Congresso Nazionale di Chimica Analitica

CONFRONTO TRA GLI ELETTRODI DI Ag, Au e Pt MODIFICATO PER LA DETERMINAZIONE DELLO IODURO IN CAMPIONI DI URINA MEDIANTE CROMATOGRAFIA A SCAMBIO IONICO E RIVELAZIONE ELETTROCHIMICA

Rosanna Ciriello, Alessandra Rubino e Tommaso R.I. Cataldi

Dipartimento di Chimica, Università degli Studi della Basilicata

DETERMINAZIONE DELLO IODURO NELLE URINE

Istituto Nazionale di Chimica Analitica

- carenze o eccessi nutrizionali di iodio nell'organismo

Deficienza nutrizionale	*Concentrazione urinaria media di ioduro (μg/L)**
Grave	< 20 μg/L
Moderata	20 – 49 μg/L
Lieve	50 – 99 μg/L
Assente	> 100 μg/L

- eccessi dovuti all'uso di mezzi di contrasto nelle diagnostiche radiografiche o di farmaci e disinfettanti contenenti iodio

- terapia dei tumori tiroidei per radioablazione

* WHO Document WHO/NUT/94.6. Geneva: WHO. 1994:22-4.

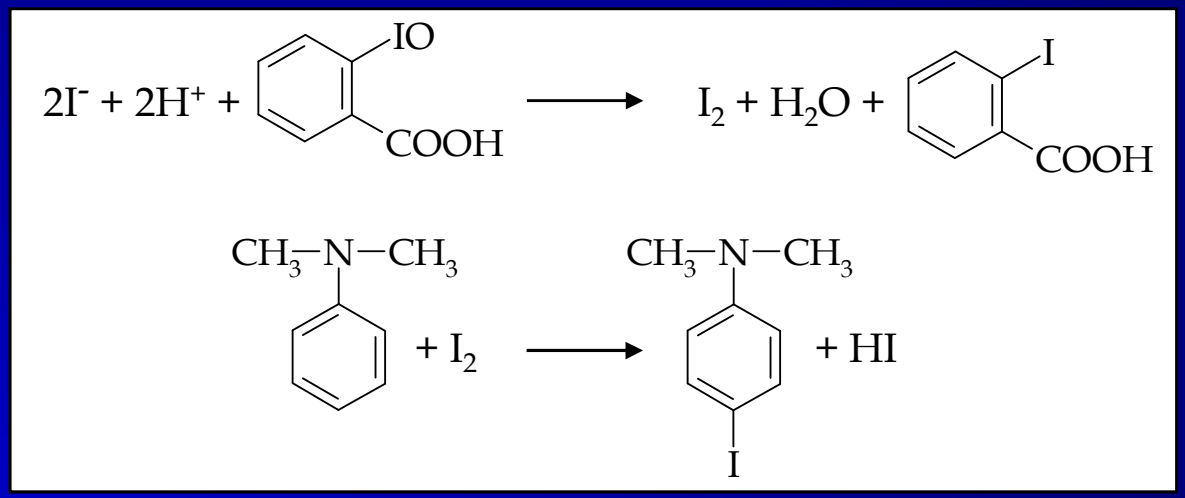
TECNICHE ANALITICHE PER LA DETERMINAZIONE DELLO IODURO NELLE URINE

Istituto Nazionale di Chimica Analitica

- Metodi Colorimetrici basati sull'effetto catalitico dello ioduro nella reazione di Sandell-Kolthoff:

$$2\,Ce^{IV} + As^{III} \rightarrow 2\,Ce^{III} + As^{V} \qquad d[Ce^{IV}]/dt = k[I^-]$$

- Gas Cromatografia con derivatizzazione (GC)



*

- Plasma ad Accoppiamento Induttivo – Spettrometria di Massa (ICP-MS)
- Analisi mediante Attivazione Neutronica (NAA)

* S. Mishra, V. Singh, A. Jain, K.K. Verma, The Analyst 125 (2000) 459

CROMATOGRAFIA IONICA-RIVELAZIONE ELETTROCHIMICA

Istituto Nazionale di Chimica Analitica

☺ Elevata selettività

☺ Elevata sensibilità

🕓 Tempo di analisi breve

☺ Semplicità di utilizzo

Metalli nobili

- **Ag**
- **Au**
- **Pt**

Condizioni cromatografiche

Eluente	HNO_3 25 mM - $NaNO_3$ 50 mM
Colonna	IonPac AS11 250 x 4 mm i.d.
Precolonna	IonPac AG11 50 x 4 mm i.d.
Velocità di flusso	1.5 mL/min
Volume di iniezione	50 µL
Temperatura della colonna	30±1 °C
Tempo di ritenzione dello ioduro	2.71±0.05 min

RIVELAZIONE ELETTROCHIMICA SU Ag

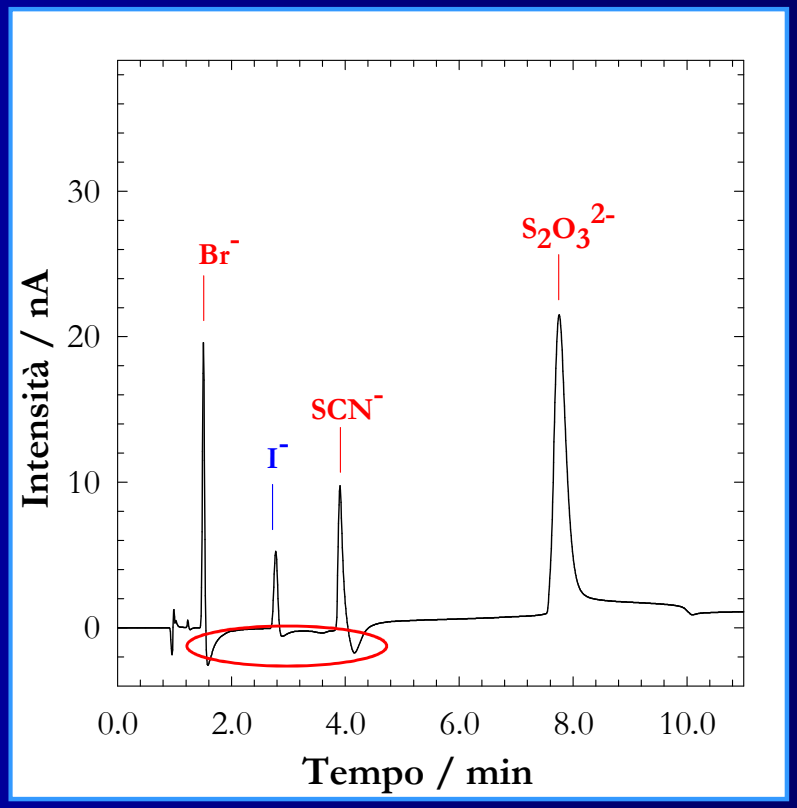
$$Ag^0 + I^- = AgI + e^-$$

$$\begin{cases} E = E^0 + 0.06 \log [Ag^+] \\ Kps = [Ag^+]\,[I^-] = 8.2\times10^{-17} \\ E^0 = 0.799\ Ag/Ag^+ \\ E = \mathbf{-0.152} - 0.06\ [I-] \end{cases}$$

$I^-/AgI/Ag$

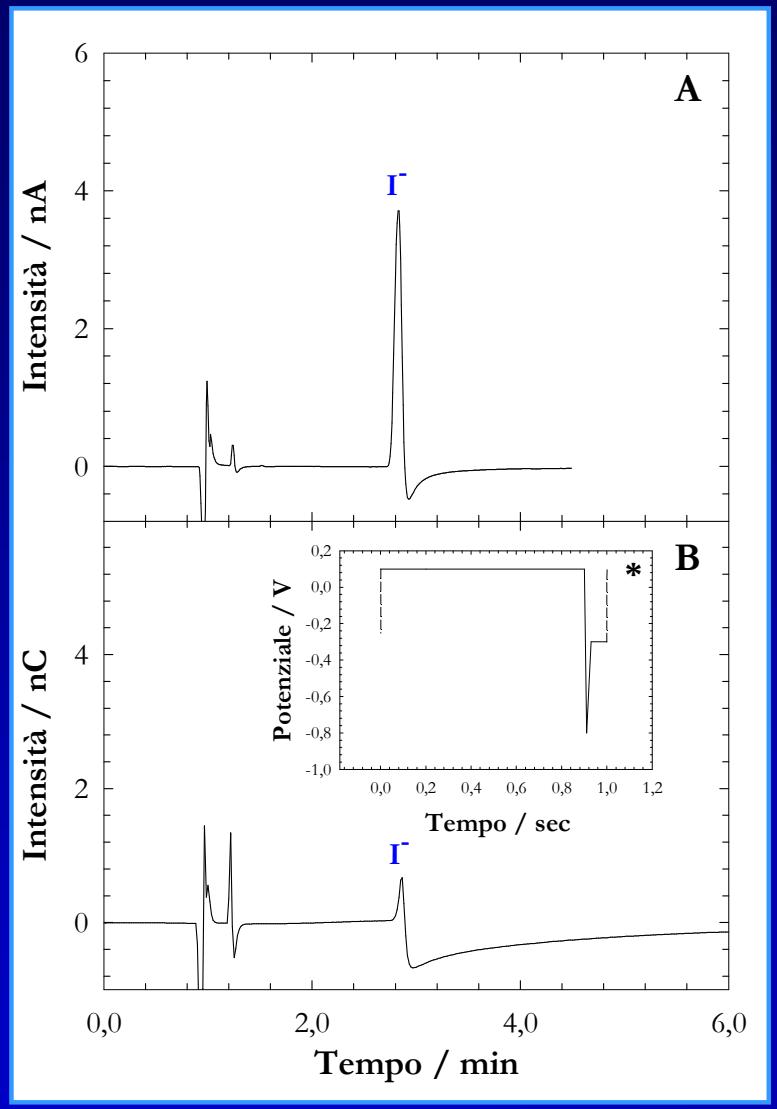
Potenziale di rivelazione +100 mV vs Ag/AgCl

- Elevata selettività
- Codatura negativa dei picchi (Br^-, I^-, SCN^-)
- Usura ed avvelenamento dell'elettrodo di lavoro



Istituto Nazionale di Chimica Analitica

Rivelazione amperometrica pulsata su Ag



Tempo (sec)	Potenziale (V)	Integrazione
0.00	0.1	
0.20	0.1	Inizio
0.90	0.1	Fine
0.91	-0.8	
0.93	-0.3	
1.00	-0.3	

	Amperometria DC	Amperometria pulsata
S/N (I^- 80 ppb)	870	101
Range lineare	0.1 - 4 ppm	0.3 - 1.8 ppm
LoD (S/N=3)	3.5 ppb	35 ppb

A: rivelazione amperometrica a potenziale costante (+100 mV vs Ag/AgCl)
B: rivelazione amperometrica pulsata

* Application Note 37 1998, Applications Update 122 1998, Applications Update 140 1999 Dionex Corporation, Sunnyvale CA

Istituto Nazionale di Chimica Analitica

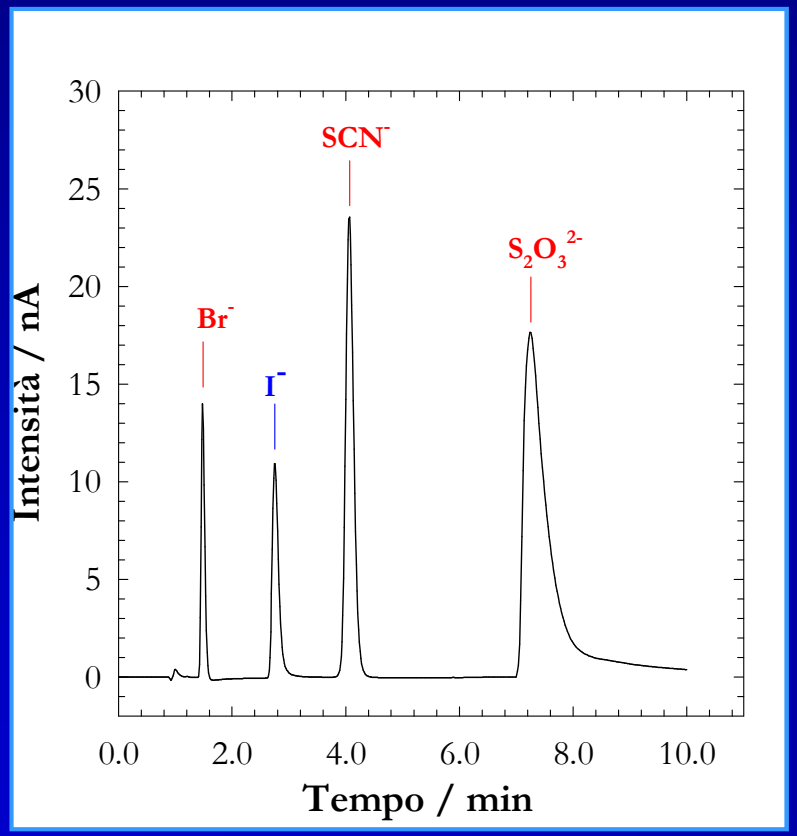
RIVELAZIONE ELETTROCHIMICA SU Au

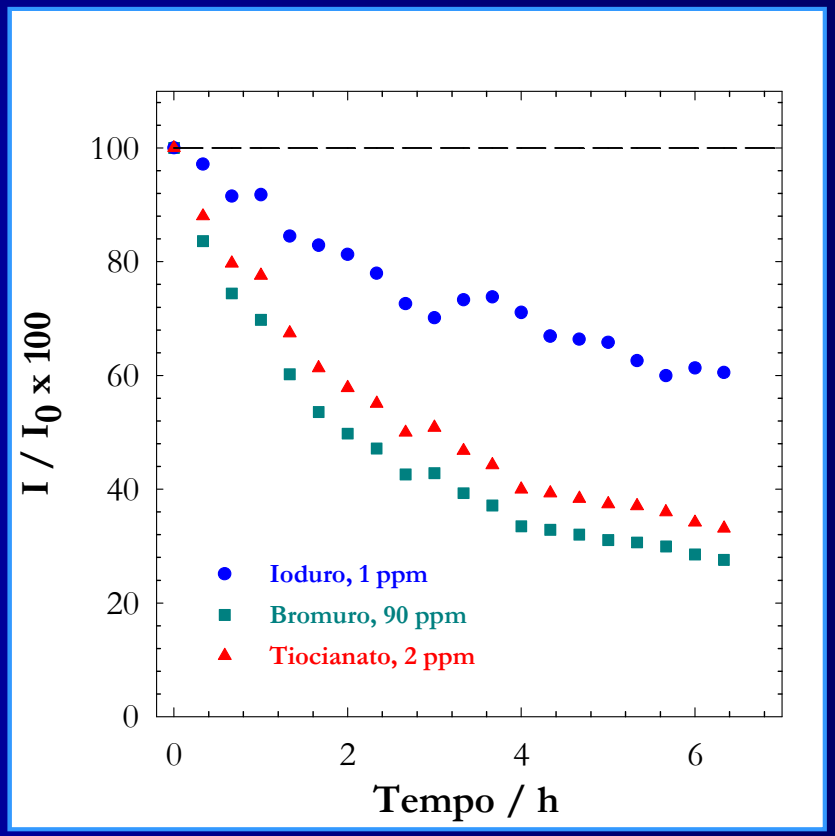
⇨ utilizzo limitato dell'Au per la rivelazione dello ioduro*

Potenziale di rivelazione:

+ 800 mV vs Ag/AgCl

- Dissoluzione dell'elettrodo in presenza di ioni cloruro
- Scarsa stabilità del segnale





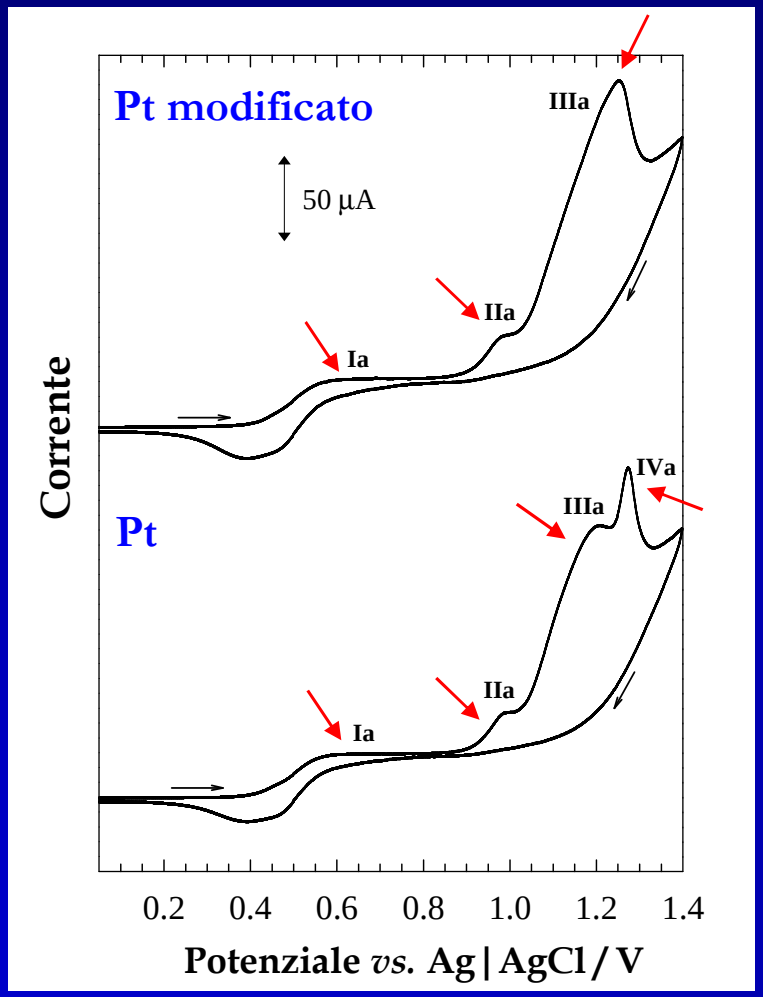
* Below, H.; Kahlert, H. Fresenius J. Anal. Chem. 2001, 371, 431-43

Istituto Nazionale di Chimica Analitica

RIVELAZIONE ELETTROCHIMICA SU Pt

➔ Modificazione off line*: immersione dell'elettrodo di Pt in una soluzione satura di KI per 1 h

➔ Modificazione in line**: - polarizzazione dell'elettrodo di Pt a +0.85 V vs Ag/AgCl
- soluzione di KI 300 mg/L a 50 µl/min per ca. 15-20 minuti



1000 rpm, 100 mV/s
KI 1 mM

Ia

$$I^-_{(aq)} \rightleftharpoons I_{ads} + e^-$$

$$I^-_{(aq)} + I_{ads} \rightleftharpoons I_{2(s)} + e^-$$

$$I_{2(s)} + I^-_{(aq)} \rightarrow I^-_{3(aq)}$$

IIa

$$I^-_{(aq)} + H_2O \rightarrow IO^- + 2\,H^+ + 2e^-$$

$$\tfrac{1}{2}\,I_{2(s)} + H_2O \rightarrow IO^- + 2H^+ + e^-$$

IIIa

$$I^-_{(aq)} + 3H_2O \rightarrow IO_3^-{}_{(aq)} + 6\,H^+ + 6e^-$$

$$\tfrac{1}{2}\,I_{2(s)} + 3H_2O \rightarrow IO_3^-{}_{(aq)} + 6H^+ + 5e^-$$

IVa

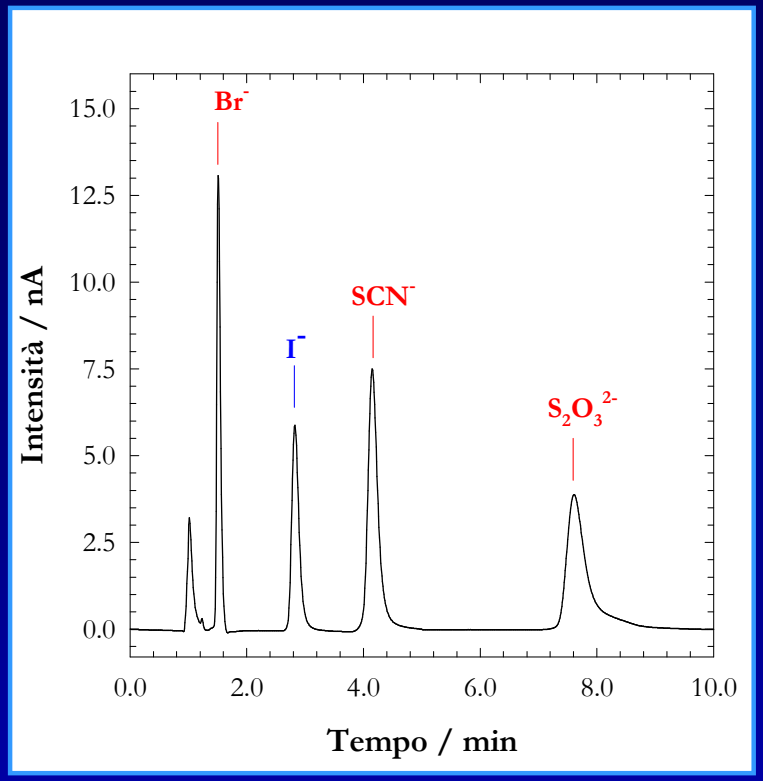
$$I_{ads} + 3H_2O \rightarrow IO_3^-{}_{(aq)} + 6\,H^+ + 5e^-$$

* Han, K.; Koch, W. F.; Pratt, K. W. Anal. Chem. 1987, 59, 731-736

** Cataldi, T.R.I.; Rubino, A.; Ciriello, R. Anal. Bioanal. Chem. 2005, 382, 134-141

Istituto Nazionale di Chimica Analitica

Istituto Nazionale di Chimica Analitica



- Sensibilità: aumento di ca. 80% rispetto a Pt
- LoD (S/N=3): 0.5 ppb
- Range lineare: 0.5 ppb – 6 ppm
- Stabilità: calo del 6% durante una giornata di lavoro

Confronto tra gli elettrodi di Ag, Au e Pt modificato in ambiente acido

Elettrodo di lavoro	Potenziale applicato V *vs.* Ag|AgCl	Segnale (nA±SD)[a]	Rumore (picco a picco) (nA±SD)	S/N ±SD
Ag	+0.10	1.40±0.25	0.00198±0.00016	710±140
Au	+0.80	2.36±0.35	0.00375±0.00027	630±100
Pt-modificato	+0.85	5.68±0.21	0.00472±0.00041	1200±110

[a] Ioduro 20 µg/L; valore medio relativo a tre iniezioni consecutive

T. R. I. Cataldi, A. Rubino, M. La Viola, R. Ciriello Journal of Chromatography B in press

Available online at www.sciencedirect.com
SCIENCE DIRECT®
ELSEVIER
Journal of Chromatography A, 1085 (2005) 37–41
JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A
www.elsevier.com/locate/chroma

Comparisons of disposable and conventional silver working electrode for the determination of iodide using high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection

Lina Liang[a], Yaqi Cai[a], Shifen Mou[a,*], Jun Cheng[b]

[a] *Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, P.O. Box 2871, Beijing 100085, China*
[b] *Dionex Corporation, Sunnyvale, CA 94088-3603, USA*

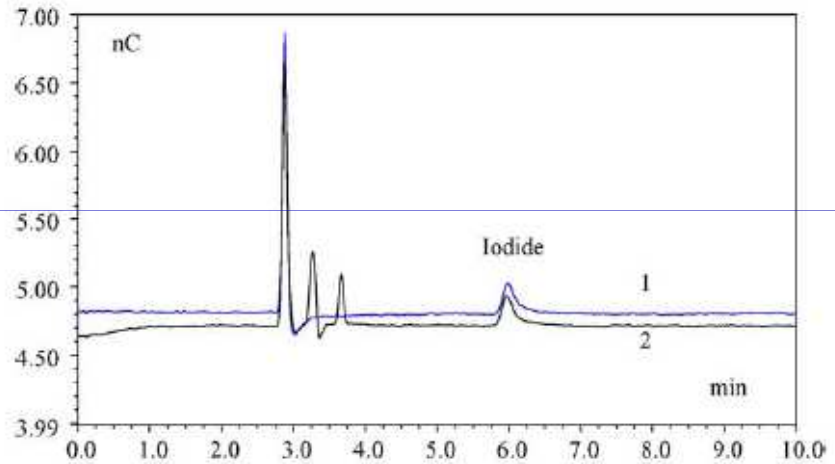
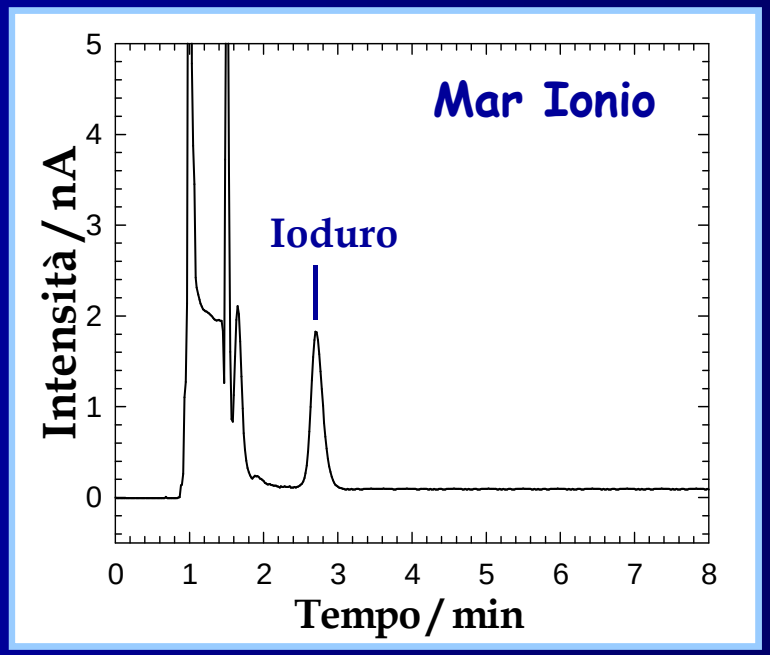


Fig. 1. Chromatograms of iodide in standard solution (1, 25 μg/L) and sea water-2 sample (2) (10 μL injected).

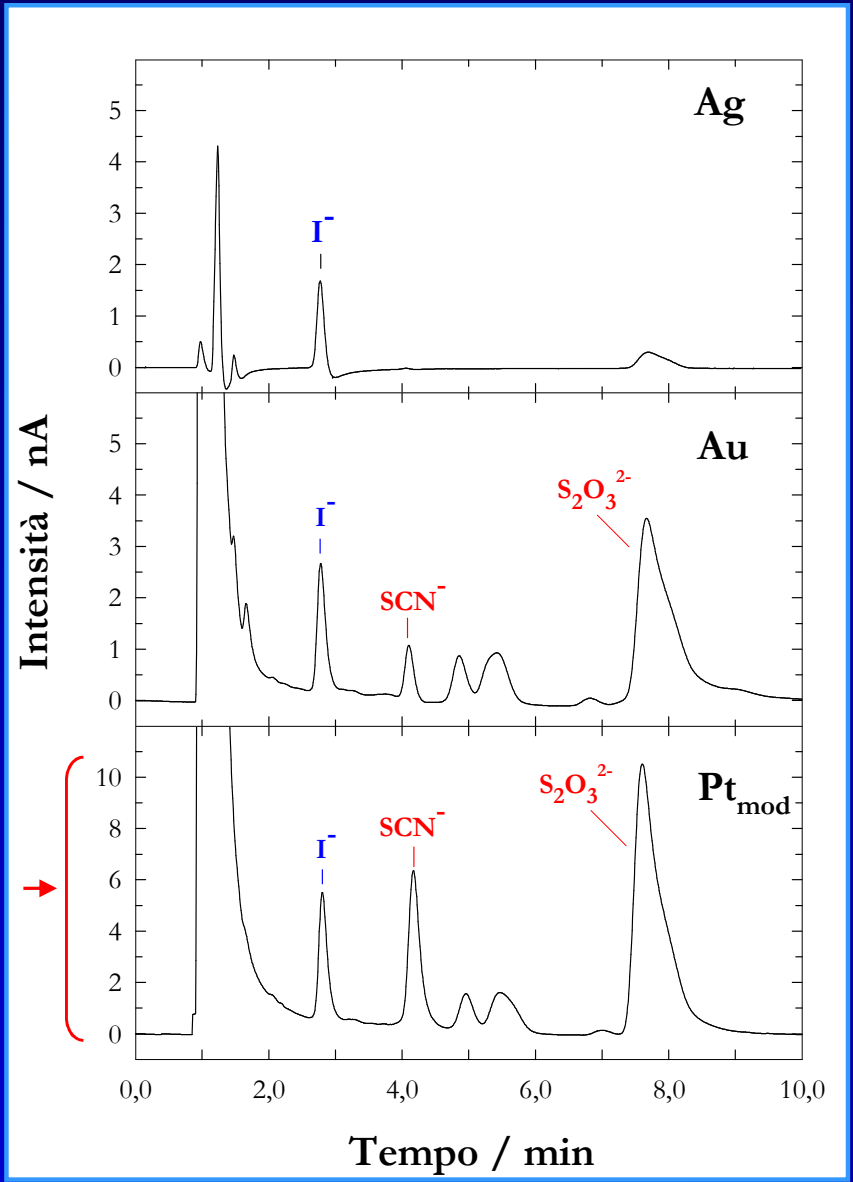


*

* Cataldi, T.R.I.; Rubino, A.; Ciriello, R. Anal. Bioanal. Chem. 2005, 382, 134-141

Istituto Nazionale di Chimica Analitica

DETERMINAZIONE DELLO IODURO NELLE URINE



Ag

- Elevata selettività
- Codatura dei picchi
- Avvelenamento dell'elettrodo

Au

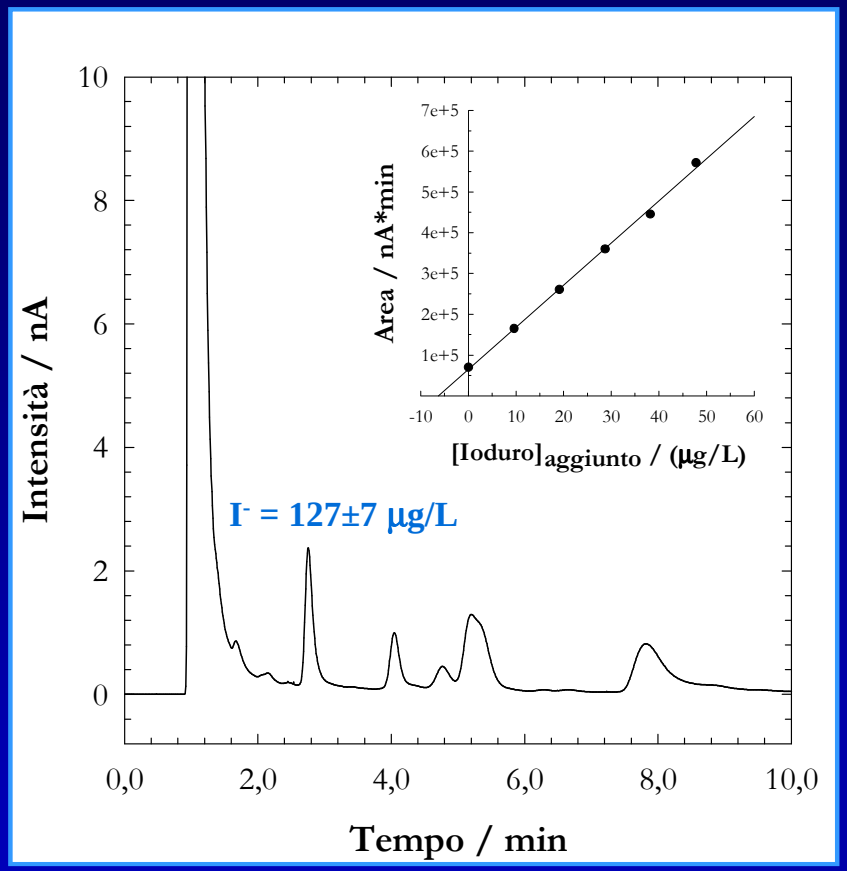
- Buona risoluzione
- Scarsa stabilità

Pt modificato

- Buona risoluzione
- Elevata sensibilità
- Elevata stabilità

Corso Nazionale di Chimica Analitica

Quantificazione dello ioduro nelle urine mediante Pt modificato



Trattamento del campione

- ✓ centrifugazione a 6000 rpm per 20 min a 4 °C
- ✓ diluizione e passaggio attraverso una cartuccia Sep-Pak C18
- ✓ filtrazione dell'eluato attraverso una membrana di nylon da 0.2 µm
- ✓ iniezione in colonna

Recupero medio (98.1±3.0)%

10% di 50 campioni di urina provenienti da soggetti affetti da varie patologie tiroidee

⬇

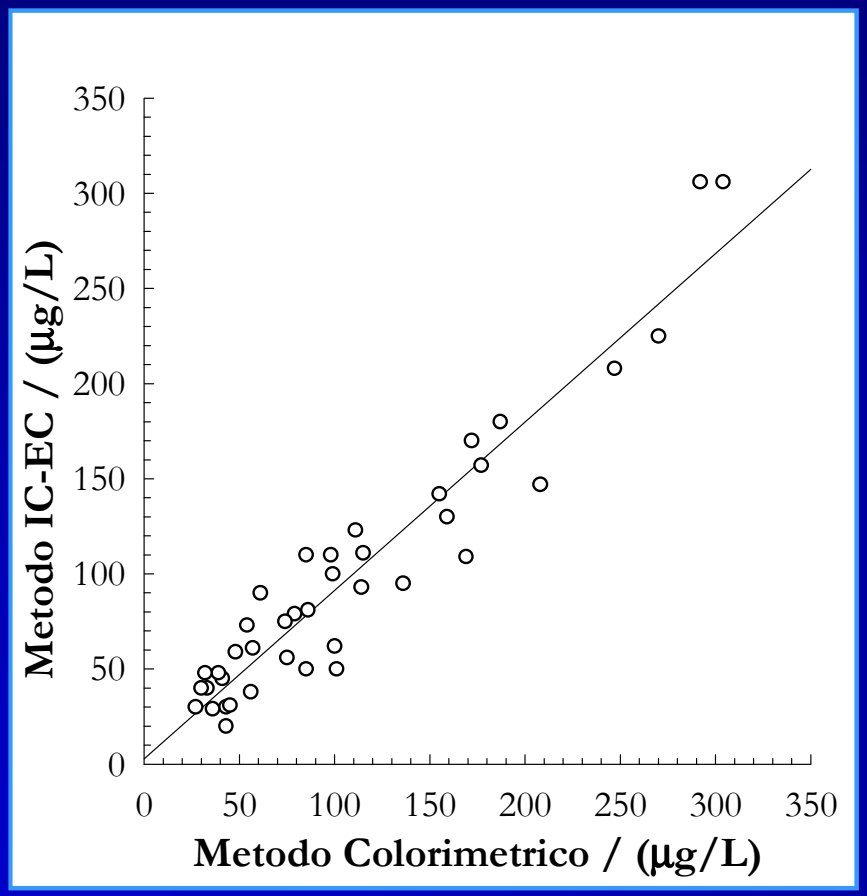
perdita di ioduro trascurabile durante il trattamento del campione

Istituto Nazionale di Chimica Analitica

Valutazione dell'accuratezza del metodo

Metodo di confronto*

- digestione mediante persolfato di ammonio per 30 min a 91 – 95 °C
- analisi colorimetrica mediante autoanalizzatore (Sandell-Kolthoff)



n = 50

n = 40

Deficienza severa:

$[I^-] < 20$ µg/L colorimetrico

[I-] quantificabile IC-EC

$y = 0.89x + 2.80$

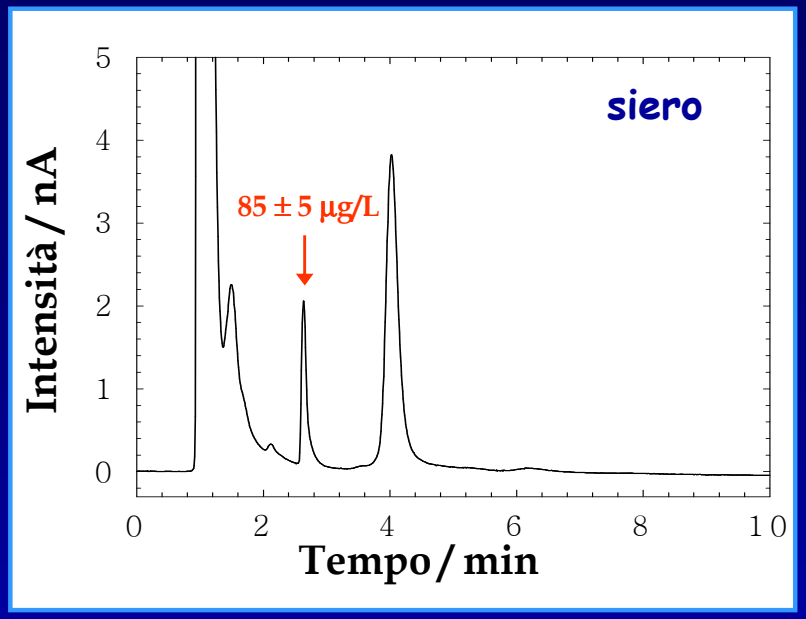
$r = 0.95273$

* Pino, S.; Fang, S. L.; Braverman, L. E. Clin. Chem. 1996, 42(2), 239-243

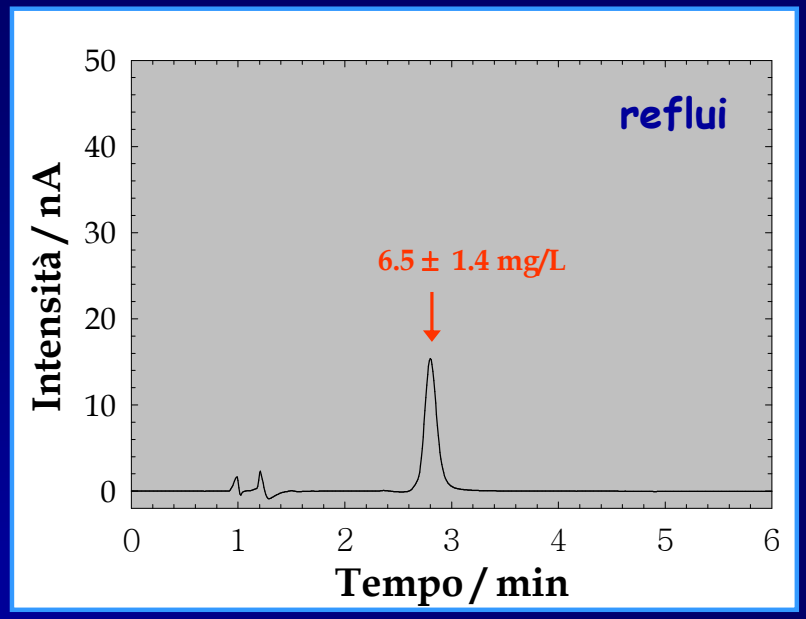
Istituto Nazionale di Chimica Analitica

Corso Nazionale di Chimica Analitica

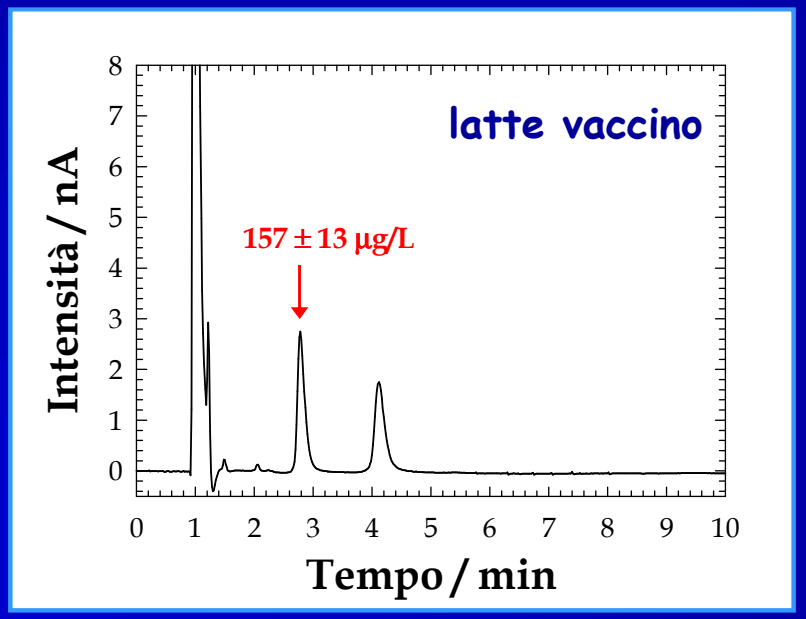
Campioni biologici

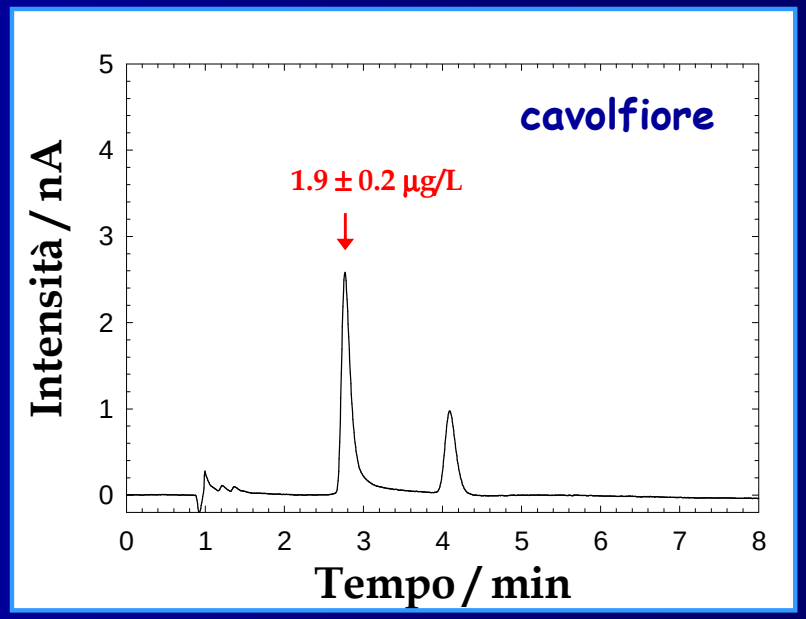


Campioni ambientali



Campioni alimentari





CONCLUSIONI

- Determinazione dello ioduro mediante IC-EC: confronto delle prestazioni di elettrodi di Ag, Au e Pt modificato
- L'utilizzo dell'elettrodo di Ag, pur comportando un'elevata selettività, determina una scarsa riproducibilità del segnale nonché l'usura dell'elettrodo stesso
- L'impiego dell'elettrodo di Au è limitato dalla scarsa riproducibilità del segnale e dalla dissoluzione della superficie elettrodica in presenza di ioni Cl^-
- L'elettrodo di Pt opportunamente modificato assicura una elevata sensibilità, un basso LoD ed una adeguata stabilità del segnale analitico
- La metodica IC-EC su elettrodo di Pt modificato è stata applicata alla determinazione dello ioduro in campioni di urina evidenziando un buon accordo con il metodo di riferimento colorimetrico

Congresso Nazionale di Chimica Analitica