



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ ΡΑΔΙΟΝΟΥΚΛΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΒΑΡΕΩΝ
ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΠΑΝΩ ΣΕ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΣΤΕΡΕΑΣ
ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΕΚΤΥΠΩΜΕΝΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ**

ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ ΔΗΜΟΒΑΣΙΛΗΣ
Χημικός

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2013



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ ΡΑΔΙΟΝΟΥΚΛΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΒΑΡΕΩΝ
ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΠΑΝΩ ΣΕ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΣΤΕΡΕΑΣ
ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΕΚΤΥΠΩΜΕΝΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ**

ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ ΔΗΜΟΒΑΣΙΛΗΣ
Χημικός

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2013

**«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Χημείας της Σχολής Θετικών
Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του
συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2»**

Ημερομηνία ορισμού τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής Γ.Σ.Ε.Σ.: 08/04/2009

Μέλη τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής:

Επιβλέπων: Προδρομίδης Μάμας, Αναπληρωτής Καθηγητής

Μέλη: Αναστάσιος Οικονόμου, Αναπληρωτής Καθηγητής Πανεπιστημίου Αθηνών
Ιωάννης Ράπτης, Ερευνητής Α΄ «Ε.Κ.Ε.Φ.Ε.» Δημόκριτος

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 08/04/2009

Θέμα: «Ανάπτυξη χημικών αισθητήρων ραδιονουκλιδίων και βαρέων μετάλλων πάνω σε τροποποιημένα ηλεκτρόδια στερεάς κατάστασης και εκτυπωμένα ηλεκτρόδια πλέγματος».

Ορισμός επταμελούς εξεταστικής επιτροπής Γ.Σ.Ε.Σ.:

1. Προδρομίδης Μάμας, Αναπληρωτής Καθηγητής
2. Οικονόμου Αναστάσιος, Αναπληρωτής Καθηγητής
3. Ράπτης Ιωάννης, Ερευνητής Α΄
4. Σταλίκας Κωνσταντίνος, Αναπληρωτής Καθηγητής
5. Κονιδάρη Κωνσταντίνα, Επίκουρη Καθηγήτρια
6. Νάνος Χρήστος, Λέκτορας
7. Σακκάς Βασίλειος, Λέκτορας

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό « Άριστα » στις 29/11/2013

Ο Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας
Τσίκαρης Βασίλειος, Καθηγητής

Η Γραμματέας του Τμήματος
Ελένη Αδαμαντίου



Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
Σχολή Θετικών Επιστημών
Τμήμα Χημείας
Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας
Τηλ. 26510-08301 / 412, Φαξ. 26510-08796
E-mail: mprodrom@cc.uoi.gr

Ιωάννινα, 29-11-2013

Προς: το Τμήμα Χημείας του Π.Ι

ΠΡΑΚΤΙΚΟ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ
ΤΟΥ ΥΠΟΨΗΦΙΟΥ ΔΙΔΑΚΤΟΡΑ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗ ΔΗΜΟΒΑΣΙΛΗ

Σήμερα στις 29 Νοεμβρίου 2013 και ώρα 15:00 στην αίθουσα Χ2-097 του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων η εξεταστική επιτροπή που ορίστηκε (Γ.Σ.Ε.Σ αριθμ. 873/18-11-2013) για την κρίση της διδακτορικής διατριβής του κ. ΠΑΝΑΓΙΩΤΗ ΔΗΜΟΒΑΣΙΛΗ, απόφοιτου του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, συνήλθε σε συνεδρίαση και παρακολούθησε τη δημόσια υποστήριξη της διδακτορικής διατριβής του υποψηφίου με τίτλο «**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΣΘΗΤΗΡΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΡΑΔΙΟΝΟΥΚΛΙΔΙΩΝ ΠΑΝΩ ΣΕ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΕΚΤΥΠΩΜΕΝΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ**».

Μετά την παρουσίαση της διατριβής ακολούθησε υποβολή διευκρινιστικών ερωτήσεων από το ακροατήριο και τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής προς τον υποψήφιο. Στη συνέχεια το ακροατήριο αποχώρησε και η εξεταστική επιτροπή υπέβαλε περαιτέρω διευκρινιστικές και εξεταστικές ερωτήσεις στον υποψήφιο. Ακολούθησε συνεδρίαση της επιτροπής, η οποία έκρινε ότι η διατριβή είναι πρωτότυπη και αποτελεί ουσιαστική συμβολή στην πρόοδο της Επιστήμης και ως εκ τούτου αποφάσισε ομόφωνα να απονεμηθεί ο τίτλος του διδάκτορα στον κ. Παναγιώτη Δημοβασίλη.

Ο επιβλέπων της διατριβής Αναπληρωτής Καθηγητής Μάμαντος Προδρομίδης πρότεινε στην επιτροπή να δοθεί στη διατριβή ο βαθμός «άριστα». Τα μέλη της επιτροπής ομόφωνα αποδέχτηκαν την πρόταση του Επιβλέποντα.

ΤΑ ΜΕΛΗ ΤΗΣ ΕΠΙΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

1) **Μάμαντος Προδρομίδης,**

Αναπληρωτής καθηγητής Παν/μίου Ιωαννίνων
(επιβλέπων)



2) **Αναστάσιος Οικονόμου,**

Αναπληρωτής καθηγητής ΕΚΠΑ
μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής



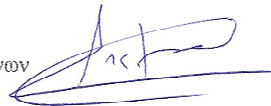
3) **Ιωάννης Ράπτης,**

Ερευνητής Α' ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»
μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής



4) **Κωνσταντίνος Σταλίκας,**

Αναπληρωτής Καθηγητής Παν/μίου Ιωαννίνων



5) **Κωνσταντίνα Κονιδάρη,**

Επίκουρη καθηγήτρια Παν/μίου Ιωαννίνων



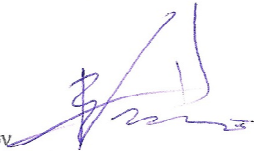
6) **Χρήστος Νάνος,**

Λέκτορας Παν/μίου Ιωαννίνων



7) **Βασίλειος Σακκάς,**

Λέκτορας Παν/μίου Ιωαννίνων



Αφιερώνεται στην οικογένειά μου

Απόστολο, Μαριάνθη, Δημήτρη, Θωμά-Χριστίνα, Εριφύλλη

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων με επιβλέποντα τον Αναπληρωτή καθηγητή του τμήματος Χημείας κ. Μάμα Προδρομίδη στα πλαίσια του Προγράμματος «ΗΡΑΚΛΕΙΤΟΣ II: Ενίσχυση του ανθρώπινου ερευνητικού δυναμικού μέσω της υλοποίησης διδακτορικής έρευνας του ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ»¹.

Η διατριβή αποτελείται από τρία πειραματικά κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο μελετήθηκε η ανάπτυξη ενός χημικού αισθητήρα ραδιονουκλιδίων και συγκεκριμένα ουρανίου-238. Χρησιμοποιώντας τον χηλικό υποκαταστάτη ΡΑΑ (παλμιτικός εστέρας του ασκορβικού οξέος) μελετήθηκε ο μηχανισμός ακινητοποίησής του σε ηλεκτρόδια γραφίτη φασματοσκοπικής καθαρότητας, η δυνατότητα σύμπλεξης ιόντων ουρανίου και ο ποσοτικός προσδιορισμός των με την τεχνική της παλμικής διαφορικής βολταμετρίας.

Στο δεύτερο κεφάλαιο μελετήθηκε η ανάπτυξη χημικού αισθητήρα βαρέων μετάλλων, ειδικά καδμίου και μολύβδου. Αρχικά συντέθηκε μια νέα πρόδρομη ένωση βισμούθιου για την κατασκευή ηλεκτροδίων τα οποία χρησιμοποιήθηκαν εναλλακτικά των ηλεκτροδίων υδραργύρου και στη συνέχεια μελετήθηκε η αναλυτική τους συμπεριφορά ως προς τον ποσοτικό προσδιορισμό ιόντων καδμίου και μολύβδου σε πραγματικά δείγματα.

Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η κατασκευή χημικού αισθητήρα βαρέων μετάλλων με την τεχνική εκτύπωσης μέσω πλέγματος. Συγκεκριμένα μελετήθηκαν οι συνθήκες για την σύνθεση ξηροπηκτής βισμούθιου με κοκκομετρική διάσταση <20 μm ώστε να είναι συμβατή με την χρησιμοποιούμενη τεχνική.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου προς τον επιβλέποντα της διατριβής, Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Μάμαντο Προδρομίδη για την ανάθεση του

¹ Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος II. Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου

συγκεκριμένου θέματος, την οικονομική υποστήριξη μέσω του προγράμματος «ΗΡΑΚΛΕΙΤΟΣ II», την συνεχή καθοδήγησή του, τις εύστοχες υποδείξεις, καθώς και για τις γνώσεις που μου προσέφερε κατά την διάρκεια της εκπόνησης της διδακτορικής μου διατριβής.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά και τα υπόλοιπα δύο μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Αναστάσιο Οικονόμου και τον Α' Ερευνητή κ. Ιωάννη Ράπτη για την πολύτιμη συνεισφορά τους στην πραγματοποίηση της διατριβής.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω στον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Σταλικά για τις πολύτιμες συμβουλές και τις εποικοδομητικές συζητήσεις κατά τη διάρκεια παραμονής μου στο εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά όλους τους συναδέλφους μου Δρ. Ανδρέα Καραταπάνη, Δρ. Δημήτρη Στεργίου, Δρ. Μαρία Παναγοπούλου, Βασιλική Κωστάκη, Αφροδίτη Σφακιανάκη, Άννα Καραμάνη, Έφη Παπαρίζου για τις εποικοδομητικές συζητήσεις, την αμέριστη βοήθεια και συμπαράσταση και αποδοτική συνεργασία που είχαμε κατά τη διάρκεια υλοποίησης της παρούσας διατριβής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω από τα βάθη της καρδιάς μου τους γονείς μου Απόστολο και Μαριάνθη, τα αδέρφια μου Δημήτρη και Θωμά-Χριστίνα και τους ανθρώπους που πίστεψαν σε εμένα για την ηθική, οικονομική και ψυχολογική συμπαράσταση που μου προσέφεραν κατά την διάρκεια της εκπόνησης και συγγραφής της διατριβής.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	i
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	iii
ΑΡΤΙΚΟΛΕΞΑ - ABBREVIATIONS	ix
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	1
ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑ.....	1
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.2 ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΚΗ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ.....	2
1.3 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΚΑΘΟΡΙΖΟΥΝ ΤΟ ΠΑΡΑΤΗΡΟΥΜΕΝΟ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΡΕΥΜΑ.....	4
1.3.1 Τρόποι μεταφοράς μάζας-Διάχυση	5
1.4 ΣΗΜΑΤΑ ΔΙΕΓΕΡΣΗΣ ΣΤΗ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑ.....	7
1.5 ΑΝΑΔΙΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ	9
1.5.1 Φάση απόθεσης-προσυγκέντρωσης	11
1.5.2 Φάση αναδιάλυσης	13
1.6 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΣΤΗΝ ΑΝΑΔΙΑΛΥΤΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑ.....	14
1.6.1 Ο φέρων ηλεκτρολύτης	14
1.6.2 Δυναμικό και χρόνος προσυγκέντρωσης	15
1.6.3 Επίδραση του pH	16
1.6.4 Μεταφορά μάζας.....	17
1.6.5 Φάσης της εξισορρόπησης.....	18
1.6.6 Επίδραση της συμπλοκοποίησης	18
1.6.7 Επίδραση των αλάτων	19
1.6.8 Επίδραση τασενεργών ουσιών και οργανικών διαλυτών	19

1.7 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΤΗΣ ΑΝΑΔΙΑΛΥΤΙΚΗΣ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑΣ.....	20
1.8 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΑΝΑΔΙΑΛΥΤΙΚΗΣ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑΣ.....	21
1.9 ΤΥΠΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΑΝΑΔΙΑΛΥΤΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑ.....	25
1.9.1 Ηλεκτρόδιο υδραργύρου	25
1.9.2 Ηλεκτρόδια άνθρακα	26
1.9.3 Ηλεκτρόδια μετάλλων.....	33
1.9.4 Ηλεκτρόδια βισμούθιου.....	34
1.9.4.1. Αναλυτικά χαρακτηριστικά ηλεκτροδίων βισμούθιου	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	41
ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΑΖΙΚΗΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ	41
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	41
2.2 ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ ΜΕΣΩ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ.....	41
2.2.1 Διαδικασία εκτύπωσης	42
2.2.2 Πλέγματα εκτύπωσης.....	45
2.2.2.1 Υλικά κατασκευής πλαισίων	45
2.2.2.2 Κανόνες επιλογής κατάλληλου mesh	47
2.2.3 Το σάρωθρο	48
2.2.4 Απόσταση εκτύπωσης.....	51
2.2.5 Υλικά εκτύπωσης.....	52
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	55
ΤΕΧΝΙΚΗ SOL-GEL	55
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	55
3.2 ΠΟΡΕΙΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ SOL-GEL.....	55
3.2.1 Αντίδραση όξινης και βασικής κατάλυσης.....	58
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	61
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	61

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΕΝΟΣ ΝΕΟΥ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΚΟΥ ΑΙΣΘΗΤΗΡΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΟΙΟΤΙΚΟ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΟΥΡΑΝΥΛΙΟΥ (UO_2^{2+}) ΣΕ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ.....	61
1.1 ΠΕΡΙΛΗΨΗ	61
1.2 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	62
1.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	64
1.3.1 Αντιδραστήρια - Διαλύματα	64
1.3.2 Οργανολογία.....	65
1.3.3 Κατασκευή τροποποιημένων ηλεκτροδίων	65
1.3.4 Προκατεργασία δειγμάτων	66
1.3.5 Πορεία εργασίας - Μετρήσεις.....	66
1.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	67
1.4.1 Αλληλεπίδραση των ιόντων U(VI) με τα τροποποιημένα ηλεκτρόδια.....	67
1.4.2 Επιλογή υλικού ηλεκτροδίου	68
1.4.3 Βελτιστοποίηση παραμέτρων	69
1.4.4 Αναλυτικά χαρακτηριστικά μεθόδου	74
1.4.5 Μελέτη παρεμποδίσεων	76
1.4.6 Πειράματα ανάκτησης.....	77
1.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	81
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	83
ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΞΗΡΟΠΗΚΤΗΣ ΒΙΣΜΟΥΘΙΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΚΟΥ ΑΙΣΘΗΤΗΡΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΙΟΝΤΩΝ ΚΑΔΜΙΟΥ ΚΑΙ ΜΟΛΥΒΔΟΥ	83
2.1 ΠΕΡΙΛΗΨΗ	83
2.2 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	84
2.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	86
2.3.1 Αντιδραστήρια - Διαλύματα	86

2.3.2	Οργανολογία	86
2.3.3	Παρασκευή τροποποιημένων με βισμούθιο ξηροπηκτών	87
2.3.4	Κατασκευή τροποποιημένων ηλεκτροδίων	88
2.3.5	Προκατεργασία δειγμάτων	89
2.3.6	Πορεία εργασίας - Μετρήσεις.....	89
2.4	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	90
2.4.1	Χαρακτηρισμός υλικών	90
2.4.2	Επιλογή κατάλληλου υλικού	96
2.4.3	Βελτιστοποίηση παραμέτρων	96
2.4.4	Μελέτη παρεμποδίσεων	102
2.4.5	Αναλυτικά χαρακτηριστικά μεθόδου.....	104
2.4.6	Εφαρμογή σε πραγματικά δείγματα - Μελέτες ανάκτησης	108
2.5	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	110
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3		111
ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΞΗΡΟΠΗΚΤΗΣ ΒΙΣΜΟΥΘΙΟΥ ΜΕ ΣΚΟΠΟ ΤΗΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΧΗΜΙΚΟΥ ΑΙΣΘΗΤΗΡΑ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ ΜΕΣΩ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ.....		111
3.1	ΠΕΡΙΛΗΨΗ	111
3.2	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	112
3.3	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	113
3.3.1	Αντιδραστήρια - Διαλύματα.....	113
3.3.2	Οργανολογία	113
3.3.3	Παρασκευή τροποποιημένων με βισμούθιο ξηροπηκτών	114
3.3.4	Κατασκευή εκτυπωμένων ηλεκτροδίων πλέγματος.....	115
3.3.5	Πορεία εργασίας - Μετρήσεις.....	116
3.4	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	117
3.4.1	Χαρακτηρισμών υλικών	117

3.4.2 Απόδοση των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων.....	120
3.4.3 Βελτιστοποίηση πειραματικών συνθηκών και αναλυτική συμπεριφορά	123
3.4.4 Μελέτη παρεμποδίσεων	125
3.4.5 Αναλυτικά χαρακτηριστικά μεθόδου	126
3.4.6 Εφαρμογή σε πραγματικά δείγματα - Μελέτες ανάκτησης.....	130
3.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	131
BIBLIOΓΡΑΦΙΑ	133
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	143
SUMMARY	145
ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ - ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ.....	147

ΑΡΤΙΚΟΛΕΞΑ - ABBREVIATIONS

ASV	Ανοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία
BiFE	Υμένιο βισμούθιου
CSV	Καθοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία
EDS	Μικροανάλυση ακτίνων-Χ από διασπορά ενέργειας
EDTA	Αιθυλενο–διαμινο–τετρα–οξικό οξύ
ICP-MS	Φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος
GC	Ηλεκτρόδιο υαλώδους γραφίτη
GRA	Ηλεκτρόδια γραφίτη φασματοσκοπικής καθαρότητας
MPTMS	Μερκαπτο–προπυλο–τριμεθοξυ σιλάνιο
NAFION	Φθοριωμένο πολυαιθυλένιο
PAA	Παλμιτικός εστέρας του ασκορβικού οξέος
SEM	Μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων
SPE	Εκτυπωμένα ηλεκτρόδια
TEOS	Τετρα–αιθυλο σιλάνιο

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑ

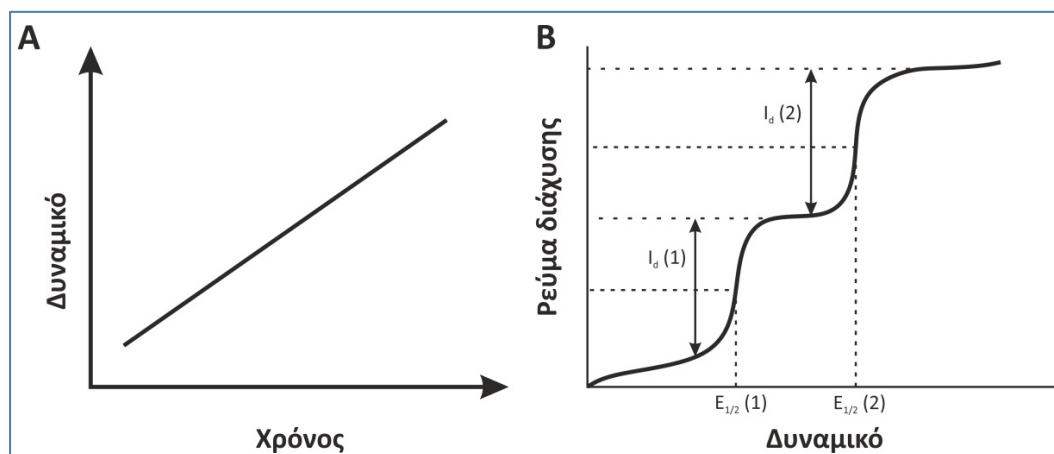
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

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 μιας εφαρμοζόμενης ηλεκτρικής τάσης σε συνθήκες οι οποίες ευνοούν την πόλωση ενός ηλεκτροδίου εργασίας (**Σχήμα 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 (**Heyrovsky 1922**). Η πολαρογραφία, η οποία παραμένει ένας σημαντικός κλάδος της βολταμμετρίας, διαφέρει από τις άλλες βολταμμετρικές τεχνικές κατά το ότι ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιείται το σταγονικού ηλεκτροδίου υδραργύρου. Η κλασική πολαρογραφία συνίσταται στην εφαρμογή ενός δυναμικού, το οποίο μεταβάλλεται γραμμικά με το χρόνο στο σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου και στη ταυτόχρονη καταγραφή της έντασης του ρεύματος που αναπτύσσεται σε συνάρτηση του εφαρμοζόμενου δυναμικού.

Στα μέσα της δεκαετίας του 1960 αναπτύχθηκαν αρκετές και ενδιαφέρουσες μέθοδοι για την τροποποίηση 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 με χαμηλό κόστος κατέστησε δυνατή την κατασκευή και διάθεση στο εμπόριο σχετικά φθηνών οργάνων. Το

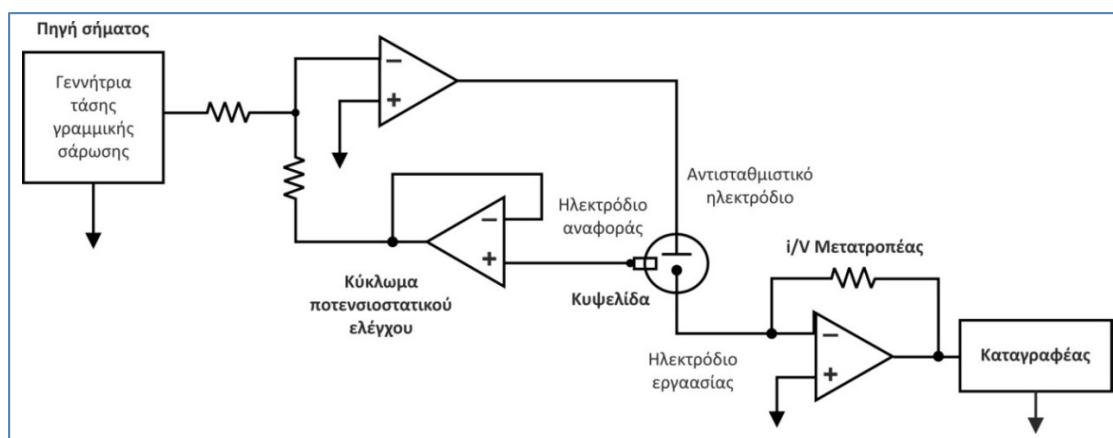
αποτέλεσμα ήταν η ανανέωση του ενδιαφέροντος στην εφαρμογή βολταμμετρικών τεχνικών για τον προσδιορισμό πλήθους ουσιών και ειδικότερα ουσιών φαρμακευτικού, περιβαλλοντικού και βιολογικού ενδιαφέροντος (**Flato 1972**).



Σχήμα 1. Α) Διαγραμματική αναπαράσταση της μορφής του εφαρμοζόμενου δυναμικού γραμμικής σάρωσης στη βολταμμετρία και Β) Καταγραφόμενη καμπύλη $i=f(V)$.

1.2 ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΚΗ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

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



Σχήμα 2. Σύστημα ποτενσιοστατικής βολταμμετρίας γραμμικής σάρωσης τριών ηλεκτροδίων.

Το ηλεκτροχημικό στοιχείο (κυψελίδα) αποτελείται από τρία ηλεκτρόδια βυθισμένα σε διάλυμα, το οποίο περιέχει τον αναλύτη και περίσσεια ενός αδρανούς ηλεκτρολύτη, ο οποίος 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 αντισταθμιστικό (counter electrode) ή βοηθητικό ηλεκτρόδιο (auxiliary electrode) το οποίο, συνήθως, είναι ένα σπείραμα σύρματος λευκόχρυσου το οποίο εξυπηρετεί στην αγωγή του παραγόμενου ηλεκτρικού ρεύματος, από την πηγή σήματος μέσω του διαλύματος προς το ηλεκτρόδιο εργασίας.

Η πηγή του σήματος είναι μια γεννήτρια δυναμικού γραμμικής σάρωσης. Για ένα σταθερό συνεχές δυναμικό εισόδου E_i το δυναμικό εξόδου E_0 παρέχεται από τη σχέση:

$$E_0 = -\frac{E_i}{R_i C_f} \int_0^t dt = -\frac{E_i}{R_i C_f} t \quad (1.1)$$

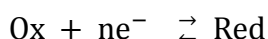
Το σήμα εξόδου από την πηγή εισάγεται σε ένα κύκλωμα ποτενσιοστάτη. Η ηλεκτρική αντίσταση του κυκλώματος ελέγχου που περιλαμβάνει το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι τόσο μεγάλη ($>10^{11} \Omega$), ώστε ουσιαστικά το ηλεκτρόδιο αυτό να μη διαρρέεται από ρεύμα. Έτσι, όλο το ρεύμα από την πηγή μεταφέρεται από το αντισταθμιστικό ηλεκτρόδιο προς το ηλεκτρόδιο εργασίας. Επιπλέον, το κύκλωμα ποτενσιοστατικού ελέγχου ρυθμίζει το ρεύμα αυτό έτσι, ώστε η διαφορά δυναμικού μεταξύ ηλεκτροδίου εργασίας και αναφοράς να είναι ίση με το δυναμικό εξόδου της γεννήτριας γραμμικού δυναμικού. Το προκύπτον ρεύμα μετατρέπεται σε διαφορά δυναμικού και καταγράφεται ως συνάρτηση του χρόνου.

1.3 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΚΑΘΟΡΙΖΟΥΝ ΤΟ ΠΑΡΑΤΗΡΟΥΜΕΝΟ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΡΕΥΜΑ

Στις βολταμμετρικές τεχνικές το μετρούμενο ρεύμα καθορίζεται από έναν ή περισσότερους από τους ακόλουθους παράγοντες:

- 1) Την ταχύτητα μεταφοράς μάζας της ηλεκτρενεργού ουσίας προς το ηλεκτρόδιο εργασίας.
- 2) Την ταχύτητα διαφόρων κινητικών ή καταλυτικών φαινομένων ή φαινομένων προσρόφησης.
- 3) Την ταχύτητα της ηλεκτροδιακής ημιαντίδρασης.

Ας θεωρήσουμε τη γενική ηλεκτροχημική αντίδραση:



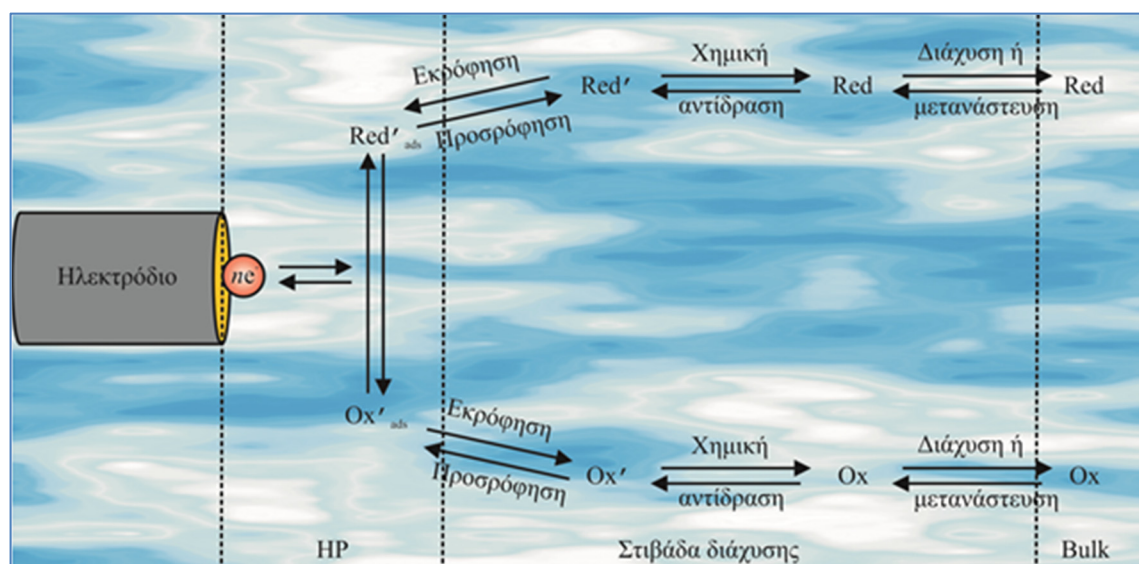
όπου Ox: Η οξειδωμένη μορφή και Red: Η ανηγμένη μορφή της ηλεκτρενεργού ουσίας.

Τα κύρια στάδια της πορείας της αντίδρασης αυτής μπορούν παραστατικά να αποδοθούν με το **Σχήμα 3** και είναι:

- η μεταφορά μάζας με διάχυση ή και μετανάστευση από την κύρια μάζα του διαλύματος στη διεφασική περιοχή και αντίστροφα.
- διάφορες ομοιογενείς χημικές αντιδράσεις που γίνονται στη στιβάδα διάχυσης πριν ή μετά την κύρια ηλεκτροδιακή δράση, όπως ισομεριώσεις, διμερισμοί, πρωτονιώσεις.
- φυσικές ή φυσικοχημικές διεργασίες, που γίνονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και μέσα στη σταθερή στιβάδα Helmholtz (HP), όπως προσρόφηση και εκρόφηση αντιδρώντων και προϊόντων, ηλεκτροδιάλυση και ηλεκτροαπόθεση του ηλεκτροδιακού υλικού, σχηματισμός και αποδόμηση στρώσεων ή επικαλύψεων αδιάλυτων συστατικών.
- κύρια αντίδραση μεταφοράς φορτίου.

Η μικρότερη από τις παραπάνω ταχύτητες καθορίζει την τιμή του παρατηρούμενου ρεύματος, χαρακτηρίζοντάς το ως περιορισμένο από τη μεταφορά μάζας (mass transfer-limited), από την ταχύτητα αντίδρασης (reaction rate-limited), ή

από τη μεταφορά φορτίου (charge transfer-limited), ανάλογα με το φαινόμενο που καθορίζει την τιμή του. Στις περισσότερες βολταμετρικές τεχνικές ο καθοριστικός παράγοντας είναι η ταχύτητα μεταφοράς μάζας (**Προδρομίδης 2013; Ευσταθίου & Χατζηιωάννου 1998**).



Σχήμα 3. Διαγραμματική αναπαράσταση της πορείας μιας γενικής ηλεκτροχημικής αντίδρασης.

1.3.1 Τρόποι μεταφοράς μάζας-Διάχυση

Η μεταφορά μάζας σε ένα διάλυμα μπορεί να πραγματοποιηθεί με έναν ή περισσότερους από τους ακόλουθους τρόπους:

- Με όδευση ή μετανάστευση (migration), δηλαδή κίνηση φορτισμένων σωματιδίων (iónτων) υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου. Το πεδίο αυτό είναι αποτέλεσμα της βαθμίδωσης (gradient) του ηλεκτρικού πεδίου κατά μήκος του διαλύματος, από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο.
- Με διάχυση (diffusion), δηλαδή κίνηση σωματιδίων (ηλεκτρικά ουδέτερων ή φορτισμένων), που δημιουργείται λόγω της βαθμίδωσης συγκέντρωσης των σωματιδίων στη περιοχή της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη.
- Με φυσική ροή ή μεταγωγή (convection), δηλαδή κίνηση σωματιδίων με υδροδυναμική μεταφορά, όπως π.χ. μηχανική ανάδευση.

Σε συνθήκες μεταφοράς μάζας αποκλειστικά με διάχυση, η ροή μάζας της ηλεκτρενεργής ουσίας A από την κύρια μάζα του διαλύματος προς το ηλεκτρόδιο περιγράφεται από τον πρώτο νόμο διάχυσης του Fick που αποδίδεται από την εξίσωση 1.2:

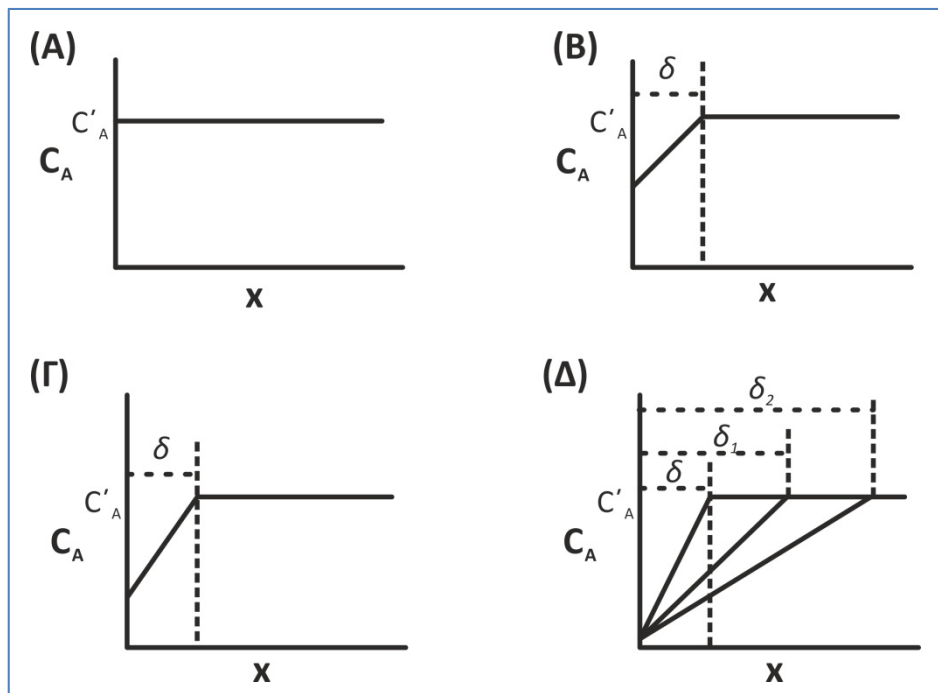
$$J_{A(x,t)} = -D_A \left[\frac{\partial C_{A(x,t)}}{\partial x} \right] \quad (1.2)$$

όπου: $J_{A(x,t)}$ η ροή (flux) της ουσίας A στη θέση x και τη χρονική στιγμή t ($\text{mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$)
 $\partial C_{A(x,t)} / \partial x$ η βαθμίδωση της συγκέντρωσης σε απόσταση x από το ηλεκτρόδιο τη χρονική στιγμή t ($\text{mol cm}^{-3} / \text{cm}$)
 D_A ο συντελεστής διάχυσης (diffusion coefficient) της ουσίας A ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

Ο συντελεστής διάχυσης είναι μέτρο της ταχύτητας διάχυσης της ουσίας A κατά την κίνησή της υπό την επίδραση βαθμίδωσης της συγκέντρωσης. Η τιμή του συντελεστή διάχυσης D_A είναι συνήθως της τάξης του $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Το αρνητικό πρόσημο της εξίσωσης δηλώνει ότι η ροή μάζας πραγματοποιείται από την περιοχή με τη μεγαλύτερη προς την περιοχή με τη μικρότερη συγκέντρωση. Τα διαγράμματα κατανομής συγκέντρωσης (concentration-profile diagrams) αποδίδουν παραστατικά τη συγκέντρωση της ουσίας A ως συνάρτηση της απόστασης x από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας. Στη διαγραμματική αναπαράσταση του **Σχήματος 4** η συνεχής γραμμή αποδίδει την κατανομή της συγκέντρωσης, σύμφωνα με το γραμμικό μοντέλο κατά Nernst, ενώ το πραγματικό διάγραμμα κατανομής αποδίδεται με διακεκομμένη γραμμή. Στο **Σχήμα 4-A** το δυναμικό του ηλεκτροδίου έχει τέτοια τιμή ισορροπίας που το ηλεκτρόδιο βρίσκεται σε πλήρη ισορροπία ($i=0$), με τη συγκέντρωση της ουσίας A (C_A) στην κύρια μάζα του διαλύματος, δηλαδή $C_{A(x=0)}=C'_A$. Στα **Σχήματα 4-B και 4-Γ** το δυναμικό του ηλεκτροδίου έχει αποκτήσει τέτοιες τιμές, που το ηλεκτρόδιο φτάνει σε ισορροπία με προοδευτικά μικρότερες συγκεντρώσεις της ουσίας A ($0 \leq C_{A(x=0)} < C'_A$), με αποτέλεσμα την αύξηση της κλίσης ($\partial C_A / \partial x$) και κατά συνέπεια της ταχύτητας μεταφοράς της ουσίας A προς το ηλεκτρόδιο μέχρι μία οριακή τιμή (**Σχήμα 4-Δ**). Εάν το διάλυμα δεν ανανεωθεί, τότε η στιβάδα διάχυσης δ επεκτείνεται σταδιακά (δ_1, δ_2), υπό ταυτόχρονη μείωση της κλίσης της

ταχύτητας ροής της ουσίας Α και επομένως και του μετρούμενου φαρανταϊκού ρεύματος **(Προδρομίδης 2013)**. Η εξάρτηση της συγκέντρωσης από το χρόνο και την απόσταση μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση (1.3), η οποία αποτελεί το δεύτερο νόμο διάχυσης του Fick:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \right) \quad (1.3)$$

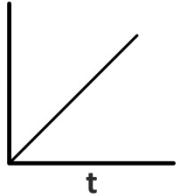
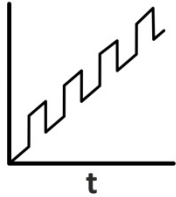
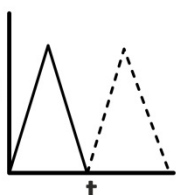


Σχήμα 4. Διαγράμματα κατανομής συγκέντρωσης ηλεκτρενεργής ουσίας για διάφορες τιμές δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας. Τα παραπάνω σχήματα αποδίδουν την κατάσταση, την ίδια πάντοτε χρονική στιγμή t , μετά την εφαρμογή του δυναμικού **(Ευσταθίου & Χατζηγιάννου 1998)**.

1.4 ΣΗΜΑΤΑ ΔΙΕΓΕΡΣΗΣ ΣΤΗ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑ

Στη βολταμμετρία επιβάλλεται ένα σήμα διέγερσης μεταβλητού δυναμικού στο ηλεκτροχημικό στοιχείο που περιλαμβάνει ένα μικροηλεκτρόδιο. Το σήμα διέγερσης προκαλεί μια χαρακτηριστική απόκριση ηλεκτρικού ρεύματος, στην οποία βασίζεται η

τεχνική. Οι κυματομορφές τεσσάρων από τα πιο κοινά σήματα διέγερσης που χρησιμοποιούνται στη βολταμμετρία, παρουσιάζονται στο **Σχήμα 5**. Το κλασικό βολταμμετρικό σήμα διέγερσης είναι η γραμμική σάρωση (**Σχήμα 5-A**) στην οποία το εφαρμοζόμενο δυναμικό αυξάνει γραμμικά (συνήθως σε περιοχή τιμών 2-3 V) 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 5-B και 5-Γ** παρουσιάζονται δύο παλμικού τύπου σήματα διέγερσης. Τα ρεύματα μετρούνται σε διάφορες χρονικές στιγμές κατά τη διάρκεια εφαρμογής των παλμών.

Ονομασία	Κυματομορφή	Τύπος Βολταμμετρίας
(Α) Γραμμική σάρωση		Πολαρογραφία Βολταμμετρία γραμμικής σάρωσης
(Β) Διαφορικός παλμός		Πολαρογραφία διαφορικού παλμού
(Γ) Τετραγωνικό κύμα		Βολταμμετρία τετραγωνικού κύματος
(Δ) Τριγωνικό		Κυκλική βολταμμετρία

Σχήμα 5. Σήματα δυναμικού διέγερσης που χρησιμοποιούνται στη βολταμμετρία.

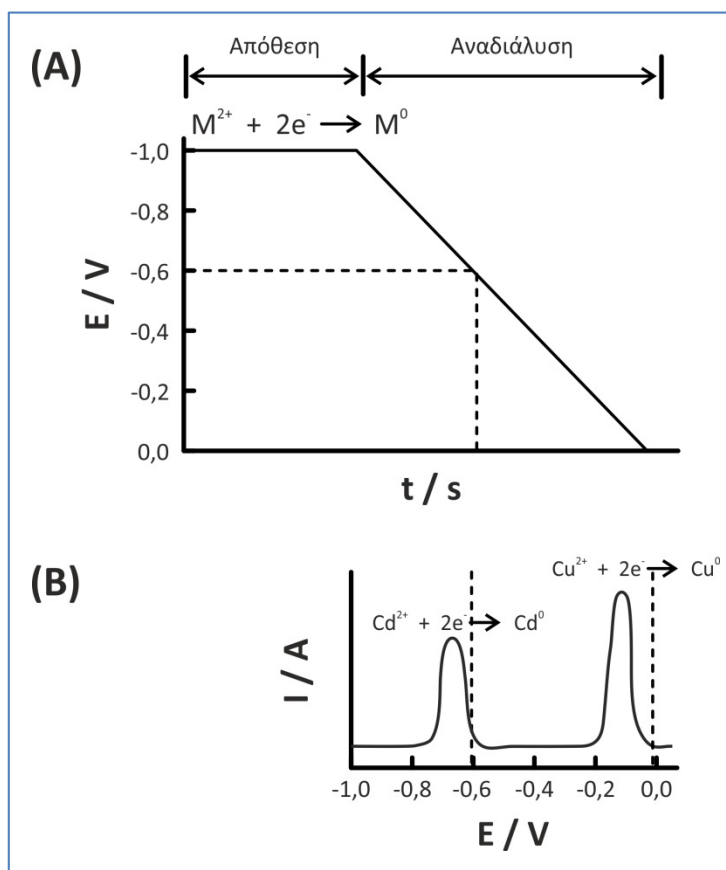
Με την τριγωνική κυματομορφή (**Σχήμα 5-Δ**) το δυναμικό κάνει κύκλο μεταξύ δύο τιμών. Στην αρχή αυξάνει γραμμικά έως ένα μέγιστο και αμέσως μετά μειώνεται γραμμικά με

την ίδια κλίση μέχρι την αρχική του τιμή. Η διαδικασία αυτή μπορεί να επαναληφθεί πολλές φορές με το ρεύμα να καταγράφεται ως συνάρτηση του δυναμικού. Στην τρίτη στήλη στο **Σχήμα 5** κατονομάζονται οι τύποι της βολταμμετρίας, στους οποίους χρησιμοποιούνται τα αντίστοιχα σήματα διέγερσης.

1.5 ΑΝΑΔΙΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

Οι αναδιαλυτικές (stripping) τεχνικές περιλαμβάνουν μια ποικιλία ηλεκτροχημικών διαδικασιών που έχουν ένα κοινό, χαρακτηριστικό αρχικό βήμα (**Wang 2007**). Σε όλες τις διαδικασίες, ο αναλύτης πρώτα αποτίθεται σε ένα ηλεκτρόδιο, συνήθως από αναδευόμενο διάλυμα (στάδιο απόθεσης). Μετά από μια επακριβώς μετρημένη χρονική περίοδο, η ηλεκτρόλυση και η ανάδευση του διαλύματος διακόπτονται και ο αναλύτης, ο οποίος έχει αποτεθεί στο ηλεκτρόδιο εργασίας προσδιορίζεται με μια από τις βολταμμετρικές τεχνικές που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Κατά τη διάρκεια αυτού του δεύτερου σταδίου της ανάλυσης (στάδιο αναδιάλυσης), ο αναλύτης επαναδιαλύεται και επιστρέφει από το ηλεκτρόδιο στο διάλυμα. Στις ανοδικές αναδιαλυτικές μεθόδους το μικροηλεκτρόδιο συμπεριφέρεται ως κάθοδος κατά τη διάρκεια του σταδίου της απόθεσης και ως άνοδος κατά τη διάρκεια του σταδίου αναδιάλυσης, με τον αναλύτη να οξειδώνεται και να επανέρχεται στην αρχική του μορφή. Στις καθοδικές αναδιαλυτικές μεθόδους το μικροηλεκτρόδιο συμπεριφέρεται ως άνοδος κατά τη διάρκεια του σταδίου απόθεσης και ως κάθοδος κατά την αναδιάλυση. Στο στάδιο της απόθεσης ουσιαστικά πραγματοποιείται μια ηλεκτροχημική προσυγκέντρωση του αναλύτη, δηλαδή δημιουργείται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μια συγκέντρωση του αναλύτη κατά πολύ μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση της κύριας μάζα του διαλύματος. Ως αποτέλεσμα του σταδίου προσυγκέντρωσης, οι αναδιαλυτικές τεχνικές παράγουν τα χαμηλότερα όρια ανίχνευσης από όλες τις βολταμμετρικές διαδικασίες. Για παράδειγμα ανοδική αναδιάλυση με παλμική πολαρογραφία μπορεί να φθάσει σε επίπεδα ανίχνευσης του nM ($=10^{-9}$ M) για μεταλλικά ιόντα περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος, όπως τα Pb^{2+} , Cd^{2+} και Pt^{+} . Στο **Σχήμα 6-**

Α απεικονίζεται το “πρόγραμμα” δυναμικού διέγερσης που ακολουθείται σε μια ανοδική αναδιαλυτική τεχνική για τον προσδιορισμό καδμίου και χαλκού σε ένα υδατικό διάλυμα αυτών των ιόντων. Η ανάλυση τελειώνει με μια βολταμμετρική γραμμική σάρωση. Αρχικά εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο ένα σταθερό καθοδικό δυναμικό $-1,0\text{ V}$, το οποίο αναγκάζει τα ιόντα καδμίου και χαλκού να αναχθούν και να αποτεθούν ως μέταλλα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Το ηλεκτρόδιο διατηρείται στο δυναμικό αυτό για κάποιο χρονικό διάστημα, συνήθως λίγων λεπτών ίσως και δευτερολέπτων, έως ότου συσσωρευθεί μια σημαντική ποσότητα των δύο μετάλλων. Στη συνέχεια η ανάδευση διακόπτεται για περίπου 30 s , ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου διατηρείται στα $-1,0\text{ V}$. Το δυναμικό του ηλεκτροδίου τότε αρχίζει να μειώνεται γραμμικά σε λιγότερο αρνητικές τιμές και συγχρόνως καταγράφεται το ρεύμα του στοιχείου ως συνάρτηση του χρόνου ή του δυναμικού. Στο **Σχήμα 6-B** απεικονίζεται η μορφή του προκύπτοντος βολταμμογραφήματος. Σε δυναμικό λίγο αρνητικότερο από $-0,6\text{ V}$, το κάδμιο αρχίζει να οξειδώνεται και προκαλεί έτσι μια απότομη αύξηση του ρεύματος. Όσο το προσυγκεντρωμένο κάδμιο καταναλώνεται, το ρεύμα κορυφώνεται και μετά μειώνεται στα αρχικά του επίπεδα. Μια δεύτερη κορυφή για την οξείδωση του χαλκού παρατηρείται, όταν το δυναμικό έχει μειωθεί στα περίπου $-0,1\text{ V}$. Τα ύψη των δύο αυτών κορυφών είναι ανάλογα με την ποσότητα των προσυγκεντρωμένων μετάλλων και επομένως με τη συγκέντρωσή τους στο αρχικό διάλυμα. Οι αναδιαλυτικές τεχνικές είναι εξαιρετικά χρήσιμες για προσδιορισμούς ιχνοποσοτήτων ουσιών ουσιαστικά χάρις στο στάδιο απόθεσης. Έτσι, οι αναλύσεις διαλυμάτων στην περιοχή 10^{-6} έως 10^{-9} M γίνονται εφικτές με μεθόδους απλές και γρήγορες.



Σχήμα 6. Α) Σήμα διέγερσης για τον αναδιαλυτικό προσδιορισμό Cd^{2+} και Cu^{2+} . Β) Αναδιαλυτικό Βολταμμογράφημα.

1.5.1 Φάση απόθεσης-προσυγκέντρωσης

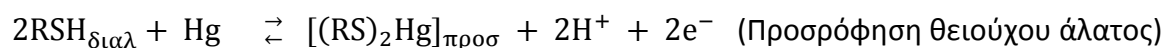
Το εξαιρετικά χαμηλό όριο ανίχνευσης της αναδιαλυτικής βολταμμετρίας οφείλεται στην προσυγκέντρωση, η οποία λαμβάνει χώρα κατά το στάδιο της απόθεσης. Γενικά, υπάρχουν δύο μέθοδοι προσυγκέντρωσης, με ηλεκτρόλυση και με προσρόφηση. Η ηλεκτρολυτική απόθεση συνοδεύεται από αναγωγή (ή σπανιότερα οξείδωση) της υπό προσδιορισμό ουσίας στο ηλεκτρόδιο και επομένως υπάρχει διέλευση ρεύματος από την κυψελίδα. Στην προσροφητική απόθεση δεν παρατηρείται ρεύμα, εφόσον η απόθεση γίνεται με φυσική ή χημική προσρόφηση. Η ηλεκτροδιακή αντίδραση κατά τη φάση της προσυγκέντρωσης που πραγματοποιείται με ηλεκτρόλυση και που χρησιμοποιείται κυρίως για τον προσδιορισμό μετάλλων (ανοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία) σε στερεά ηλεκτρόδια ή ηλεκτρόδια Hg, είναι η εξής:



όπου: M^{n+} είναι το μεταλλικό ιόν, $M(\text{Hg})$ είναι το αμάλγαμα μετάλλου-Hg,

M^0 είναι το μέταλλο στην ανηγμένη μεταλλική μορφή του.

Για τον προσδιορισμό αλογονοιδόντων και θειούχων ενώσεων σε ηλεκτρόδια υδραργύρου ακολουθείται διαφορετική μέθοδος. Το ηλεκτρόδιο διατηρείται σε ανοδικό (οξειδωτικό) δυναμικό όπου λαμβάνει χώρα οξείδωση του υδραργύρου. Ταυτόχρονα, το υπό προσδιορισμό συστατικό σχηματίζει δυσδιάλυτο άλας με τον υδράργυρο που προσροφάται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η διαδικασία αυτή περιγράφεται από τις αντιδράσεις:



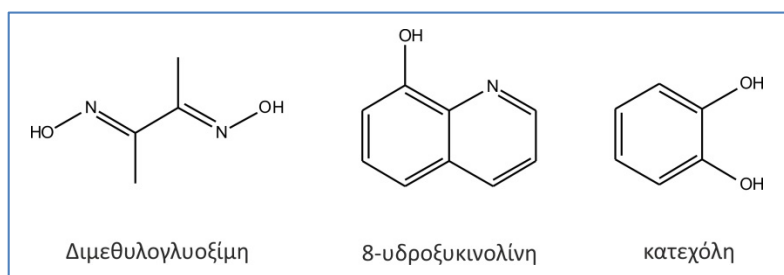
όπου: $\text{RSH}_{\text{διαλ}}$ είναι η θειούχος οργανική ένωση

$[(\text{RS})_2\text{Hg}]_{\text{προσ}}$ είναι το δυσδιάλυτο άλας της θειούχου ενώσεως με τον Hg

X^{-} είναι το αλογονοϊόν,

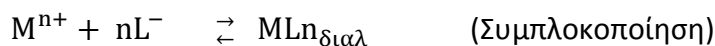
Hg_2X_2 είναι το δυσδιάλυτο άλας του αλογονοιδόντος με τον Hg.

Στην περίπτωση που δεν είναι δυνατή η προσυγκέντρωση με ηλεκτρόλυση ή στην περίπτωση που η προσυγκέντρωση με ηλεκτρόλυση είναι δυνατή αλλά η αναδιάλυση είναι μη αντιστρεπτή, χρησιμοποιείται η προσυγκέντρωση με προσρόφηση (προσροφητική αναδιαλυτική βολταμμετρία). Η μέθοδος χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό αρκετών ανόργανων κατιόντων σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Σε αυτές τις περιπτώσεις τα κατιόντα συμπλοκοποιούνται με υδρόφοβα οργανικά συμπλεκτικά αντιδραστήρια που προστίθενται στο διάλυμα, όπως είναι η διμεθυλογλυοξίμη, η 8-υδροξυκινολίνη και η κατεχόλη (**Σχήμα 7**).



Σχήμα 7. Οργανικά συμπλεκτικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στην προσροφητική αναδιαλυτική βολταμμετρία.

Στη συνέχεια, το υδρόφοβο σύμπλοκο που δημιουργείται προσροφάται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η διαδικασία συμπλοκοποίησης και προσρόφησης μπορεί να περιγραφεί από τις αντιδράσεις:



όπου: M^{n+} είναι το μεταλλικό ιόν,

L^{-} είναι το τασενεργό συμπλεκτικό αντιδραστήριο,

$MLn_{\text{διαλ}}$ είναι το σύμπλοκο στο διάλυμα,

$MLn_{\text{προσ}}$ είναι το προσροφημένο σύμπλοκο.

Πολλές οργανικές ενώσεις διαθέτουν τασενεργές χαρακτηριστικές ομάδες και μπορούν να προσροφηθούν απευθείας πάνω στο ηλεκτρόδιο χωρίς καμία προκατεργασία.



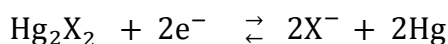
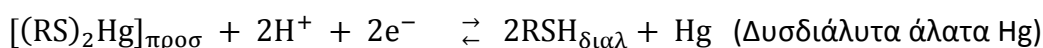
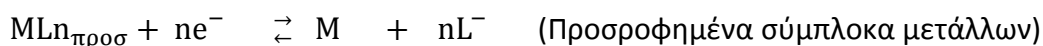
όπου: $O_{\text{διαλ}}$ είναι η οργανική ένωση στο διάλυμα,

$O_{\text{προσ}}$ είναι η προσροφημένη οργανική ένωση.

1.5.2 Φάση αναδιάλυσης

Υπάρχουν δύο τρόποι σάρωσης του δυναμικού στην προσροφητική αναδιαλυτική βολταμμετρίας, η ανοδική και η καθοδική σάρωση. Στην καθοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία (cathodic stripping voltammetry, CSV), η σάρωση του δυναμικού γίνεται με αρνητική (καθοδική) κατεύθυνση και οι κορυφές οφείλονται σε ρεύμα αναγωγής.

Χρησιμοποιείται για προσδιορισμό ουσιών που μπορούν να αναχθούν (συμπλοκοποιημένα μέταλλα, αναγώγιμες οργανικές ουσίες και ενώσεις που σχηματίζουν δυσδιάλυτα άλατα με υδράργυρο). Στην περίπτωση αυτή οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



Στην ανοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία (anodic stripping voltammetry, ASV), η σάρωση του δυναμικού γίνεται με θετική (ανοδική) κατεύθυνση και οι κορυφές οφείλονται σε ρεύμα οξείδωσης. Χρησιμοποιείται κυρίως για προσδιορισμό μετάλλων που έχουν προσυγκεντρωθεί με ηλεκτρόλυση σε στερεά ηλεκτρόδια ή ηλεκτρόδια υδραργύρου. Κατά την αναδιάλυση η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι:



1.6 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΣΤΗΝ ΑΝΑΔΙΑΛΥΤΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑ

1.6.1 Ο φέρων ηλεκτρολύτης

Η επιλογή του φέροντα ηλεκτρολύτη γίνεται με βάση τα βολταμμετρικά δεδομένα των ουσιών οι οποίες μελετώνται. Η θέση του δυναμικού μισού κύματος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες της ηλεκτρόλυσης και επιτρέπει να γίνουν προβλέψεις σχετικά με τη διαχωριστική ικανότητα των ανοδικών κορυφών. Τα δυναμικά των ανοδικών κορυφών, στην περίπτωση της βολταμμετρίας δίνονται από την εξίσωση 1.4:

$$E_p = E_1 + \frac{0,029}{n} \quad (1.4)$$

και πρέπει οπωσδήποτε να υπολογίζονται με βάση τα βολταμμετρικά δεδομένα, όταν οι συνθήκες αντιστρεπτότητας της ηλεκτροδιακής δράσης είναι γνωστές. Με αυξανόμενη τη μη αντιστρεπτότητα τα ανοδικά δυναμικά τείνουν να μετακινηθούν σε θετικότερη κατεύθυνση. Ο φέρων ηλεκτρολύτης στην ιχνοανάλυση πρέπει να έχει τη μέγιστη δυνατή καθαρότητα, ενώ η συγκέντρωσή του πρέπει να είναι η κατάλληλη για την επίτευξη συγκεκριμένου βαθμού αγωγιμότητας. Στην περίπτωση ηλεκτροδίων ευγενών μετάλλων ή ηλεκτροδίου υδραργύρου είναι απαραίτητη η απαέρωση του διαλύματος, που επιτυγχάνεται με τη διέλευση ρεύματος αναλυτικά καθαρού αδρανούς αερίου. Το διαλυμένο οξυγόνο ανάγεται σε δυο στάδια και όταν η απομάκρυνσή του είναι ανεπαρκής, παράγονται ρεύματα τα οποία αυξάνουν το ρεύμα υποβάθρου. Ακόμη ταυτόχρονα με την ηλεκτρολυτική οξείδωση του αμαλγάματος είναι δυνατή η απευθείας αντίδραση μεταξύ του αμαλγάματος και του διαλυμένου οξυγόνου, η οποία τείνει να ελαττώσει τα ανοδικά ρεύματα. Τελικά ο σχηματισμός των υδροξυλίων σε ουδέτερα διαλύματα είτε σε διαλύματα στα οποία δεν υπάρχει ρυθμιστικό διάλυμα, οδηγεί σε καταβύθιση υδροξειδίων, στην ελάττωση του ρεύματος αναδιάλυσης καθώς και στην παραμόρφωση των βολταμμογραφημάτων κατά τη διάρκεια του προσδιορισμού.

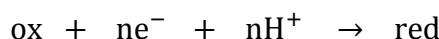
1.6.2 Δυναμικό και χρόνος προσυγκέντρωσης

Κατά τη διάρκεια του σταδίου της απόθεσης το προσδιοριζόμενο συστατικό προσυγκεντρώνεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, οπότε όπως είναι προφανές μεγάλοι χρόνοι απόθεσης οδηγούν σε αύξηση της ευαισθησίας της μεθόδου, δεν συνιστώνται όμως γιατί οδηγούν σε απώλεια της αναλογικότητας μεταξύ του τελικού σήματος και της συγκέντρωσης του προσδιοριζόμενου συστατικού. Ο χρόνος απόθεσης είναι προτιμότερο να ρυθμίζεται ώστε μόνο το 2% περίπου του συστατικού που προσδιορίζεται να προσροφάται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας κατά το στάδιο της προσυγκέντρωσης καθορίζει το καθαρό ηλεκτρικό φορτίο στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η επιλογή του κατάλληλου δυναμικού απόθεσης είναι ουσιαστική για τον ακριβή βολταμμετρικό προσδιορισμό ενός συστατικού. Αυτό το δυναμικό συνήθως επιλέγεται να είναι μερικές εκατοντάδες mV

μακρύτερα από το δυναμικό μισού κύματος του προσδιοριζόμενου συστατικού, γιατί το οριακό ρεύμα γίνεται μέγιστο στο «πλατώ» του πολαρογραφικού κύματος δηλαδή, περίπου 50-100 mV υψηλότερα.

1.6.3 Επίδραση του pH

Τα υδρογονοκατιόντα υπεισέρχονται στην αναγωγή των περισσότερων οργανικών ενώσεων. Η αναγωγή προϋποθέτει προσθήκη ηλεκτρονίων σε ουδέτερο μόριο, έτσι ώστε να σχηματιστεί η ανηγμένη μορφή, οπότε και απαιτείται ίσος αριθμός υδρογονοκατιόντων προκειμένου να διατηρηθεί η ουδετερότητα.



Η συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων υπεισέρχεται στην εξίσωση του Nernst η οποία για την παραπάνω χημική αντίδραση έχει τη μορφή:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C^{ox} C_{H^{+}}^n}{C^{red}} \right) \quad (1.5)$$

Έτσι γίνεται φανερό ότι το δυναμικό εξαρτάται από τη συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων, δηλαδή από το pH του διαλύματος. Η εξίσωση του Nernst εφαρμόζεται σε όλα τα θερμοδυναμικά αντιστρεπτά συστήματα, άλλα μια ισοδύναμη έκφραση η οποία περιλαμβάνει τη συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων εφαρμόζεται σε όλες τις αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής. Το δυναμικό μισού κύματος εξαρτάται από το pH και δίνεται από τη σχέση:

$$E_{\frac{1}{2}} = E_{const} + \frac{RT}{nF} \ln(C_{H^{+}}) \quad (1.6)$$

$$E_{\frac{1}{2}} = E_{const} - (p) \frac{RT}{nF} pH \quad (1.7)$$

Για θερμοδυναμικά μη αντιστρεπτή διαδικασία η εξίσωση γίνεται:

$$E_{\frac{1}{2}} = E_{\text{const}} - (p) \frac{RT}{\alpha n F} \text{pH} \quad \text{όπου } 0 < \alpha < 1 \quad (1.8)$$

Έτσι φαίνεται ότι το δυναμικό μισού κύματος για την αναγωγή ή την οξείδωση μιας ουσίας μετατοπίζεται σταθερά ανά μονάδα pH, και εξαρτάται από τον αριθμό των υδρογονοκατιόντων και των ηλεκτρονίων στο στάδιο που καθορίζει το δυναμικό. Στην περίπτωση της αναγωγής το δυναμικό μετατοπίζεται σε αρνητικότερα δυναμικά με αύξηση του pH οπότε η αναγωγή γίνεται δυσκολότερα, ενώ και στην οξείδωση συμβαίνει το ίδιο αλλά αυτή γίνεται ευκολότερα. Η αναγωγή των μεταλλικών ιόντων συνήθως δεν προϋποθέτει υδρογονοκατιόντα αλλά η σταθερότητα πολλών συμπλοκών τα οποία σχηματίζονται μεταξύ κατιόντος και συμπλεκτικού αντιδραστηρίου (ligand) εξαρτάται από το pH, γι' αυτό και απαιτείται η παρουσία ρυθμιστικών διαλυμάτων.

1.6.4 Μεταφορά μάζας

Όπως αναπτύχθηκε και σε προηγούμενο εδάφιο το στάδιο της απόθεσης στην αναδιαλυτική βολταμμετρία συνοδεύεται από μηχανική μεταφορά του προσδιοριζόμενου συστατικού στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας. Η μηχανική μεταφορά επιτυγχάνεται:

- 1) Με ανάδευση, με μαγνητικό αναδευτήρα.
- 2) Με περιστροφή του ίδιου του ηλεκτροδίου, με τη βοήθεια κινητήρα.
- 3) Με τη ροή του διαλύματος σε συστήματα μέτρησης υπό ροή.

Η ολική ευαισθησία και ακρίβεια εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την επίδραση των υδροδυναμικών συνθηκών, οι οποίες τελικά καθορίζουν την ποσότητα της ουσίας που θα αποτεθεί. Συνθήκες έντονης μηχανικής μεταφοράς μάζας αυξάνουν την ποσότητα ουσίας που αποτίθεται και βελτιώνουν την ευαισθησία. Στην περίπτωση ηλεκτρολυτικής προσυγκέντρωσης, το ρεύμα παραμένει σχετικά σταθερό κατά το στάδιο της προσυγκέντρωσης, γιατί η ηλεκτρόλυση δεν είναι εξαντλητική, λόγω του συνδυασμού των σχετικά μικρών χρόνων απόθεσης και της μικρής επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Συνήθως, παρατηρείται ένα ποσοστό μείωσης 0,5-5% της συγκέντρωσης

στην κύρια μάζα του διαλύματος, λόγω της προσυγκέντρωσης. Εφόσον η ηλεκτρόλυση δεν είναι εξαντλητική, οι συνθήκες απόθεσης πρέπει να είναι επαναλήψιμες.

1.6.5 Φάσης της εξισορρόπησης

Το στάδιο αυτό διαρκεί λίγα δευτερόλεπτα σε στατικό διάλυμα και μεσολαβεί μεταξύ του σταδίου προσυγκέντρωσης και της σάρωσης του δυναμικού (στάδιο μέτρησης). Στο διάστημα αυτό επιτυγχάνεται ομοιόμορφη κατανομή του συστατικού στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και ηρεμία του διαλύματος, ώστε να αποφεύγεται ο θόρυβος κατά τη σάρωση του δυναμικού.

1.6.6 Επίδραση της συμπλοκοποίησης

Κατά το σχηματισμό ενός σταθερού συμπλόκου μεταξύ του μετάλλου M^{n+} και ενός συμπλεκτικού αντιδραστήριου εκλύεται ένα ποσό ενέργειας. Αυτό το ποσό ενέργειας πρέπει να επιστραφεί στη σύμπλοκο ένωση για την απομάκρυνση του συμπλεκτικού αντιδραστήριου (ligand). Αυτή η επιπλέον ενεργειακή απαίτηση εκφράζεται με αύξηση (σε αρνητικότερα δυναμικά) τόσο του δυναμικού της αναγωγής όσο και του δυναμικού μισού κύματος του βολταμμετρικού κύματος. Αν το συμπλεκτικό αντιδραστήριο είναι σε ικανοποιητική περίσσεια, έτσι ώστε το ιόν M^{n+} να είναι επαρκώς συμπλοκοποιημένο ως ML_q , τότε η μετατόπιση του δυναμικού δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta E_{1/2} = -\frac{RT}{nF} \ln(K_q) - q \frac{RT}{nF} \ln(C_L) \quad (1.9)$$

Σε μερικές περιπτώσεις το βολταμμετρικό κύμα είναι δυνατόν να οφείλεται σε μεταβολή της βαθμίδας οξείδωσης του μεταλλικού ιόντος και όχι σε αναγωγή του στη στοιχειακή μεταλλική μορφή π.χ. αναγωγή του Fe^{3+} σε Fe^{2+} . Αν η οξειδωμένη μορφή σχηματίζει σταθερότερο σύμπλοκο με τον υποκατάστατη, τότε το δυναμικό μισού κύματος μετατοπίζεται σε αρνητικότερα δυναμικά. Το αντίθετο συμβαίνει αν το σταθερότερο σύμπλοκο σχηματίζεται με την ανηγμένη μορφή. Αν το προϊόν της

ηλεκτρόλυσης σχηματίζει το σταθερότερο σύμπλοκο με το συμπλεκτικό αντιδραστήριο η ηλεκτρόλυση διευκολύνεται, ενώ το αντίθετο συμβαίνει όταν σχηματίζει ασταθέστερο σύμπλοκο. Η παραπάνω περιγραφή είναι απλουστευμένη και ανταποκρίνεται σε θερμοδυναμικά αντιστρεπτή οξείδωση ή αναγωγή. Οποσδήποτε όμως αποδεικνύει την ικανότητα των συμπλεκτικών μέσων να μετατοπίζουν ή να μεταβάλλουν τα πολαρογραφικά κύματα των μεταλλικών ιόντων. Το γεγονός αυτό είναι εξαιρετικής σημασίας στη βολταμετρική ανάλυση γιατί είναι δυνατόν με την προσθήκη κατάλληλου συμπλεκτικού μέσου να καταστεί μια μέθοδος εκλεκτική. Τέλος, εάν το συμπλεκτικό αντιδραστήριο είναι ηλεκτροδραστικό, η συμπλοκοποίησή του από κάποιο μεταλλικό ιόν μεταβάλλει την ηλεκτροχημική του συμπεριφορά.

1.6.7 Επίδραση των αλάτων

Στο διάλυμα μέτρησης είναι δυνατόν να υπάρχουν μεγάλες ποσότητες αλάτων που προέρχονται είτε από το ίδιο το δείγμα, είτε από την προσθήκη οξέων κατά το στάδιο της πέψης του δείγματος ή κατά το διαχωρισμό της ουσίας, που εξουδετερώνονται πλήρως ή μερικώς με προσθήκη βάσεων προκειμένου να επιτευχθεί η κατάλληλη τιμή pH. Υψηλές συγκεντρώσεις αλάτων ενδέχεται να μεταβάλλουν το ιξώδες του διαλύματος οπότε σύμφωνα με το νόμο των Stokes-Einstein μεταβάλλεται ο συντελεστής διάχυσης:

$$D \cdot n = \text{σταθερό} \quad (1.10)$$

όπου: D συντελεστής διάχυσης, n ιξώδες.

Στην ιχνοανάλυση υπάρχει πάντα μια βέλτιστη συγκεντρώσεων αλάτων, η οποία αν ξεπεραστεί, ελαττώνεται η ευαισθησία του προσδιορισμού.

1.6.8 Επίδραση τασενεργών ουσιών και οργανικών διαλυτών

Οι τασενεργές ουσίες, οι οποίες είναι δυνατόν να υπάρχουν στο δείγμα είτε ως ακαθαρσίες είτε λόγω της φύσης του δείγματος, κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης τείνουν να προσροφώνται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Επίσης, παρουσία μεγάλης συγκέντρωσης αυτών εμποδίζουν μηχανικά τη διάχυση του προσδιοριζόμενου

συστατικού προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Το μέγεθος καθώς και η φύση αυτών των επιδράσεων εξαρτάται από το είδος των τασενεργών ουσιών (ανιονικές, κατιονικές ή ουδέτερες) και από την ουσία που μελετάται. Το αποτέλεσμα είναι συνήθως ελάττωση του βολταμμετρικού σήματος καθώς επίσης μετατόπιση του βολταμμογραφήματος και σχάση των κορυφών. Σ' αυτές τις περιπτώσεις η ταυτοποίηση των κορυφών πρέπει να γίνεται με τη μέθοδο της σταθερής προσθήκης. Η επίδραση των οργανικών διαλυτών είναι ανάλογη με αυτή των αλάτων και των τασενεργών ουσιών, καθώς μεταβάλλουν το ιξώδες του συστήματος και επομένως το συντελεστή διάχυσης.

1.7 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΤΗΣ ΑΝΑΔΙΑΛΥΤΙΚΗΣ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑΣ

Η τεχνική της αναδιαλυτικής βολταμμετρίας αναπτύχθηκε λόγω της ανάγκης ηλεκτροχημικού προσδιορισμού ουσιών με περιβαλλοντικό, κλινικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον σε ιχνοποσότητες. Τα χαρακτηριστικά που κάνουν την αναδιαλυτική βολταμμετρία κατάλληλη μέθοδο για τέτοιες εφαρμογές είναι τα εξής:

- 1) **Μεγάλη ευαισθησία και χαμηλά όρια ανίχνευσης.** Τυπικές περιοχές εφαρμογής της τεχνικής είναι της τάξεως των $\mu\text{g L}^{-1}$ αν και έχουν αναφερθεί όρια ανίχνευσης της τάξης των pg L^{-1} .
- 2) **Πολυστοιχειακή ανάλυση.** Με χρήση της αναδιαλυτικής βολταμμετρίας είναι δυνατή η ταυτόχρονη ανάλυση 4 με 6 μεταλλικών ιόντων, ανιόντων ή οργανικών ουσιών σε επίπεδα συγκέντρωσης της τάξης των $\mu\text{g L}^{-1}$.
- 3) **Φθηνός εξοπλισμός.** Ανάμεσα στους φασματοσκοπικούς ανταγωνιστές της, μόνο η ατομική απορρόφηση χωρίς φλόγα έχει περίπου την ίδια ευαισθησία αλλά με πολύ μεγαλύτερο κόστος. Η φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα προσφέρει όρια ανίχνευσης σε συγκεντρώσεις $\mu\text{g L}^{-1}$ αλλά με ακόμα μεγαλύτερο κόστος. Τα όργανα της αναδιαλυτικής βολταμμετρίας είναι μικρά στο μέγεθος, απαιτούν μικρό ρεύμα τροφοδοσίας και δε χρειάζονται πρόσθετο εξοπλισμό ή πρόσθετο χρόνο για πολυστοιχειακή ανάλυση. Γενικότερα καμιά από τις άλλες μεθόδους δεν μπορεί να ανταγωνιστεί την αναδιαλυτική

βολταμμετρία στην ευαισθησία, με βάση το κόστος των οργάνων. Ένα άλλο πλεονέκτημα που οφείλεται στο μικρό μέγεθος και το χαμηλό κόστος του εξοπλισμού είναι η δυνατότητα απευθείας μετρήσεων στο πεδίο και το μικρό κόστος ανά ανάλυση.

- 4) **Ταχύτητα.** Με την ικανότητα πολυστοιχειακής ανάλυσης και τη δυνατότητα αυτοματοποίησης των μετρήσεων, η τεχνική δε θεωρείται πλέον αργή, σε σχέση με μη ηλεκτροχημικές τεχνικές με συνολικό χρόνο μικρότερο από 8 min.
- 5) **Ικανότητα ανάλυσης χημικών μορφών στοιχείων (speciation).** Μέσω λίγων πειραμάτων είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η ακριβής χημική μορφή ιχνοστοιχείων.

Τα μειονεκτήματα και οι περιορισμοί της αναδιαλυτικής βολταμμετρίας μπορούν να συνοψισθούν στα παρακάτω:

- 1) **Μειωμένη εφαρμοσιμότητα.** Η τεχνική μπορεί να εφαρμοσθεί για ουσίες που είναι ηλεκτρενεργές ή που μπορούν να μετατραπούν σε ένα ηλεκτρενεργό προϊόν και ταυτόχρονα να προσυγκεντρωθούν σε ένα ηλεκτρόδιο. Έτσι, μπορούν να ανιχνευθούν γύρω στα 30 μέταλλα, λίγα ανόργανα ανιόντα και μεγάλος αριθμός οργανικών ουσιών.
- 2) **Παρεμβολές** (αναφέρεται σε κάθε επίδραση φυσική ή χημική, που μεταβάλλει το αναλυτικό σήμα, όταν η συγκέντρωση της αναλυόμενης ουσίας παραμένει σταθερή) στην αναδιαλυτική βολταμμετρία αποτελούν: ο σχηματισμός διαμεταλλικών ενώσεων στο ηλεκτρόδιο κατά το στάδιο της προσυγκέντρωσης, η απενεργοποίηση του ηλεκτροδίου λόγω προσρόφησης οργανικών ουσιών, ο κορεσμός της επιφάνειας του ηλεκτροδίου και η αλληλεπικάλυψη των βολταμμετρικών κορυφών.

1.8 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΑΝΑΔΙΑΛΥΤΙΚΗΣ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑΣ

Η υψηλή ευαισθησία, το χαμηλό κόστος, η δυνατότητα πολυστοιχειακής ανάλυσης και αυτοματισμού καθώς επίσης και οι αυξημένες πληροφορίες για τον

προσδιορισμό της χημικής μορφής των προσδιοριζόμενων ενώσεων, έχουν οδηγήσει στην ευρεία εφαρμογή της αναδιαλυτικής βολταμετρίας για μεγάλο αριθμό αναλυτικών προβλημάτων. Έτσι η πρόοδος της τεχνικής έχει οδηγήσει στην χρησιμοποίησή της για την ανάλυση βιολογικών υγρών και φαρμακευτικών προϊόντων, για τον προσδιορισμό οργανικών ουσιών σε περιβαλλοντικά δείγματα. Επίσης χρησιμοποιείται κατεξοχήν για τον προσδιορισμό διαφόρων μετάλλων, όπως παρουσιάζονται στους **Πίνακες 1 και 2**.

Πίνακας 1. Εφαρμογές αναδιαλυτικής βολταμετρίας.

Αρχή	Αντιδράσεις προσυγκέντρωσης	Παραδείγματα
I) Αναγωγή σε μέταλλο α) Σχηματισμός αμαλγάματος β) Σχηματισμός μεταλλικής στοιβάδας	$M^{n+} + ne^- \rightleftharpoons M^0(Hg)$	Cd, Pb, Bi, Tl (Ηλεκτρόδιο Hg) Au, Ag, Hg (Ηλεκτρόδιο C)
II) Ηλεκτροχημικός σχηματισμός δυσδιάλυτων αλάτων με την προσθήκη αντιδραστηρίου α) Με οξείδωση β) Με αναγωγή	$M^{n+} \rightleftharpoons M^{(n+1)+} + e^- + (n+1) OH^- \rightleftharpoons M(OH)_{n+1} + e^-$ $M^{n+1} + e^- \rightleftharpoons M^{n+} + nOH^- \rightleftharpoons M(OH)_n$	Mn, Tl, Ce, Pb, Fe(III)
III) Ηλεκτροχημικός σχηματισμός δυσδιάλυτων αλάτων με την προσθήκη αντιδραστηρίου α) Με οξείδωση β) Με αναγωγή	$M^{n+} \rightleftharpoons M^{(n+1)+} + e^- + HL \rightleftharpoons ML_{n+1} + (n+1)H^+$ $M^{(n+1)+} + e^- \rightleftharpoons M^{n+} + HL \rightleftharpoons ML_n + H^+$	Co ²⁺ + α-νιτρωδο-β-ναφθόλη Sn + DETP
IV) Σχηματισμός δυσδιάλυτων αλάτων μετά από οξείδωση του υλικού του ηλεκτροδίου	$M^0 \rightleftharpoons M^{n+} + ne^- + X^{n-} \rightleftharpoons MX$	S ²⁻ , Cl ⁻ , CN ⁻ , Br ⁻ οργανικές ενώσεις με -SH
V) Σχηματισμός δυσδιάλυτων αλάτων με συν-ηλεκτρόλυση με κάποιο συστατικό του διαλύματος	$M_1^{n+}, M_2^{n+} + ne^- \rightleftharpoons M_1^0, M_2^0$	Se, Te (M ₂) Cu (M ₁)
VI) Προσυγκέντρωση με προσρόφηση χηλικών ενώσεων και συμπλόκων. α) Των χηλικών ενώσεων οι οποίες σχηματίστηκαν στο διάλυμα β) Σε μια στοιβάδα αντιδρώντος πάνω στο ηλεκτρόδιο	$M^{n+} + nHL \rightleftharpoons ML_n + nH^+ \text{ (διάλυμα)}$ $M^{n+} + \rightleftharpoons ML_n \text{ (ηλεκτρόδιο)}$	Ni + DMG Zr, U (εστέρας του φωσφορικού οξέος με προσρόφηση)

Πίνακας 2. Στοιχεία τα οποία μπορούν να προσδιοριστούν με αναδιαλυτική βολταμμετρία.

Στοιχείο	Αρχή μεθόδου	Στοιχείο	Αρχή μεθόδου
Ag	I	Hg	I
Al	VI	In	I
Αλκαλιμέταλλα	I	Mn	I, II, III
As	I, III, V	Mo	II, VI
Au	I	Ni	I, VI
Be	VI	Pb	I, II
Bi	I	S	IV
Cd	I	Sb	I, III
Co	I, VI	Se	I, V
Cr	I, II, VI	Si	VI
Cu	I, VI	Sn	I, III, (IV)
Μέταλλα αλκαλικών γαιών	I	Te	I, V
Fe	I, VI	Ti	VI
Ga	I, VI	Tl	I, II
Ge	I	U	VI
Αλογόνα και ψευδαλογόνα	IV	V	VI
		Zn	I
		Zr	VI

1ο) **Περιβαλλοντικής ανάλυσης:** Με την αναδιαλυτική βολταμμετρία είναι δυνατές αξιόπιστες αναλυτικές μετρήσεις σε περιβαλλοντολογικά δείγματα. Η αναδιαλυτική βολταμμετρία είναι από τις λίγες τεχνικές που είναι ικανή να προσδιορίσει ίχνη βαρέων μετάλλων απευθείας σε περιβαλλοντικά δείγματα, δηλαδή απουσία πολύπλοκων μεθόδων προκατεργασίας του δείγματος, οι οποίοι συνήθως αποτελούν πηγές σφαλμάτων. Εκτός από την ανάλυση υδάτων, η αναδιαλυτική βολταμμετρία έχει χρησιμοποιηθεί για αναλύσεις αιωρούμενων σωματιδίων, ιπτάμενης τέφρας, ορυκτών, ιζημάτων και ιστών ζωντανών οργανισμών.

2ο) **Κλινικής ανάλυσης:** Ο μεταβολισμός ενός οργανισμού διατηρεί τη συγκέντρωση απαραίτητων μετάλλων μέσα σε στενά όρια. Έλλειψη ή αυξημένο ποσοστό συγκεκριμένων μετάλλων συνοδεύεται από διάφορες ασθένειες. Επομένως ο προσδιορισμός ιχνοποσοτήτων μετάλλων (όπως Cu, Zn, Se) στους οργανισμούς (αίμα, ούρα, ιστοί δοντιών, μαλλιών και ματιών), και ειδικά στο ανθρώπινο σώμα,

είναι πολύ σημαντική για τον έλεγχο των επιπέδων τους. Εκτός από τον προσδιορισμό μετάλλων, άλλες εφαρμογές της προσροφητικής αναδιαλυτικής βολταμμετρίας στην κλινική ανάλυση αποτελούν η ανάλυση οργανικών ουσιών, όπως διάφορων ενεργών συστατικών φαρμακευτικών σκευασμάτων και βιταμινών.

3ο) **Ανάλυση τροφίμων:** Δεδομένου ότι οι τροφές και τα ποτά είναι οι πιο συγκεκριμένες διαδρομές με τις οποίες τα τοξικά μέταλλα εισέρχονται στον άνθρωπο, αξιόπιστες μέθοδοι είναι απαραίτητες για τον έλεγχό τους. Εξαιτίας της ευαισθησίας και της εκλεκτικότητας της η αναδιαλυτική βολταμμετρία είναι κατάλληλη για την ανίχνευση ιχνοποσοτήτων μετάλλων σε διάφορα τρόφιμα με μικρή προκατεργασία.

4ο) **Άλλες εφαρμογές:** Εφαρμογές της προσροφητικής αναδιαλυτικής βολταμμετρίας έχουν αναφερθεί επίσης στην ιατροδικαστική επιστήμη, στον ποιοτικό έλεγχο τροφίμων και φαρμάκων, στη μεταλλουργία και στη βιομηχανία ημιαγωγών.

1.9 ΤΥΠΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΑΝΑΔΙΑΛΥΤΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑ

1.9.1 Ηλεκτρόδιο υδραργύρου

Το ηλεκτρόδιο υδραργύρου παρουσιάζει ασυνήθιστα υψηλό υπερδυναμικό ως προς την αναγωγή των ιόντων υδρογόνου. Συνεπώς, μεταλλικά ιόντα όπως ο ψευδάργυρος και το κάδμιο μπορούν να αποτεθούν από όξινα διαλύματα παρά το ότι από τα θερμοδυναμικά τους δυναμικά μπορεί να υπολογισθεί ότι απόθεση αυτών των μετάλλων χωρίς σχηματισμό υδρογόνου είναι αδύνατη.

Επίσης στο σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου δημιουργείται συνεχώς μια νέα μεταλλική επιφάνεια. Έτσι η συμπεριφορά του νέου πλέον ηλεκτροδίου είναι ανεξάρτητη από το προηγούμενο ιστορικό του. Σε αντίθεση τα στερεά μεταλλικά ηλεκτρόδια φημίζονται για την ακανόνιστη συμπεριφορά τους, η οποία μπορεί να αποδοθεί στη συσσώρευση ακαθαρσιών με απόθεση ή προσρόφηση. Ένα σοβαρό μειονέκτημα του σταγονικού ηλεκτροδίου είναι η σχετική ευκολία με την οποία οξειδώνεται ο

υδράργυρος. Αυτό το χαρακτηριστικό του περιορίζει σημαντικά τη χρήση του ηλεκτροδίου ως άνοδο. Σε δυναμικά μεγαλύτερα από περίπου +0,4 V σχηματίζεται Hg(I), με αποτέλεσμα τη δημιουργία κύματος οξείδωσης, το οποίο υπερκαλύπτει τις κορυφές οξείδωσης άλλων σωματιδίων.

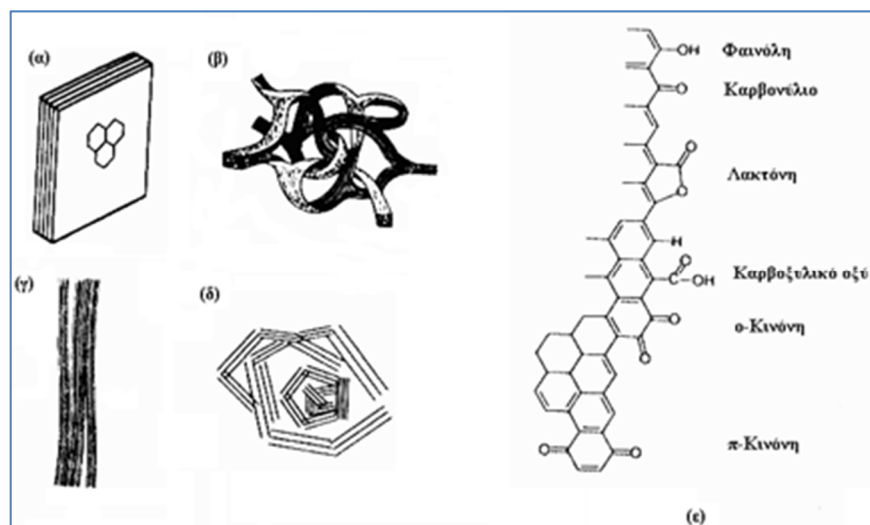
Επίσης, το σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου είναι μάλλον δύσχρηστο και πολλές φορές δημιουργούνται προβλήματα λειτουργίας λόγω έμφραξης του τριχοειδούς από ιχνοποσότητες ακαθαρσιών στον υδράργυρο ή διείσδυσης διαλύματος σε αυτό.

Τέλος λόγω της τοξικότητας του υδραργύρου η χρήση του συνεχώς περιορίζεται με αποτέλεσμα τη χρήση άλλων υλικών ηλεκτροδίων, με παρόμοια συμπεριφορά, να αποτελεί βασικό πεδίο ερευνών στο χώρο της ηλεκτροανάλυσης τα τελευταία 15 χρόνια.

1.9.2 Ηλεκτρόδια άνθρακα

Ο άνθρακας αποτελεί ένα από τα πιο δημοφιλή υλικά στην κατασκευή (βιο)αισθητήρων και διατίθεται σε μεγάλη ποικιλία φυσικών και χημικών μορφών. Παρουσιάζει ευρεία περιοχή πόλωσης, χαμηλά ρεύματα υποβάθρου, είναι χημικά αδρανής και σχετικά φθηνός. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι τύποι άνθρακα που χρησιμοποιούνται στην ανάπτυξη (βιο)αισθητήρων, είναι ο πυρολυτικός γραφίτης, ο πολυκρυσταλλικός γραφίτης, ο υαλώδης άνθρακας, τα ανθρακονήματα και τα τελευταία χρόνια οι νανοσωλήνες άνθρακα και τα γραφένια (**Σχήμα 8**).

Αν και οι δεσμοί άνθρακα των υλικών αυτών είναι περίπου ίδιοι, οι ιδιότητές τους διαφοροποιούνται ιδιαίτερα λόγω του μεγέθους και της διάταξης των κρυστάλλων του γραφίτη. Η παρουσία διαφόρων ομάδων όπως υδροξύλια, κετόνες, καρβοξύλια, κ.ά. στην επιφάνεια του άνθρακα επηρεάζει τη δραστικότητά του, την κινητική των αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου και αυξάνει τη δεσμευτική του ικανότητα, καθιστώντας τον ιδιαίτερα κατάλληλο υλικό για την ακινητοποίηση χημικών μορίων και βιομορίων.



Σχήμα 8. Διάφοροι τύποι ηλεκτροδίων άνθρακα: (α) πυρολυτικός γραφίτης, (β) υαλώδης άνθρακας, (γ) ανθρακονήματα, (δ) πολυκρυσταλλικός γραφίτης. (ε) Διάφορες οξυγονούχες ομάδες, που μπορεί να υπάρχουν στην επιφάνεια ηλεκτροδίων άνθρακα.

Ο **πυρολυτικός γραφίτης** παρασκευάζεται με την πυρόλυση υδρογονανθράκων, μικρού μοριακού βάρους πάνω σε θερμή πλάκα (800 °C) και συνήθως ακολουθεί κατεργασία σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Σε θερμοκρασίες >2000 °C, ο άνθρακας «γραφιτοποιείται», δηλαδή τα τροχιακά sp^2 διατάσσονται μεταξύ τους παράλληλα σε συγκεκριμένη απόσταση μερικών Angstrom ($\text{\AA}$). Τελικά ο πυρολυτικός γραφίτης που προκύπτει έχει μεγαλύτερη πυκνότητα από τον φυσικό γραφίτη, μικρό πορώδες και σχετικά λεία επιφάνεια. Γενικά ο πυρολυτικός γραφίτης παρουσιάζει χαμηλό ρεύμα υποβάθρου, είναι ιδιαίτερα αδρανής στην προσρόφηση ουσιών και παρουσιάζει αργή κινητική κατά τις ηλεκτροδιακές αντιδράσεις. Όμως με κατάλληλο καθαρισμό, ηλεκτροχημική ή θερμική προκατεργασία και ακτινοβολήση της επιφάνειας με laser οι παραπάνω ιδιότητες διαφοροποιούνται ποικιλοτρόπως. Έτσι π.χ. μετά την ακτινοβολήση με laser η επιφάνεια γίνεται ιδιαίτερα επιδεκτική στην προσρόφηση μορίων αλλά το ρεύμα υποβάθρου αυξάνεται (**Προδρομίδης 2013**). Στην κατηγορία του πολυκρυσταλλικού γραφίτη (polycrystalline graphite) ανήκουν τα ηλεκτρόδια γραφίτη φασματοσκοπικής καθαρότητας, τα ηλεκτρόδια πάστας γραφίτη και τα μεικτά ηλεκτρόδια γραφίτη.

Ο όρος **πολυκρυσταλλικός γραφίτης** αναφέρεται στα μικροκρυσταλλικά σωματίδια γραφίτη, στα οποία τα τροχιακά sp^2 διατάσσονται παράλληλα σε συγκεκριμένη απόσταση μερικών Å, αλλά οι κρύσταλλοι βρίσκονται σε τυχαία διάταξη. Τα συστατικά των ηλεκτροδίων αυτών έχουν την ίδια δομή, αλλά διαφέρουν στον τρόπο με τον οποίο χρησιμοποιούνται. Ο πολυκρυσταλλικός γραφίτης παρασκευάζεται συνήθως από κλάσματα πετρελαίου (κυρίως υδρογονανθράκων υψηλού μοριακού βάρους) με κατεργασία τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Στην περίπτωση των ηλεκτροδίων γραφίτη φασματοσκοπικής καθαρότητας, το υλικό αρχικά μορφοποιείται στους 600-800 °C για το σχηματισμό του «σώματος» του ηλεκτροδίου και στη συνέχεια «γραφίτοποιείται» στους 2500 °C περίπου. Εναλλακτικά μπορεί να χρησιμοποιηθούν και υδρογονάνθρακες χαμηλού μοριακού βάρους για την παρασκευή κονιοποιημένων μορφών (σκόνης) γραφίτη. Κοινό χαρακτηριστικό όλων των μορφών πολυκρυσταλλικού γραφίτη είναι το πορώδες, το οποίο διαμορφώνεται κατάλληλα, όταν πρόκειται για ηλεκτροαναλυτικές εφαρμογές.

Ο γραφίτης φασματοσκοπικής καθαρότητας πρωτοχρησιμοποιήθηκε, ως ηλεκτρόδιο εργασίας, σε βολταμμετρικές τεχνικές το 1952 από τους Rogers και Lord (**Lord Jr. et al. 1952**). Ονομάστηκε έτσι, επειδή είναι κατάλληλος για φασματοσκοπικές εφαρμογές λόγω του αμελητέου ποσοστού μεταλλικών ρυπαντών. Η πιο κοινή μορφή του είναι ράβδοι διαμέτρου 3-6 mm (SGL Carbon Ringsdorff Werke GmbH). Λόγω της υψηλής καθαρότητας και της αγωγιμότητάς του χρησιμοποιείται πολύ συχνά ως υλικό ακινητοποίησης διαφόρων ηλεκτρενεργών ουσιών ή ενζύμων. Παρουσιάζει παράθυρο δυναμικού μεγάλου εύρους, χαμηλό ρεύμα υποβάθρου και γρήγορη κινητική ηλεκτροδιακών αντιδράσεων, ιδιαίτερα μετά από κατάλληλη ανανέωση και καθαρισμό της επιφάνειάς του. Γι' αυτό έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι, όπως λείανση με χαρτιά ανθρακοπυριτίου (SiC), κατεργασία με θέρμανση, με κενό ή με τασενεργές ουσίες (Triton X-100). Ο κονιοποιημένος γραφίτης (σκόνη) είναι η πιο συνηθισμένη μορφή πολυκρυσταλλικού γραφίτη. Διατίθεται εμπορικά σε μεγάλη ποικιλία πυκνότητας, πορώδους και μεγέθους κόκκων. Είναι πορώδης (10-30%) και διαπερατός από αέρια και σε ορισμένες περιπτώσεις από υγρά.

Τα **ηλεκτρόδια πάστας άνθρακα** (**carbon paste electrodes, CPE**) παρασκευάζονται με ανάμειξη σκόνης γραφίτη με έναν χαμηλής πτητικότητας οργανικό διαλύτη. Η εισαγωγή της τεχνικής αυτής έγινε από τον R.N. Adams το 1958 (**Adams 1958**). Τα ηλεκτρόδια πάστας γραφίτη περιέχουν συνήθως 70% άνθρακα. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται πρέπει να είναι ηλεκτρανενεργοί, χημικά αδρανείς και υδρόφοβοι, ώστε να μην αναμιγνύονται με το διάλυμα του αναλύτη. Ο συνηθέστερος διαλύτης είναι το Nujol, αλλά υπάρχουν και άλλοι, όπως το εξάνιο, το δεκάνιο και έλαια σιλικόνης. Σημαντικά πλεονεκτήματα των ηλεκτροδίων πάστας γραφίτη είναι το ιδιαίτερα χαμηλό ρεύμα υποβάθρου, η επαναληπτικότητα κατασκευής, η εύκολη ανανέωση της επιφάνειάς τους και η επιδεκτικότητά τους στη χημική τροποποίηση. Πρόσφατα αναπτύχθηκε μια παραλλαγή των ηλεκτροδίων πάστας γραφίτη, τα μικτά ηλεκτρόδια γραφίτη (graphite composite electrodes). Η διαφορά μεταξύ των δύο είναι, ότι στα μικτά ηλεκτρόδια ως συνδετικό υλικό χρησιμοποιείται μια κατάλληλη συνδετική ουσία, όπως εποξικές ρητίνες, πολυστυρένιο, Kel-F και Teflon. Οι δύο τελευταίες θεωρούνται περισσότερο αδρανείς (**Προδρομίδης 2013**).

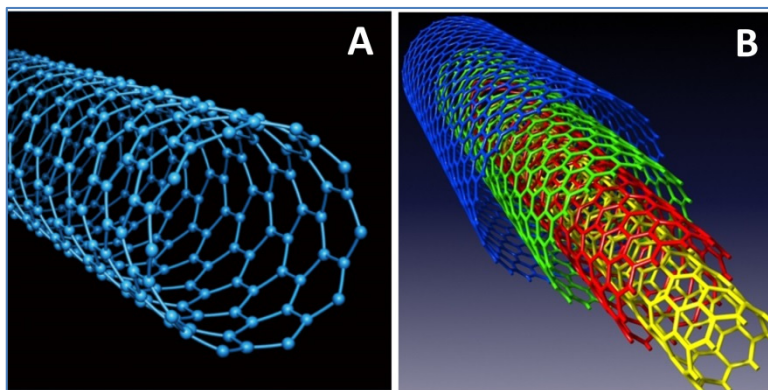
Τα ηλεκτρόδια **υαλώδους άνθρακα** χρησιμοποιούνται πολύ συχνά σε χημικούς αισθητήρες. Ο υαλώδης άνθρακας παρασκευάζεται κατά τη θέρμανση πολυακρυλονιτριλίου ή πολυμερών φαινόλης/φορμαλδεύδης στους 1000-3000 °C υπό πίεση και είναι υλικό που δεν γραφίτοποιείται ούτε στους 3000 °C. Μια παραλλαγή του είναι ο δικτυωτός υαλώδης άνθρακας (reticulated vitreous carbon), με τον οποίο παρουσιάζει στερεοχημικές ομοιότητες. Λόγω της θερμικής κατεργασίας κατά την παρασκευή του αποκτά μεγάλο πορώδες. Ο υαλώδης άνθρακας έχει πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες και σε αντίθεση με το γραφίτη, είναι σκληρός και δεν είναι διαπερατός από το νερό ή τους οργανικούς διαλύτες. Το ρεύμα υποβάθρου, η περιοχή πόλωσης και η κινητική των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων ποικίλλουν ανάλογα με τον καθαρισμό και την προκατεργασία του. Το ρεύμα υποβάθρου είναι γενικά λίγο μεγαλύτερο από αυτό του πολυκρυσταλλικού γραφίτη. Ο καθαρισμός της επιφάνειας των ηλεκτροδίων υαλώδους άνθρακα γίνεται εύκολα με λείανση σε ειδικά υφάσματα εμποτισμένα με αιώρημα αλουμίνας (Al_2O_3), βύθιση σε λουτρό υπερήχων και πλύσιμο

με νερό. Ανάλογα με την εφαρμογή τα ηλεκτρόδια μπορεί να υποστούν ακτινοβολήση με laser, θερμική και ηλεκτροχημική προκατεργασία με αποτέλεσμα την αύξηση της κινητικής, της εκλεκτικότητας και της ευαισθησίας των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων. Επίσης, χαρακτηριστικό αποτέλεσμα αυτών των επεξεργασιών είναι η μεταβολή του λόγου οξυγόνου/άνθρακα της επιφάνειας του ηλεκτροδίου (**Προδρομίδης 2013**).

Οι **ίνες άνθρακα ή ανθρακονήματα** (carbon fibres) παρασκευάζονται με καύση πολυακρυλονιτριλίου ή πίσσας στους 300 °C ή με καταλυτική αφυδρογόνωση βενζολίου σε θερμή επιφάνεια μετάλλου (Fe, Ni, Co). Και στις δύο περιπτώσεις το υλικό “εκτείνεται” μηχανικά και αποκτά τη μορφή νήματος. Η διάμετρος των ανθρακονημάτων κυμαίνεται από 0,1 ως 100 μm με την πλειονότητά τους να βρίσκεται στην περιοχή 5-25 μm. Το μεγάλο τους πλεονέκτημα είναι το μικρό μέγεθος, που τα καθιστά κατάλληλα για την κατασκευή μικροηλεκτροδίων και για in vivo αναλύσεις (**Προδρομίδης 2013**).

Οι **νανοσωλήνες άνθρακα** (carbon nanotubes) αποτελούν μια άλλη μορφή του άνθρακα. Η κατασκευή τους γίνεται με τρεις μεθόδους: 1) εκκένωση τόξου άνθρακα (arc-discharge), 2) απόθεση με παλμικό laser (laser ablation) και 3) χημική απόθεση ατμών θερμικά εξατμιζόμενων υδρογονανθράκων (chemical-vapor deposition) και διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: α) μονού τοιχώματος (single-walled carbon nanotubes, SWCNTs) όπου η διάμετρός τους κυμαίνεται από 0,4 nm μέχρι 1,0 nm και αποτελούνται από ένα κυλινδρικό σωλήνα άνθρακα αποτελούμενο από επαναλαμβανόμενα εξάγωνα γραφίτη (**Σχήμα 9-A**). β) πολλαπλού τοιχώματος (multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs) όπου αποτελούνται από επάλληλους ομόκεντρους κυλινδρικούς νανοσωλήνες άνθρακα, οι οποίοι απέχουν μεταξύ τους 0,3-0,4 nm. Η συνολική διάμετρός τους κυμαίνεται από 2 nm μέχρι και 100 nm (**Σχήμα 9-B**).

Από την ανακάλυψή τους το 1991 (**Iijima 1991**) μέχρι και σήμερα έχουν βρει εκτεταμένες εφαρμογές και αποτελούν το δομικό λίθο της νανοτεχνολογίας. Οι εξαιρετικές τους ιδιότητες, όπως η αντοχή στον εφελκυσμό, η καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα που είναι παραπλήσια εκείνης του χαλκού και επιτρέπουν τη διέλευση ρευμάτων πολύ μεγαλύτερης έντασης από τα συνηθισμένα, τους έχουν καταστήσει ιδιαίτερα ενδιαφέροντα ως υλικά κατασκευής ηλεκτροδίων.



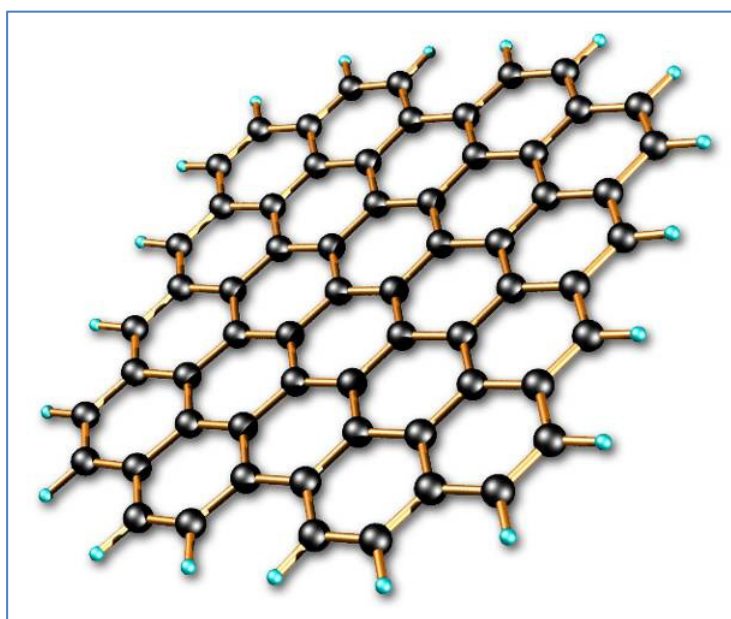
Σχήμα 9. Τρισδιάστατη αναπαράσταση νανοσωλήνων άνθρακα. Α) μονού τοιχώματος, Β) πολλαπλού τοιχώματος.

Το **γραφένιο** (graphene) (**Σχήμα 10**) είναι ένα φύλλο ατόμων άνθρακα που είναι διευθετημένα σε κυψελοειδή διάταξη και έχουν πάχος ίσο με ένα άτομο. Επειδή η τρίτη του διάσταση είναι ουσιαστικά ανύπαρκτη, το γραφένιο συνιστά το πρώτο δισδιάστατο κρυσταλλικό υλικό που απομόνωσε ο άνθρωπος. Ο γραφίτης συνιστά μια πολυστρωματική δομή από γραφένια τα οποία αλληλεπιδρούν ασθενώς μεταξύ τους (αυτός είναι ο λόγος που ο γραφίτης χρησιμοποιείται ως στερεό λιπαντικό). Αξίζει να σημειωθεί ότι ο κρύσταλλος γραφίτη με πάχος ενός χιλιοστού αποτελείται από περίπου 3 εκατομμύρια φύλλα γραφενίου.

Οι Α. Κ. Geim και Κ. Σ. Novoselov (**Novoselov et al. 2004**) (Βραβείο Νομπέλ Φυσικής 2010) με μια εξαιρετικά απλή μέθοδο απομόνωσαν φύλλα γραφενίου μέσω μηχανικής αποφλοίσωσης κρυσταλλικού γραφίτη με τη χρήση κολλητικής ταινίας και μελέτησαν τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού. Κατάφεραν με ενδεδειγμένες προσπάθειες να καταστεί το γραφένιο (για την ακρίβεια, το ίχνος του πάνω σε υπόστρωμα) ορατό με τη χρήση ενός απλού οπτικού μικροσκοπίου. Το γραφένιο έχει προσελκύσει το έντονο ενδιαφέρον της παγκόσμιας επιστημονικής κοινότητας εξαιτίας των εκπληκτικών ιδιοτήτων του, οι οποίες διαφέρουν εντυπωσιακά από τις αντίστοιχες των γνώριμων τρισδιάστατων υλικών. Για παράδειγμα, το ηλεκτρικό ρεύμα διαπερνά σχεδόν ανεμπόδιστο το εσωτερικό του έχοντας ηλεκτρική αγωγιμότητα μεγαλύτερη από εκείνη

του αργύρου (ασήμι), τη μεγαλύτερη γνωστή τιμή αγωγιμότητας σε θερμοκρασία δωματίου σήμερα· η ικανότητά του να άγει τη θερμότητα είναι εκπληκτική, καθώς είναι η μεγαλύτερη που έχει καταγραφεί πειραματικά· είναι αδιαπέραστο στα μόρια των αερίων και χημικά σταθερό. Το γραφένιο είναι πρακτικά διαφανές. Οι ιδιότητες αυτές το καθιστούν ιδανικό για υλικό τροποποίησης ή/και κατασκευής ηλεκτροδίων.

Στην οπτική περιοχή απορροφά μόνο το 2,3% του προσπίπτοντος φωτός. Ο αριθμός αυτός είναι στην ουσία ίσος με $\pi \cdot \alpha$, όπου π η γνωστή σταθερά του Αρχιμήδη και $\alpha (=1/137,036)$ η σταθερά λεπτής υφής που αποτελεί μέτρο της ισχύος της ηλεκτρομαγνητικής αλληλεπίδρασης. Το εν λόγω φαινόμενο αποτελεί ένα από τα λίγα στη φυσική στερεάς κατάστασης που εξαρτάται αποκλειστικά από θεμελιώδεις φυσικές σταθερές και όχι από παραμέτρους του υλικού.



Σχήμα 10. Δομή του γραφενίου.

Το γραφένιο αναμένεται να χρησιμοποιηθεί σε πληθώρα εφαρμογών και να αποτελέσει κύριο συστατικό καινοτόμων συσκευών και διατάξεων. Ήδη διεξάγεται εντατική έρευνα για την κατασκευή ταχύτερων και μικρότερης ενεργειακής κατανάλωσης τρανζίστορ από τα αντίστοιχα πυριτίου που χρησιμοποιούνται σήμερα. Η

ευκινησία των φορέων στο γραφένιο είναι εκατοντάδες φορές μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή στο πυρίτιο. Το μειονέκτημα όμως έγκειται ότι στο γραφένιο δεν υπάρχει ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας όπως στο πυρίτιο, με συνέπεια να μην μπορεί να βρεθεί εύκολα από την κατάσταση λειτουργίας (On) στην κατάσταση μη λειτουργίας (Off). Για τη δημιουργία ενεργειακού χάσματος έχει προταθεί η χρήση ταινιών γραφενίου με πλάτος μερικά νανόμετρα, καθώς και η χημική τροποποίηση του ανθρακικού δικτύου του γραφενίου με διάφορα μόρια. Για παράδειγμα, η αντίδραση του γραφενίου με ατομικό υδρογόνο οδηγεί σε ένα νέο κρυσταλλικό σύστημα με ηλεκτρονικό ενεργειακό χάσμα, το οποίο ονομάζεται γραφάνιο (graphane). Από την άλλη πλευρά, η απουσία ενεργειακού χάσματος στο γραφένιο επιτρέπει την απορρόφηση του φωτός σε μεγάλη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, ανοίγοντας μια τεράστια δυναμική για φωτονικές εφαρμογές. Επειδή το γραφένιο είναι διαφανές και ταυτόχρονα εμφανίζει μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα, είναι ιδιαίτερα ελκυστικό για την παραγωγή διαφανών αγωγίμων ηλεκτροδίων τα οποία απαιτούνται σε εφαρμογές όπως διάφανες οθόνες αφής, οθόνες υγρών κρυστάλλων, οργανικά φωτοβολταϊκά και δίοδοι.

1.9.3 Ηλεκτρόδια μετάλλων

Τα συνηθισμένα υλικά των ηλεκτροδίων μετάλλων είναι ο λευκόχρυσος, ο χρυσός, ο άργυρος και ο ανοξείδωτος χάλυβας. Τα ηλεκτρόδια μετάλλων χαρακτηρίζονται από εξαιρετικές ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες. Ένα από τα πλεονεκτήματά τους είναι η υψηλή τους αγωγιμότητα που έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση χαμηλών ρευμάτων υποβάθρου (χωρητικών). Η επιφάνεια των μεταλλικών ηλεκτροδίων τροποποιείται με διάφορους τρόπους, με πιο συνηθισμένο τον ηλεκτροπολυμερισμό. Σε ορισμένες περιπτώσεις τα ηλεκτρόδια μετάλλων εμφανίζουν καταλυτικές ιδιότητες. Πλεονέκτημα των ηλεκτροδίων αυτών αποτελεί και η ευκολία καθαρισμού τους που μπορεί να γίνει είτε ηλεκτροχημικά είτε μηχανικά με αιώρημα αλουμίνας ή διαμαντιού. Επίσης, οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις με στερεά ηλεκτρόδια ευγενών μετάλλων υποφέρουν από περιπλοκές που προκαλούνται από το σχηματισμό

οξειδωμένων υμενίων. Τα ηλεκτρόδια αυτά εξαιτίας του χαμηλού καθοδικού υπερδυναμικού, του υψηλότερου θορύβου κατά τη διάρκεια της ανάλυσης και της χαμηλής διαχωριστικής ικανότητας μεταξύ των κορυφών, δεν μπόρεσαν να θεωρηθούν αντάξια με αυτά του υδραργύρου (**Wang & Tian 1993; Bonfil & Kirowa-Eisner 2002**).

1.9.4 Ηλεκτρόδια βισμούθιου

Το 2000, εφευρέθηκε ένας νέος τύπος ηλεκτροδίων, τα ηλεκτρόδια λεπτού στρώματος βισμούθιου-ΗΛΣΒ (bismuth-film electrodes, BiFEs) που σχηματίζονται με απόθεση λεπτού υμενίου Bi πάνω σε κατάλληλη επιφάνεια. Το μεγάλο πλεονέκτημα του Bi σε σχέση με τον Hg είναι η χαμηλή τοξικότητα, ενώ τα ηλεκτρόδιά του παρουσιάζουν συγκρίσιμα αναλυτικά χαρακτηριστικά με αυτά του Hg. Αυτές οι ιδιότητες τα καθιστούν ιδανικά για τον προσδιορισμό ιχνοποσοτήτων μετάλλων με τη χρήση αναδιαλυτικής βολταμμετρίας.

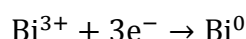
Η πιο κοινή τεχνική για το σχηματισμό στρώματος Bi, είναι η ηλεκτροαπόθεση πάνω σε διάφορες μορφές άνθρακα (όπως υαλώδη άνθρακα (**Wang et al. 2000; J Wang et al. 2001; Kefala et al. 2003**), πάστα γραφίτη (**Krolicka et al. 2003; Legeai & Vittori 2006**), πυρολυτικό γραφίτη (**Joseph Wang et al. 2001**), ηλεκτρόδια πλέγματος με μελάνες που περιέχουν άνθρακα (**Kirgöz et al. 2005; Lezi et al. 2012**), μίγματα εποξικού υλικού-άνθρακα (**Kruusma et al. 2004**), αδάμαντα επιμολυσμένο με βόριο (**Kachoosangi et al. 2007**), ίνες άνθρακα (**Wang et al. 2000; Baldrianova et al. 2006; Hočevan et al. 2002**) και μέταλλα (Cu, Au, Pt) (**Baldrianova et al. 2006; Hočevan et al. 2002**).

Το Bi είναι στερεό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (σημείο τήξης 271 °C) και αυτή η ιδιότητά του χρησιμοποιείται για τη δημιουργία στερεών ηλεκτροδίων Bi διαφορετικών μορφών. Μια ράβδος πολυκρυσταλλικού, μεταλλικού Bi μπορεί να θεωρηθεί ως το απλούστερο ηλεκτρόδιο Bi, αντίστοιχο του ΗΚΣΥ. Το πλεονέκτημα αυτού του ηλεκτροδίου είναι ότι δεν απαιτείται στάδιο επίστρωσης και ο καθαρισμός του μπορεί να γίνει με απλή λείανση. Το κύριο μειονέκτημά του είναι ότι στην ανοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία παρουσιάζονται φαρδιές κορυφές, εξαιτίας του φαινομένου της διάχυσης προς τη μάζα του Bi που υφίστανται τα μεταλλικά ιόντα. Μια παραλλαγή του παραπάνω

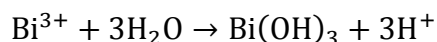
ηλεκτροδίου, είναι η ανάμιξη σκόνης μεταλλικού βισμούθιου με ρητίνες, μέσα σε γυάλινο σωλήνα και τήξη του μίγματος (**Zakharova et al. 2012**). Ηλεκτρόδια κατασκευάζονται επίσης και με ανάμιξη σκόνης Bi με αδρανή μέταλλα και στη συνέχεια τήξη του μίγματος (**Mikkelsen & Schrøder 2000**).

Υπάρχουν δύο τεχνικές ηλεκτροαπόθεσης Bi πάνω στην αγωγίμη επιφάνεια.

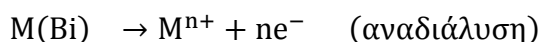
- 1) Στην πρώτη τεχνική (*ex-situ* ηλεκτραπόθεση) η ηλεκτροαπόθεση γίνεται σε ένα διάλυμα που περιέχει ιόντα Bi(III), σύμφωνα με την αντίδραση:



Όταν δημιουργηθεί το στρώμα Bi, το ηλεκτρόδιο μεταφέρεται στο διάλυμα που πρόκειται να αναλυθεί. Μικροσκοπική ανάλυση του στρώματος Bi με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) δείχνει ότι το υμένιο δεν είναι ομογενές και οι συνθήκες ηλεκτραπόθεσης του Bi επηρεάζουν την ποιότητα του σχηματιζόμενου υμενίου. Αρχικά, το διάλυμα πρέπει να είναι όξινο, διότι τα ιόντα Bi(III) υδρολύονται σε ουδέτερα ως μέτρια αλκαλικά pH, σύμφωνα με την αντίδραση:



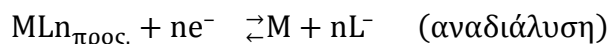
Το δυναμικό απόθεσης συνήθως κυμαίνεται μεταξύ $-0,50 \text{ V}$ έως $-1,20 \text{ V}$, η περιεκτικότητα σε ιόντα Bi(III) μεταξύ $5\text{-}200 \text{ mg L}^{-1}$ και ο χρόνος επίστρωσης μεταξύ $1\text{-}8 \text{ min}$. Σε πιο αρνητικά δυναμικά από $-1,20 \text{ V}$, σχηματίζονται μεγάλα συσσωματώματα Bi και το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας του άνθρακα παραμένει γυμνό, με αποτέλεσμα να ευνοείται η έκλυση υδρογόνου (**Guzsvány et al. 2006**). Μετά το σχηματισμό του υμενίου, το ηλεκτρόδιο βυθίζεται στο προς ανάλυση διάλυμα. Στην περίπτωση της ανοδικής αναδιαλυτικής βολταμετρίας, το Bi σχηματίζει κράματα με πολλά μέταλλα (όπως Pb, Cd, Zn) σύμφωνα με την αντίδραση:



όπου: M^{n+} είναι το προς ανάλυση ιόν,

$\text{M}(\text{Bi})$ είναι το κράμα του βισμούθιου με το μέταλλο.

Το Bi παρουσιάζει και προσροφητικές ιδιότητες. Έτσι, στην περίπτωση της προσροφητικής αναδιαλυτικής βολταμμετρίας, τα κατιόντα των προς ανάλυση μετάλλων συμπλέκονται με κάποια εκλεκτικά οργανικά αντιδραστήρια:



όπου: M^{n+} είναι το μεταλλικό ιόν

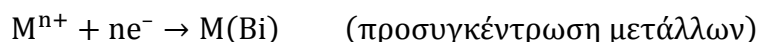
L^- είναι το τασενεργό συμπλεκτικό αντιδραστήριο

$MLn_{\text{διαλ.}}$ είναι το σύμπλοκο στο διάλυμα

$MLn_{\text{προς.}}$ είναι το προσροφημένο σύμπλοκο

Τα ηλεκτρόδια βισμούθιου, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για πολλαπλές μετρήσεις, στο ίδιο διάλυμα. Γι' αυτό πρέπει να μεσολαβεί στάδιο καθαρισμού πριν από κάθε νέα μέτρηση, ώστε να αποφεύγονται φαινόμενα μνήμης. Στην περίπτωση της ανοδικής αναδιαλυτικής βολταμμετρίας το στάδιο του καθαρισμού γίνεται σε αρνητικότερο δυναμικό από το δυναμικό οξείδωσης του Bi και θετικότερο δυναμικό από το δυναμικό οξείδωσης των προς ανάλυση μεταλλικών ιόντων (από 10 s έως 30 s στα $-0,30$ V έως $-0,40$ V σε αναδευόμενο διάλυμα). Στην περίπτωση της προσροφητικής αναδιαλυτικής βολταμμετρίας, το στάδιο καθαρισμού γίνεται σε αρνητικότερα δυναμικά από το δυναμικό αναγωγής των συμπλεγμένων ιόντων.

- 2) Η δεύτερη τεχνική (*in-situ* ηλεκτραπόθεση) χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά σε συνδυασμό με την ανοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία. Βασίζεται στη προσθήκη ιόντων Bi(III) συγκέντρωσης 400-1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ στο προς ανάλυση διάλυμα και στην δημιουργία ενός υμενίου μεταλλικού βισμούθιου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου κατά τη διάρκεια της ανάλυσης. Εδώ πραγματοποιούνται ταυτόχρονα οι εξής αντιδράσεις:



Στην τεχνική αυτή, πρέπει η συγκέντρωση των ιόντων Bi(III) να είναι σημαντικά μεγαλύτερη (τουλάχιστον κατά 10 φορές) από τη συγκέντρωση του αναλύτη, ώστε να αποφεύγονται φαινόμενα κορεσμού. Παρ' όλα αυτά, σε αρκετές εργασίες έχει αποδειχθεί ότι η χρήση χαμηλότερων συγκεντρώσεων ιόντων Bi(III) οδηγεί σε μεγαλύτερη ευαισθησία (**Królicka et al. 2002; Wang 2005**). Μετά το τέλος της κάθε μέτρησης, το εναπομείναν υμένιο απομακρύνεται από το ηλεκτρόδιο, εφαρμόζοντας δυναμικό θετικότερο από το δυναμικό οξείδωσης του βισμούθιου (για 30 s περίπου σε δυναμικό 0,00 V έως +0,30 V).

Άλλοι τύποι ηλεκτροδίων Bi μπορούν να κατασκευαστούν με ανάμιξη κόκκων Bi με πάστα άνθρακα ή με ανάμιξη πάστας άνθρακα ή γραφίτη με άλατα ή οξείδια Bi(III) όπως Bi₂O₃, Bi(NO)₃ και κιτρικό βισμούθιο (**Castaneda et al. 2005; Joseph Wang et al. 2001; Lezi et al. 2012**). Στις περιπτώσεις αυτές, σε αρνητικά δυναμικά (περίπου -1,00 V), οι ενώσεις Bi(III) ανάγονται σε μεταλλικό Bi σχηματίζοντας έτσι υμένιο στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Οι αισθητήρες αυτοί είναι απλοί στην κατασκευή τους, παρουσιάζουν όμως μικρή γραμμική περιοχή στην ανοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία.

Τα ηλεκτρόδια Bi μπορούν να επικαλυφθούν με διάφορα πολυμερή, όπως είναι το Nafion, που εμποδίζουν την προσρόφηση μεγαλομορίων και σε ορισμένες περιπτώσεις αυξάνουν την εκλεκτικότητα και την ευαισθησία της μεθόδου (**Kefala et al. 2004; Gouveia-Caridade et al. 2006; Dimovasilis & Prodromidis 2013; Malakhova et al. 2007; Adamovski et al. 2006; Lee et al. 2007; Adraoui et al. 2007**).

1.9.4.1. Αναλυτικά χαρακτηριστικά ηλεκτροδίων βισμούθιου

Το Bi είναι στοιχείο φιλικό προς το περιβάλλον, με χαμηλή τοξικότητα και ευρεία φαρμακευτική χρήση. Τα ηλεκτρόδια Bi παρουσιάζουν υψηλή επαναληψιμότητα μεταξύ των μετρήσεων, καλό διαχωρισμό μεταξύ γειτονικών κορυφών, υψηλό υπερδυναμικό αναγωγής ιόντων υδρογόνου και ευρεία περιοχή πόλωσης. Επίσης, το Bi μπορεί και σχηματίζει κράματα με αρκετά βαρέα μέταλλα, όπως Pb, Cd, Tl, Sb, In, Ga. Το σημαντικότερο μειονέκτημα των ηλεκτροδίων Bi, συγκρινόμενα με τα ηλεκτρόδια Hg,

είναι ότι το Bi οξειδώνεται ευκολότερα, με αποτέλεσμα η ανοδική περιοχή μέτρησης των ηλεκτροδίων Bi να είναι περιορισμένη. Το καθοδικό όριο καθορίζεται από το δυναμικό αναγωγής του υδρογόνου και δε διαφέρει από αυτό του Hg κάτω από τις ίδιες συνθήκες^{7,35}. Επομένως το δυναμικό εύρος εργασίας για τα ηλεκτρόδια Bi είναι ελαφρώς μικρότερο από αυτό των ηλεκτροδίων υδραργύρου.

Το pH του διαλύματος επηρεάζει σημαντικά το δυναμικό οξείδωσης και αναγωγής του Bi. Το καθοδικό όριο μετατοπίζεται σε περισσότερο αρνητικά δυναμικά σε αλκαλικά διαλύματα, ενώ θετικότερο ανοδικό όριο επιτυγχάνεται σε όξινα διαλύματα (**Πίνακας 3**).

Πίνακας 3. Ανοδικά και καθοδικά όρια ηλεκτροδίων βισμούθιου σε πάστα άνθρακα, σε διάφορες τιμές pH.

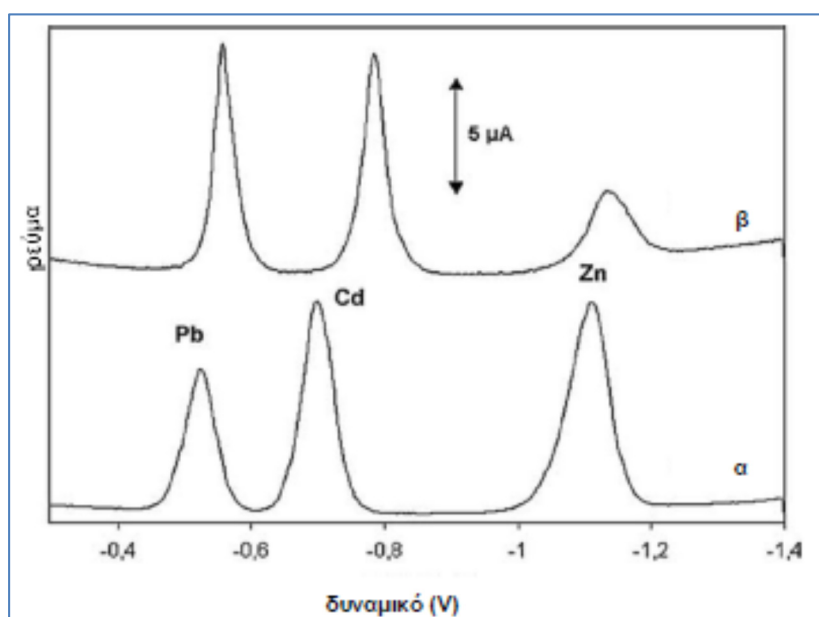
Διάλυμα	pH	Ανοδικό όριο (V)	Καθοδικό όριο (V)	Εύρος δυναμικού (V)
0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄	1,00	-0,05	-1,05	1,10
0,2 mol L ⁻¹ CH ₃ COOH- CH ₃ COONa	4,24	-0,25	-1,25	1,00
0,1 mol L ⁻¹ NaOH	12,17	-0,55	-1,55	1,00

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα των ηλεκτροδίων Bi, τα οποία παρασκευάζονται με *in-situ* ηλεκτραπόθεση, είναι η δυνατότητα χρήσης τους σε ισχυρά αλκαλικά διαλύματα, μιας και τα ιόντα Bi(III) σχηματίζουν σταθερά διαλυτά σύμπλοκα με τα ιόντα OH⁻. Αντίθετα τα ηλεκτρόδια του υδραργύρου σε αυτές τις συνθήκες δεν ενδείκνυνται, αφού τα ιόντα Hg(II) υδρολύονται τόσο σε ασθενή όσο και σε και ισχυρά αλκαλικά διαλύματα. Επιπλοκές στη χρήση ηλεκτροδίων Bi εμφανίζονται όταν:

- 1) Γίνει προσρόφηση ανεπιθύμητων τασενεργών συστατικών στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.
- 2) Σχηματίζονται διαμεταλλικές ενώσεις του αναλύτη με άλλα ιόντα.
- 3) Συμβεί αλληλοεπικάλυψη μεταξύ γειτονικών κορυφών.
- 4) Γίνει σταδιακή διάβρωση του στρώματος Bi.

Στην πρώτη περίπτωση το ηλεκτρόδιο παρουσιάζει ασταθή συμπεριφορά και χαμηλή ευαισθησία. Η επικάλυψη, όμως, του ηλεκτροδίου του Bi με πολυμερή υλικά (όπως το Nafion) βελτιώνει τη συμπεριφορά παρουσία τασενεργών (**Mikkelsen & Schrøder 2000; Castaneda et al. 2005; J Wang et al. 2001; Kefala et al. 2004; Gouveia-Caridade et al. 2006; Adamovski et al. 2006; Lee et al. 2007**). Χαρακτηριστικό παράδειγμα σχηματισμού διαμεταλλικής ένωσης, είναι η παρουσία Cu(II) κατά τον προσδιορισμό Pb(II), όπου σχηματίζεται διαμεταλλική ένωση Cu-Pb και μειώνεται το αναλυτικό σήμα του Pb. Με την προσθήκη σιδηροκυανιούχων ιόντων γίνεται συμπλοκοποίηση του Cu(II) και το πρόβλημα επιλύεται (**Lezi et al. 2012**). Παρόμοια δυσκολία υπάρχει και στον προσδιορισμό Zn(II), όπου και εδώ σχηματίζεται διαμεταλλική ένωση Zn-Cu. Η προσθήκη ιόντων Ga(III) έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ισχυρότερης διαμεταλλικής ένωσης Cu-Ga που οδηγεί έτσι στην απελευθέρωση του Zn.

Η αλληλοεπικάλυψη μεταξύ των κορυφών είναι ένα σημαντικό πρόβλημα για την αναδιαλυτική βολταμμετρία. Στα ηλεκτρόδια Bi υπάρχει καλύτερος διαχωρισμός μεταξύ των κορυφών Cd και Pb, από ότι στην περίπτωση των ηλεκτροδίων του υδραργύρου. Για τον καλύτερο διαχωρισμό μεταξύ των κορυφών Tl και Cd γίνεται προσθήκη EDTA, πριν τον προσδιορισμό των ιόντων Tl, με αποτέλεσμα τη συμπλοκοποίηση του Cd(II) (**Prior et al. 2007; Jorge et al. 2007; Tarasova 2007; Charalambous & Economou 2005**).



Σχήμα 11. Συγκριτικά βολταμμογραφήματα για ηλεκτρόδια Hg (α) και Bi (β) σε υαλώδη άνθρακα με *in-situ* εναπόθεση Bi. Το διάλυμα περιέχει Zn(II), Cd(II), Pb(II) $25 \mu\text{g L}^{-1}$ το καθένα σε ρυθμιστικό διάλυμα $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$, pH 4,5.

Είναι γνωστό ότι, στην καθοδική βολταμμετρία το διαλυμένο οξυγόνο εμφανίζει φαρδιές αναγωγικές κορυφές, οι οποίες μπορούν να επικαλύψουν τις κορυφές του αναλύτη. Τα ηλεκτρόδια Bi δεν είναι τόσο ευαίσθητα στη αναγωγή του οξυγόνου, όσο τα ηλεκτρόδια υδραργύρου και έτσι συνήθως δε χρειάζεται απαέρωση του διαλύματος (*Chatzitheodorou et al. 2004; Hutton et al. 2004*). Τα ηλεκτρόδια Bi διαθέτουν μεγαλύτερη μηχανική σταθερότερα από αυτά του υδραργύρου δεδομένου ότι η εναπόθεση του Bi δημιουργεί στερεό υμένιο στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, ενώ το υμένιο του υδραργύρου αποτελείται από μικροσταγόνες υγρού Hg. Αυτό έχει ως συνέπεια τα ηλεκτρόδια του Bi να μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως περιστρεφόμενα ηλεκτρόδια και να μπορούν να συνδυαστούν ευκολότερα με συστήματα ροής.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΑΖΙΚΗΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ανάπτυξη των αμπερομετρικών αισθητήρων τα τελευταία χρόνια οδήγησε την έρευνα προς την κατεύθυνση της κατασκευής ηλεκτροδίων μαζικής παραγωγής, μικρού μεγέθους και μιας χρήσης. Τα ηλεκτρόδια αυτού του τύπου χαρακτηρίζονται ως ηλεκτρόδια επίστρωσης και στηρίζονται σε επιστρώσεις αγώγιμων, ημιαγώγιμων ή μονωτικών υλικών με διάφορες τεχνικές. Η κατασκευή τους στηρίζεται βασικά σε δύο τεχνολογίες:

1. Την **τεχνολογία λεπτής επίστρωσης ή λεπτού φιλμ** (thin film technology). Η τεχνολογία αυτή, βάσει της οποίας προκύπτουν ηλεκτρόδια με επιστρώσεις πάχους $<5 \mu\text{m}$, εφαρμόζεται σε τεχνικές, όπως μικρολιθογραφία, εξάτμιση υπό κενό, καθοδικής ιοντοβολής (sputtering), χημική απόθεση μέσω ατμών (chemical vapor deposition).
2. Την **τεχνολογία παχείας επίστρωσης ή παχέος φιλμ** (thick film technology). Για την τεχνολογία παχείας επίστρωσης (πάχους $>5 \mu\text{m}$) εφαρμόζεται κυρίως η τεχνική εκτύπωσης ηλεκτροδίων μέσω πλέγματος (screen printing).

2.2 ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ ΜΕΣΩ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ

Η τεχνική εκτύπωσης μέσω πλέγματος στηρίζεται στην τεχνολογία «παχείας» επίστρωσης και χρησιμοποιείται στη μαζική παραγωγή ηλεκτροδίων σε βιομηχανική

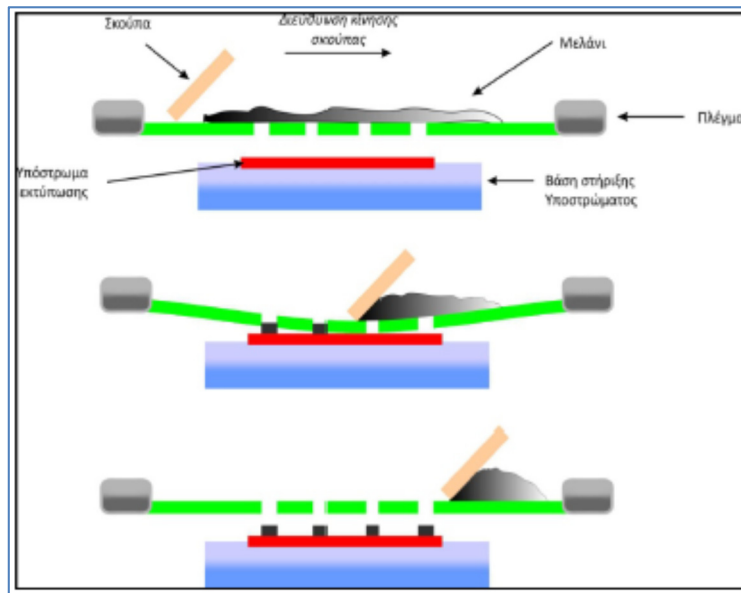
κλίμακα αλλά και σε μεμονωμένα εργαστήρια. Το υλικό (μελάνι, ink) εκτύπωσης βρίσκεται σε μορφή παχύρρευστου γαλακτώματος κατάλληλου ιξώδους. Πρόκειται για ένα θιξοτροπικό υλικό, υλικό δηλαδή το οποίο υπό πίεση γίνεται ρευστό και επανέρχεται στην αρχική του φυσική κατάσταση μετά την παύση της ασκούμενης 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 **(Προδρομίδης 2013; Κωστάκη 2011)**.

2.2.1 Διαδικασία εκτύπωσης

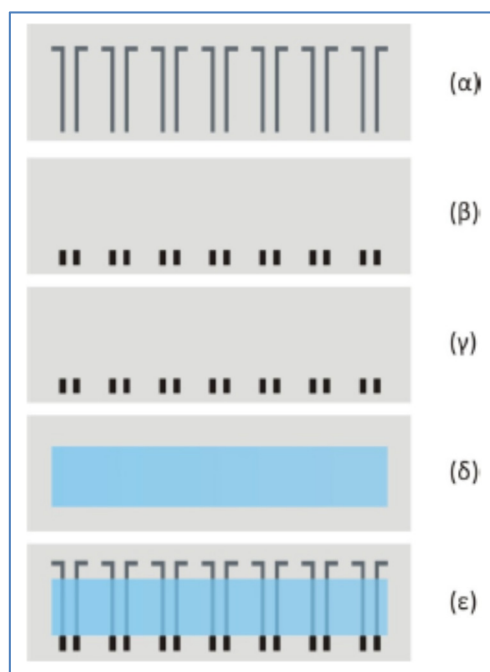
Η διαδικασία εκτύπωσης ξεκινά με την τοποθέτηση του κατάλληλου πλέγματος επάνω από το υπόστρωμα στο οποίο θα γίνει η εκτύπωση. Το μέγεθος και το σχήμα της εκτύπωσης καθορίζεται από το πλέγμα. Η περιοχή του πλέγματος που λειτουργεί ως εκμαγείο είναι πορώδης, ενώ η υπόλοιπη επιφάνεια είναι συμπαγής (τυφλή). 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.

Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 12**, 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 αλλά κυρίως με το κενό, το οποίο δημιουργείται στο κέντρο της βάσης.

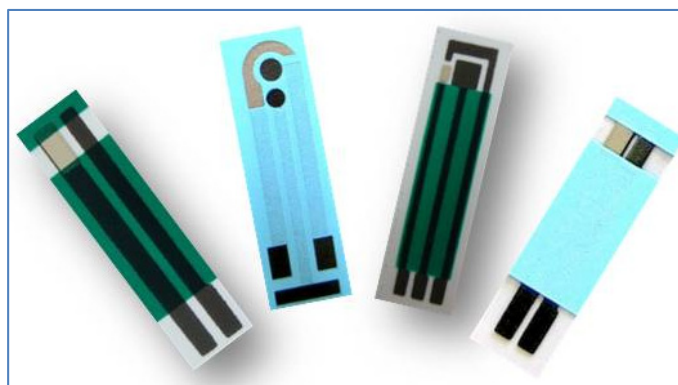


Σχήμα 12. Διαδικασία εκτύπωσης.



Σχήμα 13. Πλέγματα για την εκτύπωση συστοιχίας ηλεκτροδίων. (α) αγώγιμη στρώση αργύρου, (β) στρώση γραφίτη (overlay rad), (γ) στρώση ενεργής επιφάνειας ηλεκτροδίου εργασίας, (δ) μονωτική στρώση και (ε) τελική εμφάνιση.

Τα εκτυπωμένα ηλεκτρόδια αποτελούνται συνήθως από τέσσερις στρώσεις (**Σχήμα 13**). 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 14**.



Σχήμα 14. Σχηματική αναπαράσταση διαφόρων συστοιχιών 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 μίγματα 2-3% αιθυλικής κυτταρίνης σε 2-βουτοξυοξικό αιθυλεστέρα (w/v) με λεπτόκοκκη σκόνη γραφίτη, ο οποίος περιέχει σε αναλογία περίπου 5% w/w το χημικό τροποποιητή. Η αναλογία του πολυμερούς με τον τροποποιημένο γραφίτη είναι περίπου 2+1 (w/w). Στην περίπτωση βιομορίων (ένζυμα, αντισώματα κ.λπ.) ενδείκνυται η χρήση 2-3% υδροξυ-αιθυλικής 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.

2.2.2 Πλέγματα εκτύπωσης

2.2.2.1 Υλικά κατασκευής πλαισίων

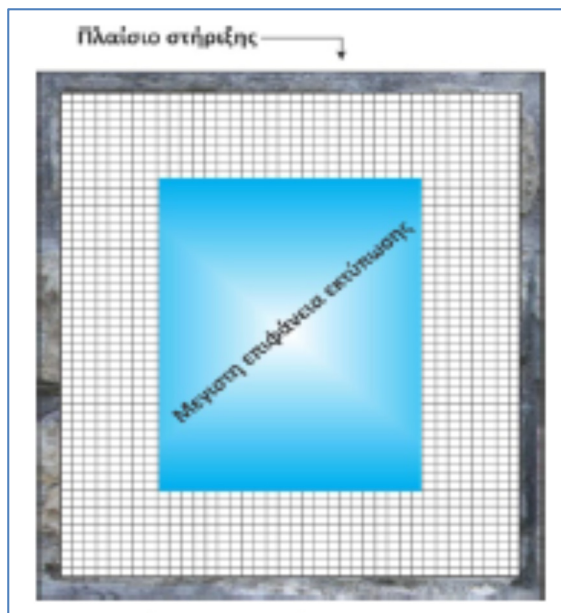
Συνήθως χρησιμοποιούνται μεταλλικά ή ξύλινα πλαίσια, λόγω όμως της μικρής διαφοράς στο κόστος των παραπάνω υλικών, τα μεταλλικά πλαίσια, τα οποία εμφανίζουν μεγαλύτερη μηχανική αντοχή (σκέβρωμα) χρησιμοποιούνται κατά κόρον.



Σχήμα 15. 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 16**, 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 $\frac{2}{3}$ της επιφάνειας του πλαισίου.



Σχήμα 16. Καθορισμός μέγιστης επιφάνειας εκτύπωσης.

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.

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.

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

- 1) Νάιλον (Nylon)
- 2) Πολυεστέρας (polyester)
- 3) 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:

Πίνακας 4. Μηχανικές ιδιότητες ανάλογα με το υλικό κατασκευής.

Ιδιότητες \ Υλικό	Νάιλον	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

2.2.2.2 Κανόνες επιλογής 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 όπως φαίνονται στον **Πίνακα 5**.

Πίνακας 5. Τυπικές τιμές mesh για διάφορα είδη εκτύπωσης.

Κατηγοριοποίηση	Τυπικό mesh	Υλικό κατασκευής πλέγματος	
		Νάilon 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

2.2.3 Το σάρωθρο

Οι λειτουργίες του σαρώθρου είναι οι εξής:

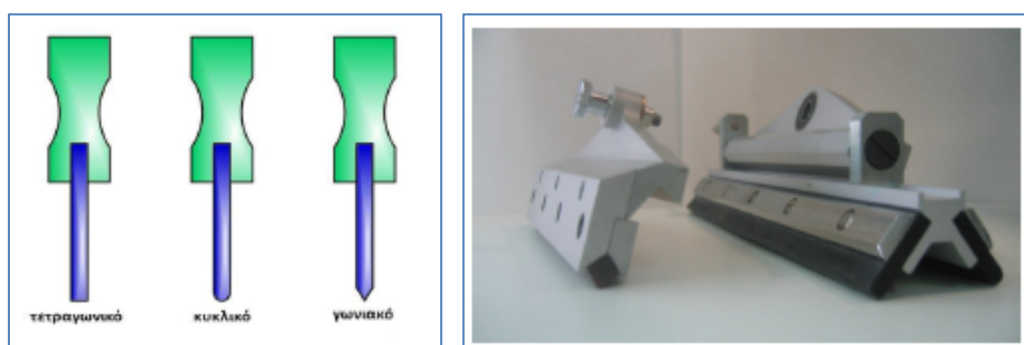
- 1) Να φέρει σε στενή επαφή το πλέγμα με το υπόστρωμα.
- 2) Να πιέζει το μελάνι ώστε να περάσει μέσα από τις οπές του πλέγματος.
- 3) Να ελέγχει το ρυθμό παροχής του μελανιού μέσω του πλέγματος.

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 εκτύπωσης. Επίσης, το υλικό

του σαρώθρου θα πρέπει να παραμένει αναλλοίωτο 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 $0,2-0,5 \text{ Kg cm}^{-1}$ του μήκους του σαρώθρου, ενώ η ταχύτητα μετακίνησης του μεταξύ $25-300 \text{ mm s}^{-1}$. 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).

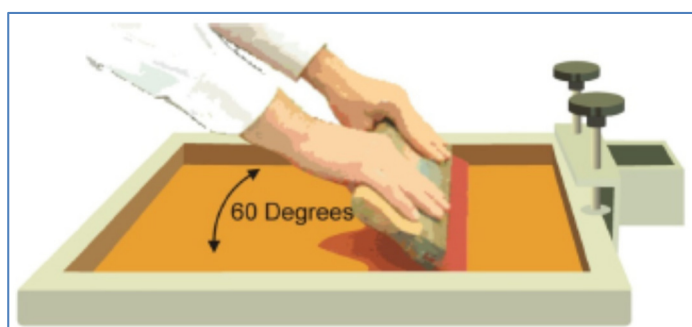
Το μήκος του σαρώθρου θα πρέπει να είναι τέτοιο ώστε να πιέζει την επιφάνεια εκτύπωσης ομοιόμορφα. Δεδομένου ότι στα άκρα του σαρώθρου η πίεση είναι μικρότερη, το βέλτιστο μήκος του καθορίζεται από το mesh, την πίεση, το κενό εκτύπωσης, τη σκληρότητα του και την απόσταση της επιφάνειας εκτύπωσης από 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.

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



Σχήμα 17. Α) Γεωμετρία σαρώθρου. Β) Διάφοροι τύποι σαρώθρων.

Η γωνία κλίσης του σαρώθρου ως προς το επίπεδο του πλέγματος, σε συνδυασμό με την ταχύτητα μετακίνησής του, καθορίζουν το χρόνο που απαιτείται για το γέμισμα των οπών του πλέγματος με το μελάνι. Μειώνοντας τη γωνία χρήσης μειώνεται και η δύναμη που εφαρμόζεται στο μελάνι, με αποτέλεσμα το τελευταίο να μην απλώνεται σωστά. Αντίθετα, αύξηση της γωνίας χρήσης επηρεάζει σημαντικά την ελαστικότητα του σαρώθρου και ως εκ τούτου την ποιότητα εκτύπωσης. Η σωστή γωνία χρήσης προκύπτει από το συνδυασμό των παραπάνω παραμέτρων.



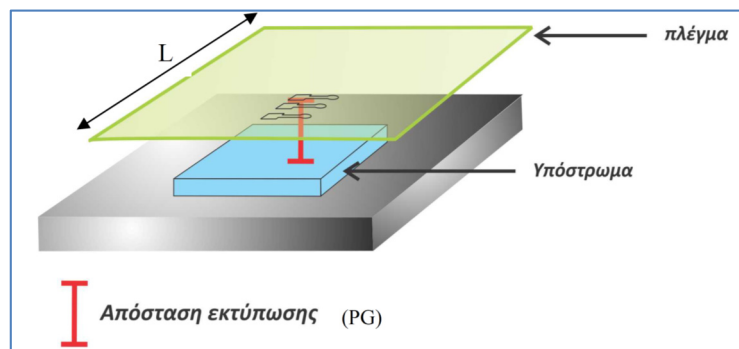
Σχήμα 18. Γωνία κλίσης σαρώθρου.

Πρακτικά, μια γωνία 60° (**Σχήμα 18**) μοιρών, που μετά την εφαρμογή πίεσης μειώνεται περίπου τις 45° , δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα στην πλειοψηφία των εφαρμογών. Για να αυξήσουμε το χρόνο καλής λειτουργίας του σαρώθρου θα πρέπει να αποφεύγεται η απομάκρυνση του μελανιού με αιχμηρά εργαλεία, τα οποία φθείρουν την επιφάνειά του, η διατήρησή του επί ώρες μέσα σε διαλύτη και η παραμονή του στο

μηχάνημα μετά τη χρήση. Το υλικό είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό αλλά οι φθορές που δε διακρίνονται με γυμνό μάτι είναι ικανές να αλλοιώσουν το αποτέλεσμα της εκτύπωσης.

2.2.4 Απόσταση εκτύπωσης

Η απόσταση εκτύπωσης ορίζεται από την απόσταση (Print Gap, PG) μεταξύ της κάτω όψης του πλέγματος και της επιφάνειας εκτύπωσης (**Σχήμα 19**).



Σχήμα 19. Απόσταση εκτύπωσης (PG).

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 6**. 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.

Πίνακας 6. Υπολογισμός απόστασης εκτύπωσης.

	Ανοξείδωτος χάλυβας	Πολυεστέρας	Νάιλον
PG	$L \times 0,004$	$L \times 0,006$	$L \times 0,010$

2.2.5 Υλικά εκτύπωσης

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 (SiO_2) 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 το 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 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
- Να διέρχεται εύκολα μέσω των οπών του πλέγματος
- Να απομακρύνεται εύκολα από το πλέγμα
- Να ρέει εύκολα όταν απλώνεται από το σάρωθρο πάνω στο πλέγμα
- 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 παρουσιάζεται στο **Σχήμα 20**.



Σχήμα 20. (α) Σωστή και (β), (γ) λάθος ροή μελανιού.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΤΕΧΝΙΚΗ SOL-GEL

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

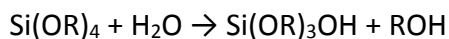
Ο όρος «sol-gel» αποδίδεται σε όλες τις διεργασίες κατά τις οποίες ένα διάλυμα (sol) μετατρέπεται σε μία άκαμπτη πορώδες μάζα, δηλαδή μία γέλη ή αλλιώς πηκτή (gel). Δηλαδή είναι μία διαδικασία κατά την οποία σχηματίζονται μεγάλα ανόργανα πολυμερή.

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα διαδικασίας sol-gel είναι η αντίδραση του $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ με αιθανόλη και νερό. Αυτά τα τρία αντιδραστήρια σχηματίζουν ένα διάλυμα μίας φάσης το οποίο περνάει μέσω μίας sol-gel μετάβασης σε ένα άκαμπτο σύστημα δύο φάσεων, το οποίο αποτελείται από ένα στερεό οξείδιο του πυριτίου (SiO_2) στους πόρους του οποίου εμπεριέχεται ο διαλύτης.

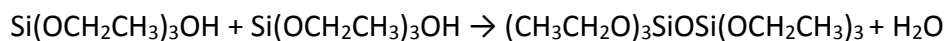
Ως Sols ορίζονται οι διασπορές κολλοειδών σωματιδίων (μεγέθους από 1-100 nm) σε ένα υγρό. Το Gel είναι ένα διασυνδεδεμένο άκαμπτο δίκτυο που εμπεριέχει πόρους διαστάσεων της τάξεως μικρότερων των μικρομέτρων και πολυμερικές αλυσίδες των οποίων το μέσο μήκος είναι μεγαλύτερο από ένα μικρόμετρο.

3.2 ΠΟΡΕΙΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ SOL-GEL

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την sol-gel διαδικασία είναι η υδρόλυση και ο πολυμερισμός ενός αλκοξειδίου του πυριτίου $[\text{Si}(\text{OR})_4]$. Η υδρόλυση συμβαίνει όταν το οργανοσιλοξάνιο και το νερό αναμιχθούν με έναν κατάλληλο διαλύτη (που να διαλύει και τα δύο συστατικά) που συνήθως είναι η αιθανόλη ή η μεθανόλη.



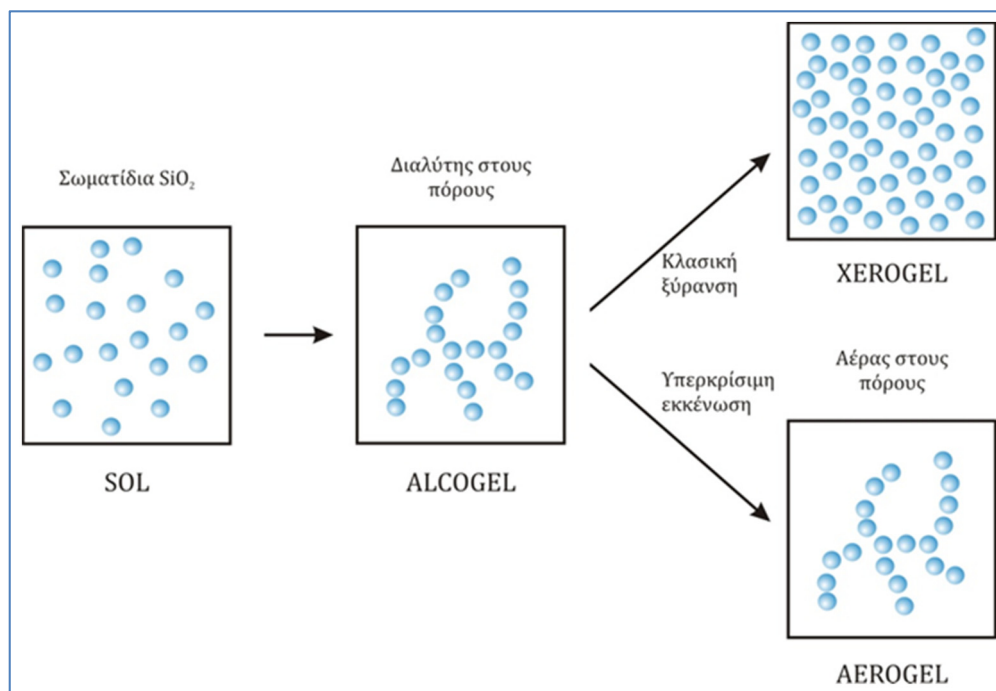
Τα ενδιάμεσα προϊόντα που υπάρχουν λόγω της μερικής υδρόλυσης αποτελούνται από μόρια που εμπεριέχουν ομάδες Si-OH, τα οποία ονομάζονται σιλανόλες. Η πλήρης αντίδραση του Si(OR)₄ σε Si(OH)₄ θα απέδιδε το πυριτικό οξύ αλλά στην πραγματικότητα δεν υφίσταται πλήρης υδρόλυση. Αντ' αυτού, μπορεί να συμβεί συμπύκνωση μεταξύ δύο σιλανολών ή μίας σιλανόλης και μίας αλκόξυ ομάδας προς το σχηματισμό ενός γεφυρωμένου οξυγόνου ή μίας ομάδας σιλοξάνης (–Si–O–Si–) με ταυτόχρονη απομάκρυνση μορίων νερού ή αλκόξυ ομάδας. Ένα παράδειγμα συμπύκνωσης ανάμεσα σε δύο σιλανόλες με ταυτόχρονη απομάκρυνση νερού είναι το ακόλουθο:



Στη συνέχεια, η υδρόλυση του (CH₃CH₂O)₃SiOSi(OCH₂CH₃)₃ θα οδηγήσει για παράδειγμα στο σχηματισμό του (CH₃CH₂O)₂–Si(OH)–O–Si–(OCH₂CH₃)₃ το οποίο μπορεί να υποστεί με τη σειρά του και άλλον πολυμερισμό κ.ο.κ..

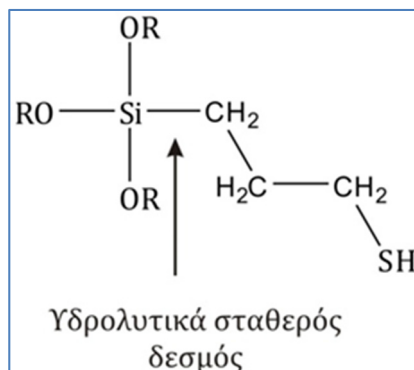
Οι αντιδράσεις υδρόλυσης και πολυμερισμού μπορούν να ξεκινήσουν ταυτόχρονα σε διαφορετικά μόρια Si(OR)₄ και νερού στο διάλυμα καθώς αναμιγνύονται τα δύο κύρια συστατικά του διαλύματος. Όταν ένας επαρκής αριθμός διασυνδεόμενων Si–O–Si δεσμών σχηματίζεται σε μία περιοχή του διαλύματος, τότε οι δεσμοί αλληλεπιδρούν συνεργατικά σχηματίζοντας κολλοειδή σωματίδια ή όπως αλλιώς ονομάζονται, sol. Με την πάροδο του χρόνου, τα κολλοειδή σωματίδια και τα συμπυκνωμένα πυρίτια είδη ενώνονται μεταξύ τους σχηματίζοντας ένα δίκτυο τριών διαστάσεων. Στη κατάσταση ζελατινοποίησης (σχηματισμός πηκτής), το ιξώδες αυξάνει απότομα, και ως αποτέλεσμα αυτού του φαινομένου έχουμε το σχηματισμό πηκτής. Το προϊόν αυτής της διαδικασίας κατά τη μετατροπή sol-gel ονομάζεται alcogel. Αφού τελειώσει η μετατροπή sol-gel, τότε ο διαλύτης μπορεί να απομακρυνθεί. Ανάλογα με τον τρόπο απομάκρυνσης του διαλύτη έχουμε διαφορετικά προϊόντα. Αν ο διαλύτης απομακρυνθεί με κλασική ξήρανση, όπως για παράδειγμα εξάτμιση, το παραγόμενο προϊόν ονομάζεται xerogel (**Σχήμα 21**). Εάν η απομάκρυνση του διαλύτη γίνει σε υψηλή θερμοκρασία (υπερκρίσιμη εκκένωση) τότε το προϊόν ονομάζεται aerogel (**Σχήμα 21**). Σε

αυτή τη περίπτωση το παραγόμενο aerogel έχει πολύ χαμηλή πυκνότητα και πολύ καλές θερμικές μονωτικές ιδιότητες ιδιαίτερα αν τοποθετηθεί ανάμεσα σε πλάκες ύαλου και εκκενωθεί. Τα xerogels είναι πιο πυκνά από τα aerogels, έχουν μεγάλες περιοχές επιφάνειας και είναι συχνά μικροπορώδη. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποστρώματα καταλυτών, ως ιοντικοί αγωγοί (εάν τους γίνει εισαγωγή κατάλληλων προσμίξεων) και ως πρόδρομα υλικά για ένα μεγάλο φάσμα γυαλιών, κεραμικών, επιστρωμάτων, υμενίων και ινών, ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής τους.



Σχήμα 21. Σχηματισμός *alcogels*, *xerogels* και *aerogels*.

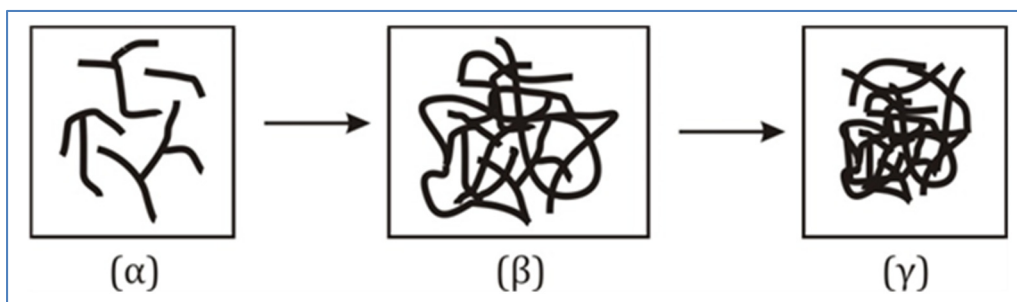
Υπάρχουν όμως και περιπτώσεις δεσμών που δεν υδρολύονται. Οι δεσμοί άνθρακα–πυριτίου είναι σταθεροί και δεν διασπώνται (**Σχήμα 22**). Έτσι η αλκυλο ομάδα παραμένει συνδεδεμένη με το πυρίτιο και το μόριο ακολουθεί το σχηματισμό gel όπως έχει, με τη μόνη διαφορά ότι αναπτύσσεται μόνο προς τρεις κατευθύνσεις. Υπάρχει όμως η δυνατότητα προσθήκης ενός οργανοσιλοξανίου στο διάλυμα ζελατινοποίησης που θα προσφέρει την ανάπτυξη του τελικού προϊόντος και προς τις τέσσερις κατευθύνσεις. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το τετρα–αιθοξυ–ορθο σιλάνιο (TEOS).



Σχήμα 22. Δεσμοί σε οργανοσιλοξιλάνιο.

3.2.1 Αντίδραση όξινης και βασικής κατάλυσης

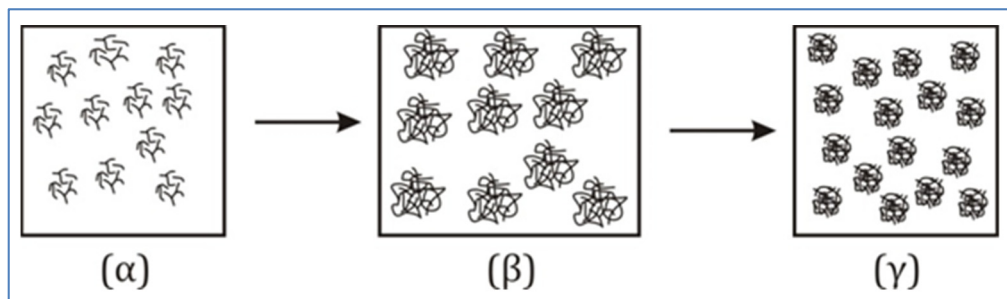
Σε χαμηλό pH, όπου υφίσταται αργή υδρόλυση, τα οξείδια του πυριτίου τείνουν να σχηματίσουν γραμμικά μόρια τα οποία συνήθως παρουσιάζουν χαμηλό βαθμό διασταυρούμενης σύνδεσης μεταξύ των διαφορετικών σχηματιζόμενων αλυσίδων. Οι αλυσίδες καθώς σχηματίζονται μπλέκουν αναμεταξύ τους και δημιουργούν πρόσθετους κλάδους με συνέπεια το σχηματισμό πηκτής (**Σχήμα 23**).



Σχήμα 23. Αναπαράσταση της πορείας ζελατινοποίησης σε όξινες συνθήκες. (α) μακριά από το σημείο ζελατινοποίησης, (β) στο σημείο ζελατινοποίησης και (γ) τελική μορφή.

Σε υψηλό pH, όπου κυριαρχούν συνθήκες που ευνοούν γρήγορη υδρόλυση, τα οξείδια του πυριτίου σχηματίζουν διακλαδισμένες μορφές συμπλεγμάτων που δεν αλληλεπιδρούν πριν από την ξήρανση και συμπεριφέρονται έτσι ως απομονωμένα είδη.

Κατά την ξήρανση αρχίζει να γίνεται η σύνδεση των διαφορετικών συμπλεγμάτων με συνέπεια τον σχηματισμό πηκτής (**Σχήμα 24**).



Σχήμα 24. Αναπαράσταση της πορείας ζελατινοποίησης σε βασικές συνθήκες. (α) μακριά από το σημείο ζελατινοποίησης, (β) στο σημείο ζελατινοποίησης και (γ) τελική μορφή.

Οι συνθήκες κατάλυσης αποτελούν σπουδαίο παράγοντα για την παρασκευή ξηροπηκτής. Κατά την ξήρανση, οι γεμάτοι με διαλύτη πόροι που υπάρχουν μέσα στην πηκτή του πολυμερούς αρχίζουν να εκκενώνονται και να καταρρέουν με συνέπεια τη δημιουργία επιπρόσθετων δεσμών μεταξύ των διαφορετικών αλυσίδων του πολυμερούς, καθώς ελεύθερες ομάδες $-OH$ και $-OR$ που δεν είχαν αντιδράσει αρχικά έρχονται σε επαφή. Οι διαφορετικές δομές των πηκτών με αργή (όξινη κατάλυση) και γρήγορη (βασική κατάλυση) υδρόλυση ανταποκρίνονται διαφορετικά στην απομάκρυνση του διαλύτη κατά τη διάρκεια της ξήρανσης. Στην περίπτωση της όξινης κατάλυσης, όπου υπάρχει χαμηλός βαθμός διασταυρούμενης σύνδεσης μεταξύ των διαφορετικών αλυσίδων, οι πόροι καταρρέουν σε μεγαλύτερο βαθμό με συνέπεια τη δημιουργία ενός μεγάλου αριθμού επιπρόσθετων δεσμών μεταξύ των διαφορετικών αλυσίδων του πολυμερούς, σχηματίζοντας έτσι μικροπορώδη πηκτές υψηλής πυκνότητας. Στις πηκτές βασικής κατάλυσης, τα πολυμερή είναι μεγαλύτερα και βρίσκονται σε μορφή συμπλεγμάτων, παρουσιάζουν υψηλότερο βαθμό διασταυρούμενης σύνδεσης και πριν την ξήρανση δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Κατά την ξήρανση αρχίζει να γίνεται η σύνδεση των διαφορετικών συμπλεγμάτων χωρίς να αλλάζει σε μεγάλο βαθμό η δομή των συμπλεγμάτων, με συνέπεια να μην επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από την απομάκρυνση του διαλύτη. Έτσι, οι ξηρές πηκτές βασικής

κατάλυσης είναι χαμηλότερης πυκνότητας και έχουν μεγαλύτερους πόρους σε σχέση με τις αντίστοιχες της όξινης κατάλυσης.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΕΝΟΣ ΝΕΟΥ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΚΟΥ ΑΙΣΘΗΤΗΡΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΟΙΟΤΙΚΟ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΟΥΡΑΝΥΛΙΟΥ (UO_2^{2+}) ΣΕ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

1.1 ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται η ανάπτυξη και η μελέτη ενός νέου βολταμμετρικού αισθητήρα για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό ουρανυλίου (UO_2^{2+}) σε πραγματικά δείγματα. Ο αισθητήρας βασίζεται σε χημικά τροποποιημένο ηλεκτρόδιο γραφίτη με τον παλμιτικό εστέρα του ασκορβικού οξέος (6-O-Palmitoyl-L-ascorbic acid - PAA). Ο αισθητήρας κατασκευάστηκε με επίσταξη 10 μL ακετονικού διαλύματος του εστέρα πάνω στην κατάλληλα προκατεργασμένη επιφάνεια ηλεκτροδίου γραφίτη.

Η προσυγκέντρωση των ιόντων U(VI) πάνω στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων πραγματοποιήθηκε σε διάλυμα 0,1 mol L^{-1} βορικού οξέος pH 4,3 ενώ η μέτρηση αυτών [αναγωγή ιόντων U(VI)] σε διάλυμα 0,1 mol L^{-1} βορικού οξέος pH 3,4 με την τεχνική της παλμικής διαφορικής βολταμμετρίας στην περιοχή δυναμικού από 0,1 σε -0,3 V. Η ένταση του ρεύματος της καθοδικής κορυφής στα -0,175 V χρησιμοποιήθηκε ως μέτρο ποσοτικοποίησης των ιόντων U(VI) .

1.2 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Μέχρι σήμερα διάφορες τεχνικές όπως ραδιομετρικές (φασματομετρία ακτινοβολίας α, φασματομετρία ακτινοβολίας γ (*Solatie et al. 2000*), συνήθεις αναλυτικές τεχνικές, όπως ICP-MS (φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος) (*Solatie et al. 2001*) και ανάλυση ενεργοποιημένων νετρονίων (NAA) (*Holzbecher & Ryen 1980*), έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για τον προσδιορισμό ουρανίου. Παρ' όλο αυτά οι παραπάνω τεχνικές έχουν μεγάλο κόστος και συνήθως είναι διαθέσιμες μόνο σε μεγάλα εργαστηριακά κέντρα. Από την άλλη, οι ηλεκτροχημικές τεχνικές απαιτούν σχετικά απλό, χαμηλού κόστους εργαστηριακό εξοπλισμό και έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για τον προσδιορισμό ουρανίου σε δείγματα νερού. Μεταξύ αυτών και διάφορες πολαρογραφικές μέθοδοι (*Puri et al. 2002*), οι οποίες όμως, λόγω της χαμηλής τους ευαισθησίας, δεν μπορούν να εφαρμοστούν άμεσα για την ανίχνευση του ουρανίου σε περιβαλλοντικά δείγματα. Σε αντίθεση με την κλασική πολαρογραφία, η προσροφητική αναδιαλυτική βολταμμετρία, η οποία στηρίζεται στη συμπλοκοποίηση του ουρανίου με έναν επιφανειακά ενεργό υποκαταστάτη και στην προσυγκέντρωση του σχηματιζόμενου συμπλόκου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας, παρέχει χαμηλά όρια ανίχνευσης και μέχρι τώρα έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για τον προσδιορισμό ουρανίου σε περιβαλλοντικά δείγματα. Το ιόν του ουρανυλίου σχηματίζει σύμπλοκα με πολλούς οργανικούς υποκαταστάτες, οι οποίοι φέρουν ομάδες που περιέχουν άτομα οξυγόνου ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3$). Μεταξύ των αντιδραστηρίων που έχουν προταθεί για την συμπλοκοποίηση ιόντων ουρανυλίου περιλαμβάνονται τα χουμικά οξέα (*Mlakar 1993*), η 4-(2-υδροξυαιθυλο) πιπεραζινο-1-υλοαιθανο σουλφονικό οξύ (*El-Maali & El-Hady 1999*), το cupferon (*Wang & Setiadji 1992*), ο γαλλικός προπυλεστέρας (*Wang et al. 1994*), το χλωρανιλικό οξύ (*Sander 1999*), η κατεχόλη (*Van Den Berg & Qiang Huang 1984*), διάφορα φθαλικά άλατα (*Farghaly & Ghandour 1999*), το αλούμινον (*Cha et al. 2000*), η 8-υδροξυκινολίνη (*Vernon et al. 1976*), το πυρομελλιτικό οξύ (*Gholivand & Nassab 2005*), το αρσενάζο-(III) (*Komersová et al. 1998*). Παρ' όλα αυτά ο υδράργυρος, πάνω στον οποίο όλα τα σύμπλοκα του ουρανυλίου προσροφώνται, δε συνιστάται εξαιτίας της τοξικότητάς του. Έτσι μια νέα γενιά ηλεκτροδίων, βασισμένα στο λιγότερο

τοξικό μέταλλο, το βισμούθιο (**Economou 2005; Kefala et al. 2006a; Lin et al. 2005**), έχει προταθεί εναλλακτικά για τον προσδιορισμό του ουρανίου. Γενικά η αναλυτική συμπεριφορά αυτών των ηλεκτροδίων είναι καλή, αν και συγκριτικά με τα ηλεκτρόδια υδραργύρου παρουσιάζουν υψηλότερα όρια ανίχνευσης και μεγαλύτερους χρόνους προσυγκέντρωσης. Άλλα υλικά ηλεκτροδίων, τα οποία έχουν προταθεί εναλλακτικά του ηλεκτροδίου υδραργύρου, αποτελούν τα ηλεκτρόδια υαλώδους άνθρακα τροποποιημένα με λεπτή στρώση μολύβδου (**Korolczuk et al. 2007**), τα ηλεκτρόδια αργύρου επικαλυμμένα με λεπτή στρώση υδραργύρου (**Piech et al. 2007**) και τα ηλεκτρόδια ιριδίου-υδραργύρου. Και στις παραπάνω περιπτώσεις όμως η τοξικότητα των υλικών των ηλεκτροδίων εργασίας αποτελεί σημαντικό μειονέκτημα για την απευθείας εφαρμογή τους σε φυσικά δείγματα.

Παρ' όλο την εξαιρετική, σε ορισμένες περιπτώσεις, αναλυτική συμπεριφορά των παραπάνω ηλεκτροαναλυτικών τεχνικών, στη σχετική βιβλιογραφία παρατηρείται παράλληλη ανάπτυξη αισθητήρων στερεάς κατάστασης, οι οποίοι εν δυνάμει μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απευθείας ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό του ουρανίου σε φυσικά δείγματα. Διάφοροι αισθητήρες βασισμένοι σε ηλεκτρόδια στερεάς κατάστασης τροποποιημένα με γαλλικό προπυλεστέρα (**Wang et al. 1995**), καρβαμυλοφωσφονικό οξύ (**Yantasee et al. 2004**), αυτοδιατασσόμενες μονοστιβάδες τροποποιημένων με φωσφορικές ομάδες θειολών (**Becker et al. 2009**), Nafion (**Ugo et al. 1992**), καλιξαρένια (**Becker et al. 2008**), νανοσωλήνες άνθρακα (**Golikand et al. 2009**) και ηλεκτροχημικά παραγόμενες ρίζες 4-καρβοξυ-φαινυλίου σε ηλεκτρόδια γραφίτη (**Shervedani & Mozaffari 2005**) έχουν προταθεί τις δύο τελευταίες δεκαετίες. Γενικά οι αισθητήρες ουρανυλίου που έχουν προταθεί μέχρι σήμερα είναι ποιοτικά κατώτεροι, όσον αφορά στην ευαισθησία και στον απαιτούμενο χρόνο προσυγκέντρωσης, συγκρινόμενοι με τις μεθόδους προσροφητικής αναδιαλυτικής βολταμμετρίας. Όρια ανίχνευσης σε επίπεδα nM συνήθως επιτυγχάνονται με παρατεταμένους χρόνους προσυγκέντρωσης (>13 min (**Golikand et al. 2009; Shervedani & Mozaffari 2005**) ή >20 min (**Yantasee et al. 2004**), ενώ σε μερικές περιπτώσεις, οι αναφερόμενες τιμές ορίων ανίχνευσης είναι υψηλότερες από 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ (**Evans & Nicholson 2005**) ή ακόμη και 100

$\mu\text{g L}^{-1}$ (**Wang et al. 1995; Becker et al. 2009**). Επιπλέον, η κατασκευή πολυστρωματικών αισθητήρων που χρησιμοποιούνται σε αρκετές μεθόδους από αυτές που προαναφέρθηκαν είναι επίπονη, χρονοβόρος και μη συμβατή με τις τεχνικές μαζικής παραγωγής ηλεκτροδίων χαμηλού κόστους, όπως η εκτύπωση ηλεκτροδίων μέσω πλέγματος.

Στην παρούσα μελέτη παρουσιάζεται η ανάπτυξη ενός νέου χημικού αισθητήρα που στηρίζεται στην ακινητοποίηση του παλμιτικού εστέρα του ασκορβικού οξέος (PAA) σε ηλεκτρόδια γραφίτη φασματοσκοπικής καθαρότητας (GRA). Ο αισθητήρας αυτός (GRA/PAA) εμφανίζει υψηλή εκλεκτικότητα ως προς τον αναλύτη ενώ σημαντικό πλεονέκτημα αποτελεί επίσης το γεγονός ότι η διαδικασία κατασκευής των προτεινόμενων αισθητήρων είναι συμβατή με τεχνικές μαζικής παραγωγής ηλεκτροδίων. Η χρησιμοποίηση του αισθητήρα σε πραγματικά δείγματα με υψηλό οργανικό φορτίο, ήταν εφικτή μετά τη διέλευση των δειγμάτων από μια υδρόφοβη C-18 μικροστήλη. Με τον τρόπο αυτό ο συνολικός χρόνος ανάλυσης ανά δείγμα μειώθηκε, από μερικές ώρες που απαιτείται με τις κλασικές μεθόδους πέψης με υπεριώδη ακτινοβολία, σε περίπου 30 min.

1.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.3.1 Αντιδραστήρια - Διαλύματα

Ο παλμιτικός εστέρας του ασκορβικού οξέος ήταν προϊόν της εταιρείας Fluka [137-66-6] ($\geq 99,0\%$, w/w) και χρησιμοποιήθηκε χωρίς καμιά περαιτέρω επεξεργασία. Χρησιμοποιήθηκε δις απεσταγμένο νερό καθώς επίσης και δοχεία κατασκευασμένα από πολυπροπυλένιο. Όλα τα σκεύη είχαν εμβαπτιστεί σε υδατικό διάλυμα 5% HNO_3 w/v, όπου και διατηρούνταν μέχρι πριν τη χρήση τους. Το διάλυμα παρακαταθήκης (5 mmol L^{-1}) παρασκευάστηκε με διάλυση 0,0212 g οξικού ουρανυλίου $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ σε 0,01 mol L^{-1} HCl τελικού όγκου 10 mL. Το διάλυμα αυτό παρασκευαζόταν σε εβδομαδιαία βάση. Τα διαλύματα εργασίας παρασκευάζονταν καθημερινά από το διάλυμα παρακαταθήκης με κατάλληλες αραιώσεις με 0,01 mol L^{-1} HCl. Το διάλυμα 0,1 mol L^{-1}

βορικού οξέος [10043-35-3] (99,999% w/w) παρασκευάστηκε με διάλυση 3,0915 g βορικού οξέος σε 1 L δις απεσταγμένου νερού ενώ το pH του ρυθμίστηκε στην επιθυμητή τιμή με 0,1 mol L⁻¹ HCl.

1.3.2 Οργανολογία

Τα πειράματα παλμικής διαφορικής βολταμμετρίας πραγματοποιήθηκαν με τον ηλεκτροχημικό αναλυτή PGSTAT12 του οίκου Metrohm-Autolab σε κυψελίδα τριών ηλεκτροδίων. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε γραφίτης φασματοσκοπικής καθαρότητας (RW0001, 6,5 mm diameter, Ringsdorf-Werke) ενώ ως αντισταθμιστικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε σύρμα λευκόχρυσου. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν Ag/AgCl/3 M KCl (IJ Cambria) και εφεξής οι τιμές δυναμικού αναφέρονται ως προς το ηλεκτρόδιο αυτό.

1.3.3 Κατασκευή τροποποιημένων ηλεκτροδίων

Τα ηλεκτρόδια γραφίτη λειάνθηκαν με υαλόχαρτο άνθρακα-πυριτίου κατάλληλης κοκκομετρικής διάστασης (1200-grit, Struers), στη συνέχεια καθαρίστηκαν με χαρτί καθαρισμού φακών επαφής (No. 105 Whatman) και τελικά εκπλύθηκαν επισταμένα με δις απεσταγμένο νερό. Έπειτα τα ηλεκτρόδια ξηράνθηκαν σε πυριαντήριο στους 60 °C για 30 min και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 600 °C για 90 s προκειμένου να απομακρυνθεί κάθε στερεό υπόλειμμα από την επιφάνειά τους. Για να αποφευχθεί η ηλεκτρική επαφή ανάμεσα στα πλευρικά τοιχώματα των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη, τα ηλεκτρόδια καλύφθηκαν πλευρικά με Parafilm.

Η τροποποίηση της ενεργού επιφάνειας των ηλεκτροδίων πραγματοποιήθηκε με επίσταση 10 μL 2 mmol L⁻¹ ακετονικού διαλύματος PAA με τη βοήθεια μικροπιπέτας ακριβείας. Ακολούθησε εξάτμιση του διαλύτη σε θερμοκρασία δωματίου για τουλάχιστον 2 h και έκπλυση με δις απεσταγμένο νερό. Τα τροποποιημένα ηλεκτρόδια αποθηκεύτηκαν σε αεροστεγές δοχείο σε ατμόσφαιρα αζώτου προς αποφυγή της οξειδωσης του ασκορβικού από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας.

1.3.4 Προκατεργασία δειγμάτων

Τα δείγματα νερού από το δίκτυο της πόλης των Ιωαννίνων και από τη Λίμνη Παμβώτιδα, εμβολιάστηκαν με διαφορετικές συγκεντρώσεις $U(VI)$, αναμίχθηκαν καλά και αποθηκεύτηκαν σε θερμοκρασία δωματίου σε φιαλίδια πολυπροπυλενίου. Τα εμβολιασμένα δείγματα νερού του δικτύου χρησιμοποιήθηκαν χωρίς καμιά περαιτέρω κατεργασία. Τα εμβολιασμένα δείγματα νερού από τη λίμνη αρχικά οξινίστηκαν με 25 mL πυκνού HCl ανά 20 mL δείγματος, και στη συνέχεια πέρασαν από μικροστήλη C-18 (sep-Pak: Plus $tC18$, Waters) με σταθερή ροή 1 mL min^{-1} με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας (minipuls3, Gilson). Πριν τη χρήση της, η στήλη εγκλιματίστηκε αρχικά με μεθανόλη (2 mL με ταχύτητα ροής 1 mL min^{-1}) και στη συνέχεια με διάλυμα $0,01\text{ mol L}^{-1} HCl$.

1.3.5 Πορεία εργασίας - Μετρήσεις

Η προσυγκέντρωση των ιόντων $U(VI)$ πάνω στην επιφάνεια του αισθητήρα πραγματοποιήθηκε σε διάλυμα $0,1\text{ mol L}^{-1}$ βορικού οξέος, $pH\ 4,3$, για 10 min υπό ανάδευση. Στην συνέχεια ο αισθητήρας εκπλύθηκε με δις απεσταγμένο νερό και μεταφέρθηκε στην κυψελίδα μέτρησης. Η αναγωγή των προσυγκεντρωμένων ιόντων $U(VI)$ πραγματοποιήθηκε σε διάλυμα $0,1\text{ mol L}^{-1}$ βορικού οξέος, $pH\ 3,4$ με την εφαρμογή παλμικής διαφορικής βολταμετρίας στην περιοχή δυναμικού $0,1$ έως $-0,3\text{ V}$ όπου και καταγράφεται το βολταμμογράφημα. Η ένταση του ρεύματος της κορυφής αναγωγής στα $-0,175\text{ V}$ συσχετίστηκε με την συγκέντρωση των ιόντων $U(VI)$. Εναλλακτικά, η προσυγκέντρωση και η μέτρηση των ιόντων $U(VI)$ πραγματοποιήθηκε στο ίδιο διάλυμα, $0,1\text{ mol L}^{-1} H_3BO_3$, $pH\ 3,65$.

Οι μελέτες ανάκτησης πραγματοποιήθηκαν αναμιγνύοντας 16,0 mL από το εμβολιασμένο δείγμα (δικτύου ή λίμνης) με 4,0 mL $0,5\text{ mol L}^{-1} H_3BO_3$, $pH\ 4,3$. Η τελική τιμή του pH ρυθμιζόταν με $0,1\text{ mol L}^{-1} HCl$ όπου αυτό ήταν απαραίτητο. Η μέτρηση γινόταν όπως περιγράφεται παραπάνω.

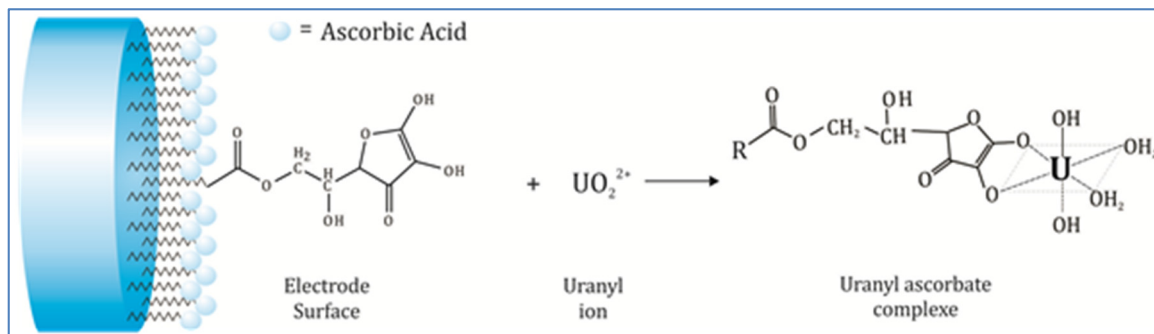
1.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

1.4.1 Αλληλεπίδραση των ιόντων U(VI) με τα τροποποιημένα ηλεκτρόδια

Το ιόν ουρανυλίου είναι ένα οξύ κατά Lewis, και έχει υψηλή χημική συγγένεια με σκληρούς δότες ηλεκτρονίων. Είναι οξεόφιλο και σχηματίζει με το ασκορβικό οξύ σύμπλοκο καφέ χρώματος. Βάσει φασματοφωτομετρικών μελετών, ο Abdel Razik και οι συνεργάτες του πρότειναν το σχηματισμό συμπλόκου αναλογίας 1:1 (**Razik et al. 1987**), που έρχεται σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες (**Gregorczyk 1958**). Ωστόσο έχουν δημοσιευθεί άλλες μελέτες στις οποίες προτείνεται ο σχηματισμός συμπλόκων σε αναλογίες 1:2 και 1:3 ανάλογα με τη συγκέντρωση του υποκαταστάτη (**Sobkowska & Minczewski 1961**).

Ο προσανατολισμός του ακινητοποιημένου τροποποιητή καθορίζεται από υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μεταξύ της επιφάνειας των ηλεκτροδίων γραφίτη και της αλειφατικής αλυσίδας του παλμιτικού οξέος, εκθέτοντας έτσι το μόριο του ασκορβικού οξέος προς την πλευρά του ηλεκτρολύτη. Σε αυτή τη διαμόρφωση οι ενολικές ομάδες του ασκορβικού οξέος είναι εύκολα προσβάσιμες από διάφορα οξεόφιλα μέταλλα, όπως το ουράνιο, προς σχηματισμό συμπλόκων. Σύμφωνα με το διάγραμμα κατανομής του ουρανίου σε υδατικά διαλύματα, σε pH 4,3, όπου πραγματοποιείται η προσυγκέντρωση, το ουράνιο απαντάται σε δύο μορφές UO_2^{2+} και $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ με μοριακά κλάσματα $>0,8$ και $<0,1$ αντίστοιχα (**Grenthe et al. 1992**). Σε αυτό το pH, τα ακινητοποιημένα μόρια του ασκορβικού οξέος (ως μέρος του ακινητοποιημένου εστέρα) μπορούν να θεωρηθούν κατά προσέγγιση ως διδοντικοί υποκαταστάτες, δεδομένου ότι οι ενολικές ομάδες αναμένεται να είναι λιγότερο όξινες από αυτές στο αντίστοιχο ελεύθερο ασκορβικό οξύ ($\text{pK}_{a1} = 11,6$ και $\text{pK}_{a2} = 4,1$). Βάσει αυτών των δεδομένων είναι πιθανός ο σχηματισμός ενός συμπλόκου τετραγωνικής διπυραμίδας όπως απεικονίζεται στο **Σχήμα 25**. Το ιόν του ουρανυλίου δημιουργεί δεσμούς με τις υδρόξυ ομάδες του ασκορβικού οξέος παρουσία δύο μορίων νερού προς κάλυψη των τεσσάρων θέσεων ένταξης στο επίπεδο κάθετο στον άξονα των δεσμών $\text{O}=\text{U}=\text{O}$. Ο σχηματισμός αυτής της τετραγωνικής διπυραμίδας έχει προταθεί από τους Taqui Khan και Martell στην εργασίας τους για την καταλυτική

οξείδωση του ασκορβικού οξέος από ιόντα βαναδυλίου (**Khan & Martell 1968**) και ουρανυλίου (**Khan & Martell 1969**).



Σχήμα 25. Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού σύμπλεξης του ουρανυλίου από το ασκορβικό οξύ στην επιφάνεια του χημικού αισθητήρα.

1.4.2 Επιλογή υλικού ηλεκτροδίου

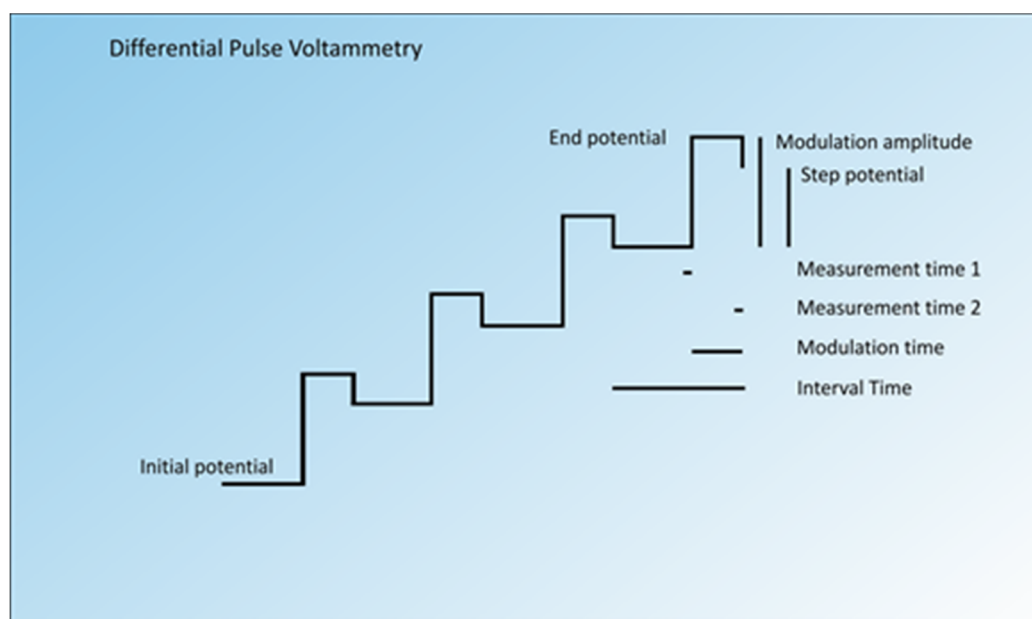
Αρχικά μελετήθηκε η ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα διαφόρων υλικών ηλεκτροδίων, όπως χρυσός, λευκόχρυσος, υαλώδης άνθρακας και γραφίτης στην ηλεκτροχημική αναγωγή των ιόντων $U(VI)$. Συγκριτικά πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας σε διάφορους ηλεκτρολύτες (βορικό οξύ, φωσφορικό οξύ, οξικό οξύ, μεθανοϊκό οξύ, υπερχλωρικό οξύ, νιτρικό οξύ, θειικό οξύ και υδροχλωρικό οξύ σε συγκέντρωση $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή τιμών pH 2,5 - 4,5. Τα καλύτερα αποτελέσματα καταγράφηκαν με ηλεκτρόδια χρυσού και γραφίτη παρουσία βορικού, οξικού και μεθανοϊκού οξέος. Για την επιλογή των καλύτερων πειραματικών συνθηκών διεξήχθησαν προκαταρκτικά πειράματα παλμικής διαφορικής βολταμμετρίας τροποποιημένων ηλεκτροδίων χρυσού και γραφίτη στους τρεις ηλεκτρολύτες σε pH 3,5. Η ρύθμιση του pH στην επιθυμητή τιμή έγινε με $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ ή $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$. Οι μετρήσεις που καταγράφηκαν με τον αισθητήρα GRA/PAA σε βορικό οξύ παρουσίασαν υψηλότερη απόκριση και επιπλέον σε σχέση με τις αντίστοιχες μετρήσεις με ηλεκτρόδιο Au/PAA, δεν απαιτούσαν την εκδίωξη του διαλυμένου οξυγόνου από το διάλυμα του ηλεκτρολύτη.

Επιπλέον μελετήθηκε η επίδραση της τραχύτητας της ενεργού επιφάνειας τόσο στην ευαισθησία όσο και στη μορφή των κυκλικών βολταμμογραφημάτων. Τα ηλεκτρόδια γραφίτη λειάνθηκαν με υαλόχαρτα C-Si διαφορετικής τραχύτητας (400, 600, 800, 1000 και 1200 grid) και χρησιμοποιήθηκαν για την καταγραφή κυκλικών βολταμμογραφημάτων παρουσία $13,5 \mu\text{g L}^{-1}$ U(VI). Η ευαισθησία ήταν πρακτικά σταθερή, ενώ η εμφάνιση μιας κορυφής στα 0,05 V που αποδίδεται στην αναγωγή του δεϋδρο-L-ασκορβικού οξέος, μειώθηκε αποτελεσματικά χρησιμοποιώντας για τη λείανση των ηλεκτροδίων υαλόχαρτα με μεγάλους βαθμούς grid. Αυτή η κορυφή ήταν περισσότερο εμφανής στα ηλεκτρόδια με τραχιά επιφάνεια, και εμφανιζόταν μεγαλύτερη όταν οι αισθητήρες αποθηκεύονταν σε ανοιχτή ατμόσφαιρα για μεγάλο χρονικό διάστημα.

1.4.3 Βελτιστοποίηση παραμέτρων

Η επίδραση των παραμέτρων της παλμικής διαφορικής βολταμμετρίας (**Σχήμα 26**), δηλαδή το ύψος παλμού (modulation amplitude), ο χρόνος εφαρμογής του παλμού (modulation time) και ο συνολικός χρόνος εφαρμογής του παλμού (interval time) διερευνήθηκαν σε τιμές 20-100 mV, 20-60 ms και 100-200 ms αντίστοιχα.

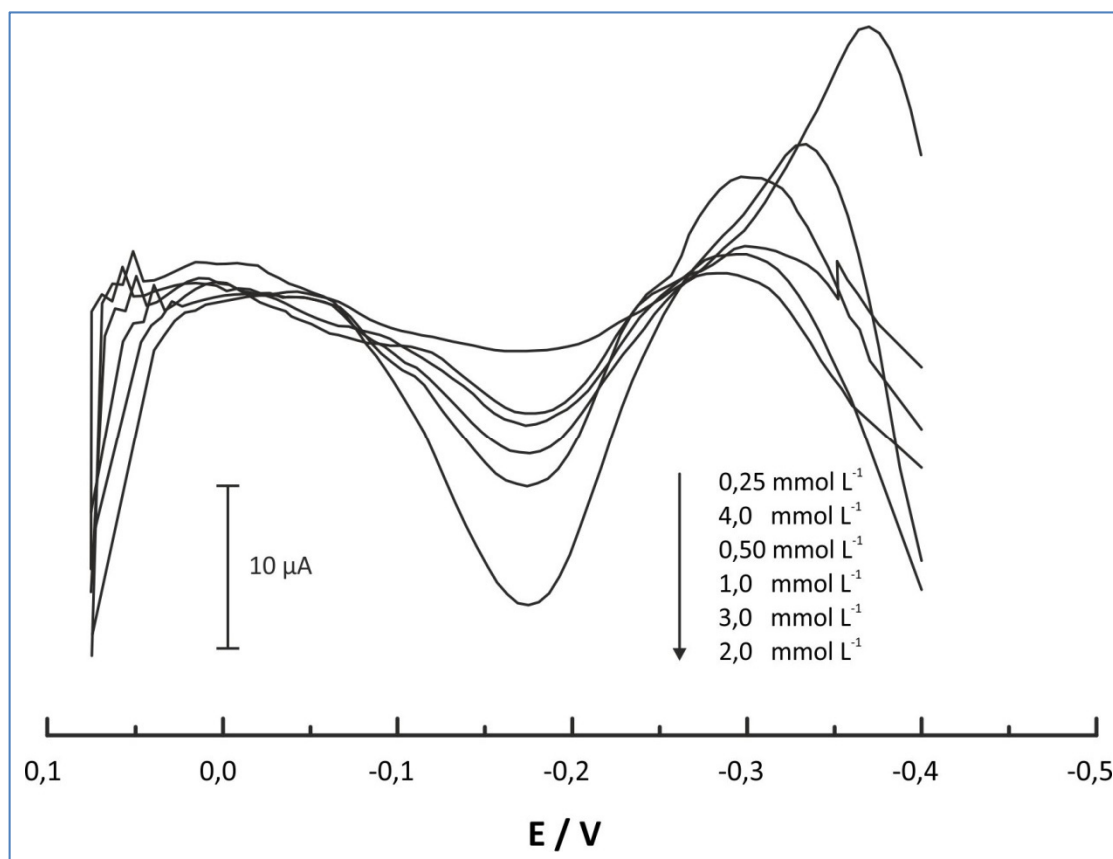
Την πιο έντονη επίδραση στην ένταση της κορυφής αναγωγής του U(VI) στα $-0,175$ V επέφερε το ύψος του παλμού. Συγκεκριμένα, το ύψος της αναγωγικής κορυφής αυξανόταν με αύξηση του ύψους του παλμού με ταυτόχρονη μετατόπιση της κορυφής σε πιο θετικές τιμές δυναμικού και αύξηση του ρεύματος υποβάθρου. Καλύτερα αποτελέσματα ελήφθησαν για τιμή 80 mV και σε αυτήν την τιμή μελετήθηκε η επίδραση των υπολοίπων παραμέτρων της παλμικής διαφορικής βολταμμετρίας στην απόδοση του αισθητήρα. Ο καλύτερος συμβιβασμός μεταξύ ευαισθησίας, ρεύματος υποβάθρου και ύψους κορυφής επιτεύχθηκε με τις ακόλουθες παραμέτρους: «modulation amplitude»: 80 mV, «modulation time»: 30 ms, «interval time»: 150 ms. Υπό τις συνθήκες αυτές η ταχύτητα σάρωσης (scan rate) ήταν 40 mV s^{-1} .



Σχήμα 26. Διαγραμματική απεικόνιση παλμού διαφορικής βολταμμετρίας.

Η επίδραση της συγκέντρωσης του τροποποιητή στην απόδοση του αισθητήρα εξετάστηκε στο εύρος συγκεντρώσεων από 0,25 έως 4,0 mmol L⁻¹ PAA. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 27**, η απόκριση των αισθητήρων εμφανίζει μέγιστο για συγκέντρωση 2 mM PAA. Προφανώς κατά την τροποποίηση των ηλεκτροδίων με διάλυμα 2 mmol L⁻¹ PAA, η επιφάνεια των ηλεκτροδίων φέρει ικανοποιητικό αριθμό ακινητοποιημένων μορίων PAA με κατάλληλο προσανατολισμό, ο οποίος εξασφαλίζει την εύκολη πρόσβαση των ιόντων U(VI) και τελικώς τη συμπλοκοποίησή τους με το ενολικό τμήμα του ασκορβικού οξέος. Σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις PAA, εκτός από την αναμενόμενη μείωση του αριθμού των θέσεων δέσμευσης, ο προσανατολισμός των μορίων του ασκορβικού οξέος δεν είναι πιθανόν κατάλληλος και ως εκ τούτου οι αλληλεπιδράσεις του ιόντος με την ενολική ομάδα είναι λιγότερο ευνοϊκές. Όπως προαναφέρθηκε, ο προσανατολισμός του ασκορβικού οξέος κατά την ακινητοποίηση του εστέρα καθορίζεται από τις υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του τροποποιητή και της επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Σε χαμηλές γραμμομοριακές συγκεντρώσεις ενδέχεται ο τροποποιητής να επικάθεται παράλληλα προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου με αποτέλεσμα οι ενολικές ομάδες του ασκορβικού οξέος να μην είναι εύκολα προσβάσιμες από τα ιόντα του

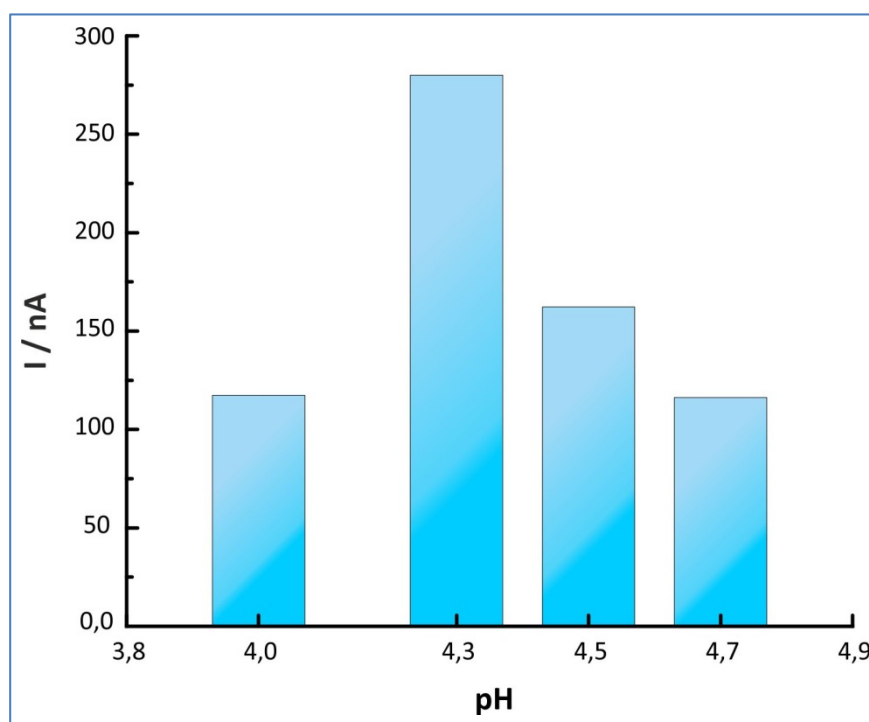
αναλύτη. Μειωμένη απόδοση των αισθητήρων παρατηρήθηκε επίσης και σε μεγάλες γραμμομοριακές συγκεντρώσεις PAA στο διάλυμα απόθεσης. Σε αυτή την περίπτωση ενδέχεται να έχουμε το σχηματισμό πολλαπλών στιβάδων του τροποποιητή με αποτέλεσμα την στερεοχημική παρεμπόδιση της πρόσδεσης των ιόντων U(VI).



Σχήμα 27. Επίδραση της συγκέντρωσης του τροποποιητή (PAA) στην απόδοση των αισθητήρων GAA/PAA. Διάλυμα προσυγκέντρωσης: $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ pH 4,3, 10 λεπτά, $[\text{U(VI)}]=13,5 \text{ μg L}^{-1}$. Διάλυμα μέτρησης: $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ pH 3,4. Παράμετροι παλμικής διαφορικής βολταμετρίας: modulation amplitude: 80 mV, modulation time: 30 ms, interval time: 150 ms.

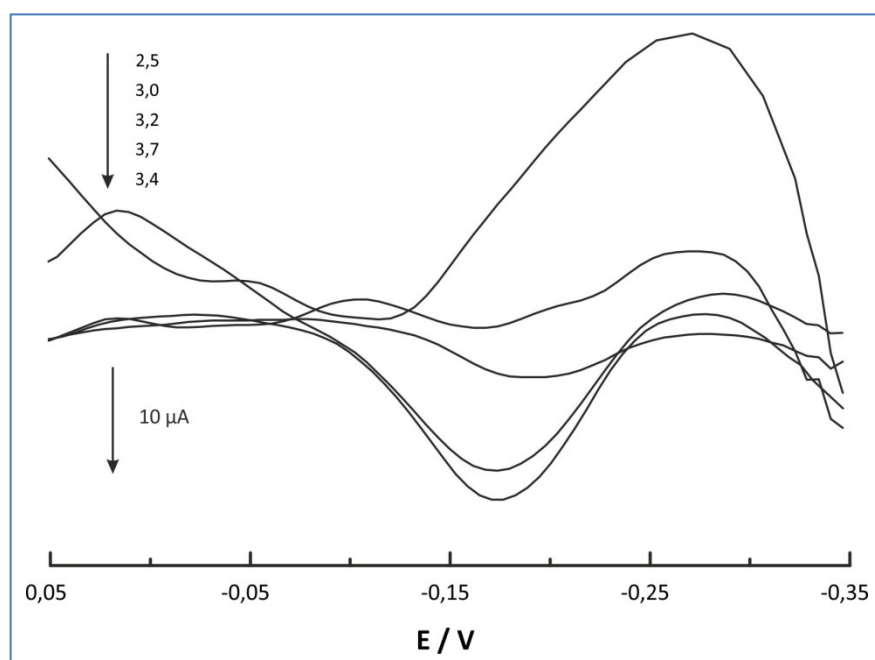
Η βέλτιστη τιμή pH για την προσυγκέντρωση και τη μέτρηση των ιόντων U(VI) στη διαδικασία δύο βημάτων καθώς επίσης και για την ταυτόχρονη προσυγκέντρωση-μέτρηση των ιόντων U(VI) στη διαδικασία ενός βήματος, επιλέχθηκε εκτελώντας σειρά πειραμάτων σε $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ με τιμές pH από 4-6,5, 2,5-3,7 και 3,2-3,8 αντίστοιχα. Για την προσυγκέντρωση των ιόντων U(VI) πάνω στην επιφάνεια των αισθητήρων η

βέλτιστη τιμή pH ήταν 4,3 (**Σχήμα 28**). Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες (**Gupta et al. 1993**), ο σχηματισμός του συμπλόκου ουρανυλίου-ασκορβικού ευνοείται στην περιοχή pH 4,2-4,5 και μάλιστα υπό τις συνθήκες αυτές, παρουσιάζει μέγιστη σταθερότητα για περίπου 24 ώρες.

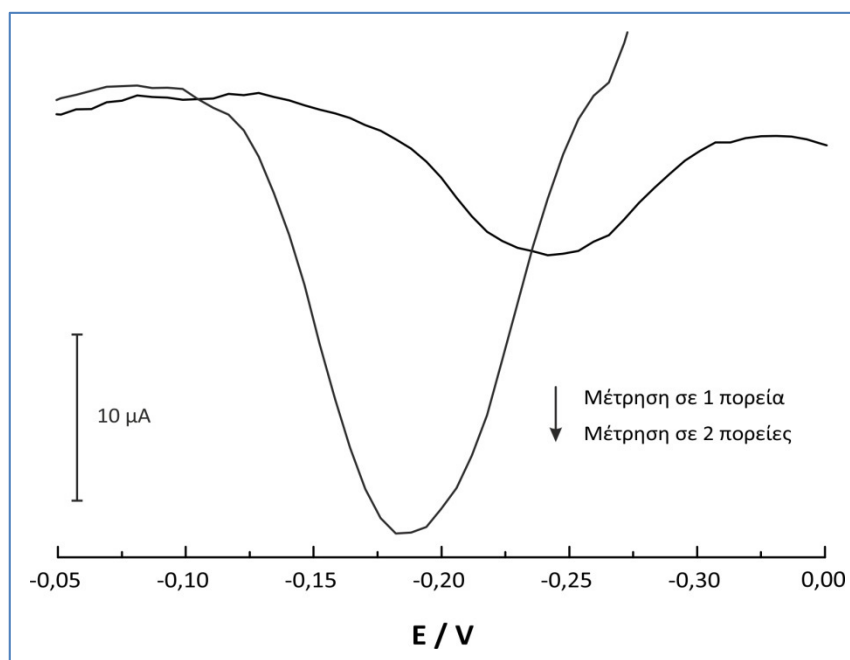


Σχήμα 28. Επίδραση της τιμής pH του διαλύματος προσυγκέντρωσης στην απόδοση του αισθητήρα GRA/PAA. Πειραματικές συνθήκες όπως αναφέρονται στο Σχήμα 27.

Όσον αφορά στο pH μέτρησης, η μορφή των βολταμμογραφημάτων ήταν συμμετρικές σε στενό εύρος pH μεταξύ 3,4 και 3,7 ενώ η μέγιστη απόκριση παρατηρήθηκε σε pH 3,4. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 29** σε πιο όξινες συνθήκες ($\text{pH} < 3$) τα βολταμμογραφήματα αλλάζουν ριζικά. Τέλος, εκτελώντας τη μέθοδο σε ένα βήμα, η βέλτιστη απόκριση παρατηρήθηκε σε pH 3,65 και συγκριτικά με την απόδοση του αισθητήρα στη διαδικασία 2 βημάτων εμφανίζεται μειωμένη κατά περίπου 60% όπως φαίνεται στο **Σχήμα 30**. Ως εκ τούτου οι επόμενες μελέτες έγιναν με τη διαδικασία δύο βημάτων.

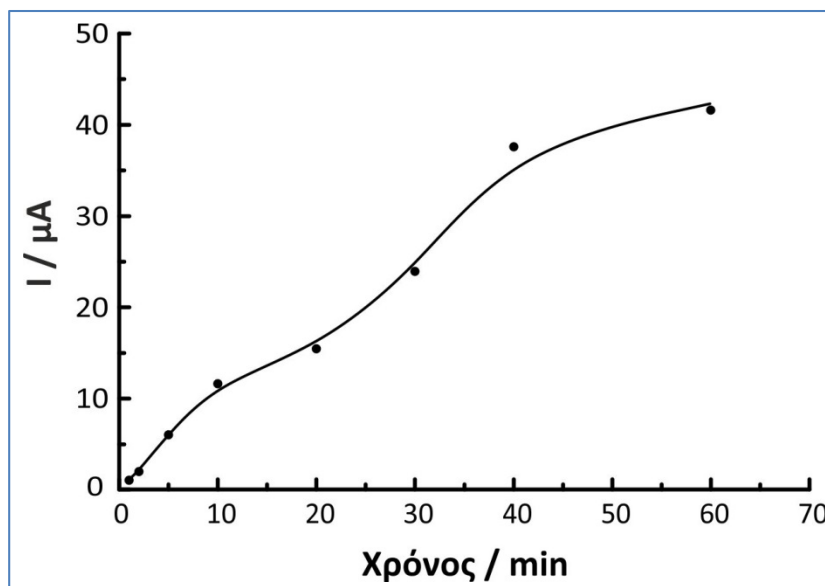


Σχήμα 29. Επίδραση του pH του διαλύματος μέτρησης στο ύψος της κορυφής της αναγωγής των ιόντων ουρανίου στην πορεία δύο βημάτων. Πειραματικές συνθήκες όπως αναφέρονται στο Σχήμα 27.



Σχήμα 30. Συγκριτικά βολταμμογραφήματα για τις διαδικασίες μιας και δύο πορειών της μεθόδου προσδιορισμού του ουρανίου με τον προτεινόμενο χημικό αισθητήρα. 1-στάδιο: 0,1 M H_3BO_3 , pH 3,65, 2-στάδια: προσυγκέντρωση σε 0,1 M H_3BO_3 pH 4,3, μέτρηση 0,1 M H_3BO_3 pH 3,4. Πειραματικές συνθήκες όπως στο Σχήμα 27.

Η επίδραση του χρόνου προσυγκέντρωσης στην απόκριση των αισθητήρων μελετήθηκε σε διαλύματα $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$, pH 4,3 παρουσία $6,75 \text{ }\mu\text{g L}^{-1} \text{ U(VI)}$. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 31** η απόκριση του αισθητήρα ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης με το χρόνο προσυγκέντρωσης έως και τα 60 min που υποδεικνύει ότι η κινητική της αντίδρασης είναι μάλλον αργή.

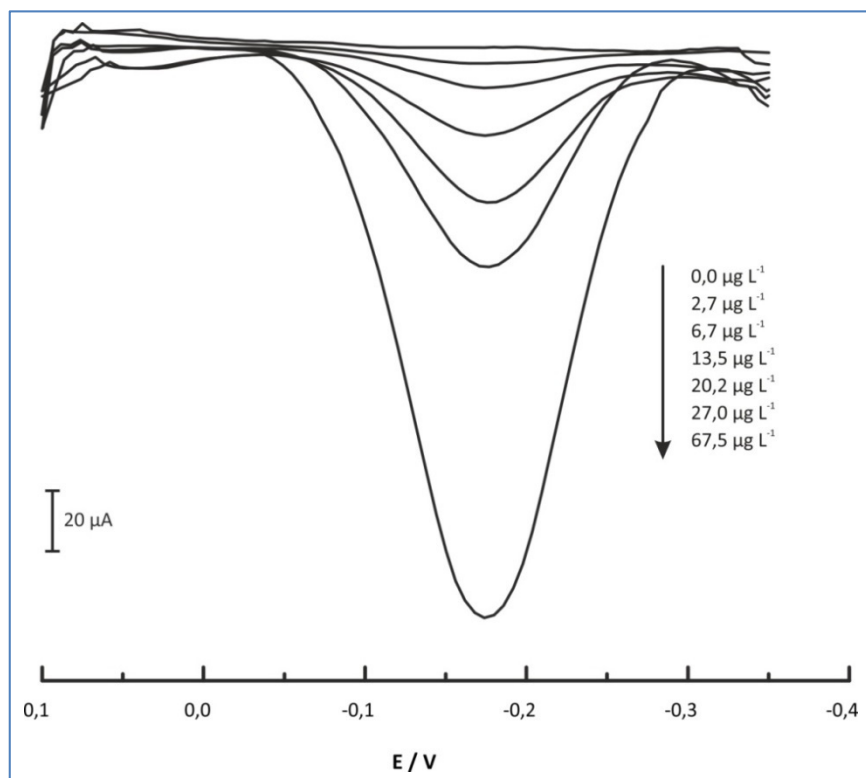


Σχήμα 31. Μελέτη της επίδρασης του χρόνου προσυγκέντρωσης στην απόκριση του αισθητήρα. Πειραματικές συνθήκες όπως αναφέρονται στο Σχήμα 27.

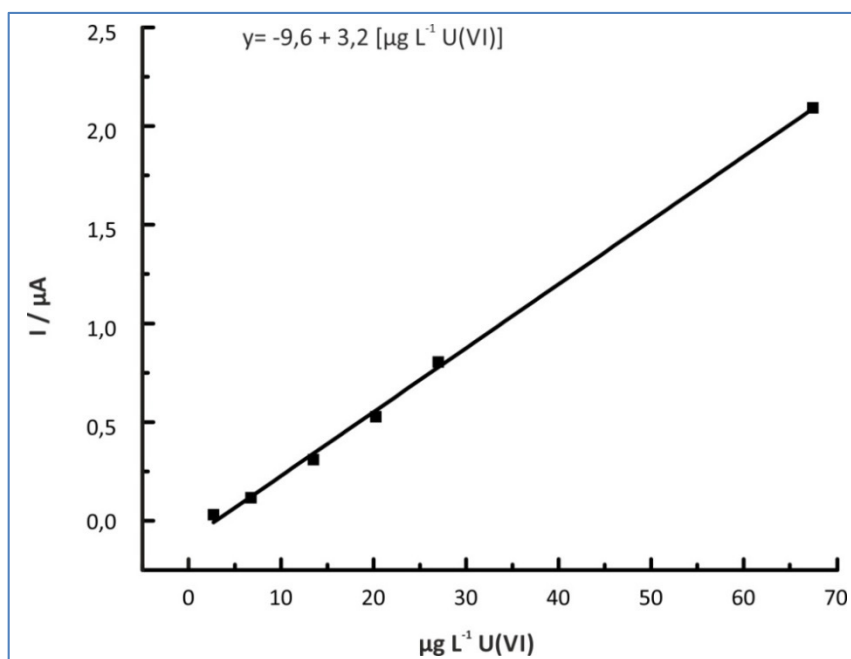
1.4.4 Αναλυτικά χαρακτηριστικά μεθόδου

Για χρόνο προσυγκέντρωσης 10 min, προέκυψε γραμμική συσχέτιση μεταξύ του ρεύματος της παρατηρούμενης κορυφής στα $-0,175 \text{ mV}$ και της συγκέντρωσης των ιόντων U(VI) στην περιοχή συγκεντρώσεων από $1,0 \times 10^{-8}$ έως $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (2,7 - 67,5 $\mu\text{g L}^{-1}$), με συντελεστή προσδιορισμού, $R^2=0,9981$ (**Σχήμα 32**).

Το όριο ανίχνευσης (3Sa/b) υπολογίστηκε $1,8 \text{ }\mu\text{g L}^{-1} \text{ U(VI)}$, ενώ για χρόνο προσυγκέντρωσης 30 min μπορεί να λάβει ακόμη μικρότερη τιμή ίση με $0,26 \text{ }\mu\text{g L}^{-1} \text{ U(VI)}$. Η σχετική τυπική απόκλιση της μεθόδου [$\text{RSD \%} = (\text{S}/\bar{x}) \times 100$] βρέθηκε ίση με 8% ($n=5$, 20 $\mu\text{g L}^{-1} \text{ U(VI)}$).



Σχήμα 32. Απόκριση αισθητήρα GRA/PAA σε διάφορες συγκεντρώσεις $U(VI)$. Πειραματικές συνθήκες όπως περιγράφονται στο Σχήμα 27.

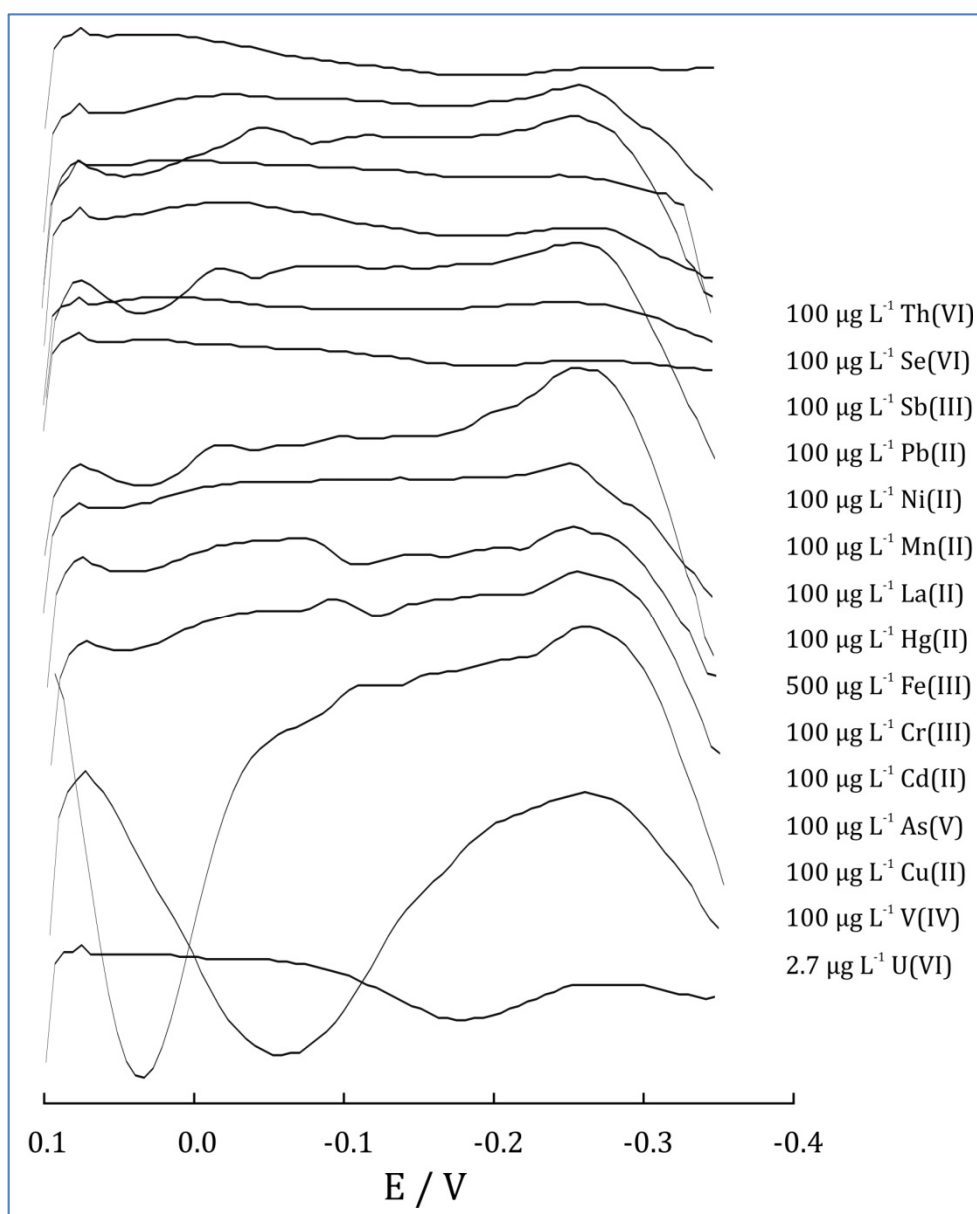


Σχήμα 33. Καμπύλη αναφοράς για τον προσδιορισμό ουρανίου. Πειραματικές συνθήκες όπως περιγράφονται στο Σχήμα 27.

1.4.5 Μελέτη παρεμποδίσεων

Η απόκριση του αισθητήρα στα διάφορα ιόντα που απαντώνται στα φυσικά δείγματα με παρόμοιες χημικές ή/και φυσικές ιδιότητες με τον αναλύτη μελετήθηκε χρησιμοποιώντας πρότυπα διαλύματα αυτών σε συγκεντρώσεις $\geq 100 \mu\text{g L}^{-1}$ για το καθένα. Στο **Σχήμα 34** παρατίθενται τα βολταμμογραφήματα του αναλύτη συγκέντρωσης $2,7 \mu\text{g L}^{-1}$ και των πιθανών παρεμποδιστικών ιόντων. Τα ιόντα As(V), Cd(II), Cr(VI), Fe(III), La(III), Mn(II), Pb(II), Sb(V) δεν έχουν καμιά παρεμποδιστική δράση. Για τα μεταλλικά ιόντα Hg(II), Ni(II), Se(IV) και Th(IV) ο λόγος των αντίστοιχων ρευμάτων αναγωγής ως προς το ρεύμα αναγωγής των ιόντων U(VI) στα $-0,175 \text{ mV}$, [$\text{Ip}(\text{ιόντος})/\text{Ip}(\text{U(VI)})$], υπολογίστηκε μικρότερος από 0,15. Παρουσία όμως ιόντων Cu(II) εμφανίστηκε έντονη κορυφή σε δυναμικό $+0,050 \text{ V}$, παρόμοια με την κορυφή που παρουσίαζαν οι αισθητήρες μετά την παραμονή τους για μεγάλο χρονικό διάστημα σε ανοιχτή ατμόσφαιρα. Αυτή η κορυφή μπορεί να αποδοθεί είτε στην αναγωγή του δεϋδρο-ασκορβικού οξέος, το οποίο παράγεται από την καταλυτική δράση των ιόντων χαλκού στην οξείδωση του ασκορβικού οξέος από το οξυγόνο (**Dekker & Dickinson 1940**), είτε στην αναγωγή των ιόντων χαλκού.

Από την άλλη πλευρά, παρουσία ιόντων βαναδυλίου, παρατηρείται μια κορυφή στα $-0,050 \text{ V}$, η οποία αποδίδεται στην αναγωγή του βαναδυλίου μετά το σχηματισμό του συμπλόκου βαναδυλίου-ασκορβικού σε αναλογία 1:1, παρόμοιο με αυτό του ουρανίου-ασκορβικού (**Khan & Martell 1968**). Αυτό επιβεβαιώθηκε με την επίσταξη στην επιφάνεια των αισθητήρων $10 \mu\text{L}$ από $10 \mu\text{g L}^{-1}$ διαλύματος VO^{2+} και την καταγραφή του βολταμμογραφήματος μετά την εξάτμιση του διαλύτη. Η εκλεκτικότητα των αισθητήρων μελετήθηκε περαιτέρω πραγματοποιώντας μετρήσεις σε μικτά διαλύματα παρουσία $6,75 \mu\text{g L}^{-1}$ U(VI) και δεκαπλάσιας συγκέντρωσης των ιόντων Fe(III), La(III), Mn(II), Pb(II), Hg(II), και Th(IV). Λαμβάνοντας ως κριτήριο τη μεταβολή του ύψους της κορυφής αναγωγής των ιόντων U(VI) στα $-0,175 \text{ V}$ κατά $\pm 10\%$, κανένα από τα μέταλλα δεν παρουσίασε παρεμποδιστική δράση.



Σχήμα 34. Απόκριση του αισθητήρα σε διάφορα πιθανά παρεμποδιστικά ιόντα. Πειραματικές συνθήκες όπως περιγράφονται στο Σχήμα 27.

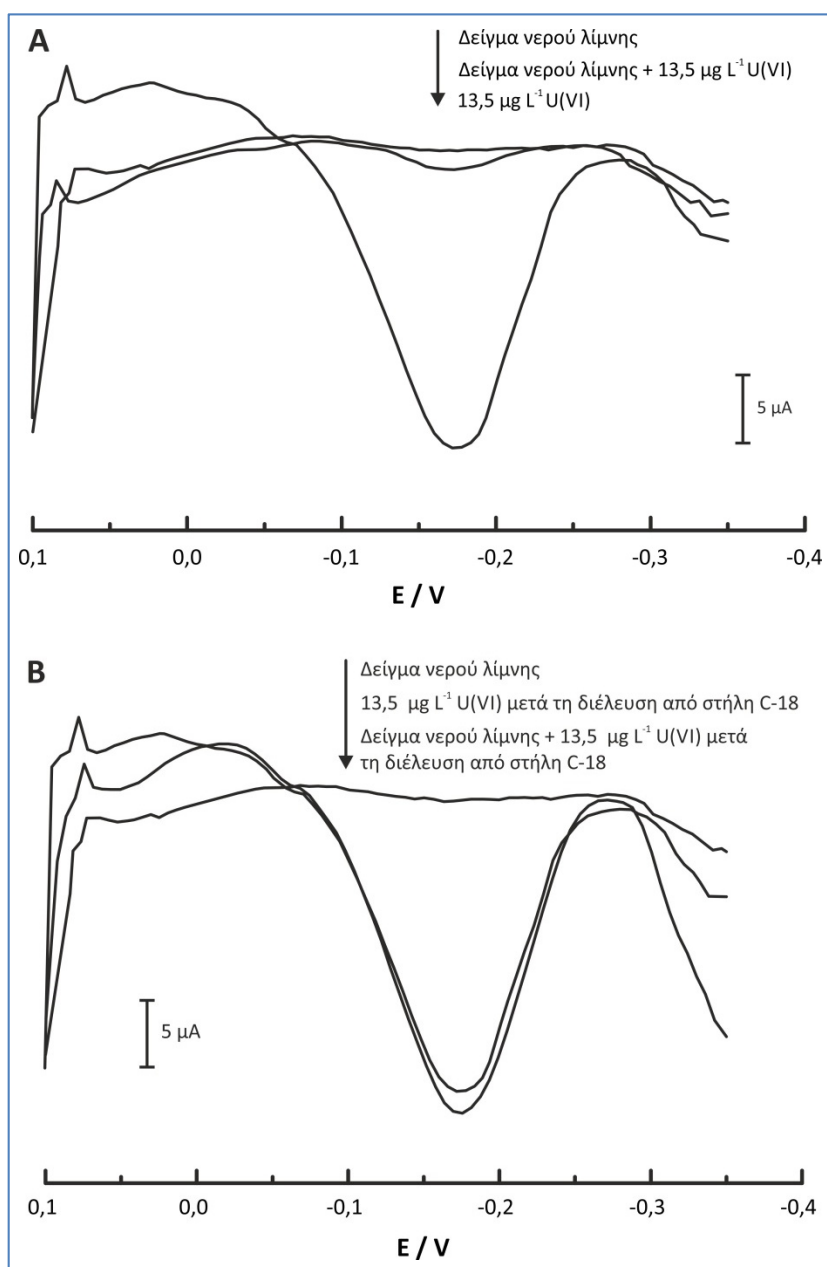
1.4.6 Πειράματα ανάκτησης

Η ακρίβεια της μεθόδου και η επίδραση της μήτρας των πραγματικών δειγμάτων στο λαμβανόμενο αναλυτικό σήμα αξιολογήθηκαν με μελέτες ανάκτησης σε εμβολιασμένα με πρότυπο διάλυμα ουρανυλίου δείγματα νερού του δικτύου και της λίμνης των Ιωαννίνων. Όπως φαίνεται στον **Πίνακα 7** οι ανακτήσεις κυμαίνονται από

102% έως 107% αποδεικνύοντας έτσι την καταλληλότητα των αισθητήρων GRA/PAA για εφαρμογή σε πραγματικά δείγματα.

Μεταξύ των διαφόρων διαδικασιών που έχουν προταθεί για την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου από ένα δείγμα προκειμένου να αποφευχθεί η στόμωση της ενεργού επιφάνειας του ηλεκτροδίου, η πέψη με υπεριώδη ακτινοβολία έχει εφαρμοστεί με επιτυχία σε διάφορες ηλεκτροχημικές αναλύσεις (**Kefala et al. 2006b**). Ωστόσο η πέψη με υπεριώδη ακτινοβολία είναι χρονοβόρος διαδικασία (συνήθως διαρκεί 4-5 h), επεκτείνοντας έτσι το συνολικό χρόνο της ανάλυσης. Στην παρούσα μελέτη δοκιμάστηκε μια εναλλακτική διαδικασία, η οποία βασίζεται στη διέλευση οξινισμένου δείγματος μέσω μιας υδρόφοβης C-18 μικροστήλης. Χρησιμοποιώντας μια τυπική ταχύτητα ροής 1 mL min⁻¹, ο χρόνος που απαιτείται για κάθε δείγμα συρρικνώθηκε σε μόλις λίγα λεπτά, μειώνοντας έτσι σημαντικά το συνολικό χρόνο της ανάλυσης.

Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 35-A** λόγω της προσροφημένης οργανικής ύλης στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου το λαμβανόμενο σήμα στο εμβολιασμένο δείγμα είναι σχεδόν μηδενικό. Το ύψος της κορυφής αναγωγής είναι 9 φορές μικρότερο σε σύγκριση με το ύψος της καθοδικής κορυφής στο πρότυπο διάλυμα αντίστοιχης συγκέντρωσης. Αντίθετα, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 35-B**, μετά τη διέλευση του εμβολιασμένου δείγματος από τη μικροστήλη C-18 το ύψος της αναγωγικής κορυφής είναι ουσιαστικά ίσο με το ύψος της καθοδικής κορυφής στο πρότυπο διάλυμα αντίστοιχης συγκέντρωσης.



Σχήμα 35. Βολταμμογραφήματα πειραμάτων ανάκτησης ουρανίου στο δείγμα νερού λίμνης πριν και μετά τον οξινισμό και τη διέλευσή του από μικροστήλη C-18. Πειραματικές συνθήκες όπως αναφέρονται στο Σχήμα 27.

Ένα κρίσιμο και καθοριστικό ζήτημα για την επιτυχή εφαρμογή της προτεινόμενης μεθόδου είναι η ποσοτική απελευθέρωση των δεσμευμένων ιόντων από τα διάφορα συστατικά της μήτρα του δείγματος. Όπως φαίνεται από τις τιμές ανάκτησης που παρουσιάζονται στον **Πίνακα 7**, η οξίνιση του δείγματος είναι απαραίτητη. Σε χαμηλές

τιμές pH, οι διάφορες χηλικές ομάδες ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$) αναμένεται να είναι πρωτονιωμένες και επομένως το μεταλλικό ιόν να απελευθερώνεται στο διάλυμα. Πολλές φορές όμως η κινητική δέσμευσης των μεταλλικών ιόντων από μακρομόρια ή ενώσεις που υπάρχουν σε φυσικά δείγματα, είναι αργή και απαιτεί χρόνο για την ολοκλήρωσή της. Έτσι η προτεινόμενη μέθοδος μελετήθηκε για χρονική περίοδο ενός μήνα. Στον **Πίνακα 7** φαίνονται οι τιμές ανάκτησης σε οξιτισμένο και μη οξιτισμένο δείγμα όταν η ανάλυση των δειγμάτων έγινε 1 h, 1 εβδομάδα και 1 μήνα μετά τον εμβολιασμό τους με U(VI).

Πίνακας 7. Πειράματα ανάκτησης.

Δείγματα	Προστέθηκε ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Βρέθηκε ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ανάκτηση (%)	Παρατηρήσεις
Νερό δικτύου	2,70	2,76	102,3	
	6,75	7,19	106,5	
	13,50	13,73	101,7	
Νερό λίμνης	6,75	Δ.Α.	-	
	13,5	1,90	15	
Νερό λίμνης μετά τη διέλευση από μικροστήλη C-18	2,70	2,84	105,4	
	6,75	6,86	101,7	Η ανάλυση έγινε 1 h μετά τον εμβολιασμό του δείγματος.
	13,50	13,98	103,6	
	13,50	14,7	109,3	Η ανάλυση έγινε στο οξιτισμένο δείγμα 1 εβδομάδα μετά τον εμβολιασμό του
	13,50	4,20	31,2	Η ανάλυση έγινε στο μη οξιτισμένο δείγμα 1 εβδομάδας μετά τον εμβολιασμό του
	13,50	14,2	105,7	Η ανάλυση έγινε στο οξιτισμένο δείγμα 1 μήνα μετά τον εμβολιασμό του
	13,50	4,1	30,4	Η ανάλυση έγινε στο μη οξιτισμένο δείγμα 1 μήνα μετά τον εμβολιασμό του

Οι τιμές ανάκτησης που δίνονται στον **Πίνακα 7**, καθώς και τα βολταμμογραφήματα που παρουσιάζονται στο **Σχήμα 35**, επιβεβαιώνουν την αποτελεσματικότητα της προτεινόμενης μεθόδου για την απομάκρυνση της οργανικής

ύλης από το δείγμα νερό λίμνης. Ωστόσο η εκτεταμένη χρήση της προτεινόμενης μεθόδου απαιτεί περαιτέρω μελέτες σε δείγματα διαφορετικής προέλευσης.

1.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται λειτουργικοί αισθητήρες, που βασίζονται σε ηλεκτρόδια γραφίτη τροποποιημένα με μη υδατοδιαλυτή μορφή της βιταμίνης C, τον εστέρα της με το παλμιτικό οξύ, για τον προσδιορισμό ουρανίου. Οι προτεινόμενοι αισθητήρες δοκιμάστηκαν με επιτυχία για τον προσδιορισμό ουρανίου σε εμβολιασμένα δείγματα νερού δικτύου και λίμνης. Η εφαρμογή των αισθητήρων στο δείγμα νερού λίμνης, ένα δείγμα πλούσιο σε οργανική ύλη, εκτελέστηκε επιτυχώς χρησιμοποιώντας μια απλή και ταχεία διαδικασία που βασίζεται στη διέλευση του οξινισμένου δείγματος μέσω μιας C-18 μικροστήλης. Οι προτεινόμενοι αισθητήρες είναι εκλεκτικοί σε ιόντα ουρανίου και για χρόνο προσυγκέντρωσης 10 min εμφανίζουν όριο ανίχνευσης $1,8 \mu\text{g L}^{-1}$. Επιπροσθέτως, ο τρόπος κατασκευής των προτεινόμενων αισθητήρων είναι συμβατός με τεχνικές μαζικής παραγωγής αισθητήρων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΞΗΡΟΠΗΚΤΗΣ ΒΙΣΜΟΥΘΙΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΚΟΥ ΑΙΣΘΗΤΗΡΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΙΟΝΤΩΝ ΚΑΔΜΙΟΥ ΚΑΙ ΜΟΛΥΒΔΟΥ

2.1 ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται η ανάπτυξη και μελέτη ενός νέου βολταμμετρικού αισθητήρα, ο οποίος βασίζεται σε ηλεκτρόδια υαλώδους άνθρακα (GC) τροποποιημένα με σύνθετα υμένα ξηροπηκτής βισμούθιου/Nafion, για τον ταυτόχρονο ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό ιόντων καδμίου και μολύβδου σε πραγματικά δείγματα. Η ξηροπηκτική βισμούθιου παρασκευάστηκε από το τροποποιημένο με βισμούθιο 3–μερκαπτο–προπυλο–σιλάνιο υπό βασικές συνθήκες ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Το υλικό χαρακτηρίστηκε με μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM), μικροανάλυση ακτίνων-X από διασπορά ενέργειας (EDS), υπέρυθρη φασματοσκοπία και ηλεκτροχημικές τεχνικές. Ο αισθητήρας κατασκευάστηκε με επίσταξη 10 μL αιθανολικού εναιωρήματος 2,0% (w/v) ξηροπηκτής βισμούθιου σε 1,5% (v/v) Nafion σε αιθανόλη πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα. Ο αισθητήρας εμβαπτίστηκε σε πραγματικά δείγματα όπου πραγματοποιείται προσυγκέντρωση και ταυτόχρονη μέτρηση ιόντων καδμίου και μολύβδου με μετρήσεις βολταμμετρίας τετραγωνικού παλμού.

Η προσυγκέντρωση των μεταλλοϊόντων έγινε σε ρυθμιστικό διάλυμα 0,1 mol L^{-1} οξικού οξέος-οξικού νατρίου pH 4,5, με την εφαρμογή δυναμικού $-1,2 \text{ V}$ ως προς ηλεκτρόδιο αναφοράς $\text{Ag/AgCl/KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$, για 240 s. Ακολούθησε ανοδική σάρωση

στην περιοχή δυναμικού από $-1,2$ έως $-0,3$ V και καταγραφή των κορυφών οξείδωσης των εναποτιθέμενων μεταλλικών ιόντων επί της επιφάνειας του ηλεκτροδίου σε δυναμικό $-0,804$ V για το κάδμιο και $-0,551$ V για το μόλυβδο. Διάφορες πειραματικές μεταβλητές μελετήθηκαν και βελτιστοποιήθηκαν. Επίσης εξετάστηκε η παρεμποδιστική δράση διαφόρων ιόντων. Υπό τις βέλτιστες συνθήκες και για χρόνο προσυγκέντρωσης 4 min, το όριο ανίχνευσης υπολογίστηκε $1,3 \mu\text{g L}^{-1}$ για το μόλυβδο και $0,37 \mu\text{g L}^{-1}$ για το κάδμιο, ενώ η επαναληψιμότητα της μεθόδου βρέθηκε 4,2% για το μόλυβδο [$n=5$, 10,36 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II)] και 3,9% για το κάδμιο [$n=5$, 5,62 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II)].

2.2 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κατά την τελευταία δεκαετία, το βισμούθιο έχει αναδειχθεί ως ένα πολλά υποσχόμενο υλικό ηλεκτροδίων για την κατασκευή βολταμμετρικών αισθητήρων (*Economou 2005; Wang 2005; Kokkinos & Economou 2008; Švancara et al. 2010*). Η χαμηλή τοξικότητα του βισμούθιου και των ενώσεών του καθώς και η πολύ καλή αναλυτική συμπεριφορά των διαφόρων τύπων ηλεκτροδίων βισμούθιου καθιστούν τα τελευταία ως την πιο αξιόπιστη λύση για την αντικατάσταση των ηλεκτροδίων υδραργύρου στη αναδιαλυτική βολταμμετρία (*Economou 2005; Wang 2005; Kokkinos & Economou 2008; Švancara et al. 2010*).

Μεταξύ των διαφόρων τύπων ηλεκτροδίων βισμούθιου που έχουν προταθεί μέχρι σήμερα στην αναδιαλυτική βολταμμετρία, τα πιο ευρέως διαδεδομένα είναι τα ηλεκτρόδια λεπτού υμενίου (BiFE) (*Economou 2005; Kokkinos & Economou 2008; Švancara et al. 2010*). Τέτοιου είδους ηλεκτρόδια κατασκευάζονται με ηλεκτροαπόθεση, κατά την οποία τα ιόντα του Bi(III) ανάγονται σε μεταλλικό βισμούθιο (*Economou 2005; Kokkinos & Economou 2008; Cesarino et al. 2010*). Για την αντιμετώπιση κάποιων προβλημάτων που σχετίζονται με την τάση του βισμούθιου να υδρολύεται και να σχηματίζει σύμπλοκα (*Švancara et al. 2005*) καθώς και την εξάρτηση της μορφολογίας των σχηματιζόμενων υμενίων από τις συνθήκες απόθεσης (*Švancara et al. 2005; Królicka et al. 2006; Lee, Chang Kyu Kim, et al. 2010; Grincienė et al. 2009; Bobrowski et al. 2010*),

έχουν προταθεί και άλλοι τύποι ηλεκτροδίων, όπως τα λιθογραφικά ηλεκτρόδια Bi (**Zou et al. 2008; Kokkinos et al. 2008; Kokkinos et al. 2009; Jothimuthu et al. 2008**), τα εκτυπωμένα ηλεκτρόδια Bi (**Renado et al. 2007; Hwang et al. 2008; Kadara & Tothill 2008; Kadara et al. 2009; Palogou et al. 2010; Lezi et al. 2012**) και τα ηλεκτρόδια πάστας γραφίτη (**Królicka et al. 2002**). Εκτός των λιθογραφικών ηλεκτροδίων τα οποία στηρίζονται στην ανάπτυξη ενός υμενίου βισμούθιου πάνω σε δισκία Si/SiO₂, οι άλλοι τύποι ηλεκτροδίων Bi βασίζονται στην παρουσία μιας κατάλληλης πρόδρομης ένωσης βισμούθιου, η οποία μετά από καθοδική πόλωση των ηλεκτροδίων παρέχει ένα κατάλληλο μεταλλικό υμένιο βισμούθιου για την προσυγκέντρωση μεταλλικών ιόντων. Σύμφωνα με πρόσφατες δημοσιεύσεις (**Pauliukaite et al. 2002; Castaneda et al. 2005; Sopha et al. 2010; Renado et al. 2007; Hwang et al. 2008; Kadara & Tothill 2008; Kadara et al. 2009; Palogou et al. 2010; Lezi et al. 2012**) τα παραπάνω ηλεκτρόδια παρουσιάζουν εξαιρετική αναλυτική συμπεριφορά παρόμοια με αυτή των ηλεκτροδίων υδραργύρου. Οι πρώτες προσπάθειες κατασκευής τέτοιων ηλεκτροδίων έγιναν με ανάμειξη πάστας άνθρακα με οξείδιο του βισμούθιου(III) (**Pauliukaite et al. 2002**), εναμμώνιο τετραφθορο βισμούθιο (**Sopha et al. 2010**) και νιτρικό βισμούθιο (**Castaneda et al. 2005**), ενώ τελευταία οι περισσότερες μελέτες αφορούν στην ανάπτυξη εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη τροποποιημένα με Bi₂O₃ (**Renado et al. 2007; Hwang et al. 2008; Kadara & Tothill 2008; Kadara et al. 2009; Quintana et al. 2011**), κιτρικό βισμούθιο (**Lezi et al. 2012; Palogou et al. 2010**), μεικτό οξείδιο ζirkονίου-βισμούθιου (**Lezi et al. 2012**) και φωσφορικό βισμούθιο (**Malakhova et al. 2007**).

Όπως αναφέρεται στο 3^ο θεωρητικό κεφάλαιο της διατριβής η τεχνική sol-gel αποτελεί μια εύκολη και απλή διαδικασία για την κατασκευή βολταμετρικών αισθητήρων. Διάφορες ιδιότητες των ξηροπηκτών, όπως η ευκολία παρασκευής τους, η χημική αδράνεια, η φυσική ακαμψία και η ομοιόμορφη κατανομή του τροποποιητή εντός αυτών, ευνοούν τη σχεδίαση βολταμετρικών αισθητήρων με βελτιωμένες ηλεκτροχημικές ιδιότητες (**Ravi Shankaran et al. 2003; Prieto-Simón et al. 2004; Morosanova et al. 2001; Malavasi et al. 2012; García-Calzón & Díaz-García 2012**).

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η διερεύνηση της απόδοσης της τροποποιημένης με βισμούθιο ξηροπηκτής ως πρόδρομη ένωση για την ανάπτυξη χημικών αισθητήρων για τον προσδιορισμό ιόντων καδμίου και μολύβδου. Διάφορες παράμετροι που σχετίζονται με τη συνθετική πορεία, τη παρασκευή του εναιωρήματος ξηροπηκτής-Bi/Nafion και τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις εξετάστηκαν και βελτιστοποιήθηκαν. Τέλος, οι αισθητήρες χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς για την ανάλυση πραγματικών δειγμάτων.

2.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.3.1 Αντιδραστήρια - Διαλύματα

Το 3-μερκαπτο-προπυλο-τριμεθοξυ σιλάνιο (MPTMS) 97%, και το τετρα-αιθυλο σιλάνιο (TEOS) >99% ήταν της εταιρίας Merck και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς καμία προκατεργασία. Το BiCl_3 >98%, ο εξακυανιούχος σίδηρος(II) >99,95% και το Nafion (~5% w/v σε μίγμα μικρής αλυσίδας αλειφατικών αλκοολών και νερού) αγοράστηκαν από την εταιρία Sigma-Aldrich ενώ η μεθανόλη και το υδροξείδιο του αμμωνίου (25% w/v) από την εταιρία Riedel-de H  en. Για την παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρια αναλυτικής καθαρότητας. Ως ηλεκτρολύτες χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ οξικού οξέος-οξικού νατρίου ($\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$), pH 4,5, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ υδροξείδιο του νατρίου (NaOH), $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ νιτρικού (HNO_3) και $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ υδροχλωρικού (HCl) οξέος. Τα διαλύματα εργασίας των μετάλλων παρασκευάζονταν καθημερινά με κατάλληλες αραιώσεις από πρότυπα διαλύματα ατομικής απορρόφησης σε $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ HCl. Τέλος σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε δις απεσταγμένο νερό.

2.3.2 Οργανολογία

Τα πειράματα κυκλικής και παλμικής διαφορικής βολταμετρίας πραγματοποιήθηκαν με τον ηλεκτροχημικό αναλυτή PGSTAT12 του οίκου Metrohm-Autolab σε κυψελίδα τριών ηλεκτροδίων. Ως ηλεκτρόδια εργασίας χρησιμοποιήθηκαν

τροποποιημένα και μη τροποποιημένα ηλεκτρόδια υαλώδους άνθρακα (διαμέτρου 2,0 mm, IJ Cambria) ενώ ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε ένα σύρμα λευκόχρυσου. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν Ag/AgCl/3 M KCl (IJ Cambria) και όλες οι τιμές δυναμικού αναφέρονται προς αυτό.

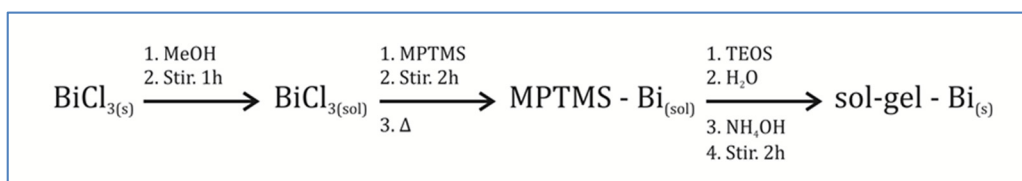
Οι εικόνες SEM και τα δεδομένα EDS καταγράφηκαν με το μοντέλο JEOL JSM-5600 / ISIS-300 του οίκου Oxford Instruments. Πριν τις μετρήσεις τα δείγματα καλύφθηκαν με λεπτό υμένιο χρυσού με καθοδική ιοντοβολή με τη διάταξη Polaron SC7620 του οίκου ThermoVG Scientific. Τα φάσματα υπέρυθρης ακτινοβολίας καταγράφηκαν με φασματοφωτόμετρο του οίκου PerkinElmer.

2.3.3 Παρασκευή τροποποιημένων με βισμούθιο ξηροπηκτών

Η πορεία σύνθεσης των υλικών που μελετήθηκαν αποτελείται από δύο στάδια:

1. Κατά το πρώτο στάδιο το οργανοσιλοξάνιο αναμίχθηκε με μεθανολικό διάλυμα BiCl_3 , προκειμένου να αντιδράσουν τα ιόντα βισμούθιου με τη χαρακτηριστική ομάδα του σιλανίου ($-\text{SH}$)
2. Στη συνέχεια, το τροποποιημένο με βισμούθιο σιλοξάνιο αναμίχθηκε, με το TEOS, προκειμένου η ανάπτυξη του τρισδιάστατου πυριτικού πλέγματος να γίνει προς 4 κατευθύνσεις, με H_2O και τέλος με το βασικό καταλύτη ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Οι χημικές εξισώσεις των παραπάνω αντιδράσεων φαίνονται στο **Σχήμα 36**, ενώ οι ποσότητες των χρησιμοποιηθέντων αντιδραστηρίων για τα 4 διαφορετικά υλικά που συντέθηκαν δίνονται αναλυτικά στον **Πίνακα 8**.



Σχήμα 36. Πορεία σύνθεσης των υλικών ξηροπηκτής βισμούθιου.

Η πορεία σύνθεσης των υλικών περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω:

Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL προστέθηκαν 0,6736 g (2,1 mmol) BiCl_3 και 50 mL μεθανόλης και αφέθηκαν υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι την πλήρη διαλυτοποίηση του στερεού. Ακολούθησε προσθήκη 0,3970 mL (2,1 mmol) MPTMS και το διάλυμα έλαβε κίτρινη χροιά λόγω της αλληλεπίδρασης των ιόντων Bi^{3+} με τα άτομα S στο σιλάνιο. Το μίγμα αναδεύτηκε 2 h επιπλέον και ακολούθησε προσθήκη διαφορετικών ποσοτήτων TEOS, (0 mL, 0 mmol, S1,), (0,477 mL, 2,1 mmol, S2), (0,954 mL, 4,2 mmol, S3), (1,431 mL, 6,4 mmol, S4), 1,5 mL H_2O και 1,0 mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**Πίνακας 8**). Το μίγμα αναδεύτηκε για 2 h και ακολούθησε η παραλαβή του ιζήματος με φυγοκέντρηση. Το ίζημα εκπλύθηκε με μεθανόλη (3×10 mL) και με H_2O (1×10 mL). Το υπερκείμενο διάλυμα ήταν διαυγές και έδωσε αρνητική αντίδραση στην ανίχνευση βισμούθιου με κασσιτερώδες νάτριο. Τέλος το ίζημα ξηράνθηκε στους 110 °C για 12 h.

Ακολουθώντας την παραπάνω πορεία χωρίς την προσθήκη BiCl_3 και TEOS συντέθηκε η ξηροπηκτή MPTMS, η οποία χρησιμοποιήθηκε στις διάφορες συγκριτικές μελέτες χαρακτηρισμού.

Πίνακας 8. Ποσότητες αντιδραστηρίων για τη σύνθεση των διαφορετικών υλικών ξηροπηκτής Bi.

Υλικό	BiCl_3 (g)	MPTMS (mL)	TEOS (mL)	H_2O (mL)	NH_4OH (mL)
S1	0,6736	0,397	0	1,5	1,0
S2	0,6736	0,397	0,477	1,5	1,0
S3	0,6736	0,397	0,954	1,5	1,0
S4	0,6736	0,397	1,431	1,5	1,0

2.3.4 Κατασκευή τροποποιημένων ηλεκτροδίων

Πριν τη χρήση τους, τα ηλεκτρόδια υαλώδους άνθρακα καθαρίστηκαν με μηχανική λείανση σε έφυγρη πάστα αλούμινας (Al_2O_3 , 0,01 μm μέγεθος κόκκων) και εμβάπτιση σε λουτρό υπερήχων για 3 min σε αιθανόλη. Ακολούθησαν εκπλύσεις με

άφθονο δις απεσταγμένο νερό και τέλος ξήρανση σε ρεύμα αργού. Η τροποποίηση της επιφάνειάς τους έγινε με επίσταξη 10 μL 2,0% (w/v) εναιωρήματος ξηροπηκτικής βισμούθιου (ή ξηροπηκτικής MPTMS) σε 1,5% (v/v) Nafion σε αιθανόλη. Πριν τη χρήση του το εναιώρημα τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για 5 λεπτά και αναδεύτηκε για τουλάχιστον 30 min προκειμένου να πετύχουμε καλή διασπορά της ξηροπηκτικής και του πολυμερούς στο διαλύτη. Στην συνέχεια τα τροποποιημένα ηλεκτρόδια αφέθηκαν για τουλάχιστον 2 h σε ανοικτή ατμόσφαιρα μέχρι την πλήρη εξάτμιση του διαλύτη. Ακολούθησε έκπλυση με δις απεσταγμένο νερό προκειμένου να απομακρυνθούν μόρια ουσίας που δεν είχαν ακινητοποιηθεί στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Τέλος, τα ηλεκτρόδια αποθηκεύτηκαν σε κλειστό χώρο σε θερμοκρασία δωματίου.

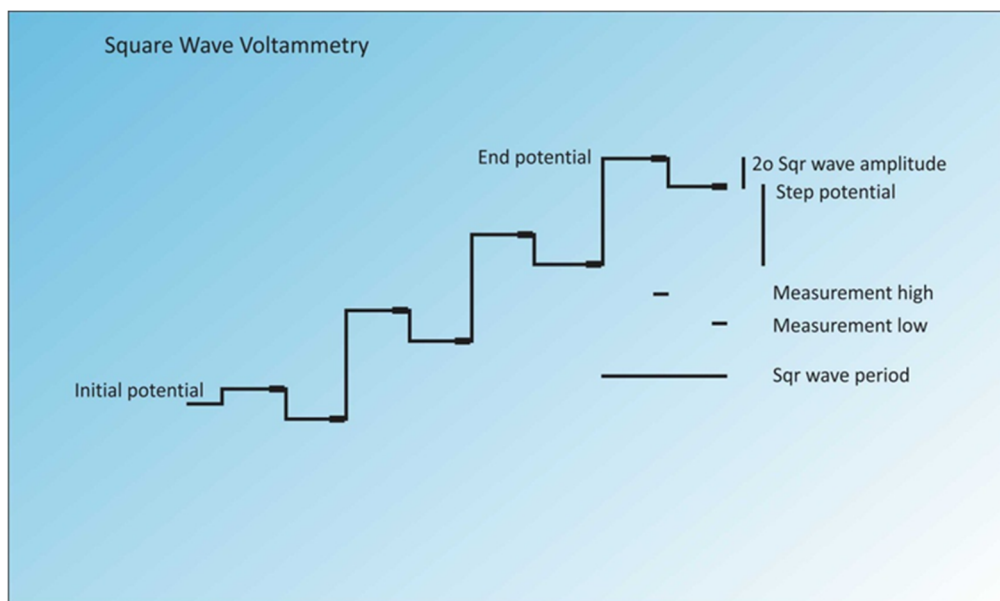
2.3.5 Προκατεργασία δειγμάτων

Τα πραγματικά δείγματα νερού (εμφιαλωμένο, δικτύου και λίμνης Ιωαννίνων) αποθηκεύτηκαν σε φιαλίδια πολυπροπυλενίου. Τα δείγματα εμφιαλωμένου νερού και νερού δικτύου διηθήθηκαν με πολυκαρβονυλική μεμβράνη Millipore 0,45 μm , ενώ το δείγμα νερού λίμνης, αφού οξινίστηκε με πυκνό υδροχλώριο (20 μL π. HCl ανά 20 mL δείγματος), διήλθε μέσα από μικροστήλη C-18 (sep-Pak: Plus tC18, Waters) με σταθερή ροή 1 mL min^{-1} με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας (minipuls3, Gilson). Πριν τη χρήση της, η μικροστήλη εγκλιματίστηκε, αρχικά, με μεθανόλη (2 mL με ταχύτητα ροής 1 mL min^{-1}) και στη συνέχεια με αραιό διάλυμα HCl (*Dimovasilis & Prodromidis 2011*).

2.3.6 Πορεία εργασίας - Μετρήσεις

Όλες οι μετρήσεις αναδιαλυτικής βολταμετρίας πραγματοποιήθηκαν παρουσία οξυγόνου. Η προσυγκέντρωση των ιόντων έγινε σε δυναμικό $-1,2\text{ V}$ για 4 min. Το διάλυμα καθ' όλη τη διάρκεια της προσυγκέντρωσης βρισκόταν υπό ανάδευση. Με την πάροδο 4 min σταμάτησε η ανάδευση, και μετά από περίοδο ηρεμίας 15 s ακολούθησε η μέτρηση με εφαρμογή ανοδικού αναδιαλυτικού παλμού στην περιοχή δυναμικών $-1,2\text{ V}$ έως $-0,30\text{ V}$. Μετά από κάθε μέτρηση, η επιφάνεια του ηλεκτροδίου καθαρίζονταν ηλεκτροχημικά με την εφαρμογή καθοδικού δυναμικού ($-0,20\text{ V}$) για 60 s υπό έντονη

ανάδευση. Οι παράμετροι της βολταμμετρίας τετραγωνικού παλμού (**Σχήμα 37**) ήταν: συχνότητα σάρωσης (scan frequency), $f = 50 \text{ Hz}$, ύψος παλμού (pulse height), $E_p = 50 \text{ mV}$, βήμα παλμού (step increment), $E_s = 5 \text{ mV}$.



Σχήμα 37. Σχηματική αναπαράσταση των παλμών της βολταμμετρικής τεχνικής τετραγωνικού παλμού.

2.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

2.4.1 Χαρακτηρισμός υλικών

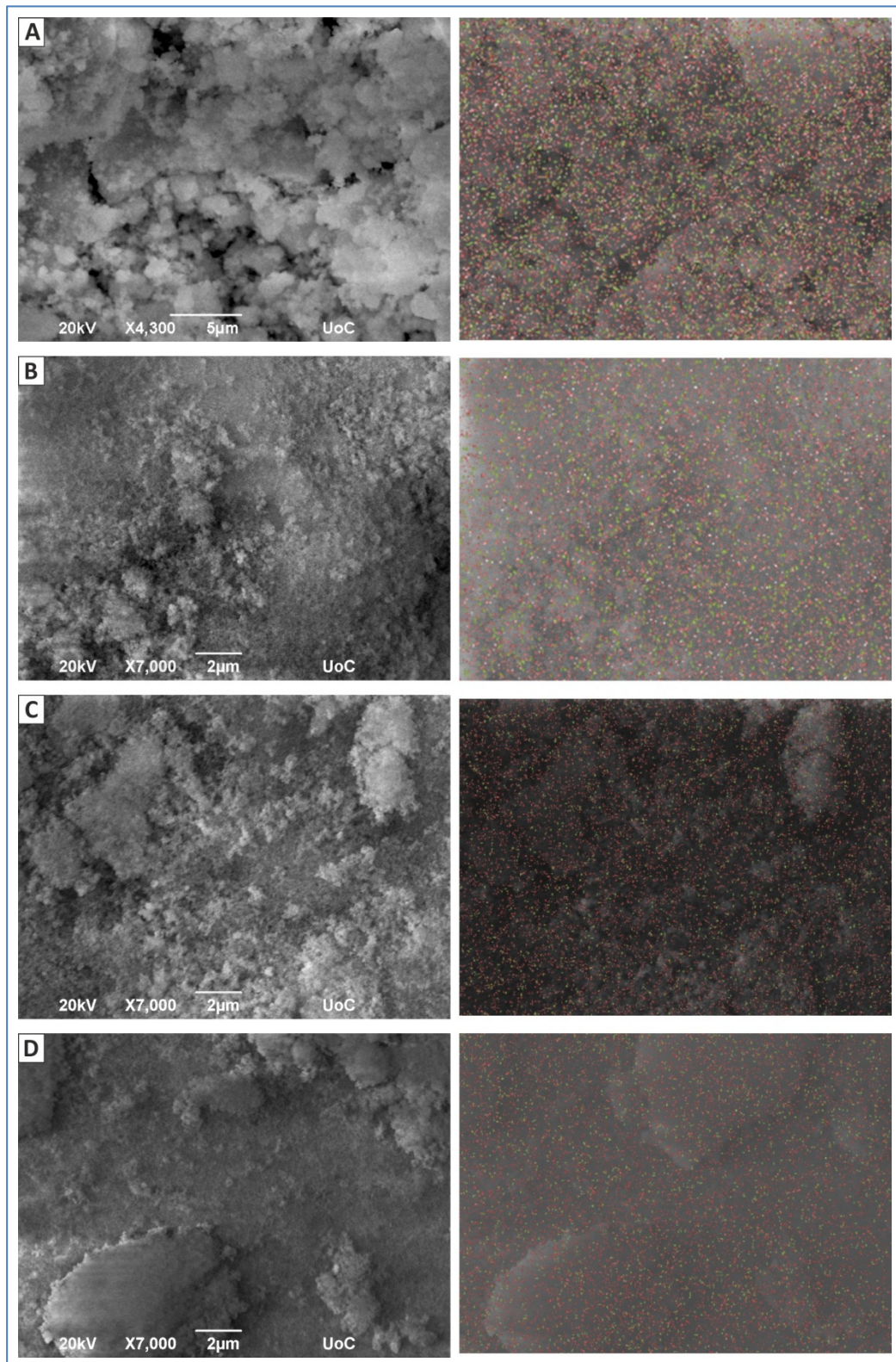
Σύμφωνα με τα δεδομένα EDS, τα οποία παραθέτονται στον **Πίνακα 9** και αφορούν στο επί τοις εκατό ποσοστό των συγκεκριμένων (Si, S, Bi, Cl) ατόμων ανά υλικό, ο λόγος S/Bi, σε όλα τα υλικά είναι ≈ 1 και ως εκ τούτου μπορούμε να υποθέσουμε ότι υπάρχει αλληλεπίδραση ενός ατόμου Bi (BiCl_3) και ενός ατόμου S (MPTMS). Επιπλέον, ο λόγος Si/S συμφωνεί ικανοποιητικά με τις θεωρητικές τιμές, οι οποίες υπολογίστηκαν σύμφωνα με τη μοριακή αναλογία του TEOS και MPTMS στο μίγμα της αντίδρασης. Σύμφωνα με τα δεδομένα του **Πίνακα 9** παρατηρείται μείωση του % ποσοστού των ατόμων Cl στα διάφορα υλικά, η οποία είναι ανάλογη της ποσότητας TEOS σε αυτά. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί με την υπόθεση ότι η αυξανόμενη ποσότητα TEOS στα διάφορα υλικά

(η ποσότητα του MPTMS παραμένει σταθερή) οδηγεί σε αυξανόμενη κατανάλωση ύδατος κατά το στάδιο της συμπύκνωσης και συνεπώς σε ανάλογη μείωση του ποσοστού υδρόλυσης των ιόντων Bi^{3+} προς αδιάλυτο BiOCl , το οποίο τελικά παγιδεύεται στο τελικό υλικό.

Πίνακας 9. Αναλογίες (% Atomic) των ατόμων Si, S, Cl, Bi στα διάφορα υλικά όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις EDS.

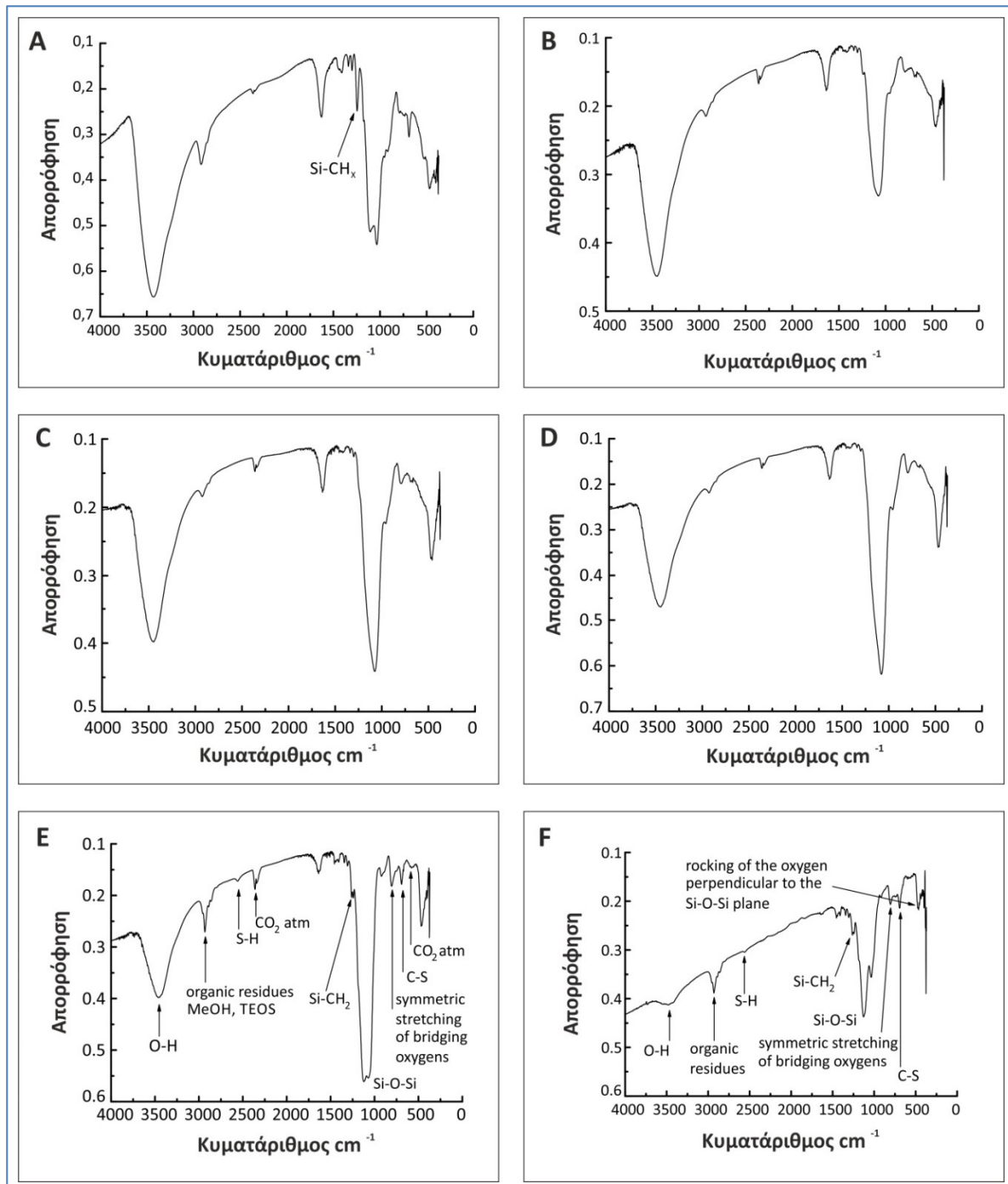
% atomic	Υλικό			
	S1	S2	S3	S4
Si	30,0	47,1	54,6	64,17
S	32,8	26,0	21,4	17,51
Cl	57,26	5,29	2,96	1,18
Bi	30,0	21,6	21,1	17,14

Οι εικόνες SEM στο **Σχήμα 38** (αριστερά) δείχνουν γενικά το σχηματισμό άμορφων υλικών. Το υλικό S1 εμφανίζει σπογγώδη μορφολογία ενώ τα υπόλοιπα υλικά, τα οποία έχουν πολυμεριστεί παρουσία TEOS, εμφανίζονται ως συνεχής συμπαγής μάζες. Μάλιστα, η μετάβαση από τη σπογγώδη μορφολογία του S1 (απουσία TEOS) στη συμπαγή μορφολογία των S2, S3 και S4 φαίνεται να σχετίζεται με τη χρησιμοποιούμενη ποσότητα TEOS στην αντίδραση. Τέλος, από τις εικόνες χαρτογράφησης EDS (**Σχήμα 33**, δεξιά), οι οποίες συλλέχθηκαν από διάφορες αντιπροσωπευτικές περιοχές σε κάθε δείγμα, φαίνεται ότι τα άτομα Bi κατανέμονται ομοιόμορφα σε όλη τη μάζα του κάθε υλικού.



Σχήμα 38. Εικόνες SEM (αριστερά) και EDS χαρτογράφηση (δεξιά) των υλικών A) S1 B) S2 C) S3 D) S4.

Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται τα φάσματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας των υλικών στη περιοχή $370\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.



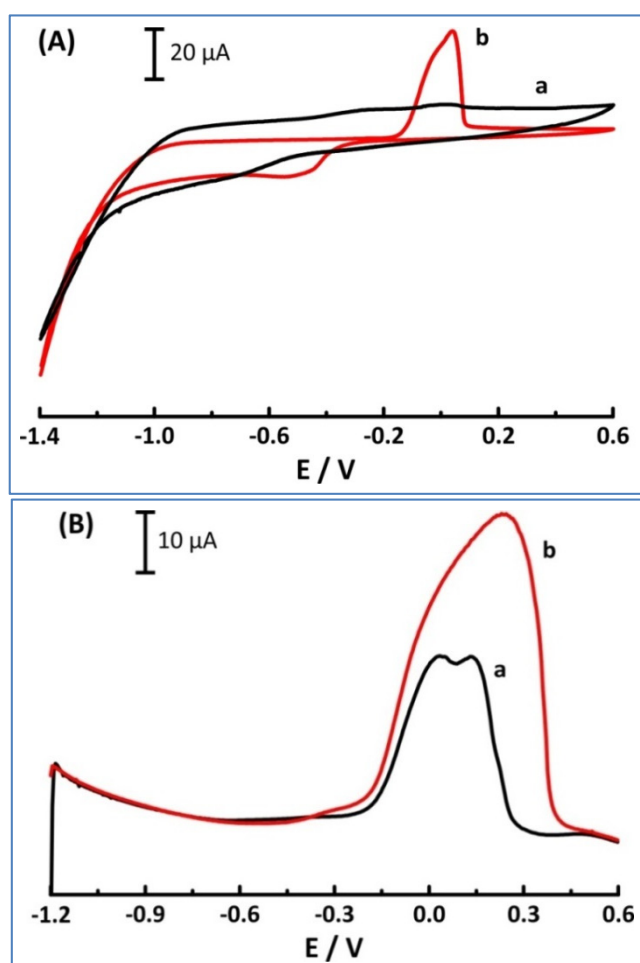
Σχήμα 39. Φάσματα FT-IR των διαφόρων υλικών. (A) S1, (B) S2, (C) S3, (D) S4, (E) MPTMS-TEOS, (F) MPTMS.

Στα **Σχήματα 39-E** και **39-F** παρατηρείται μια ασθενής αλλά οξεία κορυφή στα 2558 cm^{-1} , η οποία οφείλεται στη δόνηση τάσης της σουλφυδρύλο ομάδας. Στα **Σχήματα 39-A, 39-B, 39-C** και **39-D** η απουσία της κορυφής αυτής οφείλεται στην αλληλεπίδραση της -SH στο MPTMS και το Bi, το οποίο έχει αντικαταστήσει το άτομο υδρογόνου στη -SH . Σε όλα τα φάσματα IR εμφανίζεται μια μεγάλη και ισχυρή κορυφή στα $3450\text{-}3460\text{ cm}^{-1}$ που οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού O-H , καθώς επίσης και μια οξεία και έντονη κορυφή στην περιοχή $1040\text{-}1140\text{ cm}^{-1}$ η οποία αποδίδεται στο δεσμό Si-O-Si . Η τελευταία κορυφή σε συνδυασμό με τη μικρή κορυφή στα 960 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται στην παρουσία Si-OH ή/και Si-O- , πιστοποιούν ότι η συμπύκνωση του πολυμερούς έχει πραγματοποιηθεί σε ικανοποιητικό βαθμό (**Pruthikul & Liewchirakorn 2008**). Ο δεσμός C-S εμφανίζεται στην περιοχή $690\text{-}700\text{ cm}^{-1}$. Στην περιοχή $790\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ παρουσιάζεται η συμμετρική δόνηση τάσης των γεφυρωμένων οξυγόνων. Στην περιοχή των 2390 cm^{-1} εμφανίζονται οργανικές ενώσεις, κυρίως μεθανόλη, και TEOS από την πορεία σύνθεσης. Στην περιοχή $1250\pm 10\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζεται μια οξεία κορυφή που αποδίδεται στο δεσμό Si-CH_x . Η κορυφή αυτή φαίνεται καθαρά στην ένωση που δεν περιέχει TEOS (**Stavila et al. 2009; Matos et al. 1992**).

Στο **Σχήμα 40-A** εμφανίζονται τα κυκλικά βολταμμογραφήματα του υλικού S1 και του μη τροποποιημένου με βισμούθιο, MPTMS ($2,0\text{ mg L}^{-1}$ σε EtOH - 1,5% Nafion v/v) με ταχύτητα σάρωσης 50 mV s^{-1} . Πριν από κάθε μέτρηση προηγήθηκε καθοδική πόλωση σε δυναμικό $-1,2\text{ V}$ για 240 s και στη συνέχεια καταγραφή του κυκλικού βολταμμογραφήματος στο παράθυρο δυναμικού από $-1,4\text{ V}$ μέχρι $+0,6\text{ V}$.

Από τα κυκλικά βολταμμογραφήματα που φαίνονται στο **Σχήμα 40-A** σε ρυθμιστικό διάλυμα οξικών, παρατηρούμε την εμφάνιση δύο ασθενών κορυφών στα $-0,30\text{ V}$ και 0 V (σάρωση α), οι οποίες μπορούν να αποδοθούν στην οξείδωση της σουλφυδρύλο ομάδας (R-SH), η οποία παράγεται κατά την καθοδική πόλωση, προς σουλφενικό οξύ (R-SOH) (ιδιαίτερα ασταθές) και σουλφινικό οξύ (R-S=OOH) αντίστοιχα (**Yarnell 2009; Turell et al. 2009**). Η επίσης ασθενής κορυφή στα $-0,70\text{ V}$ μπορεί να αποδοθεί στην αναγωγή των οξειδωμένων μορφών της θειόλης. Η απουσία της κορυφής οξείδωσης στα $-0,30\text{ V}$ (σάρωση β) αποτελεί πρόσθετη απόδειξη της αλληλεπίδρασης S-

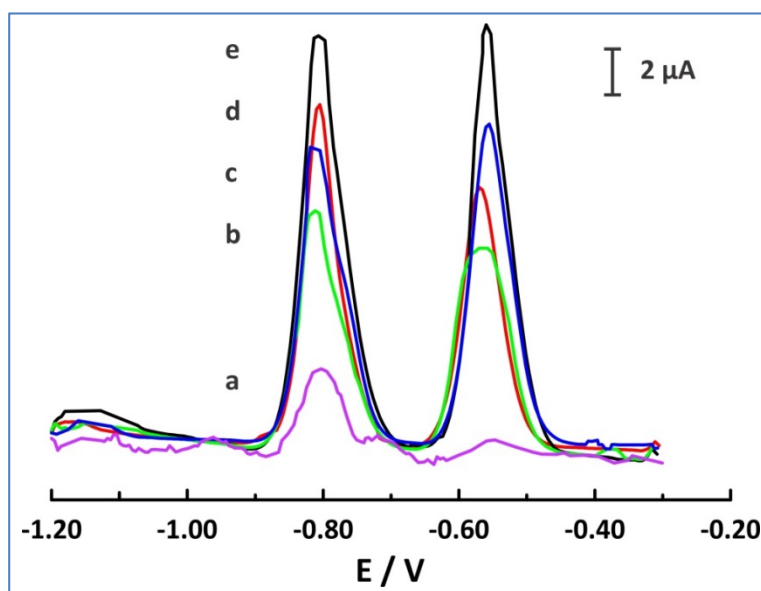
Bi, ενώ η μεγάλη διπλή κορυφή οξείδωσης στην περιοχή δυναμικού $\pm 0,050$ V μπορεί να αποδοθεί στην αλληλοεπικάλυψη δύο οξειδώσεων, της οξείδωσης $R-SOH$ προς $R-SO_2H$ και του μεταλλικού βισμούθιου σε Bi^{3+} . Αυτές οι αντιδράσεις οξείδωσης εμφανίζονται και στα βολταμμογραφήματα τετραγωνικού παλμού (Σχήμα 40-B) όπου μετά την καθοδική πόλωση (καμπύλη b), η διπλή κορυφή αυξάνεται ασύμμετρα προς πιο θετικές τιμές δυναμικού όπου σύμφωνα με τη βιβλιογραφία εμφανίζεται η κορυφή οξείδωσης του μεταλλικού Bi σε Bi(III) (Cesarino et al. 2010; Lezi et al. 2012).



Σχήμα 40. (A) Κυκλικά βολταμμογραφήματα των ηλεκτροδίων GC/MPTMS/Nafion (a, μαύρη γραμμή) και GC/Bi-xerogel-S1/Nafion (b, κόκκινη γραμμή). (B) Βολταμμογραφήματα τετραγωνικού παλμού του ηλεκτροδίου GC/Bi-xerogel-S1/Nafion (a, μαύρη γραμμή) πριν και (b, κόκκινη γραμμή) μετά την καθοδική πόλωση σε δυναμικό $-1,2$ V για 4 min σε $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ M ρυθμιστικό οξικών pH 4,5.

2.4.2 Επιλογή κατάλληλου υλικού

Στη συνέχεια τα υλικά S1-S4 μελετήθηκαν ως προς την αναλυτική τους συμπεριφορά για τον ποσοτικό προσδιορισμό καδμίου και μολύβδου. Στο **Σχήμα 41** εμφανίζονται τα βολταμμογραφήματα τετραγωνικού παλμού των αντίστοιχων τροποποιημένων ηλεκτροδίων GC/Bi-xerogel (S1-S4)/Nafion ως προς αυτό του ηλεκτροδίου GC/MPTMS/Nafion, το οποίο δεν περιέχει βισμούθιο. Από τη σύγκριση του ύψους των κορυφών οξείδωσης των ιόντων Cd και Pb στο στάδιο της αναδιάλυσης προκύπτει ότι το καλύτερο υλικό είναι το S1, το οποίο χρησιμοποιήθηκε στις επόμενες μελέτες.



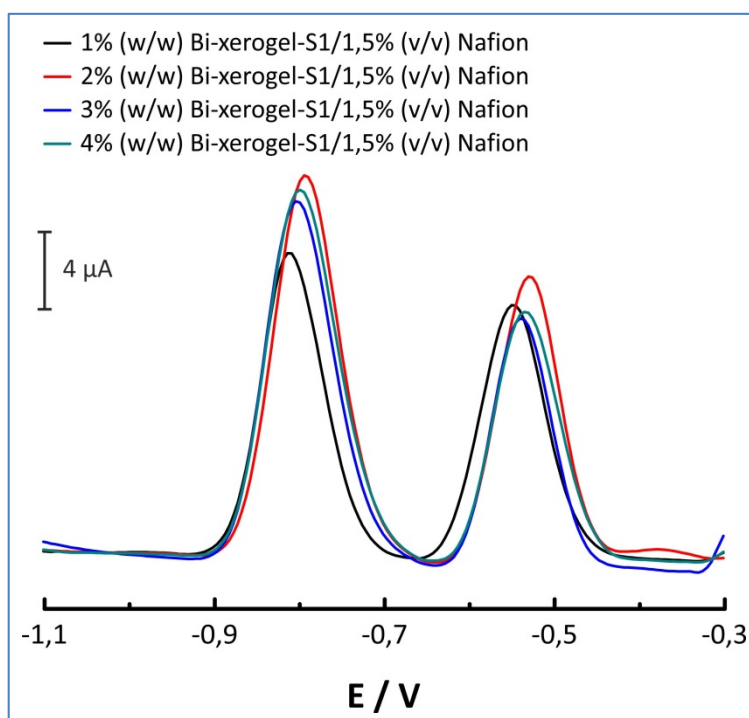
Σχήμα 41. Συγκριτικά βολταμμογραφήματα τετραγωνικού παλμού των τροποποιημένων ηλεκτροδίων υαλώδη άνθρακα με εναιώρημα των διαφόρων υλικών και Nafion. (a) MPTMS, (b) S4, (c) S3, (d) S2 and (e) S1. Πειραματικές συνθήκες: $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COONa}-\text{CH}_3\text{COOH}$, pH 4,5, παρουσία $5,62 \text{ } \mu\text{g L}^{-1} \text{ Cd(II)}$ και $10,36 \text{ } \mu\text{g L}^{-1} \text{ Pb(II)}$ μετά από καθοδική πόλωση σε δυναμικό $-1,2 \text{ V}$ για 4 min .

2.4.3 Βελτιστοποίηση παραμέτρων

Προκειμένου να προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας των προτεινόμενων αισθητήρων μελετήθηκαν διάφοροι παράμετροι όπως το είδος του ηλεκτρολύτη, το pH προσυγκέντρωσης/μέτρησης, η σύσταση του μικτού τροποποιητή

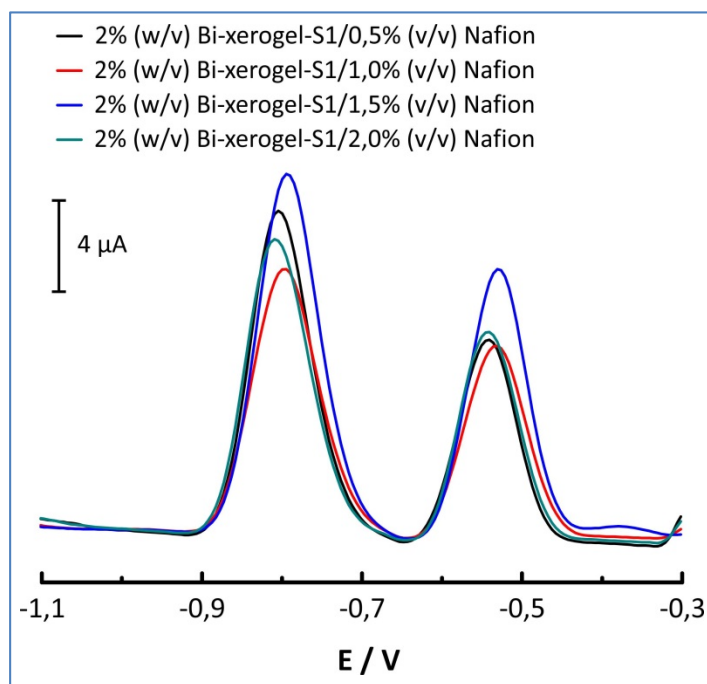
(Bi-xerogel-S1/Nafion), ο χρόνος και το δυναμικό προσυγκέντρωσης και τέλος οι παράμετροι της βολταμμετρίας τετραγωνικού παλμού. Ως κριτήριο για την επιλογή των βέλτιστων συνθηκών χρησιμοποιήθηκε η ένταση του ρεύματος των κορυφών οξείδωσης Cd και Pb, εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά.

Αρχικά μελετήθηκε η σύσταση του μίγματος απόθεσης, με το οποίο τροποποιήθηκε η επιφάνεια των ηλεκτροδίων (Bi-xerogel-S1/Nafion). Παρασκευάστηκαν εναιωρήματα περιεκτικότητας 0,50, 1,0, 1,5 και 2,0% (w/v) Bi-xerogel-S1 σε 1,5% (v/v) Nafion σε EtOH με τα οποία τροποποιήθηκαν τα ηλεκτρόδια υαλώδη γραφίτη. Όλα τα παραπάνω ηλεκτρόδια δοκιμάστηκαν με πειράματα βολταμμετρίας τετραγωνικού παλμού σε 0,10 mol L⁻¹ CH₃COONa-CH₃COOH, pH 4,5, παρουσία 5,62 μg L⁻¹ Cd(II) και 10,36 μg L⁻¹ Pb(II) μετά από καθοδική πόλωση σε δυναμικό -1,2 V για 4 min.



Σχήμα 42. Συγκριτικά βολταμμογραφήματα τετραγωνικού παλμού ηλεκτροδίων GC/Bi-xerogel-S1/Nafion για διάφορες περιεκτικότητες του εναιωρήματος σε ξηροπηκτή βισμούθιου. Πειραματικές συνθήκες όπως αναφέρονται στο Σχήμα 41.

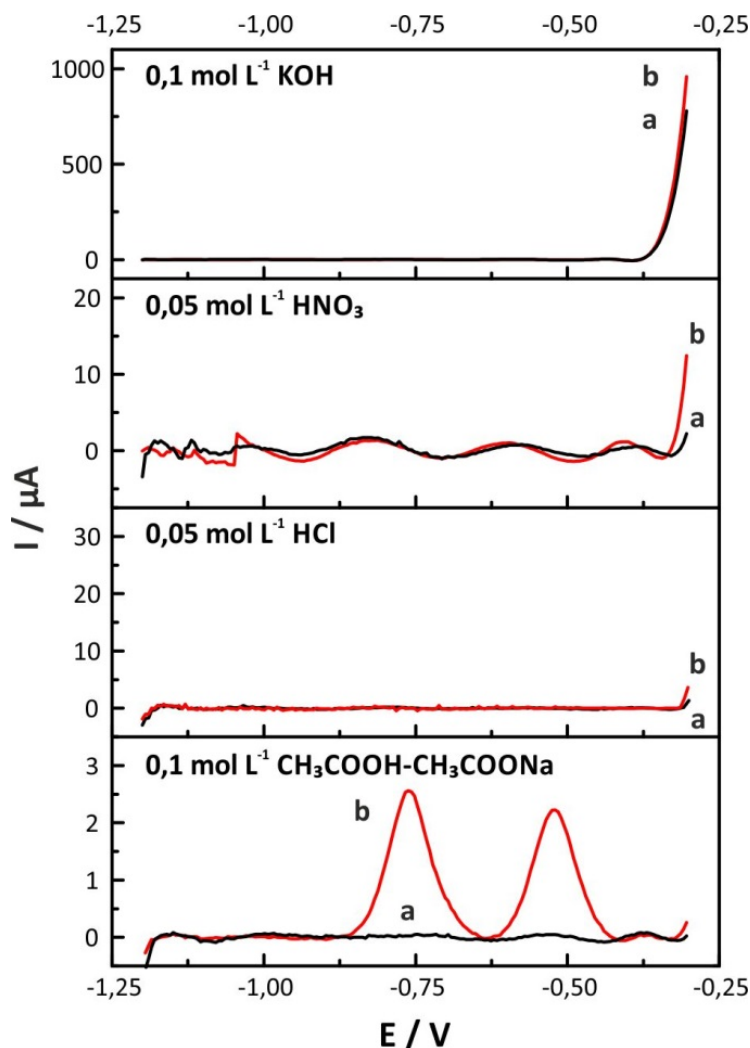
Έπειτα προσδιορίστηκε η βέλτιστη περιεκτικότητα του εναιωρήματος τροποποίησης σε Nafion. Για το λόγο αυτό παρασκευάστηκαν αιθανολικά μίγματα με 0,5, 1,0, 1,5 και 2,0 % (v/v) Nafion με 2% (w/v) Bi-xerogel-S1 με τα οποία τροποποιήθηκαν τα ηλεκτρόδια υαλώδη γραφίτη. Τα αντίστοιχα βολταμμογραφήματα παρουσιάζονται στο **Σχήμα 43**.



Σχήμα 43. Συγκριτικά βολταμμογραφήματα τετραγωνικού παλμού ηλεκτροδίων GC/Bi-xerogel-S1/Nafion για διάφορες περιεκτικότητες του εναιωρήματος σε Nafion. Πειραματικές συνθήκες όπως αναφέρονται στο Σχήμα 41.

Από τη σύγκριση των αντίστοιχων βολταμμογραφημάτων, τα οποία παρουσιάζονται στα **Σχήματα 42** και **43**, το μίγμα 2,0% (w/v) Bi-xerogel-S1 σε 1,5% (v/v) Nafion σε EtOH παρουσίασε την καλύτερη απόδοση.

Η επόμενη παράμετρος που μελετήθηκε ήταν το είδος του φέροντα ηλεκτρολύτη. Τα αντίστοιχα βολταμμογραφήματα των αισθητήρων GC/Bi-xerogel-S1/Nafion σε 0,05 mol L⁻¹ HNO₃, 0,05 mol L⁻¹ HCl, 0,1 mol L⁻¹ KOH και 0,1 mol L⁻¹ CH₃COONa-CH₃COOH, pH 4,5 φαίνονται στο **Σχήμα 44**.

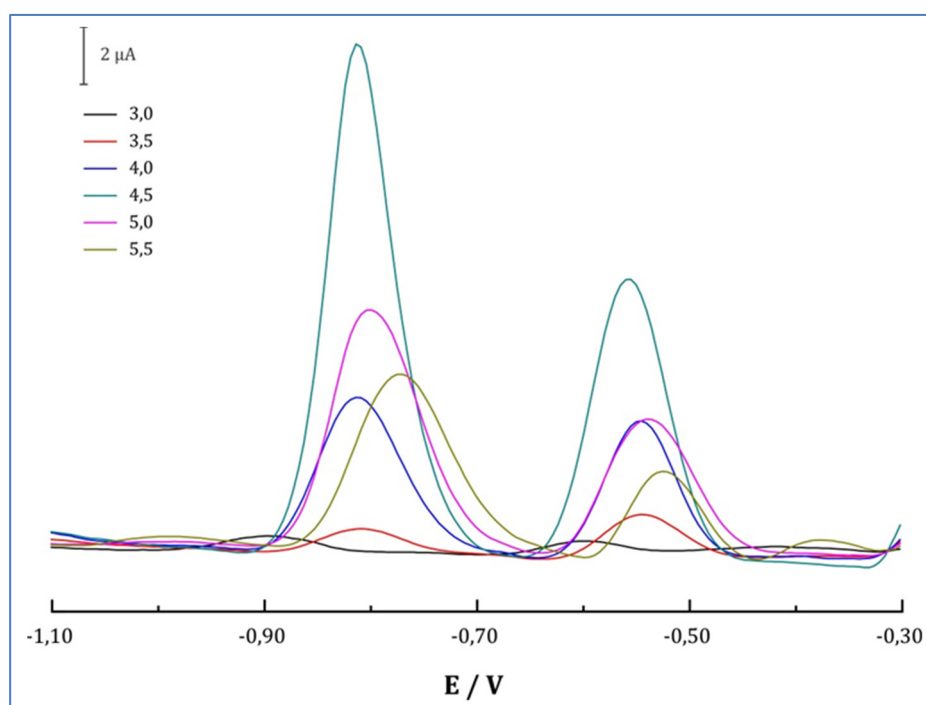


Σχήμα 44. Συμπεριφορά του GC/Bi-xerogel-S1/Nafion αισθητήρα σε διάφορους ηλεκτρολύτες α-πουσία (μαύρα βολταμμογραφήματα) και παρουσία (κόκκινα βολταμμογραφήματα) $8,99 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II) και $12,43 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) μετά την καθοδική πόλωση με δυναμικό $-1,2 \text{ V}$ για 4 min .

Οι αισθητήρες είναι ανενεργοί σε ισχυρά όξινα και αλκαλικά διαλύματα. Αυτή η συμπεριφορά συνδέεται με το μηχανισμό σχηματισμού του μεταλλικού βισμούθιου, την αναγωγή των αναλυτών και την αποτελεσματικότητά τους να σχηματίζουν ενώσεις με το μεταλλικό βισμούθιο σε κάθε περίπτωση. Στην περίπτωση του HCl, η μηδενική απόκριση των αισθητήρων μπορεί να αποδοθεί στο μη αντιστρέψιμο σχηματισμό BiOCl (*Lezi et al. 2012; Lee, Chang Kyu Kim, et al. 2010*). Στην περίπτωση του CH₃COONa-CH₃COOH, pH 4,5, οι προτεινόμενοι αισθητήρες παρουσιάζουν ικανοποιητικά σήματα τόσο για το

κάδμιο όσο και το μόλυβδο. Επιπλέον, υπό αυτές τις συνθήκες, ο διαχωρισμός μεταξύ των κορυφών οξείδωσης των αναλυτών είναι ικανοποιητικός.

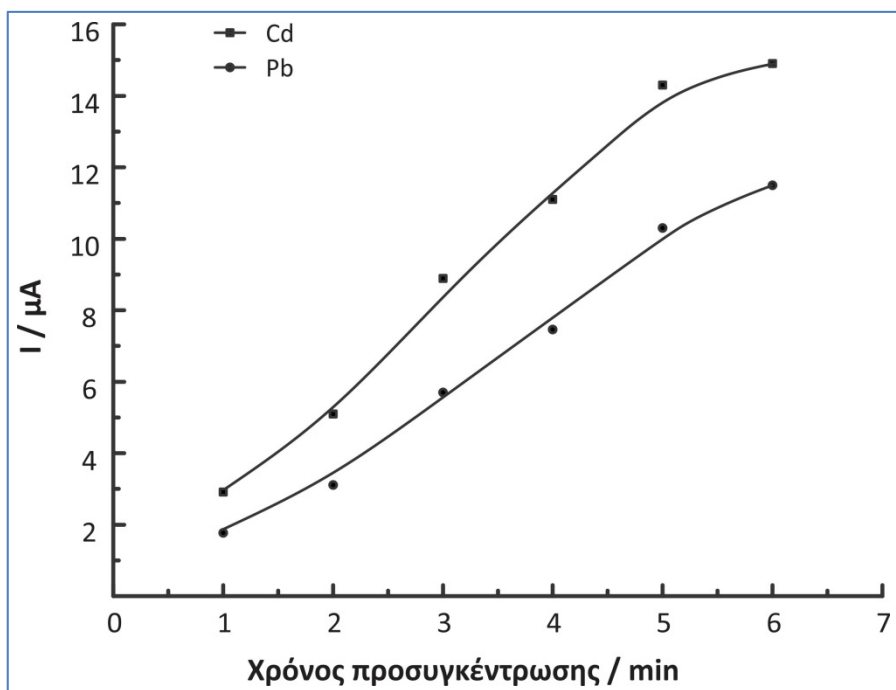
Το επόμενο βήμα για τη βελτιστοποίηση της μεθόδου ήταν ο προσδιορισμός της βέλτιστης τιμής του pH προσυγκέντρωσης και μέτρησης. Η απόδοση των προτεινόμενων αισθητήρων εξετάστηκε παρουσία ρυθμιστικού διαλύματος $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ σε διάφορες τιμές pH στη περιοχή 3-5,5. Όπως προκύπτει από τα σχετικά ύψη των κορυφών οξείδωσης Cd και Pb (**Σχήμα 45**) οι αισθητήρες παρουσιάζουν μέγιστη απόδοση σε pH 4,5 και ως εκ τούτου η τιμή αυτή επιλέχθηκε στις περαιτέρω μελέτες.



Σχήμα 45. Επίδραση του pH στην απόδοση των αισθητήρων GC/Bi-xerogel-S1/Nafion. Πειραματικές συνθήκες όπως αναφέρονται στο Σχήμα 41 παρουσία $5,62 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd και $10,36 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb.

Στο **Σχήμα 46** που ακολουθεί φαίνεται η εξάρτηση της απόδοσης των προτεινόμενων αισθητήρων από το χρόνο προσυγκέντρωσης. Το ύψος των κορυφών αναδιάλυσης αυξάνεται γραμμικά με το χρόνο προσυγκέντρωσης στο διάστημα 1-5 min ενώ για χρόνο προσυγκέντρωσης 6 min παρατηρείται μείωση του ρυθμού αύξησης του

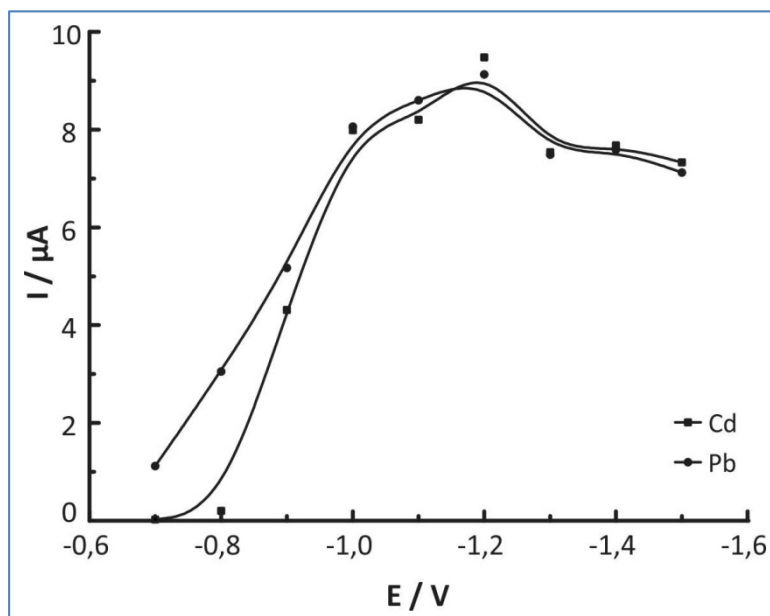
ανοδικού ρεύματος. Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα ο χρόνος προσυγκέντρωσης 4 min εξασφαλίζει ικανοποιητική ευαισθησία και σχετικά μικρό χρόνο ανάλυσης οπότε και επιλέχθηκε.



Σχήμα 46. Επίδραση του χρόνου προσυγκέντρωσης στο ύψος κορυφών του Cd (■) και του Pb(•). Πειραματικές συνθήκες όπως αναφέρονται στο Σχήμα 41 παρουσία $5,62 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd και $10,36 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση του δυναμικού εναπόθεσης των μεταλλικών ιόντων στην απόδοση των αισθητήρων στη περιοχή $-0,7$ έως $-1,5$ V. Η μεταβολή του ρεύματος των κορυφών αναδιάλυσης Cd και Pb στις διάφορες τιμές δυναμικού φαίνεται στο **Σχήμα 47**.

Ο μόλυβδος εναποτίθεται πρώτος πάνω στον αισθητήρα σε αντίθεση με το κάδμιο που απαιτεί αρνητικότερα δυναμικά. Η εναπόθεση του καδμίου είναι δυνατή σε τιμές δυναμικού $> -0,8$ V, ενώ και για τα δύο μέταλλα η μέγιστη απόδοση παρατηρήθηκε σε δυναμικό $-1,2$ V.



Σχήμα 47. Επίδραση του δυναμικού εναπόθεσης - προσυγκέντρωσης στο ύψος κορυφών του Cd (■) και του Pb(•). Πειραματικές συνθήκες όπως περιγράφονται στο σχήμα 41 παρουσία 5,62 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cd και 10,36 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb.

2.4.4 Μελέτη παρεμποδίσεων

Η παρεμποδιστική δράση διαφόρων ιόντων που απαντώνται στα φυσικά δείγματα με παρόμοιες χημικές ή/και φυσικές ιδιότητες με τους αναλύτες μελετήθηκε με τη μέθοδο των μεικτών διαλυμάτων παρουσία 5,62 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II) / 10,36 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) και 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ του παρεμποδίζοντος ιόντος. Η απόκριση του αισθητήρα για τις παραπάνω συγκεντρώσεις καδμίου και μολύβδου θεωρήθηκε ως 100%, ενώ η επί τοις εκατό μεταβολή του ρεύματος των κορυφών οξειδωσης λόγω της προσθήκης του εκάστοτε παρεμποδίζοντος ιόντος παρουσιάζεται αναλυτικά στον **Πίνακα 10**.

Λαμβάνοντας ως κριτήριο τη μεταβολή του σήματος σε ποσοστό $>\pm 10\%$, διαπιστώθηκε ότι, εκτός των ιόντων Cu(II) τα οποία προκαλούν σημαντική μείωση στην απόδοση του αισθητήρα, 78% στην περίπτωση του Cd και 62% στην περίπτωση του Pb, κανένα από τα υπόλοιπα ιόντα δεν επιφέρει σημαντικές μεταβολές στα καταγραφόμενα σήματα.

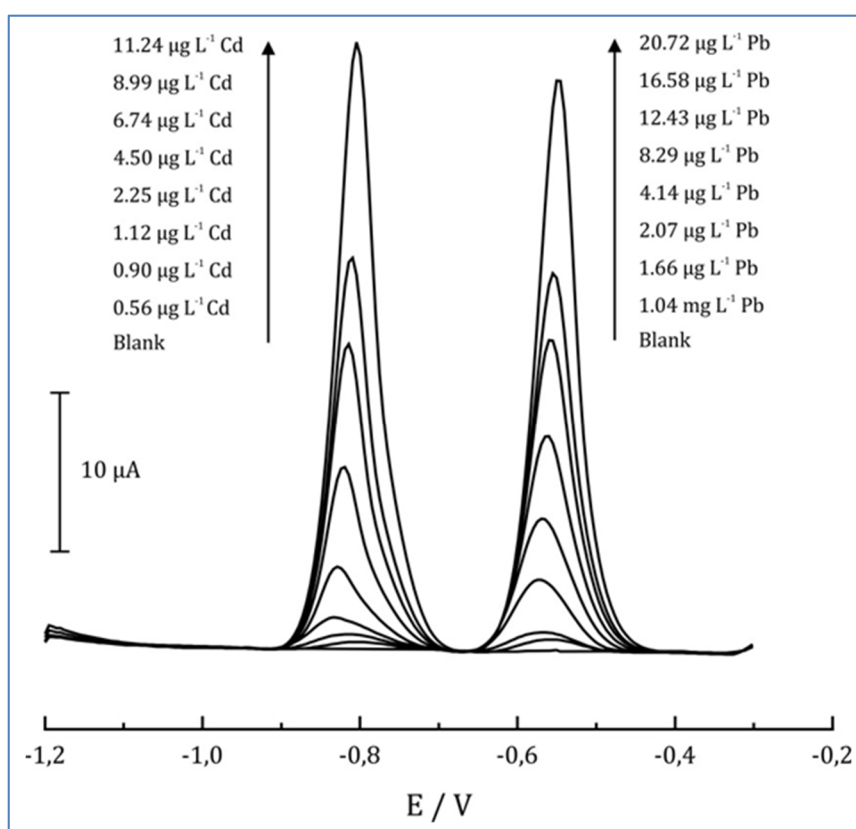
Πίνακας 10. Επίδραση διαφόρων μεταλλικών ιόντων στο καταγραφόμενο αναλυτικό σήμα των ηλεκτροδίων GC/Bi-xerogel-S1/Nafion. Πειραματικές συνθήκες όπως στο Σχήμα 41.

Ιόν	Συγκέντρωση ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$\frac{I(\text{ανάλυτη})_{\text{δείγμα}}}{I(\text{ανάλυτη})_{\text{πρότυπο}}} * 100\%$		Παρατηρήσεις
		Cd(II)	Pb(II)	
Cd(II)	5,62	100,0	---	
Pb(II)	10,36	---	100,0	
Τυφλό	0,0	0,0	0,0	
Ni(II)	100,0	100,0	100,0	
Co(II)	100,0	100,0	100,0	
Fe(III)	100,0	100,0	100,0	
Cr(III)	100,0	100,0	100,0	
Hg(II)	100,0	100,0	100,0	
Mn(II)	100,0	100,0	100,0	
Sb(III)	100,0	100,0	100,0	
Th(IV)	100,0	100,0	100,0	
Cu(II)	100,0	21,5	38,2	
Cu(II)/ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	100,0	98,6	99,2	50 mM $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Ca(II)	100,0	100,0	100,0	
Mg(II)	100,0	100,0	100,0	

Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα η παρεμποδιστική δράση των ιόντων Cu μπορεί να αποδοθεί είτε στην ανταγωνιστική ηλεκτροαπόθεση αυτών έναντι των ιόντων Bi(III) είτε στο σχηματισμό διμεταλλικών ενώσεων χαλκού και μολύβδου. Η παρεμποδιστική δράση των ιόντων Cu αίρεται με την προσθήκη του καλυπτικού αντιδραστηρίου $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ σε συγκέντρωση $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ λόγω του σχηματισμού συμπλόκου $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Μετά την προσθήκη του καλυπτικού αντιδραστηρίου ήταν δυνατή η ανάκτηση των αρχικών κορυφών σε ποσοστό 98,6% για το Cd(II) και 99,2% για το Pb(II).

2.4.5 Αναλυτικά χαρακτηριστικά μεθόδου

Η κατασκευή των καμπυλών αναφοράς για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό ιόντων Cd(II) και Pb(II) πραγματοποιήθηκαν σε ρυθμιστικό διάλυμα $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ οξικού νατρίου-οξικού οξέος pH 4,5, εφαρμόζοντας δυναμικό εναπόθεσης $-1,2 \text{ V}$ για 4 min. Η απόδοση των ηλεκτροδίων GC/Bi-xerogel-S1/Nafion στην περιοχή συγκεντρώσεων από $5,0 \text{ nmol L}^{-1}$ ($0,56 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) έως 80 nmol L^{-1} ($8,99 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) για το Cd(II) και $10,0 \text{ nmol L}^{-1}$ ($2,07 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) έως $80,0 \text{ nmol L}^{-1}$ ($16,58 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) για το Pb(II) φαίνεται στο **Σχήμα 48**.



Εικόνα 48.

Βολταμμογραφήματα διαφορικής βολταμμετρίας τετραγωνικού παλμού παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων ιόντων Cd και Pb σε ρυθμιστικό διάλυμα $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ οξικού νατρίου-οξικού οξέος, pH 4,5.

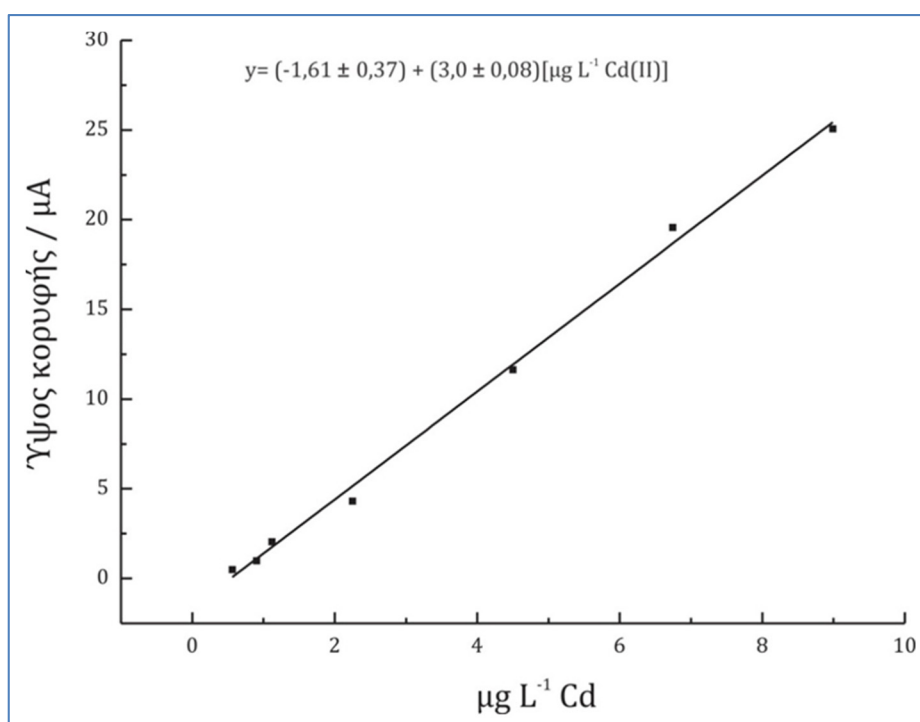
Ιόντα Cd

Βάσει των τιμών του **Πίνακα 11**, κατασκευάστηκε η αντίστοιχη καμπύλη αναφοράς (**Σχήμα 49**) που περιγράφεται από την εξίσωση $y = (-1,61 \pm 0,37) + (3,0 \pm 0,08)[\mu\text{g L}^{-1} \text{ Cd(II)}]$. Ο συντελεστής προσδιορισμού υπολογίστηκε $R^2 = 0,9958$. Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου υπολογίστηκε ως η τιμή της συγκέντρωσης για την οποία το σήμα του

αισθητήρα είναι τριπλάσιο του θορύβου και βρέθηκε $0,37 \mu\text{g L}^{-1} \text{ Cd(II)}$, ενώ η επαναληψιμότητα της μεθόδου στο επίπεδο των $5,62 \mu\text{g L}^{-1}$ υπολογίστηκε 3,9% (n=5).

Πίνακας 11. Δεδομένα για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς του αισθητήρα GC/Bi-xerogel-S1 για τον ποσοτικό προσδιορισμό ιόντων καδμίου.

Συγκεντρώσεις (M)	Ύψος ρεύματος κορυφής (μΑ)	$\mu\text{g L}^{-1} \text{ Cd(II)}$
$5,0 \times 10^{-9}$	0,49	0,56
$8,0 \times 10^{-9}$	0,99	0,90
$1,0 \times 10^{-8}$	2,04	1,12
$2,0 \times 10^{-8}$	4,31	2,25
$4,0 \times 10^{-8}$	11,64	4,50
$6,0 \times 10^{-8}$	19,56	6,74
$8,0 \times 10^{-8}$	25,07	8,99



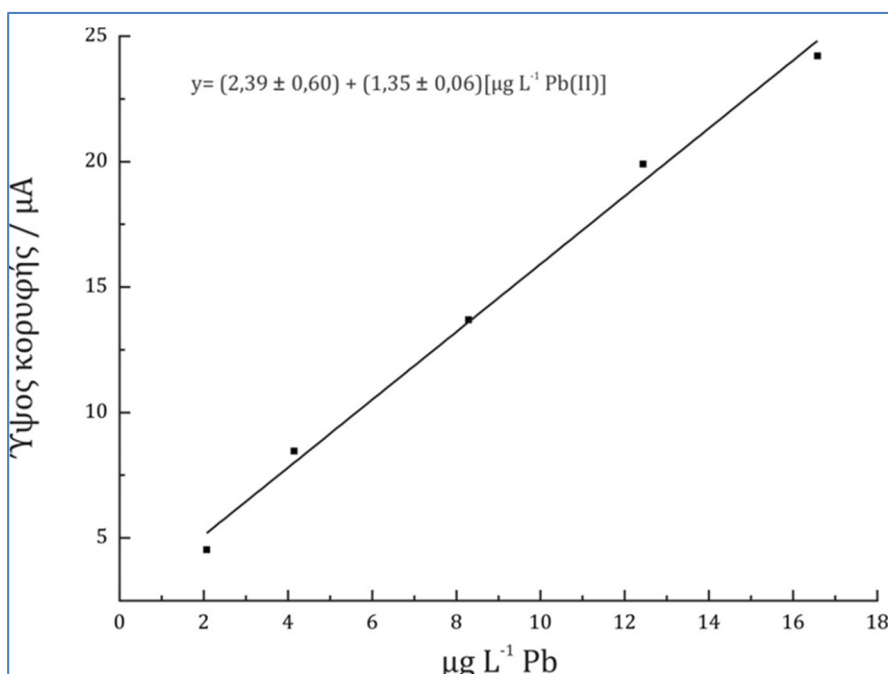
Σχήμα 49. Καμπύλη αναφοράς για τον προσδιορισμού Cd(II) . Πειραματικές συνθήκες όπως αναφέρονται στο Σχήμα 41.

Ιόντα Pb

Βάσει των τιμών του **Πίνακα 12**, κατασκευάστηκε η αντίστοιχη καμπύλη αναφοράς (**Σχήμα 50**) που περιγράφεται από την εξίσωση $y = (2,39 \pm 0,60) + (1,35 \pm 0,06)[\mu\text{g L}^{-1} \text{Pb(II)}]$. Ο συντελεστής προσδιορισμού υπολογίστηκε $R^2 = 0,9922$. Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου υπολογίστηκε ως η τιμή της συγκέντρωσης για την οποία το σήμα του αισθητήρα είναι τριπλάσιο του θορύβου και βρέθηκε $1,34 \mu\text{g L}^{-1} \text{Pb(II)}$, ενώ η επαναληψιμότητα της μεθόδου στο επίπεδο των $10,36 \mu\text{g L}^{-1}$ υπολογίστηκε 4,2% ($n=5$).

Πίνακας 12. Δεδομένα για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς του αισθητήρα για τον ποσοτικό προσδιορισμό ιόντων μολύβδου.

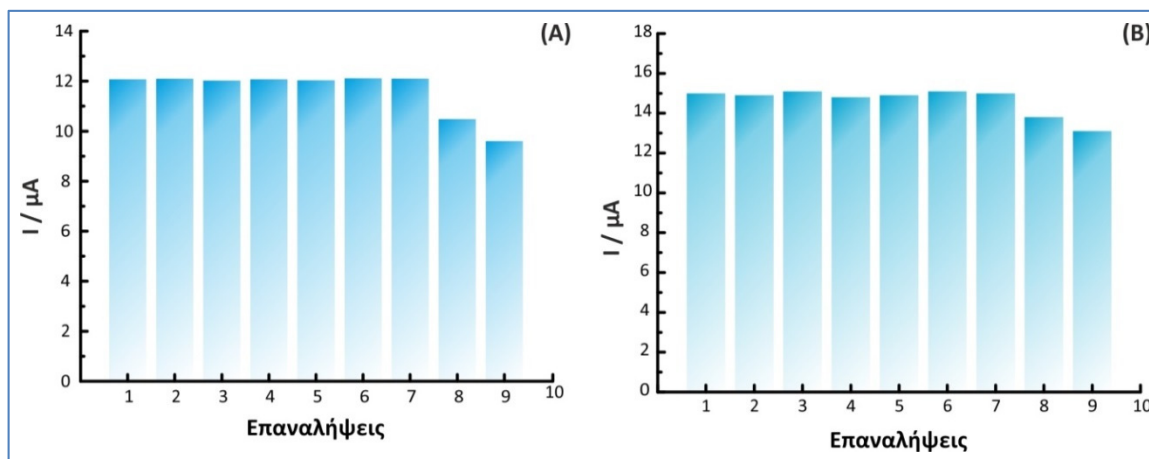
Συγκεντρώσεις (M)	Ύψος ρεύματος κορυφής (μΑ)	$\mu\text{g L}^{-1} \text{Pb(II)}$
$1,0 \times 10^{-8}$	4,54	2,07
$2,0 \times 10^{-8}$	8,47	4,14
$4,0 \times 10^{-8}$	13,7	8,29
$6,0 \times 10^{-8}$	19,9	12,43
$8,0 \times 10^{-8}$	24,21	16,58



Σχήμα 50. Καμπύλη αναφοράς για τον προσδιορισμό Pb(II) . Πειραματικές συνθήκες όπως στο Σχήμα 41.

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα οι προτεινόμενοι χημικοί αισθητήρες παρουσιάζουν χαμηλά όρια ανίχνευσης, ειδικά στην περίπτωση των ιόντων Cd(II). Η τιμή του ορίου ανίχνευσης για τα ιόντα Cd(II) είναι σημαντικά μικρότερη σε σύγκριση με τις τιμές που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία για αισθητήρες που βασίζονται σε ηλεκτρόδια λεπτών υμενίων βισμούθιου, τα οποία παρασκευάστηκαν σε μίγμα οξικού νατρίου-υδροχλωρικού οξέος [$2,5 \mu\text{g L}^{-1}$ (*Lee, Chang Kyu Kim, et al. 2010*)] ή σε υπερχλωρικό οξύ [$10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (*Bobrowski et al. 2010*)], σε ηλεκτρόδια βισμούθιου κατασκευασμένα με λιθογραφία [$9,30 \mu\text{g L}^{-1}$ (*Zou et al. 2008*), $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (*Kokkinos et al. 2008*)], και σε εκτυπωμένα ηλεκτρόδια τροποποιημένα με οξείδιο του βισμούθιου [$1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ (*Hwang et al. 2008*), $16,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (*Kadara & Tothill 2008*), $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$ (*Kadara et al. 2009*)], κιτρικό βισμούθιο [$1,1 \mu\text{g L}^{-1}$ (*Palogou et al. 2010; Lezi et al. 2012*)], μικτό οξείδιο βισμούθιου-αλουμινίου [$1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ (*Lezi et al. 2012*)] και μικτό οξείδιο βισμούθιου-ζirkονίου [$3,2 \mu\text{g L}^{-1}$ (*Lezi et al. 2012*)].

Ο προτεινόμενος αισθητήρας παρουσίασε σταθερή απόκριση για τουλάχιστον επτά κύκλους προσυγκέντρωσης-μέτρησης-καθαρισμού. Έπειτα η απόδοσή του άρχισε σταδιακά να μειώνεται τόσο για τα ιόντα καδμίου όσο και για τα ιόντα μολύβδου.



Σχήμα 51. Απόκριση του αισθητήρα για διαδοχικές μετρήσεις (Α) $5,62 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II) και (Β) $10,36 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) σε ρυθμιστικό διάλυμα $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ οξικού νατρίου - οξικού οξέος, pH 4,5. Πειραματικές συνθήκες όπως περιγράφονται στο Σχήμα 41.

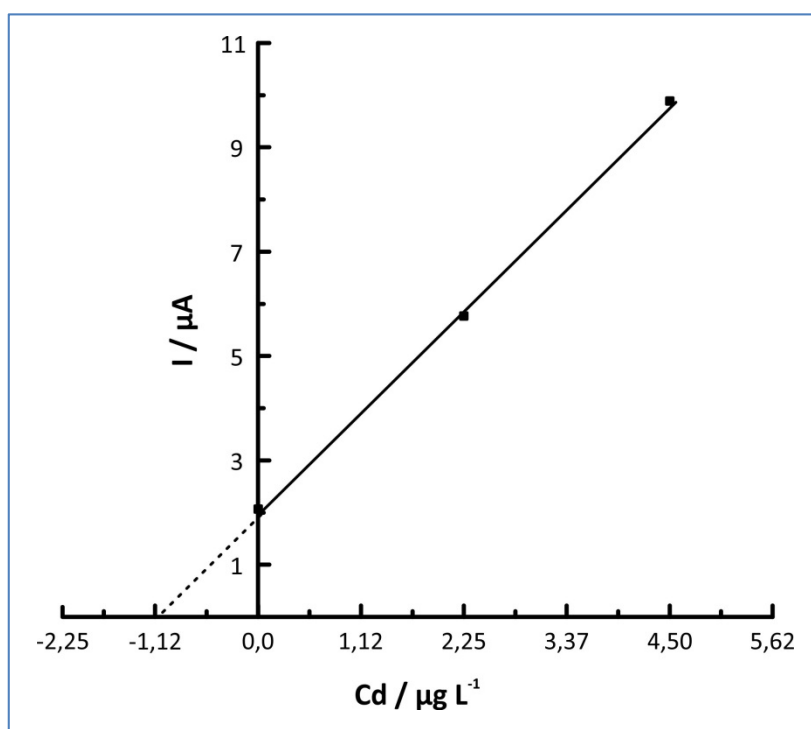
Ως εκ τούτου, τα τροποποιημένα ηλεκτρόδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ημι-απορριπτόμενοι (semi-disposable) αισθητήρες παρέχοντας έτσι τη δυνατότητα εκτέλεσης ταυτόχρονου προσδιορισμού ιόντων καδμίου και μολύβδου (π.χ. με τη μέθοδο γνωστής προσθήκης) με το ίδιο ηλεκτρόδιο.

2.4.6 Εφαρμογή σε πραγματικά δείγματα - Μελέτες ανάκτησης

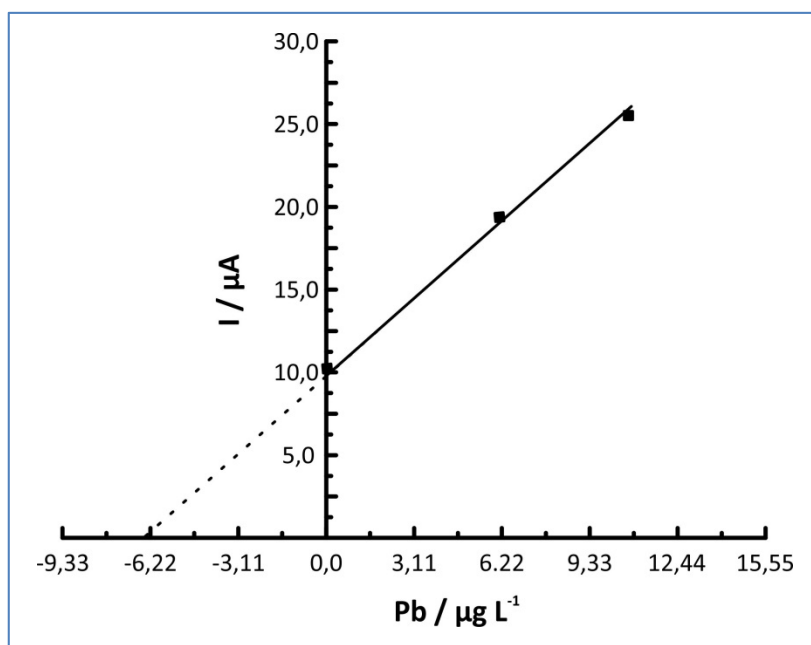
Τα GC/Bi-xerogel-S1/Nafion τροποποιημένα ηλεκτρόδια δοκιμάστηκαν επίσης για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό ιόντων Cd(II) και Pb(II) σε πραγματικά δείγματα νερού του δικτύου της πόλης και της λίμνης (Παμβώτιδα) των Ιωαννίνων και σε εμφιαλωμένο νερό της τοπικής αγοράς. Όλες οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν παρουσία $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ σιδηροκυανιούχου καλίου προκειμένου να αρθεί η παρεμποδιστική δράση των ιόντων του Cu(II), όπως αναφέρεται στην παράγραφο 2.4.4.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων των πραγματικών δειγμάτων παρουσιάζονται στον **Πίνακα 13**, στον οποίο αντιπαραβάλλονται και τα αποτελέσματα των αντίστοιχων αναλύσεων με την πιστοποιημένη ηλεκτροχημική μέθοδο αναφοράς της εταιρίας Metrohm (μέθοδος AN: V-86). Στο δείγμα νερού δικτύου η συγκέντρωση ιόντων καδμίου και μολύβδου ήταν $1,10 \pm 0,20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ και $6,25 \pm 0,50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ αντίστοιχα (**Σχήματα 52, 53**). Οι τιμές αυτές συμφωνούν ικανοποιητικά με τις τιμές $1,02 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II) και $6,77 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) που προέκυψαν από την ανάλυση του δείγματος με την πιστοποιημένη μέθοδο αναφοράς.

Στην περίπτωση των δειγμάτων εμφιαλωμένου νερού και νερού λίμνης οι συγκεντρώσεις των ιόντων ήταν μικρότερες από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου. Έτσι η ακρίβεια της μεθόδου ελέγχθηκε με πειράματα ανάκτησης μετά τον εμβολιασμό των δειγμάτων με $5,62 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II) και $10,36 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II). Στο δείγμα εμφιαλωμένου νερού τα ποσοστά ανάκτησης βρέθηκαν 93,8% για το κάδμιο και 102% για το μόλυβδο ενώ στο δείγμα νερού λίμνης 100,7% και 104,1% αντίστοιχα. Οι παραπάνω τιμές θεωρούνται ικανοποιητικές και επιβεβαιώνουν την καταλληλότητα των προτεινόμενων αισθητήρων για εφαρμογή σε πραγματικά δείγματα νερού.



Σχήμα 52. Διαγραμματική αναπαράσταση μετρήσεων προσδιορισμού ιόντων καδμίου στο δείγμα εμφιαλωμένου νερού με τη μέθοδο γνωστής προσθήκης.



Σχήμα 53. Διαγραμματική αναπαράσταση μετρήσεων προσδιορισμού ιόντων μολύβδου στο δείγμα εμφιαλωμένου νερού με τη μέθοδο γνωστής προσθήκης.

Πίνακας 13. Προσδιορισμός - ανάκτηση ιόντων καδμίου και μολύβδου σε πραγματικά δείγματα νερού.

Δείγματα νερού		Προστέθηκε ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Βρέθηκε ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Σφάλμα %	Ανάκτηση (%)
			GC/S1/Nafion	Metrohm		
Δικτύου	Cd	0,0	1,10	0,98	+12,2	---
	Pb	0,0	6,25	6,77	-7,68	---
Λίμνης	Cd	5,62	5,66	---	---	100,7
	Pb	10,36	10,78	---	---	104,1
Εμφ/νο	Cd	5,62	5,27	---	---	93,8
	Pb	10,36	10,57	---	---	102,0

2.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η τροποποίηση ηλεκτροδίων υαλώδους γραφίτη με μικτό υμένιο ξηροπηκτής Bi/Nafion παρέχει αισθητήρες οι οποίοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό ιόντων Cd(II) και Pb(II) σε πραγματικά δείγματα.

Η χαρτογράφηση της διασποράς του βισμούθιου πάνω στην ξηροπηκτική 3-μερκαπτο-τριμεθοξυ σιλανίου, που πραγματοποιήθηκε με την τεχνική EDS, αποδεικνύει ότι το υλικό αυτό αποτελεί ένα άριστο μέσο διασποράς του μετάλλου. Η προσθήκη TEOS κατά το στάδιο της συμπύκνωσης δε βελτιώνει τη συμπεριφορά των υλικών ως τροποποιητές οσον αφορά στη χρήση τους ως τροποποιητή για την ανάπτυξη χημικών αισθητήρων Cd και Pb.

Οι προτεινόμενοι αισθητήρες παρουσιάζουν χαμηλά όρια ανίχνευσης τόσο για το Pb όσο και για το Cd. Ειδικά για το Cd η τιμή του ορίου ανίχνευσης είναι από τις μικρότερες που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Επίσης ο αισθητήρας παρουσιάζει σταθερότητα για τουλάχιστον 7 κύκλους ανάλυσης που περιλαμβάνει προσυγκέντρωση/μετρηση/καθαρισμός.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΞΗΡΟΠΗΚΤΗΣ ΒΙΣΜΟΥΘΙΟΥ ΜΕ ΣΚΟΠΟ ΤΗΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΧΗΜΙΚΟΥ ΑΙΣΘΗΤΗΡΑ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ ΜΕΣΩ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ

3.1 ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η σύνθεση σφαιρικών σωματιδίων ξηροπηκτής βισμούθιου (Bi-SG) με μέση διάμετρο μικρότερη των 2 μm , η ανάπτυξη και ο χαρακτηρισμός εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη τροποποιημένων με το προκύπτον υλικό (SPE/Bi-SG) και ο προσδιορισμός ιόντων καδμίου και μολύβδου σε πραγματικά δείγματα με ανοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία. Υπό τις βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας τα αναλυτικά χαρακτηριστικά των ηλεκτροδίων SPE/Bi-SG, για χρόνο προσυγκέντρωσης 240 s, είναι: όριο ανίχνευσης 1,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ για το κάδμιο και 1,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ για το μόλυβδο, ενώ η επαναληψιμότητα της μεθόδου 3,7% ($n=5$, 5,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II)) και 5,6% ($n=5$, 10,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II)) αντίστοιχα. Παράλληλα μελετήθηκε η παρεμποδιστική δράση διαφόρων ιόντων και τέλος οι προτεινόμενοι αισθητήρες χρησιμοποιήθηκαν για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό ιόντων καδμίου και μολύβδου σε εμφιαλωμένο νερό.

3.2 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Μεταξύ των διαφόρων τύπων ηλεκτροδίων βισμούθιου που έχουν προταθεί μέχρι σήμερα στη βιβλιογραφία (βλέπε §2.2 πειραματικού μέρους) τα εκτυπωμένα ηλεκτρόδια μέσω πλέγματος (screen-printed electrodes), εφεξής εκτυπωμένα ηλεκτρόδια, παρουσιάζουν ορισμένα πλεονεκτήματα που τα καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστικά για χρήση σε σύγχρονες ηλεκτροαναλυτικές εφαρμογές, όπως οι αναλύσεις πεδίου. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων έναντι άλλων τύπων ηλεκτροδίων είναι η δυνατότητα μαζικής κατασκευής μεγάλου αριθμού ηλεκτροδίων με πολύ χαμηλό κόστος και υψηλή επαναληψιμότητα. Επιπλέον τα εκτυπωμένα ηλεκτρόδια βισμούθιου παρουσιάζουν πολύ καλή αναλυτική συμπεριφορά και έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό βαρέων μετάλλων. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος και την ευκολία στη χρήση τους συντέλεσαν στην εμπορική διάθεση ηλεκτροδίων βισμούθιου από την εταιρία DropSens.

Τα εκτυπωμένα ηλεκτρόδια βισμούθιου προκύπτουν με την ανάμιξη μελανιών γραφίτη με διάφορες δυσδιάλυτες ενώσεις βισμούθιου [π.χ. Bi_2O_3 (**Hwang et al. 2008; Kadara & Tothill 2008; Kadara et al. 2009; Khairy et al. 2010; Palogou et al. 2010; Lezi et al. 2012; Lezi et al. 2013**) κιτρικό βισμούθιο (**Lezi et al. 2012; Palogou et al. 2010**), μεικτό οξείδιο ζirkονίου-βισμούθιου (**Lezi et al. 2012**), μεικτό οξείδιο αλουμινίου-βισμούθιου (**Lezi et al. 2012; Lezi et al. 2013**) και φωσφορικό βισμούθιο (**Malakhova et al. 2007**)] και ως εκ τούτου υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον στην ανάπτυξη νέων πρόδρομων ενώσεων βισμούθιου, οι οποίες θα μπορούσαν να οδηγήσουν στην κατασκευή αισθητήρων με βελτιωμένα αναλυτικά χαρακτηριστικά. Η εξαιρετική αναλυτική συμπεριφορά της ξηροπηκτής Bi ως πρόδρομη ένωση Bi μας οδήγησε να διερευνήσουμε την πιθανότητα ανάπτυξης εκτυπωμένων ηλεκτροδίων βισμούθιου, βασιζόμενοι στο υλικό αυτό. Καθοριστική παράμετρος για την επίτευξη αυτού του στόχου ήταν η σύνθεση σωματιδίων ξηροπηκτής Bi κατάλληλου μεγέθους ώστε να είναι δυνατή η εκτύπωση του υλικού διαμέσου των οπών του πλέγματος.

Η τεχνική εκτύπωσης μέσω πλέγματος απαιτεί η μέση διάσταση των σωματιδίων του μελανιού που θα εκτυπωθεί να είναι τουλάχιστον τρεις φορές μικρότερη από τη διάμετρο των οπών του πλέγματος εκτύπωσης (**Προδρομίδης 2013**). Τα πλέγματα που συνήθως χρησιμοποιούνται στην κατασκευή εκτυπωμένων ηλεκτροδίων έχουν οπές με διάμετρο μεταξύ 44-74 μm . Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η χρήση πλεγμάτων με μικρότερη διάμετρο οπών αυξάνει την ανάλυση εκτύπωσης οπότε και την επαναληψιμότητα κατασκευής. Στη συγκεκριμένη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν πλέγματα πολυεστέρα με διάμετρο οπών 62 μm , τα οποία παρουσιάζουν αφενός, υψηλή ανάλυση εκτύπωσης και αφετέρου ικανοποιητική μηχανική αντοχή. Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω η εκτύπωση της ξηροπηκτής Bi είναι δυνατή εάν η μέση διάσταση του προκύπτοντος υλικού είναι μικρότερη από 20 μm . Στην προσπάθεια αυτή μελετήθηκαν διάφορες παράμετροι κατά τη σύνθεση των υλικών που επηρεάζουν το μέγεθος των σωματιδίων. Κάτω από συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες συντέθηκαν σφαιρικά σωματίδια ξηροπηκτής Bi με μέση διάμετρο $<2 \mu\text{m}$. Επίσης μελετήθηκε η ηλεκτροχημική συμπεριφορά των αντίστοιχων εκτυπωμένων ηλεκτροδίων με την ξηροπηκτή Bi.

3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.3.1 Αντιδραστήρια - Διαλύματα

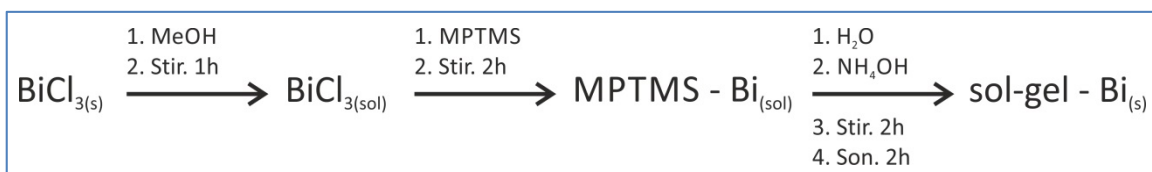
Όπως αναφέρονται στην § 2.3.1 του πειραματικού κεφαλαίου 2.

3.3.2 Οργανολογία

Όπως αναφέρεται στην § 2.3.2 του πειραματικού κεφαλαίου 2. Στα πειράματα του συγκεκριμένου κεφαλαίου ως ηλεκτρόδια εργασίας χρησιμοποιήθηκαν εκτυπωμένα ηλεκτρόδια γραφίτη τροποποιημένα με κατάλληλης διαμέτρου σφαιρίδια ξηροπηκτής βισμούθιου.

3.3.3 Παρασκευή τροποποιημένων με βισμούθιο ξηροπηκτών

Τα υλικά συντέθηκαν ακολουθώντας τρεις διαφορετικές συνθετικές πορείες σύμφωνα με τη γενική πορεία που περιγράφεται στο **Σχήμα 54**.



Σχήμα 54. Πορεία σύνθεσης των υλικών ξηροπηκτής βισμούθιου.

Ξηροπηκτή-Bi [Bi-XG]: Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL προστέθηκαν 0,6736 g (2,1 mmol) BiCl_3 και 50 mL μεθανόλης και αφέθηκαν υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι την πλήρη διαλυτοποίηση του στερεού. Ακολούθησε προσθήκη 0,397 mL (2,1 mmol) MPTMS και το διάλυμα έλαβε κίτρινη χροιά λόγω της αλληλεπίδρασης των ιόντων Bi^{3+} με τα άτομα S του σιλανίου. Το μίγμα αναδεύτηκε 2 h επιπλέον και ακολούθησε προσθήκη 1,5 mL H_2O και 1,0 mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Το μίγμα αναδεύτηκε για 2 h και ακολούθησε ο διαχωρισμός του ιζήματος με φυγοκέντρηση. Το ίζημα εκπλύθηκε με μεθανόλη (3×10 mL) και με H_2O (1×10 mL) και ξηράνθηκε στους 110 °C για 12 h.

Ξηροπηκτή-Bi(1) [Bi-SG(1)]: Το υλικό Bi-SG(1) συντέθηκε σύμφωνα με την πορεία που περιγράφεται για το υλικό Bi-XG εκτός από το στάδιο της ξήρανσης. Το Bi-SG(1) αφέθηκε να στεγνώσει επτά ημέρες σε θερμοκρασία δωματίου παρουσία P_2O_5 .

Ξηροπηκτή-Bi(2) [Bi-SG(2)]: Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL προστέθηκαν 0,2183 g BiCl_3 (0,69 mmol) BiCl_3 και 50 mL μεθανόλης και αφέθηκαν υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι την πλήρη διαλυτοποίηση του στερεού. Ακολούθησε προσθήκη 0,397 mL (2,1 mmol) MPTMS και το διάλυμα έλαβε κίτρινη χροιά λόγω της αλληλεπίδρασης των ιόντων Bi^{3+} με τα άτομα S στο σιλάνιο. Το μίγμα αναδεύτηκε 2 h επιπλέον και ακολούθησε προσθήκη 1,5 mL H_2O και 1,0 mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Το μίγμα αναδεύτηκε για 2 h και το ίζημα απομονώθηκε με φυγοκέντρηση. Το ίζημα εκπλύθηκε διαδοχικά με CH_3OH

(3×10 mL) και H₂O (1×10 mL) και αφέθηκε να στεγνώσει επτά ημέρες σε θερμοκρασία δωματίου παρουσία P₂O₅.

3.3.4 Κατασκευή εκτυπωμένων ηλεκτροδίων πλέγματος

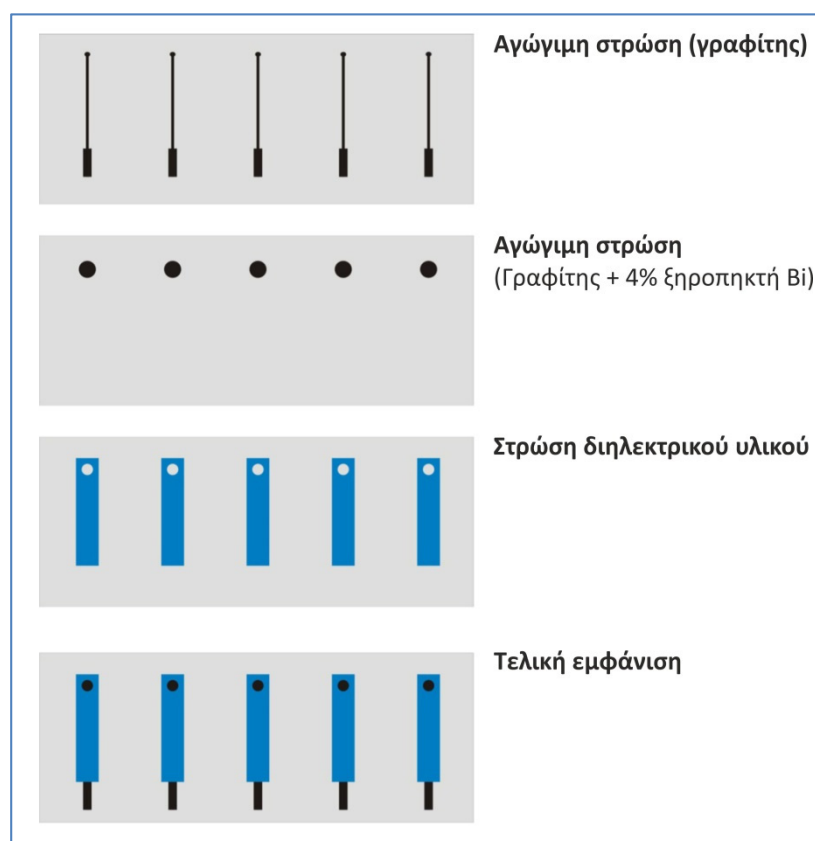
Το μελάνι γραφίτη της εταιρίας Acheson χρησιμοποιήθηκε χωρίς κάποια ιδιαίτερη κατεργασία. Τυπικά, μία ποσότητα μελανιού περίπου 10 g αναμίχθηκε με 0,3 - 0,4 mL οξικού μονοαιθυλοαιθέρα της αιθυλενογλυκόλης και ακολούθησε ήπια ανάμειξη με ράβδο teflon μέχρι το μελάνι να αποκτήσει τη σωστή υφή και ρευστότητα.

Τα ηλεκτρόδια εκτυπώθηκαν πάνω σε ένα πολυεστερικό υπόστρωμα (Mac Dermid, UK) 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 (62 μm) για το μελάνι του γραφίτη (Electrodag PF-407A, Acheson Colloiden, NL) και mesh-280 για το διηλεκτρικό μελάνι (D2000222D2, Gwent Ltd., UK). Όλες οι εκτυπώσεις έγιναν χρησιμοποιώντας ένα σάρωθρο πολυουρεθάνης 75 durometer.

Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 55**, τα ηλεκτρόδια εκτυπώθηκαν σε σειρές των πέντε ηλεκτροδίων και αποτελούνται από τρεις στρώσεις, οι οποίες, εκτυπώθηκαν με την ακόλουθη σειρά:

1. Αγωγήμη στρώση γραφίτη
2. Στρώση γραφίτη (ενεργός επιφάνεια) περιεκτικότητας 4% w/w σε τροποποιητή
3. Μονωτική στρώση

Μετά από κάθε στρώση ακολούθησε θερμική κατεργασία σε καλά αεριζόμενο πυριαντήριο, σύμφωνα με τις ακόλουθες συνθήκες: αγωγήμη στρώση γραφίτη, 90 °C για 30 min, ενεργός επιφάνεια γραφίτη, 90 °C για 30 min, και μονωτική στρώση, 60 °C για 30 min.



Σχήμα 55. Κατασκευή εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη.

3.3.5 Πορεία εργασίας - Μετρήσεις

Όλες οι μετρήσεις αναδιαλυτικής βολταμετρίας πραγματοποιήθηκαν παρουσία οξυγόνου. Η προσυγκέντρωση των ιόντων έγινε σε δυναμικό $-1,2$ V για 4 min. Το διάλυμα καθ' όλη την περίοδο της προσυγκέντρωσης βρισκόταν υπό ανάδευση. Με την πάροδο των 4 min σταμάτησε η ανάδευση και μετά από περίοδο ηρεμίας 15 s ολοκληρώθηκε η μέτρηση με εφαρμογή ανοδικού αναδιαλυτικού παλμού στην περιοχή δυναμικών $-1,2$ V έως $-0,20$ V. Μετά από κάθε μέτρηση, η επιφάνεια του ηλεκτροδίου καθαρίζονταν ηλεκτροχημικά με την εφαρμογή καθοδικού δυναμικού ($-0,20$ V) για 60 s υπό έντονη ανάδευση. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ρυθμιστικό διάλυμα οξικού νατρίου-οξικού οξέος, pH 4,5. Μετά την καταγραφή τους, τα βολταμμογραφήματα διορθώθηκαν ως προς το ρεύμα υποβάθρου χρησιμοποιώντας τη ρουτίνα Polynomial Maximum Order του λογισμικού Nova 1.8 (Metrohm-Autolab).

3.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.4.1 Χαρακτηρισμών υλικών

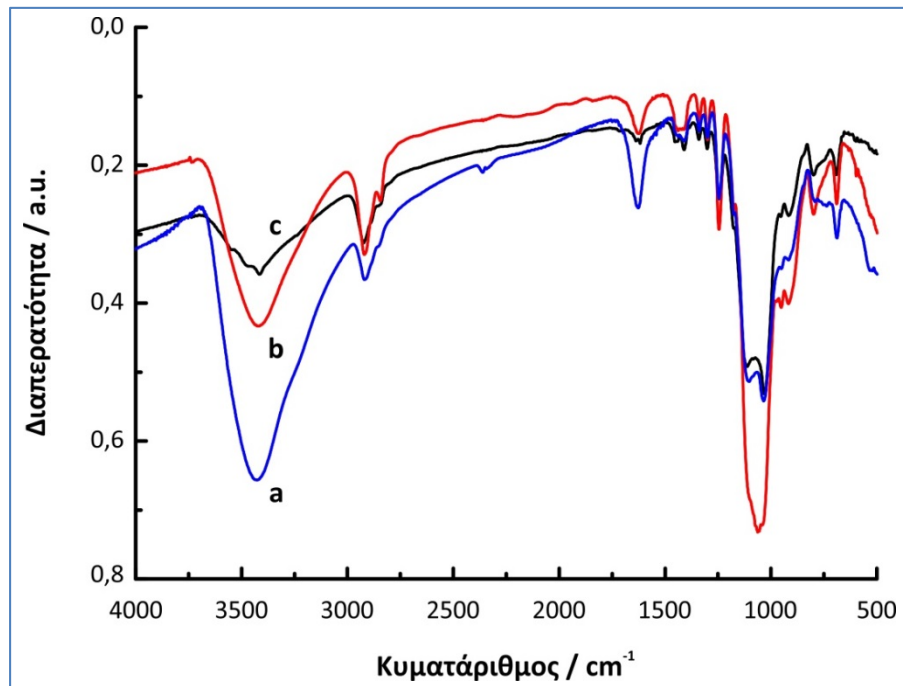
Για την επίτευξη του κατάλληλου μεγέθους σωματιδίων ξηροπηκτής βισμούθιου συντέθηκε μια σειρά ξηροπηκτών τροποποιώντας κάθε φορά την αναλογία των αντιδραστηρίων και των συνθηκών ξήρανσης. Οι διάφορες συνθετικές παράμετροι, οι οποίες παρουσιάζονται αναλυτικά στον **Πίνακα 14**, επιλέχθηκαν μέσω μιας διαδικασίας δοκιμής-λάθους. Μετά τον αρχικό έλεγχο της κοκκομετρικής διάστασης των υλικών με μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων επιλέχθηκαν τρία υλικά, το Bi-XG, Bi-SG(1) και Bi-SG(2). Ο χαρακτηρισμός των υλικών και η αναλυτική συμπεριφορά των αντίστοιχων τροποποιημένων εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη, SPE/Bi-XG, SPE/Bi-SG(1) και SPE/Bi-SG(2) παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.

Πίνακας 14. Ποσότητες αντιδραστηρίων για την σύνθεση ξηροπηκτών βισμούθιου

Κ.Ο.	Bi (mmol)	MPTMS (mmol)	H ₂ O (mL)	NH ₃ (mL)	Θερμική Κατεργασία (°C)
Bi-XG	2,10	2,10	1,50	1,00	110
Bi-SG(1)	2,10	2,10	1,50	1,00	25 / P ₂ O ₅
Bi-SG(2)	0,69	2,07	1,80	0,571	25 / P ₂ O ₅
Bi-SG(3)	0,69	2,07	1,50	1,00	110
Bi-SG(4)	0,69	2,07	1,80	0,571	110
Bi-SG(5)	0,69	2,07	1,50	0,571	110
Bi-SG(6)	2,10	2,10	1,50	0,571	110

Τα φάσματα απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας των υλικών παρουσιάζονται στο **Σχήμα 56**. Σε όλα τα φάσματα FT-IR εμφανίζεται μεγάλη και ισχυρή κορυφή στα 3450-3460 cm⁻¹ που οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού O-H και μια οξεία και έντονη κορυφή στην περιοχή 1040-1140 cm⁻¹ όπου εμφανίζεται ο δεσμός Si-O-Si. Επίσης παρατηρείται μια μικρή κορυφή στα 960 cm⁻¹ που αποδίδεται στην παρουσία Si-OH ή/και Si-O⁻. Ο δεσμός C-S εμφανίζεται στην περιοχή 690-700 cm⁻¹. Στην περιοχή 790-800 cm⁻¹ παρουσιάζεται η συμμετρική δόνηση τάσης των γεφυρωμένων οξυγόνων. Στην

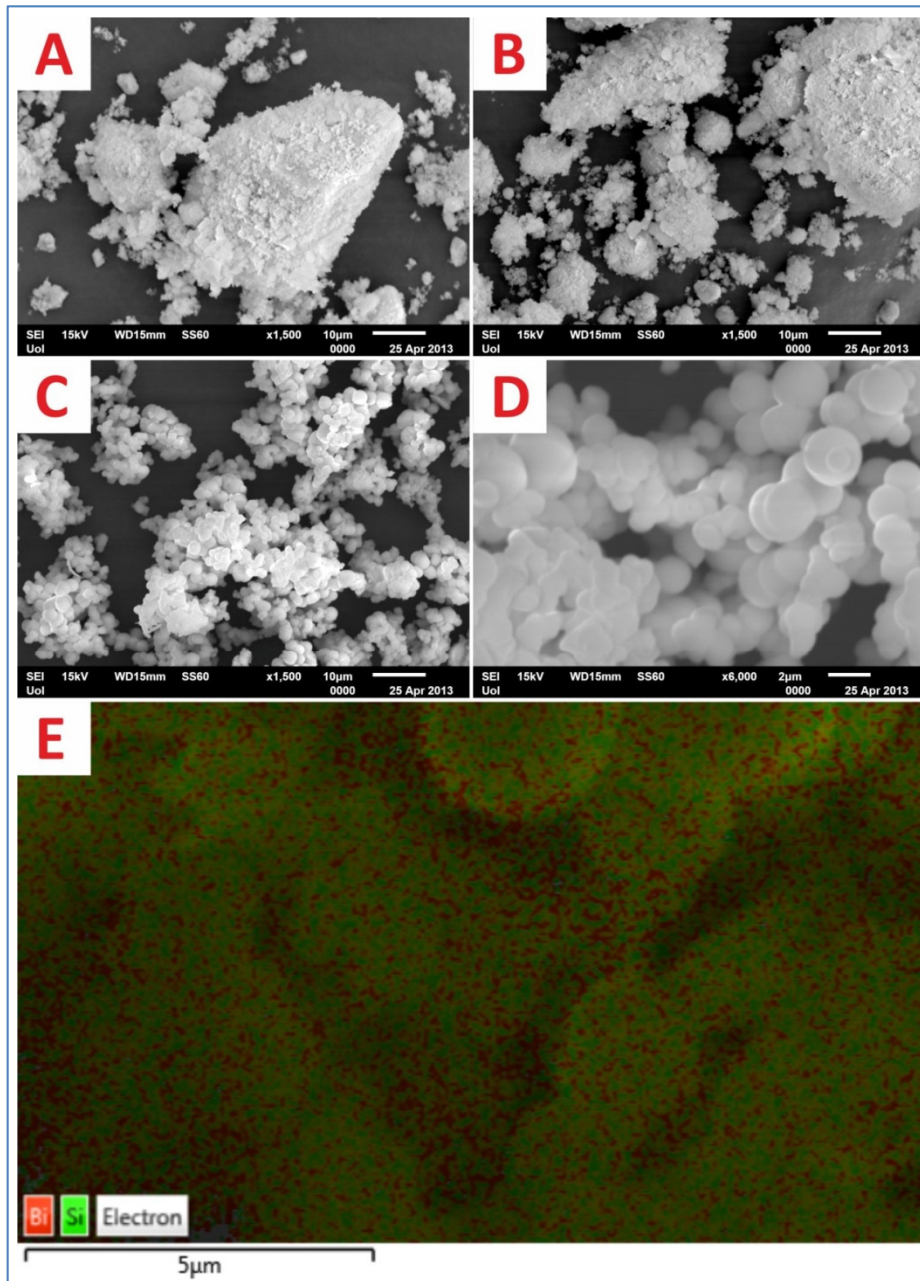
περιοχή των 2930 cm^{-1} εμφανίζονται τα οργανικά κατάλοιπα κυρίως MeOH από την πορεία σύνθεσης. Στην περιοχή $1250\pm 10\text{ cm}^{-1}$ παρουσιάζεται μια οξεία κορυφή που αποδίδεται στον δεσμό Si-CH₂ (Pruthtikul & Liewchirakorn 2008; Matos et al. 1992).



Σχήμα 56. Φάσματα FT-IR των υλικών (a, μπλε γραμμή) Bi-XG, (b, κόκκινη γραμμή) Bi-SG(1) and (c, μαύρη γραμμή) Bi-SG(2).

Η θερμική κατεργασία του προκύπτοντος υλικού στους $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Bi-XG) οδηγεί στη δημιουργία ενός σκληρού, υαλώδους άμορφου υλικού, το οποίο αποτελείται από σωματίδια ακανόνιστου σχήματος με τη μία τουλάχιστον διάσταση μεγαλύτερη των $50\text{ }\mu\text{m}$ (Σχήμα 57-A). Όπως αναφέρθηκε το υλικό αυτό είναι ιδιαίτερα σκληρό, μη επιδεκτικό στην κονιοποίηση και ως εκ τούτου μη συμβατό με την τεχνική εκτύπωσης. Μετά την ανάμιξή του με το μελάνι του γραφίτη προκύπτει μια ανομοιογενή πάστα. Το υλικό Bi-SG(1) (Σχήμα 57-B), το οποίο προέκυψε με αργή απομάκρυνση του διαλύτη της αντίδρασης παρουσιάζει παρόμοια μορφολογία και μέγεθος με το υλικό Bi-XG. Όμως σε αντίθεση με το υλικό Bi-XG είναι επιδεκτικό στη μηχανική σύνθλιψη και αναμιγνύεται ικανοποιητικά με το μελάνι γραφίτη παρέχοντας ένα ομοιογενές μίγμα. Τέλος το υλικό

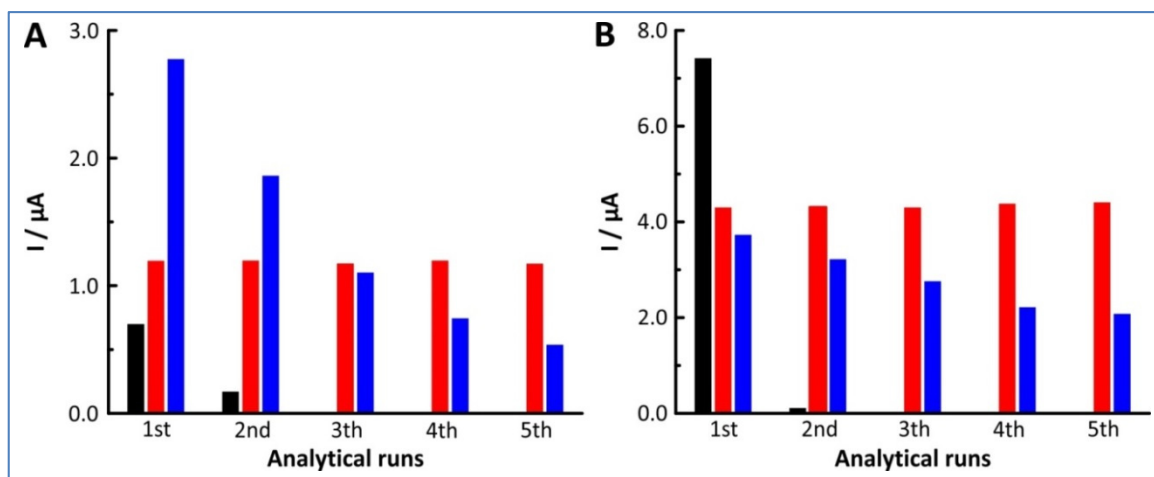
Bi-SG(2) το οποίο προέκυψε με ανάμειξη στοιχειομετρικών ποσοτήτων BiCl_3 και MPTMS ($\text{Bi/S} = 1/3$) και κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες ξήρανσης (**Πίνακας 14**) απομονώθηκε με τη μορφή μικροσφαιριδίων διαμέτρου $<2 \mu\text{m}$, όπως φαίνεται στις εικόνες SEM (**Σχήμα 57-C,D**).



Σχήμα 57. Εικόνες SEM των υλικών: (A) Bi-XG, (B) Bi-SG(1) και (C), (D) Bi-SG(2). (E) Χαρτογράφηση Bi στο υλικό Bi-SG(2).

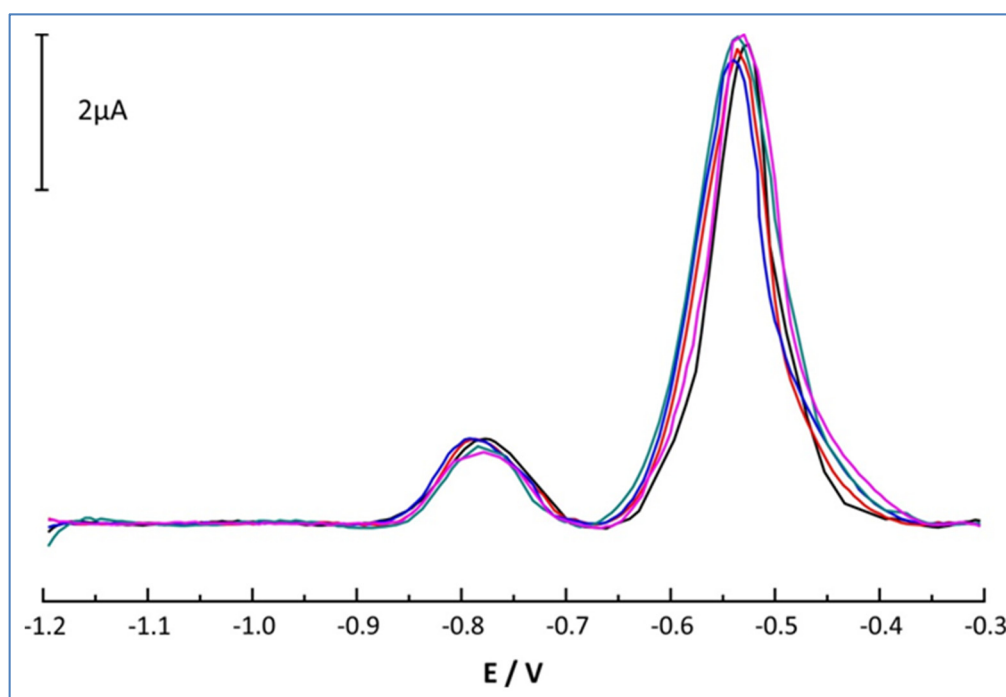
3.4.2 Απόδοση των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων

Η απόδοση των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων με τα υλικά Bi-XG, Bi-SG(1) και Bi-SG(2) μελετήθηκε εκτελώντας πειράματα παλμικής διαφορικής βολταμετρίας τετραγωνικού παλμού. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε διάλυμα $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ οξικού οξέος-οξικού νατρίου, pH 4,5. Πριν από κάθε μέτρηση πραγματοποιούνταν καθοδική πόλωση σε δυναμικό $-1,2 \text{ V}$ για 240 s . Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 58** (μαύρες στήλες) οι αισθητήρες SPE/Bi-XG εμφανίζουν μειωμένη σταθερότητα και ευαισθησία. Αυτή η συμπεριφορά προφανώς οφείλεται στις φυσικές διαστάσεις των σωματιδίων του Bi-XG αφού λόγω μεγέθους δεν είναι δυνατή η εκτύπωσή τους μέσω των οπών του πλέγματος. Υποθέτουμε ότι αντί της δημιουργίας ενός λεπτού υμενίου του μεικτού υλικού γραφίτη/Bi-XG πάνω στο υπόστρωμα των ηλεκτροδίων, ουσιαστικά δημιουργείται ένα υμένιο γραφίτη με μικρό ποσοστό σε Bi-XG, το οποίο διέρχεται των οπών του πλέγματος λόγω της μηχανικής πίεσης κατά την εκτύπωση. Η ποσότητα αυτή προφανώς συγκρατείται ασθενώς στην επιφάνεια του γραφίτη με αποτέλεσμα να εκροφάται εύκολα στον ηλεκτρολύτη κατά τη χρήση των αισθητήρων.



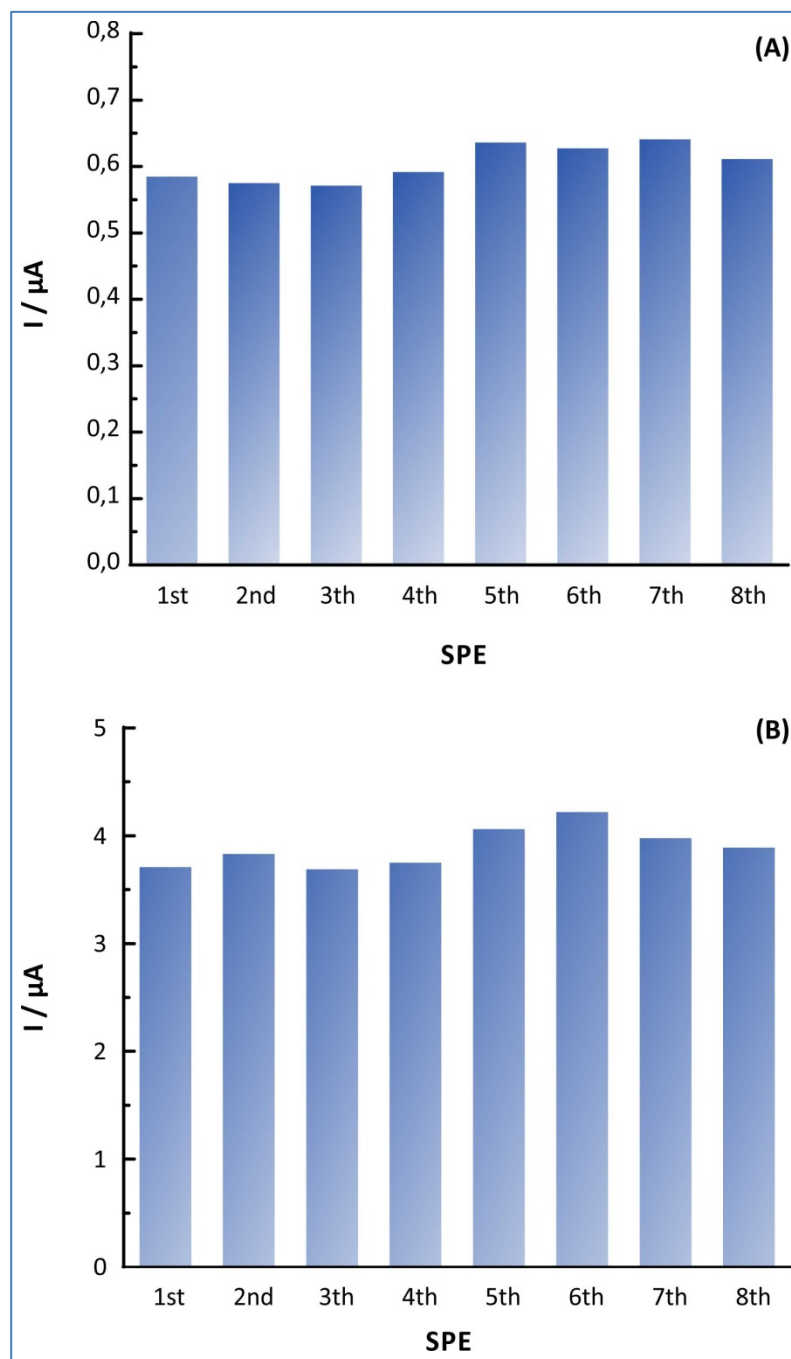
Σχήμα 58. Απόδοση αισθητήρων SPE/Bi-XG (μαύρο χρώμα), SPE/Bi-SG(1) (μπλε χρώμα), SPE/Bi-SG(2) (κόκκινο χρώμα) για διαδοχικές μετρήσεις ιόντων καδμίου και μολύβδου. Πειραματικές συνθήκες: συγκέντρωση $5,62 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd και $10,36 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb, ηλεκτρολύτης $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ οξικού νατρίου-οξικού οξέος pH 4,5.

Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζουν και τα ηλεκτρόδια SPE/Bi-SG(1) (**Σχήμα 58** χρώμα μπλε) τα οποία μολονότι παρουσίασαν υψηλή απόδοση κατά την πρώτη χρήση, στη συνέχεια παρουσίασαν σταδιακά μειωμένη απόκριση κατά την εκτέλεση διαδοχικών μετρήσεων. Τα καλύτερα αποτελέσματα καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας ως τροποποιητή το υλικό Bi-SG(2) (**Σχήμα 58** κόκκινο χρώμα). Οι αισθητήρες SPE/Bi-SG(2) παρουσίασαν εξαιρετική σταθερότητα και πολύ καλή ευαισθησία. Η απόκρισή τους ήταν σταθερή για τουλάχιστον 5 κύκλους μετρήσεων (προσυγκέντρωση/μέτρηση/καθαρισμός) και ως εκ τούτου μπορούν να χρησιμοποιηθούν, ως ημιαπορριπτόμενοι αισθητήρες, για αναλύσεις πεδίου σε συνδυασμό με φορητές μετρητικές διατάξεις. Σύμφωνα με τις τιμές ρεύματος που παρουσιάζονται στο **Σχήμα 59** η επαναληψιμότητα της μεθόδου υπολογίστηκε 3,7% για το κάδμιο [$n=5$, $5,6 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cd(II)}$] και 5,6% για το μόλυβδο [$n=5$, $10,4 \mu\text{g L}^{-1} \text{Pb(II)}$].



Σχήμα 59. Απόκριση αισθητήρα SPE/Bi-SG(2) για διαδοχικές μετρήσεις μίγματος ιόντων καδμίου και μολύβδου. Πειραματικές συνθήκες όπως αναφέρονται στο Σχήμα 58.

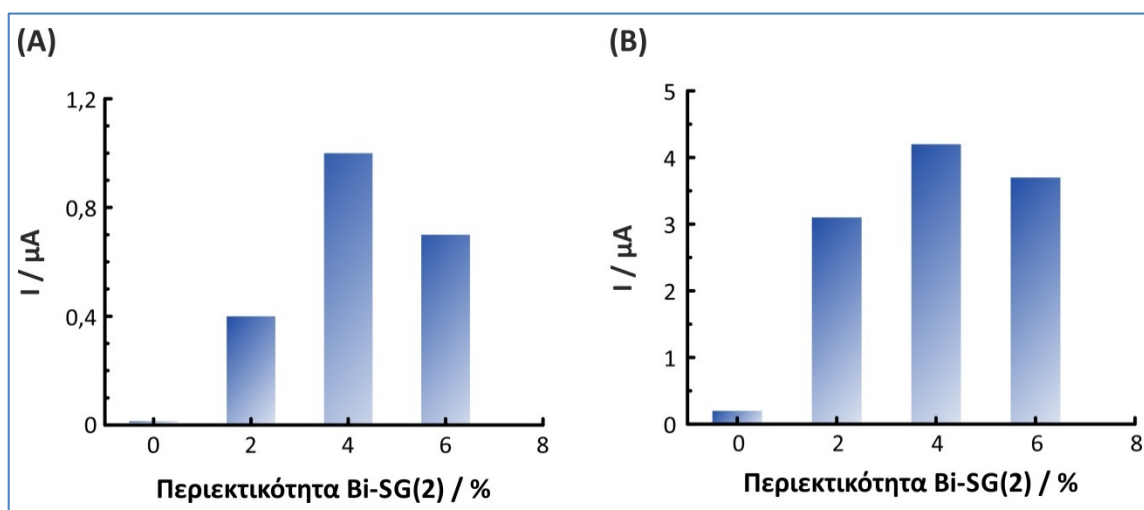
Σύμφωνα με τις σχετικές αποκρίσεις οκτώ, τυχαία επιλεγμένων, ηλεκτροδίων σε πρότυπο διάλυμα παρουσία $5,6 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II) (**Σχήμα 60-A**) και $10,4 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) (**Σχήμα 60-B**) η επαναληψιμότητα εκτύπωσης βρέθηκε 7% και 8% αντίστοιχα.



Σχήμα 60. Απόκριση οκτώ τυχαία επιλεγμένων αισθητήρων SPE/Bi-SG(2) σε διάλυμα ιόντων (A) Cd και (B) Pb. Πειραματικές συνθήκες όπως στο Σχήμα 58.

3.4.3 Βελτιστοποίηση πειραματικών συνθηκών και αναλυτική συμπεριφορά

Αρχικά μελετήθηκε το ποσοστό τροποποίησης του μελανιού σε Bi-SG(2). Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με ηλεκτρόδια τα οποία τροποποιήθηκαν με ποσοστά 0, 2, 4 και 6% (w/w) Bi-SG(2). Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 61** μέγιστη απόκριση τόσο για τα ιόντα καδμίου όσο και για τα ιόντα μολύβδου παρατηρήθηκαν με ηλεκτρόδια περιεκτικότητας 4% w/w Bi-SG(2) τα οποία και επιλέχθηκαν για περαιτέρω μελέτες.

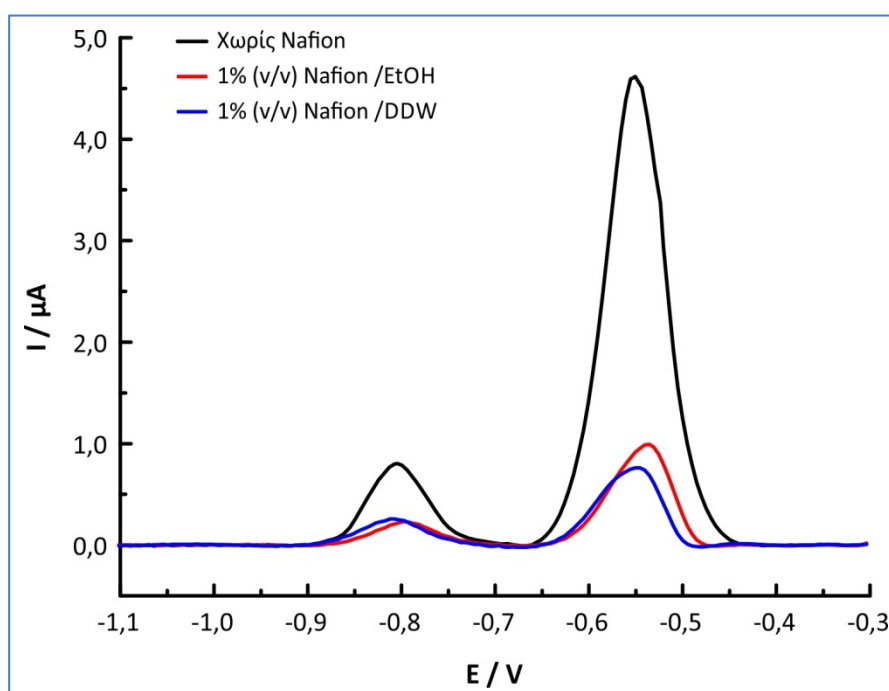


Σχήμα 61. Απόκριση των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων SPE/Bi-SG(2) για τα ιόντα (A) καδμίου και (B) μολύβδου για διαφορετικές περιεκτικότητες του μελανιού εκτύπωσης σε Bi-SG(2). Πειραματικές συνθήκες όπως στο Σχήμα 58.

Στην συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου προσυγκέντρωσης στην απόδοση των αισθητήρων SPE/Bi-SG(2), για χρονικό διάστημα από 60 έως 360 s. Σύμφωνα με τα λαμβανόμενα αποτελέσματα το ύψος των κορυφών αναδιάλυσης Cd και Pb αυξάνεται γραμμικά ως και τα 240 s. Για μεγαλύτερους χρόνους προσυγκέντρωσης η αύξηση του σήματος είναι αμελητέα.

Η επίδραση του δυναμικού προσυγκέντρωσης στην απόκριση των αισθητήρων διερευνήθηκε στο διάστημα $-1,4\text{ V}$ έως $-0,7\text{ V}$. Η απόκριση των αισθητήρων αυξανόταν απότομα καθώς το δυναμικό γινόταν πιο αρνητικό. Σε δυναμικό μεγαλύτερο από $-1,0\text{ V}$ ο ρυθμός αύξησης γίνεται μικρότερος με βέλτιστη τιμή το $-1,2\text{ V}$, το οποίο επιλέχθηκε για τις περαιτέρω μελέτες.

Προκειμένου να βελτιώσουμε την απόδοση των προτεινόμενων αισθητήρων προσπαθήσαμε να εκτυπώσουμε ένα λεπτό υμένιο Nafion πάνω στην ενεργό επιφάνεια των SPE/Bi-SG(2). Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες, (**Legai & Vittori 2006**) το υμένιο του Nafion μπορεί να λειτουργήσει ως υλικό προσυγκέντρωσης θετικά φορτισμένων ιόντων και επιπλέον να εγκλωβίσει τα ιόντα που παράγονται κατά το στάδιο της αναδιάλυσης αυξάνοντας έτσι το ύψος των κορυφών οξείδωσης. Η εκτύπωση του υμενίου Nafion επιχειρήθηκε από διάφορα μίγματα όπως πολυ-4-βινυλο-πυριδίνη/Nafion, Nafion/οξική κυτταρίνη, Nafion/2-υδροξυ-αιθυλο-κυτταρίνη, Nafion/πολυ-αιθυλενο-γλυκόλη χωρίς επιτυχία, αφού κανένα από τα παραπάνω μίγματα δεν παρουσίασε την απαιτούμενη θιξοτροπική συμπεριφορά. Έτσι η ανάπτυξη του υμενίου πραγματοποιήθηκε με επίσταξη 3 μL υδατικού ή αιθανολικού διαλύματος Nafion 1% v/v. Μετά τη φυσική εξάτμιση του διαλύτη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος καταγράφονται συγκριτικά βολταμμογραφήματα με μη τροποποιημένα και τροποποιημένα με Nafion SPE/Bi-SG(2) (**Σχήμα 62**).



Σχήμα 62. Συγκριτικά βολταμμογραφήματα ηλεκτροδίων SPE/Bi-SG(2) πριν και μετά την τροποποίηση της επιφάνειάς τους με υδατικό ή αιθανολικό διάλυμα 1% v/v Nafion ως προς τα ιόντα καδμίου και μολύβδου. Πειραματικές συνθήκες όπως στο Σχήμα 58.

Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 62** τα τροποποιημένα ηλεκτρόδια παρουσίασαν σημαντική μείωση στην απόκριση μετά την τροποποίησή τους με Nafion, η οποία πιθανόν οφείλεται στην περιορισμένη διάχυση των σωματιδίων του δείγματος προς την επιφάνεια του αισθητήρα.

3.4.4 Μελέτη παρεμποδίσεων

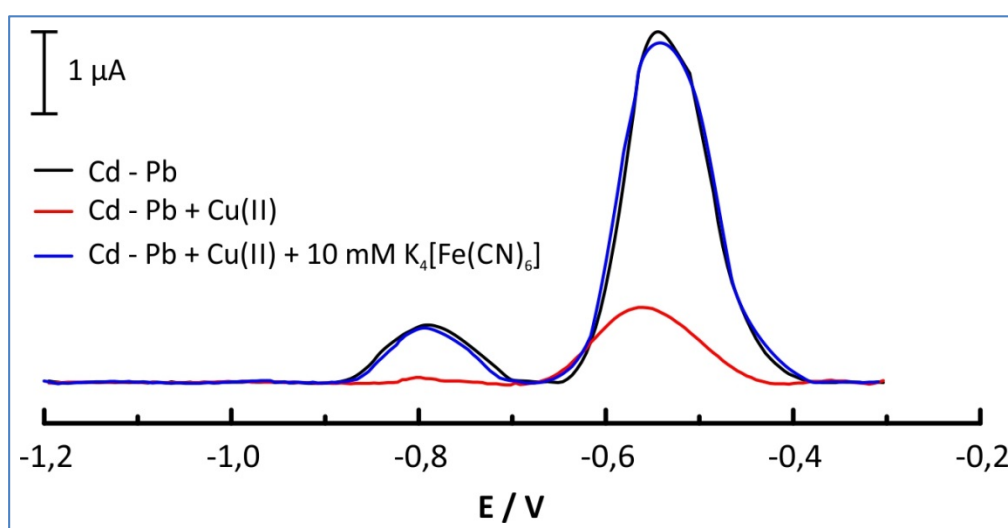
Η πιθανή παρεμποδιστική δράση διαφόρων ιόντων που απαντώνται στα φυσικά δείγματα μελετήθηκε με τη μέθοδο των μεικτών διαλυμάτων παρουσία $5,62 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II) / $10,36 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) και $100 \mu\text{g L}^{-1}$ παρεμποδίζοντος ιόντος. Η απόκριση του αισθητήρα για τις παραπάνω συγκεντρώσεις θεωρήθηκε ως 100%, ενώ η επί τοις εκατό μεταβολή του ρεύματος των κορυφών οξείδωσης λόγω της προσθήκης του κάθε μετάλλου παρουσιάζεται αναλυτικά στον **Πίνακα 15**.

Πίνακας 15. Επίδραση διαφόρων μεταλλικών ιόντων στο καταγραφόμενο αναλυτικό σήμα των ηλεκτροδίων SPE/Bi-SG(2). Πειραματικές συνθήκες όπως στο Σχήμα 58.

	Ανάκτηση (%)	
	Cd(II)	Pb(II)
Bi-SG(2)-SPE	100,0	100,0
Bi-SG(2)-SPE/Nafion	14,20	21,60
Μεταλλικό ιόν	Ni(II)	99,40
	Co(II)	99,10
	Fe(III)	99,00
	Fe(III)	101,0
	Cr(III)	101,6
	Cr(III)	100,5
	Mn(II)	101,0
	Mn(II)	99,20
	Sb(III)	99,80
	Sb(III)	102,3
	As(III)	101,3
	As(III)	99,70
	Ca(II)	99,40
	Ca(II)	100,7
	Mg(II)	100,8
	Mg(II)	100,5
	Cu(II)	100,1
	Cu(II)	5,80
	Cu(II) + $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	14,70
	Cu(II) + $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	99,10
	Cu(II) + $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	98,90

Από τα διάφορα μεταλλικά ιόντα που δοκιμάστηκαν κανένα δεν επιφέρει παρεμποδιστική δράση στον προσδιορισμό των ιόντων Cd(II) και Pb(II) εκτός του χαλκού.

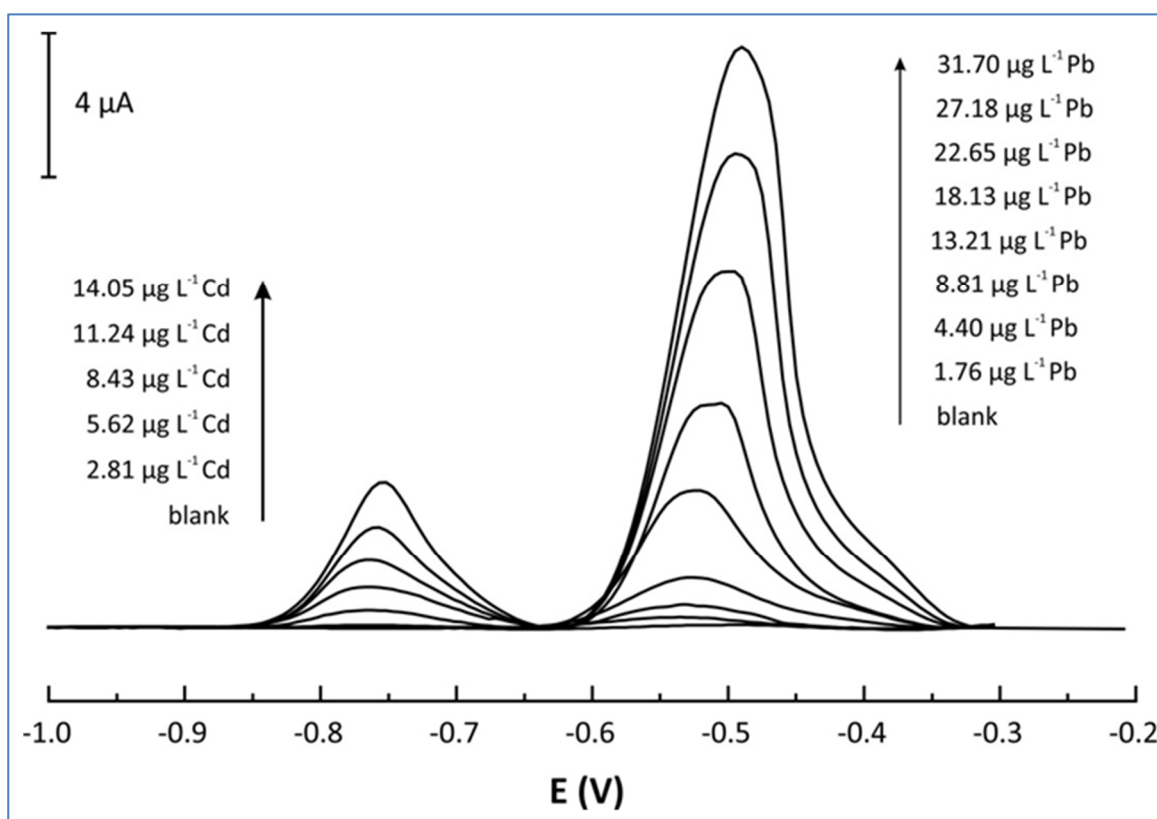
Η παρεμποδιστική δράση των ιόντων χαλκού αντιμετωπίστηκε με την προσθήκη $K_4[Fe(CN)_6]$ (βλέπε § 2.4.4). Στο **Σχήμα 63** παρουσιάζονται συγκριτικά βολταμμογραφήματα των αισθητήρων SPE/Bi-SG(2) που καταγράφηκαν κατά την εκτέλεση του προσδιορισμού καδμίου και μολύβδου παρουσία ιόντων Cu(II) πριν και μετά την προσθήκη $10 \text{ mmol L}^{-1} K_4[Fe(CN)_6]$.



Σχήμα 63. Συγκριτικά βολταμμογραφήματα των αισθητήρων SPE/Bi-SG(2) για τα ιόντα καδμίου και μολύβδου παρουσία ιόντων χαλκού πριν και μετά την προσθήκη $K_4[Fe(CN)_6]$ (10 mmol L^{-1}). Πειραματικές συνθήκες όπως περιγράφονται στο Σχήμα 58.

3.4.5 Αναλυτικά χαρακτηριστικά μεθόδου

Η κατασκευή των καμπυλών αναφοράς για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό ιόντων καδμίου και μολύβδου πραγματοποιήθηκαν σε ρυθμιστικό διάλυμα $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ οξικού νατρίου-οξικού οξέος pH 4,5, εφαρμόζοντας δυναμικό εναπόθεσης $-1,2 \text{ V}$ για 4 min. Η απόδοση των αισθητήρων SPE/Bi-SG(2) στην περιοχή συγκεντρώσεων από $25,0 \text{ nmol L}^{-1}$ ($2,81 \text{ μg L}^{-1}$) έως 125 nmol L^{-1} ($14,1 \text{ μg L}^{-1}$) για το Cd(II) και $8,5 \text{ nmol L}^{-1}$ ($1,76 \text{ μg L}^{-1}$) έως 153 nmol L^{-1} ($31,7 \text{ μg L}^{-1}$) για το Pb(II) φαίνεται στο **Σχήμα 64**.



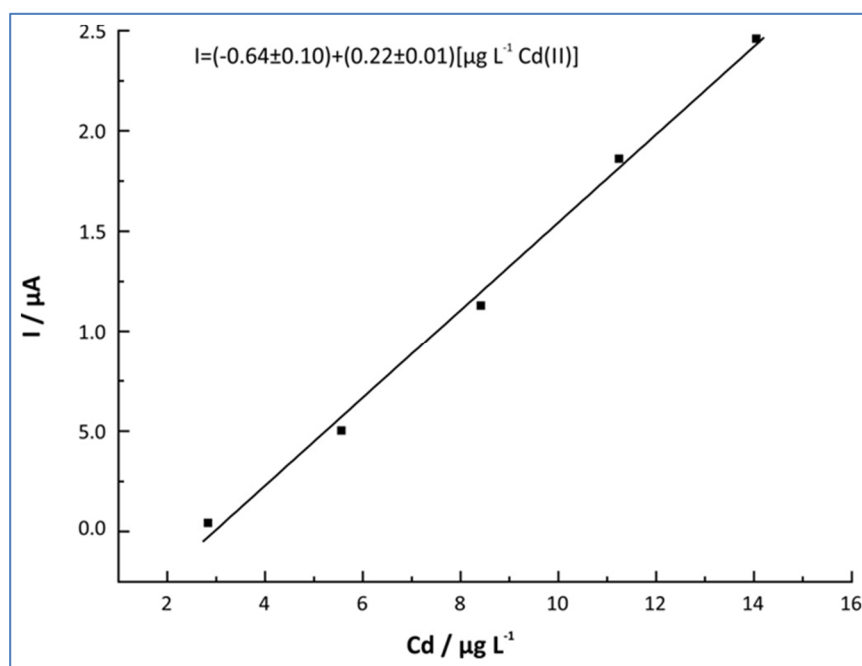
Σχήμα 64. Βολταμμογραφήματα διαφορικής βολταμμετρίας τετραγωνικού παλμού για τον ποσοτικό προσδιορισμό ιόντων Cd και Pb σε ρυθμιστικό διάλυμα 0,1 M $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$, pH 4,5. Πειραματικές συνθήκες όπως περιγράφονται στο Σχήμα 58.

Ιόντα Cd

Βάσει των τιμών του **Πίνακα 16**, κατασκευάστηκε η αντίστοιχη καμπύλη αναφοράς (**Σχήμα 65**) που περιγράφεται από την εξίσωση $y = (-0,64 \pm 0,10) + (0,22 \pm 0,01)[\mu\text{g L}^{-1} \text{ Cd(II)}]$. Ο συντελεστής προσδιορισμού υπολογίστηκε $R^2 = 0,9900$. Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου υπολογίστηκε ως η τιμή της συγκέντρωσης για την οποία το σήμα του αισθητήρα είναι τριπλάσιο του θορύβου και βρέθηκε $1,4 \mu\text{g L}^{-1}$ για το Cd(II).

Πίνακας 16. Δεδομένα για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς του αισθητήρα SPCE/Bi-SG(2) για τον ποσοτικό προσδιορισμό ιόντων καδμίου.

Συγκεντρώσεις (M)	Ύψος ρεύματος κορυφής (μΑ)	μg L ⁻¹ Cd(II)
2,5 x 10 ⁻⁸	0,07	2,81
5,0 x 10 ⁻⁸	0,58	5,62
7,5 x 10 ⁻⁸	1,12	8,43
1,0 x 10 ⁻⁷	1,86	11,24
1,25 x 10 ⁻⁷	2,73	14,05



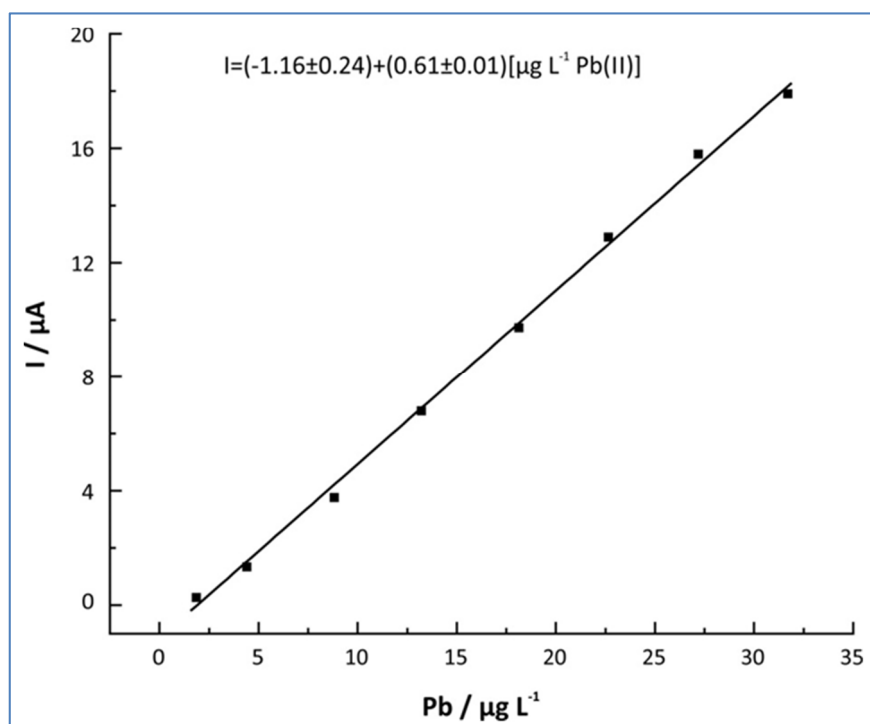
Σχήμα 65. Καμπύλη αναφοράς των αισθητήρων SPE/Bi-SG(2) για τον ποσοτικό προσδιορισμό ιόντων Cd(II). Πειραματικές συνθήκες όπως στο Σχήμα 58.

Ιόντα Pb

Βάσει των τιμών του **Πίνακα 17**, κατασκευάστηκε η αντίστοιχη καμπύλη αναφοράς (**Σχήμα 66**) που περιγράφεται από την εξίσωση $y = (-1,16 \pm 0,24) + (0,61 \pm 0,01)[\mu\text{g L}^{-1} \text{Pb(II)}]$. Ο συντελεστής προσδιορισμού υπολογίστηκε $R^2 = 0,9969$. Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου υπολογίστηκε ως η τιμή της συγκέντρωσης για την οποία το σήμα του αισθητήρα είναι τριπλάσιο του θορύβου και βρέθηκε $1,19 \mu\text{g L}^{-1} \text{Pb(II)}$.

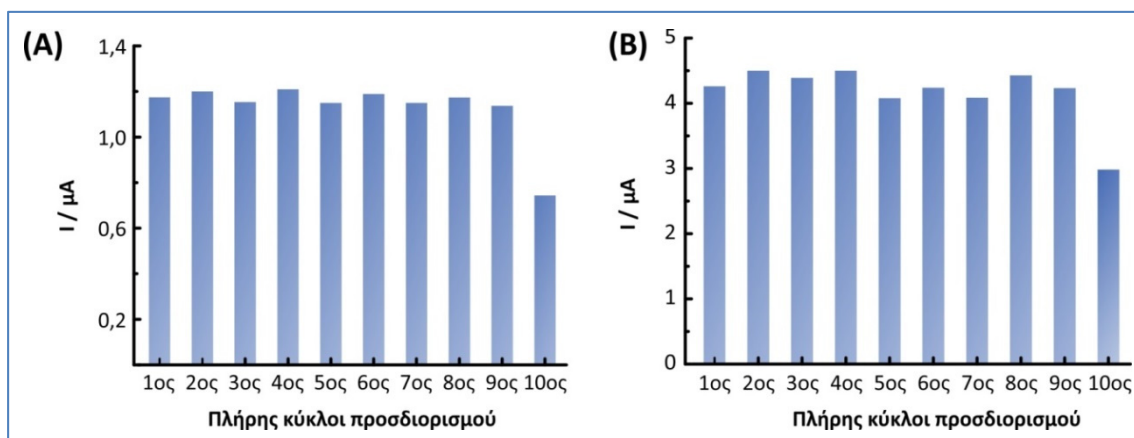
Πίνακας 17. Δεδομένα για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς του αισθητήρα SPE/Bi-SG(2) για τον ποσοτικό προσδιορισμό ιόντων μολύβδου.

Συγκεντρώσεις (M)	Ύψος ρεύματος κορυφής (μΑ)	μg L ⁻¹ Pb(II)
$8,50 \times 10^{-9}$	0,41	1,76
$2,12 \times 10^{-8}$	1,34	4,40
$4,25 \times 10^{-8}$	3,76	8,81
$6,37 \times 10^{-8}$	6,79	13,21
$8,75 \times 10^{-8}$	9,73	18,13
$1,09 \times 10^{-7}$	12,90	22,65
$1,31 \times 10^{-7}$	15,80	27,18
$1,53 \times 10^{-7}$	17,90	31,70



Σχήμα 66. Καμπύλη αναφοράς των αισθητήρων SPE/Bi-SG(2) για τον ποσοτικό προσδιορισμό ιόντων Pb(II).

Οι προτεινόμενοι αισθητήρες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για περίπου εννέα πλήρης αναλυτικούς κύκλους (προσυγκέντρωση-μέτρηση-καθαρισμός) χωρίς να παρατηρείται μείωση στην απόδοσή τους (**Σχήμα 67**).



Σχήμα 67. Απόκριση αισθητήρων SPE/Bi-SG(2) για διαδοχικές μετρήσεις ιόντων καδμίου (A) και μολύβδου (B). Πειραματικές συνθήκες όπως περιγράφονται στο Σχήμα 58.

Έτσι, όμοια με τα ηλεκτρόδια GC/Bi-xerogel-S1/Nafion που παρουσιάστηκαν στο 2^ο πειραματικό κεφάλαιο, τα εκτυπωμένα ηλεκτρόδια SPE/Bi-SG(2) μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ημιαπορριπτόμενοι (semi-disposable) αισθητήρες παρέχοντας τη δυνατότητα εκτέλεσης ταυτόχρονου προσδιορισμού ιόντων καδμίου και μολύβδου (π.χ. με τη μέθοδο γνωστής προσθήκης) με το ίδιο ηλεκτρόδιο.

3.4.6 Εφαρμογή σε πραγματικά δείγματα - Μελέτες ανάκτησης

Τα SPE-Bi-SG(2) τροποποιημένα ηλεκτρόδια δοκιμάστηκαν επίσης για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό ιόντων Cd(II) και Pb(II) σε δείγμα εμφιαλωμένου νερού με τη μέθοδο της γνωστής προσθήκης. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν παρουσία 10 mmol L⁻¹ K₄[Fe(CN)₆].

Η συγκέντρωση ιόντων Pb βρέθηκε 7,72±0,4 μg L⁻¹ (n=3), η οποία συμφωνεί ικανοποιητικά με την τιμή 6,77 μg L⁻¹ Pb(II) που προέκυψε από την ανάλυση του δείγματος με την πιστοποιημένη μέθοδο της εταιρίας Metrohm (μέθοδος AN: V-86). Η

σγκέντρωση των ιόντων Cd(II) ήταν μικρότερη από το όριο ανίχνευσης της προτεινόμενης μεθόδου οπότε η ακρίβεια των αισθητήρων ελέγχθηκε με πειράματα ανάκτησης στο εμβολιασμένο δείγμα με $5,6 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II). Η ανάκτηση υπολογίστηκε 106,5% η οποία θεωρείται ικανοποιητική.

3.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Παρουσία στοιχειομετρικών ποσοτήτων BiCl₃ και MPTMS και υπό συγκεκριμένες συνθήκες ξήρανσης (επτά ημέρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πάνω από P₂O₅) ήταν δυνατή η σύνθεση σφαιρικών μικροσωματιδίων ξηροπηκτής Bi με διάμετρο $\leq 2 \mu\text{m}$.

Τα μικροσφαιρίδια ξηροπηκτής Bi χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς για την κατασκευή εκτυπωμένων ηλεκτροδίων Bi με πολύ καλά αναλυτικά χαρακτηριστικά για τον προσδιορισμό ιόντων Cd(II) και Pb(II) σε εμφιαλωμένο νερό.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Adamovski, M. et al., 2006. Self-assembled monolayers on bismuth electrodes. *Electrochemistry Communications*, 8(6), pp.932–936.
- Adams, R.N., 1958. Carbon paste electrodes. *Analytical Chemistry*, 30(9), p.1576.
- Adraoui, I., Rhazi, M.E. & Amine, A., 2007. Fibrinogen-coated bismuth film electrodes for voltammetric analysis of lead and cadmium using the batch injection analysis. *Analytical Letters*, 40(2), pp.349–367.
- Baldrianova, L. et al., 2006. Anodic stripping voltammetry at in situ bismuth-plated carbon and gold microdisc electrodes in variable electrolyte content unstirred solutions. *Analytica Chimica Acta*, 580(1), pp.24–31.
- Becker, A. et al., 2008. Detection of uranium(VI) in aqueous solution by a calix[6]arene modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 621(2), pp.214–221.
- Becker, A., Tobias, H. & Mandler, D., 2009. Electrochemical Determination of Uranyl Ions Using a Self-Assembled Monolayer. *Analytical Chemistry*, 81(20), pp.8627–8631.
- Van Den Berg, C.M.G. & Qiang Huang, Z., 1984. Determination of uranium(VI) in sea water by cathodic stripping voltammetry of complexes with catechol. *Analytica Chimica Acta*, 164(0), pp.209–222.
- Bobrowski, A., Królicka, A. & Zarębski, J., 2010. Morphology and Electrochemical Properties of the Bismuth Film Electrode Ex Situ Electrochemically Plated from Perchloric Acid. *Electroanalysis*, 22(13), pp.1421–1427.
- Bonfil, Y. & Kirowa-Eisner, E., 2002. Determination of nanomolar concentrations of lead and cadmium by anodic-stripping voltammetry at the silver electrode. *Analytica Chimica Acta*, 457(2), pp.285–296.
- Castaneda, M.T. et al., 2005. Sensitive stripping voltammetry of heavy metals by using a composite sensor based on a built-in bismuth precursor. *Analyst*, 130(6), pp.971–976.
- Cesarino, I. et al., 2010. Characterization and Application of Bismuth-Film Modified Graphite-Polyurethane Composite Electrodes. *Electroanalysis*, 22(13), pp.1437–1445.

- Cha, K.-W., Park, C.-I. & Park, S.-H., 2000. Simultaneous determination of trace uranium(VI) and zinc(II) by adsorptive cathodic stripping voltammetry with aluminon ligand. *Talanta*, 52(6), pp.983–989.
- Charalambous, A. & Economou, A., 2005. A study on the utility of bismuth-film electrodes for the determination of In(III) in the presence of Pb(II) and Cd(II) by square wave anodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 547(1), pp.53–58.
- Chatzitheodorou, E., Economou, A. & Voulgaropoulos, A., 2004. Trace determination of chromium by square-wave adsorptive stripping voltammetry on bismuth film electrodes. *Electroanalysis*, 16(21), pp.1745–1754.
- Dekker, A.O. & Dickinson, R.G., 1940. Oxidation of Ascorbic Acid by Oxygen with Cupric Ion as Catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 62(8), pp.2165–2171.
- Dimovasilis, P.A. & Prodromidis, M.I., 2011. An electrochemical sensor for trace uranium determination based on 6-O-palmitoyl-l-ascorbic acid-modified graphite electrodes. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 156(2), pp.689–694.
- Dimovasilis, P.A. & Prodromidis, M.I., 2013. Bismuth-dispersed xerogel-based composite films for trace Pb(II) and Cd(II) voltammetric determination. *Analytica Chimica Acta*, 769(0), pp.49–55.
- Economou, A., 2005. Bismuth-film electrodes: recent developments and potentialities for electroanalysis. *TrAC, Trends in Analytical Chemistry*, 24(4), pp.334–340.
- El-Maali, N.A. & El-Hady, D.A., 1999. Square-Wave Stripping Voltammetry of Uranium(VI) at the Glassy Carbon Electrode. Application to Some Industrial Samples. *Electroanalysis*, 11(3), pp.201–206.
- Evans, C.J. & Nicholson, G.P., 2005. A self-assembled electrochemical sensor for uranium. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 105(2), pp.204–207.
- Farghaly, O.A. & Ghandour, M.A., 1999. Cathodic adsorptive stripping voltammetric determination of uranium with potassium hydrogen phthalate. *Talanta*, 49(1), pp.31–40.
- Flato, J.B., 1972. Renaissance in polarographic and voltammetric analysis. *Analytical Chemistry*, 44(11), p.75A–87a.
- García-Calzón, J.A. & Díaz-García, M.E., 2012. Synthesis and analytical potential of silica nanotubes. *TrAC, Trends in Analytical Chemistry*, 35(0), pp.27–38.

- Gholivand, M.B. & Nassab, H.R., 2005. Highly Selective Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetric Determination of Uranium in the Presence of Pyromellitic Acid. *Electroanalysis*, 17(8), pp.719–723.
- Golikand, A. et al., 2009. Carbon nanotube-modified glassy carbon electrode for anodic stripping voltammetric detection of Uranylene. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39(1), pp.65–70.
- Gouveia-Caridade, C., Pauliukaite, R. & Brett, C.M.A., 2006. Influence of Nafion Coatings and Surfactant on the Stripping Voltammetry of Heavy Metals at Bismuth-Film Modified Carbon Film Electrodes. *Electroanalysis*, 18(9), pp.854–861.
- Gregorczyk, Z., 1958. Determination of coordination numbers of complexes formed by ascorbic acid with uranyl or titanyl ions. *Acta Pol. Pharm.*, 15, pp.129–140.
- Grenthe, I. et al., 1992. *Chemical thermodynamics of uranium*, North-Holland.
- Grincienė, G. et al., 2009. Peculiarities of Electrochemical Bismuth Film Formation in the Presence of Bromide and Heavy Metal Ions. *Electroanalysis*, 21(15), pp.1743–1749.
- Gupta, K.K. et al., 1993. Spectrophotometric determination of uranium using ascorbic acid as a chromogenic reagent. *Talanta*, 40(4), pp.507–510.
- Guzsvány, V. et al., 2006. Bismuth film electrode for the cathodic electrochemical determination of thiamethoxam. *Electroanalysis*, 18(13-14), pp.1363–1371.
- Heyrovsky, J., 1922. No Title. *Chemistry Listy*, 16, p.256.
- Hočevar, S.B. et al., 2002. A study on operational parameters for advanced use of bismuth film electrode in anodic stripping voltammetry. *Electroanalysis*, 14(24), pp.1707–1712.
- Holzbecher, J. & Ryen, D.E., 1980. Determination of uranium by thermal and epithermal neutron activation in natural waters and in human urine. *Analytica Chimica Acta*, 119(2), pp.405–408.
- Hutton, E.A. et al., 2004. Validation of bismuth film electrode for determination of cobalt and cadmium in soil extracts using ICP-MS. *Talanta*, 63(4), pp.849–855.
- Hwang, G.-H. et al., 2008. An electrochemical sensor based on the reduction of screen-printed bismuth oxide for the determination of trace lead and cadmium. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 135(1), pp.309–316.
- Iijima, S., 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348), pp.56–58.

- Jorge, E.O., Neto, M.M.M. & Rocha, M.M., 2007. A mercury-free electrochemical sensor for the determination of thallium(I) based on the rotating-disc bismuth film electrode. *Talanta*, 72(4), pp.1392–1399.
- Jothimuthu, P., Haynes, E. & Papautsky, I., 2008. Lab-on-a-chip sensor for assessment of manganese exposure. In *Sensors, 2008 IEEE*. pp. 219–222.
- Kachoosangi, R.T. et al., 2007. Electroanalytical determination of cadmium(II) and lead(II) using an in-situ bismuth film modified edge plane pyrolytic graphite electrode. *Analytical Sciences*, 23(3), pp.283–289.
- Kadara, R.O., Jenkinson, N. & Banks, C.E., 2009. Disposable Bismuth Oxide Screen Printed Electrodes for the High Throughput Screening of Heavy Metals. *Electroanalysis*, 21(22), pp.2410–2414.
- Kadara, R.O. & Tothill, I.E., 2008. Development of disposable bulk-modified screen-printed electrode based on bismuth oxide for stripping chronopotentiometric analysis of lead (II) and cadmium (II) in soil and water samples. *Analytica Chimica Acta*, 623(1), pp.76–81.
- Kefala, G. et al., 2003. A study of bismuth-film electrodes for the detection of trace metals by anodic stripping voltammetry and their application to the determination of Pb and Zn in tapwater and human hair. *Talanta*, 61(5), pp.603–610.
- Kefala, G., Economou, A. & Voulgaropoulos, A., 2004. A study of Nafion-coated bismuth-film electrodes for the determination of trace metals by anodic stripping voltammetry. *Analyst*, 129(11), pp.1082–1090.
- Kefala, G., Economou, A. & Voulgaropoulos, A., 2006a. Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Trace Uranium with a Bismuth-Film Electrode Based on the $U(VI) \rightarrow U(V)$ Reduction Step of the Uranium-Cupferron Complex. *Electroanalysis*, 18(3), pp.223–230.
- Kefala, G., Economou, A. & Voulgaropoulos, A., 2006b. Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Trace Uranium with a Bismuth-Film Electrode Based on the $U(VI) \rightarrow U(V)$ Reduction Step of the Uranium-Cupferron Complex. *Electroanalysis*, 18(3), pp.223–230.
- Khairy, M. et al., 2010. Gold Nanoparticle Modified Screen Printed Electrodes for the Trace Sensing of Arsenic(III) in the Presence of Copper(II). *Electroanalysis*, 22(21), pp.2496–2501.

- Khan, M.M.T. & Martell, A.E., 1968. Kinetics of metal ion and metal chelate catalyzed oxidation of ascorbic acid. III. Vanadyl ion catalyzed oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 90(22), pp.6011–6017.
- Khan, M.M.T. & Martell, A.E., 1969. Kinetics of metal ion and metal chelate catalyzed oxidation of ascorbic acid. IV. Uranyl ion catalyzed oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 91(17), pp.4668–4672.
- Kirgöz, Ü.A. et al., 2005. Stripping voltammetry with bismuth modified graphite-epoxy composite electrodes. *Electroanalysis*, 17(10), pp.881–886.
- Kokkinos, C. et al., 2008. Lithographically fabricated disposable bismuth-film electrodes for the trace determination of Pb(II) and Cd(II) by anodic stripping voltammetry. *Electrochimica Acta*, 53(16), pp.5294–5299.
- Kokkinos, C. & Economou, A., 2008. Stripping analysis at bismuth-based electrodes. *Current Analytical Chemistry*, 4(3), pp.183–190.
- Kokkinos, C., Economou, A. & Koupparis, M., 2009. Determination of trace cobalt(II) by adsorptive stripping voltammetry on disposable microfabricated electrochemical cells with integrated planar metal-film electrodes. *Talanta*, 77(3), pp.1137–1142.
- Komersová, A. et al., 1998. Indirect Determination of Uranium Traces by Adsorptive Stripping Voltammetry with Arsenazo III. *Electroanalysis*, 10(6), pp.442–445.
- Korolczuk, M., Tyszczyk, K. & Grabarczyk, M., 2007. Determination of uranium by adsorptive stripping voltammetry at a lead film electrode. *Talanta*, 72(3), pp.957–961.
- Krolicka, A. et al., 2003. Study on Catalytic Adsorptive Stripping Voltammetry of Trace Cobalt at Bismuth Film Electrodes. *Electroanalysis*, 15(23-24), pp.1859–1863.
- Królicka, A. et al., 2002. Bismuth-film-plated carbon paste electrodes. *Electrochemistry Communications*, 4(2), pp.193–196.
- Królicka, A., Bobrowski, A. & Kowal, A., 2006. Effects of Electroplating Variables on the Voltammetric Properties of Bismuth Deposits Plated Potentiostatically. *Electroanalysis*, 18(17), pp.1649–1657.
- Kruusma, J., Banks, C.E. & Compton, R.G., 2004. Mercury-free sono-electroanalytical detection of lead in human blood by use of bismuth-film-modified boron-doped diamond electrodes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 379(4), pp.700–706.

- Lee, G.-J., Kim, Chang Kyu, et al., 2010. Effect of phase stability degradation of bismuth on sensor characteristics of nano-bismuth fixed electrode. *Talanta*, 83(2), pp.682–685.
- Lee, G.-J., Kim, Chang Kyu, et al., 2010. Simultaneous Voltammetric Determination of Zn, Cd and Pb at Bismuth Nanopowder Electrodes with Various Particle Size Distributions. *Electroanalysis*, 22(5), pp.530–535.
- Lee, G.-J., Lee, H.-M. & Rhee, C.-K., 2007. Bismuth nano-powder electrode for trace analysis of heavy metals using anodic stripping voltammetry. *Electrochemistry Communications*, 9(10), pp.2514–2518.
- Legeai, S. & Vittori, O., 2006. A Cu/Nafion/Bi electrode for on-site monitoring of trace heavy metals in natural waters using anodic stripping voltammetry: An alternative to mercury-based electrodes. *Analytica Chimica Acta*, 560(1–2), pp.184–190.
- Lezi, N. et al., 2012. Disposable screen-printed sensors modified with bismuth precursor compounds for the rapid voltammetric screening of trace Pb(II) and Cd(II). *Analytica Chimica Acta*, 728(0), pp.1–8.
- Lezi, N. et al., 2013. Voltammetric determination of trace Tl(I) at disposable screen-printed electrodes modified with bismuth precursor compounds. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 182(0), pp.718–724.
- Lin, L. et al., 2005. Adsorptive stripping voltammetric measurements of trace uranium at the bismuth film electrode. *Analytica Chimica Acta*, 535(1–2), pp.9–13.
- Lord Jr., S.S., O'Neill, R.C. & Rogers, L.B., 1952. Coulometric determination of submicrogram amounts of silver. *Analytical Chemistry*, 24(1), pp.209–213.
- Malakhova, N.A., Stojko, N.Y. & Brainina, K.Z., 2007. Novel approach to bismuth modifying procedure for voltammetric thick film carbon containing electrodes. *Electrochemistry Communications*, 9(2), pp.221–227.
- Malavasi, G. et al., 2012. Novel smart bio-nanomaterials: Bioactive glasses containing metal nano-particles conjugated with molecules of biological interests. In *Nanotechnology 2012: Bio Sensors, Instruments, Medical, Environment and Energy*. pp. 114–117.
- Matos, M.C., Ilharco, L.M. & Almeida, R.M., 1992. The evolution of TEOS to silica gel and glass by vibrational spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 147–148(0), pp.232–237.

- Mikkelsen, Ø. & Schrøder, K.H., 2000. Alloy electrodes with high hydrogen overvoltage for analytical use in voltammetry. Some preliminary results. *Analyst*, 125(12), pp.2163–2165.
- Mlakar, M., 1993. Square-wave voltammetry of uranyl-humate complex. *Analytica Chimica Acta*, 276(2), pp.367–372.
- Morosanova, E.I., Reznikova, E.A. & Velikorodnyi, A.A., 2001. Modified Xerogel-Based Indicator Powders for Determining Ascorbic Acid and Hydrazines by Solid-Phase Spectrophotometry and Visual Tests. *Journal of Analytical Chemistry (Translation of Zhurnal Analiticheskoi Khimii)*, 56(2), pp.173–177.
- Novoselov, K.S. et al., 2004. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306 (5696), pp.666–669.
- Palogou, C. et al., 2010. Disposable Screen-Printed Electrodes with in-Built Bismuth Precursors for Lead(II) Determination by Anodic Stripping Voltammetry. In K. K. Vytrās K Švancara I, ed. *Sensing In Electroanalysis*. Pardubice, Czech Republic: University Press Centre, pp. 97–107.
- Pauliukaite, R. et al., 2002. Carbon paste electrodes modified with Bi₂O₃ as sensors for the determination of Cd and Pb. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 374(6), pp.1155–1158.
- Piech, R., Baś, B. & Kubiak, W.W., 2007. The Cyclic Renewable Mercury Film Silver Based Electrode for Determination of Uranium(VI) Traces Using Adsorptive Stripping Voltammetry. *Electroanalysis*, 19(22), pp.2342–2350.
- Prieto-Simón, B. et al., 2004. Metal-Dispersed Xerogel-Based Composite Films for the Development of Interference Free Oxidase-Based Biosensors. *Chemistry of Materials*, 16(6), pp.1026–1034.
- Prior, C., Lenehan, C.E. & Walker, G.S., 2007. Utilising gallium for enhanced electrochemical copper analysis at the bismuth film electrode. *Analytica Chimica Acta*, 598(1), pp.65–73.
- Pruthtikul, R. & Liewchirakorn, P., 2008. Correlation between Siloxane Bond Formation and Oxygen Transmission Rate in TEOS Xerogel. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 18(2), pp.63–66.
- Puri, B.K. et al., 2002. Differential pulse polarographic determination of uranium(VI) in complex materials after adsorption of its trifluoroethylxanthate cetyltrimethylammonium ion-associated complex on naphthalene adsorbent. *Analytical Sciences*, 18(4), pp.427–432.

- Quintana, J.C. et al., 2011. Part I: A comparative study of bismuth-modified screen-printed electrodes for lead detection. *Analytica Chimica Acta*, 707(1–2), pp.171–177.
- Ravi Shankaran, D., Ueheara, N. & Kato, T., 2003. A metal dispersed sol–gel biocomposite amperometric glucose biosensor. *Biosensors & Bioelectronics*, 18(5–6), pp.721–728.
- Razik, A.A., Ali, F.A. & Attia, F.A., 1987. Spectrophotometric studies on the uranyl-ascorbate complex. *Microchemical Journal*, 36(2), pp.245–252.
- Renedo, O.D., Alonso-Lomillo, M.A. & Martínez, M.J.A., 2007. Recent developments in the field of screen-printed electrodes and their related applications. *Talanta*, 73(2), pp.202–219.
- Sander, S., 1999. Simultaneous adsorptive stripping voltammetric determination of molybdenum(VI), uranium(VI), vanadium(V), and antimony(III). *Analytica Chimica Acta*, 394(1), pp.81–89.
- Shervedani, R.K. & Mozaffari, S.A., 2005. Preparation and electrochemical characterization of a new nanosensor based on self-assembled monolayer of cysteamine functionalized with phosphate groups. *Surface and Coatings Technology*, 198(1–3), pp.123–128.
- Sobkowska, A. & Minczewski, J., 1961. Potentiometric investigation of the system UO_2^{2+} –ascorbic acid. *Roczn. Chem.*, 35, pp.47–58.
- Solatie, D. et al., 2001. Investigation of separation/purification methodologies for the determination of ^{232}U and ^{236}Pu in solution of spent nuclear fuels by α -spectrometry. *Radiochimica Acta*, 89(9), pp.551–556.
- Solatie, D. et al., 2000. Ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry (IC-ICP-MS) and radiometric techniques for the determination of actinides in aqueous leachate solutions from uranium oxide. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 368(1), pp.88–94.
- Sopha, H. et al., 2010. A New Type of Bismuth Electrode for Electrochemical Stripping Analysis Based on the Ammonium Tetrafluorobismuthate Bulk-Modified Carbon Paste. *Electroanalysis*, 22(13), pp.1489–1493.
- Stavila, V., Whitmire, K.H. & Rusakova, I., 2009. Synthesis of Bi_2S_3 Nanostructures from Bismuth(III) Thiourea and Thiosemicarbazide Complexes. *Chemistry of Materials*, 21(22), pp.5456–5465.
- Švancara, I. et al., 2010. A Decade with Bismuth-Based Electrodes in Electroanalysis. *Electroanalysis*, 22(13), pp.1405–1420.

- Švancara, I. et al., 2005. A Role of the Plating Regime in the Deposition of Bismuth Films onto a Carbon Paste Electrode. Microscopic Study. *Electroanalysis*, 17(2), pp.120–126.
- Tarasova, V.A., 2007. Voltammetric determination of thallium(I) at a mechanically renewed Bi-graphite electrode. *Journal of Analytical Chemistry*, 62(2), pp.157–160.
- Turell, L. et al., 2009. Oxidation of the albumin thiol to sulfenic acid and its implications in the intravascular compartment. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, 42, pp.305–311.
- Ugo, P. et al., 1992. Electrochemical behaviour and preconcentration of uranyl(VI) at Nafion-coated glassy carbon electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 324(1–2), pp.145–159.
- Vernon, F., TW, K. & KM, N., 1976. The spectrophotometric determination of uranium with 8-hydroxyquinoline. *CORD Conference Proceedings*, 87(2), pp.491–493.
- Wang, J. et al., 2000. Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry. *Analytical Chemistry*, 72(14), pp.3218–3222.
- Wang, Joseph et al., 2001. Bismuth-Coated Screen-Printed Electrodes for Stripping Voltammetric Measurements of Trace Lead. *Electroanalysis*, 13(1), pp.13–16.
- Wang, J et al., 2001. Insights into the anodic stripping voltammetric behavior of bismuth film electrodes. *Analytica Chimica Acta*, 434(1), pp.29–34.
- Wang, J., 2007. Stripping Analysis. In *Encyclopedia of Electrochemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Wang, J., 2005. Stripping Analysis at Bismuth Electrodes: A Review. *Electroanalysis*, 17(15–16), pp.1341–1346.
- Wang, J. et al., 1995. Voltammetric sensor for uranium based on the propyl gallate-modified carbon paste electrode. *Electroanalysis*, 7(3), pp.247–250.
- Wang, J. & Setiadj, R., 1992. Selective determination of trace uranium by stripping voltammetry following adsorptive accumulation of the uranium—cupferron complex. *Analytica Chimica Acta*, 264(2), pp.205–211.
- Wang, J. & Tian, B., 1993. Mercury-free disposable lead sensors based on potentiometric stripping analysis at gold-coated screen-printed electrodes. *Analytical Chemistry*, 65(11), pp.1529–1532.

- Wang, Jianyan et al., 1994. Adsorptive stripping voltammetry of trace uranium: critical comparison of various chelating agents. *Analytica Chimica Acta*, 292(1–2), pp.91–97.
- Yantasee, W. et al., 2004. Carbon Paste Electrode Modified with Carbamoylphosphonic Acid Functionalized Mesoporous Silica: A New Mercury-Free Sensor for Uranium Detection. *Electroanalysis*, 16(10), pp.870–873.
- Yarnell, A., 2009. Cysteine Oxidation. *Chemical & Engineering News*, 87(5), pp.38–40.
- Zakharova, E.A. et al., 2012. Determination of chromium (VI) using cathodic voltammetry technique in gold microelectrodes. *Inorganic Materials*, 48(14), pp.1279–1284.
- Zou, Z. et al., 2008. Environmentally friendly disposable sensors with microfabricated on-chip planar bismuth electrode for in situ heavy metal ions measurement. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 134(1), pp.18–24.
- Ευσταθίου, Κωνσταντίνος & Χατζηιωάννου, Θ. Π., 1998. *Ενόργανες Τεχνικές Αναλύσεως Τόμος Α*, Αθήνα: Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Κωστάκη, Βασιλική Τ, 2011. *ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΕΚΤΥΠΩΜΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΓΡΑΦΙΤΗ ΜΕ ΣΚΟΠΟ ΤΗΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ. Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ ΟΥΡΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΧΑΛΚΟΥ*.
- Προδρομίδης, Μάμας, 2013. *Ηλεκτροχημικοί Αισθητήρες και Βιοαισθητήρες*, Αθήνα: Εκδόσεις Κωσταράκης.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο **πρώτο κεφάλαιο** περιγράφεται η ανάπτυξη και η μελέτη ενός νέου βολταμμετρικού αισθητήρα για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό ουρανυλίου (UO_2^{2+}) σε πραγματικά δείγματα. Ο αισθητήρας βασίζεται σε χημικά τροποποιημένο ηλεκτρόδιο γραφίτη με τον παλμιτικό εστέρα του ασκορβικού οξέος (6-O-Palmitoyl-L-ascorbic acid - PAA). Ο αισθητήρας κατασκευάστηκε με επίσταξη 10 μL ακετονικού διαλύματος του εστέρα πάνω στην κατάλληλα προκατεργασμένη επιφάνεια του ηλεκτροδίου του γραφίτη. Η προσυγκέντρωση των ιόντων U(VI) πάνω στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων πραγματοποιήθηκε σε διάλυμα 0,1 mol L^{-1} βορικού οξέος pH 4,3 ενώ η μέτρηση αυτών (αναγωγή ιόντων U(VI)) σε διάλυμα 0,1 mol L^{-1} βορικού οξέος pH 3,4 με την τεχνική της παλμικής διαφορικής βολταμμετρίας στην περιοχή δυναμικού από 0,1 σε -0,3 V. Η ένταση του ρεύματος της καθοδικής κορυφής στα -0,175 V χρησιμοποιήθηκε ως μέτρο για την ποσοτικοποίηση των ιόντων U(VI) .

Στο **δεύτερο κεφάλαιο** περιγράφεται η ανάπτυξη και μελέτη ενός νέου βολταμμετρικού αισθητήρα ο οποίος βασίζεται σε ηλεκτρόδια υαλώδους άνθρακα τροποποιημένα με σύνθετα υμένα ξηροπηκτής βισμούθιου/Nafion, για τον ταυτόχρονο ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό ιόντων καδμίου και μολύβδου σε πραγματικά δείγματα. Η ξηροπηκτική βισμούθιου παρασκευάστηκε από το τροποποιημένο με βισμούθιο 3-μερκαπτο-προπυλο-σιλάνιο υπό βασικές συνθήκες ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Το υλικό χαρακτηρίστηκε με μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM), μικροανάλυση ακτίνων-X από διασπορά ενέργειας (EDS), υπέρυθη φασματοσκοπία και ηλεκτροχημικές τεχνικές. Ο αισθητήρας κατασκευάστηκε με επίσταξη 10 μL αιθανολικού εναιωρήματος 2,0% (w/v) ξηροπηκτής βισμούθιου σε 1,5% (v/v) Nafion σε αιθανόλη πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα. Ο αισθητήρας εμβαπτίστηκε σε πραγματικά δείγματα όπου πραγματοποιείται προσυγκέντρωση και ταυτόχρονη μέτρηση ιόντων καδμίου και μολύβδου με μετρήσεις βολταμμετρίας τετραγωνικού παλμού. Η προσυγκέντρωση έγινε σε ρυθμιστικό διάλυμα 0,1 mol L^{-1} οξικού οξέος-οξικού νατρίου pH 4,5, με την εφαρμογή

δυναμικού $-1,2\text{ V}$ ως προς ηλεκτρόδιο αναφοράς $\text{Ag/AgCl/KCl } 3\text{ mol L}^{-1}$, για 240 s . Ακολούθησε ανοδική σάρωση στην περιοχή δυναμικού από $-1,2$ έως $-0,3\text{ V}$ και καταγραφή των κορυφών οξείδωσης των εναποτιθέμενων μεταλλικών ιόντων επί της επιφάνειας του ηλεκτροδίου σε δυναμικό $-0,804\text{ V}$ για το κάδμιο και $-0,551\text{ V}$ για το μόλυβδο. Διάφορες πειραματικές μεταβλητές μελετήθηκαν και βελτιστοποιήθηκαν. Επίσης εξετάστηκε η παρεμποδιστική δράση διαφόρων ιόντων. Υπό τις βέλτιστες συνθήκες και για χρόνο προσυγκέντρωσης 4 min , το όριο ανίχνευσης υπολογίστηκε $1,3\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ για το μόλυβδο και $0,37\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ για το κάδμιο, ενώ η επαναληψιμότητα της μεθόδου βρέθηκε $4,2\%$ για το μόλυβδο [$n=5$, $10,36\text{ }\mu\text{g L}^{-1}\text{ Pb(II)}$] και $3,9\%$ για το κάδμιο [$n=5$, $5,62\text{ }\mu\text{g L}^{-1}\text{ Cd(II)}$].

Στο **τρίτο κεφάλαιο** παρουσιάζεται η σύνθεση σφαιρικών σωματιδίων ξηροπηκτής βισμούθιου (Bi-SG) με μέση διάμετρο μικρότερη των $2\text{ }\mu\text{m}$, η ανάπτυξη και ο χαρακτηρισμός εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη τροποποιημένων με το προκύπτον υλικό (SPE/Bi-SG) και ο προσδιορισμός ιόντων καδμίου και μολύβδου σε πραγματικά δείγματα με ανοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία. Υπό τις βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας τα αναλυτικά χαρακτηριστικά των ηλεκτροδίων SPE/Bi-SG, για χρόνο προσυγκέντρωσης 240 s , είναι: όριο ανίχνευσης $1,4\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ για το κάδμιο και $1,2\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ για το μόλυβδο, ενώ η επαναληψιμότητα της μεθόδου $3,7\%$ [$n=5$, $5,6\text{ }\mu\text{g L}^{-1}\text{ Cd(II)}$] και $5,6\%$ [$n=5$, $10,4\text{ }\mu\text{g L}^{-1}\text{ Pb(II)}$] αντίστοιχα. Παράλληλα μελετήθηκε η παρεμποδιστική δράση διαφόρων ιόντων και τέλος οι προτεινόμενοι αισθητήρες χρησιμοποιήθηκαν για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό ιόντων καδμίου και μολύβδου σε εμφιαλωμένο νερό.

SUMMARY

In the **first chapter** the development of a preconcentrating sensor based on 6-O-palmitoyl-l-ascorbic acid (PAA)-modified graphite (GRA) electrodes for the determination of uranium is described. PAA, a water insoluble compound of ascorbic acid, was immobilized onto the surface of the GRA electrodes through physical adsorption from acetone solutions. Uranium was accumulated by heterogeneous complexation (10 min, in 0.1 M H₃BO₃, pH 4.3) and then, it was reduced by means of a differential pulse voltammetric scan in 0.1 M H₃BO₃, pH 3.4. Alternatively, the performance of both preconcentration and voltammetric steps in a single run, at 0.1 M H₃BO₃, pH 3.65, was also examined; however, in this case the observed current signals were lower by 30%. The experimental variables were investigated and under the selected conditions, a linear calibration curve in the range 2.7-67.5 µg L⁻¹ U(VI) was constructed ($R^2 = 0.9981$). The 3σ limit of detection and the relative standard deviation of the method were 1.8 µg L⁻¹ U(VI) and 8% ($n = 5$, 20 µg L⁻¹ U(VI), preconcentration time 10 min), respectively. By increasing the preconcentration time to 30 min, a limit of detection as low as 0.26 µg L⁻¹ U(VI) can be achieved. The effect of potential interferences was also examined. The accuracy of the method was established by recovery studies in inoculated tap and lake water samples. A simple and fast procedure based on filtering of the sample through a C-18 microcolumn was successfully used to remove the organic matter from the lake water samples.

In the **second chapter** the synthesis of bismuth-modified (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTMS) and its application for the determination of lead and cadmium by anodic stripping voltammetry is described. Xerogels made from bismuth-modified MPTMS and mixtures of it with tetraethoxysilane, under basic conditions (NH₃·H₂O), were characterized with scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, infrared spectroscopy and electrochemical methods. Bismuth-modified xerogels were mixed with 1.5% (v/v) Nafion in ethanol and applied on glassy carbon electrodes. During the electrolytic reductive deposition step, the bismuth compound on the electrode

surface was reduced to metallic bismuth. The target metal cations were simultaneously reduced to the respective metals and were preconcentrated on the electrode surface by forming an alloy with bismuth. Then, an anodic voltammetric scan was applied in which the metals were oxidized and stripped back into the solution; the voltammogram was recorded and the stripping peak heights were related to the concentration of Cd(II) and Pb(II) ions in the sample. Various key parameters were investigated in detail and optimized. The effect of potential interferences was also examined. Under optimum conditions and for preconcentration period of 4 min, the 3σ limit of detection was $1.3 \mu\text{g L}^{-1}$ for Pb(II) and $0.37 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cd(II), while the reproducibility of the method was 4.2% for lead [$n = 5$, $10.36 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II)] and 3.9% for cadmium [$n = 5$, $5.62 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II)]. Finally, the sensors were applied to the determination of Cd(II) and Pb(II) ions in water samples.

In the **third chapter** the preparation of bismuth-dispersed sol-gel (Bi-SG) microspheres ($< 2 \mu\text{m}$ diameter) and their use, as a blend of 4+96 w/w Bi-SG+graphite ink, in the fabrication of Bi-SG-modified screen-printing electrodes (SPEs) for the determination of lead and cadmium ions with stripping voltammetry is described. The effect of various synthetic parameters on the size of Bi-SG particles and the printing properties of the Bi-SG/graphite ink blends was examined. The electrochemical performance of the corresponding Bi-SG-SPEs was also evaluated. After a preconcentration period of 240 s, the 3σ limit of detection was $1.2 \mu\text{g L}^{-1}$ for Pb(II) and $1.4 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cd(II), while the reproducibility of the method was 5.6% for lead [$n=5$, $10.4 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II)] and 3.7% for cadmium [$n=5$, $5.6 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II)]. The effect of potential interferences was also examined and the sensors were successfully applied to the determination of Pb(II) and Cd(II) in water samples.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ - ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

Από την ερευνητική δουλειά που περιέχεται στην παρούσα διδακτορική διατριβή προέκυψαν δύο δημοσιεύσεις σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά με κριτές (No 1 και No 2), και μια ανακοίνωση σε διεθνές επιστημονικό συνέδριο (No 3). Σε συνεργασία με το εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών και τον Αναπληρωτή καθηγητή κ. Αναστάσιο Οικονόμου, πάνω στην ανάπτυξη εκτυπωμένων ηλεκτροδίων με διάφορες πρόδρομες ενώσεις βισμούθιου, προέκυψε η εργασία No 4. Τέλος από ερευνητικά αποτελέσματα που επίσης παρήχθησαν στα πλαίσια του προγράμματος «ΗΡΑΚΛΕΙΤΟΣ II», από το οποίο χρηματοδοτήθηκε η διατριβή προέκυψε μια ακόμη ανακοίνωση σε διεθνές επιστημονικό περιοδικό (No 5).

No 1: Dimovasilis, P.A. & Prodromidis, M.I., 2011. An electrochemical sensor for trace uranium determination based on 6-O-palmitoyl-l-ascorbic acid-modified graphite electrodes. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 156(2), pp.689–694.

No 2: Dimovasilis, P.A. & Prodromidis, M.I., 2013. Bismuth-dispersed xerogel-based composite films for trace Pb(II) and Cd(II) voltammetric determination. *Analytica Chimica Acta*, 769(0), pp.49–55.

No 3: Dimovasilis, P. A., & Prodromidis, M. I. (2013a). Bismuth-dispersed sol-gel-modified screen printed graphite electrodes for the determination of lead and cadmium. In *Fourth regional symposium on electrochemistry*, May 26-30 (p. 71). Ljubljana, Slovenia.

No 4: Lezi, N., Economou, A., Dimovasilis, P. A., Trikalitis, P. N., & Prodromidis, M. I. (2012). Disposable screen-printed sensors modified with bismuth precursor compounds for the

rapid voltammetric screening of trace Pb(II) and Cd(II). *Analytica Chimica Acta*, 728(0), 1–8.

No 5: Stergiou, D., Dimovasilis, P. A., Diamanti, E., Patsalas, P., Gournis, D., & Prodromidis, M. I. (2013). Gold nanoparticles decorated cysteamine-modified graphene oxide as sensing layer for the voltammetric determination of arsenic. In Fourth regional symposium on electrochemisry, May 26-30 (p. 72). Ljubljana, Slovenia.