ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΚΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΛΕΠΤΗΣ ΣΤΙΒΑΔΑΣ ΒΙΣΜΟΥΘΙΟΥ

Ε. Σιπάκη, Σ. Γηρούση*, Α. Βουλγαρόπουλος
Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 541 24 Θεσσαλονίκη

*girousi@chem.auth.gr

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο λεπτής στοιβάδας βισμουθίου (bismuth-coated glassy-carbon electrode) για τον προσδιορισμό βαρέων μετάλλων (Pb, Cd, Cu, Zn) με εφαρμογή ανοδικής αναδιαλυτικής βολταμμετρίας τετραγωνικού παλμού (square wave anodic stripping voltammetry). Οι φυσικοχημικές παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοση της μεθόδου μελετήθηκαν και βελτιστοποιήθηκαν, ώστε η μέθοδος να μπορεί να εφαρμοστεί αξιόπιστα σε δείγματα νερών με χαμηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων.

Τα πειραματικά αποτελέσματα παρουσίασαν καλή γραμμικότητα σε πέντε διαφορετικές περιοχές συγκεντρώσεων (1-10, 2-20, 5-50, 10-100, 20-200 ng/L) και καλή επαναληπτικότητα σε όλες τις συγκεντρώσεις που εξετάστηκαν (5, 10, 20, 50 ng/L). Για 20 ng/L και χρόνο προσυγκέντρωσης 120 s βρέθηκαν οι ακόλουθες τιμές για τη σχετική τυπική απόκλιση: 1,16% για τον Pb, 4,00 % για το Cd, 2,30 % για τον Cu και 2,20% για τον Zn. Μελετήθηκε επίσης η επαναληπτικότητα της διαδικασίας για επίπεδο συγκέντρωσης 20 ng/L και βρέθηκαν οι τιμές της σχετικής τυπικής απόκλισης: 2,90% για το Pb, 4,90% για το Cd, 4,40% για τον Cu και 8,20 % για τον Zn. Τα όρια ανίχνευσής βρέθηκαν 0,5 ng/L για τον Pb, 0,80 ng/L για το Cd, 0,75 ng/L για τον Cu και 2.00 ng/L για τον Zn για χρόνο προσυγκέντρωσης 2min. Η μέθοδος εφαρμόστηκε σε δείγματα νερών και σε δείγμα πιστοποιημένου υλικού αναφοράς με ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Λέξεις-Κλειδιά: ηλεκτρόδιο λεπτής στοιβάδας βισμουθίου, ανοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία, βαρέα μέταλλα

Εισαγωγή

Η ανοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία είναι μια πολύ χρήσιμη ηλεκτροαναλυτική τεχνική για την ιχνοανάλυση μετάλλων. Παρουσιάζει πολύ καλή ευαισθησία και σε συνδυασμό με ένα αποτελεσματικό βήμα προσυγκέντρωσης δίνει τη δυνατότητα προσδιορισμού πολλών μετάλλων ταυτόχρονα σε διάφορα υποστρώματα σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. [1-7]
Η σωστή επιλογή του ηλεκτροδίου εργασίας είναι πολύ βασική για την επιτυχή εφαρμογή της μεθόδου. Λόγω της τοξικότητας του υδραργύρου η έρευνα στράφηκε προς νέου τύπου ηλεκτρόδια, όπως είναι τα ηλεκτρόδια λεπτής στιβάδας βισμουθίου. Τα ηλεκτρόδια αυτά αποτελούν μια καλή εναλλακτική λύση ως προς τα ηλεκτρόδια λεπτής στιβάδας υδραργύρου, καθώς δίνουν συγκρίσιμα αποτελέσματα, ενώ επιπλέον το βισμούθιο είναι φιλικό προς το περιβάλλον. Έχουν αποκτήσει μεγάλο ενδιαφέρον κυρίως για λόγους περιβάλλοντος και υγείας, αλλά και γιατί παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα, όπως η υψηλή ευαισθησία, η απλή και γρήγορη διαδικασία μέτρησης, καθώς και η καλή διευκρινιστική ικανότητα των κορυφών για διαφορετικά μέταλλα. [3,5] Για αυτά τα

πλεονεκτήματα, το πεδίο εφαρμογής τους συνεχώς διευρύνεται, στον προσδιορισμό τόσο ανόργανων όσο και οργανικών χημικών οντοτήτων.
Στην παρούσα εργασία μελετάται η συμπεριφορά του ηλεκτροδίου λεπτής στιβάδας βισμουθίου για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό τεσσάρων βαρέων μετάλλων. Οι παράμετροι που επηρεάζουν τις μετρήσεις βελτιστοποιήθηκαν και έγινε εφαρμογή σε πραγματικά δείγματα. Τα βαρέα μέταλλα είναι ένα σημαντικό αντικείμενο μελέτης, λόγω της τοξικότητας τους για το περιβάλλον, αλλά και για την ανθρώπινη υγεία, για αυτό και χρειάζονται γρήγορες και ευαίσθητες μέθοδοι για τον προσδιορισμό πολύ μικρών ποσοτήτων σε διάφορα υποστρώματα, περιβαλλοντικά δείγματα, τρόφιμα και άλλα. Σ' αυτή τη μελέτη εξετάστηκε η δυνατότητα προσδιορισμού μετάλλων με θετικότερο δυναμικό οξείδωσης από αυτό του βισμουθίου.

Πειραματικό μέρος

Αντιδραστήρια και διαλύματα
Όλα τα διαλύματα παρασκευάστηκαν με διπλά απιονισμένο νερό. Τα πρότυπα διαλύματα των μετάλλων, βισμουθίου, μολύβδου, καδμίου, χαλκού και ψευδαργύρου, λαμβάνονται με αραίωση από τα πρότυπα διαλύματα 1000 mg/L (atomic absorption standard solution). Ως φέροντας ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε ρυθμιστικό διάλυμα οξικών 0,1M pH=4,5, που παρασκευάστηκε με την ανάμιξη των κατάλληλων ποσοτήτων καθαρού CH_3COOH και NaOH.
Όλα τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αναλυτικής καθαρότητας, pro analysi.

Οργανολογία
Η καταγραφή των μετρήσεων έγινε με τη βοήθεια ποτενσιοστάτη AUTOLAB-Type III με λογισμικό GPES 4.9 (ECO CHEMIE, The Netherlands) διασυνδεμένου με ηλεκτρονικό υπολογιστή.
Το ηλεκτρόδιο εργασίας που χρησιμοποιήθηκε είναι ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα (glassy-carbon) διαμέτρου 3 mm. Ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl κεκορεσμένο σε KCl συγκέντρωσης 3M και ένα ηλεκτρόδιο σύρματος Pt αποτελούσαν το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο αντίστοιχα.

Δείγματα
Η μέθοδος που αναπτύχθηκε εφαρμόστηκε σε δείγμα νερού βρύσης και σε πιστοποιημένο υλικό αναφοράς (διάλυμα θαλασσινού νερού) προέλευσης BCR.
Δεν απαιτήθηκε κάποια ιδιαίτερη προκατεργασία για τα δείγματα. Οι μετρήσεις για το νερό της βρύσης έγιναν με απλή ανάμιξη του δείγματος και του ρυθμιστικού διαλύματος σε αναλογία 1:3, αλλά και 3:1.

Διαδικασία
Οι μετρήσεις έγιναν με ταυτόχρονη προσυγκέντρωση του βισμουθίου και των μετάλλων που προσδιορίζονται, παρουσία διαλυμένου οξυγόνου, εφαρμόζοντας την ανοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία τετραγωνικού παλμού.
Αρχικά προετοιμάζεται το ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα με καθαρισμό σε πάνινη επιφάνεια στην οποία έχει τοποθετηθεί σκόνη αλουμίνας (διαμέτρου κόκκων, 0,3 μm).
Τα τρία ηλεκτρόδια εμβαπτίζονται σε διάλυμα ρυθμιστικού διαλύματος 20 mL με ορισμένη συγκέντρωση βισμουθίου (200μg/L). Η διαδικασία ξεκινάει με ένα στάδιο προσυγκέντρωσης σε συγκεκριμένο δυναμικό, ανάλογα με το μέταλλο που μελετάται, για ορισμένο χρονικό διάστημα με συνεχή ανάδευση. Ακολουθεί ένα στάδιο ηρεμίας για 10 s,

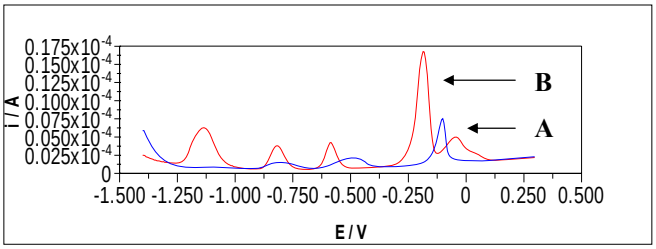
οπότε σταματά η ανάδευση, και στη συνέχεια λαμβάνεται το βολταμμογράφημα με ανοδική σάρωση από δυναμικό -1,4 V προς +0,3 V. Στο στάδιο αυτό γίνεται οξείδωση των προσυγκεντρωμένων μετάλλων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Τέλος, εφαρμόζεται ένα δυναμικό καθαρισμού θετικότερο των δυναμικών οξείδωσης των μετάλλων, +0,3V για 30s με ανάδευση, για τον καθαρισμό του ηλεκτροδίου πριν την έναρξη νέας μέτρησης.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Μελέτη της συμπεριφοράς του ηλεκτροδίου

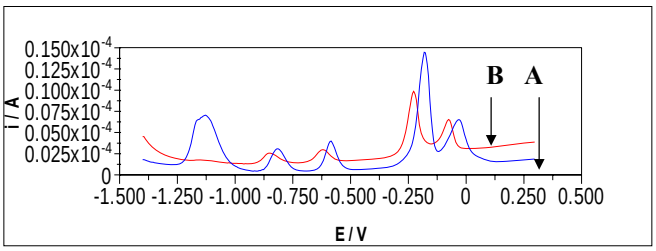
Στο σχήμα 1 παρουσιάζεται ένα τυπικό βολταμμογράφημα για τα τέσσερα μέταλλα σε συγκέντρωση 20 μg/L, με το ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα χωρίς την παρουσία βισμουθίου (α) και με βισμούθιο (β), μετά τη δημιουργία στιβάδας βισμουθίου με ταυτόχρονη προσυγκέντρωση όλων των μετάλλων. Παρατηρείται σημαντική διαφορά με την παρουσία βισμουθίου σε αντίθεση με την προσυγκέντρωση των μετάλλων σε γυμνό ηλεκτρόδιο, καθώς οι κορυφές είναι ψηλότερες, καλοσχηματισμένες και πολύ καλά διαχωρισμένες μεταξύ τους, εκτός από τις κορυφές του βισμουθίου με το χαλκό που είναι αρκετά κοντά και αλληλεπικαλύπτονται. Χωρίς προσυγκέντρωση δεν υπήρξαν σημαντικές κορυφές. Έτσι αποδεικνύεται η ελκυστική συμπεριφορά των ηλεκτροδίων με στιβάδα βισμουθίου για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό τεσσάρων μετάλλων.

Ακόμα η συγκέντρωση του ρυθμιστικού διαλύματος επηρεάζει τις προκύπτουσες κορυφές, όπως φαίνεται στο σχήμα 2. Οι κορυφές που προκύπτουν, χρησιμοιώντας ρυθμιστικό διάλυμα 0,1M, είναι μεγαλύτερες και διαχωρίζονται πολύ καλά μεταξύ τους, ακόμα και οι δύο κορυφές του βισμουθίου και του χαλκού.



Σχήμα 1: Α) Βολταμμογράφημα σε ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα χωρίς την παρουσία βισμουθίου και Β) παρουσία βισμουθίου, 200μg/L, με προσυγκέντρωση για 60s σε δυναμικό

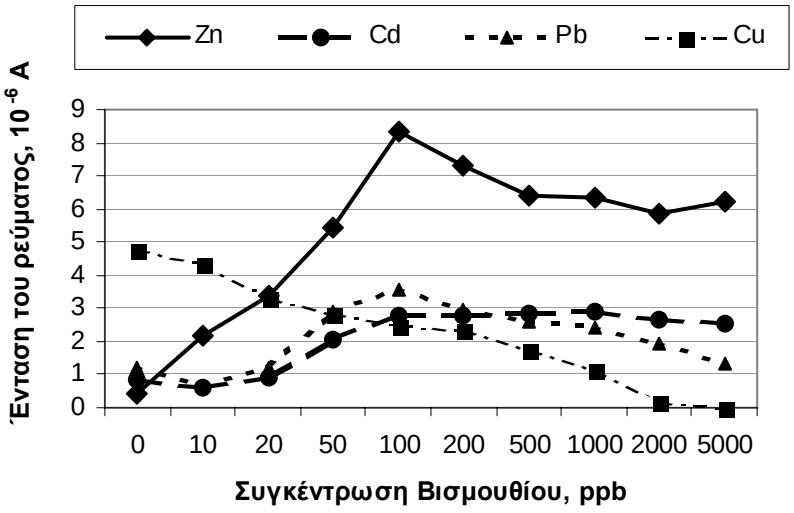
-1,4V, καθαρισμός για 30s σε +0,3V. Ρυθμιστικό διάλυμα 0,1M pH=4,5 και συγκέντρωση μετάλλων 20 μg/L. Αναδιαλυτική βολταμμετρία τετραγωνικού παλμού με συχνότητα 25 Hz, βήμα δυναμικού 5mV και ύψος τετραγωνικού παλμού 25 mV. Σάρωση από -1,4V έως +0,3V.



Σχήμα 2: Βολταμμογράφημα σε ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα με την παρουσία βισμουθίου, 200μg/L, σε ρυθμιστικό διάλυμα Α) 0,1M και Β) 1M και συγκέντρωση μετάλλων 20μg/L. Πειραματικές συνθήκες όπως το σχήμα 1.

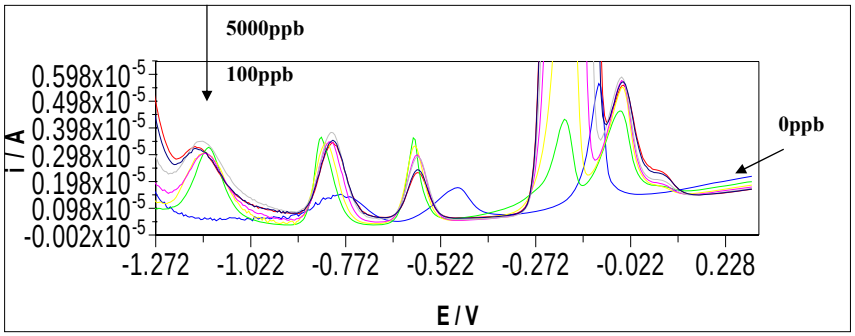
Επίδραση των πειραματικών μεταβλητών

Σημαντική είναι η επίδραση της συγκέντρωσης βισμουθίου για τον προσδιορισμό των τεσσάρων μετάλλων, καθώς μεταβάλλεται το πάχος της στιβάδας βισμουθίου που σχηματίζεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Επηρεάζεται το σχήμα και το ύψος των κορυφών που προκύπτουν στο βολταμμογράφημα. Όπως παρατηρείται από το σχήμα 3, οι κορυφές σχεδόν για όλα τα μέταλλα αυξάνονται μέχρι τη συγκέντρωση 100 ng/L. Μόνο στην περίπτωση του χαλκού παρουσιάζεται μια φθίνουσα πορεία μέχρι τα 50 ng/L, καθώς αυξάνεται το βισμούθιο, μια ομαλοποίηση στη συνέχεια (100-200 ng/L) και πάλι φθίνουσα τάση. Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται στην ανταγωνιστικότητα του χαλκού με το βισμούθιο για την κάλυψη της επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Για το κάδμιο και για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 100 ng/L η κορυφή μένει περίπου σταθερή. Η πιο έντονη συμπεριφορά εμφανίζεται στον ψευδάργυρο, ο οποίος ευνοείται από το πάχος του φιλμ βισμουθίου, καθώς σε μικρές συγκεντρώσεις είναι πολύ μικρή η κορυφή, ενώ μετά τα 100 ng/L βισμουθίου σταθεροποιείται. Δεν παρατηρείται κάποια αλλαγή στη θέση των κορυφών, παρά μόνο μια αυξητική τάση του σήματος υποβάθρου προς την ανοδική κατεύθυνση που επηρεάζει την κορυφή του ψευδαργύρου, καθώς και μια αντίστοιχη συμπεριφορά για την κορυφή του χαλκού, λόγω της κορυφής βισμουθίου. Επίσης οι κορυφές για το κάδμιο και το μόλυβδο γίνονται πιο οξείες αυξανομένης της συγκέντρωσης βισμουθίου. Έτσι η πιο ικανοποιητική συγκέντρωση βισμουθίου, για τον προσδιορισμό όλων των μετάλλων, είναι τα 200 ng/L.

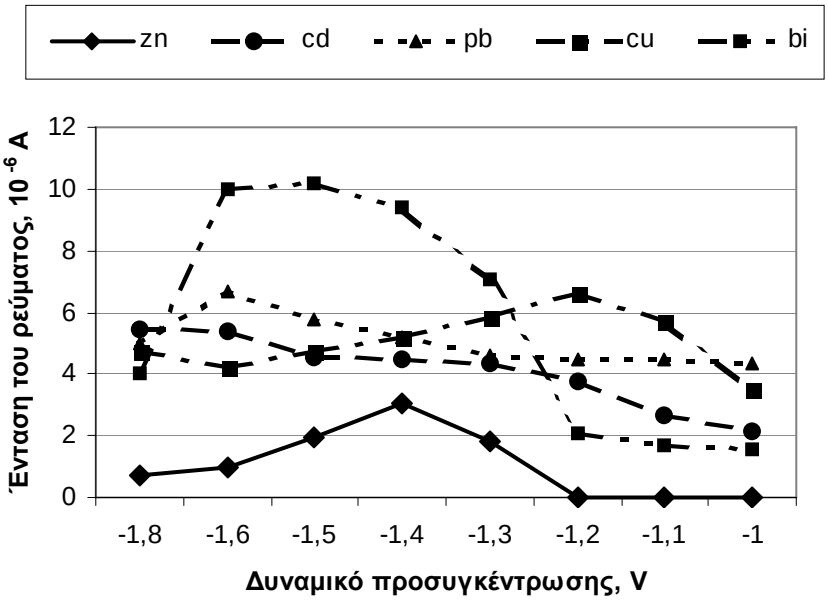


Σχήμα 3: Επίδραση της συγκέντρωσης βισμουθίου στις κορυφές των μετάλλων, συγκέντρωση 20 ng/L Zn, Cd, Pb, Cu. Οι υπόλοιπες συνθήκες όπως το Σχήμα 1.

Η επίδραση του δυναμικού προσυγκέντρωσης εξετάστηκε στην περιοχή δυναμικών -1,8 V έως -1,0 V και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 5. Το δυναμικό προσυγκέντρωσης επηρεάζει τις κορυφές των μετάλλων, καθώς αλλάζει ο σχηματισμός της στιβάδας βισμουθίου. Η κορυφή του ψευδαργύρου γίνεται μέγιστη σε δυναμικό -1,4 V, ενώ οι κορυφές καδμίου και μολύβδου φθίνουν, καθώς το δυναμικό προσυγκέντρωσης μεταβάλλεται από -1,8 V προς -1,0 V. Η κορυφή του χαλκού γίνεται μέγιστη σε δυναμικό -1,2 V, οπότε και αυξάνουν κατά πολύ οι κορυφές για το βισμούθιο και τον ψευδάργυρο. Έτσι η βέλτιστη τιμή δυναμικού προσυγκέντρωσης που επιλέχθηκε για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό των μετάλλων ήταν το -1,4V.



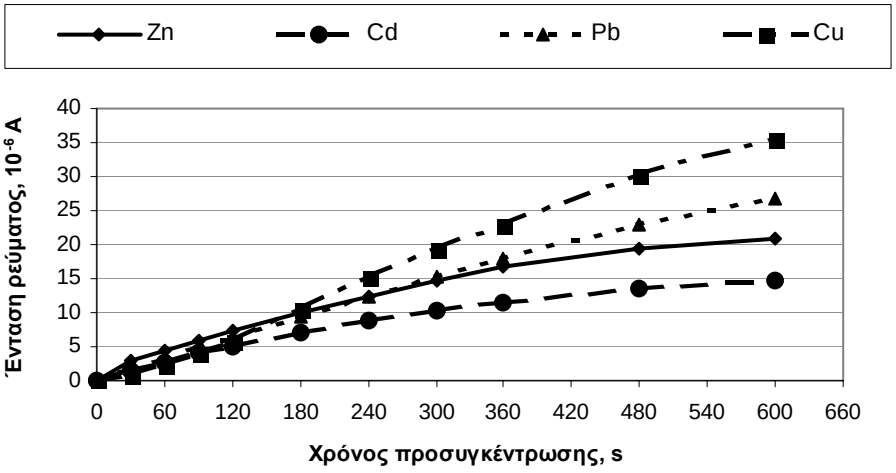
Σχήμα 4: Βολταμογραφήματα για τις αυξανόμενες συγκεντρώσεις βισμουθίου. Συγκέντρωση 20 ng/L Zn, Cd, Pb, Cu. Οι υπόλοιπες συνθήκες όπως το σχήμα 1. Οι καμπύλες στην αριστερή πλευρά είναι για συγκέντρωση βισμουθίου από πάνω προς τα κάτω 5000 ng/L, 2000 ng/L, 1000 ng/L, 500 ng/L, 200 ng/L, 100 ng/L, και 0 ng/L.



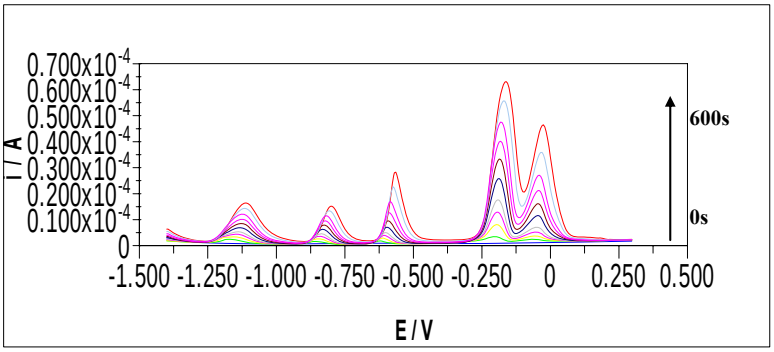
Σχήμα 5: Επίδραση του δυναμικού προσυγκέντρωσης στις κορυφές των μετάλλων, συγκέντρωση 20ng/L Zn, Cd, Pb, Cu. Οι υπόλοιπες συνθήκες όπως στο σχήμα 1.

Οι κορυφές των μετάλλων αυξάνονται γραμμικά με το χρόνο προσυγκέντρωσης (σχήμα 6), έως τα 180s, και στη συνέχεια αρχίζουν να καμπυλώνονται χωρίς να τείνουν σε μια σταθερή τιμή λόγω των μικρών συγκεντρώσεων. Από τη μελέτη του χρόνου προσυγκέντρωσης σε συγκεντρώσεις των μετάλλων 200 ng/L παρατηρήθηκε ότι οι μετρήσεις των κορυφών έτειναν προς σταθερή τιμή μετά τα 300s περίπου. Αυτό σημαίνει ότι και μικροί χρόνοι προσυγκέντρωσης (120-180 s) μπορούν να δώσουν καλά αποτελέσματα. Αυξάνοντας το χρόνο προσυγκέντρωσης μπορεί να αυξηθεί η ευαισθησία της μεθόδου.

Από το σχήμα 7 φαίνεται η μικρή μετατόπιση των κορυφών προς θετικότερα δυναμικά, καθώς αυξάνεται ο χρόνος προσυγκέντρωσης από 0 έως 600 s.



Σχήμα 6: Επίδραση του χρόνου προσυγκέντρωσης στις κορυφές των μετάλλων, συγκέντρωση 20 ng/L Zn, Cd, Pb, Cu. Σε δυναμικό προσυγκέντρωσης -1,4V. Οι υπόλοιπες συνθήκες όπως στο σχήμα 1.

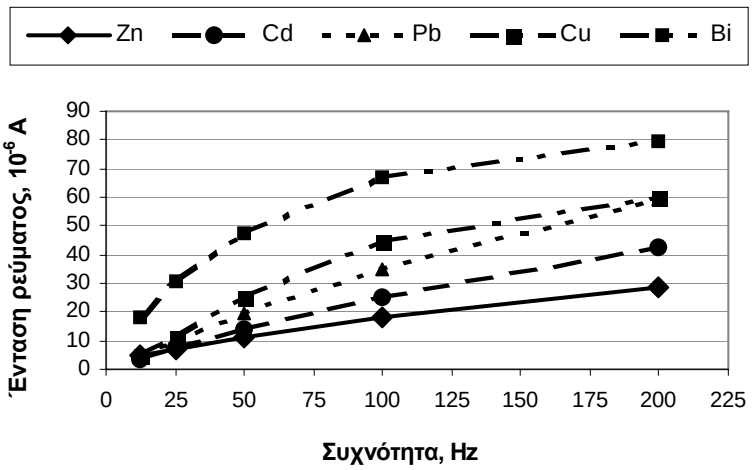


Σχήμα 7: Βολταμογραφήματα για τον αυξανόμενο χρόνο προσυγκέντρωσης. Συγκέντρωση 20ng/L Zn, Cd, Pb, Cu. Οι υπόλοιπες συνθήκες όπως το σχήμα 1.

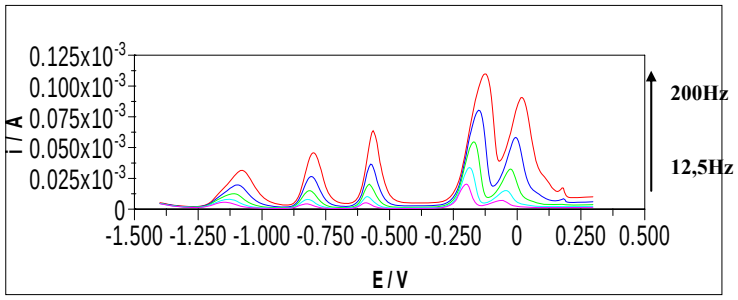
Επίδραση των παραμέτρων της τεχνικής τετραγωνικού παλμού

Οι παράμετροι της τεχνικής τετραγωνικού παλμού, όπως η συχνότητα, το βήμα του δυναμικού και το ύψος του τετραγωνικού παλμού επηρεάζουν το ύψος των κορυφών, καθώς και το πόσο καλά διαχωρίζονται μεταξύ τους. Η συχνότητα εξετάστηκε στην περιοχή από12,5 έως 200 Hz και το βήμα δυναμικού από 1 έως 20 mV. Το ύψος των κορυφών αυξάνονταν με αύξηση της συχνότητας, αλλά σε συχνότητες μεγαλύτερες των 50 Hz οι κορυφές δεν είναι πολύ καλά διαχωρισμένες, καθώς πλαταίνουν, ιδιαίτερα οι δύο κορυφές βισμουθίου και χαλκού (Σχήμα 8). Το γεγονός αυτό εξηγείται λόγω μη αντιστρεπτότητας των ηλεκτροχημικών δράσεων στις συχνότητες αυτές. Πολύ καλά είναι τα αποτελέσματα που προκύπτουν για τη συχνότητα 50 Hz.

Αύξηση του ύψος των κορυφών παρατηρήθηκε και κατά την αύξηση του βήματος δυναμικού, εκτός από την κορυφή του χαλκού, η οποία αυξάνεται γραμμικά έως τα 10 mV και στη συνέχεια δεν μπορεί να αποτιμηθεί, καθώς δεν μπορεί να διαχωριστεί από την κορυφή του βισμουθίου (Σχήμα 9). Παρατηρείται ακόμα και μια μικρή μετατόπιση των κορυφών προς θετικότερα δυναμικά, καθώς μεταβάλλεται το βήμα δυναμικού από 1 έως 20 mV, όπου οι κορυφές γίνονται πολύ οξείες. Ικανοποιητικά αποτελέσματα προκύπτουν με βήμα δυναμικού 5 mV.

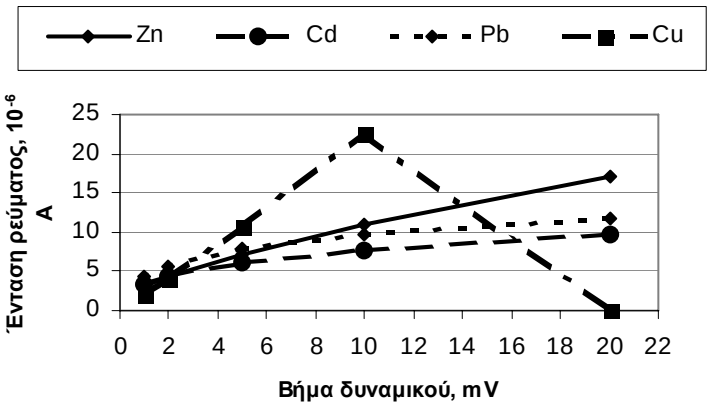


A)

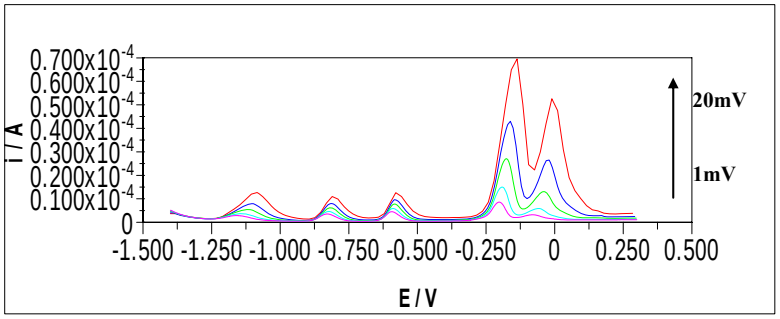


B)

Σχήμα 8: Α) Επίδραση της συχνότητας στις κορυφές των μετάλλων, συγκέντρωση 20 ng/L Zn, Cd, Pb, Cu. Χρόνος προσυγκέντρωσης 180s σε δυναμικό -1,4V. Οι υπόλοιπες συνθήκες όπως στο Σχήμα 1. Β) Βολταμμογραφήματα αυξανόμενης συχνότητας, 12,5 – 25 – 50 – 100 – 200 Hz.



A)

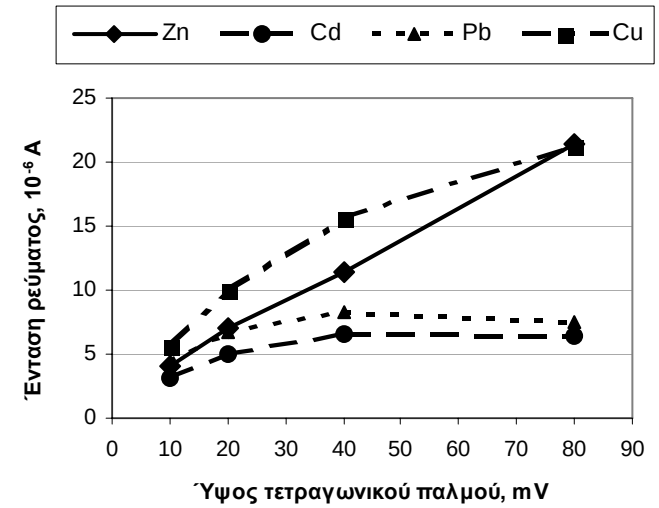


B)

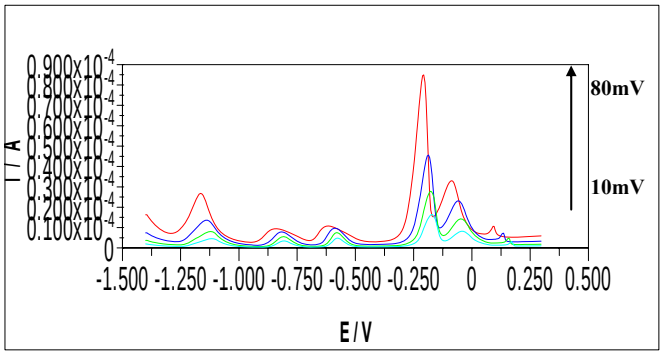
Σχήμα 9: Α) Επίδραση του βήματος δυναμικού στις κορυφές των μετάλλων, συγκέντρωση 20 ng/L Zn, Cd, Pb, Cu, Χρόνος προσυγκέντρωσης 180 s σε δυναμικό -1,4V.

Οι υπόλοιπες συνθήκες όπως στο σχήμα 1. Β) Βολταμμογραφήματα αυξανόμενου βήματος δυναμικού, 1 – 2 – 5 – 10 – 20 mV.

Η επίδραση του ύψους του τετραγωνικού παλμού εξετάστηκε στην περιοχή 10-80 mV. Το ύψος των κορυφών για τον ψευδάργυρο, τον χαλκό κα το βισμούθιο αυξήθηκε, ενώ δεν υπήρξε ιδιαίτερη μεταβολή στις κορυφές καδμίου και μολύβδου. Παρατηρείται ότι οι κορυφές διευρύνονται και δε διαχωρίζονται καλά μεταξύ τους, καθώς αυξάνεται το ύψος του τετραγωνικού παλμού (Σχήμα 10). Ακόμα, παρατηρείται μια μετατόπιση των κορυφών προς αρνητικότερα δυναμικά και αύξηση του σήματος υποβάθρου προς την αρνητική κατεύθυνση. Για όλη τη μετέπειτα εργασία επιλέχθηκαν οι ακόλουθες συνθήκες, συχνότητα 50 Hz, βήμα δυναμικού 5 mV και ύψος παλμού 20 mV.



A)



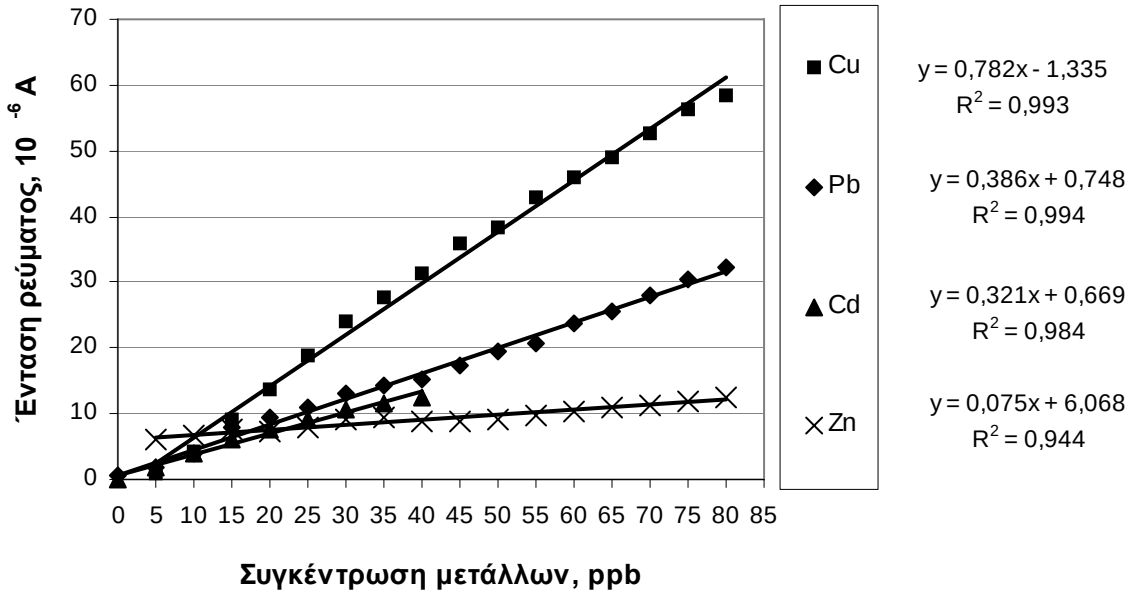
B)

Σχήμα 10: Α) Επίδραση του ύψους του τετραγωνικού παλμού στις κορυφές των μετάλλων, συγκέντρωση 20ng/L Zn, Cd, Pb, Cu. Προσυγκέντρωση σε δυναμικό -1,4V για 180 s. Οι υπόλοιπες συνθήκες όπως στο Σχήμα 1. Β) Βολταμμογραφήματα με αυξανόμενο ύψος τετραγωνικού παλμού, 10 – 20 – 40 – 80 mV.

Αναλυτική συμπεριφορά

Η γραμμικότητα της μεθόδου μελετήθηκε σε τέσσερις περιοχές συγκεντρώσεων (2-20 ng/L, 5-50 ng/L, 10-100 ng/L και 20-200 ng/L), με αυξανόμενες προσθήκες. Στο Σχήμα 11 παρουσιάζεται η καμπύλη αναφοράς για την περιοχή 5-50 ng/L, όπου παρατηρείται ότι η γραμμική περιοχή εκτείνεται για τον Zn από 5 έως 80 ng/L, για το Cd από 5 έως 40 ng/L, για τον Pb από 5 έως 80 ng/L και για τον Cu από 5 έως 80 ng/L. Από τη μελέτη των άλλων περιοχών συγκεντρώσεων προκύπτει ότι η γραμμική περιοχή για το Cd δεν μπορεί να ξεπεράσει τα 50 ng/L και για τον Zn δεν είναι πολύ καλή η γραμμικότητα λόγω της

ύπαρξης κορυφής και στο blank, καθώς και λόγω της αλληλεπίδρασης του Zn με το Cu. Παρατηρήθηκε ότι όταν αυξάνεται η συγκέντρωση του Cu, ελαττώνεται η κορυφή του Zn και το αντίστροφο, γεγονός που οφείλεται στη δημιουργία κάποιας ενδομεταλλικής ένωσης μεταξύ τους, και επηρεάζει περισσότερο την κορυφή του Zn, όποτε η καμπύλη αναφοράς έχει πολύ μικρή κλίση, άρα χαμηλότερη ευαισθησία. Την καλύτερη γραμμικότητα παρουσιάζουν ο Pb και ο Cu σε όλες τις περιοχές συγκεντρώσεων που εξετάστηκαν. Το μεγαλύτερο εύρος γραμμικής περιοχής παρουσιάζεται στην περιοχή συγκεντρώσεων από 20 έως 240 ng/L για τον Zn, τον Pb και το Cu και από 10 έως 120 ng/L για το Pb και το Cu. Στην περιοχή συγκεντρώσεων από 2 έως 24 ng/L η γραμμικότητα είναι πολύ καλή για το Cd, το Pb και τον Cu το όχι όμως και για τον Zn. Σε όλες τις καμπύλες αναφοράς παρατηρήθηκε ελάττωση της κορυφής του βισμουθίου γραμμικά.
Για χρόνο προσυγκέντρωσης 600 s η γραμμική περιοχή για το Cd εκτείνεται από 5 έως 40 ng/L, για τον Pb από 5 έως 25 ng/L, για τον Cu από 10 έως 35 ng/L, ενώ στην περίπτωση του Zn πιθανολογείται αλληλεπίδραση με το χαλκό. Παρατηρείται ότι για μεγάλους χρόνους προσυγκέντρωσης παρατηρούνται μικρότερο εύρος γραμμικής περιοχής πιθανόν λόγω κορεσμού της ηλεκτροδιακής επιφάνειας.



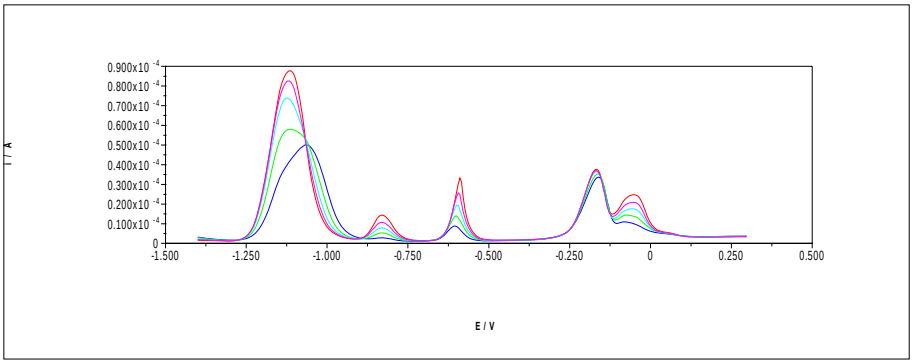
Σχήμα 11: Καμπύλη αναφοράς για αυξανόμενες συγκεντρώσεις μετάλλων (Zn, Cd, Pb, Cu) κατά 5ng/L. Χρόνος προσυγκέντρωσης 180s σε –1,4V. Συγκέντρωση βισμουθίου 200 ng/L. Οι υπόλοιπες συνθήκες όπως στο σχήμα 1.

Το όριο ανίχνευσης υπολογίστηκε για χρόνο προσυγκέντρωσης 180s σε 10 ng/L για τον Zn, σε 0,1 ng/L για το Cd, σε 0,4 ng/Lγια τον Pb και σε 0,2 ng/L για τον Cu. Για το Zn είναι δύσκολος ο προσδιορισμός, γιατί υπάρχει στο φέροντα ηλεκτρολύτη σε μεγάλη ποσότητα, αλλά και γιατί επηρεάζεται από την ύπαρξη του Cu. Όπως είναι γνωστό αυξάνοντας το χρόνο προσυγκέντρωσης, ελαττώνεται το όριο ανίχνευσης της μεθόδου. Για την περίπτωση του ταυτόχρονου προσδιορισμού αυτών των τεσσάρων μετάλλων το όριο ανίχνευσης των μετάλλων δε βελτιώθηκε για χρόνο προσυγκέντρωσης 600s, λόγω του κορεσμού της επιφάνειας και του ανταγωνισμού κάλυψης της επιφάνειας του ηλεκτροδίου από τα μέταλλα, αλλά και λόγω των διαμεταλλικών ενώσεων που προκύπτουν μεταξύ τους.

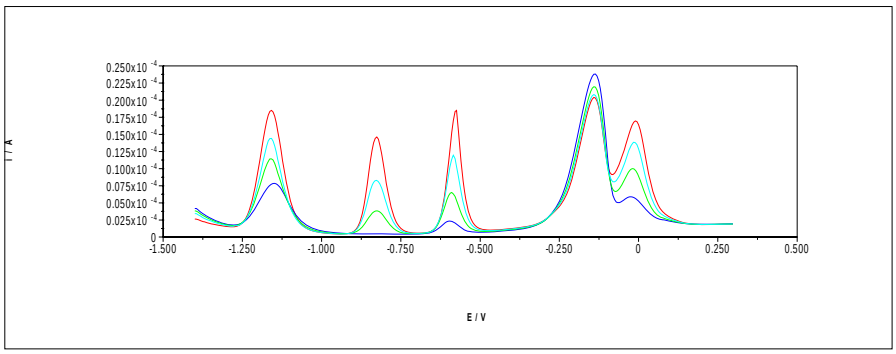
Η επαναληπτικότητα της μεθόδου εξετάστηκε στην περιοχή συγκεντρώσεων 2-200ng/L με χρόνο προσυγκέντρωσης 180s, για 10 επαναλήψεις και η σχετική τυπική απόκλιση προκύπτει για συγκέντρωση 2 ng/L 1,4% για Zn, 1,4% για Cd, 2,1% για Pb και για το Cu η κορυφή ήταν πολύ μικρή και δεν ήταν επαναλήψιμη, καθώς επικαλύπτονταν από την κορυφή βισμουθίου. Ακόμα στη συγκέντρωση 5ng/L η σχετική τυπική απόκλιση ήταν 0,8% για Zn, 1% για Cd, 1,3% για Pb και 3,4% για Cu, στη συγκέντρωση 10 ng/L 2,1% για Zn, 0,8% για Cd, 1% για Pb και 1,1% για Cu, στη συγκέντρωση 20ng/L 0,9% για Zn, 1,4% για Cd, 1,3% για Pb και 1,4% για Cu, στη συγκέντρωση 50 ng/L 2,9% για Zn, 1,8% για Cd, 0,5% για Pb και 3,8% για Cu, στη συγκέντρωση 100 ng/L 3,2% για Zn, 3,6% για Cd, 1,4% για Pb και 1,9% για Cu, στη συγκέντρωση 200 ng/L 1,1% για Zn, 3,2% για Cd, 2,5% για Pb και 2,6% για Cu (10 επαναλήψεις). Η μέθοδος παρουσιάζει πολύ καλή επαναληψιμότητα. Μελετήθηκε ακόμα και η επαναληπτικότητα της διαδικασίας για 5 επαναλήψεις σε χρόνο προσυγκέντρωσης 180s (7,9% για Zn, 3% για Cd, 5,4% για Pb και 4,3% για Cu).

Εφαρμογή

Τέλος έγινε η εφαρμογή της μεθόδου σε πραγματικά δείγματα (νερό βρύσης, μεταλλικό νερό και πιστοποιημένο υλικό αναφοράς θαλασσινού νερού). Στα διαγράμματα 12, 13 παρουσιάζονται τα βολταμμογραφήματα για τον προσδιορισμό των μετάλλων στο νερό της βρύσης με τη μέθοδο της σταθερής προσθήκης. Βρέθηκε ποσότητα Zn 96±5 ng/L, Pb 4±0,2 ng/L, Cu 2,5±0,1 ng/L και δεν ανιχνεύθηκε Cd (ανάμιξη δείγματος νερού και ρυθμιστικού διαλύματος 1:3 και προσυγκέντρωση σε δυναμικό –1,4V). Επειδή η ποσότητα Zn είναι πολύ μεγαλύτερη των άλλων μετάλλων, έγινε δοκιμή στο δυναμικό προσυγκέντρωσης –1,2V, όπου δεν ευνοείται η προσυγκέντρωση του Zn, και προκύπτουν παρόμοια αποτελέσματα για τα τρία υπόλοιπα μέταλλα (ανάμιξη δείγματος νερού και ρυθμιστικού διαλύματος 3-1). Σε δείγμα εμφιαλωμένου νερού ανιχνεύθηκε μόνο Zn.



Σχήμα 12: Βολταμμογραφήματα για τον προσδιορισμό των μετάλλων Zn, Cd, Pb, Cu σε νερό της βρύσης. Από κάτω προς τα πάνω είναι το δείγμα και 3 σταθερές προσθήκες 5ng/L κάθε μετάλλου. Χρόνος προσυγκέντρωσης 120s σε –1,4V. Συγκέντρωση βισμουθίου 200 ng/L. Οι υπόλοιπες συνθήκες όπως στο σχήμα 1.



Σχήμα 13: Βολταμμογραφήματα για τον προσδιορισμό των μετάλλων Zn, Cd, Pb, Cu σε νερό της βρύσης. Από κάτω προς τα πάνω είναι το δείγμα και 3 σταθερές προσθήκες 5 ng/L κάθε μετάλλου. Χρόνος προσυγκέντρωσης 120s σε –1,2V. Συγκέντρωση βισμουθίου 200 ng/L. Οι υπόλοιπες συνθήκες όπως στο Σχήμα 1.

Συμπεράσματα

Σ' αυτή την εργασία μελετήθηκε η συμπεριφορά του ηλεκτροδίου με στιβάδα βισμουθίου για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό τεσσάρων μετάλλων (ψευδάργυρος, κάδμιο, μόλυβδος, χαλκός) και βελτιστοποιήθηκαν οι πειραματικές συνθήκες για να ληφθούν αποτελέσματα με ικανοποιητική ευαισθησία. Η μέθοδος που αναπτύχθηκε εφαρμόστηκε σε πραγματικά δείγματα. Αποδεικνύεται έτσι η χρησιμότητα των ηλεκτροδίων λεπτής στιβάδας βισμουθίου στις μετρήσεις πολλών μετάλλων ταυτόχρονα και ιδιαίτερα σε πολύ μικρές ποσότητες. Αποτελούν δηλαδή ένα σημαντικό εργαλείο για την ιχνοανάλυση, καθώς η μέθοδος που ακολουθείται είναι ιδιαίτερα απλή και γρήγορη. Από τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας προκύπτει ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν και στον προσδιορισμό στοιχείων με θετικότερο δυναμικό οξείδωσης από το βισμούθιο, όπως είναι ο χαλκός. Γενικά μπορούν να βρουν εφαρμογή στον προσδιορισμό βαρέων μετάλλων, αποφεύγοντας τον τοξικό υδράργυρο.

Ευχαριστίες

Στην εργασία αυτή παρουσιάζεται μέρος των αποτελεσμάτων για την απόκτηση μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης και πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο του διατμηματικού προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών "Χημική Ανάλυση – Έλεγχος Ποιότητας".

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] G. Kefala, A. Economou, A. Voulgaropoulos, M. Sofoniou, Talanta 61 (2003) 603.
[2] J. Wang, J.M. Lu, S.B. Hocevar, P.A.M. Farias, B. Ogorevc, Anal. Chem. 72 (2000) 3218.
[3] J. Wang, J.M. Lu, U.A. Kirgoz, S.B. Hocevar, B. Ogorevc, Anal. Chim. Acta 434 (2001) 29.
[4] D. Demetriades, A. Economou, A. Voulgaropoulos, Anal. Chim. Acta 519 (2004) 167.
[5] A. Economou, Trends Anal. Chem., Vol. 24, No 4, (2005) 334
[6] A. Charalambous, A. Economou, Anal. Chim. Acta 547 (2005) 53.
[7] Z. Guo, F. Feng, Y. Hou, N. Jaffrezic-Renault, Talanta 65 (2005) 1052