



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Χριστίνα Σιούτα

Χημικός

**«ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΧΡΥΣΟΥ ΣΕ
ΧΙΤΟΖΑΝΗ ΑΠΟ ΣΤΕΡΕΟ ΟΞΙΚΟ ΧΡΥΣΟ ΣΕ
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΔΩΜΑΤΙΟΥ. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΗΝ
ΗΛΕΚΤΡΟΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ»**



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2025

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων με επιβλέποντα τον Καθηγητή του Τμήματος Χημείας κ. Μάμα Προδρομίδα κατά το χρονικό διάστημα Οκτώβριος 2023–Οκτώβριος 2025.

Η διπλωματική εργασία απαρτίζεται από δύο μέρη, το Θεωρητικό και το Πειραματικό.

Στο Θεωρητικό μέρος γίνεται μια σύντομη περιγραφή του θεωρητικού υποβάθρου των ηλεκτροχημικών αισθητήρων, της τεχνικής εκτύπωσης μέσω πλέγματος που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη, αλλά και σύγχρονες τεχνολογίες, οι οποίες αφορούν την παραγωγή φορητών αισθητήρων για χρήση τους σε αρκετά πεδία έρευνας. Στο πειραματικό μέρος περιγράφεται η μέθοδος παραγωγής των νανοσωματιδίων χρυσού, ο χαρακτηρισμός τους, η τροποποίηση των ηλεκτροδίων γραφίτη και η αναλυτική χρησιμότητα των τελικών αισθητήρων στο προσδιορισμό του εξασθενούς χρωμίου στο πόσιμο νερό.

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 έρευνάς 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 διπλωματικής εργασίας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής, τον Καθηγητή κ. Κ. Σταλικά και τον Καθηγητή κ. Β. Σακκά, για τις εύστοχες παρατηρήσεις τους.

Από τα βάθη της καρδιάς μου θέλω να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τους φίλους και συναδέλφους μου στο εργαστήριο, Μαρία Τσιρογιάννη, Θεοδόση Γιούση, Θεοδώρα Ροδίφτη, Νικόλαο Τσιούμα και Ηλία Τσόκο 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 ερευνών μας.

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

Χριστίνα Σιούτα

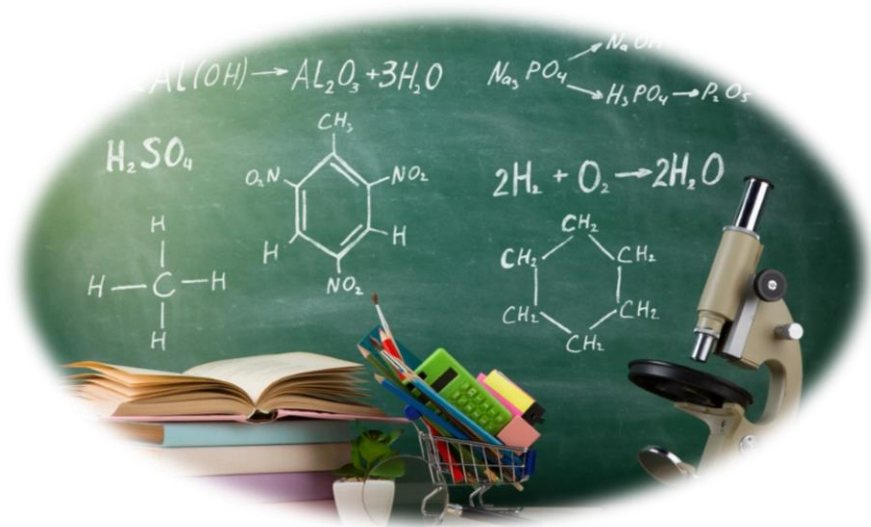
Ιωάννινα, Οκτώβρης 2025

Περιεχόμενα

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
1.1 Εισαγωγή στις ηλεκτροχημικές τεχνικές	3
1.2 Αντικατάσταση των κλασσικών ηλεκτροδίων από εκτυπωμένα ηλεκτρόδια με μεταξοτυπία (Screen Printed Electrodes).....	4
1.3 Κατασκευή εκτυπωμένων ηλεκτροδίων	6
1.4 Ανάπτυξη φορητών αισθητήρων–Αντικατάσταση των κλασσικών ποτενσιοστατών από φορητούς.....	9
1.5 Εφαρμογή των φορητών αισθητήρων σε περιβαλλοντικούς ελέγχους.....	11
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	15
2.1 Σκοπός της έρευνας.....	17
2.2 Εισαγωγή	17
2.3 Πειραματικό μέρος.....	23
2.3.1 Αντιδραστήρια – διαλύματα.....	23
2.3.2 Οργανολογία	24
2.3.3 Κατασκευή εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη	25
2.3.4 Τροποποίηση των SPEs	26
2.3.5 Πειραματική πορεία	26
3. Αποτελέσματα και συζήτηση	27
3.1 Σύνθεση κολλοειδών νανοσωματιδίων χρυσού σε χιτοζάνη. Μελέτη της συγκέντρωσης του πολυμερούς και του χρόνου ανάμειξης.....	27
3.2 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός ηλεκτροδίων	33
3.3 Μορφολογικός χαρακτηρισμός της επιφάνειας των ηλεκτροδίων	35
3.4 Βελτιστοποίηση πειραματικών συνθηκών.....	37
3.4.1 Επιλογή του παράθυρου δυναμικού στις μετρήσεις διαφορικής παλμικής βολταμμετρίας	37
3.4.2 Επιλογή ηλεκτρολύτη	39
3.4.3 Επιλογή του χρόνου προσυγκέντρωσης.....	39
3.5. Αναλυτική συμπεριφορά.....	41
3.5.1. Επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα.....	41
3.5.2. Παρεμποδιστική δράση διαφόρων ιόντων	42
3.5.3. Σταθερότητα αποθήκευσης	44
3.5.4. Καμπύλη αναφοράς	44
3.5.5. Εφαρμογή της μεθόδου σε πραγματικά δείγματα	46

4. Συμπεράσματα.....	49
Βιβλιογραφία	51
Περίληψη	63
Abstract	65

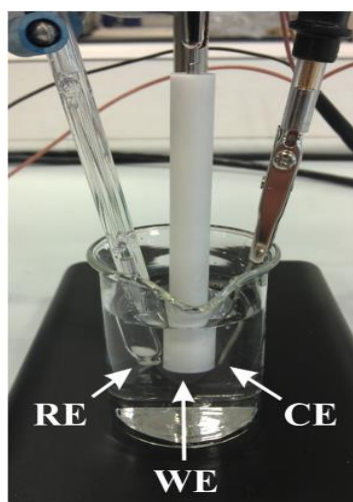
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



1.1 Εισαγωγή στις ηλεκτροχημικές τεχνικές

Τα τελευταία χρόνια, το ενδιαφέρον των ερευνητών στην αναλυτική χημεία έχει στραφεί στην ανάπτυξη ηλεκτροχημικών αισθητήρων και τη χρήση αυτών σε διάφορους τομείς, όπως στη χημεία περιβάλλοντος, στη χημεία τροφίμων και στην κλινική χημεία [1,2]. Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες χάρη στην υψηλή τους ευαισθησία, τη γρήγορη ανάλυση, το χαμηλό τους κόστος, την εκλεκτικότητά τους, τη φορητότητα και την ικανότητα ανάλυσης σε πραγματικό χρόνο, αναδεικνύονται ως ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για την αντιμετώπιση των σημαντικότερων προκλήσεων της αναλυτικής χημείας [3,4].

Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες αποτελούνται από τρία διακριτά στοιχεία: το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode), το ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode) και το αντισταθμιστικό ηλεκτρόδιο (counter electrode). Το ηλεκτρόδιο εργασίας κατέχει το σημαντικότερο ρόλο από τα υπόλοιπα ηλεκτρόδια στον αισθητήρα επειδή στην επιφάνειά του επιτελείται η ηλεκτροχημική αντίδραση ενδιαφέροντος. Από την άλλη πλευρά, το ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται για την παροχή μιας σταθερής ηλεκτρικής τάσης, προκειμένου να μπορεί να μετρηθεί και να ρυθμιστεί η μεταβολή του δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας, ενώ το αντισταθμιστικό ηλεκτρόδιο προσφέρει το καταληκτικό μονοπάτι για τη ροή των ηλεκτρονίων που προέκυψαν από την ηλεκτροχημική αντίδραση [Σχήμα 1] [4].



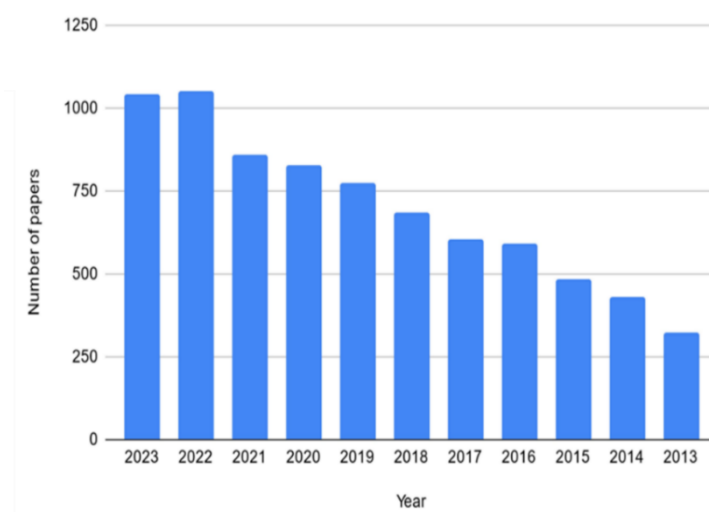
Σχήμα 1. Φωτογραφία ηλεκτροχημικής κυψελίδας τριών ηλεκτροδίων [5].

Η απόκριση μιας ηλεκτροχημικής μεθόδου σχετίζεται άμεσα με το υλικό του ηλεκτροδίου εργασίας. Για πολλά χρόνια, ως καταλληλότερο ηλεκτρόδιο εργασίας θεωρούνταν το ηλεκτρόδιο κρεμάμενης σταγόνας υδραργύρου, χάρη στην αναπαραγωγή, ανανεώσιμη και λεία επιφάνειά του, στην ικανότητα σχηματισμού αμαλγαμάτων του με πολλά μέταλλα, στην υψηλή του ευαισθησία και το υψηλό υπερδυναμικό υδρογόνου που προσφέρει [6,7].

Βέβαια παρά την εξαιρετική του απόδοση, σταδιακά αντικαταστάθηκε από άλλα ηλεκτρόδια εργασίας, βασισμένα σε λιγότερο τοξικά μέταλλα. Παραδείγματα τέτοιων ηλεκτροδίων αποτελούν τα ηλεκτρόδια λευκόχρυσου (Pt) και χρυσού (Au), τα οποία παρέχουν ευρύ παράθυρο δυναμικού και υψηλή ταχύτητα μεταφοράς ηλεκτρονίων λόγω της υψηλής αγωγιμότητάς τους. Άλλα υλικά ηλεκτροδίων που επίσης χρησιμοποιήθηκαν σε μικρότερο βαθμό, εξαιτίας της περιορισμένης σταθερότητάς τους, είναι ο χαλκός (Cu), το νικέλιο (Ni) και ο άργυρος (Ag) [8].

1.2 Αντικατάσταση των κλασσικών ηλεκτροδίων από εκτυπωμένα ηλεκτρόδια με μεταξοτυπία (Screen Printed Electrodes)

Παρά την ανακάλυψη νέων εναλλακτικών ηλεκτροδίων προς αντικατάσταση του τοξικού ηλεκτροδίου υδραργύρου, το ενδιαφέρον των επιστημόνων εστιάστηκε στην εξάλειψη των ογκωδών διατάξεων των κλασσικών ηλεκτροδίων και τη δημιουργία νέων μικρότερων, ευκολότερων προς χρήση. Τον σκοπό αυτόν εξυπηρέτησε η τεχνολογία μικροκατασκευής με μεταξοτυπία, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή μεγάλου αριθμού ηλεκτροδίων ή ολοκληρωμένων ηλεκτροχημικών κυψελίδων (επίπεδες διατάξεις τριών ηλεκτροδίων) με χαμηλό κόστος, μικρό μέγεθος και μεγάλη επαναληψιμότητα [3,6]. Τα εκτυπωμένα με τεχνικές μεταξοτυπίας ηλεκτρόδια (Screen Printed Electrodes—SPE) δημιουργήθηκαν για πρώτη φορά το 1990 και από τότε χρησιμοποιούνται έντονα στην ανάπτυξη αναλυτικών μεθόδων στη χημεία περιβάλλοντος, στη χημεία τροφίμων και στην κλινική χημεία (**Σχήμα 2**) [5].



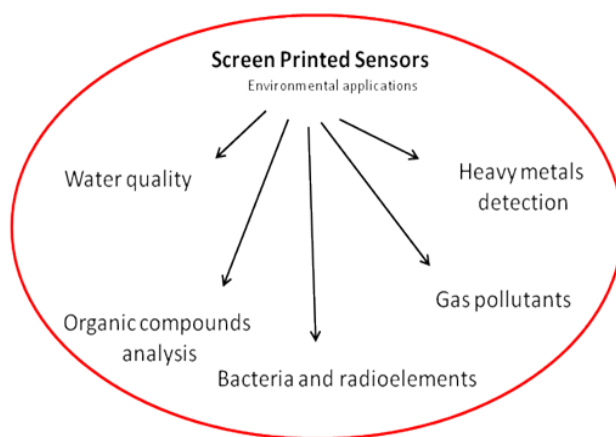
Σχήμα 2. Αριθμός δημοσιεύσεων που σχετίζονται με τη χρήση εκτυπωμένων ηλεκτροδίων [5].

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων ή ηλεκτροχημικών κυψελίδων παρουσιάζονται παρακάτω [5]:

- **Χαμηλό κόστος και απλή διαδικασία κατασκευής:** Η τεχνολογία μικροκατασκευής με μεταξοτυπία αποτελεί μία απλή διαδικασία μαζικής παραγωγής εκτυπωμένων ηλεκτροδίων ή ηλεκτροχημικών κυψελίδων με χαμηλό κόστος και υψηλή αναπαραγωγιμότητα.
- **Απορριπτόμενα:** Λόγω του χαμηλού τους κόστους μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως αισθητήρες μιας χρήσης.
- **Ευελιξία στην επιλογή του υλικού:** Μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα υλικά για την κατασκευή τους (άνθρακας, μέταλλα, οξείδια μετάλλων) ανάλογα με τις ανάγκες της ανάλυσης.
- **Μικροί όγκοι δειγμάτων:** Στη μορφή των ηλεκτροχημικών κυψελίδων απαιτούν μικρού όγκους δείγματος, τυπικά 20–40 μL , και σε ορισμένες περιπτώσεις $<10 \mu\text{L}$.
- **Συμβατότητα:** Τα εκτυπωμένα ηλεκτρόδια είναι συμβατά με ένα πλήθος αναλυτικών τεχνικών, όπως η βολταμετρία, η αμπερομετρία, η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης, ή ηλεκτροχημικά παραγόμενη χημειοφωταύγεια κ.λπ. [5].
- **Φορητότητα:** Αποτελούν διατάξεις μικρού όγκου, οι οποίες εύκολα μεταφέρονται στο σημείο ανάλυσης [5].

Επίσης, τα εκτυπωμένα ηλεκτρόδια μπορούν να τροποποιηθούν με διαφορετικά μελάνια, ανάλογα με τις ανάγκες της ανάλυσης. Τέτοια μελάνια διατίθενται στο εμπόριο για την τροποποίηση, τόσο του ηλεκτροδίου εργασίας, όσο και του αντισταθμιστικού ηλεκτροδίου και του ηλεκτροδίου αναφοράς [3]. Τα μελάνια αυτά περιέχουν ένα πολυμερικό συνδετικό υλικό, πρόσθετα σωματίδια για την επίτευξη βελτιωμένης διασποράς και προσρόφησης των ουσιών στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, καταλύτες για την επιτάχυνση της ηλεκτροχημικής αντίδρασης ανάλυσης, κ.α [1,3].

Η ευελιξία στην τροποποίηση των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων έχει συνεισφέρει σημαντικά στην επέκταση της χρήσης τους. Ως εκ τούτου, μέχρι σήμερα έχουν αναπτυχθεί διάφοροι χημικοί και ενζυμικοί αισθητήρες, ανοσοαισθητήρες κ.α. για την ανίχνευση και τον προσδιορισμό διαφόρων αναλυτών σε περιβαλλοντικές μελέτες (Σχήμα 3), σε τρόφιμα, στην κλινική ανάλυση, την κατασκευή μπαταριών, ηλιακών κυψελών κ.α [2,6].



Σχήμα 3. Εφαρμογή εκτυπωμένων αισθητήρων στην χημεία περιβάλλοντος [3].

1.3 Κατασκευή εκτυπωμένων ηλεκτροδίων

Η διαδικασία κατασκευής των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων είναι απλή, εξαιρετικά αναπαραγώγιμη, ταχύτατη και επιτυγχάνει την παραγωγή μεγάλου αριθμού ηλεκτροδίων με χαμηλό κόστος [1]. Αυτή περιλαμβάνει αρχικά την επιλογή της

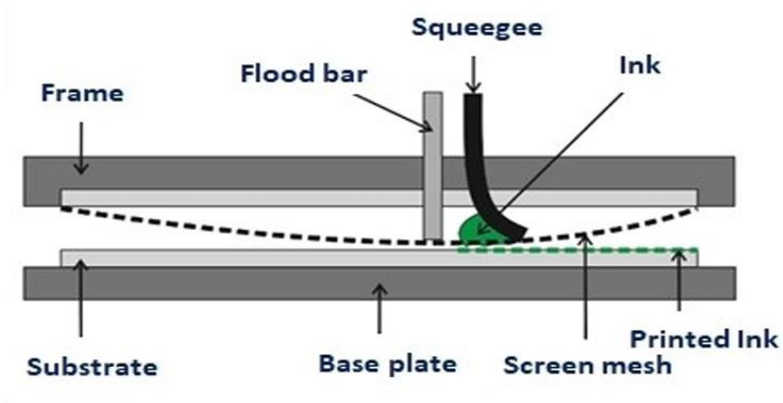
επιθυμητής γεωμετρίας και του μεγέθους των ηλεκτροδίων και τον σχεδιασμό του πλέγματος με το οποίο αυτά θα εκτυπωθούν πάνω στο υπόστρωμα. Ύστερα, επιλέγεται το κατάλληλο αγώγιμο ή μονωτικό μελάνι το οποίο θα χρησιμοποιηθεί για την εκτύπωση των ηλεκτροδίων και το υλικό του υποστρώματος στο οποίο θα εναποτεθεί το μελάνι εκτύπωσης [5]. Μετά την εκτύπωση ακολουθεί θερμική επεξεργασία με IR ακτινοβολία ή θερμό αέρα προκειμένου το μελάνι να στερεοποιηθεί και να αποκτήσει τις επιθυμητές ιδιότητες [9].

Το υπόστρωμα είναι χημικά αδρανές και μπορεί να είναι πλαστικό, κεραμικό, κατασκευασμένο από ύφασμα, γυαλί ή δέρμα [3,5]. Το άνοιγμα του πλέγματος πρέπει να είναι τουλάχιστον τρεις φορές μεγαλύτερο από το μέγεθος των σωματιδίων του μελανιού, έτσι ώστε να διασφαλιστεί ότι η ποσότητα του μελανιού μπορεί να μεταφερθεί ομοιόμορφα στο υπόστρωμα [5,9].

Τα μελάνια που χρησιμοποιούνται είναι θιξοτροπικά παχύρευστα υλικά, υλικά δηλαδή που διαθέτουν υψηλό ιξώδες, το οποίο μειώνεται όταν ασκηθεί η κατάλληλη πίεση [1,5,9]. Το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο μελάνι εκτύπωσης είναι το μελάνι γραφίτη, και ακολουθούν τα μελάνια αργύρου και χρυσού [9]. Από τα τρία αυτά είδη μελανιών ωστόσο, το μελάνι γραφίτη προτιμάται συγκριτικά με τα μελάνια αργύρου και χρυσού, καθώς προσφέρει χαμηλό κόστος, είναι χημικά αδρανές, υφίσταται εύκολα χημικές τροποποιήσεις, ενώ ταυτόχρονα παρέχει χαμηλά ρεύματα υποβάθρου και μεγάλα εύρη δυναμικού [1,9].

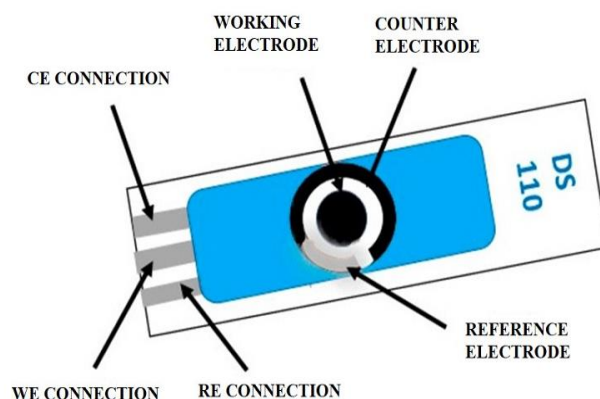
Τα μελάνια εκτύπωσης εμφανίζουν πολλές διακριτές ιδιότητες, τα οποία τα καθιστούν ιδανικά υλικά για χρήση τους στην εκτύπωση ηλεκτροδίων. Ωστόσο, πολλές φορές απαιτείται η τροποποίησή τους για την ενίσχυση, τόσο της ηλεκτροανλυτικής συμπεριφοράς του ηλεκτροδίου, όσο και της προσρόφησης του αναλύτη στην επιφάνειά του [1,9]. Έτσι, πολλές φορές το μελάνι εκτύπωσης τροποποιείται με διάφορα συστατικά, όπως μέταλλα ή οξειδία των μετάλλων, πολυμερή, πλαστικοποιητές, ένζυμα, διαλύτες, ιοντοανταλλάκτες κ.λπ. [9].

Η εκτύπωση επιτυγχάνεται με τη μεταφορά και τη διείσδυση του μελανιού μέσω του πλέγματος πάνω στο υπόστρωμα με την πίεση που ασκεί το σάρωθρο του εκτυπωτή στο μελάνι. Η διαδικασία αυτή αποτυπώνεται αναλυτικά στο **Σχήμα 4**.



Σχήμα 4. Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας εκτύπωσης του μελανιού πάνω στο υπόστρωμα [5].

Η εκτύπωση μιας ολοκληρωμένης κυψελίδας τριών ηλεκτροδίων περιλαμβάνει τυπικά 3 στρώσεις διαφορετικών μελανιών που εκτυπώνονται διαδοχικά στο ίδιο υπόστρωμα. Η πρώτη στρώση αποτελείται από ένα αγώγιμο μελάνι (συνχότερα αργύρου) για την ελεύθερη διέλευση των ηλεκτρονίων στο όργανο μέτρησης και την κατασκευή του ηλεκτροδίου αναφοράς. Η δεύτερη στρώση αποτελείται από μελάνι γραφίτη για την κατασκευή του ηλεκτροδίου εργασίας και του αντισταθμιστικού ηλεκτροδίου. Η τελευταία στρώση περιλαμβάνει τη χρήση ενός μονωτικού υλικού για την κάλυψη της επιφάνειας που δεν πρέπει να έρθει σε επαφή με το διάλυμα μέτρησης και την οριοθέτηση του χώρου εισαγωγής του δείγματος. Μια τυπική εκτυπωμένη ηλεκτροχημική κυψελίδα φαίνεται στο **Σχήμα 5**.



Σχήμα 5. Σχηματική αναπαράσταση ενός εκτυπωμένου αισθητήρα τριών ηλεκτροδίων. WE-Ηλεκτρόδιο εργασίας, RE-Ηλεκτρόδιο αναφοράς, CE-Αντισταθμιστικό ηλεκτρόδιο [1].

1.4 Ανάπτυξη φορητών αισθητήρων–Αντικατάσταση των κλασσικών ποτενσιοστατών από φορητούς

Επόμενο βήμα στην ανάπτυξη των φορητών αισθητήρων αποτέλεσε ο συνδυασμός των εκτυπωμένων ηλεκτροχημικών κυψελίδων με φορητούς ποτενσιοστάτες, δημιουργώντας έτσι τις προϋποθέσεις για την πραγματοποίηση της ηλεκτροχημικής ανάλυσης στο πεδίο έρευνας. Ο ποτενσιοστάτης συνδέεται με τον αισθητήρα των τριών ηλεκτροδίων, προκειμένου να καταστεί δυνατός ο συνεχής έλεγχος των ηλεκτροανλυτικών παραμέτρων του πειράματος (ηλεκτρικό ρεύμα, τάση, αντίσταση κτλ.) [4,8].

Τα βασικά ηλεκτρονικά εξαρτήματα που απαιτούνται για την παραγωγή των φορητών αισθητήρων είναι πολλά. Ωστόσο, τόσο οι εξελίξεις στις τεχνικές κατασκευής και την ενεργειακή απόδοση των ηλεκτρονικών, όσο και η ευρύτατη, σημαντικότερη χρήση των tablet και smartphone στην καθημερινότητα, έχουν συνδράμει στη δυναμική ανάπτυξη σύγχρονων, φορητών ποτενσιοστατών, των οποίων η ενσωμάτωση σε αισθητήρες υπόσχεται χαμηλότερο κόστος και ικανότητα εύκολης μεταφοράς του συστήματος, σε σχέση με τους παραδοσιακούς ογκώδεις ποτενσιοστάτες [8,10]. Το τελευταίο αποτελεί μια σημαντικότερη πρόκληση στο πεδίο της έρευνας, καθώς η σύνδεση των φορητών ποτενσιοστατών με tablets και smartphones, επιτρέπει τον ασύρματο έλεγχο του συστήματος ανάλυσης, παρέχοντας τη δυνατότητα ρύθμισης όλων των πειραματικών διαδικασιών που σχετίζονται με την ηλεκτροχημική ανάλυση, σε πραγματικό χρόνο και σε απομακρυσμένα μέρη [10].

Αυτοί οι μικροϋπολογιστές συγκεντρώνουν τα αποτελέσματα κάθε ηλεκτροχημικής ανάλυσης, και τα παρουσιάζουν σε πραγματικό χρόνο στην οθόνη των tablet και των smartphone για περαιτέρω επεξεργασία. Μια τέτοια συνθήκη είναι ιδιαίτερος ευνοϊκή για περιπτώσεις απομακρυσμένων περιοχών, όπου η πρόσβαση του αναλυτή στον χώρο όπου διενεργείται η ηλεκτροχημική ανάλυση είναι δύσκολη [10]. Στο **Σχήμα 6** απεικονίζεται ένας φορητός ποτενσιοστάτης, ο οποίος φέρει υποδοχή για τη σύνδεσή του με φορητό αισθητήρα.



Σχήμα 6. Φορητός ποτενσιοστάτης με υποδοχή για τον εκτυπωμένο αισθητήρα [6].

Στο **Σχήμα 7** παρουσιάζεται ένας φορητός ποτενσιοστάτης, ο οποίος σε αυτή την περίπτωση συνδέεται με την αντίστοιχη συσκευή tablet ή smartphone μέσω bluetooth, και χρησιμοποιείται στις περιπτώσεις όπου οι αποστάσεις του ποτενσιοστάτη και του χρήστη της συσκευής tablet ή smartphone είναι σχετικά μικρές. Έτσι, πραγματοποιείται αυτόματα η αποστολή αρχείων στην προσωπική συσκευή και ύστερα μεταφέρονται σε εφαρμογή αναγνώρισης δεδομένων, όπως η εφαρμογή BluChem που παρουσιάζεται στο **Σχήμα 7** [10].



Σχήμα 7. Απεικόνιση της βασικής αρχιτεκτονικής ενός φορητού ποτενσιοστάτη, ο οποίος συνδέεται μέσω Bluetooth με συσκευή tablet ή smartphone για την άμεση καταγραφή των αποτελεσμάτων της ανάλυσης [10].

1.5 Εφαρμογή των φορητών αισθητήρων σε περιβαλλοντικούς ελέγχους

Η ρύπανση του περιβάλλοντος αποτελεί ένα παγκόσμιο πρόβλημα το οποίο επηρεάζει τόσο τις αναπτυσσόμενες όσο και τις αναπτυγμένες χώρες. Ιδιαίτερη προσοχή έχει δοθεί στη ρύπανση των υδάτων από βαρέα μέταλλα. Η παρουσία βαρέων μετάλλων (μεταλλοϊόντων) στα υδάτινα συστήματα οφείλεται σε φυσικές διεργασίες αλλά κυρίως σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες ως αποτέλεσμα της ταχείας εκβιομηχανιοποίησης [6].

Η συνεχής παρακολούθηση της συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στα υδάτινα συστήματα έχει καταστεί προτεραιότητα στο πλαίσιο των διεθνών νομοθεσιών, εξαιτίας της αυξημένης επικινδυνότητας και τοξικότητας που εμφανίζουν, όταν ξεπεράσουν συγκεκριμένα όρια. Συνήθως, οι ποσότητες των βαρέων μετάλλων σε διάφορα δείγματα προσδιορίζονται με τη χρήση φασματοφωτομετρικών και χρωματογραφικών τεχνικών ανάλυσης. Επιπλέον, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν και οι ηλεκτροχημικές τεχνικές, κυρίως λόγω της φορητότητας τους, της ευκολίας στη χρήση τους και του χαμηλού κόστους που απαιτούν σε εξοπλισμό και αναλώσιμα [6].

Παραδοσιακά, ο ηλεκτροχημικός προσδιορισμός βαρέων μεταλλοϊόντων γινόταν με ηλεκτρόδια κρεμάμενης σταγόνας υδραργύρου σε συνδυασμό με διάφορες βολταμμετρικές τεχνικές. Παρόλα αυτά, λόγω της τοξικότητας του υδραργύρου και του μεγέθους των συμβατικών ηλεκτροχημικών διατάξεων, σύγχρονες έρευνες έχουν επικεντρωθεί στην ανάπτυξη εκτυπωμένων αισθητήρων και στην εφαρμογή τους στον ηλεκτροχημικό προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων [6,11].

Τα μεταλλικά νανοσωματίδια έχουν προτιμηθεί για την τροποποίηση των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων, έναντι των άλλων νανοϋλικών, τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί έως τώρα. Η τροποποίηση των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων με μεταλλικά νανοσωματίδια αποσκοπεί κυρίως στην αύξηση της εκλεκτικότητας και της ευαισθησίας των αισθητήρων [11].

Από όλα τα μεταλλικά νανοσωματίδια που έχουν αναφερθεί έως τώρα για την τροποποίηση των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων, τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα για τον προσδιορισμό βαρέων μετάλλων είναι τα νανοσωματίδια χρυσού, τα νανοσωματίδια

αργύρου και τα νανοσωματίδια βισμούθιου [11]. Στον **Πίνακα 1**, επισημαίνονται έρευνες βασισμένες στη χρήση εκτυπωμένων ηλεκτροχημικών αισθητήρων, τροποποιημένων με μεταλλικά νανοσωματίδια, για τον προσδιορισμό βαρέων μετάλλων σε δείγματα νερού.

Πίνακας 1. Παραδείγματα εκτυπωμένων ηλεκτροχημικών αισθητήρων, τροποποιημένων με μεταλλικά νανοσωματίδια για τον προσδιορισμό βαρέων μετάλλων [11].

Nanomaterials	Modification method	Method	Analyte	Linear range	LOD	Sample
AuNPs	Electrodeposition	LSV	Cr(VI)	20.0–200.0 $\mu\text{g L}^{-1}$	5.4 $\mu\text{g L}^{-1}$	River water
AuNPs-urease	Electrodeposition	/	Hg(II)	6.0–60.0 nM	56.0 nM	Human plasma
AuNPs	Electrodeposition	SWASV	Pb(II)	10.0–100.0 $\mu\text{g L}^{-1}$	2.1 ng L^{-1}	Tap water
			Cu(II)	10.0–150.0 $\mu\text{g L}^{-1}$	1.4 ng L^{-1}	
AuNPs	Drop-casting	LSASV	Pb(II)	0.4–20.0 mg L^{-1}	82.0 $\mu\text{g L}^{-1}$	River water, tap water
AuNPs	Electrodeposition	SWASV	Pb(II)	2.0–500.0 $\mu\text{g L}^{-1}$	4.4 $\mu\text{g L}^{-1}$	Sea water
AuNF	Sputtering	SWASV	Hg(II)	1.2–8.0 $\mu\text{g L}^{-1}$	0.8 $\mu\text{g L}^{-1}$	Unpolluted water, human hair, urine, wastewater.
				16.0–280.0 $\mu\text{g L}^{-1}$		
AuNPs	Electrodeposition	DPASV	Zn(II)	1.0–150.0 $\mu\text{g L}^{-1}$	55.0 ng L^{-1}	Lake water
			Pb(II)		27.0 ng L^{-1}	
			Cu(II)		28.0 ng L^{-1}	
AuNPs	Electrodeposition	SWASV	Pb(II)	20.0–200.0 $\mu\text{g L}^{-1}$	2.2 $\mu\text{g L}^{-1}$	/
			Cu(II)	20.0–300.0 $\mu\text{g L}^{-1}$	1.6 $\mu\text{g L}^{-1}$	
AuNPs	Electrodeposition		V	1.8–15.0 μM	3.9 μM	Tap water
AuNPs	Electrodeposition	DPASV	Cd(II)	8.4–500.0 mg L^{-1}	2.6 $\mu\text{g L}^{-1}$	River water, tap water
AuNPs	Electrodeposition	DPV	Cr(VI)	0.4–30.0 μM	0.4 μM	Tap water, sea water
AgNPs	Electrodeposition	DPV	Cr(VI)	0.5–38.0 μM	0.85 μM	Tap water, sea water
AgNPs	Electrodeposition	DPASV	Sb(III)	99.0–909.0 nM	0.68 nM	Sea water
AgNPs	Added in carbon ink	Potentiometry	Th(IV)	6.3–1.0 $\times 10^8$ nM	6.3 nM	/
Ag nanoseeds	Drop-casting	ASV	Pb(II)	6.6–53.5 $\mu\text{g L}^{-1}$	1.98 $\mu\text{g L}^{-1}$	Groundwater
			Cu(II)	10.0–77.0 $\mu\text{g L}^{-1}$	2.99 $\mu\text{g L}^{-1}$	
			Pb(II)	7.8–53.5 $\mu\text{g L}^{-1}$	2.35 $\mu\text{g L}^{-1}$	Groundwater
			Cu(II)	8.3–100.7 $\mu\text{g L}^{-1}$	2.49 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Ag@AuNPs	Drop-casting	SWV	Hg(II)	0.01–0.16 nM	6.0 pM	River water, tap water
BiNPs	Drop-casting	SWASV	Zn(II)	1.0–60.0 $\mu\text{g L}^{-1}$	0.05 $\mu\text{g L}^{-1}$	/
			Cd(II)		0.09 $\mu\text{g L}^{-1}$	
			Pb(II)		0.16 $\mu\text{g L}^{-1}$	
BiNPs	Drop-casting	SWASV	Pb(II)	10.0–100.0 $\mu\text{g L}^{-1}$	2.0 $\mu\text{g L}^{-1}$	Artificial sea water
			Cd(II)		5.0 $\mu\text{g L}^{-1}$	
BiNPs	Drop-casting	LSV	Zn(II)	/	0.38 $\mu\text{g L}^{-1}$	/
			Cd(II)		0.40 $\mu\text{g L}^{-1}$	
			Pb(II)		0.55 $\mu\text{g L}^{-1}$	
BiNPs	Electrodeposition	SWASV	Zn(II)	77.0–231.0 nM	8.0 nM	/
			Cd(II)	44.0–134.0 nM	4.0 nM	
			Pb(II)	24.0–72.0 nM	2.0 nM	
BiNPs	Drop-casting	SWASV	Zn(II)	/	2.6 $\mu\text{g L}^{-1}$	Tap water
			Cd(II)		1.3 $\mu\text{g L}^{-1}$	
			Pb(II)		0.9 $\mu\text{g L}^{-1}$	
MWCNTs-CHIT/Hg nano-droplets	Electrodeposition	SWASV	Cd(II)	/	12.0 nM	River water
			Pb(II)		23.0 nM	
			Cu(II)		12.0 nM	
PtNPs	Electrodeposition	CV	As(III)	0.16–1.3 μM	0.077 μM	Tap water
SnNPs	Sparkling deposition	SWASV	Cd(II)	1.0–30.0 $\mu\text{g L}^{-1}$	0.5 $\mu\text{g L}^{-1}$	Tap water, bottled water
			Zn(II)		0.3 $\mu\text{g L}^{-1}$	

Εκτός από τα μεταλλικά νανοσωματίδια, σε σημαντικό βαθμό χρησιμοποιήθηκαν και νανοσωματίδια βασισμένα σε μεταλλικά οξείδια, όπως το οξείδιο του σιδήρου (Fe_3O_4), το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), το οξείδιο του βισμούθιου (Bi_2O_3), το οξείδιο του χρωμίου (Cr_2O_3), και το οξείδιο του χαλκού (CuO) [11]. Στον **Πίνακα 2** αναφέρονται τα οξείδια μετάλλων που επισημάνθηκαν παραπάνω, αλλά και συνδυασμοί αυτών με μεταλλικά νανοσωματίδια, για τον προσδιορισμό διάφορων ιόντων βαρέων μετάλλων.

Πίνακας 2. Παραδείγματα εκτυπωμένων ηλεκτροχημικών αισθητήρων, τροποποιημένων με νανοσωματίδια μεταλλικών οξειδίων και συνδυασμός μεταλλικών οξειδίων με μεταλλικά νανοσωματίδια, για τον προσδιορισμό βαρέων μετάλλων [11].

Nanomaterials	Modification method	Method	Analyte	Linear range	LOD	Sample
Fe ₃ O ₄ -AuNPs	Drop-casting	SWASV	As(III)	0.1–10 µg L ⁻¹	21.5 ng L ⁻¹	Reservoir water
Fe ₃ O ₄ NPs/IL	Drop-casting	DPV	Cd(II)	0.5–40.0 µg L ⁻¹	0.05 µg L ⁻¹	Soil
Fe ₃ O ₄ NPs-RTIL	Drop-casting	SWASV	As(III)	1.0–10.0 µg L ⁻¹	0.8 ng L ⁻¹	Groundwater
Bi ₂ O ₃ NPs	Sparkling deposition	SWASV	Cd(II)	0–12.0 µg L ⁻¹	0.2 µg L ⁻¹	Tap water
CuONPs	Added in carbon ink	Potentiometry	Pb(II)			
			Cu(II)	1.4×10^{-7} – 1.0×10^{-2} M	140.0 nM	Formation water, tap water, river water, sea water
ZnONPs-GR	Drop-casting	DPASV	Cd(II)	10.0–80.0 µg L ⁻¹	0.12 µg L ⁻¹	Fish
			Pb(II)		0.14 µg L ⁻¹	
Cr ₂ O ₃ NPs	Added in carbon ink	SWASV	Zn(II)	400.0–800.0 µg L ⁻¹	350.0 µg L ⁻¹	Waste water
			Cd(II)	80.0–800.0 µg L ⁻¹	25.0 µg L ⁻¹	
			Pb(II)	10.0–800.0 µg L ⁻¹	3.0 µg L ⁻¹	
			Cu(II)	10.0–800.0 µg L ⁻¹	3.0 µg L ⁻¹	

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



2.1 Σκοπός της έρευνας

Σκοπός της παρούσας έρευνας είναι:

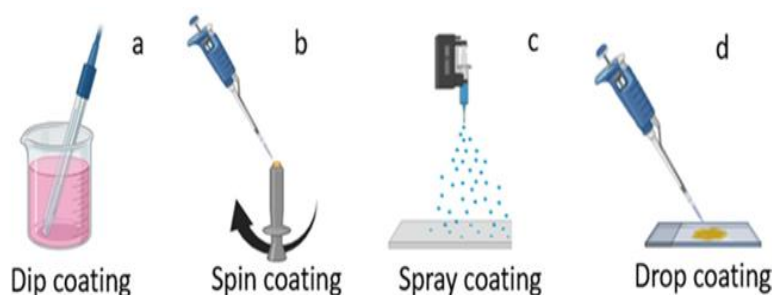
- η ανάπτυξη μιας «πράσινης» μεθόδου για το σχηματισμό νανοσωματιδίων χρυσού (AuNPs) με απλή ανάμειξη στερεού οξικού χρυσού $[\text{Au}(\text{OAc})_3]$ και χιτοζάνης (Chit) σε θερμοκρασία δωματίου.
- η μελέτη των μορφολογικών, φασματοσκοπικών και ηλεκτροχημικών χαρακτηριστικών των πολυμερικών διασπορών AuNP–Chit.
- η τροποποίηση εκτυπωμένων ηλεκτροδίων (SPEs) γραφίτη με AuNP–Chit, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο εναπόθεσης σταγόνας (drop coating), με σκοπό την άμεση κατασκευή χαμηλού κόστους αισθητήρων AuNP–Chit/SPE για τον προσδιορισμό Cr(VI).
- και η ανάπτυξη μιας αναλυτικής μεθόδου για τον προσδιορισμό Cr(VI) σε πραγματικά δείγματα.

2.2 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, η χρήση των ηλεκτροχημικών τεχνικών έχει κινήσει το ενδιαφέρον των ερευνητών στον προσδιορισμό πολλών αναλυτών, χάρη στην απλότητά τους, το χαμηλό τους κόστος, την υψηλή τους ταχύτητα, την ευαισθησία, την εκλεκτικότητα, και τη δυνατότητα τους για μετρήσεις σε πραγματικό χρόνο [12,13,14]. Η ανάπτυξη υψηλής ευαισθησίας ηλεκτροχημικών τεχνικών για τον προσδιορισμό διαφόρων αναλυτών σε χαμηλές συγκεντρώσεις αποτελεί σημαντικό ερευνητικό στόχο τόσο σε ακαδημαϊκό επίπεδο, όσο και στη βιομηχανία. Η εξέλιξη σε αυτό το πεδίο έρευνας εξαρτάται άμεσα από το υλικό του ηλεκτροδίου εργασίας και την τροποποίηση της επιφάνειάς τους με διάφορους ηλεκτροκαταλύτες [15]. Μεταξύ διάφορων τύπων συμβατικών ηλεκτροδίων, όπως ηλεκτρόδια ευγενών μετάλλων, υαλώδους άνθρακα κ.α., τα εκτυπωμένα ηλεκτρόδια γραφίτη έχουν χρησιμοποιηθεί ευρύτατα καθώς προσφέρουν επαναληψιμότητα, φορητότητα, απαιτούν μικρό όγκο δείγματος και μπορούν να κατασκευαστούν σε βιομηχανική κλίμακα με χαμηλό κόστος [16,17].

Τα εκτυπωμένα ηλεκτρόδια γραφίτη μπορούν να τροποποιηθούν με διάφορες λειτουργικές ομάδες, μόρια ή υλικά, προκειμένου να εξυπηρετήσουν τον σκοπό της κάθε ηλεκτροχημικής ανάλυσης. Μερικά παραδείγματα τέτοιων τροποποιήσεων αποτελούν οι τροποποιήσεις με νανοϋλικά, πολυμερή, και ένζυμα [16,17]. Ιδιαίτερα τα νανοϋλικά έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την τροποποίηση της επιφάνειας ηλεκτροδίων, καθώς παρουσιάζουν ένα σύνολο χαρακτηριστικών ιδιοτήτων, όπως υψηλή αναλογία επιφάνειας/όγκου, υψηλές ηλεκτρο-καταλυτικές ιδιότητες, και ως εκ τούτου παρέχουν αισθητήρες με μεγάλη ευαισθησία και χαμηλά όρια ανίχνευσης [17].

Οι διάφορες μέθοδοι για την τροποποίηση της επιφάνειας των ηλεκτροδίων βασίζονται στον τρόπο αλληλεπίδρασης της τελευταίας με τον επιθυμητό καταλύτη και διακρίνονται σε φυσικές, χημικές και ηλεκτροχημικές. Οι πιο ευρέως διαδεδομένες τεχνικές, οι οποίες βασίζονται κυρίως στη φυσική προσρόφηση του καταλύτη απεικονίζονται στο **Σχήμα 8**. Αυτές είναι, η επίστρωση με εμβάπτιση (Dip coating), η επίστρωση με περιστροφή (Spin coating), η επίστρωση με ψεκασμό (Spray coating) και η επίστρωση με εναπόθεση σταγόνας (Drop casting) [15].



Σχήμα 8. Τεχνικές τροποποίησης της επιφάνειας ενός ηλεκτροδίου [15].

Αν και η τροποποίηση των ηλεκτροδίων προσδίδει βελτιωμένες ηλεκτροανλυτικές ιδιότητες στους χημικούς αισθητήρες, υπάρχουν ορισμένα μειονεκτήματα που προκύπτουν ανάλογα με τον καταλύτη και τη μέθοδο τροποποίησης που χρησιμοποιείται σε κάθε περίπτωση, όπως π.χ. η σταδιακή μείωση της απόκρισης του αισθητήρα λόγω της σταδιακής εκρόφησης του καταλύτη από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου [18,19]. Αυτό επιδρά άμεσα στο κόστος της εφαρμοζόμενης μεθόδου, το οποίο αυξάνεται, αλλά και στην αναπαραγωγιμότητά της, η οποία μειώνεται [19]. Επίσης, παρά την υψηλή ευαισθησία που εμφανίζουν ως προς την ανίχνευση

συγκεκριμένων ουσιών σε πολύ χαμηλές ποσότητες, ορισμένες φορές, η χαμηλή εκλεκτικότητά τους ως τον αναλύτη στόχο, περιορίζει την απευθείας χρήση τους σε δείγματα με πολύπλοκη σύσταση, όπως τα βιολογικά υγρά [19,20]. Ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψιν τον πολύ απλό εξοπλισμό που απαιτείται για τη λειτουργία τους, την υψηλή ταχύτητα απόκρισης και το χαμηλό κόστος τους, η ανάπτυξη τροποποιημένων αισθητήρων παραμένει ένα συνεχώς αναπτυσσόμενο πεδίο έρευνας.

Τα τελευταία χρόνια, η τροποποίηση των ηλεκτροδίων με νανοσωματίδια έχει κεντρίσει την προσοχή των ερευνητών, χάρη στα μοναδικά χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν. Μερικά από αυτά τα χαρακτηριστικά, όπως η μεγάλη ειδική επιφάνεια, το υψηλό πορώδες, και η ταχύτατη μεταφορά ηλεκτρονίων από τα ηλεκτρενεργά είδη στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, τα έχουν καταστήσει ιδανικά σε εφαρμογές, όπως η κατάλυση σε εφαρμογές ενέργειας, η μεταφορά και στοχευμένη απελευθέρωση φαρμάκων και η ηλεκτροανάλυση [21,22]. Η παραγωγή νανοσωματιδίων μπορεί να πραγματοποιηθεί με ένα σύνολο διαφορετικών μεθόδων όπως, φυσικές, χημικές και βιολογικές. Από τις χημικές μεθόδους, η χημική αναγωγή αποτελεί την πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο καθώς είναι απλή, δεν απαιτεί πολύπλοκο εξοπλισμό και έχει χαμηλό κόστος. Επίσης, προσφέρει το πλεονέκτημα παραγωγής νανοσωματιδίων με ελεγχόμενο μέγεθος και μορφολογία. Τέλος, λαμβάνοντας υπόψη τη δυνατότητα αντικατάστασης τοξικών αντιδραστηρίων με αναγωγικές ενώσεις φυσικής προέλευσης, η παρασκευή νανοσωματιδίων με χημική αναγωγή αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη μέθοδο για την «πράσινη» σύνθεση νανοσωματιδίων [23].

Το χρώμιο ανήκει στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων, μια κατηγορία η οποία αναφέρεται σε μέταλλα με σχετικά υψηλή πυκνότητα και εμφάνιση ιδιαίτερα τοξικής δράσης ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις [22]. Τα μέταλλα αυτά μπορούν να συσσωρευτούν στο περιβάλλον και στα υδρόβια συστήματα με τη μορφή κolloειδών, σωματιδιακών και διαλυμένων φάσεων, προκαλώντας έτσι τη μόλυνση των τελευταίων, και θέτοντας μια σοβαρή απειλή για την ανθρώπινη υγεία [16,24]. Το χρώμιο, το οποίο ανήκει στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων, έχει προκαλέσει ιδιαίτερο ερευνητικό και επιστημονικό ενδιαφέρον, τόσο για τον προσδιορισμό του, όσο και τη βιοχημική του δράση, εξαιτίας των τοξικών, μεταλλαξιογόνων και καρκινογόνων ιδιοτήτων του [16]. Η παρουσία ιόντων Cr(VI) στο περιβάλλον έρχεται ως απόρροια της έντονης ανθρώπινης δραστηριότητας, και συγκεκριμένα της ευρύτατης χρήσης του στη βυρσοδεψία [25], στην ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση [26],

στη κλωστοϋφαντουργία [27], στη ξυλεία, στην παραγωγή χρωμάτων και χρωστικών [28], στην κατάλυση [29], στη κατασκευή κραμάτων κ.α.

Το χρώμιο μπορεί να υπάρξει σε ένα σύνολο διαφορετικών οξειδωτικών καταστάσεων, από τις οποίες θερμοδυναμικά σταθερότερες είναι οι (III) και (VI), οι οποίες παρουσιάζουν διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες, και διαφορετικό βαθμό τοξικότητας [30,31]. Το Cr(III) έχει θεωρηθεί ότι συνεισφέρει στην ενίσχυση της λειτουργίας της ινσουλίνης και τη ρύθμιση του μεταβολισμού των υδατανθράκων, των λιπιδίων και των πρωτεϊνών, παρόλο αυτά ο μηχανισμός λειτουργίας του δεν έχει αποσαφηνιστεί [32].

Αντίθετα, το Cr(VI) παρουσιάζει υψηλή τοξικότητα εξαιτίας της ισχυρής οξειδωτικής του δραστηριότητας, της υψηλής του κινητικότητας και της αντοχής του ως προς τη βιοδιάσπαση, με αποτέλεσμα αυτό να συσσωρεύεται στο ανθρώπινο σώμα. Συγκεκριμένα, τα χρωμικά ιόντα μπορούν να διαπεράσουν τις κυτταρικές μεμβράνες και να αναχθούν στο εσωτερικό του κυττάρου, καταστρέφοντας έτσι πολλά συστατικά αυτού [22]. Το Cr(VI) κατατάσσεται στην πρώτη κατηγορία καρκινογόνων ουσιών και η συνεχής έκθεση του ανθρώπινου οργανισμού σε αυτό, μπορεί να οδηγήσει σε διάφορες διαταραχές, όπως ο καρκίνος του πνεύμονα [33], ο καρκίνος του στομάχου [34], οι διαταραχές στο ήπαρ [35] και τα νεφρά [36].

Πολλές παραδοσιακές αναλυτικές τεχνικές, οι οποίες πληρούν τα κριτήρια ευαισθησίας που αναφέρονται παραπάνω για τις συγκεντρώσεις του Cr(VI), έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για τον προσδιορισμό του σε διάφορα δείγματα. Μεταξύ αυτών, η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS) [37], η φασματομετρία ατομικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-AES) [38], η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X [39], η χημειοφωταύγεια [40], η φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους/ορατού (UV/Vis) [41], και η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) [42]. Αυτές οι τεχνικές περιλαμβάνουν πολύπλοκες πειραματικές διαδικασίες, οι οποίες απαιτούν σύγχρονο εξοπλισμό, εξειδικευμένο προσωπικό, υψηλό κόστος, αλλά και μεγάλους χρόνους ανάλυσης [16,43].

Σε σχέση με όλες τις παραπάνω τεχνικές, οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες έχουν αποδειχθεί ως ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για τον (ταυτόχρονο) προσδιορισμό διάφορων ιόντων, λόγω του χαμηλού κόστους, της υψηλής ευαισθησίας, του απλού εξοπλισμού, και της δυνατότητας ανάλυσης σε πραγματικό χρόνο [13,14,16]. Έτσι,

πληθώρα μελετών βασισμένων σε ηλεκτροχημικούς αισθητήρες έχουν αναφερθεί για τον προσδιορισμό ιόντων Cr(VI), το οποίο και αποτελεί το αντικείμενο έρευνας της συγκεκριμένης εργασίας. Για παράδειγμα, αισθητήρας μιας χρήσεως, βασισμένος σε εκτυπωμένο ηλεκτρόδιο άνθρακα (Screen Printed Carbon Electrode/SPCE) τροποποιημένο με πολυ-ιστιδίνη (poly-l-histidine/PH) έχει αναπτυχθεί για τον βολταμμετρικό προσδιορισμό ιόντων Cr(VI) σε επεξεργασμένα λύματα, με όριο ανίχνευσης $0.046 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($2.39 \mu\text{g L}^{-1}$) [44].

Άλλο παράδειγμα αφορά σε ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα (Glassy Carbon Electrode/GCE), τροποποιημένο με λεπτές στρώσεις ενός θετικά φορτισμένου πολυμερούς, του Nafion (Nf), το οποίο και χρησιμοποιήθηκε για τη σταθεροποίηση νανοσωματιδίων αργύρου (Ag nanoparticles, AgNPs) στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Ο αισθητήρας AgNP-Nf/GCE έχει όριο ανίχνευσης $0.013 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($0.67 \mu\text{g L}^{-1}$) Cr(VI) χάρη στις ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες των AgNPs [45].

Ηλεκτροχημικός αισθητήρας, στον οποίο ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε εκτυπωμένο ηλεκτρόδιο άνθρακα τροποποιημένο με διμεταλλικά νανοσωματίδια αργύρου (AgNPs)–χρυσού (Gold nanoparticles/AuNPs) ή διμεταλλικά νανοσωματίδια οξειδίων αργύρου-χρυσού, έχει αναπτυχθεί επίσης για τον βολταμμετρικό προσδιορισμό Cr(VI). Το όριο ανίχνευσης του συγκεκριμένου αισθητήρα είναι $0.0019 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($0.1 \mu\text{g L}^{-1}$) [46] και οφείλεται κυρίως στην τροποποίηση του ηλεκτροδίου με AuNPs, καθώς τα τελευταία παρουσιάζουν υψηλή ηλεκτροκαταλυτική συμπεριφορά, μεγάλη αναλογία επιφάνειας προς όγκο, υψηλή αγωγιμότητα και υψηλούς ρυθμούς μεταφοράς ηλεκτρονίων. Ως εκ τούτου, τα AuNPs θεωρούνται ως το πιο κατάλληλο υλικό για την ανάπτυξη αισθητήρων Cr(VI) [18,47].

Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την παραγωγή AuNPs είναι η χημική αναγωγή. Η εφαρμογή της μεθόδου χημικής αναγωγής για τον σχηματισμό νανοσωματιδίων απαιτεί τη χρήση τριών βασικών συστατικών, τα οποία είναι: η πρόδρομη ένωση, το αναγωγικό μέσο, και ο σταθεροποιητής. Η πιο γνωστή έως τώρα μέθοδος για την παραγωγή AuNPs είναι η μέθοδος Turkevich (1951), η οποία ανήκει στην κατηγορία των μεθόδων χημικής αναγωγής και περιλαμβάνει τη χρήση κιτρικών ιόντων ως αναγωγικό μέσο [48]. Άλλα αναγωγικά μέσα, τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή νανοσωματιδίων χρυσού αποτελούν το ασκορβικό οξύ [49], το βοροϋδρίδιο του νατρίου [50] και η υδραζίνη [51]. Ως σταθεροποιητής

χρησιμοποιείται ένα μέσο, το οποίο περιορίζει ή ιδανικά αποτρέπει τη συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων μεταξύ τους. Παραδείγματα σταθεροποιητών αποτελούν τα κιτρικά ιόντα [52], διάφορα πολυμερή, όπως η χιτοζάνη [53], η πολυ-αιθυλενογλυκόλη [54], η πολυ-αιθυλενοϊμίνη [55], η πολυ-βινυλοπυρρολιδόνη [56] κ.λπ.

Το τρίτο και βασικότερο συστατικό που απαιτείται για τη δημιουργία AuNPs είναι η πηγή χρυσού. Η πιο διαδεδομένη πρόδρομη ένωση έως τώρα είναι το τετραχλωροχρυσικό οξύ (HAuCl_4) [57,58]. Παρόλα αυτά, η ύπαρξη χλωριούχων στην πρόδρομη ένωση έχει αποδειχθεί ότι σχετίζεται με την αυξημένη συσσωμάτωση των AuNPs, αλλά και με τη «δηλητηρίασή» τους, δηλαδή την αναστολή της δραστηριότητας των ενεργών θέσεων του χρυσού, κάτι που επιδρά αρνητικά στις καταλυτικές του ιδιότητες [57–59]. Μια πολλά υποσχόμενη πρόδρομη ένωση, απαλλαγμένη από χλωριούχα ιόντα, της οποίας η χρήση για την παραγωγή AuNPs είναι πολύ περιορισμένη, είναι ο οξικός χρυσός [57,58]. Στην παρούσα έρευνα μελετάται η χρήση του οξικού χρυσού ως πηγή για την παραγωγή AuNPs, αλλά και της χιτοζάνης ως αναγωγικό και ταυτόχρονα σταθεροποιητικό μέσο.

Η χιτοζάνη αποτελεί ένα βιοπολυμερές, το οποίο βρίσκεται σε υψηλή αφθονία, κατέχοντας μάλιστα τη δεύτερη θέση σε αφθονία στο περιβάλλον, μετά την κυτταρίνη. Αποτελεί ένα πολυμερές, το οποίο είναι μη τοξικό, βιοδιασπώμενο, βιοσυμβατό, και ως εκ τούτου χρησιμοποιείται σε διάφορες εφαρμογές στην ιατρική, τη βιοτεχνολογία και τη γεωργία [60]. Η χιτοζάνη προέρχεται από τη μερική απο-ακετυλίωση της χιτίνης, η οποία είναι ένας πολυσακχαρίτης που συναντάται σε θαλάσσιους οργανισμούς, σε μικροοργανισμούς, στα κυτταρικά τοιχώματα των μυκήτων ή στα κελύφη των καρκινοειδών [61]. Ο βαθμός μάλιστα απο-ακετυλίωσης, επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες της χιτοζάνης, καθορίζοντας τον πολυκατιονικό της χαρακτήρα σε ένα όξινο μέσο. Σε ελαφρά όξινα διαλύματα ($\text{pH} < 5$), η χιτοζάνη εμφανίζεται θετικά φορτισμένη, λόγω των πρωτονιωμένων αμινομάδων, και ως εκ τούτου αλληλεπιδρά με αρνητικά φορτισμένα μόρια ή ιόντα [62]. Στην παρούσα έρευνα, τα διαλύματα χιτοζάνης που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή AuNPs παρασκευάστηκαν σε 0.1 M CH_3COOH .

Σύμφωνα με τα παραπάνω, ο στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι:

i) η τροποποίηση εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη με νανοσωματίδια χρυσού, τα οποία έχουν παραχθεί, για πρώτη φορά, με μια «πράσινη» μέθοδο που βασίζεται στην ανάμειξη στερεού οξικού χρυσού και χιτοζάνης σε θερμοκρασία δωματίου. Η μέθοδος

είναι εξαιρετικά απλή, και περιλαμβάνει την επιτόπια μετατροπή της αδιάλυτης πρόδρομης ένωσης σε νανοσωματίδια χρυσού στο πολυμερικό πλέγμα της χιτοζάνης, η οποία δρα, τόσο ως ήπιο αναγωγικό, όσο και ως σταθεροποιητικό μέσο, για την αποφυγή της συσσωμάτωσης των AuNPs. Τα AuNPs έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς για να βελτιώσουν την ηλεκτροχημική απόκριση και να αυξήσουν την ευαισθησία των ηλεκτροδίων στην ανίχνευση διαφόρων αναλυτών, μεταξύ των οποίων και Cr(VI) [16,17,21,63],

(ii) η μελέτη των μορφολογικών, φασματοσκοπικών και ηλεκτροχημικών χαρακτηριστικών των πολυμερικών διασπορών AuNP–Chit σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση της χιτοζάνης, το χρόνο ανάμειξης και το χρόνο αποθήκευσης,

(iii) η βελτιστοποίηση των πειραματικών συνθηκών για την τροποποίηση των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη με AuNP–Chit και τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις με σκοπό την άμεση κατασκευή χαμηλού κόστους αισθητήρων για τον προσδιορισμό Cr(VI), και

(iv) η ανάπτυξη μιας αναλυτικής μεθόδου για τον προσδιορισμό Cr(VI) σε πραγματικά δείγματα, η οποία να πληροί τα αναλυτικά χαρακτηριστικά που ορίζονται από τον Οργανισμό Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (U.S. Environmental Protection Agency, EPA) και την Ευρωπαϊκή Ένωση (European Union, EU) για τον προσδιορισμό Cr(VI) στο πόσιμο νερό. Τα ανώτατα επιτρεπτά όρια για το Cr(VI) σε δείγματα νερού όπως ορίζονται από τον EPA και την EU είναι 100 και 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, αντίστοιχα [64, 65].

2.3 Πειραματικό μέρος

2.3.1 Αντιδραστήρια – διαλύματα

Ο οξικός χρυσός ήταν προϊόν της εταιρείας Thermo scientific. Η χιτοζάνη [Μοριακό Βάρος, 50–190 kDa, Ιξώδες, 20–300 cP, βαθμός απο-ακετυλίωσης, 75–85%] ήταν

προϊόν της εταιρείας Sigma-Aldrich. Το νιτρικό οξύ, το οξικό οξύ, το υδροχλωρικό οξύ, τοθειϊκό οξύ, το σιδηρικυανούχο κάλιο και το σιδηροκυανούχο κάλιο ήταν προϊόντα της εταιρείας Sigma-Aldrich. Τα διαλύματα χιτοζάνης διαφορετικών περιεκτικοτήτων 0.25, 0.5, 0.6 και 0.75% w/v παρασκευάστηκαν σε 0.1 M CH_3COOH και αποθηκεύονταν στους $+4^\circ\text{C}$. Το διάλυμα παρακαταθήκης Cr(VI) (200 mg L^{-1}) παρασκευάζονταν κάθε 14 ημέρες, διαλύοντας $0.0566\text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Merck) σε $100.00\text{ mL 0.1 M HNO}_3$ και διατηρούνταν σε θερμοκρασία δωματίου. Τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάζονταν με κατάλληλη αραιώση του διαλύματος παρακαταθήκης με 0.1 M HNO_3 .

2.3.2 Οργανολογία

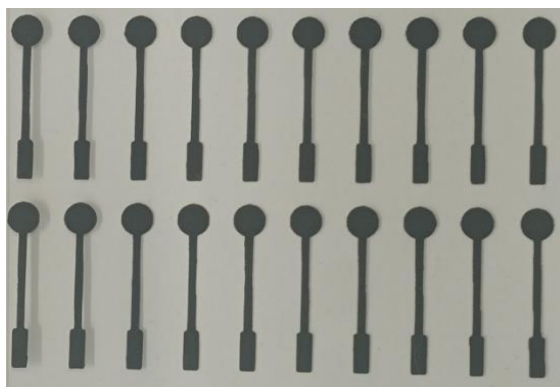
Οι μετρήσεις κυκλικής βολταμμετρίας, διαφορικής παλμικής βολταμμετρίας και φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπεδής διεξήχθησαν με τον ηλεκτροχημικό αναλυτή AUTOLAB PGSTAT12/FRA11 (Metrohm Autolab) σε μία συμβατική κυψελίδα 3 ηλεκτροδίων. Μη τροποποιημένα ή τροποποιημένα AuNP-Chit/SPE χρησιμοποιήθηκαν ως 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 βολταμμετρίας πραγματοποιήθηκαν σε 0.1 M HNO_3 ή σε 0.1 M ισότονο ρυθμιστικό φωσφορικών (Phosphate-Buffered Saline-PBS), pH 7 που περιέχει 5 mM σίδηρο-/σιδηρικυανιούχα ιόντα με ταχύτητα σάρωσης 0.050 V s^{-1} . Οι μετρήσεις διαφορικής παλμικής βολταμμετρίας έγιναν σε 0.1 M HNO_3 (εκτός αν δηλώνεται διαφορετικά), χρησιμοποιώντας τις εξής παραμέτρους: ύψος παλμού (modulation amplitude): 0.050 V , βήμα δυναμικού (step potential): 0.015 V , χρόνος εφαρμογής του παλμού (modulation time): 50 ms . Τα φάσματα ηλεκτροχημικής εμπεδής λήφθηκαν σε 0.1 M PBS , pH 7 που περιέχει μείγμα $5 + 5\text{ mM}$ σίδηρο-/σιδηρικυανιούχων ιόντων στο εύρος συχνοτήτων από 100 kHz έως 0.1 Hz , χρησιμοποιώντας ημιτονικό σήμα διέγερσης 0.010 V (rms) και σταθερό δυναμικό 0.200 V . Οι φασματοφωτομετρικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με το φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης UV-1800 (Shimadzu) και το λογισμικό UVProbe 2.61 στην περιοχή $800\text{--}400\text{ nm}$. Ως διάλυμα αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το διάλυμα χιτοζάνης για κάθε διαφορετική περιεκτικότητα. Η λήψη των εικόνων μικροσκοπίας σάρωσης ηλεκτρονίων

πραγματοποιήθηκε με το Phenom Pharos G2 Desktop FEG-SEM (Thermo Fisher Scientific).

2.3.3 Κατασκευή εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη

Το μελάνι γραφίτη, ELECTRODAG PF-407A, ήταν της εταιρείας Acheson Colloiden, NL. Πριν τη χρήση, το μελάνι αναδεύεται αργά, έτσι ώστε να αποφευχθεί ο σχηματισμός φυσαλίδων, ώστε 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 τους, τα υποστρώματα καθαρίστηκαν με ισοπροπανόλη.

Η εκτύπωση των ηλεκτροδίων πραγματοποιήθηκε με τον εκτυπωτή EKPA E2. Τα πλέγματα εκτύπωσης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν από πολυεστέρα με mesh-230, ενώ το σάρωθρο ήταν κατασκευασμένο από πολυουρεθάνη (75 durometer). Τα ηλεκτρόδια εκτυπώθηκαν σε σειρές των 20 ηλεκτροδίων, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 9**. Το κυκλικό άκρο αποτελεί την ενεργό επιφάνεια του ηλεκτροδίου, ενώ το ορθογώνιο άκρο χρησιμοποιείται για την ηλεκτρική επαφή με τον ποτενσιοστάτη.



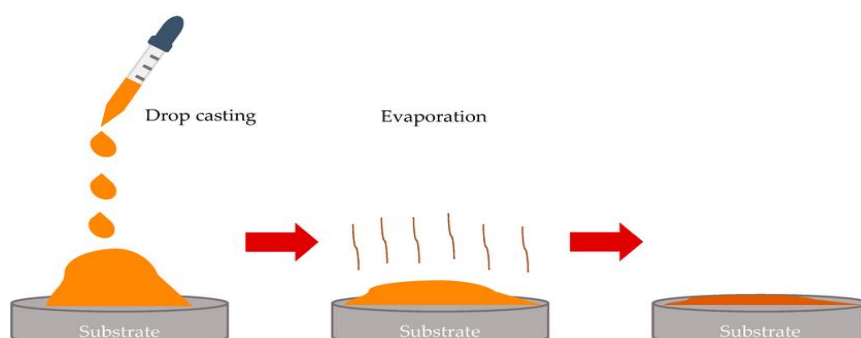
Σχήμα 9. Εκτυπωμένα ηλεκτρόδια γραφίτη.

Μετά την εκτύπωση του μελανιού ακολούθησε θερμική κατεργασία σε καλά αεριζόμενο πυριαντήριο στους 90 °C για 60 min. Στη συνέχεια, τα ηλεκτρόδια

αφέθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για 24 h και αποθηκεύτηκαν σε σκοτεινό χώρο, σε σακουλάκια συσκευασίας ziplock μαζί με ξηραντικό υλικό.

2.3.4 Τροποποίηση των SPEs

Η τροποποίηση των ηλεκτροδίων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο εναπόθεσης σταγόνας (drop casting), τοποθετώντας 5 μL του εκάστοτε κολλοειδούς AuNP–Chit πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Ύστερα, το ηλεκτρόδιο αφηνόταν σε θερμοκρασία δωματίου, σε κλειστό χώρο, για τουλάχιστον 3 ώρες μέχρι την πλήρη εξάτμιση του διαλύτη (Σχήμα 10).



Σχήμα 10. Σχηματική αναπαράσταση της τροποποίησης των ηλεκτροδίων γραφίτη με αναπόθεση σταγόνας [66].

2.3.5 Πειραματική πορεία

Τα τροποποιημένα ηλεκτρόδια AuNP–Chit/SPEs τοποθετήθηκαν σε μια κυψελίδα 10 mL που περιείχε πρότυπα διαλύματα $[(10.00 - x) \text{ mL } 0.1 \text{ M HNO}_3 + x \text{ mL πρότυπου διαλύματος Cr(VI)}]$ ή τα άγνωστα δείγματα. Ακολουθούσε προσυγκέντρωση του αναλύτη για 30 s υπό μέτρια ανάδευση σε δυναμικό +0.8 V. Μετά από μια περίοδο ηρεμίας 10 s, πραγματοποιήθηκε μια καθοδική σάρωση στο εύρος δυναμικών από 0.8 V έως -0.15 V. Τα δείγματα πόσιμου νερού αναλύθηκαν με τη μέθοδο της γνωστής προσθήκης, ακολουθώντας το ίδιο πρωτόκολλο μέτρησης. Για την ανάλυση των δειγμάτων και τις μελέτες ανάκτησης, η κυψελίδα μέτρησης περιείχε [2 mL αγνώστου

δείγματος + 7 mL dH₂O + 1 mL 1 M HNO₃] και [2 mL αγνώστου δείγματος + 2 mL 50 µg/L Cr(VI) + 5 mL dH₂O + 1 mL 1 M HNO₃] ή [2 mL αγνώστου δείγματος + 2 mL 100 µg/L Cr(VI) + 5 mL dH₂O + 1 mL 1 M HNO₃].

3. Αποτελέσματα και συζήτηση

3.1 Σύνθεση κολλοειδών νανοσωματιδίων χρυσού σε χιτοζάνη.

Μελέτη της συγκέντρωσης του πολυμερούς και του χρόνου ανάμειξης

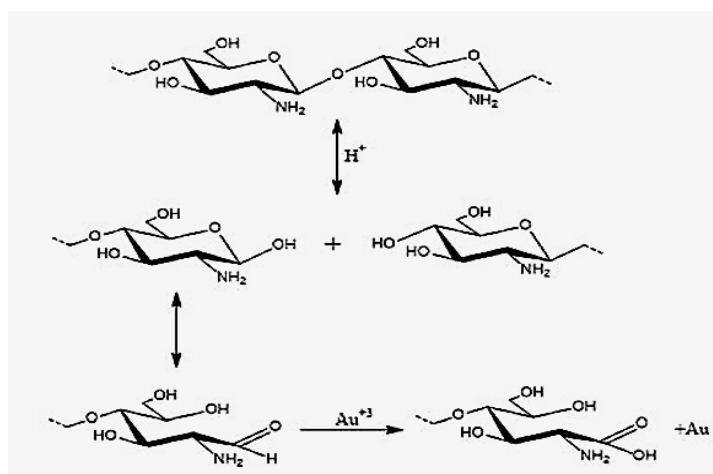
Στην παρούσα έρευνα, ως αναγωγικό μέσο χρησιμοποιήθηκε το βιομόριο χιτοζάνη, το οποίο όπως αναφέρθηκε παραπάνω παράγεται από την από-ακετυλίωση της χιτίνης. Η χιτοζάνη λειτουργεί τόσο ως αναγωγικό μέσο για την αναγωγή των ιόντων Au³⁺ σε Au⁰, όσο και ως σταθεροποιητικό μέσο των παραγόμενων νανοσωματιδίων [67]. Η συγκέντρωση και το μοριακό βάρος της χιτοζάνης, αποτελούν δύο σημαντικούς παράγοντες (επιπλέον του χρόνου αντίδρασης, της συγκέντρωσης της πρόδρομης ένωσης, και της θερμοκρασίας της αντίδρασης) στην τελική διαμόρφωση των νανοσωματιδίων και το μέγεθος τους [68]. Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες, η αύξηση της συγκέντρωσης χιτοζάνης ή χρήση χιτοζάνης μεγαλύτερου μοριακού βάρους, εντός κάποιων ορίων που καθορίζουν τη διαλυτότητα και το ιξώδες των αντίστοιχων πολυμερικών διαλυμάτων, οδηγεί στη μείωση του μεγέθους των παραγόμενων νανοσωματιδίων και στην αύξηση της σταθερότητας των αντίστοιχων κολλοειδών [67,68].

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα χιτοζάνης, με βαθμό απο-ακετυλίωσης 75-80%, περιεκτικότητας 0.25, 0.5, 0.6 και 0.75% w/v σε 0.1 M CH₃COOH, προκειμένου να διερευνηθεί η επίδρασή της συγκέντρωσης του πολυμερούς στο μέγεθος των AuNPs και τη σταθερότητα των κολλοειδών AuNP-χιτοζάνης. Σε όλες τις περιπτώσεις, ο όγκος του διαλύματος χιτοζάνης ήταν 30 mL και η μάζα του οξικού χρυσού 30 mg.

Επίσης, ο βαθμός απο-ακετυλίωσης της χιτοζάνης συνεισφέρει σε σημαντικό βαθμό στην τελική διαμόρφωση των AuNPs, καθώς αυτός σχετίζεται άμεσα με την παρουσία των χαρακτηριστικών ομάδων -NH₂, και -CH₂OH στο μόριο της χιτοζάνης. Η ύπαρξη πρωτονιωμένων αμινομάδων συνεισφέρει σημαντικά στην ηλεκτροστατική έλξη

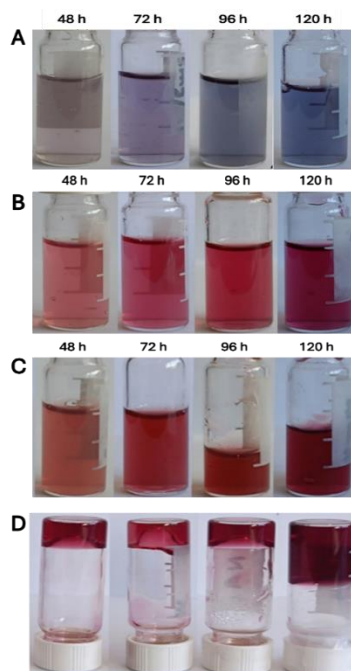
αρνητικά φορτισμένων ιόντων (όπως τα ιόντα AuCl_4^- που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά κόρον ως πρόδρομες ενώσεις για την παραγωγή AuNPs και τα διχρωμικά ιόντα που μελετώνται στην παρούσα εργασία), αλλά και στη σταθεροποίηση των παραγόμενων AuNPs [68].

Η ήπια αναγωγική δράση της χιτοζάνης, που επιτρέπει την αναγωγή των ιόντων Au^{3+} και το σχηματισμό AuNPs, οφείλεται στην όξινη υδρόλυση του πολυμερούς, το σχηματισμό μορίων γλυκοζαμίνης και στην παραγωγή αλδεϋδομάδων που προκύπτουν από τη διάνοιξη του ανωμερούς ατόμου άνθρακα της γλυκοζαμίνης. Η αλδεϋδομάδα οξειδώνεται περαιτέρω σε καρβοξυλικό οξύ με ταυτόχρονη αναγωγή των ιόντων Au^{3+} που οδηγεί στο σχηματισμό AuNPs [69] (**Σχήμα 11**).



Σχήμα 11. Όξινη υδρόλυση χιτοζάνης και αναγωγή των ιόντων Au^{3+} για την παραγωγή AuNPs [69].

Αρχικά, μελετήθηκαν οι περιεκτικότητες 0.25%, 0.5% και 0.75% w/v. Μετά την προετοιμασία του κάθε εναιωρήματος, αυτό αναδευόταν για συνολικά 5 ημέρες σε θερμοκρασία δωματίου, προστατευμένο από το φως. Ξεκινώντας από τη δεύτερη μέρα και για κάθε μέρα μετά, λαμβανόταν όγκος περίπου 4 mL με την εξής διαδικασία: Διακοπή της ανάδευσης για 30 λεπτά και λήψη όγκου 4 mL. Ακολούθησε φυγοκέντρωση στις 1000 στροφές (rpm) για 5 λεπτά και λήψη 3 mL από το υπερκείμενο διάλυμα, το οποίο αποθηκεύτηκε στους $+4^\circ\text{C}$. Έτσι, στο πέρας των 5 ημερών είχαν συλλεχθεί συνολικά 4 διαφορετικά εναιωρήματα από κάθε διαφορετική περιεκτικότητα χιτοζάνης (**Σχήμα 12**).



Σχήμα 12. Φωτογραφίες των εναιωρημάτων AuNP-Chit που προέκυψαν από την προσθήκη 30 mg Au(OAc)₃ σε διάλυμα 30 mL χιτοζάνης σε 0.1 M CH₃COOH, συγκέντρωσης (A) 0.25%, (B) 0.5% και (C) 0.75%, μετά από ανάδευση για 48, 72, 96 και 120 h. (D) Φωτογραφίες των εναιωρημάτων AuNP-Chit της εικόνας (C) μετά την αποθήκευσή τους στους +4 °C για 15 ημέρες.

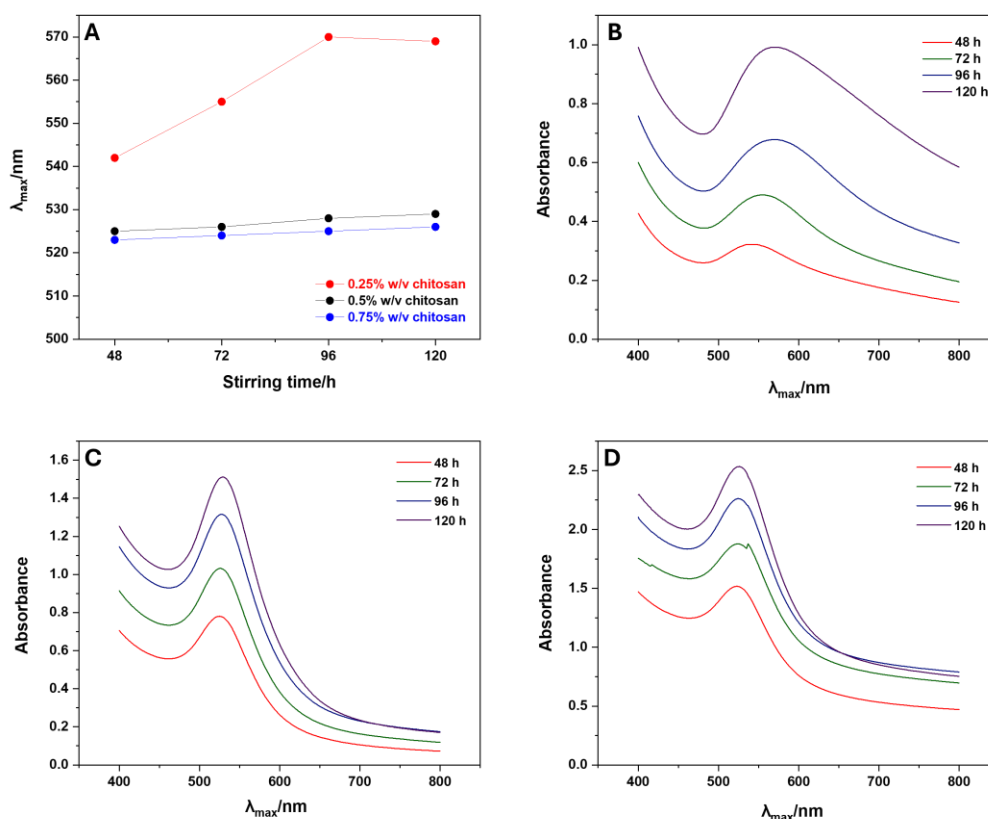
Το μέγεθος των AuNPs σε κάθε δείγμα μελετήθηκε με φασματοσκοπία ορατού (400-800 nm). Το μέγεθος των νανοσωματιδίων μπορεί να συσχετιστεί άμεσα με το μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησής τους ($\lambda_{\max}$). Η απορρόφηση φωτός από τα νανοσωματίδια χρυσού οφείλεται στο συντονισμό των εντοπισμένων επιφανειακών πλασμονίων από την προσπίπτουσα ακτινοβολία (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR). Τα εξωτερικά ηλεκτρόνια των ατόμων στα νανοσωματίδια χρυσού εντοπίζονται στην επιφάνεια λόγω των απωστικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων και έχουν συλλογική ταλάντωση (πλασμόνια). Όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει την ίδια συχνότητα με την ιδιοσυχνότητα των πλασμονίων, τότε έχουμε ισχυρή απορρόφηση. Το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που προκαλεί συντονισμό των εντοπισμένων επιφανειακών πλασμονίων εξαρτάται από το μέγεθος, το σχήμα (μορφολογία) και την απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων. Ως εκ τούτου, το μήκος κύματος απορρόφησης αυξάνεται με το μέγεθος του νανοσωματιδίου. Επίσης, η συσσώματωση νανοσωματιδίων προκαλεί αύξηση του μήκους κύματος

απορρόφησης λόγω σύζευξης των πλασμονίων και το χρώμα της υδατικής διασποράς των AuNPs αλλάζει σταδιακά από κόκκινο σε μώβ [70,71]

Τα μήκη κύματος μέγιστης απορρόφησης, $\lambda_{\max}$, του εναιωρήματος AuNP-Chit για διαφορετικά χρονικά διαστήματα ανάδευσης σε κάθε διαφορετική συγκέντρωση χιτοζάνης παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 3 και το Σχήμα 13.

Πίνακας 3. Μήκη κύματος μέγιστης απορρόφησης ($\lambda_{\max}$) των διάφορων εναιωρημάτων AuNP-Chit που απεικονίζονται στο Σχήμα 13Α-Δ.

$\lambda_{\max}$ (nm) μετά από ανάδευση για χρονικό διάστημα				
30 mg Au(OAc) ₃ σε	48 h	72 h	96 h	120 h
30 mL 0.25% w/v χιτοζάνης	542	555	570	569
30 mL 0.5% w/v χιτοζάνης	525	526	528	529
30 mL 0.75% w/v χιτοζάνης	523	524	525	526



Σχήμα 13. (Α) Μήκη κύματος μέγιστης απορρόφησης του εναιωρήματος AuNP-Chit για διαφορετικά χρονικά διαστήματα ανάδευσης και περιεκτικότητας χιτοζάνης και τα αντίστοιχα φάσματα απορρόφησης σε (Β) 0.25%, (C) 0.5%, και (D) 0.75% w/v χιτοζάνη.

Όπως φαίνεται από τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα, στην περίπτωση του εναιωρήματος AuNP–Chit σε 0.25% w/v χιτοζάνη, οι τιμές μέγιστης απορρόφησης εμφανίζονται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (542–570 nm) και αυξάνονται με το χρόνο ανάδευσης δηλώνοντας τη συσσωμάτωση των AuNPs και το σχηματισμό μεγαλύτερων σωματιδίων. Αντίθετα, τα εναιωρήματα σε 0.5 και 0.75% w/v χιτοζάνη παρουσιάζουν μέγιστες τιμές απορρόφησης σε μικρότερα μήκη κύματος, 525–529 nm στο 0.5% w/v και ακόμα μικρότερα, και ελαφρά πιο σταθερά με το χρόνο ανάδευσης, από 523 έως 526 nm στο δείγμα με 0.75% w/v χιτοζάνη.

Επίσης, όπως φαίνεται στα **Σχήματα 13C και 13D**, τα φάσματα απορρόφησης των AuNPs σε 0.5% και 0.75% χιτοζάνης παρουσιάζουν μια στενότερη και καλοσχηματισμένη κορυφή απορρόφησης, η οποία δηλώνει μικρότερη διασπορά στην κατανομή των μεγεθών, συγκριτικά με τα AuNPs σε 0.25% w/v χιτοζάνη, τα οποία παρουσιάζουν ευρεία κατανομή.

Σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα, η βέλτιστη συμπεριφορά παρατηρείται στο πυκνότερο διάλυμα χιτοζάνης. Όμως, το εναιώρημα χρυσού σε 0.75% w/v χιτοζάνη είχε υψηλότερο ιξώδες σε σχέση με τα εναιωρήματα συγκέντρωσης 0.25% w/v και 0.5% w/v χιτοζάνη, το οποίο αυξήθηκε σημαντικά κατά την αποθήκευσή τους μετατρέποντας το εναιώρημα σε γέλη, με αποτέλεσμα η λήψη ποσότητας από αυτά να ήταν αδύνατη (**Σχήμα 12D**).

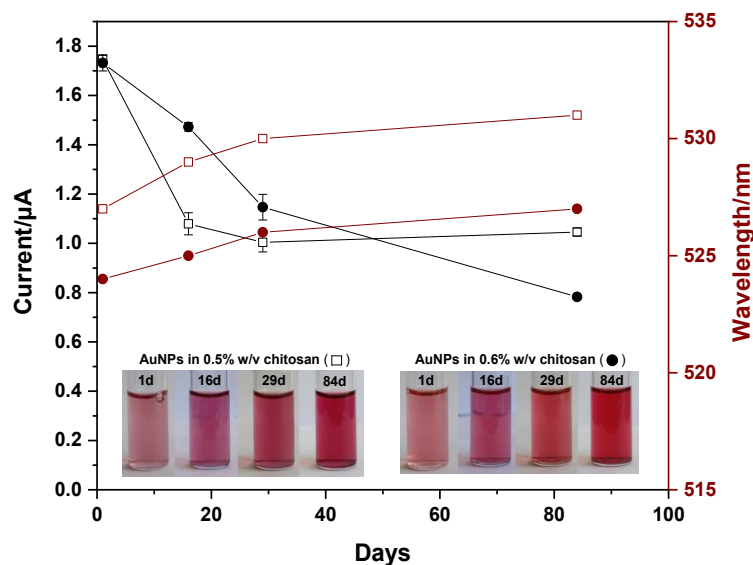
Επομένως, λόγω του μεγέθους και της μειωμένης σταθερότητας των AuNPs που παράγονται με 0.25% w/v χιτοζάνη, και λόγω του υψηλού ιξώδους του εναιωρήματος που παρασκευάστηκε σε 0.75% w/v χιτοζάνη, που καθιστά δύσκολη τη διαχείρισή του, η περιεκτικότητα 0.5% w/v χιτοζάνης για το σχηματισμό AuNPs επιλέχθηκε ως η καταλληλότερη για τις επόμενες μελέτες.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η συμπεριφορά 2 νέων δειγμάτων AuNP–Chit τα οποία παρασκευάστηκαν εξ αρχής με νέα διαλύματα χιτοζάνης συγκέντρωσης 0.5% και 0.6% w/v σε 0.1 M CH₃COOH και με την ανάμειξη 30 mg οξικού χρυσού σε 30 mL πολυμερικού διαλύματος, όμοια με την παραπάνω μελέτη. Η μόνη διαφορά αφορούσε στην απομόνωση της κολλοειδούς φάσης, η οποία πραγματοποιήθηκε με φυγοκέντρηση του μητρικού μείγματος στις 2000 στροφές (rpm) για 10 λεπτά (αντί για 5 λεπτά στις 1000 στροφές στην προηγούμενη περίπτωση).

Μετά τη φυγοκέντρωση των εναιωρημάτων που προέκυψαν μετά από 48 h ανάδευσης, απομονώθηκε η μεγαλύτερη δυνατή ποσότητα του υπερκείμενου υγρού και αποθηκεύτηκε στους +4 °C. Στη συνέχεια, ακολούθησαν μετρήσεις με διαφορική παλμική βολταμμετρία προκειμένου να συγκρίνουμε την ηλεκτροανλυτική απόδοση εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη μετά την τροποποίηση τους με τα δύο διαφορετικά εναιωρήματα, ως προς τον προσδιορισμό του Cr(VI), και με φασματοφωτομετρία απορρόφησης με σκοπό την εκτίμηση του μεγέθους και της σταθερότητας των AuNPs που παράχθηκαν σε κάθε περίπτωση κατά την αποθήκευσή τους στους 4 °C για διάστημα περίπου τριών μηνών.

Στο **Σχήμα 14** παρουσιάζονται οι εντάσεις των ρευμάτων κορυφών αναγωγής προτύπου διαλύματος 166 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cr(VI) με μετρήσεις διαφορικής παλμικής βολταμμετρίας και τα μήκη κύματος απορρόφησης των κolloειδών AuNPs για κάθε δείγμα κατά την 1^η, 16^η, 29^η και 84^η ημέρα αποθήκευσής τους στους +4 °C. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 14**, η χρήση 0.5% w/v χιτοζάνης για την παραγωγή AuNPs οδήγησε στο σχηματισμό νανοσωματιδίων μεγαλύτερου μεγέθους, συγκριτικά με τα νανοσωματίδια που δημιουργήθηκαν στο διάλυμα 0.6% w/v χιτοζάνης. Και στις δύο περιπτώσεις ωστόσο, παρατηρήθηκε ότι το μέγεθος των AuNPs έμεινε σχετικά σταθερό κατά την αποθήκευσή τους, παρουσιάζοντας σχετικά μικρές μεταβολές. Στην περίπτωση του εναιωρήματος AuNPs σε 0.5% w/v χιτοζάνη και κατά τον πρώτο μήνα αποθήκευσης στους 4 °C, η διάμετρος των AuNPs αυξάνεται από ≈ 39 nm ($\lambda_{\text{max}} = 527$ nm) σε ≈ 47 nm ($\lambda_{\text{max}} = 530$ nm) και μετά από τρεις μήνες σε ≈ 50 nm ($\lambda_{\text{max}} = 531$ nm), ενώ για το δείγμα AuNPs σε 0.6% w/v χιτοζάνη οι αντίστοιχες μεταβολές ήταν από ≈ 28 nm ($\lambda_{\text{max}} = 524$ nm) σε ≈ 36 nm ($\lambda_{\text{max}} = 526$ nm) και τελικά σε ≈ 39 nm ($\lambda_{\text{max}} = 527$ nm). Αναφορικά με τα βολταμμογραφήματα διαφορικής παλμικής βολταμμετρίας, τα ρεύματα κορυφών για τον προσδιορισμό του Cr(VI) στην περίπτωση των τροποποιημένων ηλεκτροδίων AuNP–Chit/SPE με το εναιώρημα που παρασκευάστηκε σε 0.5% w/v χιτοζάνης ήταν μικρότερα αλλά σταθερότερα, ιδίως μετά το πέρας του πρώτου μήνα αποθήκευσης. Αυτή η συμπεριφορά, σε σχέση με το εναιώρημα AuNPs σε 0.6% w/v χιτοζάνη, οφείλεται και στη σταδιακή αύξηση του ιζώδους του τελευταίου μετά τον πρώτο μήνα αποθήκευσης. Ως εκ τούτου, το κolloειδές AuNP–Chit σε 0.5% w/v χιτοζάνη επιλέχθηκε ως το καταλληλότερο για την πραγματοποίηση των περαιτέρω μελετών βελτιστοποίησης των πειραματικών

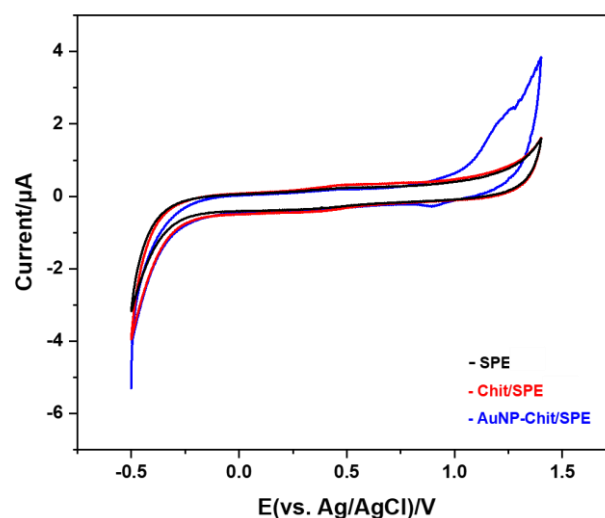
συνθηκών και της αξιολόγησης της αναλυτικής συμπεριφοράς των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη (AuNP-0.5%Chit/SPE).



Σχήμα 14. Εντάσεις ρευμάτων κορυφών από βολταμμογραφήματα διαφορικής παλμικής βολταμμετρίας για τον προσδιορισμό του Cr(VI) και μήκη κύματος μέγιστης απορρόφησης των AuNPs σε 0.5% και 0.6% w/v χιτοζάνη κατά την αποθήκευσή τους στους 4 °C. Χρόνος προσυγκέντρωσης: 30 s, Συγκέντρωση Cr(VI): 166 $\mu\text{g L}^{-1}$.

3.2 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός ηλεκτροδίων

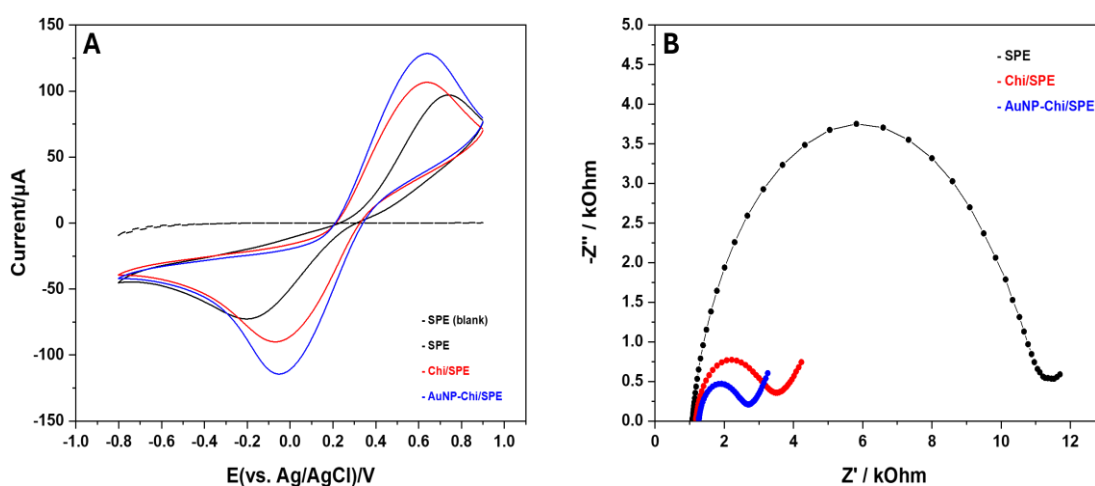
Αρχικά, η ηλεκτροχημική συμπεριφορά μη τροποποιημένων ηλεκτροδίων (SPEs) και μετά την τροποποίηση τους με διάλυμα 0.5% w/v χιτοζάνη (Chi/SPE) ή με το εναιώρημα AuNPs σε 0.5% w/v χιτοζάνη (Au-Chi/SPE) εξετάστηκε με μετρήσεις κυκλικής βολταμμετρίας σε 0.1 M HNO_3 . Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 15**, στα κυκλικά βολταμμογραφήματα των SPE και Chi/SPE ηλεκτροδίων, δεν εμφανίστηκε καμία κορυφή, ενώ στην περίπτωση των τροποποιημένων Au-Chi/SPE εμφανίστηκε μία κορυφή κατά την ανοδική σάρωση, περίπου στα 1.2 V, η οποία οφείλεται στο σχηματισμό επιφανειακών οξειδίων Au (συνήθως AuO και Au_2O_3), ενώ η κορυφή κατά την καθοδική σάρωση οφείλεται στην αναγωγή των παραπάνω οξειδίων [72,73]. Η μορφή της ανοδικής κορυφής είναι επίσης χαρακτηριστική της παρουσίας νανοσωματιδίων και όχι ενός συνεχούς υμενίου χρυσού το οποίο οδηγεί στην εμφάνιση μιας έντονης και συμμετρικής κορυφής οξείδωσης [74].



Σχήμα 15. Κυκλικά βολταμμογραφήματα του μη τροποποιημένου (SPE) και των τροποποιημένων με διάλυμα 0.5% w/v χιτοζάνη (Chi/SPE) ή με το εναιώρημα AuNPs σε 0.5% w/v χιτοζάνη (Au-Chi/SPE) ηλεκτροδίων σε 0.1 M HNO₃, $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$.

Οι ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες των παραπάνω ηλεκτροδίων (SPE, Chit/SPE και AuNP-Chit/SPE), αξιολογήθηκαν επίσης με μετρήσεις κυκλικής βολταμμετρίας σε 0.1 M PBS, pH 7 παρουσία ενός τυπικού οξειδοαναγωγικού ζεύγους, 5 + 5 mM σιδηρο-/σιδηρικυανιούχων ιόντων. Σύμφωνα με τα κυκλικά βολταμμογραφήματα στο **Σχήμα 16A**, το μη τροποποιημένο ηλεκτρόδιο γραφίτη εμφάνισε κορυφές, τόσο κατά την ανοδική, όσο και κατά την καθοδική σάρωση με τιμή διαφοράς δυναμικού κορυφής $\Delta E_p = 0.714 \text{ V}$, η οποία μειώθηκε στα 0.638 V στο ηλεκτρόδιο Chit/SPE και στα 0.629 V στο ηλεκτρόδιο AuNP-Chit/SPE. Η μείωση της τιμής του ΔE_p σε συνδυασμό με την αύξηση του ρεύματος των κορυφών αναγωγής και οξείδωσης, κατά μέσο όρο, 16% στο Chit/SPE και 43% στο AuNP-Chi/SPE αποδίδεται στην τροποποίηση της επιφάνειας των ηλεκτροδίων, τόσο με τη θετικά φορτισμένη χιτοζάνη και την αυξημένη ροή των αρνητικά φορτισμένων μορίων του οξειδοαναγωγικού ζεύγους, μέσω ελκτικών δυνάμεων ηλεκτροστατικής φύσης, όσο και με τα νανοσωματίδια χρυσού τα οποία αυξάνουν την αγωγιμότητα του πολυμερικού υμενίου και τις ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες της επιφάνειας του ηλεκτροδίου συνολικά, όπως φαίνεται και από τα πειράματα φαρανταϊκής φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης στο **Σχήμα 16B**.

Όλα τα ηλεκτρόδια παρουσιάζουν μια τυπική συμπεριφορά, όπου η ταχύτητα μεταφοράς φορτίου στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων (10^5 έως 10 Hz) και η διάχυση του οξειδοαναγωγικού ζεύγους στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων (10 έως 0.1 Hz) καθορίζουν τη συνολική ηλεκτροδιακή συμπεριφορά. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 16B**, η αντίσταση μεταφοράς φορτίου (R_{ct}) στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη μειώνεται σημαντικά από 10.05 kOhm στο μη τροποποιημένο SPE στα 2.24 kOhm στο Chi/SPE και περαιτέρω στα 1.39 kOhm στο Au-Chi/SPE ηλεκτροδίου, λόγω της τροποποίησης της επιφάνειας των ηλεκτροδίων με τα υψηλής αγωγιμότητας και καταλυτικής δραστηριότητας AuNPs.

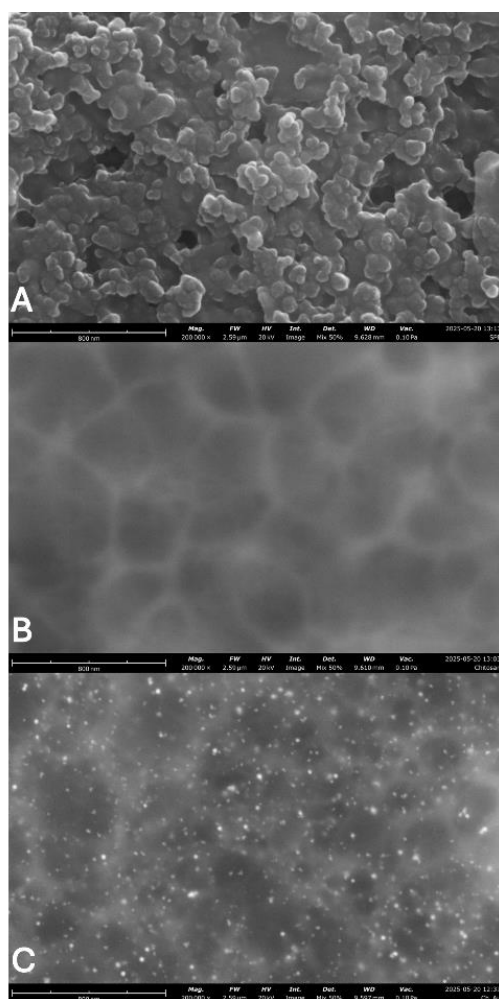


Σχήμα 16. (A) Κυκλικά βολταμμογραφήματα του μη τροποποιημένου SPE σε 0.1 M PBS, pH 7 απουσία και παρουσία 5 + 5 mM σιδηρο-/σιδηρικυανιούχων ιόντων και των τροποποιημένων ηλεκτροδίων Chit/SPE και AuNP-Chit/SPE σε 0.1 M PBS, pH 7 που περιέχει 5 + 5 mM σιδηρο-/σιδηρικυανιούχα ιόντα, (B) Διαγράμματα Nyquist του μη τροποποιημένου SPE και των τροποποιημένων ηλεκτροδίων Chit/SPE και AuNP-Chit/SPE σε 0.1 M PBS, pH 7 που περιέχει 5 + 5 mM σιδηρο-/σιδηρικυανιούχα ιόντα.

3.3 Μορφολογικός χαρακτηρισμός της επιφάνειας των ηλεκτροδίων

Οι εικόνες SEM στο **Σχήμα 17** παρουσιάζουν τη μορφολογία της επιφάνειας των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη πριν και μετά την τροποποίηση τους με 5 μL 0.5% w/v χιτοζάνη και κολλοειδούς AuNP-Chit (0.5% w/v). Οι εικόνες SEM από τα τρία διαφορετικά ηλεκτρόδια λήφθηκαν σε πολλά διαφορετικά σημεία της επιφάνειας τους και σε διαφορετικές μεγεθύνσεις (10.000x, 40.000x, 80.000x και 200.000x). Η

μεγέθυνση 200.000x έδωσε τα πιο ευδιάκριτα αποτελέσματα για την αλλαγή της μορφολογίας των ηλεκτροδίων μετά την τροποποίηση τους με το πολυμερές (**Σχήμα 17B**) αλλά και την παρουσία των νανοσωματιδίων χρυσού (**Σχήμα 17C**), τα οποία είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Επιπλέον, σύμφωνα με τις εικόνες SEM, κατά την εξάτμιση του διαλύτη και τη δημιουργία της στιβάδας AuNP–Chit, δημιουργούνται σφαιρικά νανοσωματίδια AuNPs με διάμετρο <50 nm, και ταυτόχρονα είναι περιορισμένος ο σχηματισμός μεγαλύτερων συσσωματωμάτων.



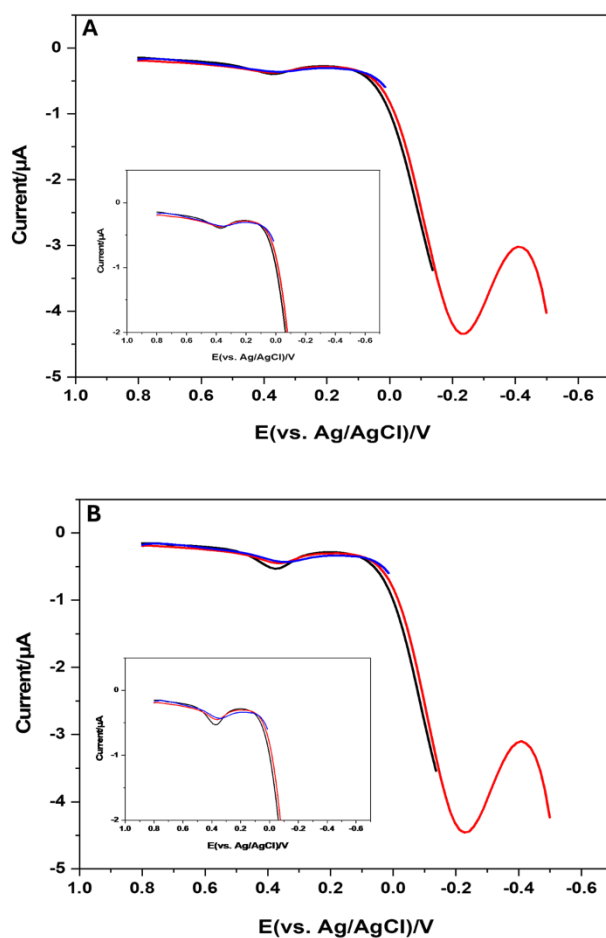
Σχήμα 17. Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης της επιφάνειας του (A) μη τροποποιημένου ηλεκτροδίου SPE και των τροποποιημένων ηλεκτροδίων (B) Chit/SPE και (C) AuNP–Chit/SPE.

3.4 Βελτιστοποίηση πειραματικών συνθηκών

3.4.1 Επιλογή του παράθυρου δυναμικού στις μετρήσεις διαφορικής παλμικής βολταμμετρίας

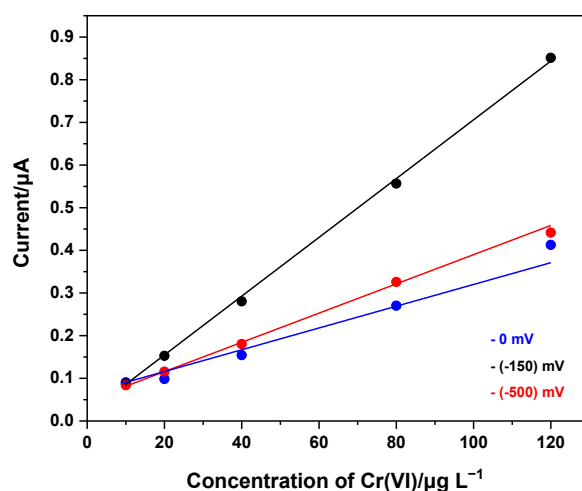
Σύμφωνα με την κυκλική βολταμμετρική συμπεριφορά των ηλεκτροδίων AuNP–Chit/SPE στο **Σχήμα 15**, το δυναμικό έναρξης των βολταμμογραφημάτων διαφορικής παλμικής βολταμμετρίας για την ηλεκτροαναγωγή των ιόντων Cr(VI) επιλέχτηκε στη τιμή 0.8 V. Σε αυτό το δυναμικό τα νανοσωματίδια χρυσού βρίσκονται στη μεταλλική κατάσταση, διατηρώντας τη βέλτιστη ηλεκτροκαταλυτική τους δραστηριότητα στην αναγωγή των ιόντων Cr(VI), ενώ η γραμμή βάσης των βολταμμογραφημάτων είναι ομαλή απουσία της κορυφής αναγωγής των οξειδίων χρυσού που θα σχηματίζονταν σε πιο ανοδικές τιμές δυναμικού.

Για την επιλογή του βέλτιστου εύρους του δυναμικού σάρωσης των βολταμμογραφημάτων, η συμπεριφορά των ηλεκτροδίων AuNP–Chit/SPE στην ηλεκτροαναγωγή των ιόντων Cr(VI) εξετάστηκε με μετρήσεις σε πρότυπα διαλύματα συγκέντρωσης 20 και 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cr(VI) εφαρμόζοντας τρία διαφορετικά τελικά δυναμικά με τιμές 0, –0.15 και –0.5 V (**Σχήμα 18**). Τα βολταμμογραφήματα αφορούν την 4^η σάρωση σε κάθε περίπτωση. Στην περίπτωση που το τελικό δυναμικό είναι ίσο με –0.5 V εμφανίζονται δύο διακριτές κορυφές, οι οποίες αποδίδονται σε δύο διαδοχικές αναγωγικές αντιδράσεις των ιόντων Cr(VI). Η πρώτη κορυφή περίπου στα +0.4 V, αποδίδεται στην αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) [22], ενώ η δεύτερη κορυφή, περίπου στα –0.25 V, αποδίδεται πιθανότατα στην αναγωγή του Cr(III) σε Cr(II) [75]. Όπως φαίνεται από το σχήμα και την ένταση των κορυφών σε κάθε περίπτωση, το τελικό δυναμικό σάρωσης επηρεάζει την απόδοση των ηλεκτροδίων και η καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάστηκε στο παράθυρο δυναμικού από 0.8 έως –0.15 V.



Σχήμα 18. Βολταμμογραφήματα διαφορικής παλμικής βολταμμετρίας (4^η σάρωση) ηλεκτροδίων AuNP–Chi/SPE σε 0.1 M HNO₃ παρουσία (Α) 20 και (Β) 40 µg L⁻¹ Cr(VI) από 0.8 V σε τρία διαφορετικά τελικά δυναμικά (0, -0.15 και -0.5 V). Χρόνος προσυγκέντρωσης: 30 s. Στα ένθετα φαίνεται η κορυφή αναγωγής των ιόντων Cr(VI) σε Cr(III) σε μεγέθυνση.

Η αναλυτική συμπεριφορά των ηλεκτροδίων Au–Chit/SPE ως προς το εύρος των δυναμικών σάρωσης εξετάστηκε περαιτέρω στο εύρος συγκεντρώσεων 10–120 µg L⁻¹ Cr(VI). Όπως φαίνεται από τις αντίστοιχες καμπύλες εργασίας (**Σχήμα 19**) και σύμφωνα με τα δεδομένα στο **Σχήμα 18**, η ευαισθησία των μετρήσεων στο εύρος δυναμικού από 0.8 έως -0.15 V (0.006 µA/µg L⁻¹) είναι 3– και 2– φορές μεγαλύτερη των αντίστοιχων όταν το τελικό δυναμικό σάρωσης ήταν 0 V (0.002 µA/µg L⁻¹) ή -0.5 V (0.003 µA/µg L⁻¹) και ως εκ τούτου επιλέχθηκε για τις περαιτέρω μελέτες.



Σχήμα 19. Καμπύλες αναφοράς ηλεκτροδίων AuNP–Chi/SPE σε 0.1 M HNO_3 με μετρήσεις διαφορικής παλμικής βολταμμετρίας στο εύρος δυναμικού από 0.8 V σε 0, –0.15 και –0.5 V. Χρόνος προσυγκέντρωσης: 30 s.

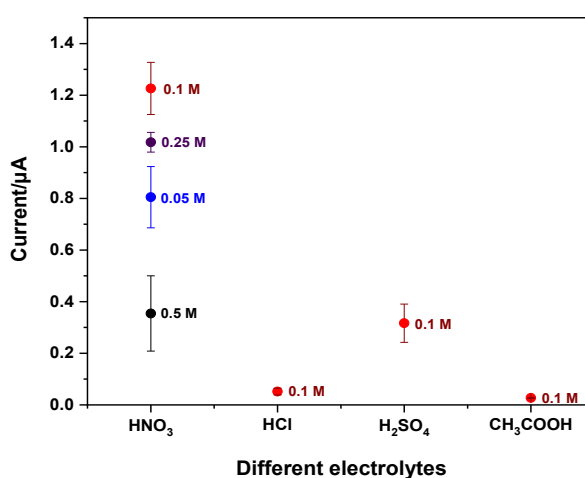
3.4.2 Επιλογή ηλεκτρολύτη

Η επίδραση διαφορετικών ηλεκτρολυτών στην ηλεκτροανλυτική συμπεριφορά των ηλεκτροδίων AuNP–Chi/SPE μελετήθηκε με μετρήσεις διαφορικής παλμικής βολταμμετρίας. Στην αρχή μελετήθηκαν τέσσερις διαφορετικοί ηλεκτρολύτες: το νιτρικό οξύ (HNO_3), το οξικό οξύ ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), το υδροχλωρικό οξύ (HCl) και το θειικό οξύ (H_2SO_4), όλοι σε συγκέντρωση 0.1 M (**Σχήμα 20**). Ο ηλεκτρολύτης HNO_3 επιλέχθηκε ως ο καλύτερος μεταξύ των άλλων ηλεκτρολυτών, καθώς τα αντίστοιχα σήματα ήταν αρκετά υψηλότερα. Για την πολύ χαμηλή απόκριση του Cr(VI) παρουσία του ηλεκτρολύτη HCl , ευθύνεται πιθανότατα η ύπαρξη χλωριούχων ιόντων, τα οποία έχουν συσχετιστεί με τη «δηλητηρίαση» των ενεργών θέσεων των AuNPs [58]. Στη συνέχεια, εξετάστηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του HNO_3 και σύμφωνα με τις τιμές στο **Σχήμα 20**, η συγκέντρωση 0.1 M επιλέχθηκε ως βέλτιστη.

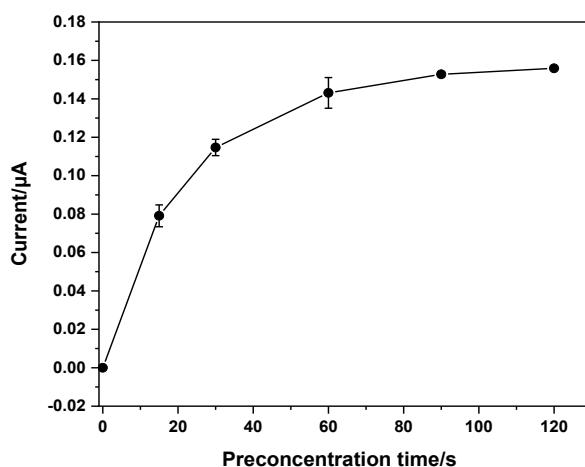
3.4.3 Επιλογή του χρόνου προσυγκέντρωσης

Η επίδραση του χρόνου προσυγκέντρωσης στο ύψος της κορυφής αναγωγής των ιόντων Cr(VI) εξετάστηκε στο εύρος 0–120 s. Το μέγεθος των ρευμάτων κορυφών

αυξάνεται για χρόνους μέχρι 60 s, ενώ για μεγαλύτερους χρόνους προσυγκέντρωσης η αύξηση του σήματος είναι αμελητέα (**Σχήμα 21**). Επίσης, σε χρόνους προσυγκέντρωσης μεγαλύτερους από 30 s παρατηρούνται ευρείς και μετατοπισμένες προς αρνητικότερα δυναμικά κορυφές (δεν παρουσιάζονται βολταμμογραφήματα), κάτι που ίσως οφείλεται στην αυξημένη παρουσία ιόντων Cr(VI) και τη δημιουργία πολλαπλών στιβάδων με διαφορετική πρόσβαση στα ενεργά καταλυτικά κέντρα των AuNPs και του ηλεκτροδίου [17]. Ως εκ τούτου, ο χρόνος προσυγκέντρωσης 30 s επιλέχθηκε ως καταλληλότερος για τις περαιτέρω μελέτες.



Σχήμα 20. Επίδραση διάφορων ηλεκτρολυτών στην απόδοση των ηλεκτροδίων AuNP-Chi/SPE. Χρόνος προσυγκέντρωσης: 30 s, Συγκέντρωση Cr(VI): 166 μg L⁻¹.

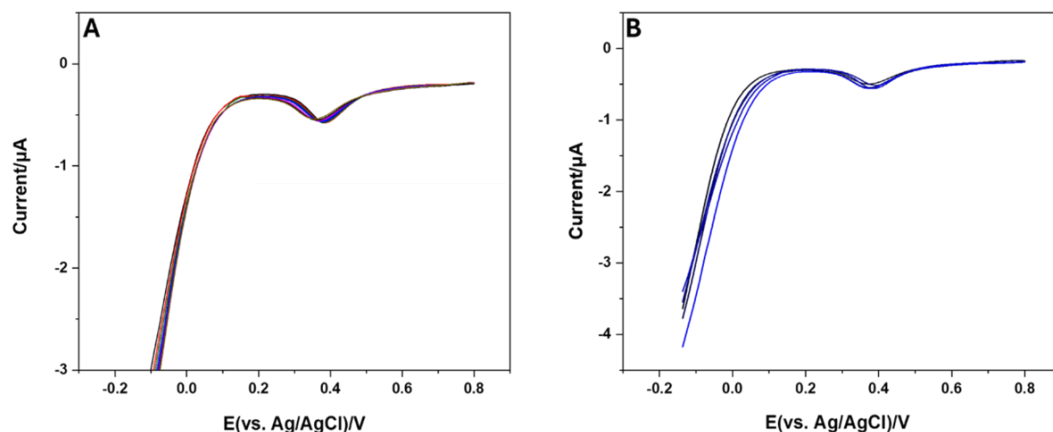


Σχήμα 21. Επίδραση του χρόνου προσυγκέντρωσης στην απόκριση των ηλεκτροδίων AuNP-Chi/SPE για την ηλεκτροαναγωγή των ιόντων Cr(VI) σε 0.1 M HNO₃. Δυναμικό προσυγκέντρωσης: +0.8 V, Συγκέντρωση Cr(VI): 20 μg L⁻¹.

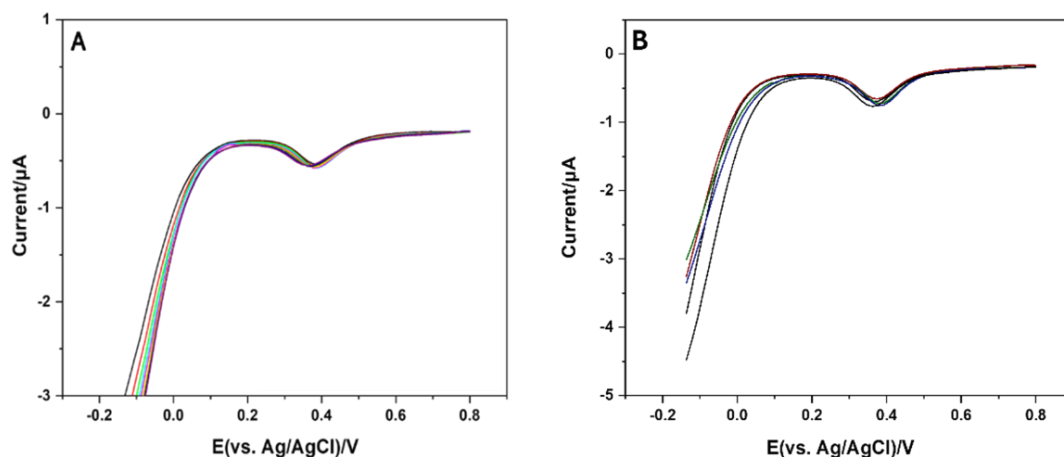
3.5. Αναλυτική συμπεριφορά

3.5.1. Επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα

Η επαναληψιμότητα των μετρήσεων εξετάστηκε με ηλεκτρόδια AuNP-Chit/SPE για 10 διαδοχικές μετρήσεις, παρουσία 40 και 80 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cr(VI) μετά από χρόνο προσυγκέντρωσης 30 s (Σχήμα 22Α, Σχήμα 23Α) και βρέθηκε RSD = 5.9% και 3.1% αντίστοιχα, ενώ η αναπαραγωγιμότητα της μεθόδου για πέντε διαφορετικά ηλεκτρόδια παρουσία 40 και 80 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cr(VI) με χρόνο προσυγκέντρωσης 30 s βρέθηκε 8.3% και 5.7% αντίστοιχα (Σχήμα 22Β, Σχήμα 23Β), τιμές οι οποίες θεωρήθηκαν αρκετά ικανοποιητικές.



Σχήμα 22. (Α) Απόκριση των τροποποιημένων ηλεκτροδίων AuNP–Chit/SPE σε 0.1 M HNO₃ που περιέχει 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cr(VI) για 10 διαδοχικές μετρήσεις μετά από χρόνο προσυγκέντρωσης 30 s στα +0.8 V. (Β) Απόκριση των πέντε διαφορετικών ηλεκτροδίων AuNP–Chit/SPE σε 0.1 M HNO₃ που περιέχει 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cr(VI) μετά από χρόνο προσυγκέντρωσης 30 s στα +0.8 V.

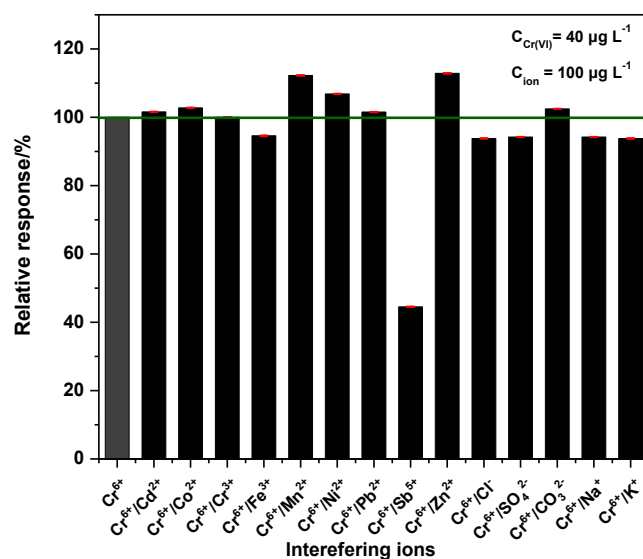


Σχήμα 23. (Α) Απόκριση των τροποποιημένων ηλεκτροδίων AuNP–Chit/SPE σε 0.1 M HNO₃ που περιέχει 80 µg L⁻¹ Cr(VI) για 10 διαδοχικές μετρήσεις μετά από χρόνο προσυγκέντρωσης 30 s στα +0.8 V. (Β) Απόκριση των πέντε διαφορετικών τροποποιημένων ηλεκτροδίων AuNP–Chit/SPE σε 0.1 M HNO₃ που περιέχει 80 µg L⁻¹ Cr(VI) μετά από χρόνο προσυγκέντρωσης 30 s στα +0.8 V.

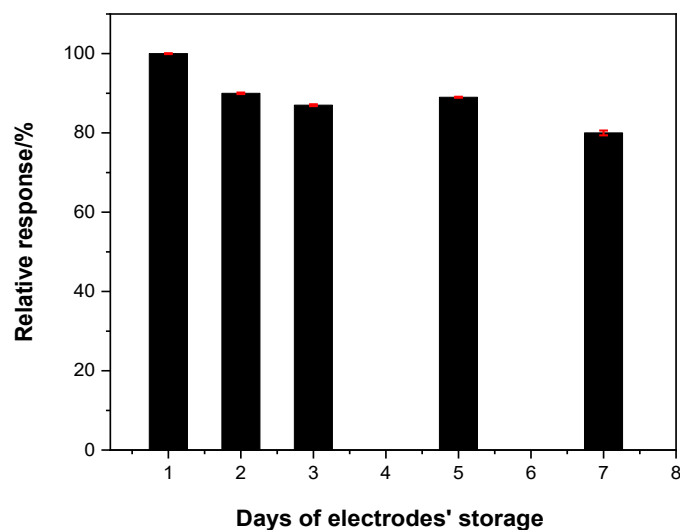
3.5.2. Παρεμποδιστική δράση διαφόρων ιόντων

Η παρεμποδιστική δράση διάφορων ιόντων, τα οποία περιέχονται στα φυσικά δείγματα μεταξύ των οποίων τα Cd²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Sb⁵⁺, Zn²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, Na⁺, και K⁺ μελετήθηκε με τη μέθοδο των μεικτών διαλυμάτων τα οποία περιείχαν 40 µg L⁻¹ Cr(VI) και 100 µg L⁻¹ από το κάθε ιόν. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 24**, με εξαίρεση τη σημαντική μείωση της απόκρισης των ηλεκτροδίων κατά 55% παρουσία ιόντων Sb⁵⁺ οι μεταβολές της απόκρισης των ηλεκτροδίων παρουσία των υπολοίπων ιόντων είναι <10% και ως εκ τούτου η παρεμποδιστική τους δράση θεωρείται αμελητέα.

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, το ηλεκτρόδιο AuNP–Chit/SPE αποτελεί έναν αποτελεσματικό αισθητήρα για τον προσδιορισμό ιόντων Cr(VI) σε δείγματα πόσιμου νερού. Ωστόσο, παρουσία ιόντων Sb(V) απαιτείται κατεργασία του δείγματος πριν την ανάλυση.



Σχήμα 24. Σχετική απόκριση των τροποποιημένων ηλεκτροδίων AuNP-Chit/SPE για τον προσδιορισμό του Cr(VI) παρουσία διάφορων ιόντων σε 0.1 M HNO₃. Χρόνος προσυγκέντρωσης: 30 s στα +0.8 V. Συγκέντρωση Cr(VI): 40 µg L⁻¹, Συγκέντρωση άλλων ιόντων: 100 µg L⁻¹.



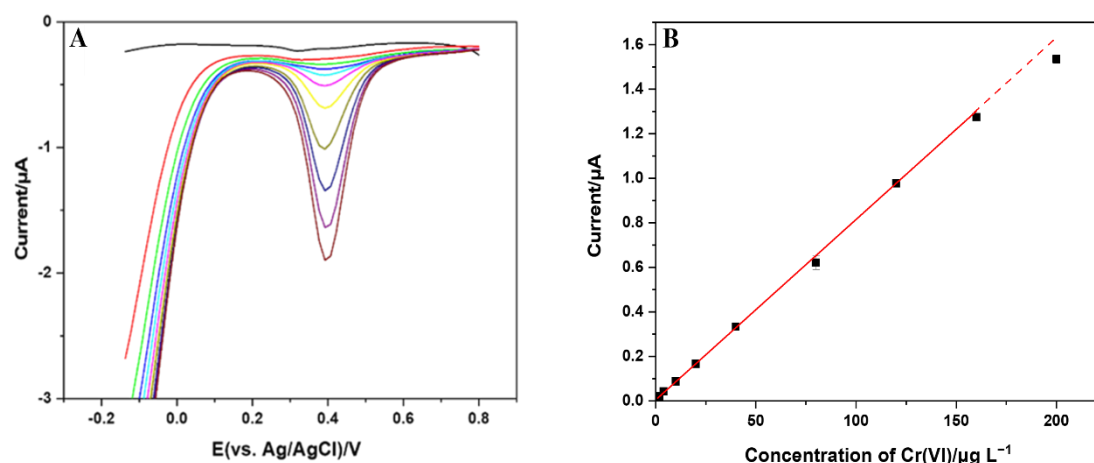
Σχήμα 25. Σχετική απόκριση των τροποποιημένων ηλεκτροδίων AuNP-Chit/SPE για τον προσδιορισμό του Cr(VI) σε 0.1 M HNO₃ κατά την αποθήκευσή τους σε θερμοκρασία δωματίου.

3.5.3. Σταθερότητα αποθήκευσης

Η επίδραση του χρόνου αποθήκευσης των τροποποιημένων ηλεκτροδίων AuNP–Chit/SPE μελετήθηκε, πραγματοποιώντας μετρήσεις διαφορικής παλμικής βολταμετρίας και συγκρίνοντας τα ρεύματα κορυφών αναγωγής του Cr(VI) που προέκυψαν μετά από 1, 2, 3, 5, και 7 ημέρες αντίστοιχα. Όπως παρατηρείται στο **Σχήμα 25**, η απόκριση των ηλεκτροδίων μειώνεται κατά περίπου 15% τις πρώτες 3 μέρες και διατηρεί περίπου το 78% της αρχικής της τιμής μετά από 7 ημέρες αποθήκευσης σε συνθήκες περιβάλλοντος σε σκοτεινό χώρο.

3.5.4. Καμπύλη αναφοράς

Τα βολταμμογραφήματα διαφορικής παλμικής βολταμετρίας σε εύρος συγκεντρώσεων από 1 έως 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cr(VI) και η αντίστοιχη καμπύλη αναφοράς παρουσιάζονται στο **Σχήμα 26A** και **Σχήμα 26B** αντίστοιχα.



Σχήμα 26. (A) Απόκριση ηλεκτροδίων AuNPs–Chi/SPE σε διάφορες συγκεντρώσεις ιόντων Cr(VI) (0, 1, 2, 4, 10, 20, 40, 80, 120, 160 και 200) $\mu\text{g L}^{-1}$ σε 0.1 M HNO_3 . (B) Η αντίστοιχη καμπύλη αναφοράς. Χρόνος προσυγκέντρωσης: 30 s στα +0.8 V. Οι γραμμές σφάλματος δείχνουν την τυπική απόκλιση τριών διαδοχικών μετρήσεων.

Η εξίσωση συμεταβολής για το εύρος συγκεντρώσεων από 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ έως 160 $\mu\text{g L}^{-1}$ είναι: $I/\mu\text{A} = 0.0053 (\pm 0.0002) + 0.00810 (\pm 0.000007) [\text{Cr(VI)}/\mu\text{g L}^{-1}]$, με

συντελεστή προσδιορισμού $R^2=0,9999$, ενώ το όριο ανίχνευσης βάσει του κριτηρίου $3\sigma/m$ υπολογίστηκε $0.07 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cr(VI)}$.

Η σύγκριση των βασικών αναλυτικών χαρακτηριστικών των AuNP–Chit/SPE με αυτά των άλλων ηλεκτροδίων στη βιβλιογραφία (**Πίνακας 4**) δείχνει ότι τα αναλυτικά χαρακτηριστικά των AuNP–Chit/SPE είναι παρόμοια με αυτά που αναφέρονται στις παραπομπές [22,45,63,77,79,82,] ή υπερτερούν των υπολοίπων [12,14,16,18,21,24,30,31,43,44,46,47,76,81,85].

Πίνακας 4. Σύγκριση ηλεκτροδίων τροποποιημένων με διάφορα υλικά για τον βολταμετρικό προσδιορισμό ιόντων Cr(VI).

Electrode	Linear range ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Limit of detection ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Reference
AuNP/HS-MNE	52–31200	15.6	[18]
MWCNT-SO ₃ ⁻ -PS ⁺ /GCE	52–15600	37.4	[76]
PMMA/AuE	208–20800	93.6	[12]
Ag–Au/SPCE	50–5000	0.1	[46]
AuNP/SPCE	20–200	5.4	[16]
Au-HMCC/SPCE	10–112000	3	[21]
AuNP-MWCNT-Chit/GCE	0.003–0.1	0.007	[22]
AgNP/Nf/GCE	2–230	0.67	[45]
PET/AuE	0.5–100	0.5	[77]
POM-GCE	208–272	9	[43]
AuNP-graphene/GCE	0–2080	0.5	[79]
AuNP/UiO-66/GCE	100–1200	11.7	[14]
GO-H-Mn ₂ O ₃ -M/SPCE	10000–150000	11.2	[24]
NiO/FTOP	5000–50000	5000	[81]
Au-MEA	5–200	0.05	[82]
AuNP-RGO-Pyridine/GCE	25–300	1.16	[47]
AuNPs/SPCE	41.6–3120	41.6	[84]
GPE	20–2000	4.4	[30]
AuNP/GCE	0.050–0.250	0.002	[63]
PH/SPCE	10.4–7800	4.6	[44]
AuNP-TiO ₂ NTs/TiE	104–10920	3.12	[31]
Activated GCE	41.6–26000	12.48	[85]
AuNP-Chi/SPE	1–160	0.07	This work

Συντομεύσεις: AuNP/HS-MNE: Gold nanoparticle/Honeycomb-like structure-micro-needle electrode; MWCNT-SO₃⁻-PS⁺/GCE: sulfonic acid-functionalized multi-walled carbon nanotubes-phenosafranine ion/glassy carbon electrode (GCE); PMMA/AuE: Poly(methyl methacrylate)-gold electrode; Ag–Au/SPCE: Silver-Gold nanoparticle/Screen-printed carbon electrode (SPCE); AuNP/SPCE: Gold nanoparticle/SPCE; Au-HMCC/SPCE: Gold nanoparticle-Hollow mesoporous carbon cube/SPCE; AuNP-MWCNT-Chit/GCE: Gold nanoparticle-multiwalled carbon nanotube-Chitosan/GCE; AgNP/Nf/GCE: Silver nanoparticle-Nafion film/GCE; PET/AuE:

Polyethylene terephthalate/gold electrode; POM-GCE: polyoxometalate-modified/GCE; AuNP-graphene/GCE: Gold nanoparticle-graphene/GCE; AuNP/Uio-66/GCE: Gold nanoparticle-(zirconium-based metal organic framework)/GCE; GO-H-Mn₂O₃-M/SPCE: Graphene Oxide (GO)/Manganese oxide composite/SPCE; NiO/FTOP: Nickel oxide nanoparticle/Fluorine doped tin oxide plate; Au-MEA: Gold microelectrode assembly; AuNP-RGO-Pyridine/GCE: Gold nanoparticle-3D reduced graphene oxide-pyridine/GCE; AuNP/SPCE: Gold nanoparticle-SPCE; GPE: Gold Plate Electrode; AuNP/GCE: Gold nanoparticle-GCE; PH/SPCE: poly-l-histidine/SPCE; AuNP-TiO₂NTs/TiE: Gold nanoparticle/titania nanotube/Titanium electrode; Activated GCE: Activated-glassy carbon electrode in BR buffer (pH 6).

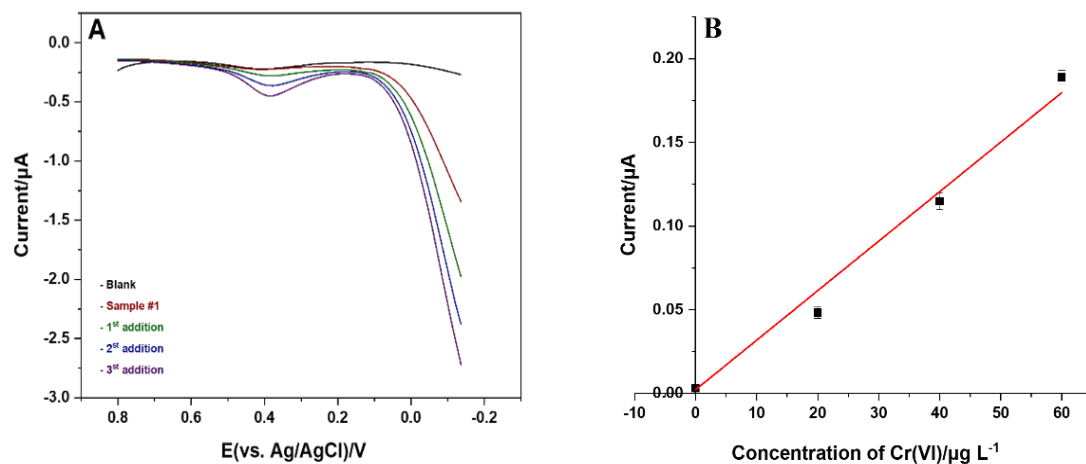
3.5.5. Εφαρμογή της μεθόδου σε πραγματικά δείγματα

Τα ηλεκτρόδια AuNP-Chit/SPE εξετάστηκαν επίσης για τον προσδιορισμό των ιόντων Cr(VI) σε δείγματα πόσιμου νερού χρησιμοποιώντας τη μέθοδο γνωστής προσθήκης. Μετρήσιμη ποσότητα ιόντων Cr(VI) δε βρέθηκε σε κανένα δείγμα (nd). Η ανάκτηση της μεθόδου βρέθηκε 98.2–101.15% (Πίνακας 5). Η επί τοις εκατό σχετική τυπική απόκλιση (RSD,%) της μεθόδου αναφέρεται σε αναλύσεις με τρία διαφορετικά ηλεκτρόδια.

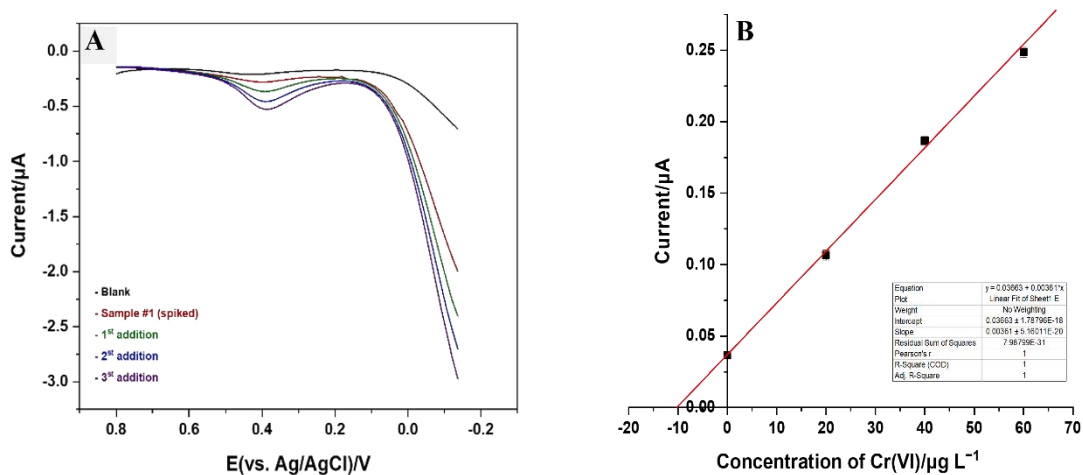
Πίνακας 5. Προσδιορισμός ιόντων Cr(VI) και ανάκτηση μεθόδου σε δείγματα πόσιμου νερού.

Δείγμα	Προστιθέμενη ποσότητα, $\mu\text{g L}^{-1}$	Προσδιοριζόμενη ποσότητα, $\mu\text{g L}^{-1}$	Ανάκτηση, %	RSD, % (N=3)
1	0	nd	-	-
	10.0	10.15	101.5	9.3
2	0	nd	-	-
	20.0	19.64	98.2	4.0

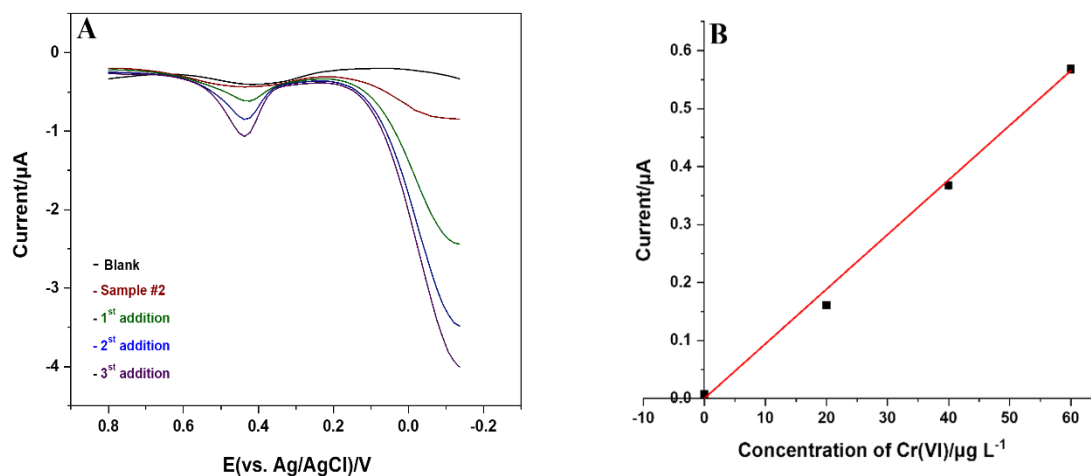
Παρακάτω, στο **Σχήμα 27** και στο **Σχήμα 28** παρουσιάζονται τα βολταμμογραφήματα διαφορικής παλμικής βολταμμετρίας και η αντίστοιχη καμπύλη γνωστής προσθήκης, στο δείγμα #1 πριν και μετά την προσθήκη $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr(VI). Σε αυτή την περίπτωση η μέση τιμή της ανάκτηση βρέθηκε 101.5%. Αντίστοιχα, στο **Σχήμα 29** και στο **Σχήμα 30** παρουσιάζονται τα βολταμμογραφήματα διαφορικής παλμικής βολταμμετρίας και η αντίστοιχη καμπύλη γνωστής προσθήκης, στο δείγμα #2 πριν και μετά την προσθήκη $20 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr(VI). Σε αυτή την περίπτωση η μέση τιμή της ανάκτησης βρέθηκε 98.2%.



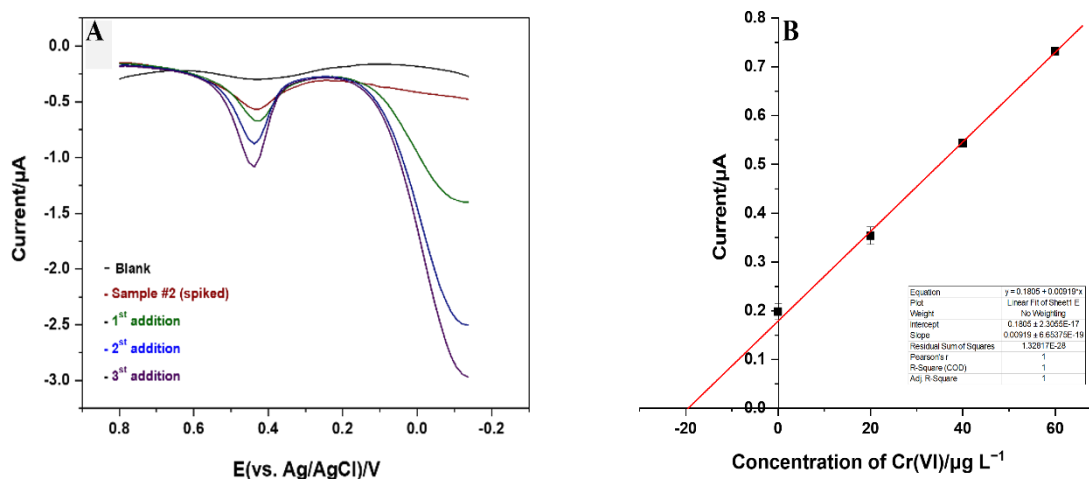
Σχήμα 27. (A) Βολταμμογραφήματα διαφορικής παλμικής βολταμμετρίας για τον προσδιορισμό Cr(VI) σε νερό βρύσης (Δείγμα #1) με AuNP–Chi/SPE σε 0.1 M HNO₃ με τη μέθοδο γνωστής προσθήκης και (B) η αντίστοιχη καμπύλη γνωστής προσθήκης. Χρόνος προσυγκέντρωσης: 30 s στα +0.8 V.



Σχήμα 28. (A) Βολταμμογραφήματα διαφορικής παλμικής βολταμμετρίας για τον προσδιορισμό Cr(VI) σε νερό βρύσης (Δείγμα #1 + 10 $\mu\text{g L}^{-1}$) με τροποποιημένα ηλεκτρόδια AuNPs–Chi/SPE σε 0.1 M HNO₃ με τη μέθοδο γνωστής προσθήκης. (B) Η αντίστοιχη καμπύλη γνωστής προσθήκης. Χρόνος προσυγκέντρωσης: 30 s στα +0.8 V.



Σχήμα 29. (A) Βολταμμογραφήματα διαφορικής παλμικής βολταμμετρίας για τον προσδιορισμό Cr(VI) σε νερό βρύσης (Δείγμα #2) με AuNP–Chi/SPE σε 0.1 M HNO₃ με τη μέθοδο γνωστής προσθήκης και (B) η αντίστοιχη καμπύλη γνωστής προσθήκης. Χρόνος προσυγκέντρωσης: 30 s στα +0.8 V.



Σχήμα 30. (A) Βολταμμογραφήματα διαφορικής παλμικής βολταμμετρίας για τον προσδιορισμό Cr(VI) σε νερό βρύσης (Δείγμα #1 + 20 $\mu\text{g L}^{-1}$) με τροποποιημένα ηλεκτρόδια AuNPs–Chi/SPE σε 0.1 M HNO₃ με τη μέθοδο γνωστής προσθήκης. (B) Η αντίστοιχη καμπύλη γνωστής προσθήκης. Χρόνος προσυγκέντρωσης: 30 s στα +0.8 V.

4. Συμπεράσματα

Τα πειραματικά δεδομένα υποστηρίζουν την ανάπτυξη μιας «πράσινης» μεθόδου για το σχηματισμό νανοσωματιδίων χρυσού (AuNPs) με απλή ανάμειξη στερεού οξικού χρυσού $[\text{Au}(\text{OAc})_3]$ και χιτοζάνης (Chit) σε θερμοκρασία δωματίου. Η συγκέντρωση της χιτοζάνης είναι καθοριστική τόσο για το μέγεθος των νανοσωματιδίων όσο και για τη σταθερότητα των διασπορών με το χρόνο. Όπως φαίνεται από τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα, στην περίπτωση του εναιωρήματος AuNP–Chit σε 0.25% w/v χιτοζάνη, οι τιμές μέγιστης απορρόφησης εμφανίζονται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (542–571 nm) και αυξάνονται με το χρόνο ανάδευσης δηλώνοντας τη συσσωμάτωση των AuNPs και το σχηματισμό μεγαλύτερων σωματιδίων. Αντίθετα, τα εναιωρήματα σε 0.5 και 0.75% w/v χιτοζάνη παρουσιάζουν μέγιστες τιμές απορρόφησης σε μικρότερα μήκη κύματος, 525–529 nm στο 0.5% w/v και ακόμα μικρότερα, και ελαφρά πιο σταθερά με το χρόνο ανάδευσης, από 523 έως 526 nm στο δείγμα με 0.75% w/v χιτοζάνη. Επίσης, τα φάσματα απορρόφησης των AuNPs σε 0.5% και 0.75% χιτοζάνης παρουσιάζουν μια στενότερη και καλοσχηματισμένη κορυφή απορρόφησης, η οποία δηλώνει μικρότερη διασπορά στην κατανομή των μεγεθών, συγκριτικά με τα AuNPs σε 0.25% w/v χιτοζάνη, τα οποία παρουσιάζουν ευρεία κατανομή. Σημαντικό μειονέκτημα στη χρήση του εναιωρήματος χρυσού σε 0.75% w/v χιτοζάνη αποτελεί το υψηλό ιξώδες, το οποίο αυξάνεται κατά την αποθήκευση του μετατρέποντας το εναιώρημα σε γέλη, με αποτέλεσμα η χρήση του σε διάφορες εφαρμογές να μην είναι δυνατή. Παρόμοια συμπεριφορά, αλλά σαφώς σε μικρότερη έκταση παρατηρήθηκε και στο εναιώρημα χρυσού σε 0.6% w/v χιτοζάνη. Σε σύγκριση με το εναιώρημα σε 0.5% w/v χιτοζάνη και όσον αφορά το μέγεθος, τη σταθερότητα κατά την αποθήκευση και την ηλεκτροανλυτική απόδοση των αντίστοιχων ηλεκτροδίων για τον προσδιορισμό των ιόντων Cr(VI) παρατηρήθηκαν τα εξής: Στην περίπτωση του εναιωρήματος AuNPs σε 0.5% w/v χιτοζάνη και κατά τον πρώτο μήνα αποθήκευσης στους 4 °C, η διάμετρος των AuNPs αυξάνεται από ≈ 39 nm ($\lambda_{\text{max}} = 527$ nm) σε ≈ 47 nm ($\lambda_{\text{max}} = 530$ nm) και μετά από τρεις μήνες σε ≈ 50 nm ($\lambda_{\text{max}} = 531$ nm), ενώ για το δείγμα AuNPs σε 0.6% w/v χιτοζάνη οι αντίστοιχες μεταβολές ήταν από ≈ 28 nm ($\lambda_{\text{max}} = 524$ nm) σε ≈ 36 nm ($\lambda_{\text{max}} = 526$ nm) και τελικά σε ≈ 39 nm ($\lambda_{\text{max}} = 527$ nm). Αναφορικά με τα βολταμμογραφήματα διαφορετικής παλμικής βολταμμετρίας, τα ρεύματα κορυφών για τον προσδιορισμό του Cr(VI) στην περίπτωση των τροποποιημένων ηλεκτροδίων AuNP–Chit/SPE με το εναιώρημα που παρασκευάστηκε σε 0.5% w/v χιτοζάνης ήταν

μικρότερα αλλά σταθερότερα, ιδίως μετά το πέρας του πρώτου μήνα αποθήκευσης. Αυτή η συμπεριφορά, σε σχέση με το εναιώρημα AuNPs σε 0.6% w/v χιτοζάνη, οφείλεται και στη σταδιακή αύξηση του ιζώδους του τελευταίου μετά τον πρώτο μήνα αποθήκευσης. Ως εκ τούτου, το κολλοειδές AuNP–Chit σε 0.5% w/v χιτοζάνη επιλέχτηκε ως το καταλληλότερο για τη συγκεκριμένη εφαρμογή.

Η μορφολογική εξέταση των ηλεκτροδίων με μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων έδειξε τον σχηματισμό σφαιρικών AuNPs μεγέθους <50 nm τα οποία κατανέμονται ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια του ηλεκτροδίου γραφίτη καθώς και την περιορισμένη εμφάνιση μεγαλύτερων συσσωματωμάτων.

Τα φάσματα EIS έδειξαν ότι τα AuNPs στο πλέγμα της χιτοζάνης μειώνουν σημαντικά την αγωγιμότητα στην διεπιφάνεια του τροποποιημένου ηλεκτροδίου με υον ηλεκτρολύτη. Σε σύγκριση με το μη τροποποιημένο ηλεκτρόδιο γραφίτη (SPE) και με το τροποποιημένο με χιτοζάνη ηλεκτρόδιο γραφίτη (Chit/SPE), η αντίσταση μεταφοράς φορτίου (R_{ct}) στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη ήταν περίπου 8 και 5 φορές μικρότερη αντίστοιχα.

Τα AuNP–Chit/SPE έδειξαν πολύ καλή ηλεκτροκαταλυτική συμπεριφορά στην αναγωγή των ιόντων Cr(VI), επιτρέποντας τον προσδιορισμό τους στο εύρος συγκεντρώσεων από 1–160 $\mu\text{g L}^{-1}$ με όριο ανίχνευσης 0.07 $\mu\text{g L}^{-1}$. Επίσης, τα AuNP–Chit/SPE έδειξαν υψηλή εκλεκτικότητα ως προς τα ιόντα Cr(VI) επιτρέποντας τον προσδιορισμό τους στο νερό βρύσης, όπου η ανάκτηση της μεθόδου βρέθηκε 98.2–101.15%.

Βιβλιογραφία

- [1] Paimard: G.: Ghasali: E.: & Baeza: M. (2023). Screen-Printed Electrodes: Fabrication: Modification: and Biosensing Applications. *Chemosensors*: 11(2): 113. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11020113>
- [2] Li: M.: Li: D.-W.: Xiu: G.: & Long: Y.-T. (2017). Applications of screen-printed electrodes in current environmental analysis. *Current Opinion in Electrochemistry*: 3(1): 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.08.016>
- [3] Hayat: A.: & Marty: J. (2014). Disposable Screen Printed Electrochemical Sensors: Tools for Environmental Monitoring. *Sensors*: 14(6): 10432–10453. <https://doi.org/10.3390/s140610432>
- [4] Gamboa: J. C. M. (2023). Applications of electrochemical sensors in the monitoring of chemical species in the environment: An analysis of impact. *Journal of the Chilean Chemical Society*: 68(4): 5989–5994. <https://doi.org/10.4067/s0717-97072023000405989>
- [5] Crapnell: R. D.: & Banks: C. E. (2024). Electroanalytical Overview: Screen-Printed Electrochemical Sensing Platforms. *ChemElectroChem*: e202400370. <https://doi.org/10.1002/celec.202400370>
- [6] Barton: J.: García: M. B. G.: Santos: D. H.: Fanjul-Bolado: P.: Ribotti: A.: McCaul: M.: Diamond: D.: & Magni: P. (2016). Screen-printed electrodes for environmental monitoring of heavy metal ions: A review. *Microchimica Acta*: 183(2): 503–517. <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1651-0>
- [7] Xu: K.: Pérez-Ràfols: C.: Marchoud: A.: Cuartero: M.: & Crespo: G. A. (2021). Anodic Stripping Voltammetry with the Hanging Mercury Drop Electrode for Trace Metal Detection in Soil Samples. *Chemosensors*: 9(5): 107. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9050107>
- [8] García-Miranda Ferrari: A.: Carrington: P.: Rowley-Neale: S. J.: & Banks: C. E. (2020). Recent advances in portable heavy metal electrochemical sensing platforms.

Environmental Science: Water Research & Technology: 6(10): 2676–2690.
<https://doi.org/10.1039/D0EW00407C>

[9] Mohamed: H. M. (2016). Screen-printed disposable electrodes: Pharmaceutical applications and recent developments. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*: 82: 1–11.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.02.010>

[10] Vidotto: L. H. B.: Wachholz Junior: D.: & Kubota: L. T. (2023). A simple and low-cost portable potentiostat with real-time data sharing for wireless electrochemical analyses. *Journal of Electroanalytical Chemistry*: 937: 117414.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117414>

[11] Liu: X.: Yao: Y.: Ying: Y.: & Ping: J. (2019). Recent advances in nanomaterial-enabled screen-printed electrochemical sensors for heavy metal detection. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*: 115: 187–202. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.03.021>

[12] Li: D.: Li: J.: Jia: X.: Xia: Y.: Zhang: X.: & Wang: E. (2013). A novel Au–Ag–Pt three-electrode microchip sensing platform for chromium(VI) determination. *Analytica Chimica Acta*: 804: 98–103. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.10.014>

[13] Shahbakhsh: M.: & Noroozifar: M. (2019). Ultra-trace determination of hexavalent chromium by novel two dimensional biphenol-biphenylquinone nanoribbons/silver nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical*: 281: 1023–1033.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.060>

[14] Ding: Z.-J.: Liu: Y.: Weerasooriya: R.: & Chen: X. (2024). Electrochemical Determination of Chromium(VI) with Au/Uio-66 Modified Glassy Carbon and Screen-Printed Electrodes by Linear Sweep Voltammetry (LSV). *Analytical Letters*: 57(5): 753–771. <https://doi.org/10.1080/00032719.2023.2222425>

[15] Pimpilova: M. (2024). A brief review on methods and materials for electrode modification: Electroanalytical applications towards biologically relevant compounds. *Discover Electrochemistry*: 1(1): 12. <https://doi.org/10.1007/s44373-024-00012-8>

[16] Tu: J.: Gan: Y.: Liang: T.: Wan: H.: & Wang: P. (2018). A miniaturized electrochemical system for high sensitive determination of chromium(VI) by screen-printed carbon electrode with gold nanoparticles modification. *Sensors and Actuators B: Chemical*: 272: 582–588. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.06.006>

- [17] Tukur: S. A.: Yusof: N. A.: & Hajian: R. (2015). Linear sweep anodic stripping voltammetry: Determination of Chromium (VI) using synthesized gold nanoparticles modified screen-printed electrode. *Journal of Chemical Sciences*: 127(6): 1075–1081. <https://doi.org/10.1007/s12039-015-0864-4>
- [18] Li: Y.: Han: H.: Fei: Y.: Pan: D.: & Wang: H. (2024). A honeycomb-like micro-needle sensor with gold nanoparticles embedded for the determination of hexavalent chromium in seawater. *Microchemical Journal*: 197: 109857. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.109857>
- [19] Tanner: E. E. L.: & Compton: R. G. (2018). How can Electrode Surface Modification Benefit Electroanalysis? *Electroanalysis*: 30(7): 1336–1341. <https://doi.org/10.1002/elan.201700807>
- [20] Sarakatsanou: C.: Karastogianni: S.: & Girousi: S. (2023). Promising Electrode Surfaces: Modified with Nanoparticles: in the Sensitive and Selective Electroanalytical Determination of Antibiotics: A Review. *Applied Sciences*: 13(9): 5391. <https://doi.org/10.3390/app13095391>
- [21] Zhao: H.: Feng: T.: Feng: Y.: Liu: X.: Lan: M.: & Zuo: S. (2024). Ordered hollow mesoporous carbon cubes loaded with Au nanoparticles for high-performance electrochemical detection of hexavalent chromium. *Sensors and Actuators B: Chemical*: 399: 134757. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134757>
- [22] Chávez-Lara: J.: Galicia: M.: Carrasco-Urrutia: K.: & Torres-Pérez: J. (2023). Sensitive detection of chromium (VI) using Au-NPs/MWCNT/chitosan composite via electrochemical approach. *International Journal of Electrochemical Science*: 18(7): 100161. <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100161>
- [23] Szczyglewska: P.: Feliczk-Guzik: A.: & Nowak: I. (2023). Nanotechnology—General Aspects: A Chemical Reduction Approach to the Synthesis of Nanoparticles. *Molecules*: 28(13): 4932. <https://doi.org/10.3390/molecules28134932>
- [24] Sangkaew: P.: Ngamaroonchote: A.: & Karn-orachai: K. (2023). Graphene oxide-manganese oxide composite as an electrocatalyst for simultaneous detection of manganese- and chromium-contaminated water. *Microchimica Acta*: 190(10): 386. <https://doi.org/10.1007/s00604-023-05961-2>

- [25] Oruko: R. O.: Selvarajan: R.: Ogola: H. J. O.: Edokpayi: J. N.: & Odiyo: J. O. (2020). Contemporary and future direction of chromium tanning and management in sub Saharan Africa tanneries. *Process Safety and Environmental Protection*: 133: 369–386. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.11.013>
- [26] Islam: Md. S.: Hasan: Md. J.: Poroma: P.: & Akter: S. (2024). A review on the environment friendly electroplating of Cr (III) & Cr (VI). *Journal of Science and Engineering Papers*: 01(01): 31–39. <https://doi.org/10.62275/josep.24.1000006>
- [27] Bruzzoniti: M. C.: Schilirò: T.: Gea: M.: & Rivoira: L. (2024). Determination of hexavalent chromium in textiles of daily use by ion chromatography and dermal risk assessment. *Environmental Research*: 242: 117731. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117731>
- [28] Verger: L.: Dargaud: O.: Chassé: M.: Trcera: N.: Rousse: G.: & Cormier: L. (2018). Synthesis: properties and uses of chromium-based pigments from the Manufacture de Sèvres. *Journal of Cultural Heritage*: 30: 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2017.09.012>
- [29] Hirscher: N. A.: Perez Sierra: D.: & Agapie: T. (2019). Robust Chromium Precursors for Catalysis: Isolation and Structure of a Single-Component Ethylene Tetramerization Precatalyst. *Journal of the American Chemical Society*: 141(14): 6022–6029. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b01387>
- [30] Kachoosangi: R. T.: & Compton: R. G. (2013). Voltammetric determination of Chromium(VI) using a gold film modified carbon composite electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*: 178: 555–562. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.12.122>
- [31] Jin: W.: Wu: G.: & Chen: A. (2014). Sensitive and selective electrochemical detection of chromium(vi) based on gold nanoparticle-decorated titania nanotube arrays. *The Analyst*: 139(1): 235–241. <https://doi.org/10.1039/C3AN01614E>
- [32] Scientific Opinion on Dietary Reference Values for chromium. (n.d.). *EFSA Journal*: 2014;12(10):3845. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2014.3845>
- [33] Behrens: T.: Ge: C.: Vermeulen: R.: Kendzia: B.: Olsson: A.: Schüz: J.: Kromhout: H.: Pesch: B.: Peters: S.: Portengen: L.: Gustavsson: P.: Mirabelli: D.: Guénel: P.: Luce: D.: Consonni: D.: Caporaso: N. E.: Landi: M. T.: Field: J. K.: Karrasch: S.: ... Brüning:

- T. (2023). Occupational exposure to nickel and hexavalent chromium and the risk of lung cancer in a pooled analysis of case-control studies (SYNERGY). *International Journal of Cancer*: 152(4): 645–660. <https://doi.org/10.1002/ijc.34272>
- [34] Welling: R.: Beaumont: J. J.: Petersen: S. J.: Alexeeff: G. V.: & Steinmaus: C. (2015). Chromium VI and stomach cancer: A meta-analysis of the current epidemiological evidence. *Occupational and Environmental Medicine*: 72(2): 151–159. <https://doi.org/10.1136/oemed-2014-102178>
- [35] Su: Z.: Zhang: Y.: Hong: S.: Zhang: Q.: Xu: J.: Hu: G.: Zhu: X.: Yuan: F.: Yu: S.: Wang: T.: & Jia: G. (2024). Relationships between blood chromium exposure and liver injury: Exploring the mediating role of systemic inflammation in a chromate-exposed population. *Journal of Environmental Sciences*: 143: 224–234. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2023.08.014>
- [36] Wu: J.: Xu: J.: Zhao: M.: Li: K.: Yin: G.: Ge: X.: Zhao: S.: Liu: X.: Wei: L.: & Xu: Q. (2023). Threshold effect of urinary chromium on kidney function biomarkers: Evidence from a repeated-measures study. *Ecotoxicology and Environmental Safety*: 262: 115139. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.115139>
- [37] López-García: I.: Marín-Hernández: J. J.: & Hernández-Córdoba: M. (2020). Speciation of chromium in waters using dispersive micro-solid phase extraction with magnetic ferrite and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Scientific Reports*: 10(1): 5268. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-62212-7>
- [38] Tsanaktsidou: E.: & Zachariadis: G. (2019). Titanium and Chromium Determination in Feedstuffs Using ICP-AES Technique. *Separations*: 7(1): 1. <https://doi.org/10.3390/separations7010001>
- [39] Rajib: A.: Islam: A. T. M.: Ahmed: M.: Tariqur: M.: Rahman: M.: Rahman: A.: & Ismail: A. B. M. (2016). *Detection of Chromium (Cr) using X-ray Fluorescence Technique and Investigation of Cr Propagation from Poultry Feeds to Egg and Chicken Flesh*. 5: 243–247.
- [40] Fernandez: C. J.: Domini: C. E.: Grünhut: M.: & Lista: A. G. (2018). A soft material for chromium speciation in water samples using a chemiluminescence automatic system. *Chemosphere*: 196: 361–367. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.178>

- [41] Nadjat Fassi: R.: & Boukhalifa: C. (2024). Direct analysis of hexavalent chromium in water samples by UV-Vis spectrophotometry: Effects of pH and the presence of foreign ions. *Analytical Methods in Environmental Chemistry Journal*: 7(2): 18–28. <https://doi.org/10.24200/amecj.v7.i02.278>
- [42] Pechancová: R.: Gallo: J.: Milde: D.: & Pluháček: T. (2020). Ion-exchange HPLC-ICP-MS: A new window to chromium speciation in biological tissues. *Talanta*: 218: 121150. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121150>
- [43] Xin: X.: Hu: N.: Ma: Y.: Wang: Y.: Hou: L.: Zhang: H.: & Han: Z. (2020). Polyoxometalate-based crystalline materials as a highly sensitive electrochemical sensor for detecting trace Cr(vi). *Dalton Transactions*: 49(14): 4570–4577. <https://doi.org/10.1039/D0DT00446D>
- [44] Bergamini: M. F.: Dos Santos: D. P.: & Zanoni: M. V. B. (2007). Development of a voltammetric sensor for chromium(VI) determination in wastewater sample. *Sensors and Actuators B: Chemical*: 123(2): 902–908. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.10.062>
- [45] Xing: S.: Xu: H.: Chen: J.: Shi: G.: & Jin: L. (2011). Nafion stabilized silver nanoparticles modified electrode and its application to Cr(VI) detection. *Journal of Electroanalytical Chemistry*: 652(1–2): 60–65. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2010.03.035>
- [46] Zhao: K.: Ge: L.: Wong: T. I.: Zhou: X.: & Lisak: G. (2021). Gold-silver nanoparticles modified electrochemical sensor array for simultaneous determination of chromium(III) and chromium(VI) in wastewater samples. *Chemosphere*: 281: 130880. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130880>
- [47] Xu: Y.: Zhang: W.: Huang: X.: Shi: J.: Zou: X.: Li: Z.: & Cui: X. (2019). Adsorptive stripping voltammetry determination of hexavalent chromium by a pyridine functionalized gold nanoparticles/three-dimensional graphene electrode. *Microchemical Journal*: 149: 104022. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104022>
- [48] Oliveira: A. E. F.: Pereira: A. C.: Resende: M. A. C.: & Ferreira: L. F. (2023). Gold Nanoparticles: A Didactic Step-by-Step of the Synthesis Using the Turkevich Method:

Mechanisms: and Characterizations. *Analytica*: 4(2): 250–263.
<https://doi.org/10.3390/analytica4020020>

[49] Hussain: M. H.: Abu Bakar: N. F.: Mustapa: A. N.: Low: K.-F.: Othman: N. H.: & Adam: F. (2020). Synthesis of Various Size Gold Nanoparticles by Chemical Reduction Method with Different Solvent Polarity. *Nanoscale Research Letters*: 15(1): 140.
<https://doi.org/10.1186/s11671-020-03370-5>

[50] Deraedt: C.: Salmon: L.: Gatard: S.: Ciganda: R.: Hernandez: R.: Ruiz: J.: & Astruc: D. (2014). Sodium borohydride stabilizes very active gold nanoparticle catalysts. *Chem. Commun.*: 50(91): 14194–14196.
<https://doi.org/10.1039/C4CC05946H>

[51] Jeong: G. H.: Lee: Y. W.: Kim: M.: & Han: S. W. (2009). High-yield synthesis of multi-branched gold nanoparticles and their surface-enhanced Raman scattering properties. *Journal of Colloid and Interface Science*: 329(1): 97–102.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.10.004>

[52] Bilal: M.: & Bandyopadhyay: S. (2025). Controlled growth of citrate-stabilized gold nanoparticles using a semi-continuous seed-mediated route. *Discover Nano*: 20(1): 39. <https://doi.org/10.1186/s11671-025-04189-8>

[53] Hashem: A. H.: Shehabeldine: A. M.: Ali: O. M.: & Salem: S. S. (2022). Synthesis of Chitosan-Based Gold Nanoparticles: Antimicrobial and Wound-Healing Activities. *Polymers*: 14(11): 2293. <https://doi.org/10.3390/polym14112293>

[54] Wang: Y.: Quinsaat: J. E. Q.: Ono: T.: Maeki: M.: Tokeshi: M.: Isono: T.: Tajima: K.: Satoh: T.: Sato: S.: Miura: Y.: & Yamamoto: T. (2020). Enhanced dispersion stability of gold nanoparticles by the physisorption of cyclic poly(ethylene glycol). *Nature Communications*: 11(1): 6089. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19947-8>

[55] Cho: T. J.: Gorham: J. M.: Pettibone: J. M.: Liu: J.: Tan: J.: & Hackley: V. A. (2019). Parallel multi-parameter study of PEI-functionalized gold nanoparticle synthesis for bio-medical applications: Part 1—a critical assessment of methodology: properties: and stability. *Journal of Nanoparticle Research*: 21(8): 188.
<https://doi.org/10.1007/s11051-019-4621-3>

- [56] Ortega-Córdova: R.: Sánchez-Carillo: K.: Carrasco-Saavedra: S.: Ramírez-García: G.: Pérez-García: M. G.: Soltero-Martínez: J. F. A.: & Mota-Morales: J. D. (2024). Polyvinylpyrrolidone-mediated synthesis of ultra-stable gold nanoparticles in a nonaqueous choline chloride–urea deep eutectic solvent. *RSC Applied Interfaces: 1*(3): 600–611. <https://doi.org/10.1039/D3LF00261F>
- [57] Shariq: M.: Majerič: P.: Friedrich: B.: Budic: B.: Jenko: D.: Dixit: A. R.: & Rudolf: R. (2017). Application of Gold(III) Acetate as a New Precursor for the Synthesis of Gold Nanoparticles in PEG Through Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Journal of Cluster Science: 28*(3): 1647–1665. <https://doi.org/10.1007/s10876-017-1178-0>
- [58] Sakurai: H.: Koga: K.: Iizuka: Y.: & Kiuchi: M. (2013). Colorless alkaline solution of chloride-free gold acetate for impregnation: An innovative method for preparing highly active Au nanoparticles catalyst. *Applied Catalysis A: General: 462–463*: 236–246. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.05.016>
- [59] Oh: H. (2002). Selective Catalytic Oxidation of CO: Effect of Chloride on Supported Au Catalysts. *Journal of Catalysis: 210*(2): 375–386. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3710>
- [60] Alemu: D.: Getachew: E.: & Mondal: A. K. (2023). Study on the Physicochemical Properties of Chitosan and their Applications in the Biomedical Sector. *International Journal of Polymer Science: 2023*: 1–13. <https://doi.org/10.1155/2023/5025341>
- [61] Chicea: D.: & Nicolae-Maranciuc: A. (2024). A Review of Chitosan-Based Materials for Biomedical: Food: and Water Treatment Applications. *Materials: 17*(23): 5770. <https://doi.org/10.3390/ma17235770>
- [62] Harugade: A.: Sherje: A. P.: & Pethe: A. (2023). Chitosan: A review on properties: biological activities and recent progress in biomedical applications. *Reactive and Functional Polymers: 191*: 105634. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2023.105634>
- [63] Wyantuti: S.: Ishmayana: S.: & Hartati: Y. W. (2015). Voltammetric Determination of Cr(VI) Using Gold Nanoparticles-modified Glassy Carbon Electrode. *Procedia Chemistry: 16*: 15–23. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2015.12.010>

- [64] EPA. Chromium in Drinking Water. US Environmental Protection Agency. Updated February 20: 2025. <https://www.epa.gov/sdwa/chromium-drinking-water>
- [65] European Union. Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption. Official Journal of the European Union. Published December 23: 2020. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX%3A32020L2184>
- [66] Bormashenko: E.: Bormashenko: Y.: & Frenkel: M. (2019). Formation of Hierarchical Porous Films with Breath-Figures Self-Assembly Performed on Oil-Lubricated Substrates. *Materials*: 12(18): 3051. <https://doi.org/10.3390/ma12183051>
- [67] Zhu: Q.: Zhang: W.: Cai: J.: Li: J.: Zhong: L.: Pu: S.: & Li: A. (2022). Morphology-controlled synthesis of gold nanoparticles with chitosan for catalytic reduction of nitrophenol. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*: 640: 128471. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128471>
- [68] Sun: L.: Li: J.: Cai: J.: Zhong: L.: Ren: G.: & Ma: Q. (2017). One pot synthesis of gold nanoparticles using chitosan with varying degree of deacetylation and molecular weight. *Carbohydrate Polymers*: 178: 105–114. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.032>
- [69] Flórez Barajas: F. J.: Sánchez Acevedo: Z. C.: & Peña Pedraza: H. (2019). Synthesis and characterization of gold nanoparticles in solution using chitosan as reducing agent. *Respuestas*: 24(2): 49–55. <https://doi.org/10.22463/0122820x.1830>
- [70] Χριστοπούλου ΝΜ. Ανάπτυξη Αναλυτικών Μεθόδων με Χρήση Νανοδομημάτων [Διδακτορική Διατριβή]. Πάτρα: Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Χημείας; 2024.
- [71] He: Y. Q.: Liu: S. P.: Kong: L.: & Liu: Z. F. (2005). A study on the sizes and concentrations of gold nanoparticles by spectra of absorption: resonance Rayleigh scattering and resonance non-linear scattering. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*: 61(13–14): 2861–2866. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.10.035>
- [72] Giacomino: A.: Abollino: O.: Lazzara: M.: Malandrino: M.: & Mentasti: E. (2011). Determination of As(III) by anodic stripping voltammetry using a lateral gold electrode:

Experimental conditions: electron transfer and monitoring of electrode surface. *Talanta*: 83(5): 1428–1435. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.11.033>

[73] Tremiliosi-Filho: G.: Dall'Antonia: L. H.: & Jerkiewicz: G. (2005). Growth of surface oxides on gold electrodes under well-defined potential: time and temperature conditions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*: 578(1): 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.12.007>

[74] Majid: E.: Hrapovic: S.: Liu: Y.: Male: K. B.: & Luong: J. H. T. (2006). Electrochemical Determination of Arsenite Using a Gold Nanoparticle Modified Glassy Carbon Electrode and Flow Analysis. *Analytical Chemistry*: 78(3): 762–769. <https://doi.org/10.1021/ac0513562>

[75] ŞendiL: O.: Mohammed: N.: & Somer: G. (2012). Simultaneous determination of Cr(III) and Cr(VI) using differential pulse polarography and application to Gerede River. *Turkish Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.3906/kim-1103-42>

[76] Tiwari: A.: Yadav: M.: Singh: S.: Singh: V.: Rathour: V.: & Ganesan: V. (2024). Phenosafranine integrated sulfonic acid-functionalized multi-walled carbon nanotubes for Cr(VI) detection. *Materials Chemistry and Physics*: 326: 129843. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129843>

[77] Wang: W.: Bai: H.: Li: H.: Lv: Q.: Wang: Z.: & Zhang: Q. (2017). Disposable plastic electrode for electrochemical determination of total chromium and hexavalent chromium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*: 794: 148–155. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.04.016>

[78] Liu: D.: Ji: L.: Ding: Y.: Weng: X.: Yang: F.: & Zhang: X. (2017). Mesoporous carbon black as a metal-free electrocatalyst for highly effective determination of chromium(VI). *Journal of Electroanalytical Chemistry*: 803: 58–64. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.09.017>

[79] Sari: T. K.: Takahashi: F.: Jin: J.: Zein: R.: & Munaf: E. (2018). Electrochemical Determination of Chromium(VI) in River Water with Gold Nanoparticles-Graphene Nanocomposites Modified Electrodes. *Analytical Sciences*: 34(2): 155–160. <https://doi.org/10.2116/analsci.34.155>

- [80] Taresh: R. R.: Roushani: M.: & Karazan: Z. M. (2024). Selective electrochemical detection of chromium ions in water samples by poly (rutin)/carbon black-chitosan nanocomposite-modified glassy carbon electrode. *Journal of Applied Electrochemistry*: 54(7): 1627–1636. <https://doi.org/10.1007/s10800-023-02054-z>
- [81] Kowsalya: B.: Anusha Thampi: V. V.: Sivakumar: V.: & Subramanian: B. (2019). Electrochemical detection of Chromium(VI) using NiO nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*: 30(15): 14755–14761. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01847-3>
- [82] Zakharova: E. A.: Elesova: E. E.: Skorokhodova: A. A.: & Noskova: G. N. (2012). Determination of chromium (VI) using cathodic voltammetry technique in gold microelectrodes. *Inorganic Materials*: 48(14): 1279–1284. <https://doi.org/10.1134/S002016851214021X>
- [83] Zhang: Q.: Zhong: S.: Su: J.: Li: X.: & Zou: H. (2013). Determination of Trace Chromium by Square-Wave Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry at an Improved Bismuth Film Electrode. *Journal of The Electrochemical Society*: 160(4): H237–H242. <https://doi.org/10.1149/2.011306jes>
- [84] Dominguezrenedo: O.: Ruizespelt: L.: Garciaastorgano: N.: & Arcosmartinez: M. (2008). Electrochemical determination of chromium(VI) using metallic nanoparticle-modified carbon screen-printed electrodes. *Talanta*: 76(4): 854–858. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.04.036>
- [85] Richtera: L.: Nguyen: H. V.: Hynek: D.: Kudr: J.: & Adam: V. (2016). Electrochemical speciation analysis for simultaneous determination of Cr(iii) and Cr(vi) using an activated glassy carbon electrode. *The Analyst*: 141(19): 5577–5585. <https://doi.org/10.1039/C6AN00983B>
- [86] Niu: J.-Q.: An: W.-T.: Zhang: X.-J.: Ma: Y.-Y.: & Han: Z.-G. (2021). Ultra-trace determination of hexavalent chromium in a wide pH range triggered by heterometallic Cu-Mn centers modified reduced phosphomolybdate hybrids. *Chemical Engineering Journal*: 418: 129408. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129408>

- [87] Garcia-Miranda Ferrari: A.: Crapnell: R. D.: Adarakatti: P. S.: Suma: B. P.: & Banks: C. E. (2022). Electroanalytical overview: The detection of chromium. *Sensors and Actuators Reports*: 4: 100116. <https://doi.org/10.1016/j.snr.2022.100116>
- [88] Abrica-González: P.: Zamora-Justo: J. A.: Sotelo-López: A.: Vázquez-Martínez: G. R.: Balderas-López: J. A.: Muñoz-Diosdado: A.: & Ibáñez-Hernández: M. (2019). Gold nanoparticles with chitosan: N-acylated chitosan: and chitosan oligosaccharide as DNA carriers. *Nanoscale Research Letters*: 14(1): 258. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3083-y>
- [89] C. Martínez: J.: A. Chequer: N.: L. González: J.: & Cordova: T. (2013). Alternative Methodology for Gold Nanoparticles Diameter Characterization Using PCA Technique and UV-VIS Spectrophotometry. *Nanoscience and Nanotechnology*: 2(6): 184–189. <https://doi.org/10.5923/j.nn.20120206.06>
- [90] Khalil: T. E.: Abdel-Salam: A. H.: Mohamed: L. A.: El-Meligy: E.: & El-Dissouky: A. (2023). Crosslinked modified chitosan biopolymer for enhanced removal of toxic Cr(VI) from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*: 234: 123719. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123719>

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάζεται για πρώτη φορά, μια «πράσινη» μέθοδος για το σχηματισμό νανοσωματιδίων χρυσού (AuNPs) με απλή ανάμειξη στερεού οξικού χρυσού $[\text{Au}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3]$ και χιτοζάνης (Chit) σε θερμοκρασία δωματίου. Η μέθοδος είναι εξαιρετικά απλή, και περιλαμβάνει την επιτόπια μετατροπή της αδιάλυτης πρόδρομης ένωσης σε νανοσωματίδια του μετάλλου στο πολυμερικό πλέγμα της χιτοζάνης, η οποία δρα, τόσο ως ήπιο αναγωγικό, όσο και ως σταθεροποιητικό μέσο, για την αποφυγή της συσσωμάτωσης των AuNPs. Λαμβάνοντας υπόψη τον καθοριστικό ρόλο της χιτοζάνης στο σχηματισμό και τη σταθερότητα των AuNPs, η επίδραση της συγκέντρωσης της χιτοζάνης (0.25, 0.5 και 0.75% w/v σε 0.1 M CH_3COOH) σε συνδυασμό με το χρόνο ανάμειξης στο μέγεθος και τη σταθερότητα των AuNPs μελετήθηκε λεπτομερώς. Το κολλοειδές AuNP–Chit (0.5% w/v) το οποίο χρησιμοποιήθηκε περαιτέρω για τον ηλεκτροχημικό προσδιορισμό των ιόντων Cr(VI) έδωσε μια μέγιστη κορυφή απορρόφησης στα 525 nm (μέση διάμετρος AuNPs 32 nm). Το κολλοειδές AuNP–Chit (0.5% w/v) χρησιμοποιήθηκε για την τροποποίηση της επιφάνειας SPEs γραφίτη με εναπόθεσης σταγόνας (AuNP–Chit/SPE). Η μορφολογία της ενεργού επιφάνειας των AuNP–Chit/SPE εξετάστηκε με μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων (scanning electron microscopy, SEM), ενώ οι ηλεκτροχημικές και ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες τους μελετήθηκαν εκτενώς με διαφορική παλμική βολταμμετρία (Differential Pulse Voltammetry, DPV), κυκλική βολταμμετρία (Cyclic Voltammetry, CV), και φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS). Σε σύγκριση με τα μη τροποποιημένα ηλεκτρόδια γραφίτη, τα οποία παρουσίασαν σχεδόν μηδενική απόκριση στη ηλεκτροχημική αναγωγή των ιόντων Cr(VI), τα AuNP–Chit/SPE παρουσίασαν έντονη ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα στην αναγωγή των ιόντων Cr(VI) σε 0.1 M HNO_3 . Η απόκρισή τους μεταβαλλόταν γραμμικά με τη συγκέντρωση των ιόντων Cr(VI) στο εύρος συγκεντρώσεων 1 έως 160 $\mu\text{g/L}$ Cr(VI), και για χρόνο προσυγκέντρωσης 30 s στα +0.8 V. Το όριο ανίχνευσης, σύμφωνα με το κριτήριο 3σ/m, υπολογίστηκε 0.07 $\mu\text{g/L}$. Επίσης, τα ηλεκτρόδια AuNP–Chit/SPE χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς για τον προσδιορισμό των ιόντων Cr(VI) στο πόσιμο νερό. Η ανάκτηση της μεθόδου ήταν 98.2–101.15%.

Abstract

In the present Master's thesis, a "green" method for the formation of gold nanoparticles (AuNPs) is presented for the first time, based on the mixing of solid gold acetate $[\text{Au}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3]$ and chitosan (Chit) at room temperature. The method is extremely simple and involves the in-situ conversion of the insoluble precursor compound into metallic nanoparticles within the polymeric matrix of chitosan, which serves both as a mild reducing agent for gold ions and as a stabilizing medium to prevent AuNP aggregation.

Given the crucial role of chitosan in the formation and stability of AuNPs, the effect of chitosan concentration (0.25, 0.5, and 0.75% w/v in 0.1 M CH_3COOH), in combination with mixing time, on the size and stability of AuNPs was studied in detail. The colloidal AuNP–Chit (0.5% w/v) composite, which was further used for the electrochemical determination of Cr(VI) ions, exhibited a maximum absorption peak at 525 nm (average AuNP diameter: 32 nm).

The colloidal AuNP–Chit (0.5% w/v) composite was used to modify graphite screen-printed electrodes (SPEs) via drop-casting (AuNP–Chit/SPE). The morphology of the active surface of the AuNP–Chit/SPE electrodes was examined by scanning electron microscopy (SEM), while their electrochemical and electrocatalytic properties were extensively investigated using differential pulse voltammetry (DPV), cyclic voltammetry (CV), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

Compared with unmodified graphite electrodes, which exhibited almost no response toward the electrochemical reduction of Cr(VI) ions, the AuNP–Chit/SPEs showed pronounced electrocatalytic activity for Cr(VI) ion reduction in 0.1 M HNO_3 . Their response varied linearly with Cr(VI) ion concentration over the range of 1–160 $\mu\text{g/L}$, for a preconcentration time of 30 s at +0.8 V. The detection limit, according to the $3\sigma/m$ criterion, was calculated to be 0.07 $\mu\text{g/L}$. Furthermore, the AuNP–Chit/SPE electrodes were successfully applied to the determination of Cr(VI) ions in drinking water, achieving recovery rates of 98.2–101.15%.