

# ΜΙΚΡΟΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΜΕΝΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Αναστάσιος Οικονόμου

Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό  
Πανεπιστήμιο Αθηνών, Πανεπιστημιούπολη, 157 71 Αθήνα

e-mail: aeconomou@chem.uoa.gr

## Περίληψη

Στην εργασία αυτή παρουσιάζονται διάφορες μεθοδολογίες για την κατασκευή (φιλικών προς το περιβάλλον) ηλεκτροχημικών αισθητήρων βισμούθιου προς αντικατάσταση των ηλεκτροδίων υδραργύρου. Οι κατασκευαστικές προσεγγίσεις βασίζονται στην εφαρμογή τεχνικών μικροηλεκτρονικής (ιοντοβολή και φωτολιθογραφία) και εκτύπωσης. Οι αισθητήρες είναι απορριπτόμενοι, έχουν μικρό μέγεθος και μπορούν να κατασκευαστούν μαζικά με χαμηλό κόστος. Σε συνδυασμό με φορητή οργανολογία, είναι ιδιαίτερα κατάλληλοι για τον προσδιορισμό ιχνοποσοτήτων βαρέων μετάλλων (Pb(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Tl(I)) με αναδιαλυτική βολταμμετρία σε περιβαλλοντικά δείγματα στο πεδίο.

*Λέξεις-Κλειδιά:* ηλεκτροχημικοί αισθητήρες, βισμούθιο, μικροηλεκτρονική, εκτύπωση, βαρέα μέταλλα, αναδιαλυτική βολταμμετρία

## Abstract

In this work, different methodologies are presented for the fabrication of environment-friendly bismuth electrochemical sensors as substitutes for mercury electrodes. The fabrication approaches are based on microengineering thin-film techniques (cathodic sputtering and lithography) as well as on screen-printing. The sensors are miniaturized, disposable and can be mass-produced at low cost. In combination with portable instrumentation, they can be applied to on-site determination of trace heavy metals (Pb(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) Tl(I)) by stripping voltammetry in environmental samples.

*Keywords:* electrochemical sensors, bismuth, microengineering, screen-printing, heavy metals, stripping voltammetry

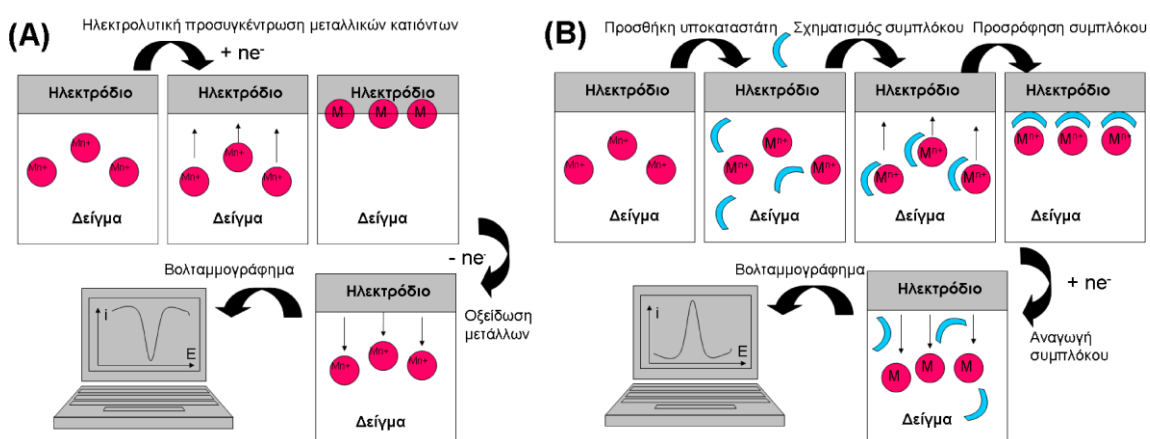
## 1. Εισαγωγή

Η αναδιαλυτική βολταμμετρία έχει καθιερωθεί σαν μια από τις περισσότερο ευαίσθητες και ευέλικτες τεχνικές για τον προσδιορισμό ιχνοποσοτήτων μετάλλων (Wang 1985). Ο υδράργυρος, υπό τη μορφή ηλεκτροδίου κρεμαστής σταγόνας ή λεπτής στιβάδας, ήταν

μέχρι πρόσφατα το συνηθέστερο ηλεκτροδιακό υλικό για ηλεκτροχημικές μετρήσεις με αναδιαλυτική βολταμμετρία λόγω της μεγάλης καθοδικής περιοχής πόλωσης που προσφέρει. Όμως, τον τελευταίο καιρό υπάρχει πίεση για τη μείωση της χρήσης, ακόμα και για την πλήρη κατάργησή, του υδραργύρου του λόγω της τοξικότητάς του (Mercury Time to Act 2013). Έτσι, την τελευταία δεκαετία γίνεται προσπάθεια για την ανεύρεση και την εκμετάλλευση μη τοξικών ηλεκτροδιακών υλικών προς αντικατάσταση του υδραργύρου. Το περισσότερο υποσχόμενο τέτοιο υλικό είναι το βισμούθιο του οποίου η ηλεκτροχημική συμπεριφορά πλησιάζει αυτή του υδραργύρου (Kokkinos and Economou 2008, Economou 2005). Στην εργασία αυτή παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά ερευνητικά αποτελέσματα που έχουν προκύψει τα τελευταία 5 χρόνια στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας σε συνεργασία με άλλες ερευνητικές ομάδες στο πεδίο των “πράσινων” μικροκατασκευασμένων ηλεκτροχημικών αισθητήρων για τον προσδιορισμό βαρέων μετάλλων.

## 2. Η αρχή της αναδιαλυτικής βολταμμετρίας

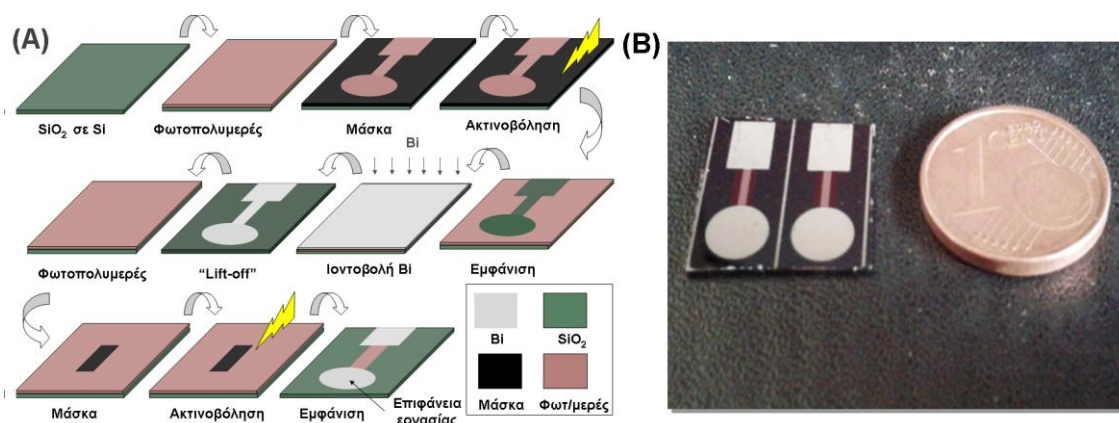
Η αναδιαλυτική βολταμμετρία βασίζεται σε δύο στάδια (Wang, 1985) : i) ένα στάδιο προσυγκέντρωσης κατά το οποίο το μέταλλο-στόχος του δείγματος αποτίθεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας, και ii) ένα στάδιο βολταμμετρικής σάρωσης του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας κατά το οποίο το προσυγκεντρωμένο μέταλλο οξειδώνεται η ανάγεται. Το βολταμμογράφημα (δηλ. το σήμα που καταγράφεται σε διάγραμμα ρεύματος-δυναμικού) έχει τη μορφή κορυφής, της οποίας το ύψος (ρεύμα) συνδέεται γραμμικά με την συγκέντρωση του μετάλλου-στόχου στο δείγμα.. Οι κύριες διαμορφώσεις της αναδιαλυτικής βολταμμετρίας η ανοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία και η προσροφητική αναδιαλυτική βολταμμετρία. Στην πρώτη, τα μέταλλα στο δείγμα προσυγκεντρώνονται με ηλεκτρόλυση (Σχήμα 1(A)) ενώ στη δεύτερη με προσρόφηση μετά από συμπλοκοποίηση με κατάλληλο τασενεργό υποκαταστάτη (Σχήμα 1(B)). Η εξαιρετική ευαισθησία της αναδιαλυτικής βολταμμετρίας, που την καθιστά ιδανική για ιχνοπροσδιορισμούς, οφείλεται στο στάδιο της προσυγκέντρωσης.



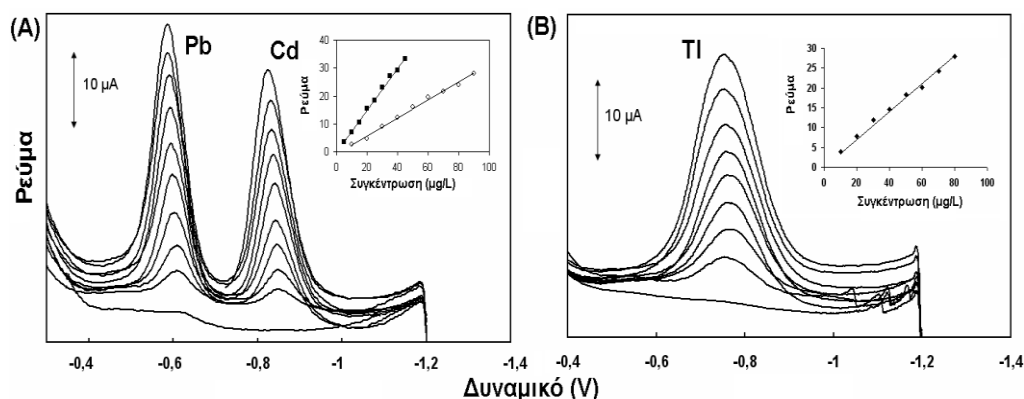
Σχήμα 1. Η αρχή της ανοδικής αναδιαλυτικής βολταμμετρίας (A) και της προσροφητικής αναδιαλυτικής βολταμμετρίας (B).

### 3. Κατασκευή ηλεκτροδίων βισμούθιου με τεχνικές μικροηλεκτρονικής

Η κατασκευή ηλεκτροδίων με τεχνικές μικροηλεκτρονικής περιλαμβάνει διαδοχικά στάδια φωτολιθογραφίας και καθοδικής ιοντοβολής σε υπόστρωμα πυριτίου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2(A) για την κατασκευή ενός αισθητήρα βισμούθιου (Kokkinos et al. 2008a). Η φωτολιθογραφία χρησιμοποιείται για τον καθορισμό της γεωμετρικής διάταξης του αισθητήρα πάνω στο πυρίτιο ενώ με την ιοντοβολή επιτυγχάνεται η απόθεση του κατάλληλου μετάλλου (ηλεκτροδιακού υλικού) στο υπόστρωμα. Ο αισθητήρας του Σχήματος 2(B) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προσδιορισμό Pb(II), Cd(II) (Kokkinos et al., 2008a) και Tl(I) (Kokkinos et al., 2010) με ανοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία (Σχήμα 3) αλλά απαιτεί χρήση 2 επιπλέον εξωτερικών ηλεκτροδίων (αναφοράς και βοηθητικού).



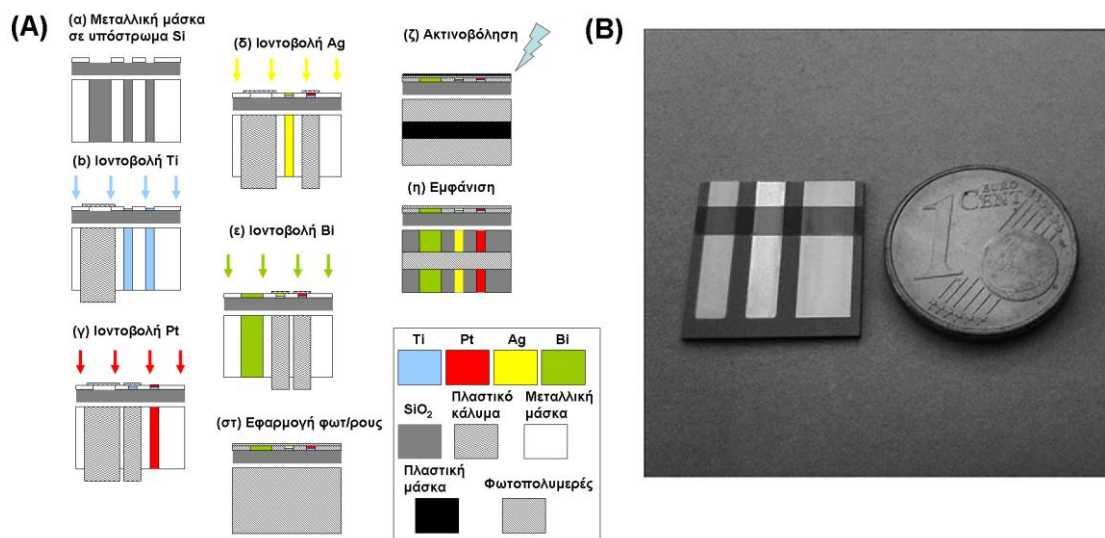
Σχήμα 2. Σχηματικό διάγραμμα κατασκευής ηλεκτροχημικών αισθητήρων Bi με φωτολιθογραφία–ιοντοβολή (A) και φωτογραφία που δείχνει 2 δύο τέτοιους αισθητήρες (B).



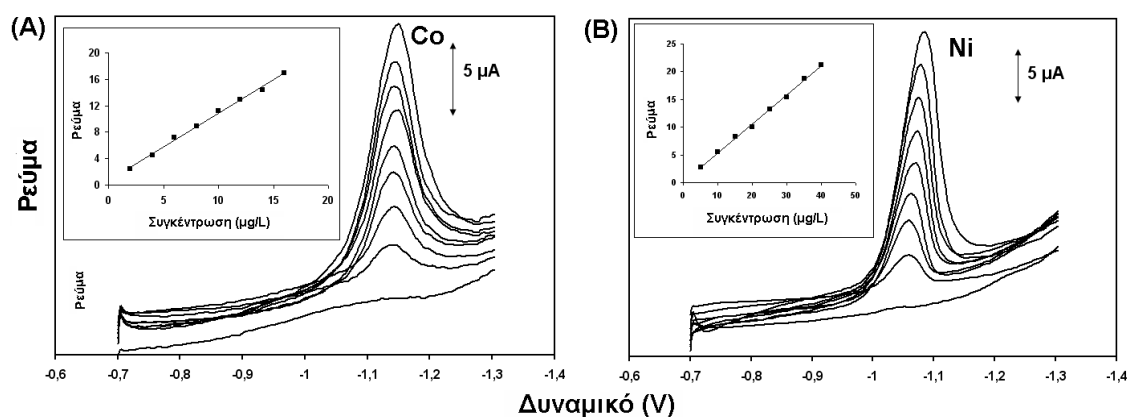
Σχήμα 3. Βολταμμογραφήματα και καμπύλες βαθμονόμησης σε ηλεκτροχημικούς αισθητήρες Bi για τον προσδιορισμό Cd(II) and Pb(II) (A) και Tl(I) (B) με ανοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία..

Με μια πιο πολύπλοκη κατασκευαστική προσέγγιση, είναι δυνατή η ενσωμάτωση των ηλεκτροδίων αναφοράς (από Ag) και βοηθητικού (από Pt) στην ίδια διάταξη (cell-on-a-chip) με το ηλεκτρόδιο εργασίας Bi (Σχήμα 4), με την οποία είναι δυνατός ο προσδιορισμός Ni(II) και Co(II) με προσροφητική αναδιαλυτική βολταμμετρία (Σχήμα 5) χωρίς εξωτερικά παρελκόμενα (Kokkinos et al. 2008b). Τα πλεονεκτήματα αυτών των αισθητήρων είναι η χαμηλή τοξικότητα, η δυνατότητα μαζικής κατασκευής, η ευελιξία

στην επιλογή του ηλεκτροδιακού υλικού και η επαναληψιμότητα στον καθορισμό της ενεργής επιφάνειας. Από την άλλη πλευρά, για την κατασκευή τους απαιτείται ακριβός εξοπλισμός.



Σχήμα 4. Σχηματικό διάγραμμα κατασκευής ηλεκτροχημικών αισθητήρων cell-on-a-chip Bi με φωτολιθογραφία-ιοντοβολή (A) και φωτογραφία που δείχνει ένα τέτοιο αισθητήρα (B).

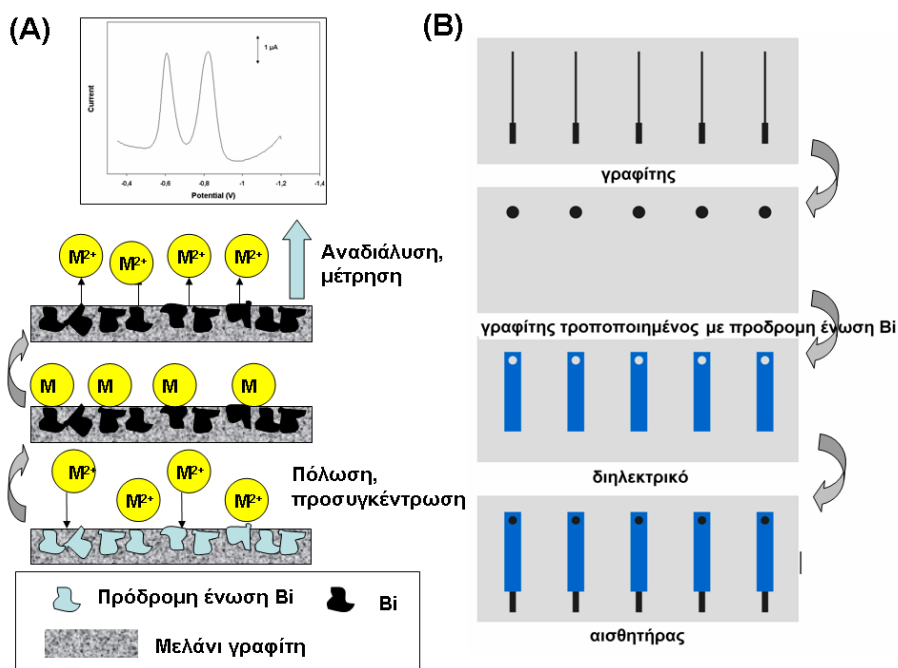


Σχήμα 5. Βολταμμογραφήματα και καμπύλες βαθμονόμησης σε ηλεκτροχημικούς αισθητήρες cell-on-a-chip Bi για τον προσδιορισμό Co(II) (A) και Ni(II) (B) με προσροφητική αναδιαλυτική βολταμμετρία χρησιμοποιώντας διμεθυλογλυοξίμη ως τασενεργό υποκαταστάτη.

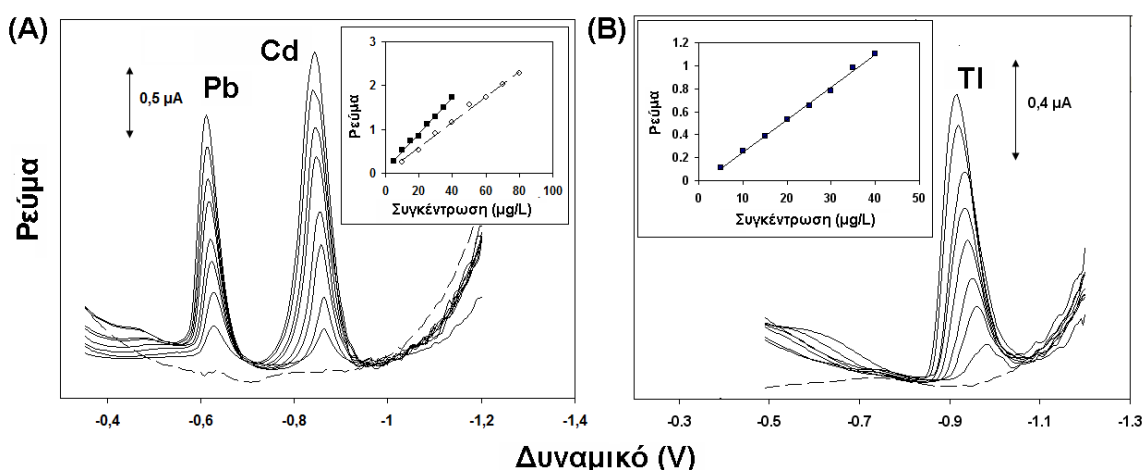
#### 4. Κατασκευή τροποποιημένων ηλεκτροδίων βισμούθιου με εκτύπωση

Η εκτύπωση (screen-printing) βασίζεται στην απόθεση ενός αγώγιμου υλικού σε ένα μη αγώγιμο υπόστρωμα (Metters et al 2011). Το αγώγιμο υλικό εκτύπωσης (συνήθως μελάνι γραφίτη), κινούμενο υπό πίεση με τη βοήθεια ελαστικού σαρώθρου μέσω ενός πλέγματος-εκμαγείου (screen), εκτυπώνεται στο υλικό στήριξης (υπόστρωμα). Για την κατασκευή ηλεκτροδίων βισμούθιου με εκτύπωση, το μελάνι γραφίτη τροποποιείται με την προσθήκη μιας πρόδρομης ένωσης (οξειδίου ή δυσδιάλυτου άλατος) βισμούθιου. Πριν την ανάλυση, το ηλεκτρόδιο πολώνεται αρνητικά με αποτέλεσμα την αναγωγή της πρόδρομης ένωσης του βισμούθιου σε μεταλλικό βισμούθιο που δημιουργεί μια λεπτή στιβάδα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου πάνω στην οποία πραγματοποιείται η ανάλυση

(Lezi et al. 2012). Η αρχή λειτουργίας και η διαδικασία κατασκευής αυτών των αισθητήρων παρουσιάζονται στο Σχήμα 6(A) και Σχήμα 6(B), αντίστοιχα. Το είδος της πρόδρομης ένωσης βισμούθιου και η περιεκτικότητα του μελανιού γραφίτη σε αυτή είναι κρίσιμες παράμετροι για την επίτευξη κατάλληλης ευαισθησίας αυτών των αισθητήρων. Οι αισθητήρες του Σχήματος 6(B) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την προσδιορισμό Pb(II), Cd(II) (Lezi et al. 2012) και Tl(I) (Lezi et al. 2013) με ανοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία (Σχήμα 7). Τα πλεονεκτήματα των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων συνοψίζονται στο πολύ χαμηλό κόστος και στην ταχύτητα και ευκολία μαζικής κατασκευής.



Σχήμα 6. Σχηματική αναπαράσταση αρχής λειτουργίας εκτυπωμένων ηλεκτροδίων τροποποιημένων με πρόδρομες ενώσεις βισμούθιου (A) και διαδοχικά στάδια κατασκευής τους (B).



Σχήμα 7. Βολταμμογραφήματα και καμπύλες βαθμονόμησης σε εκτυπωμένους ηλεκτροχημικούς αισθητήρες τροποποιημένους με κιτρικό βισμούθιο για τον προσδιορισμό Cd(II) and Pb(II) (A) και Tl(I) (B) με ανοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία..

## 5. Συμπεράσματα

Η εφαρμογή μεθόδων μικροηλεκτρονικής και εκτύπωσης καθιστά δυνατή την υλοποίηση απορριπτόμενων αισθητήρων με μικρό μέγεθος, χαμηλό κόστος και προοπτικές μαζικής παραγωγής. Αυτά τα χαρακτηριστικά καθιστούν αυτούς τους αισθητήρες ιδανικούς για τον βολταμετρικό προσδιορισμό ιχνοποσοτήτων βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον.

## 4. Βιβλιογραφία

Economou A., “*Bismuth–film electrodes: recent developments and potentialities for electroanalysis*”, Trends Anal. Chem., 24, pp. 334–340, 2005.

Kokkinos C and Economou A., “*Stripping analysis at bismuth-based electrodes*”, Curr. Anal. Chem. 4, pp. 183–190, 2008.

Kokkinos C., Economou A., Raptis I. and Speliotis T., “*Determination of trace Tl(I) by anodic stripping voltammetry on novel disposable microfabricated bismuth–film sensors*”, Electroanalysis, 22, pp. 2359–2365, 2010.

Kokkinos C., Economou A., Raptis I., Efstathiou C.E., “*Lithographically-fabricated disposable bismuth-film electrodes for the trace determination of Pb(II) and Cd(II) by anodic stripping voltammetry*”, Electrochim. Acta, 53, pp. 5294–5299, 2008a

Kokkinos C., Economou A., Raptis I. and Speliotis T., “*Disposable mercury–free cell–on–a–chip devices with integrated microfabricated electrodes for the determination of trace nickel(II) by adsorptive stripping voltammetry*”, Anal. Chim. Acta, 622, pp. 111–118, 2008b.

Lezi N., Economou A., Dimovasilis P.A., Trikalitis N. and Prodromidis M.I., “*Disposable screen-printed sensors modified with bismuth precursor compounds for the rapid voltammetric screening of trace Pb(II) and Cd(II)*”, Anal.Chim. Acta, 728, pp.1– 8, 2012.

Lezi N., Kokkinos C., Economou A. and Prodromidis M.I., “*Voltammetric determination of trace Tl(I) at disposable screen–printed electrodes modified with bismuth precursor compounds*”, Sens. Actuat. B Chem., 182, pp. 718– 724, 2013.

Mercury Time to Act, United Nations Environment Programme, 2013, [http://www.unep.org/PDF/PressReleases/Mercury\\_TimeToAct.pdf](http://www.unep.org/PDF/PressReleases/Mercury_TimeToAct.pdf) (accessed 19.03.2014)

Metters J.P., Kadara R.O. and Banks C.E., “*New directions in screen printed electroanalytical sensors: An overview of recent developments*”, Analyst 136, pp. 1067–1076, 2011.

Wang. J., “*Stripping analysis: principles, instrumentation, and applications*” 1985, VCH