



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Μαρία Τραχιώτη
Χημικός

**ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΑΓΩΓΙΜΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΕΚΚΕΝΩΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ
ΕΚΤΥΠΩΜΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ
ΓΙΑ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ**



Διδακτορική Διατριβή

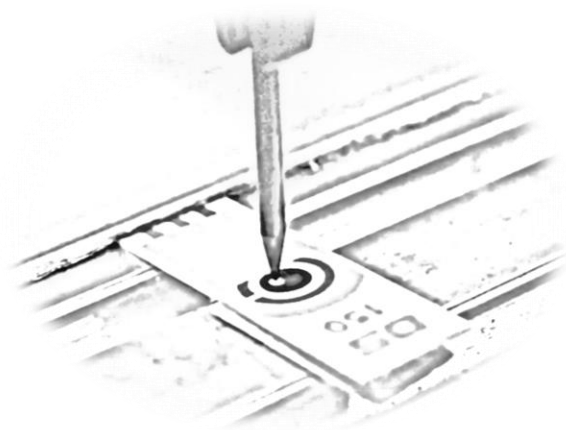
ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2022



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Μαρία Τραχιώτη
Χημικός

**ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΑΓΩΓΙΜΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΕΚΚΕΝΩΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ
ΕΚΤΥΠΩΜΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ
ΓΙΑ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ**



Διδακτορική Διατριβή

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2022

Ημερομηνία ορισμού τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής: 30/03/2018

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 17/01/2019

Ημερομηνία άδειας συγγραφής: 11/03/2022

Ημερομηνία ορισμού επταμελούς εξεταστικής επιτροπής: 21/07/2022

Μέλη τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής

Προδρομίδης Μάμας, Καθηγητής (Επιβλέπων)

Οικονόμου Αναστάσιος, Καθηγητής

Σακκάς Βασίλειος, Αναπληρωτής Καθηγητής

Μέλη επταμελούς εξεταστικής επιτροπής

Προδρομίδης Μάμας, Καθηγητής (Επιβλέπων)

Οικονόμου Αναστάσιος, Καθηγητής

Σακκάς Βασίλειος, Αναπληρωτής Καθηγητής

Σταλίκας Κωνσταντίνος, Καθηγητής

Κόκκινος Χρήστος, Επίκουρος Καθηγητής

Γκιώκας Δημοσθένης, Αναπληρωτής Καθηγητής

Αυγερόπουλος Απόστολος, Καθηγητής

ΤΑ ΜΕΛΗ ΤΗΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

1) Μάμαντος Προδρομίδης,
Καθηγητής Παν/μίου Ιωαννίνων (Π.Ι) (επιβλέπον μέλος Δ.Ε.Π)

2) Αναστάσιος Οικονόμου,
Καθηγητής Τμήματος Χημείας ΕΚΠΑ, μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής

3) Βασίλειος Σακκάς,
Αναπληρωτής καθηγητής Π.Ι, μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής

4) Απόστολος Αυγερόπουλος,
Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Π.Ι

5) Κωνσταντίνος Σταλίκας,
Καθηγητής Π.Ι

6) Δημοσθένης Γκιώκας,
Αναπληρωτής καθηγητής Π.Ι

7) Χρήστος Κόκκινος,
Επίκουρος καθηγητής Τμήματος Χημείας ΕΚΠΑ

Στην οικογένειά μου

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων με επιβλέποντα τον Καθηγητή του Τμήματος Χημείας κ. Μάμα Προδρομίδα κατά το χρονικό διάστημα Μάρτιος 2018–Σεπτέμβριος 2022.

Η διατριβή απαρτίζεται από δύο μέρη, το Θεωρητικό και το Πειραματικό. Το Θεωρητικό μέρος αποτελείται από δύο κεφάλαια: Ένα εισαγωγικό κεφάλαιο, στο οποίο γίνεται μια σύντομη περιγραφή του θεωρητικού υποβάθρου και των αρχών λειτουργίας διαφόρων ηλεκτροχημικών τεχνικών και της τεχνικής εκτύπωσης μέσω πλέγματος, που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων και την κατασκευή των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη, αντίστοιχα, και ένα κεφάλαιο για την παραγωγή νανοσωματιδίων με ηλεκτρική εκκένωση, που χρησιμοποιήθηκε για την τροποποίηση των αισθητήρων, στο οποίο γίνεται εκτενής περιγραφή του φαινομένου της ηλεκτρικής εκκένωσης και των ιδιοτήτων των σωματιδίων που προκύπτουν.

Το Πειραματικό μέρος περιλαμβάνει τέσσερα κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η τροποποίηση των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη με νανοσωματίδια χρυσού με ηλεκτρική εκκένωση, που πραγματοποιήθηκε χειροκίνητα, για τον προσδιορισμό ιόντων As(III) σε δείγματα νερού, καθώς και η μελέτη της επίδρασης του ευθηκτικού κράματος Au/Si (97/3% w/w) έναντι του Au στην παραγωγή νανοσωματιδίων χρυσού με ηλεκτρική εκκένωση. Στο δεύτερο κεφάλαιο περιγράφεται η σχεδίαση ενός τροφοδοτικού υψηλής τάσης και η αυτοματοποίηση της τροποποίησης των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη με ηλεκτρική εκκένωση, με στόχο τη βελτίωση των αναλυτικών χαρακτηριστικών των αισθητήρων. Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν στο Τμήμα Αναλυτικής Χημείας του Πανεπιστημίου Palacky στην Τσεχία, στο εργαστήριο του καθηγητή Jan Hrbac. Οι αισθητήρες με νανοσωματίδια χρυσού που κατασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκαν για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό του ασκορβικού και του ουρικού οξέος σε δείγματα ούρων. Στο τρίτο κεφάλαιο αναφέρεται η ανάπτυξη εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη τροποποιημένων με νανοσωματίδια γραφίτη με ηλεκτρική εκκένωση για τον προσδιορισμό νιτροαρωματικών ενώσεων σε δείγματα πόσιμου νερού. Στο τέταρτο κεφάλαιο, η τροποποίηση των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη με νανοσωματίδια γραφίτη πραγματοποιήθηκε με «γραμμική» ηλεκτρική εκκένωση και οι

αισθητήρες που προέκυψαν χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό ενός βιοδείκτη οξειδωτικού στρες σε δείγματα ούρων.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω όσους ήταν κοντά μου αυτά τα χρόνια και με βοήθησαν, ο καθένας με το δικό του τρόπο, στην εκπόνηση της διατριβής μου.

Αρχικά, οφείλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα μου, Καθηγητή κ. Μάμα Προδρομίδα, για την ανάθεση του θέματος, τη συνεχή βοήθειά του, την πολύτιμη καθοδήγησή του και την πολύ καλή συνεργασία κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής των πειραμάτων όσο και κατά τη διάρκεια της συγγραφής της διατριβής.

Θα ήθελα να απευθύνω θερμές ευχαριστίες και προς τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, τον Καθηγητή κ. Αναστάσιο Οικονόμου και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Β. Σακκά, για τη συνεισφορά τους στην πραγματοποίηση της διατριβής και τις εύστοχες παρατηρήσεις τους, καθώς και τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής για το χρόνο που διέθεσαν και τις εύστοχες παρατηρήσεις τους.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Masaryk της Τσεχίας κ. Jan Hrbac για την καθοριστική συμβολή του στην παρούσα διατριβή, τη βοήθειά του και τη συνεργασία που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια, καθώς και τη Δρ. Αγγελική Φλώρου, μέλος Ε.ΔΙ.Π του Εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας, για τη βοήθειά της όποτε ήταν απαραίτητη.

Από τα βάθη της καρδιάς μου θέλω να ευχαριστήσω ιδιαίτερω τους φίλους και συναδέλφους μου στο εργαστήριο, Αλέξανδρο Λαζανά και Ελένη Τζιάννη, για την απεριόριστη υποστήριξή τους, την πολύτιμη βοήθειά τους, την άψογη συνεργασία που είχαμε και τις ευχάριστες στιγμές που περάσαμε στο εργαστήριο καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης των διδακτορικών διατριβών μας.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στα μέλη της οικογένειάς μου για την ηθική και ψυχολογική συμπαράσταση, αλλά και για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφεραν κατά τη διάρκεια της εκπόνησης και συγγραφής της διδακτορικής διατριβής μου. Η ανιδιοτελής αγάπη τους και η εμπιστοσύνη τους είναι πάντα η κινητήριος δύναμη για την επίτευξη των στόχων μου.

Μαρία Τραχιώτη
Ιωάννινα, Σεπτέμβριος 2022

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	i
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	iii
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	1
ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ	3
1.1 Ηλεκτροχημικές τεχνικές	4
1.1.1 Βολταμμετρικές τεχνικές	4
1.1.2 Παλμικές βολταμμετρικές τεχνικές.....	7
1.1.3 Αναδιαλυτικές τεχνικές.....	15
1.1.4 Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης.....	17
1.2 Τεχνική εκτύπωσης μέσω πλέγματος.....	21
1.2.1 Διαδικασία εκτύπωσης.....	22
1.2.2 Εκτυπωμένα ηλεκτρόδια.....	24
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΕΚΚΕΝΩΣΗ.....	27
2.1 Εισαγωγή	28
2.1.1 Μέθοδοι παραγωγής και εναπόθεσης νανოსωματιδίων.....	28
2.1.2 Χαρακτηριστικά της παραγωγής νανοςωματιδίων με ηλεκτρική εκκένωση.....	29
2.1.3 Ηλεκτρική εκκένωση: Από τη μηχανική επεξεργασία υλικών στην παραγωγή νανοςωματιδίων	29
2.2 Παραγωγή νανοςωματιδίων με ηλεκτρική εκκένωση.....	32
2.2.1 Αρχή της μεθόδου	32
2.2.2 Μηχανισμός Townsend.....	33
2.2.3 Μηχανισμός νηματίου (streamer)	39
2.2.4 Φαινόμενο κορώνα.....	42
2.2.5 Τυπικές καμπύλες V-I σε ηλεκτρικές εκκενώσεις αερίων	43

2.2.6	Διάσπαση του διηλεκτρικού και εξάχνωση του υλικού των ηλεκτροδίων.....	47
2.2.7	Σχηματισμός νέφους σωματιδίων και συμπύκνωση	47
2.3	Ενέργεια και συχνότητα ηλεκτρικής εκκένωσης.....	48
2.4	Ενεργειακή απόδοση και ρυθμός παραγωγής νανοσωματιδίων.....	52
2.5	Σχηματισμός σωματιδίων και συσσωμάτωση	60
2.6	Μέγεθος σωματιδίων και παράμετροι που το επηρεάζουν	62
2.7	Απώλεια μάζας ηλεκτροδίου και φορτισμένα σωματίδια	68
2.8	Παραγωγή μεικτών σωματιδίων.....	69
2.9	Γεννήτριες ηλεκτρικής εκκένωσης (Spark Discharge Generators, SDGs)	75
2.9.1	Γεννήτριες ηλεκτρικής εκκένωσης για ερευνητικούς σκοπούς	75
2.9.2	Εμπορικά διαθέσιμες γεννήτριες ηλεκτρικής εκκένωσης.....	78
2.10	Εφαρμογές	79
2.11	Συμπεράσματα	83
	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	87
	ΑΜΕΣΑ ΔΙΑΘΕΣΙΜΟΙ ΕΚΤΥΠΩΜΕΝΟΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΧΑΜΗΛΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ: ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ ΓΡΑΦΙΤΗ ΜΕ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΧΡΥΣΟΥ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΑ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΕΚΚΕΝΩΣΗ ΑΠΟ ΤΟ ΕΥΤΗΚΤΙΚΟ ΚΡΑΜΑ Au/Si ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΙΟΝΤΩΝ As(III) ΣΕ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΜΙΚΡΟΤΕΡΕΣ ΑΠΟ ΕΝΑ ΜΙΚΡΟΓΡΑΜΜΑΡΙΟ ΑΝΑ ΛΙΤΡΟ	87
1.1	Σκοπός της ενότητας	88
1.2	Περίληψη.....	88
1.3	Εισαγωγή	89
1.4	Πειραματικό μέρος.....	92
1.4.1	Αντιδραστήρια – διαλύματα	92

1.4.2	Οργανολογία	92
1.4.3	Κατασκευή εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη.....	93
1.4.4	Τροποποίηση των SPEs με ηλεκτρική εκκένωση.....	94
1.4.5	Πειραματική πορεία	95
1.5	Αποτελέσματα και συζήτηση	95
1.5.1	Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των τροποποιημένων με ηλεκτρική εκκένωση ηλεκτροδίων.....	95
1.5.2	Εξέταση της μορφολογίας των ηλεκτροδίων	97
1.5.3	Μελέτη των ηλεκτροδίων με φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης	99
1.5.4	Αναλυτική συμπεριφορά.....	102
1.6	Συμπεράσματα.....	111
<p>ΠΛΗΡΗΣ ΚΑΛΥΨΗ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΕΚΤΥΠΩΜΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΓΡΑΦΙΤΗ ΜΕ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΧΡΥΣΟΥ ΠΑΡΑΓΩΜΕΝΑ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΕΚΚΕΝΩΣΗ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΩΝΤΑΣ ΜΙΑ ΤΡΙΩΝ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΝ ΣΥΣΚΕΥΗ ΘΕΣΗΣ. ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΗΣ ΤΑΣΗΣ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΤΟΥ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΙΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΚΤΥΠΩΜΕΝΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ</p>		
2.1	Σκοπός της ενότητας	114
2.2	Περίληψη.....	114
2.3	Εισαγωγή	115
2.4	Πειραματικό μέρος.....	118
2.4.1	Αντιδραστήρια	118
2.4.2	Τροποποίηση με ηλεκτρική εκκένωση.....	118
2.4.3	Σχεδιασμός του τροφοδοτικού HV	119
2.4.4	Αυτοματοποίηση της τροποποίησης με ηλεκτρική εκκένωση μέσω μιας τρισδιάστατης συσκευής θέσης	119

2.4.5	Οργανολογία	121
2.4.6	Εφαρμογή της μεθόδου σε δείγματα ούρων.....	122
2.5	Αποτελέσματα και συζήτηση	122
2.5.1	Χαρακτηριστικά τάσης-χρόνου των ηλεκτρικών εκκένωσης.....	122
2.5.2	Απεικόνιση SEM και ανάλυση EDX των τροποποιημένων με ηλεκτρική εκκένωση SPEs	125
2.5.3	Χαρακτηρισμός των τροποποιημένων με ηλεκτρική εκκένωση SPEs με ηλεκτροχημικές μεθόδους.....	126
2.5.4	Συμπεριφορά των τροποποιημένων με ηλεκτρική εκκένωση eAu/Si-SPEs στον προσδιορισμό ασκορβικού και ουρικού οξέος.....	131
2.5.5	Μελέτες βαθμονόμησης	134
2.5.6	Παρεμποδίσεις και αναλυτική εφαρμογή σε δείγματα ούρων	135
2.6	Συμπεράσματα.....	139

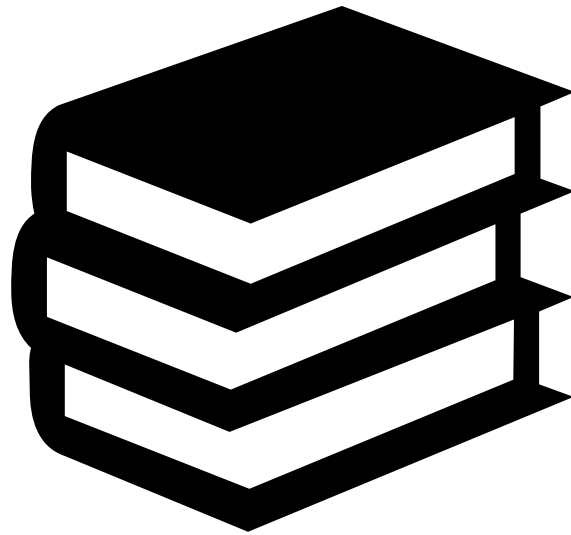
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΓΡΑΦΙΤΗ ΑΠΟ ΜΟΛΥΒΙΑ ΓΡΑΦΙΤΗ ΜΕ ΤΗ ΒΟΗΘΕΙΑ ΜΙΑΣ ΤΡΙΩΝ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΝ ΣΥΣΚΕΥΗΣ ΘΕΣΗΣ: ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΟ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΚΟ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΝΙΤΡΟΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΕΚΡΗΚΤΙΚΩΝ 141

3.1	Σκοπός της ενότητας	142
3.2	Περίληψη.....	142
3.3	Εισαγωγή	143
3.4	Πειραματικό μέρος.....	146
3.4.1	Υλικά.....	146
3.4.2	Πειραματική διάταξη	146
3.4.3	Τροποποίηση των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη με ηλεκτρική εκκένωση	148
3.4.4	Πορεία εργασίας.....	148
3.5	Αποτελέσματα και συζήτηση	149

3.5.1 Τροποποίηση της επιφάνειας των ηλεκτροδίων με ηλεκτρική εκκένωση	149
3.5.2 Μορφολογικός χαρακτηρισμός.....	151
3.5.3 Μελέτες Raman.....	153
3.5.4 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός	154
3.5.5 Ηλεκτροκαταλυτική απόδοση και εκλεκτικότητα των ηλεκτροδίων με βάση την ηλεκτροχημική αναγωγή της νιτροομάδας	156
3.5.6 Ηλεκτροκαταλυτική απόδοση και εκλεκτικότητα των ηλεκτροδίων με βάση την ηλεκτροχημική οξείδωση της ηλεκτροχημικά παραγόμενης ομάδας υδροξυλαμίνης	159
3.5.7 Αναλυτική συμπεριφορά.....	163
3.6 Συμπεράσματα.....	168
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ 8-ΥΔΡΟΞΥ-2'-ΔΕΟΞΥΓΟΥΑΝΟΣΙΝΗΣ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΟΥΡΩΝ ΜΕ ΕΚΤΥΠΩΜΕΝΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΓΡΑΦΙΤΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ «ΓΡΑΜΜΙΚΗ» ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΕΚΚΕΝΩΣΗ.....	
4.1 Σκοπός της ενότητας	172
4.2 Περίληψη.....	172
4.3 Εισαγωγή	173
4.4 Πειραματικό μέρος.....	176
4.4.1 Υλικά και αντιδραστήρια	176
4.4.2 Πειραματική διάταξη	176
4.4.3 Τροποποίηση της επιφάνειας των ηλεκτροδίων με «γραμμική» ηλεκτρική εκκένωση	177
4.4.4 Πορεία εργασίας.....	178
4.5 Αποτελέσματα και συζήτηση	179
4.5.1 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των τροποποιημένων ηλεκτροδίων με ηλεκτρική εκκένωση «σημείων» και «γραμμών».....	179

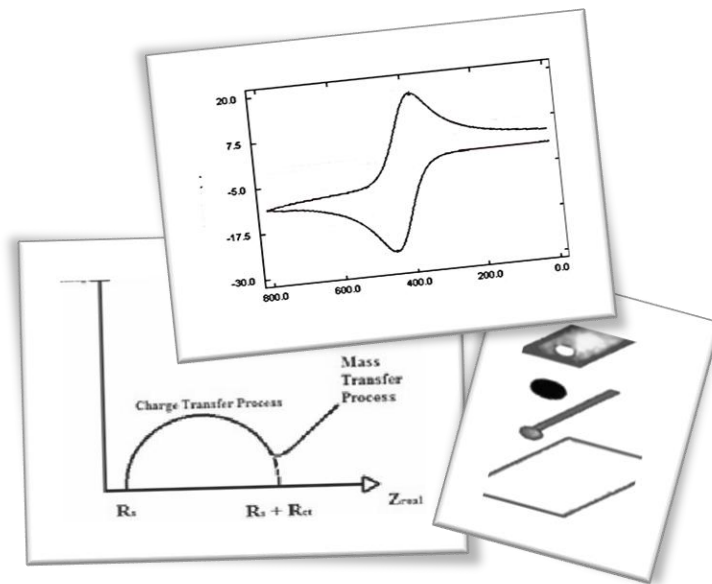
4.5.2	Ηλεκτροκαταλυτική συμπεριφορά των τροποποιημένων ηλεκτροδίων με ηλεκτρική εκκένωση «σημείων» και «γραμμών».....	180
4.5.3	Επίδραση του pH και της ταχύτητας σάρωσης.....	182
4.5.4	Απόδοση των G-sparked SPEs στον προσδιορισμό της 8-OHdG	184
4.6	Συμπεράσματα.....	193
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		195
ΠΕΡΙΛΗΨΗ		219
SUMMARY		223
ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ		227
ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ		229

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



1

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ



1.1 Ηλεκτροχημικές τεχνικές

1.1.1 Βολταμμετρικές τεχνικές

Οι βολταμμετρικές τεχνικές στηρίζονται στην παρατήρηση της μεταβολής της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτρολυτικό στοιχείο ως συνάρτηση του εφαρμοζόμενου στο ηλεκτρόδιο εργασίας δυναμικού κάτω από συνθήκες απόλυτης πόλωσης συγκέντρωσης. Στις κυριότερες βολταμμετρικές τεχνικές συγκαταλέγονται οι: πολαρογραφία (βολταμμετρία), αμπερομετρία, κυκλική βολταμμετρία (cyclic voltammetry, CV), και η αναδιαλυτική βολταμμετρία [1–3].

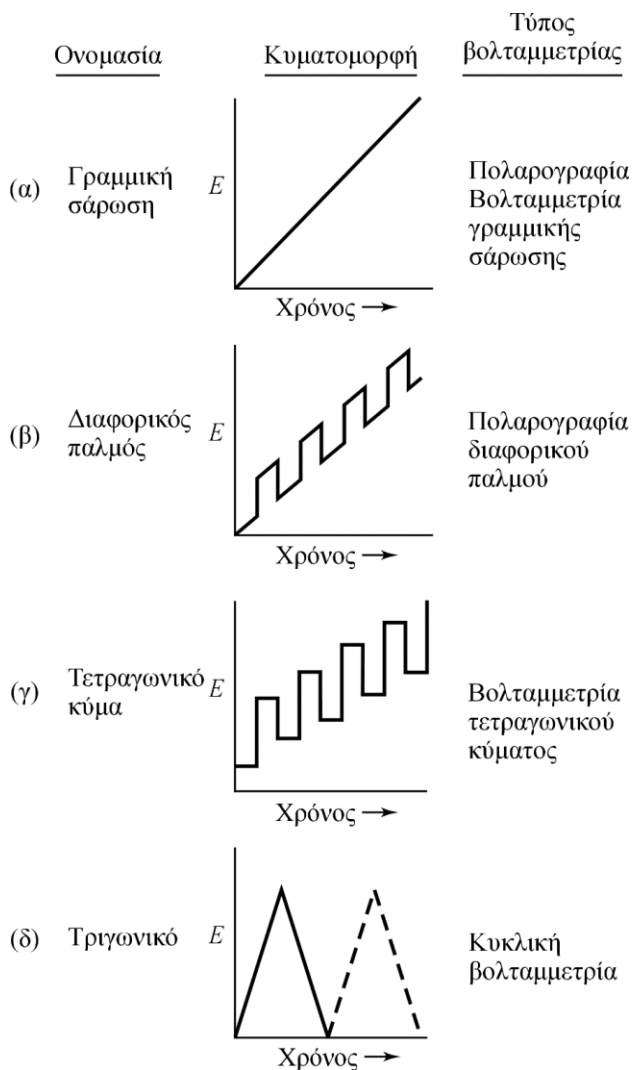
Κάνοντας μια ιστορική αναδρομή, πρόδρομος των βολταμμετρικών τεχνικών είναι η πολαρογραφία. Επινόηθηκε το 1922 από τον Τσεχοσλοβάκο χημικό Jaroslav Heyrovsky, ο οποίος βραβεύτηκε με το Nobel Χημείας το 1959 για την επινόηση και την ανάπτυξή της. Έκτοτε, η πολαρογραφία χρησιμοποιήθηκε ευρέως στη χημική ανάλυση και θεωρείται ένας σημαντικός κλάδος της βολταμμετρίας. Ο μόνος λόγος, για τον οποίο διαφέρει από τις υπόλοιπες βολταμμετρικές τεχνικές, είναι η χρήση του σταγονικού ηλεκτροδίου υδραργύρου ως ηλεκτρόδιο εργασίας. Η πολαρογραφία, δηλαδή, βασίζεται στην καταγραφή της καμπύλης έντασης ρεύματος-εφαρμοζόμενης τάσης σε ένα πολώσιμο σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου [1–3].

Για αρκετά χρόνια, η βολταμμετρία και ιδιαίτερα η κλασική πολαρογραφία χρησιμοποιούταν από τους αναλυτικούς χημικούς για τον προσδιορισμό ανόργανων ιόντων και οργανικών ουσιών σε υδατικά διαλύματα. Η χρήση της στην αναλυτική χημεία περιορίστηκε με τη ανάπτυξη των φασματοσκοπικών τεχνικών, παράλληλα όμως επεκτάθηκε σε άλλους κλάδους της Χημείας στην μελέτη οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, φαινομένων προσρόφησης σε αγωγίμες επιφάνειες και στη διερεύνηση μηχανισμών μεταφοράς ηλεκτρονίων σε τροποποιημένες επιφάνειες ηλεκτροδίων.

Στα μέσα της δεκαετίας του 1960 οι βολταμμετρικές τεχνικές ήρθαν πάλι στο προσκήνιο με την εμφάνιση των τελεστικών ενισχυτών. Λόγω του χαμηλού τους κόστους, κατασκευάστηκαν και διατέθηκαν εμπορικά χαμηλού κόστους ηλεκτροχημικοί αναλυτές και νέες τεχνικές (παλμικές) οι οποίες παρουσίαζαν υψηλή ευαισθησία και εκλεκτικότητα [2].

1.1.1.1 Σήματα διέγερσης στη βολταμμετρία

Όπως προαναφέρθηκε, στη βολταμμετρία μετρείται η ένταση του ρεύματος, καθώς το δυναμικό που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας μεταβάλλεται. Το δυναμικό μεταβάλλεται συναρτήσει του χρόνου ($E=f(t)$) και οι διάφορες αυτές χρονικές συναρτήσεις του δυναμικού, οι οποίες εφαρμόζονται στο ηλεκτρόδιο εργασίας, καλούνται σήματα διέγερσης.



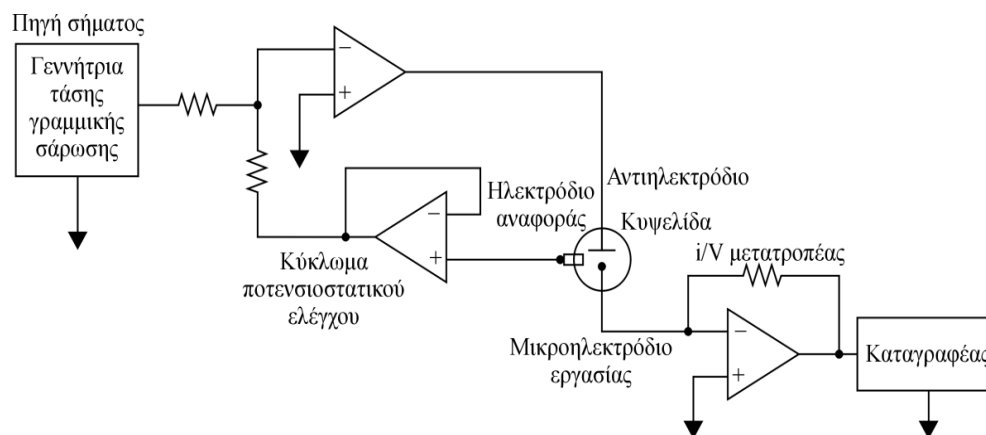
Σχήμα 1.1: Σήματα διέγερσης στη βολταμμετρία.

Στο **Σχήμα 1.1** παρουσιάζονται οι κυματομορφές τεσσάρων από τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα σήματα διέγερσης στη βολταμμετρία και οι τύποι βολταμμετρίας στους οποίους χρησιμοποιείται το καθένα. Η πιο απλή περίπτωση χρονικής συνάρτησης

δυναμικού είναι η γραμμική σάρωση, κατά την οποία το εφαρμοζόμενο στο ηλεκτρόδιο εργασίας δυναμικό μεταβάλλεται γραμμικά ως προς το χρόνο (**Σχήμα 1.1α**). Το ρεύμα καταγράφεται ως συνάρτηση του χρόνου, επομένως και ως συνάρτηση του εφαρμοζόμενου δυναμικού. Τα σήματα διέγερσης μπορεί να είναι και παλμικού τύπου (**Σχήματα 1.1β και 1.1γ**). Σε αυτήν την περίπτωση, η ένταση του ρεύματος μετρείται σε διάφορες χρονικές στιγμές κατά τη διάρκεια ζωής των παλμών. Επίσης, το σήμα διέγερσης μπορεί να είναι τριγωνική κυματομορφή (**Σχήμα 1.1δ**), δηλαδή το δυναμικό να μεταβάλλεται γραμμικά μεταξύ δύο τιμών. Η διαδικασία αυτή μπορεί να επαναληφθεί πολλές φορές [2,3].

1.1.1.2 Βολταμετρική οργανολογία

Το ηλεκτροχημικό σύστημα που χρησιμοποιείται στα πειράματα βολταμετρίας περιλαμβάνει το ηλεκτροχημικό στοιχείο (κυψελίδα) και το κύκλωμα μετρήσεως (εξωτερικό κύκλωμα). Στο **Σχήμα 1.2** παρουσιάζεται η σχηματική απεικόνιση μιας συσκευής με την οποία πραγματοποιούνται μετρήσεις βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης (LSV) [2].



Σχήμα 1.2: Σχηματική απεικόνιση συσκευής βολταμετρικών μετρήσεων γραμμικής σάρωσης.

Το κύκλωμα μετρήσεως χρησιμοποιείται για την εφαρμογή ηλεκτρικών σημάτων, καθώς επίσης και για τη μέτρηση αυτών.

Η κυψελίδα συνήθως αποτελείται από τρία ηλεκτρόδια, τα οποία είναι βυθισμένα σε ένα διάλυμα που καλείται φέρων ηλεκτρολύτης (supporting electrolyte). Το ένα από τα

τρία ηλεκτρόδια είναι το ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode), του οποίου το δυναμικό μεταβάλλεται γραμμικά με το χρόνο και στο οποίο πραγματοποιείται η παρακολουθούμενη αντίδραση. Το δεύτερο ηλεκτρόδιο είναι το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode), το οποίο έχει σταθερό δυναμικό, ανεπηρέαστο από τη σύσταση του διαλύματος και την ένταση του ρεύματος. Τα δύο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα ηλεκτρόδια αναφοράς είναι το ηλεκτρόδιο αργύρου/χλωριούχου αργύρου και το κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλινα. Το τρίτο ηλεκτρόδιο του ηλεκτροχημικού στοιχείου είναι το βοηθητικό ή αντισταθμιστικό ηλεκτρόδιο (counter electrode) και το οποίο, όπως δείχνει και το όνομά του, «βοηθά» στη μεταφορά του ηλεκτρικού ρεύματος μέσω του διαλύματος από την πηγή σήματος προς το ηλεκτρόδιο εργασίας. Αν η παρακολουθούμενη αντίδραση που πραγματοποιείται στο ηλεκτρόδιο εργασίας είναι οξείδωση, τότε αυτό αποτελεί την άνοδο του ηλεκτροχημικού στοιχείου, ενώ αν είναι αναγωγή, αποτελεί την κάθοδο. Όταν το ηλεκτρόδιο εργασίας αποτελεί την άνοδο του ηλεκτροχημικού στοιχείου, τότε το βοηθητικό ηλεκτρόδιο αποτελεί την κάθοδο και σε αυτό λαμβάνει χώρα μια αναγωγική αντίδραση. Αντίστοιχα, όταν το ηλεκτρόδιο εργασίας αποτελεί την κάθοδο, το βοηθητικό αποτελεί την άνοδο και σε αυτό πραγματοποιείται μια αντίδραση οξείδωσης [1,2].

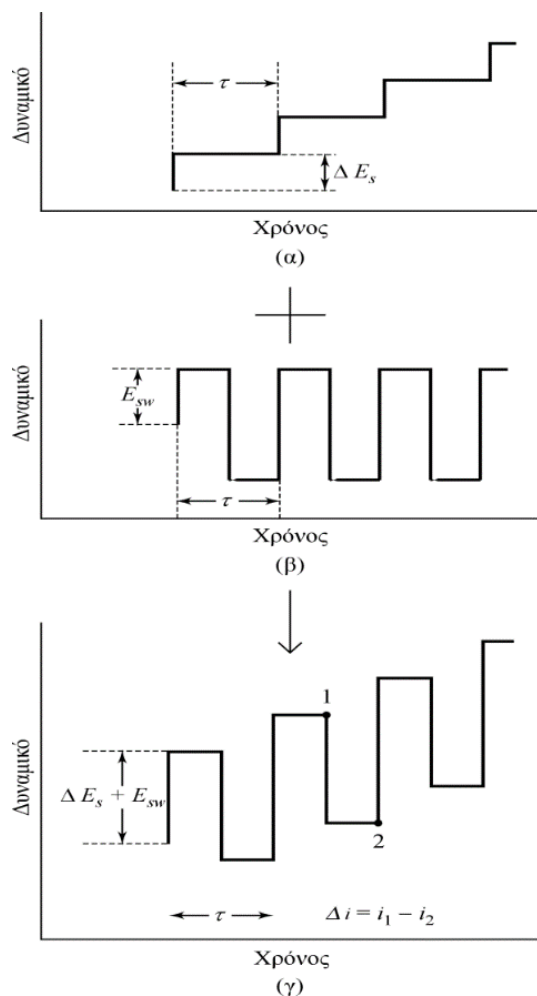
1.1.2 Παλμικές βολταμετρικές τεχνικές

Οι δύο σημαντικότερες παλμικές τεχνικές είναι η διαφορική παλμική βολταμετρία (differential-pulse voltammetry, DPV) και η βολταμετρία τετραγωνικού παλμού (square-wave voltammetry, SWV). Αυτό που ξεχωρίζει τις παλμικές τεχνικές είναι το ότι η μέτρηση του ρεύματος πραγματοποιείται σε χρονική στιγμή κατά την οποία η διαφορά μεταξύ του επιθυμητού φαρανταϊκού ρεύματος και του ανεπιθύμητου χωρητικού ρεύματος είναι μεγάλη [1–3].

1.1.2.1 Βολταμετρία τετραγωνικού παλμού

Η πολαρογραφία τετραγωνικού παλμού αποτελεί ένα είδος παλμικής πολαρογραφίας, η οποία πλεονεκτεί λόγω της μεγάλης ταχύτητας και της υψηλής ευαισθησίας. Η σάρωση πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια των τελευταίων ms της ζωής μιας σταγόνας υδραργύρου, δηλαδή όταν το χωρητικό ρεύμα είναι μικρό. Στο **Σχήμα 1.3** περιγράφεται ο

τρόπος με τον οποίο προκύπτει το σήμα διέγερσης στη βολταμετρία τετραγωνικού παλμού, το οποίο είναι ο συνδυασμός ενός κλιμακωτού σήματος (**Σχήμα 1.3α**) και μίας παλμικής ακολουθίας (**Σχήμα 1.3β**). Το μήκος βήματος της κλίμακας ισούται με την περίοδο του παλμού, συμβολίζονται ως τ και η διάρκεια τους είναι της τάξης μερικών ms.

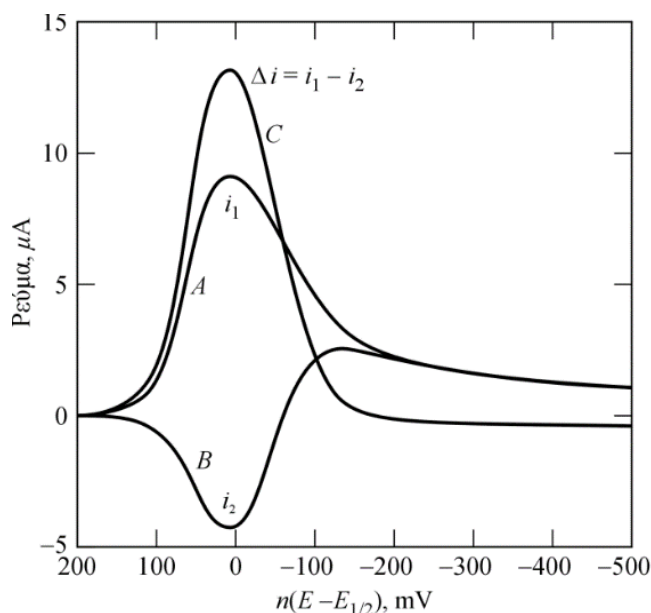


Σχήμα 1.3: Δημιουργία του σήματος διέγερσης στη βολταμετρία τετραγωνικού παλμού. Από το συνδυασμό ενός κλιμακωτού σήματος (α) και μίας παλμικής ακολουθίας (β) προκύπτει το σήμα διέγερσης (γ).

Αν εξεταστεί το παράδειγμα της αντιστρεπτής αναγωγής μιας ουσίας, στην οποία ο παλμός είναι αρκετά μεγάλος, είναι πιθανό να συμβεί οξείδωση του προϊόντος, που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια του ορθού παλμού, κατά τη διάρκεια του αντίστροφου παλμού. Στο **Σχήμα 1.4** απεικονίζεται η απόκριση του ρεύματος μιας αντιστρεπτής αντίδρασης στο σήμα διέγερσης της βολταμετρίας τετραγωνικού παλμού. Το προκύπτον

βολταμογράφημα είναι το διάγραμμα της διαφοράς έντασης του ρεύματος $\Delta i = i_1 - i_2$ ως προς το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας, όπου i_1 είναι το καθοδικό ρεύμα που παράγεται κατά τη διάρκεια του ορθού παλμού και i_2 το ανοδικό ρεύμα που παράγεται κατά τη διάρκεια του αντίστροφου παλμού. Η διαφορά αυτή είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του αναλύτη στην κυψελίδα και το δυναμικό κορυφής αντιστοιχεί στο πολαρογραφικό δυναμικό μισού κύματος, ταυτίζεται, δηλαδή, με το κανονικό δυναμικό της αντιστρεπτής αντίδρασης.

Η βολταμετρία τετραγωνικού παλμού παρέχει αναλύσεις μεγάλης ακρίβειας, διότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέση τιμή ενός μεγάλου συνόλου βολταμετρικών σαρώσεων, αφού η κάθε σάρωση είναι πολύ γρήγορη. Ακόμη, τα όρια ανίχνευσης είναι πολύ χαμηλά, της τάξεως 10^{-7} – 10^{-8} M. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό ανόργανων και οργανικών ουσιών καθώς επίσης χρησιμοποιείται σε ηλεκτροχημικούς ανιχνευτές, οι οποίοι συνδυάζονται με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης [2,3].



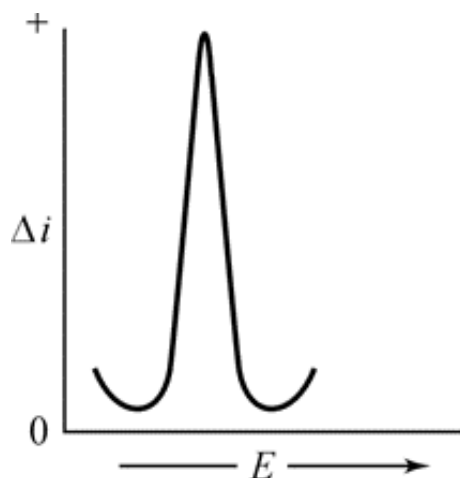
Σχήμα 1.4: Θεωρητική απόκριση (A) του καθοδικού ρεύματος i_1 , (B) του ανοδικού ρεύματος i_2 και (C) απόκριση της διαφοράς έντασης του ρεύματος Δi μιας αντιστρεπτής αντίδρασης στο σήμα διέγερσης της βολταμετρίας τετραγωνικού παλμού.

1.1.2.2 Διαφορική παλμική βολταμετρία

Η διαφορική παλμική πολαρογραφία εμφανίζει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με την κλασική πολαρογραφία, με τα σημαντικότερα από αυτά να είναι: α) η επίτευξη της

διάκρισης των κορυφών για ουσίες με δυναμικά μισού κύματος, τα οποία διαφέρουν ελάχιστα μεταξύ τους, και β) η μεγάλη ευαισθησία, αφού τα όρια ανίχνευσης της είναι δύο έως τρεις τάξεις μεγέθους χαμηλότερα. Αυτά τα πλεονεκτήματά της οφείλονται στον τρόπο που εφαρμόζεται το δυναμικό, αλλά και στον τρόπο που μετρείται το ρεύμα.

Το σήμα διέγερσης στη διαφορική παλμική πολαρογραφία λαμβάνεται με υπέρθεση ενός περιοδικού παλμού σε μία γραμμική σάρωση (**Σχήμα 1.1β**). Δύο μετρήσεις ρεύματος πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια ζωής της σταγόνας υδραργύρου, η πρώτη (σημείο S_1) πριν από τον παλμό και η δεύτερη (σημείο S_2) στο τέλος του παλμού. Η διαφορά στο ρεύμα ανά παλμό (Δi) καταγράφεται ως συνάρτηση του γραμμικώς μεταβαλλόμενου δυναμικού. Το αποτέλεσμα είναι μια «διαφορική» καμπύλη, η οποία αποτελείται από μια κορυφή (**Σχήμα 1.5**) το ύψος της οποίας είναι ευθέως ανάλογο με τη συγκέντρωση. Για μια αντιστρεπτή αντίδραση, το δυναμικό της κορυφής είναι περίπου ίσο με το κανονικό δυναμικό της ημιαντίδρασης.



Σχήμα 1.5: Βολταμμογράφημα σε πείραμα διαφορικής παλμικής πολαρογραφίας. Εδώ είναι, $\Delta i = i_{S1} - i_{S2}$.

Η μεγαλύτερη ευαισθησία της διαφορικής παλμικής πολαρογραφίας οφείλεται στην αύξηση του φαρανταϊκού ρεύματος, καθώς και στη μείωση του χωρητικού ρεύματος. Με την εφαρμογή του δυναμικού, αν στην περιοχή της επιφανειακής στιβάδας γύρω από το ηλεκτρόδιο υπάρχει μια ηλεκτρενεργή ουσία, θα συμβεί μια απότομη άνοδος του ρεύματος, η οποία θα μειώσει τη συγκέντρωση της ουσίας στα επίπεδα που απαιτούνται από το νέο δυναμικό. Καθώς προσεγγίζεται η συγκέντρωση ισορροπίας για το δυναμικό

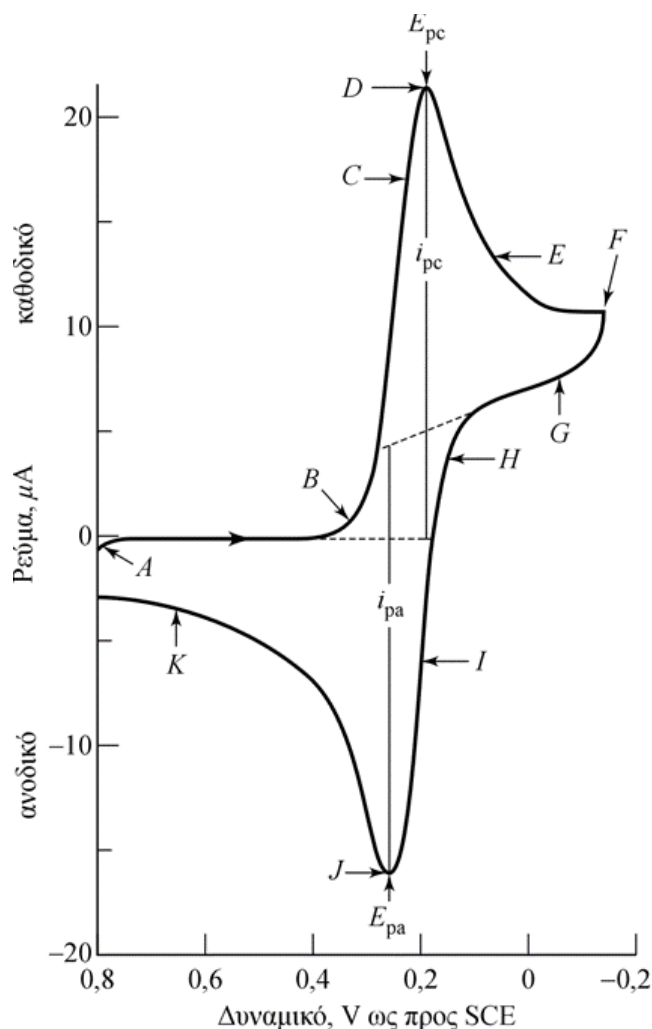
αυτό, το ρεύμα καταρρέει σε επίπεδο μόλις αρκετό για να ανταπεξέλθει στην προσέλευση νέας ποσότητας ουσίας με διάχυση, δηλαδή το ρεύμα πλέον ελέγχεται από τη διάχυση. Στην κλασική πολαρογραφία, δεν παρατηρείται αυτή η αρχική απότομη αύξηση του ρεύματος, διότι ο χρόνος της μέτρησης είναι μεγάλος σε σχέση με το χρόνο ζωής του στιγμιαίου ρεύματος. Επίσης, στην παλμική πολαρογραφία, η μέτρηση του ρεύματος γίνεται πριν αυτή η απότομη αύξηση ρεύματος καταρρεύσει τελείως. Έτσι, το μετρούμενο ρεύμα αποτελείται από δύο συστατικά, το συστατικό το οποίο ελέγχεται από τη διάχυση και το συστατικό το οποίο οφείλεται στην ταχύτατη μείωση της συγκέντρωσης της επιφανειακής στιβάδας στο επίπεδο που προβλέπεται από την εξίσωση Nernst, με αποτέλεσμα το ολικό ρεύμα να είναι αρκετές φορές μεγαλύτερο από το ρεύμα διάχυσης. Όταν ο παλμός δυναμικού εφαρμόζεται για πρώτη φορά στο ηλεκτρόδιο, πραγματοποιείται και μια απότομη αύξηση των χωρητικών ρευμάτων όσο το φορτίο της σταγόνας αυξάνει, λόγω της αύξησης της επιφάνειάς της. Το ρεύμα αυτό μειώνεται εκθετικά ως προς το χρόνο και σχεδόν μηδενίζεται κοντά στο τέλος του χρόνου ζωής της σταγόνας, όπου η επιφάνειά της μεταβάλλεται ελάχιστα. Έτσι, κατά τη μέτρηση του ρεύματος αυτή τη χρονική στιγμή το χωρητικό ρεύμα θα έχει μειωθεί πολύ και ο λόγος σήματος-προς-θόρυβο θα είναι μεγαλύτερος με αποτέλεσμα την αυξημένη ευαισθησία.

Τα όρια ανίχνευσης της διαφορικής παλμικής πολαρογραφίας βρίσκονται στην περιοχή 10^{-7} – 10^{-8} M. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται πια ευρέως και είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τον προσδιορισμό ιχνοποσοτήτων βαρέων μετάλλων [2,3].

1.1.2.3 Κυκλική βολταμετρία

Η κυκλική βολταμετρία είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική για τη μελέτη ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Χρησιμοποιείται μερικές φορές και για ποσοτική ανάλυση, αλλά η κυρίως χρήση της είναι για την προκαταρκτική εξέταση μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης από ποιοτική πλευρά. Για παράδειγμα, είναι κατάλληλη για τη μελέτη οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων (αν μία ηλεκτροχημική αντίδραση είναι αντιστρεπτή ή όχι, αν η αντίδραση πραγματοποιείται σε ένα ή περισσότερα στάδια, αν παράγονται ενδιάμεσα προϊόντα, κ.ά.), για την εκτίμηση της ηλεκτροκαταλυτικής δραστηρότητας του αισθητήρα, για τη διαπίστωση αν το λαμβανόμενο σήμα είναι φαρανταϊκό ή χωρητικό ή αν στο ηλεκτρόδιο συμβαίνουν φαινόμενα προσρόφησης ή εκρόφησης.

Στην κυκλική βολταμετρία, το εφαρμοζόμενο στο ηλεκτρόδιο εργασίας δυναμικό μεταβάλλεται γραμμικά και σαρώνεται πρώτα προς μια κατεύθυνση και μετά προς την άλλη με σταθερή ταχύτητα σάρωσης δυναμικού, ενώ ταυτόχρονα καταγράφεται η αντίστοιχη καμπύλη ρεύματος-δυναμικού σε μη αναδεδυμένο διάλυμα. Κάθε φορά που το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φθάνει στις οριακές τιμές δυναμικού, η σάρωση αλλάζει φορά και αυτό μπορεί να συμβαίνει για παραπάνω από έναν κύκλο (**Σχήμα 1.1δ**). Κατά τις ανοδικές και καθοδικές σαρώσεις διεξάγονται αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής, αντίστοιχα. Οι καμπύλες ρεύματος-δυναμικού καλούνται κυκλικά βολταμμογραφήματα.



Σχήμα 1.6: Κυκλικό βολταμμογράφημα αντιστρεπτής ηλεκτροχημικής αντίδρασης ηλεκτρενεργής ουσίας (6 mM σιδηρικούανιούχα) σε φέροντα ηλεκτρολύτη (1 M KNO_3).

Στο **Σχήμα 1.6** παρουσιάζεται ένα παράδειγμα κυκλικού βολταμμογραφήματος μιας αντιστρεπτής οξειδοαναγωγικής αντίδρασης [4]. Αρχικά, εφαρμόζεται το δυναμικό εκκίνησης στο σημείο A, το οποίο είναι αλγεβρικά πολύ μεγαλύτερο από το τυπικό δυναμικό αναγωγής E^0 του αντιστρεπτού συστήματος, και παρατηρείται ένα πολύ μικρό ανοδικό ρεύμα (οφείλεται στην οξείδωση του νερού προς οξυγόνο), το οποίο μηδενίζεται γρήγορα καθώς συνεχίζεται η σάρωση. Στο εύρος δυναμικού από 0.7 V έως 0.4 V το ρεύμα είναι μηδενικό, γιατί δεν υπάρχει κάποια ουσία που να οξειδώνεται ή να ανάγεται σε αυτή την περιοχή δυναμικού. Καθώς το δυναμικό λαμβάνει λιγότερο θετικές τιμές, εμφανίζεται ένα καθοδικό ρεύμα (σημείο B), το οποίο οφείλεται στην αναγωγή των σιδηροκυανιούχων προς σιδηροκυανιούχα. Μεταξύ των σημείων B και D παρατηρείται μια ταχεία αύξηση του ρεύματος και το ρεύμα φθάνει σε μία μέγιστη τιμή (i_{pc}), η οποία αντιστοιχεί στο δυναμικό E_{pc} . Το ρεύμα στην κορυφή αποτελείται από δύο συστατικά. Το πρώτο είναι η αρχική άνοδος του ρεύματος που απαιτείται για να τροποποιήσει την επιφανειακή συγκέντρωση του αντιδρώντος σύμφωνα με την εξίσωση Nernst. Το δεύτερο είναι το κανονικό ρεύμα που περιορίζεται από τη διάχυση. Το πρώτο ρεύμα καταρρέει γρήγορα (σημεία D έως F), καθώς η στιβάδα διάχυσης επεκτείνεται ολοένα και μακρύτερα από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η φορά σάρωσης αντιστρέφεται προς την ανοδική κατεύθυνση στο σημείο F. Το ρεύμα εξακολουθεί να είναι καθοδικό, παρά το γεγονός ότι η σάρωση γίνεται προς περισσότερο θετικά δυναμικά (σημείο G). Όταν οι τιμές που παίρνει το δυναμικό πλησιάσουν την τιμή του E^0 , αρχίζει η οξείδωση των σιδηροκυανιούχων, με αποτέλεσμα την εμφάνιση ανοδικού ρεύματος (σημεία H έως I). Το ανοδικό ρεύμα αυξάνεται ραγδαία μέχρι να πάρει τη μέγιστη τιμή i_{pa} (σημείο J), η οποία αντιστοιχεί στο δυναμικό E_{pa} . Έπειτα, το ρεύμα μειώνεται (σημεία J έως K), διότι η συγκέντρωση των σιδηροκυανιούχων γύρω από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου μειώνεται με τη μετατροπή τους σε σιδηροκυανιούχα. Όταν το δυναμικό επανακτήσει την τιμή του δυναμικού εκκίνησης, τελειώνει ο πρώτος κύκλος σάρωσης.

Οι χαρακτηριστικές και σημαντικές παράμετροι της κυκλικής βολταμμετρίας, οι οποίες απεικονίζονται στο **Σχήμα 1.6** είναι: το δυναμικό ανοδικής κορυφής (E_{pa}), το δυναμικό καθοδικής κορυφής (E_{pc}), το ρεύμα ανοδικής κορυφής (i_{pa}) και το ρεύμα καθοδικής κορυφής (i_{pc}).

Για ένα αντιστρεπτό σύστημα, το δυναμικό κορυφής E_p (mV) δίνεται από την εξίσωση:

$$E_p = E^0 \pm \frac{28.5}{n}$$

όπου, n: ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην οξειδοαναγωγική αντίδραση. Εφαρμόζοντας την παραπάνω εξίσωση για την ανοδική και την καθοδική αντίδραση και συνδυάζοντάς τις, προκύπτουν οι δύο εξισώσεις που ακολουθούν:

$$E^0 = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{57}{n}$$

Συνεπώς, σε ένα αντιστρεπτό σύστημα, το τυπικό δυναμικό αναγωγής (E^0) είναι το ημίαθροισμα του ανοδικού (E_{pa}) και του καθοδικού (E_{pc}) δυναμικού. Πολύ σημαντικός είναι και ο υπολογισμός της διαφοράς δυναμικού των κορυφών (ΔE_p), που πραγματοποιείται με τη δεύτερη εξίσωση, διότι αποτελεί κριτήριο αντιστρεπτότητας στη μελέτη ηλεκτρενεργών ουσιών.

Όσο αφορά το ρεύμα κορυφής i_p (A) στα αντιστρεπτά συστήματα, αυτό δίνεται από την εξίσωση Randles-Sevcik:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C \sqrt{v}$$

όπου, n: ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην οξειδοαναγωγική αντίδραση, A: η ενεργός επιφάνεια του ηλεκτροδίου (cm^2), D: ο συντελεστής διάχυσης της ηλεκτρενεργής ουσίας ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), C: η συγκέντρωση της ηλεκτρενεργής ουσίας (mol cm^{-3}), και v: η ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού (mV s^{-1}). Όπως γίνεται αντιληπτό και από το **Σχήμα 1.6**, στις αντιστρεπτές ηλεκτροδιακές αντιδράσεις τα ρεύματα των δύο κορυφών είναι περίπου ίσα, άρα ο λόγος τους είναι ίσος με τη μονάδα:

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1$$

το οποίο αποτελεί, επίσης, κριτήριο αντιστρεπτότητας στη μελέτη ηλεκτρενεργών ουσιών.

Η κυκλική βολταμμετρία χρησιμοποιείται κυρίως ως ένα εργαλείο για την παροχή ποιοτικών πληροφοριών για τις ηλεκτροχημικές διεργασίες. Η χρήση της για τον ποσοτικό

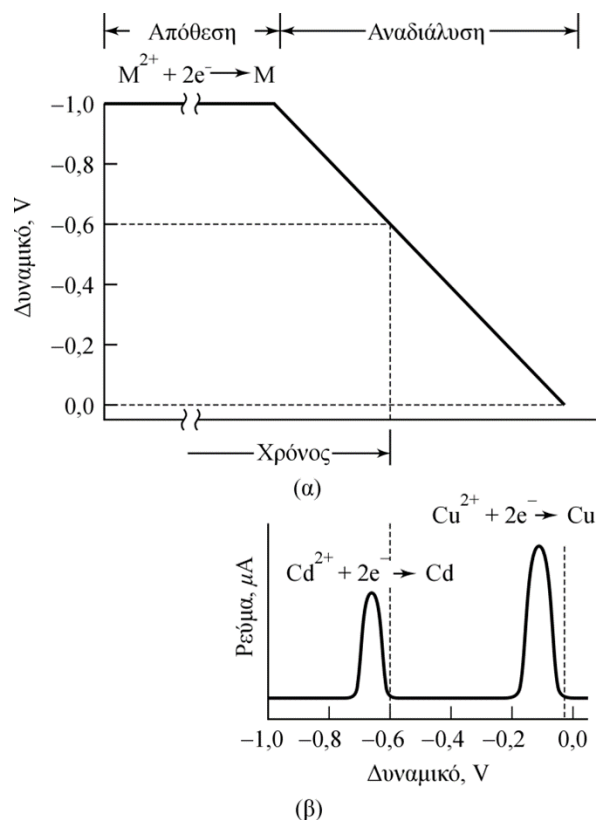
προσδιορισμό αναλυτών είναι περιορισμένη, αφού είναι λιγότερο ευαίσθητη βολταμετρική τεχνική σε σχέση με αυτές που προαναφέρθηκαν [2,3,5].

1.1.3 Αναδιαλυτικές τεχνικές

Οι αναδιαλυτικές (stripping) ηλεκτροχημικές μέθοδοι διαφοροποιούνται από τις υπόλοιπες χάρη σε ένα χαρακτηριστικό αρχικό στάδιο που έχουν. Στο αρχικό αυτό στάδιο, ο αναλύτης από αναδευόμενο διάλυμα αποτίθεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας (στάδιο απόθεσης) για μία συγκεκριμένη χρονική περίοδο. Μετά το πέρας αυτής της χρονικής περιόδου, η ανάδευση του διαλύματος και η απόθεση του αναλύτη σταματούν και αρχίζει η αναδιάλυση του αποτιθέμενου αναλύτη (στάδιο αναδιάλυσης). Ο αναλύτης επαναδιαλύεται και επιστρέφει από το ηλεκτρόδιο στο διάλυμα. Σε αυτό το στάδιο πραγματοποιείται και ο προσδιορισμός του.

Υπάρχουν δύο είδη αναδιαλυτικών ηλεκτροχημικών μεθόδων, οι ανοδικές και οι καθοδικές αναδιαλυτικές μέθοδοι. Στις ανοδικές αναδιαλυτικές μεθόδους κατά το στάδιο της απόθεσης το ηλεκτρόδιο εργασίας συμπεριφέρεται ως κάθοδος και κατά το στάδιο της αναδιάλυσης ως άνοδος. Αντίθετα, στις καθοδικές αναδιαλυτικές μεθόδους κατά το στάδιο της απόθεσης το ηλεκτρόδιο εργασίας συμπεριφέρεται ως άνοδος και κατά το στάδιο της αναδιάλυσης ως κάθοδος.

Με το στάδιο αυτό της απόθεσης, επιτυγχάνεται προσυγκέντρωση (100–1000 φορές) του αναλύτη πριν το στάδιο της μέτρησης, επειδή ο αναλύτης αποτίθεται σε έναν όγκο πολύ μικρότερο από τον όγκο της κύριας μάζας του διαλύματος. Αυτό αποτελεί και το σημαντικότερο πλεονέκτημα των αναδιαλυτικών μεθόδων έναντι των υπολοίπων. Με την προσυγκέντρωση που επιτυγχάνεται η τεχνική γίνεται εξαιρετικά ευαίσθητη και το όριο ανίχνευσης μικρότερο από 10^{-9} M.



Σχήμα 1.7: (α) Σήμα διέγερσης για τον αναδιαλυτικό προσδιορισμό ιόντων καδμίου και χαλκού και (β) το αντίστοιχο βολταμμογράφημα.

Στο **Σχήμα 1.7** παρουσιάζεται ένα παράδειγμα χρήσης της ανοδικής αναδιαλυτικής βολταμμετρίας γραμμικής σάρωσης για τον προσδιορισμό ιόντων καδμίου και χαλκού σε υδατικό διάλυμα. Πιο συγκεκριμένα, στο **Σχήμα 1.7(α)** απεικονίζεται το εφαρμοζόμενο σήμα διέγερσης και στο **Σχήμα 1.7(β)** το βολταμμογράφημα που καταγράφεται κατά τη βολταμμετρική γραμμική σάρωση. Αρχικά, εφαρμόζεται ένα σταθερό καθοδικό δυναμικό (-1.0 V), το οποίο προκαλεί την εξαναγκασμένη αναγωγή των ιόντων καδμίου και χαλκού και την εναπόθεσή τους ως μέταλλα (αμαλγάματα) στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας. Η εφαρμογή του σταθερού καθοδικού δυναμικού έχει κάποια διάρκεια, προκειμένου να αποτεθεί στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας μια σημαντική ποσότητα των δύο αναλυτών. Ακολουθεί μια παύση της ανάδευσης για μερικά δευτερόλεπτα, ενώ το δυναμικό παραμένει σταθερό. Έπειτα, το εφαρμοζόμενο στο ηλεκτρόδιο εργασίας δυναμικό αρχίζει να μεταβάλλεται γραμμικά προς θετικότερες τιμές και ταυτόχρονα γίνεται καταγραφή του βολταμμογραφήματος. Στο βολταμμογράφημα παρατηρούνται δύο κορυφές οξειδωσης, για το Cd περίπου στα -730 mV και για το Cu

στα -120 mV. Τα ύψη των δύο αυτών κορυφών είναι ανάλογα με τις συγκεντρώσεις των ιόντων στο αρχικό διάλυμα [2,3].

1.1.4 Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης

Η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) είναι μία μη καταστρεπτική τεχνική, που παρέχει πληροφορίες για την κινητική και το μηχανισμό διαφόρων ηλεκτροχημικών συστημάτων και γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιείται σε διάφορες εφαρμογές, όπως για παράδειγμα για μελέτες διάβρωσης, για τον έλεγχο επιστρώσεων, για την ανάπτυξη εμπεδησιμετρικών αισθητήρων, κ.ά. Με την EIS γίνεται μελέτη των ηλεκτρικών και ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων διεπιφανειών, μέσω της προσομοίωσης της συμπεριφοράς τους με τη συμπεριφορά σύνθετων κυκλωμάτων RC.

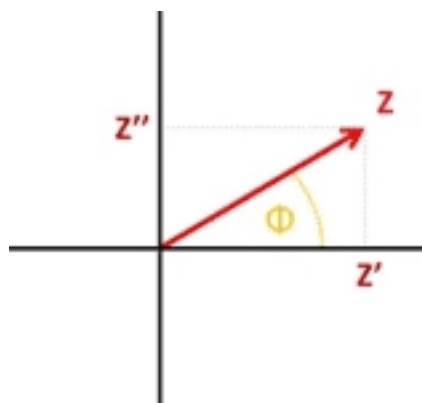
Η EIS βασίζεται στη διαταραχή ενός συστήματος που βρίσκεται σε ισορροπία ή στατική κατάσταση, με την εφαρμογή ενός ημιτονικού σήματος και στην ταυτόχρονη παρακολούθηση της χρονικής ή συχνотικής απόκρισης του συστήματος ως προς το αίτιο της διαταραχής. Οι κυματομορφές διέγερσης είναι συνήθως (συνήθως 5–10 mV), ώστε η απόκριση του συστήματος να θεωρείται γραμμική και ο ρυθμός αποκατάστασης του συστήματος να είναι ανάλογος της εφαρμοζόμενης διαταραχής. Πιο αναλυτικά, εξετάζεται η εμπέδηση (σύνθετη αντίσταση) της διεπιφάνειας σε μια ευρεία περιοχή συχνοτήτων και από τις σχετικές αποκρίσεις προτείνονται αντίστοιχα RC κυκλώματα. Δηλαδή η υπό μελέτη διεπιφάνεια προσομοιώνεται με ένα ηλεκτρικό κύκλωμα, το οποίο αποτελείται από ηλεκτρικά στοιχεία, όπως αντιστάσεις και πυκνωτές, οι τιμές των οποίων μπορούν να υπολογιστούν με μαθηματικές τεχνικές προσαρμογής.

Το σήμα διέγερσης που εφαρμόζεται είναι εναλλασσόμενο ρεύμα ή τάση, γι' αυτό και η αντίσταση του κυκλώματος αυτού, στο οποίο η συχνότητα είναι μη μηδενική, δεν είναι μία απλή ωμική αντίσταση, αλλά μία σύνθετη αντίσταση, η οποία καλείται εμπέδηση και συμβολίζεται με Z . Η εμπέδηση ισούται με το πηλίκο της εφαρμοζόμενης εναλλασσόμενης τάσης προς το παραγόμενο εναλλασσόμενο ρεύμα:

$$Z = \frac{V_{ac}}{I_{ac}}$$

και εκφράζει τη συνολική αντίσταση όλων των στοιχείων του κυκλώματος στην κίνηση των ηλεκτρονίων. Η εμπέδηση σε ένα σύνθετο κύκλωμα είναι ένας συνδυασμός της

ωμικής και της χωρητικής αντίστασης του κυκλώματος στη διέλευση του ρεύματος, η οποία, όμως, δεν μπορεί να υπολογιστεί από την απλή πρόσθεση των δύο αυτών αντιστάσεων, αλλά εκφράζεται ως μιγαδική ποσότητα. Η ωμική αντίσταση (Z') αποτελεί το πραγματικό μέρος της μιγαδικής ποσότητας, ενώ η χωρητική αντίσταση (Z''), αποτελεί το φανταστικό.



Σχήμα 1.8: Μιγαδική παράσταση της εμπέδησης κυκλώματος εναλλασσόμενου ρεύματος.

Η εμπέδηση Z , αφού είναι μιγαδική ποσότητα, εκφράζεται από τη σχέση:

$$Z = Z' + iZ''$$

όπου, i : η φανταστική μονάδα ($i^2 = -1$). Το μέτρο της εμπέδησης είναι:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$$

και η γωνία Φ , η οποία αποδίδει τη διαφορά φάσης τάσης-ρεύματος, δίνεται από τη σχέση:

$$\tan \Phi = \frac{Z''}{Z'}$$

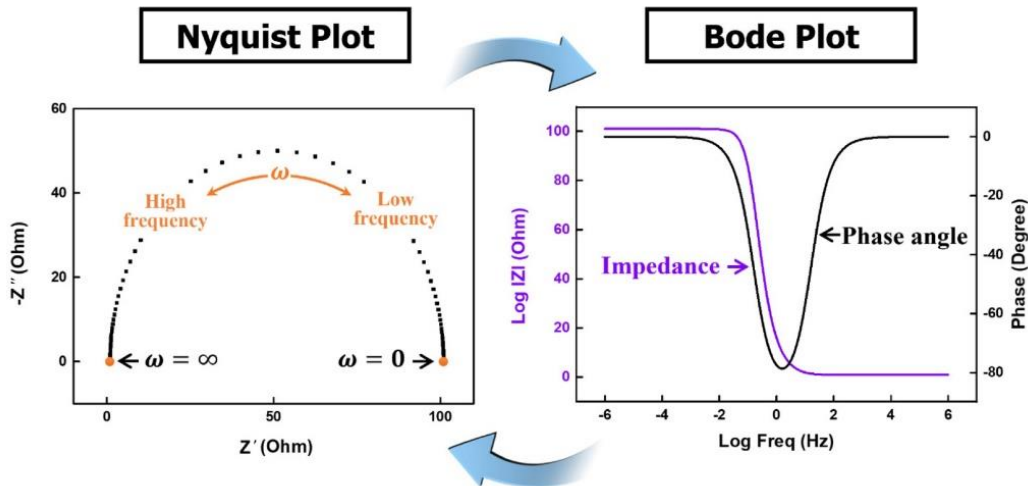
Για τη μέτρηση της συνολικής εμπέδησης ενός κυκλώματος, πρέπει να συνδυαστούν οι τιμές εμπέδησης των στοιχείων που το αποτελούν. Για παράδειγμα, για τα στοιχεία του κυκλώματος, τα οποία είναι συνδεδεμένα σε σειρά, η εμπέδηση ισούται με το διανυσματικό άθροισμα των επιμέρους τιμών εμπέδησης.

Ένα φάσμα εμπέδησης μπορεί να απεικονιστεί γραφικά με διάφορα διαγράμματα, τα οποία δημιουργούνται εύκολα με τη βοήθεια λογισμικών που έχουν οι ηλεκτροχημικοί αναλυτές, για να προκύψει μια σαφής εικόνα για την ηλεκτροχημική συμπεριφορά του συστήματος που εξετάζεται σε ένα συγκεκριμένο εύρος συχνοτήτων και για να γίνει μια αριθμητική εκτίμηση της συνολικής εμπέδησης (Z), του πραγματικού (Z') και

φανταστικού (Z'') μέρους της, της διαφοράς φάσης (Φ), της αντίστασης του διαλύματος (R_s), της αντίστασης μεταφοράς φορτίου (R_{ct}), της αντίστασης πόλωσης (R_p) και της χωρητικότητας της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας (C_{dl}). Οι απεικονίσεις των φασμάτων εμπέδησης, που χρησιμοποιούνται περισσότερο, είναι το διάγραμμα Nyquist και το διάγραμμα Bode. Στο **Σχήμα 1.9** φαίνεται η απεικόνιση ενός φάσματος ηλεκτροχημικής εμπέδησης με τα δύο αυτά διαγράμματα [6].

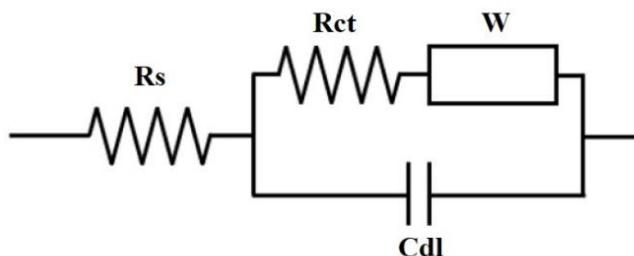
Στο διάγραμμα Nyquist απεικονίζεται το φανταστικό μέρος της εμπέδησης ως προς το πραγματικό μέρος σε όλες τις συχνότητες διέγερσης, $-Z'' = f(Z')$. Μειονεκτήματα της χρήσης αυτού του διαγράμματος είναι: η μη διακριτή απεικόνιση του φάσματος στην περιοχή των υψηλών συχνοτήτων, η αδυναμία της άμεσης αντιστοίχισης της εμπέδησης με τη συχνότητα, και η αδυναμία άμεσου υπολογισμού της χωρητικότητας του συστήματος.

Στο διάγραμμα Bode απεικονίζονται τα: $\log |Z| = f(\log(f))$, και $\Phi = f(\log(f))$. Με το διάγραμμα αυτό είναι δυνατή η άμεση ανάγνωση των τιμών της απόλυτης τιμής της εμπέδησης και της διαφοράς φάσης στις διάφορες συχνότητες. Σε αντίθεση με το διάγραμμα Nyquist, στο διάγραμμα Bode είναι ευκρινής η απεικόνιση των τιμών της απόλυτης τιμής της εμπέδησης σε όλο το εύρος των συχνοτήτων και είναι κατάλληλο όταν υπάρχει μεγάλη διασπορά μεταξύ των μετρούμενων τιμών εμπέδησης.



Σχήμα 1.9: Απεικόνιση ενός φάσματος ηλεκτροχημικής εμπέδησης ως **(αριστερά)** διάγραμμα Nyquist και **(δεξιά)** διάγραμμα Bode.

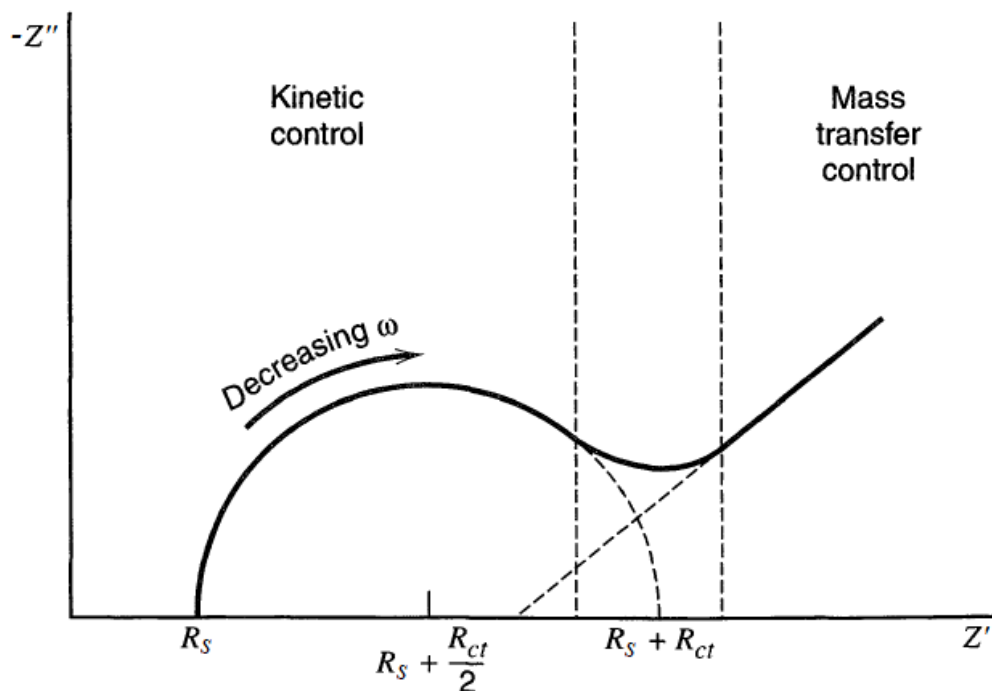
Το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο κύκλωμα για την περιγραφή διαφόρων διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη, είναι το κύκλωμα Randles. Αποτελείται από μία αντίσταση (R_s) σε σειρά με ένα σύστημα πυκνωτή/αντίστασης σε παράλληλη σύνδεση, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 1.10**. Η R_s εκφράζει την ωμική αντίσταση του φέροντα ηλεκτρολύτη μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και αναφοράς. Η R_p εκφράζει την αντίσταση πόλωσης, όταν οι μετρήσεις πραγματοποιούνται απουσία κάποιου οξειδοαναγωγικού μέσου. Παρουσία ενός οξειδοαναγωγικού ζεύγους αναφέρεται ως αντίσταση μεταφοράς φορτίου, R_{ct} , η οποία εκφράζει τη φαρανταϊκή αντίδραση που λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη. Το στοιχείο C_{dl} περιγράφει τη χωρητικότητα της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας. Στις διεργασίες που λαμβάνει χώρα μεταφορά ιόντων ή ηλεκτρενεργών ουσιών από την κύρια μάζα του διαλύματος προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, η διάχυση των σωματιδίων αυτών προς και από το ηλεκτρόδιο παίζει σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά του εξεταζόμενου ηλεκτροχημικού συστήματος. Σε μια τέτοια περίπτωση για την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων, χρησιμοποιείται και το στοιχείο Warburg σε σειρά με την αντίσταση μεταφοράς φορτίου.



Σχήμα 1.10: Κύκλωμα Randles με διάχυση.

Το διάγραμμα Nyquist για ένα κύκλωμα Randles με διάχυση, που απεικονίζεται στο **Σχήμα 1.11**, αποτελείται από δύο μέρη, ένα ημικύκλιο στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων και μια ευθεία γραμμή στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων. Το πρώτο μέρος περιγράφει μια διαδικασία στην οποία η ταχύτητα μεταφοράς φορτίου είναι το αργό στάδιο, δηλαδή αυτό που καθορίζει το μετρούμενο ρεύμα, ενώ στο δεύτερο μέρος η διαδικασία ελέγχεται από τη διάχυση του οξειδοαναγωγικού ζεύγους προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, όπου

εκεί πραγματοποιείται η αντίδραση μεταφοράς φορτίου. Όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα, από το διάγραμμα Nyquist μπορούν να υπολογιστούν οι τιμές των R_s και R_{ct} [5,7].



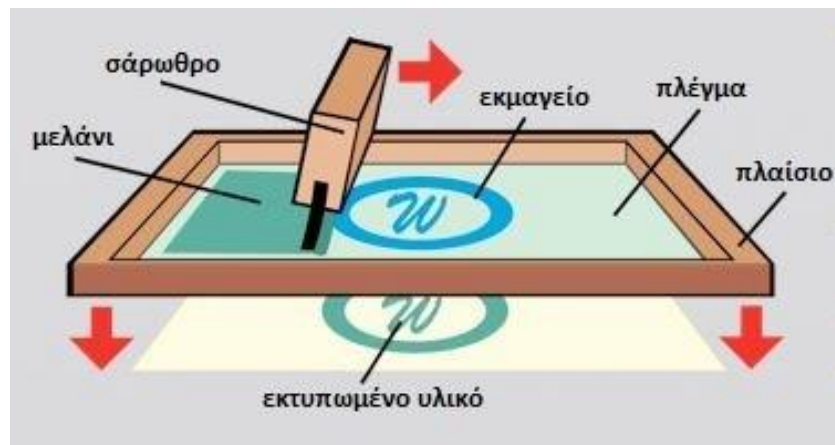
Σχήμα 1.11: Διάγραμμα Nyquist για ένα κύκλωμα Randles με διάχυση.

1.2 Τεχνική εκτύπωσης μέσω πλέγματος

Η τεχνική εκτύπωσης μέσω πλέγματος, στηρίζεται στην τεχνολογία παχείας επίστρωσης (thick film technology), βάσει της οποίας προκύπτουν ηλεκτρόδια με επιστρώσεις πάχους $>5 \mu\text{m}$ και χρησιμοποιείται στη μαζική παραγωγή ηλεκτροδίων σε βιομηχανική ή εργαστηριακή κλίμακα. Εμφανίστηκε ταυτόχρονα στην Αγγλία και τη Γαλλία το 1850 στην υφαντουργική βιομηχανία. Πρόδρομος της σύγχρονης τεχνικής εκτύπωσης μέσω πλέγματος θεωρείται η τεχνική που χρησιμοποιούταν στην αρχαία Κίνα για την κατασκευή υφασμάτων με αποτυπωμένα σχέδια. Σήμερα, συνηθίζεται η χρήση της εκτύπωσης μέσω πλέγματος στις γραφικές τέχνες και στη μικροηλεκτρονική (εκτύπωση ηλεκτρικών κυκλωμάτων). Στο **Σχήμα 1.12** παρουσιάζεται ένα παράδειγμα χρήσης της

τεχνικής εκτύπωσης μέσω πλέγματος στη μεταξοτυπία (τεχνική εκτύπωσης για τη δημιουργία μιας εικόνας) [5,8].

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, substrate). Στη συνέχεια, το εκτυπωμένο υλικό, θερμαίνεται σύμφωνα με τις οδηγίες της κατασκευάστριας εταιρίας, έτσι ώστε να αποκτήσει τις επιθυμητές ιδιότητες.



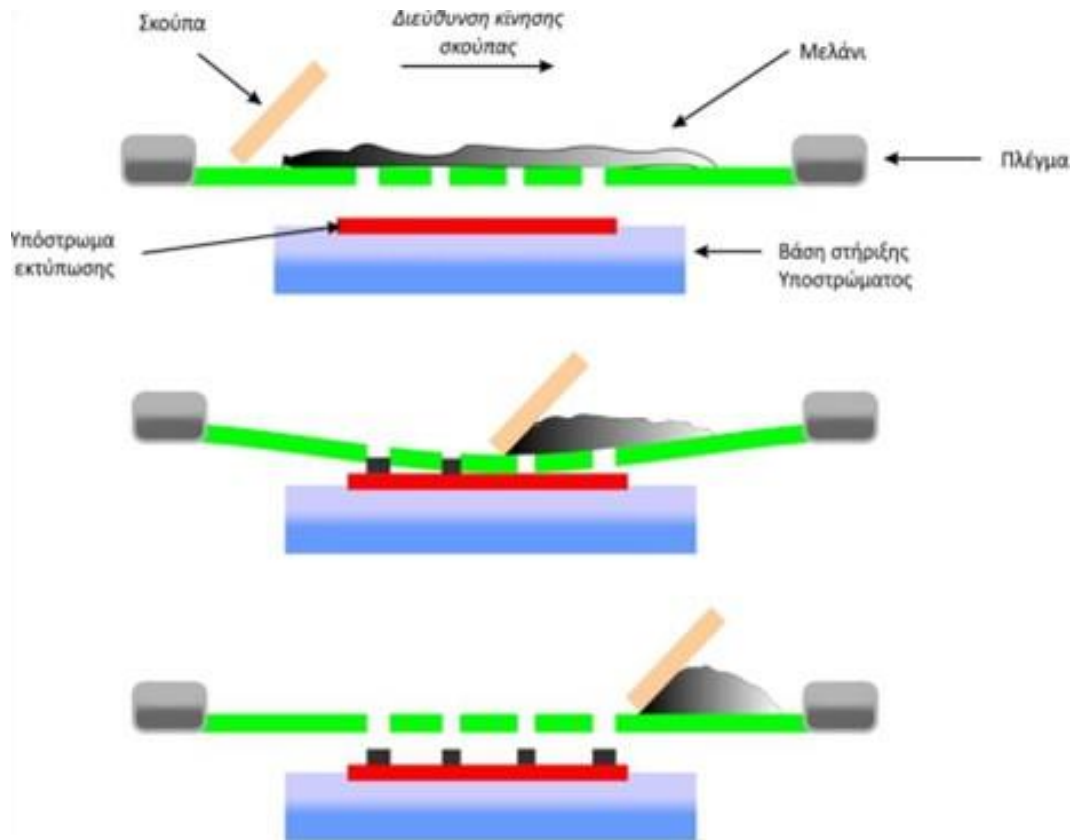
Σχήμα 1.12: Χρήση της τεχνικής εκτύπωσης μέσω πλέγματος στη μεταξοτυπία.

Τα εκτυπωμένα ηλεκτρόδια είναι επίπεδα, διαφόρων σχημάτων και αποτελούνται από αγώγιμες και μονωτικές στρώσεις ελεγχόμενου πάχους πάνω στο επιθυμητό υπόστρωμα. Το πάχος των ηλεκτροδίων συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 80 και 120 μm [5,8].

1.2.1 Διαδικασία εκτύπωσης

Η διαδικασία εκτύπωσης ξεκινά με την τοποθέτηση του κατάλληλου πλέγματος πάνω από το υπόστρωμα, στο οποίο θα γίνει η εκτύπωση. Το πλέγμα είναι αυτό που καθορίζει το μέγεθος και το σχήμα της εκτύπωσης. 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.



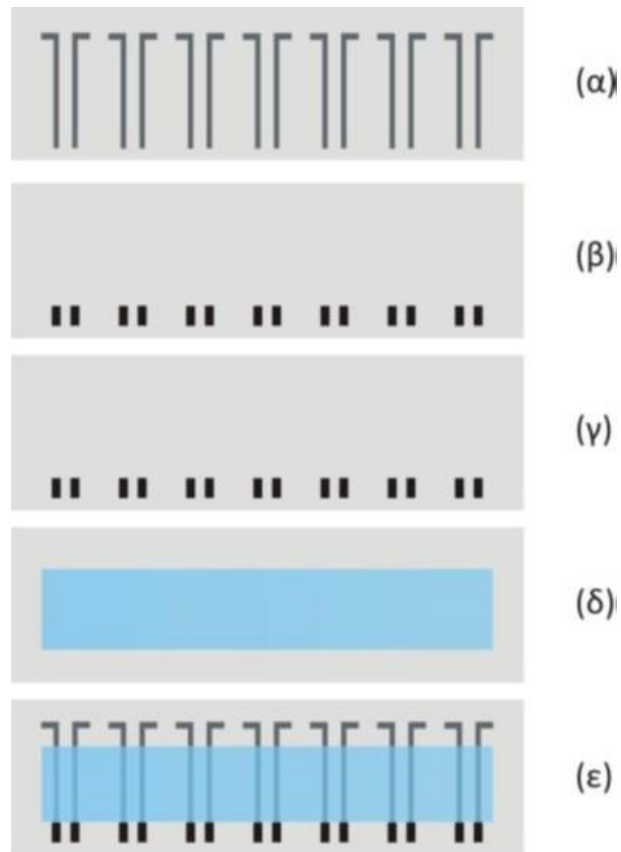
Σχήμα 1.13: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας εκτύπωσης.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.13, καθώς το σαρώθρο περνά πάνω στην 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 πάνω 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 κενού, το οποίο δημιουργείται στο κέντρο της βάσης [5,8].

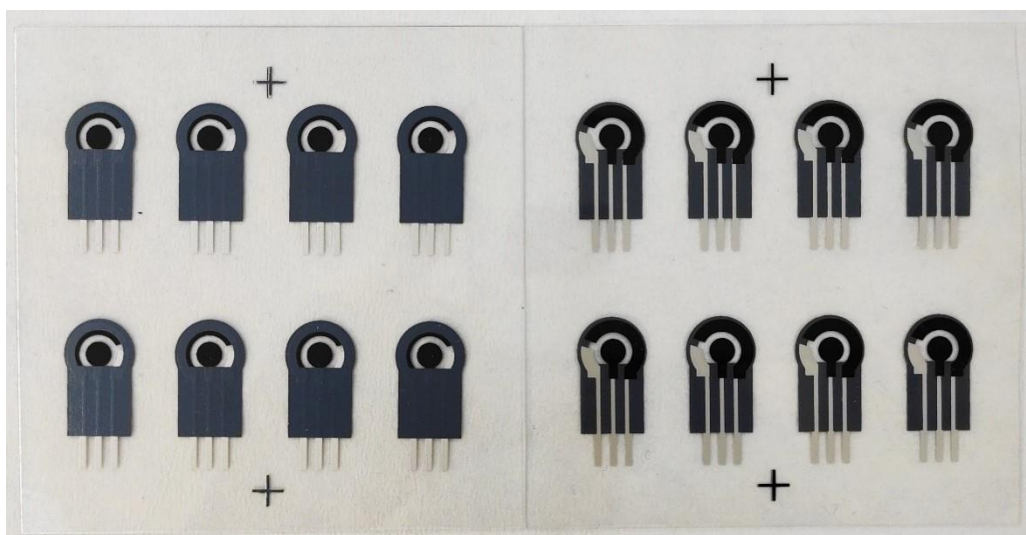
1.2.2 Εκτυπωμένα ηλεκτρόδια

Τα ηλεκτρόδια που κατασκευάζονται με αυτήν την τεχνική ονομάζονται εκτυπωμένα ηλεκτρόδια. Συνήθως αποτελούνται από τέσσερις στρώσεις. Η πρώτη στρώση αποτελείται από ένα αγώγιμο υλικό (γραφίτη ή άργυρο), για να κυκλοφορούν ελεύθερα τα ηλεκτρόνια μεταξύ του μεταλλάκτη και του οργάνου μέτρησης. Η δεύτερη στρώση αποτελείται από γραφίτη και χρησιμοποιείται για την κάλυψη της στρώσης του αργύρου στο σημείο όπου θα εκτυπωθεί στη συνέχεια η τρίτη στρώση του ενεργού υλικού, έτσι ώστε να μην έρχεται ο άργυρος σε επαφή με το διάλυμα. Αν η πρώτη στρώση είναι γραφίτης, με τη χρήση του κατάλληλου πλέγματος, η δεύτερη στρώση μπορεί να παραλειφθεί. Η δεύτερη και η τρίτη στρώση εκτυπώνονται με το ίδιο πλέγμα, αφού οι δύο αυτές στρώσεις έχουν την ίδια γεωμετρία. Η τέταρτη και τελευταία στρώση είναι το μονωτικό υλικό, το οποίο καλύπτει την υπόλοιπη επιφάνεια του αργύρου.

Ανάλογα με το σχεδιασμό και τη χρήση των κατάλληλων πλεγμάτων είναι δυνατή η εκτύπωση απλών ηλεκτροδίων ή ακόμη και ολόκληρων ηλεκτροχημικών στοιχείων. Στο **Σχήμα 1.14** απεικονίζονται τα πλέγματα για την εκτύπωση μιας συστοιχίας μεμονωμένων ηλεκτροδίων και η τελική τους εμφάνιση. Στο **Σχήμα 1.15** απεικονίζεται η τελική εμφάνιση μιας συστοιχίας ηλεκτροχημικών στοιχείων τριών ηλεκτροδίων, τα οποία προκύπτουν εκτυπώνοντας στο ίδιο υπόστρωμα το ηλεκτρόδιο εργασίας, το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο.



Σχήμα 1.14: Πλέγματα για την εκτύπωση συστοιχίας μεμονωμένων ηλεκτροδίων. **(α)** Αγωγήμη στρώση αργύρου, **(β)** στρώση γραφίτη, **(γ)** στρώση ενεργού υλικού, **(δ)** μονωτική στρώση και **(ε)** τελική εμφάνιση των απλών ηλεκτροδίων.

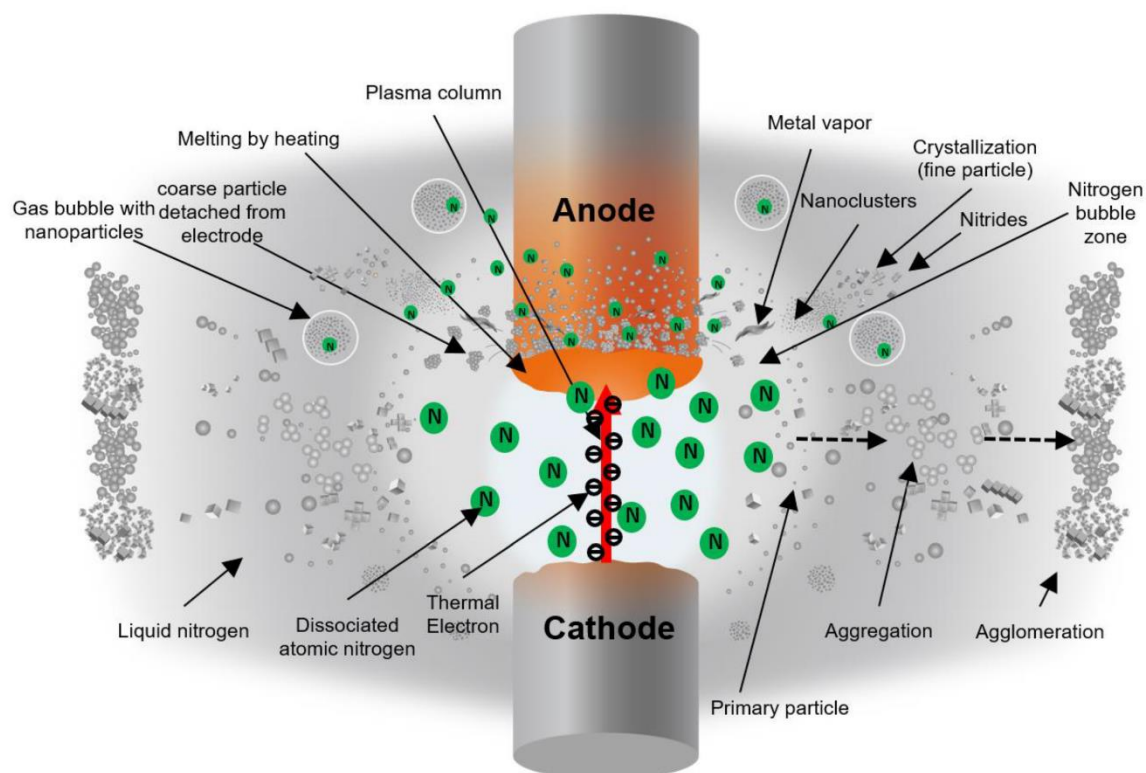


Σχήμα 1.15: Τελική εμφάνιση (εμπρόσθια και οπίσθια όψη) συστοιχίας εκτυπωμένων ηλεκτροχημικών στοιχείων τριών ηλεκτροδίων.

Στο εμπόριο είναι διαθέσιμη μεγάλη ποικιλία μελανιών (π.χ. Ag, Au, Pt, Ag/AgCl, γραφίτη κ.λπ.), τα οποία χρησιμοποιούνται για την εκτύπωση των ηλεκτροδίων εργασίας, αναφοράς και των αντισταθμιστικών ηλεκτροδίων. Για την εκτύπωση χημικά τροποποιημένων επιφανειών στο ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιούνται ειδικά μελάνια, τα οποία παρασκευάζονται είτε με την προσθήκη ενός τροποποιητή στο μελάνι γραφίτη πριν την εκτύπωση της συγκεκριμένης στρώσης είτε με την παρασκευή εκτυπώσιμων υλικών με τις επιθυμητές ιδιότητες από την κατασκευάστρια εταιρεία.

Σε ερευνητικό επίπεδο, τα ειδικά αυτά μελάνια βασίζονται σε μίγματα 2–3% (w/v) αιθυλικής κυτταρίνης σε 2–βουτοξυοξικό αιθυλεστέρα με λεπτόκοκκο σκόνη γραφίτη, τα οποία περιέχουν 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% (w/v) υδροξυαιθυλικής κυτταρίνης σε ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών ή σε απεσταγμένο νερό. Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, το διάλυμα του πολυμερούς αναμιγνύεται με τον τροποποιημένο με το βιομόριο γραφίτη σε αναλογία περίπου 2+1 w/w [5,8].

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΕΚΚΕΝΩΣΗ



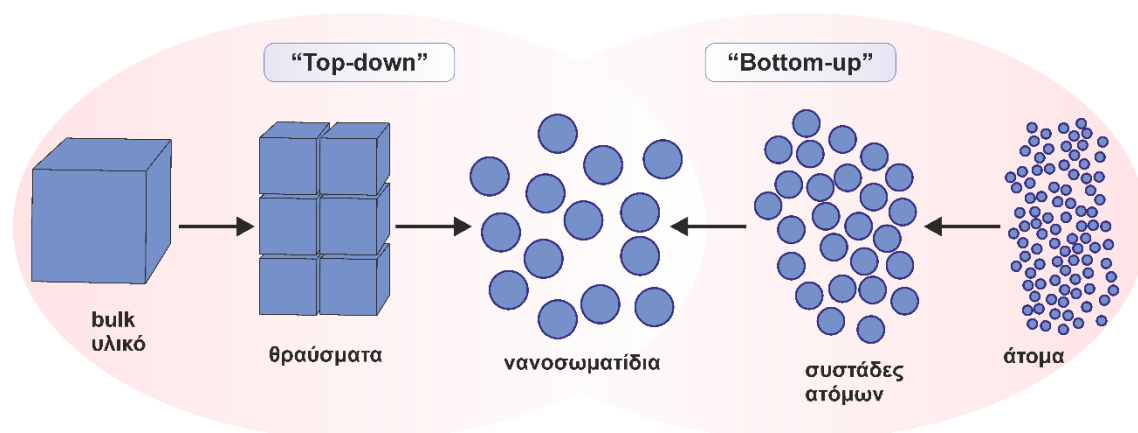
2.1 Εισαγωγή

Το παρόν κεφάλαιο αναφέρεται στην παραγωγή νανοσωματιδίων με ηλεκτρική εκκένωση. Αρχικά αναφέρονται τα κύρια χαρακτηριστικά της τεχνικής και μια σύντομη ιστορική αναδρομή στην εξέλιξη και στη χρήση της σε διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές. Στη συνέχεια, αναφέρεται η αρχή στην οποία στηρίζεται η τεχνική και γίνεται αναλυτική περιγραφή των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα. Έπειτα, αναφέρονται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται στην ηλεκτρική εκκένωση και σημαντικά μεγέθη, όπως η ενέργεια, η συχνότητα, κ.ά. Χρησιμοποιώντας ένα θεωρητικό μοντέλο, δίνεται μια εξίσωση από την οποία μπορεί να υπολογιστεί η μάζα του εξατμιζόμενου υλικού των ηλεκτροδίων. Ακόμη, παρουσιάζεται εκτενώς η επίδραση διάφορων παραμέτρων στην απώλεια μάζας των ηλεκτροδίων και στο μέγεθος των παραγόμενων νανοσωματιδίων. Ξεχωριστή αναφορά γίνεται στη δυνατότητα της τεχνικής για την παραγωγή μεικτών σωματιδίων, όπως και στη δυνατότητα μαζικής παραγωγής σωματιδίων. Τέλος, παρουσιάζονται κάποιες εμπορικά διαθέσιμες διατάξεις παραγωγής σωματιδίων με ηλεκτρική εκκένωση και κάποια ενδεικτικά παραδείγματα εφαρμογών της.

2.1.1 Μέθοδοι παραγωγής και εναπόθεσης νανοσωματιδίων

Τα νανοσωματίδια έχουν τραβήξει το ενδιαφέρον των επιστημόνων λόγω i) των ξεχωριστών ιδιοτήτων τους σε σχέση με τα αντίστοιχα υλικά μεγάλου μεγέθους (bulk), οι οποίες οφείλονται κυρίως στο μέγεθός τους, και ii) της χρήσης τους σε πάρα πολλούς τομείς, όπως στην κατάλυση, στην παραγωγή και την αποθήκευση ενέργειας, την ανάπτυξη αισθητήρων, την αποθήκευση πληροφοριών, κ.ά. Ως εκ τούτου, η ανάπτυξη μεθόδων και τεχνικών παραγωγής και εναπόθεσης νανοσωματιδίων είναι πολύ σημαντική και αποτελεί κύριο άξονα ανάπτυξης στη σύγχρονη έρευνα.

Τα νανοσωματίδια συνήθως συντίθενται με “top-down” ή “bottom-up” μεθόδους. Οι μέθοδοι “bottom-up” βασίζονται στην πυρήνωση υλικών ατομικού μεγέθους στα τελικά νανοσωματίδια. Αντίθετα, οι μέθοδοι “top-down” στηρίζονται στη μηχανική/φυσική/χημική διάσπαση ενός υλικού μεγάλου μεγέθους για τη δημιουργία μικρότερων σωματιδίων [10–12]. Στο **Σχήμα 2.1** παρουσιάζονται οι δύο κατηγορίες μεθόδων σύνθεσης νανοσωματιδίων.



Σχήμα 2.1: Απεικόνιση των μεθόδων “top-down” και “bottom-up” για την παραγωγή νανοσωματιδίων.

2.1.2 Χαρακτηριστικά της παραγωγής νανοσωματιδίων με ηλεκτρική εκκένωση

Η παραγωγή νανοσωματιδίων με ηλεκτρική εκκένωση παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα, όπως:

- είναι «πράσινη», φιλική, δηλαδή, προς το περιβάλλον, αφού δε χρησιμοποιούνται διαλύτες και δεν παράγονται απόβλητα
- είναι απλή στη χρήση και απαιτεί οργανολογία χαμηλού κόστους
- χρησιμοποιούνται απειροελάχιστες ποσότητες των υλικών
- είναι εφαρμόσιμη σε ευρύ φάσμα στοιχείων, όπως π.χ. μέταλλα, ημιμέταλλα, ημιαγωγοί, διάφορα κράματα και άνθρακας
- παράγει υψηλής καθαρότητας νανοσωματίδια
- δίνει τη δυνατότητα παραγωγής νανοσωματιδίων ελεγχόμενου μεγέθους
- μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή μεικτών υλικών που δεν μπορούν να παραχθούν εύκολα με άλλες μεθόδους ή τεχνικές.

2.1.3 Ηλεκτρική εκκένωση: Από τη μηχανική επεξεργασία υλικών στην παραγωγή νανοσωματιδίων

Αρχικά, η ηλεκτρική εκκένωση χρησιμοποιήθηκε για τη μηχανική επεξεργασία σκληρών μετάλλων από το Ρώσο επιστήμονα B.R. Lazarenko, ο οποίος το 1943 ανέπτυξε

την πρώτη διάταξη διάβρωσης μέσω ηλεκτρικής εκκένωσης (Σχήμα 2.2) [13], στην οποία στηρίχτηκαν όλες οι κλασικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον ίδιο σκοπό (Σχήμα 2.3) [14].

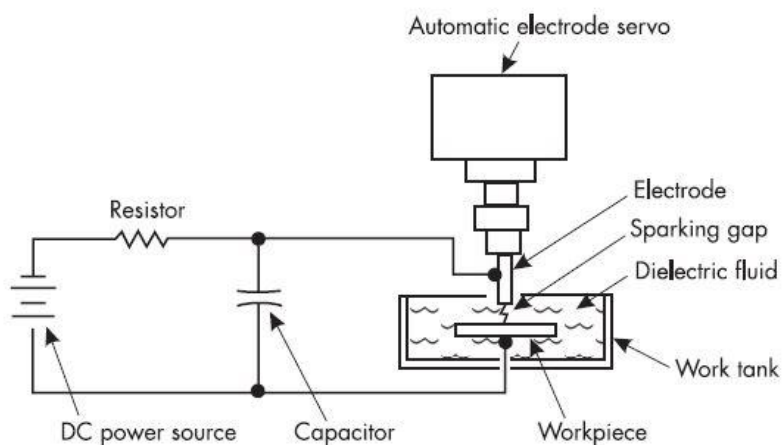


Σχήμα 2.2: Η αρχή της μηχανικής επεξεργασίας υλικών με ηλεκτρική εκκένωση.

Η μηχανική επεξεργασία των υλικών με ηλεκτρική εκκένωση στηρίζεται στην ανάπτυξη πολύ υψηλών θερμοκρασιών της τάξης των 5000–20000 °C και στην συνεπαγόμενη θερμική απομάκρυνση του υλικού των ηλεκτροδίων. Το υλικό των ηλεκτροδίων απομακρύνεται λόγω της τοπικής τήξης/εξάτμισης ή εξάχνωσης μικρών περιοχών της επιφάνειας του υλικού των ηλεκτροδίων. Οι επαναλαμβανόμενες ηλεκτρικές

εκκενώσεις που λαμβάνουν χώρα διαβρώνουν το υλικό των ηλεκτροδίων, παρόλο που δεν έρχονται σε επαφή μεταξύ τους. Ο ρόλος των ηλεκτροδίων είναι διακριτός και γι' αυτό το ένα ηλεκτρόδιο αναφέρεται ως «ηλεκτρόδιο» (αυτό που θα προκαλέσει την τροποποίηση) και το άλλο ως «τεμάχιο εργασίας» (το υλικό του οποίου η επιφάνεια θα τροποποιηθεί). Η ποσότητα του υλικού των ηλεκτροδίων που απομακρύνεται (στην αγγλική ορολογία χρησιμοποιούνται οι όροι «corroded material» ή «eroded material») σχετίζεται με την ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την ηλεκτρική εκκένωση [15].

Η μηχανική επεξεργασία των υλικών με ηλεκτρική εκκένωση άρχισε να χρησιμοποιείται ευρέως από το 1952. Η προκαλούμενη διάβρωση των μετάλλων από την ηλεκτρική εκκένωση μελετήθηκε λεπτομερώς το 1970 από τον Άγγλο επιστήμονα Priestly [14]. Το 1982 οι Burtscher και Schmidt-Ott πρώτοι ανέφεραν την παραγωγή νανοσωματιδίων με ηλεκτρική εκκένωση [16], ενώ το 1987 δημοσιεύτηκε η παραγωγή νανοσωματιδίων με ηλεκτρική εκκένωση σε υγρό διηλεκτρικό από τους Berkowitz και Walter [17]. Το 1988 παρουσιάστηκε πρώτη φορά μία γεννήτρια ηλεκτρικής εκκένωσης (spark discharge generator, SDG) από τους Schwyn, Garwin και Schmidt-Ott [18] και το 1993 παρουσιάστηκε η πρώτη SDG για τη μαζική παραγωγή νανοσωματιδίων γραφίτη [19]. Σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη της τεχνικής για την παραγωγή νανοσωματιδίων σε μεγάλη κλίμακα διαδραμάτισε το Ευρωπαϊκό ερευνητικό πρόγραμμα «Buonapart-E» (<http://www.buonapart-e.eu/>), τα αποτελέσματα του οποίου οδήγησαν στην ανάπτυξη της εμπορικά διαθέσιμης διάταξης VSParticle (<https://vsparticle.com/about/technology>).



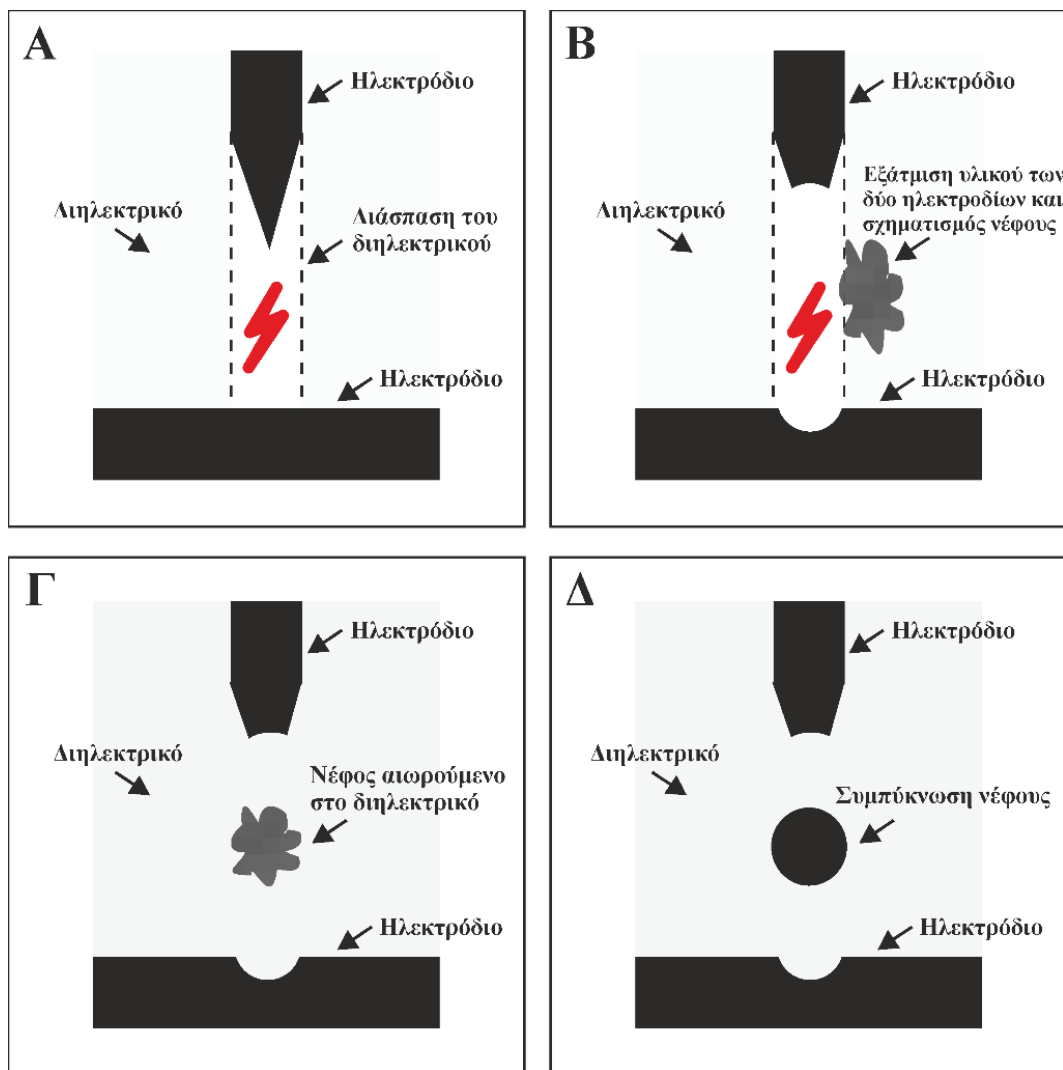
Σχήμα 2.3: Διάταξη διάβρωσης μετάλλων μέσω ηλεκτρικής εκκένωσης.

2.2 Παραγωγή νανοσωματιδίων με ηλεκτρική εκκένωση

2.2.1 Αρχή της μεθόδου

Η ηλεκτρική εκκένωση είναι μια θερμοηλεκτρική μέθοδος [20] κατά την οποία παράγονται νανοσωματίδια μέσω της ηλεκτρικής εκκένωσης που πραγματοποιείται μεταξύ δύο αγωγών (ηλεκτροδίων) ως αποτέλεσμα της διάσπασης του διηλεκτρικού (συνήθως αέρας), το οποίο βρίσκεται ανάμεσά τους. Μεταξύ των δύο αγωγών σχηματίζεται ένα νέφος αποτελούμενο, μεταξύ άλλων, από σωματίδια και των δύο ηλεκτροδίων, το οποίο μετά από την ψύξη του από το αέριο, συμπυκνώνεται και στερεοποιείται. Η παραγωγή νανοσωματιδίων βασίζεται, δηλαδή, σε έναν μηχανισμό εξάτμισης-συμπύκνωσης [21].

Πιο αναλυτικά, τα δύο ηλεκτρόδια συνδέονται στους πόλους μίας πηγής υψηλής τάσης και ανάμεσα τους υπάρχει το διηλεκτρικό, συνήθως ατμοσφαιρικός αέρας. Ενεργοποιώντας την πηγή τάσης, εφαρμόζεται μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια και ένα ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται στο διηλεκτρικό. Τα δύο ηλεκτρόδια έρχονται σε κοντινή απόσταση, χωρίς όμως να έρχονται σε φυσική επαφή. Καθώς η εφαρμογή της τάσης συνεχίζεται, δημιουργούνται αγωγίμοι δίαυλοι στο διηλεκτρικό, με αποτέλεσμα κάποια στιγμή το διηλεκτρικό να διαρραγεί και να συμβεί ηλεκτρική εκκένωση. Το διηλεκτρικό χάνει τις μονωτικές του ιδιότητες και γίνεται αγωγός του ηλεκτρικού ρεύματος. Το αέριο στην περιοχή αυτή έχει πολύ υψηλή θερμοκρασία της τάξεως των 5000–20000 °C [22]. Λόγω της θερμότητας που εκλύεται, προκαλείται εξάτμιση ή εξάχνωση του υλικού των δύο ηλεκτροδίων. Το αέριο αυτό μείγμα, με τη μορφή νέφους, τοποθετείται στην περιοχή μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Επειδή η περιοχή που θερμαίνεται είναι πολύ μικρή, ψύχεται άμεσα από το διηλεκτρικό και ως εκ τούτου μετά την περάτωση της ηλεκτρικής εκκένωσης το νέφος στερεοποιείται [14,23,24]. Στο **Σχήμα 2.4** παρουσιάζονται συνοπτικά τα βήματα του μηχανισμού, στον οποίο στηρίζεται η παραγωγή νανοσωματιδίων με ηλεκτρική εκκένωση.

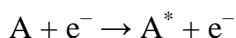


Σχήμα 2.4: (A–Δ) Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας παραγωγής νανοσωματιδίων με ηλεκτρική εκκένωση. (A) Διάσπαση του διηλεκτρικού λόγω της εφαρμογής κατάλληλης τιμής ηλεκτρικής τάσης στα δύο ηλεκτρόδια, (B–Γ) εξάτμιση του υλικού των δύο ηλεκτροδίων και σχηματισμός νέφους των αντίστοιχων σωματιδίων, (Δ) συμπύκνωση νέφους και σχηματισμός νανοσωματιδίων.

2.2.2 Μηχανισμός Townsend

Για τη διάσπαση του διηλεκτρικού είναι απαραίτητη η ύπαρξη ενός ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου. Απουσία αυτού, το αέριο λειτουργεί ως μονωτής. Με την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια που υπάρχουν στη μάζα του μονωτικού αερίου (π.χ. ατμοσφαιρικός αέρας) λόγω της κοσμικής ακτινοβολίας, αρχίζουν να επιταχύνονται από την αρνητικά φορτισμένη κάθοδο (–) προς τη θετικά

φορτισμένη άνοδο (+) ακολουθώντας την κατεύθυνση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Στην πορεία αυτή τα ηλεκτρόνια συγκρούονται ελαστικά ή ανελαστικά με άτομα ή μόρια του αέριου μονωτικού υλικού. Κατά την ελαστική σύγκρουση τα ηλεκτρόνια χάνουν μέρος της ενέργειάς τους και αλλάζουν κατεύθυνση ενώ κατά την ανελαστική σύγκρουση, τα μόρια του αερίου διεγείρονται και μεταβαίνουν σε μία υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση (**φωτοδιέγερση**):

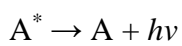


όπου, A : το άτομο/μόριο του αέριου μονωτικού

A^{*} : το διεγερμένο άτομο/μόριο του αέριου μονωτικού

e^{-} : το ηλεκτρόνιο.

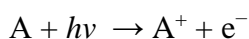
Στη συνέχεια, το διεγερμένο άτομο/μόριο του αερίου αποδιεγείρεται και μεταπίπτει στην αρχική ενεργειακή του κατάσταση εκπέμποντας ένα φωτόνιο ($h\nu$):



όπου, h : η σταθερά του Plank

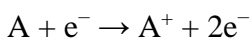
ν : η συχνότητα της ακτινοβολίας.

Εάν το κβάντο της ενέργειας του φωτονίου είναι μεγαλύτερο από την ενέργεια ιονισμού (eV_i) ενός άλλου μορίου, $h\nu \geq eV_i$, ή ισοδύναμα εάν το μήκος κύματος του φωτονίου είναι $\lambda \leq c_0 hV_i$, όπου c_0 η ταχύτητα του φωτός, τότε η ενέργεια του φωτονίου μπορεί να προκαλέσει την παραγωγή σωματιδίων A^{+} και ελεύθερα ηλεκτρόνια σύμφωνα με την εξίσωση:

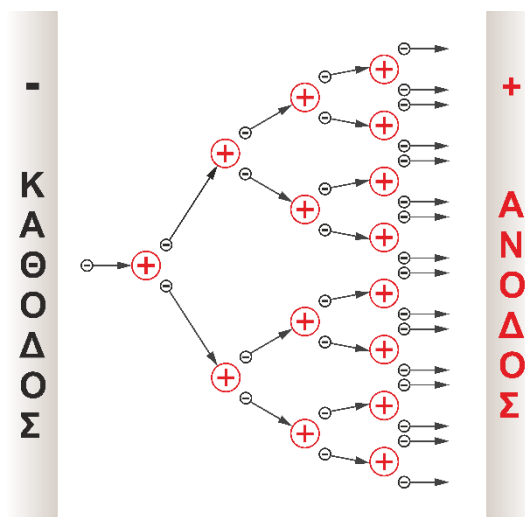


Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **φωτοϊονισμός** (photoionization) και λαμβάνει χώρα σε πολύ περιορισμένη κλίμακα, αφού η απαιτούμενη ενέργεια ($h\nu$) μπορεί να προκληθεί από ακτινοβολίες με πολύ μικρό μήκος κύματος ($\lambda < 100$ nm).

Καθώς η ηλεκτρική τάση μεταξύ των ηλεκτροδίων αυξάνεται, η κινητική ενέργεια των ελεύθερων ηλεκτρονίων αυξάνεται με αποτέλεσμα οι ανελαστικές κρούσεις μεταξύ των ελεύθερων ηλεκτρονίων με τα άτομα ή τα μόρια του μονωτικού αερίου να προκαλούν τον **ιονισμό** των τελευταίων και την παραγωγή επιπλέον ηλεκτρονίων σύμφωνα με την εξίσωση:



Το θετικό ιόν κινείται προς την κάθοδο (σε αντίθετη κατεύθυνση και πιο αργά από τα ηλεκτρόνια), ενώ το επιπλέον ηλεκτρόνιο που προκύπτει μπορεί να προκαλέσει και αυτό με τη σειρά τον ιονισμό ενός άλλου ατόμου ή μορίου. Αποτέλεσμα, εν τέλει, αυτών των κρούσεων είναι ο πολλαπλασιασμός του αριθμού των ηλεκτρονίων και η δημιουργία μιας στιβάδας αυτών, η οποία κινείται προς την άνοδο και δύναται να προκαλέσει, κάτω από κατάλληλες συνθήκες, τη διάσπαση του αερίου μονωτικού υλικού. Λόγω του τρόπου



Σχήμα 2.5: Στιβάδα ηλεκτρονίων κατά το μηχανισμό Townsend.

ανάπτυξης της στιβάδας ηλεκτροδίων, η τελευταία αναφέρεται και ως «χιονοστιβάδα» ηλεκτρονίων (avalanche), στην οποία περιέχονται και τα θετικά ιόντα. Κατά τη δημιουργία της στιβάδας, τα ηλεκτρόνια κατευθύνονται και προς πλευρικές κατευθύνσεις, όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 2.5**, αυξάνοντας έτσι με το χρόνο το μήκος και το πλάτος της.

Θεωρώντας n_0 την πυκνότητα των αρχικών ηλεκτρονίων λόγω φωτοεκπομπής, d την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων, E την ένταση του ομογενούς ηλεκτρικού πεδίου, p την πίεση του αέριου μονωτικού και I ($n \propto I$) το ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα, ισχύει:

$$I = I_0 e^{\alpha d}$$

όπου α , ο πρώτος συντελεστής Townsend που εκφράζει τον αριθμό των συγκρούσεων που προκαλούν ιονισμό ανά ηλεκτρόνιο, ανά μονάδα μήκους κατά μήκος του ηλεκτρικού πεδίου E και δίνεται από την εμπειρική εξίσωση:

$$\alpha = A p e^{-(B p)/E}$$

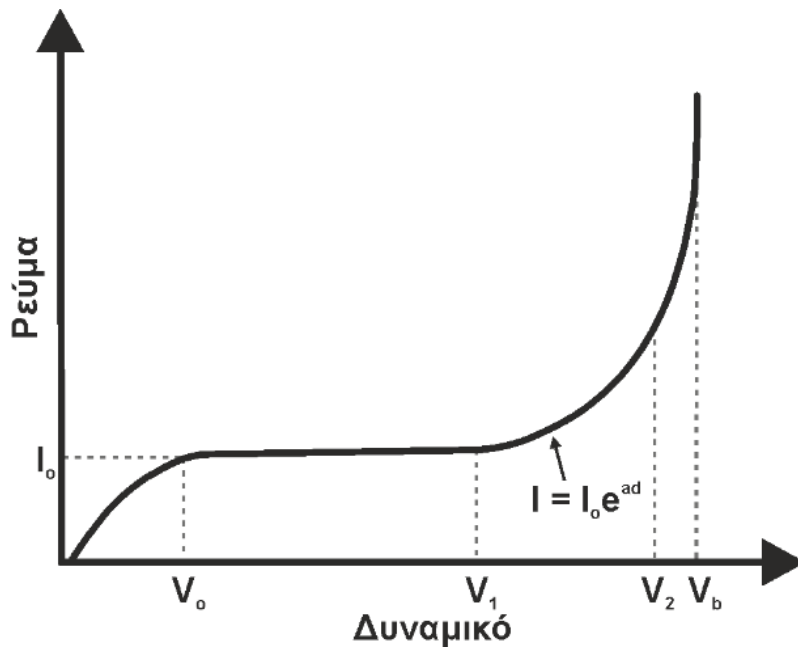
όπου A και B , σταθερές για το υλικό της καθόδου και τη θερμοκρασία, αντίστοιχα.

Οι στιβάδες ηλεκτρονίων και το αντίστοιχο ρεύμα I_0 δεν μπορούν καθαυτές να προκαλέσουν τη διάσπαση του αέριου μονωτικού υλικού. Προκαλούν μόνο ρεύματα διαρροής, ενώ για την διάσπαση του μονωτικού υλικού απαιτείται μια επιπλέον διαδικασία κατά την οποία θα δημιουργηθούν νέα ελεύθερα ηλεκτρόνια, τα οποία με τη σειρά τους θα πολλαπλασιαστούν κινούμενα προς την άνοδο σύμφωνα με το μηχανισμό της «χιονοστιβάδας» που αναπτύχθηκε παραπάνω. Η επιπλέον αυτή διεργασία και η παραγωγή δευτερογενών ελεύθερων ηλεκτρονίων περιγράφεται από το δεύτερο συντελεστή Townsend, τον συντελεστή « γ ».

Ο συντελεστής γ εκφράζει τον αριθμό των ηλεκτρονίων που αποδεσμεύονται από το υλικό της καθόδου κατά την κρούση σε αυτήν των θετικών ιόντων που δημιουργήθηκαν κατά τον σχηματισμό της πρώτης στιβάδας ηλεκτρονίων. Αυτά τα ηλεκτρόνια θα δημιουργήσουν ένα επιπλέον ρεύμα και νέα θετικά ιόντα, τα οποία θα δημιουργήσουν νέα ηλεκτρόνια και νέα θετικά ιόντα και ούτω καθ' εξής. Ουσιαστικά ο συντελεστής γ εκφράζει την πιθανότητα ή ισοδύναμα τον αριθμό των ενεργών συγκρούσεων μεταξύ των θετικών ιόντων (n_{ion}) και της καθόδου που οδηγούν στην αποδέσμευση δευτερογενών ελεύθερων ηλεκτρονίων (n_s). Δηλαδή ο αριθμός των δευτερογενών ηλεκτρονίων θα είναι $n_s = \gamma / n_{ion}$ και το επιπλέον ρεύμα $I_s = \gamma I$. Σύμφωνα με τα παραπάνω, το ρεύμα που θα διαρρέει το κύκλωμα θα είναι:

$$I = (I_0 + I_s) e^{\alpha d} \Rightarrow I = (I_0 + \gamma I) e^{\alpha d} \Rightarrow I = I_0 e^{\alpha d} / 1 - \gamma e^{\alpha d}$$

Όταν ο παρονομαστής γίνει μηδέν, δηλαδή όταν $\gamma e^{\alpha d} = 1$ (αυτό πρακτικά σημαίνει ότι κάθε ηλεκτρόνιο από την κάθοδο δημιουργεί ένα άλλο για να το αντικαταστήσει), το ρεύμα γίνεται άπειρο (πρακτικά λαμβάνει μια πολύ μεγάλη τιμή ανάλογα με το κύκλωμα το οποίο διαρρέει) και ικανό να διατηρήσει μια αυτοσυντηρούμενη ηλεκτρική εκκένωση, ανεξάρτητη από τον αριθμό των αρχικών φωτοεκπεμπόμενων ηλεκτρονίων, και τη δημιουργία πλάσματος ή διαφορετικά, ικανό να δημιουργήσει μια αγωγίμη στήλη στο σημείο επαφής των ηλεκτροδίων. Η μεταβολή του ρεύματος στις παραπάνω διαδικασίες φαίνεται στο **Σχήμα 2.6**.



Σχήμα 2.6: Μεταβολή του ρεύματος κατά την εκκένωση Townsend.

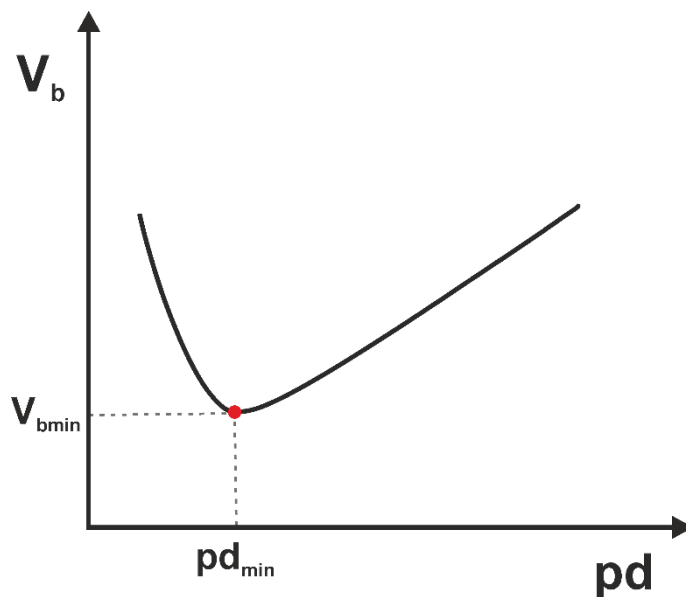
Θεωρώντας ότι η ηλεκτρική εκκένωση συμβαίνει όταν $1 - \gamma e^{\alpha d} = 0$ και σύμφωνα με τις εξισώσεις:

$$\alpha = A p e^{-(B p)/E} \text{ και} \\ E = V_b d$$

όπου V_b , η τάση διάσπασης του μονωτικού αέριου υλικού, προκύπτει η εξίσωση Paschen:

$$V_b = Bpd / \ln[Apd/\ln(1+1/\gamma)]$$

η οποία, σύμφωνα με το **Σχήμα 2.7**, περιγράφει ότι η τάση διάσπασης για ένα συγκεκριμένο υλικό ηλεκτροδίου και μονωτικό αέριο εξαρτάται από το γινόμενο της ατμοσφαιρικής πίεσης και της απόστασης των ηλεκτροδίων.



Σχήμα 2.7: Τυπική καμπύλη Paschen για ένα αέριο μονωτικό.

Ο μηχανισμός Townsend ερμηνεύει ικανοποιητικά τη διάσπαση του διηλεκτρικού όταν το γινόμενο pd είναι μικρότερο των 5 atm mm και όταν το ηλεκτρικό πεδίο είναι ομοιογενές, παρόλα αυτά δεν μπορεί να ερμηνεύσει διάφορα φαινόμενα όπως: α) το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί από την επιβολή του V_b μέχρι τη διάσπαση του διηλεκτρικού. Ο μηχανισμός Townsend προβλέπει χρόνους της τάξης των μs ενώ οι παρατηρούμενοι χρόνοι είναι περίπου 3 τάξεις μεγέθους μικρότεροι (1–100 ns), β) σε υψηλές πιέσεις η τάση διάσπασης δεν εξαρτάται από το υλικό της καθόδου το οποίο σημαίνει ότι υπό αυτές τις συνθήκες η παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων από την κρούση των σωματιδίων A^+ στην επιφάνεια της καθόδου (σύμφωνα με τον συντελεστή γ) δεν απαιτείται και γ) η διάσπαση δεν είναι διάχυτη σε όλη την έκταση του διηλεκτρικού αλλά εμφανίζεται με ευδιάκριτους και στενούς διαύλους σε ορισμένες περιοχές, όπως στην

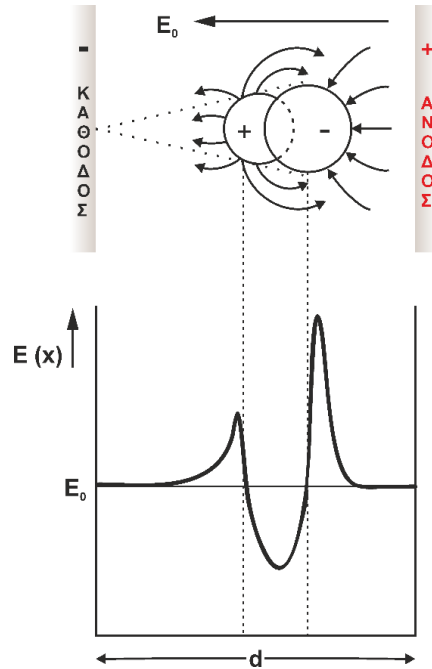
περίπτωση διατάξεων ακίδας-πλάκας (pin-to-plate), όπου το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο δεν είναι ομοιογενές και το αναπτυσσόμενο πεδίο χώρου (space-charge field) στη διεπιφάνεια ακίδας-πλάκας είναι συγκρίσιμο με το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο, και προκαλεί σημαντική παραμόρφωση σε αυτό και την εμφάνιση αιχμηρών και στενών διαύλων οι οποίοι εμφανίζονται ταχύτατα και συνοδεύονται από σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας της τάξης των 5000–20000 °C.

2.2.3 Μηχανισμός νηματίου (streamer)

Για την εξήγηση των παραπάνω φαινομένων, οι Meek [25] και Raether [26] ανέπτυξαν ξεχωριστά και σχεδόν ταυτόχρονα το μηχανισμό του θετικού και του αρνητικού νηματίου, αντίστοιχα, και μελέτησαν την επίδραση του πεδίου χώρου στην ανάπτυξη της «χιονοστιβάδας» κατά το μηχανισμό Townsend.

Σε μεταγενέστερες μελέτες [27–30], ο Raether διαπίστωσε ότι όταν ο πληθυσμός των φορέων φορτίου στην κεφαλή της «χιονοστιβάδας» κυμαίνονταν μεταξύ 10^6 και 10^8 , τότε η ανάπτυξη της «χιονοστιβάδας» ήταν περιορισμένη. Αντίθετα, όταν ο πληθυσμός των φορέων φορτίου γινόταν μεγαλύτερος από 10^8 , παρατηρούνταν απότομη αύξηση του ρεύματος και ταχύτατη διάσπαση του διηλεκτρικού.

Αμφότερες η υποεκθετική αύξηση του ρεύματος όταν ο πληθυσμός των φορέων φορτίου ήταν $<10^6$ και η απότομη αύξηση αυτού για τιμές $>10^8$, αποδόθηκαν στην επίδραση του πεδίου φορτίου χώρου (E_{sc}) στο αρχικά ομοιόμορφο πεδίου (E_0), σύμφωνα με την απλουστευμένη διαγραμματική αναπαράσταση στο **Σχήμα 2.8** και το σχηματισμό νηματίων με κατεύθυνση προς την άνοδο (αρνητικός streamer) ή την κάθοδο (θετικός streamer) **Σχήμα 2.10**.

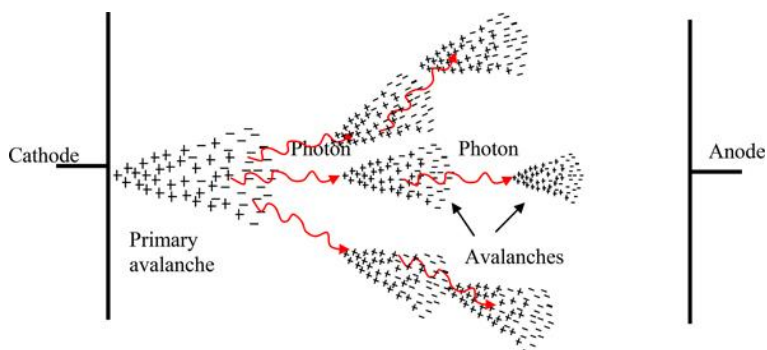


Σχήμα 2.8: Παραμόρφωση του ομοιόμορφου πεδίου (E_0) σε ένα διάκενο από το πεδίο φορτίου χώρου (E_{sc}) που αναπτύσσεται σε μια «χιονοστιβάδα» με πληθυσμό φορέων φορτίου $>10^8$.

Χάριν απλότητας το φορτίο χώρου στην κεφαλή της «χιονοστιβάδας» θεωρείται συγκεντρωμένο μέσα σε ένα σφαιρικό όγκο με αρνητικό φορτίο λόγω της μεγαλύτερης ταχύτητας κίνησης των ηλεκτρονίων σε σχέση με τα θετικά ιόντα (A^+), το φορτίο των οποίων, ανάλογα, θεωρείται συγκεντρωμένο στη σφαίρα στο πίσω μέρος της «χιονοστιβάδας». Οι δυναμικές γραμμές από την άνοδο (+) προς την αρνητικά φορτισμένη κεφαλή της «χιονοστιβάδας» ενισχύουν το E_0 στο σημείο αυτό και ανάλογα το παραμορφώνουν στην κατεύθυνση προς την κάθοδο.

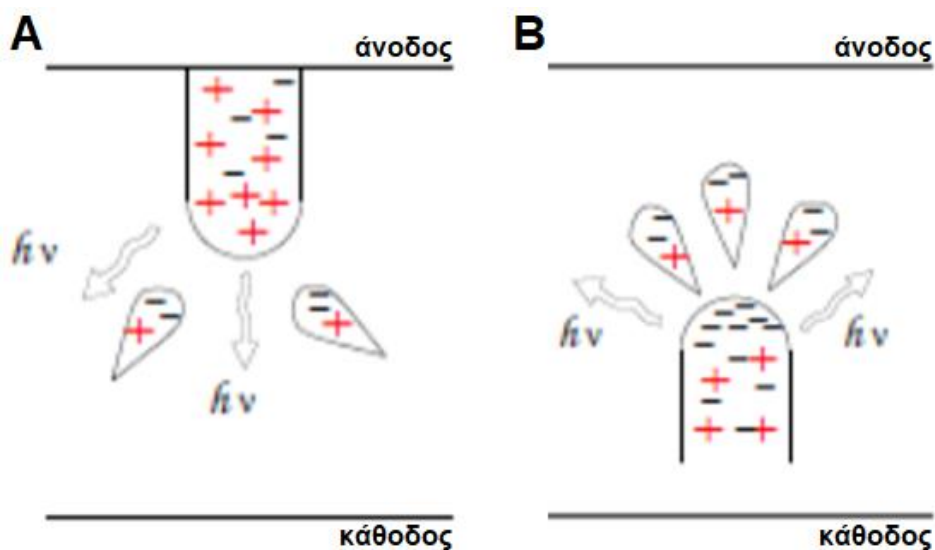
Η μετατροπή του μηχανισμού από Townsend σε streamer γίνεται όταν ο πληθυσμός των ιόντων στην κεφαλή της «χιονοστιβάδας» ξεπεράσει μια κρίσιμη τιμή (10^8), όπου ισχύει $E_{sc}=E_0$ [31]. Σύμφωνα με το μηχανισμό αυτό, τα φωτόνια που εκπέμπονται από διεγερμένα άτομα του αερίου στην κεφαλή της στιβάδας, παράγουν δευτερογενή ηλεκτρόνια (φωτοϊονισμός), το ηλεκτρικό πεδίο παραμορφώνεται από το παραγόμενο αυτό φορτίο του χώρου και κατά συνέπεια, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια κινούνται προς την κεφαλή της στιβάδας, συσσωρεύονται και δημιουργούν νέες στιβάδες. Ο μηχανισμός streamer οδηγεί πιο γρήγορα σε διάσπαση του διηλεκτρικού, διότι οι διάυλοι διασπάσεως

είναι στενοί, ευδιάκριτοι, υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας, μεγάλης ταχύτητας διαδόσεως και κατεύθυνσης από την κάθοδο προς την άνοδο και όχι διάχυτοι. Ένα ακόμη σημαντικό χαρακτηριστικό του μηχανισμού streamer είναι ότι αναπτύσσεται υψηλή θερμοκρασία της τάξεως των 5000–20000 °C.



Σχήμα 2.9: Αρνητικός streamer.

Ο μηχανισμός streamer, που περιεγράφηκε έως τώρα, κατευθύνεται προς την άνοδο (αρνητικός streamer) και σχετίζεται με την κεφαλή της στιβάδας (Σχήμα 2.9, Σχήμα 2.10B). Μπορεί, όμως, να υπάρξει και ένας δεύτερος μηχανισμός streamer, ο οποίος κατευθύνεται προς την κάθοδο (θετικός streamer) και οδηγεί σε μια πρόσθετη ανάπτυξη της εκκενώσεως από την ουρά της στιβάδας (Σχήμα 2.10A) [32].



Σχήμα 2.10: Σύγκριση των (A) θετικού και (B) αρνητικού streamer.

Όταν ο θετικός αυτός streamer πλησιάσει την κάθοδο και επειδή ηλεκτρόνια απελευθερώνονται από αυτήν, δημιουργείται πολύ υψηλό ηλεκτρικό πεδίο. Ο θετικός streamer ουδετεροποιείται από τα αποδεσμευμένα ηλεκτρόνια και δημιουργείται ένας νηματοειδής αγωγίμος δίαυλος.

Συνοψίζοντας τα παραπάνω, αμφότεροι ο μηχανισμός Townsend και ο μηχανισμός νηματίου χρειάζονται τουλάχιστον ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο το οποίο επιταχυνόμενο, υπό την επίδραση ενός ομογενούς ηλεκτρικού πεδίου, από την κάθοδο προς την άνοδο προκαλεί τον ιονισμό των ατόμων ή μορίων του διηλεκτρικού αερίου και σχηματίζονται «χιονοστιβάδες» ηλεκτρονίων. Η διαφορά μεταξύ τους έγκειται στο ότι ο μηχανισμός Townsend ισχύει γενικά όταν το γινόμενο $pd < 5 \text{ atm mm}$ και στηρίζεται στην ανάδραση θετικών ιόντων (A^+) και φωτονίων ($h\nu$) με ενέργεια $eV_{(A^+)} > 2W_e$ και $eV_{(h\nu)} > W_a$, αντίστοιχα, του «έργου εξόδου» (W_a) που απαιτείται για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από το επίπεδο Fermi και είναι χαρακτηριστικό του υλικού της καθόδου (συντελεστής γ). Ως εκ τούτου η απόδοση του εξαρτάται από το υλικό της καθόδου και χαρακτηρίζεται από διαχεόμενο φως των διαύλων διάσπασης, από χαμηλή θερμοκρασία και χρονική υστέρηση της τάξης των μs . Αντίθετα, ο μηχανισμός νηματίου ισχύει για τιμές $pd > 5 \text{ atm mm}$, και στηρίζεται στη ανάδραση φωτονίων τα οποία συγκρούονται με μόρια αερίου παράγοντας επιπλέον ηλεκτρόνια (φωτοϊονισμός) που οδηγούν στην αύξηση του ηλεκτρικού πεδίου του φορτίου χώρου, είναι ανεξάρτητος από το υλικό της καθόδου, και χαρακτηρίζεται από αιχμηρούς και στενούς διαύλους, από υψηλή θερμοκρασία, $5000\text{--}20000 \text{ }^\circ\text{C}$, και μικρές τιμές χρονικής υστέρησης της τάξης των $1\text{--}100 \text{ ns}$.

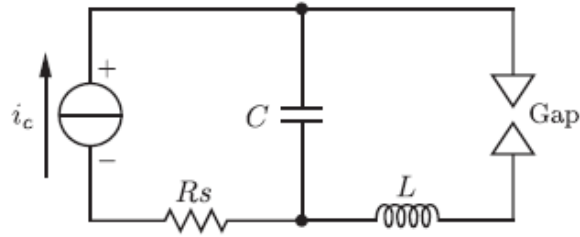
2.2.4 Φαινόμενο κορώνα

Ένα άλλο φαινόμενο, που παρατηρείται κατά τις ηλεκτρικές εκκενώσεις, είναι το φαινόμενο κορώνα. Όταν το ηλεκτρικό πεδίο είναι ομοιόμορφο, η σταδιακή αύξηση της ηλεκτρικής τάσης μεταξύ των ηλεκτροδίων θα οδηγήσει στη διάρρηξη του διηλεκτρικού με την μορφή σπινθήρα χωρίς να παρατηρηθούν προκαταρκτικές εκκενώσεις. Αντίθετα, εάν το πεδίο δεν είναι ομοιόμορφο, η αύξηση της ηλεκτρικής τάσης θα προκαλέσει αρχικά τοπικές εκκενώσεις του διηλεκτρικού στα σημεία που η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου είναι μέγιστη, όπως π.χ. σε μεταλλικές προεξοχές, ή στην επιφάνεια καμπυλωτών ηλεκτροδίων κ.λπ. Οι εκκενώσεις αυτής της μορφής ονομάζονται εκκενώσεις κορώνας,

είναι ορατές με γυμνό μάτι και συνοδεύονται από ένα χαρακτηριστικό ήχο (τριγμό) και την παραγωγή όζοντος στην περιοχή του αέρα όπου εμφανίζονται. Η εμφάνιση και τα χαρακτηριστικά των εκκενώσεων κορώνας εξαρτώνται σημαντικά από τη γεωμετρία των ηλεκτροδίων, τη διάταξη μεταξύ τους και την κατάσταση της επιφάνειάς τους. Η εμφάνιση της μεταξύ δύο επίπεδων, θεωρητικά λείων πλακών όπου το ηλεκτρικό πεδίο ανάμεσα τους είναι ομοιόμορφο σε όλη την έκτασή τους (χωρίς μεταλλικές προεξοχές που θα δημιουργούσαν τοπικά την παραμόρφωση του ηλεκτρικού πεδίου) δεν αναμένεται. Αντίθετα, σε διατάξεις ακίδας-πλάκας, όπου το ηλεκτρικό πεδίο δεν είναι ομοιόμορφο, η διάσπαση του διηλεκτρικού έπεται των εκκενώσεων κορώνας. Σε σχέση με την πολικότητα της ακίδας (θετική ή αρνητική) οι εκκενώσεις κορώνας παρουσιάζουν διαφορετικά χαρακτηριστικά. Όταν η ακίδα βρίσκεται σε θετική τάση το ρεύμα κορώνας αυξάνεται σταθερά με το δυναμικό. Σε αρκετά υψηλές τιμές δυναμικού το ρεύμα αυξάνεται απότομα με το δυναμικό και μετά από μια τιμή (ρεύματος) μεταβάλλεται παλμικά με συχνότητα περίπου 1 KHz, αποτελούμενο από μικρές εκρήξεις (burst corona). Όταν η ακίδα βρίσκεται σε αρνητική τάση και το δυναμικό λάβει μια χαρακτηριστική τιμή (δυναμικό έναρξης), το ρεύμα μεταβάλλεται με κανονικού τύπου παλμούς οι οποίοι ονομάζονται παλμοί Trichel, η συχνότητα των οποίων εξαρτάται από την διάμετρο της ακίδας, την απόσταση των ηλεκτροδίων και την πίεση και αυξάνεται με την τιμή του δυναμικού.

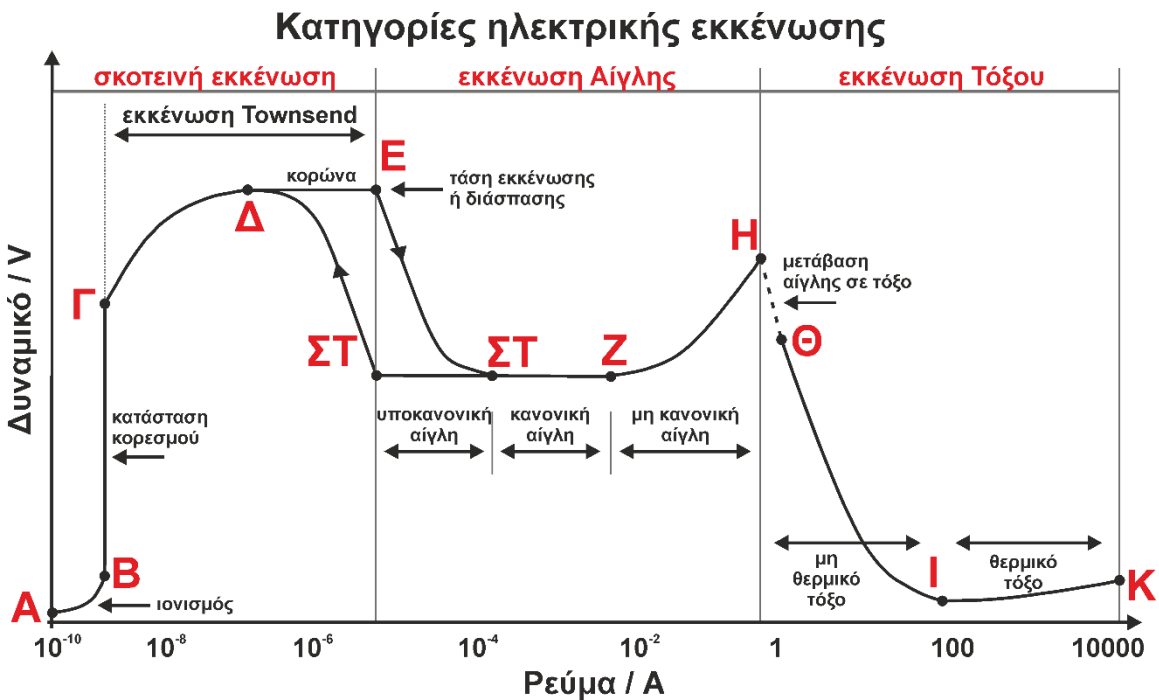
2.2.5 Τυπικές καμπύλες V–I σε ηλεκτρικές εκκενώσεις αερίων

Γενικά, η συμπεριφορά μιας ηλεκτρικής εκκένωσης επηρεάζεται από το χρησιμοποιούμενο εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα και ως εκ τούτου πρέπει να μελετάται πάντα σε συνάρτηση με αυτό. Σύμφωνα με την τυπική πειραματική διάταξη που φαίνεται στο **Σχήμα 2.11**, η ένταση του ρεύματος που διαρρέει τις ηλεκτρικές εκκενώσεις αερίων εξαρτάται από την τιμή της ωμικής αντίστασης που συνδέεται σε σειρά με την πηγή και τη χωρητικότητα του πυκνωτή που συνδέεται παράλληλα με τους ακροδέκτες της πηγής (και τα ηλεκτρόδια).



Σχήμα 2.11: Τυπική πειραματική διάταξη για τη μελέτη ηλεκτρικών εκκενώσεων.

Ανάλογα με την ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος, οι ηλεκτρικές εκκενώσεις μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις βασικές κατηγορίες: εκκένωση Townsend, εκκένωση Αίγλης (Glow-discharge) και εκκένωση Τόξου (Arc Discharge), οι οποίες απεικονίζονται στο Σχήμα 2.12 και εξηγούνται συνοπτικά.



Σχήμα 2.12: Οι τρεις βασικές κατηγορίες ηλεκτρικής εκκένωσης.

A-B: Με την εφαρμογή μια μικρής τιμής ηλεκτρικής τάσης εμφανίζεται ένα ρεύμα μικρής έντασης που αυξάνει με την ταχύτητα κίνησης των φορτισμένων σωματιδίων (ιόντων και ηλεκτρονίων λόγω π.χ. κοσμικής ακτινοβολίας) υπό την επίδραση του σχηματιζόμενου ηλεκτρικού πεδίου E . Το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία (ο ρυθμός παραγωγής

φορτισμένων σωματιδίων ισούται με το ρυθμό επανασύνδεσης τους) και το αέριο συμπεριφέρεται σαν ωμική αντίσταση.

B-Γ: Εάν η τάση μεταξύ των ηλεκτροδίων αυξηθεί, όλα τα φορτισμένα σωματίδια συλλέγονται από τα ηλεκτρόδια και το ρεύμα αυξάνεται στην τιμή κόρου, η οποία παραμένει σταθερή ενώ η τάση αυξάνεται. Το ρεύμα κόρου εξαρτάται από την ένταση της κοσμικής ακτινοβολίας (περιοχή λειτουργίας μετρητών ακτινοβολίας).

Γ-Δ: Σε μεγαλύτερες τιμές ηλεκτρικής τάσης το ρεύμα αυξάνεται εκθετικά. Το ηλεκτρικό πεδίο είναι πλέον αρκετά ισχυρό και τα αρχικά ελεύθερα ηλεκτρόνια έχουν αποκτήσει μεγάλη ενέργεια ώστε να προκαλούν τον ιονισμό των ατόμων/μορίων του αερίου και επιπλέον ελεύθερα ηλεκτρόνια (συντελεστής α Townsend και σχηματισμός πρώτης «χιονοστιβάδας» ηλεκτρονίων). Η περιοχή αυτή ονομάζεται «εκκένωση Townsend». Η εκκένωση αυτή δεν είναι ορατή, γιατί η πυκνότητα των διεγερμένων σωματιδίων που εκπέμπουν ορατή ακτινοβολία είναι μικρή. Επίσης, στην περιοχή αυτή η εκκένωση είναι «μη αυτοσυντηρούμενη», δηλαδή σταματά μόλις το εξωτερικό αίτιο σταματήσει να παράγει φορτισμένα σωματίδια.

Δ-E: Στην περιοχή αυτή αρχίζει η υπερεκθετική αύξηση του ρεύματος, ενώ η τάση παραμένει σταθερή έως ότου καταρρεύσει (θεωρητικά) στο σημείο E (τάση εκκένωσης). Στην περιοχή αυτή παράγονται δευτερογενή ηλεκτρόνια από την κρούση θετικών ιόντων στην κάθοδο (συντελεστής γ Townsend), τα οποία οδηγούν στο σχηματισμό διαδοχικών «χιονοστιβάδων» ηλεκτρονίων και σε «αυτοσυντηρούμενη» εκκένωση. Πρακτικά, η αύξηση του ρεύματος δεν είναι «άπειρη» και περιορίζεται από την αντίσταση του ηλεκτρικού κυκλώματος. Σε περιοχές όπου το ηλεκτρικό πεδίο είναι αρκετά μεγάλο (μεταλλικές προεξοχές ή σε διατάξεις όπου εκ των πραγμάτων το ηλεκτρικό πεδίο δεν είναι ομοιογενές, π.χ. ακίδας-πλάκας) παρατηρούνται παρατεταμένες φωτεινές και ακουστικές εκκενώσεις τύπου κορώνας. Εάν η εσωτερική αντίσταση του κυκλώματος δεν είναι πολύ μεγάλη, τότε θα έχουμε την πλήρη διάσπαση του αερίου διηλεκτρικού στο σημείο E (τάσης εκκένωσης ή τάση διάσπασης V_b), μετά το οποίο η τάση στα άκρα των

ηλεκτροδίων μειώνεται απότομα. Η τιμή της V_b εξαρτάται από το αέριο, την πίεση, την απόσταση των ηλεκτροδίων, το σχήμα τους.

E-ΣΤ-Z-H: Αν το ρεύμα αυξηθεί περαιτέρω (π.χ. με ελάττωση της αντίστασης του εξωτερικού κυκλώματος) η τάση ελαττώνεται απότομα [E-ΣΤ, περιοχή υποκανονικής αίγλης (subnormal glow)] μέχρι να φτάσει ένα πλάτωμα [ΣΤ-Z, περιοχή κανονικής αίγλης (normal glow)]. Στις περιοχές αυτές, το δημιουργούμενο πλάσμα του αερίου βρίσκεται σε επαφή αρχικά με ένα μικρό τμήμα της καθόδου και σταδιακά, με την αύξηση του ρεύματος, καλύπτει πλήρως όλη την επιφάνεια της (σημείο Z). Στην περιοχή της μη κανονικής αίγλης (abnormal glow) μετά το σημείο Z η τάση αυξάνεται σημαντικά ωθώντας έτσι την απότομη αύξηση του ρεύματος (σημείο H). Ξεκινώντας από το σημείο Z και κινούμενοι προς τα αριστερά η καμπύλη V-I παρουσιάζει μια υστέρηση που οφείλεται σε μια αυτοσυντηρούμενη εκκένωση σε τιμές ρεύματος μικρότερες από αυτές στο σημείο ΣΤ και επιστροφή στην περιοχή Townsend.

H-Θ-I-K: Στο σημείο H τα ηλεκτρόδια έχουν θερμανθεί αρκετά και η κάθοδος εκπέμπει ηλεκτρόνια θερμιοκινικά. Εάν το εξωτερικό κύκλωμα επιτρέπει την περαιτέρω αύξηση του ρεύματος, τότε οδηγούμαστε σε μια περιοχή εκκένωσης γνωστή ως εκκένωση τόξου (arc discharge) με έντονη φωτεινότητα.

Η μελέτη των φαινομένων ηλεκτρικών εκκενώσεων σε αέρια παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον στο σχεδιασμό, τη λειτουργία, τη συντήρηση και την αναβάθμιση των δικτύων ηλεκτροδότησης, μπορεί όμως να χρησιμοποιηθεί και σε άλλες εφαρμογές, όπως η παραγωγή νανοσωματιδίων με ηλεκτρική εκκένωση που είναι και το αντικείμενο της παρούσας διατριβής. Στο κείμενο που ακολουθεί περιγράφεται αναλυτικά η επίδραση διάφορων παραμέτρων στην απώλεια μάζας των ηλεκτροδίων κατά την ηλεκτρική εκκένωση, στο μέγεθος των παραγόμενων νανοσωματιδίων, στη δυνατότητα χρήσης της τεχνικής για την παραγωγή μεικτών σωματιδίων, στη δυνατότητα μαζικής παραγωγής νανοσωματιδίων και τέλος, αναφέρονται κάποια ενδεικτικά παραδείγματα της χρήσης των παραγόμενων νανοσωματιδίων σε διάφορες εφαρμογές.

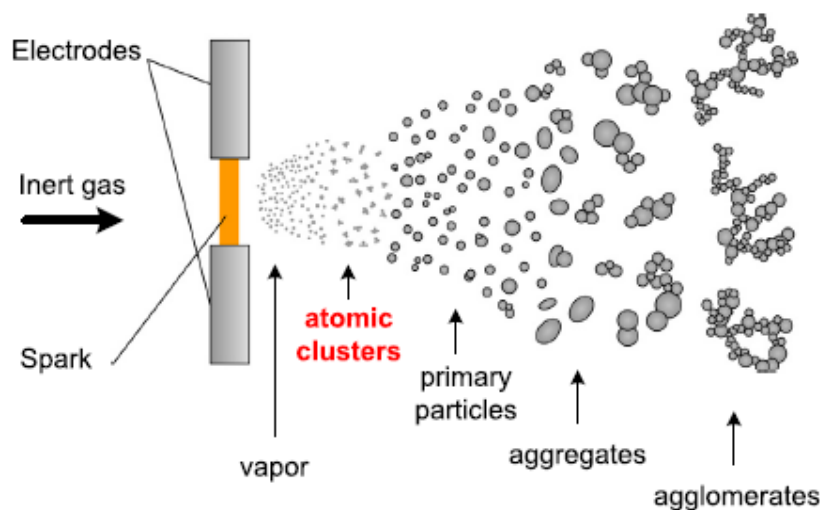
2.2.6 Διάσπαση του διηλεκτρικού και εξάχνωση του υλικού των ηλεκτροδίων

Η διάσπαση του διηλεκτρικού μπορεί να είναι είτε ανοδική είτε καθοδική. Στην πρώτη περίπτωση, τα ηλεκτρόνια, τα οποία εκπέμπονται από την κάθοδο, χτυπούν την άνοδο και προκαλούν τοπική υπερθέρμανση και εξάχνωση του υλικού αυτής. Ο μεταλλικός ατμός ιονίζεται (σημείο ιονισμού), εξαιτίας των κρούσεων που πραγματοποιούνται, προκαλεί περαιτέρω εκπομπή ηλεκτρονίων από την κάθοδο και τελικά επέρχεται διάσπαση του διηλεκτρικού [14]. Στην δεύτερη περίπτωση, το ρεύμα εκπομπής από μία μικροπροεξοχή της καθόδου ξεπερνά μια κρίσιμη τιμή και εκλύεται θερμότητα ικανή να προκαλέσει εξάχνωση της μικροπροεξοχής. Λόγω των κρούσεων προκαλείται ιονισμός του μεταλλικού ατμού και, εάν υπάρχει πολλαπλασιασμός ικανών φορέων φορτίου, επέρχεται διάσπαση του μονωτικού [31].

2.2.7 Σχηματισμός νέφους σωματιδίων και συμπύκνωση

Το εξατμισμένο υλικό των δύο ηλεκτροδίων, με τη μορφή νέφους, τοποθετείται στο διάκενο μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Το υλικό των ηλεκτροδίων μπορεί να μετασχηματιστεί από αντιδράσεις με το περιβάλλον, π.χ. οξείδωση παρουσία οξυγόνου. Μετά την περάτωση της διάσπασης, αυτό στερεοποιείται και εναποτίθεται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, είτε μεταφέρεται με τη διαβίβαση κάποιου αερίου. Η περιοχή που θερμαίνεται είναι πολύ μικρή και το διηλεκτρικό (αέρας) ψύχει γρήγορα το υλικό που έχει εξατμιστεί και τις επιφάνειες των ηλεκτροδίων. Μετά το πέρας της εκκένωσης, το διηλεκτρικό απιονίζεται και ανακτά πάλι τις μονωτικές του ιδιότητες.

Από το νέφος των δύο ηλεκτροδίων σχηματίζονται συστάδες ατόμων, πρωτογενή σωματίδια μικρού μεγέθους, νανοσωματίδια και συσσωματώματα αυτών, όπως απεικονίζονται στο **Σχήμα 2.13** [24]. Ρυθμίζοντας την ποσότητα του εξατμιζόμενου υλικού στην αρχική φάση του σχηματισμού σωματιδίων, καθώς και το ρυθμό ροής του διαβιβαζόμενου, αν υπάρχει, αερίου, το μέγεθος των σωματιδίων που προκύπτουν μπορεί να ποικίλει από άτομα μέχρι συσσωματώματα νανοσωματιδίων [23,24]. Η ποσότητα του εξατμιζόμενου υλικού ελέγχεται από την ενέργεια που παρέχεται σε κάθε σπινθήρα, όπως αναφέρεται παρακάτω.



Σχήμα 2.13: Στάδια σχηματισμού σωματιδίων με ηλεκτρική εκκένωση.

2.3 Ενέργεια και συχνότητα ηλεκτρικής εκκένωσης

Για να ξεκινήσει το φαινόμενο της ηλεκτρικής εκκένωσης, απαιτείται ηλεκτρική ενέργεια, η οποία παρέχεται με ένα απλό ηλεκτρικό σύστημα. Η διάταξη που ευρέως χρησιμοποιείται στην παραγωγή νανοσωματιδίων με ηλεκτρική εκκένωση μπορεί να προσομοιωθεί με ένα ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα RLC (**Σχήμα 2.11**) [24]. Τα ηλεκτρόδια συνδέονται σε ένα τροφοδοτικό ρεύματος ή μία πηγή υψηλής τάσης και παράλληλα σε έναν πυκνωτή συγκεκριμένης χωρητικότητας [23,24]. Το τροφοδοτικό ρεύματος ή η πηγή υψηλής τάσης χρησιμοποιούνται για τη φόρτιση του πυκνωτή και αυτός με τη σειρά του παρέχει την ενέργεια για την ηλεκτρική εκκένωση. Όταν η τάση φτάσει την τιμή που απαιτείται για τη διάρρηξη του αέριου μονωτικού, ο πυκνωτής εκφορτίζεται, η ηλεκτρική εκκένωση λαμβάνει χώρα και τα στάδια αυτά επαναλαμβάνονται περιοδικά [21,24].

Η ενέργεια (E), η οποία παράγεται σε κάθε ηλεκτρική εκκένωση, μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω εξίσωση [21]:

$$E = \frac{1}{2} CV_d^2$$

όπου, C : η χωρητικότητα του πυκνωτή

V_d : η τάση εκκένωσης.

Η ενέργεια είναι πολύ σημαντικό μέγεθος, γιατί καθορίζει την ποσότητα του υλικού των ηλεκτροδίων που θα εξατμιστεί. Η τάση εκκένωσης (V_d) ισούται με το άθροισμα της τάσης διάσπασης (V_b) και του υπερδυναμικού (V_0) [21]:

$$V_d = V_b + V_0$$

Η τάση διάσπασης είναι χαρακτηριστική για κάθε μονωτικό και είναι η τιμή του δυναμικού, στην οποία θα συνέβαινε η διάσπαση του μονωτικού, αν η αύξηση της τιμής του δυναμικού γινόταν με πολύ αργό ρυθμό [21]. Η V_b είναι ανάλογη με το γινόμενο pd , όπως αναφέρθηκε, σύμφωνα με το Νόμο του Paschen για τα αέρια μονωτικά [21,23,31]:

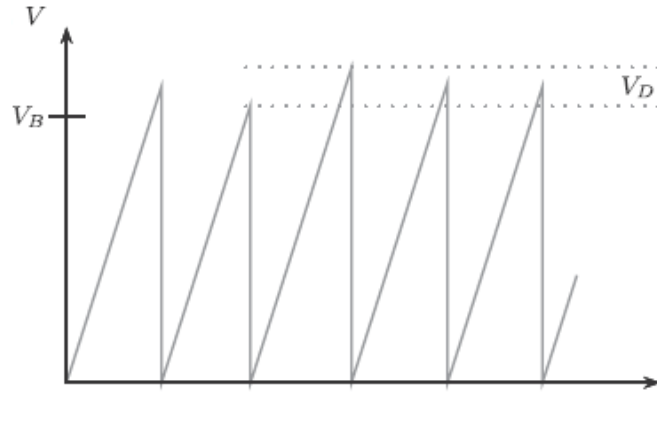
$$V_b = f(pd)$$

όπου, p : η πίεση του αέριου μονωτικού

d : το κενό (απόσταση) μεταξύ των ηλεκτροδίων.

Σημαντικό ρόλο παίζει και η διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού μέσου. Ο ατμοσφαιρικός αέρας, για παράδειγμα, έχει χαμηλή διηλεκτρική σταθερά ($\epsilon=1$), το οποίο σημαίνει ότι η διάσπαση του συγκεκριμένου διηλεκτρικού είναι ευκολότερη από άλλων [31].

Είναι λογικό η τάση, στην οποία πραγματοποιείται τελικά η εκκένωση, να είναι μεγαλύτερη από τη τάση διάσπασης του μονωτικού, δηλαδή $V_d > V_b$, γιατί απαιτείται κάποιο χρονικό διάστημα για την επίτευξη των κατάλληλων συνθηκών για την εκκένωση [21]. Η διαφορά των δύο αυτών τάσεων (V_0) δεν μπορεί να καθοριστεί και, όπως φαίνεται από το παρακάτω σχήμα, η τάση εκκένωσης, που απαιτείται για διαδοχικές εκκενώσεις, δεν είναι σταθερή [24].



Σχήμα 2.14: Μεταβολή τάσης στο χώρο μεταξύ των ηλεκτροδίων σε σχέση με το χρόνο κατά τη διάρκεια διαδοχικών ηλεκτρικών εκκενώσεων.

Γνωρίζοντας τη χωρητικότητα του πυκνωτή (C) και την τάση εκκένωσης (V_d), είναι εύκολο να υπολογιστεί από τη σχέση που ακολουθεί το ηλεκτρικό φορτίο (Q) [21]:

$$Q = CV_d$$

Επιπλέον, χρησιμοποιώντας τον ίδιο πυκνωτή (C =σταθ.) και διατηρώντας αμετάβλητο το κενό μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων (d =σταθ.), μπορεί να υπολογιστεί το συνεχές ρεύμα που απαιτείται για τη φόρτιση του πυκνωτή (I_c) [21]:

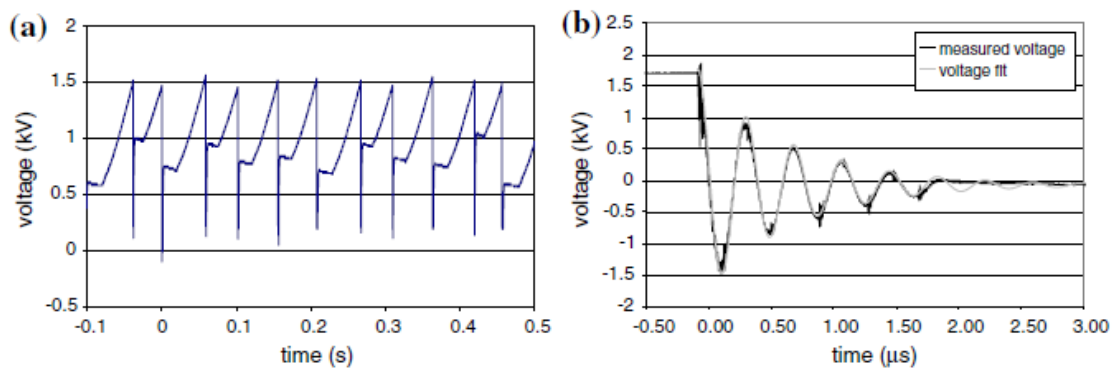
$$I_c = C \frac{dV_d}{dt}$$

και κατ' επέκταση η συχνότητα (f) των ηλεκτρικών εκκενώσεων, η οποία δίνεται από την σχέση [21]:

$$f = \frac{I}{CV_d}$$

Επειδή, το υπερδυναμικό (V_0) δεν μπορεί να καθοριστεί, η συχνότητα των ηλεκτρικών εκκενώσεων συνήθως μετρείται, αντί να υπολογίζεται από τον παραπάνω τύπο [23]. Με τη βοήθεια ενός παλμογράφου καταγράφεται η μεταβολή της τάσης στο χώρο μεταξύ των

ηλεκτροδίων με το χρόνο (**Σχήμα 2.15a**). Η τάση στο χώρο ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια αυξάνεται συνεχώς (όσο γίνεται η φόρτιση του πυκνωτή), μέχρι την τάση εκκένωσης, όπου γίνεται διαρραγή του διηλεκτρικού (εκφόρτιση του πυκνωτή) και η τάση μειώνεται απότομα. Η μείωση της τάσης μπορεί να περιγραφεί από μια φθίνουσα ταλάντωση (**Σχήμα 2.15b**). Ακολουθεί μια μικρή χρονική περίοδος, κατά την οποία η τάση μειώνεται ελάχιστα, μέχρι να ξεκινήσει πάλι η αύξησή της. Αυτή η συμπεριφορά σχετίζεται με τη λειτουργία της πηγής υψηλής τάσης. Τα στάδια αυτά επαναλαμβάνονται περιοδικά και από το **Σχήμα 2.15a** μπορεί να εξαχθεί η συχνότητα των ηλεκτρικών εκκενώσεων [21].



Σχήμα 2.15: (a) Συχνότητα ηλεκτρικών εκκενώσεων και (b) φθίνουσα ταλάντωση της τάσης με το χρόνο.

Η διάταξη, όπως προαναφέρθηκε, μπορεί να προσομοιωθεί με ένα ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα RLC (**Σχήμα 2.11**). Η περίοδος (T) της φθίνουσας ταλάντωσης, που πραγματοποιείται και οφείλεται στην επαγωγή των καλωδίων που σχηματίζουν το κύκλωμα, δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$T = 2\pi\sqrt{LC}$$

όπου, L : η επαγωγή λόγω των καλωδίων.

Επίσης, υποθέτοντας ότι το κενό μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων (d) συμπεριφέρεται ως μία ηλεκτρική αντίσταση (R_s), υπολογίζεται η χρονοσταθερά απόσβεσης (τ) από τον τύπο:

$$\tau = \frac{2L}{R_s}$$

Η περίοδος της φθίνουσας ταλάντωσης μπορεί να υπολογιστεί και από τη συχνότητα που υπολογίστηκε γραφικά, αφού $f = 1/T$, και με τους παραπάνω τύπους να υπολογιστεί η πραγματική τιμή της αντίστασης (R) του κενού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων.

2.4 Ενεργειακή απόδοση και ρυθμός παραγωγής νανοσωματιδίων

Ένα απλό μοντέλο που περιγράφει την απώλεια μάζας από τα ηλεκτρόδια κατά τη διάρκεια της ηλεκτρικής εκκένωσης προτάθηκε από το Llewellyn Jones το 1950 [15]. Το μοντέλο αυτό χρησιμοποιεί την υπόθεση ότι ένα σταθερό ποσό της ενέργειας που καταναλώνεται κατά την ηλεκτρική εκκένωση, μεταφέρεται στα ηλεκτρόδια για την εξάτμιση του υλικού. Δεν λαμβάνονται υπόψη η ενέργεια για τη θέρμανση του αερίου από το πλάσμα και η ακτινοβολία της ηλεκτρικής εκκένωσης στο κενό χώρο, αλλά μόνο η ενέργεια που μεταφέρεται στα ηλεκτρόδια. Επίσης, υποτίθεται ότι η θερμοκρασία του ηλεκτροδίου στα θερμά σημεία δεν υπερβαίνει ποτέ το σημείο βρασμού του υλικού, από το οποίο αποτελείται, και ότι η θερμοκρασία του ηλεκτροδίου μακριά από τα θερμά σημεία είναι η θερμοκρασία δωματίου. Όλες αυτές οι παραδοχές οδηγούν στο παρακάτω ενεργειακό ισοζύγιο:

$$\begin{aligned} aE_s - \pi r^2 \sigma T_b^4 - 2\pi r t k(T_b - T) \\ = mC_{ps}(T_m - T) + m\Delta H_m + mC_{pl}(T_b - T_m) + m\Delta H_v \end{aligned}$$

Ο πρώτος όρος αντιπροσωπεύει το ποσό (a) της ενέργειας της ηλεκτρικής εκκένωσης, η οποία χρησιμοποιείται για τη θέρμανση των ηλεκτροδίων. Οι δύο όροι που ακολουθούν αντιπροσωπεύουν την απώλεια θερμότητας από τα θερμά σημεία μέσω της ακτινοβολίας και της μεταφοράς θερμότητας, αντίστοιχα. Οι όροι αυτοί εξισώνονται με την ενέργεια που απαιτείται, έτσι ώστε το υλικό από τη θερμοκρασία σταθερής κατάστασης (θερμοκρασία δωματίου) να φτάσει στη φάση εξάτμισης και αυτή εκφράζεται με τους παρακάτω όρους. Οι όροι αυτοί αντιπροσωπεύουν την ενέργεια που απαιτείται για τη θέρμανση του υλικού από τη θερμοκρασία σταθερής κατάστασης στο σημείο τήξεως και από το σημείο τήξεως στο σημείο βρασμού, αντίστοιχα [24].

Άρα, η απώλεια μάζας των ηλεκτροδίων ή η μάζα των παραγόμενων νανοσωματιδίων μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω σχέση [21]:

$$m = \frac{\frac{1}{2}C_e V_b^2 - bT_b^4 - gk(T_b - T)}{C_{ps}(T_m - T) + \Delta H_m + C_{pl}(T_b - T_m) + \Delta H_v}$$

όπου, m : η μάζα του εξατμιζόμενου υλικού (g)

$\frac{1}{2}C_e V_b^2$: η ωφέλιμη ενέργεια της ηλεκτρικής εκκένωσης (J)

C_e : η χωρητικότητα του κενού μεταξύ των ηλεκτροδίων (F)

V_b : η τάση διάσπασης (V)

bT_b^4 : η εκπεμπόμενη θερμότητα από τα θερμά σημεία μέσω ακτινοβολίας (J)

b : $b = A\sigma t = \pi r^2 \sigma t$ (JK^{-4})

A : η επιφάνεια των θερμών σημείων (m^2)

r : η ακτίνα των θερμών σημείων ή της ηλεκτρικής εκκένωσης (m)

σ : η σταθερά Stefan-Boltzmann ($5.67 \times 10^{-8} Js^{-1}m^{-2}K^{-4}$)

t : ο απαιτούμενος χρόνος για τη μεταφορά ενέργειας (s)

T_b : το σημείο ζέσεως (K)

$gk(T_b - T)$: η μεταφερόμενη θερμότητα από τα θερμά σημεία μέσω μεταφοράς θερμότητας (J)

g : $g = 2\sqrt{\pi A t} = 2\pi r t$ (ms), αν $\sqrt{r^2/Kt} \ll 1$

K : η θερμική διάχυση (m^2s^{-1})

k : η θερμική αγωγιμότητα ($Wm^{-1}K^{-1}$)

T : η θερμοκρασία σταθερής κατάστασης μακριά από τα θερμά σημεία (K)

$C_{ps}(T_m - T) + \Delta H_m$: η απαιτούμενη ενέργεια για τη θέρμανση του στερεού στο σημείο τήξεως (J)

C_{ps} : η μέση θερμική χωρητικότητα του στερεού ($Jg^{-1}K^{-1}$)

T_m : το σημείο τήξεως (K)

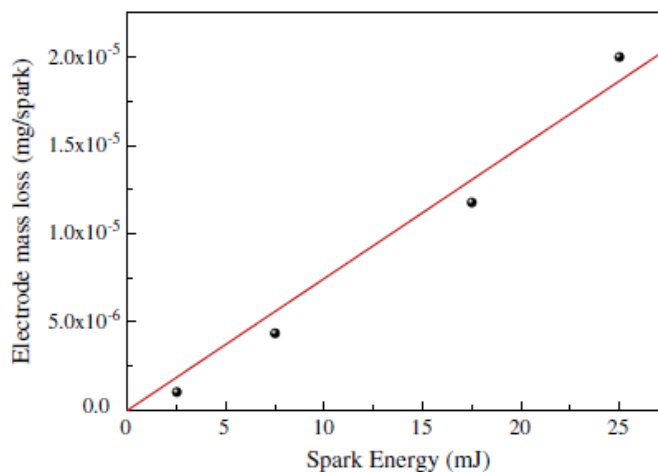
ΔH_m : η ενθαλπία τήξεως (Jg^{-1})

$C_{pl}(T_b - T_m) + \Delta H_v$: η απαιτούμενη ενέργεια για τη θέρμανση του υγρού στο σημείο ζέσεως (J)

C_{pl} : η μέση θερμική χωρητικότητα του υγρού ($Jg^{-1}K^{-1}$)

ΔH_v : η ενθαλπία εξάτμισης (Jg^{-1}).

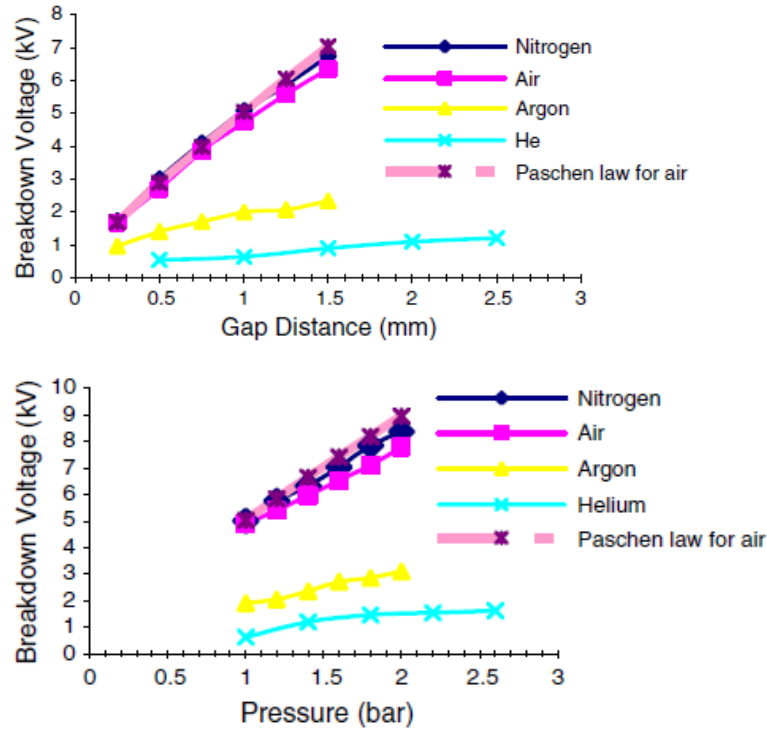
Η σχέση αυτή συσχετίζει την απώλεια μάζας των ηλεκτροδίων κατά την ηλεκτρική εκκένωση λόγω της εξάτμισης με τις φυσικές ιδιότητες των υλικών των ηλεκτροδίων, το οποίο θα αναλυθεί περαιτέρω στη συνέχεια [21]. Η απώλεια ενέργειας μέσω της ακτινοβολίας θεωρείται αμελητέα σε σχέση με την απώλεια ενέργειας μέσω της μεταφοράς θερμότητας. Επειδή τις περισσότερες φορές η διάρκεια των ηλεκτρικών εκκενώσεων είναι πάρα πολύ μικρή, η απώλεια ενέργειας λόγω της μεταφοράς θερμότητας θεωρείται και εκείνη αμελητέα σε σχέση με την ενέργεια της ηλεκτρικής εκκένωσης. Συνεπώς, η απώλεια μάζας των ηλεκτροδίων είναι ανάλογη με την ενέργεια της ηλεκτρικής εκκένωσης, όπως φαίνεται και από ένα παράδειγμα, που παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα, και το υλικό των ηλεκτροδίων είναι Au [24].



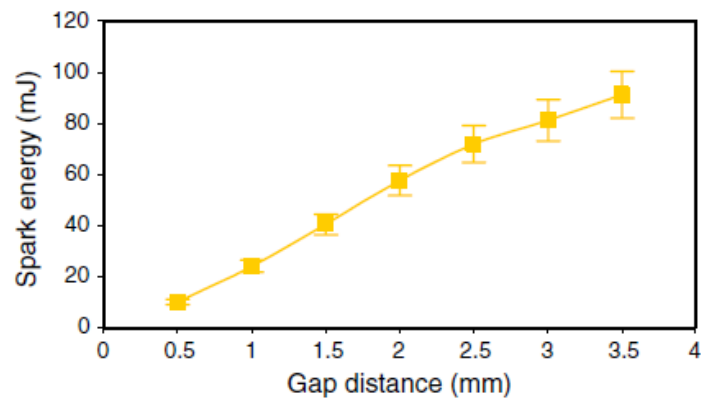
Σχήμα 2.16: Επίδραση της ενέργειας της ηλεκτρικής εκκένωσης στην απώλεια μάζας των ηλεκτροδίων ($C = 20$ nF, $d = 1$ mm, $Q = 0.8$ L/min, Ar). Δεδομένα από την αναφορά [24].

Η ενέργεια της ηλεκτρικής εκκένωσης, θεωρώντας ότι το υπερδυναμικό είναι πάρα πολύ μικρό, εξαρτάται από την τάση διάσπασης, η οποία μπορεί να θεωρηθεί ως τάση εκκένωσης. Η τάση διάσπασης ενός αερίου μονωτικού με τη σειρά της, όπως προκύπτει από το νόμο του Paschen που προαναφέρθηκε, εξαρτάται από δύο παραμέτρους, την πίεση του αερίου και την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων. Όσο αυξάνεται η απόσταση

μεταξύ των ηλεκτροδίων ή η πίεση του αερίου, αυξάνεται και η τάση διάσπασης, όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 2.17** για διάφορα αέρια μονωτικά [21].



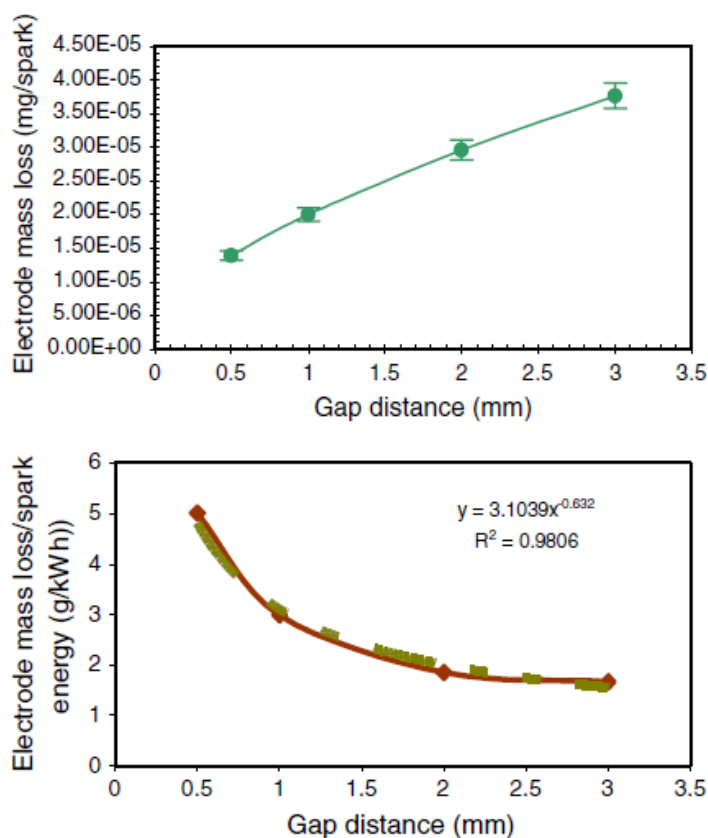
Σχήμα 2.17: Επίδραση (πάνω) της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων ($p = 1$ bar) και (κάτω) της πίεσης του αερίου μονωτικού ($d = 1$ mm) στην τάση διάσπασης. Δεδομένα από την αναφορά [21].



Σχήμα 2.18: Ενέργεια ηλεκτρικής εκκένωσης σε διάφορες τιμές απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων υπό τη διαβίβαση Ar. Δεδομένα από την αναφορά [21].

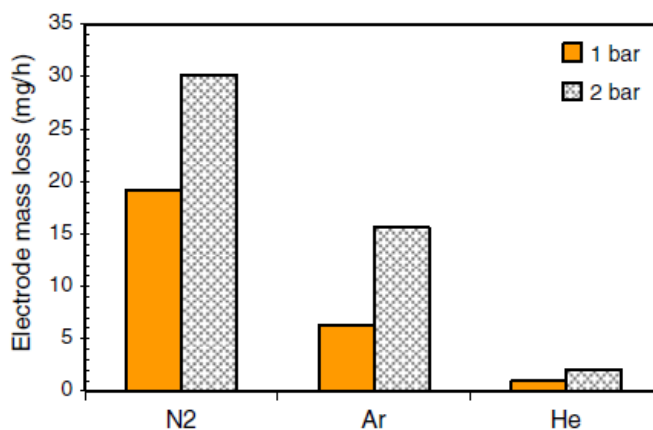
Ίδια είναι η επίδραση των δύο αυτών παραμέτρων και στην ενέργεια της ηλεκτρικής εκκένωσης. Στο **Σχήμα 2.18** δίνεται ως παράδειγμα η επίδραση της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων. Όπως φαίνεται, η ενέργεια που απαιτείται για την πραγματοποίηση της ηλεκτρικής εκκένωσης αυξάνεται με την αύξηση της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων.

Όπως φαίνεται στα σχήματα που ακολουθούν, όταν αυξάνεται η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων αυξάνεται και η απώλεια μάζας των ηλεκτροδίων, αλλά η απώλεια μάζας των ηλεκτροδίων ανά μονάδα ενέργειας μειώνεται. Όσο αυξάνεται η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων, είναι λογικό να απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια ηλεκτρικής εκκένωσης για την απώλεια ίδιας ποσότητας υλικού από τα ηλεκτρόδια, διότι αυτή κατανέμεται σε ένα μεγαλύτερο χώρο και ως εκ τούτου, το ωφέλιμο ποσό αυτής που χρησιμοποιείται για την εξάτμιση του υλικού των ηλεκτροδίων [21].



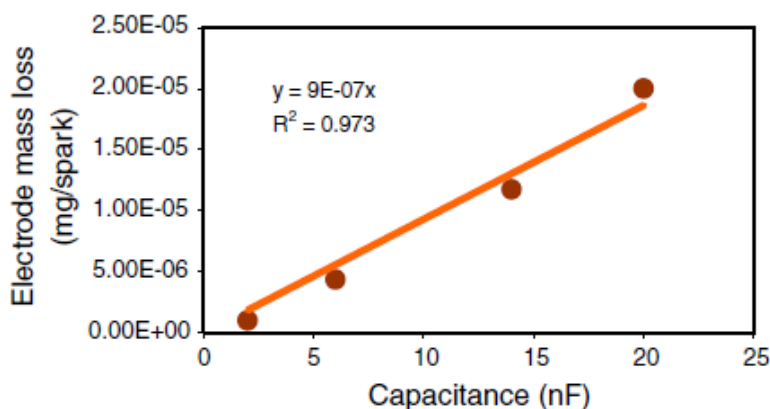
Σχήμα 2.19: Επίδραση της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων (**πάνω**) στην απώλεια μάζας των ηλεκτροδίων και (**κάτω**) στην απώλεια μάζας των ηλεκτροδίων ανά μονάδα ενέργειας της ηλεκτρικής εκκένωσης ($C = 20 \text{ nF}$, $f = 150 \text{ Hz}$, $Q = 0.8 \text{ L/min}$, Ar). Δεδομένα από την αναφορά [21].

Η απώλεια μάζας των ηλεκτροδίων αυξάνεται με την αύξηση της πίεσης του αερίου και εξαρτάται, επίσης, από το ποιο είναι το αέριο μονωτικό. Στο **Σχήμα 2.20** φαίνεται η επίδραση και των δύο αυτών παραμέτρων στην απώλεια μάζας ηλεκτροδίων Au παρουσία N₂, Ar και He, σε τιμές πίεσης 1 και 2 bar [21].



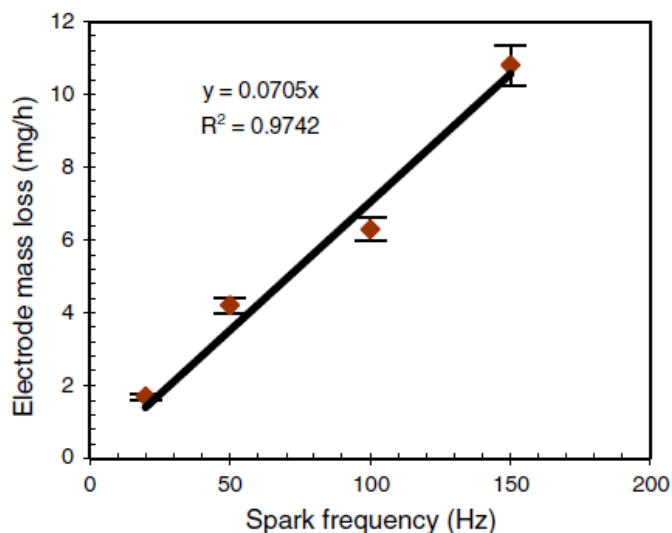
Σχήμα 2.20: Επίδραση του αερίου μονωτικού και της πίεσης του στην απώλεια μάζας των ηλεκτροδίων ($C = 20$ nF, $d = 1$ mm, $f = 100$ Hz, $Q = 0.8$ L/min). Δεδομένα από την αναφορά [21].

Η απώλεια μάζας από τα ηλεκτρόδια εξαρτάται και από άλλες παραμέτρους, όπως η χωρητικότητα του πυκνωτή, η συχνότητα των ηλεκτρικών εκκενώσεων και το υλικό των ηλεκτροδίων. Δεδομένου ότι η ενέργεια της ηλεκτρικής εκκένωσης είναι ανάλογη της χωρητικότητας του πυκνωτή, όπως προαναφέρθηκε, η απώλεια μάζας των ηλεκτροδίων είναι ανάλογη και με τη χωρητικότητα, όπως δείχνει και το ακόλουθο σχήμα [21].



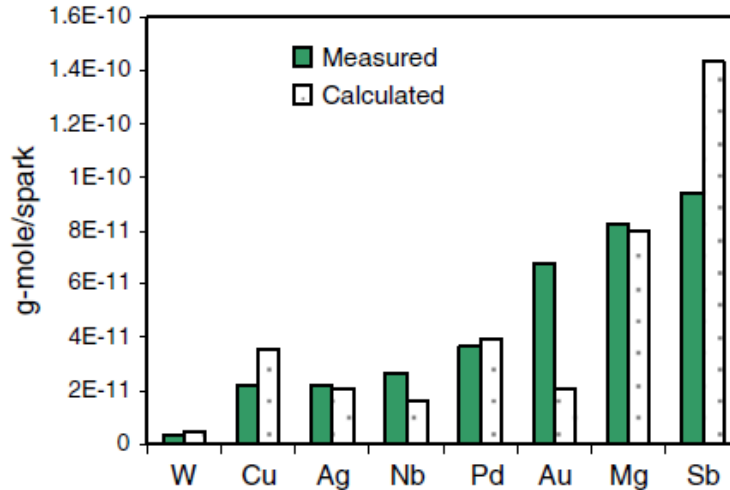
Σχήμα 2.21: Επίδραση της χωρητικότητας του πυκνωτή στην απώλεια μάζας των ηλεκτροδίων ($d = 1$ mm, $f = 150$ Hz, $Q = 0.8$ L/min, Ar). Δεδομένα από την αναφορά [21].

Ανάλογη επίδραση στην απώλεια μάζας των ηλεκτροδίων έχει και η συχνότητα (**Σχήμα 2.22**). Η ενέργεια της ηλεκτρικής εκκένωσης είναι ανεξάρτητη της συχνότητας, αλλά αυξάνοντας τη συχνότητα των ηλεκτρικών εκκενώσεων, δηλαδή λαμβάνοντας χώρα περισσότερες, αυξάνεται και η απώλεια μάζας των ηλεκτροδίων [21].



Σχήμα 2.22: Επίδραση της συχνότητας των ηλεκτρικών εκκενώσεων στην απώλεια μάζας των ηλεκτροδίων ($C = 20 \text{ nF}$, $d = 1 \text{ mm}$, $Q = 0.8 \text{ L/min}$, Ar). Δεδομένα από την αναφορά [21].

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ένα ποσό της ενέργειας της ηλεκτρικής εκκένωσης μετατρέπεται σε θερμική ενέργεια, η οποία προκαλεί τοπική εξάτμιση του υλικού των ηλεκτροδίων. Συνεπώς, η απώλεια μάζας των ηλεκτροδίων εξαρτάται από τις φυσικές ιδιότητες του υλικού των ηλεκτροδίων και κυρίως από τις θερμικές ιδιότητές του, όπως το σημείο βρασμού και η ενθαλπία εξάτμισης. Μελέτες για την απώλεια μάζας σε ηλεκτρόδια διάφορων υλικών (**Σχήμα 2.23**) δείχνουν ότι τα υλικά που έχουν μεγαλύτερη ενθαλπία εξάτμισης (π.χ. το W), είναι περισσότερο ανθεκτικά στην ηλεκτρική εκκένωση και παρουσιάζουν τη μικρότερη απώλεια μάζας. Στο **Σχήμα 2.23** παρουσιάζονται η απώλεια μάζας που μετρήθηκε πειραματικά και η απώλεια μάζας που υπολογίστηκε από το μοντέλο Llewellyn Jones [21].



Σχήμα 2.23: Απώλεια μάζας ηλεκτροδίων διαφορετικών υλικών ($C = 20 \text{ nF}$, $d = 1 \text{ mm}$, $f = 100 \text{ Hz}$, $Q = 0.8 \text{ L/min}$). Δεδομένα από την αναφορά [21].

Επιπλέον, προαναφέρθηκε ότι η θερμική ενέργεια μέσω της μεταφοράς θερμότητας παίζει σημαντικότερο ρόλο σε σχέση με τη θερμική ενέργεια μέσω της ακτινοβολίας. Τα υλικά με μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα, λόγω του ότι μπορούν ευκολότερα να επανέλθουν στη θερμοκρασία του αερίου, εξατμίζονται δυσκολότερα, άρα έχουν και μικρότερη απώλεια μάζας [33].

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται συνοπτικά η επίδραση των παραμέτρων που προαναφέρθηκαν στην απώλεια μάζας των ηλεκτροδίων.

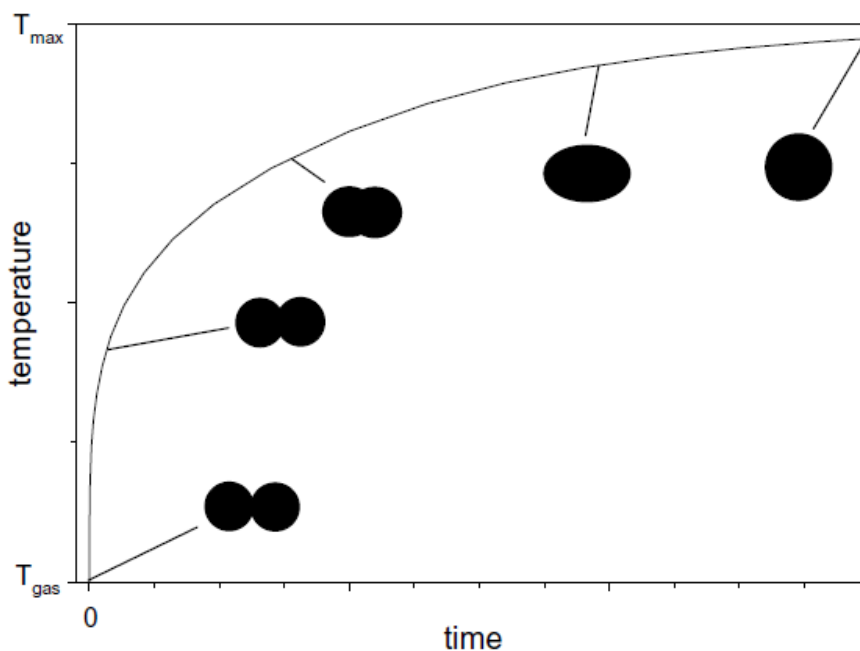
Πίνακας 2.1: Επίδραση διάφορων παραμέτρων στην απώλεια μάζας των ηλεκτροδίων.

↑ ενέργεια ηλεκτρικής εκκένωσης	↑ απώλεια μάζας ηλεκτροδίων
↑ απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων	↑ απώλεια μάζας ηλεκτροδίων
	↓ απώλεια μάζας ηλεκτροδίων/μονάδα ενέργειας ηλεκτρικής εκκένωσης
↑ πίεση αερίου μονωτικού	↑ απώλεια μάζας ηλεκτροδίων
↑ χωρητικότητα πυκνωτή	↑ απώλεια μάζας ηλεκτροδίων
↑ συχνότητα ηλεκτρικών εκκενώσεων	↑ απώλεια μάζας ηλεκτροδίων
↑ ενθαλπία εξάτμισης υλικού ηλεκτροδίου	↓ απώλεια μάζας ηλεκτροδίου
↑ θερμική αγωγιμότητα υλικού ηλεκτροδίου	↓ απώλεια μάζας ηλεκτροδίου

2.5 Σχηματισμός σωματιδίων και συσσωμάτωση

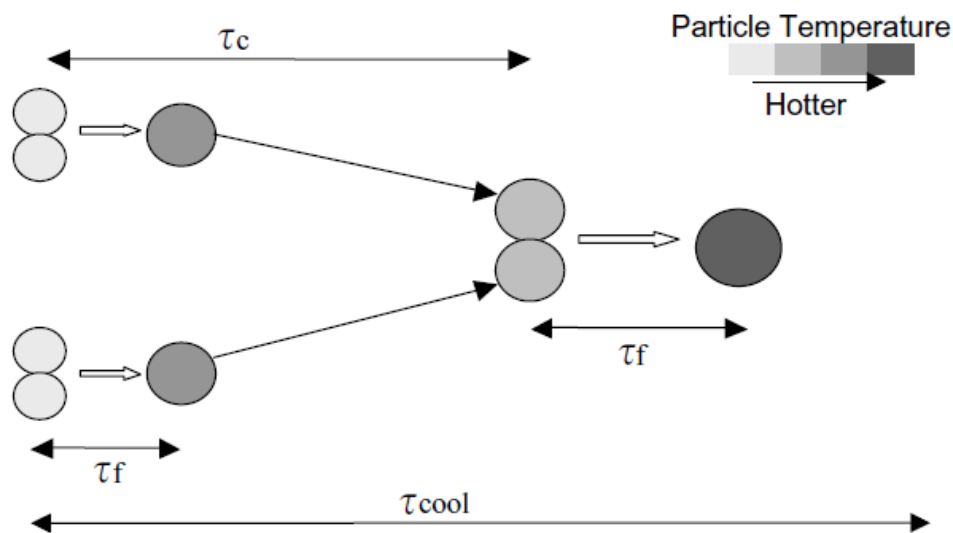
Το εξατμισμένο υλικό των δύο ηλεκτροδίων, η ποσότητα του οποίου εξαρτάται από τους παράγοντες που αναλύθηκαν παραπάνω, με τη μορφή νέφους, δημιουργείται στον κενό χώρο μεταξύ των ηλεκτροδίων. Στο νέφος αυτό η περιεκτικότητα των πρωτογενών σωματιδίων του υλικού των ηλεκτροδίων είναι μεγάλη, ενώ το μέγεθος τους ποικίλει ανάλογα με το υλικό των ηλεκτροδίων και τις συνθήκες της ηλεκτρικής εκκένωσης [21].

Λόγω της υψηλής συγκέντρωσης των πρωτογενών σωματιδίων στο χώρο αυτό, αυτά συγκρούονται, με αποτέλεσμα τη μερική ή και την πλήρη συνένωση τους. Στην αρχή, η θερμοκρασία των πρωτογενών σωματιδίων είναι αρκετά υψηλή (T_{max}), έτσι ώστε να συνενωθούν πλήρως και να σχηματίσουν σφαιρικά σωματίδια. Έπειτα, η θερμοκρασία τους μειώνεται και η χαμηλότερη θερμοκρασία που μπορεί να έχουν είναι η θερμοκρασία του αερίου (T_{gas}). Αν η θερμοκρασία των σωματιδίων είναι ίδια με τη θερμοκρασία του αερίου, τα σωματίδια απλά θα ενωθούν το ένα με το άλλο. Στο **Σχήμα 2.24** φαίνονται η μεταβολή της θερμοκρασίας και του σχήματος των σωματιδίων κατά τη διάρκεια της ανάπτυξής τους [21,23].



Σχήμα 2.24: Η αλλαγή της θερμοκρασίας και του σχήματος των σωματιδίων κατά τη διάρκεια της ανάπτυξής τους.

Η συνένωση των πρωτογενών σωματιδίων προκαλεί έκλυση θερμότητας λόγω της μείωσης της ελεύθερης ενέργειας. Αν ο χρόνος μεταξύ των συγκρούσεων (τ_c) είναι μικρότερος από το χρόνο ψύξης (τ_{cool}) των πρωτογενών σωματιδίων (λόγω της διαβίβασης του ψυχρού αερίου), τότε η θερμοκρασία διατηρείται σε τιμές που συνεχίζεται να ευνοείται η πλήρης συνένωση μεταξύ των σωματιδίων σε νέα σφαιρικά σωματίδια, ενώ σε αντίθετη περίπτωση η θερμοκρασία μειώνεται και η συνένωση μεταξύ των σωματιδίων δεν είναι πλήρης (Σχήμα 2.24). Στο Σχήμα 2.25 παρουσιάζονται τα αρχικά στάδια του σχηματισμού των σωματιδίων. Τα σωματίδια συνενώνονται καθώς συγκρούονται, εφόσον ο χρόνος συνένωσης (τ_f) είναι μικρότερος από το χρόνο σύγκρουσης (τ_c), θερμαίνονται (όπως αναφέρεται παραπάνω λόγω της έκλυσης θερμότητας από τη μείωση της ελεύθερης ενέργειας) και έπειτα ψύχονται (λόγω της διαβίβασης του ψυχρού αερίου). Η θερμοκρασία των σωματιδίων σε αυτή τη διαδικασία επισημαίνεται από την ένταση του χρώματος τους σύμφωνα με τον χρωματικό κώδικα στο πάνω δεξιά τμήμα του Σχήματος 2.25. Έπειτα, συγκρούονται πάλι και τα στάδια που αναφέρθηκαν επαναλαμβάνονται ωστόσο ο χρόνος ψύξης (τ_{cool}) να μην είναι μεγαλύτερος από το χρόνο σύγκρουσης (τ_c) [21,23].



Σχήμα 2.25: Σύγκρουση, συνένωση και ψύξη κατά τα πρώτα στάδια της ανάπτυξης των σωματιδίων.

Ο σχηματισμός συσσωματωμάτων (μη σφαιρικά σωματίδια) ευνοείται όταν ο χρόνος μεταξύ των συγκρούσεων (τ_c) των πρωτογενών σωματιδίων είναι μεγαλύτερος από το

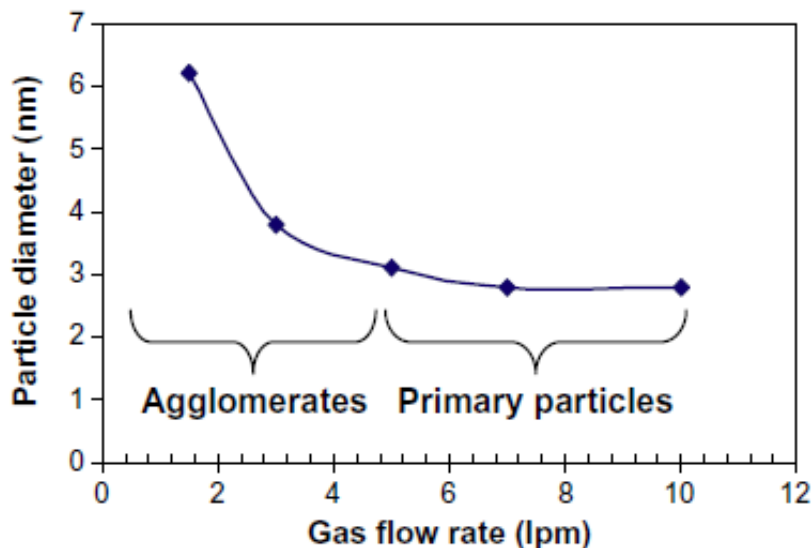
χρόνο ψύξης (τ_{cool}) των σωματιδίων μετά από μία σύγκρουση. Σε αυτή την περίπτωση η θερμοκρασία μειώνεται και σύμφωνα με το **Σχήμα 2.24** η συνένωση των σωματιδίων δεν είναι πλήρης. Στις διατάξεις όπου το αέριο απομακρύνει τα σωματίδια από το χώρο μεταξύ των ηλεκτροδίων, η ψύξη των σωματιδίων είναι πολύ γρήγορη, και συνεπώς ευνοείται ο σχηματισμός συσσωματωμάτων [21,23,34].

2.6 Μέγεθος σωματιδίων και παράμετροι που το επηρεάζουν

Το μέγεθος των σωματιδίων ορίστηκε από τους Koch και Friedlander [35] ως η διάμετρος των σωματιδίων που σχηματίζονται όταν ο χρόνος σύγκρουσης (τ_c) είναι ίσος με το χρόνο συνένωσης (τ_f) και μεγαλύτερος από το χρόνο ψύξης (τ_{cool}), όταν δηλαδή ευνοείται ο σχηματισμός συσσωματωμάτων. Με άλλα λόγια η διάμετρος των σωματιδίων ορίζεται ως το μέγεθος των μεγαλύτερων συνενωμένων σωματιδίων [24].

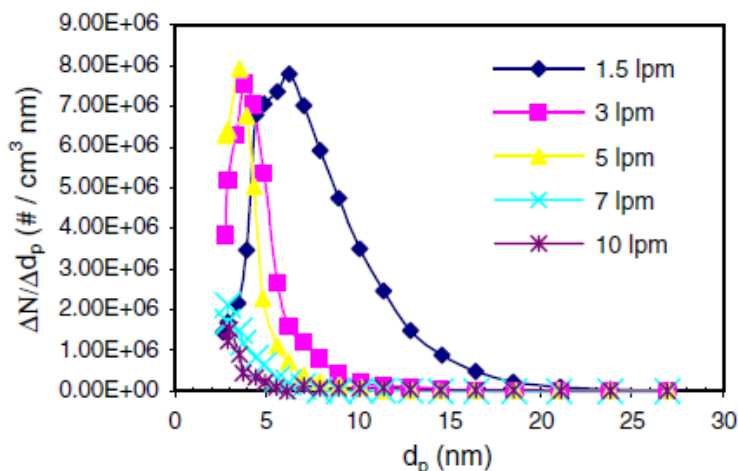
Συνήθως, σχηματίζονται συσσωματώματα, στα οποία τα πρωτογενή σωματίδια ενώνονται μεταξύ τους με δυνάμεις van der Waals. Αυτό συμβαίνει επειδή το μεγαλύτερο μέρος της συσσωμάτωσης λαμβάνει χώρα στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος αερίου, όπου είναι πολύ δύσκολο να γίνει συνένωση. Τη συσσωμάτωση ευνοούν, επίσης, η οξείδωση της επιφάνειας των σωματιδίων που ενδεχομένως να συμβαίνει και οι πιθανές προσροφημένες, είτε φυσικά είτε χημικά, προσμίξεις στα σωματίδια, διότι εμποδίζουν την άμεση επαφή τους. Από όλα αυτά γίνεται κατανοητό ότι είναι δύσκολο ή ακόμα και αδύνατον να προσδιοριστεί η «πραγματική» διάμετρος των σωματιδίων που εν τέλει σχηματίζονται [24].

Αντιθέτως, εύκολα θα μπορούσε να προσδιοριστεί η «πραγματική» διάμετρος των σχηματιζόμενων σωματιδίων, αν η διαδικασία ανάπτυξής τους σταματούσε στα αρχικά στάδια, όπου ο χρόνος συνένωσης (τ_f) είναι μικρότερος από το χρόνο σύγκρουσης (τ_c), όταν δηλαδή σε κάθε σύγκρουση πραγματοποιείται πλήρης συνένωση τους. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί, αν ο ρυθμός ροής του αερίου μονωτικού είναι υψηλός, όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 2.26**, ενώ σωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου σχηματίζονται στην αντίθετη περίπτωση. Για ρυθμούς ροής του αερίου μονωτικού μεγαλύτερους από 5 L/min, το μέγεθος των σωματιδίων παραμένει σχεδόν αμετάβλητο [21,24].



Σχήμα 2.26: Επίδραση του ρυθμού ροής του αέριου μονωτικού στο σχηματισμό των σωματιδίων Au ($C = 5 \text{ nF}$, $d = 0.5 \text{ mm}$, $f = 10 \text{ Hz}$, Ar). Δεδομένα από την αναφορά [21].

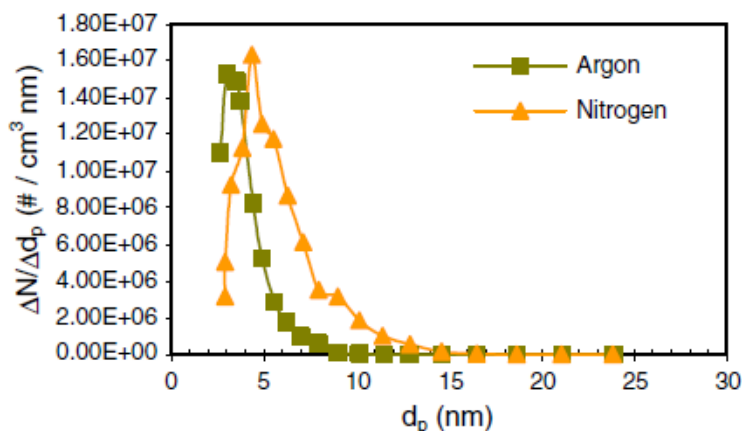
Η επίδραση του ρυθμού ροής του αέριου μονωτικού στο σχηματισμό των σωματιδίων φαίνεται και από την κατανομή του μεγέθους των σχηματιζόμενων σωματιδίων σε διαφορετικούς ρυθμούς ροής του αερίου (**Σχήμα 2.27**). Σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους με μεγαλύτερη κατανομή ως προς το μέγεθος παράγονται σε χαμηλή ροή του αερίου μονωτικού [18,21,24].



Σχήμα 2.27: Επίδραση του ρυθμού ροής του αέριου μονωτικού στην κατανομή του μεγέθους των σχηματιζόμενων σωματιδίων ($C = 5 \text{ nF}$, $d = 0.5 \text{ mm}$, $f = 10 \text{ Hz}$, Ar). “lpm”, λίτρα ανά λεπτό. Ο άξονας y δίνει την αριθμητική συγκέντρωση των διαφορετικού μεγέθους σωματιδίων ανά μονάδα όγκου αερολύματος. Δεδομένα από την αναφορά [21].

Όσον αφορά την πίεση του αέριου μονωτικού, από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι δεν έχει μεγάλη επίδραση στο μέγεθος των παραγόμενων σωματιδίων. Η αύξηση της πίεσης του αερίου, αυξάνει την τάση διάσπασης και κατ' επέκταση την ενέργεια της ηλεκτρικής εκκένωσης και τη συγκέντρωση των πρωτογενών σωματιδίων. Αυτό ευνοεί το σχηματισμό σωματιδίων μεγαλύτερου μεγέθους. Την επίδραση αυτή την αντισταθμίζει η μείωση του χρόνου ψύξης λόγω της αύξησης της πίεσης του αερίου, η οποία έχει τα αντίθετα αποτελέσματα. Τελικά, η πίεση του αερίου δεν παίζει σημαντικό ρόλο στο μέγεθος των σχηματιζόμενων σωματιδίων [21].

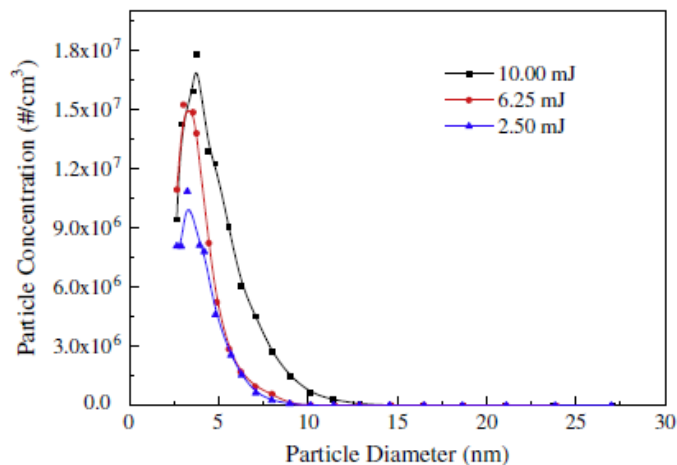
Το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζεται, επίσης, από το χρησιμοποιούμενο αέριο μονωτικό. Για παράδειγμα, τα σωματίδια που παρήχθησαν παρουσία N_2 είχαν μεγαλύτερη μέση διάμετρο από τα σωματίδια που παρήχθησαν παρουσία Ar (**Σχήμα 2.28**). Το διαφορετικό μέγεθος των σωματιδίων στα δύο αυτά αέρια, οφείλεται στη διαφορετική τάση διάσπασης τους. Το N_2 έχει υψηλότερη τάση διάσπασης, η οποία συνεπάγεται την παραγωγή σωματιδίων μεγαλύτερου μεγέθους, όπως αναλυτικά εξηγήθηκε στην προηγούμενη παράγραφο [21].



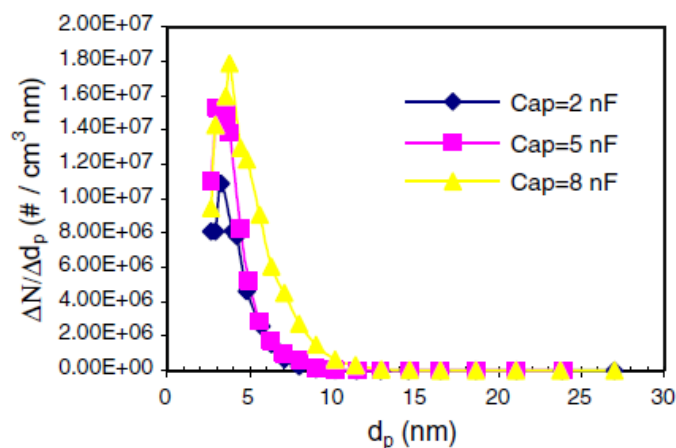
Σχήμα 2.28: Επίδραση του αέριου μονωτικού στην κατανομή του μεγέθους των σχηματιζόμενων σωματιδίων ($C = 5 \text{ nF}$, $d = 1 \text{ mm}$, $f = 10 \text{ Hz}$, $Q = 10 \text{ L/min}$). Ο άξονας y δίνει την αριθμητική συγκέντρωση των διαφορετικού μεγέθους σωματιδίων ανά μονάδα όγκου αερολύματος. Δεδομένα από την αναφορά [21].

Η ενέργεια της ηλεκτρικής εκκένωσης επηρεάζει τη συγκέντρωση των πρωτογενών σωματιδίων και καθορίζει το μέγεθος αυτών. Κατ' επέκταση επηρεάζει και το μέγεθος των σωματιδίων που τελικά σχηματίζονται. Όσο αυξάνεται η ενέργεια της ηλεκτρικής

εκκένωσης, αυξάνεται και η κατανομή του μεγέθους των πρωτογενών σωματιδίων, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 2.29** [24].



Σχήμα 2.29: Επίδραση της ενέργειας της ηλεκτρικής εκκένωσης στην κατανομή του μεγέθους των πρωτογενών σωματιδίων ($d = 1 \text{ mm}$, $f = 10 \text{ Hz}$, $Q = 10 \text{ L/min}$, Ar). Ο άξονας y δίνει την αριθμητική συγκέντρωση των διαφορετικού μεγέθους σωματιδίων ανά μονάδα όγκου αερολύματος. Δεδομένα από την αναφορά [24].

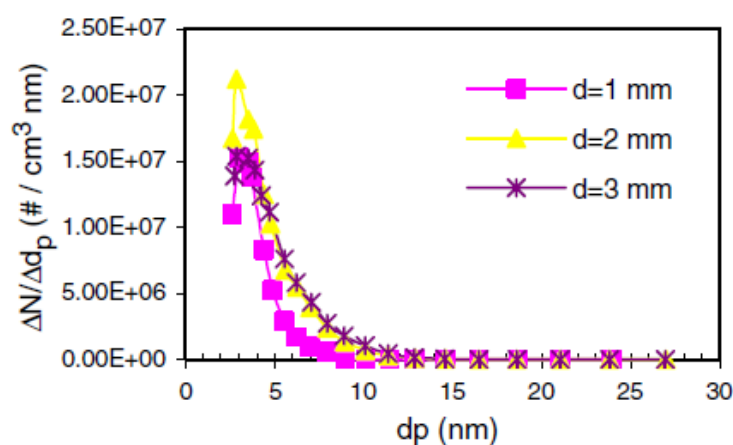


Σχήμα 2.30: Επίδραση της χωρητικότητας του πυκνωτή στην κατανομή του μεγέθους των σχηματιζόμενων σωματιδίων ($C = 5 \text{ nF}$, $f = 10 \text{ Hz}$, $Q = 10 \text{ L/min}$, Ar). Ο άξονας y δίνει την αριθμητική συγκέντρωση των διαφορετικού μεγέθους σωματιδίων ανά μονάδα όγκου αερολύματος. Δεδομένα από την αναφορά [21].

Την ίδια επίδραση έχει και η χωρητικότητα του πυκνωτή στην κατανομή του μεγέθους των σχηματιζόμενων σωματιδίων (**Σχήμα 2.30**). Αυξανόμενης της χωρητικότητας του πυκνωτή, αυξάνεται η μέση διάμετρος κατανομής του μεγέθους των σχηματιζόμενων

σωματιδίων. Αυτό είναι λογικό, αφού αυξάνοντας τη χωρητικότητα, αυξάνεται η ενέργεια της ηλεκτρικής εκκένωσης και κατά συνέπεια αυξάνεται η συγκέντρωση των πρωτογενών σωματιδίων [21,23].

Στο **Σχήμα 2.31** παρουσιάζεται η κατανομή του μεγέθους των σχηματιζόμενων σωματιδίων σε διαφορετικές τιμές απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων. Όσο αυξάνεται η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων, το νέφος των πρωτογενών σωματιδίων είναι πολύ περισσότερο, γιατί αυξάνεται ο διαθέσιμος χώρος, και αυξάνεται η μέση διάμετρος της κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων που προκύπτουν [21].

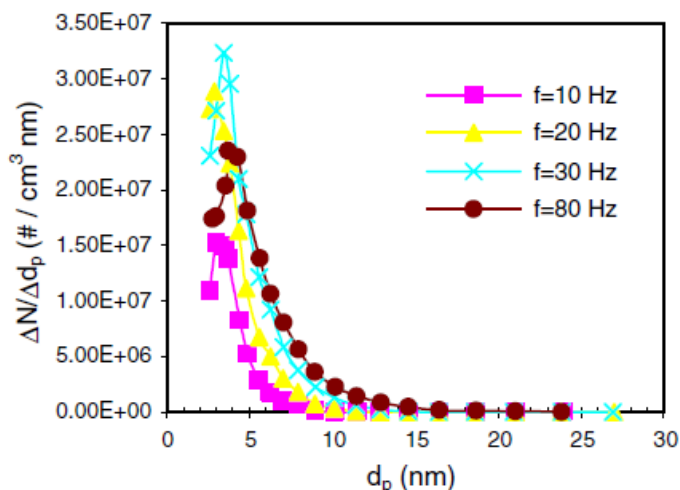


Σχήμα 2.31: Επίδραση του κενού μεταξύ των ηλεκτροδίων στην κατανομή του μεγέθους των σχηματιζόμενων σωματιδίων ($C = 5 \text{ nF}$, $f = 10 \text{ Hz}$, $Q = 10 \text{ L/min}$, Ar). Ο άξονας y δίνει την αριθμητική συγκέντρωση των διαφορετικού μεγέθους σωματιδίων ανά μονάδα όγκου αερολύματος. Δεδομένα από την αναφορά [21].

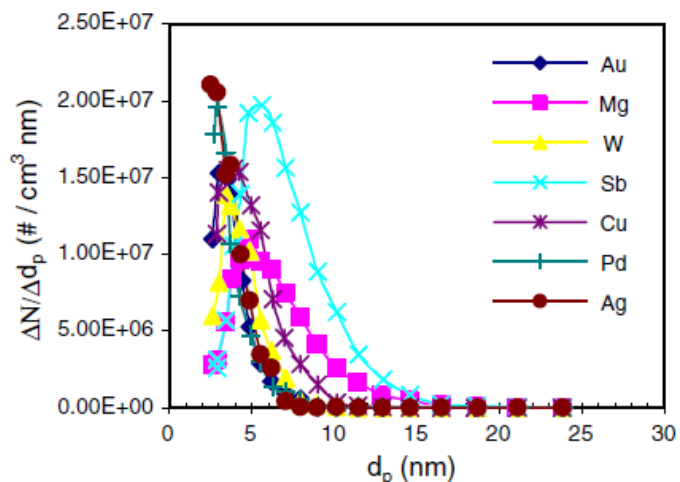
Στο **Σχήμα 2.32** φαίνεται η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων σε διαφορετικές συχνότητες ηλεκτρικής εκκένωσης. Αυξανόμενη της συχνότητας της ηλεκτρικής εκκένωσης, η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων γίνεται πιο ευρεία, εννοείται δηλαδή η συσσωμάτωση και ο σχηματισμός μεγαλύτερων σωματιδίων [21].

Επίδραση στη μέση διάμετρο των σωματιδίων που σχηματίζονται καθώς και στην κατανομή του μεγέθους τους, όπως θα ήταν αναμενόμενο, έχει και το υλικό των ηλεκτροδίων. Όπως προαναφέρθηκε, ο σχηματισμός των σωματιδίων επηρεάζεται κυρίως από τις θερμικές ιδιότητες του υλικού, από το οποίο αποτελούνται τα ηλεκτρόδια. Στο **Σχήμα 2.33** παρουσιάζεται η κατανομή του μεγέθους σωματιδίων διαφορετικών υλικών,

από το οποίο είναι ολοφάνερη η μεγάλη εξάρτηση του μεγέθους των παραγόμενων σωματιδίων από το υλικό των ηλεκτροδίων [21].



Σχήμα 2.32: Επίδραση της συχνότητας της ηλεκτρικής εκκένωσης στην κατανομή του μεγέθους των σχηματιζόμενων σωματιδίων ($C = 5 \text{ nF}$, $d = 1 \text{ mm}$, $Q = 10 \text{ L/min}$, Ar). Ο άξονας y δίνει την αριθμητική συγκέντρωση των διαφορετικού μεγέθους σωματιδίων ανά μονάδα όγκου αερολύματος. Δεδομένα από την αναφορά [21].



Σχήμα 2.33: Επίδραση του υλικού των ηλεκτροδίων στην κατανομή του μεγέθους των σχηματιζόμενων σωματιδίων ($C = 5 \text{ nF}$, $d = 1 \text{ mm}$, $f = 10 \text{ Hz}$, $Q = 10 \text{ L/min}$, Ar). Ο άξονας y δίνει την αριθμητική συγκέντρωση των διαφορετικού μεγέθους σωματιδίων ανά μονάδα όγκου αερολύματος. Δεδομένα από την αναφορά [21].

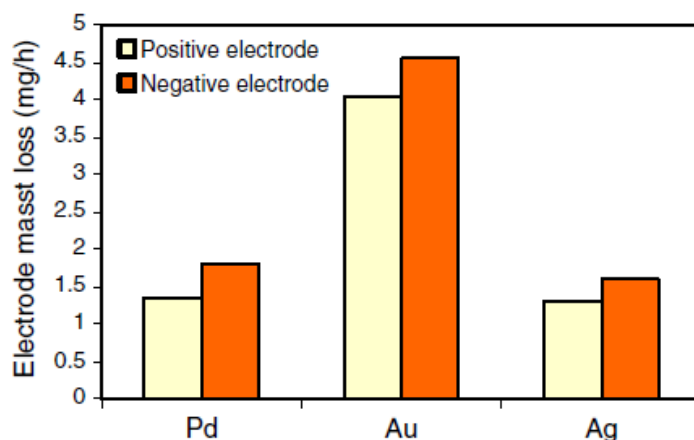
Στον **Πίνακα 2.2** γίνεται συνοπτική παρουσίαση της επίδρασης των παραμέτρων που προαναφέρθηκαν στο μέγεθος των σχηματιζόμενων σωματιδίων.

Πίνακας 2.2: Επίδραση διάφορων παραμέτρων στο μέγεθος των σχηματιζόμενων σωματιδίων.

↑ ρυθμός ροής αέριου μονωτικού	↓ μέγεθος σωματιδίων
↑ πίεση αέριου μονωτικού	- μέγεθος σωματιδίων
αέριο μονωτικό ↑ τάση διάσπασης	↑ μέγεθος σωματιδίων
↑ ενέργεια ηλεκτρικής εκκένωσης	↑ μέγεθος σωματιδίων
↑ χωρητικότητα πυκνωτή	↑ μέγεθος σωματιδίων
↑ κενό μεταξύ των ηλεκτροδίων	↑ μέγεθος σωματιδίων
↑ συχνότητα ηλεκτρικών εκκενώσεων	↑ μέγεθος σωματιδίων

2.7 Απώλεια μάζας ηλεκτροδίου και φορτισμένα σωματίδια

Η διάβρωση του ηλεκτροδίου που είναι συνδεδεμένο στον αρνητικό πόλο της πηγής (κάθοδος) είναι πιο έντονη σε σχέση με του ηλεκτροδίου που είναι συνδεδεμένο ως άνοδος (+). Στο **Σχήμα 2.34** παρουσιάζεται η απώλεια μάζας, χωριστά για την άνοδο και την κάθοδο, για τρία διαφορετικά υλικά. Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται ότι η απώλεια μάζας από την κάθοδο είναι μεγαλύτερη από την απώλεια μάζας από την άνοδο. Αυτό συμβαίνει γιατί σε αυτή προσκρούουν τα θετικά φορτισμένα ιόντα, που είναι μεγαλύτερα και μεταφέρουν περισσότερη ενέργεια από τα ηλεκτρόνια που προσκρούουν στην άνοδο [21].



Σχήμα 2.34: Απώλεια μάζας από την κάθοδο και την άνοδο για τρία υλικά ηλεκτροδίων (Au, Ag και Pd, C = 20 nF, d = 1 mm, f = 120 Hz, Q = 1 L/min, Ar). Ο άξονας y δίνει την απώλεια μάζας ανά ώρα. Δεδομένα από την αναφορά [21].

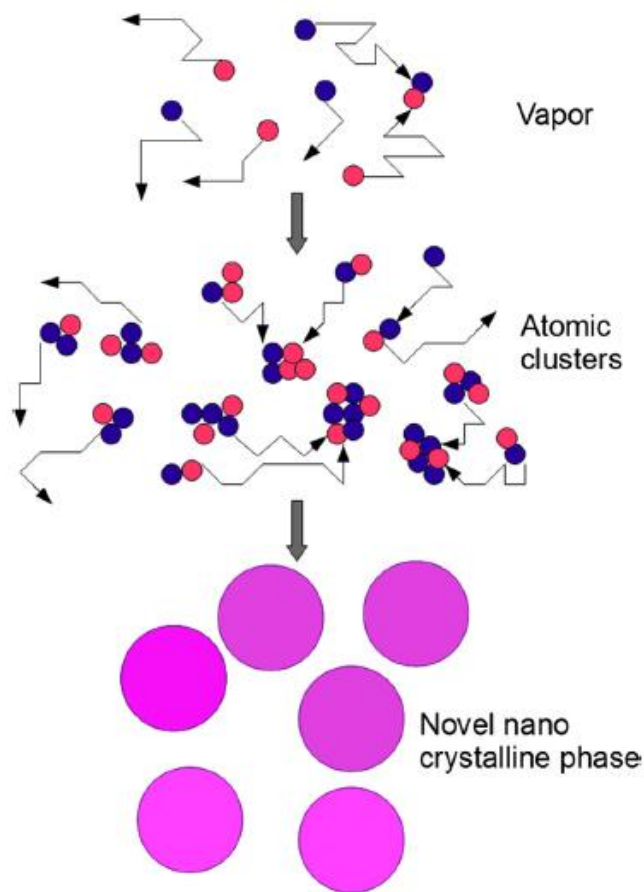
Η διαφορά της απώλειας μάζας από τα δύο ηλεκτρόδια, όταν χρησιμοποιούνται οι κλασικές διατάξεις ηλεκτρικής εκκένωσης, αντισταθμίζεται από την αλλαγή της πολικότητας που συμβαίνει κατά την ηλεκτρική εκκένωση. Η τάση εκκένωσης εκτελεί μία φθίνουσα ταλάντωση λόγω της επαγωγής των καλωδίων της διάταξης (**Σχήμα 2.15b**) και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή της πολικότητάς της για πάρα πολύ μικρά χρονικά διαστήματα. Συνεπώς, τα δύο ηλεκτρόδια δρουν εκ περιτροπής ως άνοδος και κάθοδος. Αυτή η αναστροφή της τάσης εκκένωσης είναι σε πολλές περιπτώσεις επιθυμητή, για παράδειγμα στην παραγωγή μεικτών σωματιδίων, όπως θα αναφερθεί παρακάτω [23,24].

Τα σωματίδια που παράγονται με ηλεκτρική εκκένωση είναι αναμενόμενο να είναι φορτισμένα, αφού το πλάσμα, στο οποίο λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός τους, είναι ένα περιβάλλον που περιέχει ηλεκτρόνια και ιόντα. Η συγκέντρωση των αρνητικών σωματιδίων είναι υψηλότερη από αυτή των θετικών σωματιδίων [21]. Η υψηλή ικανότητα φόρτισης πολύ μικρών σωματιδίων, επειδή εκθέτονται σε ηλεκτρόνια και θετικά φορτισμένα ιόντα υπό υψηλή θερμοκρασία, παρέχει τη δυνατότητα παραγωγής μέσω ηλεκτρικής εκκένωσης πολύ μικρών φορτισμένων σωματιδίων [24].

2.8 Παραγωγή μεικτών σωματιδίων

Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή, με την ηλεκτρική εκκένωση υπάρχει η δυνατότητα παραγωγής μεικτών σωματιδίων αναμίξιμων υλικών ή ακόμα και υλικών τα οποία μακροσκοπικά δεν είναι αναμίξιμα. Ο μηχανισμός εξάτμισης-συμπύκνωσης, στον οποίο η μέθοδος στηρίζεται, είναι αυτός που την καθιστά κατάλληλη για το σκοπό αυτό [36,37].

Η συμπύκνωση του νέφους ατμών κάθε ηλεκτρικής εκκένωσης μπορεί να θεωρηθεί ότι λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία δωματίου, γιατί αυτό ψύχεται ακαριαία από το αέριο. Η πολύ γρήγορη ψύξη του νέφους, σε συνδυασμό με τη μεγάλη περιεκτικότητα σε σωματίδια από το υλικό των ηλεκτροδίων, έχουν ως αποτέλεσμα κάθε σύγκρουση που λαμβάνει χώρα (ατόμου-ατόμου, ατόμου-σωματιδίου, σωματιδίου-σωματιδίου) να οδηγεί σε συνένωση (**Σχήμα 2.35**) [24].

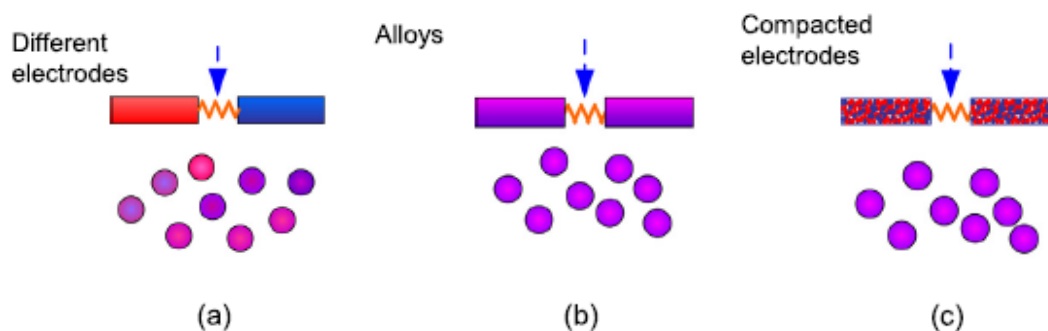


Σχήμα 2.35: Απεικόνιση του μοντέλου ανάπτυξης μεικτών σωματιδίων με ηλεκτρική εκκένωση (τα χρώματα μπλε και κόκκινο συμβολίζουν δύο διαφορετικά υλικά).

Η συνένωση αυτή, η οποία πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου, δεν εξαρτάται από το υλικό. Επίσης, τα περισσότερα σωματίδια των μετάλλων κατά τη συμπύκνωσή τους δεν περνάνε από την υγρή φάση. Αυτά τα δύο τελευταία δεδομένα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ο σχηματισμός των σωματιδίων είναι τελείως ανεξάρτητος από το σημείο τήξεως και εν μέρει ανεξάρτητος από το σημείο ζέσεως και συνεπώς, είναι προφανής η δυνατότητα ανάμειξης υλικών με την μέθοδο ηλεκτρικής εκκένωσης [24].

Ο ευκολότερος τρόπος για την παραγωγή μεικτών σωματιδίων είναι η χρήση ηλεκτροδίων δύο διαφορετικών υλικών Α και Β (**Σχήμα 2.36(a)**). Σε αυτή την περίπτωση προκύπτουν μεικτά σωματίδια όλων των αναλογιών από το καθαρό υλικό Α ως το καθαρό υλικό Β. Αν υπάρχουν κράματα των υλικών Α και Β, δηλαδή εάν τα υλικά είναι αναμίξιμα, μπορούν αυτά να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια (**Σχήμα 2.36(b)**). Στην περίπτωση αυτή η σύσταση των μεικτών σωματιδίων αντιστοιχεί στη σύσταση του κράματος που

χρησιμοποιήθηκε. Αν τα υλικά A και B δεν είναι αναμίξιμα μακροσκοπικά, είναι πιθανό να είναι αναμίξιμα, όταν οι διαστάσεις τους είναι στη νανοκλίμακα και αυτός ο τρόπος να οδηγεί τελικά στη δημιουργία νέων υλικών. Μεικτά σωματίδια αυτών μπορούν να ληφθούν όπως στην πρώτη περίπτωση που περιεγράφηκε, αλλά η σύσταση των σωματιδίων που σχηματίζονται θα είναι τυχαία. Για τη λήψη μιας πιο ομοιόμορφης κατανομής συστάσεων στα παραγόμενα μεικτά σωματίδια, κατασκευάζονται ηλεκτρόδια αναμειγνύοντας μικροσκοπικά τα δύο μη αναμίξιμα μακροσκοπικά υλικά (**Σχήμα 2.36(c)**). Πιο συγκεκριμένα, μικροσωματίδια των δύο υλικών αναμειγνύονται και πυροσυσσωματώνονται μέσω μαγνητικής σύμπτυξης. Αυτή η μέθοδος παρέχει τη δυνατότητα προσθήκης και μη αγώγιμων συστατικών, με την προϋπόθεση ότι η περιεκτικότητα των αγώγιμων συστατικών θα εξασφαλίζει την επαρκή αγωγιμότητα των ηλεκτροδίων [24].

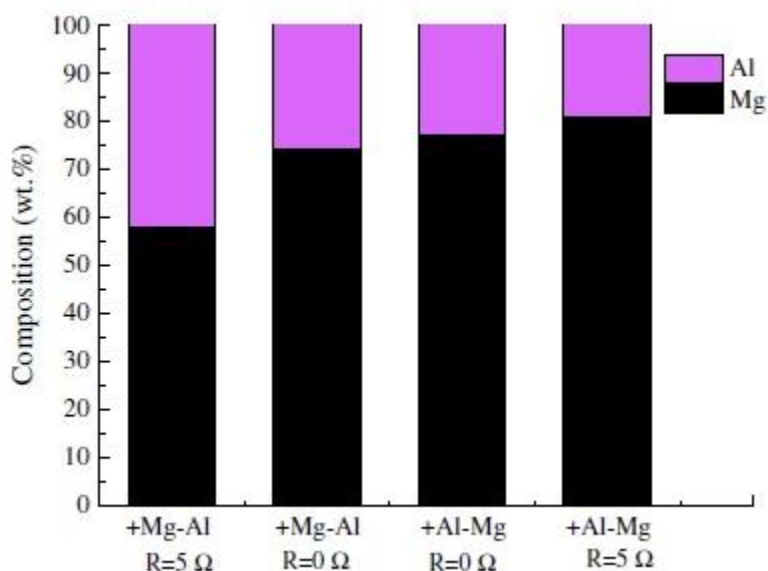


Σχήμα 2.36: Σχηματισμός μεικτών σωματιδίων μεταξύ αναμίξιμων ή μη αναμίξιμων υλικών με ηλεκτρική εκκένωση.

Επειδή τα υλικά που αναμειγνύονται έχουν διαφορετικά σημεία ζέσεως, δημιουργείται το ερώτημα αν θα εξατμίζονται με τον ίδιο ρυθμό. Κατά την ηλεκτρική εκκένωση συμβαίνει ξαφνική θέρμανση της επιφάνειας του υλικού, η οποία οδηγεί στο σχηματισμό ενός υπέρθερμου υγρού στρώματος αναπτυσσόμενο σε ένα συμπιεσμένο αέριο, όπου η θερμοκρασία και η πίεση είναι κοντά στο κρίσιμο σημείο, δηλαδή πολύ υψηλότερα από το σημείο βρασμού. Αυτό αναφέρεται ως εκρηκτικός βρασμός και αυτό το φαινόμενο επιτρέπει την εξατμισμό των διαφορετικών υλικών με παρόμοιους ρυθμούς [24].

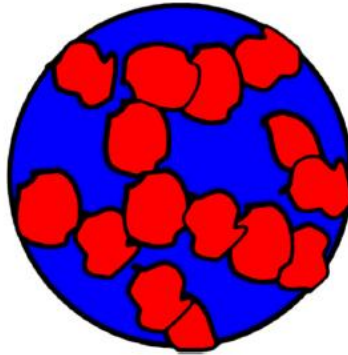
Χρησιμοποιώντας δύο ηλεκτρόδια διαφορετικών υλικών όπως στην πρώτη περίπτωση (**Σχήμα 2.36(a)**), το υλικό της καθόδου θα εξατμίζεται πιο έντονα από το υλικό της

ανόδου. Εναλλάσσοντας τα υλικά της καθόδου και της ανόδου, θα αλλάξει η σύσταση των παραγόμενων σωματιδίων. Όπως προαναφέρθηκε, η αναστροφή της τάσης βοηθά στη λήψη μιας πιο ομοιόμορφης κατανομής. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 2.37**, παρουσία μιας μικρής ωμικής αντίστασης σε σειρά με τα ηλεκτρόδια, η οποία μειώνει το φαινόμενο της αναστροφής της τάσης [24], η σύσταση του μείγματος στο υλικό που έχει συνδεθεί ως κάθοδος είναι μεγαλύτερη σε σχέση με αυτό που παρατηρείται απουσία της ωμικής αντίστασης. Π.χ. στις δύο πρώτες μπάρες, το ποσοστό του Al (-) από περίπου 25% ($R=0 \Omega$) αυξάνεται σε περίπου 42% ($R=5 \Omega$) [38]. Προφανώς, εκτός των μεικτών σωματιδίων παράγονται και σωματίδια του κάθε υλικού ξεχωριστά.

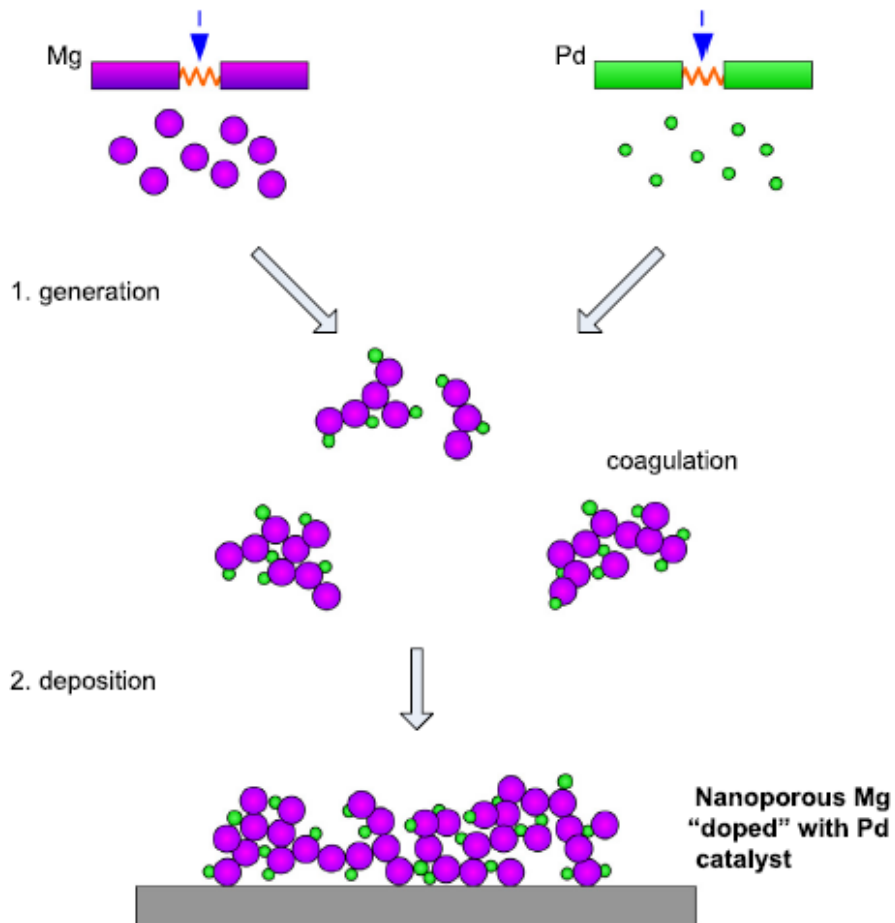


Σχήμα 2.37: Διακύμανση της μέσης σύστασης των μεικτών σωματιδίων Al-Mg που παράγονται αλλάζοντας την πολικότητα και την αντίσταση της διάταξης. Δεδομένα από την αναφορά [38].

Η παραγωγή μεικτών σωματιδίων Cu-W, τα οποία είναι μη αναμίξιμα μακροσκοπικά, πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας πυροσυσσωματωμένα ηλεκτρόδια των δύο αυτών υλικών, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 2.36(c)** [37]. Τα μεικτά σωματίδια που προκύπτουν αποτελούνται από μικρές δομές καθαρού βολφραμίου και χαλκού, όπως δείχνει το **Σχήμα 2.38**. Το νέο υλικό που σχηματίζεται μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από συστάδες ατόμων, το οποίο έχει διαφορετικές ιδιότητες από τα κρυσταλλικά υλικά από τα οποία αποτελείται. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι η σύσταση των μεικτών σωματιδίων είναι ίδια με τη σύσταση των πυροσυσσωματωμένων ηλεκτροδίων [24].

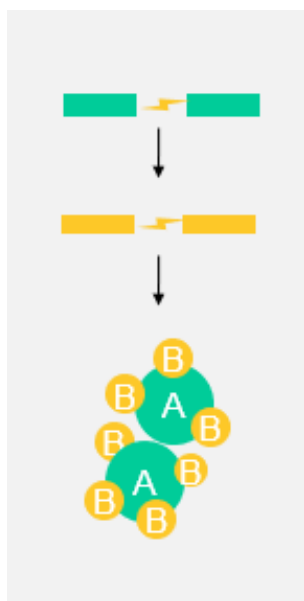


Σχήμα 2.38: Υποθετική διάταξη των ατόμων W και Cu στα μεικτά σωματίδια W/Cu. Οι κόκκινες δομές αναπαριστούν το W και οι μπλε το Cu ή αντίστροφα.



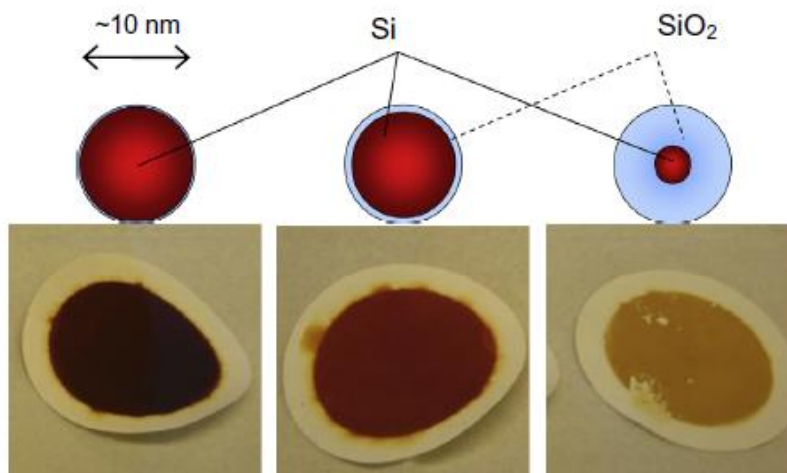
Σχήμα 2.39: Παραγωγή μεικτών συσσωματωμάτων Mg-Pd.

Ένας άλλος τρόπος για την παραγωγή μεικτών σωματιδίων παρουσιάζεται στο **Σχήμα 2.39**. Σωματίδια του κάθε μετάλλου παράγονται με ηλεκτρική εκκένωση και αμέσως μετά αναμειγνύονται και δημιουργούνται μεικτά συσσωματώματα αυτών. Η αναλογία της ανάμειξης μπορεί να μεταβληθεί ρυθμίζοντας τη συχνότητα της κάθε ηλεκτρικής εκκένωσης. Επιπλέον, το μέγεθος των σωματιδίων του κάθε υλικού μπορεί να ελεγχθεί ρυθμίζοντας τις αντίστοιχες παραμέτρους. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα [39], που παρατίθεται (**Σχήμα 2.39**), παράγονται μεικτά σωματίδια Mg–Pd σε αναλογία 1:100, όπου το Mg σχηματίζει ένα υδρίδιο και το Pd λειτουργεί ως καταλύτης. Παρόμοια μεικτά συσσωματώματα θα μπορούσαν να παραχθούν χρησιμοποιώντας και μια διάταξη όπως αυτή που παρουσιάζεται στο **Σχήμα 2.40**, δηλαδή τοποθετώντας δύο διατάξεις ηλεκτρικής εκκένωσης στη σειρά [40].



Σχήμα 2.40: Παραγωγή μεικτών συσσωματωμάτων AB όπου οι αντίστοιχες διατάξεις ηλεκτρικής εκκένωσης έχουν τοποθετηθεί σε σειρά.

Τα σωματίδια που παράγονται μπορούν να υποστούν χημική τροποποίηση αντιδρώντας με μόρια του αέριου διηλεκτρικού. Η οξείδωση σωματιδίων μετάλλων ή ημιαγωγών παρουσία οξυγόνου, για παράδειγμα, είναι πολύ εύκολο να συμβεί [41]. Στο **Σχήμα 2.41** φαίνονται τα διαφορετικά στάδια οξείδωσης των σωματιδίων Si που παράγονται με ηλεκτρική εκκένωση, όπου το χρώμα είναι μια απλή ένδειξη του βαθμού οξείδωσης [42].



Σχήμα 2.41: Νανοδομημένα Si εναποτιθέμενα σε φίλτρα. Το σχέδιο από πάνω δείχνει την έκταση του ποσοστού οξειδωσης. Δεδομένα από την αναφορά [42].

2.9 Γεννήτριες ηλεκτρικής εκκένωσης (Spark Discharge Generators, SDGs)

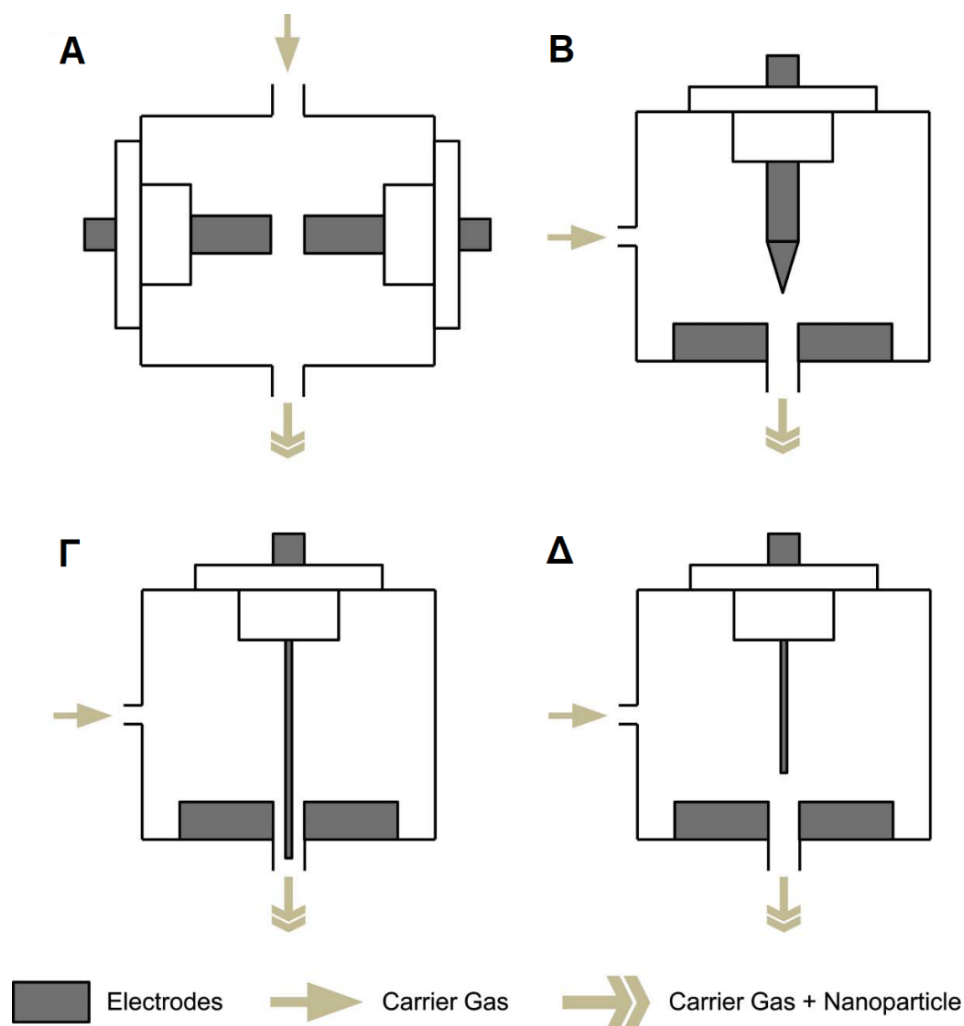
Για την παραγωγή σωματιδίων με ηλεκτρική εκκένωση έχουν αναπτυχθεί διάφορες διατάξεις για ερευνητικούς σκοπούς, οι οποίες βασίζονται στο ευρέως χρησιμοποιούμενο κύκλωμα της ηλεκτρικής εκκένωσης που αναφέρθηκε στο **Σχήμα 2.11**. Επίσης, υπάρχουν και εμπορικά διαθέσιμες διατάξεις, οι οποίες ενισχύουν τη χρήση της ηλεκτρικής εκκένωσης για τη μαζική παραγωγή σωματιδίων. Παραδείγματα αυτών, ιδιαίτερου ενδιαφέροντος, περιγράφονται παρακάτω.

2.9.1 Γεννήτριες ηλεκτρικής εκκένωσης για ερευνητικούς σκοπούς

Οι διάφορες διατάξεις που έχουν αναπτυχθεί για την παραγωγή σωματιδίων ερευνητικά, διαφέρουν μεταξύ τους κυρίως στη γεωμετρία των ηλεκτροδίων, αφού η γεωμετρία των ηλεκτροδίων επηρεάζει την ομοιομορφία του παραγόμενου ηλεκτρικού πεδίου και ως εκ τούτου, το μέγεθος και την κατανομή μεγέθους των παραγόμενων σωματιδίων.

Οι K. Han et al. το 2012 [43] παρήγαγαν αερολύματα νανοσωματιδίων μετάλλων με τη χρήση μιας γεννήτριας ηλεκτρικής εκκένωσης τύπου ακίδος-πλάκας (pin-to-plate). Τα σωματίδια που παρήχθησαν με τη γεννήτρια αυτού του τύπου ήταν μικρότερου μεγέθους

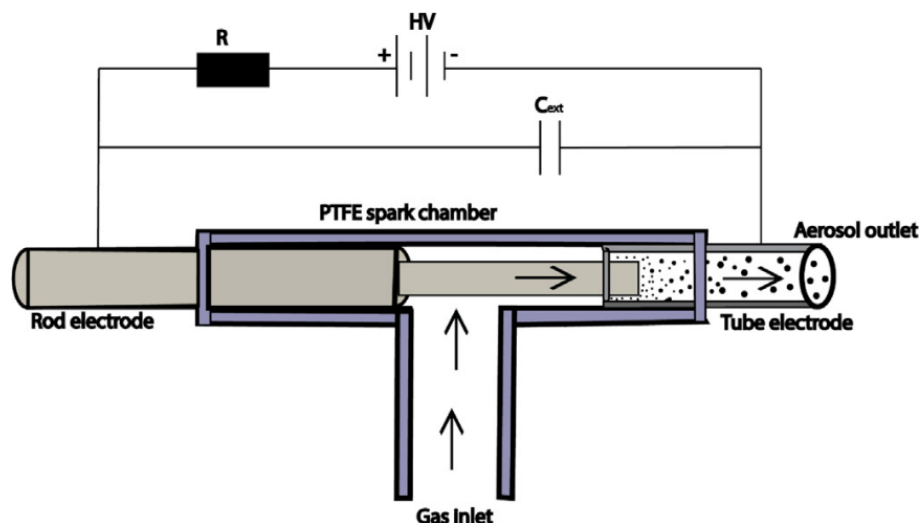
και είχαν μικρότερη κατανομή μεγέθους σε σύγκριση με τα σωματίδια που παρήχθησαν με τη γεννήτρια τύπου ράβδου-ράβδου (rod-to-rod). Στο **Σχήμα 2.42** φαίνονται αυτές οι δύο διαφορετικού τύπου γεννήτριες.



Σχήμα 2.42: Διαφορετικού τύπου γεννήτριες ηλεκτρικής εκκένωσης: (A) ράβδου-ράβδου, (B) ακίδος-πλάκας, (Γ) σύρματος σε οπή και (Δ) σύρματος-πλάκας.

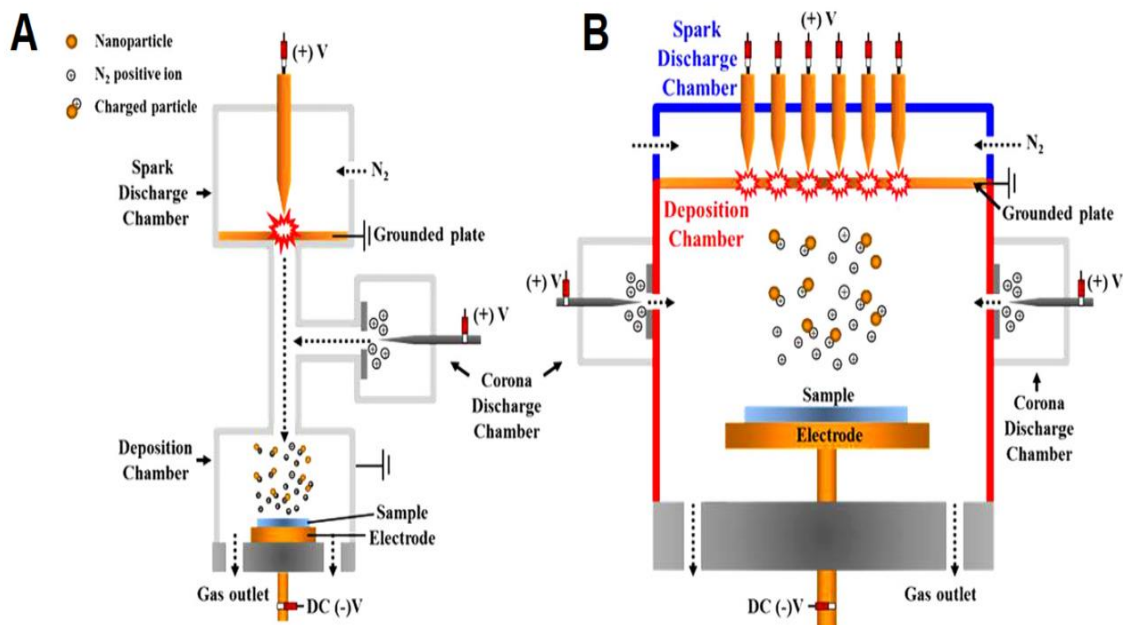
Η ίδια ερευνητική ομάδα τα επόμενα χρόνια ανέπτυξε και άλλων τύπων γεννήτριες ηλεκτρικής εκκένωσης [44–46]. Συγκεκριμένα, ανέπτυξαν γεννήτριες τύπου ράβδου-πλάκας (rod-to-plate), σύρματος-πλάκας (wire-to-plate), σύρματος-ράβδου (wire-to-rod) και σύρματος σε οπή (wire-in-hole). Κάποιες από αυτές τις διατάξεις παρουσιάζονται ενδεικτικά στο **Σχήμα 2.42**. Επίσης, μια άλλη ερευνητική ομάδα ανέπτυξε μια γεννήτρια

τύπου ράβδου-σωλήνα (rod-to-tube) για την παραγωγή μονομεταλλικών και διμεταλλικών σωματιδίων (Fe, Ni, Co-Fe, κ.ά.), η οποία φαίνεται στο παρακάτω σχήμα [47].



Σχήμα 2.43: Γεννήτρια ηλεκτρικής εκκένωσης τύπου ράβδου-σωλήνα.

Επιπλέον, αναπτύχθηκαν και διατάξεις με πολλαπλά σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης, γεγονός που ενισχύει τη δυνατότητα χρήσης της μεθόδου για τη μαζική παραγωγή σωματιδίων. Το 2014 οι K. Ha et al. [48] παρήγαγαν τρισδιάστατες δομές νανοσωματιδίων σε υπόστρωμα Si μεγάλης επιφάνειας χρησιμοποιώντας μία γεννήτρια ηλεκτρικής εκκένωσης τύπου πολλαπλών-ακίδων (multi-pin). Με τη χρήση της συγκεκριμένης γεννήτριας επιτεύχθηκε μικρότερη κατανομή μεγέθους στα παραγόμενα νανοσωματίδια σε σχέση με αυτή που επιτεύχθηκε με τη γεννήτρια τύπου μονής-ακίδας (single-pin). Οι δύο διαφορετικού τύπου γεννήτριες ακίδας-πλάκας απεικονίζονται στο **Σχήμα 2.41**. Γεννήτρια ηλεκτρικής εκκένωσης τύπου πολλαπλών ακίδων χρησιμοποιήθηκε, το 2015, και από άλλη ερευνητική ομάδα, για την παραγωγή ενός υμενίου NiO, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για εφαρμογές ηλεκτροχημικής αποθήκευσης ενέργειας [49].



Σχήμα 2.41: Γεννήτριες ηλεκτρικής εκκένωσης τύπου ακίδας-πλάκας: (A) μονής-ακίδας και (B) πολλαπλών-ακίδων.

2.9.2 Εμπορικά διαθέσιμες γεννήτριες ηλεκτρικής εκκένωσης

Ο πρώτος εμπορικά διαθέσιμος SDG, μοντέλο GFG 1000, αναπτύχθηκε στο τέλος της δεκαετίας '80 από τη Γερμανική εταιρεία Palas GmbH και χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή νανοσωματιδίων άνθρακα. Ακολούθησε η ανάπτυξη πιο σύγχρονων μοντέλων από την ίδια εταιρεία, όπως το μοντέλο DNP digital 3000 [50]. Ένας άλλος εμπορικά διαθέσιμος SDG είναι ο APG-200 της ιαπωνικής εταιρείας Sibata Scientific Technology Ltd. [51], ο οποίος σχεδιάστηκε για την παραγωγή σωματιδίων χρυσού μεγέθους μικρότερου των 10 nm. Επίσης, η εταιρεία VSPARTICLE ανέπτυξε τη διάταξη VSP-G1 [52], κυρίως για ερευνητικούς σκοπούς, η οποία δίνει τη δυνατότητα ελέγχου πολλών παραμέτρων της ηλεκτρικής εκκένωσης και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πάρα πολλές εφαρμογές. Στο **Σχήμα 2.42** παρουσιάζονται οι εμπορικά διαθέσιμοι SDGs που αναφέρθηκαν.



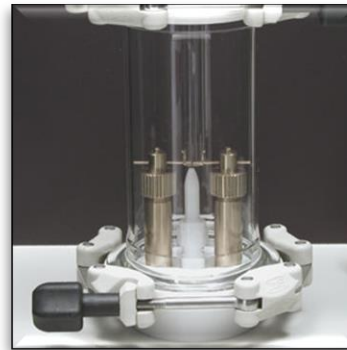
GFG 1000



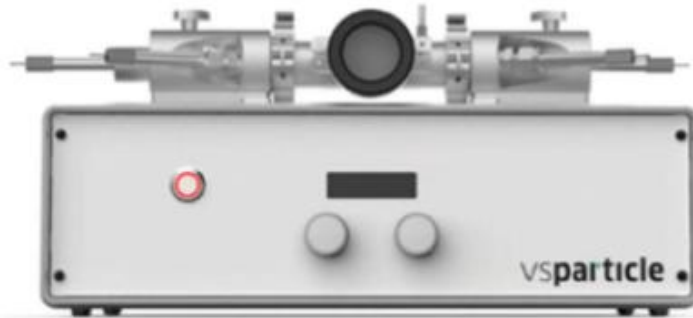
DNP digital 3000



APG-200



VSP-G1



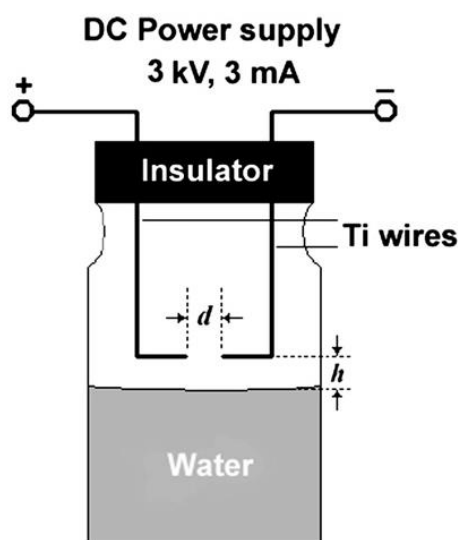
Σχήμα 2.42: Εμπορικά διαθέσιμοι SDGs.

2.10 Εφαρμογές

Η ηλεκτρική εκκένωση έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή σωματιδίων αγώγιμων και ημιαγώγιμων υλικών, σωματιδίων δύο ή περισσότερων υλικών, για την παραγωγή νανοσωματιδίων, για την κατασκευή αισθητήρων τροποποιημένων με νανοσωματίδια, κ.ά.

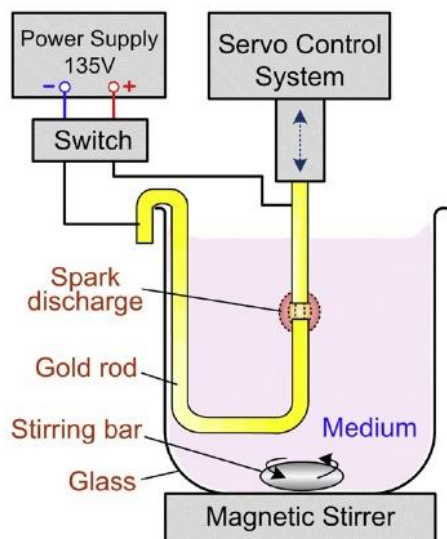
Κάποια παραδείγματα των εφαρμογών αυτών παρουσιάστηκαν ήδη στις προηγούμενες παραγράφους, αφού χρησιμοποιήθηκαν για την περιγραφή της τεχνικής. Όπως γίνεται αντιληπτό, η παραγωγή σωματιδίων με ηλεκτρική εκκένωση έχει χρησιμοποιηθεί σε πληθώρα εφαρμογών και κάποια χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτών παρατίθενται συνοπτικά στη συνέχεια.

Το 2007 δημοσιεύτηκε από τους W. Thongsuwan et al. η παρασκευή κολλοειδών νανοσωματιδίων TiO_2 με ηλεκτρική εκκένωση [53], τα οποία έχουν εξαιρετικές φωτοκαταλυτικές ιδιότητες. Τα νανοσωματίδια TiO_2 , μεγέθους 1–5 nm, προέκυψαν από την ηλεκτρική εκκένωση που πραγματοποιήθηκε μεταξύ δύο ηλεκτροδίων τιτανίου για 1–5 ώρες και συλλέχθηκαν σε δις απεσταγμένο νερό, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 2.43**.



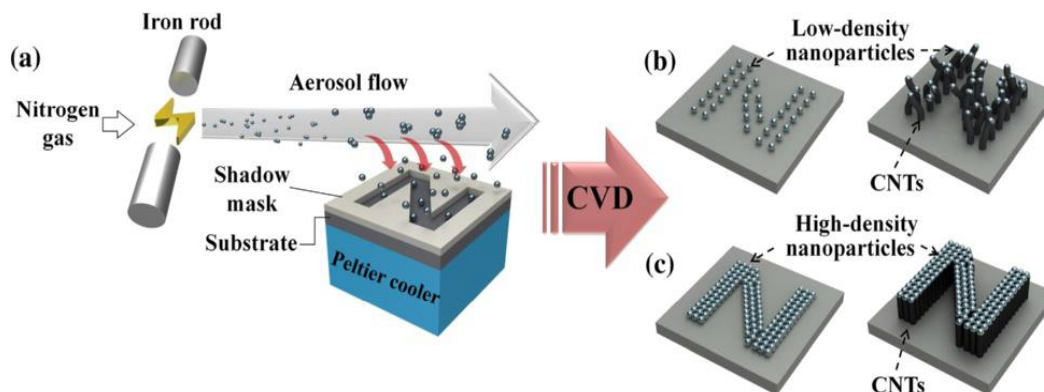
Σχήμα 2.43: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης για την παρασκευή των νανοσωματιδίων TiO_2 με ηλεκτρική εκκένωση.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η εργασία των K. Tseng et al. το 2008 [54], στην οποία παρήχθησαν νανοσωματίδια Au σε ανόργανο (νερό) ή οργανικό (αιθανόλη) υγρό μονωτικό μέσο (**Σχήμα 2.44**). Δηλαδή παρασκευάστηκαν άμεσα εναιωρήματα των νανοσωματιδίων Au, το μέγεθος των οποίων ήταν διαφορετικό σε κάθε περίπτωση.



Σχήμα 2.44: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης για την παρασκευή των νανοσωματιδίων Au με ηλεκτρική εκκένωση σε νερό ή αιθανόλη.

Το 2013 οι H. Na et al. δημοσίευσαν τη χρήση της ηλεκτρικής εκκένωσης για την παραγωγή νανοσωματιδίων Fe, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες για την τοποεκλεκτική σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα ελεγχόμενης πυκνότητας (**Σχήμα 2.45**) [55].

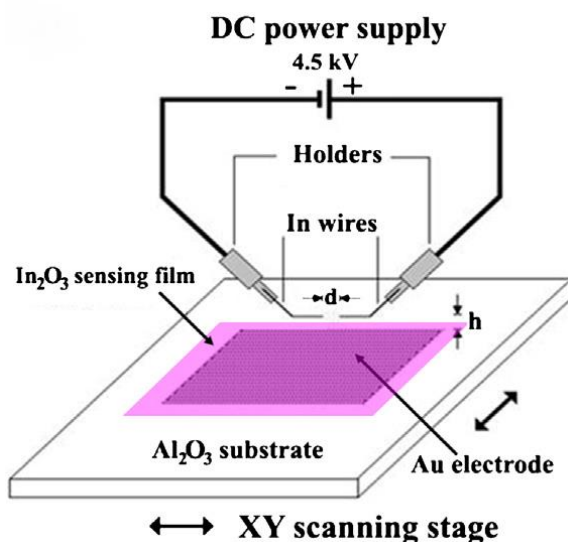


Σχήμα 2.45: Σχηματική απεικόνιση (a) της παραγωγής νανοσωματιδίων Fe με ηλεκτρική εκκένωση και της τοποεκλεκτικής ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα (b) μικρής και (c) μεγάλης πυκνότητας.

Οι Ya-Li Li et al., το 2008, χρησιμοποίησαν την ηλεκτρική εκκένωση για την επίτευξη δομικών αλλαγών σε μακροσκοπικά φιλμ και ίνες νανοσωλήνων άνθρακα [56]. Νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος, οι οποίοι συντέθηκαν με χημική

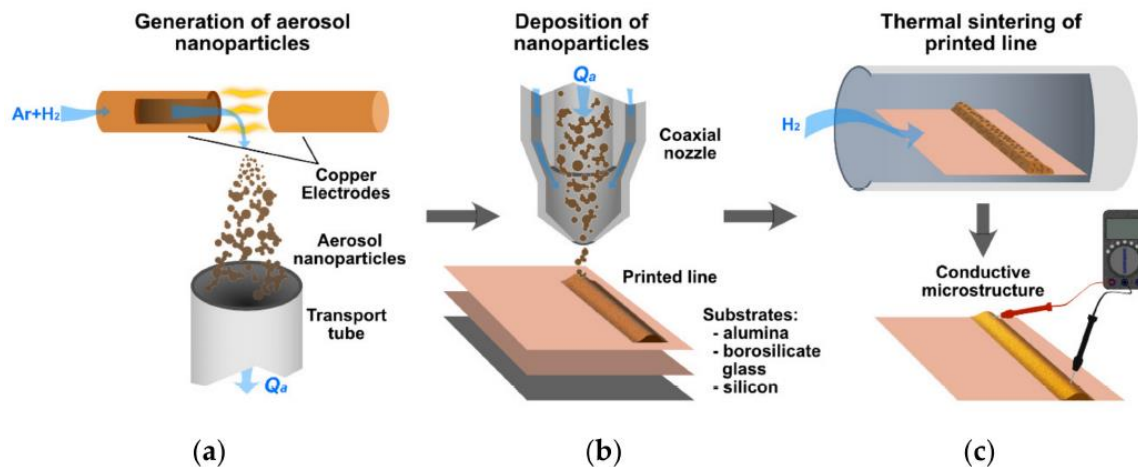
εναπόθεση ατμών, απαλλάχθηκαν από τα εξωτερικά τους άμορφα τοιχώματα μέσω της ηλεκτρικής εκκένωσης μεταξύ του μακροσκοπικού φιλμ αυτών και ενός ηλεκτροδίου σιδήρου. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν η συσσωμάτωση, η συμπύκνωση και η καλύτερη ευθυγράμμιση μονού τοιχώματος νανοσωλήνων άνθρακα σε μακροσκοπικές ίνες αυτών.

Οι K. Inyawilert et al., το 2014, κατασκεύασαν έναν αισθητήρα βασισμένο σε ένα φιλμ In_2O_3 [57], το οποίο προέκυψε από την ηλεκτρική εκκένωση μεταξύ δύο ηλεκτροδίων In, για τον προσδιορισμό πτητικών οργανικών ουσιών. Το φιλμ In_2O_3 εναποτίθεται πάνω σε ένα ηλεκτρόδιο Au πάνω σε υπόστρωμα αλουμίνας, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 2.46**. Με τη χρήση της ηλεκτρικής εκκένωσης επιτυγχάνεται πολύ εύκολα η ανάπτυξη ομοιογενών φιλμ ελεγχόμενου πάχους σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Ο αισθητήρας χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση αιθανόλης (αλκοτέστ) και ακετόνης (τεστ για διαβητικούς ασθενείς).



Σχήμα 2.46: Σχηματική απεικόνιση της κατασκευής του φιλμ In_2O_3 με ηλεκτρική εκκένωση.

Πρόσφατα, το 2021, πραγματοποιήθηκε η κατασκευή μικροδομών αγώγιμων (Cu) ή ημιαγώγιμων υλικών (Cu_xO) με ηλεκτρική εκκένωση και πυροσυσσωμάτωση για την ανίχνευση αερίων [58]. Τα παραγόμενα με ηλεκτρική εκκένωση σωματίδια εναποτέθηκαν σε διάφορα υποστρώματα για την κατασκευή των μικροδομών, οι οποίες μετά την πυροσυσσωμάτωση τους χρησιμοποιήθηκαν για την ανίχνευση NH_3 και CO (**Σχήμα 2.47**).



Σχήμα 2.47: Σχηματική απεικόνιση των σταδίων κατασκευής μικροδομών Cu ή Cu_xO: (a) παραγωγή νανοσωματιδίων με ηλεκτρική εκκένωση, (b) εναπόθεση τους σε διάφορα υποστρώματα και (c) πυροσυσσώματωση.

2.11 Συμπεράσματα

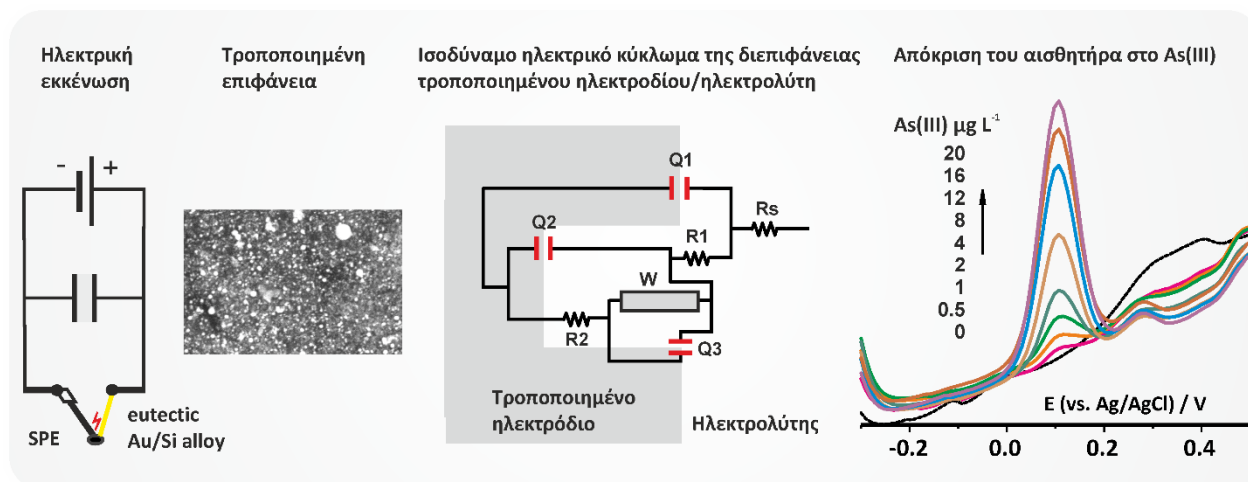
Στο κεφάλαιο αυτό έγινε εκτενής περιγραφή της τεχνικής σύνθεσης σωματιδίων με ηλεκτρική εκκένωση. Τα πολλά πλεονεκτήματά της σε σχέση με άλλες μεθόδους παραγωγής σωματιδίων και η χρήση των νανοσωματιδίων σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, την καθιστούν πολύ σημαντική. Από τα πλεονεκτήματά της ξεχωρίζουν η παραγωγή μονομεταλλικών ή διμεταλλικών σωματιδίων διαφόρων υλικών ελεγχόμενου μεγέθους και η δυνατότητα μαζικής παραγωγής νανοσωματιδίων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



1

**ΑΜΕΣΑ ΔΙΑΘΕΣΙΜΟΙ ΕΚΤΥΠΩΜΕΝΟΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ
ΧΑΜΗΛΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ: ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΟΥ
ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ ΓΡΑΦΙΤΗ ΜΕ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΧΡΥΣΟΥ
ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΑ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΕΚΚΕΝΩΣΗ ΑΠΟ ΤΟ
ΕΥΤΗΚΤΙΚΟ ΚΡΑΜΑ Au/Si ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΙΟΝΤΩΝ
As(III) ΣΕ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΜΙΚΡΟΤΕΡΕΣ ΑΠΟ ΕΝΑ
ΜΙΚΡΟΓΡΑΜΜΑΡΙΟ ΑΝΑ ΛΙΤΡΟ**



1.1 Σκοπός της ενότητας

Σκοπός της παρούσας ενότητας είναι:

- η μελέτη της επίδρασης του ευτηκτικού κράματος Au/Si έναντι του Au στην παραγωγή νανοσωματιδίων χρυσού (gold nanoparticles, AuNPs) με ηλεκτρική εκκένωση
- η τροποποίηση των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη με AuNPs με ηλεκτρική εκκένωση, για την άμεση κατασκευή χαμηλού κόστους «πράσινων» αισθητήρων για τον προσδιορισμό ιόντων As(III)
- η μελέτη των μορφολογικών, ηλεκτροχημικών και ηλεκτροκαταλυτικών χαρακτηριστικών των αισθητήρων AuNP-SPEs
- και η ανάπτυξη μιας αναλυτικής μεθόδου για τον προσδιορισμό ιόντων As(III) σε πραγματικά δείγματα.

1.2 Περίληψη

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζεται η παραγωγή AuNPs μέσω της άμεσης ηλεκτρικής εκκένωσης μετάλλου-υποστρώματος σε συνθήκες περιβάλλοντος στα 1.2 kV μεταξύ του μετάλλου (χρυσός) και των χαμηλού κόστους SPEs. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η παραγωγή νανοσωματιδίων με ηλεκτρική εκκένωση στηρίζεται σε μία διαδικασία εξάτμισης-συμπύκνωσης, πραγματοποιήθηκαν συγκριτικά πειράματα χρησιμοποιώντας Au και ένα ευτηκτικό κράμα Au/Si (97/3 wt%). Τα τροποποιημένα με ηλεκτρική εκκένωση ηλεκτρόδια AuNP-SPEs και eAuNP-SPEs, αντίστοιχα, χαρακτηρίστηκαν με μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων (scanning electron microscopy, SEM), κυκλική βολταμμετρία και φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ηλεκτρενεργός επιφάνεια των ηλεκτροδίων eAuNP-SPEs είναι 2.4 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με αυτήν των ηλεκτροδίων AuNP-SPEs. Σε σύγκριση με τα μη τροποποιημένα ηλεκτρόδια, τα τροποποιημένα ηλεκτρόδια εμφάνισαν δύο ξεχωριστές διεπιφάνειες ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, που χαρακτηρίζονται από διαφορετικές χρονοσταθερές. Τα εμπεδησιομετρικά δεδομένα προσομοιάστηκαν επιτυχώς με ένα

ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα δυο χρονοσταθερών. Σε σύγκριση με το μη τροποποιημένο ηλεκτρόδιο, το οποίο παρουσίασε σχεδόν μηδενική απόκριση στη μέτρηση των ιόντων As(III) με ανοδική αναδιαλυτική βολταμετρία, τα τροποποιημένα ηλεκτρόδια έδειξαν σημαντική απόκριση. Η απόκριση του ηλεκτροδίου eAuNP-SPE ήταν πέντε φορές μεγαλύτερη σε σύγκριση με αυτήν του ηλεκτροδίου AuNP-SPE και είχε γραμμική απόκριση στο εύρος συγκεντρώσεων από 0.5 έως 12 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(III). Για χρόνο προσυγκέντρωσης 30 s, το όριο ανίχνευσης, σύμφωνα με το κριτήριο $3\sigma/m$, υπολογίστηκε 0.22 $\mu\text{g L}^{-1}$. Επιπλέον, τα ηλεκτρόδια eAuNP-SPEs χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς για τον προσδιορισμό του αρσενικού στο πόσιμο νερό. Η ανάκτηση της μεθόδου βρέθηκε 93–107%.

1.3 Εισαγωγή

Η ανάπτυξη χημικών αισθητήρων χαμηλού κόστους για τον προσδιορισμό διαφόρων αναλυτών στο πεδίο ανάλυσης (on-site sensors), αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους τομείς της σύγχρονης τεχνολογίας αισθητήρων. Ως εκ τούτου, η ανάπτυξη νέων μεθόδων για την τροποποίηση της επιφάνειας χαμηλού κόστους απορριπτόμενων ή ημι-απορριπτόμενων ηλεκτροδίων με διάφορα μεταλλικά νανοσωματίδια (MeNPs), τα οποία είναι ικανά να προσδίδουν βελτιωμένες ιδιότητες ανίχνευσης, είναι ιδιαίτερα σημαντική. Οι τρέχουσες μέθοδοι τροποποίησης της επιφάνειας ηλεκτροδίων περιλαμβάνουν την εναπόθεση σταγόνας εναιωρημάτων MeNPs, την ηλεκτροαπόθεση, τη διαδοχική εναπόθεση στρωμάτων ή την πολλαπλών σταδίων ανάπτυξη σύνθετων νανοδομών σε λιθογραφικά ή εκτυπωμένα ηλεκτρόδια. Η τροποποίηση της επιφάνειας εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη έχει αποκτήσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, αφού τα συγκεκριμένα ηλεκτρόδια μπορούν να κατασκευαστούν μαζικά με μικρό κόστος και με υψηλή επαναληψιμότητα [59].

Αν και με τις προαναφερθείσες μεθόδους έχουν αναπτυχθεί διάφοροι λειτουργικοί (βιο)αισθητήρες, αυτές υστερούν, ανάλογα η κάθε μία, γιατί περιλαμβάνουν χρονοβόρες και μερικές φορές περίπλοκες διαδικασίες, παράγουν μεγάλο όγκο αποβλήτων, απαιτούν τη χρήση πυκνών οξέων, την κατανάλωση πρόδρομων ενώσεων μετάλλων υψηλού

κόστους ή ειδικές διατάξεις [60]. Λαμβάνοντας υπόψη ότι κανένα είδος μεταλλικών νανοσωματιδίων δεν προσδίδει τις επιθυμητές ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες για τον προσδιορισμό των μυριάδων αναλυτών με ενδιαφέρον στους διάφορους τομείς της χημικής ανάλυσης, η ανάπτυξη μιας εξαιρετικά απλής μεθόδου, που απαιτεί μια πολύ απλή οργανολογία, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ακόμα και από μη ειδικευμένους χρήστες εκτός του εργαστηρίου, απουσία διαλυτών, παρέχοντας τη δυνατότητα ανάπτυξης αισθητήρων τροποποιημένων με οποιοδήποτε μέταλλο μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα, είναι πολύ σημαντική.

Η παραγωγή μεταλλικών νανοσωματιδίων με ηλεκτρική εκκένωση και, ειδικότερα, η προσαρμογή αυτής της τεχνικής για την άμεση ηλεκτρική εκκένωση μετάλλου-υποστρώματος σε συνθήκες περιβάλλοντος μεταξύ του επιθυμητού μετάλλου (πηγή νανοσωματιδίων) και των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη χαμηλού κόστους πληροί όλες τις προαναφερθείσες προϋποθέσεις και συνεπώς είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για την άμεση κατασκευή αισθητήρων τροποποιημένων με τα κατάλληλα κάθε φορά μεταλλικά νανοσωματίδια [61–64].

Στόχος αυτής της ενότητας είναι: i) η τροποποίηση εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη με νανοσωματίδια χρυσού παραγόμενα με ηλεκτρική εκκένωση. Τα AuNPs έχουν χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα για να προσδώσουν ή να βελτιώσουν τις δυνατότητες ανίχνευσης διαφόρων ηλεκτροδίων για διάφορους αναλύτες [65], μεταξύ των οποίων και τα ιόντα As(III) [66–68], και ii) η διερεύνηση της χρήσης του ευθηκτικού κράματος Au/Si (97/3 wt%), ως πηγή χρυσού, προκειμένου τα τροποποιημένα ηλεκτρόδια να πληρούν τα κριτήρια ανίχνευσης, που ορίζονται από τον Οργανισμό Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (US EPA) [69] και την Ευρωπαϊκή Ένωση (E.U.) [70], για τον προσδιορισμό των εξαιρετικά τοξικών και καρκινογόνων ιόντων As(III) στο πόσιμο νερό. Η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση ιόντων As(III) στο πόσιμο νερό είναι $10 \mu\text{g L}^{-1}$, αν και σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες που υποστηρίζουν τη συσχέτιση των ιόντων As(III) με την πιθανή πρόκληση καρκίνου του πνεύμονα και της ουροδόχου κύστης, συστήνεται η μείωση του μέγιστου επιτρεπόμενου ορίου στα $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ [71].

Τα κριτήρια ευαισθησίας που θέτονται σύμφωνα με τα παραπάνω πληρούνται επαρκώς από αρκετές τεχνικές, όπως η φασματοσκοπία ατομικού φθορισμού [72] και η φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) [73], οι οποίες όμως

απαιτούν ογκώδη και εξαιρετικά υψηλού κόστους οργανολογία, έχουν μεγάλο κόστος συντήρησης και συνεπώς η χρήση τους στις αναλύσεις πεδίου δεν ενδείκνυται. Από την άλλη πλευρά, οι ηλεκτροχημικές τεχνικές και ειδικότερα η ανοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία είναι μια ελκυστική εναλλακτική των προαναφερθεισών τεχνικών, καθώς συνδυάζει χαμηλά όρια ανίχνευσης και χαμηλού κόστους οργανολογία. Επιπλέον, προτιμάται η χρήση απορριπτόμενων ηλεκτροδίων, τα οποία απαλλάσσουν την αναλυτική μέθοδο από διάφορα ζητήματα που αφορούν τον καθαρισμό ή την αναγέννηση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, καθώς επίσης από τη συντήρηση και την αποθήκευση του.

Από τα διαθέσιμα ηλεκτρόδια για τον προσδιορισμό του αρσενικού, τα ηλεκτρόδια χρυσού και, ειδικότερα, τα τροποποιημένα ηλεκτρόδια με AuNPs κυριαρχούν, λόγω του σχηματισμού διμεταλλικών ενώσεων Au_x-As_y [74,75], που ευνοούν την προσυγκέντρωση του αρσενικού, επιτυγχάνοντας έτσι χαμηλά όρια ανίχνευσης και μικρό χρόνο ανάλυσης. Πληθώρα μικροηλεκτροδίων χρυσού ή ηλεκτροδίων τροποποιημένων με νανοσωματίδια χρυσού για τον προσδιορισμό του αρσενικού έχουν μελετηθεί εκτενώς [66–68] τα τελευταία χρόνια. Οι μελέτες αυτές περιλαμβάνουν σύρματα χρυσού [76,77], επιχρυσωμένα μικροηλεκτρόδια [78–80], συμβατικά ηλεκτρόδια τροποποιημένα με AuNPs [81–83] ή σύνθετα υλικά που περιέχουν AuNPs, και ανηγμένο οξειδίο του γραφενίου (rGO) [74], rGO–MnO₂ [84], αποφλοιωμένο γραφίτη [85], μαγνητικά νανοϋλικά [86,87], MnFe₂O₄ [88] κ.λπ. Παρόλο που αυτά τα ηλεκτρόδια επιτρέπουν τον προσδιορισμό του αρσενικού σε συγκεντρώσεις μικρογραμμαρίων ανά λίτρο [79,88] ή και χαμηλότερες [74,76–78,80–87,89–91], η κατασκευή τους είναι χρονοβόρος και πολύπλοκη και απαιτούν οργανολογία υψηλού κόστους [80,89], εκτενή μορφολογικό έλεγχο [83], χρήση ακριβών αντιδραστηρίων ή λουτρά ηλεκτροαπόθεσης [92,93], που έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγάλου όγκου αποβλήτων και συνολικά, αυξημένο κόστος ανά ανάλυση.

Όσον αφορά την ανάπτυξη (ημι)απορριπτόμενων και χαμηλού κόστους εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό του αρσενικού σε αναλύσεις πεδίου, η σχετική βιβλιογραφία είναι περιορισμένη [92–96] και περιλαμβάνει αισθητήρες που απαιτούν μεγάλους χρόνους προσυγκέντρωσης (120 s [93–96], 160 s [94], 180 s [92], 300 s [95]). Συγκεκριμένα, η τροποποίηση της επιφάνειάς των παραπάνω ηλεκτροδίων πραγματοποιείται είτε με την εναπόθεση προσχηματισμένων

νανοδομών (AuNPs [94,95], νανοσωλήνες άνθρακα με AuNPs [96]) είτε με ηλεκτροαπόθεση [93], και συνεπώς, τα προβλήματα που συνδέονται με αυτές τις μεθόδους, όπως αναφέρθηκαν παραπάνω, παραμένουν ανεπίλυτα.

Τα πειραματικά δεδομένα στην παρούσα ενότητα υποστηρίζουν: i) την ανάπτυξη αξιόπιστων και αναπαραγωγικών ημι-απορριπτόμενων ηλεκτροδίων τροποποιημένων με νανοσωματίδια χρυσού με ηλεκτρική εκκένωση, ii) την επίδραση του υλικού της πηγής των μεταλλικών νανοσωματιδίων [Au ή ευτηκτικό κράμα Au/Si] στην ποσότητα των εναποτιθέμενων νανοσωματιδίων χρυσού και στα μορφολογικά/ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά της τροποποιημένης με ηλεκτρική εκκένωση επιφάνειας των ηλεκτροδίων, iii) την ανάπτυξη αισθητήρων που επιτρέπουν γρήγορες μετρήσεις (χρόνος προσυγκέντρωσης 30 s), χαμηλό LOD [$0.22 \mu\text{g L}^{-1}$ As(III)], και δυνατότητα χρήσης σε δείγματα πόσιμου νερού.

1.4 Πειραματικό μέρος

1.4.1 Αντιδραστήρια – διαλύματα

Τα διαλύματα παρακαταθήκης As(III) ($1000 \text{ mg L}^{-1} \approx 0.013 \text{ M}$) παρασκευάζονταν καθημερινά διαλύοντας 0.0867 g NaAsO_2 (Merck) σε 50.00 mL αποξυγονωμένου δισαπεσταγμένου νερού (DDW) και διατηρούνταν στους $+4 \text{ }^\circ\text{C}$. Τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάζονταν με την κατάλληλη αραίωση των διαλυμάτων παρακαταθήκης με αποξυγονωμένο διάλυμα 1 M HCl . Το σιδηροκυανιούχο κάλιο, το σιδηρικόκυανιούχο κάλιο και το θειϊκό οξύ ήταν προϊόντα της εταιρείας Sigma-Aldrich.

1.4.2 Οργανολογία

Οι μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας, βολταμετρίας διαφορικού παλμού και φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης διεξήχθησαν με τον ηλεκτροχημικό αναλυτή PGSTAT12/FRA11 (Metrohm Autolab) σε μία συμβατική κυψελίδα 3 ηλεκτροδίων. Μη τροποποιημένα ή τροποποιημένα με ηλεκτρική εκκένωση ηλεκτρόδια χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρόδια εργασίας. Ένα σύρμα Pt και ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl/3 M KCl (IJ Cambria) χρησιμοποιήθηκαν ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο και ηλεκτρόδιο αναφοράς,

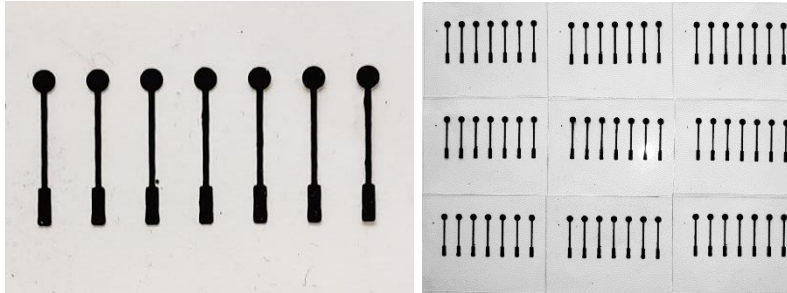
αντίστοιχα. Οι μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας πραγματοποιήθηκαν σε 0.1 M H₂SO₄ ή σε 0.1 M ρυθμιστικό φωσφορικών σε ισότονο διάλυμα (PBS), pH 7 που περιέχει 0.5 mM σιδηρικού ιόντα με ταχύτητα σάρωσης 0.100 V s⁻¹. Τα βολταμογραφήματα διαφορικού παλμού καταγράφηκαν σε 1 M HCl (εκτός αν δηλώνεται διαφορετικά) χρησιμοποιώντας τις εξής παραμέτρους: ύψος παλμού (modulation amplitude): 0.05 V, βήμα δυναμικού (step potential): 0.009 V, χρόνος εφαρμογής του παλμού (modulation time): 50 ms. Τα φάσματα ηλεκτροχημικής εμπέδησης λήφθηκαν σε 0.1 M H₂SO₄ ή σε 0.1 M PBS, pH 7 που περιέχει μείγμα 5 + 5 mM σιδηρο-/σιδηρικού ιόντων στο εύρος συχνοτήτων από 100 kHz έως 0.1 Hz χρησιμοποιώντας ένα ημιτονικό σήμα διέγερσης 0.010 V (rms). Οι εφαρμοζόμενες τιμές συνεχούς δυναμικού ήταν 0.0 V και 0.200 V, αντίστοιχα. Η προσομοίωση των φασμάτων εμπέδησης έγινε με το πρόγραμμα FRA 4.6 (Metrohm Autolab). Η λήψη εικόνων μικροσκοπίας σάρωσης ηλεκτρονίων πραγματοποιήθηκε με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL JSM-6510LV.

1.4.3 Κατασκευή εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη

Το μελάνι γραφίτη, το οποίο χρησιμοποιήθηκε ήταν το ELECTRODAG PF-407A της εταιρείας Acheson Colloiden, NL. Αρχικά, έγινε αργή και προσεκτική ανάδευση του μελανιού, για να αποφευχθεί ο σχηματισμός φυσαλίδων, με ράβδο από teflon, μέχρι να αποκτήσει την επιθυμητή υφή και ρευστότητα. Το υπόστρωμα, πάνω στο οποίο εκτυπώθηκαν τα ηλεκτρόδια, ήταν φύλλο πολυεστέρα πάχους 175 μm (Mac Dermid, UK). Πριν τη χρήση το υπόστρωμα καθαρίστηκε με χαρτί Whatman 105 εμποτισμένο με ισοπροπανόλη.

Η εκτύπωση των ηλεκτροδίων πραγματοποιήθηκε με τον εκτυπωτή DEK 247 (UK). Τα πλέγματα εκτύπωσης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν από πολυεστέρα με mesh-230 και το σάρωτρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν από πολυουρεθάνη (75 durometer).

Τα ηλεκτρόδια εκτυπώθηκαν σε σειρές των επτά ηλεκτροδίων, δηλαδή σε κάθε υπόστρωμα εκτυπώνονταν ταυτόχρονα επτά ηλεκτρόδια, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 1.1**. Τα εκτυπωμένα ηλεκτρόδια αποτελούνται από μία αγώγιμη στρώση γραφίτη που καταλήγει σε ένα ορθογώνιο άκρο, το οποίο χρησιμοποιείται για την ηλεκτρική επαφή με τον ποτενσιοστάτη, και σε ένα κυκλικό άκρο, το οποίο αποτελεί την ενεργό επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

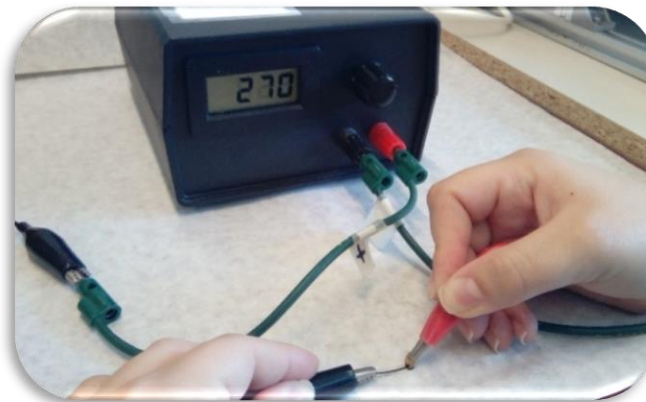


Σχήμα 1.1: Εκτυπωμένα ηλεκτρόδια γραφίτη.

Μετά την εκτύπωση του μελανιού ακολούθησε θερμική κατεργασία σε καλά αεριζόμενο πυριαντήριο στους 90 °C για 60 min. Έπειτα, τα ηλεκτρόδια καλύφθηκαν με φύλλα διηθητικού χαρτιού και παρέμειναν σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Τέλος, συλλέχθηκαν και αποθηκεύτηκαν σε σακουλάκια συσκευασίας με ziplock με ξηραντικό φακελάκι σε κλειστό χώρο.

1.4.4 Τροποποίηση των SPEs με ηλεκτρική εκκένωση

Το ευτηκτικό κράμα Au/Si παρασκευάστηκε σε μία συσκευή τήξης ηλεκτρικού τόξου υπό κενό αναμειγνύοντας τα επιμέρους μέταλλα Au (καθαρότητα >99%, Goodfellow) και Si (>99% καθαρότητα) σε αναλογία 97/3 wt% [63]. Η τροποποίηση με ηλεκτρική εκκένωση (40 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης) πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες περιβάλλοντος εφαρμόζοντας τάση 1.2 kV με ένα τροφοδοτικό υψηλής τάσης, το οποίο κατασκευάστηκε σε συνεργαζόμενο εργαστήριο (Prof. Jan Hrbac, Masaryk University, Brno, CZ), συνδέοντας το Au ή το Au/Si στην κάθοδο (-) και το SPE στην άνοδο (+).



Σχήμα 1.2: Τροποποίηση των ηλεκτροδίων με ηλεκτρική εκκένωση με το χέρι.

1.4.5 Πειραματική πορεία

Τα τροποποιημένα SPEs τοποθετήθηκαν σε μία κυψελίδα 40 mL που περιείχε πρότυπα διαλύματα [(40.00-x) mL 1 M HCl + x mL πρότυπου διαλύματος As(III)] ή δείγματα (36.00 mL δείγματος + 4.00 mL 10 M HCl). Ακολούθησε διαβίβαση N₂ για 15 min και προσυγκέντρωση του αναλύτη στα -0.3 V για 30 s υπό μέτρια ανάδευση. Μετά από μια περίοδο ηρεμίας 10 s, πραγματοποιήθηκε μια ανοδική αναδιαλυτική σάρωση στο εύρος δυναμικών από -0.3 έως 0.5 V. Μεταξύ των μετρήσεων πραγματοποιήθηκαν ανοδικές σαρώσεις (δηλαδή χωρίς το στάδιο της προσυγκέντρωσης) για την απομάκρυνση ιχών μεταλλικού αρσενικού από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου και εκ νέου διαβίβαση N₂ για 30 s. Τα δείγματα πόσιμου νερού αναλύθηκαν με τη μέθοδο γνωστής προσθήκης ακολουθώντας το ίδιο πρωτόκολλο μέτρησης.

1.5 Αποτελέσματα και συζήτηση

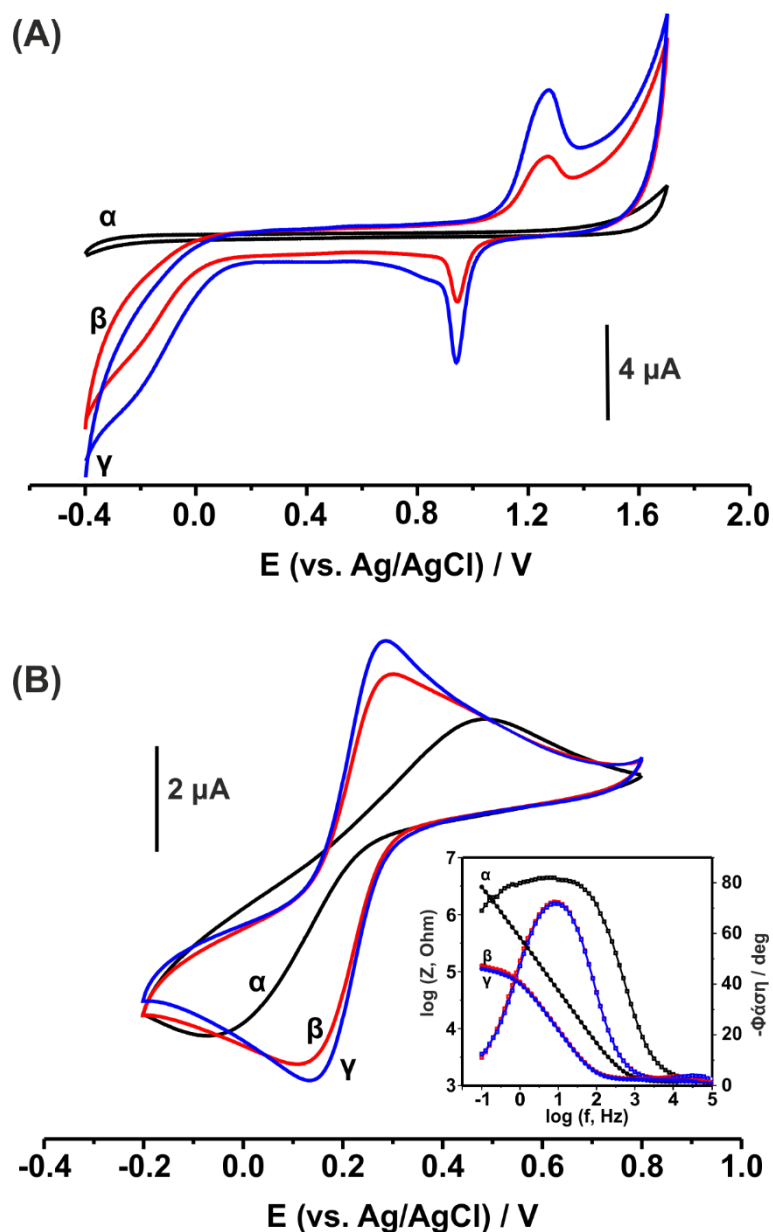
1.5.1 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των τροποποιημένων με ηλεκτρική εκκένωση ηλεκτροδίων

Η ηλεκτρική εκκένωση βασίζεται σε ένα μηχανισμό εξάτμισης-συμπύκνωσης [21] και συνεπώς η ποσότητα του υλικού του ηλεκτροδίου που απομακρύνεται κατά την ηλεκτρική εκκένωση εξαρτάται από διάφορες θερμοδυναμικές σταθερές του υλικού, μεταξύ των οποίων το σημείο τήξης [15,21]. Έτσι, οι μελέτες πραγματοποιήθηκαν με καθαρό Au και το ευτηκτικό κράμα Au/Si (97/3 wt%). Το σημείο τήξης του κράματος είναι 363 °C, σημαντικά χαμηλότερο από αυτό του Au (1064 °C). Τα κυκλικά βολταμογραφήματα στο **Σχήμα 1.3A** δείχνουν την ηλεκτροχημική συμπεριφορά των ηλεκτροδίων SPEs μετά την τροποποίησή τους με 40 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης με Au (AuNP-SPE) ή με το ευτηκτικό κράμα Au/Si (eAuNP-SPE), καθώς και του μη τροποποιημένου ηλεκτροδίου SPE, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για σύγκριση, σε 0.1 M H₂SO₄. Κατά την ανοδική σάρωση, περίπου στα 1.26 V, και το AuNP-SPE και το eAuNP-SPE εμφανίζουν μια μεγάλη κορυφή που οφείλεται στο σχηματισμό επιφανειακών οξειδίων Au (συνήθως AuO και Au₂O₃ [97,98]), ενώ κατά τη καθοδική σάρωση, οι κορυφές στα 0.94 V και στα -0.125 V οφείλονται στην αναγωγή του στρώματος των οξειδίων χρυσού και στο διαλυμένο

οξυγόνο, αντίστοιχα. Αυτές οι κορυφές είναι υψηλότερες στο eAuNP–SPE και αποτελούν απόδειξη της μεγαλύτερης ηλεκτρενεργής επιφάνειας (electro active surface, *EAS*) που οφείλεται στα AuNPs, ως αποτέλεσμα της μεγαλύτερης ποσότητας εναποτιθέμενων σωματιδίων από την ηλεκτρική εκκένωση, σύμφωνα και με τις εικόνες SEM που παρουσιάζονται παρακάτω. Η *EAS* υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση:

$$EAS = \frac{Q}{S},$$

όπου Q είναι το φορτίο που περικλείεται στην καθοδική αναδιαλυτική κορυφή των επιφανειακών οξειδίων χρυσού (2.52 μC στο AuNP–SPE και 5.71 μC στο eAuNP–SPE) και S είναι η σταθερά αναλογίας με μονάδες $\mu\text{C cm}^{-2}$. Για $S = 482 \mu\text{C cm}^{-2}$ [99], η *EAS* βρέθηκε 0.005 και 0.012 cm^2 , αντίστοιχα, αποδεικνύοντας υψηλότερη παραγωγή AuNPs όταν η ηλεκτρική εκκένωση πραγματοποιείται με το ευτηκτικό κράμα Au/Si. Οι ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες των τροποποιημένων ηλεκτροδίων αξιολογήθηκαν με μετρήσεις κυκλικής βολταμμετρίας σε διάλυμα σιδηρικών ανιόντων. Σύμφωνα με τα κυκλικά βολταμμογραφήματα που φαίνονται στο **Σχήμα 1.3B**, και τα δύο τροποποιημένα ηλεκτρόδια παρουσίασαν καλύτερη κινητική μεταφοράς ηλεκτρονίων σε σύγκριση με το μη τροποποιημένο ηλεκτρόδιο, το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως πρότυπο, παρουσιάζοντας ένα ζεύγος συμμετρικών και καλοσηματισμένων κορυφών με μικρή τιμή διαφοράς δυναμικών κορυφής (ΔE_p) 0.160 V (AuNP–SPE) και 0.130 V (eAuNP–SPE), αντίστοιχα. Η μικρότερη τιμή ΔE_p , καθώς και τα υψηλότερα ρεύματα που παρατηρήθηκαν στις ανοδικές και καθοδικές κορυφές, καθιστούν τα eAuNP–SPEs καλύτερα από τα AuNP–SPEs. Σε σύγκριση με τα μη τροποποιημένα SPEs, τα τροποποιημένα SPEs παρουσίασαν, επίσης, δραστική μείωση της εμπέδησης στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων, όπως φαίνεται από τα διαγράμματα Bode που απεικονίζονται στο ένθετο του **Σχήματος 1.3B**. Η μείωση της εμπέδησης της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη από 3.02 MOhm στο μη τροποποιημένο SPE [σάρωση (α) στα 0.1 Hz] σε 0.13 MOhm στο AuNP–SPE [σάρωση (β) στα 0.1 Hz] και ακόμα χαμηλότερα σε 0.11 MOhm στο eAuNP–SPE [σάρωση (γ) στα 0.1 Hz] οφείλεται στην τροποποίηση της επιφάνειας του γραφίτη με τα υψηλής αγωγιμότητας AuNPs.

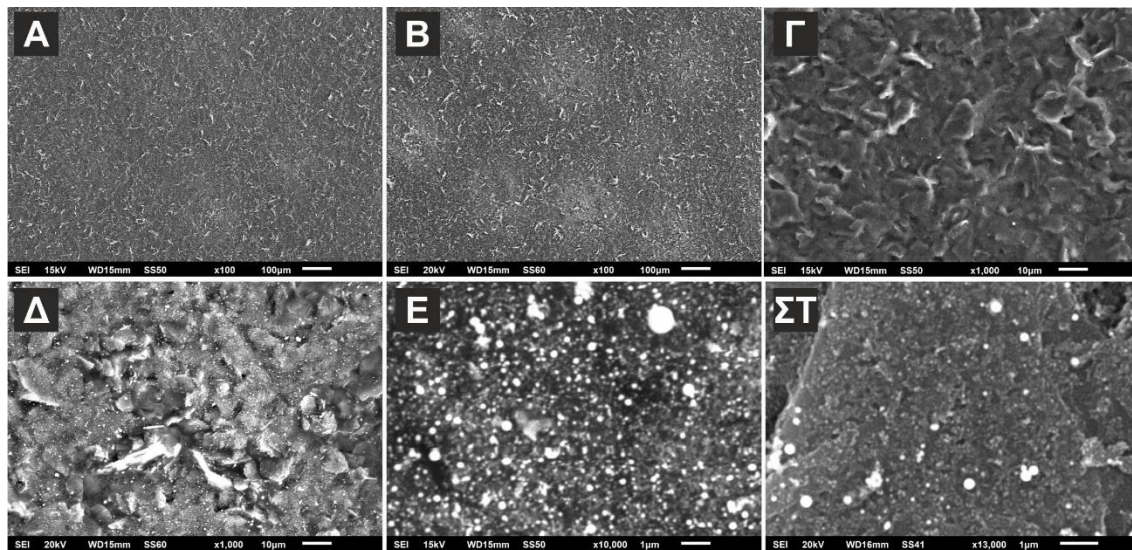


Σχήμα 1.3: Κυκλικά βολταμμογραφήματα των (α) μη τροποποιημένου SPE, (β) AuNP-SPE, (γ) eAuNP-SPE σε (A) 0.1 M H₂SO₄ και (B) 0.1 M PBS, pH 7 που περιέχει 0.5 mM σιδηρικούανιούχο κάλιο. Ένθετο: Διαγράμματα Bode των ηλεκτροδίων (α-γ) σε 0.1 M H₂SO₄.

1.5.2 Εξέταση της μορφολογίας των ηλεκτροδίων

Οι εικόνες SEM που απεικονίζονται στα Σχήματα 1.4Α-ΣΤ αποδεικνύουν τον καθοριστικό ρόλο της πηγής χρυσού στη μορφολογία των παραγόμενων νανοσωματιδίων. Η ηλεκτρική εκκένωση με Au είχε μικρή επίδραση στη μορφολογία της επιφάνειας του

ηλεκτροδίου (**Σχήμα 1.4A**, τα αποτυπώματα της ηλεκτρικής εκκένωσης είναι δύσκολα ορατά), ενώ η ποσότητα των εναποτιθέμενων AuNPs (**Σχήμα 1.4Γ**) σε σύγκριση με αυτή που επιτεύχθηκε όταν η ηλεκτρική εκκένωση έγινε με το ευτηκτικό κράμα Au/Si (**Σχήμα 1.4Δ**) είναι μικρότερη. Πρέπει να σημειωθεί ότι και οι δύο εικόνες SEM στα **Σχήματα 1.4Γ** και **1.4Δ** λήφθηκαν σε περιοχή μέσα στο αποτύπωμα της ηλεκτρικής εκκένωσης. Από την άλλη πλευρά, η τροποποίηση με το ευτηκτικό κράμα Au/Si δημιούργησε κυκλικά αποτυπώματα διαμέτρου περίπου 200 μm (**Σχήμα 1.4B**) και το πιο σημαντικό, φάνηκε ότι είναι δυνατή η παραγωγή μεγάλης ποσότητας σφαιρικών νανοσωματιδίων χρυσού, μεγέθους <100 nm και ταυτόχρονα η περιορισμένη παρουσία μεγαλύτερων συσσωματωμάτων, τα οποία είναι ομοιόμορφα καταναμημένα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, όπως φαίνεται στις εικόνες SEM μεγάλης μεγέθυνσης στα **Σχήματα 1.4E** (μέσα στο αποτύπωμα της ηλεκτρικής εκκένωσης) και **1.4ΣΤ** (εκτός του αποτυπώματος της ηλεκτρικής εκκένωσης). Η εικόνα SEM του **Σχήματος 1.4E** αποδεικνύει, επίσης, το σχηματισμό μιας πλούσιας σε AuNPs επιφάνειας μέσα στην περιοχή του αποτυπώματος της ηλεκτρικής εκκένωσης.

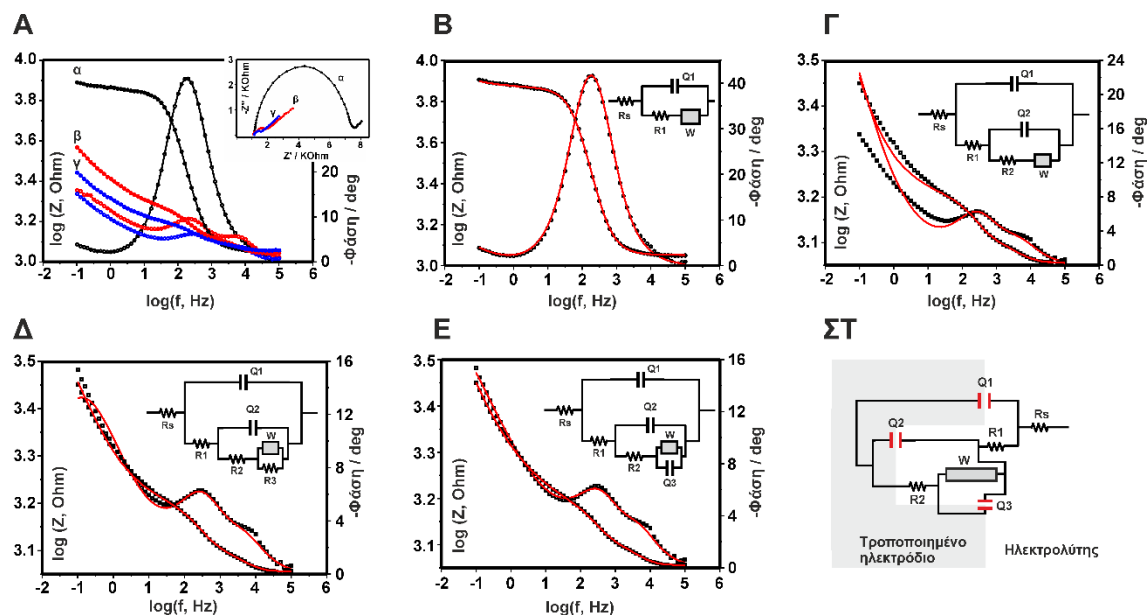


Σχήμα 1.4: Εικόνες SEM που παρουσιάζουν τα αποτυπώματα της ηλεκτρικής εκκένωσης στα (A) AuNP-SPE, και (B) eAuNP-SPE και τα εναποτιθέμενα AuNPs όταν πραγματοποιείται ηλεκτρική εκκένωση με (Γ) Au ή (Δ, E, ΣΤ) με το ευτηκτικό κράμα Au/Si. Οι εικόνες (Γ, Δ, E) απεικονίζουν την επιφάνεια εντός και (ΣΤ) εκτός του αποτυπώματος της ηλεκτρικής εκκένωσης.

1.5.3 Μελέτη των ηλεκτροδίων με φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης

Μετρήσεις με φαρανταϊκή φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης πραγματοποιήθηκαν με σκοπό να εξεταστούν οι ηλεκτρικές ιδιότητες της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη και ο τρόπος με τον οποίο τα μορφολογικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας του ηλεκτροδίου μετά την ηλεκτρική εκκένωση (δημιουργία «κρατήρων» στην περιοχή που γίνεται ηλεκτρική εκκένωση, **Σχήματα 1.4A και 1.4B**), επηρεάζουν τη διάχυση των ηλεκτρενεργών ουσιών. Τα πειράματα φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης πραγματοποιήθηκαν παρουσία του οξειδοαναγωγικού ζεύγους σιδηρο-/σιδηρικούανιούχων ιόντων. Σε αντίθεση με τα φάσματα εμπέδησης που λήφθηκαν σε H_2SO_4 , δηλαδή απουσία του οξειδοαναγωγικού ζεύγους (**Σχήμα 1.3B, ένθετο**), τα φάσματα ηλεκτροχημικής εμπέδησης των τροποποιημένων με ηλεκτρική εκκένωση ηλεκτροδίων με Au και με Au/Si εμφανίζουν δύο ξεχωριστές διεπιφάνειες ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, οι οποίες χαρακτηρίζονται από διαφορετικές χρονοσταθερές [**Σχήμα 1.5A** διάγραμμα Bode, **ένθετο** διάγραμμα Nyquist, **φάσματα (β) και (γ)**]. Σε αντίθεση με το μη τροποποιημένο ηλεκτρόδιο [**φάσμα (α) Σχήμα 1.5A και ένθετο και Σχήμα 1.5B**], το οποίο παρουσιάζει μια τυπική συμπεριφορά όπου η μεταφορά φορτίου στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων (10^3 έως 10 Hz) και η διάχυση στην περιοχή μικρών συχνοτήτων (10 έως 0.1 Hz) καθορίζουν την ηλεκτροδιακή συμπεριφορά και ως εκ τούτου τα πειραματικά δεδομένα μπορούν να προσομοιωθούν ικανοποιητικά με το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα Randles (**Σχήμα 1.5B, ένθετο**), τα τροποποιημένα με ηλεκτρική εκκένωση ηλεκτρόδια εμφανίζουν μεικτές περιοχές με χωρητική/ωμική συμπεριφορά οι οποίες υποδεικνύουν την ύπαρξη μιας πιο σύνθετης ηλεκτροχημικής διαδικασίας. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 1.5Γ**, τα φάσματα εμπέδησης στην περιοχή συχνοτήτων από 10^5 έως 10 Hz μπορούν να προσομοιωθούν ικανοποιητικά με ένα ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα δύο χρονοσταθερών (**Σχήμα 1.5Γ, ένθετο**). Αξίζει να σημειωθεί ότι σε αυτή την περιοχή συχνοτήτων κυριαρχούν φαινόμενα μεταφοράς φορτίου του οξειδοαναγωγικού ζεύγους στις δύο διαφορετικές διεπιφάνειες ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, δηλαδή στις πλούσιες με AuNPs περιοχές που πραγματοποιήθηκαν οι ηλεκτρικές εκκενώσεις και στην υπόλοιπη επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Από την άλλη πλευρά, στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων (10–0.1 Hz), όπου το σήμα ελέγχεται από φαινόμενα διάχυσης, τα φάσματα εμπέδησης δεν ήταν δυνατόν να προσομοιωθούν (**Σχήμα 1.5Γ, ένθετο και τιμές χ^2 στον Πίνακα 1.1**)

χρησιμοποιώντας μόνο το στοιχείο Warburg (W). Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι η διαδικασία διάχυσης στις τροποποιημένες με ηλεκτρική εκκένωση επιφάνειες δεν περιγράφεται από ένα μοντέλο ημι-άπειρης γραμμικής διάχυσης, στο οποίο το μόνο που έχει σημασία είναι η γραμμική απόσταση από το ηλεκτρόδιο (θεωρώντας το ηλεκτρόδιο ως μια μεγάλη επίπεδη επιφάνεια). Θεωρώντας ένα πιο περίπλοκο μηχανισμό, λόγω των μορφολογικών χαρακτηριστικών που προκύπτουν από την ηλεκτρική εκκένωση και την ύπαρξη μιας ετερογενούς επιφάνειας, τα φάσματα ηλεκτροχημικής εμπέδησης προσομοιώθηκαν χρησιμοποιώντας ένα τροποποιημένο κύκλωμα διάχυσης, αποτελούμενο από το στοιχείο Warburg και μία επιπλέον αντίσταση ή ένα στοιχείο συνεχούς φάσης (constant phase element, CPE) συνδεδεμένα παράλληλα (**Σχήματα 1.5Δ, 1.5Ε, ένθετα**). Τα προσομοιωμένα φάσματα στα **Σχήματα 1.5Δ, 1.5Ε** μαζί με τις αντίστοιχες τιμές x^2 (**Πίνακας 1.1**, να σημειωθεί ότι όσο μικρότερη είναι η τιμή x^2 τόσο καλύτερη είναι η προσομοίωση) δείχνουν ότι τα φαινόμενα διάχυσης στα τροποποιημένα με ηλεκτρική εκκένωση ηλεκτρόδια προσομοιάζονται καλύτερα από το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα που απεικονίζεται στο **Σχήμα 1.5Ε, ένθετο**. Το πρόσθετο στοιχείο CPE (Q_3) αποδεικνύεται ότι έχει κυρίως χαρακτηριστικά αντίστασης (**Πίνακας 1.1**, η τιμή n είναι 0.29) και πιστεύουμε ότι αναπαριστά μία επιφάνεια με μεγάλη τραχύτητα (που προκαλείται από την ηλεκτρική εκκένωση), καθώς και την ανομοιογενή κατανομή των ηλεκτροχημικά ενεργών περιοχών (AuNPs) εντός και εκτός των περιοχών που έχει γίνει ηλεκτρική εκκένωση (βλέπε παραπάνω **Σχήματα 1.4Ε, 1.4ΣΤ**). Μία γραφική αναπαράσταση των στοιχείων του ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος στη διεπιφάνεια της τροποποιημένης με ηλεκτρική εκκένωση επιφάνειας/ηλεκτρολύτη απεικονίζεται στο **Σχήμα 1.5ΣΤ**.



Σχήμα 1.5: (A) Διαγράμματα Bode των (α) μη τροποποιημένου SPE, (β) AuNP-SPE, (γ) eAuNP-SPE σε 0.1 M PBS, pH 7 που περιέχει 5 + 5 mM σιδηρο-/σιδηρικούανιούχα ιόντα. Ένθετο: Τα αντίστοιχα διαγράμματα Nyquist. Διαγράμματα Bode των (B) μη τροποποιημένου SPE και (Γ, Δ, E) eAuNP-SPE, (μαύρη γραμμή) φάσματα ηλεκτροχημικής εμπέδησης και (κόκκινη γραμμή) προσομοιωμένα φάσματα ηλεκτροχημικής εμπέδησης των αντίστοιχων ισοδύναμων ηλεκτρικών κυκλωμάτων που παρουσιάζονται στα ένθετα. (ΣΤ) Γραφική αναπαράσταση των στοιχείων του ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος που παρουσιάζεται στο 1.5E, ένθετο. R_s : αντίσταση του ηλεκτρολύτη, R_1/Q_1 , R_2/Q_2 : αντιστάσεις μεταφοράς φορτίου/στοιχεία συνεχούς φάσης στη διεπιφάνεια της μη τροποποιημένης περιοχής του ηλεκτροδίου με τον ηλεκτρολύτη και στη διεπιφάνεια της τροποποιημένης περιοχής του ηλεκτροδίου με τον ηλεκτρολύτη, αντίστοιχα, W : αντίσταση Warburg, Q_3 : βλέπε κείμενο.

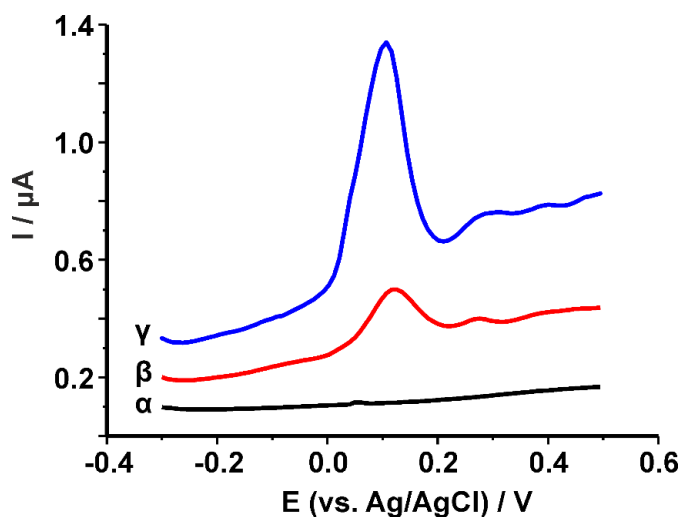
Πίνακας 1.1: Τιμές των στοιχείων των ισοδύναμων ηλεκτρικών κυκλωμάτων.

	SPE $R_s(Q_1[R_1W])$	eAuNP-SPE $R_s(Q_1[R_1(Q_2[R_2W])])$	eAuNP-SPE $R_s(Q_1[R_1(Q_2[R_2(R_3W)])])$	eAuNP-SPE $R_s(Q_1[R_1(Q_2[R_2(Q_3W)])])$			
R_s (kOhm)	1.127	1.135	1.135	1.135			
Q_1 (μF)	0.664	0.530	0.500	0.500			
n	0.91	0.93	0.93	0.93			
R_1 (Ohm)	6240.0	140.0	135.0	150.0			
Q_2 (μF)	–	7.56	7.45	4.50			
n	–	0.80	0.80	0.86			
R_2 (Ohm)	–	320.0	310.0	230.0			
R_3 (kOhm)	–	–	3.34	–			
Q_3 (μF)	–	–	–	611			
n	–	–	–	0.29			
$W(\times 10^{-3})$	1.662	0.800	0.606	0.223			
$\chi^2 (\times 10^{-3})$	5.64	97.84	0.52	7.98	0.52	1.12	0.57
εύρος (Hz)	10^5-10^{-1}	10^5-10^{-1}	10^5-10	10^5-10^{-1}	10^5-10	10^5-10^{-1}	10^5-10

1.5.4 Αναλυτική συμπεριφορά

1.5.4.1 Επιλογή ηλεκτρολύτη

Τα βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού που απεικονίζονται στο **Σχήμα 1.6** αποδεικνύουν: i) ότι τα AuNPs που παράγονται από την ηλεκτρική εκκένωση αυξάνουν σημαντικά την ηλεκτροαναλυτική απόδοση των μη τροποποιημένων SPEs για τον ανοδικό αναδιαλυτικό βολταμμετρικό προσδιορισμό των ιόντων As(III) και ii) την εξαιρετική ευαισθησία των eAuNP-SPEs, τα οποία υπερτερούν των AuNP-SPEs εμφανίζοντας περίπου 5 φορές υψηλότερη απόκριση. Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται στη μεγαλύτερη ποσότητα AuNPs, όπως φαίνεται από τις εικόνες SEM στα **Σχήματα 1.4Γ** και **1.4Δ**.



Σχήμα 1.6: Ανοδικά αναδιαλυτικά βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού των (α) μη τροποποιημένου SPE, (β) AuNP-SPE, (γ) eAuNP-SPE σε 1 M HCl που περιέχει $10 \mu\text{g L}^{-1}$ As(III). Δυναμικό εναπόθεσης: -0.3 V , χρόνος εναπόθεσης: 60 s.

Ο συγκεκριμένος ηλεκτρολύτης (1 M HCl) επιλέχθηκε ως ο καλύτερος, μεταξύ άλλων ηλεκτρολυτών που εξετάστηκαν (**Σχήμα 1.7Α**), γιατί οι μετρήσεις στο 1 M HCl ήταν πιο επαναλήψιμες και τα αντίστοιχα σήματα υψηλότερα (βλέπε παρακάτω). Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις HCl (δεν παρουσιάζονται τα αντίστοιχα βολταμμογραφήματα) έδωσαν υψηλότερες αναδιαλυτικές κορυφές, όμως, πέραν των τεχνικών δυσκολιών που σχετίζονται με τη χρήση πολύ ισχυρών όξινων διαλυμάτων (3 M HCl [92], 5 M HCl [100]), οι μετρήσεις δεν ήταν επαναλήψιμες, μάλλον λόγω της παρατεταμένης έκθεσης της επιφάνειας του ηλεκτροδίου σε διαλύματα HCl μεγάλης συγκέντρωσης.

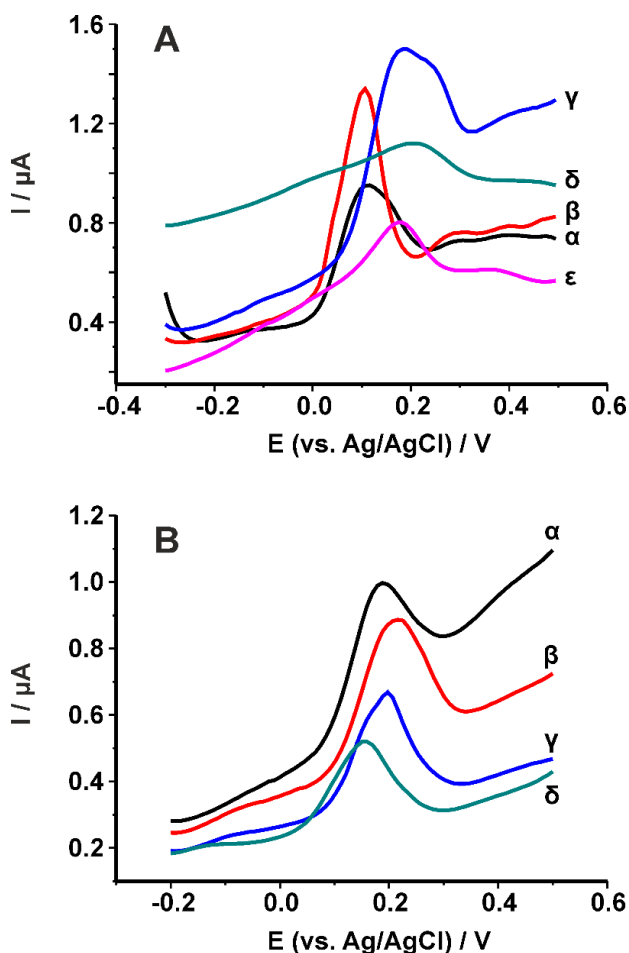
Η καλή απόκριση των ηλεκτροδίων παρουσία HCl σε σχέση με τους υπόλοιπους εξεταζόμενους ηλεκτρολύτες, η επίδραση της συγκέντρωσής του HCl στην ευαισθησία των μετρήσεων και η χαμηλή απόκριση των ηλεκτροδίων παρουσία ασθενών οξέων, ως ηλεκτρολύτες, μπορούν να εξηγηθούν ως εξής: i) Στο HCl η αντίδραση μεταφοράς φορτίου της οξειδωσης του As(III) είναι γρήγορη λόγω της παρουσίας AsCl₃ και/ή άλλων σωματιδίων όπως As(OH)₂Cl και As(OH)Cl₂, ο σχηματισμός των οποίων ευνοείται σε [HCl]>0.1 M [67,75,80,82]. Αυτά τα ευδιάλυτα σύμπλοκα, επίσης, επιτρέπουν την αποτελεσματική απομάκρυνση του As(III) από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου [82] (αναγέννηση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου). Μετά την αναδιαλυτική μέτρηση, πραγματοποιούνται δύο επιπρόσθετες ανοδικές σαρώσεις για περαιτέρω καθαρισμό της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, ώστε να αποφεύγεται ο καθαρισμός της με ανοδική πόλωση, κατά την οποία ευνοείται η ηλεκτροχημική οξειδωση του As(III) σε As(V) σύμφωνα με την εξίσωση [101]:



και ως εκ τούτου μπορεί να μειώσει την αρχική συγκέντρωση των ιόντων As(III) στο δείγμα, ii) Τα χλωριούχα ιόντα συνδέονται στα AuNPs σχηματίζοντας μια διπλή στιβάδα στην επιφάνειά τους, η οποία λειτουργεί ως ιοντική γέφυρα μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και των ιόντων As(III), διευκολύνοντας έτσι την αναγωγή του As(III) σε As(0) (καθοδική ηλεκτροαπόθεση) καθώς και την οξείδωση του As(0) σε As(III) κατά την ανοδική αναδιάλυση [67,74,77] και iii) Τα όξινα μέσα αποτρέπουν το σχηματισμό υδρολυμένων σωματιδίων [67], παρόλο που ο προσδιορισμός του αρσενικού σε μη όξινα μέσα έχει, επίσης, αναφερθεί [76,83].

Σύμφωνα με τα προαναφερθέντα, τα αποτελέσματα δείχνουν το σχηματισμό μικρών κορυφών στο 0.1 M H₃BO₃ (pH 5) (**Σχήμα 1.7A, δ**) και στο CH₃COOH/CH₃COONa (pH 5) (**Σχήμα 1.7A, ε**) και καλοσχηματισμένες κορυφές στο HCl, οι οποίες αυξάνουν σε ύψος και γίνονται λιγότερο ευρείες, όταν η συγκέντρωση του αυξάνεται από 0.1 M σε 1 M. Επίσης, η επίδραση των χλωριούχων ιόντων στην ταχύτητα μεταφοράς φορτίου παρουσιάζεται στο **Σχήμα 1.7B, σαρώσεις α-δ**. Η προσθήκη τριών διαφορετικών συγκεντρώσεων Cl⁻ ιόντων στο 1 M H₂SO₄ (ο ηλεκτρολύτης αυτός είναι στην πραγματικότητα ένα μείγμα H₂SO₄ και HCl οξέος), έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερες αναδιαλυτικές κορυφές, χαμηλότερα ρεύματα υποβάθρου και τιμές του δυναμικού

κορυφής εξαρτώμενες από τη συγκέντρωση. Η μετατόπιση των κορυφών δείχνει ότι η αντίδραση μεταφοράς φορτίου [As(0) → As(III)] ευνοείται παρουσία χλωριούχων ιόντων. Όμως, σε συμφωνία με παλαιότερες μελέτες [76], η προσθήκη KCl στα διαλύματα 0.1 M H₃BO₃ (pH 5) και CH₃COOH/CH₃COONa (pH 5) δε βελτίωσε την απόκριση των ηλεκτροδίων (τα αποτελέσματα δεν παρουσιάζονται), αποδεικνύοντας ότι για τη βέλτιστη απόκριση των ηλεκτροδίων είναι απαραίτητα και τα χλωριούχα ιόντα και το ισχυρά όξινο περιβάλλον.



Σχήμα 1.7: (A) Βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού των ηλεκτροδίων eAuNP-SPEs σε (α) 0.1 M HCl, (β) 1 M HCl, (γ) 1 M H₂SO₄, (δ) 0.1 M H₃BO₃ (pH 5) και (ε) 0.1 M CH₃COOH/CH₃COONa (pH 5) που περιέχουν 10 μg L⁻¹ As(III). (B) Βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού σε 1 M H₂SO₄ (α) απουσία και παρουσία (β) 0.001, (γ) 0.01 και (δ) 0.1 M KCl που περιέχουν 10 μg L⁻¹ As(III). Δυναμικό εναπόθεσης: -0.3 V, χρόνος εναπόθεσης: 60 s.

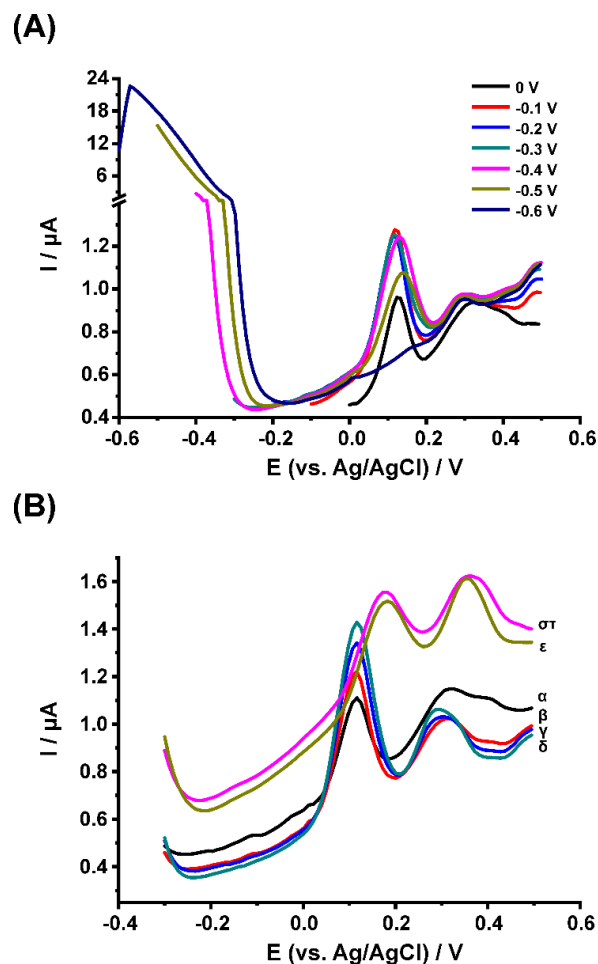
1.5.4.2 Δυναμικό και χρόνος εναπόθεσης

Η επίδραση του δυναμικού εναπόθεσης στο ύψος των αναδιαλυτικών κορυφών εξετάστηκε στο εύρος δυναμικών από 0 V έως -0.6 V (**Σχήμα 1.8A**). Οι μεγαλύτερες αποκρίσεις παρατηρήθηκαν για δυναμικά εναπόθεσης από -0.1 έως -0.3 V, και η τιμή -0.3 V επιλέχθηκε για τις μετέπειτα μελέτες. Η δραστική μείωση των αναδιαλυτικών ρευμάτων σε πιο καθοδικές τιμές δυναμικών εναπόθεσης μπορεί να αποδοθεί στην αναγωγή του εναποτιθέμενου As(0) στην πτητική αρσίνη (AsH₃) [74,80,97] ή, το πιο πιθανό, στην αυξημένη έκλυση υδρογόνου και το σχηματισμό φυσαλίδων, οι οποίες καλύπτουν την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, παρεμποδίζοντας έτσι την ηλεκτροχημική εναπόθεση των ιόντων As(III) στο ηλεκτρόδιο.

Η επίδραση του χρόνου εναπόθεσης στο ύψος της αναδιαλυτικής κορυφής του αρσενικού εξετάστηκε στο εύρος 15–120 s. Το μέγεθος των ρευμάτων κορυφής αυξάνεται γραμμικά για χρόνους μέχρι 60 s, ενώ για μεγαλύτερους χρόνους εναπόθεσης παρατηρήθηκε μείωση της απόκρισης και μετατόπιση της κορυφής οξειδωσης προς τα ανοδικά δυναμικά (**Σχήμα 1.8B**). Αυτή η συμπεριφορά σχετίζεται, επίσης, με την αυξημένη παραγωγή υδρογόνου (βλέπε παρακάτω), αλλά κυρίως, με τον κορεσμό των διαθέσιμων θέσεων για την εναπόθεση του As(0) στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και το σχηματισμό ενός λεπτού, μη αγωγίμου φιλμ, το οποίο εμποδίζει τη μεταφορά μάζας και μειώνει την ταχύτητα μεταφοράς φορτίου [67,74,97]. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η μειωμένη απόκριση της μεθόδου κατά την εφαρμογή καθοδικών δυναμικών εναπόθεσης ή/και παρατεταμένων χρόνων εναπόθεσης μπορεί να αποδοθεί στην οξειδωση της επιφάνειας του χρυσού από το χλώριο (στην πραγματικότητα από το HOCl, το πιο δραστικό είδος) που παράγεται στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο κατά τη διάρκεια του σταδίου εναπόθεσης όπου το βοηθητικό ηλεκτρόδιο λειτουργεί ως άνοδος [67,102].

Για αυτό το λόγο, τα πειράματα διεξήχθησαν, επίσης, τοποθετώντας το βοηθητικό ηλεκτρόδιο σε ένα γυάλινο σωλήνα με κεραμικό διάφραγμα, με σκοπό την προστασία της επιφάνειας χρυσού από το ηλεκτροχημικά παραγόμενο χλώριο. Η αμελητέα επίδραση αυτής της τροποποίησης της διάταξης στη μορφή των ανοδικών αναδιαλυτικών βολταμμογραφημάτων που λήφθηκαν με τα ηλεκτρόδια eAuNP-SPEs μπορεί να δικαιολογηθεί από την αργή κινητική της οξειδωσης του As(III) από το Cl₂ υπό αυτές τις

όξινες συνθήκες (1 M HCl), στις οποίες το γραμμομοριακό κλάσμα του HOCl είναι χαμηλό (<0.12) [103].

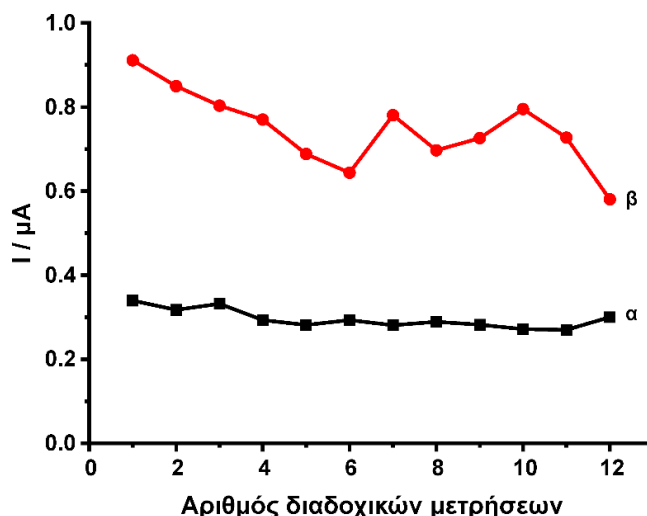


Σχήμα 1.8: Βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού των ηλεκτροδίων eAuNP-SPEs σε 1 M HCl που περιέχει $10 \mu\text{g L}^{-1}$ As(III) σε (A) διάφορα δυναμικά εναπόθεσης με χρόνο εναπόθεσης 60 s, και (B) διάφορους χρόνους εναπόθεσης (α) 15, (β) 30, (γ) 45, (δ) 60, (ϵ) 90, ($\sigma\tau$) 120 s με δυναμικό εναπόθεσης -0.3 V.

1.5.4.3 Σταθερότητα και επαναληψιμότητα

Η σταθερότητα των ηλεκτροδίων eAuNP-SPE εξετάστηκε για δώδεκα διαδοχικές μετρήσεις παρουσία $10 \mu\text{g L}^{-1}$ As(III) μετά από χρόνο εναπόθεσης 30 και 60 s (Σχήμα 1.9). Οι μετρήσεις μετά από ένα μικρό χρόνο προσυγκέντρωσης ήταν πιο επαναλήψιμες ($\text{RSD}_{30\text{s}} = 7.7\%$, $\text{RSD}_{60\text{s}} = 12.1\%$), επιτρέποντας έτσι μία πλήρη ανάλυση (διπλές μετρήσεις του δείγματος και των τριών γνωστών προσθηκών) να διεξαχθεί με ένα μόνο ηλεκτρόδιο. Υπό αυτές τις συνθήκες [$10 \mu\text{g L}^{-1}$ As(III), 30 s χρόνος εναπόθεσης], η

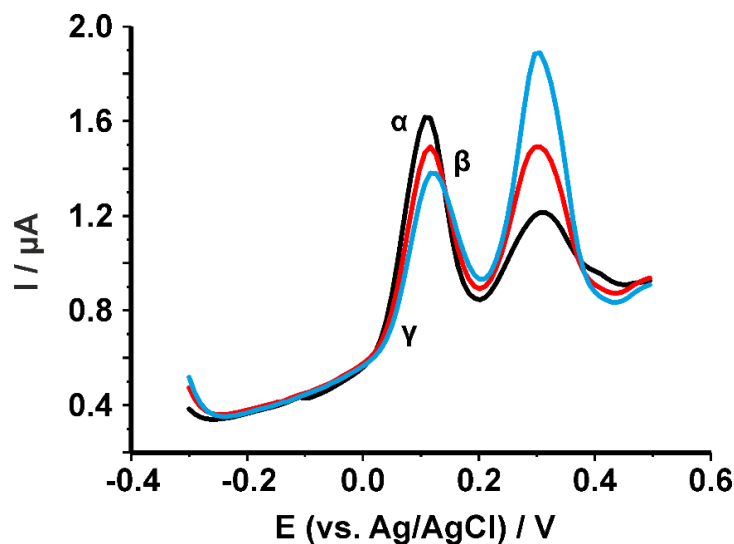
αναπαραγωγιμότητα μεταξύ δέκα διαφορετικών ηλεκτροδίων eAuNP-SPEs βρέθηκε μικρότερη από 6.5%, η οποία θεωρείται ικανοποιητική.



Σχήμα 1.9: Απόκριση των ηλεκτροδίων eAuNP-SPEs σε 1 M HCl που περιέχει $10 \mu\text{g L}^{-1}$ As(III) για 12 διαδοχικές μετρήσεις μετά από χρόνο εναπόθεσης (α) 30 και (β) 60 s. Δυναμικό εναπόθεσης: -0.3 V .

1.5.4.4 Παρεμποδιστική δράση ιόντων Cu(II)

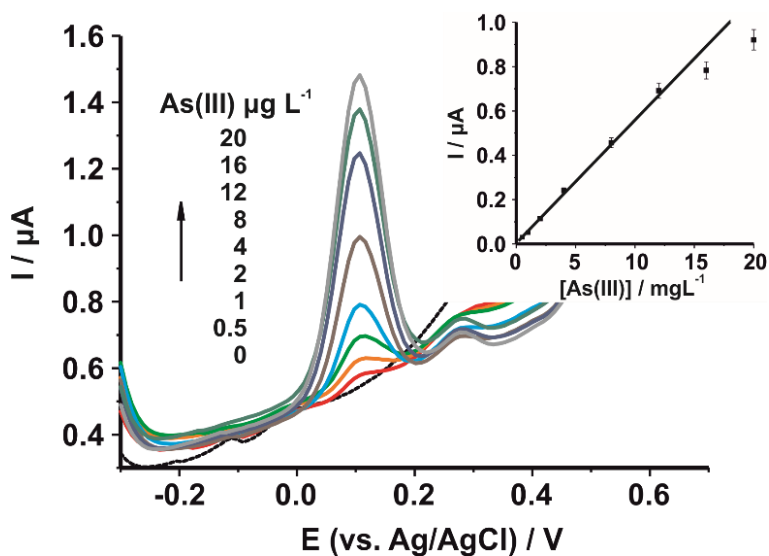
Τα ιόντα Cu(II) αποτελούν την πιο σημαντική παρεμποδιστική ουσία στον ανοδικό αναδιαλυτικό προσδιορισμό των ιόντων As(III) λόγω του σχηματισμού διμεταλλικών ενώσεων, όπως το Cu_3As_2 , της ανταγωνιστικής εναπόθεσης τους στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου κατά τη διάρκεια του σταδίου εναπόθεσης και της αλληλοεπικάλυψης των αντίστοιχων αναδιαλυτικών κορυφών ανάλογα με τον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται [86,104]. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 1.10**, ο τελευταίος λόγος δεν υφίσταται στα συγκεκριμένα πειράματα, αφού οι αντίστοιχες αναδιαλυτικές κορυφές είναι καλά διαχωρισμένες. Από την άλλη πλευρά, η παρουσία ιόντων Cu(II) σε συγκέντρωση 10 και $20 \mu\text{g L}^{-1}$ βρέθηκε ότι μειώνει το ρεύμα κορυφής των ιόντων As(III) κατά 19% και 33%, αντίστοιχα και, ως εκ τούτου, σε δείγματα που περιέχουν ιόντα Cu(II) σε μεγάλη συγκέντρωση απαιτείται η απομάκρυνση αυτών, π.χ. με τη διάλυση του δείγματος από μια ιοντοανταλλακτική ρητίνη [67,105].



Σχήμα 1.10: Βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού των ηλεκτροδίων eAuNP-SPEs σε 1 M HCl που περιέχει 10 µg L⁻¹ As(III) παρουσία (α) 0, (β) 10 και (γ) 20 µg L⁻¹ Cu(II). Δυναμικό εναπόθεσης: -0.3 V, χρόνος εναπόθεσης: 30 s.

1.5.4.5 Καμπύλη αναφοράς

Τα βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού σε εύρος συγκεντρώσεων από 0.5 έως 20 µg L⁻¹ As(III) και η αντίστοιχη καμπύλη αναφοράς παρουσιάζονται στο **Σχήμα 1.11**.



Σχήμα 1.11: Βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού των ηλεκτροδίων eAuNP-SPEs σε 1 M HCl που περιέχει διαφορετικές συγκεντρώσεις 0–20 µg L⁻¹ As(III). Δυναμικό εναπόθεσης: -0.3 V, χρόνος εναπόθεσης: 30 s. **Ένθετο:** Η αντίστοιχη καμπύλη αναφοράς.

Για δύο διαφορετικές περιοχές συγκεντρώσεων, 0.5–20 και 0.5–12 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(III), οι εξισώσεις για τις γραμμές τάσης ήταν $y = 0.052x + 0.0038$ και $y = 0.057x - 0.00041$ με συντελεστές προσδιορισμού $R^2 = 0.9836$ και $R^2 = 0.9993$, αντίστοιχα, φανερώνοντας μία μικρή μείωση της ευαισθησίας σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 12 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(III). Το όριο ανίχνευσης βάσει του κριτηρίου 3 σ /m υπολογίστηκε 0.22 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(III).

Πίνακας 1.2: Σύγκριση διάφορων ηλεκτροδίων τροποποιημένων με χρυσό για το βολταμετρικό προσδιορισμό ιόντων As(III).

Ηλεκτρόδιο	Ηλεκτρολύτης	Χρόνος αναπόθεσης, s	Γραμμική περιοχή, $\mu\text{g L}^{-1}$	LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$	Αναφορά
LAuRE	0.25 M HCl	80	1–15	0.06	[97]
DAuE	1 M H ₂ SO ₄ + 0.1 M HCl	30	0.2–250	0.15	[106]
MEA/AuE	0.1 M PBS	100	0.2–300	0.02	[102]
AuME	–	30	0–3	0.015	[76]
VAuME	0.1 M HCl + 0.5 M NaCl	30	0.07–3.0	0.07	[77]
Au–IrM	10 M PBS	180	0.75–3.75	0.15	[78]
AuNPs/GCE	0.1 M CH ₃ COOH/CH ₃ COONa	150	0.5–15	0.137	[107]
AuNPs/GCE	1 M HCl	30	–	0.0096	[81]
AuNP–SCPE	0.75 M HCl	150	4–1498	0.9	[82]
ERGO–AuNPs/GCE	0.2 M HCl	400	0.77–384.62	0.2	[74]
(rGO–MnO ₂)NHs/GCE	0.1 M CH ₃ COOH/CH ₃ COONa	180	0.1–6 6–40	0.05	[84]
AuNPs–EGE	1 M HNO ₃	180	1–50	0.58	[85]
Au@Fe ₃ O ₄ –RTIL/SPCE	0.1 M PBS	120	0.1–1	0.0022	[86]
AuNPs–Fe ₃ O ₄ /GCE	0.1 M PBS	180	0.1–20	0.00097	[87]
AuNPs/CFE	0.1 M Na ₂ HPO ₄	120	1–100	0.55	[89]
Nafion–AuNPs/GCE	0.1 M PBS + 0.1 M EDTA	120	0.1–12	0.047	[90]
Nafion–AuUMEAs	2 M HCl	80	0–500	0.1	[91]
AuUMEAs	2 M HCl	80	0–500	0.05	[80]
AuUMEAs	1 M H ₃ PO ₄	100	10–100 100–800	2	[79]
(MnFe ₂ O ₄ –Au)HNSs/GCE	0.1 M CH ₃ COOH/CH ₃ COONa	150	10–110	3.37	[88]
AuNPs–PCWE	3 M HCl	180	2–50	2.2	[92]
AuNPs/SPE	1 M HCl	160	3–18	0.4	[94]
AuNPs/SPE	1 M HCl	120	1–100	0.03	[93]
CB–AuNPs/SPE	0.1 M HCl + 0.01% w/v ascorbate	300	2–30	0.4	[95]
AuNPs–CNTs/VSPe	0.1 M H ₂ SO ₄	120	10–550	0.5	[96]
eAuNP–SPE	1 M HCl	30	0.5–20	0.22	Παρούσα εργασία

Συνοπτικές σημειώσεις: LAuRE: lateral gold rotating electrode, DAuE: disc gold electrode, MEA: mercaptoethylamine, AuE: gold electrode, AuME: gold microwire electrode, VAuME: vibrating gold microwire electrode, Au–IrM: gold plated Ir–based microelectrode, AuNP: gold nanoparticles,

GCE: glassy carbon electrode, SCPE: solid carbon paste electrode, ERGO: electroreduced graphene oxide, rGO: reduced graphene oxide, NHs: nanohybrids, EGE: exfoliated graphite electrode, RTIL: room temperature ionic liquid, SPCE: screen-printed carbon electrode, CFE: carbon film electrode, AuUMEAs: gold ultramicroelectrode arrays, HNSs: hybrid nanospheres, PCWE: paper-based carbon working electrode, SPE: screen-printed electrode, CB: carbon black, CNTs: carbon nanotubes, VSPE: vibrating screen-printed electrode.

Η σύγκριση των βασικών αναλυτικών χαρακτηριστικών των ηλεκτροδίων eAuNP–SPE με αυτά άλλων ηλεκτροδίων στη βιβλιογραφία (**Πίνακας 1.2**) δείχνει ότι τα αναλυτικά χαρακτηριστικά των ηλεκτροδίων eAuNP–SPE είναι ισάξια με αυτά που αναφέρονται στις παραπομπές [77,80,84,91,106] ή υπερτερούν των υπολοίπων [74,79,85,88,89,92–97].

1.5.4.6 Εφαρμογή της μεθόδου σε πραγματικά δείγματα

Τα ηλεκτρόδια eAuNP–SPEs εξετάστηκαν, επίσης, για τον προσδιορισμό των ιόντων As(III) σε δείγματα πόσιμου νερού χρησιμοποιώντας τη μέθοδο γνωστής προσθήκης. Μετρήσιμη ποσότητα ιόντων As(III) βρέθηκε μόνο σε ένα δείγμα, ενώ τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με αυτά που λήφθηκαν με μία ηλεκτροχημική μέθοδο αναφοράς (Metrohm: Application Bulletin 226/2e). Το σχετικό σφάλμα ήταν 6.12% ($t_{\text{πειρ}}=1.02$, $t_{\text{θεορ}}=2.77$, βαθμοί ελευθερίας 4, όριο εμπιστοσύνης 95%). Στα υπόλοιπα δείγματα η συγκέντρωση των ιόντων As(III) ήταν χαμηλότερη από το LOD της μεθόδου και έτσι, η ακρίβειά της εξετάστηκε με μελέτες ανάκτησης σε εμβολιασμένα με ιόντα As(III) δείγματα. Η ανάκτηση ήταν 93–107% (**Πίνακας 1.3**).

Πίνακας 1.3: Προσδιορισμός και ανάκτηση ιόντων As(III) σε δείγματα πόσιμου νερού. Οι τιμές παρουσιάζουν τη μέση τιμή \pm την τυπική απόκλιση τριών μετρήσεων.

Δείγμα	Προστιθέμενη ποσότητα, $\mu\text{g L}^{-1}$	Προσδιοριζόμενη ποσότητα, $\mu\text{g L}^{-1}$	Ανάκτηση, %	Μέθοδος αναφοράς, $\mu\text{g L}^{-1}$	Σχετικό σφάλμα, %
Α	0	0		–	–
	3	2.79 \pm 0.15	93		
Β	0	0		–	–
	3	2.86 \pm 0.15	95		
Γ	0	0		–	–
	3	3.22 \pm 0.20	107		
Δ	0	1.23 \pm 0.08		1.31 \pm 0.11	–6.12
	3	4.21 \pm 0.24	102		

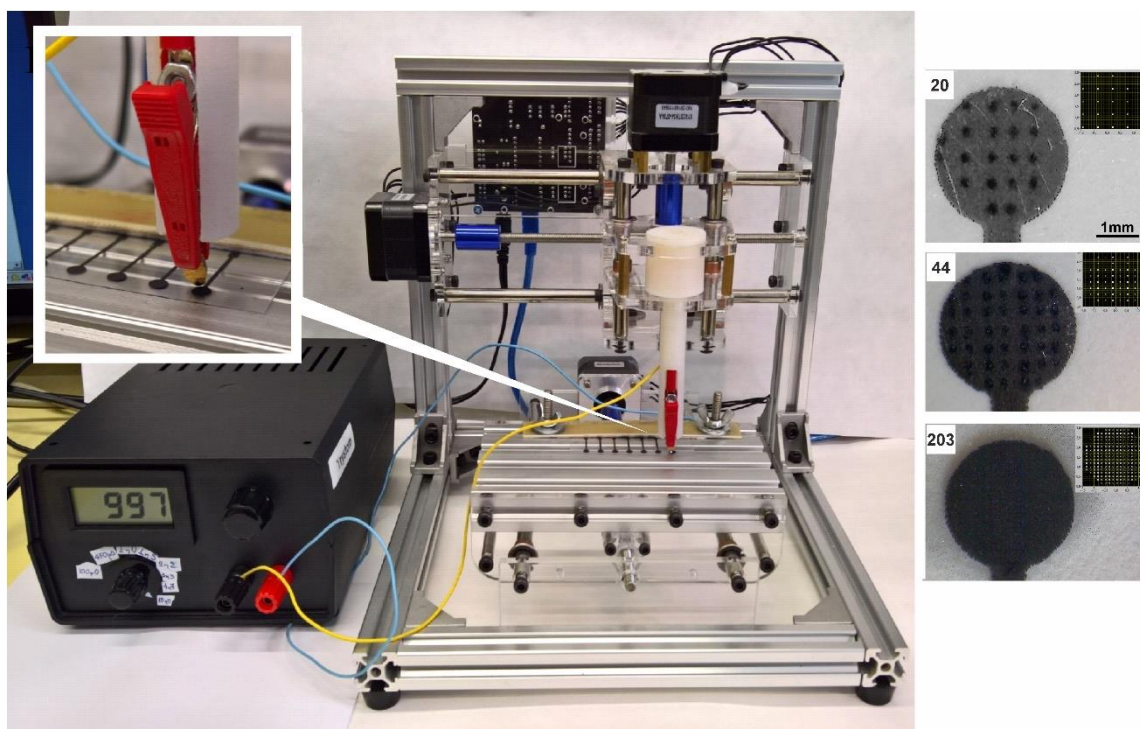
1.6 Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η άμεση ηλεκτρική εκκένωση μετάλλου-υποστρώματος σε συνθήκες περιβάλλοντος στα 1.2 kV μεταξύ μια πηγής χρυσού (Au ή ευθηκτικό κράμα Au/Si) και του χαμηλού κόστους εκτυπωμένου ηλεκτροδίου γραφίτη έχει ως αποτέλεσμα την τροποποίηση της επιφάνειάς του με AuNPs. Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα και συγκεκριμένα το μέγεθος των καθοδικών αναδιαλυτικών κορυφών των επιφανειακών οξειδίων χρυσού έδειξαν ότι τα AuNPs έχουν 2.4 φορές μεγαλύτερη ηλεκτρενεργό επιφάνεια, όταν η ηλεκτρική εκκένωση πραγματοποιήθηκε με το ευθηκτικό κράμα Au/Si. Η μορφολογική εξέταση των ηλεκτροδίων με μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων έδειξε το σχηματισμό σφαιρικών AuNPs, μεγέθους <100 nm, καθώς και την περιορισμένη εμφάνιση μεγαλύτερων συσσωματωμάτων, όπως επίσης και επιφάνειες πλούσιες σε AuNPs εντός της περιοχής που λαμβάνει χώρα η ηλεκτρική εκκένωση. Τα φάσματα EIS έδειξαν ότι τα AuNPs είναι καλά ηλεκτρικά συνδεδεμένα με το στρώμα γραφίτη των SPEs. Σε σύγκριση με το μη τροποποιημένο SPE, η εμπέδηση της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη (στα 0.1 Hz) στο ηλεκτρόδιο eAuNP-SPE ήταν περίπου 30 φορές μικρότερη. Η ανομοιογενής κατανομή των ηλεκτροχημικά ενεργών περιοχών (AuNPs) εντός και εκτός των περιοχών που πραγματοποιείται η ηλεκτρική εκκένωση, καθώς και η αυξημένη τραχύτητα της επιφάνειας του ηλεκτροδίου μετά την ηλεκτρική εκκένωση επηρεάζουν το συνολικό μηχανισμό της ηλεκτροδιακής αντίδρασης και ως εκ τούτου οι τιμές εμπέδησης προσομοιώνονται καλύτερα από ένα τροποποιημένο κύκλωμα διάχυσης, αποτελούμενο από το στοιχείο Warburg και ένα CPE συνδεδεμένα παράλληλα. Όσον αφορά την εφαρμογή των ηλεκτροδίων eAuNP-SPEs στον ανοδικό αναδιαλυτικό βολταμμετρικό προσδιορισμό των ιόντων As(III), τα καλύτερα αποτελέσματα λήφθηκαν χρησιμοποιώντας 1 M HCl ως ηλεκτρολύτη, σε δυναμικό εναπόθεσης -0.3 V και χρόνο εναπόθεσης 30 s. Υπό αυτές τις συνθήκες, το ηλεκτρόδιο eAuNP-SPE παρουσίασε ικανοποιητική επαναληψιμότητα μεταξύ διαδοχικών μετρήσεων (RSD = 7.7%), παρέχοντας έτσι τη δυνατότητα για τον ταχύ προσδιορισμό ιόντων As(III) σε συγκεντρώσεις <1.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ με ένα μόνο ηλεκτρόδιο. Επίσης, τα ηλεκτρόδια eAuNP-SPEs μπορούν να χρησιμοποιηθούν κατευθείαν σε πραγματικά δείγματα. Παρουσία μεγάλης περίσσειας ιόντων Cu(II), όμως, προτείνεται η επεξεργασία του δείγματος με μία

ιοντοανταλλακτική ρητίνη. Χάρη στην εγγενή απλότητα της μεθόδου τροποποίησης με ηλεκτρική εκκένωση, τα eAuNP–SPEs μπορούν να παρασκευαστούν ακόμη και στο σημείο της ανάλυσης σε 20 s, έχοντας ένα σύρμα ευτηκτικού κράματος Au/Si και ένα κοινό τροφοδοτικό υψηλής τάσης.

2

**ΠΛΗΡΗΣ ΚΑΛΥΨΗ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΕΚΤΥΠΩΜΕΝΩΝ
ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΓΡΑΦΙΤΗ ΜΕ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΧΡΥΣΟΥ
ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΑ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΕΚΚΕΝΩΣΗ
ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΩΝΤΑΣ ΜΙΑ ΤΡΙΩΝ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΝ ΣΥΣΚΕΥΗ
ΘΕΣΗΣ. ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΗΣ ΤΑΣΗΣ
ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΤΟΥ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΙΣ
ΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΚΤΥΠΩΜΕΝΩΝ
ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ**



2.1 Σκοπός της ενότητας

Σκοπός της παρούσας ενότητας είναι:

- η σχεδίαση ενός τροφοδοτικού υψηλής τάσης, το οποίο να επιτρέπει τη ρύθμιση της ενέργειας που παρέχεται ανά ηλεκτρική εκκένωση επιλέγοντας τους κατάλληλους εσωτερικούς ή εξωτερικούς πυκνωτές
- η αυτοματοποίηση της τροποποίησης των SPEs με ηλεκτρική εκκένωση χρησιμοποιώντας μια τριών διαστάσεων συσκευή θέσης
- η μελέτη της επίδρασης των χαρακτηριστικών τάσης-χρόνου των ηλεκτρικών εκκενώσεων στις μορφολογικές και ηλεκτροαναλυτικές ιδιότητες των τροποποιημένων SPEs
- η επίτευξη της πλήρους και ομοιόμορφης κάλυψης της επιφάνειας των SPEs με νανοσωματίδια παραγόμενα με ηλεκτρική εκκένωση
- ο ταυτόχρονος προσδιορισμός ασκορβικού (AA) και ουρικού οξέος (UA) σε δείγματα ούρων.

2.2 Περίληψη

Εκτυπωμένα ηλεκτρόδια γραφίτη τροποποιήθηκαν με AuNPs παραγόμενα με ηλεκτρική εκκένωση μεταξύ ενός SPE και του ευτηκτικού κράματος Au/Si (eAu/Si), που αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 1, σε ατμοσφαιρικές συνθήκες στα 1.2 kV χρησιμοποιώντας μια πλήρως αυτοματοποιημένη διάταξη. Η αυτοματοποίηση βασίστηκε σε μία τριών διαστάσεων συσκευή θέσης, η οποία επιτρέπει την ακριβή ρύθμιση της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων κατά την ηλεκτρική εκκένωση, καθώς και του αριθμού και της θέσης των σημείων ηλεκτρικής εκκένωσης στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων ελέγχοντας την κίνηση του eAu/Si. Επιπλέον, ερευνήθηκε η επίδραση των χαρακτηριστικών τάσης-χρόνου των παραγόμενων εκκενώσεων στις μορφολογικές και ηλεκτροαναλυτικές ιδιότητες των τροποποιημένων SPEs, επιλέγοντας διαφορετικές τιμές χωρητικότητας στον πολλαπλασιαστική υψηλής τάσης («εσωτερικός πυκνωτής») και στην έξοδο της πηγής τάσης. Οι επιφάνειες των ηλεκτροδίων μετά την ηλεκτρική εκκένωση χαρακτηρίστηκαν

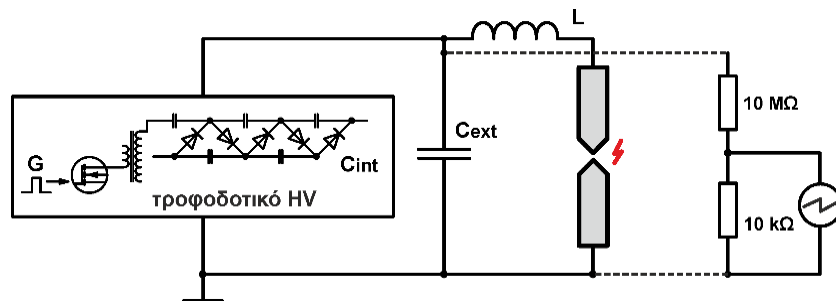
με SEM και διάφορες ηλεκτροχημικές τεχνικές, ενώ η ηλεκτροανλυτική συμπεριφορά των ηλεκτροδίων eAuNP-SPEs εξετάστηκε χρησιμοποιώντας το ασκορβικό οξύ ως πιλοτικό αναλύτη. Η αύξηση της ηλεκτροκαταλυτικής δραστηριότητας των ηλεκτροδίων eAuNP-SPEs αποδεικνύεται από τη σημαντική μετατόπιση του υπερδυναμικού οξειδωσης του ασκορβικού οξέος ($E_p = 89$ mV στο ηλεκτρόδιο eAu/Si-SPE) σε σχέση με το μη τροποποιημένο ηλεκτρόδιο SPE ($E_p = 503$ mV) και ένα συμβατικό ηλεκτρόδιο δίσκου χρυσού ($E_p = 358$ mV). Επίσης, παρουσιάζεται ο ταυτόχρονος προσδιορισμός ασκορβικού και ουρικού οξέος σε δείγματα ούρων με διαφορική παλμική βολταμετρία.

2.3 Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, η διαδικασία τροποποίησης εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη με ηλεκτρική εκκένωση είναι πολύ απλή (απαιτούνται μόνο μια πηγή υψηλής τάσης και ένα κομμάτι μετάλλου), «πράσινη» (δεν χρησιμοποιούνται διαλύματα ή άλλα αντιδραστήρια), γρήγορη (η τροποποίηση του ηλεκτροδίου με 100 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης διαρκεί περίπου 1–2 min) και το πιο σημαντικό, είναι δυνατή η παραγωγή νανοσωματιδίων με υψηλής καθαρότητας επιφάνεια. Η διαδικασία τροποποίησης πραγματοποιείται φέρνοντας κοντά ένα κομμάτι αγωγικού υλικού (μέταλλο, άνθρακας, κ.λπ.) με το ηλεκτρόδιο που θα τροποποιηθεί και εφαρμόζοντας μία υψηλή τάση περίπου 800–1200 V. Αυτή η τάση είναι αρκετή για να προκαλέσει μια ηλεκτρική εκκένωση στο χώρο μεταξύ των ηλεκτροδίων. Στην πραγματικότητα, μία ηλεκτρική εκκένωση (αυτό που αντιλαμβανόμαστε οπτικά με την εμφάνιση ενός σπινθήρα συνοδευόμενο από το χαρακτηριστικό ήχο) έχει ως αποτέλεσμα πολλαπλές εκκενώσεις, ο αριθμός των οποίων (συχνότητα επαναλήψεων, f) ρυθμίζεται από το ηλεκτρικό κύκλωμα της διάταξης. Το νέφος των υλικών ή των οξειδωμένων τους μορφών, που τελικά σχηματίζονται από την αντίδραση τους με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας κατά τη διάρκεια της εκκένωσης, ψύχεται προκαλώντας το σχηματισμό νανοσωματιδίων εναποτιθέμενων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Ο ρυθμός ψύξης και το ποσοστό της εκλυόμενης ενέργειας σε κάθε εκκένωση, καθώς και το σχήμα και το μέγεθος των παραγόμενων με ηλεκτρική εκκένωση νανοσωματιδίων μπορούν να

ρυθμιστούν με βάση τις φυσικές ιδιότητες του υλικού του ηλεκτροδίου και τα χαρακτηριστικά της διάταξης [23].

Τα βασικά μέρη της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιείται για την ηλεκτρική εκκένωση μετάλλου-υποστρώματος, απεικονίζονται στο **Σχήμα 2.1** και αυτή περιλαμβάνει μία πηγή υψηλής τάσης (HV), η οποία παράγει ρεύμα το οποίο φορτίζει τον πυκνωτή μέχρι τη διάσπαση του διηλεκτρικού μεταξύ των ηλεκτροδίων (το SPE και το κομμάτι μετάλλου). Τότε συμβαίνει η ηλεκτρική εκκένωση και ο πυκνωτής εκφορτίζεται. Το όλο φαινόμενο είναι αυτοσυντηρούμενο και επαναλαμβάνεται.



Σχήμα 2.1: Σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής διάταξης παραγωγής νανοσωματιδίων με ηλεκτρική εκκένωση. Το τροφοδοτικό HV περιέχει μια διάταξη Cockroft-Walton προσαρμοσμένη σε μια σειρά πυκνωτών που συνολικά εκφράζεται ως C_{int} . Εξωτερικός πυκνωτής, C_{ext} . Το L αναπαριστά την αυτεπαγωγή των καλωδίων. Η σύνδεση του παλμογράφου με ένα διαχωριστή τάσης, που υποδεικνύεται με τις διακεκομμένες γραμμές, επιτρέπει την καταγραφή των χαρακτηριστικών τάσης-χρόνου των ηλεκτρικών εκκενώσεων.

Η τάση εξόδου του μετασχηματιστή πολλαπλασιάζεται με μία διάταξη Cockroft-Walton, που αποτελείται από διόδους και πυκνωτές (C_{int}). Ένας εξωτερικός πυκνωτής (C_{ext}), ο οποίος συνδέεται παράλληλα με τους ακροδέκτες της πηγής, χρησιμεύει ως δεξαμενή ενέργειας, που ρέει στο κενό της ηλεκτρικής εκκένωσης και η τιμή του επιλέγεται συνήθως έτσι ώστε $C_{ext} \gg C_{int}$. Υπό αυτές τις συνθήκες, η χωρητικότητα του C_{ext} αποτελεί σημαντική παράμετρο για την παραγωγή νανοσωματιδίων με ηλεκτρική εκκένωση. Όπως φαίνεται στις παρακάτω εξισώσεις, η ενέργεια (E) που απελευθερώνεται σε κάθε εκφόρτιση, το ρεύμα φόρτισης (I) και η συχνότητα (f) των ηλεκτρικών εκκενώσεων, για ένα δεδομένο αέριο (δηλαδή για συγκεκριμένη τιμή V_b), ορίζονται από την χωρητικότητα του πυκνωτή (C_{ext}):

$$E = \frac{1}{2} C_{ext} V_d^2 \quad \text{Εξίσωση 1}$$

$$I = C_{ext} \frac{dV_d}{dt} \quad \text{Εξίσωση 2}$$

$$f = \frac{I}{C_{ext} V_d} \quad \text{Εξίσωση 3}$$

όπου, V_d είναι η τάση εκφόρτισης και t , ο χρόνος. Θεωρείται ότι το V_d ισούται με το άθροισμα της τάσης εκκένωσης (V_b) και ενός ασταθούς υπερδυναμικού (V_o), το οποίο αντιπροσωπεύει την αύξηση της τάσης κατά τη διάρκεια του χρόνου που απαιτείται, μετά τη διάσπαση του διηλεκτρικού αερίου, για να πραγματοποιηθεί η εκκένωση ($V_d = V_b + V_o$) [21]. Παρόλο που η επίδραση του C_{ext} στο σχηματισμό των νανοσωματιδίων έχει ήδη διερευνηθεί από τους Tabrizi et al. [37], δεν υπάρχουν δεδομένα για την επίδραση του C_{ext} στην ηλεκτρική εκκένωση μετάλλου-υποστρώματος, καθώς και της φαινόμενης χωρητικότητας της διάταξης Cockroft-Walton, εφεξής C_{int} .

Ο στόχος αυτής της ενότητας είναι τριπλός: (i) ο σχεδιασμός και η μελέτη ενός τροφοδοτικού υψηλής τάσης, που να επιτρέπει τη ρύθμιση της βέλτιστης ενέργειας που παρέχεται ανά ηλεκτρική εκκένωση επιλέγοντας τους διαφορετικούς πυκνωτές στη διάταξη Cockroft-Walton (C_{int}), (ii) η πλήρης αυτοματοποίηση της διαδικασίας τροποποίησης της επιφάνειας των ηλεκτροδίων με ηλεκτρική εκκένωση χρησιμοποιώντας μια συσκευή θέσης τριών διαστάσεων ελεγχόμενη από υπολογιστή, που εξασφαλίζει επαναλήψιμες συνθήκες όσον αφορά την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων και την κατανομή ενός προκαθορισμένου αριθμού σημείων ηλεκτρικής εκκένωσης στην επιφάνεια των SPEs, ελέγχοντας την κίνηση του ηλεκτροδίου (κομμάτι μετάλλου). Σημειώνεται ότι, σύμφωνα με το νόμο του Paschen, η τάση διάσπασης (V_d) σχετίζεται με την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων [23] και, επομένως αποτελεί σημαντική παράμετρο για την επαναληψιμότητα μεταξύ των διαδοχικών ηλεκτρικών εκκενώσεων, και (iii) η χρήση της διάταξης στην ανάπτυξη χημικών αισθητήρων. Ως πιλοτική εφαρμογή, τα εκτυπωμένα ηλεκτρόδια γραφίτη τροποποιήθηκαν με το ευθηκτικό κράμα χρυσού πυριτίου που αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο. Τα τροποποιημένα με ηλεκτρική εκκένωση ηλεκτρόδια χαρακτηρίστηκαν με μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων, φασματοσκοπία ακτίνων-X διαχεόμενης ενέργειας (EDX) και διάφορες ηλεκτροχημικές τεχνικές. Οι

ηλεκτροαναλυτικές ιδιότητες των ηλεκτροδίων eAuNP–SPEs διερευνήθηκαν με ασκορβικό οξύ ως πιλοτικό αναλύτη, λόγω της γνωστής ευαισθησίας της ηλεκτροχημικής οξειδωσης του ασκορβικού οξέος σε ηλεκτρόδια χρυσού [65,108]. Η καθοδική μετατόπιση του υπερδυναμικού οξειδωσης του ασκορβικού οξέος στο ηλεκτρόδιο eAuNP–SPE σε σύγκριση τόσο με το μη τροποποιημένο SPE όσο και με ένα συμβατικό ηλεκτρόδιο χρυσού, καθώς και το ρεύμα της κορυφής οξειδωσης, λήφθηκαν ως κριτήρια για την αξιολόγηση των συνθηκών υπό τις οποίες η ηλεκτροχημική οξειδωση του ασκορβικού οξέος ευνοείται. Τέλος, παρουσιάζεται ο ταυτόχρονος προσδιορισμός του ασκορβικού και ουρικού οξέος σε πρότυπα διαλύματα και δείγματα ούρων.

2.4 Πειραματικό μέρος

2.4.1 Αντιδραστήρια

Το ασκορβικό οξύ, το ουρικό οξύ και η ντοπαμίνη (DA), ήταν προϊόντα της εταιρείας Sigma-Aldrich. Το βρωμιούχο κάλιο αγοράστηκε από την εταιρεία Lachema Brno, CZ. Διάλυμα 0.1 M PBS, pH 7 χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρολύτης. Το διάλυμα παρακαταθήκης του ασκορβικού οξέος σε νερό παρασκευαζόταν καθημερινά. Το διάλυμα παρακαταθήκης του ουρικού οξέος παρασκευάστηκε με προσθήκη πυκνού NaOH σε μείγμα στερεού ουρικού οξέος σε νερό και αποθηκεύτηκε στους 4 °C για μια εβδομάδα. Τα διαλύματα εργασίας παρασκευάστηκαν με κατάλληλη αραιώση σε PBS. Υπερκάθαρο νερό (Millipore) χρησιμοποιήθηκε καθ' όλη τη διάρκεια αυτής της μελέτης.

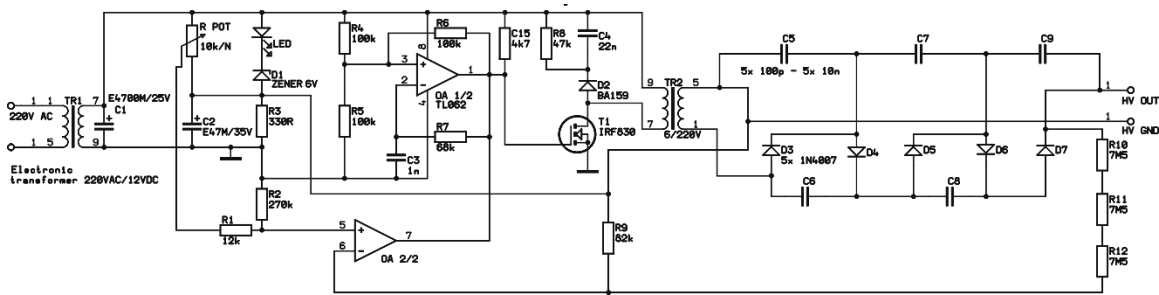
2.4.2 Τροποποίηση με ηλεκτρική εκκένωση

Η τροποποίηση του ηλεκτροδίου SPE με ηλεκτρική εκκένωση πραγματοποιήθηκε συνδέοντας τα eAu/Si και SPE στο τροφοδοτικό HV και φέρνοντας, μέσω μιας τρισδιάστατης συσκευής θέσης, ελεγχόμενης από G-code, τα δύο υλικά σε κοντινή απόσταση έως ότου συμβεί ηλεκτρική εκκένωση στα 1.2 kV DC σε συνθήκες περιβάλλοντος. Το ηλεκτρόδιο SPE συνδέθηκε στο θετικό (+) και το eAu/Si στον αρνητικό πόλο (-) του τροφοδοτικού, όπως και στο προηγούμενο κεφάλαιο. Για λόγους σύγκρισης, ηλεκτρόδια SPEs τροποποιήθηκαν επίσης με καθαρό Au. Λεπτομέρειες σχετικά με την

κατασκευή του ευθηκτικού κράματος eAu/Si και των ηλεκτροδίων SPEs δίνονται στο Κεφάλαιο 1 του Πειραματικού Μέρους.

2.4.3 Σχεδιασμός του τροφοδοτικού HV

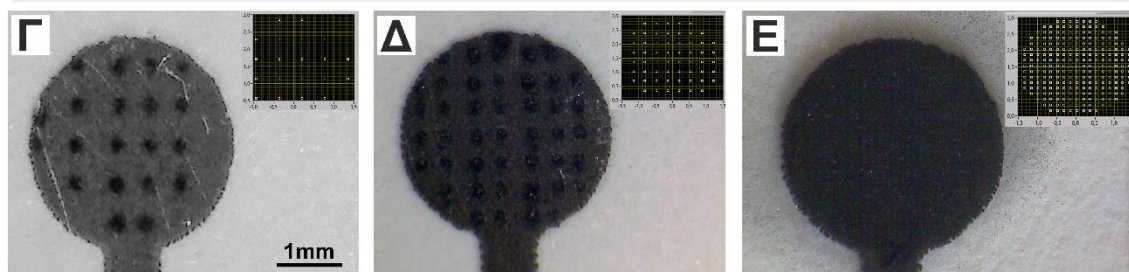
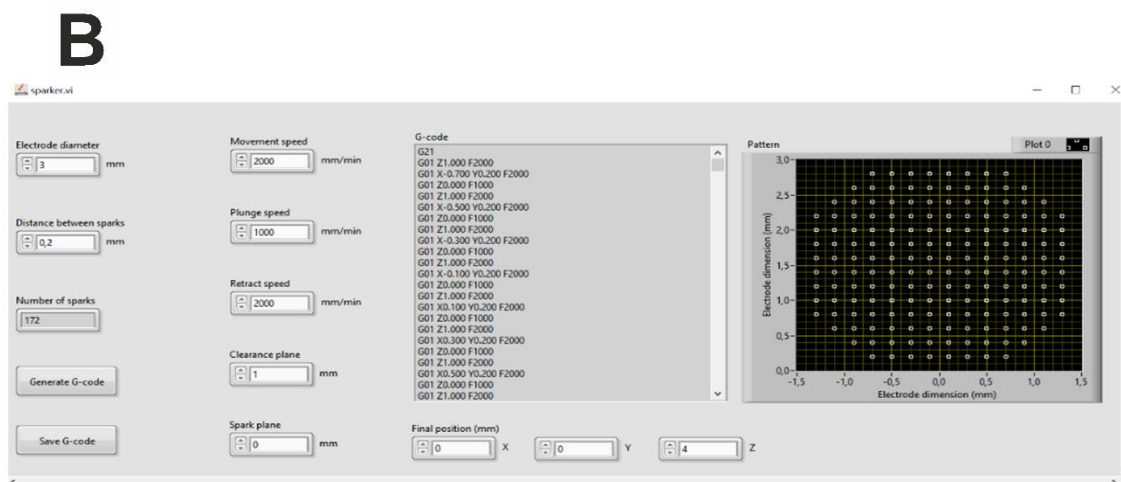
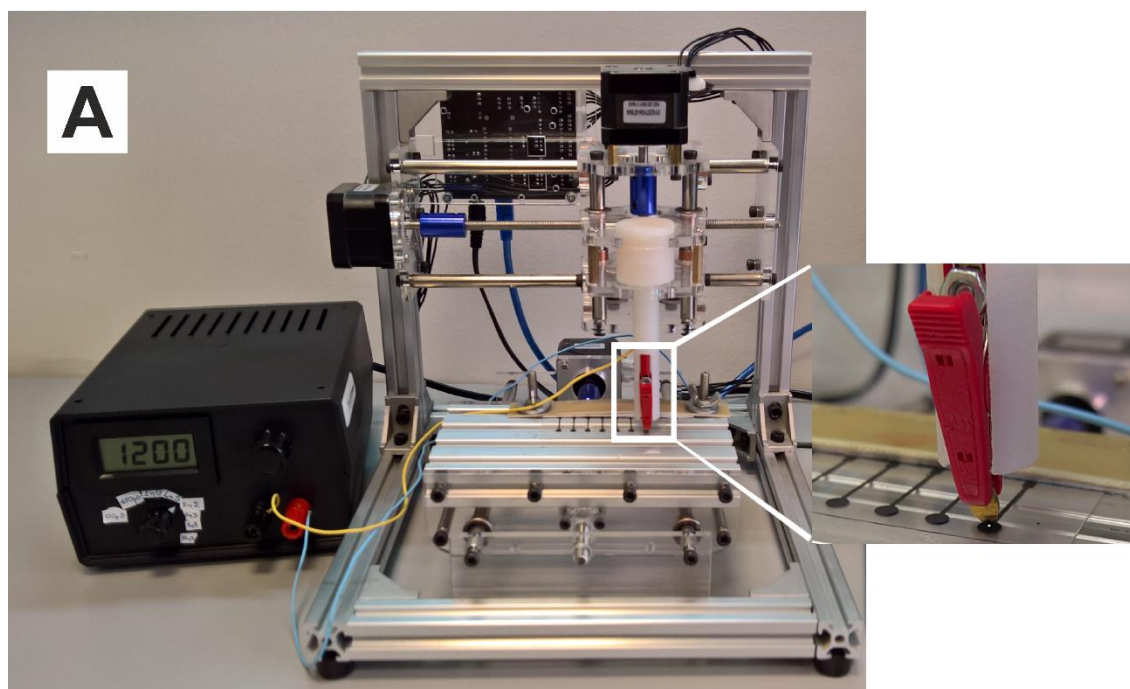
Το τροφοδοτικό HV χρησιμοποιεί το κύκλωμα που απεικονίζεται στο **Σχήμα 2.2**, και αναπτύχθηκε από τον καθηγητή Jan Hrbac (Masaryk University, Brno, CZ). Η τάση εξόδου μετασχηματίζεται στη διάταξη Cockroft-Walton, η οποία αποτελείται από τις διόδους D3–D7 και ένα σετ πυκνωτών (C5–C9) επιλέξιμων από το χρήστη, με δυνατότητα χειροκίνητης εναλλαγής μεταξύ των τιμών 0.1, 1, 2.2, 4.7 και 10 nF με περιστροφικό διακόπτη πολλαπλών θέσεων. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η δυνατότητα επιλογής μεταξύ διαφορετικών τιμών της εσωτερικής χωρητικότητας της διάταξης εισήχθη στο σχεδιασμό της διάταξης με σκοπό τη βελτιστοποίηση της τροποποίησης με ηλεκτρική εκκένωση μέσω της ακριβούς ρύθμισης των χαρακτηριστικών φόρτισης-εκφόρτισης. Η τάση εξόδου μπορεί να ρυθμιστεί μεταξύ 0 και 2000 V με ποτενσιόμετρο (RPOT).



Σχήμα 2.2: Απεικόνιση του τροφοδοτικού HV. Οι πυκνωτές (C5-C9) είναι εναλλάξιμοι μεταξύ των τιμών 0.1, 1, 2.2, 4.7 και 10 nF.

2.4.4 Αυτοματοποίηση της τροποποίησης με ηλεκτρική εκκένωση μέσω μιας τρισδιάστατης συσκευής θέσης

Για το σκοπό αυτό, κατασκευάστηκε μια τρισδιάστατη συσκευή θέσης, η οποία φαίνεται στο **Σχήμα 2.3**. Η συσκευή αυτή βασίζεται σε ένα τρισδιάστατο εκτυπωτή στον οποίο η κινούμενη κεφαλή εκτύπωσης αντικαταστάθηκε από μια κινούμενη κεφαλή-οδηγό (εφεξής κεφαλή ηλεκτρικής εκκένωσης) για το ηλεκτρόδιο του υλικού με το οποίο θέλουμε να τροποποιήσουμε το εκτυπωμένο ηλεκτρόδιο γραφίτη, το οποίο με τη σειρά του τοποθετείται στην τράπεζα της διάταξης και συνδέεται ηλεκτρικά με την πηγή υψηλής



Σχήμα 2.3: Αυτοματοποίηση της διαδικασίας τροποποίησης με ηλεκτρική εκκένωση. (Α) Προβολή του τροφοδοτικού HV και της 3D συσκευής θέσης και λεπτομέρεια των άκρων SPE-eAu/Si κατά τη διάρκεια της ηλεκτρικής εκκένωσης. (Β) Στιγμιότυπο οθόνης του προγράμματος κατασκευής του κώδικα G. Μικρογραφίες των τροποποιημένων με ηλεκτρική εκκένωση SPEs και των αντίστοιχων μοτίβων που δημιουργούνται από το πρόγραμμα σε ένθετα. (Γ) 20, (Δ) 44 και (Ε) 203 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης.

τάσης μέσω ενός μεταλλικού ελάσματος.

Η κίνηση της κεφαλής εκκένωσης και προς τους τρεις άξονες (x, y, z) ελέγχεται από έναν κώδικα-G (G-code: γλώσσα προγραμματισμού αριθμητικού ελέγχου που χρησιμοποιείται για την καθοδήγηση αυτοματοποιημένων μηχανών), ο οποίος δημιουργείται από ένα ειδικά προσαρμοσμένο λογισμικό για αυτή την εφαρμογή, γραμμένο στο LabView™. Πρώτα δημιουργείται μια ορθογώνια διάταξη από σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης και στη συνέχεια αποκλείονται τα σημεία που βρίσκονται έξω από τον κύκλο που αντιπροσωπεύει την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Μέσω του λογισμικού μπορούν να ρυθμιστούν, επίσης, οι ταχύτητες κίνησης, πτώσης και ανάσχυσης της κεφαλής εκκένωσης. Οι εντολές θέσης και κίνησης (G-code) μεταφέρονται στην κεφαλή ηλεκτρικής εκκένωσης μέσω μιας πλακέτας «ανοιχτού κώδικα» Arduino Uno μέσω του λογισμικού gtbl (Σχήμα 2.3).

Ο αριθμός των σημείων ηλεκτρικής εκκένωσης καθορίζεται από την απόσταση μεταξύ τους στο άξονα x και στον άξονα y. Η απόσταση μπορεί να ρυθμιστεί μεταξύ των τιμών 0.15 και 0.4 mm, με αποτέλεσμα, σε ένα ηλεκτρόδιο με διάμετρο 3 mm, να παράγονται περίπου 300 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης για απόσταση 0.15 mm και 40 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης για απόσταση 0.4 mm (Σχήμα 2.3). Οι περιοχές στις οποίες πραγματοποιείται ηλεκτρική εκκένωση επικαλύπτονται, όταν η απόσταση μεταξύ των σημείων ηλεκτρικής εκκένωσης είναι 0.2 mm.

2.4.5 Οργανολογία

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τον ηλεκτροχημικό αναλυτή "Nanoampere1" (L-Chem, CZ) σε μία συμβατική ηλεκτροχημική κυψελίδα τριών ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρόδιο Ag/AgCl/3 M KCl (RE-5B, BASi, USA) χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρόδιο αναφοράς και όλες οι τιμές δυναμικού, που αναφέρονται στη συνέχεια, αναφέρονται σε αυτό το ηλεκτρόδιο. Ένα φύλλο Pt χρησιμοποιήθηκε ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Εκτυπωμένα ηλεκτρόδια γραφίτη, τα οποία κατασκευάστηκαν όπως περιεγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρόδια εργασίας. Το κλασικό ηλεκτρόδιο χρυσού, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για λόγους σύγκρισης, ήταν προϊόν της εταιρείας BASi (MF-2014). Η κυματομορφή του δυναμικού στις μετρήσεις διαφορικής παλμικής βολταμετρίας ορίστηκε με τις ακόλουθες παραμέτρους: ύψος

παλμού (pulse amplitude): 50 mV, πλάτος παλμού (pulse width): 50 ms, πλάτος δείγματος (sample width): 20%, περίοδος παλμού (pulse period): 200 ms. Σύμφωνα με τις παραπάνω παραμέτρους η ταχύτητα σάρωσης (scan rate) ήταν 20 mV s^{-1} .

Οι μελέτες φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης διεξήχθησαν σε 0.1 M PBS, pH 7 που περιέχει 5 + 5 mM σιδηρο-/σιδηρικυανιούχα ιόντα, όπως ακριβώς περιγράφεται στο προηγούμενο κεφάλαιο στην παράγραφο 1.4.2.

Οι παλμοί κατά τη διάρκεια των ηλεκτρικών εκκενώσεων καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας ένα ψηφιακό παλμογράφο DSO4102C (Hantek, Κίνα). Σε αυτά τα πειράματα, ο παλμογραφικός αισθητήρας αντισταθμισμένης χωρητικότητας με εύρος ζώνης 100 MHz συνδέθηκε με το διαχωριστή τάσης, ο οποίος αποτελείται από αντιστάσεις 100 MΩ και 10 kΩ, που συνδέονται απευθείας στο τερματικό τροφοδοσίας (**Σχήμα 2.1**).

Οι εικόνες SEM λήφθηκαν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο Mira (Tescan, CZ) στα 15 kV. Τα δεδομένα EDX συλλέχθηκαν με τον ανιχνευτή Quantax EasyEDS (Bruker, USA). Οι φωτογραφίες τραβήχτηκαν με ένα USB ψηφιακό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (KBS, CN).

2.4.6 Εφαρμογή της μεθόδου σε δείγματα ούρων

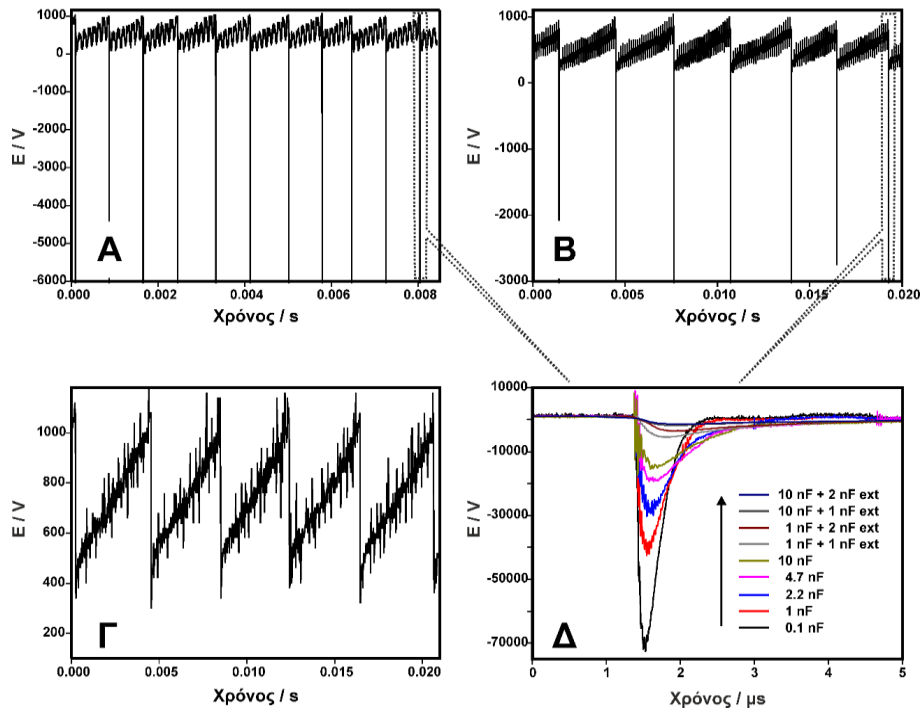
Τα δείγματα ούρων ελήφθησαν από υγιείς άνδρες και γυναίκες εθελοντές με γραπτή συγκατάθεση, σύμφωνα με τις οδηγίες της Επιτροπής Δεοντολογίας του Πανεπιστημίου Palacky. Τα δείγματα ούρων χρησιμοποιήθηκαν χωρίς καμία επεξεργασία και αραιώθηκαν 500 φορές (60 μL δείγματος ούρων αναμείχθηκαν με 29.94 mL 0.1 M PBS, pH 7). Η συγκέντρωση του ουρικού και του ασκορβικού οξέος προσδιορίστηκε με μετρήσεις DPV χρησιμοποιώντας τη μέθοδο γνωστής προσθήκης. Για τις μελέτες ανάκτησης, τα αρχικά δείγματα εμβολιάστηκαν με 5 mM ασκορβικό οξύ και 3.5 mM ουρικό οξύ.

2.5 Αποτελέσματα και συζήτηση

2.5.1 Χαρακτηριστικά τάσης-χρόνου των ηλεκτρικών εκκενώσεων

Η ηλεκτρική εκκένωση μπορεί να θεωρηθεί πρακτικά ως ένα βραχυκύκλωμα των εξόδων του τροφοδοτικού, κατά την οποία οι πυκνωτές στη διάταξη Cockroft-Walton (C_{int}), καθώς και ο εξωτερικός πυκνωτής C_{ext} εκφορτίζονται. Στη συνέχεια, η διάταξη

επαναφορτίζεται, έως ότου η τάση στην έξοδο να είναι επαρκής για μια νέα ηλεκτρική εκκένωση. Κάθε ορατή ηλεκτρική εκκένωση είναι μια σειρά εκκενώσεων, όπως απεικονίζεται στα δεδομένα που λήφθηκαν από τον παλμογράφο κατά τη διαδικασία τροποποίησης των ηλεκτροδίων. Όπως φαίνεται στα **Σχήματα 2.4 Α-Γ**, η συχνότητα των ηλεκτρικών εκκενώσεων μειώνεται με την αύξηση των τιμών C_{int} και κυρίως με την τοποθέτηση του C_{ext} . Τέλος, στο **Σχήμα 2.4 Δ** φαίνεται ότι μετά την εκφόρτιση της διάταξης Cockroft-Walton (ηλεκτρική εκκένωση) εμφανίζεται ένας βραχύς παλμός τάσης, αντίθετης πολικότητας σε σχέση με τη συνεχή τάση της πηγής, το μέγεθος του οποίου εξαρτάται από τις τιμές C_{int} και C_{ext} . Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 2.4 Δ**, η προσθήκη του C_{ext} έχει περιοριστικό αποτέλεσμα, π.χ. για $C_{ext}=2$ nF ο παλμός της ανάστροφης πολικότητας σχεδόν εξασθενεί (**Σχήμα 2.4Γ**). Από την άλλη πλευρά, σε μικρές τιμές της C_{int} , το πλάτος του παλμού πολλές φορές υπερβαίνει την τάση DC της τροφοδοσίας (**Σχήμα 2.4Δ**). Οι μετρήσεις με τον παλμογράφο συνοψίζονται στον **Πίνακα 2.1**.



Σχήμα 2.4: Παλμογραφήματα που δείχνουν διαδοχικούς κύκλους φόρτισης-εκφόρτισης της διάταξης Cockroft-Walton: (Α) $C_{int} = 2.2$ nF, (Β) 10 nF, (Γ) 1 nF + $C_{ext} = 2$ nF. (Δ) Οι παλμοί HV αντίθετης πολικότητας που εμφανίζονται κατά την εκφόρτιση σε διάφορες τιμές C_{int} και συνδυασμούς $C_{int/ext}$.

Για τον υπολογισμό της ενέργειας της ηλεκτρικής εκκένωσης για διάφορες τιμές C_{int} και συνδυασμούς των C_{int} και C_{ext} χρησιμοποιήθηκε η Εξίσωση 1. Οι μετρήσεις χωρητικότητας με τη διάταξη LCR στα 1 V / 1 kHz στους ακροδέκτες εξόδου του τροφοδοτικού, χρησιμοποιήθηκαν ως μια γρήγορη εκτίμηση της χωρητικότητας της εξόδου του τροφοδοτικού. Όπως προκύπτει από τα δεδομένα του **Πίνακα 2.1**, απουσία του εξωτερικού πυκνωτή, το ποσό της ενέργειας που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρικής εκκένωσης (E_{spark}), είναι σχεδόν σταθερό και κατανέμεται σε διαφορετικό αριθμό εκκενώσεων. Απόκλιση από την παραπάνω συμπεριφορά παρατηρήθηκε στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε ο πυκνωτής με την μικρότερη χωρητικότητα στη διάταξη Cockroft-Walton, η οποία μπορεί να εξηγηθεί από τη μειωμένη απόδοση του μετασχηματιστή ενίσχυσης σε υψηλή συχνότητα ταλάντωσης. Για την υψηλότερη τιμή C_{int} (10 nF), παρατηρήθηκε αύξηση 50% της ενέργειας που παρέχεται ανά συμβάν ηλεκτρικής εκκένωσης. Περαιτέρω αύξηση της ενέργειας και μείωση της συχνότητας ηλεκτρικών εκκενώσεων παρατηρήθηκε παρουσία εξωτερικών πυκνωτών.

Πίνακας 2.1: Δεδομένα από τις μετρήσεις με τον παλμογράφο για διάφορες $C_{int/ext}$.

$C_{int} + C_{ext}$ (nF)	C_{app} (nF)	Διάρκεια ηλεκτρικής εκκένωσης** (ms)	Συχνότητα επανάληψης ηλεκτρικών εκκενώσεων (Hz)	Εκκενώσεις ανά συμβάν ηλεκτρικής εκκένωσης	Ενέργεια ηλεκτρικής εκκένωση*** (J)	Παλμός αντίθετης πολικότητας (V)
0.1	0.05	209 ± 8	4400	919	0.023	70500
1	0.38	251 ± 4	2630	660	0.125	40000
2.2	0.80	227 ± 10	1260	286	0.114	27000
4.7	1.92	191 ± 7	547	104	0.100	18000
10	4.98	179 ± 10	354	63	0.157	14000
1 + 1	1.37	225 ± 6	1270	286	0.195	5500
1 + 2	2.46	222 ± 9	945	210	0.258	3400
10 + 1	5.52	225 ± 3	258	58	0.160	1800
10 + 2	6.57	220 ± 7	251	55	0.181	1300

* μετρήθηκε με LCR στους ακροδέκτες της πηγής.

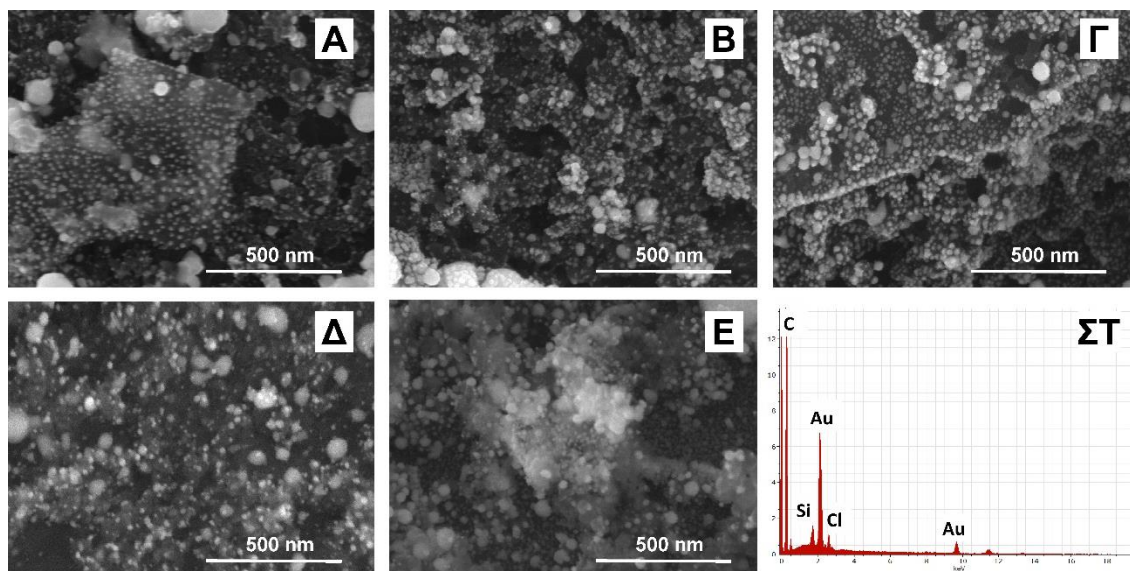
** μέση τιμή ± SD (n=3), υπολογίζεται από τα παλμογραφήματα. HV = 1 kV, το σύρμα χρυσού έπεσε από το 1 mm έως το 0.1 mm πάνω από το SPE με ταχύτητα 100 mm/min και μετά ανασύρθηκε με την ίδια ταχύτητα χρησιμοποιώντας τη 3D συσκευή θέσης.

*** Υπολογίζεται με την Εξίσωση 1 (C είναι η χωρητικότητα εξόδου της πηγής HV και V = 1 kV) και πολλαπλασιάζεται με τον αριθμό των εκφορτίσεων ανά συμβάν ηλεκτρικής εκκένωσης.

2.5.2 Απεικόνιση SEM και ανάλυση EDX των τροποποιημένων με ηλεκτρική εκκένωση SPEs

Οι εικόνες SEM (**Σχήμα 2.5A–E**) των επιφανειών των SPEs που τροποποιήθηκαν με ηλεκτρική εκκένωση σε διάφορες τιμές C_{int} τεκμηριώνουν την παρουσία κυρίως σφαιρικών νανοσωματιδίων πολύ μικρών διαστάσεων (<10 nm) καθώς επίσης, σε μικρότερη έκταση, την παρουσία μεγαλύτερων σωματιδίων (100–150 nm), που σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες σχηματίζονται με την πήξη του τήγματος του υλικού πριν την εξάτμιση του [109], τα οποία είναι πιο εμφανή στο **Σχήμα 2.5E**, όταν η τροποποίηση με ηλεκτρική εκκένωση διεξήχθη παρουσία ενός εξωτερικού πυκνωτή. Η παρουσία χρυσού και πυριτίου στα τροποποιημένα με ηλεκτρική εκκένωση SPEs επιβεβαιώνεται από το φάσμα EDX (**Σχήμα 2.5ΣΤ**), ενώ η κορυφή Cl, που εμφανίζεται στο φάσμα EDX, προέρχεται από το μελάνι γραφίτη και είναι παρούσα και στο φάσμα του μη τροποποιημένου SPE (δεν παρουσιάζεται). Η μικροανάλυση EDX έδειξε, επίσης, ένα χαμηλό μέσο κλάσμα μάζας για το Si στις εναποθέσεις της ηλεκτρικής εκκένωσης (3.5 wt%), το οποίο συνάδει με το κλάσμα μάζας του Si στο ευτηκτικό κράμα Au/Si (3 wt%). Σύμφωνα με προηγούμενες εργασίες [37,63], η σύσταση των νανοσωματιδίων που προκύπτουν με ηλεκτρική εκκένωση κραμάτων συμφωνεί με τη σύσταση του ηλεκτροδίου της ηλεκτρικής εκκένωσης. Λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης του Si στην επιφάνεια των τροποποιημένων με ηλεκτρική εκκένωση ηλεκτροδίων, η υπόλοιπη μελέτη εστιάζεται στα AuNPs.

Σύμφωνα με προηγούμενη μελέτη του εργαστηρίου μας που αφορούσε την τροποποίηση ηλεκτροδίων γραφίτη με νανοσωματίδια κασσιτέρου τα οποία είχαν παραχθεί με ηλεκτρική εκκένωση [64], παρουσία εξωτερικών πυκνωτών παρατηρήθηκαν μεγαλύτερες αλλαγές στη μορφολογία της επιφάνειας του SPE, η οποία αντικατοπτρίζει την υψηλότερη ποσότητα ενέργειας που απελευθερώνεται υπό αυτές τις συνθήκες ανά συμβάν ηλεκτρικής εκκένωσης (βλέπε **Πίνακα 2.1** και Εξίσωση 1).

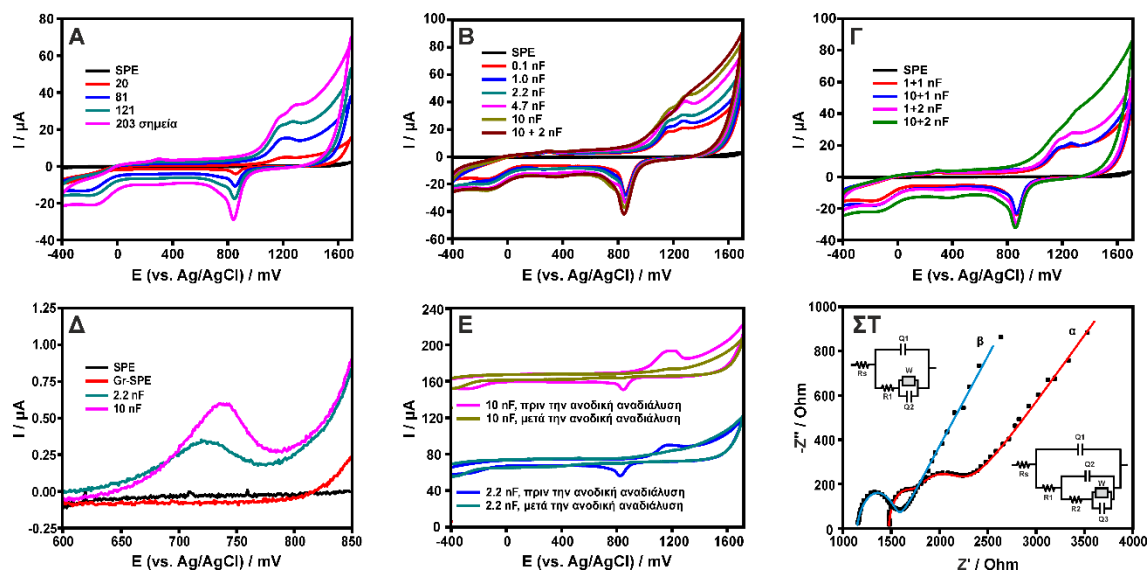


Σχήμα 2.5: Εικόνες SEM των τροποποιημένων με ηλεκτρική εκκένωση SPEs σε διάφορες τιμές C_{int} : (A) 0.1 nF, (B) 1 nF, (Γ) 2.2 nF, (Δ) 10 nF, (E) 1 nF + $C_{ext} = 2$ nF, (ΣΤ): Φάσμα EDX. Τα ηλεκτρόδια τροποποιήθηκαν με 203 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης μεταξύ του SPE και του eAu/Si στα 1.2 kV.

2.5.3 Χαρακτηρισμός των τροποποιημένων με ηλεκτρική εκκένωση SPEs με ηλεκτροχημικές μεθόδους

Στο **Σχήμα 2.6** φαίνονται τα CVs των τροποποιημένων με το ευθηκτικό κράμα Au/Si ηλεκτροδίων σε 0.1 M H_2SO_4 σε εξάρτηση από τον αριθμό των σημείων ηλεκτρικής εκκένωσης, που διεξήχθησαν με C_{int} 2.2 nF (**Σχήμα 2.6A**) και για 203 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης σε διαφορετικές τιμές των C_{int} και στο συνδυασμό $C_{int} + C_{ext}$ (10 + 2 nF) (**Σχήμα 2.6B**). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [98], η μορφή των CVs υποδεικνύει, κατά τη διάρκεια της ανοδικής σάρωσης, το σχηματισμό ενός επιφανειακού στρώματος Au-OH, τον οξειδωτικό μετασχηματισμό του σε AuO, ακολουθούμενο από το σχηματισμό Au_2O_3 σε υψηλότερα δυναμικά και, κατά τη διάρκεια της καθοδικής σάρωσης, μία σχετικά οξεία κορυφή στα 0.85 V, η οποία οφείλεται στην αναγωγή των οξειδίων χρυσού. Η μορφή των CVs δεν επηρεάζεται σημαντικά από τη μορφολογία των AuNPs [110], και ως εκ τούτου, παρέχει πληροφορίες μόνο σχετικά με την ποσότητα (σε σχέση με το εμβαδόν της επιφάνειας) του εναποτιθέμενου χρυσού. Όπως προκύπτει από το **Σχήμα 2.6A**, η ποσότητα του εναποτιθέμενου χρυσού είναι ανάλογη με τον αριθμό των σημείων ηλεκτρικής εκκένωσης. Η ποσότητα του εναποτιθέμενου χρυσού μεταβάλλεται, επίσης, για διαφορετικές τιμές C_{int} , σε αναλογία με τις τιμές ενέργειας ανά συμβάν

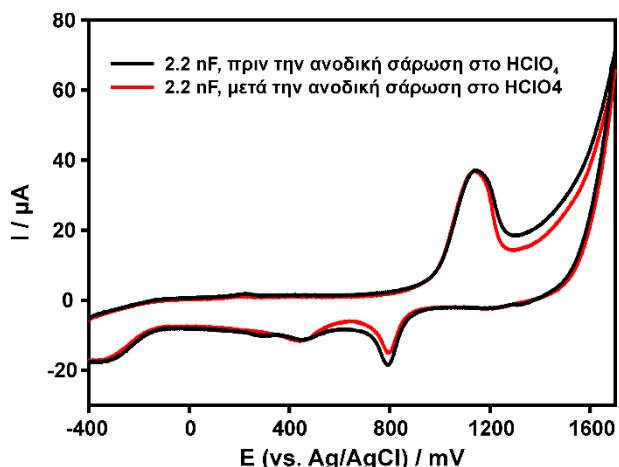
ηλεκτρικής εκκένωσης, που δίνονται στον Πίνακα 2.1 (Σχήμα 2.6B). Πράγματι, οι εξωτερικοί πυκνωτές επηρεάζουν την ποσότητα του εναποτιθέμενου χρυσού σε μεγαλύτερο βαθμό από τους πυκνωτές στη διάταξη Cockroft-Walton, αφού τα ηλεκτρόδια, στα οποία η ηλεκτρική εκκένωση πραγματοποιήθηκε με συγκεκριμένους εξωτερικούς πυκνωτές, δίνουν παρόμοια βολταμμογραφήματα, ανεξάρτητα από την τιμή του C_{int} (Σχήμα 2.6Γ).



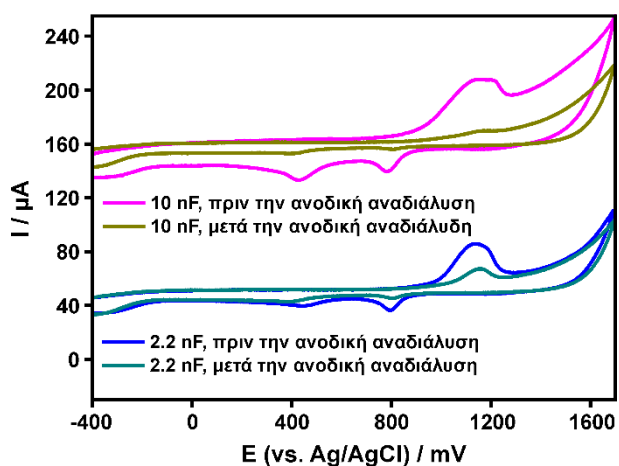
Σχήμα 2.6: Κυκλικά βολταμμογραφήματα των οξειδοαναγωγικών μεταπτώσεων του χρυσού σε 0.1 M H_2SO_4 σε εξάρτηση από (A) τον αριθμό των σημείων ηλεκτρικής εκκένωσης και (B, Γ) τις τιμές των πυκνωτών στη διάταξη Cockroft-Walton (C_{int}) και των εξωτερικών πυκνωτών (C_{ext}). (Δ) Ανοδική αναδιάλυση του χρυσού κατά τη διάρκεια βολταμμογραφημάτων γραμμικής σάρωσης σε 10 mM KBr και 0.1 M $HClO_4$ στα 5 mV s^{-1} . (E) Κυκλικά βολταμμογραφήματα σε 0.1 M H_2SO_4 πριν και μετά το πείραμα της ανοδικής αναδιάλυσης (τα κυκλικά βολταμμογραφήματα έχουν μετατοπιστεί κατά μήκος του άξονα y για σαφήνεια). Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα στο H_2SO_4 μετρήθηκαν στα 100 mV s^{-1} . Σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης: (B) 203, (Γ) 121, (A) $C_{int} = 2.2\text{ nF}$. (ΣΤ) Διαγράμματα Nyquist των τροποποιημένων eAu/Si-SPEs με (α) 43 και (β) 203 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης σε $V_{spark} = 1.2\text{ kV}$, $C_{int} = 10\text{ nF}$.

Η παρουσία AuNPs στην επιφάνεια των τροποποιημένων με ηλεκτρική εκκένωση SPEs επιβεβαιώθηκε με πειράματα ανοδικής αναδιάλυσης σε όξινο βρωμιούχο κάλιο (Σχήμα 2.6Δ). Η αναδιάλυση του χρυσού παρουσία ιόντων αλογόνων πραγματοποιείται μέσω του σχηματισμού των διαλυτών συμπλόκων ιόντων AuX_n^{z-} ($n = 1-4$, $X = Br, Cl$), ενώ για ένα δεδομένο υπόστρωμα, το δυναμικό κορυφής των σαρώσεων βολταμμετρίας γραμμικής

σάρωσης εξαρτάται από το μέγεθος των AuNPs [111–114]. Επομένως, θεωρώντας ότι η επιφάνεια του γραφίτη δεν έχει επίδραση (βλέπε παρακάτω), το δυναμικό της ανοδικής αναδιάλυσης εξαρτάται μόνο από το μέγεθος των AuNPs. Το **Σχήμα 2.6Α** δείχνει το βολταμμογράφημα γραμμικής σάρωσης (LSV) του τροποποιημένου με ηλεκτρική εκκένωση SPE σε KBr–HClO₄, συμπεριλαμβανομένων των πειραμάτων ελέγχου που πραγματοποιήθηκαν με ένα μη τροποποιημένο SPE και με ένα SPE τροποποιημένο με γραφίτη φασματοσκοπικής καθαρότητας (Gr–SPE). Οι τροποποιημένες επιφάνειες με το eAu/Si δίνουν μια καλά σχηματισμένη ανοδική κορυφή στα 720–760 mV, ανάλογα με τη χωρητικότητα της διάταξης Cockcroft-Walton (C_{int}). Με βάση την καμπύλη βαθμονόμησης που δίδεται στην Αναφορά [112], το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων που προκύπτουν από την ηλεκτρική εκκένωση εκτιμάται μεταξύ 4 και 8 nm (το δυναμικό κορυφής στην Αναφορά [112] για AuNPs μεγέθους 4 ± 2 nm σε ηλεκτρόδια ITO ήταν 734 ± 1 mV, ενώ η τιμή για νανοσωματίδια μεγέθους 8 ± 6 nm ήταν 822 ± 10 mV). Έπειτα από την εκτίμηση του μεγέθους, δόθηκε μεγαλύτερη έμφαση στον υπολογισμό του ποσοστού των μικρών AuNPs στη συνολική ποσότητα χρυσού στην επιφάνεια του τροποποιημένου με ηλεκτρική εκκένωση SPE. Για το σκοπό αυτό, ελήφθησαν και συγκρίθηκαν CVs σε H₂SO₄ πριν και μετά από ένα πείραμα ανοδικής αναδιάλυσης σε KBr–HClO₄ (**Σχήμα 2.6E**). Ενώ στο πείραμα ελέγχου (LSV απουσία KBr) τα βολταμμογραφήματα έδειξαν σχεδόν την ίδια ποσότητα χρυσού (**Σχήμα 2.7**), οι κορυφές των οξειδοαναγωγικών μεταβάσεων του χρυσού μετά την αναδιάλυση των AuNPs σε KBr–HClO₄ ήταν σχεδόν μηδενικές (**Σχήμα 2.6E**). Από την άλλη πλευρά, μετά τη μερική ανοδική αναδιάλυση των AuNPs σε KBr–HClO₄ (σε αυτήν την περίπτωση η ανοδική σάρωση σταμάτησε στα 750 mV, δηλαδή αμέσως μετά το δυναμικό που εμφανίζεται η κορυφή οξείδωσης των AuNPs με μέγεθος <10 nm), οι κορυφές των οξειδοαναγωγικών μεταβάσεων του χρυσού μειώθηκαν περίπου στο μισό των αρχικών τιμών (**Σχήμα 2.8**). Τα πειράματα που περιγράφονται παραπάνω αποδεικνύουν ότι η τροποποίηση των ηλεκτροδίων SPEs με ηλεκτρική εκκένωση οφείλεται κυρίως σε AuNPs με μέγεθος <10 nm.



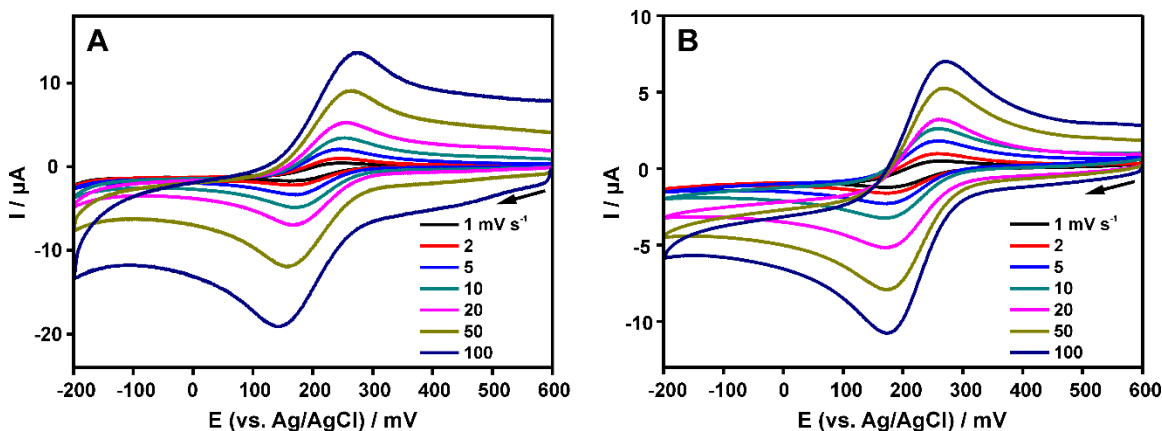
Σχήμα 2.7: Κυκλικά βολταμμογραφήματα των ηλεκτροδίων eAu/Si-SPEs σε 0.1 M H₂SO₄ πριν και μετά την ανοδική σάρωση σε 0.1 M HClO₄ στα 5 mV s⁻¹. Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα σε H₂SO₄ μετρήθηκαν στα 100 mV s⁻¹, τα SPEs τροποποιήθηκαν στα 1.2 kV με 203 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης, C_{int} = 2.2 nF.



Σχήμα 2.8: Κυκλικά βολταμμογραφήματα των ηλεκτροδίων eAu/Si-SPEs σε 0.1 M H₂SO₄ πριν και μετά τη μερική αναδιάλυση των AuNPs στα 750 mV. Το στάδιο της αναδιάλυσης πραγματοποιήθηκε σε 10 mM KBr και 0.1 M HClO₄ στα 5 mV s⁻¹. Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα σε H₂SO₄ μετρήθηκαν στα 100 mV s⁻¹. Τα ηλεκτρόδια SPEs τροποποιήθηκαν στα 1.2 kV με 203 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης. Οι τιμές των C_{int} δίνονται στο σχήμα. Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα έχουν μετατοπιστεί κατά μήκος του άξονα y για σαφήνεια.

Τα τροποποιημένα με νανοσωματίδια ηλεκτρόδια μπορεί να συμπεριφέρονται ως συστοιχία μικροηλεκτροδίων, υπό την προϋπόθεση ότι τα νανοσωματίδια απέχουν μεταξύ τους επαρκή απόσταση το ένα από το άλλο και η υποκείμενη επιφάνεια του ηλεκτροδίου δεν είναι ηλεκτρενεργός για ένα συγκεκριμένο οξειδοαναγωγικό ζεύγος [115]. Με την

εύρεση της ταχύτητας σάρωσης του δυναμικού στην οποία παρατηρείται αλλαγή στη μορφή του κυκλικού βολταμμογραφήματος από «ελεγχόμενο από διάχυση» (με κορυφές) σε «σταθερής κατάστασης» (σιγμοειδής καμπύλη), μπορεί να εκτιμηθεί η απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων. Τα SPEs που τροποποιήθηκαν με eAu/Si με ηλεκτρική εκκένωση εξετάστηκαν με κυκλική βολταμμετρία σε σιδηρικυανιούχο κάλιο σε διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης, που κυμαίνονταν μεταξύ 1 και 100 mV s^{-1} (**Σχήμα 2.9**). Το μη τροποποιημένο SPE παρήγαγε ένα μη αντιστρεπτό βολταμμογράφημα με $\Delta E_p > 800$ mV στα 100 mV s^{-1} , ενώ το τροποποιημένο με eAu/Si SPE εμφάνισε σχεδόν αντιστρεπτή συμπεριφορά ($\Delta E_p \approx 130$ mV). Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 2.9**, το βολταμμογράφημα σταθερής κατάστασης παρατηρήθηκε μόνο σε πολύ χαμηλές ταχύτητες σάρωσης < 2 mV s^{-1} , που ήταν η ίδια τιμή με εκείνη που παρατηρήθηκε και για το κλασικό ηλεκτρόδιο χρυσού, υποδηλώνοντας μια εκτεταμένη κάλυψη της επιφάνειας με παραγόμενα με ηλεκτρική εκκένωση AuNPs σε ολόκληρη την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αυτή η υπόθεση επιβεβαιώθηκε και από τα βολταμμετρικά πειράματα ηλεκτροκατάλυσης, που πραγματοποιήθηκαν παρουσία ασκορβικού οξέος, καθώς και από τις μελέτες με φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης δύο eAu/Si-SPEs τροποποιημένων με 43 και 203 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης (βλέπε παρακάτω).



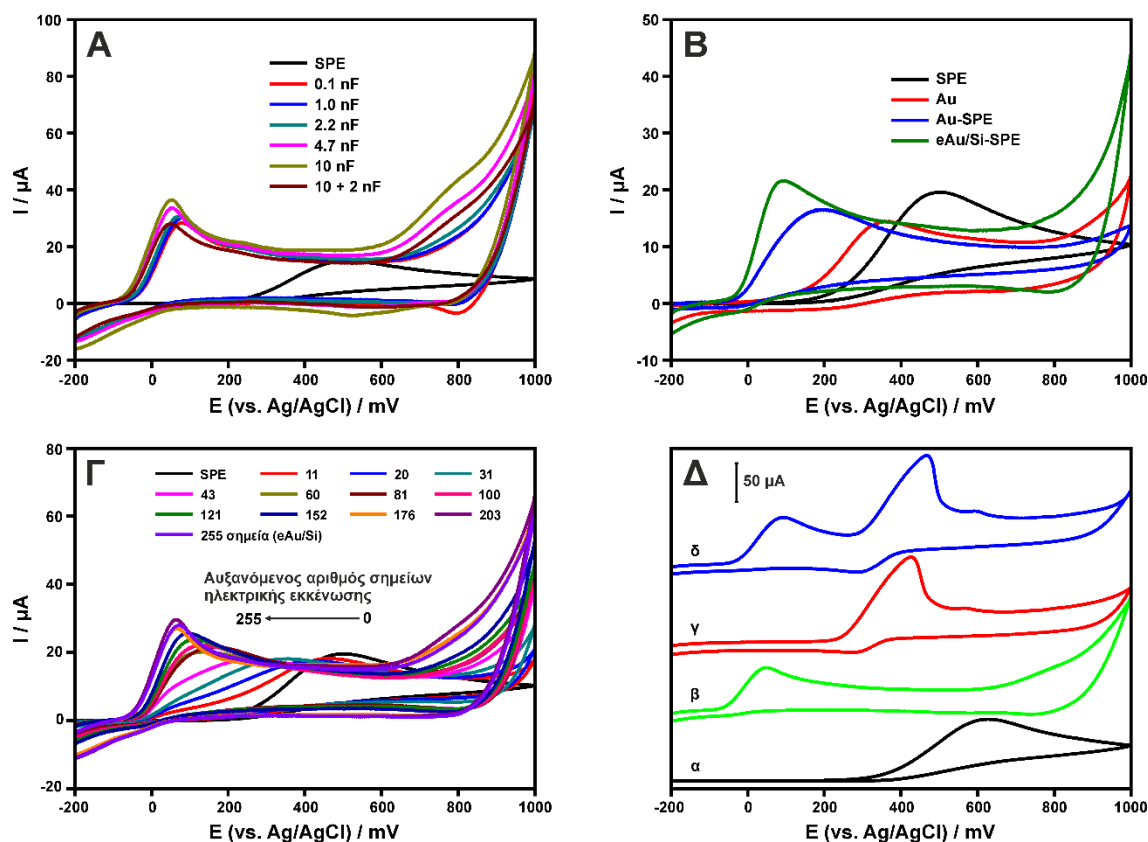
Σχήμα 2.9: Κυκλικά βολταμμογραφήματα σε 1 mM σιδηρικυανιούχο κάλιο σε 0.1 M KCl που καταγράφηκαν σε διάφορες ταχύτητες σάρωσης με (A) ένα eAu/Si-SPE και (B) ένα κλασικό ηλεκτρόδιο χρυσού. Το ηλεκτρόδιο SPE τροποποιήθηκε με 203 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης ανάμεσα στο SPE και στο κράμα eAu/Si στα 1.2 kV, $C_{int} = 2.2\text{nF}$.

Σύμφωνα με τη συζήτηση που προηγήθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο σχετικά με τις ηλεκτρικές ιδιότητες των διεπιφανειών των τροποποιημένων με ηλεκτρική εκκένωση επιφανειών του ηλεκτροδίου γραφίτη με τον φέροντα ηλεκτρολύτη, τα δεδομένα EIS στο εύρος των χαμηλών συχνοτήτων, προσομοιώθηκαν επιτυχώς με ένα ελαφρώς τροποποιημένο κύκλωμα διάχυσης, που αποτελείται από το στοιχείο Warburg και ένα επιπλέον στοιχείο σταθερής φάσης συνδεδεμένο παράλληλα (**Σχήμα 2.6ΣΤ, ένθετα γραφήματα**). Αυτή η μελέτη θα επικεντρωθεί στην εμπεδησιμετρική συμπεριφορά των δύο εξετασθέντων eAu/Si-SPEs στο εύρος υψηλών συχνοτήτων, όπου κυριαρχούν τα φαινόμενα μεταφοράς φορτίου του οξειδοαναγωγικού ζεύγους σιδηρο-/σιδηρικουανιούχων ιόντων. Το διάγραμμα Nyquist του τροποποιημένου ηλεκτροδίου eAu/Si-SPE με 43 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης (**Σχήμα 2.6ΣΤ, σάρωση α**) παρουσίασε δύο ημικύκλια, τα οποία αντιστοιχούν σε δύο ξεχωριστές διεπιφάνειες ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, που εκφράζουν τη διαφορετική ηλεκτροκαταλυτική απόδοση των πλούσιων περιοχών σε παραγόμενα με ηλεκτρική εκκένωση AuNPs και της υπόλοιπης επιφάνειας (επιφάνεια γραφίτη) του ηλεκτροδίου. Από την άλλη πλευρά, το ηλεκτρόδιο eAu/Si-SPE που τροποποιήθηκε με 203 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης παρουσίασε ένα μόνο ημικύκλιο, το οποίο υποδηλώνει ότι η επιφάνεια έχει καλυφθεί εξ' ολοκλήρου από AuNPs. Η εκτεταμένη κάλυψη της επιφάνειας από τα ιδιαίτερος αγωγή AuNPs οδήγησε, επίσης, σε σημαντική μείωση της πραγματικής εμπίδησης από 1.48 kOhm (**Σχήμα 2.6ΣΤ, σάρωση α**) σε 1.14 kOhm (**Σχήμα 2.6ΣΤ, σάρωση β**).

2.5.4 Συμπεριφορά των τροποποιημένων με ηλεκτρική εκκένωση eAu/Si-SPEs στον προσδιορισμό ασκορβικού και ουρικού οξέος

Το **Σχήμα 2.10Α** δείχνει τη συμπεριφορά των ηλεκτροδίων eAu/Si-SPEs μετά την τροποποίησή τους με 203 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης με τη 3D συσκευή θέσης στα 1.2 kV με διάφορες τιμές C_{int} και παρουσία του C_{ext} στην ηλεκτροχημική οξείδωση 1 mM AA σε 0.1 M PBS, pH 7. Με βάση το ύψος της κορυφής οξείδωσης περίπου στα 90 mV, οι μετέπειτα μελέτες σε αυτή την ενότητα διεξήχθησαν με $C_{int}=10$ nF απουσία του C_{ext} . Τα CVs, που απεικονίζονται στο **Σχήμα 2.10Β**, αποδεικνύουν τις εξαιρετικές ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες των eAu/Si-SPEs στην ηλεκτροχημική οξείδωση του AA. Όπως φαίνεται, παρατηρείται μια μεγάλη μετατόπιση της θέσης της ανοδικής κορυφής του

AA στο ηλεκτρόδιο eAu/Si-SPE ($E_p = 89$ mV) σε σχέση με το ηλεκτρόδιο Au-SPE ($E_p = 195$ mV), το μη τροποποιημένο ηλεκτρόδιο SPE ($E_p = 503$ mV) και το κλασικό ηλεκτρόδιο χρυσού ($E_p = 358$ mV).



Σχήμα 2.10: (Α) Κυκλικά βολταμμογραφήματα σε 1 mM AA με ηλεκτρόδια eAu/Si-SPEs τροποποιημένα με 203 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης με την 3D συσκευή θέσης στα 1.2 kV σε διάφορες τιμές C_{int} και παρουσία C_{ext} . (Β) Κυκλικά βολταμμογραφήματα σε 1 mM AA με διάφορα ηλεκτρόδια: μη τροποποιημένο SPE, κλασικό ηλεκτρόδιο Au, Au-SPE και eAu/Si-SPE τροποποιημένα με 121 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης στα 1.2 kV, $C_{int} = 2.2$ nF. Η απόκριση ρεύματος του κλασικού ηλεκτροδίου χρυσού διορθώθηκε με βάση την αναλογία των γεωμετρικών επιφανειών του SPE και του κλασικού ηλεκτροδίου χρυσού. (Γ) Κυκλικά βολταμμογραφήματα σε 1 mA AA με το μη τροποποιημένο SPE και το eAu/Si-SPE σε σχέση με τον αριθμό των σημείων ηλεκτρικής εκκένωσης στα 1.2 kV, $C_{int} = 2.2$ nF. (Δ): η σάρωση α δείχνει την απόκριση του μη τροποποιημένου ηλεκτροδίου SPE στο μείγμα 1 + 1 mM AA + UA, οι σαρώσεις (β - δ) δείχνουν την απόκριση των ηλεκτροδίων eAu/Si-SPEs σε 1 mM AA, 1 mM UA και στο μείγμα 1 + 1 mM AA + UA, αντίστοιχα (203 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης, $V = 1.2$ kV, $C_{int} = 2.2$ nF). Ηλεκτρολύτης: 0.1 M PBS, pH 7, ταχύτητα σάρωσης: 100 mV s⁻¹. Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα στο (Δ) έχουν μετατοπιστεί κατά μήκος του άξονα y για σαφήνεια.

Δεδομένου ότι η τροποποίηση του SPE με χρυσό είναι ως επί το πλείστον στις περιοχές της επιφάνειας του SPE που έχει συμβεί η ηλεκτρική εκκένωση, η απόκριση του ηλεκτροδίου εξαρτάται από την απόσταση μεταξύ των σημείων ηλεκτρικής εκκένωσης. Τα βολταμμογραφήματα (**Σχήμα 2.10Γ**), που καταγράφηκαν στα τροποποιημένα με διαφορετικό αριθμό σημείων ηλεκτρικής εκκένωσης SPEs, ομοιόμορφα καταναμημένων στην επιφάνεια του SPE, απεικονίζουν τη μετάβαση του μοτίβου των βολταμμογραφημάτων από αυτό της μη τροποποιημένης επιφάνειας άνθρακα, σε αυτό της μικτής απόκρισης, το οποίο εμφανίζει συνεισφορές και από την επιφάνεια του άνθρακα και του χρυσού, έως τη μοναδική απόκριση στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων χρυσού. Μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι, σε ορισμένες πολύ μικρές αποστάσεις των σημείων ηλεκτρικής εκκένωσης, το υποκείμενο υπόστρωμα άνθρακα δεν συμβάλλει στην βολταμμετρική απόκριση του ασκορβικού οξέος στα τροποποιημένα SPEs, υποστηρίζοντας περισσότερο την υπόθεση μιας εκτεταμένης κάλυψης της επιφάνειας με νανοσωματίδια χρυσού που παράγονται με ηλεκτρική εκκένωση.

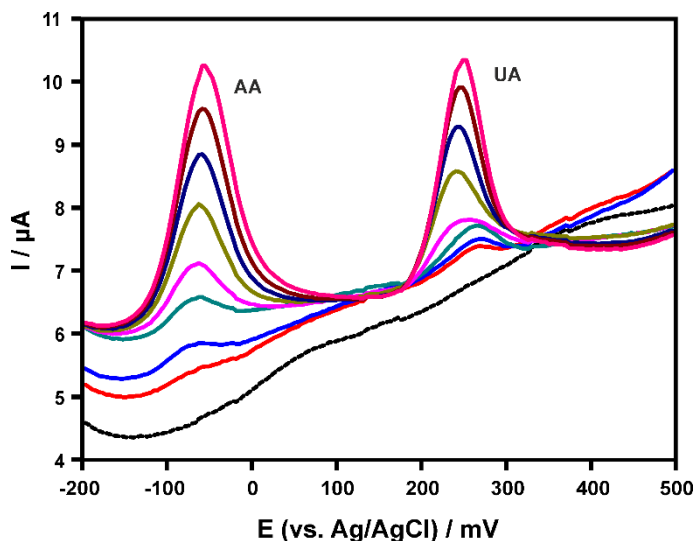
Η σταθερότητα κατά τη λειτουργία των ηλεκτροδίων eAu/Si-SPEs αξιολογήθηκε για είκοσι διαδοχικές μετρήσεις κυκλικής βολταμμετρίας του ασκορβικού οξέος. Βρέθηκε ότι, το δυναμικό κορυφής της οξειδωσης του ασκορβικού οξέος μετατοπίζεται σταδιακά σε ανοδικές τιμές (από 91 έως 116 mV), καθώς επίσης συμβαίνει ελαφρά μείωση του ανοδικού ρεύματος κορυφής (από 32.2 σε 30.6 μ A). Η αναπαραγωγιμότητα μεταξύ των ηλεκτροδίων ήταν 5.8% (1 mM ασκορβικό οξύ, $n = 3$). Σε σύγκριση με προηγούμενα αποτελέσματα για τα τροποποιημένα με ηλεκτρική εκκένωση SPEs με βισμούθιο [RSD < 10.2%] [61], με νικέλιο-χαλκό [RSD < 10.2%] [63], με κασσίτερο [RSD < 7%] [64] και χρυσό (χειροκίνητα) [RSD < 6.5%] [Κεφάλαιο 1], η αναπαραγωγιμότητα μεταξύ των ηλεκτροδίων βελτιώθηκε. Αξίζει να σημειωθεί ότι, τα eAu/Si-SPEs τροποποιήθηκαν με 203 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης, κάτι που χειροκίνητα δεν θα ήταν εφικτό.

Η ικανότητα των ηλεκτροδίων eAu/Si-SPEs να διακρίνουν τις κορυφές AA και UA αποδεικνύεται από τα CVs που φαίνονται στο **Σχήμα 2.10Δ**. Στην περίπτωση του μη τροποποιημένου ηλεκτροδίου ο διαχωρισμός των δύο οξέων δεν είναι εφικτός και οι επιμέρους κορυφές οξειδωσης εμφανίζονται ως μια σύνθετη κορυφή ($E_p = 620$ mV, **Σχήμα 2.10Δ, σάρωση α**). Αντίθετα, στην περίπτωση των ηλεκτροδίων eAu/Si-SPEs οι

επιμέρους κορυφές οξείδωσης διαχωρίζονται πολύ καλά και εμφανίζονται στα 89 mV (AA) και στα 410 mV (UA), δηλαδή με απόσταση 321 mV (Σχήμα 2.10Δ, σαρώσεις β-δ).

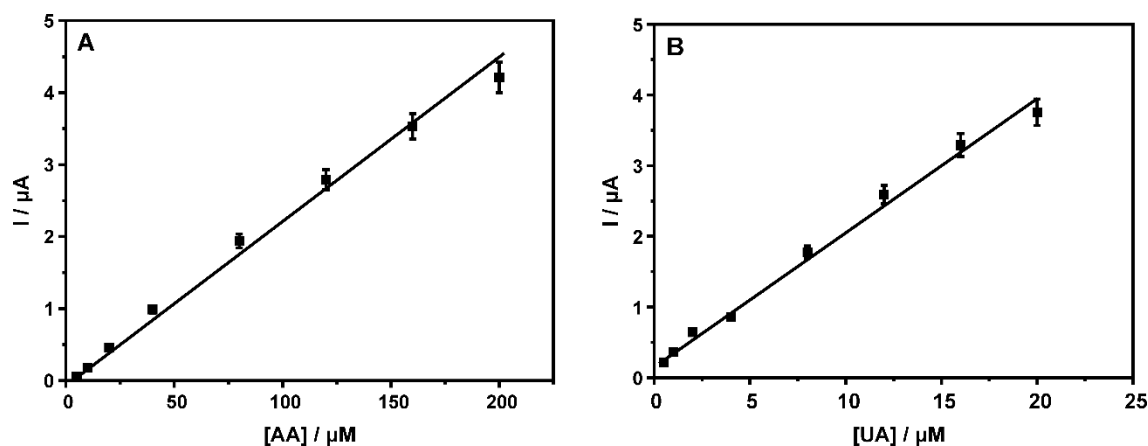
2.5.5 Μελέτες βαθμονόμησης

Στο Σχήμα 2.11 φαίνεται η απόκριση των ηλεκτροδίων eAu/Si-SPEs σε διάφορα μείγματα που περιέχουν AA (5–200 μM) και UA (0.5–20 μM) σε 0.1 M PBS, pH 7. Όπως φαίνεται από τα βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού, ενώ οι διάφορες κορυφές οξείδωσης για το AA έχουν το ίδιο δυναμικό κορυφής, η κορυφή οξείδωσης για το UA εμφανίζει μετατόπιση σε συγκεντρώσεις >2 μM UA. Αυτή η συμπεριφορά, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [116], υποδηλώνει ότι η ηλεκτροχημική οξείδωση του ουρικού οξέος επιτυγχάνεται μέσω μιας επιφανειακής, ελεγχόμενης από την προσρόφιση, ηλεκτροχημικής διαδικασίας, που περιλαμβάνει προσροφημένα ενδιάμεσα. Πράγματι, η μετατόπιση του δυναμικού της ηλεκτροχημικής οξείδωσης σε συγκεντρώσεις >2 μM UA προς αρνητικά δυναμικά (δηλαδή, η ηλεκτροκατάλυση διευκολύνεται σε συγκεντρώσεις >2 μM UA) μπορεί να αποδοθεί στις διαφορετικές διευθετήσεις των προσροφημένων ενδιάμεσων στις χαμηλές και στις υψηλές συγκεντρώσεις UA.



Σχήμα 2.11: Βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού των ηλεκτροδίων eAu/Si-SPEs σε διάφορα μείγματα που περιέχουν AA (5–200 μM) και UA (0.5–20 μM) σε 0.1 M PBS, pH 7. Η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στο τυφλό δείγμα. Τα ηλεκτρόδια τροποποιήθηκαν με 203 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης με μία 3D συσκευή θέσης στα 1.2 kV, $C_{int} = 10$ nF.

Με βάση το ρεύμα των κορυφών ηλεκτροχημικής οξείδωσης στις εξεταζόμενες περιοχές συγκέντρωσης, ελήφθη μια γραμμική σχέση μεταξύ της απόκρισης και της συγκέντρωσης των αναλυτών (**Σχήμα 2.12**). Τα δεδομένα περιγράφονται από τις εξισώσεις, $y(\mu\text{A}) = 0.051 + 0.022([\text{AA}] (\mu\text{M}))$, $R^2 = 0.9945$ και $y(\mu\text{A}) = 0.206 + 0.166([\text{UA}] (\mu\text{M}))$, $R^2 = 0.9932$. Με βάση την αναλογία σήματος προς θόρυβο 3 (S/N 3), τα όρια ανίχνευσης βρέθηκαν 1 και 0.2 μM για το AA και το UA, αντίστοιχα. Με βάση αυτές τις τιμές, τα αναλυτικά χαρακτηριστικά του προτεινόμενου ηλεκτροδίου είναι συγκρίσιμα με αυτά του τροποποιημένου με AuNPs ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα [116] και του ηλεκτροδίου πάστας άνθρακα [117] ή υπερτερεί άλλων, που βασίζονται σε γραφένιο τροποποιημένο με AuNPs [118] και PEDOT [119], καθώς και ενός ηλεκτροδίου χρυσού τροποποιημένου με αυτοδιατασσόμενες μονοστιβάδες ετεροαρωματικής θειόλης [120].

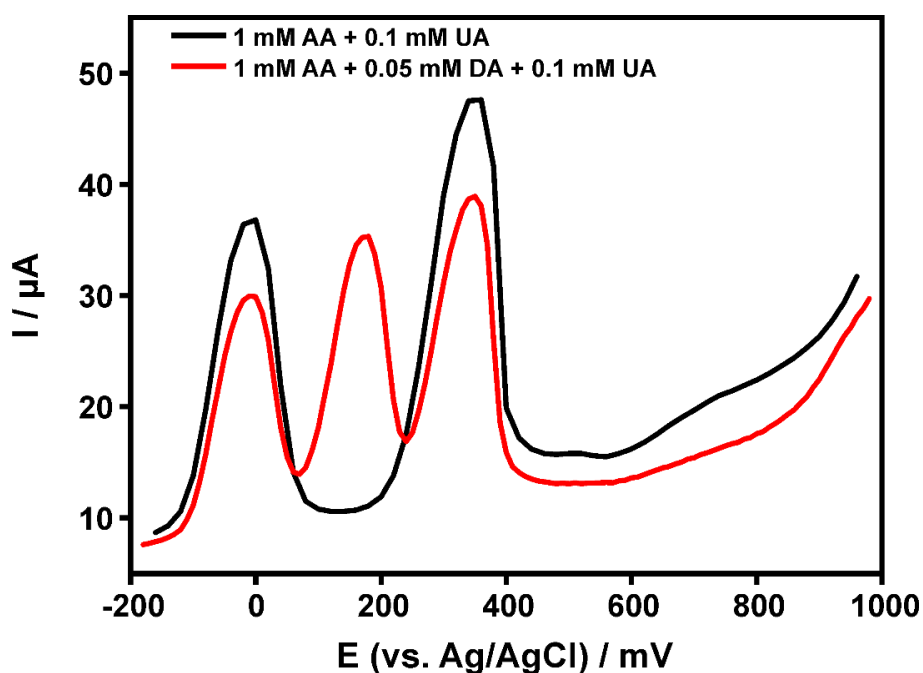


Σχήμα 2.12: Καμπύλες αναφοράς για τον προσδιορισμό των (A) AA και (B) UA. Τα ηλεκτρόδια eAu/Si-SPEs τροποποιήθηκαν με 203 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης με μία 3D συσκευή θέσης στα 1.2 kV, $C_{\text{int}} = 10 \text{ nF}$. Ηλεκτρολύτης: 0.1 M PBS, pH 7.

2.5.6 Παρεμποδίσεις και αναλυτική εφαρμογή σε δείγματα ούρων

Μια αρχική εκτίμηση της παρεμποδιστικής δράσης των συστατικών του δείγματος στην ανάλυση των ούρων πραγματοποιήθηκε σε 1 + 499 αραιωμένα δείγματα ούρων σε 0.1 M PBS, pH 7. Τα βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού, που απεικονίζονται στο **Σχήμα 2.14**, δείχνουν μια επιπλέον κορυφή οξείδωσης περίπου στα 75 mV, η οποία, με βάση την απόκριση στη βολταμμετρία διαφορικού παλμού των ηλεκτροδίων eAu/Si-SPEs σε ένα μείγμα που περιέχει 1 mM AA, 0.1 mM UA και 0.05 mM ντοπαμίνη (DA) (**Σχήμα 2.13**),

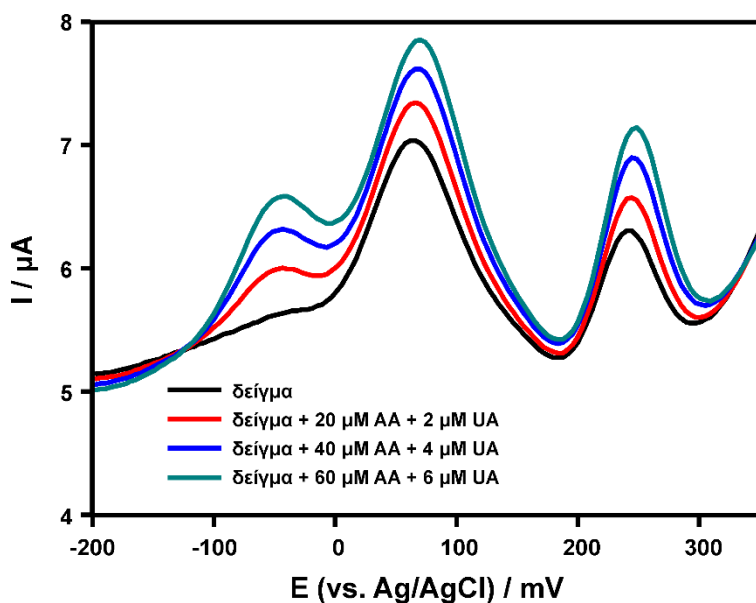
αποδίδεται στη ντοπαμίνη των ούρων ή πιο πιθανά σε ένα μείγμα παρόμοιων δομικά κατεχολαμινών και τυραμινών [121]. Το μέγεθος των σχετικών κορυφών (Σχήμα 2.13) καταδεικνύει, επίσης, ότι συνολικά οι διάφορες ηλεκτρενεργές ενώσεις στα ούρα δεν προκαλούν προβλήματα, π.χ. επικάλυψη της κορυφής, αλλαγή του σχήματος της κορυφής ή μετατόπιση του δυναμικού κορυφής. Ωστόσο, είχαν ως αποτέλεσμα τη μείωση της απόκρισης στο AA και στο UA περίπου κατά 30%, και έτσι, πραγματοποιήθηκαν μελέτες ανάκτησης με τη μέθοδο γνωστής προσθήκης [122]. Η παρεμποδιστική δράση άλλων ενώσεων, που βρίσκονται στα ούρα, όπως: γλυκόζη (1 mM), ουρία (50 mM), κρεατινίνη (1 mM) και οξαλικά (1 mM), εξετάστηκε, επίσης, με μετρήσεις σε μεικτά διαλύματα, που περιείχαν 1 mM AA και 0.1 mM UA. Λαμβάνοντας ως κριτήριο ένα σφάλμα $\pm 10\%$ στο ρεύμα κορυφής, καμία από τις εξεταζόμενες ενώσεις δεν παρεμποδίζει.



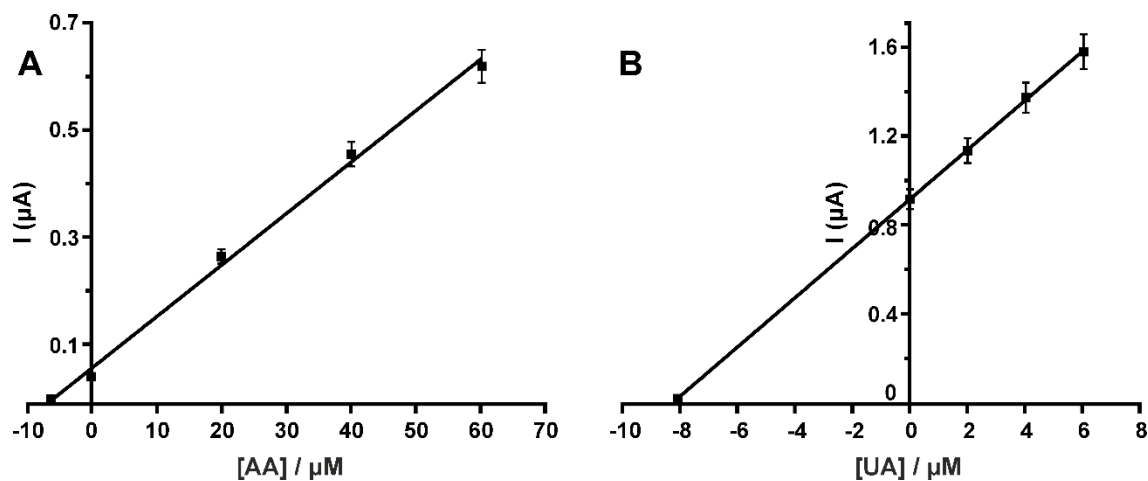
Σχήμα 2.13: Βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού των ηλεκτροδίων eAu/Si-SPEs σε ένα μείγμα AA και UA παρουσία και απουσία DA. Τα ηλεκτρόδια τροποποιήθηκαν με 203 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης με μία 3D συσκευή θέσης στα 1.2 kV, $C_{int} = 10$ nF. Ηλεκτρολύτης: 0.1 M PBS, pH 7.

Η χρήση των ηλεκτροδίων eAu/Si-SPEs για τον προσδιορισμό των AA και UA στην ανάλυση πραγματικών δειγμάτων εξετάστηκε με μελέτες ανάκτησης σε 500 φορές αραιωμένα δείγματα ούρων. Τα αρχικά δείγματα ούρων εμβολιάστηκαν με γνωστές

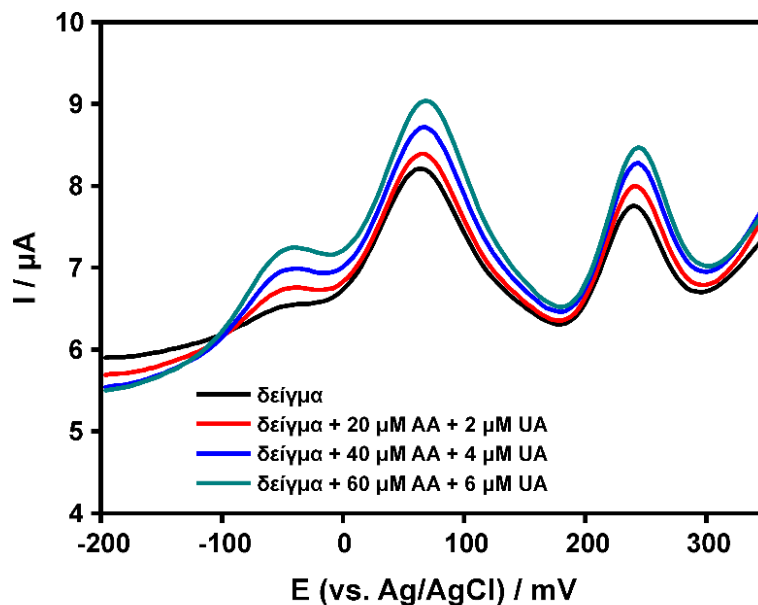
ποσότητες των αναλυτών και μετά αραιώθηκαν σε 0.1 M PBS, pH 7. Οι ανακτήσεις για το AA και το UA ήταν 100.7% και 113.1% (Σχήματα 2.14–2.17), καταδεικνύοντας την καταλληλότητα των αισθητήρων για εφαρμογή σε αναλύσεις ρουτίνας.



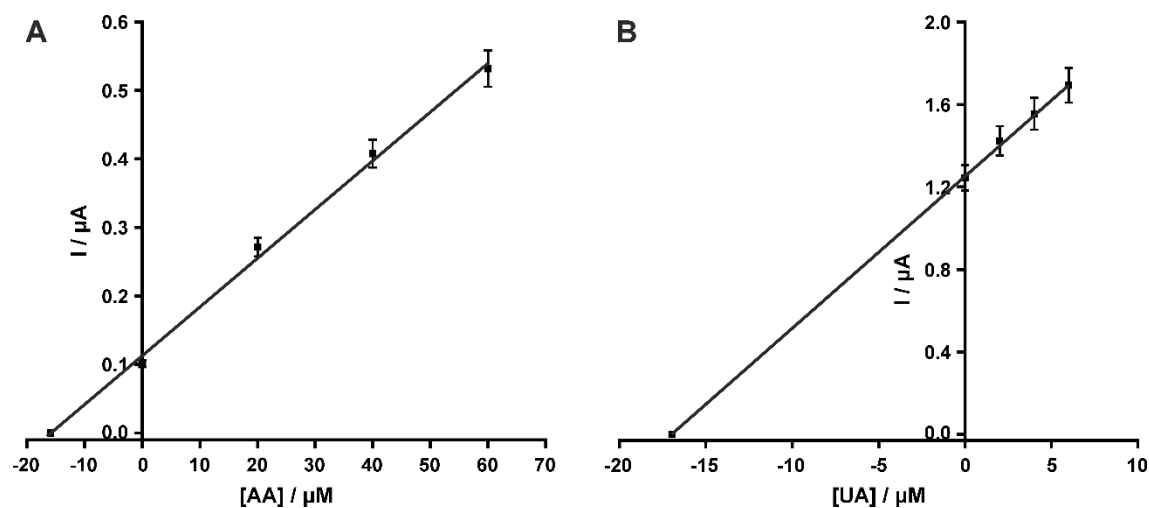
Σχήμα 2.14: Βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού των ηλεκτροδίων eAu/Si-SPEs για τον προσδιορισμό AA και UA σε 1 + 499 αραιωμένα δείγματα ούρων σε 0.1 M PBS, pH 7 χρησιμοποιώντας τη μέθοδο γνωστής προσθήκης. Τα ηλεκτρόδια τροποποιήθηκαν με 203 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης με μία 3D συσκευή θέσης στα 1.2 kV, $C_{int} = 10$ nF.



Σχήμα 2.15: Διαγράμματα γνωστής προσθήκης για τον προσδιορισμό των (A) AA και (B) UA σε 1 + 499 αραιωμένα δείγματα ούρων σε 0.1 M PBS, pH 7.



Σχήμα 2.16: Βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού των ηλεκτροδίων eAu/Si-SPEs για τον προσδιορισμό AA και UA σε 1 + 499 αραιωμένα εμβολιασμένα δείγματα ούρων σε 0.1 M PBS, pH 7 χρησιμοποιώντας τη μέθοδο γνωστής προσθήκης. Τα ηλεκτρόδια τροποποιήθηκαν με 203 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης με μία 3D συσκευή θέσης στα 1.2 kV, $C_{int} = 10$ nF.



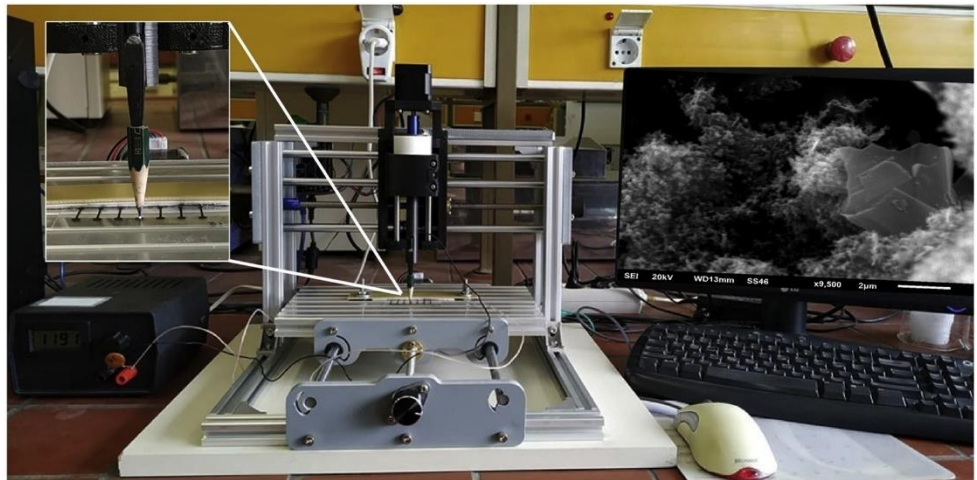
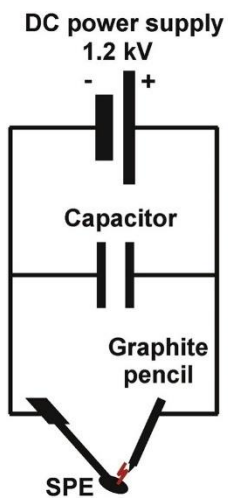
Σχήμα 2.17: Διαγράμματα γνωστής προσθήκης για τον προσδιορισμό των (A) AA και (B) UA σε 1 + 499 αραιωμένα εμβολιασμένα δείγματα ούρων σε 0.1 M PBS, pH 7.

2.6 Συμπεράσματα

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζουμε μια πλήρως αυτοματοποιημένη διάταξη, η οποία αποτελείται από ένα τροφοδοτικό υψηλής τάσης με ρυθμιζόμενα χαρακτηριστικά τάσης-χρόνου των ηλεκτρικών εκκενώσεων και μια 3D συσκευή θέσης, που επιτρέπει την πυκνή και αναπαραγώγιμη τακτική κατανομή ενός προκαθορισμένου αριθμού σημείων ηλεκτρικής εκκένωσης στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Τα τροποποιημένα ηλεκτρόδια χαρακτηρίστηκαν εκτενώς με μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων και διάφορες ηλεκτροχημικές τεχνικές. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι σε μία αρκετά πυκνή κατανομή των σημείων ηλεκτρικής εκκένωσης, οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες των τροποποιημένων SPEs προσδιορίζονται από τα παραγόμενα με ηλεκτρική εκκένωση νανοσωματίδια χρυσού, καταστέλλοντας την απόκριση του υποκείμενου υποστρώματος του γραφίτη. Τέλος, τα τροποποιημένα με ηλεκτρική εκκένωση SPEs χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς στον ταυτόχρονο προσδιορισμό ασκορβικού και ουρικού οξέος σε αραιωμένα δείγματα ούρων.

3

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΓΡΑΦΙΤΗ ΑΠΟ ΜΟΛΥΒΙΑ ΓΡΑΦΙΤΗ ΜΕ ΤΗ ΒΟΗΘΕΙΑ ΜΙΑΣ ΤΡΙΩΝ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΝ ΣΥΣΚΕΥΗΣ ΘΕΣΗΣ: ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΟ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΚΟ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΝΙΤΡΟΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΕΚΡΗΚΤΙΚΩΝ



3.1 Σκοπός της ενότητας

Σκοπός της παρούσας ενότητας είναι:

- η τροποποίηση των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη με νανοσωματίδια γραφίτη (graphite nanomaterials, GNMs) με ηλεκτρική εκκένωση χρησιμοποιώντας μια τριών διαστάσεων συσκευή θέσης
- η μελέτη των μορφολογικών χαρακτηριστικών των αισθητήρων
- η μελέτη της απόκρισής τους στο 2,4,6-τρινιτροτολουόλιο (TNT) και η εξέταση της παρεμποδιστικής δράσης άλλων εκρηκτικών αρωματικών νιτροενώσεων
- η ανάπτυξη μιας αναλυτικής μεθόδου για τον καθοδικό προσδιορισμό του TNT
- ο έμμεσος προσδιορισμός του TNT, χωρίς να απαιτείται απαέρωση, με την ανάπτυξη μιας αναλυτικής μεθόδου για τον ανοδικό προσδιορισμό του ηλεκτροχημικά παραγόμενου παραγώγου υδροξυλαμίνης
- και ο προσδιορισμός του TNT σε δείγματα πόσιμου νερού.

3.2 Περίληψη

Το κεφάλαιο αυτό αναφέρεται στην παραγωγή GNMs με βελτιωμένες ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες με ηλεκτρική εκκένωση μεταξύ ενός μολυβιού (πηγή γραφίτη) και του ηλεκτροδίου SPE σε συνθήκες περιβάλλοντος στα 1.2 kV. Εξετάστηκαν διάφορες εμπορικά διαθέσιμες μύτες μολυβίων διαφόρων βαθμών σκληρότητας. Τα τροποποιημένα με ηλεκτρική εκκένωση GNM-SPEs χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία Raman, SEM, CV και EIS. Λαμβάνοντας ως κριτήριο τη μεγαλύτερη απόκριση στην ηλεκτροχημική αναγωγή της νιτροομάδας του TNT στα -0.3 V σε αποξυγονωμένα διαλύματα, το μολύβι Castell 9000 (2B) επιλέχθηκε ως το καλύτερο. Τα GNM-SPEs παρουσίασαν γραμμική απόκριση σε εύρος συγκεντρώσεων $1-100$ $\mu\text{g L}^{-1}$ TNT, ενώ το LOD βασιζόμενο στο κριτήριο $3\sigma/m$ υπολογίστηκε 0.44 $\mu\text{g L}^{-1}$. Η παρεμποδιστική δράση άλλων νιτροαρωματικών εκρηκτικών και καλυπτικών ενώσεων, οι οποίες χρησιμοποιούνται για να εμποδίσουν τον προσδιορισμό του TNT, εξετάστηκαν εκτενώς. Ο προσδιορισμός του TNT, επίσης, επιτεύχθηκε μετρώντας την οξειδωση των

ηλεκτροχημικά παραγόμενων ομάδων υδροξυλαμίνης. Σε αυτόν τον τρόπο προσδιορισμού, η κάθε μέτρηση πραγματοποιήθηκε με ένα καινούργιο ηλεκτρόδιο, το οποίο παρέμενε στα -0.275 V για 2 min. Με κόστος τον ελάχιστο αυξημένο χρόνο ανάλυσης, ο ανοδικός προσδιορισμός του TNT προσέφερε αυξημένη εκλεκτικότητα, εφαρμογή σε μη αποξυγονωμένα διαλύματα, γραμμική απόκριση σε εύρος συγκεντρώσεων $1-50 \mu\text{g L}^{-1}$ TNT και LOD $0.25 \mu\text{g L}^{-1}$. Τα GNM-SPEs χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς στον προσδιορισμό του TNT σε εμβολιασμένα δείγματα πόσιμου νερού. Η ανάκτηση ήταν 101–108%.

3.3 Εισαγωγή

Ο προσδιορισμός ιχνών ισχυρών εκρηκτικών ενώσεων, όπως οι νιτροαρωματικές ενώσεις, είναι μεγάλης σημασίας για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, περιλαμβανομένων των εγκληματολογικών αναλύσεων, της ασφάλειας των πολιτών και των αεροδρομίων, της παρακολούθησης του περιβάλλοντος, για στρατιωτικούς σκοπούς και σκοπούς άμυνας [123,124], κ.λπ. Μεταξύ των διάφορων νιτροαρωματικών ενώσεων, το TNT είναι το πιο γνωστό, λόγω της ευρείας του χρήσης, ως ένα εκρηκτικό υλικό, για στρατιωτικές, βιομηχανικές εφαρμογές και εφαρμογές εξόρυξης, οι οποίες, με τη σειρά τους, έχουν ως αποτέλεσμα την εμφάνιση του στο έδαφος και στα υπόγεια ύδατα. Ο US EPA έχει ορίσει το TNT ως μια ουσία με πιθανή καρκινογόνο δράση στον άνθρωπο (κατατάσσεται στα καρκινογόνα C), ενώ, επίσης, έχει περιληφθεί στην πρόσφατη αναφορά του EPA ως ένωση που προκαλεί καρκίνο ή επαναλαμβανόμενη τοξικότητα [125]. Για το TNT στο πόσιμο νερό, ο EPA έχει υπολογίσει το επιτρεπόμενο επίπεδο βάσει του κινδύνου καρκινογένεσης στα $2.5 \mu\text{g L}^{-1}$ [126].

Συνεπώς, η ανάπτυξη αναλυτικών μεθόδων για τον ευαίσθητο, εκλεκτικό και ακριβή προσδιορισμό του TNT είναι σημαντική. Μεταξύ των διαφόρων τεχνικών που έχουν χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό εκρηκτικών ενώσεων, οι ηλεκτροχημικές τεχνικές παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα που σχετίζονται με τα εγγενή χαρακτηριστικά των ηλεκτροχημικών μεταλλακτών, όπως χαμηλό κόστος, φορητότητα, ευαισθησία και την

ικανότητα να ενσωματώνονται σε σύγχρονες διατάξεις οργάνων ανίχνευσης, όπως φορητοί αισθητήρες, αισθητήρες σε μπαλόνια, γάντια, τατουάζ κ.λπ. [127–130].

Ο ηλεκτροχημικός προσδιορισμός του TNT έχει πραγματοποιηθεί μέσω της ηλεκτροχημικής αναγωγής των $-\text{NO}_2$ ομάδων του αρωματικού δακτυλίου. Αυτή η προσέγγιση έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη μεθόδων με πολύ καλά αναλυτικά χαρακτηριστικά χρησιμοποιώντας τροποποιημένα ηλεκτρόδια είτε με σύνθετα νανοϋλικά που βασίζονται σε νανοσωματίδια μετάλλων [131–133], νανοδομές που βασίζονται στον άνθρακα [134–141] είτε ηλεκτροκαταλύτες βασιζόμενους σε υβριδικά υλικά μετάλλων και άνθρακα [142–145]. Ακόμα και αν μερικές από αυτές τις μεθόδους έχουν LODs στο επίπεδο των $\mu\text{g L}^{-1}$, υστερούν λόγω i) των περίπλοκων και χρονοβόρων σταδίων για την προετοιμασία των νανοδομών, ii) της χρήσης ακριβών αντιδραστηρίων για τη σύνθεση των υψηλής καθαρότητας μεταλλικών νανοσωματιδίων, και iii) της ανάγκης φρέσκων διαλυμάτων παρακαταθήκης των προτεινόμενων νανοσωματιδίων, με σκοπό την επίτευξη καλής αναπαραγωγιμότητας μεταξύ των αισθητήρων που κατασκευάζονται σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα. Το τελευταίο έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή μεγάλης ποσότητας αποβλήτων, καθώς, επίσης, και την αύξηση του κόστους ανά αισθητήρα και ανά ανάλυση [131–133,142,144].

Εν γένει, ο καθοδικός προσδιορισμός του TNT, μέσω της ηλεκτροχημικής αναγωγής των $-\text{NO}_2$ ομάδων, δεν μπορεί να εξασφαλίσει επαρκή εκλεκτικότητα έναντι των άλλων νιτροαρωματικών ενώσεων. Η εκλεκτικότητα βασίζεται στις (διαφορετικές) $-\text{NO}_2$ ομάδες του αρωματικού δακτυλίου, που ανάγονται σε διαφορετικά δυναμικά ανάλογα με τον αριθμό των $-\text{NO}_2$ ομάδων και τη θέση τους στον αρωματικό δακτύλιο (όρθο, μέτα, ή πάρα θέση). Από αυτή την άποψη, το TNT παρουσιάζει τρεις κορυφές αναγωγής, με αυτήν στο λιγότερο καθοδικό δυναμικό να χρησιμοποιείται για τη διάκριση του από τις άλλες μόνο- ή δίνιτρο- ενώσεις. Όμως, παρουσία περίσσειας των άλλων δίνιτρο- ενώσεων (κυρίως του 2,4-δινιτροτολουολίου (2,4-DNT)) οι κορυφές αλληλεπικαλύπτονται. Με στόχο την επίτευξη καλύτερης εκλεκτικότητας έναντι των άλλων νιτροενώσεων, έχει προταθεί η τροποποίηση της επιφάνειας των ηλεκτροδίων με διάφορα βιομόρια που αλληλοεπιδρούν εκλεκτικά με το TNT. Οι Zhang et al. πρότειναν μία συσκευή που βασίζεται σε έξυπνα κινητά χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια SPEs τροποποιημένα με εξειδικευμένα πεπτίδια στο TNT [146], η οποία όμως παρουσίασε χαμηλή εκλεκτικότητα έναντι του 2,4-DNT, η

απόκριση του οποίου ήταν περίπου το ένα τρίτο αυτής του TNT. Οι Shahdost-Fard και Roushani [145] πρότειναν μία συσκευή που βασίζεται σε ένα απταμερές, που δεσμεύει το TNT, ακινητοποιημένο στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα. Ο συγκεκριμένος βιοαισθητήρας παρουσιάζει υψηλή εκλεκτικότητα, όμως απαιτεί ένα στάδιο επώασης 30 λεπτά πριν τη μέτρηση και λόγω του απταμερούς έχει υψηλό κόστος.

Ένα άλλο θέμα που σχετίζεται με την ηλεκτροχημική αναγωγή των $-NO_2$ ομάδων είναι η παρεμπόδιση του διαλυμένου οξυγόνου, ένα σύνηθες πρόβλημα στις καθοδικές βολταμμετρικές μετρήσεις, στις οποίες το τεράστιο σήμα υποβάθρου λόγω της ηλεκτροχημικής αναγωγής του διαλυμένου οξυγόνου καθιστά αδύνατο τον προσδιορισμό του TNT ακόμα και σε υψηλές συγκεντρώσεις. Πράγματι, ο βολταμμετρικός προσδιορισμός του TNT ακόμα και με ηλεκτρόδια χρυσού τροποποιημένα με αυτοδιατασσόμενες μονοστιβάδες αρωματικών ενώσεων, οι οποίες έχει βρεθεί ότι καταστέλλουν την ηλεκτροχημική αναγωγή του διαλυμένου οξυγόνου, είναι δυνατός σε συγκεντρώσεις $>500 \mu\text{g L}^{-1}$ TNT [147]. Παρομοίως, υψηλά όρια ανίχνευσης ($>2000 \mu\text{g L}^{-1}$) έχουν αναφερθεί με ηλεκτρόδια τροποποιημένα με νανοσωματίδια TiO_2 , τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τον καθοδικό προσδιορισμό του TNT σε μη αποξυγονωμένα διαλύματα [133].

Λαμβάνοντας υπόψη τους προαναφερόμενους περιορισμούς, προτείνεται μια μέθοδος, η οποία εμφανίζει συγκεκριμένα πλεονεκτήματα όσον αφορά την κατασκευή των ηλεκτροδίων, την τροποποίηση της επιφάνειάς τους, και το πρωτόκολλο ανάλυσης για τον ηλεκτροχημικό προσδιορισμό του TNT. Ειδικότερα: α) οι αισθητήρες βασίζονται σε χαμηλού κόστους SPEs γραφίτη, β) τα SPEs τροποποιήθηκαν με μία in-situ ηλεκτρική εκκένωση μεταξύ του SPE και του μολυβιού γραφίτη με τη χρήση μιας 3D συσκευής θέσης. Αυτή η μέθοδος προσέφερε αισθητήρες με ιδιαίτερα χαμηλό κόστος, οι οποίοι μπορούν να κατασκευαστούν μέσα σε λίγα λεπτά και απουσία υγρών ή ακριβών αντιδραστηρίων. Οι μελέτες Raman έδειξαν την ανάπτυξη νανοδομών γραφίτη με σπογγώδη μορφή και χαμηλοδιάστατων ολιγοστρωματικών φύλλων γραφίτη, που προσδίδουν εξαιρετικές ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες και επιτρέπουν τον ηλεκτροχημικό προσδιορισμό του TNT σε συγκεντρώσεις μικρότερες από ένα $\mu\text{g L}^{-1}$, γ) το TNT προσδιορίστηκε πραγματοποιώντας καθοδικές μετρήσεις σε αποξυγονωμένα διαλύματα, καθώς και ανοδικές μετρήσεις σε μη αποξυγονωμένα διαλύματα, μετρώντας την οξείδωση των

ηλεκτροχημικά παραγόμενων ομάδων υδροξυλαμίνης οι οποίες προκύπτουν μετά την πόλωση των ηλεκτροδίων σε τάση -0.275 V για 2 min , και δ) τόσο η καθοδική όσο και η ανοδική ηλεκτροχημική μέθοδος χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς για τον προσδιορισμό του TNT σε εμβολιασμένα δείγματα νερού.

3.4 Πειραματικό μέρος

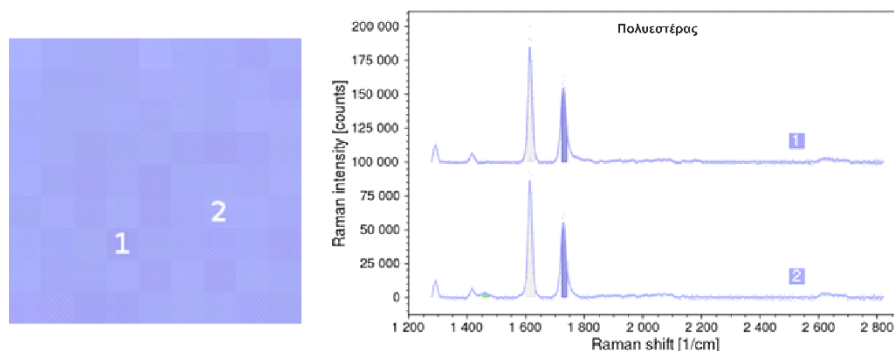
3.4.1 Υλικά

Μύτες μηχανικών μολυβίων (σκληρότητα HB, πάχος 0.7 mm) των εταιρειών Pilot (“high-purity graphite leads”, ENO-G), Uni-ball (“needle-crystal leads”, Uni και “nanodiamonds leads”, Nano-Dia), και μολύβια γραφίτη Faber-Castell (Castell 9000, διάφορων βαθμών σκληρότητας 4H, 2H, HB, 2B, 4B) αγοράστηκαν από τοπικό χαρτοπωλείο. Τα πρότυπα διαλύματα TNT (1 mg mL^{-1} σε ακετονιτρίλιο) αγοράστηκαν από την εταιρεία Cambridge Isotope Laboratories, Inc. Οι ενώσεις 2,4-δινιτροτολουόλιο (2,4-DNT), 2,6-δινιτροτολουόλιο (2,6-DNT), 2-νιτροτολουόλιο (2-NT), και 4-νιτροτολουόλιο (4-NT) αγοράστηκαν από την εταιρεία Aldrich, ενώ οι υπόλοιπες ενώσεις (καφεΐνη, 3-νιτροανιλίνη (3-NA), νιτροβενζόλιο (NB), D-γλυκόζη και ακετυλοσαλικυλικό οξύ) από την εταιρεία Sigma-Aldrich. Τα πρότυπα διαλύματα των νιτροαρωματικών ενώσεων παρασκευάστηκαν σε ακετονιτρίλιο, ενώ τα αραιωμένα διαλύματα εργασίας παρασκευάστηκαν σε 0.1 M PBS , pH 7 και διατηρήθηκαν στους $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε DDW.

3.4.2 Πειραματική διάταξη

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη διάταξη που αναφέρεται στην παράγραφο 1.4.2 χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρόδιο εργασίας μη τροποποιημένα ή τροποποιημένα με ηλεκτρική εκκένωση SPEs. Τα βολταμογραφήματα διαφορικού παλμού πραγματοποιήθηκαν σε 0.1 M PBS , pH 7 χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες παραμέτρους: ύψος παλμού: 0.05 V , βήμα δυναμικού: 0.006 V , χρόνος εφαρμογής του παλμού: 50 ms . Τα πειράματα κυκλικής βολταμετρίας πραγματοποιήθηκαν σε 0.1 M PBS , pH 7 που περιέχει 5 mM σιδηρικού ανιούχο κάλιο με ταχύτητα σάρωσης 0.050 V s^{-1} .

Τα φάσματα ηλεκτροχημικής εμπέδησης καταγράφηκαν σε 0.1 M PBS, pH 7 που περιείχε 5 + 5 mM σιδηρο-/σιδηρικυανιούχα ιόντα και προσομοιώθηκαν με ένα ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα, όπως αναγράφεται στην παράγραφο 1.4.2. Η μορφολογία της επιφάνειας των ηλεκτροδίων έγινε με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που αναφέρεται στην παράγραφο 1.4.2. Τα φάσματα Raman καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο Renishaw inVia micro-Raman και φακούς $\times 50$ με διαστολέα δέσμης σε συνθήκες περιβάλλοντος και χρόνο έκθεσης 10 s. Τα φάσματα Raman λήφθηκαν σε διάφορα σημεία α) στην επιφάνεια του μη τροποποιημένου ηλεκτροδίου SPE, β) στην επιφάνεια του τροποποιημένου με ηλεκτρική εκκένωση SPE και γ) στις παραγόμενες από την ηλεκτρική εκκένωση νιφάδες (ρινίσματα) γραφίτη που εκτινάσσονται στο υπόστρωμα του SPE (φύλλο πολυεστέρα) κατά την ηλεκτρική εκκένωση. Τα δεδομένα απεικόνισης εξήχθησαν από τις εντάσεις της ακτινοβολίας Raman σε τρία κανάλια: $1560\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ για τη ζώνη G (κόκκινο κανάλι), $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ για τη ζώνη D (μπλε κανάλι) και $2680\text{--}2760\text{ cm}^{-1}$ για τη ζώνη 2D (πράσινο κανάλι). Πριν από την επεξεργασία, τα φάσματα στις επιφάνειες του μη τροποποιημένου και του τροποποιημένου με ηλεκτρική εκκένωση ηλεκτροδίου γραφίτη διορθώθηκαν ως προς το σήμα υποβάθρου για τη φωταύγεια. Τα φάσματα στις παραγόμενες από την ηλεκτρική εκκένωση νιφάδες γραφίτη διορθώθηκαν για τις ζώνες του φύλλου πολυεστέρα ($1600\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ στο γκρι κανάλι, $1720\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$ στο μπλε κανάλι και $1450\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$ στο πράσινο κανάλι) (Σχήμα 3.1)).



Σχήμα 3.1: Απεικόνιση Raman και αντιπροσωπευτικά φάσματα Raman του πολυεστερικού υποστρώματος (πολυτερεφθαλικός αιθυλενεστέρας).

3.4.3 Τροποποίηση των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη με ηλεκτρική εκκένωση

Η τροποποίηση των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη (203 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης, αν δεν αναφέρεται κάτι διαφορετικό) πραγματοποιήθηκε συνδέοντας το μολύβι γραφίτη ως κάθοδο (-) και το εκτυπωμένο ηλεκτρόδιο γραφίτη ως άνοδο (+) στο τροφοδοτικό υψηλής τάσης παρουσία ενός εξωτερικού πυκνωτή (2.8 nF) συνδεδεμένου παράλληλα στις εξόδους της πηγής τάσης. Οι υπόλοιπες πειραματικές συνθήκες παραμένουν ίδιες με αυτές που αναφέρονται στην παράγραφο 2.4.4. Για λόγους σύγκρισης τα εκτυπωμένα ηλεκτρόδια γραφίτη τροποποιήθηκαν, επίσης, με μολύβια Faber–Castell, Castell 9000, με σκληρότητα 4H–4B.

3.4.4 Πορεία εργασίας

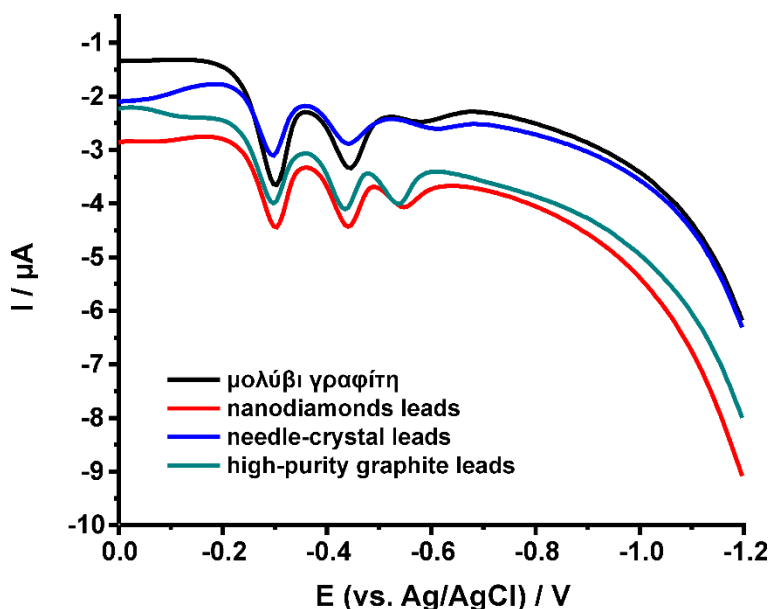
Καθοδικός προσδιορισμός νιτροενώσεων: Τα τροποποιημένα εκτυπωμένα ηλεκτρόδια γραφίτη τοποθετήθηκαν σε μία κυψελίδα όγκου 20 mL, που περιείχε τα πρότυπα διαλύματα ή τα δείγματα και τον ηλεκτρολύτη (0.1 M PBS, pH 7). Το διάλυμα μέτρησης αποξυγονώθηκε για 15 min με N₂. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε ένα στάδιο εναπόθεσης στα -0.1 V για 30 s υπό ανάδευση και μετά από μία περίοδο ηρεμίας 10 s, ακολούθησε μία καθοδική βολταμετρική σάρωση από -0.1 έως -0.75 V. Η συγκέντρωση του TNT υπολογίστηκε καταγράφοντας το ρεύμα κορυφής περίπου στα -0.3 V. Δείγματα πόσιμου νερού αναλύθηκαν ακολουθώντας το ίδιο πρωτόκολλο μέτρησης με τη μέθοδο γνωστής προσθήκης.

Ανοδικός προσδιορισμός νιτροενώσεων: Τα τροποποιημένα εκτυπωμένα ηλεκτρόδια γραφίτη πολώθηκαν στα -0.275 V για 2 min σε μη αποξυγονωμένα διαλύματα (0.1 M PBS, pH 7) υπό ανάδευση, στοχεύοντας την ηλεκτροχημική αναγωγή των -NO₂ ομάδων σε υδροξυλαμίνη (-NHOH). Μετά από μία περίοδο ηρεμίας 10 s, πραγματοποιήθηκε μία ανοδική σάρωση από -0.275 έως 0.25 V, με σκοπό να μετρηθεί το ρεύμα οξείδωσης της ηλεκτροχημικά παραγόμενης υδροξυλαμίνης στην αντίστοιχη νίτροζο ένωση -NHOH/(-NO) περίπου στα 0.025 V. Η κάθε μέτρηση πραγματοποιήθηκε με ένα νέο ηλεκτρόδιο.

3.5 Αποτελέσματα και συζήτηση

3.5.1 Τροποποίησης της επιφάνειας των ηλεκτροδίων με ηλεκτρική εκκένωση

Αρχικά, εξετάστηκαν διάφορα μολύβια γραφίτη (Castell 9000) και μύτες μηχανικών μολυβιών (ENO-G, Uni, και Nano-Dia), όλα βαθμού σκληρότητας HB, ως διαφορετικές πηγές γραφίτη για την τροποποίηση της επιφάνειας των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη με 100 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης στα 1.2 kV σε συνθήκες περιβάλλοντος. Λαμβάνοντας ως κριτήριο την απόκριση των τροποποιημένων με ηλεκτρική εκκένωση ηλεκτροδίων που προκύπτουν στην ηλεκτροχημική αναγωγή του TNT (Σχήμα 3.2), το μολύβι γραφίτη Faber-Castell επιλέχθηκε ως καλύτερο.



Σχήμα 3.2: Βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού των τροποποιημένων ηλεκτροδίων GNM-SPEs με μολύβι γραφίτη και διάφορες μύτες μηχανικού μολυβιού (βαθμός σκληρότητας HB, 100 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης) σε 0.1 M PBS, pH 7 που περιέχει $350 \mu\text{g L}^{-1}$ TNT. Δυναμικό εναπόθεσης: 0 V, χρόνος εναπόθεσης: 10 s.

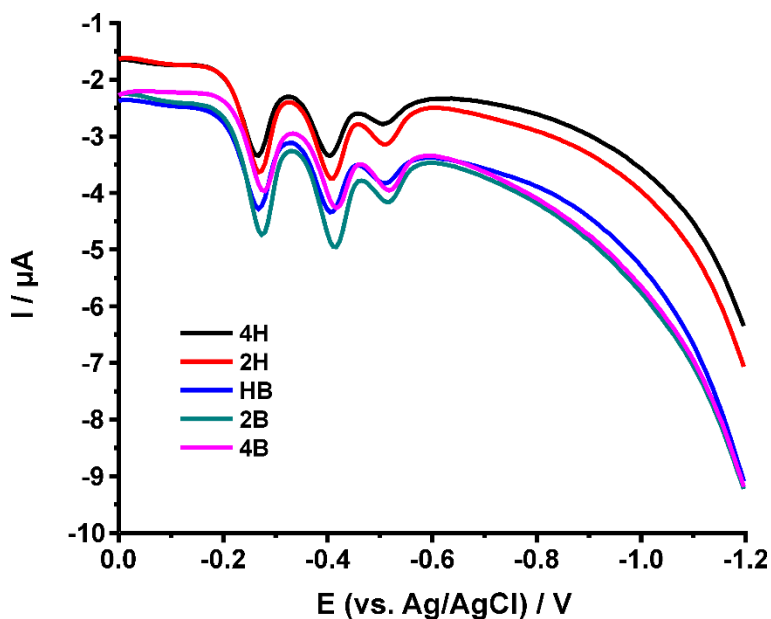
Τα μολύβια και οι μύτες γραφίτη αποτελούνται από τρία συστατικά: γραφίτη (41–90% w/w), αργιλοπυριτικά υλικά (53–4% w/w) που χρησιμοποιούνται ως συνδετικά υλικά για να αυξήσουν την ανθεκτικότητα (σκληρότητα), και σωματίδια κηρού περίπου 5% w/w [148]. Κατά συνέπεια, μολύβια γραφίτη διαφορετικής σκληρότητας διαφέρουν και στη σύσταση και στην αγωγιμότητα (Πίνακας 3.1) και για αυτό το λόγο είναι αναμενόμενο η

σκληρότητα να επηρεάζει τις παραμέτρους της τροποποίησης με ηλεκτρική εκκένωση και την ηλεκτροκαταλυτική απόδοση των τροποποιημένων επιφανειών που προκύπτουν.

Πίνακας 3.1: Σύσταση και ηλεκτρική αντίσταση των ράβδων μολυβιού γραφίτη (7.7 cm μήκος) διάφορων βαθμών σκληρότητας.

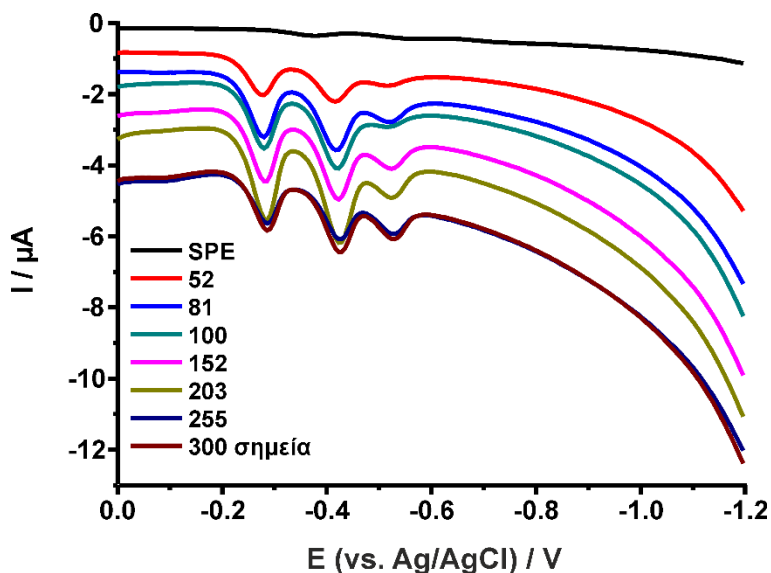
Σκληρότητα μολυβιών	Σύσταση (% κ.β.)			Ηλεκτρική αντίσταση, Ω
	Γραφίτης	Αργίλοπυριτικά υλικά	Κηροί	
4H	55	39	5	3.5
2H	60	34	5	4.5
2B	74	20	5	17.7
4B	79	15	5	40.0

Μεταξύ των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη που τροποποιήθηκαν με ηλεκτρική εκκένωση με μολύβια σκληρότητας 4H, 2H, HB, 2B, και 4B, τα μολύβια σκληρότητας 2B έδωσαν τα καλύτερα αποτελέσματα (Σχήμα 3.3).



Σχήμα 3.3: Βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού των τροποποιημένων GNM-SPEs με γραφίτη διάφορων βαθμών σκληρότητας 4H, 2H, HB, 2B, και 4B (μολύβι γραφίτη, 100 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης) σε 0.1 M PBS, pH 7 που περιέχει $350 \mu\text{g L}^{-1}$ TNT. Δυναμικό εναπόθεσης: 0 V, χρόνος εναπόθεσης: 10 s.

Τελικά, η επίδραση του αριθμού των σημείων ηλεκτρικής εκκένωσης στην ηλεκτροχημική αναγωγή του TNT εξετάστηκε συγκρίνοντας το ρεύμα της κορυφής αναγωγής στα -0.3 V στα τροποποιημένα με ηλεκτρική εκκένωση εκτυπωμένα ηλεκτρόδια γραφίτη με το μολύβι γραφίτη 2B Faber–Castell με 52, 81, 100, 152, 203, 255, και 300 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης. Η υψηλότερη απόκριση λήφθηκε μετά από 203 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης (Σχήμα 3.4).

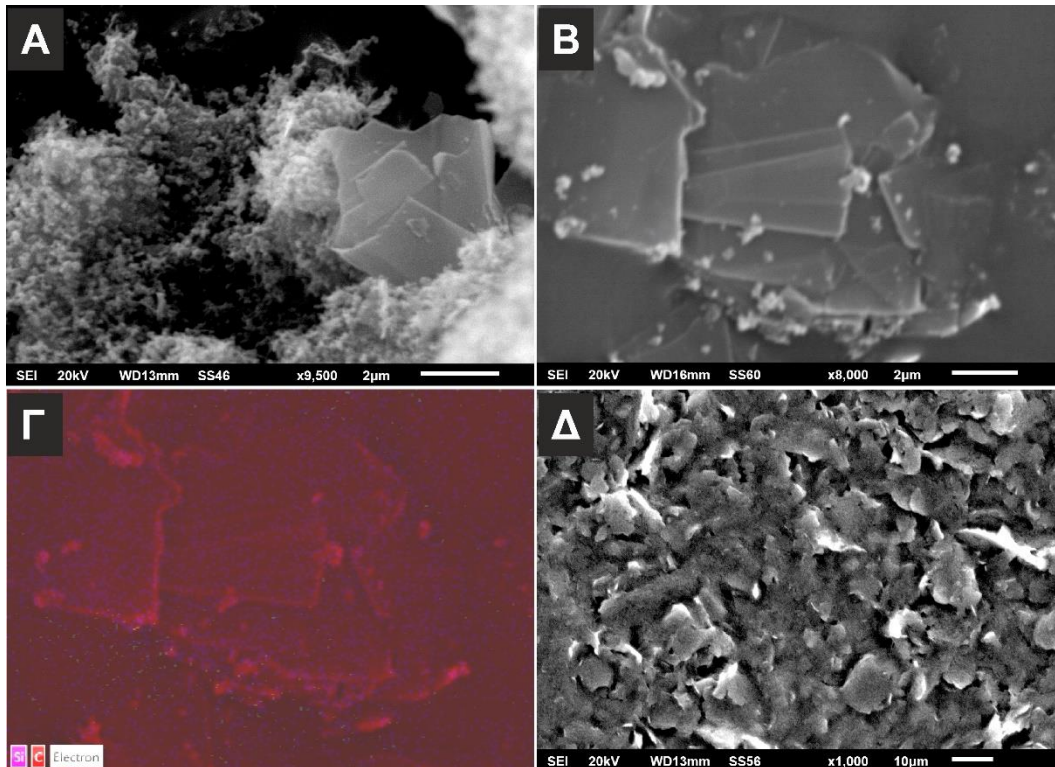


Σχήμα 3.4: Βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού των τροποποιημένων GNM–SPEs (μολύβι γραφίτη 2B) μετά από 0, 52, 81, 100, 152, 203, 255, και 300 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης σε 0.1 M PBS, pH 7 που περιέχει $350 \mu\text{g L}^{-1}$ TNT. Δυναμικό εναπόθεσης: 0 V, χρόνος εναπόθεσης: 10 s.

3.5.2 Μορφολογικός χαρακτηρισμός

Οι εικόνες SEM, που απεικονίζονται στα Σχήματα 3.5A και 3.5B, δείχνουν το σχηματισμό σπογγόμορφων γραφιτικών επιφανειών μαζί με περιοχές πλούσιες σε χαμηλοδιάστατα φύλλα γραφίτη. Σε σύγκριση με τη σχετικά απλή μορφολογία της επιφάνειας των μη τροποποιημένων ηλεκτροδίων γραφίτη (Σχήμα 3.5Δ), οι νανοδομές που δημιουργούνται μετά την τροποποίηση με ηλεκτρική εκκένωση, μπορούν δυνητικά να βελτιώσουν τις ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες των SPEs που προκύπτουν, καθώς i) οι σπογγώδεις νανοδομές αυξάνουν την ηλεκτρενεργό επιφάνεια, και ii) τα χαμηλοδιάστατα φύλλα γραφίτη μοιάζουν πολύ με τις δομές γραφενίου, οι οποίες προκαλούν μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης της επιφάνειας του ηλεκτροδίου και διευκολύνουν τη μεταφορά

ηλεκτρονίων. Επιπλέον, η επίπεδη γραφική επιφάνεια, πλούσια σε π-ηλεκτρόνια, αναμένεται να αυξήσει τη συγγένεια της επιφάνειας με διάφορες αρωματικές ενώσεις (όπως για παράδειγμα ο αναλύτης στόχος). Όσον αφορά την προέλευση των φύλλων που μοιάζουν με γραφένιο, δηλαδή αν προέκυψαν από τον προκαλούμενο από την ηλεκτρική εκκένωση μετασχηματισμό του μελανιού γραφίτη ή αντιπροσωπεύουν το αποφλιωποιημένο υλικό που προκύπτει από την ηλεκτρική εκκένωση του μολυβιού, η χαρτογράφηση EDX δείχνει ένα σύνθετο υλικό, παρόμοιο με το μολύβι γραφίτη (**Πίνακας 3.1**), με τα άτομα πυριτίου, χρωματισμένα σε ροζ χρώμα, που αντιπροσωπεύουν το αργιλοπυριτικό τμήμα των μολυβιών.



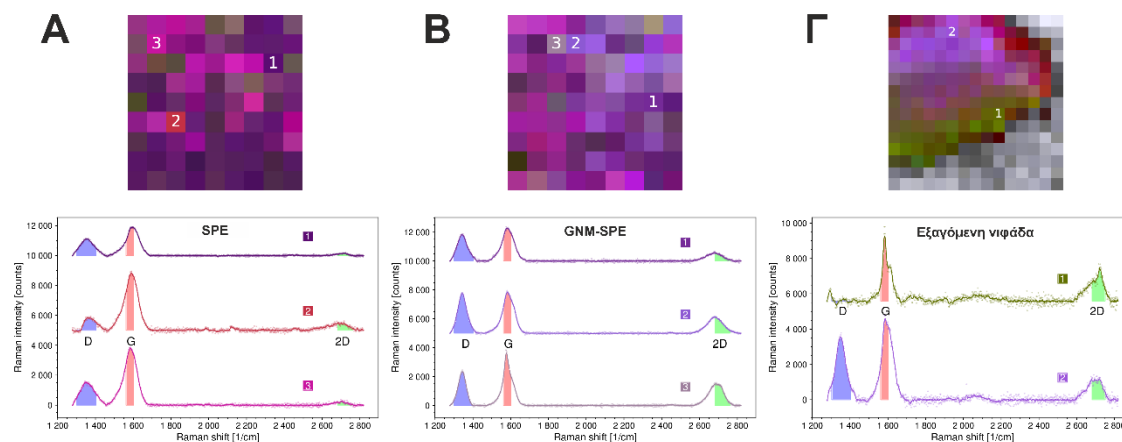
Σχήμα 3.5: (A, B) Εικόνες SEM και (Γ) χαρτογράφηση EDX των χαμηλοδιάστατων φύλλων γραφίτη που έχουν εξαχθεί μετά από την ηλεκτρική εκκένωση μεταξύ του SPE και του μολυβιού 2B Faber–Castell στα 1.2 kV σε συνθήκες περιβάλλοντος. (Δ) Εικόνα SEM του μη τροποποιημένου SPE.

3.5.3 Μελέτες Raman

Τα αποτυπώματα Raman των βασικών μορφών γραφίτη έχουν εκτενώς περιγραφεί στη βιβλιογραφία [149]. Ένας γραφίτης υψηλής ποιότητας χαρακτηρίζεται από ισχυρή ζώνη G, ασθενή ζώνη 2D και όσο το δυνατόν μικρότερο σήμα στη ζώνη D. Από την άλλη πλευρά, ο γραφίτης χαμηλής ποιότητας χαρακτηρίζεται από ισχυρή ζώνη G, ασθενή ζώνη 2D και σημαντικό ποσοστό ζώνης D. Τέλος, ο ολιγοστρωματικός γραφίτης χαρακτηρίζεται από ζώνες G και 2D συγκρίσιμων εντάσεων και μικρό σήμα στη ζώνη D. Συγκεκριμένα, το γραφένιο απαιτεί η ζώνη 2D να είναι ισχυρότερη από τη ζώνη G και μετατοπισμένη σε μικρότερους κυματάρθμους.

Τα μπλε, κόκκινα και πράσινα κανάλια στη χαρτογράφηση Raman που παρουσιάζονται στο **Σχήμα 3.6**, αντιστοιχούν στις ζώνες άνθρακα D, G, και 2D, αντίστοιχα, οι οποίες συνολικά παρέχουν μια καλή απεικόνιση της κατάστασης του άνθρακα. Η έκταση των μεμονωμένων ζωνών είναι σκιασμένη, ενώ η κωδικοποίηση του χρώματος του άνθρακα είναι η ίδια και για τα τρία δείγματα για άμεση σύγκριση.

Σύμφωνα με τα φάσματα Raman στο μη τροποποιημένο ηλεκτρόδιο η κατάσταση του περιέχοντος άνθρακα χαρακτηρίζεται ως γραφίτης χαμηλής ποιότητας. Ωστόσο, μετά την τροποποίηση με ηλεκτρική εκκένωση εντοπίζονται δύο κύριες αλλαγές: σημαντική αύξηση της ζώνης D και εμφάνιση μιας έντονης ζώνης 2D, ενώ και οι δύο συμβάλλουν στην μπλε μετατόπιση των κορυφών. Αυτές οι αλλαγές μπορούν να συσχετιστούν με την προκαλούμενη από την ηλεκτρική εκκένωση καταστροφή του γραφίτη. Ενώ ορισμένα φάσματα υποδηλώνουν ότι, η τροποποίηση με ηλεκτρική εκκένωση προκαλεί τη δημιουργία περιοχών άνθρακα υψηλότερης ποιότητας μέσω της εμφάνισης ευκρινέστερων χαρακτηριστικών εντός των ζωνών Raman (π.χ. στο θραύσμα 3 στο **Σχήμα 3.6B**), αυτό το φαινόμενο γενικά καλύπτεται από το σήμα υποβάθρου του άνθρακα που περιέχεται σε ολόκληρο το ηλεκτρόδιο. Ως εκ τούτου, πραγματοποιήθηκαν επίσης πειράματα απεικόνισης Raman σε μια νιφάδα γραφίτη, προερχόμενη από την τροποποίηση με ηλεκτρική εκκένωση, πάνω στο υπόστρωμα του ηλεκτροδίου.

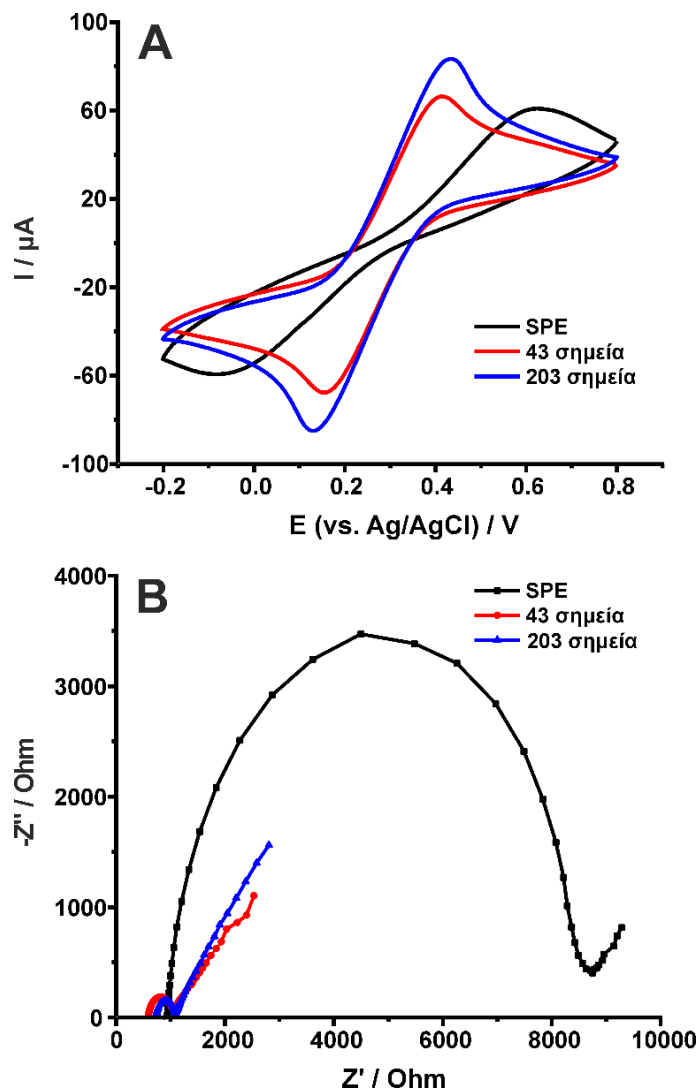


Σχήμα 3.6: (Πάνω σειρά) Απεικόνιση Raman και (κάτω σειρά) αντιπροσωπευτικά φάσματα Raman (A) του μη τροποποιημένου, (B) του τροποποιημένου με ηλεκτρική εκκένωση SPE, και (Γ) της εξαγόμενης από την ηλεκτρική εκκένωση νιφάδας γραφίτη πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος. Οι εικόνες για το μη τροποποιημένο και το τροποποιημένο με ηλεκτρική εκκένωση ηλεκτρόδιο παρουσιάζουν μια περιοχή 30 μm × 30 μm. Στην απεικόνιση της εξαγόμενης νιφάδας (7 μm × 7 μm) φαίνονται, επίσης, οι κορυφές του υποστρώματος στο γκρι κανάλι (Σχήμα 3.1).

Χωρίς την παρεμβολή του σήματος υποβάθρου του άνθρακα, η επίδραση της τροποποίησης με ηλεκτρική εκκένωση διακρίνεται εύκολα στα φάσματα Raman: το μεγαλύτερο μέρος της νιφάδας παρουσιάζει έντονες δομικές αλλαγές, ενώ σε κάποια από τα άκρα των νιφάδων εμφανίζει μορφολογία ολιγοστρωματικού γραφίτη. Επιπλέον, η υψηλή δραστηριότητα του προερχόμενου από την τροποποίηση με ηλεκτρική εκκένωση υλικού επιβεβαιώθηκε από την ανάγκη χρήσης χαμηλής ισχύος πηγής λέιζερ προκειμένου να αποφευχθεί η καύση του δείγματος.

3.5.4 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός

Το Σχήμα 3.7A δείχνει τα κυκλικά βολταμογραφήματα δύο τροποποιημένων SPEs με 43 και 203 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης και ενός απλού SPE, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για σύγκριση, σε 0.1 M PBS, pH 7 που περιείχε 5 mM σιδηρικού ανιούχα ιόντα. Τα ηλεκτρόδια GNM-SPEs παρουσίασαν σημαντικά χαμηλότερες τιμές διαφοράς δυναμικών κορυφής ($\Delta E_{p(43)} = 244$ mV, $\Delta E_{p(203)} = 286$ mV) σε σύγκριση με την τιμή που παρατηρήθηκε στο απλό ηλεκτρόδιο ($\Delta E_p = 711$ mV) και υψηλότερες κορυφές οξειδοαναγωγής, όπου τόσο τα ανοδικά όσο και τα καθοδικά ρεύματα αυξάνονταν ανάλογα με τον αριθμό των σημείων ηλεκτρικής εκκένωσης.



Σχήμα 3.7: (A) Κυκλικά βολταμμογραφήματα και (B) διαγράμματα Nyquist των (μαύρη γραμμή) μη τροποποιημένου και τροποποιημένου με ηλεκτρική εκκένωση SPEs μετά από (μπλε γραμμή) 43 και (κόκκινη γραμμή) 203 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης σε 0.1 M PBS, pH 7 που περιέχει (A) 5 mM σιδηρικούανιούχα και (B) 5 + 5 mM σιδηρο-/σιδηρικούανιούχα ιόντα.

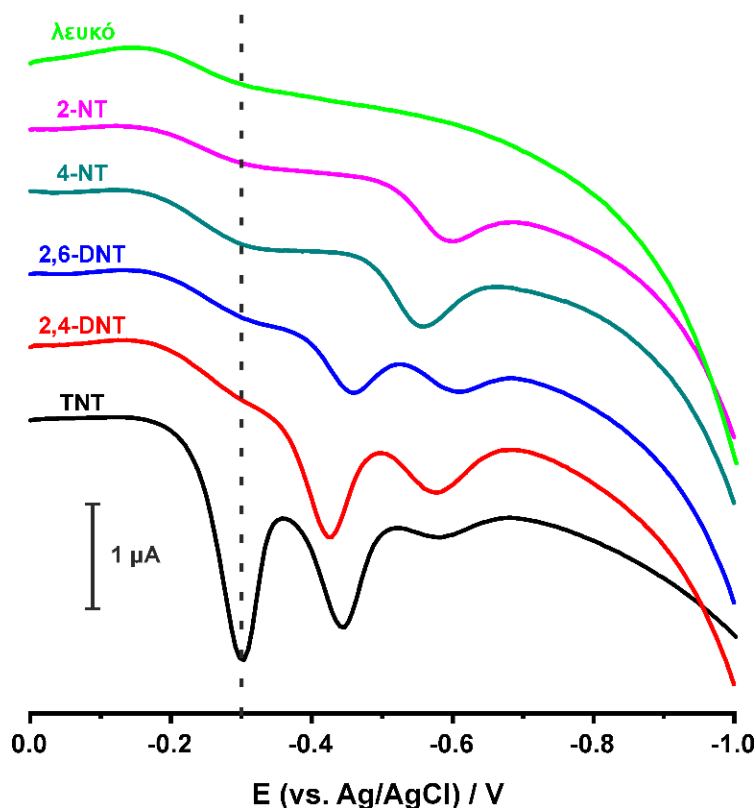
Για την περαιτέρω διερεύνηση των ηλεκτροκαταλυτικών ιδιοτήτων στη διεπιφάνεια του τροποποιημένου με ηλεκτρική εκκένωση ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις εμπέδησης και παρουσιάζονται ως διαγράμματα Nyquist στο **Σχήμα 3.7B**. Όπως έχει αναλυθεί λεπτομερώς στα δύο προηγούμενα κεφάλαια, τα εμπεδησιομετρικά δεδομένα στις διεπιφάνειες τροποποιημένου ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων, δεν μπορούν να προσομοιωθούν επαρκώς από ένα απλό στοιχείο Warburg. Παρομοίως, τα εμπεδησιομετρικά δεδομένα στο ηλεκτρόδιο GNM-SPE προσομοιώθηκαν από ένα τροποποιημένο στοιχείο Warburg, που ενσωματώνει ένα

στοιχείο σταθερής φάσης συνδεδεμένο παράλληλα, το οποίο εξηγεί την εκτεταμένη τραχύτητα επιφάνειας που προκαλείται από τα φαινόμενα ηλεκτρικής εκκένωσης κατά τη διαδικασία τροποποίησης. Είναι ενδιαφέρον ότι, στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων και τα δύο τροποποιημένα ηλεκτρόδια εμφάνισαν ένα μόνο ημικόκλιο. Αυτή η συμπεριφορά ήταν αναμενόμενη για το SPE που είχε τροποποιηθεί με 203 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης, όχι όμως για το ηλεκτρόδιο που τροποποιήθηκε μόνο με 43 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης [Κεφάλαιο 2], καθώς για το τελευταίο η τροποποίηση με ηλεκτρική εκκένωση δεν έχει εφαρμοστεί σε ολόκληρη την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Στην περίπτωση αυτή, η επιφάνεια του ηλεκτροδίου χαρακτηρίζεται από δύο διαφορετικές διεπιφάνειες με τον ηλεκτρολύτη, αυτές που είναι πλούσιες σε παραγόμενα από την ηλεκτρική εκκένωση νανοσωματίδια (περιοχές όπου έγινε ηλεκτρική εκκένωση) και την υπόλοιπη επιφάνεια του ηλεκτροδίου που είτε περιέχει λιγότερη ποσότητα των παραγόμενων νανοσωματιδίων είτε ακόμα δεν έχει τροποποιηθεί καθόλου. Αυτές οι διαφορετικές διεπιφάνειες χαρακτηρίζονται από διαφορετικές χρονοσταθερές ($\tau=1/RC$), οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα την εμφάνιση δύο (μερικώς επικαλυπτόμενων) ημικόκλιων. Η εμφάνιση ενός μοναδικού ημικόκλιου και στα δύο εξεταζόμενα τροποποιημένα ηλεκτρόδια (43 και 203 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης) μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη ότι ο άνθρακας είναι το κύριο συστατικό τόσο στο ένα ηλεκτρόδιο της ηλεκτρικής εκκένωσης (μολύβι γραφίτη) όσο και στο υπόστρωμα (γραφίτης SPE). Αξίζει να σημειώσουμε, ωστόσο, ότι, με βάση τις τιμές των R_s και R_{ct} στα δύο εξεταζόμενα τροποποιημένα με ηλεκτρική εκκένωση ηλεκτρόδια, η αύξηση των σημείων ηλεκτρικής εκκένωσης οδηγεί σε αύξηση της ηλεκτροκαταλυτικής δραστηριότητας, $R_{ct(43)} > R_{ct(203)}$. Όμως, η αύξηση της R_s με την αύξηση των σημείων ηλεκτρικής εκκένωσης ($R_{s(43)} < R_{s(203)}$) υποδεικνύει ότι η τροποποίηση με ηλεκτρική εκκένωση μπορεί να προκαλέσει καταστροφή στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

3.5.5 Ηλεκτροκαταλυτική απόδοση και εκλεκτικότητα των ηλεκτροδίων με βάση την ηλεκτροχημική αναγωγή της νιτροομάδας

Τα βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού στο **Σχήμα 3.8** δείχνουν ότι, τα τροποποιημένα με ηλεκτρική εκκένωση ηλεκτρόδια GNM-SPEs προσφέρουν μια κατάλληλη επιφάνεια για την ηλεκτροχημική αναγωγή διαφόρων νιτροαρωματικών

ενώσεων, όπως τα 2-NT, 4-NT, 2,6-DNT, 2,4-DNT και TNT, παρέχοντας μία κορυφή αναγωγής για κάθε νιτροομάδα στην ένωση.



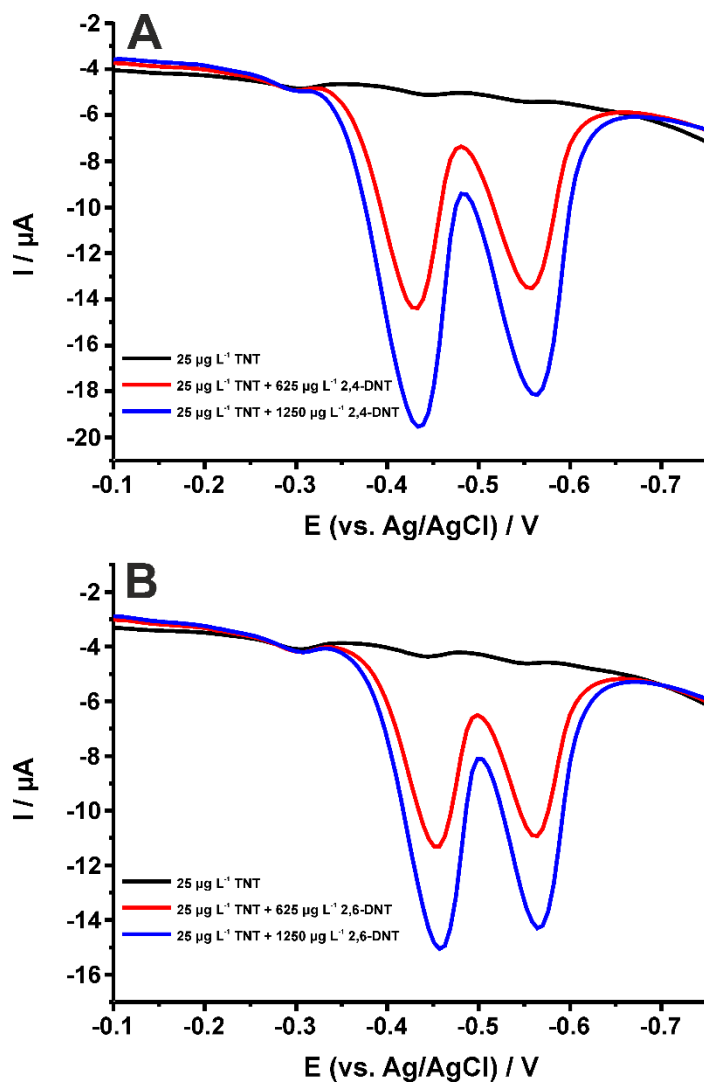
Σχήμα 3.8: Βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού των ηλεκτροδίων GNM-SPEs (μολύβι γραφίτη 2B, 100 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης) σε πρότυπα διαλύματα των αντίστοιχων νιτροαρωματικών ενώσεων. Ηλεκτρολύτης: 0.1 M PBS, pH 7, συγκέντρωση των ενώσεων: 350 $\mu\text{g L}^{-1}$, δυναμικό εναπόθεσης: 0 V, χρόνος εναπόθεσης: 10 s.

Συγκεκριμένα, οι μόνονιτρο- ενώσεις (2-NT, 4-NT) εμφανίζουν μία κορυφή αναγωγής, οι δίνιτρο- ενώσεις (2,6-DNT, 2,4-DNT) δύο κορυφές αναγωγής και το TNT τρεις κορυφές. Τα δεδομένα αυτά μαζί με τη θέση και το ύψος των κορυφών οδήγησαν σε τρία συμπεράσματα: α) η κάθε κορυφή αντιστοιχεί στην αναγωγή μίας και μόνο νιτροομάδας και όχι στην σταδιακή αναγωγή όλων των νιτροομάδων στα αντίστοιχα παράγωγα αμινών, όπως αναφέρεται σε προηγούμενες εργασίες [129,143], β) η θέση κάθε κορυφής εξαρτάται από τον αριθμό και τη θέση των άλλων νιτροομάδων στο μόριο. Τα δεδομένα δείχνουν ότι δεν υπάρχει μία σταθερή θέση για τις νιτροομάδες στις όρθο- (2- ή 6-) ή τις πάρα- (4-) θέσεις. Με βάση προηγούμενες εργασίες [150,151], οι δύο πρώτες

κορυφές κατά την καθοδική σάρωση του TNT αποδίδονται στις νιτροομάδες στις όρθο θέσεις σε σχέση με τη μεθυλομάδα, η οποία ως ομάδα με θετικό επαγωγικό φαινόμενο (+I) ενεργεί ως δότης ηλεκτρονίων στις γειτονικές νιτροομάδες, και γ) μόνο το TNT έχει κορυφή αναγωγής στα -0.3 V, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον εκλεκτικό του προσδιορισμό έναντι των άλλων εξεταζόμενων νιτροαρωματικών ενώσεων. Ενδιαφέρον είναι το γεγονός ότι αυτή η κορυφή έδωσε και το υψηλότερο ρεύμα και, ως εκ τούτου, επιλέχθηκε για ποσοτικούς σκοπούς.

Η παρεμποδιστική δράση διαφόρων νιτροαρωματικών ενώσεων, όπως των 2,4-DNT, 2,6-DNT, 4-NT, 2-NT, 3-NA, και NB αξιολογήθηκε με μετρήσεις σε διαλύματα που περιείχαν $25 \mu\text{g L}^{-1}$ TNT, όπως και σε μεικτά διαλύματα, που περιείχαν $25 \mu\text{g L}^{-1}$ TNT και έως και 100 φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση των εξεταζόμενων ενώσεων. Η παρεμποδιστική δράση των παραπάνω ενώσεων αξιολογήθηκε λαμβάνοντας ως κριτήριο ένα σφάλμα 10% στο μέγεθος της κορυφής αναγωγής του TNT στα -0.3 V. Υπό αυτή την έννοια, τα 4-NT, 2-NT, 3-NA, και NB σε συγκέντρωση 100 φορές μεγαλύτερη δεν παρεμποδίζουν. Από την άλλη πλευρά, οι δίνιτρο- ενώσεις, όπως τα 2,6-DNT και 2,4-DNT, που παρουσιάζουν δύο κορυφές αναγωγής (Σχήμα 3.8), έδειξαν μεγαλύτερη παρεμποδιστική δράση. Σε 25 και 50 φορές μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ως προς το TNT προκάλεσαν αλλαγή του ύψους κορυφής του TNT στα -0.3 V της τάξεως του +1.8, -38.4 και -20.9 και -31.8%, αντίστοιχα (Σχήμα 3.9).

Εκτιμήθηκε, επίσης, η παρεμποδιστική δράση άλλων ενώσεων, όπως της γλυκόζης, της καφεΐνης και του ακετυλοσαλικυλικού οξέος, που χρησιμοποιούνται ως καλυπτικά αντιδραστήρια ή διότι έχουν παρόμοια φυσικά χαρακτηριστικά με το TNT [131]. Σε συγκέντρωση 100 φορές μεγαλύτερη η παρεμποδιστική δράση της γλυκόζης ήταν μηδενική, ενώ η καφεΐνη και το ακετυλοσαλικυλικό οξύ προκάλεσαν ένα σφάλμα +14% και -13% στο ύψος κορυφής του TNT στα -0.3 V, αντίστοιχα.



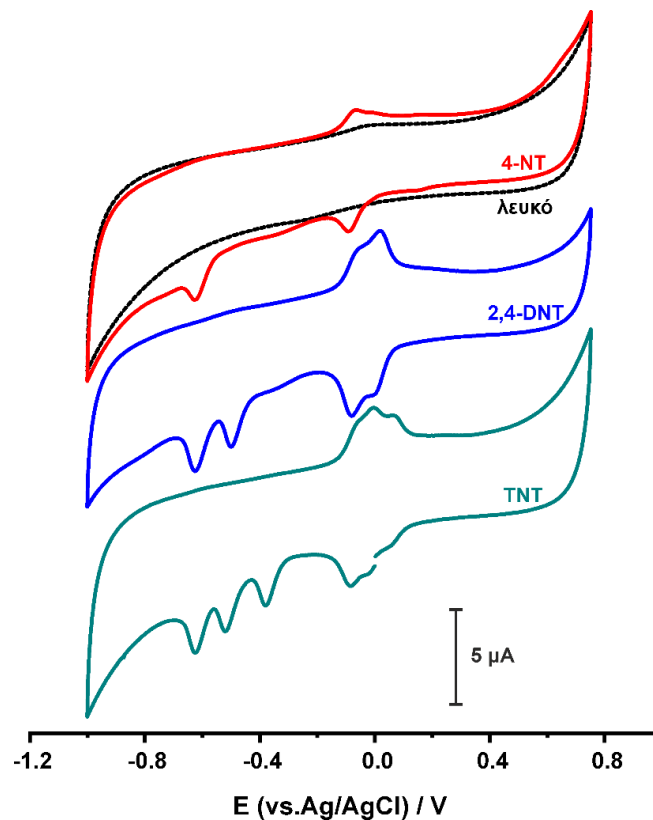
Σχήμα 3.9: Βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού των GNM-SPEs (μολύβι γραφίτη 2B, 203 σημεία ηλεκτρικής εκκένωση) σε 0.1 M PBS, pH 7 που περιέχει $25 \mu\text{g L}^{-1}$ TNT και διάφορες συγκεντρώσεις (625 και $1250 \mu\text{g L}^{-1}$) (A) 2,4-DNT και (B) 2,6-DNT. Δυναμικό αναπόθεσης: -0.1 V, χρόνος αναπόθεσης: 30 s.

3.5.6 Ηλεκτροκαταλυτική απόδοση και εκλεκτικότητα των ηλεκτροδίων με βάση την ηλεκτροχημική οξείδωση της ηλεκτροχημικά παραγόμενης ομάδας υδροξυλαμίνης

Ο στόχος αυτής της μελέτης ήταν η διερεύνηση της δυνατότητας προσδιορισμού των διαφόρων νιτροενώσεων μετρώντας την οξείδωση της ηλεκτροχημικά παραγόμενης υδροξυλαμίνης στην αντίστοιχη νίτροζο ένωση (R-NO). Με το κόστος ενός επιπλέον βήματος στη συνολική πορεία εργασίας, αυτό της ανοδικής πόλωσης των ηλεκτροδίων για 2 min, το οποίο είναι απαραίτητο για την παραγωγή του παραγώγου υδροξυλαμίνης, ο

ανοδικός προσδιορισμός του TNT προσφέρει δύο σημαντικά πλεονεκτήματα: α) οι μετρήσεις μπορούν να διεξαχθούν απευθείας σε μη αποξυγονωμένα διαλύματα, ένα χαρακτηριστικό μεγάλης αναλυτικής σημασίας για εφαρμογές πεδίου, και β) υπάρχει σημαντική μείωση της παρεμποδιστικής δράσης του 2,4-DNT, το οποίο παρουσίασε την μεγαλύτερη παρεμποδιστική δράση στον καθοδικό προσδιορισμό του TNT.

Η αρχή πίσω από την επίτευξη καλύτερης εκλεκτικότητας βασίζεται στο ότι η κάθε νιτροομάδα ανάγεται σε ένα συγκεκριμένο δυναμικό. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3.10**, η πιο ευαίσθητη στην αναγωγή νιτροομάδα του TNT ανάγεται στην αντίστοιχη υδροξυλαμίνη της περίπου στα -0.4 V, χωρίς να προκαλείται η ταυτόχρονη παραγωγή του αντίστοιχου παραγώγου υδροξυλαμίνης της πιο ευαίσθητης στην αναγωγή νιτροομάδας του 2,4-DNT, κάτι που θα συνέβαινε σε ένα πιο καθοδικό δυναμικό (περίπου στα -0.5 V).



Σχήμα 3.10: Κυκλικά βολταμμογραφήματα των ηλεκτροδίων GNM-SPEs (μολύβι γραφίτη 2B, 203 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης) σε πρότυπα διαλύματα διάφορων νιτροαρωματικών ενώσεων. Ηλεκτρολύτης: 0.1 M PBS, pH 7, συγκέντρωση των ενώσεων: 10^{-5} M, τα κυκλικά βολταμμογραφήματα δείχνουν τη 2η σάρωση, δυναμικό εκκίνησης: 0V.

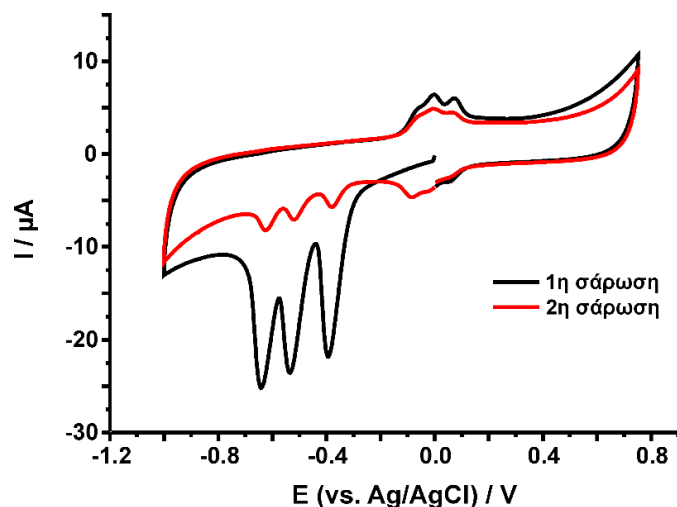
Συμπεριλαμβανόμενης, για λόγους κατανόησης, μιας μόνονιτρο- ένωσης (4-NT), τα κυκλικά βολταμμογραφήματα, που απεικονίζονται στο **Σχήμα 3.10**, δείχνουν ότι κάθε ηλεκτροχημικά παραγόμενη υδροξυλαμίνη οξειδώνεται σε διαφορετικό δυναμικό. Στην πραγματικότητα, κάθε υδροξυλαμίνη/νίτροζο οξειδοαναγωγική μετάβαση συμβαίνει σε ένα ξεχωριστό τυπικό δυναμικό, που αντιστοιχεί σε κάθε μία νιτροομάδα που υπάρχει στο μόριο. Τα αποτελέσματα, επίσης, δείχνουν ότι, όσο μικρότερο είναι το δυναμικό αναγωγής των νιτροομάδων τόσο υψηλότερο είναι το τυπικό δυναμικό του αντίστοιχου -NHOH/-NO οξειδοαναγωγικού ζεύγους.

Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3.10**, το 4-NT έδωσε μία κορυφή αναγωγής στα -625 mV, η οποία αντιστοιχεί στην αντίδραση $R-NO_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow R-NHOH + H_2O$, και ένα ζεύγος κορυφών στο τυπικό δυναμικό -79.5 mV, το οποίο περιλαμβάνει μία κορυφή στα -71 mV που μπορεί να αποδοθεί στην οξείδωση της ηλεκτροχημικά παραγόμενης υδροξυλαμίνης σε νίτροζο ένωση σύμφωνα με την αντίδραση $R-NHOH \rightarrow R-NO + 2H^+ + 2e^-$, και κατά τη διάρκεια της αντίστροφης σάρωσης δυναμικού, μία κορυφή στα -88 mV, η οποία αποδίδεται στην αναγωγή της νίτροζο ένωσης πάλι σε υδροξυλαμίνη $R-NO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow R-NHOH$.

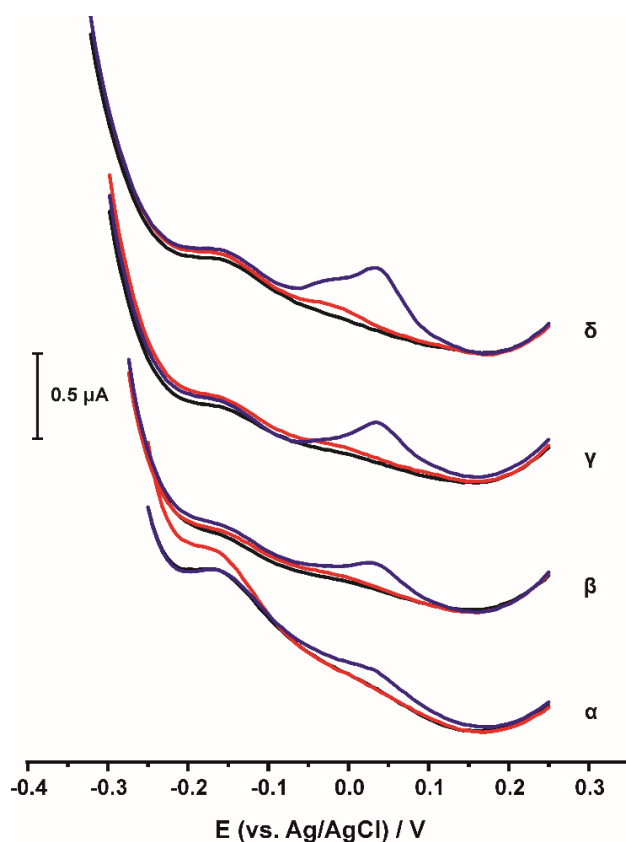
Αναλογικά, το 2,4-DNT παρουσιάζει δύο κορυφές αναγωγής στα -625 mV και -498 mV μαζί με δύο ζεύγη οξειδοαναγωγικών κορυφών στα $E^0 = -69.5$ mV και $E^0 = 9$ mV, και το TNT παρουσιάζει τρεις κορυφές στα -623 mV, -518 mV και -378 mV μαζί με τρία ζεύγη οξειδοαναγωγικών κορυφών στα $E^0 = -69.5$ mV, $E^0 = -5$ mV, και $E^0 = 65.5$ mV.

Όλα τα κυκλικά βολταμμογραφήματα, που απεικονίζονται στο **Σχήμα 3.10**, αντιπροσωπεύουν τη δεύτερη σάρωση. Κατά την πρώτη σάρωση, με δυναμικό εκκίνησης 0 V, δεν εμφανίστηκε το ζεύγος κορυφών που αποδίδεται στο οξειδοαναγωγικό ζεύγος -NHOH/-NO (**Σχήμα 3.11**).

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, η ευαισθησία και η εκλεκτικότητα της ηλεκτροχημικής οξείδωσης του TNT εξαρτάται από την τιμή του καθοδικού δυναμικού, που θα εφαρμοστεί για την ηλεκτροχημική παραγωγή της R-NHOH, καθώς και από τη διάρκεια της εφαρμογής του. Τα βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού του **Σχήματος 3.12** δείχνουν ότι, για μια περίοδο εφαρμογής 10 s, η πόλωση των τροποποιημένων με ηλεκτρική εκκένωση GNM-SPEs στα -275 mV προσφέρει άριστη εκλεκτικότητα έναντι του 2,4-DNT και ταυτόχρονα επαρκή ευαισθησία για το TNT.



Σχήμα 3.11: Κυκλικά βολταμμογραφήματα των (μαύρη γραμμή: 1η σάρωση, κόκκινη γραμμή: 2η σάρωση) GNM-SPEs (μολύβι γραφίτη 2B, 203 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης) σε 0.1 M PBS, pH 7 που περιέχει 10^{-5} M TNT.

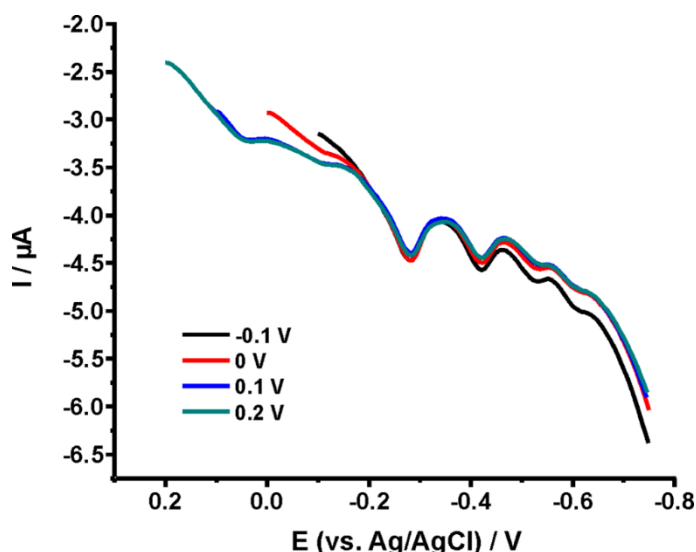


Σχήμα 3.12: Βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού των GNM-SPEs σε (μαύρη γραμμή) 0.1 M PBS, pH 7, (κόκκινη γραμμή) 0.1 M PBS, pH 7 που περιέχει $625 \mu\text{g L}^{-1}$ 2,4-DNT και (μπλε γραμμή) 0.1 M PBS, pH 7 που περιέχει $625 \mu\text{g L}^{-1}$ 2,4-DNT και $25 \mu\text{g L}^{-1}$ TNT μετά την εφαρμογή διαφορετικών τιμών δυναμικού (α) -250 , (β) -275 , (γ) -300 , και (δ) -325 mV. Διάρκεια εφαρμογής: 10 s.

3.5.7 Αναλυτική συμπεριφορά

3.5.7.1 Άμεση ηλεκτροχημική αναγωγή του TNT

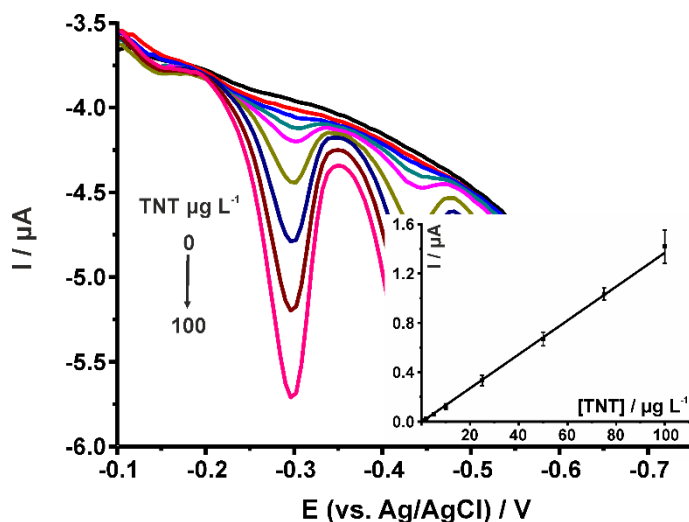
Η απόκριση των ηλεκτροδίων GNM-SPEs διερευνήθηκε σε διαφορετικά δυναμικά εναπόθεσης, -0.1 , 0 , 0.1 , και 0.2 V, παρουσία $20 \mu\text{g L}^{-1}$ TNT και με χρόνο εναπόθεσης 60 s (Σχήμα 3.13). Με κριτήριο το μεγαλύτερο ύψος κορυφής στα -0.3 V, επιλέχθηκε ως βέλτιστη η τιμή δυναμικού -0.1 V. Σε αυτήν την τιμή δυναμικού, διερευνήθηκε, επίσης, η απόκριση των ηλεκτροδίων GNM-SPEs σε τρεις χρόνους εναπόθεσης 30 , 60 και 120 s. Ως βέλτιστος επιλέχθηκε ο χρόνος εναπόθεσης 30 s, καθώς προσέφερε χαμηλότερα σήματα υποβάθρου και καλύτερη γραμμικότητα στην αντίστοιχη καμπύλη αναφοράς.



Σχήμα 3.13: Βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού των ηλεκτροδίων GNM-SPEs (μολύβι γραφίτη 2B, 203 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης) σε 0.1 M PBS, pH 7 που περιέχει $20 \mu\text{g L}^{-1}$ TNT σε διάφορα δυναμικά εναπόθεσης -0.1 , 0 , 0.1 , και 0.2 V. Χρόνος εναπόθεσης: 60 s.

Η επαναληψιμότητα των ηλεκτροδίων GNM-SPEs για πέντε διαδοχικές μετρήσεις σε 10 και $50 \mu\text{g L}^{-1}$ TNT βρέθηκε 7.6% και 1.8% , αντίστοιχα, ενώ η αναπαραγωγιμότητα μεταξύ διαφορετικών ηλεκτροδίων ήταν $< 3\%$ ($10 \mu\text{g L}^{-1}$ TNT, $n = 5$).

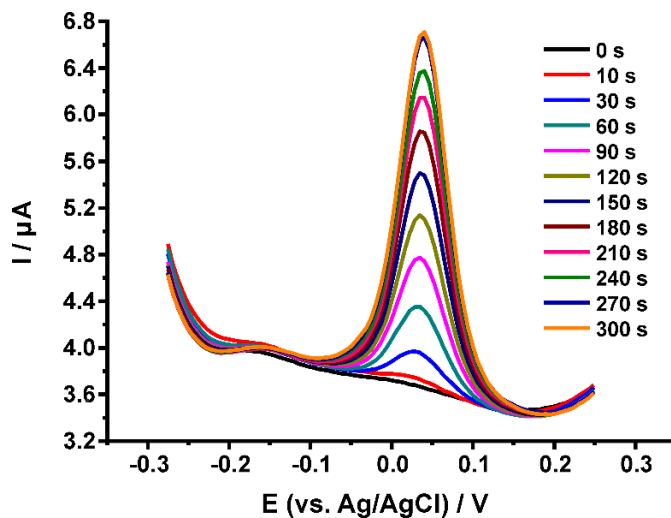
Τα βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού στο εύρος συγκεντρώσεων από 1 έως $100 \mu\text{g L}^{-1}$ TNT και η αντίστοιχη καμπύλη αναφοράς απεικονίζονται στο Σχήμα 3.14. Τα αποτελέσματα έδωσαν την εξίσωση $I (\mu\text{A}) = (0.0137 \pm 0.0002) [\text{TNT}(\mu\text{g L}^{-1})] - (0.0043 \pm 0.0020)$ με $R^2 = 0.9989$. Το LOD με βάση το κριτήριο $3\sigma/m$ [όπου σ , η τυπική απόκλιση του τυφλού και m , η κλίση της καμπύλης αναφοράς] υπολογίστηκε $0.44 \mu\text{g L}^{-1}$ TNT.



Σχήμα 3.14: Βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού των ηλεκτροδίων GNM-SPEs σε 0.1 M PBS, pH 7 που περιέχει 0, 1, 2, 5, 10, 25, 50, 75, και 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ TNT και η αντίστοιχη καμπύλη αναφοράς (ένθετο). Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με ένα ηλεκτρόδιο.

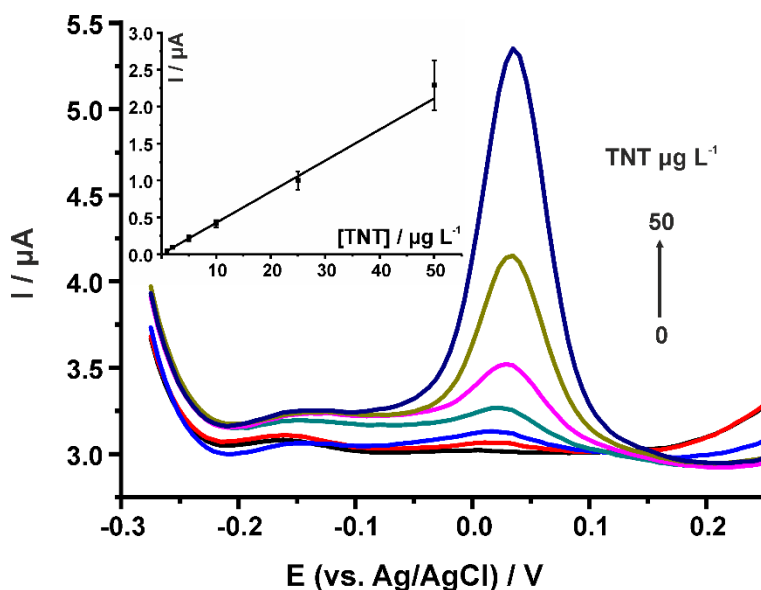
3.5.7.2 Έμμεση ηλεκτροχημική οξείδωση του TNT

Η απόκριση των τροποποιημένων με ηλεκτρική εκκένωση ηλεκτροδίων GNM-SPEs στην έμμεση ηλεκτροχημική οξείδωση του TNT (δηλαδή μετά την πόλωση των ηλεκτροδίων στα -0.275 V) εξετάστηκε για διαφορετικούς χρόνους από 10 έως 300 s (Σχήμα 3.15). Λαμβάνοντας ως κριτήρια την ευαισθησία της μεθόδου και το συνολικό χρόνο μέτρησης, η τιμή 120 s επιλέχθηκε για τη διεξαγωγή των περαιτέρω μετρήσεων.



Σχήμα 3.15: Βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού των ηλεκτροδίων GNM-SPEs (μολύβι γραφίτη 2B, 203 σημεία ηλεκτρικής εκκένωσης) σε 0.1 M PBS, pH 7 που περιέχει 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ TNT σε διάφορα χρονικά διαστήματα από 10 έως 300 s. Εφαρμοζόμενο δυναμικό: -275 mV .

Το **Σχήμα 3.16** απεικονίζει τα ανοδικά βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού των ηλεκτροδίων GNM-SPEs σε πρότυπα διαλύματα του αναλύτη σε 0.1 M PBS, pH 7 και την αντίστοιχη καμπύλη αναφοράς, που δείχνει γραμμική απόκριση στο εύρος συγκεντρώσεων από 1 έως 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ TNT. Η εξίσωση για την ευθεία γραμμή ήταν $I (\mu\text{A}) = (0.0421 \pm 0.0016) [\text{TNT}(\mu\text{g L}^{-1})] + (0.0041 \pm 0.0035)$ με συντελεστή προσδιορισμού $R^2 = 0.9930$. Η αναπαραγωγιμότητα μεταξύ διαφορετικών ηλεκτροδίων ήταν $<4\%$ ($10 \mu\text{g L}^{-1}$ TNT, $n = 5$), ενώ το LOD βάσει του κριτηρίου $3\sigma/m$ υπολογίστηκε $0.25 \mu\text{g L}^{-1}$ TNT.



Σχήμα 3.16: Βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού των ηλεκτροδίων GNM-SPEs σε 0.1 M PBS, pH 7 που περιέχει 0, 1, 2, 5, 10, 25, και 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ TNT και η αντίστοιχη καμπύλη αναφοράς (**ένθετο**). Κάθε μέτρηση πραγματοποιήθηκε με ένα καινούργιο ηλεκτρόδιο μετά την καθοδική πόλωση των ηλεκτροδίων στα -275 mV για 120 s.

Η σύγκριση των βασικών αναλυτικών χαρακτηριστικών των τροποποιημένων με ηλεκτρική εκκένωση GNM-SPEs και άλλων ηλεκτροδίων που αναφέρονται στη βιβλιογραφία (**Πίνακας 3.2**) δείχνει ότι τα ηλεκτρόδια GNM-SPEs είναι συγκρίσιμα με αυτά που περιγράφονται στις εργασίες [135,139] και υπερτερούν άλλων ηλεκτροδίων, που η κατασκευή τους απαιτεί περίπλοκες πορείες [129,131–134,136–138,140–144,146,147,150,152,153] και/ή βασίζονται σε υψηλού κόστους νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων [131–133,142,150,153].

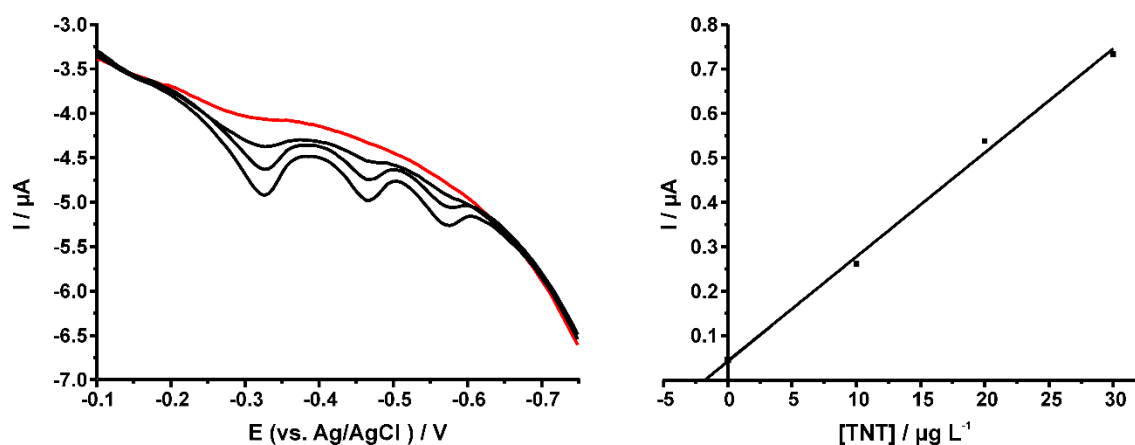
Πίνακας 3.2: Σύγκριση των κύριων αναλυτικών χαρακτηριστικών των ηλεκτροδίων GNM-SPEs με άλλες δημοσιευμένες μεθόδους για τον ηλεκτροχημικό προσδιορισμό του TNT.

Ηλεκτρόδιο	Γραμμική περιοχή ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Αναφορά
AuNP/poly(CA)-GCE	100-1000	25	[131]
rGO/MWCNT-BDE	114-250000	4.32	[134]
Gold-plated 3D electrode	50000-100000	n.p.	[150]
Balloon-embedded sensor	20-100	n.p.	[129]
Carbon SPEs	227-45455	90.9	[152]
AuNP/poly(o-PD-aniline)-GCE	2500-40000	2100	[132]
PtPd-rGONRs	10-3000	0.8	[142]
GC/Cu _{nano} /SWCNT + Nafion	1-2000	1	[143]
PNEGHN/GCE	500-40000	300	[144]
RDE(Au)-SAM	12-120	3	[153]
WP6-N-CQD/GCE	0.23-227.3 227.3-4545	0.22	[135]
TNT-peptide-SPE	227-227273	159.1	[146]
TiO ₂ /nano-Pt(Au)(Ru)-CPE	3000-5000	2000	[133]
AuE-SAM	0-10000	500	[147]
EEGS-GCE	4000-20000	2030	[136]
GSs-GCE	4000-20000	140	[137]
G-GCE	4000-20000	n.p.	[138]
CDs-GCE	1-6818	0.23	[139]
GNR(Ms)-GCE	1000-15000	1000	[140]
TRG-GCE	4000-20000	400	[141]
GNM-SPE (cathodic mode)	1-100	0.44	Παρούσα
GNM-SPE (anodic mode)	1-50	0.25	εργασία

Συνοπτικές: AuNP/poly(CA)-GCE: gold nanoparticle/poly(carbazole-aniline)-modified GCE, rGO/MWCNT-BDE: reduced graphene oxide/multi-walled carbon nanotube-modified boron-doped diamond electrode, AuNP/poly(o-PD-aniline)-GCE: gold nanoparticle/poly(o-phenylenediamine-aniline)-modified GCE, PtPd-rGONRs-GCE: graphene nanoribbon-supported PtPd concave nanocubes-modified GCE, GC/Cu_{nano}/SWCNT + Nafion: copper nanoparticle/single-walled carbon nanotubes solubilized in Nafion-modified GCE, PNEGHN/GCE: platinum nanoparticle ensemble-on-graphene hybrid nanosheet/Nafion modified GCE, RDE(Au)-SAM: rotating disc gold electrode modified with an alkanethiol self-assembled monolayer, WP6-N-CQD/GCE: water-soluble pillar arene functionalized nitrogen-doped carbon quantum dots modified GCE, TiO₂/nano-Pt(Au)(Ru)-CPE: composites of nanometer-sized mesoporous titanium dioxide containing inserted/deposited ruthenium, platinum or gold nanoparticle modified carbon-paper electrode, AuE-SAM: gold electrodes modified with alkane thiol or aromatic ring thiol self-assembled monolayers, EEGS-GCE: GCE modified with electrochemically exfoliated graphene sheets, GSs-GCE: GCE modified with GSs prepared from MWCNTs and stacked graphene nanofibers, G-GCE: thermally exfoliated graphene prepared by Hummers, Staudenmaier or Hofmann methods, CDs-GCE: GCE modified with aqueous N-rich carbon dots, GNR(Ms)-GCE: single-, few-, multilayer graphene nanoribbons or graphite microparticle-based GCE, TRG-GCE: GCE modified with thermally reduced graphene, n.p.: δε διατίθεται.

3.5.7.3 Εφαρμογή της μεθόδου σε πραγματικά δείγματα

Τα τροποποιημένα με ηλεκτρική εκκένωση ηλεκτρόδια GNM-SPEs χρησιμοποιήθηκαν, επίσης, για τον προσδιορισμό του TNT σε δείγματα πόσιμου νερού, τα οποία συλλέχθηκαν από τη βρύση του εργαστηρίου. Η αρχική συγκέντρωση του TNT στα δείγματα ήταν μηδενική ή χαμηλότερη από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου και έτσι τα δείγματα εμβολιάστηκαν με 2 ή 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ TNT. Η ανάκτηση της μεθόδου τόσο στον καθοδικό όσο και στον ανοδικό προσδιορισμό του TNT που περιεγράφηκαν παραπάνω αξιολογήθηκε με τη μέθοδο γνωστής προσθήκης και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3. Στο Σχήμα 3.17 παρουσιάζεται ενδεικτικά η μελέτη ανάκτησης της μεθόδου στον καθοδικό προσδιορισμό του TNT στο δείγμα Α, το οποίο εμβολιάστηκε με 2 $\mu\text{g L}^{-1}$ TNT.



Σχήμα 3.17: Βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού των ηλεκτροδίων GNM-SPEs για τον προσδιορισμό του TNT σε εμβολιασμένα δείγματα πόσιμου νερού σε 0.1 M PBS, pH 7 χρησιμοποιώντας τη μέθοδο γνωστής προσθήκης και το αντίστοιχο διάγραμμα γνωστής προσθήκης. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με ένα ηλεκτρόδιο.

Πίνακας 3.3: Ανάκτηση του TNT σε εμβολιασμένα δείγματα πόσιμου νερού. Οι τιμές παρουσιάζουν το μέσο όρο των τιμών και την τυπική απόκλιση τριών μετρήσεων. RSD%, επί τοις εκατό σχετική τυπική απόκλιση.

Δείγμα	Προστιθέμενη συγκέντρωση, $\mu\text{g L}^{-1}$	Προσδιοριζόμενη συγκέντρωση, $\mu\text{g L}^{-1}$	Ανάκτηση, %	RSD, %
A	0	0		
καθοδική	2	2.15 ± 0.16	108	7.4
A	0	0		
ανοδική	2	2.03 ± 0.07	102	3.5
B	0	0		
καθοδική	10	10.07 ± 0.85	101	7.9

3.6 Συμπεράσματα

Η απευθείας τροποποίηση της επιφάνειας των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη χαμηλού κόστους με ηλεκτρική εκκένωση μολυβιού γραφίτη-υποστρώματος με τη βοήθεια μίας τρισδιάστατης συσκευής θέσης έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία νανοδομών γραφίτη με σπογγώδη μορφή και χαμηλοδιάστατων νανοδομών ολιγοστρωματικού γραφίτη, που προσδίδουν στα SPEs εξαιρετικές ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες ως προς την ηλεκτροχημική αναγωγή του TNT σε απαερωμένα διαλύματα.

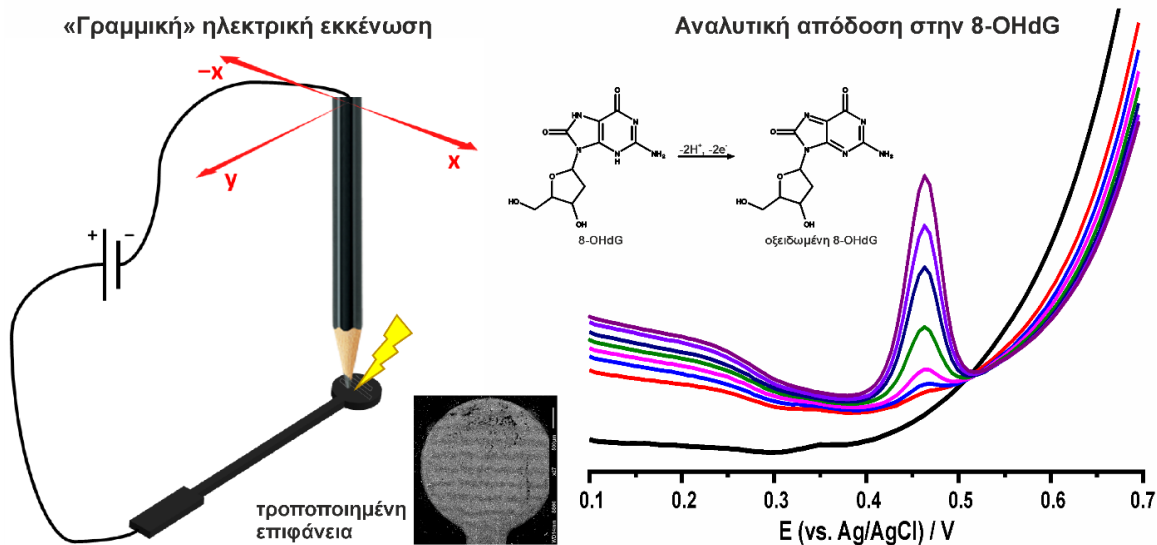
Το LOD για τον καθοδικό προσδιορισμό του TNT είναι $0.44 \mu\text{g L}^{-1}$, ενώ η παρεμποδιστική δράση 25-πλάσιας συγκέντρωσης 2,4-DNT είναι μηδενική.

Τα τροποποιημένα με ηλεκτρική εκκένωση ηλεκτρόδια GNM-SPEs παρουσιάζουν, επίσης, αξιοσημείωτες ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες στον ανοδικό προσδιορισμό του TNT σε μη αποξυγονωμένα διαλύματα, μετρώντας την οξείδωση των ηλεκτροχημικά παραγόμενων ομάδων υδροξυλαμίνης μετά την πόλωση των ηλεκτροδίων στα -0.275 V για 2 min. Με το κόστος ενός ελαφρώς μεγαλύτερου χρόνου ανάλυσης, ο ανοδικός έμμεσος προσδιορισμός του TNT προσφέρει τη δυνατότητα χρήσης σε εφαρμογές πεδίου, όπου η αποξυγόνωση του δείγματος δεν είναι εφικτή ή παρουσιάζει τεχνικές δυσκολίες, ενώ σε σχέση με τον καθοδικό προσδιορισμό, παρουσιάζει μικρότερο LOD ($0.25 \mu\text{g L}^{-1}$)

και υψηλότερη ανεκτικότητα ως προς το 2,4-DNT, η παρεμποδιστική δράση του οποίου σε συγκέντρωση μέχρι και 50 φορές μεγαλύτερη είναι μηδενική.

Τόσο ο καθοδικός όσο και ο ανοδικός προσδιορισμός του TNT εφαρμόστηκαν επιτυχώς στον προσδιορισμό του TNT στο επίπεδο συγκεντρώσεων των $\mu\text{g L}^{-1}$ σε δείγματα πόσιμου νερού.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ 8-ΥΔΡΟΞΥ-2'-ΔΕΟΞΥΓΟΥΑΝΟΣΙΝΗΣ
ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΟΥΡΩΝ ΜΕ ΕΚΤΥΠΩΜΕΝΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ
ΓΡΑΦΙΤΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ «ΓΡΑΜΜΙΚΗ» ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ
ΕΚΚΕΝΩΣΗ



4.1 Σκοπός της ενότητας

Σκοπός της παρούσας ενότητας είναι:

- η γρήγορη και ομοιόμορφη τροποποίηση των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη με νανοσωματίδια γραφίτη με «γραμμική» ηλεκτρική εκκένωση χρησιμοποιώντας μια δύο διαστάσεων συσκευή θέσης
- η μελέτη των μορφολογικών χαρακτηριστικών των αισθητήρων
- η μελέτη της ηλεκτροκαταλυτικής τους απόδοσης στην οξείδωση της 8-υδροξυ-2'-δεοξυγουανοσίνης (8-OHdG), ενός σημαντικού βιοδείκτη για την οξειδωτική καταστροφή του DNA
- η μελέτη της παρεμποδιστικής δράσης διαφόρων ενώσεων και κυρίως του ουρικού οξέος, που παρουσιάζει παρόμοιες οξειδοαναγωγικές ιδιότητες και βρίσκεται στα ούρα σε μεγάλη περίσσεια
- και ο προσδιορισμός της 8-OHdG σε δείγματα συνθετικών ούρων.

4.2 Περίληψη

Η ανάπτυξη αισθητήρων για διαγνωστικούς σκοπούς είναι τεράστιας σημασίας. Παρά το ότι υπάρχει μεγάλος αριθμός προτεινόμενων αισθητήρων, οι οποίοι παρουσιάζουν ελκυστικές δυνατότητες ανίχνευσης, η ευρεία χρήση αυτών σε αναλύσεις ρουτίνας περιορίζεται κυρίως λόγω της χαμηλής εκλεκτικότητας τους και της περίπλοκης τροποποίησης της επιφάνειας τους, που τελικά αυξάνει τόσο το κόστος του τελικού αισθητήρα όσο και το κόστος της ανάλυσης. Στο παρόν κεφάλαιο, αναφέρεται η ανάπτυξη ενός αισθητήρα για τον προσδιορισμό της 8-υδροξυ-2'-δεοξυγουανοσίνης, ενός σημαντικού βιοδείκτη για την οξειδωτική καταστροφή του DNA. Ο αισθητήρας αναπτύχθηκε σε ένα χαμηλού κόστους εκτυπωμένο ηλεκτρόδιο γραφίτη χρησιμοποιώντας για πρώτη φορά μια εξαιρετικά γρήγορη και απλή μέθοδο για την απευθείας τροποποίηση της επιφάνειας των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη με «γραμμική» ηλεκτρική εκκένωση, η οποία επιτρέπει την ομοιόμορφη τροποποίηση ολόκληρης της επιφάνειας του ηλεκτροδίου σε λιγότερο από 20 s. Τα τροποποιημένα με ηλεκτρική εκκένωση SPEs

εμφάνισαν γραμμική απόκριση με τη συγκέντρωση της 8-OHdG στην περιοχή 2–50 nM, ενώ το όριο ανίχνευσης (3σ/m) υπολογίστηκε 0.35 nM. Οι αισθητήρες παρουσίασαν εξαιρετική εκλεκτικότητα παρουσία 1000-πλάσιας συγκέντρωσης ντοπαμίνης και ασκορβικού οξέος και 100-πλάσιας συγκέντρωσης ουρικού οξέος. Λόγω της τεράστιας συγκέντρωσης του ουρικού οξέος στα ούρα (0.5–5 mM), οι μελέτες μας επεκτάθηκαν στην καταστροφή του ουρικού οξέος με τη χρήση του ενζύμου ουρικάση, η οποία εξαλείφει την παρεμπόδιση που προκαλείται από το ουρικό οξύ υπό πραγματικές συνθήκες (>1000 φορές περίσσεια). Η μέθοδος εφαρμόστηκε με επιτυχία για τον προσδιορισμό της 8-OHdG σε δείγματα συνθετικών ούρων. Η ανάκτηση της μεθόδου σε συνθετικά δείγματα ούρων ήταν 95%.

4.3 Εισαγωγή

Η οξειδωτική καταστροφή του DNA, που προκαλείται είτε από τον κυτταρικό μεταβολισμό (αναδιπλασιασμός DNA) και την προσβολή ενεργών ειδών οξυγόνου (reactive oxygen species, ROS) είτε από εξωγενείς παραμέτρους, όπως η υπερϊώδης ακτινοβολία, το κάπνισμα, τα ξενοβιοτικά, τα διάφορα παθογόνα κ.λπ., σχετίζεται με την καρκινογένεση και διάφορες διαταραχές, όπως το σύνδρομο επίκτητης ανοσολογικής ανεπάρκειας, η χρόνια ηπατίτιδα, η κυστική ίνωση, ο διαβήτης και διάφορες νευρολογικές διαταραχές [154,155].

Μεταξύ των διαφορετικών βάσεων του DNA, νουκλεοσιδίων και νουκλεοτιδίων, που παράγονται κατά τη διάρκεια της καταστροφής του DNA, και των προϊόντων τους, η 8-OHdG, το οξειδωτικό προϊόν της γουανίνης, η οποία παρουσιάζει το χαμηλότερο δυναμικό οξείδωσης [156], έχει γίνει ευρέως αποδεκτή ως βιοδείκτης της οξειδωτικής καταστροφής του DNA και του κυτταρικού οξειδωτικού στρες [157,158]. Η συγκέντρωση της 8-OHdG σε υγιείς ανθρώπους αναφέρεται < 100 nM, ενώ αυξημένα επίπεδα 8-OHdG σχετίζονται με αρκετές διαταραχές, όπως ο καρκίνος και διάφορες νευροεκφυλιστικές ασθένειες [157,159,160]. Η συγκέντρωση της απεκκρινόμενης 8-OHdG στα ούρα αντανakλά την έκταση της συνολικής καταστροφής του DNA, και, ως εκ τούτου, η

ανάπτυξη μεθόδων για τον προσδιορισμό της 8-OHdG στα ούρα έχει μεγάλη σημασία για θεραπευτικούς και διαγνωστικούς σκοπούς.

Ο προσδιορισμός της 8-OHdG έχει πραγματοποιηθεί με διάφορες τεχνικές, συμπεριλαμβανομένων της υγρής και αέριας χρωματογραφίας [161–163], της τριχοειδούς ηλεκτροφόρησης [162–164] και του ενζυματικού ανοσοπροσοροφητικού προσδιορισμού (ELISA) [165]. Ωστόσο, η ανάγκη για χαμηλού κόστους, εύκολες στη χρήση μεθόδων, με την προοπτική να χρησιμοποιούνται από μη εκπαιδευμένο προσωπικό, και με οργανολογία χαμηλού κόστους έχει οδηγήσει ένα σημαντικό μέρος της ερευνητικής δραστηριότητας στους ηλεκτροχημικούς αισθητήρες, αναπτύσσοντας επιφάνειες ηλεκτροδίων ανίχνευσης με προηγμένες ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες ως προς την οξείδωση της 8-OHdG.

Από όλους τους ηλεκτροχημικούς αισθητήρες, οι οποίοι έχουν προταθεί για τον προσδιορισμό της 8-OHdG, οι περισσότεροι βασίζονται στην τροποποίηση της επιφάνειας των αντίστοιχων ηλεκτροδίων με νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα. Αρκετές επιφάνειες ανίχνευσης, που βασίζονται σε νανοσωλήνες άνθρακα μονών [166,167] ή πολλαπλών τοιχωμάτων [168–171], οξείδιο του γραφενίου [171–173], ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου [170,174–177], γραφένιο εμβολιασμένο με άζωτο [178], όπως και σε σύνθετα νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα και διάφορα νανοσωματίδια μετάλλων ή οξειδίων μετάλλων [172–175,177,178], έχουν προταθεί και μελετηθεί εκτενώς [157]. Για να ξεπεραστούν εγγενή προβλήματα των ηλεκτροχημικών αισθητήρων, που σχετίζονται με την περιορισμένη εκλεκτικότητα τους σε βιολογικά δείγματα, έχουν επίσης προταθεί ο προσδιορισμός της 8-OHdG με τη χρήση μοριακά αποτυπωμένων πολυμερών [179,180], μονόκλωνου DNA [159] ή ηλεκτροδίων τροποποιημένων με αυτοδιατασσόμενες μονοστοιβάδες μπλε του μεθυλενίου-DNA [181], καθώς και διάφορων αισθητήρων με απταμερή [182,183] και ανοσοαισθητήρων [184–186], που όμως αυξάνουν σημαντικά τόσο το κόστος κατασκευής του αισθητήρα όσο και το κόστος ανάλυσης.

Ένα σημαντικό πρόβλημα στον άμεσο ηλεκτροχημικό προσδιορισμό της 8-OHdG σε δείγματα ούρων σχετίζεται με το ουρικό οξύ. Η 8-OHdG και το ουρικό οξύ έχουν παρόμοιες ηλεκτροχημικές ιδιότητες με αποτέλεσμα τον ανεπαρκή διαχωρισμό των οξειδωτικών κορυφών τους. Λαμβάνοντας υπόψη ότι, το ουρικό οξύ μπορεί να υπάρχει σε $>10^3 - 10^4$ φορές περίσσεια, ο εκλεκτικός προσδιορισμός της 8-OHdG σε δείγματα ούρων είναι πολύ δύσκολος. Για το σκοπό αυτό έχουν προταθεί η επικάλυψη της επιφάνειας των

ηλεκτροδίων με Nafion, το οποίο είναι αρνητικά φορτισμένο και μέσω ενός μηχανισμού αποκλεισμού μέσω φορτίου απωθεί ηλεκτροστατικά τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα, όπως τα ουρικά, [167,176] ή/και η χρήση της ουρικάσης, η οποία μετατρέπει το ουρικό οξύ σε αλλαντοΐνη [159,171,174,187]. Ωστόσο, ζητήματα που σχετίζονται με την αποτελεσματική ηλεκτροστατική απόθεση των υψηλών συγκεντρώσεων ουρικού οξέος, τη μειωμένη διάχυση των αναλυτών μέσω των προαναφερθέντων πολυμερικών επικαλύψεων της επιφάνειας των ηλεκτροδίων, καθώς και την ποσοτική μετατροπή του ουρικού οξέος σε ελαφρώς όξινες ή ουδέτερες τιμές pH, όπου η πλειοψηφία των προτεινόμενων ηλεκτροδίων παρουσιάζει βέλτιστη ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα (η ουρικάση παρουσιάζει μέγιστη δραστηριότητα σε αλκαλικά διαλύματα (pH 8.0–8.5) [188]), δεν έχουν ακόμη ξεπεραστεί. Η εξάλειψη της ηλεκτροχημικής απόκρισης του ουρικού οξέος αναμένεται να διευκολύνει τον προσδιορισμό της 8-OHdG σε κλινικά σημαντικά επίπεδα συγκέντρωσης μέχρι μερικά νανογραμμομόρια.

Αυτό το κεφάλαιο στοχεύει: i) στην αναβάθμιση της μεθόδου ηλεκτρικής εκκένωσης με σημεία («spot mode»), που παρουσιάστηκε στα προηγούμενα κεφάλαια της παρούσας διατριβής, όσον αφορά το χρόνο τροποποίησης της επιφάνειας του ηλεκτροδίου χωρίς όμως να θυσιάζονται οι ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες των αισθητήρων, και ii) στην ανάπτυξη λειτουργικών και οικονομικά προσιτών ηλεκτροδίων για τον προσδιορισμό της 8-OHdG στα ούρα.

Τα αποτελέσματα καταδεικνύουν: i) την τροποποίηση εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη χαμηλού κόστους με μολύβι γραφίτη, με την εφαρμογή μιας «γραμμικής» ηλεκτρικής εκκένωσης, η οποία οδηγεί σε σημαντική επιτάχυνση της διαδικασίας τροποποίησης σε λιγότερο από 20 s χωρίς να απαιτούνται επιπλέον όργανα, συνοδευόμενη από περίπου 20% αύξηση της ηλεκτροκαταλυτικής απόδοσης ως προς την ηλεκτροχημική οξείδωση της 8-OHdG, ii) εξαιρετική εκλεκτικότητα παρουσία 1000-πλάσιας συγκέντρωσης ντοπαμίνης και ασκορβικού οξέος και 100-πλάσιας συγκέντρωσης ουρικού οξέος, iii) την ανάπτυξη μίας απλής επεξεργασίας των δειγμάτων, με βάση την ουρικάση, που εξαλείφει αποτελεσματικά την παρεμπόδιση του ουρικού οξέος υπό πραγματικές συνθήκες (>1000 φορές περίσσεια), και iv) τον προσδιορισμό της 8-OHdG σε δείγματα συνθετικών ούρων, τα οποία έχουν υποστεί επεξεργασία με ουρικάση.

4.4 Πειραματικό μέρος

4.4.1 Υλικά και αντιδραστήρια

Το μολύβι γραφίτη (Castell 9000, βαθμός σκληρότητας 2B) ήταν προϊόν της Faber–Castell. Τα αντιδραστήρια 8–OHdG, Nafion (5 wt.% σε μικρές αλειφατικές αλκοόλες και νερό), βορικό νάτριο, τρις(υδροξυμεθυλο)-αμινομεθάνιο (Tris) και αιθυλενο-διαμινο-τετραοξικό οξύ (EDTA) ήταν προϊόντα της Sigma–Aldrich. Το διάλυμα παρακαταθήκης της 8–OHdG (1 mg mL^{-1} σε DDW) χωρίστηκε σε μικρότερα τμήματα και διατηρήθηκε στους $-20 \text{ }^\circ\text{C}$. Τα διαλύματα εργασίας παρασκευάζονταν καθημερινά με την κατάλληλη αραιώση του διαλύματος παρακαταθήκης και διατηρούνταν στους $+4 \text{ }^\circ\text{C}$. Η ουρική αση (EC 1.7.3.3, ανασυνδυασμένη) αγοράστηκε από την Creative Enzymes και αποθηκεύτηκε στους $-20 \text{ }^\circ\text{C}$. Διαλύματα ουρικής αση (1 mg mL^{-1} , 70 U) παρασκευάστηκαν σε 20 mM ρυθμιστικό διάλυμα βορικών, pH 8 που περιείχε 150 mM NaCl και 1 mM EDTA. Τα τεχνητά ούρα παρασκευάστηκαν σύμφωνα με το πρωτόκολλο που δίνεται στην Αναφορά [189]. Όλα τα άλλα αντιδραστήρια υψηλής καθαρότητας αγοράστηκαν από τη Merck. Το μελάνι γραφίτη (Loctite EDAG PF 407A), που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των SPEs, ήταν δώρο της εταιρείας Henkel Belgium.

4.4.2 Πειραματική διάταξη

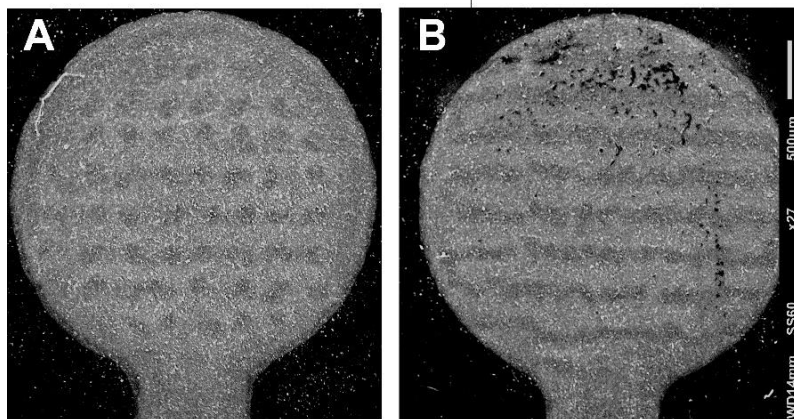
Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με όσα αναφέρονται στην παράγραφο 1.4.2 χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρόδιο εργασίας μη τροποποιημένα ή τροποποιημένα με γραφίτη με ηλεκτρική εκκένωση SPEs. Τα πειράματα διαφορικής παλμικής βολταμμετρίας διεξήχθησαν σε 0.1 M PBS, pH 6 χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες παραμέτρους: ύψος παλμού: 0.05 V, βήμα δυναμικού: 0.006 V, χρόνος εφαρμογής του παλμού: 50 ms. Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα καταγράφηκαν σε 0.1 M PBS, pH 6 από τα 0.1 V έως τα 0.7 V σε διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης ή σε 0.1 M PBS, pH 7 που περιέχει 5 mM σιδηρικού ανιούχα ιόντα με ταχύτητα σάρωσης 0.050 V s^{-1} . Τα φάσματα φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης καταγράφηκαν σε ένα μείγμα 5 + 5 mM σιδηρο-/σιδηρικού ανιούχων ιόντων σε 0.1 M PBS, pH 7, όπως αναφέρεται στην παράγραφο 1.4.2.

4.4.3 Τροποποίηση της επιφάνειας των ηλεκτροδίων με «γραμμική» ηλεκτρική εκκένωση

Τα τροποποιημένα με γραφίτη SPEs παρασκευάστηκαν με «γραμμική» ηλεκτρική εκκένωση, που πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια μιας 2D συσκευής θέσης (κατά τη «γραμμική» ηλεκτρική εκκένωση, η θέση της κεφαλής ηλεκτρικής εκκένωσης στο άξονα z δεν μεταβάλλεται) μεταξύ ενός SPE και του μολυβιού γραφίτη συνδεδεμένα ως άνοδος (+) και κάθοδος (-), αντίστοιχα, στα 1.2 kV DC σε συνθήκες περιβάλλοντος χρησιμοποιώντας ένα τροφοδοτικό υψηλής τάσης. Η ανατροφοδότηση ρεύματος επιτεύχθηκε με έναν εξωτερικό πυκνωτή 2.8 nF συνδεδεμένο παράλληλα με τους ακροδέκτες εξόδου του τροφοδοτικού. Λεπτομέρειες σχετικά με την πειραματική διάταξη για την τροποποίηση ηλεκτροδίων με ηλεκτρική εκκένωση και την κατασκευή των SPEs δίνονται στα Κεφάλαια 1 και 2 του Πειραματικού μέρους.

Η «γραμμική» τροποποίηση με ηλεκτρική εκκένωση επιτεύχθηκε με την κατάλληλη αλλαγή του κώδικα G, ο οποίος περιεγράφηκε στην παράγραφο 2.4.4. για την εφαρμογή της συμβατικής τροποποίησης «σημείων». Συγκεκριμένα, παραλήφθηκαν οι κινήσεις «πτώσης» και «ανάσυρσης» μεταξύ των σημείων ηλεκτρικής εκκένωσης, με αποτέλεσμα μια συνεχή, γραμμική σάρωση, ενώ ο αριθμός των γραμμών ηλεκτρικής εκκένωσης καθορίζεται από την απόσταση μεταξύ τους. Η απόσταση μπορεί να ρυθμιστεί μεταξύ 0.15 mm και 0.4 mm, με αποτέλεσμα τη δημιουργία 20 και 7 γραμμών (σάρωσης) ηλεκτρικής εκκένωσης, αντίστοιχα. Η ταχύτητα κίνησης ήταν 200 mm/min. Στα **Σχήματα 4.1A** και **4.1B** απεικονίζονται οι εικόνες SEM των επιφανειών των τροποποιημένων ηλεκτροδίων με ηλεκτρική εκκένωση «σημείων» και «γραμμικής» λειτουργίας, αντίστοιχα.

Πριν από την τροποποίηση με ηλεκτρική εκκένωση, τα SPEs καθαρίστηκαν ηλεκτροχημικά με 10 σαρώσεις κυκλικής βολταμετρίας σε 0.1 M H₂SO₄ μεταξύ του εύρους δυναμικού από -0.4 έως 1.6 V με ταχύτητα σάρωσης 0.100 V s⁻¹. Στη συνέχεια, τα SPEs ξεπλύθηκαν καλά με DDW και στέγνωσαν με N₂.



Σχήμα 4.1: Εικόνες SEM των SPEs γραφίτη μετά την τροποποίηση της επιφανείας τους με (A) 50 σημεία και (B) 9 γραμμές ηλεκτρικής εκκένωσης.

4.4.4 Πορεία εργασίας

Το ηλεκτρόδιο GNM-SPE τοποθετήθηκε σε μία κυψελίδα πολυπροπυλενίου 10-mL, που περιείχε τα πρότυπα διαλύματα ή τα δείγματα στον ηλεκτρολύτη (0.1 M PBS, pH 6). Το διάλυμα μέτρησης αποξυγονώθηκε για 15 min με N₂ και στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ένα στάδιο προσυγκέντρωσης, υπό ανάδευση, στα 0.1 V για 60 s. Μετά από περίοδο ηρεμίας 10 s, πραγματοποιήθηκε μία ανοδική βολταμετρική σάρωση από τα 0.1 V έως 0.7 V. Η συγκέντρωση της 8-OHdG υπολογίστηκε με βάση το ύψος κορυφής περίπου στα 0.410 V. Μεταξύ των μετρήσεων, το διάλυμα μέτρησης αποξυγονώθηκε για επιπλέον 60 s.

Τα δείγματα τεχνητών ούρων εμβολιάστηκαν με μια γνωστή ποσότητα 8-OHdG και στη συνέχεια 500 μL του δείγματος αναμείχθηκαν με 1750 μL 40 mM ρυθμιστικού διαλύματος βορικού, pH 9 που περιείχε 150 mM NaCl και 1 mM EDTA και 250 μL 1 mg L⁻¹ ουρικής σε 20 mM ρυθμιστικό διάλυμα βορικού, pH 8 που περιείχε 150 mM NaCl και 1 mM EDTA (η τελική ενζυμική δραστηριότητα είναι 7 U). Τα δείγματα αφέθηκαν 15 min σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, 1.00 mL του δείγματος εγχύθηκε στην κυψελίδα μέτρησης (η συνολική αναλογία αραιώσης είναι 50) και αναλύθηκε σύμφωνα με το πρωτόκολλο ανάλυσης το οποίο περιεγράφηκε παραπάνω, με τη μέθοδο γνωστής προσθήκης.

4.5 Αποτελέσματα και συζήτηση

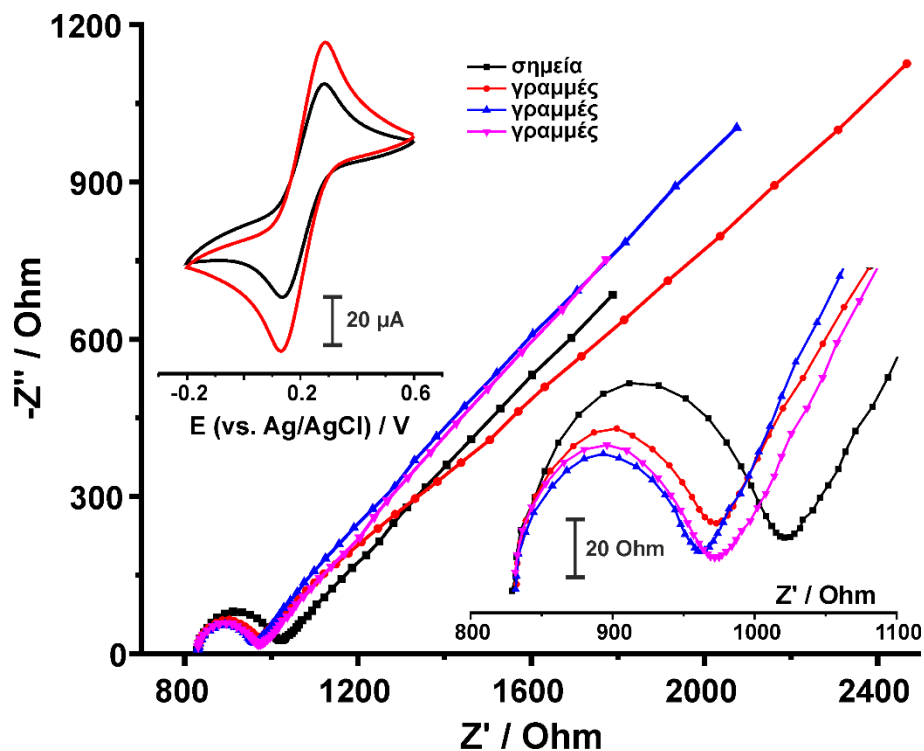
4.5.1 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των τροποποιημένων ηλεκτροδίων με ηλεκτρική εκκένωση «σημείων» και «γραμμών»

Η ηλεκτροχημική απόδοση των SPEs γραφίτη μετά την τροποποίηση της επιφάνειάς τους με 150 σημεία και 19 γραμμές ηλεκτρικής εκκένωσης αξιολογήθηκε με συγκριτικές μετρήσεις EIS (Σχήμα 4.2) και CV (Σχήμα 4.2, ένθετο γράφημα, επάνω αριστερό πλαίσιο) σε διαλύματα 5 + 5 mM σιδηρο-/σιδηρικυανιούχων ιόντων και 5 mM σιδηρικυανιούχων ιόντων, αντίστοιχα. Ο αριθμός των σημείων και των γραμμών ηλεκτρικής εκκένωσης σε κάθε περίπτωση αντιπροσωπεύει τις βέλτιστες τιμές, όσον αφορά την απόκριση των αντίστοιχων ηλεκτροδίων στην ηλεκτροχημική οξείδωση της 8-OHdG (βλέπε συζήτηση παρακάτω).

Τα διαγράμματα Nyquist τόσο για τις τροποποιημένες επιφάνειες με «σημεία» όσο και με «γραμμές» ηλεκτρικής εκκένωσης παρουσιάζουν ένα ημικύκλιο στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων, ακολουθούμενο από μια ευθεία γραμμή στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων, υποδεικνύοντας ότι η ηλεκτροχημική διεργασία περιορίζεται από τη διάχυση του οξειδοαναγωγικού ζεύγους στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Ο αριθμός του(ων) ημικυκλίου(ων) (ένα ή δύο) υποδηλώνει την ομοιογένεια της εξεταζόμενης επιφάνειας και καθορίζεται τόσο από την έκταση της τροποποίησης στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου όσο και από το υλικό που εναποτίθεται. Όταν η ηλεκτρική εκκένωση διεξάγεται μεταξύ των ίδιων υλικών (όπως για παράδειγμα σε αυτήν την περίπτωση, γραφίτης και γραφίτης), τα διαγράμματα Nyquist εμφανίζουν ένα μόνο ημικύκλιο. Όταν το υπόστρωμα και το υλικό της τροποποίησης διαφέρουν, εμφανίζεται ένα ημικύκλιο μόνο όταν η τροποποιημένη με ηλεκτρική εκκένωση περιοχή επεκταθεί σε ολόκληρη την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Λεπτομερής συζήτηση σχετικά με την εμπεδησιομετρική συμπεριφορά των τροποποιημένων με ηλεκτρική εκκένωση επιφανειών δίνεται στο Κεφάλαιο 3.

Με βάση τις τιμές της αντίστασης μεταφοράς φορτίου (R_{ct}) σε κάθε περίπτωση [«γραμμική» λειτουργία, $R_{ct} = 137 \pm 4 \text{ Ohm}$, λειτουργία «σημείων», $R_{ct} = 192 \pm 7 \text{ Ohm}$], μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η τροποποιημένη επιφάνεια με «γραμμική» ηλεκτρική εκκένωση παρουσιάζει καλύτερες ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες ως προς το εξεταζόμενο οξειδοαναγωγικό ζεύγος. Είναι ενδιαφέρον ότι, η τροποποίηση με «γραμμική» ηλεκτρική

εκκένωση οδήγησε σε μια ικανοποιητική αναπαραγωγιμότητα μεταξύ διαφορετικών ηλεκτροδίων. Τα ηλεκτρόδια που εξετάστηκαν έδωσαν αρκετά παρόμοια φάσματα EIS, ενώ και στα τρία ηλεκτρόδια, οι παρατηρούμενες τιμές R_{ct} ήταν χαμηλότερες από αυτές που ελήφθησαν στην τροποποιημένη με ηλεκτρική εκκένωση «σημείων» επιφάνεια.

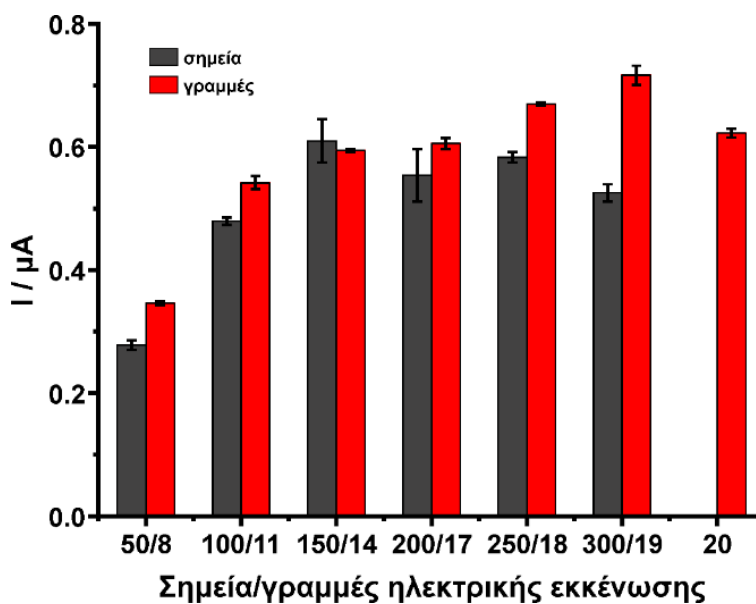


Σχήμα 4.2: Διαγράμματα Nyquist των τροποποιημένων SPEs με (μαύρη γραμμή) 150 σημεία ή (κόκκινη, μπλε, και μωβ γραμμή) 19 γραμμές ηλεκτρικής εκκένωσης σε 0.1 M PBS, pH 7 που περιέχει 5 + 5 mM σιδηρο-/σιδηρικούανιούχα ιόντα. Το ένθετο σχήμα, κάτω δεξιά πλαίσιο, δείχνει τα διαγράμματα Nyquist σε μεγέθυνση. Το ένθετο σχήμα, επάνω αριστερά πλαίσιο, δείχνει τα κυκλικά βολταμμογραφήματα των τροποποιημένων GNM-SPEs με ηλεκτρική εκκένωση (μαύρη γραμμή) «σημείων» και (κόκκινη γραμμή) «γραμμών» σε 0.1 M PBS, pH 7 που περιέχει 5 mM σιδηρικούανιούχα ιόντα.

4.5.2 Ηλεκτροκαταλυτική συμπεριφορά των τροποποιημένων ηλεκτροδίων με ηλεκτρική εκκένωση «σημείων» και «γραμμών»

Οι ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες των τροποποιημένων ηλεκτροδίων με ηλεκτρική εκκένωση «σημείων» και «γραμμών» στην ηλεκτροχημική οξείδωση της 8-OHdG μελετήθηκε, επίσης, συγκρίνοντας τις αποκρίσεις των SPEs που τροποποιήθηκαν με διαφορετικό αριθμό σημείων (50–300) και γραμμών (8–20). Τα GNM-SPEs εμφάνισαν

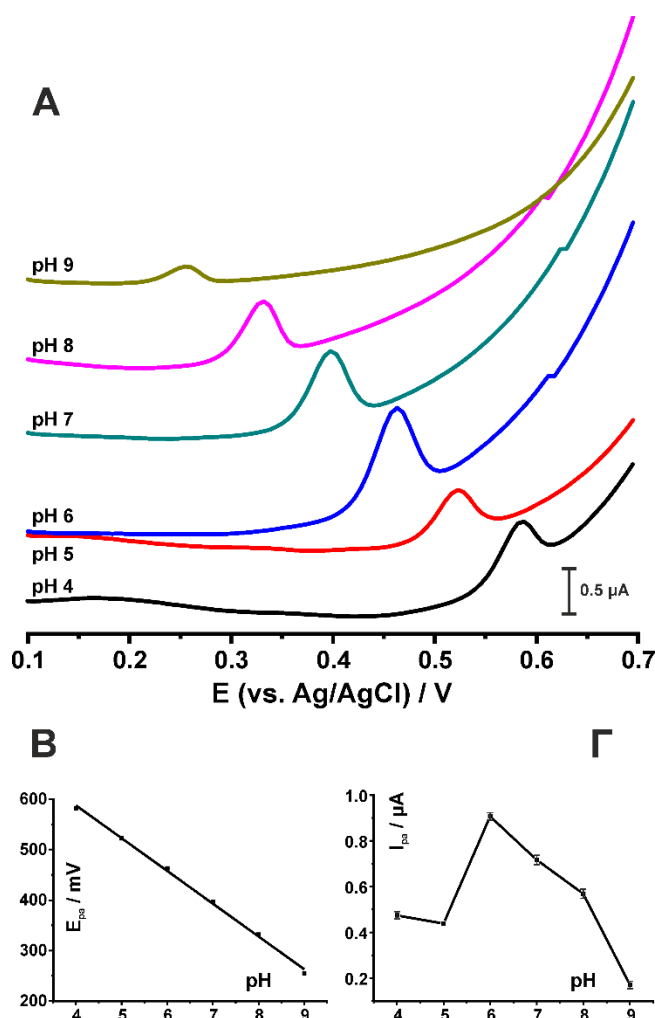
αυξημένη ευαισθησία σε σχέση με τα μη τροποποιημένα SPEs στον ανοδικό βολταμμετρικό προσδιορισμό της 8-OHdG. Όπως αποδείχτηκε από την εκτενή μελέτη με φασματοσκοπία Raman που παρουσιάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, η τροποποίηση των SPEs με ηλεκτρική εκκένωση με γραφίτη έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό σπογγόμορφων γραφιτικών επιφανειών, καθώς και χαμηλοδιάστατων νανοδομών γραφίτη, που ενισχύουν τις ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες και μειώνουν την αντίσταση μεταφοράς φορτίου των ηλεκτροδίων. Η μέση απόκριση και η τυπική απόκλιση για ένα σύνολο πέντε ηλεκτροδίων για διαφορετικές τροποποιήσεις απεικονίζονται στο **Σχήμα 4.3**. Οι υψηλότερες αποκρίσεις για την τροποποίηση «σημείων» και «γραμμών» παρατηρήθηκαν μετά την τροποποίηση των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη με 150 σημεία και 19 γραμμές ηλεκτρικής εκκένωσης, αντίστοιχα, ενώ τα ηλεκτρόδια που τροποποιήθηκαν με «γραμμική» ηλεκτρική εκκένωση παρουσίασαν 18% μεγαλύτερη απόκριση. Με βάση αυτά τα δεδομένα, επιλέχθηκαν ως καλύτερα τα SPEs που τροποποιήθηκαν με 19 γραμμές ηλεκτρικής εκκένωσης, τα οποία στο εξής θα αναφέρονται ως G-sparked SPEs.



Σχήμα 4.3: Ρεύματα των κορυφών οξειδωσης των τροποποιημένων SPEs με διαφορετικό αριθμό σημείων (50–300) ή γραμμών (8–20) ηλεκτρικής εκκένωσης σε 0.1 M PBS, pH 6 που περιέχει 50 nM 8-OHdG. Οι γραμμές σφαλμάτων αντιστοιχούν στην τυπική απόκλιση μεταξύ πέντε μετρήσεων. Στάδιο προσυγκέντρωσης: 0.1 V για 60 s.

4.5.3 Επίδραση του pH και της ταχύτητας σάρωσης

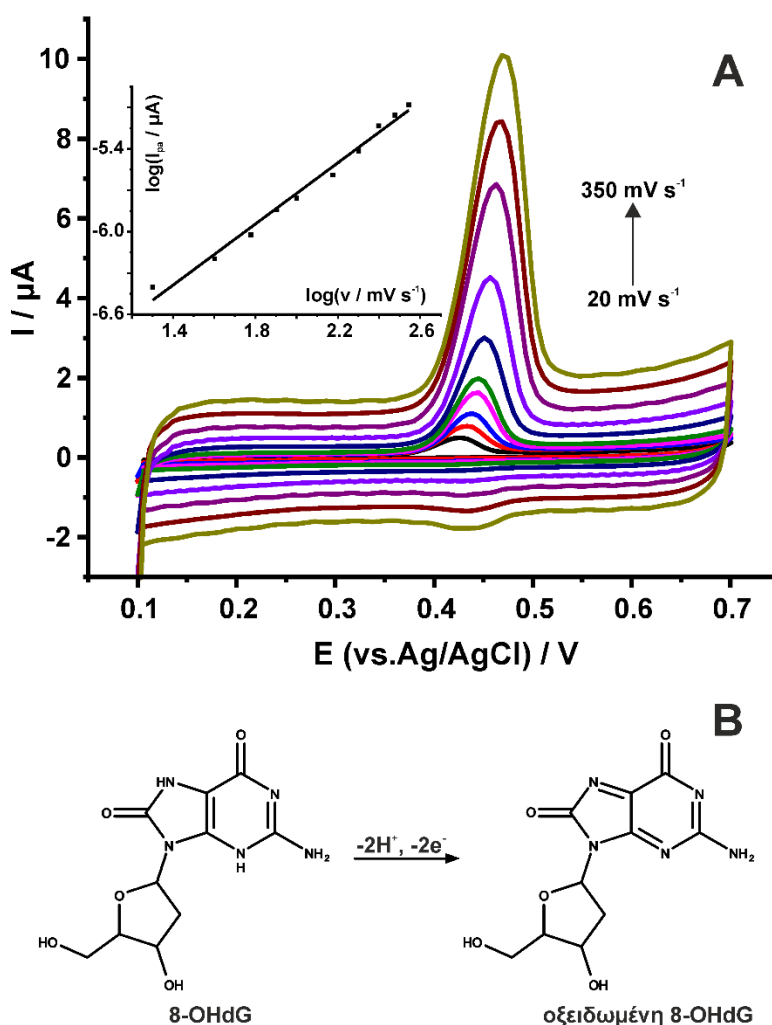
Η επίδραση του pH στη βολταμμετρική συμπεριφορά της 8-OHdG και η απόκριση των G-sparked SPEs εξετάστηκαν στην περιοχή pH 4–9. Όπως απεικονίζεται στο **Σχήμα 4.4**, η αύξηση του pH οδηγεί σε μια καθοδική μετατόπιση του δυναμικού της κορυφής οξείδωσης (E_{pa}), υποδεικνύοντας ότι τα πρωτόνια εμπλέκονται στην ηλεκτροδιακή αντίδραση της 8-OHdG. Η γραμμική σχέση μεταξύ E_{pa} και pH φαίνεται στο **Σχήμα 4.4B**, ενώ η εξίσωση για την ευθεία γραμμή ήταν: $E_{pa}/mV = (-64.9 \pm 1.5) pH + (846.9 \pm 10.1)$ ($R^2 = 0.9973$). Η κλίση των 64.9 mV pH^{-1} υποδηλώνει ότι ο αριθμός των πρωτονίων και των ηλεκτρονίων, τα οποία εμπλέκονται στο καθοριστικό για την ταχύτητα αντίδρασης



Σχήμα 4.4: (A) Βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού των G-sparked SPEs σε 0.1 M PBS σε διάφορες τιμές pH (4–9) παρουσία 75 nM 8-OHdG. (B) Μεταβολή των δυναμικών της κορυφής οξείδωσης (E_{pa}) ως συνάρτηση του pH. (C) Μεταβολή των ρευμάτων της κορυφής οξείδωσης (I_{pa}) ως συνάρτηση του pH. Στάδιο προσυγκέντρωσης: 0.1 V για 60 s.

στάδιο, είναι ίσος. Με βάση το μέγεθος της κορυφής οξείδωσης της 8-OHdG σε διαφορετικά pH (Σχήμα 4.4Γ), το 0.1 M PBS, pH 6 επιλέχθηκε ως το βέλτιστο για τα επόμενα πειράματα.

Η επίδραση της ταχύτητας σάρωσης στην απόκριση των G-sparked SPEs εξετάστηκε με μετρήσεις κυκλικής βολταμμετρίας σε διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης (20–300 mV s⁻¹). Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα, που απεικονίζονται στο Σχήμα 4.5Α, δείχνουν ότι η ηλεκτροχημική διεργασία για την 8-OHdG είναι μη αντιστρεπτή και έχει μια ισχυρή κορυφή οξείδωσης περίπου στα 0.45 V, η οποία μετατοπίζεται σταδιακά προς θετικές τιμές



Σχήμα 4.5: (A) Κυκλικά βολταμμογραφήματα των G-sparked SPEs σε 0.1 M PBS, pH 7 σε διάφορες ταχύτητες σάρωσης δυναμικού (20–350 mV s⁻¹) παρουσία 1 μM 8-OHdG. Το ένθετο γράφημα απεικονίζει το λογαριθμικό διάγραμμα του ρεύματος κορυφής με την ταχύτητα σάρωσης. (B) Πιθανός μηχανισμός για την ηλεκτροχημική οξείδωση της 8-OHdG.

δυναμικού σε μεγαλύτερες ταχύτητες σάρωσης και αποδίδεται στην οξείδωση της 8-OHdG σύμφωνα με τη ηλεκτροχημική διαδικασία, που απεικονίζεται στο **Σχήμα 4.5B** και στην υπάρχουσα βιβλιογραφία [172,175].

Το διάγραμμα $\log(I_{pa}) = f(\log v)$, **Σχήμα 4.5A, ένθετο γράφημα**, δείχνει μια γραμμική σχέση μεταξύ του λογάριθμου του ρεύματος κορυφής (I_{pa}) και του λογάριθμου της ταχύτητας σάρωσης (v), σύμφωνα με την εξίσωση [$\log(I_{pa}/\mu A) = (1.11 \pm 0.05) \log(v/mV s^{-1}) - (7.94 \pm 0.09)$ ($R^2 = 0.9852$)], ενώ η τιμή της κλίσης της γραμμής τάσης κοντά στη θεωρητική τιμή 1, υποδηλώνει μια ηλεκτροχημική διαδικασία που περιλαμβάνει προσροφημένα είδη [190,191]. Τα κυκλικά βολταμογραφήματα στο **Σχήμα 4.5A** δείχνουν, επίσης, ότι σε ταχύτητες σάρωσης υψηλότερες από $200 mV s^{-1}$, η κορυφή οξείδωσης ακολουθείται από μια ασθενή κορυφή περίπου στα $0.43 V$ κατά την καθοδική σάρωση του δυναμικού. Αυτή η κορυφή υποδηλώνει ότι η ανηγμένη μορφή της 8-OHdG προσροφάται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, καθιστώντας έτσι την κορυφή της πιο εμφανή σε υψηλότερες ταχύτητες σάρωσης.

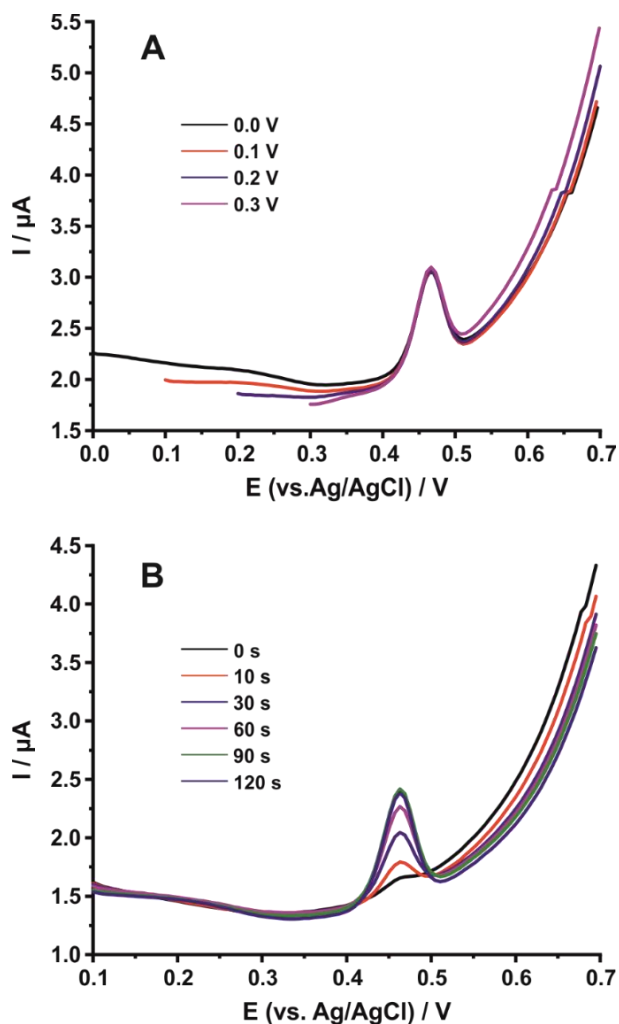
4.5.4 Απόδοση των G-sparked SPEs στον προσδιορισμό της 8-OHdG

4.5.4.1 Στάδιο προσυγκέντρωσης, επαναληψιμότητα, και αναπαραγωγιμότητα

Η επίδραση του δυναμικού και του χρόνου προσυγκέντρωσης στην απόδοση των G-sparked SPEs στην ηλεκτροχημική οξείδωση της 8-OHdG εξετάστηκε στο εύρος δυναμικού από $0 V$ έως $0.3 V$ για χρόνο $60 s$ (**Σχήμα 4.6A**) και από $0 s$ έως $120 s$ σε δυναμικό $0.1 V$ (**Σχήμα 4.6B**), αντίστοιχα. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν ορίζοντας το δυναμικό εκκίνησης της βολταμετρικής σάρωσης ίδιο με το αντίστοιχο δυναμικό προσυγκέντρωσης. Τα δεδομένα δείχνουν ότι η τιμή του δυναμικού προσυγκέντρωσης έχει αμελητέα επίδραση στην απόκριση των ηλεκτροδίων. Μια ελαφρώς μεγαλύτερη απόκριση παρατηρήθηκε στο δυναμικό προσυγκέντρωσης $0.1 V$, το οποίο επιλέχθηκε για τη μετέπειτα πειραματική πορεία. Από την άλλη πλευρά, η απόκριση αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου προσυγκέντρωσης, φτάνοντας τη μέγιστη τιμή στα $90 s$. Ο χρόνος προσυγκέντρωσης $60 s$ επιλέχθηκε λαμβάνοντας ως κριτήριο, συνδυαστικά, το ύψος των κορυφών και τη συνολική διάρκεια των μετρήσεων.

Για ένα σύνολο οκτώ διαδοχικών μετρήσεων με πρότυπο διάλυμα $50 nM$ 8-OHdG, μετά από την εφαρμογή $0.1 V$ για $60 s$, η επαναληψιμότητα της μεθόδου ήταν 8.4% , η

οποία κρίνεται ικανοποιητική. Υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (50 nM 8-OHdG, στάδιο προσυγκέντρωσης στα 0.1 V για 60 s), η αναπαραγωγιμότητα της μεθόδου για πέντε διαφορετικά G-sparked SPEs βρέθηκε 7.2%.

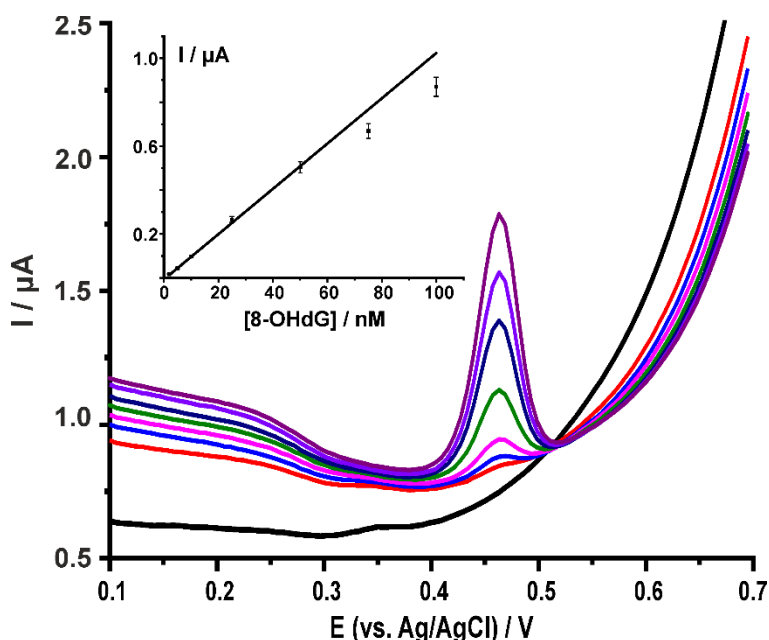


Σχήμα 4.6: Βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού των G-sparked SPEs σε 0.1 M PBS, pH 6 που περιέχει 75 nM 8-OHdG σε (A) διάφορα δυναμικά προσυγκέντρωσης (0–0.3 V) για χρόνο προσυγκέντρωσης 60 s και (B) διάφορους χρόνους προσυγκέντρωσης (0–120 s) στα 0.1 V.

4.5.4.2 Καμπύλη αναφοράς

Τα βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού που δείχνουν την απόκριση των G-sparked SPEs σε πρότυπα διαλύματα 8-OHdG στο εύρος συγκεντρώσεων από 2 έως 100 nM, και η αντίστοιχη καμπύλη βαθμονόμησης απεικονίζονται στο **Σχήμα 4.7**.

Η καμπύλη βαθμονόμησης δείχνει μια γραμμική εξάρτηση μεταξύ του ρεύματος της κορυφής οξείδωσης και της συγκέντρωσης της 8-OHdG στο εύρος συγκεντρώσεων από 2 έως 50 nM 8-OHdG, ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις η ευαισθησία μειώνεται ελαφρώς, υποδεικνύοντας το κορεσμό των ηλεκτροκαταλυτικών ενεργών κέντρων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η γραμμική τάση περιγράφεται από την εξίσωση $I(\mu\text{A}) = (0.0102 \pm 0.0003)[8\text{-OHdG}(\text{nM})] - (0.0041 \pm 0.0012)$ με συντελεστή προσδιορισμού $R^2 = 0.9961$. Το όριο ανίχνευσης με βάση το κριτήριο $3 \sigma/m$ [όπου σ , η τυπική απόκλιση της τομής της ευθείας με τον άξονα y και m , η κλίση του διαγράμματος βαθμονόμησης] υπολογίστηκε 0.35 nM.



Σχήμα 4.7: (Α) Βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού των G-sparked SPEs σε 0.1 M PBS, pH 6 που περιέχει 0, 2, 5, 10, 25, 50, 75, και 100 nM 8-OHdG και (ένθετο γράφημα) η αντίστοιχη καμπύλη αναφοράς. Στάδιο προσυγκέντρωσης: 0.1 V για 60 s.

Η σύγκριση των κύριων αναλυτικών χαρακτηριστικών των G-sparked SPEs με άλλων ηλεκτροδίων (Πίνακας 4.1) για τον ηλεκτροχημικό προσδιορισμό της 8-OHdG δείχνει ότι τα G-sparked SPEs υπερτερούν των περισσότερων και επιτρέπουν τον προσδιορισμό της 8-OHdG στο επίπεδο συγκεντρώσεων των νανογραμμομορίων. Εκτός από τα τροποποιημένα ηλεκτρόδια υαλώδους άνθρακα με P-Arg/ErGO-AuNP- [175] και με πορώδεις νανοσωλήνες άνθρακα μονού-τοιχώματος [166], τα οποία προσφέρουν

παρόμοιες δυνατότητες ανίχνευσης, όμως με το κόστος μιας πολύπλοκης και μεγάλου κόστους διαδικασίας για την τροποποίηση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, οι άλλες μέθοδοι παρουσιάζουν υψηλότερα [167,168,171–174,176–178,187] ή σημαντικά υψηλότερα [169,170] όρια ποσοτικοποίησης στο επίπεδο συγκεντρώσεων των μικρογραμμομορίων.

Πίνακας 4.1: Επισκόπηση μεθόδων για τον βολταμετρικό προσδιορισμό της 8-OHdG.

Ηλεκτρόδιο	Γραμμική περιοχή (nM)	LOD (nM)	Αντιμετώπιση της παρεμποδιστικής δράσης του UA	Αναφορές
MWCNTs/GCE	56.3 – 6080	18.8		[168]
CNT-PEI/GCE	500 – 30000	100	βελτιστοποίηση pH	[169]
PSWNT/GCE	3 – 3061	1.0		[166]
SWCNTs-Nafion/GCE	30 – 1250	8.0	Nafion, ουρικήση, pH 7.4	[167]
HKUST-1/GN	10 – 1000	2.5	Ουρικήση, pH 7 37 °C 15 min	[187]
ZnO-rGO/GCE	5 – 5000	1.25	Ουρικήση, pH 7 37 °C 15 min	[174]
P-Arg/ErGO-AuNPs/GCE	1 – 100	1.0		[175]
ErGO/Nafion/GCE	70 – 33040	1.12	Nafion, ουρικήση, pH 7	[176]
Ag-TiO ₂ -rGO/SPE	50 – 25000	10		[177]
ZnONFs@GOS/SPCE	50 – 536500	36.67		[172]
Cu ₂ O SNPs@GOS/GCE	20 – 1465000	8.75		[173]
MWCNT/ErGO/GCE	3000 – 75000	35		[170]
GO-COOH/MWCNT-COOH/PEI/AuNP/GCE	14 – 140	7.06	Ουρικήση, pH 7	[171]
CQD@PDA@PtNCs-NGR/GCE	13 – 16680	0.45		[178]
sparked GNM-SPEs	2 – 50	0.35		Παρούσα εργασία

Συνομεύσεις: MWCNTs/GCE: multi-walled carbon nanotube/modified glassy carbon electrode, CNT-PEI/GCE: carbon nanotubes-polyethyleneimine/modified glassy carbon electrode, PSWCNT/GCE: porous single-walled carbon nanotubes/modified glassy carbon electrode, HKUST-1/GN: ultrasmall copper-based metal organic frameworks decorated graphite nanosheets, ZnO@rGO/GCE: zinc oxide-reduced graphene oxide/modified glassy carbon electrode, P-Arg/ErGO-AuNPs/GCE: poly(L-arginine)/electrochemical reduced graphene oxide-gold nanoparticles/modified glassy carbon electrode, Ag-TiO₂-rGO/SPE: silver-titanium dioxide-reduced graphene oxide hybrid nanomaterial/modified screen-printed electrode, ZnONFs@GOS/SPCE: ZnO nanoflower-graphene oxide nanocomposite/modified screen-printed electrode, Cu₂OSNPs@GOS/GCE: stone-like cuprous oxide particles covered on acid functionalized graphene oxide sheets/modified glassy carbon electrode, GO-COOH/MWCNT-COOH/PEI/AuNP/GCE: carboxyl-functionalized carbon-allotropic nanomaterials/polyethyleneimine/gold nanoparticle/modified glassy carbon electrode; CQD@PDA@PtNCs-NGR, polydopamine covered carbon quantum dot encapsulated in platinum nanocrystal core-shell-nitrogen doped graphene hybrid nanocomposite/modified glassy carbon electrode.

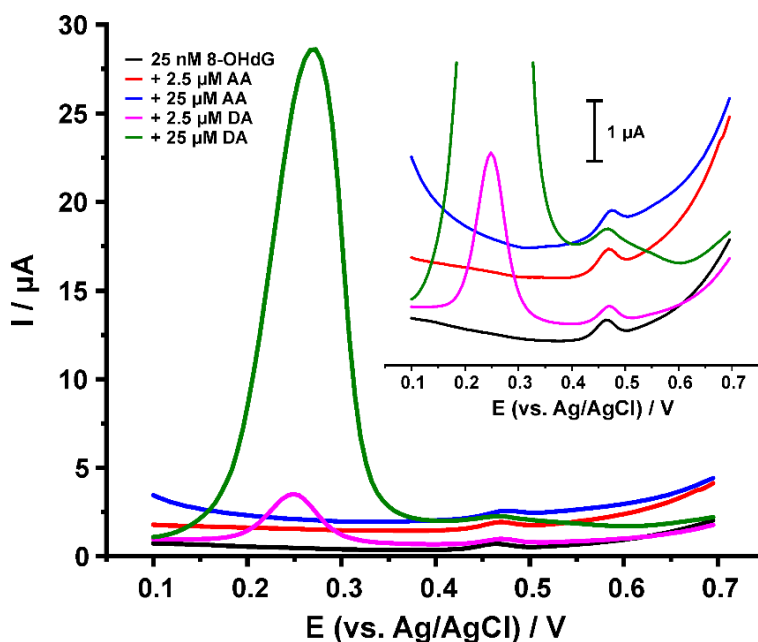
4.5.4.3 Παρεμποδίσεις

Η παρεμποδιστική δράση κάποιων κοινών ηλεκτροχημικά ενεργών ενώσεων που υπάρχουν στα δείγματα ούρων εξετάστηκε με τη μέθοδο των μεικτών διαλυμάτων, τα οποία περιέχουν μια ορισμένη συγκέντρωση 8-OHdG και την εξεταζόμενη παρεμποδίζουσα ουσία σε περίσσεια, σε αναλογία αντίστοιχη με την αναλογία τους στα ούρα. Η συγκέντρωση ουρικού οξέος στα ούρα κυμαίνεται από 1.49–4.46 mM [192], ενώ τα επίπεδα συγκέντρωσης της ντοπαμίνης και του ασκορβικού οξέος στα ούρα αναφέρονται 0.42 έως 2.61 μmol/24 h [193] και 0.02–0.23 mM [194], αντίστοιχα.

Τα βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού, που απεικονίζονται στο **Σχήμα 4.8**, δείχνουν ότι η οξειδωση του ασκορβικού οξέος παρατηρείται σε δυναμικό μικρότερο από 0.1 V και, επομένως, η παρεμποδιστική του δράση, ακόμα και όταν υπάρχει σε 1000 φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση, είναι μικρή. Η ντοπαμίνη δίνει μία καλοσχηματισμένη κορυφή οξειδωσης στα 0.25 V, η οποία σε 100 φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση από την 8-OHdG, δεν επηρεάζει το σχήμα της κορυφής οξειδωσης της 8-OHdG, ενώ παρατηρείται μια ελαφρά διεύρυνση της κορυφής, όταν η ντοπαμίνη βρίσκεται σε 1000 φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση.

Το δυναμικό οξειδωσης του ουρικού οξέος είναι πολύ κοντά σε αυτό της 8-OHdG και ως εκ τούτου η παρεμποδιστική του δράση είναι σημαντική. Αυτό είναι εμφανές από τα βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού, που απεικονίζονται στο **Σχήμα 4.9A**, τα οποία δείχνουν την απόκριση των G-sparked SPEs σε 50 mM 8-OHdG απουσία και παρουσία έως και 1000 φορές μεγαλύτερης συγκέντρωσης UA. Σε 10πλάσια συγκέντρωση UA, τα

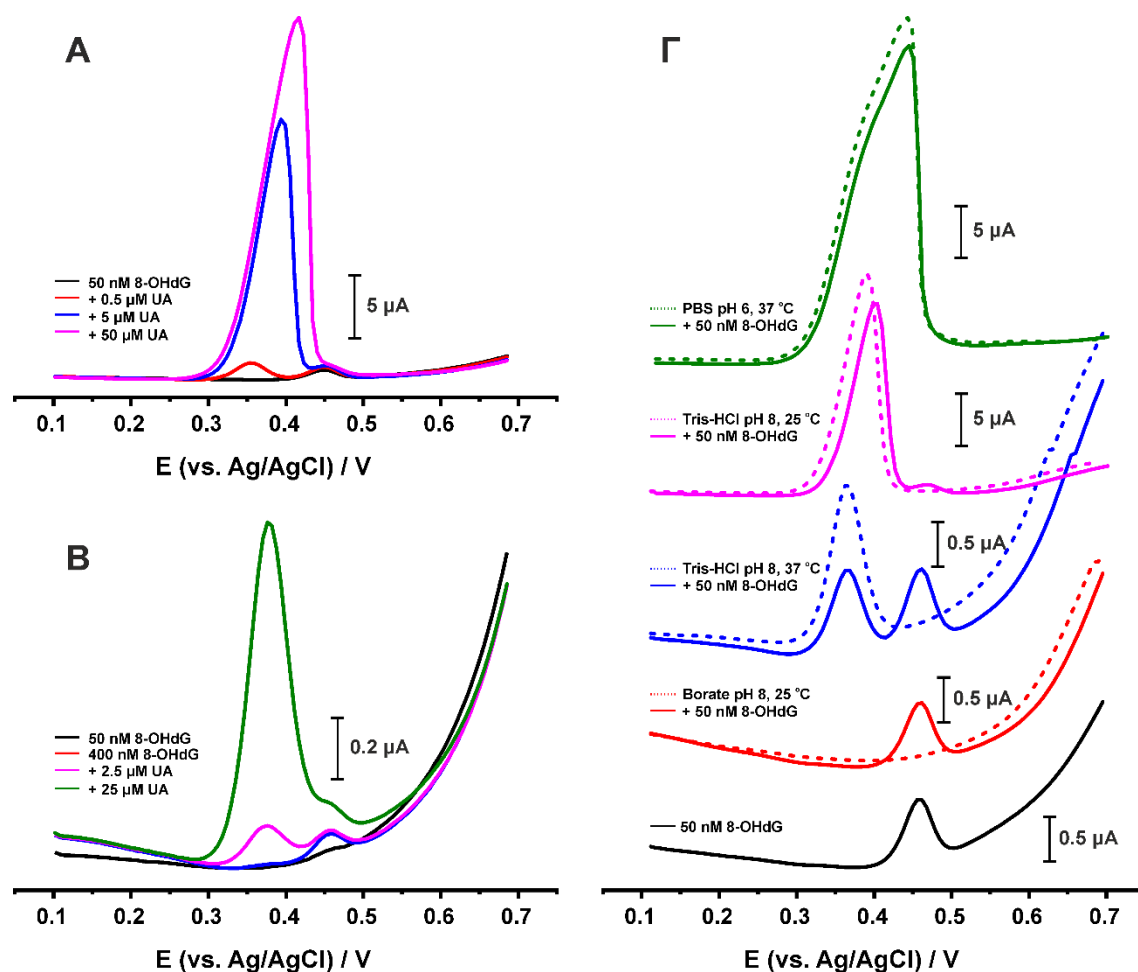
βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού εμφανίζουν δύο καλά διαχωρισμένες κορυφές οξείδωσης στα 0.36 V και 0.45 V, που αντιστοιχούν στις κορυφές οξείδωσης των UA και 8-OHdG, αντίστοιχα. Ωστόσο, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις UA, η απόκρισή του οδηγεί σε μερική ή πλήρη παρεμπόδιση της κορυφής οξείδωσης της 8-OHdG.



Σχήμα 4.8: Βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού των G-sparked SPEs σε 0.1 M PBS, pH 6 που περιέχει 25 nM 8-OHdG παρουσία και απουσία 2.5 και 25 μM AA, καθώς και 2.5 και 25 μM DA. Στάδιο προσυγκέντρωσης: 0.1 V για 60 s. Το **ένθετο γράφημα** δείχνει τα βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού σε μεγεθυμένη κλίμακα για σαφήνεια.

Ως αποτέλεσμα, ο διαχωρισμός των κορυφών οξείδωσής τους είναι ένα δύσκολο έργο και μέχρι στιγμής έχει επιχειρηθεί με διάφορους τρόπους, όπως με τη ρύθμιση του pH μέτρησης [169], της τροποποίησης της επιφάνειας του ηλεκτροδίου με αρνητικά φορτισμένες μεμβράνες Nafion, που απωθούν τα αρνητικά φορτισμένα άλατα του ουρικού οξέος, σε συνδυασμό με την ενζυμική μετατροπή του ουρικού οξέος σε αλλαντοΐνη με ουρικάση [167,176], ή αποκλειστικά με την προσθήκη ουρικάσης στο διάλυμα μέτρησης [159,171,174,187]. Σε άλλες εργασίες, η παρεμπόδιση του UA δεν έχει διερευνηθεί [195,196] ή έχει διερευνηθεί σε συγκεντρώσεις πολύ χαμηλότερες από αυτές που υπάρχουν στα ούρα [175,177–179] ή έχει αναφερθεί ότι είναι αμελητέα [166,168,182]. Στα πειράματά μας, η παρεμπόδιση του UA μελετήθηκε λεπτομερώς, διερευνώντας όλους

τους παραπάνω τρόπους με στόχο την εύρεση του πιο αποτελεσματικού και εύχρηστου πρωτοκόλλου, που όχι μόνο μειώνει, αλλά εξαλείφει την απόκριση του UA, επιτρέποντας έτσι τον προσδιορισμό της 8-OHdG σε όσο το δυνατόν μικρότερες συγκεντρώσεις.



Σχήμα 4.9: (Α) Βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού των G-sparked SPEs σε 0.1 M PBS, pH 6 που περιέχει 50 nM 8-OHdG απουσία και παρουσία 0.5, 5, και 50 μM UA. (Β) Βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού των επικαλυμμένων με 0.1% v/v Nafion G-sparked SPEs σε 0.1 M PBS, pH 6 που περιέχει 50 και 400 nM 8-OHdG απουσία και παρουσία 2.5 και 25 μM UA. (Γ) Βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού των G-sparked SPEs σε 0.1 M PBS, pH 6 που περιέχει (διακεκομμένη γραμμή) 10 φορές αραιωμένο 0.5 mM UA που έχει προκατεργαστεί με 0.1 mg mL⁻¹ ουρικάση σε 0.1 M PBS, pH 6 για 15 min στους 37 °C ή σε 20 mM Tris-HCl, pH 8 για 15 min σε θερμοκρασία δωματίου ή στους 37 °C ή σε 40 mM ρυθμιστικό διάλυμα βορικών (borate buffer), pH 8 για 15 min σε θερμοκρασία δωματίου, και (συνεχόμενη γραμμή) μετά την προσθήκη 50 nM 8-OHdG.

Στα πειράματά μας, οι μετρήσεις μεικτών διαλυμάτων, που περιέχουν 8-OHdG και UA σε 100 φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση, σε διαφορετικές τιμές pH (5 και 7) απέτυχαν να διαχωρίσουν τις κορυφές οξείδωσής τους. Εκτός από τη μικρότερη απόκριση στην 8-OHdG σε pH 5 και 7 (**Σχήμα 4.4**), η προκύπτουσα μετατόπιση των κορυφών οξείδωσης δε βελτίωσε το διαχωρισμό τους.

Οι προσπάθειές μας να άρουμε την παρεμπόδιση του UA χρησιμοποιώντας επικαλυμμένα με Nafion G-sparked SPEs ήταν, επίσης, ανεπιτυχείς (**Σχήμα 4.9B**). Η επικάλυψη της επιφάνειας του ηλεκτροδίου με Nafion περιορίζει τη διάχυση της 8-OHdG στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και, ως εκ τούτου, οδηγεί σε σημαντική μείωση της απόκρισης (η κορυφή οξείδωσης των 50 nM 8-OHdG δεν φαίνεται σχεδόν καθόλου). Ως εκ τούτου, η κορυφή οξείδωσης των 400 nM 8-OHdG διαχωρίζεται εν μέρει από την κορυφή των 2.5 μM UA (6.25 φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση) και σχεδόν εξαφανίζεται παρουσία UA σε 62.5 φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση.

Για την αξιολόγηση της δράσης της ουρικής στο ουρικό οξύ, διαλύματα 0.5 mM UA σε (α) 0.1 M PBS, pH 6, (β) 20 mM Tris-HCl που περιείχε 1 mM EDTA, pH 8, και (γ) 40 mM βορικό που περιείχε 150 mM NaCl, 1 mM EDTA, pH 8 αναμείχθηκαν με ουρική (τελική συγκέντρωση 0.1 mg mL⁻¹, 7 U) και αφέθηκαν να αντιδράσουν για 15 min στους 37 °C ή σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, οι αποκρίσεις των 10 φορές αραιωμένων διαλυμάτων σε 0.1 M PBS, pH 6 καταγράφηκαν πριν και μετά την προσθήκη 50 nM 8-OHdG. Όπως φαίνεται από τα βολταμμογραφήματα διαφορικού παλμού στο **Σχήμα 4.9Γ**, η κατεργασία με ουρική σε PBS είναι αναποτελεσματική ακόμη και στους 37 °C. Η κατεργασία σε Tris-HCl σε θερμοκρασία δωματίου οδηγεί, επίσης, σε χαμηλή απόδοση μετατροπής του UA, ενώ στους 37 °C, η ουρική επιτυγχάνει υψηλότερη απόδοση μετατροπής. Σε αυτό το μείγμα, οι κορυφές οξείδωσης των UA και 8-OHdG είναι καλά διαχωρισμένες. Ωστόσο, το μέγεθος της κορυφής οξείδωσης του UA εξακολουθεί να είναι μεγάλο και, επομένως, ενέχει τον κίνδυνο να παρεμποδίσει τον προσδιορισμό της 8-OHdG σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Πλήρης εξάλειψη της παρεμπόδισης του UA παρατηρήθηκε στο ρυθμιστικό διάλυμα βορικών. Είναι σημαντικό ότι αυτή η κατεργασία είναι αποτελεσματική ακόμη και σε μόλις 15 min σε θερμοκρασία δωματίου. Η απαραίτητη ενζυμική δραστηριότητα αξιολογήθηκε με την πραγματοποίηση του ίδιου πειράματος παρουσία 0.05 mg mL⁻¹ (3.5 U) ουρικής. Σε αυτή την περίπτωση, η κορυφή

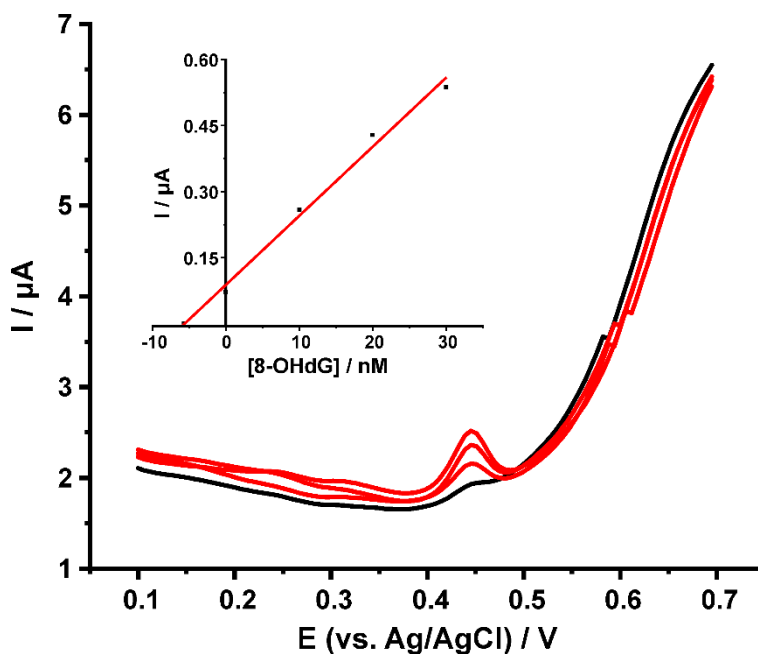
οξειδωσης του UA δεν απουσίαζε πλήρως και έτσι η προσθήκη 7 U ουρικής επιλέχθηκε ως βέλτιστη.

Η παρουσία άλλων ενώσεων, όπως η δεοξυγουανασίνη και η γουανίνη, σε 100 φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση, οι οποίες, επίσης, θεωρούνται βιοδείκτες της οξειδωτικής καταστροφής του DNA, καθώς και της γλυκόζης, της ξανθίνης και του υπεροξειδίου του υδρογόνου (το τελευταίο παράγεται από τη δράση της ουρικής στο UA) σε 500 φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση, δεν είχε στατιστικά σημαντική επίδραση στην κορυφή οξειδωσης της 8-OHdG.

4.5.4.4 Εφαρμογή σε δείγματα τεχνητών ούρων

Η αναλυτική εφαρμογή της μεθόδου αξιολογήθηκε με πειράματα ανάκτησης σε ένα δείγμα συνθετικών ούρων εμβολιασμένο με 300 nM 8-OHdG. Σύμφωνα με το πρωτόκολλο ανάλυσης, που περιγράφεται στην παράγραφο 4.4.4, εμβολιασμένα δείγματα ούρων αραιώθηκαν με 40 mM ρυθμιστικό διάλυμα βορικών, pH 9 και αναμειχθηκαν με ουρική, για να εξασφαλιστεί η πλήρης μετατροπή του ουρικού οξέος σε αλλαντοΐνη. Σε σύγκριση με τα δεδομένα που παρουσιάστηκαν παραπάνω, στην ανάλυση των δειγμάτων ούρων, το ρυθμιστικό διάλυμα βορικών ήταν ελαφρώς πιο αλκαλικό (pH 9 αντί για pH 8), για να διασφαλιστεί ένα τελικό pH περίπου 8, το οποίο απαιτείται, ώστε η ουρική να έχει τη μέγιστη δραστηριότητά της. Το δείγμα αραιώθηκε περαιτέρω 10 φορές με το διάλυμα μέτρησης. Σε χαμηλότερο λόγο αραιώσης (5 φορές), η απόκριση των ηλεκτροδίων δεν ήταν ικανοποιητική. Η ανάκτηση αξιολογήθηκε με την μέθοδο γνωστής προσθήκης (**Σχήμα 4.10**) και βρέθηκε $95.3 \pm 2.4\%$ ($n=3$), η οποία κρίνεται ικανοποιητική. Λαμβάνοντας υπόψη το όριο ποσοτικοποίησης της μεθόδου (2 nM 8-OHdG) και τη βέλτιστη αναλογία αραιώσης (50 φορές), ο προτεινόμενος αισθητήρας θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της 8-OHdG ακόμη και σε δείγματα ούρων εμβολιασμένα με 100 nM 8-OHdG. Ωστόσο, σε αυτές τις συγκεντρώσεις, το σήμα της μήτρας του δείγματος επηρεάζει την ακρίβεια της μεθόδου. Η ανάκτηση σε δείγματα εμβολιασμένα με 100 nM 8-OHdG ήταν $>110\%$ και έτσι, σε αυτό το στάδιο της ανάπτυξης του αισθητήρα, η αναλυτική εφαρμογή της μεθόδου αξιολογήθηκε σε δείγματα ούρων εμβολιασμένα με 300 nM 8-OHdG. Σημειώνεται, ωστόσο, ότι αυτή η συγκέντρωση είναι

σημαντικά χαμηλότερη σε σύγκριση με αυτές που έχουν δοκιμαστεί σε προηγούμενες εργασίες [168,175,196,197].



Σχήμα 4.10: Ανάκτηση της 8-OHdG σε εμβολιασμένα (300 nM 8-OHdG) τεχνητά δείγματα ούρων χρησιμοποιώντας τη μέθοδο γνωστής προσθήκης (τρεις προσθήκες των 10 nM) και (ένθετο γράφημα) το αντίστοιχο διάγραμμα. Στάδιο προσυγκέντρωσης: 0.1 V για 60 s.

4.6 Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα κατέδειξαν μια εξαιρετικά απλή, εύχρηστη και πλήρως αυτοματοποιημένη μέθοδο, η οποία βασίζεται στη «γραμμική» ηλεκτρική εκκένωση, για την άμεση τροποποίηση της επιφάνειας των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη με νανοϋλικά γραφίτη. Σε σύγκριση με την ηλεκτρική εκκένωση «σημείων», η «γραμμική» ηλεκτρική εκκένωση μειώνει σημαντικά το χρόνο τροποποίησης από περίπου 5 min σε 19 s. Αξιοσημείωτο είναι, επίσης, ότι τα ηλεκτρόδια που τροποποιήθηκαν με «γραμμική» ηλεκτρική εκκένωση προσφέρουν 18% μεγαλύτερη απόκριση στην ηλεκτροχημική οξείδωση της 8-OHdG.

Το γεγονός αυτό μας οδήγησε να υποθέσουμε ότι, οι αυξημένες ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες σχετίζονται με τον αριθμό των ηλεκτρικών εκκενώσεων σε κάθε περίπτωση.

Είναι πιθανό ότι στη «γραμμική» ηλεκτρική εκκένωση, η ταχύτητα κίνησης καθορίζει τον αριθμό των ηλεκτρικών εκκενώσεων, που συμβαίνουν σε κάθε σημείο της επιφάνειας του υποστρώματος. Σε αυτή τη μελέτη η ταχύτητα κίνησης της ακίδας διατηρήθηκε σταθερή στα 200 mm/min, ενώ η επίδραση της ταχύτητας σάρωσης θα εξεταστεί σε μελλοντικές μελέτες. Προκειμένου να μπορούμε να ελέγξουμε τον αριθμό των ηλεκτρικών εκκενώσεων με έναν αξιόπιστο και αναπαραγωγίμο τρόπο, η έρευνα που συνεχίζεται στο εργαστήριό μας επικεντρώνεται, επίσης, στον επανασχεδιασμό του τροφοδοτικού υψηλής τάσης, που θα μας επέτρεπε να επιτύχουμε ένα συμβάν ηλεκτρικής εκκένωσης αποτελούμενο από μία ή ένα προκαθορισμένο αριθμό μεμονωμένων ηλεκτρικών εκκενώσεων.

Ο προτεινόμενος αισθητήρας έχει πολύ καλά αναλυτικά χαρακτηριστικά σε σχέση με τους υπόλοιπους αισθητήρες στη βιβλιογραφία και επιτρέπει τον προσδιορισμό της 8-OHdG στο επίπεδο συγκεντρώσεων των ναογραμμομορίων.

Σε αυτή την ενότητα γίνεται, επίσης, μια σχολαστική μελέτη της παρεμποδιστικής δράσης του ουρικού οξέος, το οποίο υπάρχει στα ούρα σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις. Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα, η άρση της παρεμποδιστικής δράσης του ουρικού είναι εφικτή μόνο κατά την μετατροπή του σε αλλαντοΐνη, παρουσία του ενζύμου ουρικάση. Αν και αυτό το βήμα αυξάνει το συνολικό χρόνο ανάλυσης κατά 15 min, διασφαλίζει την πλήρη απομάκρυνση του, διευκολύνοντας έτσι τον προσδιορισμό χαμηλών συγκεντρώσεων της 8-OHdG στα ούρα. Η αναλυτική χρησιμότητα της μεθόδου αποδεικνύεται από πειράματα ανάκτησης σε συνθετικά ούρα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Θ.Π. ΧΑΤΖΗΩΑΝΝΟΥ, Μ.Α. ΚΟΥΠΠΑΡΗ, ΕΝΟΡΓΑΝΗ ΑΝΑΛΥΣΗ, 7η, Μαυρωμάτη, Αθήνα, 2010.
- [2] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης, Κωσταράκης, 2002.
- [3] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, Βασικές Αρχές της Αναλυτικής Χημείας, Κωσταράκης, 2004.
- [4] P.T. Kissinger, W.R. Heineman, Cyclic voltammetry, *Journal of Chemical Education*. 60 (1983) 702–706. <https://doi.org/10.1021/ED060P702>.
- [5] Μ.Ι. Προδρομίδης, Ηλεκτροχημικοί Αισθητήρες και Βιοαισθητήρες, Κωσταράκη, Αθήνα, 2014.
- [6] W. Choi, H.C. Shin, J.M. Kim, J.Y. Choi, W.S. Yoon, Modeling and applications of electrochemical impedance spectroscopy (Eis) for lithium-ion batteries, *Journal of Electrochemical Science and Technology*. 11 (2020) 1–13. <https://doi.org/10.33961/JECST.2019.00528>.
- [7] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Wiley, 2001.
- [8] Μ.Ι. Προδρομίδης, Α.Β. Φλώρου, Σημειώσεις του μαθήματος Προχωρημένο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας Ι (ΠΜΣ) “Τεχνική Εκτύπωσης μέσω Πλέγματος,” Εκδόσεις Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, 2017.
- [9] A. Radu, T. Radu, C. McGraw, P. Dillingham, S. Anastasova-Ivanova, D. Diamond, Ion selective electrodes in environmental analysis, *Journal of the Serbian Chemical Society*. 78 (2013) 1729–1761. <https://doi.org/10.2298/JSC130829098R>.
- [10] A.C. Lazanas, M.I. Prodromidis, Two-dimensional inorganic nanosheets: production and utility in the development of novel electrochemical (bio)sensors and gas-sensing applications, *Microchimica Acta* 2021 188:1. 188 (2021) 1–34. <https://doi.org/10.1007/S00604-020-04674-0>.
- [11] I. Ijaz, E. Gilani, A. Nazir, A. Bukhari, Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of nanoparticles,

- Green Chemistry Letters and Reviews. 13 (2020) 59–81. <https://doi.org/10.1080/17518253.2020.1802517>.
- [12] N. Baig, I. Kammakakam, W. Falath, I. Kammakakam, Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges, *Materials Advances*. 2 (2021) 1821–1871. <https://doi.org/10.1039/d0ma00807a>.
- [13] B.M. Schumacher, R. Krampitz, J.P. Kruth, Historical phases of EDM development driven by the dual influence of “Market Pull” and “Science Push,” in: *Procedia CIRP*, Elsevier B.V., 2013: pp. 5–12. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2013.03.001>.
- [14] Jameson E.C., Electrical discharge machining, in: *Description and Development of Electrical Discharge Machining (EDM)*, n.d. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-4054-3_2.
- [15] F.L. Jones, Electrode Erosion by Spark Discharges, *British Journal of Applied Physics*. 1 (1950) 60–65. <https://doi.org/10.1088/0508-3443/1/3/302>.
- [16] H. Burtscher, A. Schmidt-Ott, Enormous Enhancement of van der Waals Forces between Small Silver Particles, *Physical Review Letters*. 48 (1982) 1734. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.48.1734>.
- [17] A.E. Berkowitz, J.L. Walter, Spark erosion: A method for producing rapidly quenched fine powders, *Journal of Materials Research*. 2 (1987) 277–288. <https://doi.org/10.1557/JMR.1987.0277>.
- [18] S. Schwyn, E. Garwin, A. Schmidt-Ott, Aerosol generation by spark discharge, *Journal of Aerosol Science*. 19 (1988) 639–642. [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(88\)90215-7](https://doi.org/10.1016/0021-8502(88)90215-7).
- [19] C. Helsper, W. Mölter, F. Löffler, C. Wadenpohl, S. Kaufmann, G. Wenninger, Investigations of a new aerosol generator for the production of carbon aggregate particles, *AtmEn*. 27 (1993) 1271–1275. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(93\)90254-V](https://doi.org/10.1016/0960-1686(93)90254-V).
- [20] Materion, *Electrical Discharge Machining (Spark Erosion) of Copper Beryllium*, (2011).
- [21] N.S. Tabrizi, M. Ullmann, V.A. Vons, U. Lafont, A. Schmidt-Ott, Generation of nanoparticles by spark discharge, *Journal of Nanoparticle Research*. 11 (2009) 315–332. <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9407-y>.

- [22] R. Reinmann, M. Akram, Temporal investigation of a fast spark discharge in chemically inert gases, *Journal of Physics D: Applied Physics*. 30 (1997) 1125–1134. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/30/7/010>.
- [23] B.O. Meuller, M.E. Messing, D.L.J. Engberg, A.M. Jansson, L.I.M. Johansson, S.M. Norlén, N. Tureson, K. Deppert, Review of spark discharge generators for production of nanoparticle aerosols, *Aerosol Science and Technology*. 46 (2012) 1256–1270. <https://doi.org/10.1080/02786826.2012.705448>.
- [24] T. v. Pfeiffer, J. Feng, A. Schmidt-Ott, New developments in spark production of nanoparticles, *Advanced Powder Technology*. 25 (2014) 56–70. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2013.12.005>.
- [25] J.M. Meek, A Theory of Spark Discharge, *Physical Review*. 57 (1940) 722. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.57.722>.
- [26] H. Raether, Über den Aufbau von Gasentladungen. I, *Zeitschrift Für Physik* 1941 117:5. 117 (1941) 375–398. <https://doi.org/10.1007/BF01676336>.
- [27] L.B. Loeb, J.M. Meek, *The Mechanism of the Electric Spark*, Clarendon Press, Oxford, 1941.
- [28] L. Loeb, *Basic Processes of Gaseous Electronics*, University of California Press, Berkeley, 1960.
- [29] H. Raether, *Electron Avalanches and Breakdown in Gases*, Butterworths, Washington, 1964.
- [30] J.M. Meek, J.D. Craggs, *Electrical Breakdown of Gases*, Clarendon Press, Oxford, 1953. <https://doi.org/10.1002/QJ.49708034425>.
- [31] ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΨΗΛΩΝ ΤΑΣΕΩΝ / ΔΑΝΙΚΑΣ Γ. ΜΙΧΑΗΛ.
- [32] A. Voloshko, Nanoparticle formation by means of spark discharge at atmospheric pressure, n.d. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01545174>.
- [33] H. Ma, Z. Zhang, Z. Liu, Copper-niobium and copper-tungsten composites as plasma torch cathodes, 1994.
- [34] K.E.J. Lehtinen, M.R. Zachariah, Energy accumulation in nanoparticle collision and coalescence processes, *Journal of Aerosol Science*. 33 (2002) 357–368. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(01\)00177-X](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(01)00177-X).

- [35] W. Koch, S.K. Friedlander, The effect of particle coalescence on the surface area of a coagulating aerosol, *20* (1989) 891–894.
- [36] N.S. Tabrizi, Q. Xu, N.M. van der Pers, U. Lafont, A. Schmidt-Ott, Synthesis of mixed metallic nanoparticles by spark discharge, *Journal of Nanoparticle Research*. *11* (2009) 1209–1218. <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9568-8>.
- [37] N.S. Tabrizi, Q. Xu, N.M. van der Pers, A. Schmidt-Ott, Generation of mixed metallic nanoparticles from immiscible metals by spark discharge, *Journal of Nanoparticle Research*. *12* (2010) 247–259. <https://doi.org/10.1007/s11051-009-9603-4>.
- [38] V.A. Vons, Spark Discharge Generated Nanoparticles for Hydrogen Storage Applications | TU Delft Repositories.
- [39] V.A. Vons, H. Leegwater, W.J. Legerstee, S.W.H. Eijt, A. Schmidt-Ott, Hydrogen storage properties of spark generated palladium nanoparticles, *International Journal of Hydrogen Energy*. *35* (2010) 5479–5489. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2010.02.118>.
- [40] Nanoparticle Synthesis - Nanoscience Instruments, (n.d.). <https://www.nanoscience.com/techniques/nanoparticle-synthesis/> (accessed April 15, 2022).
- [41] V.A. Vons, A. Anastasopol, W.J. Legerstee, F.M. Mulder, S.W.H. Eijt, A. Schmidt-Ott, Low-temperature hydrogen desorption and the structural properties of spark discharge generated Mg nanoparticles, *Acta Materialia*. *59* (2011) 3070–3080. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2011.01.047>.
- [42] V.A. Vons, L.C.P.M. de Smet, D. Munao, A. Evirgen, E.M. Kelder, A. Schmidt-Ott, Silicon nanoparticles produced by spark discharge, *Journal of Nanoparticle Research*. *13* (2011) 4867–4879. <https://doi.org/10.1007/S11051-011-0466-0/TABLES/1>.
- [43] K. Han, W. Kim, J. Yu, J. Lee, H. Lee, C. Gyu Woo, M. Choi, A study of pin-to-plate type spark discharge generator for producing unagglomerated nanoaerosols, *Journal of Aerosol Science*. *52* (2012) 80–88. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2012.05.002>.

- [44] S.R. Noh, D.S. Kim, S.J. Park, M. Choi, Enhanced yield of positively charged particles from a spark discharge generator via in situ corona discharges, *Journal of Aerosol Science*. 101 (2016) 188–195. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2016.08.003>.
- [45] S.R. Noh, D. Lee, S.J. Park, D.S. Kim, M. Choi, High throughput nanoparticle generation utilizing high-frequency spark discharges via rapid spark plasma removal, *Aerosol Science and Technology*. 51 (2017) 116–122. <https://doi.org/10.1080/02786826.2016.1239814>.
- [46] S. Chae, D. Lee, M.C. Kim, D.S. Kim, M. Choi, Wire-in-hole-type spark discharge generator for long-time consistent generation of unagglomerated nanoparticles, *Aerosol Science and Technology*. 49 (2015) 463–471. <https://doi.org/10.1080/02786826.2015.1045444>.
- [47] S. Ahmad, P. Laiho, Q. Zhang, H. Jiang, A. Hussain, Y. Liao, E.X. Ding, N. Wei, E.I. Kauppinen, Gas phase synthesis of metallic and bimetallic catalyst nanoparticles by rod-to-tube type spark discharge generator, *Journal of Aerosol Science*. 123 (2018) 208–218. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2018.05.011>.
- [48] K. Ha, H. Choi, K. Jung, K. Han, J.-K. Lee, K. Ahn, M. Choi, Large-area assembly of three-dimensional nanoparticle structures via ion assisted aerosol lithography with a multi-pin spark discharge generator, *Nanotechnology*. 25 (2014) 225302. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/22/225302>.
- [49] Y. Chuminjak, S. Daothong, P. Reanpang, J.P. Mensing, D. Phokharatkul, J. Jakmunee, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, P. Singjai, Electrochemical energy-storage performances of nickel oxide films prepared by a sparking method, *RSC Advances*. 5 (2015) 67795–67802. <https://doi.org/10.1039/c5ra09408a>.
- [50] DNP digital 3000 - Product Lines - Palas, (n.d.). <https://www.palas.de/en/product/dnpdigital3000> (accessed April 23, 2022).
- [51] 金粒子発生装置 APG-200型 - 柴田科学株式会社, (n.d.). <https://www.sibata.co.jp/product/products2577/> (accessed April 23, 2022).
- [52] VSPARTICLE: nanoparticle generator, VSP-G1 Nanoparticle Generator, (n.d.). <https://vsparticle.com/products/vsp-g1-nanoparticle-generator> (accessed April 23, 2022).

- [53] W. Thongsuwan, T. Kumpika, P. Singjai, Photocatalytic property of colloidal TiO₂ nanoparticles prepared by sparking process, *Current Applied Physics*. 8 (2008) 563–568. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2007.10.004>.
- [54] K.H. Tseng, C.Y. Liao, J.C. Huang, D.C. Tien, T.T. Tsung, Characterization of gold nanoparticles in organic or inorganic medium (ethanol/water) fabricated by spark discharge method, *Materials Letters*. 62 (2008) 3341–3344. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.02.056>.
- [55] H. Na, J.H. Park, J. Hwang, J. Kim, Site-specific growth and density control of carbon nanotubes by direct deposition of catalytic nanoparticles generated by spark discharge, *Nanoscale Research Letters*. 8 (2013) 1–7. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-409>.
- [56] Y.L. Li, X.H. Zhong, A.H. Windle, Structural changes of carbon nanotubes in their macroscopic films and fibers by electric sparking processing, *Carbon N Y*. 46 (2008) 1751–1756. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.07.021>.
- [57] K. Inyawilert, A. Wisitsora-at, A. Tuantranont, P. Singjai, S. Phanichphant, C. Liewhiran, Ultra-rapid VOCs sensors based on sparked-In₂O₃ sensing films, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 192 (2014) 745–754. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.064>.
- [58] A.A. Efimov, D. v. Korniyushin, A.I. Buchnev, E.I. Kameneva, A.A. Lizunova, P. v. Arsenov, A.E. Varfolomeev, N.B. Pavzderin, A. v. Nikonov, V. v. Ivanov, Fabrication of conductive and gas-sensing microstructures using focused deposition of copper nanoparticles synthesized by spark discharge, *Applied Sciences (Switzerland)*. 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/app11135791>.
- [59] O.D. Renedo, M.A. Alonso-Lomillo, M.J. Arcos Martínez, Recent developments in the field of screen-printed electrodes and their related applications, *Talanta*. 73 (2007) 202–219. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.03.050>.
- [60] D. Hernández-Santos, M.B. González-García, A.C. García, Metal-Nanoparticles Based Electroanalysis, *Electroanalysis*. 14 (2002) 1225–1235. [https://doi.org/10.1002/1521-4109\(200210\)14:18<1225::AID-ELAN1225>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1521-4109(200210)14:18<1225::AID-ELAN1225>3.0.CO;2-Z).

- [61] D. Riman, D. Jirovsky, J. Hrbac, M.I. Prodromidis, Green and facile electrode modification by spark discharge: Bismuth oxide-screen printed electrodes for the screening of ultra-trace Cd(II) and Pb(II), *Electrochemistry Communications*. 50 (2015) 20–23. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.11.003>.
- [62] D. Riman, A. Avgeropoulos, J. Hrbac, M.I. Prodromidis, Sparked-bismuth oxide screen-printed electrodes for the determination of riboflavin in the sub-nanomolar range in non-deoxygenated solutions, *Electrochimica Acta*. 165 (2015) 410–415. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.056>.
- [63] D. Riman, K. Spyrou, A.E. Karantzalis, J. Hrbac, M.I. Prodromidis, Glucose sensing on graphite screen-printed electrode modified by sparking of copper nickel alloys, *Talanta*. 165 (2017) 466–473. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.12.064>.
- [64] M.G. Trachioti, J. Hrbac, M.I. Prodromidis, Determination of Cd and Zn with “green” screen-printed electrodes modified with instantly prepared sparked tin nanoparticles, *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 260 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.10.039>.
- [65] S. Guo, E. Wang, Synthesis and electrochemical applications of gold nanoparticles, *Analytica Chimica Acta*. 598 (2007) 181–192. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.054>.
- [66] M. Zaib, M.M. Athar, A. Saeed, U. Farooq, Electrochemical determination of inorganic mercury and arsenic-A review, *Biosensors and Bioelectronics*. 74 (2015) 895–908. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.07.058>.
- [67] E. Muñoz, S. Palmero, Analysis and speciation of arsenic by stripping potentiometry: A review, *Talanta*. 65 (2005) 613–620. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.07.034>.
- [68] Z. Guo, M. Yang, X.-J. Huang, Recent developments in electrochemical determination of arsenic, *Current Opinion in Electrochemistry*. 3 (2017) 130–136. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.08.002>.
- [69] EPA, Drinking Water Standard for Arsenic, Environmental Protection Agency. (2001) 2.
- [70] The Council of the European Union, Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption, *Official Journal of*

- the European Communities. L330 (1998) 32–54. <https://doi.org/2004R0726> - v.7 of 05.06.2013.
- [71] N.R.C. (US) S. to U. the 1999 A. in D.W. Report, Quantitative Assessment of Risks Using Modeling Approaches, (2001).
- [72] D. S Anchez-Rodas, W.T. Corns, B. Chen, P.B. Stockwell, Atomic Fluorescence Spectrometry: a suitable detection technique in speciation studies for arsenic, selenium, antimony and mercury, (n.d.). <https://doi.org/10.1039/b917755h>.
- [73] B.K. and, J.D. Blum†, Trace Analyses of Arsenic in Drinking Water by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: High Resolution versus Hydride Generation, (1999). <https://doi.org/10.1021/AC980846+>.
- [74] Y. Liu, Z. Huang, Q. Xie, L. Sun, T. Gu, Z. Li, L. Bu, S. Yao, X. Tu, X. Luo, S. Luo, Electrodeposition of electroreduced graphene oxide-Au nanoparticles composite film at glassy carbon electrode for anodic stripping voltammetric analysis of trace arsenic(III), *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 188 (2013) 894–901. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.07.113>.
- [75] B.J. Sanghavi, N.S. Gadhari, P.K. Kalambate, S.P. Karna, A.K. Srivastava, Potentiometric stripping analysis of arsenic using a graphene paste electrode modified with a thiocrown ether and gold nanoparticles, *Microchimica Acta*. 182 (2015) 1473–1481. <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1470-3>.
- [76] P. Salaün, B. Planer-Friedrich, C.M.G. van den Berg, Inorganic arsenic speciation in water and seawater by anodic stripping voltammetry with a gold microelectrode, *Analytica Chimica Acta*. 585 (2007) 312–322. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.12.048>.
- [77] G.M.S. Alves, J.M.C.S. Magalhães, P. Salaün, C.M.G. van den Berg, H.M.V.M. Soares, Simultaneous electrochemical determination of arsenic, copper, lead and mercury in unpolluted fresh waters using a vibrating gold microwire electrode, *Analytica Chimica Acta*. 703 (2011) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.07.022>.
- [78] R. Touilloux, M.-L. Tercier-Waeber, E. Bakker, Direct arsenic(As^{III}) sensing by a renewable gold plated Ir-based microelectrode, *Analyst*. 140 (2015) 3526–3534. <https://doi.org/10.1039/C5AN00151J>.

- [79] Q.N. Duong, N. v. Le, T.D. Le, H.T. Nguyen, H.D. Tong, T.T.P. Nguyen, Determination of Inorganic Arsenic As(III) in Water by Linear Sweep Anodic Stripping Voltammetry Using Gold Ultra-Microelectrode Array, *ECS Transactions*. 66 (2015) 25–32. <https://doi.org/10.1149/06627.0025ecst>.
- [80] R. Feeney, S.P. Kounaves, On-site analysis of arsenic in groundwater using a microfabricated gold ultramicroelectrode array, *Analytical Chemistry*. 72 (2000) 2222–2228. <https://doi.org/10.1021/ac991185z>.
- [81] X. Dai, O. Nekrassova, M.E. Hyde, R.G. Compton, Anodic Stripping Voltammetry of Arsenic (III) Using Gold Nanoparticle-Modified Electrodes Anodic Stripping Voltammetry of Arsenic (III) Using Gold Nanoparticle-Modified Electrodes, 76 (2004) 5924–5929. <https://doi.org/10.1021/ac049232x>.
- [82] A.K. Sakira, I.T. Somé, E. Ziemons, B. Dejaegher, D. Mertens, P. Hubert, J.-M. Kauffmann, Determination of Arsenic(III) at a Nanogold Modified Solid Carbon Paste Electrode, *Electroanalysis*. 27 (2015) 309–316. <https://doi.org/10.1002/elan.201400485>.
- [83] P.K. Rastogi, D.K. Yadav, S. Pandey, V. Ganesan, P.K. Sonkar, R. Gupta, Synthesis and characterization of gold nanoparticles incorporated bentonite clay for electrocatalytic sensing of arsenic(III), *Journal of Chemical Sciences*. 128 (2016) 349–356. <https://doi.org/10.1007/s12039-016-1039-7>.
- [84] P. Devi, B. Bansod, M. Kaur, S. Bagchi, M.K. Nayak, Co-electrodeposited rGO/MnO₂nanohybrid for arsenite detection in water by stripping voltammetry, *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 237 (2016) 652–659. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.06.124>.
- [85] J.P. Mafa, N. Mabuba, O.A. Arotiba, An Exfoliated Graphite Based Electrochemical Sensor for As(III) in Water, *Electroanalysis*. 28 (2016) 1462–1469. <https://doi.org/10.1002/elan.201501107>.
- [86] J. Wei, S.S. Li, Z. Guo, X. Chen, J.H. Liu, X.J. Huang, Adsorbent Assisted in Situ Electrocatalysis: An Ultra-Sensitive Detection of As(III) in Water at Fe₃O₄ Nanosphere Densely Decorated with Au Nanoparticles, *Analytical Chemistry*. 88 (2016) 1154–1161. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b02947>.

- [87] H. Cui, W. Yang, X. Li, H. Zhao, Z. Yuan, An electrochemical sensor based on a magnetic Fe₃O₄ nanoparticles and gold nanoparticles modified electrode for sensitive determination of trace amounts of arsenic(III), *Analytical Methods*. 4 (2012) 4176. <https://doi.org/10.1039/c2ay25913c>.
- [88] S. Zhou, X. Han, H. Fan, Y. Liu, Electrochemical sensing toward trace as(III) based on mesoporous MnFe₂O₄/Au hybrid nanospheres modified glass carbon electrode, *Sensors (Switzerland)*. 16 (2016). <https://doi.org/10.3390/s16060935>.
- [89] D. Kato, T. Kamata, D. Kato, H. Yanagisawa, O. Niwa, Au Nanoparticle-Embedded Carbon Films for Electrochemical As³⁺ Detection with High Sensitivity and Stability, *Analytical Chemistry*. 88 (2016) 2944–2951. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b00136>.
- [90] J.F. Huang, H.H. Chen, Gold-nanoparticle-embedded nafion composite modified on glassy carbon electrode for highly selective detection of arsenic(III), *Talanta*. 116 (2013) 852–859. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.07.063>.
- [91] R.A.-K. Feeney S.P., Voltammetric measurement of arsenic in natural waters RN - *Talanta*, v. 58, p. 23-32, 58 (2002) 23–31.
- [92] E. Nunez-Bajo, M.C. Blanco-López, A. Costa-García, M.T. Fernández-Abedul, Electrogenation of Gold Nanoparticles on Porous-Carbon Paper-Based Electrodes and Application to Inorganic Arsenic Analysis in White Wines by Chronoamperometric Stripping, *Analytical Chemistry*. 89 (2017) 6415–6423. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b00144>.
- [93] E. Punrat, S. Chuanuwatanakul, T. Kaneta, S. Motomizu, O. Chailapakul, Method development for the determination of arsenic by sequential injection/anodic stripping voltammetry using long-lasting gold-modified screen-printed carbon electrode, *Talanta*. 116 (2013) 1018–1025. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.08.030>.
- [94] M. Khairy, D.K. Kampouris, R.O. Kadara, C.E. Banks, Gold Nanoparticle Modified Screen Printed Electrodes for the Trace Sensing of Arsenic(III) in the Presence of Copper(II), *Electroanalysis*. 22 (2010) 2496–2501. <https://doi.org/10.1002/elan.201000226>.

- [95] S. Cinti, S. Politi, D. Moscone, G. Palleschi, F. Arduini, Stripping Analysis of As(III) by means of screen-printed electrodes modified with gold nanoparticles and carbon black nanocomposite, *Electroanalysis*. 26 (2014) 931–939. <https://doi.org/10.1002/elan.201400041>.
- [96] J.C.M. Gamboa, L. Cornejo, J.A. Squella, Vibrating screen printed electrode of gold nanoparticle-modified carbon nanotubes for the determination of arsenic(III), *Journal of Applied Electrochemistry*. 44 (2014) 1255–1260. <https://doi.org/10.1007/s10800-014-0727-6>.
- [97] A. Giacomino, O. Abollino, M. Lazzara, M. Malandrino, E. Mentasti, Determination of As(III) by anodic stripping voltammetry using a lateral gold electrode: Experimental conditions, electron transfer and monitoring of electrode surface, *Talanta*. 83 (2011) 1428–1435. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.11.033>.
- [98] G. Tremiliosi-Filho, L.H. Dall’Antonia, G. Jerkiewicz, Growth of surface oxides on gold electrodes under well-defined potential, time and temperature conditions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 578 (2005) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.12.007>.
- [99] Y. Zhang, S. Asahina, S. Yoshihara, T. Shirakashi, Oxygen reduction on Au nanoparticle deposited boron-doped diamond films, *Electrochimica Acta*. 48 (2003) 741–747. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00743-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00743-0).
- [100] Y. Bonfil, M. Brand, Determination of arsenic by anodic stripping voltammetry at the rotating gold electrode, 424 (2000) 65–76.
- [101] J.-Louis. Burgot, *Ionic equilibria in analytical chemistry*, Springer, 2012.
- [102] D. Li, J. Li, X. Jia, Y. Han, E. Wang, Electrochemical determination of arsenic(III) on mercaptoethylamine modified Au electrode in neutral media, *Analytica Chimica Acta*. 733 (2012) 23–27. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.04.030>.
- [103] M. Deborde, U. von Gunten, Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and mechanisms: A critical review, *Water Research*. 42 (2008) 13–51. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.025>.
- [104] X. Dai, R.G. Compton, Gold nanoparticle modified electrodes show a reduced interference by Cu(II) in the detection of As(III) using anodic stripping

- voltammetry, *Electroanalysis*. 17 (2005) 1325–1330.
<https://doi.org/10.1002/elan.200403246>.
- [105] A. Bulletin, Determination of arsenic in water with the scTRACE Gold Activation of the scTRACE, (n.d.) 1–15.
- [106] M. Kopanica, L. Novotny, Determination of traces of arsenic (III) by anodic stripping voltammetry in solutions , natural waters and biological material, 368 (1998) 211–218.
- [107] M. Yang, X. Chen, J.H. Liu, X.J. Huang, Enhanced anti-interference on electrochemical detection of arsenite with nanoporous gold in mild condition, *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 234 (2016) 404–411.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.04.171>.
- [108] C. Zhu, G. Yang, H. Li, D. Du, Y. Lin, Electrochemical sensors and biosensors based on nanomaterials and nanostructures, *Analytical Chemistry*. 87 (2015) 230–249. <https://doi.org/10.1021/ac5039863>.
- [109] C. Luo, S. Dong, X. Xiong, N. Zhou, Mass loss of copper alloy electrode during TiB₂ coating by electrospark deposition, *Surface and Coatings Technology*. 203 (2009) 3333–3337. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2009.04.015>.
- [110] E. Rouya, S. Cattarin, M.L. Reed, R.G. Kelly, G. Zangari, Electrochemical Characterization of the Surface Area of Nanoporous Gold Films, *Journal of The Electrochemical Society*. 159 (2012) K97–K102.
<https://doi.org/10.1149/2.097204jes>.
- [111] O.S. Ivanova, F.P. Zamborini, Electrochemical size discrimination of gold nanoparticles attached to glass/indium-tin-oxide electrodes by oxidation in bromide-containing electrolyte, *Analytical Chemistry*. 82 (2010) 5844–5850.
https://doi.org/10.1021/AC101021Q/SUPPL_FILE/AC101021Q_SI_001.PDF.
- [112] K.Z. Brainina, L.G. Galperin, E. v. Vikulova, N.Y. Stozhko, A.M. Murzakaev, O.R. Timoshenkova, Y.A. Kotov, Gold nanoparticles electrooxidation: comparison of theory and experiment, *Journal of Solid State Electrochemistry* 2010 15:5. 15 (2010) 1049–1056. <https://doi.org/10.1007/S10008-010-1133-6>.

- [113] K.Z. Brainina, L.G. Galperin, E. v. Vikulova, Electrochemistry of metal nanoparticles: the effect of substrate, *Journal of Solid State Electrochemistry* 2012 16:7. 16 (2012) 2357–2363. <https://doi.org/10.1007/S10008-012-1721-8>.
- [114] S. Cherevko, A.A. Topalov, A.R. Zeradjanin, I. Katsounaros, K.J.J. Mayrhofer, Gold dissolution: towards understanding of noble metal corrosion, *RSC Advances*. 3 (2013) 16516–16527. <https://doi.org/10.1039/C3RA42684J>.
- [115] S.R. Belding, F.W. Campbell, E.J.F. Dickinson, R.G. Compton, Nanoparticle-modified electrodes, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 12 (2010) 11208–11221. <https://doi.org/10.1039/C0CP00233J>.
- [116] G. Hu, Y. Ma, Y. Guo, S. Shao, Electrocatalytic oxidation and simultaneous determination of uric acid and ascorbic acid on the gold nanoparticles-modified glassy carbon electrode, *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 6610–6615. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2008.04.054>.
- [117] M. Arvand, A. Pourhabib, M. Giahi, Square wave voltammetric quantification of folic acid, uric acid and ascorbic acid in biological matrix, *Journal of Pharmaceutical Analysis*. 7 (2017) 110. <https://doi.org/10.1016/J.JPHA.2017.01.002>.
- [118] S. Gao, H. Li, M. Li, C. Li, L. Qian, B. Yang, A gold-nanoparticle/horizontal-graphene electrode for the simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine, uric acid, guanine, and adenine, *Journal of Solid State Electrochemistry* 2018 22:10. 22 (2018) 3245–3254. <https://doi.org/10.1007/S10008-018-4019-7>.
- [119] M. Motshakeri, J. Travas-Sejdic, A.R.J. Phillips, P.A. Kilmartin, Rapid electroanalysis of uric acid and ascorbic acid using a poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-modified sensor with application to milk, *Electrochimica Acta*. 265 (2018) 184–193. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2018.01.147>.
- [120] C.R. Raj, T. Ohsaka, Voltammetric detection of uric acid in the presence of ascorbic acid at a gold electrode modified with a self-assembled monolayer of heteroaromatic thiol, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 540 (2003) 69–77. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)01285-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)01285-8).
- [121] M. Nickkova, P.M. Wynveen, D.T. Marc, H. Huisman, G.H. Kellermann, Validation of an ELISA for urinary dopamine: applications in monitoring treatment

- of dopamine-related disorders, *J Neurochem.* 125 (2013) 724–735. <https://doi.org/10.1111/JNC.12248>.
- [122] J.C. Quintana, L. Idrissi, G. Palleschi, P. Albertano, A. Amine, M. el Rhazi, D. Moscone, Investigation of amperometric detection of phosphate Application in seawater and cyanobacterial biofilm samples, *Talanta.* 63 (2004) 567–574. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2003.11.040>.
- [123] E. Mistek, M.A. Fikiel, S.R. Khandasammy, I.K. Lednev, Toward Locard's Exchange Principle: Recent Developments in Forensic Trace Evidence Analysis, *Analytical Chemistry.* 91 (2019) 637–654. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b04704>.
- [124] S. Giannoukos, B. Brkić, S. Taylor, A. Marshall, G.F. Verbeck, Chemical Sniffing Instrumentation for Security Applications, *Chemical Reviews.* 116 (2016) 8146–8172. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00065>.
- [125] F. Kammerer, Safe Drinking Water and Toxic Enforcement Act of 1986, *Environmental Health.* (2017) 1–22.
- [126] M.T. Cooke, Technical Fact Sheet – TNT, Epa. (2014).
- [127] R.K. Mishra, A. Martín, T. Nakagawa, A. Barfidokht, X. Lu, J.R. Sempionatto, K.M. Lyu, A. Karajic, M.M. Musameh, I.L. Kyratzis, J. Wang, Detection of vapor-phase organophosphate threats using wearable conformable integrated epidermal and textile wireless biosensor systems, *Biosensors and Bioelectronics.* 101 (2018) 227–234. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.10.044>.
- [128] J.R. Sempionatto, R.K. Mishra, A. Martín, G. Tang, T. Nakagawa, X. Lu, A.S. Campbell, K.M. Lyu, J. Wang, Wearable Ring-Based Sensing Platform for Detecting Chemical Threats, *ACS Sensors.* 2 (2017) 1531–1538. <https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00603>.
- [129] R. Cánovas, M. Parrilla, P. Mercier, F.J. Andrade, J. Wang, Balloon-Embedded Sensors Withstanding Extreme Multiaxial Stretching and Global Bending Mechanical Stress: Towards Environmental and Security Monitoring, *Advanced Materials Technologies.* 1 (2016) 1–11. <https://doi.org/10.1002/admt.201600061>.
- [130] R.K. Mishra, L.J. Hubble, A. Martín, R. Kumar, A. Barfidokht, J. Kim, M.M. Musameh, I.L. Kyratzis, J. Wang, Wearable Flexible and Stretchable Glove

- Biosensor for On-Site Detection of Organophosphorus Chemical Threats, *ACS Sensors*. 2 (2017) 553–561. <https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00051>.
- [131] Ş. Sağlam, A. Üzer, E. Erçağ, R. Apak, Electrochemical Determination of TNT, DNT, RDX, and HMX with Gold Nanoparticles/Poly(Carbazole-Aniline) Film-Modified Glassy Carbon Sensor Electrodes Imprinted for Molecular Recognition of Nitroaromatics and Nitramines, *Analytical Chemistry*. 90 (2018) 7364–7370. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b00715>.
- [132] Ş. Sağlam, A. Üzer, Y. Tekdemir, E. Erçağ, R. Apak, Electrochemical sensor for nitroaromatic type energetic materials using gold nanoparticles/poly(o-phenylenediamine-aniline) film modified glassy carbon electrode, *Talanta*. 139 (2015) 181–188. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.02.059>.
- [133] B. Filanovsky, B. Markovsky, T. Bourenko, N. Perkas, R. Persky, A. Gedanken, D. Aurbach, Carbon electrodes modified with TiO₂/metal nanoparticles and their application to the detection of trinitrotoluene, *Advanced Functional Materials*. 17 (2007) 1487–1492. <https://doi.org/10.1002/adfm.200600714>.
- [134] S.V.F. Castro, M.N.T. Silva, T.F. Tormin, M.H.P. Santana, E. Nossol, E.M. Richter, R.A.A. Munoz, Highly-sensitive voltammetric detection of trinitrotoluene on reduced graphene oxide/carbon nanotube nanocomposite sensor, *Analytica Chimica Acta*. 1035 (2018) 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.06.055>.
- [135] X. Ran, Q. Qu, X. Qian, W. Xie, S. Li, L. Li, L. Yang, Water-soluble pillar[6]arene functionalized nitrogen-doped carbon quantum dots with excellent supramolecular recognition capability and superior electrochemical sensing performance towards TNT, *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 257 (2018) 362–371. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.10.185>.
- [136] Y.T. Yew, A. Ambrosi, M. Pumera, Nitroaromatic explosives detection using electrochemically exfoliated graphene, *Scientific Reports*. 6 (2016) 1–11. <https://doi.org/10.1038/srep33276>.
- [137] S.M. Tan, C.K. Chua, M. Pumera, Graphenes prepared from multi-walled carbon nanotubes and stacked graphene nanofibers for detection of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in seawater, *Analyst*. 138 (2013) 1700–1704. <https://doi.org/10.1039/c3an00089c>.

- [138] B.K. Ong, H.L. Poh, C.K. Chua, M. Pumera, Graphenes Prepared by Hummers, Staudenmaier and Hofmann Methods for Analysis of TNT-Based Nitroaromatic Explosives in Seawater, *Electroanalysis*. 24 (2012) 2085–2093. <https://doi.org/10.1002/elan.201200474>.
- [139] L. Zhang, Y. Han, J. Zhu, Y. Zhai, S. Dong, Simple and sensitive fluorescent and electrochemical trinitrotoluene sensors based on aqueous carbon dots, *Analytical Chemistry*. 87 (2015) 2033–2036. <https://doi.org/10.1021/ac5043686>.
- [140] M.S. Goh, M. Pumera, Graphene-based electrochemical sensor for detection of 2,4,6- trinitrotoluene (TNT) in seawater: The comparison of single-, few-, and multilayer graphene nanoribbons and graphite microparticles, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 399 (2011) 127–131. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-4338-8>.
- [141] T.H. Seah, H.L. Poh, C.K. Chua, Z. Sofer, M. Pumera, Towards graphene applications in security: The electrochemical detection of trinitrotoluene in seawater on hydrogenated graphene, *Electroanalysis*. 26 (2014) 62–68. <https://doi.org/10.1002/elan.201300228>.
- [142] R. Zhang, C.L. Sun, Y.J. Lu, W. Chen, Graphene Nanoribbon-Supported PtPd Concave Nanocubes for Electrochemical Detection of TNT with High Sensitivity and Selectivity, *Analytical Chemistry*. 87 (2015) 12262–12269. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b03390>.
- [143] S. Hrapovic, E. Majid, Y. Liu, K. Male, J.H.T. Luong, Metallic nanoparticle-carbon nanotube composites for electrochemical determination of explosive nitroaromatic compounds, *Analytical Chemistry*. 78 (2006) 5504–5512. <https://doi.org/10.1021/ac060435q>.
- [144] S. Guo, D. Wen, Y. Zhai, S. Dong, E. Wang, Platinum Nanoparticle Ensemble-on-Rapid Synthesis , and Used as New Sensing, *ACS Nano*. 4 (2010) 3959–3968.
- [145] F. Shahdost-fard, M. Roushani, Designing an ultra-sensitive aptasensor based on an AgNPs/thiol-GQD nanocomposite for TNT detection at femtomolar levels using the electrochemical oxidation of Rutin as a redox probe, *Biosensors and Bioelectronics*. 87 (2017) 724–731. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.09.048>.

- [146] D. Zhang, J. Jiang, J. Chen, Q. Zhang, Y. Lu, Y. Yao, S. Li, G. Logan Liu, Q. Liu, Smartphone-based portable biosensing system using impedance measurement with printed electrodes for 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) detection, *Biosensors and Bioelectronics*. 70 (2015) 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.03.004>.
- [147] S.A. Trammell, D. Zabetakis, M. Moore, J. Verbar, D.A. Stenger, Square wave voltammetry of TNT at gold electrodes modified with self-assembled monolayers containing aromatic structures, *PLoS ONE*. 9 (2014) 1–12. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0115966>.
- [148] M.C. Sousa, J.W. Buchanan, Observational models of graphite pencil materials, *Computer Graphics Forum*. 19 (2000) 27–49. <https://doi.org/10.1111/1467-8659.00386>.
- [149] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Communications*. 143 (2007) 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>.
- [150] C. Tan, M.Z.M. Nasir, A. Ambrosi, M. Pumera, 3D Printed Electrodes for Detection of Nitroaromatic Explosives and Nerve Agents, *Analytical Chemistry*. 89 (2017) 8995–9001. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b01614>.
- [151] C.K. Chua, M. Pumera, L. Rulišek, Reduction pathways of 2,4,6-trinitrotoluene: An electrochemical and theoretical study, *Journal of Physical Chemistry C*. 116 (2012) 4243–4251. <https://doi.org/10.1021/jp209631x>.
- [152] J.S. Caygill, S.D. Collyer, J.L. Holmes, F. Davis, S.P.J. Higson, Disposable screen-printed sensors for the electrochemical detection of TNT and DNT, *Analyst*. 138 (2013) 346–352. <https://doi.org/10.1039/c2an36351h>.
- [153] R.G. Bozic, A.C. West, R. Levicky, Square wave voltammetric detection of 2,4,6-trinitrotoluene and 2,4-dinitrotoluene on a gold electrode modified with self-assembled monolayers, *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 133 (2008) 509–515. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.03.017>.
- [154] M.D. Evans, M. Dizdaroglu, M.S. Cooke, Oxidative DNA damage and disease: Induction, repair and significance, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2003.11.001>.

- [155] M.S. Cooke, M.D. Evans, M. Dizdaroglu, J. Lunec, Oxidative DNA damage: mechanisms, mutation, and disease, *The FASEB Journal*. 17 (2003) 1195–1214. <https://doi.org/10.1096/fj.02-0752rev>.
- [156] A.M. Oliveira-Brett, J.A.P. Piedade, L.A. Silva, V.C. Diculescu, Voltammetric determination of all DNA nucleotides, *Analytical Biochemistry*. 332 (2004) 321–329. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2004.06.021>.
- [157] A.M. Chiorcea-Paquim, A.M. Oliveira-Brett, Nanostructured material-based electrochemical sensing of oxidative DNA damage biomarkers 8-oxoguanine and 8-oxodeoxyguanosine: a comprehensive review, *Microchimica Acta*. 188 (2021). <https://doi.org/10.1007/s00604-020-04689-7>.
- [158] N. Dabrowska, A. Wiczowski, Analytics of oxidative stress markers in the early diagnosis of oxygen DNA damage, *Advances in Clinical and Experimental Medicine*. 26 (2017) 155–166. <https://doi.org/10.17219/acem/43272>.
- [159] L.P. Jia, J.F. Liu, H.S. Wang, Electrochemical performance and detection of 8-Hydroxy-2'-deoxyguanosine at single-stranded DNA functionalized graphene modified glassy carbon electrode, *Biosensors and Bioelectronics*. 67 (2015) 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.07.073>.
- [160] D.J. Weiss, C.E. Lunte, Detection of a urinary biomaker for oxidative DNA damage 8- hydroxydeoxyguanosine by capillary electrophoresis with electrochemical detection, *Electrophoresis*. 21 (2000) 2080–2085. [https://doi.org/10.1002/1522-2683\(20000601\)21:10<2080::AID-ELPS2080>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1522-2683(20000601)21:10<2080::AID-ELPS2080>3.0.CO;2-6).
- [161] I.A. Rebelo, J.A.P. Piedade, A.M. Oliveira-Brett, Development of an HPLC method with electrochemical detection of femtomoles of 8-oxo-7,8-dihydroguanine and 8-oxo-7,8-dihydro-2'-deoxyguanosine in the presence of uric acid, *Talanta*. 63 (2004) 323–331. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2003.10.051>.
- [162] M.C. Peoples, H.T. Karnes, Recent developments in analytical methodology for 8-hydroxy-2'- deoxyguanosine and related compounds, *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*. 827 (2005) 5–15. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2005.10.001>.
- [163] R. Mateos, L. Bravo, Chromatographic and electrophoretic methods for the analysis of biomarkers of oxidative damage to macromolecules (DNA, lipids, and proteins),

- Journal of Separation Science. 30 (2007) 175–191.
<https://doi.org/10.1002/jssc.200600314>.
- [164] S. Zhang, X. Song, W. Zhang, N. Luo, L. Cai, Determination of low urinary 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine excretion with capillary electrophoresis and molecularly imprinted monolith solid phase microextraction, *Science of the Total Environment*. 450–451 (2013) 266–270.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.025>.
- [165] P. Rossner, H. Orhan, G. Koppen, K. Sakai, R.M. Santella, A. Ambroz, A. Rossnerova, R.J. Sram, M. Ciganek, J. Neca, E. Arzuk, N. Mutlu, M.S. Cooke, Urinary 8-oxo-7,8-dihydro-2'-deoxyguanosine analysis by an improved ELISA: An inter-laboratory comparison study, *Free Radical Biology and Medicine*. 95 (2016) 169–179. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2016.03.016>.
- [166] T. Shang, P. Wang, X. Liu, X. Jiang, Z. Hu, X. Lu, Facile synthesis of porous single-walled carbon nanotube for sensitive detection of 8-Hydroxy-2'-deoxyguanosine, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 808 (2018) 28–34.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.11.064>.
- [167] L. Yang, B. Wang, H. Qi, Q. Gao, C.Z. Li, C. Zhang, Highly Sensitive Electrochemical Sensor for the Determination of 8-Hydroxy-2'-deoxyguanosine Incorporating SWCNTs-Nafion Composite Film, *Journal of Sensors*. 2015 (2015) 504869. <https://doi.org/10.1155/2015/504869>.
- [168] Z. Guo, X. Liu, Y. Liu, G. Wu, X. Lu, Constructing a novel 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine electrochemical sensor and application in evaluating the oxidative damages of DNA and guanine, *Biosensors and Bioelectronics*. 86 (2016) 671–676.
<https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.07.033>.
- [169] A. Gutiérrez, S. Gutiérrez, G. García, L. Galicia, G.A. Rivas, Determination of 8-Hydroxy 2'-Deoxyguanosine Using Electrodes Modified with a Dispersion of Carbon Nanotubes in Polyethylenimine, *Electroanalysis*. 23 (2011) 1221–1228.
<https://doi.org/10.1002/elan.201000677>.
- [170] Rosy, R.N. Goyal, Determination of 8-Hydroxydeoxyguanosine: A potential biomarker of oxidative stress, using carbon-allotropic nanomaterials modified

- glassy carbon sensor, *Talanta*. 161 (2016) 735–742. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.09.038>.
- [171] Z. Yi, J. Qiao, Y. Wang, K. Gao, R. Zhao, X. Meng, Electrochemical sensor platform for 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine detection based on carboxyl-functionalized carbon-allotropic nanomaterials wrapped gold nanoparticles modified electrode, *International Journal of Electrochemical Science*. 14 (2019) 9098–9111. <https://doi.org/10.20964/2019.09.77>.
- [172] M. Govindasamy, S.F. Wang, B. Subramanian, R.J. Ramalingam, H. Al-lohedan, A. Sathiyam, A novel electrochemical sensor for determination of DNA damage biomarker (8-hydroxy-2'-deoxyguanosine) in urine using sonochemically derived graphene oxide sheets covered zinc oxide flower modified electrode, *Ultrasonics Sonochemistry*. 58 (2019) 104622. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104622>.
- [173] T.W. Chen, U. Rajaji, S.M. Chen, J.Y. Wang, Z. Abdullah Alothman, M. Ajmal Ali, S. Mohammad Wabaidur, F. Al-Hemaid, S.Y. Lee, W.H. Chang, Sonochemical preparation of carbon nanosheets supporting cuprous oxide architecture for high-performance and non-enzymatic electrochemical sensor in biological samples, *Ultrasonics Sonochemistry*. 66 (2020) 105072. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105072>.
- [174] J. Hao, K. Wu, C. Wan, Y. Tang, Reduced graphene oxide-ZnO nanocomposite based electrochemical sensor for sensitive and selective monitoring of 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine, *Talanta*. 185 (2018) 550–556. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.04.028>.
- [175] M.Z.H. Khan, X. Liu, Y. Tang, X. Liu, Ultra-sensitive electrochemical detection of oxidative stress biomarker 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine with poly (L-arginine)/graphene wrapped Au nanoparticles modified electrode, *Biosensors and Bioelectronics*. 117 (2018) 508–514. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.06.048>.
- [176] L. Jia, H. Wang, Electrochemical reduction synthesis of graphene/Nafion nanocomposite film and its performance on the detection of 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine in the presence of uric acid, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 705 (2013) 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.07.013>.

- [177] A. Jirjees Dhulkefl, K. Atacan, S.Z. Bas, M. Ozmen, An Ag-TiO₂-reduced graphene oxide hybrid film for electrochemical detection of 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine as an oxidative DNA damage biomarker, *Analytical Methods*. 12 (2020) 499–506. <https://doi.org/10.1039/c9ay02175b>.
- [178] Q. Zhang, Q. Zhao, M. Fu, X. Fan, H. Lu, H. Wang, Y. Zhang, H. Wang, Carbon quantum dots encapsulated in super small platinum nanocrystals core-shell architecture/nitrogen doped graphene hybrid nanocomposite for electrochemical biosensing of DNA damage biomarker-8-hydroxy-2'-deoxyguanosine, *Analytica Chimica Acta*. 1047 (2019) 9–20. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.09.039>.
- [179] N. Kumar, Rosy, R.N. Goyal, A melamine based molecularly imprinted sensor for the determination of 8-hydroxydeoxyguanosine in human urine, *Talanta*. 166 (2017) 215–222. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.01.058>.
- [180] N. Nontawong, M. Amatatongchai, P. Jarujamrus, D. Nacapricha, P.A. Lieberzeit, Novel dual-sensor for creatinine and 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine using carbon-paste electrode modified with molecularly imprinted polymers and multiple-pulse amperometry, *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 334 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129636>.
- [181] J. Zheng, T. Gao, H. Shi, Y. Huang, Y. Xiang, G. Li, Electrochemical analysis of 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine with enhanced sensitivity based on exonuclease-mediated functional nucleic acid, *Talanta*. 199 (2019) 324–328. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.02.080>.
- [182] L.P. Jia, L.J. Wang, R.N. Ma, L. Shang, W. Zhang, Q.W. Xue, H.S. Wang, An electrochemical aptasensor for the highly sensitive detection of 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine based on the hybridization chain reaction, *Talanta*. 179 (2018) 414–419. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.11.036>.
- [183] S. Shi, L. Jia, R. Ma, W. Jia, H. Wang, A label-free electrochemical aptasensor for 8-hydroxy-2' -deoxyguanosine detection, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 759 (2015) 107–112.
- [184] Z. Tehrani, G. Burwell, M.A. Mohd Azmi, A. Castaing, R. Rickman, J. Almarashi, P. Dunstan, A. Miran Beigi, S.H. Doak, O.J. Guy, Generic epitaxial graphene

- biosensors for ultrasensitive detection of cancer risk biomarker, *2D Materials*. 1 (2014) 025004. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/1/2/025004>.
- [185] D. Pan, Q. Zhou, S. Rong, G. Zhang, Y. Zhang, F. Liu, M. Li, D. Chang, H. Pan, Electrochemical immunoassay for the biomarker 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine using a glassy carbon electrode modified with chitosan and poly(indole-5-carboxylic acid), *Microchimica Acta*. 183 (2016) 361–368. <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1652-z>.
- [186] N.S. Ferreira, M.G.F. Sales, Disposable immunosensor using a simple method for oriented antibody immobilization for label-free real-time detection of an oxidative stress biomarker implicated in cancer diseases, *Biosensors and Bioelectronics*. 53 (2014) 193–199. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2013.09.056>.
- [187] G. Cao, C. Wu, Y. Tang, C. Wan, Ultrasmall HKUST-1 nanoparticles decorated graphite nanosheets for highly sensitive electrochemical sensing of DNA damage biomarker 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine, *Analytica Chimica Acta*. 1058 (2019) 80–88. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.01.031>.
- [188] P. Pfrimer, L.M.P. de Moraes, A.S. Galdino, L.P. Salles, V.C. Branco Reis, J.L. de Marco, M.V. Prates, C. Bloch, F.A. Gonçalves Torres, Cloning, purification, and partial characterization of bacillus subtilis urate oxidase expressed in escherichia coli, *Journal of Biomedicine and Biotechnology*. 2010 (2010). <https://doi.org/10.1155/2010/674908>.
- [189] N. Sarigul, F. Korkmaz, İ. Kurultak, A New Artificial Urine Protocol to Better Imitate Human Urine, *Scientific Reports*. 9 (2019) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-56693-4>.
- [190] A. Levent, Y. Yardim, Z. Senturk, Voltammetric behavior of nicotine at pencil graphite electrode and its enhancement determination in the presence of anionic surfactant, *Electrochimica Acta*. 55 (2009) 190–195. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.08.035>.
- [191] L.L. Okumura, A.A. Saczk, M.F. de Oliveira, A.C.C. Fulgêncio, L. Torrezani, P.E.N. Gomes, R.M. Peixoto, Electrochemical feasibility study of methyl parathion determination on graphite-modified basal plane pyrolytic graphite electrode, *J Braz*

Chem Soc. 22 (2011) 652–659. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532011000400007>.

- [192] A.H.B. Wu, *Clinical Chemistry: Theory, Analysis, Correlation*, 3rd ed., Oxford Academic, 1997. <https://doi.org/10.1093/clinchem/43.4.700>.
- [193] W.F. Young, *Adrenal Medulla, Catecholamines, and Pheochromocytoma*, Goldman's Cecil Medicine: Twenty Fourth Edition. 2 (2011) 1470–1475. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-1604-7.00235-9>.
- [194] PUTNAM DF, *Composition and concentrative properties of human urine*, NASA Contractor Reports. (1971).
- [195] A. Gutiérrez, F.A. Gutierrez, M. Eguílaz, J.M. González-Domínguez, J. Hernández-Ferrer, A. Ansón-Casaos, M.T. Martínez, G.A. Rivas, Electrochemical sensing of guanine, adenine and 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine at glassy carbon modified with single-walled carbon nanotubes covalently functionalized with lysine, *RSC Advances*. 6 (2016) 13469–13477. <https://doi.org/10.1039/c5ra22556f>.
- [196] Q. Zhao, Q. Zhang, Y. Sun, Y. Liu, H. Lu, X. Fan, H. Wang, Y. Zhang, H. Wang, Design synthesis of a controllable flower-like Pt-graphene oxide architecture through electrostatic self-assembly for DNA damage biomarker 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine biosensing research, *Analyst*. 143 (2018) 3619–3627. <https://doi.org/10.1039/c8an00698a>.
- [197] J.S. Chen, Y. Li, M.J. Yu, H.L. Lee, Multiwalled carbon nanotubes /reduced graphene oxide nanocomposite electrode for electroanalytical determination of bisphenol A, 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine and hydroquinone in urine, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 100 (2020) 774–788. <https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1640874>.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο πρώτο κεφάλαιο της διατριβής παρουσιάζεται η παραγωγή AuNPs μέσω της άμεσης ηλεκτρικής εκκένωσης μετάλλου-υποστρώματος σε συνθήκες περιβάλλοντος στα 1.2 kV μεταξύ της πηγής του μετάλλου (χρυσός) και των χαμηλού κόστους εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη (SPEs). Λαμβάνοντας υπόψη ότι η παραγωγή νανοσωματιδίων με ηλεκτρική εκκένωση στηρίζεται σε μία διαδικασία εξάτμισης-συμπύκνωσης, πραγματοποιήθηκαν συγκριτικά πειράματα χρησιμοποιώντας Au και ένα ευτηκτικό κράμα Au/Si (97/3 wt%). Τα τροποποιημένα με ηλεκτρική εκκένωση ηλεκτρόδια AuNP-SPEs και eAuNP-SPEs, αντίστοιχα, χαρακτηρίστηκαν με μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων, κυκλική βολταμετρία και φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ηλεκτρενεργός επιφάνεια στα eAuNP-SPEs είναι 2.4 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με αυτήν στα AuNP-SPEs. Σε σύγκριση με τα μη τροποποιημένα SPEs, τα τροποποιημένα ηλεκτρόδια εμφάνισαν δύο ξεχωριστές διεπιφάνειες ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, που χαρακτηρίζονται από διαφορετικές χρονοσταθερές. Τα δεδομένα από μετρήσεις φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) προσομοιάστηκαν επιτυχώς με ένα ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα δύο χρονοσταθερών. Σε σύγκριση με το μη τροποποιημένο ηλεκτρόδιο, το οποίο παρουσίασε σχεδόν μηδενική απόκριση στη μέτρηση των ιόντων As(III) με ανοδική αναδιαλυτική βολταμετρία, τα τροποποιημένα ηλεκτρόδια έδειξαν σημαντική απόκριση. Η απόκριση του ηλεκτροδίου eAuNP-SPE ήταν πέντε φορές μεγαλύτερη σε σύγκριση με αυτήν του AuNP-SPE και είχε γραμμική απόκριση στο εύρος συγκεντρώσεων από 0.5 έως 12 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(III). Για χρόνο προσυγκέντρωσης 30 s, το όριο ανίχνευσης, σύμφωνα με το κριτήριο $3\sigma/m$, υπολογίστηκε 0.22 $\mu\text{g L}^{-1}$. Επιπλέον, τα ηλεκτρόδια eAuNP-SPEs χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς για τον προσδιορισμό του αρσενικού στο πόσιμο νερό. Η ανάκτηση της μεθόδου βρέθηκε 93–107%.

Στο δεύτερο κεφάλαιο, εκτυπωμένα ηλεκτρόδια γραφίτη τροποποιήθηκαν με AuNPs παραγόμενα με ηλεκτρική εκκένωση μεταξύ ενός SPE και του ευτηκτικού κράματος Au/Si (eAu/Si) που αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 1 σε ατμοσφαιρικές συνθήκες στα 1.2 kV χρησιμοποιώντας μια πλήρως αυτοματοποιημένη διάταξη. Η αυτοματοποίηση βασίστηκε σε μία τριών διαστάσεων συσκευή θέσης, η οποία επιτρέπει την ακριβή ρύθμιση της

απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων κατά την ηλεκτρική εκκένωση καθώς και τον αριθμό και τη θέση των σημείων ηλεκτρικής εκκένωσης στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων ελέγχοντας την κίνηση του eAu/Si. Επιπλέον, ερευνήθηκε η επίδραση των χαρακτηριστικών τάσης-χρόνου των παραγόμενων εκκενώσεων στις μορφολογικές και ηλεκτροαναλυτικές ιδιότητες των τροποποιημένων SPEs, επιλέγοντας διαφορετικές τιμές χωρητικότητας στον πολλαπλασιαστική υψηλής τάσης («εσωτερικός πυκνωτής») και στην έξοδο της πηγής τάσης. Οι επιφάνειες των ηλεκτροδίων μετά την ηλεκτρική εκκένωση χαρακτηρίστηκαν με SEM και διάφορες ηλεκτροχημικές τεχνικές, ενώ η ηλεκτροαναλυτική συμπεριφορά των ηλεκτροδίων eAuNP-SPEs εξετάστηκε χρησιμοποιώντας το ασκορβικό οξύ ως πιλοτικό αναλύτη. Η αύξηση της ηλεκτροκαταλυτικής δραστηριότητας των ηλεκτροδίων eAuNP-SPEs αποδεικνύεται από τη σημαντική μετατόπιση του υπερδυναμικού οξειδώσεως του ασκορβικού οξέος ($E_p = 89$ mV στο ηλεκτρόδιο eAu/Si-SPE) σε σχέση με το μη τροποποιημένο ηλεκτρόδιο SPE ($E_p = 503$ mV) και ένα συμβατικό ηλεκτρόδιο δίσκου χρυσού ($E_p = 358$ mV). Επίσης, παρουσιάζεται ο ταυτόχρονος προσδιορισμός ασκορβικού και ουρικού οξέος σε δείγματα ούρων με βολταμμετρία διαφορικού παλμού.

Το τρίτο κεφάλαιο αναφέρεται στην παραγωγή GNMs με βελτιωμένες ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες με ηλεκτρική εκκένωση μεταξύ ενός μολυβιού (πηγή γραφίτη) και του ηλεκτροδίου SPE σε συνθήκες περιβάλλοντος στα 1.2 kV. Εξετάστηκαν διάφορες εμπορικά διαθέσιμες μύτες μολυβίων διαφόρων βαθμών σκληρότητας. Τα τροποποιημένα με ηλεκτρική εκκένωση GNM-SPEs χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία Raman, SEM, CV και EIS. Λαμβάνοντας ως κριτήριο τη μεγαλύτερη απόκριση στην ηλεκτροχημική αναγωγή της νιτροομάδας του TNT στα -0.3 V σε αποξυγονωμένα διαλύματα, το μολύβι Castell 9000 (2B) επιλέχθηκε ως το καλύτερο. Τα GNM-SPEs παρουσίασαν γραμμική απόκριση σε εύρος συγκεντρώσεων $1-100$ $\mu\text{g L}^{-1}$ TNT, ενώ το LOD βασιζόμενο στο κριτήριο $3\sigma/m$ υπολογίστηκε 0.44 $\mu\text{g L}^{-1}$. Η παρεμποδιστική δράση άλλων νιτροαρωματικών εκρηκτικών και καλυπτικών ενώσεων, οι οποίες χρησιμοποιούνται για να εμποδίσουν τον προσδιορισμό του TNT, εξετάστηκαν εκτενώς. Ο προσδιορισμός του TNT, επίσης, επιτεύχθηκε μετρώντας την οξείδωση των ηλεκτροχημικά παραγόμενων ομάδων υδροξυλαμίνης. Σε αυτόν τον τρόπο προσδιορισμού, η κάθε μέτρηση πραγματοποιήθηκε με ένα καινούργιο ηλεκτρόδιο, το

οποίο παρέμενε στα -0.275 V για 2 min. Με κόστος τον ελάχιστα αυξημένο χρόνο ανάλυσης, ο ανοδικός προσδιορισμός του TNT προσέφερε αυξημένη εκλεκτικότητα, εφαρμογή σε μη αποξυγονωμένα διαλύματα, γραμμική απόκριση σε εύρος συγκεντρώσεων $1-50$ $\mu\text{g L}^{-1}$ TNT και LOD 0.25 $\mu\text{g L}^{-1}$. Τα GNM-SPEs χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς στον προσδιορισμό του TNT σε εμβολιασμένα δείγματα πόσιμου νερού. Η ανάκτηση ήταν $101-108\%$.

Στο τέταρτο κεφάλαιο, αναφέρεται η ανάπτυξη ενός αισθητήρα για τον προσδιορισμό της 8-υδροξυ-2'-δεοξυγουανουσίνης, ενός σημαντικού βιοδείκτη για την οξειδωτική καταστροφή του DNA. Ο αισθητήρας αναπτύχθηκε σε ένα χαμηλού κόστους εκτυπωμένο ηλεκτρόδιο γραφίτη χρησιμοποιώντας για πρώτη φορά μια εξαιρετικά γρήγορη και απλή μέθοδο για την απευθείας τροποποίηση της επιφάνειας των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη με «γραμμική» ηλεκτρική εκκένωση, η οποία επιτρέπει την ομοιόμορφη τροποποίηση ολόκληρης της επιφάνειας του ηλεκτροδίου σε λιγότερο από 20 s. Τα τροποποιημένα με ηλεκτρική εκκένωση SPEs εμφάνισαν γραμμική απόκριση με τη συγκέντρωση της 8-OHdG στην περιοχή $2-50$ nM, ενώ το όριο ανίχνευσης ($3\sigma/m$) υπολογίστηκε 0.35 nM. Οι αισθητήρες παρουσίασαν εξαιρετική εκλεκτικότητα παρουσία 1000 -πλάσιας συγκέντρωσης ντοπαμίνης και ασκορβικού οξέος και 100 -πλάσιας συγκέντρωσης ουρικού οξέος. Λόγω της τεράστιας συγκέντρωσης του ουρικού οξέος στα ούρα ($0.5-5$ mM), οι μελέτες μας επεκτάθηκαν στην καταστροφή του ουρικού οξέος με τη χρήση του ενζύμου ουρικάση, η οποία εξαλείφει την παρεμπόδιση που προκαλείται από το ουρικό οξύ υπό πραγματικές συνθήκες (>1000 φορές περίσσεια). Η μέθοδος εφαρμόστηκε με επιτυχία για τον προσδιορισμό της 8-OHdG σε δείγματα συνθετικών ούρων. Η ανάκτηση της μεθόδου σε συνθετικά δείγματα ούρων ήταν 95% .

SUMMARY

In the first chapter, the preparation of AuNPs through a direct metal-to-substrate electric discharge at ambient conditions at 1.2 kV between the source metal (gold) and low-cost graphite SPEs is presented. Considering that sparked nanoparticles are generated on the basis of an evaporation-condensation process, comparative experiments by using Au and a eutectic Au/Si (97/3 wt%) alloy were conducted. The so-modified sparked AuNP-SPEs and eAuNP-SPEs, respectively, were characterized by scanning electron microscopy, cyclic voltammetry, and electrochemical impedance spectroscopy. Data revealed a 2.4-fold electro active surface of AuNPs in the case of eAuNP-SPE. Compared with the unmodified SPEs, sparked electrodes exhibited two distinct electrode/electrolyte interfaces, characterized by different time-constants. EIS data were successfully modeled to an equivalent electric circuit that considers sparked-induced morphological features of the sensing surface and concomitant alterations of the diffusion process. Both types of sparked electrodes endowed sensitivity to otherwise inactive plain SPEs to the anodic stripping voltammetric detection of arsenic. Compared with AuNP-SPE, eAuNP-SPE exhibited ca. 5-fold sensitivity and offered fast (30 s preconcentration time) measurements, linear response over the concentration range from 0.5 to 12 ppb and a limit of detection ($3\sigma/m$ criterion) of 0.22 ppb. Moreover, eAuNP-SPEs were successfully applied to the determination of arsenic in drinking water. The recovery of the method was 93–107%.

In the second chapter, graphite screen-printed electrodes were modified with AuNPs produced by electric spark discharge between the SPE and a gold-silicon eutectic alloy (eAu/Si) tip electrode, under atmospheric conditions at 1.2 kV using a fully automated procedure. The automation was based on a 3D positioning device, which allowed to precisely adjust the sparking distance and to achieve regular spacing of a predetermined number of sparks across the surface of SPEs by controlling the movement of the eAu/Si tip. Moreover, the effect of voltage-time characteristics of the produced discharges on the morphological and electroanalytical properties of the sparked-modified SPEs was investigated by setting the values of capacitors in the high voltage multiplier cascade, and at the power supply output. Sparked surfaces were extensively characterized by SEM and

various electrochemical techniques, while the electroanalytical utility of eAuNP–SPEs was investigated with ascorbic acid as a pilot analyte. Advanced electrocatalytic activity is documented by an extreme shift of ascorbate oxidation overpotential ($E_p = 89$ mV at eAu/Si–SPE) with respect to both bare SPE ($E_p = 503$ mV) and bulk gold electrode ($E_p = 358$ mV). Simultaneous differential pulse voltammetric sensing of ascorbic and uric acids in human urine is also demonstrated.

The third chapter refers the generation of GNMs with advanced electro catalytic properties through a direct electric discharge process between pencil leads and SPEs at ambient conditions at 1.2 kV. Various commercially available pencil leads of different degrees of hardness were examined. Sparked GNM–SPEs were characterized by Raman spectroscopy, SEM, CV, and EIS. Taking as criterion the highest response to the electro reduction of nitro group of TNT at -0.3 V at deoxygenated solutions, Castell 9000 (2B) pencil was selected as optimum. GNM–SPEs exhibited a linear response over the concentration range 1 – 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ TNT, while the LOD based on the $3\sigma/m$ criterion was calculated 0.44 $\mu\text{g L}^{-1}$. The interference effect of other nitro-aromatic explosives and masking compounds, which are used to hinder the detection of TNT, was extensively investigated. The determination of TNT was also achieved by measuring the oxidation of the electrochemically generated hydroxylamine groups. In this format, each measurement was conducted with a new electrode polarized at -0.275 V for 2 min. At the cost of a slightly increased time of analysis, the anodic determination of TNT offered increased selectivity, applicability in non-deoxygenated solutions, linear response over the concentration range 1 – 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ TNT and a LOD of 0.25 $\mu\text{g L}^{-1}$. GNM–SPEs were successfully applied to the determination of TNT in spiked drinking water samples. Recovery was 101 – 108 %.

In the fourth chapter, the development of an advanced sensor for 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine, an important biomarker for DNA oxidative damage, is mentioned. The sensor was developed on a low-cost graphite screen-printed electrode by employing for the first time, an extremely fast SPE-to-graphite “linear” mode sparking process that enables the uniform modification of the whole electrode surface in less than 20 s. Graphite-sparked SPEs exhibited a linear relationship with the concentration of 8-OHdG over the range 2 – 50 nM, while the limit of detection ($3\sigma/m$) was calculated 0.35

nM. The sensors showed a notable resistance to interference by 1000-fold excess of dopamine and ascorbic acid, and 100-fold excess of uric acid. A simple treatment of the samples, based on uricase, that eliminates the interference caused by uric acid under real-world conditions (>1000-fold excess) was optimized and proposed. The method was successfully applied to the determination of 8-OHdG in synthetic urine samples. Recovery was 95%.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

Από την ερευνητική δουλειά που περιέχεται στην παρούσα διατριβή προέκυψαν τέσσερις δημοσιεύσεις σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά και πέντε ανακοινώσεις (τέσσερις αναρτημένες παρουσιάσεις και μια προφορική παρουσίαση από την κ. Μ. Τραχιώτη) σε διεθνή επιστημονικά συνέδρια:

Maria G. Trachioti, Alexandros E. Karantzalis, Jan Hrbac, Mamas I. Prodromidis*, *Low-cost screen-printed sensors on-demand: Instantly prepared sparked gold nanoparticles from eutectic Au/Si alloy for the determination of arsenic at the sub-ppb level*, **Sensors and Actuators B: Chemical** 281 (2019) 273–280.

Maria G. Trachioti, Eleni I. Tzianni, Daniel Riman, Jana Jurmanova, Mamas I. Prodromidis*, Jan Hrbac*, *Extended coverage of screen-printed graphite electrodes by spark discharge produced gold nanoparticles with a 3D positioning device. Assessment of sparking voltage-time characteristics to develop sensors with advanced electrocatalytic properties*, **Electrochimica Acta** 304 (2019) 292–300.

Maria G. Trachioti, Dusan Hemzal, Jan Hrbac, Mamas I. Prodromidis*, *Generation of graphite nanomaterials from pencil leads with the aid of a 3D positioning sparking device: Application to the voltammetric determination of nitroaromatic explosives*, **Sensors and Actuators B: Chemical** 310 (2020) 127871.

Maria G. Trachioti, Jan Hrbac, Mamas I. Prodromidis*, *Determination of 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine in urine with "linear" mode sparked graphite screen-printed electrodes*, **Electrochimica Acta** 399 (2021) 139371.

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

Maria G. Trachioti, Alexandros E. Karantzalis, Jan Hrbac, Mamas I. Prodromidis, *Low-cost semi disposable “green” sensors on-demand: instantly prepared sparked gold nanoparticles from eutectic Au/Si alloy with the aid of a 3D printer for the determination of arsenic at the sub-ppb level*, 17th International Conference on Electroanalysis (ESEAC 2018), 3rd – 7th June 2018, Rhodes, Greece. Αναρτημένη ανακοίνωση.

Jan Hrbac, Maria G. Trachioti, Eleni Tzianni, Daniel Riman, Mamas I. Prodromidis, *Electrode modification by spark discharge produced gold nanoparticles: technical details and application for ascorbate sensing*, 17th International Conference on Electroanalysis (ESEAC 2018), 3rd – 7th June 2018, Rhodes, Greece. Αναρτημένη ανακοίνωση.

Maria G. Trachioti, Jan Hrbac, Dusan Hemzal, Mamas I. Prodromidis, *Low-cost “green” sensors based on graphite nanomaterials prepared from pencil leads with the aid of a 3D positioning sparking device for the sensitive detection of nitroaromatic explosives*, Pittcon Conference and Expo, 16th – 21st March 2019, Chicago, USA. Αναρτημένη ανακοίνωση.

M. G. Trachioti, J. Hrbac, D. Hemzal, M. I. Prodromidis, *Low-cost “green” sensors based on graphite nanomaterials prepared from pencil leads with the aid of a 3D positioning sparking device for the sensitive detection of nitroaromatic explosives*, 11th International Conference on Instrumental Methods of Analysis (IMA 2019), 22nd – 25th September 2019, Ioannina, Greece. Προφορική παρουσίαση.

M. Trachioti, A. Papavasileiou, J. Hrbac, M. Prodromidis, *3D-Sparking Head Aided Screen-Printed Electrode-to-Graphite Pencil In-situ Tailoring of Sensing Surface with Graphitic Nanomaterials: Application to the Determination of Guanine and Adenine in Saliva and of 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine in Urine*, Sensors 2021, 20th – 22nd October 2021, Milan, Italy. Αναρτημένη ανακοίνωση.