

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Σχολή Θετικών Επιστημών – Τμήμα Χημείας Τομέας Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας

> Νάντια Α. Παπαδοπούλου Χημικός

"ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ ΧΑΜΗΛΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΣΕ ΕΚΤΥΠΩΜΕΝΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΓΡΑΦΙΤΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΝΑFION ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΣΙΔΗΡΟΥ ΣΤΟ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ"

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία Ιωάννινα 2017



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Σχολή Θετικών Επιστημών – Τμήμα Χημείας Τομέας Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας

> Νάντια Α. Παπαδοπούλου Χημικός

"ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ ΧΑΜΗΛΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΣΕ ΕΚΤΥΠΩΜΕΝΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΓΡΑΦΙΤΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΝΑFION ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΣΙΔΗΡΟΥ ΣΤΟ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ"

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία Ιωάννινα 2017

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων το διάστημα 2014 – 2017 με επιβλέποντα τον Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Μάμαντο Προδρομίδη.

Η εργασία αποτελείται από δύο μέρη: το Θεωρητικό και το Πειραματικό, τα οποία αποτελούνται από δυο κεφάλαια το καθένα. Στο 1° κεφάλαιο του Θεωρητικού μέρους περιγράφονται εισαγωγικές έννοιες ηλεκτροχημικών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν στο πειραματικό μέρος και στο 2° κεφάλαιο η τεχνική εκτύπωσης μέσω πλέγματος. Στο 1° κεφάλαιο του Πειραματικού μέρους παρουσιάζεται η ανάπτυξη χημικών αισθητήρων χαμηλού κόστους σε εκτυπωμένα ηλεκτρόδια γραφίτη τροποποιημένα με Nafion για τον προσδιορισμό σιδήρου στο πόσιμο νερό ενώ στο 2° κεφάλαιο περιγράφεται η σύνθεση μαγνητικών νανοσωματιδίων τροποποιημένων με Nafion και η πιθανή αναλυτική εφαρμογή αυτών.

Πριν την παρουσίαση των αποτελεσμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας, αισθάνομαι την υποχρέωση να ευχαριστήσω ορισμένους από τους ανθρώπους που γνώρισα, συνεργάστηκα μαζί τους και έπαιξαν σημαντικό ρόλο στην πραγματοποίησή της.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου προς τον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας Καθηγητή κ. Μάμαντο Προδρομίδη για την ανάθεση του θέματος, το αμείωτο ενδιαφέρον, τη συμπαράσταση, την πολύτιμη καθοδήγησή του, την εμπιστοσύνη και την εκτίμηση που μου έδειξε τόσο κατά την διεξαγωγή του πειραματικού μέρους όσο και κατά τη συγγραφή της εργασίας.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά και τα υπόλοιπα δύο μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, τον Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Σταλίκα και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Βασίλειο Σακκά, για την πολύτιμη συνεισφορά τους στην πραγματοποίηση της εργασίας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά το μέλος Ε.ΔΙ.Π. Δρ. Αγγελική Φλώρου για την άριστη συνεργασία, την αμέριστη βοήθεια και τη συμπαράσταση της κατά τη διάρκεια υλοποίησης της παρούσας διατριβής. Ακόμη ευχαριστώ τους συναδέλφους, Δρ. Αφροδίτη Σφακιανάκη, Δρ. Δημήτριο Στεργίου, Χάρη Μπινέλλα, Κατερίνα Μαϊδάτση, Θοδωρή Χατζημητάκο, Στέλα Πουλουξή, Φωτεινή Τσέλλιου, Ελένη Τζιάννη, Μαρία Τραχιώτη, Αντώνη Χατζηξενή και Σίλεια Κολοζώφ, οι οποίοι με το ήθος τους, την αμέριστη υποστήριξή τους καθώς και το ευχάριστο κλίμα στο εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, συνέβαλαν ουσιαστικά στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω από τα βάθη της καρδιάς μου τους γονείς μου Αριστείδη και Κωνσταντίνα, τη γιαγιά μου, τον αδελφό μου Δημήτρη, τη Μαρία και το φίλο μου Κωνσταντίνο για την ηθική, οικονομική και ψυχολογική συμπαράσταση που μου προσέφεραν κατά τη διάρκεια της εκπόνησης και συγγραφής της μεταπτυχιακής μου εργασίας.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	5
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	7
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι. ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑ	9
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
1.2 ΣΗΜΑΤΑ ΛΙΕΓΕΡΣΗΣ ΣΤΗ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑ	
1.3 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑΣ	
1.4 ΠΟΛΑΡΟΓΡΑΦΙΑ	
1.4.1 Διαφορική παλμική πολαρογραφία	
1.4.2 Πολαρογραφία τετραγωνικού παλμού	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ ΜΕΣΩ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ	17
2.1 Ε12/11 321 11 2.2 ΔΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ	17 17
2.2 Al alkasi a fkty noshs	17
2.5 Π ΔΠΑΠΑΊΑ ΕΚΤΤΠΞ22Π2	10 21
$2.410 \sigma \kappa_0 \pi \delta_0 \tau_{00} \pi^{1/2}$	21 22
2.4.1 Ο οκοκός του κατάλληλου mesh	
2.4.2 Ravove, ennoying too katasarpoo mesh	
2.5 ΤΟ 2.11 Ξ2ΟΓΟ	2+ 26
2.7 ΥΛΙΚΑ ΕΚΤΥΠΟΣΗΣ	20 26
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	31
κεφαλαίο 1. κατασκευή χημικών αισθητηρών χ	АМНЛОУ
ΚΟΣΤΟΥΣ ΣΕ ΕΚΤΥΠΩΜΕΝΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ	ГРАФІТН
ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΝΑFION ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ	ΣΙΔΗΡΟΥ
ΣΤΟ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ	
1.1 ΣΚΟΠΟΣ	
<i>1.2 ΠΕΡΙΛΗΨΗ</i>	
$1.3 EI\Sigma AI \Omega I H.$	
Ι.3.Ι Γενικές πληροφορίες	
1.3.2 Βιολογικός ρόλος του σιδήρου	
1.3.3 Ο σίδηρος στο πόσιμο νερό	
1.3.4 Μέθοδοι προσδιορισμού σιδήρου	
1.3.5 Η πολυμερική μεμβράνη Nafion	
1.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
1.4.1 Αντιδραστήρια – Διαλύματα	
1.4.2 Οργανολογία	
Ι.4.3 Κατασκευή ηλεκτροδίων με τη μέθοδο εκτύπωσης μέσω πλέγματο	a 11
	ς41

1.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ –ΣΥΖΗΤΗΣΗ	
1.5.1 Ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή Fe(III)	
1.5.2 Μελέτες χαρακτηρισμού	
1.5.3 Ηλεκτροχημική μελέτη τροποποιημένων ηλεκτροδίων	
1.5.4 Βελτιστοποίηση παραμέτρων	
1.5.5 Μελέτη παρεμποδίσεων	
1.5.6 Αναλυτικά χαρακτηριστικά μεθόδου	
1.5.7 Εφαρμογή σε πραγματικά δείγματα – Μελέτες ανάκτησης	
1.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ Μ.	ΑΓΝΗΤΙΚΩΝ
ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΜΕ NAFION	61
2.1 ΣΚΟΠΟΣ	61
2.2 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	61
2.2.1 Η χρήση των μαγνητικών νανοϋλικών στη χημεία	
2.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	64
2.3.1 Αντιδραστήρια	64
2.3.2 Οργανολογία	65
2.3.3 Σύνθεση μαγνητικών νανοϋλικών	65
2.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ –ΣΥΖΗΤΗΣΗ	
2.4.1 Χαρακτηρισμός υλικών	
2.5 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΙΘΑΝΗΣ	ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ
ΧΡΗΣΗΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΠΑΝΩ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΤΟΝ ΗΛΕΙ	KTPOXHMIKO
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΣΙΔΗΡΟΥ	69
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	71
ПЕРІЛНҰН	

ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η βολταμμετρία (ή βολταμπερομετρία) αποτελείται από μια ομάδα ηλεκτροαναλυτικών τεχνικών, στις οποίες η πληροφορία για τον αναλύτη προέρχεται από τη μέτρηση του ηλεκτρικού ρεύματος ως συνάρτηση της εφαρμοζόμενης ηλεκτρικής τάσης σε συνθήκες που ευνοούν την πόλωση του ηλεκτροδίου εργασίας [1].

Ιστορικά, το πεδίο της βολταμμετρίας ξεκίνησε με την πολαρογραφία, ένα ειδικό τύπο βολταμμετρίας, που επινοήθηκε από τον Τσεχοσλοβάκο χημικό Jaroslav Heyrovsky στις αρχές της δεκαετίας του 1920. Η πολαρογραφία, η οποία παραμένει ένας σημαντικός κλάδος της βολταμμετρίας, διαφέρει από τις άλλες βολταμμετρικές τεχνικές κατά το ότι ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιείται το σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου.

Η βολταμμετρία χρησιμοποιείται ευρέως τόσο για την ανάπτυξη αναλυτικών μεθόδων όσο και τη μελέτη ηλεκτροδιακών αντιδράσεων φαινομένων προσρόφησης και τη διερεύνηση μηχανισμών μεταφοράς ηλεκτρονίων σε διεπιφάνειες ηλεκτροδίου - ηλεκτρολύτη. Για κάποια χρονική περίοδο η βολταμμετρία (ιδιαίτερα η κλασική πολαρογραφία) υπήρξε ένα σημαντικό εργαλείο για τον προσδιορισμό ανόργανων ιόντων και οργανικών ουσιών σε υδατικά διαλύματα.

Στα μέσα της δεκαετίας του 1960 αναπτύχθηκαν αρκετές και ενδιαφέρουσες τροποποιήσεις των κλασικών βολταμμετρικών τεχνικών που βελτίωσαν σημαντικά την ευαισθησία και την εκλεκτικότητά τους. Σχεδόν κατά την ίδια χρονική περίοδο η εμφάνιση των τελεστικών ενισχυτών και η διάθεσή τους σε χαμηλό κόστος κατέστησε δυνατή την κατασκευή και διάθεση στο εμπόριο σχετικά φθηνών ηλεκτροχημικών διατάξεων με αποτέλεσμα την αυξανόμενη χρήση των βολταμμετρικών του προσδιορισμό πλήθους ουσιών και ειδικότερα ουσιών φαρμακευτικού, περιβαλλοντικού και βιολογικού ενδιαφέροντος [2,3]. Επιπλέον, η βολταμμετρία σε συνδυασμό με την υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης παρέχει ένα πανίσχυρο εργαλείο για την ανάλυση πολύπλοκων μειγμάτων διαφορετικών ουσιών.

1.2 ΣΗΜΑΤΑ ΔΙΕΓΕΡΣΗΣ ΣΤΗ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑ

Στη βολταμμετρία επιβάλλεται ένα σήμα διέγερσης μεταβλητού δυναμικού στο ηλεκτροχημικό στοιχείο που περιλαμβάνει το ηλεκτρόδιο εργασίας. Το σήμα διέγερσης προκαλεί μια χαρακτηριστική απόκριση ηλεκτρικού ρεύματος, στην οποία βασίζεται η τεχνική [4].



Σχήμα 1: Σήματα δυναμικού διέγερσης που χρησιμοποιούνται στη βολταμμετρία.

Οι κυματομορφές τεσσάρων από τα πιο κοινά σήματα διέγερσης που χρησιμοποιούνται στη βολταμμετρία, παρουσιάζονται στο Σχήμα 1. Το κλασικό βολταμμετρικό σήμα διέγερσης είναι η γραμμική σάρωση (Σχήμα 1α) στην οποία το εφαρμοζόμενο δυναμικό αυξάνει γραμμικά ως προς το χρόνο. Το ρεύμα το οποίο διαρρέει το στοιχείο καταγράφεται ως συνάρτηση του χρόνου (και επομένως ως συνάρτηση του εφαρμοζόμενου δυναμικού). Στα Σχήματα 1β και 1γ παρουσιάζονται δύο παλμικού τύπου σήματα διέγερσης. Τα ρεύματα μετρούνται σε διάφορες στιγμές κατά τη διάρκεια ζωής αυτών των παλμών. Με την τριγωνική κυματομορφή (Σχήμα 1δ) το δυναμικό κάνει κύκλο μεταξύ δύο τιμών. Στην αρχή αυξάνεται γραμμικά έως μια τιμή και μετά μειώνεται γραμμικά με την ίδια ταχύτητα (την αρχική του τιμή). Η διαδικασία αυτή μπορεί να επαναληφθεί πολλές φορές, με το ρεύμα να καταγράφεται ως συνάρτηση του δυναμικού, το οποίο μεταβάλλεται με ταχύτητες από μερικά mV έως αρκετές χιλιάδες V ανά δευτερόλεπτο.

1.3 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑΣ

Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται ένα διάγραμμα, στο οποίο περιλαμβάνονται τα τμήματα μιας σύγχρονης συσκευής που εκτελεί βολταμμετρικές μετρήσεις γραμμικής σάρωσης [2].



Σχήμα 2: Διάταξη ποτενσιοστατικής βολταμμετρίας γραμμικής σάρωσης τριών ηλεκτροδίων.

Το ηλεκτροχημικό στοιχείο αποτελείται από τρία ηλεκτρόδια βυθισμένα σε διάλυμα, το οποίο περιέχει τον αναλύτη και περίσσεια ενός αδρανούς ηλεκτρολύτη, ο οποίος θα αναφέρεται ως *φέρων ηλεκτρολύτης* (supporting electrolyte). Ένα από τα τρία ηλεκτρόδια είναι το ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode) του οποίου το δυναμικό μεταβάλλεται γραμμικά με το χρόνο. Το δεύτερο ηλεκτρόδιο είναι ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς (συνήθως κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανα ή ηλεκτρόδιο αργύρου/χλωριούχου αργύρου), του οποίου το δυναμικό παραμένει σταθερό σε όλη τη διάρκεια του πειράματος. Το τρίτο ηλεκτρόδιο είναι ένα απλό σπείραμα σύρματος λευκόχρυσου, το οποίο εξυπηρετεί στην αγωγή του ηλεκτρόδιο εργασίας.

1.4 ΠΟΛΑΡΟΓΡΑΦΙΑ

Η πολαρογραφία υπήρξε η πρώτη μορφή βολταμμετρίας που αναπτύχθηκε και χρησιμοποιήθηκε για αναλυτικούς σκοπούς. Στην τεχνική αυτή η μηχανική ανάδευση αποφεύγεται και ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιείται ένα σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου (Dropping Mercury Electrode, DME). Έτσι τα πολαρογραφικά οριακά ρεύματα ελέγχονται μόνο από διάχυση παρά από διάχυση και μηγανική μεταφορά [5]. Στη συνέγεια θα παρουσιάσουμε τις δύο σπουδαιότερες παλμικές πολαρογραφικές τεχνικές, τη διαφορική παλμική πολαρογραφία (differential-pulse polarography) και την πολαρογραφία τετραγωνικού παλμού (square-wave polarography). Και οι δύο τεχνικές έχουν χρησιμοποιηθεί με ηλεκτρόδια διαφορετικά από το σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου και στην περίπτωση αυτή οι τεχνικές ονομάζονται διαφορική παλμική βολταμμετρία και βολταμμετρία τετραγωνικού παλμού.

Το πλεονέκτημα όλων των παλμικών τεχνικών οφείλεται στο ότι η δειγματοληπτική μέτρηση του ρεύματος πραγματοποιείται σε χρονική στιγμή κατά την οποία μεγιστοποιείται η διαφορά μεταξύ του επιθυμητού φαρανταϊκού ρεύματος και του ανεπιθύμητου χωρητικού ρεύματος.

1.4.1 Διαφορική παλμική πολαρογραφία

Στο Σχήμα 3 απεικονίζονται δύο από τα πλέον κοινά σήματα διέγερσης, τα οποία εφαρμόζονται σε εμπορικά όργανα για διαφορική παλμική πολαρογραφία. Το πρώτο (Σχήμα 3α), το οποίο χρησιμοποιείται σε αναλογικά όργανα, λαμβάνεται με συνάθροιση ενός περιοδικού τετραγωνικού παλμού και μιας γραμμικής σάρωσης. Το δεύτερο (Σχήμα 3β) χρησιμοποιείται συνήθως σε ψηφιακά όργανα, αποτελεί συνδυασμό ενός παλμικού και ενός κλιμακωτού σήματος.



Σχήμα 3: Σήματα διέγερσης διαφορικής παλμικής πολαρογραφίας.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3, κατά τη διάρκεια της ζωής της σταγόνας υδραργύρου πραγματοποιούνται δύο μετρήσεις ρεύματος. Η πρώτη (σημείο S₁) πριν από τον παλμό και η δεύτερη (σημείο S₂) στο τέλος του παλμού. Η διαφορά στο ρεύμα ανά παλμό (Δi) καταγράφεται ως συνάρτηση του γραμμικού μεταβαλλόμενου δυναμικού. Το αποτέλεσμα είναι μια "διαφορική" καμπύλη, η οποία αποτελείται από μια κορυφή (Σχήμα 4) το ύψος της οποίας είναι ανάλογο με τη συγκέντρωση της μετρούμενης ουσίας Για μια αντιστρεπτή αντίδραση, το δυναμικό της κορυφής είναι περίπου ίσο με το κανονικό δυναμικό της ημιαντίδρασης.



Σχήμα 4: Βολταμμογράφημα σε πείραμα διαφορικής παλμικής πολαρογραφίας $(\Delta i = i_{S2} - i_{S1}).$

Ένα πλεονέκτημα του διαφορικού πολαρογραφήματος είναι ότι επιτυγχάνεται διάκριση κορυφών ακόμη και για ουσίες με δυναμικά μισού κύματος, τα οποία διαφέρουν μεταξύ τους μόλις κατά 0,04, σε αντίθεση με την κλασική πολαρογραφία και την πολαρογραφία δειγματοληψίας ρεύματος, όπου απαιτείται διαφορά τουλάχιστον 0,20 V για ικανοποιητικό διαχωρισμό των κυμάτων. Ωστόσο, το σημαντικότερο πλεονέκτημα είναι ότι η διαφορική παλμική πολαρογραφία παρουσιάζει βελτιωμένη ευαισθησία. Γενικά, τα όρια ανίχνευσης με τη διαφορική παλμική πολαρογραφία είναι δύο έως τρεις τάξεις μεγέθους χαμηλότερα από αυτά της κλασικής πολαρογραφίας και βρίσκονται στην περιοχή 10⁻⁷ έως 10⁻⁸ M.

Η μεγαλύτερη ευαισθησία της διαφορικής παλμικής πολαρογραφίας οφείλεται σε δύο λόγους. Ο πρώτος είναι η αύξηση του φαρανταϊκού ρεύματος και ο δεύτερος είναι η μείωση του μη φαρανταϊκού ρεύματος (ρεύμα χωρητικής φόρτισης). Για να υπολογίσουμε το πρώτο, θα εξετάσουμε τι συμβαίνει στην επιφανειακή στιβάδα γύρω από το ηλεκτρόδιο καθώς το δυναμικό ξαφνικά "βηματίζει" κατά 50 mV. Εάν υπάρχει στην περιοχή μια ηλεκτρενεργός ουσία, θα υπάρξει μια απότομη άνοδος του ρεύματος, η οποία θα μειώσει τη συγκέντρωση της ουσίας στα επίπεδα που απαιτούνται από το νέο δυναμικό. Όμως καθώς προσεγγίζεται η συγκέντρωση ισορροπίας για το δυναμικό αυτό, το ρεύμα καταρρέει σε επίπεδο ώστε να ανταπεξέλθει στην προσέλευση νέας ποσότητας ουσίας με διάχυση, δηλαδή το ρεύμα πλέον ελέγχεται από διάχυση.

Από την άλλη μεριά, στην παλμική πολαρογραφία, η μέτρηση του ρεύματος γίνεται πριν αυτή η απότομη αύξηση ρεύματος καταρρεύσει τελείως. Έτσι, το μετρούμενο ρεύμα αποτελείται από δύο συστατικά, το συστατικό το οποίο ελέγχεται από τη διάχυση και το συστατικό στο οποίο οφείλεται στην ταχύτατη μείωση της συγκέντρωσης της επιφανειακής στιβάδας στο επίπεδο που προβλέπεται από την εξίσωση Nernst με αποτέλεσμα το ολικό ρεύμα να είναι αρκετές φορές μεγαλύτερο από το ρεύμα διάχυσης. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι όταν αποσπάται η σταγόνα Hg, το διάλυμα γίνεται ξανά ομογενές (λόγω τοπικής ανατάραξης) ως προς τον αναλύτη. Έτσι, σε οποιοδήποτε δεδομένο δυναμικό κάθε παλμός δυναμικού συνοδεύεται από μια απότομη αύξηση του ρεύματος.

Όταν ο παλμός δυναμικού εφαρμόζεται για πρώτη φορά στο ηλεκτρόδιο, πραγματοποιείται και μια απότομη αύξηση των μη φαρανταϊκών ρευμάτων όσο το φορτίο της σταγόνας αυξάνει, λόγω αύξησης της επιφάνειάς της. Ευτυχώς το ρεύμα αυτό καταρρέει εκθετικά ως προς τον χρόνο και προσεγγίζει το μηδέν κοντά στο τέλος του χρόνου ζωής της σταγόνας, όπου η επιφάνειά της μεταβάλλεται πλέον ελάχιστα. Έτσι, κατά τη μέτρηση του ρεύματος αυτή τη χρονική στιγμή το μη φαρανταϊκό υπολειμματικό ρεύμα θα έχει μειωθεί πολύ και ο λόγος σήματος – προς – θόρυβο θα είναι μεγαλύτερος, με αποτέλεσμα την αυξημένη ευαισθησία.

Σήμερα στο εμπόριο διατίθενται αξιόπιστα όργανα και σε λογικό κόστος για εκτέλεση της διαφορικής παλμικής πολαρογραφίας. Η τεχνική αυτή είναι πλέον η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη μορφή πολαρογραφίας και είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τον προσδιορισμό ιχνοποσοτήτων μεταλλικών ιόντων.

1.4.2 Πολαρογραφία τετραγωνικού παλμού

Η πολαρογραφία τετραγωνικού παλμού είναι ένας τύπος παλμικής πολαρογραφίας ο οποίος προσφέρει το πλεονέκτημα της μεγάλης ταχύτητας και υψηλής ευαισθησίας.



Σχήμα 5: Δημιουργία του σήματος διέγερσης βολταμμετρίας τετραγωνικού κύματος. Το κλιμακωτό σήμα του (α) προστίθεται στην αλληλουχία παλμών του (β) για να δημιουργηθεί το σήμα διέγερσης (γ). Η απόκριση του συστήματος είναι η διαφορά των ρευμάτων που αντιστοιχούν στο δυναμικό 1 και στο δυναμικό 2, $\Delta i = i_1 - i_2$.

Στο Σχήμα 5γ απεικονίζεται το σήμα διέγερσης στη βολταμμετρία τετραγωνικού παλμού, το οποίο λαμβάνεται με συνάθροιση της παλμικής ακολουθίας του Σχήματος 5β με το κλιμακωτό σήμα του Σχήματος 5α. Για μια αντιστρεπτή αντίδραση αναγωγής το μέγεθος του παλμού είναι αρκετά μεγάλο, ώστε κατά τη διάρκεια του αντίστροφου παλμού πραγματοποιείται οξείδωση του προϊόντος, το οποίο σχηματίζεται κατά τη διάρκεια του ορθού παλμού.

Έτσι, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6, ο ορθός παλμός παράγει ένα καθοδικό ρεύμα i_1 και ο αντίστροφος ένα ανοδικό ρεύμα i_2 . Το βολταμμογράφημα συνήθως αποτελεί διάγραμμα της διαφοράς $\Delta i = i_1 - i_2$ ως προς το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας. Αυτή η διαφορά είναι ανάλογη προς τη συγκέντρωση και το δυναμικό κορυφής αντιστοιχεί στο πολαρογραφικό δυναμικό μισού κύματος. Τα όρια ανίχνευσης για τη βολταμμετρία τετραγωνικού παλμού κυμαίνονται από 10⁻⁷ έως 10⁻⁸ M.



Σχήμα 6: Απόκριση ρεύματος μιας αντιστρεπτής αντίδρασης στο σήμα διέγερσης του Σχήματος 5. Α: ρεύμα ορθής φοράς i₁. Β: ρεύμα αντίστροφης φοράς i₂.

ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ ΜΕΣΩ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ραγδαία ανάπτυξη των αμπερομετρικών αισθητήρων τα τελευταία χρόνια οδήγησε την έρευνα στη μαζική παραγωγή ηλεκτροδίων χαμηλού κόστους και μικρού σχετικά μεγέθους. Τα ηλεκτρόδια αυτού του τύπου ονομάζονται ηλεκτρόδια επίστρωσης και αποτελούνται από επιστρώσεις αγώγιμων, ημιαγώγιμων ή μονωτικών υλικών. Η κατασκευή τους στηρίζεται βασικά σε δύο τεχνολογίες: την τεχνολογία λεπτής επίστρωσης (thin film technology) και την τεχνολογία παχειάς επίστρωσης (thick film technology). Η τεχνολογία λεπτής επίστρωσης, βάσει της οποίας προκύπτουν ηλεκτρόδια με επιστρώσεις πάχους <5 μm, εφαρμόζεται σε τεχνικές όπως η μικρολιθογραφία, η καθοδική ιοντοβολή (sputtering), η απόθεση μέσω ατμών κ.α. Για την τεχνολογία παχειάς επίστρωσης (screen printing), η αρχή λειτουργίας της οποίας αναφέρεται εκτενέστερα παρακάτω.

Στην αρχαία Κίνα έφτιαχναν υφάσματα, στα οποία αποτύπωναν σχέδια με τη χρήση πλεγμάτων από ανθρώπινες τρίχες. Οι λεπτομέρειες της τεχνικής αυτής δεν είναι γνωστές, θεωρείται όμως ο πρόδρομος της σύγχρονης τεχνικής εκτύπωσης μέσω πλέγματος, η οποία εμφανίστηκε ταυτόχρονα στην Αγγλία και τη Γαλλία το 1850 στην υφαντουργική βιομηχανία. Στις μέρες μας, η εκτύπωση μέσω πλέγματος χρησιμοποιείται ευρύτατα στις γραφικές τέχνες και στη μικροηλεκτρονική (εκτύπωση ηλεκτρικών κυκλωμάτων) [10].

2.2 ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Το υλικό (μελάνι, ink) εκτύπωσης βρίσκεται σε μορφή παχύρρευστου γαλακτώματος κατάλληλου ιξώδους. Πρόκειται για ένα *θιξοτροπικό* υλικό, ένα υλικό δηλαδή το οποίο υπό πίεση γίνεται ρευστό και επανέρχεται στην αρχική του φυσική κατάσταση μετά την παύση της ασκούμενης πίεσης. Το μελάνι, κινούμενο υπό πίεση με τη βοήθεια ελαστικού σαρώθρου (squeegee) μέσω ενός πλέγματος – εκμαγείου (screen), εκτυπώνεται στο υλικό στήριξης (υπόστρωμα) και στη συνέχεια, το εκτυπωμένο υλικό, θερμαίνεται σύμφωνα με τις οδηγίες της κατασκευάστριας εταιρίας προκειμένου να αποκτήσει τις επιθυμητές ιδιότητες. Τα εκτυπωμένα ηλεκτρόδια είναι επίπεδα, διαφόρων σχημάτων και αποτελούνται από αγώγιμες και μονωτικές στρώσεις ελεγχόμενου πάχους πάνω στο επιθυμητό υπόστρωμα. Το πάχος των ηλεκτροδίων κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 80 και 120 μm.

2.3 Η ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ

Η διαδικασία εκτύπωσης ξεκινά με την τοποθέτηση του κατάλληλου πλέγματος επάνω από το υπόστρωμα στο οποίο θα γίνει η εκτύπωση. Το μέγεθος και το σχήμα της εκτύπωσης καθορίζεται από το πλέγμα. Η περιοχή του πλέγματος που λειτουργεί ως εκμαγείο είναι πορώδης, ενώ η υπόλοιπη επιφάνεια είναι συμπαγής (τυφλή). Το μελάνι τοποθετείται στην επιφάνεια του πλέγματος και με τη βοήθεια του ελαστικού σαρώθρου κινείται υπό πίεση πάνω στην επιφάνεια του πλέγματος και εκτυπώνεται στο υπόστρωμα [11].



Σχήμα 10: Διαδικασία εκτύπωσης.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 10, καθώς το σάρωθρο περνά επάνω από την επιφάνεια του πλέγματος, το πιέζει σταδιακά επάνω στο υπόστρωμα (το πλέγμα δεν έρχεται σε άμεση επαφή με το υπόστρωμα) και στη συνέχεια, το μελάνι περνά μέσα από τις οπές του πλέγματος, αφήνοντας έτσι το επιθυμητό αποτύπωμα επάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος. Αμέσως μετά το πέρασμα του σαρώθρου το πλέγμα επανέρχεται σταδιακά στην αρχική του θέση αφήνοντας το αποτύπωμα του μελανιού άθικτο. Το υπόστρωμα συγκρατείται στην επιφάνεια της κινητής βάσης του εκτυπωτή με τη βοήθεια μεταλλικών υποδοχέων ή με κενό, το οποίο δημιουργείται στην επιφάνεια της βάσης.



Σχήμα 11: Πλέγματα για την εκτύπωση συστοιχίας ηλεκτροδίων. (α) αγώγιμη στρώση αργύρου, (β) στρώση γραφίτη (overlay pad), (γ) στρώση ενεργής επιφάνειας ηλεκτροδίου εργασίας, (δ) μονωτική στρώση και (ε) τελική εμφάνιση. Σε ορισμένες περιπτώσεις η στρώση (β) μπορεί να παραληφθεί.

Τα εκτυπωμένα ηλεκτρόδια αποτελούνται συνήθως από τέσσερις στρώσεις (Σχήμα 11). Πρώτα εκτυπώνεται μια αγώγιμη στρώση Ag ώστε τα ηλεκτρόνια να κυκλοφορούν ελεύθερα μεταξύ του μεταλλάκτη και του οργάνου μέτρησης. Η δεύτερη στρώση αποτελείται από γραφίτη (overlay pad) και καλύπτει την προηγούμενη στρώση αργύρου στο σημείο, που θα εκτυπωθεί η τρίτη στρώση του ενεργού υλικού (working layer), αποτρέποντας την επαφή του Ag με το διάλυμα εργασίας.

Στις δύο τελευταίες στρώσεις χρησιμοποιείται το ίδιο πλέγμα, αφού η γεωμετρία των στρώσεων (γραφίτη και ενεργής επιφάνειας του ηλεκτροδίου) είναι η ίδια. Τέλος

εκτυπώνεται η τέταρτη στρώση με το μονωτικό υλικό (dielectric layer), το οποίο καλύπτει την υπόλοιπη επιφάνεια του Ag.

Είναι προφανές, ότι ανάλογα με το σχεδιασμό των πλεγμάτων είναι δυνατή η κατασκευή μεμονωμένων ηλεκτροδίων ή ακόμη και ολοκληρωμένων ηλεκτροχημικών στοιχείων (ηλεκτρόδια εργασίας, αναφοράς και βοηθητικού στο ίδιο υλικό στήριξης) όπως φαίνεται στο Σχήμα 12.



Σχήμα 12: Σχηματική αναπαράσταση συστοιχίας ηλεκτροχημικών στοιχείων τριών ηλεκτροδίων.

Στο εμπόριο διατίθεται μια μεγάλη ποικιλία μελανιών όπως Ag, Au, Pt, Pd, Ag/AgCl, γραφίτη κ.λπ., τα οποία χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των ηλεκτροδίων εργασίας, αναφοράς και των βοηθητικών ηλεκτροδίων. Αντίθετα, για την εκτύπωση χημικά τροποποιημένων επιφανειών στο ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιούνται ειδικά μελάνια, τα οποία παρασκευάζονται είτε με την προσθήκη ενός τροποποιητή στο μελάνι γραφίτη είτε με την εξ'αρχής παρασκευή εκτυπώσιμων υλικών. Σε ερευνητικό επίπεδο, τέτοια μελάνια βασίζονται σε μείγματα 2–3% αιθυλικής κυτταρίνης σε 2–βουτοξυοξικό αιθυλεστέρα (w/v) με λεπτόκοκκο σκόνη γραφίτη, ο οποίος περιέχει σε αναλογία περίπου 5% w/w με το χημικό τροποποιητή. Η αναλογία του πολυμερούς με τον τροποιοιημένο γραφίτη είναι περίπου 2+1 (w/w).

Στην περίπτωση βιομορίων (ένζυμα, αντισώματα κ.τ.λ.) ενδείκνυται η χρήση 2– 3% υδροξυαιθυλικής κυτταρίνης σε ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών ή σε απεσταγμένο νερό (w/v). Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, το διάλυμα του πολυμερούς αναμιγνύεται με το (τροποποιημένο με το βιομόριο) γραφίτη σε αναλογία περίπου 2+1 w/w.

2.4 ΠΛΕΓΜΑΤΑ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ

Συνήθως χρησιμοποιούνται μεταλλικά ή ξύλινα πλαίσια, λόγω όμως της μικρής διαφοράς στο κόστος των παραπάνω υλικών, τα μεταλλικά πλαίσια, τα οποία εμφανίζουν μεγαλύτερη μηχανική αντοχή (σκέβρωμα) χρησιμοποιούνται κατά κόρον.



Σχήμα 13: Τύποι πλαισίων.

Η βέλτιστη σχέση μεταξύ της επιφάνειας της περιοχής εκτύπωσης (εκμαγείο) και της επιφάνειας του πλαισίου καθορίζεται με έναν απλό εμπειρικό κανόνα. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 14, προκειμένου να επιτύχουμε εκτύπωση καλής ποιότητας και να διατηρήσουμε επί μακρόν το πλέγμα σε καλή κατάσταση, η επιφάνεια της περιοχής εκτύπωσης πρέπει να είναι μικρότερη από τα 2/3 της επιφάνειας του πλαισίου.



Σχήμα 14: Καθορισμός μέγιστης επιφάνειας εκτύπωσης.

2.4.1 Ο σκοπός του πλέγματος

Το πλέγμα αποτελείται από διασταυρούμενες ίνες (χορδές) και λειτουργεί ως ένα είδος διχτύου, το οποίο καθορίζει το "σχέδιο" της εκτύπωσης και ρυθμίζει την ποσότητα του μελανιού που θα εκτυπωθεί στο υπόστρωμα (Σχήμα 15). Το πλέγμα θα πρέπει να είναι ελαστικό και να έχει εξαιρετική ικανότητα επαναφοράς ώστε, μετά το πέρασμα του σαρώθρου, να επανέρχεται στην αρχική του θέση και να επιτυγχάνεται ολική απομάκρυνση της περίσσειας του μελανιού από τις οπές χωρίς να αλλοιώνεται η υφή και το σχήμα του εκτυπωμένου σχεδίου. Εάν υπάρξει καθυστέρηση σε αυτή τη διαδικασία, η απομάκρυνση θα είναι ακανόνιστη και η ποιότητα μεταξύ εκτυπώσεων θα διαφέρει.



Σχήμα 15: Πλέγμα σε μεταλλικό πλαίσιο.

Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά για την κατασκευή πλεγμάτων είναι τα εξής:

- i) Νάυλον (Nylon)
- ii) Πολυεστέρας (polyester)
- iii) Ανοξείδωτο ατσάλι (stainless steel)

Τα πλέγματα είναι διαθέσιμα σε μεγάλη ποικιλία **mesh** (αριθμός οπών ανά τετραγωνική ίντσα) και ανάλογα με τις απαιτήσεις της εκτύπωσης το κάθε υλικό παρουσιάζει συγκεκριμένα πλεονεκτήματα ή μειονεκτήματα. Τα πλέγματα από πολυμερικά υλικά είναι πιο οικονομικά και φθείρονται πιο εύκολα σε αντίθεση με τα πλέγματα από ανοξείδωτο ατσάλι, τα οποία έχουν αυξημένη μηχανική αντοχή και υψηλότερο κόστος.

Ως προς διάφορα τεχνικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες, τα παραπάνω υλικά πλεγμάτων κατηγοριοποιούνται ως ακολούθως :

Ιδιότητες	Νάυλον	Πολυεστέρας	Ανοξείδωτο Ατσάλι
Ελαστικότητα	3	2	1
Ικανότητα επαναφοράς	3	1	2
Σταθερότητα μεγέθους εκτύπωσης	2	2	3
Φθορά σαρώθρου	1	2	3
Τυχαία φθορά	1	2	3
Κόστος	3	3	1
Εύκολη αποκόλληση από μεγάλες επιφάνειες	3	2	1

Πίνακας 1. Ιδιότητες πλέγματος ανάλογα με το υλικό κατασκευής.

2.4.2 Κανόνες επιλογής του κατάλληλου mesh

Οι κανόνες επιλογής είναι δύο. Σύμφωνα με τον πρώτο κανόνα, η μέγιστη διακριτική ικανότητα εκτύπωσης είναι τρεις φορές μικρότερη της διαμέτρου της χορδής. Λεπτές γραμμές δεν μπορούν να εκτυπωθούν από πλέγματα με χορδές μεγάλης διαμέτρου. Στον αντίποδα, θα ήταν πρακτικά δύσκολο να χρησιμοποιήσουμε ένα πλέγμα με διάμετρο χορδής μερικών μικρομέτρων διότι το πλέγμα αυτό θα ήταν ιδιαίτερα εύθραυστο και υπερβολικά ακριβό.

Σύμφωνα με το δεύτερο κανόνα, το άνοιγμα των οπών θα πρέπει να είναι τουλάχιστον τριπλάσιο του μεγέθους των σωματιδίων που χρησιμοποιούνται στο μελάνι εκτύπωσης. Στα περισσότερα μελάνια, το μέγεθος των σωματιδίων κυμαίνεται μεταξύ 1–10 μm. Το άνοιγμα των οπών καθορίζει και την ευκολία διέλευσης του μελανιού μέσω του πλέγματος. Ως εκ τούτου, το mesh του πλέγματος επιλέγεται σύμφωνα με την κοκκομετρική διάσταση των σωματιδίων του μελανιού. Ανάλογα με τον όγκο και την ευκρίνεια της εκτύπωσης, οι απαιτούμενες (τυπικές) τιμές mesh διαμορφώνονται ως εξής:

Κατηγοριοποίηση	Τυπικό	Υλικό κατασκευής πλέγματος	
	mesh	Νάυλον ή Πολυεστέρας	Ανοξείδωτο ατσάλι
Ογκώδης εναπόθεση με χαμηλή ευκρίνεια εκτύπωσης	< 100	54	80
Ογκώδης εναπόθεση, καλή ευκρίνεια	100 - 200	186	200
Γραμματοσειρές και εικόνες	200 - 325	305	325
Λεπτή εναπόθεση, με υψηλή ευκρίνεια εκτύπωσης	320 - 380	330	325

Πίνακας 2. Τυπικές τιμές mesh για διάφορα είδη εκτύπωσης.

2.5 ΤΟ ΣΑΡΩΘΡΟ

Οι λειτουργίες του σαρώθρου είναι οι εξής: 1. Να φέρει σε στενή επαφή το πλέγμα με το υπόστρωμα. 2. Να πιέζει το μελάνι ώστε να περάσει μέσα από τις οπές του πλέγματος. 3. Να ελέγχει το ρυθμό παροχής του μελανιού μέσω του πλέγματος. Το σάρωθρο κατασκευάζεται από υλικά με κατάλληλη ελαστικότητα ώστε μετά από κάθε χρήση να επανέρχεται πλήρως στην αρχική του κατάσταση διατηρώντας την κόψη του αναλλοίωτη. Παρόλα αυτά μετά από αρκετές χρήσεις, η κόψη του σαρώθρου αμβλύνεται και η απομάκρυνση του μελανιού από την επιφάνεια εκτύπωσης σταδιακά μεταβάλλεται με αποτέλεσμα τη μη επαναλήψιμη ποιότητα όταν έρχεται σε επαφή με τους διαλύτες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των μελανιών και τον καθαρισμό των πλεγμάτων.

Το πιο διαδεδομένο υλικό για σάρωθρα είναι η πολυουρεθάνη και διατίθεται σε διάφορους βαθμούς σκληρότητας (55 – 100 durometer) ανάλογα με τις απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής.

Η πίεση που ασκεί το σάρωθρο στο πλέγμα ρυθμίζεται με κατάλληλα ελατήρια και κυμαίνεται μεταξύ 0,2 – 0,5 Kg/cm του μήκους του σαρώθρου, ενώ η ταχύτητα μετακίνησης του μεταξύ 25 – 300 mm/s. Ο σωστός συνδυασμός των παραπάνω παραμέτρων οδηγεί σε εκτυπώσεις με υψηλή ευκρίνεια. Αντίθετα, για ακραίες τιμές

των παραπάνω παραμέτρων η ποιότητα εκτύπωσης είναι χαμηλή. Παραδείγματος χάριν με την εφαρμογή υψηλής πίεσης και πολύ χαμηλής ταχύτητας σάρωσης η εκτυπωμένη επιφάνεια "απλώνεται" εκτός των ορίων της (η επιφάνεια εκτύπωσης είναι μεγαλύτερη από την επιφάνεια των οπών).

Το μήκος του σαρώθρου θα πρέπει να είναι τέτοιο ώστε να πιέζει την επιφάνεια εκτύπωσης ομοιόμορφα. Δεδομένου ότι στα άκρα του σαρώθρου η πίεση είναι μικρότερη, το βέλτιστο μήκος του καθορίζεται από το mesh, την πίεση, το κενό εκτύπωσης, τη σκληρότητα του και την απόσταση της επιφάνειας εκτύπωσης από τις εσωτερικές πτυχές του πλαισίου του πλέγματος. Εκτός από ειδικές περιπτώσεις, σε γενικές γραμμές το σάρωθρο θα πρέπει να εκτείνεται τουλάχιστον 1 cm, σε κάθε πλευρά, από την επιφάνεια εκτύπωσης.



Σχήμα 16: Γεωμετρία σαρώθρου.

Το σάρωθρο αποτελείται συνήθως από ένα παραλληλόγραμμο κομμάτι πολυουρεθάνης πάχους 10 mm, ενώ η γεωμετρία της κόψης του (Σχήμα 16) και ο τύπος του σαρώθρου (Σχήμα 17) (απλό, διπλό υπό γωνία) μπορεί να ποικίλουν ανάλογα με τις απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής.



Σχήμα 17: Διάφοροι τύποι σαρώθρων.

2.6 ΑΠΟΣΤΑΣΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ

Η απόσταση εκτύπωσης ορίζεται από την απόσταση (Print Gap, PG) μεταξύ της κάτω όψης του πλέγματος και της επιφάνειας εκτύπωσης (Σχήμα 18). Η βέλτιστη απόσταση εκτύπωσης διαφέρει ανάλογα με την πίεση που εφαρμόζεται στο πλέγμα, την επιφάνεια εκτύπωσης, την πυκνότητα του μελανιού, την ταχύτητα κίνησης του σαρώθρου και υπολογίζεται από το γινόμενο του πλάτους του πλέγματος (L) με το συντελεστή που αντιστοιχεί ανάλογα με το υλικό, όπως φαίνεται στον Πίνακα 3. Για δεδομένες τιμές πίεσης και ταχύτητας μετακίνησης του σαρώθρου, η μείωση της απόστασης εκτύπωσης οδηγεί σε μείωση του πάχους της εκτύπωσης και το αντίστροφο. Επίσης η απόσταση εκτύπωσης καθορίζει και την πίεση που απαιτείται για την ώθηση του πλέγματος προς επαφή με το υπόστρωμα.



Σχήμα 18: Απόσταση εκτύπωσης (PG).

Πίνακας 3. Υπολογισμός απόστασης εκτύπωσης.

	Ανοξείδωτος χάλυβας	Πολυεστέρας	Νάυλον
PG	L × 0,004	L × 0,006	L × 0,010

2.7 ΥΛΙΚΑ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ

Ένα από τα πλεονεκτήματα της τεχνικής εκτύπωσης μέσω πλέγματος είναι η ποικιλία των υλικών εκτύπωσης. Προφανώς για μια καλή εκτύπωση θα πρέπει το υλικό εκτύπωσης να παρουσιάζει υψηλή σύμφυση με το υπόστρωμα. Μερικά από τα

πιο συνηθισμένα υλικά που χρησιμοποιούνται ως υποστρώματα για την κατασκευή ηλεκτροδίων είναι τα εξής: PVC, πολυεστέρας, πολυουρεθάνη, πολυπροπυλένιο, κεραμικά (SiO₂) κ.α.

Τα υλικά εκτύπωσης αναφέρονται με διάφορους όρους όπως μελάνι, πάστα, βαφή, κ.α. ανάλογα πάντα με το τι περιέχουν και το σκοπό χρήσης τους. Παρόλα αυτά, συνήθως χρησιμοποιούνται οι όροι μελάνι και πάστα. Αν και οι δύο όροι χρησιμοποιούνται εναλλακτικά, το μελάνι αναφέρεται σε ένα υλικό εκτύπωσης με μικρή πυκνότητα, ενώ αντίθετα η πάστα σε ένα υλικό με υψηλή πυκνότητα.

Η παρασκευή μελανιών είναι ένα εξειδικευμένο πεδίο έρευνας και η σύστασή τους αποτελεί πνευματική ιδιοκτησία της εταιρίας που τα παρασκευάζει. Για τον χρήστη συνήθως αρκεί μια γενική περιγραφή όσον αφορά στη σύσταση του.

Όλα τα μελάνια αποτελούνται από δύο βασικά συστατικά: αυτό που δίνει το χρώμα ή κάποιο άλλο ενεργό συστατικό (μέταλλο, άνθρακας, διηλεκτρικό υλικό) και αυτό, μέσω του οποίου θα γίνει η διασπορά του πρώτου και η εναπόθεσή του στο υπόστρωμα. Επιπρόσθετα, τα μελάνια περιέχουν και συστατικά που βελτιώνουν τις ρεολογικές ιδιότητες αυτών ή βοηθούν στη ξήρανσή τους μετά τη θερμική κατεργασία, που ακολουθεί το στάδιο της εκτύπωσης. Το συστατικό (vehicle) στο οποίο γίνεται η διασπορά των ενεργών σωματιδίων πρέπει να είναι κολλοειδούς, ελαστικής φύσης έτσι ώστε το μελάνι να μπορεί να πιέζεται, να αλλάζει σχήμα και παρόλα αυτά να παραμένει συνεκτικό.

Στη βιομηχανία εκτύπωσης το μελάνι περιγράφεται σύμφωνα με το "μήκος" του. Οι ακραίες τιμές αυτής της κλίμακας αναφέρονται στα μελάνια μεγάλου "μήκους" (σιρόπι) και τα μικρού "μήκους" (βούτυρο). Τα μελάνια διατίθενται έτοιμα προς χρήση και συνήθως συνοδεύονται από ένα διαλύτη για να μπορεί ο χρήστης να ρυθμίζει την πυκνότητα και το ιξώδες τους.

Ένα μελάνι για να είναι κατάλληλο για εκτύπωση μέσω πλέγματος θα πρέπει

- Να έχει λεπτή, ρευστή (σιροποειδή) υφή.
- 2. Να διέρχεται εύκολα μέσω των οπών του πλέγματος.
- Να απομακρύνεται εύκολα από το πλέγμα καθώς το τελευταίο αποκολλάται από το υλικό εκτύπωσης.
- 4. Να ρέει εύκολα όταν απλώνεται από το σάρωθρο πάνω στο πλέγμα.
- 5. Να μη στεγνώνει μέσα στις οπές κατά τη διάρκεια της εκτύπωσης.

Τα μεγαλύτερα προβλήματα εμφανίζονται όταν το μελάνι είναι πυκνότερο από ότι χρειάζεται ή "στεγνώνει" πολύ γρήγορα μέσα στις οπές του πλέγματος. Συνήθως, τα μελάνια διατίθενται σε μεγαλύτερη πυκνότητα από αυτή που απαιτείται για την εκτύπωση και σε αυτή την περίπτωση συνίσταται η ανάμειξή τους με διαλύτες (thinners) ή/και ουσίες (retarders), που επιβραδύνουν το "στέγνωμα" αυτών. Ο διαλύτης προστίθεται σε μικρές ποσότητες έως ότου επιτευχθεί η επιθυμητή ρευστότητα. Η βέλτιστη ποσότητα του διαλύτη κυμαίνεται μεταξύ 4-5%.

Μια εμπειρική δοκιμή για το αν η ρευστότητα του μελανιού είναι κατάλληλη προς εκτύπωση είναι η εξής. Το μελάνι πρέπει να ρέει με ευκολία ως μια ομοιόμορφη, συνεχής μάζα (χωρίς να δημιουργεί σβόλους) και καθώς έρχεται σε επαφή με το κυρίως σώμα του μελανιού να δημιουργεί μια μικρή κορυφή, όπως φαίνεται στο Σχήμα 19.



Σχήμα 19: (α) Σωστή και (β), (γ) λάθος ροή μελανιού.



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1: Σχηματική αναπαράσταση του αυτόματου εκτυπωτή DEK 247.

Απεικόνιση της πρόσοψης (α) και της κάτοψης (β) του εκτυπωτή DEK 247 που χρησιμοποιήθηκε για την εκτύπωση ηλεκτροδίων στην παρούσα εργασία. 1: υλικό στήριξης, 2: υποδοχείς υλικού στήριξης, 3: κινητή βάση, 4: κοχλίες διεύθυνσης X και περιστροφής, 5: κοχλίας διεύθυνσης Y, 6: ασφάλεια συγκράτησης πλέγματος, 7: προστατευτικό κάλυμμα, 8: πλέγμα εκτύπωσης, 9: οδηγοί πλέγματος, 10: οδηγοί βάσης, 11: σημείο εισαγωγής συστήματος κενού, 12: ελαστικό σάρωθρο (σκούπα), 13: μοχλός ακινητοποίησης βάσης [12].

ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ ΧΑΜΗΛΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΣΕ ΕΚΤΥΠΩΜΕΝΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΓΡΑΦΙΤΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΝΑFION ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΣΙΔΗΡΟΥ ΣΤΟ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ

1.1 ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν i) η κατασκευή χημικών αισθητήρων σε χαμηλού κόστους εκτυπωμένα ηλεκτρόδια γραφίτη τροποποιημένα με Nafion, ii) η διερεύνηση των πειραματικών συνθηκών με σκοπό την αύξηση της ευαισθησίας και της σταθερότητας λειτουργίας των αισθητήρων, iii) η αναλυτική εφαρμογή των παραγόμενων αισθητήρων για τον προσδιορισμό του Fe(III) στο πόσιμο νερό.

1.2 ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται η ανάπτυξη και η μελέτη νέων βολταμμετρικών αισθητήρων, οι οποίοι βασίζονται σε χημικά τροποποιημένα ηλεκτρόδια γραφίτη, τα οποία κατασκευάστηκαν με τη μέθοδο εκτύπωσης μέσω πλέγματος (Screen-Printed electrodes, SPEs). Έπειτα ακολούθησε η τροποποίηση τους με Nafion, για τον ταυτόχρονο ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό σιδήρου στο πόσιμο νερό. Το Nafion είναι ένα χημικά αδρανές πολυμερές, το οποίο προσδίδει στο τροποποιημένο ηλεκτρόδιο μια αξιοσημείωτα βελτιωμένη ευαισθησία στον προσδιορισμό ιόντων σιδήρου, λόγω της αλληλεπίδρασης μεταξύ των σουλφονικών ομάδων στο πολυμερές με τα ιόντα του μετάλλου. Η επίδραση της συγκέντρωσης του Nafion που χρησιμοποιήθηκε για την τροποποίηση της επιφάνειας των ηλεκτροδίων γραφίτη εξετάστηκε συγκρίνοντας την απόκριση ηλεκτροδίων τα οποία τροποποιήθηκαν με διάφορες συγκεντρώσεις Nafion από 0,1 – 1,0% v/v σε αιθανόλη. Τα καλύτερα αποτελέσματα ελήφθησαν στο τροποποιημένο ηλεκτρόδιο Nafion 0,2% v/v σε αιθανόλη (Graphite-Screen Printed Electrode/Nafion, G-SPE/Nafion).

Η προσυγκέντρωση του αναλύτη έγινε σε διάλυμα 0,01 mol L⁻¹ HCl, χωρίς την εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης (electroless). Για χρόνο προσυγκέντρωσης 60 s, στα βολταμμογραφήματα τετραγωνικού παλμού παρατηρήθηκε μια καθοδική κορυφή, το ύψος της οποίας (ρεύμα αναγωγής) εξαρτάται γραμμικά από τη συγκέντρωση του σιδήρου στην περιοχή από 0,05 έως 5,00 μmol L⁻¹ Fe(III), ενώ το όριο ανίχνευσης για λόγο σήματος προς θόρυβο ίσον με τρία (S/N 3) βρέθηκε 15 nmol L⁻¹ Fe(III).

Η μέθοδος εφαρμόστηκε με επιτυχία για τον προσδιορισμό του σιδήρου στο πόσιμο νερό. Η ακρίβεια της μεθόδου αξιολογήθηκε με πειράματα ανάκτησης σε εμβολιασμένα δείγματα και η ανάκτηση βρέθηκε 108%. Επίσης διερευνήθηκαν οι πιθανές παρεμποδίσεις από ιόντα που συνυπάρχουν στα πραγματικά δείγματα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, οι προτεινόμενοι αισθητήρες παρουσιάζουν υψηλή ευαισθησία και εκλεκτικότητα, μικρό χρόνο απόκρισης, επαναλήψιμες μετρήσεις και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό του Fe(III) σε δείγματα νερού.

1.3 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.3.1 Γενικές πληροφορίες

Ο σίδηρος είναι το πιο διαδεδομένο γημικό στοιχείο του πλανήτη γη και το τέταρτο στοιχείο στο φλοιό της γης, μετά το οξυγόνο (O), το πυρίτιο (Si) και το αργίλιο (Al) [1]. Οι γημικές ενώσεις του σιδήρου, που περιλαμβάνουν τις «σιδηρο-» [ενώσεις του Fe(II)] και τις «σιδηρι-» [ενώσεις του Fe(III)], έγουν επίσης πολλές εφαρμογές. Τα ιόντα [Fe(II)] και [Fe(III)], αποτελούν πρωταρχικές παραμέτρους χημικών αναλύσεων στο υδάτινο περιβάλλον. Ο σίδηρος στα υπόγεια ύδατα βρίσκεται στη μορφή [Fe(II)], ενώ κατά την έκθεση στον αέρα εύκολα οξειδώνεται προς [Fe(III)], η οποία, ως εκ τούτου, υπερτερεί σε οξυγονωμένο νερό [2]. Ο Fe(II) είναι διαλυτός στο νερό, ωστόσο οξειδώνεται με ταχύ ρυθμό σε περιβάλλον πλούσιο σε οξυγόνο. Από την άλλη πλευρά, ο Fe(III) σχηματίζει ισχυρότερα σύμπλοκα, τα οποία είναι θερμοδυναμικά σταθερά στο νερό αν και χαμηλής διαλυτότητας [3], αλλά μετατρέπεται σε Fe(II) λόγω φωτοαναγωγής [4]. Στο θαλασσινό νερό, λόγω της παρουσίας οργανικών ενώσεων οι οποίες συμπλέκουν τα ιόντα Fe(III), η συγκέντρωσή του είναι γαμηλή, εκτός από την περίπτωση που σγηματίζονται εξωτερικά σταθερά σύμπλοκα [5-7]. Έχει επίσης αναφερθεί, ότι η συγκέντρωση του διαλυμένου σιδήρου στο γλυκό νερό είναι μεγαλύτερη από εκείνη του θαλασσινού νερού, λόγω της εγγύτητας με χερσαία εδάφη [8]. Η συγκέντρωση του σιδήρου στα φυσικά νερά μεταβάλλεται επίσης ανάλογα με τη γεωλογική περιοχή και τη χημική σύσταση του υδροφόρου ορίζοντα και ως εκ
 τούτου κυμαίνεται από 10^{-6} mol L $^{-1}$ στα ποτάμια, 10^{-9} mol L⁻¹ σε παράκτια θαλασσινά νερά και 10^{-11} mol L⁻¹ στους ωκεανούς. [9].

Το επίπεδο συγκέντρωσης σιδήρου στα διάφορα βιολογικά συστήματα πρέπει να ελέγχεται αποτελεσματικά, διότι τόσο η έλλειψή του όσο και η παρουσία του σε μεγάλες συγκεντρώσεις μπορεί να βλάψει κυτταρικές λειτουργίες δημιουργώντας διάφορες βιολογικές διαταραχές [10].

1.3.2 Βιολογικός ρόλος του σιδήρου

Ο σίδηρος αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για όλους τους οργανισμούς και συμμετέχει σε διάφορες ζωτικές λειτουργίες στον οργανισμό [11] όπως (α) στη μεταφορά οξυγόνου και διοξειδίου του άνθρακα από τους πνεύμονες στους ιστούς του σώματος και αντίστροφα, (β) στη μεταφορά ηλεκτρονίων στα κύτταρα, (γ) σε διάφορες ενζυμικές αντιδράσεις ως καταλύτης κ.λπ.

Ο σίδηρος στον οργανισμό διακρίνεται σε δύο κύριες υποομάδες:

 Στο λειτουργικό σίδηρο (με τη μορφή αίμης) που αντιπροσωπεύει το 75% των ολικών αποθεμάτων και συμμετέχει ως ενεργό στοιχείο σε διάφορες ενώσεις, όπως η αιμοσφαιρίνη, η μυοσφαιρίνη και διάφορα σιδηρούχα ένζυμα [12, 13].

2) Το υπόλοιπο 25% του σιδήρου υπάρχει με τη μορφή αποθηκευμένου σιδήρου στα διάφορα όργανα, όπου αποθηκεύεται με τη μορφή φερριτίνης και αιμοσιδηρίνης. Οι αποθήκες σιδήρου επηρεάζονται από τη μακρόχρονη θρέψη και είναι δυνατόν να αποτελούν το 30% του ολικού σιδήρου στο σώμα. Τιμή φερριτίνης πλάσματος 12 μg L⁻¹ ή και λιγότερο καταδεικνύουν ότι οι αποθήκες σιδήρου έχουν εξαντληθεί. Πρόσθετα υπάρχει ένα μικρό ποσοστό σιδήρου υπό μεταφορά, στο αίμα, με τη μορφή τρανσφερρίνης.

Η έλλειψη σιδήρου οδηγεί σε ελαττωμένη ερυθροποίηση, με αποτέλεσμα να εμφανιστεί στον οργανισμό η νορμοκυτταρική ή μικροκυτταρική αναιμία (σιδηροπενική αναιμία). Ωστόσο, λειτουργικές συνέπειες της έλλειψης σιδήρου μπορεί να συμβούν και επί ελλείψεως αναιμίας. Σε αυτές περιλαμβάνονται:

α) Η μειωμένη ικανότητα για εργασία, η μειωμένη απόδοση και η αρνητική συμπεριφορά (υπερκινητικότητα). Για τη σωστή λειτουργία του εγκεφάλου απαιτείται σίδηρος. Το μέταλλο αυτό υποστηρίζει τη λειτουργία και τη σύνθεση των νευροδιαβιβαστών και πιθανόν της μυελίνης. Η έλλειψη σιδήρου μπορεί να επηρεάσει την ικανότητα για μάθηση, τη μνήμη και τη σκέψη. Η έλλειψη σιδήρου μπορεί επίσης να προκαλέσει μειωμένη άμυνα του οργανισμού έναντι λοιμώξεων και μειωμένη ικανότητα θερμορύθμισης.

Ο σίδηρος είναι ένα βασικό συστατικό για τον άνθρωπο με μια ελάχιστη ημερήσια δόση από 7-14 mg που εξαρτάται από την ηλικία, το φύλο και τη γενικότερη κατάσταση της υγείας. Η περίσσεια σιδήρου αποταμιεύεται στο συκώτι, στο μυελό των οστών και τον σπλήνα, ενώ η συνεχής κατανάλωση νερού με μεγάλη περιεκτικότητα σε σίδηρο μπορεί να προκαλέσει στον άνθρωπο και ειδικότερα στα παιδιά, βλάβες στους ιστούς. Συγκεκριμένα, κατάποση υπερβολικών δόσεων μπορεί να προκαλέσουν αιμοχρωμάτωση, κατά την οποία οι κανονικοί ρυθμιστικοί μηχανισμοί καταρρέουν και ο σίδηρος συσσωρεύεται στους ιστούς.

1.3.3 Ο σίδηρος στο πόσιμο νερό

Η ισχύουσα νομοθεσία για την ποιότητα του πόσιμου νερού στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης προέρχεται από την οδηγία 98/83/ΕΚ, η οποία καθορίζει το όριο των 0,2 mg L⁻¹ ως παραμετρική τιμή [14]. Η υγειονομική διάταξη Y2/2600/2001 (ΦΕΚ 892/11.7.2001), σε συμμόρφωση προς την Οδηγία 98/83/ΕΚ «Ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης» ορίζει τη συχνότητα και το είδος των αναλύσεων για 100.000-200.000 m³ ημερήσιο όγκο διανεμόμενου ή παραγόμενου νερού. Οι δειγματοληψίες γίνονται σε πηγές υδροληψίας και στο δίκτυο διανομής και ελέγχονται διάφορες παράμετροι όπως χημικοί, οργανοληπτικοί, μικροβιολογικοί, μέταλλα και οργανικές ενώσεις, όπως προκύπτει από τον Πίνακα 1, όπου παρουσιάζονται όλες οι χημικές παράμετροι.

Ο σίδηρος φαίνεται να είναι περισσότερο μια ενόχληση και όχι κίνδυνος για την υγεία. Στο πόσιμο νερό βρίσκεται συνήθως στην τρισθενή μορφή του, ενώ αν υπάρχει σίδηρος στη δισθενή μορφή, προσδίδει μια δυσάρεστη μεταλλική γεύση στο νερό. Η συγκέντρωση, στην οποία η γεύση αυτή γίνεται αντιληπτή, είναι 0,1 - 0,2 mg L^{-1} ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (0,3 mg L^{-1}) το νερό καθίσταται μη ελκυστικό για πόση.

Η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων σιδήρου στο πόσιμο νερό, ιδίως σε pH > 7, είναι ανεπιθύμητη κυρίως λόγω της ελαφρά καφέ χρώσης του νερού και της ακαταλληλότητας του για το πλύσιμο των ρούχων. Επίσης, σε αυτές τις περιπτώσεις, το νερό καταστρέφει τα υδραυλικά εξαρτήματα και σχηματίζει κηλίδες (σκουριές) σε είδη πορσελάνης.

Γενικότερα το πόσιμο νερό μπορεί να περιέχει σχετικά υψηλή συγκέντρωση σιδήρου για έναν από τους παρακάτω λόγους: 1) Η επεξεργασία δεν απομάκρυνε ικανοποιητικά τον φυσικά περιεχόμενο σίδηρο.

2) Σε διαδικασίες διαύγασης όπου χρησιμοποιούνται άλατα σιδήρου, η δοσολογία και

το pH δεν είναι σωστά ή υπάρχουν προβλήματα διαχωρισμού υγρών-στερεών.

 Το δίκτυο διανομής αποτελείται από σιδερένιους σωλήνες οι οποίοι έχουν υποστεί διάβρωση.

Παράμετρος	Ανώτατο επιτρεπτό όριο	Συχνότητα ανάλυσης
	βάσει νομοθεσίας (μονάδα	
	μέτρησης)	
1) pH	> 6.5 kai < 9,5	Ημερήσια
2) Υπολειμματικό χλώριο	Η νομοθεσία δεν ορίζει ανώτατο όριο	Ημερήσια
3) Αμμώνιο	0,50 mg/L	Ημερήσια
4) Νιτρώδη	0,5 mg/L	Ημερήσια
5) Χλωριούχα	250 mg/L	Ημερήσια
6) Νιτρικά	50 mg/L	Ημερήσια
7) Σίδηρος (ολικός)	200 µg/L	Ημερήσια
8) Μαγγάνιο	50 µg/L	Ημερήσια
9) Θειϊκά	250 mg/L	16 αναλύσεις/έτος
10) Ολικός οργανικός	Άνευ συνήθους μεταβολής	16 αναλύσεις/έτος
άνθρακας (TOC)		
11) Φθοριούχα	1,5 mg/L	16 αναλύσεις/έτος
12) Κυανιούχα	50 mg/L	16 αναλύσεις/έτος
13) Βρωμικά	10 μg/L	16 αναλύσεις/έτος
14) Φωσφόρος (P ₂ O ₅)	5 mg/L	4 αναλύσεις/έτος
15) Ξηρό υπόλειμμα	1500 mg/L	4 αναλύσεις/έτος

Πίνακας 1: Εξεταζόμενες χημικές παράμετροι στο πόσιμο νερό.

1.3.4 Μέθοδοι προσδιορισμού σιδήρου

Μέχρι σήμερα έχουν προταθεί πολλές μέθοδοι για την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό του σιδήρου, οι οποίες στηρίζονται σε διάφορες τεχνικές όπως τη χημειοφωταύγεια [15, 16], τη φθορισμομετρία [17], τη φασματομετρία [18, 19], τη φασματομετρία ηλεκτροθερμικής ατομικής απορρόφησης [20], τη φασματομετρία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος [21], τη φασματομετρία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος [21], τη φασματομετρία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος [21], τη φασματομετρία επαγωγικά συζευγμένης οπτικής εκπομπής [22] κ.λπ.. Ενώ οι μέθοδοι αυτές παρέχουν αξιόπιστα αποτελέσματα, δεν είναι κατάλληλες για αναλύσεις πεδίου. Επιπλέον, μερικές από αυτές απαιτούν δαπανηρό εξοπλισμό και ένα εξαιρετικά υψηλό κόστος συντήρησης και ως εκ τούτου, η χρήση τους σε αναλύσεις ρουτίνας δεν ενδείκνυται.

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες οι ηλεκτροαναλυτικές μέθοδοι έχουν κερδίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, χάρη στην απλότητά τους, στην ταχεία απόκριση τους, στην ευαισθησία τους σε συνδυασμό με το φθηνό εξοπλισμό, καθώς και στην ικανότητά τους να ενσωματώνονται σε φορητές συσκευές δίνοντας έτσι τη δυνατότητα για χρήση σε αναλύσεις πεδίου. Σύμφωνα με ένα πρόσφατο άρθρο ανασκόπησης [23], η πλειονότητα των ηλεκτρογημικών μεθόδων προσδιορισμού του σιδήρου έχουν διεξαχθεί με ηλεκτρόδιο υδραργύρου, συνήθως μέσω προσροφητικής αναδιαλυτικής βολταμμετρίας (Adsorptive Stripping Voltammetry, AdSV), λόγω της ικανότητας αυτών των μεθόδων να συμπλοκοποιούν και να προσυγκεντρώνουν το σίδηρο με τη χρήση ενός συμπλεκτικού αντιδραστηρίου. Συνήθη αντιδραστήρια συμπλοκοποίησης του σιδήρου είναι η κατεγόλη, η 1-νιτροζο-2-ναφθόλη (NN) και το solochrome ιώδες (SVRS) που απεικονίζονται στο Σχήμα 1. Οι Van der Berg και Huang συμπλοκοποίησαν σίδηρο με κατεχόλη και χρησιμοποίησαν κυκλική βολταμμετρία για το χαρακτηρισμό του συμπλόκου. Η κατεχόλη οξειδώνεται αρκετά εύκολα και γι' αυτό μπορεί να δράσει ως αναγωγικό μέσο σε ορισμένες περιπτώσεις. Για το λόγο αυτό, η οξειδωτική κατάσταση του Fe(III) σταθεροποιείται λόγω της συμπλοκοποίησης του από τα ιόντα κατεχόλης [24]. Ένα παρόμοιο αντιδραστήριο συμπλοκοποίησης του σιδήρου, είναι το SVRS, το οποίο χρησιμοποιήθηκε από τους Wang και Mahmoud για τον προσδιορισμό του σιδήρου με αναγωγική προσροφητική αναδιαλυτική βολταμμετρία στην επιφάνεια ηλεκτροδίου υδραργύρου κρεμάμενης σταγόνας (Hanging Mercury Drop Electrode, HMDE) [25]. Ένα άλλο αντιδραστήριο συμπλοκοποίησης του σιδήρου είναι η 1-νιτρωδο-2-ναφθόλη (NN), η οποία έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό σιδήρου στο θαλασσινό νερό
χρησιμοποιώντας προσροφητική εναπόθεση του συμπλόκου του σιδήρου στο σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου (Mercury Drop Electrode, MDE) [26-30].



Σχήμα 1: Συντακτικοί τύποι συμπλεκτικών αντιδραστηρίων ιόντων σιδήρου.

Ωστόσο, λόγω της τοξικότητας του υδραργύρου, η έρευνα τα τελευταία χρόνια κλίνει προς όφελος των μεθόδων που βασίζονται σε ηλεκτρόδια χημικά αδρανών μετάλλων, όπως ο λευκόχρυσος ή ο χρυσός, καθώς επίσης και σε ηλεκτρόδια γραφίτη [31-33]. Μεταξύ των μη τοξικών ηλεκτροδίων, έχουν επίσης αποκτήσει μεγάλο ενδιαφέρον τα ηλεκτρόδια άνθρακα και τα ηλεκτρόδια υαλώδους άνθρακα (glassy carbon electrodes) μετά την τροποποίηση της επιφάνειάς τους με διάφορα νανοϋλικά, νανοσωματίδια ή μεμβράνες πολυμερών, όπως νανοδενδρίτες χρυσού με ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου και ιοντικά υγρά, επικαλυμμένα με μια μεμβράνη Nafion [34], ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου με μπλε του μεθυλενίου και νανοσωματίδια χρυσού [35], υβριδικά υμένια νανοφύλλων βισμουθίου/οξειδίου του γραφενίου [36]. Έχουν αναφερθεί άλλες μέθοδοι, οι οποίες βασίζονται σε επίσης συστοιγίες μικροηλεκτροδίων χρυσού [37] και ηλεκτρόδια υαλώδους άνθρακα επικαλυμμένα με μεμβράνη Nafion [38].

Η υπάρχουσα βιβλιογραφία που αφορά στην ανάπτυξη χημικών αισθητήρων μιας χρήσης και χαμηλού κόστους, με τη χρήση εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη (SPEs), που δυνητικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αναλύσεις πεδίου, είναι ιδιαίτερα περιορισμένη και περιλαμβάνει μόνο δύο μεθόδους. Οι μέθοδοι αυτές βασίζονται σε i) μη τροποποιημένα SPE [38] και ii) σε SPE χημικά τροποποιημένα με σιδηροκυανιούχα(II), ως μεσολαβητή μεταφοράς ηλεκτρονίων και 1,10φαινανθρολίνη, ως συμπλεκτικό αντιδραστήριο [39]. Και οι δύο προαναφερθείσες μέθοδοι παρουσιάζουν σχετικά υψηλά όρια ανίχνευσης (LOD) [39,40]. Ως εκ τούτου, η ανάπτυξη μιας αναλυτικής μεθόδου που στηρίζεται σε εκτυπωμένα ηλεκτρόδια μιας χρήσης, χαμηλού κόστους, που επιτρέπουν τον ποσοτικό προσδιορισμό του σιδήρου, χωρίς την προσθήκη αντιδραστηρίων στη νανογραμμομοριακή περιοχή συγκεντρώσεων αποτελεί ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Στη παρούσα εργασία, τα ηλεκτρόδια γραφίτη, τα οποία κατασκευάστηκαν με τη μέθοδο εκτύπωσης μέσω πλέγματος, τροποποιήθηκαν με Nafion (G-SPE/Nafion) και προτείνονται για πρώτη φορά για τον ποσοτικό προσδιορισμό του σιδήρου. Τα ηλεκτρόδια G-SPE/Nafion είναι χαμηλού κόστους, παρουσιάζουν υψηλή ικανότητα προσυγκέντρωσης των ιόντων σιδήρου και επιτρέπουν το γρήγορο (60 s), χωρίς την προσθήκη αντιδραστηρίων προσδιορισμό ιχνοποσοτήτων σιδήρου (LOD 15 nmol L^{-1}) σε πρότυπα διαλύματα και πραγματικά δείγματα [41].

1.3.5 Η πολυμερική μεμβράνη Nafion

Το Nafion είναι ένα σουλφονιωμένο συμπολυμερές τετραφθοροαιθυλενίου και μιας φθοροπολυμερικής αλυσίδας [42]. Είναι το πρώτο από μια κατηγορία συνθετικών πολυμερών με ιοντικές ιδιότητες, τα οποία ονομάζονται ιοντομερή. Οι ιονανταλλακτικές ιδιότητες του Nafion οφείλονται στη δομή της πολυμερικής του αλυσίδας και στην ύπαρξη μεγάλου αριθμού σουλφονικών ομάδων –SO₃H (Σχήμα 2), οι οποίες αυξάνουν την υδροφιλικότητα του και προσδίνουν ιοντική αγωγιμότητα λόγω της μεταπήδησης των πρωτονίων μεταξύ των όξινων θέσεων. Οι πόροι της μεμβράνης επιτρέπουν τη μετακίνηση κατιόντων αλλά εμποδίζουν την αγωγή των ανιόντων ή των ηλεκτρονίων [41, 43-45].

$$\begin{array}{c} & \left(\mathsf{CF}_2 - \mathsf{CF}_2\right)_m - \left(\mathsf{CF}_2 - \mathsf{CF}\right)_n^{\infty} \\ & \circ - \left(\mathsf{CF}_2 - \mathsf{CF}_2 - \mathsf{O}\right)_x - \mathsf{CF}_2 - \mathsf{CF}_2 - \mathsf{SO}_3 \mathsf{H} \\ & \circ - \left(\mathsf{CF}_3 - \mathsf{CF}_2 - \mathsf{CF}_2 - \mathsf{CF}_3 - \mathsf{CF}_2 - \mathsf{CF}_2 \mathsf{CF}_3 \right) \\ & \circ - \left(\mathsf{CF}_3 - \mathsf{CF}_2 - \mathsf{CF}_2 \mathsf{CF}_3 - \mathsf{CF}_2 \mathsf{CF}_2 \mathsf{CF}_3 \right)_x - \mathsf{CF}_2 - \mathsf{CF}_2 - \mathsf{CF}_2 \mathsf{CF}_3 \\ & \circ \mathsf{CF}_3 - \mathsf{CF}_2 \mathsf{CF}_2 \mathsf{CF}_2 \mathsf{CF}_3 \mathsf{CF$$

Σχήμα 2: (πάνω) Συντακτικός τύπος Nafion. (κάτω) Το σουλφονιωμένο μονομερές του Nafion.

Οι μεμβράνες Nafion (Σχήμα 3) χρησιμοποιούνται με πολλούς τρόπους για την τροποποίηση της επιφάνειας ηλεκτροδίων με σκοπό την κατασκευή χημικών αισθητήρων και βιοαισθητήρων. Οι ιδιότητες της μεμβράνης έχουν ως αποτέλεσμα την προστασία της επιφάνειας του ηλεκτροδίου από φαινόμενα προσρόφησης και της παρεμποδιστικής δράσης ανιόντων μέσω ενός μηχανισμού αποκλεισμού μέσω φορτίου. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η μεμβράνη επιτρέπει τη διέλευση κατιόντων και αποκλείει τη διέλευση ανιόντων (σε ουδέτερα υδατικά διαλύματα τα περισσότερα οργανικά οξέα με παρεμποδιστική δράση, όπως το ασκορβικό οξύ, το ουρικό οξύ βρίσκονται με τη μορφή ανιόντων) λόγω απωστικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων [41].



Σχήμα 3: Προσομοίωση μιας ενυδατωμένης μεμβράνης Nafion. Τα (a), (b), (c) αποτελούν τμήματα της μεμβράνης στα οποία φαίνεται η δομική οργάνωση στο χώρο ενός συνολικού αριθμού N ατόμων διαφόρων στοιχείων (C, H, O, S, F, o συμβολισμός των οποίων διευκρινίζεται στο πάνω αριστερό τμήμα του σχήματος). Στους πόρους της μεμβράνης ενσωματώνονται μόρια H₂O [42].

1.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.4.1 Αντιδραστήρια – Διαλύματα

Όλα τα αντιδραστήρια ήταν αναλυτικής καθαρότητας και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς καμιά προκατεργασία. Το πρότυπο διάλυμα εξαένυδρου χλωριούχου σιδήρου [FeCl₃×6H₂O] ήταν της εταιρείας Merck. To Nafion (5% v/v σε μείγμα μικρής αλυσίδας αλειφατικών αλκοολών και νερού) αγοράστηκε από την εταιρεία Sigma-Aldrich. Όλα τα άλλα αντιδραστήρια αγοράστηκαν από την εταιρεία Merck. Το διάλυμα παρακαταθήκης του Fe(III) παρασκευαζόταν καθημερινά με διαλυτοποίηση 0,0208 g FeCl₃×6H₂O σε 10,00 mL 0.1 mol L^{-1} HCl. Η παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων γινόταν αμέσως πριν τη χρήση τους. Τα διαλύματα εργασίας παρασκευάστηκαν με κατάλληλες αραιώσεις του αρχικού διαλύματος σε 0,01 mol L^{-1} HCl αμέσως πριν από τη χρήση τους. Τα διαλύματα του Nafion (0,1, 0,2, 0,5 και 1,0% ν/ν) παρασκευαζόταν με κατάλληλη αραίωση του διαλύματος παρακαταθήκης Nafion 5% v/v σε αιθανόλη. Για την παρασκευή των διαλυμάτων εργασίας των μετάλλων χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα ατομικής απορρόφησης συγκέντρωσης 1000 mg L^{-1} με κατάλληλες αραιώσεις. Τέλος σε όλα τα πειράματα γρησιμοποιήθηκε διπλά αποσταγμένο νερό (DDW). Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιηθήκαν κυψελίδες πολυπροπυλενίου, οι οποίες παρέμειναν σε διάλυμα 5 mol L^{-1} HNO₃ και πριν τη χρήση τους ξεπλένονταν διεξοδικά με DDW.

1.4.2 Οργανολογία

Τα πειράματα βολταμμετρίας τετραγωνικού παλμού (SW) και ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης (EIS) διεξήχθησαν με τον ηλεκτροχημικό αναλυτή PGSTAT12/FRA2 (Metrohm Autolab), σε μία κυψελίδα μονού διαμερίσματος τριών ηλεκτροδίων. Ως ηλεκτρόδια εργασίας χρησιμοποιήθηκαν τα μη τροποποιημένα ηλεκτρόδια γραφίτη (G-SPEs) ή τα τροποποιημένα ηλεκτρόδια γραφίτη με Nafion (G-SPE/Nafion). Ένα συσπειρωμένο σύρμα λευκόχρυσου και ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl/3 M KCI (IJ Cambria) χρησιμοποιήθηκαν ως βοηθητικό και ως ηλεκτρόδιο avaφοράς αντίστοιχα, και στο έξης οποιοδήποτε δυναμικό αναγράφεται αναφέρεται σε αυτό το ηλεκτρόδιο. Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν σε θερμοκρασία δωματίου σε μη αποξυγονωμένα διαλύματα. Τα φάσματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance, ATR-IR) ελήφθησαν με ένα φασματόμετρο Spectrum Two spectrometer (PerkinElmer). Τα φάσματα συλλέχθηκαν ως ο μέσος όρος 64 σαρώσεων με ανάλυση 4 cm⁻¹ στο εύρος 400-4000 cm⁻¹. Για τη λήψη των εικόνων μικροσκοπίας σάρωσης ηλεκτρονίων χρησιμοποιήθηκε (Scanning Electron Microscopy, SEM), το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, JEOL JSM-5600 σε επιταχυνόμενη τάση 20 kV. Πριν τη λήψη των εικόνων SEM τα δείγματα επικαλύφθηκαν με λεπτό φιλμ χρυσού με καθοδική ιοντοβολή (Polaron SC7620 (Thermo VG Scientific).

1.4.3 Κατασκευή ηλεκτροδίων με τη μέθοδο εκτύπωσης μέσω πλέγματος

Η εκτύπωση των ηλεκτροδίων γραφίτη έγινε πάνω σε ένα πολυεστερικό υπόστρωμα (Mac Mermid, UK) πάχους 0,175 mm το οποίο, πριν τη χρήση, καθαρίστηκε με χαρτί Whatman 105 εμποτισμένο με ισοπροπανόλη.

Για την εκτύπωση των ηλεκτροδίων χρησιμοποιήθηκε ένας εκτυπωτής DEK 247 (UK) και πολυεστερικά πλέγματα με mesh-230 (SD75/36, 450, 13 μm, DEK) για το μελάνι του γραφίτη (Electrodag PF–407A, Achenson Colloiden, NL) και για το διηλεκτρικό μελάνι (D2000222D2, Gwent Ltd., UK). Όλες οι εκτυπώσεις έγιναν χρησιμοποιώντας ένα σάρωθρο πολυουρεθάνης, σκληρότητας 75 durometer.

Πριν την εκτύπωση τα μελάνια ανακατεύτηκαν αργά (προς αποφυγή σχηματισμού φυσαλίδων) με γυάλινη ράβδο, ώστε το γαλάκτωμα να είναι ομοιογενές. Αν κριθεί απαραίτητο, το μελάνι αραιώνεται με το διαλύτη που συστήνεται από τον κατασκευαστή.

Τα ηλεκτρόδια εκτυπώθηκαν σε συστοιχίες των επτά ηλεκτροδίων. Στο Σχήμα 4α απεικονίζεται το πλέγμα – εκμαγείο από το οποίο προκύπτει η αγώγιμη επίστρωση. Κάθε ηλεκτρόδιο αποτελείται από μια ράβδο (0.6×20 mm) που καταλήγει σε ένα ορθογώνιο άκρο (1.6×5 mm) που χρησιμοποιείται για την ηλεκτρική επαφή με τον ποτενσιοστάτη και σε ένα κυκλικό άκρο (διαμέτρου 3 mm) που αποτελεί την ενεργό επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η αγώγιμη επίστρωση εκτυπώθηκε με το μελάνι γραφίτη. Η δεύτερη επίστρωση έγινε με το πλέγμα-εκμαγείο που απεικονίζεται στο Σχήμα 4β και αποτελεί τη μονωτική επίστρωση (1×13.52 mm), η οποία αποτρέπει την επαφή του αγώγιμου κορμού των ηλεκτροδίων με τον ηλεκτρολύτη. Η τελική μορφή των ηλεκτροδίων παρουσιάζεται στο Σχήμα 4γ.



Σχήμα 4. Πλέγματα εκτύπωσης συστοιχίας ηλεκτροδίων: (**α**) αγώγιμη επίστρωση, (**β**) επίστρωση μονωτικού υλικού και (**γ**) τελική εμφάνιση συστοιχίας ηλεκτροδίων.

Μετά την εκτύπωση κάθε επίστρωσης ακολούθησε θερμική κατεργασία σε καλά αεριζόμενο πυριαντήριο στους 90°C για 30 min. Στο τέλος της διαδικασίας τα ηλεκτρόδια αφήνονται να ξηραθούν σε θερμοκρασία δωματίου, καλυμμένα με φύλλα διηθητικού χαρτιού, για 12 ώρες. Το πλέγμα και το σάρωθρο καθαρίζονται με 2-βουτοξυοξικο αιθυλεστέρα (2-butoxyethyl-acetate, BEA). Το μελάνι του γραφίτη αποτελείται από μία θερμοπλαστική ρητίνη, 30% w/w λεπτή σκόνη γραφίτη σε μείγμα διαλυτών (βουτυλοδιγλυκόλη, προπυλενογλυκόλη και οξικό

Κάθε ηλεκτρόδιο αποτελείται από δύο επιστρώσεις, το πάχος των οποίων (σύμφωνα με την κατασκευάστρια εταιρεία) κυμαίνεται από 6 ως 12 μm. Η ικανότητα παραγωγής εκτυπωμένων ηλεκτροδίων είναι περίπου 200 τεμάχια/ώρα δηλαδή 1400 ηλεκτρόδια/ώρα. Η συχνότητα παραγωγής εξαρτάται από την ταχύτητα κίνησης του σαρώθρου και την πίεση που εφαρμόζεται σ' αυτό. Οι τιμές των παραπάνω παραμέτρων είναι: ταχύτητα κίνησης σαρώθρου: 70 mm/s και πίεση σαρώθρου: 0,50 Kg/cm. Οι τιμές αυτές διαμορφώνονται ανάλογα με τα ρεολογικά χαρακτηριστικά των μελανιών και την επιφάνεια εκτύπωσης.

1.4.4 Τροποποίηση ηλεκτροδίων

Ο χημικός αισθητήρας G-SPE/Nafion κατασκευάστηκε με επικάλυψη του εκτυπωμένου ηλεκτροδίου γραφίτη με την πολυμερική μεμβράνη Nafion. Η τροποποίηση του ηλεκτροδίου έγινε με εναπόθεση όγκου 2 μl από το διάλυμα Nafion κατάλληλης συγκέντρωσης σε αιθανόλη στην επιφάνεια του εκτυπωμένου ηλεκτροδίου γραφίτη. Ακολούθησε παραμονή 2 ωρών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για την εξάτμιση του διαλύτη και εκπλύσεις με άφθονο DDW.

1.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

1.5.1 Ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή Fe(III)

Οι πρώτες μελέτες είχαν ως στόχο τη διερεύνηση της δυνατότητας των G-SPEs να λειτουργήσουν ως κατάλληλη ηλεκτροκαταλυτική επιφάνεια για την παρακολούθηση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης Fe(III) \rightarrow Fe(II). Για το σκοπό αυτό, μελετήθηκαν αρχικά τα μη τροποποιημένα ηλεκτρόδια γραφίτη (G-SPEs) σε δύο ηλεκτρολύτες: α) 0,01 mol L⁻¹ HCl (Σχήμα 5) και β) μείγμα 0,01 mol L⁻¹ HNO₃ και 0,1 mol L⁻¹ KNO₃ (Σχήμα 6). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με την τεχνική της καθοδικής βολταμμετρίας τετραγωνικού παλμού στην περιοχή δυναμικών 0,5 V έως -0,4 V. Οι βαλταμμετρικές παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: συχνότητα σάρωσης (scan frequency): 50 Hz, ύψος παλμού (amplitude): 0,050 V, βήμα δυναμικού (step potential): 0,0018 V.

Στη μελέτη που έγινε χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρολύτη διάλυμα 0,01 mol L⁻¹ HCl εξετάστηκε η απόκριση του ηλεκτροδίου στην περιοχή συγκεντρώσεων από 1 έως 10 μmol L⁻¹ Fe(III). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5, η αναγωγή του Fe(III) πραγματοποιείται περίπου στα -0,15 V.

Στην περίπτωση που ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε το μείγμα 0,01 mol L⁻¹ HNO₃ και 0,1 mol L⁻¹ KNO₃ μελετήθηκε η απόκριση του ηλεκτροδίου στην περιοχή συγκεντρώσεων από 5,5 έως 55 μmol L⁻¹ Fe(III). Παρόλο που οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την περίπτωση είναι 5 φορές μεγαλύτερες από την προηγούμενη, οι αντίστοιχες αποκρίσεις του ηλεκτροδίου, που εμφανίζονται περίπου στα –0,2 V, είναι πολύ μικρότερες (Σχήμα 6).



Σχήμα 5: Βολταμμογραφήματα μη τροποποιημένου ηλεκτροδίου γραφίτη παρουσία 1-10 μmol L^{-1} Fe(III) σε 0,01 mol L^{-1} HCl.



Σχήμα 6: Βολταμμογραφήματα μη τροποποιημένου ηλεκτροδίου γραφίτη παρουσία 5,5-55,0 μmol L^{-1} Fe(III) σε μείγμα 0,01 mol L^{-1} HNO₃ και 0,1 mol L^{-1} KNO₃.

Λαμβάνοντας ως κριτήριο το σχήμα των ληφθέντων βολταμμογραφημάτων και το μέγεθος της κορυφής αναγωγής του Fe(III), επιλέξαμε ως καταλληλότερο τον ηλεκτρολύτη 0,01 mol L^{-1} HCI για τις μετέπειτα μελέτες, οι οποίες αφορούν στην τροποποίηση της επιφάνειας των ηλεκτροδίων με την πολυμερική μεμβράνη Nafion.

1.5.2 Μελέτες χαρακτηρισμού

Τα G-SPEs αφού τροποποιήθηκαν με την πολυμερική μεμβράνη Nafion χαρακτηρίστηκαν με μικροσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης, με φασματοσκοπία φαρανταϊκής ηλεκτροχημικής εμπέδησης, παρουσία μείγματος σιδηρισιδηροκυανιούχων (II)/(III), ως οξειδοαναγωγικό ζεύγος και με υπέρυθρη φασματοσκοπία ATR-IR.

Από τις εικόνες SEM, οι οποίες απεικονίζονται στο Σχήμα 7 προκύπτει ότι η επικάλυψη με Nafion (Σχήμα 7β) εναποτίθεται ομοιόμορφα πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ως ένα σχετικά λεπτό φιλμ, το οποίο δε μεταβάλλει τα μορφολογικά χαρακτηριστικά που εμφανίζονται στην επιφάνεια του μη τροποποιημένου ηλεκτροδίου (Σχήμα 7α).





(β)

Σχήμα 7: Εικόνες SEM (α) μη τροποποιημένου ηλεκτροδίου γραφίτη, (β) τροποποιημένου ηλεκτροδίου γραφίτη με 0,2% v/v Nafion σε αιαθανόλη.

Η απόθεση της επίστρωσης Nafion στα εκτυπωμένα ηλεκτρόδια επιβεβαιώθηκε με μετρήσεις φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης. Για τα πειράματα

αυτά χρησιμοποιήθηκε μείγμα 5+5 mmol L⁻¹ σιδηρι-σιδηροκυανιούχων (II)/(III) σε 0,05 mol L⁻¹ ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών, pH 7. Τα φάσματα ηλεκτροχημικής εμπέδησης καταγράφηκαν στο εύρος συχνοτήτων $10^{-1} - 10^5$ Hz χρησιμοποιώντας ένα ημιτονικό σήμα διέγερσης 10 mV (rms) πάνω σε συνεχές δυναμικό +0,200 V. Όλες οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου.

Για την ερμηνεία των φασμάτων εμπέδησης, τα οποία απεικονίζονται με τη μορφή διαγραμμάτων Nyquist στο Σχήμα 8, έγινε προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα **Randles** (ένθετη εικόνα στο Σχήμα 8). Το κύκλωμα αυτό περιγράφει διάφορες φυσικές διεργασίες ή χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη και περιγράφεται με τον κώδικα CDC (Circuit Description Code) ως $R_s(Q_{dl}[R_{ct}W])$.

To στοιχείο R_s εκφράζει την αντίσταση του ηλεκτρολύτη, το στοιχείο Q_{dl} τη χωρητικότητα της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας, η οποία περιγράφεται από ένα στοιχείο σταθερής φάσης (constant phase element, CPE) το οποίο δίνεται από την εξίσωση, CPE = $(1/Q)^{-1} (J\omega)^{-n}$] [46]. Το R_{ct} αντιπροσωπεύει την αντίσταση μεταφοράς φορτίου στη διεπιφάνεια του μη τροποποιημένου ή τροποποιημένου με Nafion ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη και το W είναι η εμπέδηση Warburg, η οποία εκφράζει την εξάρτηση του ρεύματος από τη διάχυση των σιδηρι-σιδηροκυανιούχων (II)/(III) ιόντων από την κύρια μάζα του ηλεκτρολύτη προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Το φάσμα εμπέδησης του τροποποιημένου ηλεκτροδίου εμφανίζει ένα ημικύκλιο σε ολόκληρο το εύρος των συχνοτήτων γεγονός που υποδεικνύει ότι η οξειδοαναγωγική αντίδραση των σιδηρι-σιδηροκυανιούχων (II)/(III) ελέγχεται από φαινόμενα μεταφοράς φορτίου. Η αντίσταση μεταφοράς φορτίου (R_{ct}) βρέθηκε 11,3 kOhm σε μη τροποποιημένα ηλεκτρόδια γραφίτη ενώ μετά την τροποποιήση της επιφάνειας των ηλεκτροδίων με την πολυμερική μεμβράνη Nafion παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της R_{ct} σε 31,7 kOhm. Η γραμμική εξάρτηση μεταξύ |Z'| και |-Z''| στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων (γραμμή Warburg με κλίση 45°), υποδεικνύει ότι η οξειδοαναγωγική αντίδραση των σιδηρι-σιδηροκυανιούχων (II)/(III) σε αυτές τις συχνότητες ελέγχεται από φαινόμενα διάχυσης. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί ως αποτέλεσμα αφενός της αύξησης της ηλεκτροδίου σε σύγκριση

οξειδοαναγωγικού ζεύγους στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου λόγω ηλεκτροστατικών απώσεων μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων σουλφονικών ομάδων στην επιφάνεια του πολυμερούς και των αρνητικά φορτισμένων σιδηρι-σιδηροκυανιούχων (II)/(III) ιόντων.



Σχήμα 8: Διαγράμματα Nyquist (μαύρη γραμμή) μη τροποποιημένου και (κόκκινη γραμμή) τροποποιημένου ηλεκτροδίου με 0,2% v/v Nafion σε αιθανόλη. (Ένθετη εικόνα: κύκλωμα Randles).



Σχήμα 9: Φάσματα ATR-IR του (α, μαύρη γραμμή) μη τροποποιημένου ηλεκτροδίου γραφίτη και (β, κόκκινη γραμμή) του τροποποιημένου ηλεκτροδίου γραφίτη με 0,2% v/v Nafion σε αιθανόλη.

Στο Σχήμα 9 απεικονίζονται τα φάσματα ATR-IR του μη τροποποιημένου ηλεκτροδίου γραφίτη (α, μαύρη γραμμή) και του τροποποιημένου ηλεκτροδίου γραφίτη με Nafion. (β, κόκκινη γραμμή). Οι χαρακτηριστικές κορυφές στα 1200, 1100, 1060 και 980 cm⁻¹, αποδίδονται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης της ομάδας CF₂, και στις συμμετρικές δονήσεις τάσης των ομάδων CF₂, S–O και C–F αντίστοιχα, της πολυμερικής μεμβράνης Nafion [47].

1.5.3 Ηλεκτροχημική μελέτη τροποποιημένων ηλεκτροδίων

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [38, 48], οι μεμβράνες Nafion μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά για την προσυγκέντρωση κατιόντων σιδήρου, καθιστώντας τους αντίστοιχους χημικούς αισθητήρες περισσότερο ευαίσθητους προς το συγκεκριμένο ιόν.

Ακολούθησαν πειράματα στα οποία έγινε τροποποίηση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου με την πολυμερική μεμβράνη Nafion περιεκτικότητας 0,2% v/v, για χρόνο προσυγκέντρωσης 60 s. Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 10, τα τροποποιημένα ηλεκτρόδια με την πολυμερική μεμβράνη Nafion, παρουσία 2,0 μmol L⁻¹ Fe(III), εμφανίζουν μία μεγάλη κορυφή στα 0,330 V, που οφείλεται στην αναγωγή του Fe(III).



Σχήμα 10: Βολταμμογράφημα του τροποποιημένου ηλεκτροδίου γραφίτη με 0,2% v/v Nafion σε αιθανόλη απουσία Fe(III) (μαύρη γραμμή) και παρουσία 2,0 μmol L⁻¹ Fe(III) σε 0,01 mol L⁻¹ HCl, υπό ανάδευση και χρόνο προσυγκέντρωσης 60 s.

Το ίδιο πείραμα πραγματοποιήθηκε και σε τυφλό διάλυμα [χωρίς την παρουσία του Fe(III)], όπου παρατηρήθηκε μια μικρής έντασης κορυφή στο ίδιο περίπου δυναμικό, η οποία πιθανώς οφείλεται σε προσμίξεις Fe(III) στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη (το σφάλμα που προκύπτει εξαλείφεται με τη διόρθωση των βολταμμογραφημάτων ως προς το ρεύμα υποβάθρου). Και στις δύο περιπτώσεις, παρατηρήσαμε μια αύξηση της απόκρισης στις πρώτες 8–10 σαρώσεις, η οποία στη συνέχεια έγινε σταθερή, με τυπική απόκλιση ±2–3%. Μετά από αυτή τη φάση εγκλιματισμού της επιφάνειας των ηλεκτροδίων, οι αποκρίσεις τους σε διαφορετικές συγκεντρώσεις Fe(III) ήταν άμεσες και επαναλήψιμες.

Η ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του Fe(III) δια μέσω της πολυμερικής μεμβράνης Nafion μπορεί να περιγραφεί με την ακόλουθη χημική εξίσωση:

$$(R-SO_3^-)_3 Fe^{3+} + X^+ + e^- \rightarrow (R-SO_3^-)_2 Fe^{2+} + (R-SO_3^-) X^+$$
 [$\epsilon \xi$. 1]

Οι ομάδες (R–SO₃⁻) του πολυμερούς αντιπροσωπεύουν τις θέσεις μέσω των οποίων πραγματοποιείται η ανταλλαγή ιόντων (προσυγκέντρωση) και το X⁺ αποτελεί το αντισταθμιστικό ιόν του ηλεκτρολύτη. Τα ιόντα σιδήρου φαίνεται (Σχήμα 11) ότι εισέρχονται στη μεμβράνη μέσω των υδρόφιλων περιοχών της, δηλαδή των σουλφονικών ομάδων, $-SO_3^-$ οπότε προκαλείται η συσσώρευση τους στο εσωτερικό της μεμβράνης [49].



Σχήμα 11: Σχηματική απεικόνιση της διεπιφάνειας τροποποιημένου ηλεκτροδίου/διαλύματος.

1.5.4 Βελτιστοποίηση παραμέτρων

Προκειμένου να προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας των προτεινόμενων αισθητήρων, μελετήθηκαν διάφοροι παράμετροι όπως, η συγκέντρωση του τροποποιητή (Nafion), ο χρόνος προσυγκέντρωσης και οι παράμετροι της βολταμμετρίας τετραγωνικού παλμού. Ως κριτήριο για την επιλογή των βέλτιστων συνθηκών χρησιμοποιήθηκε η ένταση του ρεύματος (ύψος) των κορυφών αναγωγής του Fe(III).

Για την εύρεση της βέλτιστης συγκέντρωσης του τροποποιητή, όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν μετά από 60 s χρόνο προσυγκέντρωσης. Παρασκευάστηκαν διαλύματα Nafion σε αιθανόλη διαφόρων συγκεντρώσεων 0,1, 0,2, 0,5 και 1,0% ν/ν, με τα οποία τροποποιήθηκαν τα εκτυπωμένα ηλεκτρόδια γραφίτη και στη συνέχεια μετρήθηκαν οι αποκρίσεις αυτών με πειράματα βολταμμετρίας τετραγωνικού παλμού απουσία (τυφλό δείγμα) και παρουσία 2,0 μmol L⁻¹ Fe(III) σε 0,01 mol L⁻¹ HCl. Τα βολταμμογραφήματα που ελήφθησαν παρουσία σιδήρου, μετά τη διόρθωση τους ως προς τα αντίστοιχα στο λευκό δείγμα φαίνονται στο Σχήμα 12.



Σχήμα 12: Βολταμμογραφήματα τροποποιημένων ηλεκτροδίων γραφίτη με 0,1, 0,2, 0,5 και 1,0% ν/ν διαλυμάτων Nafion σε αιθανόλη παρουσία 2,00 μmol L⁻¹ Fe(III) και μετά τη διόρθωση τους ως προς την απόκρισή τους στα αντίστοιχα τυφλά δείγματα.

Θεωρώντας ότι η απόδοση που δίνει ο αισθητήρας που κατασκευάστηκε με το διάλυμα Nafion 0,2%, v/v, είναι 100%, οι σχετικές αποδόσεις των ηλεκτροδίων

γραφίτη που τροποποιήθηκαν με τα διαλύματα Nafion 0, 1, 0,2, 0,5 και 1,0% v/v σε αιθανόλη, ήταν <1%, 36%, 28% και <1%, αντίστοιχα (Σχήμα 13).

Από τα Σχήματα 12 και 13 προκύπτει ότι το G-SPE που τροποποιήθηκε με Nafion περιεκτικότητας 0,2% v/v σε αιθανόλη έδωσε τη μεγαλύτερη απόκριση παρουσία 2,00 μmol L^{-1} Fe(III). Ως εκ τούτου η περιεκτικότητα αυτή επιλέχθηκε για τις περαιτέρω μελέτες και ο αντίστοιχος χημικός αισθητήρας θα αναφέρεται στη συνέχεια ως G-SPE/02Nafion.



Σχήμα 13: Σχετική απόκριση των ηλεκτροδίων που τροποποιήθηκαν με διαφορετικές συγκεντρώσεις Nafion παρουσία 2,0 μmol L^{-1} Fe(III) σε 0,01 mol L^{-1} HCl. Οι μπάρες σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση (n=3).

Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου προσυγκέντρωσης στην ηλεκτροκαταλυτική συμπεριφορά του G-SPE/02Nafion. Αξιολογήθηκε με παρακολούθηση της απόκρισης του G-SPE/02Nafion παρουσία 2,0 μmol L⁻¹ Fe(III) σε 0,01 mol L⁻¹ HCl, μετά από προσυγκέντρωση σε διάφορα χρονικά διαστήματα από 30 έως 300 s.

Στο Σχήμα 14 φαίνεται ότι η απόκριση των ηλεκτροδίων αυξάνεται με το χρόνο προσυγκέντρωσης. Ως βέλτιστοι χρόνοι, οι οποίοι παρέχουν ταυτόχρονα υψηλή ευαισθησία και μικρό συνολικό χρόνο ανάλυσης, επιλέχθηκαν οι τιμές 60 s και 120 s που χρησιμοποιήθηκαν για την περαιτέρω αξιολόγηση της απόκρισης του G-SPE/02Nafion σε διαφορετικές συγκεντρώσεις Fe(III).



Σχήμα 14: Επίδραση του χρόνου προσυγκέντρωσης στην απόκριση του χημικού αισθητήρα G-SPE/02Nafion παρουσία 2,0 μmol L^{-1} Fe(III) σε 0,01 mol L^{-1} HCl.

1.5.5 Μελέτη παρεμποδίσεων

Η πιθανή παρεμποδιστική δράση διαφόρων μεταλλικών ιόντων που απαντώνται σε πραγματικά δείγματα διερευνήθηκε με τη μέθοδο των μεικτών διαλυμάτων παρουσία 2,0 μmol L⁻¹ Fe(III) και 2,0 mmol L⁻¹ (1000 φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση) ενός εκ των παρακάτω ιόντων: Cu(II), As(III), Ni(II), Ag(I) και Pb(II). Τα βολταμμογραφήματα τετραγωνικού παλμού έδειξαν ότι τα ιόντα που εξετάστηκαν έδωσαν κορυφές περίπου στα -0,2 V, δηλαδή σε αρκετά χαμηλότερο δυναμικό σε σχέση με το δυναμικό αναγωγής του Fe(III). Επίσης εξετάστηκε και η συμπεριφορά διαλύματος 2,0 μmol L⁻¹ Fe(II). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 15 ο Fe(II) έδωσε μια σχεδόν πανομοιότυπη κορυφή όσον αφορά στην ένταση του ρεύματος βολταμμετρικές κορυφές σχετίζονται με τη συνολική συγκέντρωση του σιδήρου στο δείγμα, ανεξάρτητα από οξειδωτική του κατάσταση (Σχήμα 15).

Η επιλεκτικότητα του G-SPE/02Nafion προς το ιόντα τεκμηριώνεται περαιτέρω με εξέταση της απόκρισής του σε μεικτά διαλύματα που περιέχουν 2,0 mol L⁻¹ Fe(III) και 1000-πλάσια περίσσεια Ca(II), Mg(II) και Zn(II). Λαμβάνοντας ως κριτήριο ένα σφάλμα $\pm 10\%$ στα ύψη των κορυφών, κανένα από τα παραπάνω ιόντα δεν παρεμποδίζει την απόκριση των αισθητήρων δείχνοντας έτσι ότι τα παραπάνω

ιόντα δεν δρουν ανταγωνιστικά στη δέσμευση των ιόντων σιδήρου στη μεμβράνη του Nafion.



Σχήμα 15: Συγκριτικά βολταμμογραφήματα του αισθητήρα G-SPE/02Nafion για ιόντα χαλκού, αρσενικού, νικελίου, αργύρου, καδμίου, συγκέντρωσης 2×10^{-3} mol L^{-1} και του σιδήρου (II) και σιδήρου (III) συγκέντρωσης 2×10^{-6} mol L^{-1} . Χρόνος προσυγκέντρωσης: 120 s.

1.5.6 Αναλυτικά χαρακτηριστικά μεθόδου

Με την εφαρμογή των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας του αισθητήρα G-SPE/02Nafion κατασκευάστηκε η καμπύλη αναφοράς, η οποία περιγράφεται από την εξίσωση I(μA) = f [Fe (III) (μmol L⁻¹)], για τον προσδιορισμό του σιδήρου με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων. Οι αντίστοιχες βολταμμετρικές καμπύλες σε διάφορες συγκεντρώσεις Fe(III), για χρόνο προσυγκέντρωσης 60 και 120 s, απεικονίζονται στο Σχήμα 16. Για χρόνο προσυγκέντρωσης 60 s, η σχέση μεταξύ της απόκρισης του αισθητήρα και της συγκέντρωσης Fe(III) ήταν γραμμική στο εύρος συγκεντρώσεων από 0,05 έως 5,0 μmol L⁻¹. Ο συντελεστής προσδιορισμού (coefficient of determination) υπολογίστηκε R² = 0,9994. Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου (Limit of detection, LOD) υπολογίσθηκε ως η τιμή της συγκέντρωσης για την οποία το σήμα του αισθητήρα είναι τριπλάσιο του θορύβου (S/N 3) και βρέθηκε 15 nmol L⁻¹ Fe(III). Με την εφαρμογή μεγαλύτερου χρόνου προσυγκέντρωσης (120 s) η καμπύλη αναφοράς εμφάνισε δύο γραμμικά τμήματα, των οποίων η κλίση μεταβάλλεται στο σημείο όπου η συγκέντρωση του Fe(III) είναι 2,5 μmol L⁻¹. Στο γραμμικό τμήμα από 0,05 έως 2,5 μmol L⁻¹ Fe(III) ο συντελεστής προσδιορισμού βρέθηκε R² = 0,9975, ενώ το όριο ανίχνευσης LOD (S/N 3) ήταν επίσης 15 nmol L⁻¹ Fe (III) ή (0.84 μg L⁻¹).



Σχήμα 16: Βολταμμογραφήματα (διορθωμένα ως προς το σήμα υποβάθρου) των ηλεκτροδίων G-SPE/02Nafion σε διάφορες συγκεντρώσεις Fe(III) από 0,05-5,00 μmol L⁻¹ μετά από προσυγκέντρωση (πάνω) 60 s και (κάτω) 120 s.



Σχήμα 17: Καμπύλη αναφοράς για τον προσδιορισμό Fe(III) στα 60 s και στα 120 s με τον αισθητήρα G-SPE/02Nafion σε 0,01 mol L^{-1} HCl.

Στον Πίνακα 2 συνοψίζονται τα αναλυτικά χαρακτηριστικά του αισθητήρα G-SPE/02Nafion σε αντιπαραβολή με τα χαρακτηριστικά άλλων χημικών αισθητήρων, που έχουν χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του σιδήρου σε πραγματικά δείγματα υδάτων στην πρόσφατη βιβλιογραφία.

Συγκρίνοντας τα κύρια αναλυτικά χαρακτηριστικά διάφορων ηλεκτροχημικών αισθητήρων που έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία φαίνεται ότι η προτεινόμενη μέθοδος υπερτερεί ως προς την απλότητα στη χρήση τους, δεδομένου ότι δεν απαιτεί την προσθήκη αντιδραστηρίων όπως μέσα συμπλοκοποίησης [31, 32, 40, 50, 51], ή καταλύτες [31, 34, 36, 52] (ή ακόμη και ειδικές πειραματικές συνθήκες (π.χ., αποξυγόνωση του διαλύματος μέτρησης [39, 50, 52]. Η πολυπλοκότητα των μεθόδων αυτών αποτρέπει τη χρήση τους σε εφαρμογές πεδίου. Το πλεονέκτημα αυτό σε συνδυασμό με τα οφέλη που προσφέρει η χρήση των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη χαμηλού κόστους καθιστούν την προτεινόμενη μέθοδο ως μια ελκυστική προσέγγιση για τον προσδιορισμό του σιδήρου σε πραγματικά δείγματα. **ΠΙΝΑΚΑΣ 2.** Αναλυτικά χαρακτηριστικά διάφορων χημικών αισθητήρων για τον ηλεκτροχημικό προσδιορισμό του σιδήρου.

Ηλεκτρόδιο/Διαμεσολα- βητής φορτίου ή (συμπλοκοποιητής /καταλύτης)	Τεχνική [0]	Γραμμική περιοχή, μmol L ⁻¹	LOD, nmol L ⁻¹	Αναφορά
GCE/Nafion [i]	CV, MSWV	-	600	[38]
HMDE (Nioxime/NO ₂ ⁻) [ii]	DPV, AdSV	0.004 - 0.11	0.90	[52]
SPE(ferri/phe) [iii]	DPV	-	179	[40]
CB/PE/Au-MEE [iv]	CV	0.04 -7.17	12.5	[37]
HMDE [v]	DPV	0.9 - 896	-	[50]
EPPG, SPE [vi]	SWV	5.36, 53.6	2000	[39]
Au/MPA/DFO [vii]	EIS,CV,SWV	0.0001 - 0.1	0.02	[32]
Pt/RD [viii]	DPV	15 - 35	3300	[31]
GCE/rGO/MB/AuNPs [ix]	DPV	0.3 - 100	15	[35]
Aunanowires/PEDOT/DFA [x]		0.01 - 100	10	[33]
GCE/IL-GO/AuNDs/Nafion [xi]	SWV	0.30 - 100	35	[34]
HMDE(DHN) [xii]	AdSV		0.005	[51]
GCE/BiNSs/GO [xiii]	DPV	0.01-20	2.3	[36]
G-SPE/Nafion	SWV	0.05-5	15	Παρούσα εργασία

[i] ηλεκτρόδια υαλώδους άνθρακα επικαλυμμένα με μεμβράνη Nafion, (GCE), [ii] 1,2-κυκλοεζανοδιόνη διοζίμη παρουσία νιτρώδους νατρίου χρησιμοποιώντας HMDE, [iii] εκτυπωμένα ηλεκτρόδια χημικά τροποποιημένα με σιδηρηκυανιούχο σίδηρο(III) και 1,10-φαινανθρολίνη, [iv] συστοιχία μικροηλεκτροδίων χρυσού σε ηλεκτρόδιο άνθρακα/πολυαιθυλενίου, [v] ηλεκτρόδιο HMDE, [vi] μη τροποποιημένος πυρολυτικός γραφίτης ή εκτυπωμένα ηλεκτρόδια γραφίτη, [vii] 3-μερκαπτοπροπιονικό οζύ / αυτοσυγκροτούμενες μονοστιβάδες δεσφερριοζαμίνης σε ηλεκτρόδιο Au, [viii] το διμερές της ροδαμίνης σε ηλεκτρόδιο Pt, [ix] rGO με, μπλε του μεθυλενίου και νανοσωματίδια χρυσού σε GCE, [x] τροποποιημένα νανοσύρματα χρυσού με πολυ(3,4-αιθυλενοδιοζυθειοφένιο) δεσφερριοζαμίνη, [xi] rGO και ιοντικά υγρά επικαλυμμένα με Nafion σε ηλεκτρόδια υαλώδους άνθρακα, [xii] 2,3διυδροζυναφθαλένιο, [xiii] υλικό το οποίο αποτελείται από νανοφύλλα GO ή Bi σε τροποποιημένα GCE, [xv] βολταμμετρία τετραγωνικού παλμού, διαφορική παλμική βολταμμετρία, κυκλική βολταμμετρία Η επαναληψιμότητα διαφορετικών ηλεκτροδίων G-SPE/02Nafion εξετάστηκε συγκρίνοντας τις αποκρίσεις τους σε ένα πρότυπο διάλυμα 2,0 μmol L⁻¹ Fe(III) σε 0,01 mol L⁻¹ HCl, για χρόνο προσυγκέντρωσης 60 s και βρέθηκε <8%, η οποία θεωρείται ικανοποιητική. Οι αισθητήρες παρουσίασαν επίσης σταθερή απόκριση για τουλάχιστον 20 μετρήσεις με τυπική απόκλιση ±2-3%, υποδεικνύοντας έτσι ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ημιαπορριπτόμενοι (semi-disposable) αισθητήρες παρέχοντας τη δυνατότητα προσδιορισμού του σιδήρου με το ίδιο ηλεκτρόδιο (πλήρη ανάλυση του δείγματος: μετρήσεις του δείγματος και επιπρόσθετα σταθερές προσθήκες). Το G-SPE/02Nafion επίσης έδειξε αξιοσημείωτη σταθερότητα κατά την αποθήκευση σε συνθήκες περιβάλλοντος, όπου διατηρεί περισσότερο από το 95% της αρχικής του απόκρισης για τουλάχιστον 5 μήνες.

1.5.7 Εφαρμογή σε πραγματικά δείγματα - Μελέτες ανάκτησης

Τέλος, τα G-SPE/02Nafion χρησιμοποιήθηκαν για στον προσδιορισμό του Fe(III) σε δείγματα νερού του δικτύου της πόλης με τη μέθοδο σταθερής προσθήκης. Για το σκοπό αυτό, 40,00 mL δείγματος αναμείχθηκαν με 134 μl 3 mol L⁻¹ HCI. Με βάση το ύψος των κορυφών αναγωγής (Σχήμα 18A) που λαμβάνονται πριν και μετά από τρεις προσθήκες διαλύματος Fe(III) (τελική συγκέντρωση 43 μg L⁻¹), η συγκέντρωση του σιδήρου προσδιορίστηκε 74 μg L⁻¹ (Σχήμα 18B). Αυτή η τιμή διορθώθηκε ως προς την συγκέντρωση σιδήρου στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη (προσμείξεις αντιδραστηρίων) η οποία βρέθηκε 6,5 μg L⁻¹. Το πείραμα αυτό έγινε αναμειγνύοντας 40,00 mL DDW και 134 μl 3 mol L⁻¹ HCI. Τα αποτελέσματα με τον αισθητήρα G-SPE/02Nafion συγκρίθηκαν με αυτά που ελήφθησαν με μια ηλεκτροχημική μέθοδο αναφοράς (AB-317/1e, Metrohm) και το σχετικό σφάλμα βρέθηκε 5,6%, γεγονός που επιβεβαιώνει την καταλληλότητα των προτεινόμενων αισθητήρων για εφαρμογή σε πραγματικά δείγματα ύδατος. Η ακρίβεια της μεθόδου ελέγχθηκε επίσης με πειράματα ανάκτησης μετά τον εμβολιασμό των δειγμάτων με 150 μg L⁻¹ Fe(III) (Σχήματα 18Γ, Δ). Η ανάκτηση βρέθηκε 108%.



Σχήμα 18: (**A**) Βολταμμογραφήματα τετραγωνικού παλμού για τον προσδιορισμό του Fe(III) σε πόσιμο νερό (κόκκινη γραμμή) με τη μέθοδο γνωστής προσθήκης (μαύρες γραμμές, τρεις προσθήκες των 43 μg L^{-1}) και (**B**) η αντίστοιχη ευθεία συμμεταβολής. (**Γ**) Οι μελέτες ανάκτησης στο δείγμα νερού μετά την προσθήκη 150 μg L^{-1} Fe(III) (κόκκινη γραμμή). Κάθε προσθήκη (μαύρες γραμμές) αντιστοιχεί σε 86 μg L^{-1} Fe(III) και (**Δ**) η αντίστοιχη ευθεία συμμεταβολής.

1.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα διατριβή πραγματεύεται την κατασκευή χημικών αισθητήρων βασισμένων σε χαμηλού κόστους εκτυπωμένα ηλεκτρόδια γραφίτη τροποποιημένων με Nafion για τον προσδιορισμό της συνολικής συγκέντρωσης του σιδήρου σε πρότυπα διαλύματα και σε δείγματα πόσιμου νερού. Η προτεινόμενη μέθοδος είναι απλή στη χρήση και σε σύγκριση με προηγούμενες μεθόδους δεν απαιτεί την προσθήκη αντιδραστηρίων ή τη χρήση καταλυτών, απλοποιώντας έτσι την αναλυτική διαδικασία. Τα προαναφερθέντα πλεονεκτήματα σε συνδυασμό με το χαμηλό όριο ανίχνευσης (LOD, 15 nmol L⁻¹) καθιστούν τους αισθητήρες κατάλληλους για χρήση σε εφαρμογές πεδίου.

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΜΕ ΝΑFION

2.1 ΣΚΟΠΟΣ

Σύνθεση μαγνητικών νανοσωματιδίων τροποποιημένων με Nafion και διερεύνηση της χρήσης τους σε αναλυτικές εφαρμογές

2.2 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σήμερα ο όρος *νανοτεχνολογία* χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη δημιουργία και χρήση λειτουργικών δομών μεγέθους 1 - 100 nm, της τάξεως δηλαδή των 10⁻⁹ m. Οι διαστάσεις γίνονται ευκολότερα αντιληπτές αναφέροντας πως ένα νανόμετρο ισούται περίπου με το 1/80.000 μιας ανθρώπινης τρίχας ή με το μήκος 10 ατόμων υδρογόνων σε σειρά. Ο όρος *νανοεπιστήμη* αναφέρεται στις επιστήμες οι οποίες μελετούν φαινόμενα στην κλίμακα αυτή [53].



Σχήμα 19: Συνοπτική παρουσίαση των ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων.

Ως *νανοσωματίδια* ορίζονται τα σωματίδια μεγέθους 1 - 100 nm τουλάχιστον σε μια από τις τρεις διαστάσεις (πλάτος, μήκος ή πάχος). Σε αυτές τις διαστάσεις, οι φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες είναι διαφορετικές από τις ιδιότητες των μεμονωμένων ατόμων/μορίων. Τα νανοσωματίδια μπορούν να κατασκευαστούν από διαφορετικά υλικά όπως μέταλλα, οξείδια μετάλλων, πυριτικά άλατα, πολυμερή, οργανικά μόρια, άνθρακα και βιομόρια σε διαφορετικές μορφές όπως νανοσφαίρες, νανοκύλινδροι, νανοσωλήνες κ.λπ.. Ανάλογα με το μέγεθος και το σχήμα τους εμφανίζουν ενδιαφέρουσες οπτικές ιδιότητες καθώς η απορρόφηση και/ή η εκπομπή μηκών κύματος ελέγχονται από τα δομικά τους χαρακτηριστικά.

Η ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας δε θα μπορούσε παρά να εξαπλωθεί και στον τομέα της αναλυτικής χημείας, εκεί όπου είναι απαραίτητη η ποιότητα των αποτελεσμάτων για τη σωστή αξιόγηση των πληροφοριών που προκύπτουν. Τα νανοϋλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως «αναλυτικά εργαλεία», με σκοπό την ανάπτυξη νέων αναλυτικών μεθόδων ή τη βελτίωση των ήδη υπάρχοντων, εκμεταλλευόμενοι το μέγεθος και τις μοναδικές τους ιδιότητες.

2.2.1 Η χρήση των μαγνητικών νανοϋλικών στη χημεία

Τα μαγνητικά νανοϋλικά στην αναλυτική χημεία παρουσιάζουν δύο κύριες χρήσεις: Χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό και τον καθαρισμό των προσδιοριζόμενων αναλυτών αλλά και σε συνδυασμό με αισθητήρες και βιοαισθητήρες.

Υπάρχουν πολλά μαγνητικά υλικά, τα οποία μπορεί να περιέχουν σίδηρο (Fe), νικέλιο (Ni), κοβάλτιο (Co). Όμως, τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα μαγνητικά υλικά είναι αυτά των οξειδίων του σιδήρου, του μαγνητίτη (Fe₃O₄) και του μαγκεμίτη (γ-Fe₂O₃), λόγω των εξής πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν [54-57]:

Ευκολία στη σύνθεση. Ο Fe₃O₄ μπορεί να συντεθεί με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης, η οποία είναι απλή, γρήγορη και εύκολη.

 Ευκολία στην τροποποίηση της επιφάνειας. Τα οξείδια του σιδήρου περιέχουν πολλές ελεύθερες υδροξυλομάδες, οι οποίες μπορούν να συνδεθούν με οργανικές χημικές ομάδες.

Ευκολία κατά τη χρήση τους. Λόγω των παραμαγνητικών ιδιοτήτων τους,
μπορούν εύκολα να διαχωριστούν από τις μήτρες στις οποίες εφαρμόζονται με απλή
εφαρμογή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, αποφεύγοντας έτσι τη χρονοβόρα
διαδικασία της φυγοκέντρησης.

Σταθερότητα. Τα μαγνητικά νανοσωματίδια μπορούν να
επαναχρησιμοποιηθούν μετά από εκπλύσεις με κατάλληλους διαλύτες.

• Εξαιρετική ικανότητα διασποράς σε υδατικά διαλύματα. Τα μαγνητικά στερεά χρησιμοποιούνται την τελευταία δεκαετία για τη βελτίωση των αναλυτικών

τεχνικών κατά το διαχωρισμό χημικών μορίων προερχόμενα από διαφορετικές κατηγορίες. Σημαντικό στοιχείο σ' αυτή την προσπάθεια αποτελεί η σύνθεση και η τροποποίηση της επιφάνειάς τους, μιας και η χημική τους δομή είναι αυτή που θα καθορίσει και το είδος των αναλυτών που θα προσδιοριστούν.

Έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία διαφορετικές διαδικασίες σύνθεσης μαγνητικών νανοσωματιδίων, οι κυριότερες των οποίων περιγράφονται παρακάτω:

1. Η μέθοδος της συγκαταβύθισης χρησιμοποιείται κατά κόρον για τη σύνθεση των οξειδίων του σιδήρου, λόγω της ευκολίας που παρουσιάζει. Άλατα Fe²⁺ και Fe³⁺ σε αλκαλικό περιβάλλον, υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου και σε θερμοκρασία δωματίου, οδηγούν ταχύτατα στην παρασκευή των σωματιδίων αυτών. Το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες και συγκεκριμένα από την αναλογία των ιόντων Fe²⁺/ Fe³⁺, την τιμή του pH, τη θερμοκρασία και την ιοντική ισχύ του διαλύματος. Η πορεία αυτή οδηγεί στην δημιουργία μαγνητίτη, ενώ κάποια πιθανή οξείδωση των ιόντων Fe²⁺ και του πειράματος οδηγεί στη σύνθεση μαγκεμίτη.

2. Η μέθοδος της υδρολυτικής καταβύθισης πραγματοποιείται με προσεκτική ρύθμιση του pH ενός διαλύματος δισθενούς σιδήρου, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός πλέγματος μαγνητικών οξειδίων σιδήρου μέσω αρχικά της παραγωγής Fe(OH)₂ και αντιδράσεων αφυδάτωσης, συμπύκνωσης και οξείδωσης. Τα παραγόμενα σωματίδια έχουν μέγεθος περίπου 5 nm. Η μέθοδος είναι σχετικά απλή και δεν απαιτεί ιδιαίτερο εργαστηριακό εξοπλισμό.

3. Η θερμολυτική μέθοδος χρησιμοποιείται για τη σύνθεση μαγνητικών νανοσωματιδίων, κατά την οποία είναι δυνατός ο έλεγχος τόσο του μεγέθους όσο και του σχήματος των υλικών. Αρχικά, εφαρμόστηκε για τη σύνθεση υψηλής ποιότητας ημιαγωγών νανοκρυστάλλων και οξειδίων σε μη-υδατικά μέσα. Η μέθοδος βασίζεται στη θερμική αποδόμηση οργανομεταλλικών ενώσεων του σιδήρου σε οργανικούς διαλύτες υψηλού σημείου ζέσεως (250 - 300 °C) με την ταυτόχρονη παρουσία επιφανειοδραστικών ουσιών. Το μέγεθος των παραγόμενων νανοσωματιδίων κυμαίνεται από 4 έως 20 nm. Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των προϊόντων εξαρτώνται από τη θερμοκρασία της σύνθεσης και το ρυθμό αύξησής της, τη συγκέντρωση των αντιδραστηρίων, τη φύση του διαλύτη και των οργανομεταλλικών ενώσεων.

4. Η μέθοδος της εξάτμισης χρησιμοποιείται όταν πτητικές ενώσεις μετάλλου θερμαίνονται σε περιβάλλον αδρανούς αερίου. Υπό αυτές τις συνθήκες οι ενώσεις αυτές αποσυντίθεται και σχηματίζουν νανοσωματίδια μετάλλου. Με τη συγκεκριμένη συνθετική μέθοδο μπορούμε να παρασκευάσουμε μαγνητίτη και μαγκεμίτη από πρόδρομες ενώσεις του σιδήρου, όπως το Fe(OH)₅ [58, 59].

Παρά τη σημαντική πρόοδο της επιστήμης στη σύνθεση των μαγνητικών νανοϋλικών, κάποια προβλήματα εξακολουθούν να υπάρχουν, όπως η σταθερότητα των σωματιδίων, η γρήγορη μεταξύ τους συσσωμάτωση και η καταβύθισή τους εντός των διαλυμάτων στα οποία διασπείρονται. Η σταθερότητα είναι απαραίτητη προϋπόθεση για όλες τις αναλυτικές εφαρμογές που χρησιμοποιούν μαγνητικά νανοσωματίδια. Συγκεκριμένα, μέταλλα όπως ο Fe, το Co και το Ni οξειδώνονται από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, εάν παραμείνουν εκτεθειμένα στον αέρα, ένα φαινόμενο το οποίο γίνεται εντονότερο όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων. Για τους λόγους αυτούς, κρίθηκε σημαντική η ανάγκη προστασίας των μαγνητικών νανοσωματιδίων, πράγμα το οποίο επιτυγχάνεται με την επικάλυψη του μαγνητικού πυρήνα με ένα στρώμα αδρανές ως προς το οξυγόνο του αέρα, τις ομάδες του μαγνητικού κέντρου, στην παρουσία οξέων ή βάσεων αλλά και ανθεκτικό στη διάβρωση.

Εκτός της προστασίας που προσφέρει μια πιθανή τροποποίηση της επιφάνειας των μαγνητικών νανοσωματιδίων, δίνεται επιπλέον η δυνατότητα να αυξηθεί η εκλεκτικότητά τους ως προς επιλεγμένους αναλύτες, μιας και μπορούνε να εισαχθούν λειτουργικές ομάδες χημικά συγγενικές με τους αναλύτες-στόχους. Οι δύο κύριες στρατηγικές που ακολουθούνται κατά την επικάλυψη των μαγνητικών πυρήνων είναι: η επικάλυψη με οργανικά μόρια, δηλαδή πολυμερή ή επιφανειοδραστικές ουσίες και η επικάλυψη με ανόργανα μόρια, όπως την πυριτία, τον άνθρακα, τα μέταλλα (για παράδειγμα ο άργυρος, ο χρυσός) ή και ακόμη τα οξείδια των μετάλλων αυτών [60].

2.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.3.1 Αντιδραστήρια

Τα περισσότερα από τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν αναφέρονται στην § 1.4.1. Το Nafion (20% v/v σε μείγμα μικρής αλυσίδας αλειφατικών αλκοολών και νερού) αγοράστηκε από την εταιρεία Sigma-Aldrich. Ο τετραένυδρος χλωριούχος σίδηρος (II) [FeCl₂×4H₂O] και ο άνυδρος τριχλωριούχος σίδηρος [FeCl₃] ήταν της εταιρείας Alfa Aesar και Merck, Germany αντίστοιχα.

2.3.2 Οργανολογία

Για τη μελέτη της κρυσταλλικής φάσης των υλικών χρησιμοποιήθηκε η κρυσταλλογραφία περίθλασης κόνεως (X-Ray Diffraction, XRD) με το περιθλασίμετρο D8 advance της Bruker AXS (Madison, USA) με ακτινοβολία Cu-Ka (λ = 1,5406 Å). Οι μελέτες φασματοσκοπίας εξασθενημένης ολικής ανάκλασης υπέρυθρης ακτινοβολίας (Attenuated Total Reflectance, ATR-IR) έγιναν όπως περιγράφεται στην §1.4.2.

2.3.3 Σύνθεση μαγνητικών νανοϋλικών

α) Σύνθεση μαγνητίτη (Fe₃O₄)

Στην παρούσα διατριβή για τη σύνθεση του Fe₃O₄ χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της θερμικής συγκαταβύθισης ιόντων δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου (Fe²⁺ και Fe^{3+}) σε αλκαλικές συνθήκες, με υγροθερμική επεξεργασία [57]. Πιο συγκεκριμένα, 0,70 g FeCl₃ και 0,42 g FeCl₂×4H₂O διαλύονται σε 100 mL διπλά απεσταγμένου ύδατος, το οποίο προηγουμένως έχει απαερωθεί σε ήπιο ρεύμα αζώτου, για την αποφυγή πιθανής οξείδωσης των ιόντων του δισθενούς σιδήρου. Το μείγμα αναδεύεται για 10 min υπό ατμόσφαιρα N2, ακολούθως προστίθενται 6 mL πυκνής αμμωνίας (25% w/w) και αφήνεται υπό ανάδευση για 30 min σε υδατόλουτρο στους 80° C. Αφού επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου τα μαγνητικά νανοσωματίδια εκπλένονται με DDW, τουλάχιστον τρεις φορές, έως ότου το pH του διαλύματος να φτάσει στην τιμή ≈7. Τέλος, πραγματοποιούνται δύο εκπλύσεις με αιθανόλη. Ο διαγωρισμός στερεού – υγρού επιτυγχάνεται με απόχυση του υπερκείμενου διαλύματος με τη βοήθεια εξωτερικού μαγνήτη ο οποίος συγκρατεί το στερεό στον πυθμένα του φιαλιδίου. Το υλικό τοποθετείται στο πυριαντήριο στους 70 °C ή σε ξηραντήρα κενού, όπου και παραμένει για μία μέρα. Στη συνέγεια το στερεό κονιορτοποιείται σε ιγδίο από αγάτη. Η παραπάνω πειραματική πορεία οδηγεί στην παραγωγή περίπου 0,5 g στερεού Fe₃O₄ λεπτού διαμερισμού.

β) Σύνθεση του Fe_3O_4 με Nafion (Fe_3O_4 @Nafion)

Για τη σύνθεση του Fe₃O₄@Nafion ακολουθείται η εξής διαδικασία [60]: σε ένα ποτήρι ζέσεως προστίθενται 40 mL H₂O (απαερωμένο διάλυμα), στη συνέχεια 0,50 g FeSO₄×7H₂O και 1,25 mL Nafion 20% v/v αναδεύοντας για 30 λεπτά υπό παροχή N₂. Ακολουθεί προσθήκη 0,25 mL H₂O₂ 30% και 10 mL αιθανόλης. Το μείγμα

θερμαίνεται στους 80° C και μετά προστίθενται 1,70 mL 3 M NaOH (pH=13). Η αντίδραση ολοκληρώνεται σε 6 ώρες. Έπειτα το στερεό εκπλένεται με διπλά απεσταγμένο ύδωρ, τουλάχιστον τρεις φορές. Ο διαχωρισμός στερεού – υγρού γίνεται όπως περιγράφεται στην §2.4.3α. Το υλικό τοποθετείται στο πυριαντήριο στους 70 °C ή σε ξηραντήρα κενού, όπου και παραμένει για μία μέρα. Στη συνέχεια το στερεό κονιορτοποιείται σε ιγδίο από αχάτη. Η παραπάνω πειραματική πορεία οδηγεί στην παραγωγή περίπου 0,5 g στερεού Fe₃O₄@Nafion λεπτού διαμερισμού.

$\mathbf{2.4} \ \mathbf{A} \mathbf{\Pi} \mathbf{O} \mathbf{T} \mathbf{E} \mathbf{\Lambda} \mathbf{E} \boldsymbol{\Sigma} \mathbf{M} \mathbf{A} \mathbf{T} \mathbf{A} - \boldsymbol{\Sigma} \mathbf{Y} \mathbf{Z} \mathbf{H} \mathbf{T} \mathbf{H} \boldsymbol{\Sigma} \mathbf{H}$

2.4.1 Χαρακτηρισμός υλικών

Όπως φαίνεται στις φωτογραφίες του Σχήματος 20, τα τροποποιημένα μαγνητικά υλικά με Nafion (Fe₃O₄@Nafion) διατηρούν τις μαγνητικές ιδιότητες του αρχικού υλικού (Fe₃O₄).



Σχήμα 20: Μαγνητικές ιδιότητες του υλικού Fe₃O₄@Nafion.

Τα μαγνητικά νανοσωματίδια του Fe_3O_4 και του Fe_3O_4 @Nafion εξετάσθηκαν με την τεχνική XRD καθώς και με την τεχνική ATR-IR με σκοπό το χαρακτηρισμό τους.

Στα Σχήματα 21α και 21β απεικονίζονται τα περιθλασιμογραφήματα του Fe₃O₄ και του Fe₃O₄@Nafion, αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι στο περιθλασιμογράφημα του Fe₃O₄ εμφανίζονται έξι χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης (κορυφές Bragg) στις 2θ 30,01°, 35,5°, 43,1° 53,4°, 57° και 62,6° που σχετίζονται με συγκεκριμένα πλέγματα κυβικών συστημάτων [61]. Στο περιθλασιμογράφημα του Fe₃O₄@Nafion διακρίνονται κορυφές περίθλασης όμοιες με του Fe₃O₄ με τη διαφορά ότι η έντασή τους είναι πολύ μικρότερη πιθανόν λόγω του εγκλωβισμού των σωματιδίων του

νανοϋλικού στη λεπτή πολυμερική μεμβράνη Nafion. Η παρουσία της επίστρωσης Nafion επιβεβαιώνεται από την χαρακτηριστική του κορυφή στα 2θ ~18° [62]. Η μορφή του περιθλασιμογραφήματος του Σχήματος 21β αποδεικνύει ότι η τροποποίηση του μαγνητίτη με Nafion δεν προκαλεί καμία αλλαγή φάσης στον κυβικό κρύσταλλο των σωματιδίων του μαγνητίτη εφόσον οι γωνιακές θέσεις των χαρακτηριστικών του κορυφών παραμένουν αμετάβλητες μετά την τροποποίηση με το Nafion.



Σχήμα 21: Περιθλασιμογραφήματα (πάνω) XRD του Fe_3O_4 και (κάτω) του Fe_3O_4 @Nafion.

Στο (Σχήμα 22α) απεικονίζεται το φάσμα ATR-IR του Fe₃O₄, στο οποίο είναι εμφανής η χαρακτηριστική κορυφή της ομάδας Fe-O του μαγνητίτη στα 576 cm⁻¹ και της ομάδας O-H στα 3417 cm⁻¹ [63]. Στο (Σχήμα 22β) απεικονίζεται το φάσμα ATR-IR του Fe₃O₄@Nafion στο οποίο, εκτός των χαρακτηριστικών κορυφών του Fe₃O₄ στα 576 cm⁻¹ και στα 3417 cm⁻¹ σύμφωνα με τα παραπάνω, εμφανίζονται επιπλέον νέες κορυφές στα 1200, 1100, 1060 και 980 cm⁻¹, οι οποίες αποδίδονται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης της ομάδας CF₂, και στις συμμετρικές δονήσεις τάσης των ομάδων CF₂, S-O και C-F αντίστοιχα, της πολυμερικής μεμβράνης Nafion [47].



Σχήμα 22: Φάσματα (πάνω) ATR-IR του Fe_3O_4 και (κάτω) του Fe_3O_4 @Nafion.

2.5 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΙΘΑΝΗΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΠΑΝΩ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΤΟΝ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΣΙΔΗΡΟΥ.

Η διάταξη αποτελείται από μία ειδικά σχεδιασμένη κυψελίδα της εταιρείας Dropsens, η οποία συνδυάζεται με το πλήρες (3 ηλεκτρόδια) εκτυπωμένο ηλεκτροχημικό στοιχείο (DS 150, Dropsens) που απεικονίζεται στο Σχήμα 23 και περιλαμβάνει ένα ηλεκτρόδιο εργασίας γραφίτη (διαμέτρου 4 mm), ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο γραφίτη και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς αργύρου. Για τη σύνδεση της ηλεκτροχημικής κυψελίδας με τον ποτενσιοστάτη χρησιμοποιήθηκε το καλώδιο διασύνδεσης DRP-CAC 71647 επίσης της εταιρείας Dropsens (Σχήμα 23). Η κυψελίδα που απεικονίζεται στο Σχήμα 23, φέρει στο σημείο ακριβώς κάτω από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας έναν ηλεκτρομαγνήτη, ο οποίος ενεργοποιείται με ένα διακόπτη με σκοπό είτε να απομονώσει μαγνητικά υλικά από εναιώρημα αυτών στο διάλυμα εργασίας ή να συγκρατήσει αυτά (ακινητοποίηση μέσω μαγνητικού πεδίου) στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας.



Σχήμα 23: Φωτογραφίες (αριστερά προς δεξιά) από το εκτυπωμένο ηλεκτροχημικό στοιχείο (DS 150, Dropsens), την κυψελίδα πολυτετραφθοροαιθυλενίου για εκτυπωμένα στοιχεία DS 150 με ηλεκτρομαγνήτη και το καλώδιο διασύνδεσης.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

[1] Ευσταθίου Κ.Η. και Θ.Π. Χατζηιωάννου, Ενόργανες Τεχνικές Αναλύσεως, Τόμος
Α, Αθήνα, (1992).

[2] Κ.Η. Ευσταθίου, Χημική Οργανολογία - Μικροϋπολογιστές, Αθήνα (2002).

[3] Ι.Α. Μουμτζής και Δ.Π. Σαζού, Ηλεκτροχημεία, 2^η Έκδοση, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, (1994).

[4] A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Inc., New York, (1980).

[5] C.M.A. Brett and A.M. Oliveira-Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, Oxford University Press, New York, (1993).

[6] P. T. Kissinger and W.R. Heineman, *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Second Edition Marcel Dekker, Inc., New York, (1996).

[7] C. M. A. Brett and A. M. O. Brett, *Electrochemistry - principles, methods and applications*, Oxford university press, (1993).

[8] Μ.Ι. Προδρομίδης, Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες και Βιοαισθητήρες, Εκδόσεις Κωσταράκης, Αθήνα, (2013).

[9] B.W. Rossiter, A. Weissberger, *Techniques of Chemistry: Physical Methods of Chemistry, part IIa Electrochemical methods*, Wiley-Interscience, (1971).

[**10**] M. Haskard, K. Pitt, *Thick-film Technology and Applications*, Electrochemical Publications, (1997).

[11] Μ. Ι. Προδρομίδης, Α. Β. Φλώρου, Σημειώσεις από το μάθημα Τεχνική Εκτύπωσης μέσω πλέγματος, Εκδόσεις Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, (2014).

[12] Electrode Screen Printer, DEK 247 Operating Instructions, UK (1991).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

[1] S. R. Taylor and S. M. McLennan, *The continental crust. Its composition and evolution*, Blackwell Scientific, Oxford, (1985).

[2] E. P. Achterberg, T. W. Holland, A. R. Bowie, R. Fauzi C Mantoura, and Paul J. Worsfold, *Determination of iron in seawater*, Analytica Chimica Acta 442 (1), 1–14, (2001).

[**3**] X. Liu, F. J. Millero, *The solubility of iron in seawater*, Marine Chemistry, 77, 43–54, (2002).

[4] W. L. Miller, D. Kester, *Photochemical iron reduction and iron bioavailability in seawater*, Journal of Marine Research, 52, 325–343, (1994).

[5] D. R. Turner, M. Whitfield, A. G. Dickson, *The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and sea water at 25°C and 1 atm pressure*, Geochimica Cosmochimica Acta 45, 855–881, (1981).

[6] M. L. Wells, *The Availability of Iron in Seawater: A Perspective*, Biological Oceanography, 6, 463–476, (1991).

[7] V. A. Elrod, K. S. Johnson, K. H. Coale, *Determination of subnanomolar levels of iron(II) and total dissolved iron in seawater by flow injection and analysis with chemiluminescence detection*, Analytical Chemistry, 63, 893–898, (1991).

[8] E. P. Achterberg, T. W. Holland, A. R. Bowie, R. F.C. Mantoura, P. J. Worsfold, *Determination of iron in seawater*, Analytica Chimica Acta 442, 1–14 (2001).

[9] Van Den Berg, C M G, M. Nimmo, O. Abollino, and E. Mentasti, *The determination of trace levels of iron in seawater using adsorptive cathodic stripping voltammetry*, Electroanalysis 3 (6), 477–484, (1991).

[10] T. H. Bothwell, R. W. Charlton, J. D. Cook and A. C. Finch, *Iron metabolism in man*, Blackwell Scientific, Oxford, (1979).

[11] J. G. Rueter and D. R. Ades, *The role of iron nutrition in photosynthesis and nitrogen assimilation in scenedesmus quadricauda (chlorophyceae)*, Journal of Phycology 23, 452–457, (1987).

[12] S. R. Lynch, *The impact of iron fortification on nutritional anaemia. Best practice and research: clinical haematology 18*, 2 Species Issues, 333–346, (2005).

[13] X. Liu and E.C. Theil, *Ferritins: dynamic management of biological iron and oxygen chemistry*, Accounts of Chemical Research 38 (3), 167–175, (2005).

[14] Council Directive 98/83/EC (1998) on the quality of water intended for human consumption, European Union, L 330/32, (1998).

[15] V. Elrod, A., K. S. Johnson, and K.H. Coale, *Determination of subnanomolar levels of iron(II) and total dissolved iron in seawater by flow injection analysis with chemiluminescence detection*, Analytical Chemistry 9 (17), 893–898, (1991).

[16] A. R. Bowie, E. P. Achterberg, R. Fauzi, C. Mantoura and P.I J. Worsfold, Determination of sub-nanomolar levels of iron in seawater using flow injection with chemiluminescence detection, Analytica Chimica Acta 361 (3), 189–200, (1998).
[17] K.-W. Cha and K.-W. Park, *Determination of iron(III) with salicylic acid by the fluorescence quenching method*, Talanta 46 (6), 1567–1571, (1998).

[18] A. Asan, M. Andac and I. Isildak, *Flow injection spectrophotometric determination of iron(III) in water using salicylic acid*, Chemical Papers 64 (4), 424–428, (2010).

[19] M. Grotti, F. Soggia, F. Ardini, and R. Frache, *Determination of Sub-nanomolar levels of iron in sea-water using reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry after* $Mg(OH)_2$ *coprecipitation*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry 24 (4), 522, (2009).

[20] G. P G Freschi, C. D. Freschi, and J. A. Gomes Neto, *Evaluation of different rhodium modifiers and coatings on the simultaneous determination of As, Bi, Pb, Sb, Se and of Co, Cr, Cu, Fe, Mn in milk by electrothermal atomic absorption spectrometry*, Microchimica Acta 161 (1–2), 129–135, (2008).

[21] J. de Jong, V. Schoemann, D. Lannuzel, J. L. Tison, and N. Mattielli, *High-accuracy determination of iron in seawater by isotope dilution multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (ID-MC-ICP-MS) using nitrilotriacetic acid chelating resin for pre-concentration and matrix separation, Analytica Chimica Acta 623 (2), 126–139, (2008).*

[22] Y. Cui, Z. Hu and J. Yang, Novel phenyl-iminodiacetic acid grafted multiwalled carbon nanotubes for solid phase extraction of iron, copper and lead ions from aqueous medium, Microchim Acta 176, 359–366, (2012).

[23] M. Lu, N. V. Rees, A. S. Kabakaev, and R. G. Compton, *Determination of iron:Electrochemical methods*, Electroanalysis, 24 (8), 1693-1702, (2012).

[24] C M G Van den Berg and Z.Q. Huang, Determination of iron in seawater using cathodic stripping voltammetry preceded by adsorptive collection with the hanging mercury drop electrode, Journal of Electroanalytical Chemistry, 177: 269–280, (1984).

[25] J. Wang, J. Mahmoud, Z. Fresenius, *Chelate adsorption for trace voltammetric measurements of iron(III)*, Analutical and bioanalytical Chemistry, 327, 789–793, (1987).

[26] J. Wu, George W., Luther III, *Complexation of Fe(III) by natural organic ligands in the North west Atlantic Ocean by a competitive ligand equilibration method and a kinetic approach*, Marine Chemistry 50, 159–177, (1995).

[27] Martha Gledhill, Constant M.G. van den Berg, *Determination of complexation of iron (III) with natural organic complexing ligands in seawater using cathodic stripping voltammetry*, Marine Chemistry, 47, 41–54, (1994).

[28] C.M.G. Van den Berg and Z.Q. Huang, *Determination of iron in seawater using cathodic stripping voltammetry preceded by adsorptive collection with the hanging mercury drop electrode*, Journal of Electroanalytical Chemistry 177, 269–280, (1984).

[29] R. Naumann, W. Schmidt, G. Höhl, *Determination of iron in high purity materials by adsorptive stripping voltammetry with solochrome violet*, Journal of Analytical Chemistry, 349 (8), 643–645, (1994).

[**30**] K. Yokoi and C.M.G. Van den Berg, *The determination of iron in seawater using catalytic cathodic stripping voltammetry*, Electroanalysis, 4, 65–69, (1992).

[31] A. Kamal, N. Sharma, V. Bhalla, M. Kumar, and R. Kumar Mahajan, *Electrochemical sensing of iron (III) by using rhodamine dimer as an electroactive material*, Talanta 128 (October), 422–427, (2014).

[32] R. K. Shervedani and Z. Akrami, *Gold-deferrioxamine nanometric interface for* selective recognition of *Fe*(*III*) using square wave voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy methods, Biosensors and Bioelectronics 39 (1), 31–36, (2013).

[33] Lindsay R. Kindra, Crystin J. Eggers, Andrew T. Liu, Kelly Mendoza, Jennifer Mendoza, Aviva R. Klein Myers, and Reginald M. Penner, *Lithographically patterned PEDOT nanowires for the detection of iron(III) with nanomolar sensitivity*, Analytical Chemistry 87 (22),11492–11500, (2015).

[34] F. Li, D. Pan, M. Lin, H. Han, X. Hu, and Q. Kang, *Electrochemical determination of iron in coastal waters based on ionic liquid-reduced graphene oxide supported gold nanodendrites*, Electrochimica Acta 176, 548–554, (2015).

[35] M. Lin, H. Han, D. Pan, H. Zhang, and Z. Su, Voltammetric determination of total dissolved iron in coastal waters using a glassy carbon electrode modified with reduced graphene oxide, methylene blue and gold nanoparticles, Microchimica Acta 182 (3–4), 805–813, (2014).

[36] X. Hu, D. Pan, M. Lin, H. Han, and Fei Li, *Graphene oxide-assisted synthesis of bismuth nanosheets for catalytic stripping voltammetric determination of iron in coastal waters*, Microchimica Acta 183 (2), 855–861, (2016).

[37] E. A. Zakharova, E. E. Elesova, G. N. Noskova, M. Lu, and R. G. Compton, *Direct voltammetric determination of total iron with a gold microelectrode ensemble, Electroanalysis* 24 (11), 2061–2069, (2012).

[38] P. Ugo, L.M. Moretto, D.Rudello, E. Birriel and J. Chevalet, *Trace iron determination by cyclic and multiple square-wave voltammetry at Nafion coated electrodes. Application to pore-water analysis*, Electroanalysis 13 (8–9), 661–668, (2001).

[**39**] M. Lu and R.G. Compton, *Voltammetric determination of iron(III) in water*, Electroanalysis 25 (5), 1123–1129, (2013).

[40] J. Jezek, J. W. Dilleen, B.G.D. Haggett, A.G. Fogg, and B. J. Birch, *Hexacyanoferrate(III) as a mediator in the determination of total iron in potable waters as iron(II)-1,10-phenanthroline at a single-use screen-printed carbon sensor device*, Talanta 71 (1), 202–207, (2007).

[41] Μ.Ι. Προδρομίδης, Ηλεκτροχημικοί Αισθητήρες και βιοαισθητήρες, Εκδόσεις Κωσταράκης, Αθήνα, (2013).

[42] P. V. Komaron, P. G. Khalatur and A. R. Khokhlov, *Large-scale atomistic and quantum-mechanical simulations of a Nafion membrane: Morphology, proton solvation and charge transport*, Beilstein Journal of Nanotechnology 4, 567–587, (2013).

[43] C. Heitner-Wirguin, Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications, Journal of Membrane Science, 120, 1–33, (1996).

[44] K. A. Mauritz, Moore, R. B. Moore, State of Understanding of Nafion, Chemical Reviews, 104 (10), 4535–4585, (2004).

[45] M. Schuster, Ise, M., Fuchs, A., Kreuer, K.D., Maier, Proton and water transport in nano-separated polymer membranes (PDF), Germany, (2005).

[46] M.I. Prodromidis, *Impedimetric immunosensors-A review*, Electrochimica Acta 55, 4227–4233, (2010).

[47] Z. Liang, W. Chen, J. Liu, S. Wang, Z. Zhou, W. Li, G. Sun, and Q. Xin, *FT-IR* study of the microstructure of Nafion® membrane, Journal of Membrane Science 233 (1–2), 39–44, (2004).

[48] D. Chu, D. Tryk, D. Gervasio, and E.B. Yeager, *Examination of the ionomer/electrode interface using the ferric/ferrous redox couple*, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 272, 277–284, (1989).

[49] J. Ye and K.Doblhofer, The electrochemical behaviour of iron(II/III) on Nafion coated electrodes, Ber Bunsenges Physical Chemistry, 92, 1271–1275, (1988).

[50] D. Merli, A. Profumo and C. Dossi, *An analytical method for Fe(II) and Fe(III) determination in pharmaceutical grade iron sucrose complex and sodium ferric gluconate complex*, Journal of Pharmaceutical Analysis 2 (6), 443–446, (2012).

[51] S. Caprara, L. M. Laglera, and D. Monticelli, *Ultrasensitive and fast voltammetric determination of iron in seawater by atmospheric oxygen catalysis in 500 μl samples*, Analytical Chemistry 87 (12), 6357–6363, (2015).

[52] A. Bobrowski and A. Krórlicka, A novel catalytic adsorptive stripping voltammetric method of iron determination as its 1,2-cyclohexanedione dioxime complex, Electroanalysis, 15, 591–594, (2003).

[53] Δήμος Λ. Γκιώκας , Αθανάσιος Γ. Βλεσσίδης, Θεωρία και Εργαστηριακές ασκήσεις Αναλυτικής Χημείας, Προγράμμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών, Ιωάννινα, (2015).

[54] P. H. Towler, J. D. Smitha, D. R. Dixon, *Magnetic recovery of radium, lead and polonium from seawater samples after preconcentration on a magnetic adsorbent of manganese dioxide coated magnetite*, Analytica Chimica Acta, 328, 53–59, (1996)

[55] M. Safarikova, I. Safarik, *Magnetic solid-phase extraction*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 194, 108–112, (1999).

[56] A. A. Karamani, A. P. Douvalis, C. D. Stalikas, Zero-valent iron/iron oxideoxyhydroxide/graphene as a magnetic sorbent for the enrichment of polychlorinated biphenyls, polyaromatic hydrocarbons and phthalates prior to gas chromatography– mass spectrometry, Journal of Chromatography A, 1271, 1–9, (2013).

[57] A. Dados, E. Paparizou, P. Eleftheriou, C. Papastephanou, C.D. Stalikas, *Nanometer-sized ceria-coated silica-iron oxide for the reagentless microextraction / preconcentration of heavy metals in environmental and biological samples followed by slurry introduction to ICP-OES, Talanta, 121, 127–135, (2014).*

[58] X.-S. Li, G.-T. Zhu, Y.-B. Luo, B.-F. Yuan, Y.-Q. Feng, *Synthesis and applications of functionalized magnetic materials in sample preparation*, Trends in Analytical Chemistry, 45, (2013).

[59] A.-H. Lu, E. L. Salabas, and F. Schuth, *Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application*, Angewandte Chemie International Edition, 46, 1222–1244, (2007).

[60] Dong-Jun Kim, Young-Ku Lyu, Han Nim Choi, In-Hong Min and Won-Yong Lee, Chemical Communication, 2966–2968, (2005).

[61] Q. Song, L. Huang, Q. Wu, Y. Zhou, Yinling Wang, Bifunctional polydopamine @ Fe_3O_4 core-shell nanoparticles for electrochemical determination of lead(II) and cadmium(II), Analytica Chimica Acta, 787, 64–70, (2013).

[62] Zhi-Gang Shaoa, H. Xub, M. Li, I-Ming Hsing, *Hybrid Nafion–inorganic oxides* membrane doped with heteropolyacids for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cell, Solid State Ionics 177, 779–785, (2006).

[63] S. Asgari, Z. Fakharib, S. Berijanic, Synthesis and Characterization of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles coated with carboxymethyl chitosan grafted sodium methacrylate, Journal of nanostructures 4, 55–63, (2014).

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία περιγράφεται η ανάπτυξη και η μελέτη νέων βολταμμετρικών αισθητήρων, οι οποίοι βασίζονται σε χημικά τροποποιημένα ηλεκτρόδια γραφίτη, τα οποία κατασκευάστηκαν με τη μέθοδο εκτύπωσης μέσω πλέγματος (Screen-Printed electrodes, SPEs). Έπειτα ακολούθησε η τροποποίηση τους με Nafion, για τον ταυτόχρονο ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό σιδήρου στο πόσιμο νερό. Το Nafion είναι ένα χημικά αδρανές πολυμερές, το οποίο προσδίδει στο τροποποιημένο ηλεκτρόδιο μια αξιοσημείωτα βελτιωμένη ευαισθησία στον προσδιορισμό ιόντων σιδήρου, λόγω της αλληλεπίδρασης μεταξύ των σουλφονικών ομάδων στο πολυμερές με τα ιόντα του μετάλλου. Η επίδραση της συγκέντρωσης του Nafion που χρησιμοποιήθηκε για την τροποποίηση της επιφάνειας των ηλεκτροδίων γραφίτη εξετάστηκε συγκρίνοντας την απόκριση ηλεκτροδίων τα οποία τροποποιήθηκαν με διάφορες συγκεντρώσεις Nafion από 0,1 – 1,0% ν/ν σε αιθανόλη. Τα καλύτερα αποτελέσματα ελήφθησαν στο τροποποιημένο ηλεκτρόδιο Nafion 0,2% ν/ν σε αιθανόλη (Graphite-Screen Printed Electrode/Nafion, G-SPE/Nafion).

Η προσυγκέντρωση του αναλύτη έγινε σε διάλυμα 0,01 mol L⁻¹ HCl, χωρίς την εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης (electroless). Για χρόνο προσυγκέντρωσης 60 s, στα βολταμμογραφήματα τετραγωνικού παλμού παρατηρήθηκε μια καθοδική κορυφή, το ύψος της οποίας (ρεύμα αναγωγής) εξαρτάται γραμμικά από τη συγκέντρωση του σιδήρου στην περιοχή από 0,05 έως 5,00 μmol L⁻¹ Fe(III), ενώ το όριο ανίχνευσης για λόγο σήματος προς θόρυβο ίσον με τρία (S/N 3) βρέθηκε 15 nmol L⁻¹ Fe(III). Η μέθοδος εφαρμόστηκε με επιτυχία για τον προσδιορισμό του σιδήρου στο πόσιμο νερό. Η ακρίβεια της μεθόδου αξιολογήθηκε με πειράματα ανάκτησης σε εμβολιασμένα δείγματα και η ανάκτηση βρέθηκε 108%. Επίσης διερευνήθηκαν οι πιθανές παρεμποδίσεις από ιόντα που συνυπάρχουν στα πραγματικά δείγματα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, οι προτεινόμενοι αισθητήρες παρουσιάζουν υψηλή ευαισθησία και εκλεκτικότητα, μικρό χρόνο απόκρισης, επαναλήψιμες μετρήσεις και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό του Fe(III) σε δείγματα νερού.

Επιπλέον περιγράφεται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός μαγνητικών νανοϋλικών τροποποιημένων με Nafion και ο σχεδιασμός μιας διάταξης για τη μελλοντική χρήση των παραπάνω υλικών σε αναλυτικές εφαρμογές.

ABSTRACT

This work investigated the determination of iron in drinking water by using lowcost, disposable and highly reproducible graphite screen-printed electrode modified with Nafion. Nafion is a chemically inert polymer and endows to the modified electrodes a remarkable sensitivity for Fe(III) ions through their interaction with the sulfonic groups exist on polymer surface. The effect of Nafion loading on the response of the Nafion-modified electrodes was optimized and best results were obtained by applying 2 μ L of 0.2% v/v Nafion in ethanol. The preconcentration of the target ions was performed in an electroless mode, under stirring, in 0.01 mol L^{-1} HCl. Under selected conditions and for a preconcentration time of 60 s, square wave voltammograms exhibited a cathodic peak, the height of which was linearly dependent on the concentration of iron over the concentration range from 0.05 to 5.00 μ mol L⁻¹ while the limit of detection (S/N 3) was found to be 15 nmol L⁻¹ Fe(III). The developed electrodes were successfully applied to the determination of iron in tap water. The accuracy of the method was evaluated with recovery experiments in spiked samples. Recovery was 108%. Possible interferences from the coexisting ions were also investigated. Results suggested that the proposed sensors are sensitive, selective, rapid and reliable and can be successfully applied to the determination of Fe(III) in water samples.

In addition, this work reports on the synthesis and characterization of a new Nafion modified Fe_3O_4 magnetic hybrid material as well as on a new experimental set-up for the use of the afore-mentioned hybrid material to analytical applications.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ – ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

Από την ερευνητική δουλειά που περιέχεται στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πρόεκυψε μια δημοσίευση σε διεθνές επιστημονικό περιοδικό και μια ανακοίνωση σε διεθνές επιστημονικό συνέδριο.

Nadia A. Papadopoulou, Aggeliki B. Florou and Mamas I. Prodromidis, 2017. Sensitive determination of iron on disposable Nafion coated screen-printed graphite electrodes. Analytical letters, in press.

N.A. Papadopoulou, A.B. Florou and M. I. Prodromidis, Development of chemical sensors based on low cost printed graphite electrodes modified with Nafion for the determination of iron in drinking water", Παρουσιάστηκε στο συνέδριο "AACD 2016, International Conference 10th Aegean Analytical Chemistry Days", 29 Σεπτεμβρίου - 2 Οκτωβρίου 2016, Τσανάκαλε, Τουρκία.