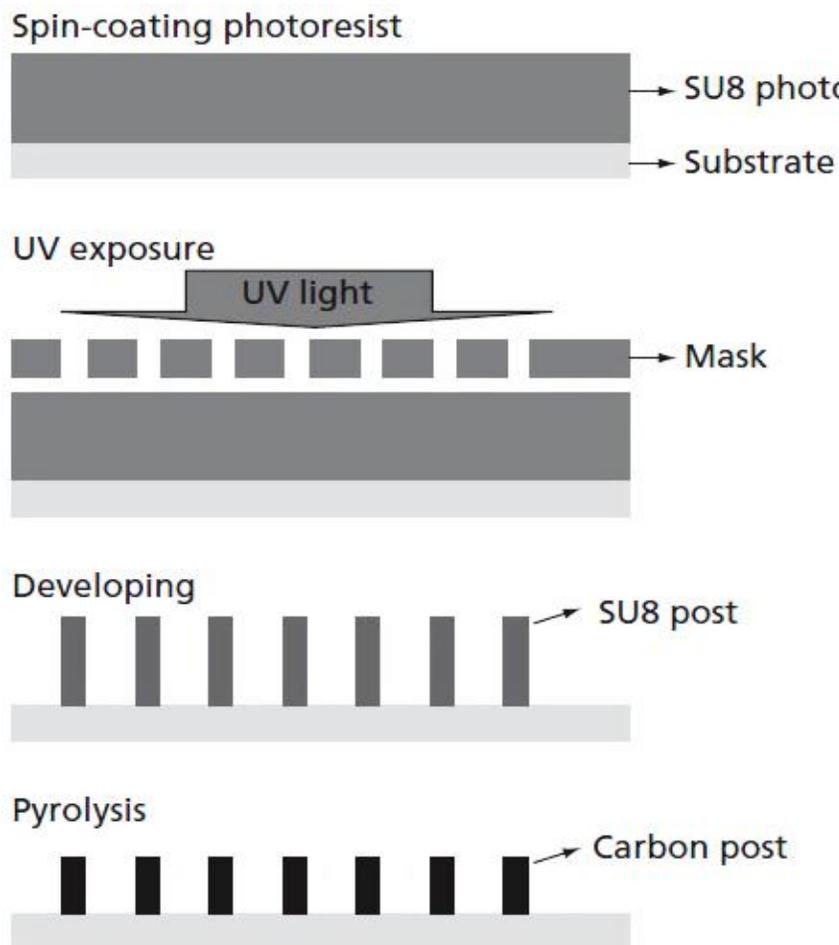


Obiettivo:

trovare un processo di produzione di nuovi elettrodi nanostrutturati più facilmente industrializzabile

- 
- Tecnica proposta: fotolitografia ottica.
 - Ottimizzazione dei parametri sperimentali per la fabbricazione di elettrodi di carbonio derivanti dalla pirrolisi di un fotoresist negativo.
 - Applicazione all'analisi simultanea di Pb(II) e Cd(II).

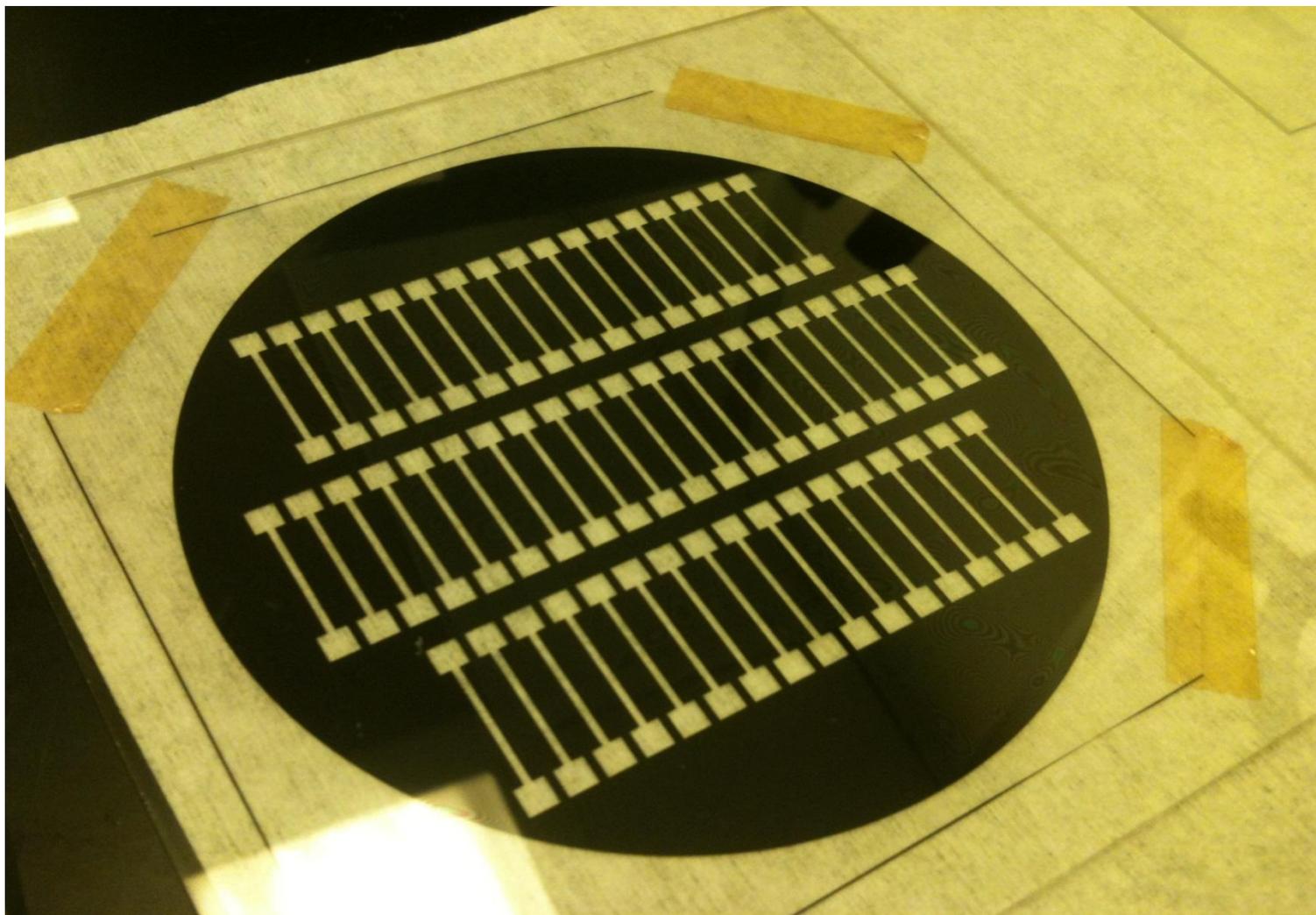
PHOTOLITHOGRAPHY – SU8



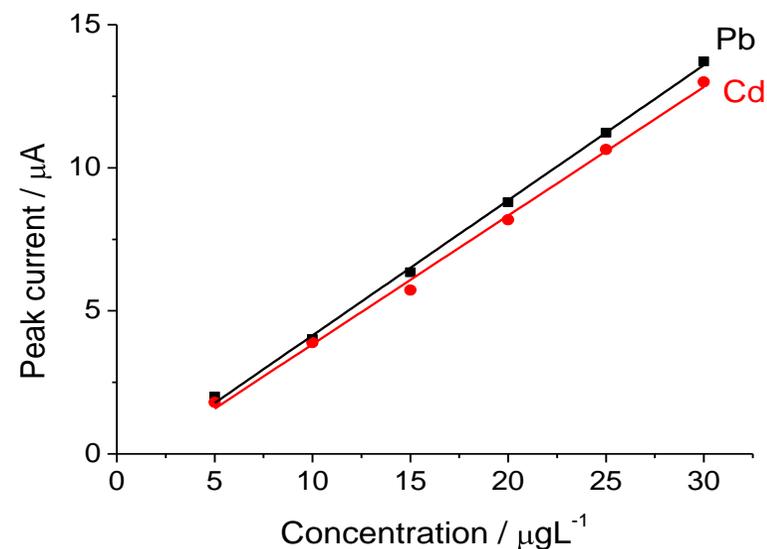
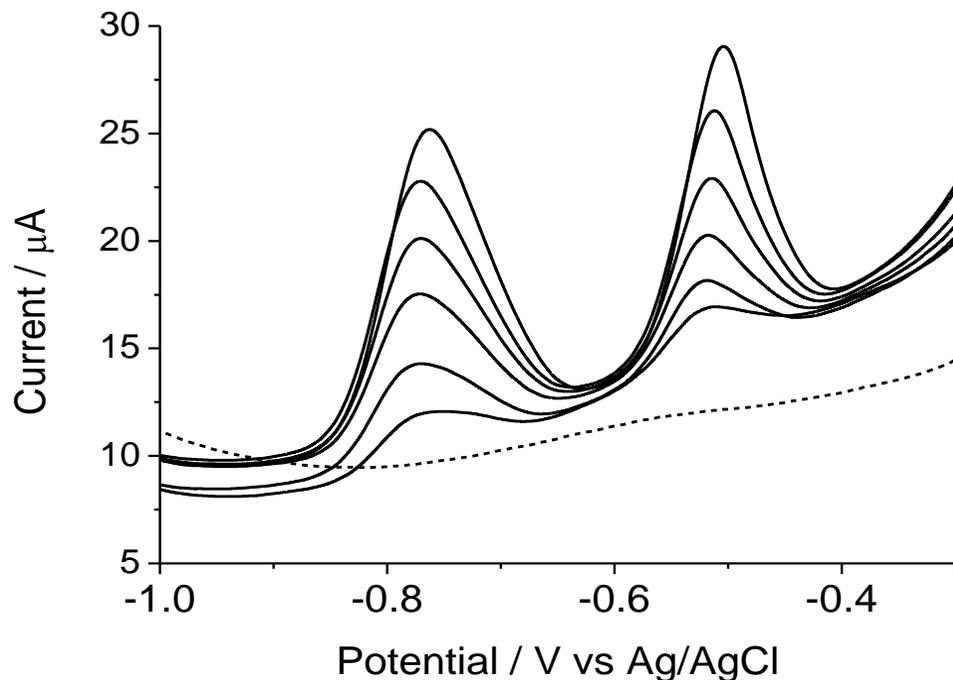
- Substrate Preparation: Pretreatment
- Spin Coating on Si/ SiO₂/ Si₃N₄ Substrates
- Pre-Bake (65 and 95°C)
- UV Exposure
- Post Bake (65 and 95°C)
- Development
- Hard Bake/ Further Processing



PHOTOLITHOGRAPHY – SU8



APPLICATION TO ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY OF LEAD AND CADMIUM



SW-ASV recorded at the in-situ prepared Bi-carbon electrode in 0.1 M acetate buffer (pH 4.5), 10 mg L^{-1} Bi(III) in the absence (dotted line) and presence of increasing concentrations of Pb(II) and Cd(II), from 5 to $30 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (full lines). Deposition at -1.1V for 300 s.





- Messe a punto le metodiche di analisi per:
 - As(III), As(V), Pb(II), Cd(II), Ni(II) e Co(II)
- I limiti di rilevabilità delle tecniche permettono l'analisi di campioni reali e/o certificati entro i limiti d'interesse
- Le metodiche proposte risultano quasi tutte facilmente attuabili da remoto (problema per As(V))
- Sviluppate ed impiegate tre diverse tipologie di elettrodi nanostrutturati:
 - NEE, Bi-NEE, Bi-PPhRE
- Realizzato il sistema di comunicazione per lo strumento «palsense»:
 - Tutte le metodiche sono controllabili da remoto e l'interfaccia realizzata è in grado di popolare il database di ARPAV sia con le singole analisi sia con il dato elaborato.
- Indetta la gara per la realizzazione del prototipo di «cella automatizzata»...



- Collaborazioni :
- Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi dell'Università Cà Foscari di Venezia
- Istituto Nazionale di Chimica di Lubiana
- Università della California in Irvine

Pubblicazioni su riviste internazionali:

- Mardegan, P. Scopece, F. Lamberti, M. Meneghetti, L.M. Moretto, P. Ugo, Electroanalysis of trace inorganic arsenic with gold nanoelectrode ensembles, *Electroanalysis*, 24 (2012) 798-806.
- Mardegan, S. Dal Borgo, P. Scopece, L.M. Moretto, S.B. Hocevar, P. Ugo, Bismuth modified gold nanoelectrode ensemble for stripping voltammetric determination of lead, *Electrochem Commun.*, 24 (2012) 28-30.
- Mardegan, R. Kamath, S. Sharma, P. Scopece, P. Ugo, M. Madou, Optimization of Carbon Electrodes derived from Epoxy-based Photoresist, *J. Electrochem. Soc.*, accepted.
- Mardegan, S. Dal Borgo, P. Scopece, L.M. Moretto, S.B. Hocevar, P. Ugo, Simultaneous adsorptive cathodic stripping determination of Nickel(II) and Cobalt(II) at the in-situ bismuth-modified gold electrode, *Anal. Chim. Acta*, submitted.



Comunicazioni a congressi:

- Communication to the 18th Young Investigators' Seminar on Analytical Chemistry (YISAC), held in Novi Sad (SRB) from 28 to 30 June 2011 entitled "*Arsenic determination with ensembles of nanoelectrodes: from batch to flow analysis*" by A. Mardegan, P. Scopece, S. Silvestrini, M. Maggini, P. Ugo.
- Communication to the 14th International Conference on Electroanalysis, ESEAC, held in Portoroz (SLO) from 3 to 7 June 2012 entitled "*Inorganic Arsenic Speciation with 3D-Nanoelectrode Ensemble in Real Samples*" by A. Mardegan, P. Scopece, M. Marchiori, E. Coraluppi, F. Zanon, L. M. Moretto, P. Ugo
- Communication to the 19th Young Investigators' Seminar on Analytical Chemistry (YISAC), held in Nova Gorica (SLO) from 27 to 30 June 2012 entitled "*Field Analysis of Inorganic Arsenic with 3D-Nanoelectrode Ensemble*" by A. Mardegan, P. Scopece, L.M. Moretto, P. Ugo.
- Communication to ElecNano4 – 7th Echems, held in Paris (FRA) from 23 to 26 May 2011 entitled "*Determination of inorganic arsenic with ensembles of nanoelectrodes: from batch to flow analysis*" by A. Mardegan, P. Scopece, S. Silvestrini, M. Maggini, P. Ugo.
- Communication to NanotechItaly, held in Venice (ITA) from 23 to 25 November 2011 entitled "*Nanostructured gold electrodes for arsenic determination*" by A. Mardegan, P. Scopece, P. Ugo.
- Communication to Convegno Nazionale Sensori, held in Rome (ITA) from 15 to 17 February 2012 entitled "*Determination of inorganic arsenic with gold nanoelectrode ensemble*" by A. Mardegan, P. Scopece, P. Ugo.
- Communication to the XXIII Congresso Nazionale di Chimica Analitica, held in Elba Isle (ITA) from 16 to 20 September 2012 entitled "*Extension of the potential window accessible to gold nanoelectrode ensembles through deposition of bismuth film*" by L. M. Moretto, A. Mardegan, S. Dal Borgo, P. Scopece, S. B. Hočevnar, P. Ugo.