

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FTMC CHEMIJOS INSTITUTAS

ROLANDAS VERBICKAS

**SUNKIŲJŲ METALŲ INVERSINIO ELEKTROANALIZINIO
NUSTATYMO TYRIMAI**

Daktaro disertacija
Fiziniai mokslai, chemija (03 P)

Vilnius 2014

Disertacija rengta 2009 – 2013 metais Fizinių ir technologijos mokslų centro Chemijos institute.

Mokslinis vadovas:

Prof. habil. dr. Eugenijus Norkus (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija – 03P)

TURINYS

SANTRUMPOS	6
1. ĮVADAS	7
2. LITERATŪROS APŽVALGA	11
2.1. Faradėjaus dėsnis	11
2.2. Kontroliuojamo potencialo metodai	12
2.2.1. Chronoamperometrija	13
2.2.2 Poliarografija	15
2.2.3 Impulsinė voltamperometrija	18
2.2.3.1. Paprastoji impulsinė voltamperometrija	19
2.2.3.2. Diferencinė impulsinė voltamperometrija	20
2.2.3.3. Kvadratinės bangos voltamperometrija	21
2.2.3.4. Laiptinė voltamperometrija	23
2.2.4. Kintamos srovės voltamperometrija	23
2.2.5. Ciklinė voltamperometrija	24
2.2.6. Tiesinio potencialo skleidimo voltamperometrija	26
2.2.7. Inversiniai tyrimai	27
2.2.7.1 Anodinė inversinė voltamperometrija	27
2.2.7.2. Potenciometriniai inversiniai tyrimai	29
2.2.7.3. Adsorbcinė inversinė voltamperometrija	30
2.2.7.4. Katodinė inversinė voltamperometrija	32
2.3. Darbiniai elektrodai	33
2.3.1. Gyvsidabrio elektrodai	33
2.3.2. Kietieji elektrodai	35
2.3.3. Sukamieji diskiniai ir žiediniai diskiniai elektrodai	36
2.3.4. Anglies elektrodai	39
2.3.4.1. Stikliškosios anglies elektrodai	39
2.3.4.2. Anglies pastos elektrodai	41
2.3.4.3. Anglies pluošto elektrodai	41
2.3.5. Metaliniai elektrodai	42

2.3.6. Chemiškai modifikuoti elektrodai	43
2.3.7. Bismuto plėvelės elektrodai	44
2.3.8. Galio plėvelės elektrodai	46
2.4. Sunkieji metalai	47
3. DARBO METODIKA	49
3.1. Tirpalai ir jų ruošimas	49
3.2. Matavimo aparatūra	49
3.3. Eksperimentinės procedūros	50
3.3.1. Stikliškosios anglies elektrodo paruošimas	50
3.3.2. Anglies pastos elektrodo paruošimas	51
3.3.3. Bismuto plėvelinio elektrodo paruošimas	51
3.3.4. BiPE paruošimas mikroskopiniams tyrimams	52
3.3.5. Galio plėvelinio elektrodo paruošimas	52
3.3.6. Matavimų procedūros	53
3.3.7. Elektrodo valymo procedūros	54
4. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	56
4.1. Sunkiųjų metalų tyrimai naudojant bismuto plėvelės elektroda	56
4.1.1. Bismuto plėvelinio elektrodo mikroskopiniai tyrimai	56
4.1.2. Bismuto plėvelinio elektrodo elektrocheminiai tyrimai	62
4.1.2.1. Ciklinės voltamperometrijos tyrimai	62
4.1.2.2. Kvadratinės bangos anodinės inversinės voltamperometrijos tyrimai	63
4.1.3. Bismuto plėvelės formavimas ultragarsinėje vonelėje	66
4.1.4. Sunkiųjų metalų kalibravimo kreivės	69
4.1.5. BiPE taikymas sunkiųjų metalų koncentracijos nustatymui	75
4.2. Sunkiųjų metalų tyrimai naudojant galio plėvelės elektroda	78
4.2.1. Galio plėvelės nusodinimas ir optimizavimas	78
4.2.2. Ga(III) įtaka kitų metalų jonų nusodinimui	84
4.2.3. Pb(II) ir Cd(II) kalibravimo kreivės	89

4.2.4. Zn(II) koncentracijos nustatymas naudojant GaPE	92
4.2.4.1. Galio plėvelės formavimas ant SAE ir APE elektrodų	93
4.2.4.2. Zn(II) KBAIV tyrimai	95
4.2.4.3. Zn(II) nusodinimas naudojant GaPE acetatiniame buferyje	97
4.2.4.4. Zn(II) nusodinimas naudojant GaPE kituose elektrolituose	98
IŠVADOS	101
LITERATŪROS SĄRAŠAS	103
PUBLIKACIJOS DISERTACIJOS TEMA	109
PADĖKA	110

SANTRUMPOS

- AIA – Adsorbcinė inversinė analizė
- AIV – anodinė inversinė voltamperometrija
- AFM – atominės jėgos mikroskopija
- APE – anglies pastos elektrodas
- BiPE – bismuto plėvelinis elektrodas
- ChME – chemiškai modifikuoti elektrodai
- CV – ciklinė voltamperometrija
- DIV – diferencinė impulsinė voltamperometrija
- GaPE – galio plėvelinis elektrodas
- GPE – gyvsidabrio plėvelinis elektrodas
- KBV – kvadratinės bangos voltamperometrija
- KBAIV – kvadratinės bangos anodinė inversinė voltamperometrija
- KIV – katodinė inversinė voltamperometrija
- LGE – lašantysis gyvsidabrio elektrodas
- PIA – potenciometrinė inversinė analizė
- SAE – stikliškosios anglies elektrodas
- SDE – sukamojo disko elektrodas
- SEM – skenuojanti elektroninė mikroskopija
- SGLE – sukamasis gyvsidabrio lašo elektrodas
- ŽDE – žiedinis disko elektrodas
- SŽDE – sukamasis žiedinis disko elektrodas

1. ĮVADAS

Elektrochemija yra chemijos šaka siejanti tarpusavyje cheminius ir elektrinius reiškinius. Didžioji dalis tyrimų susiję su cheminiais pakitimais, kuriuos įtakoja tekanti elektros srovė ir cheminės energijos virsmai elektros energija [1]. Būtent kiekybiniai elektros matai tokie kaip srovė, potencialas ar krūvis yra glaudžiai susiję su cheminiais parametrais. Toks elektros parametrų naudojimas analiziniais tikslais rado platų pritaikymą aplinkos, pramonės kokybės kontrolei ir biomedicininiais tyrimams. Pasiiekta pažanga 1980 – aisiais ir 1990- aisiais, įskaitant ultramikroelektrodų plėtojimą, voltamperometrinių metodų ir didelės skiriamosios gebos tunelinės mikroskopijos plėtrą, leido elektroanalizinei chemijai stipriai išpopuliarėti ir plėstis į naujas fazių sistemas ir aplinkas ir taikyti elektroanalizinius metodus sunkiųjų metalų nustatymui. [1,2].

Šiuo metu inversiniai elektroanaliziniai metodai vis dar laikomi vieni iš tinkamiausių nustatinėjant sunkiųjų metalų pėdsekines koncentracijas, dėl galimybės atlikti sunkiųjų metalų jonų kaupimą ant darbinio elektrodo paviršiaus analizės metu. Dėl to buvo pradėta tirti daugybės įvairių medžiagų (auksas, platina, sidabras, gyvsidabris, iridis) panaudojimo galimybės darbinių elektrodų konstrukcijai. Tarp jų labiausiai išpopuliarėjo gyvsidabrio pagrindu sukurti darbiniai elektrodai. Gyvsidabris tapo žinomas, kaip tinkama medžiaga elektrodams analizinėje elektrochemijoje, kai buvo išrasta poliarografija. Lašantysis gyvsidabrio elektrodas (LGE) ir sukamasis gyvsidabrio lašo elektrodas (SGLE) sėkmingai buvo naudojamas sunkiųjų metalų nustatymui [3]. Tačiau, nepaisant gyvsidabrio tinkamumo, buvo pradėta ieškoti alternatyvių aplinkai nepavojingų elektrodų, kurie galėtų pakeisti toksinėmis savybėmis pasižyminčius gyvsidabrinčius elektrodus.

Didžiausias susidomėjimas atsirado bismuto plėveliniais elektrodais, kurie buvo žinomi jau nuo 1930 metų [4,5]. Tačiau plačiau pradėti taikyti apie 2000 metus [6]. Šiuo metu vis dar vykdomi tyrimai su bismuto plėveliniais elektrodais. Daugiausiai taikomi sunkiųjų metalų nustatymui organinėse ir

neorganinėse analizėse. BiPE ruošiami, padengiant tinkamą elektrodo substratą plonu bismuto sluoksniu. Reikšmingas bismuto privalumas yra jo mažas toksiškumas. Bismutas pasižymi ypatybe suformuoti intermetalinius junginius analogiškus gyvsidabrio amalgamoms [7,8]. Todėl bismuto plėveliniai elektrodai galėtų sėkmingai pakeisti elektrochemijoje naudojamus gyvsidabrio elektrodus. Taip pat yra pranešimų, kad stibis linkęs sudaryti intermetalinius junginius su kai kuriais metalais ir stibio plėveliniai elektrodai gali būti naudojami Cu(II), Hg(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II) jonų nustatymui [9-14].

Pradėjusius plačiau taikyti bismuto plėvelinius elektrodus, domėjimasis kitais metalų plėveliniais elektrodais, kurie galėtų taip pat sėkmingai pakeisti gyvsidabrinčius elektrodus nuolat didėjo. Vienas tokių galėtų būti galis. Galis kaip ir stibis ar bismutas yra linkęs sudaryti intermetalinius junginius su kitais metalais ir taip pat galėtų būti naudojamas elektroanalizėje sunkiųjų metalų koncentracijos nustatymui. Jau yra paskelbta darbų, kuriuose galio jonai sėkmingai buvo panaudoti kartu su bismuto plėveliniu elektrodu Zn(II) ir Cu(II) jonų nustatymui, išvengiant jų tarpusavio sąveikos [15,16,17]. Nepaisant to, keletas paskelbtų rezultatų nebuvo nuoseklūs ir pakartotini. Didėjantis domėjimasis intermetaliniais junginiais ir puslaidininkiais, kurių sudėtyje yra galio atvėrė kelią studijoms kuriant naujus galio elektroanalizinius instrumentus ir pritaikymo būdus. Visa tai reikalauja išsamaus galio elektrochemijos supratimo, kad galima būtų nuspėti galio funkcionavimą elektrocheminėse sistemose [18].

Darbo tikslas: ištirti galio ir bismuto plėvelinio elektrodo formavimo *in situ* ir *ex situ* metodais ypatumus skirtingose sistemose, bei optimizuoti šių elektrodų panaudojimo sąlygas sunkiųjų metalų koncentracijos nustatymui.

Uždaviniai:

1. Atlikti bismuto plėvelinio elektrodo elektrocheminius ir mikroskopinius tyrimus.
2. Ištirti bismuto plėvelinio elektrodo pritaikymą sunkiųjų metalų nustatymui realiuose vandens mėginiuose.
3. Ištirti galio plėvelės formavimąsi ant stikliškosios anglies ir anglies pastos elektrodų.
4. Optimizuoti galio plėvelinio elektrodo formavimo sąlygas
5. Ištirti galio plėvelinio elektrodo pritaikymą sunkiųjų metalų nustatymui tirpaluose.

Darbo naujumas ir aktualumas

Besivystant šiuolaikinei pramonei ir technologijoms kyla problemos dėl šalutinių produktų ir įvairių atliekų. Ypač didelis susidomėjimas atsirado sunkiaisiais metalais dėl jų savybės kauptis gamtoje. Sunkiųjų metalų koncentracijos nustatymui naudojama daugybė metodų, tačiau inversiniai elektroanaliziniai metodai laikomi vieni iš tinkamiausių nustatinėjant pėdsekines sunkiųjų metalų koncentracijas.

Šiame darbe tyrinėjami bismuto ir galio plėveliniai elektrodai, kurie kaip alternatyva galėtų būti naudojami sunkiųjų metalų koncentracijos nustatymui. Galis ir bismutas laikomi aplinkai nekenksmingi metalai, tačiau šių metalų plėvelinių elektrodų elektrocheminės savybės mažai ištirtos, ypač kalbant apie galio plėvelinius elektrodus. Šiame darbe atlikti bismuto plėvelinio elektrodo mikroskopiniai ir elektrocheminiai tyrimai parodė kaip keičiasi elektrodo morfologinės savybės susidarant intermetaliniams junginiams tarp bismuto, švino ir kadmio. Bismuto plėvelinis elektrodas sėkmingai buvo pritaikytas sunkiųjų metalų analizei vandens mėginiuose. Sėkmingai atliktas galio plėvelės nusodinimas ant skirtingų anglies substratų ir nusodinimo sąlygų optimizavimas. Tyrimai parodė, kad galio plėvelinis

elektrodas gali būti naudojamas antodinėje inversinėje voltamperometrijoje kaip aptikimo įrankis pėdsekiniam Zn(II) jonų koncentracijos nustatymui.

Ginamieji teiginiai

Bismuto plėvelės elektrodo morfologija keičiasi dėl Br^- , Pb(II) ir Cd(II) įtakos.

Bismuto plėvelinis elektrodas gali būti taikomas sunkiųjų metalų koncentracijos nustatymui vandens mėginiuose.

Galio plėvelinis elektrodas sėkmingai gali būti formuojamas ant stikliškosios anglies ir anglies pastos elektrodų *in situ* metodu.

Galio plėvelės elektrodas gali būti pritaikytas kai kurių metalo jonų (Pb(II), Cd(II), Zn(II)) nustatymui.

2. LITERATŪROS APŽVALGA

2.1. Faradėjaus dėsnis

Pastovaus potencialo elektroanalizinių eksperimentų tikslas yra išgauti srovės atsaką, kuris yra susijęs su ieškomos analitės koncentracija. Visa tai yra pasiekama kontroliuojant elektronų pernašą, kuri vyksta analitės redokso procesų metu:



Simboliai O ir R atitinkamai yra redokso poros oksiduotos ir redukuotos dalelės formos. Tokia reakcija vyksta potencialo intervale, kuris termodinamiškai ar kinetiškai yra palankus elektronų pernašai. Sistemose, kurios veikia pagal termodinamikos dėsnius, elektrodo potencialas gali būti panaudojamas nustatyti paviršiuje elektriškai aktyvių dalelių koncentraciją [$C_O(0,t)$ ir $C_R(0,t)$]. Tai nusako Nernsto lygtis:

$$E = E^0 + \frac{2.3RT}{nF} \log \frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} \quad (2)$$

Kur E^0 yra standartinis redokso reakcijos potencialas, R – universalioji dujų konstanta ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T – temperatūra kelvinais, n – reakcijoje dalyvaujančių elektronų skaičius, F – Faradėjaus konstanta (96487 C mol^{-1}). Kai standartinis potencialas E^0 yra neigiamas, oksiduota forma linkusi redukuotis ir palankiau vyksta tiesioginė reakcija. Srovė, gaunama keičiantis elektriškai aktyvios dalelės oksidacinei būsenai, vadinama faradėjine srove, kadangi paklūsta Faradėjaus dėsniumi. Faradėjinė srovė yra tiesioginis redokso reakcijos greičio matas. Matuojant srovę gaunama voltamperograma, kuri rodo srovės signalo priklausomybę nuo potencialo. Voltamperometrinio signalo atsako formą ir dydį nulemia elektrodo reakcijos procesai. Suminė srovė yra

mėginio ir bazinio tirpalo faradėjinių srovių sudėtis, tokia pat kaip ir foninė įkrovimo nefaradėjinė srovė. Elektrodo reakcijos procesas gali būti gana sudėtingas ir vyksta nuosekliai keliomis stadijomis. Tokių reakcijų greitis yra nustatomas pagal lėčiausią tos reakcijos stadiją. Nesudėtingos reakcijos apima tik elektriškai aktyvių dalelių masės pernašą link elektrodo paviršiaus, elektronų pernašą skersai paviršiaus ir produkto pernašą atgal į pagrindinį tirpalą. Sudėtingesnėse reakcijose vyksta papildomi cheminiai ir paviršiaus procesai, kurie susiję su realiu laiku vykstančiomis elektronų pernašomis. Reakcijos greitis ir matuojama srovė gali būti apribota reagento masės pernašos proceso ir elektronų pernašos greičio. Lėčiau vykstantis procesas būtų greičio nustatymo etapas. Nepriklausomai nuo to ar reakcija yra kontroliuojama masės pernašos ar elektronų pernašos greitis paprastai nustatomas atsižvelgiant į nustatinėjamo junginio prigimtį ir įvairias eksperimento sąlygas (elektrodo prigimtis, darbinis potencialas, masės pernašos būdas, laikas). Tam tikrai sistemai, greičio nustatymo etapas gali priklausyti nuo potencialo intervalo žemiau tyrinėjimo ribos. Kai bendra reakcija yra kontroliuojama tik greičio, kuriuo elektriškai aktyvios dalelės pasiekia paviršių, srovė yra apibrėžta masės pernašos proceso. Tokio tipo reakcijos yra vadinamos Nernsto arba grįžtamosiomis, kadangi jos paklūsta termodinamikos dėsniams [2].

2.2. Kontroliuojamo potencialo metodai

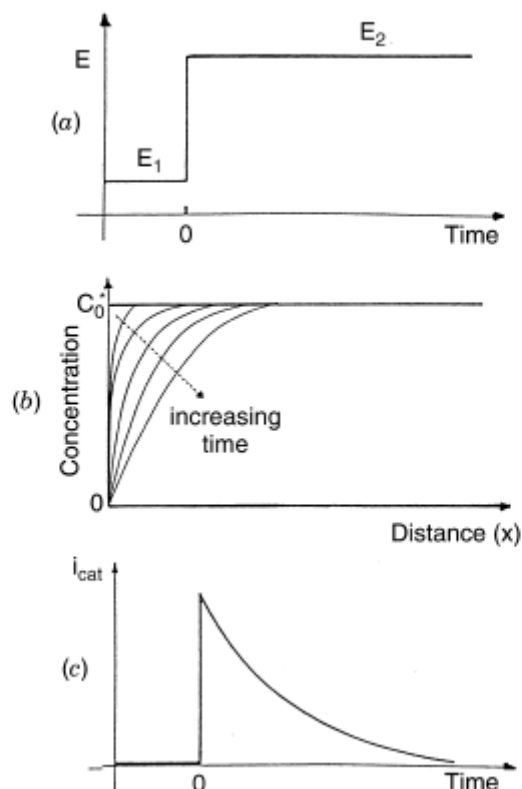
Visų kontroliuojamo potencialo metodų pagrindas yra srovės atsako matavimas į nustatytą potencialą. Vyrauja daugybė potencialo sužadinimo būdų, tokių kaip potencialo žingsnis, impulso pakartotinis skleidimas, sinusinės bangos ir įvairios jų kombinacijos. Toliau yra detaliau aptariami šie plačiai naudojami metodai [2].

2.2.1. Chronoamperometrija

Chronoamperometrija apima darbinio elektrodo potencialo intervalą nuo taško, kuriame faradėjinių srovių nėra iki potencialo reikšmės kuriame elektriškai aktyvių dalelių koncentracija prie paviršiaus lygi nuliui (1 pav., a kreivė). Chronoamperometrijos metodas naudojamas kartu su stacionariu darbinio elektrodu ir neišmaišytu pagrindiniu tirpalu. Procesu metu matuojama srovės priklausomybė nuo laiko. Masės pernaša tokiomis sąlygomis vyksta tik difuzijos būdu. Srovės priklausomybė nuo laiko rodo koncentracijos gradiento pasikeitimą prie elektrodo paviršiaus. Tai nulemia laipsnišką difuzinio sluoksnio padidėjimą susijusį su reagento koncentracijos mažėjimu bėgant laikui (1 pav., b kreivė). Atitinkamai srovė bėgant laikui irgi mažėja (1 pav., c kreivė). Tai aprašo žemiau pateikta Cottrell lygtis:

$$i(t) = \frac{nFACD^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} = kt^{-1/2} \quad (3)$$

$it^{1/2}$ konstanta paprastai vadinama Cottrell funkcija. Nukrypimai nuo šios funkcijos galimi ilgesniems periodams (paprastai nuo 100 s) susidarant natūraliems konvekciniais efektams arba kai naudojami mikroelektrodai su dideliu santykiu tarp perimetro ir ploto. Pataruoju atveju, nuo



1 pav. Chronoamperometrijos eksperimentas. (a) potencialo priklausomybė nuo laiko, (b) koncentracijos priklausomybė nuo laiko, (c) srovės priklausomybė nuo laiko [2].

laiko nepriklauso esant $t > 0,1$ s, dėl didelės spindulinės difuzijos įtakos. Panašūs dėsningumai taikomi sferiniams elektrodams, kuriuose srovės atsakas sekdamas potencialo žingsnį susideda iš sąlygų, kada srovė yra priklausoma ir nepriklausoma nuo laiko. Esant nedideliems laiko intervalams ($t < 50$ ms) chronoamperometrinis signalą sudaro foninė tekanti srovė. Papildomi trumpalaikiai foniniai efektai (susiję su paviršiaus redokso reakcijomis) yra susiję su chronoamperometriniuose eksperimentuose naudojamais kietaisiais elektrodais. Chronoamperometrija dažnai naudojama elektriškai aktyvių dalelių difuzijos koeficientui arba darbinio elektrodo paviršiaus plotui matuoti. Chronoamperometrijos analizinis pritaikymas pasikliauja pakartotiniu darbinio elektrodo potencialo skleidimu impulsais fiksuoto laiko intervalais. Chronoamperometrija taip pat gali būti taikoma elektrodo paviršiuje vykstantiems procesams studijuoti. Ypač naudingi yra dviejų etapų

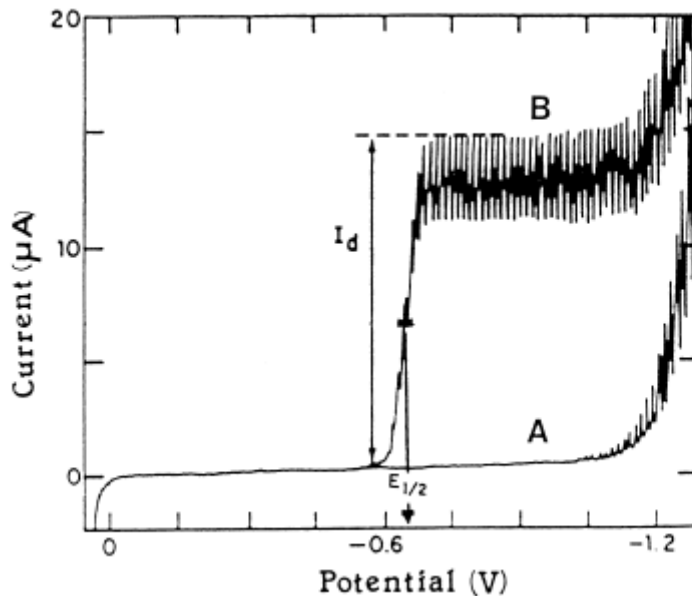
chronoamperometriniai eksperimentai, kada antras etapas naudojamas iširti ir numatyti pirmame etape sugeneruotų dalelių tolimesnę elgseną. Potencialo skleidimo eksperimentai taip pat gali būti naudojami fiksuoti pernešamo krūvio priklausomybę nuo laiko. Tai atliekama integruojant srovę, kuri atitinkamai seka iš skleidžiamo potencialo. Tokia procedūra dar žinoma kaip kulonometrija yra naudinga nustatant adsorbuojamų reagentų kiekį [2]. Naudojant mažus diskinius elektrodus dvigubo potencialo skleidimo chronoamperometriniai metodai sėkmingai buvo pritaikyti nustatant prie elektrodo susidariusių produktų difuzijos koeficientą [19]. Taip pat, yra duomenų apie chronoamperometrijos naudojimą studijuojant lydinio Sn-Ag-Cu elektrocheminio nusodinimo galimybes [20]. Chronoamperometrijos metodai kartu su mikroelektrodais gali būti panaudoti tokiems tyrimams kaip deguonies difuzijos ir koncentracijos nustatymas [21].

2.2.2. Poliarografija

Poliarografija yra voltamperometrijos rūšis, kada darbinio elektronu naudojamas lašantysis gyvsidabrio elektrodas (LGE). Dėl specifinių šio elektrodo savybių kaip atsinaujinantis paviršius ir platus katodinis darbinio potencialo intervalas, poliarografija buvo plačiai naudojama daugybei svarbių medžiagų nustatymui. Šis klasikinis metodas buvo išrastas J. Heyrovsky Čekoslovakijoje 1922 metais ir turėjo didžiulę įtaką elektroanalizės vystymuisi. Tad už šį išradimą 1959 metais Heyrovsky buvo apdovanotas Nobelio premija chemijos srityje [22,23].

Tradicinėje poliarografijoje naudojamas sužadavimo signalas yra tiesiškai didėjantis potencialo skleidimas. Redukcijai pasirenkamas pradinis potencialas, tad reakcija kuria domimasi nevyksta. Tuomet katodine kryptimi skleidžiamas potencialas ir matuojama srovė. Srovė yra proporcinga koncentracijos – distancijos profilio nuolydžiui. Esant pakankamai neigiamam potencialui prasideda analitės redukcija, koncentracijos gradientas didėja ir srovė didėja kol pasiekia savo ribinį dydį. Tokiu būdu bet kuri analizuojama

dalelė, kuri priartėja prie elektrodo paviršiaus nedelsiant pradeda dalyvauti elektronų pernašos reakcijoje ir pasiekimas maksimalus difuzijos greitis. Gauta poliarografinė banga pavaizduota 2 pav. Srovės svyravimai atspindi individualių LGE lašų augimą ir kritimą.



2 pav. Poliarogramos. (A) 1 M HCl (aq), (B) 1 M HCl (aq) kartu su 4×10^{-4} M Cd^{2+} jonų koncentracija. I_d rodo ribinę srovę, $E_{1/2}$ yra pusbangio potencialas [2].

Kai kuriais atvejais poliarogramoje gali atsirasti didelė smailė. Ši nepageidaujama smailė žinoma kaip poliarografinis maksimumas yra priskiriama tirpalo hidrodinaminiam tekėjimui aplink besiplečiantį gyvsidabrio lašą. Kad išvengtų šios situacijos papildomai įdedamas mažas kiekis aktyvų paviršių turinčios medžiagos. Paprastai tokiu atveju naudojamas Triton X-100 medžiaga. Kai analizuojamą tirpalą sudaro daugiau negu viena besiredukuojanti dalelė, stebimos visos atsirandančios difuzinės srovės. Viena paskui kita einančių bangu aukštis gali būti naudojamas nustatyti individualias analites jei skirtumas tarp pusbangės potencialų yra tinkamas (>0.2 V). Ribinės srovės nustatymui antros rūšies dalelės bazinė linija yra gaunama ekstrapoliuojant pirmojo proceso ribinę srovę. Esant 2 V potencialo intervalui galima stebėti 5-7 atskiras poliarografines bangas. Tirpalo parametrai kaip pH

ar kompleksus sudarančių medžiagų koncentracija gali būti keičiami, kad pagerinti dviejų viena po kitos einančių poliarografinių bangų atskyrimą. Nuosekliai einančios poliarografinės bangos gali būti stebimos ir vienai analitei, jei ji linkusi redukuotis dviem ir daugiau etapais (pvz. 1,4 – benzodiazepinas ar tetraciklinas).

Kai nėra pakankamai elektriškai aktyvių dalelių, foninė srovė susidaro dėl dvigubojo sluoksnio įkrovimo procesų ir vykstančių priemaišų redokso reakcijų. Taip pat įtakos naudojamas tirpiklis, elektrolito tirpalas ir elektrodas. Pastarieji procesai (vandenilio dujų skyrimasis ir gyvsidabrio oksidacija) riboja darbinio elektrodo darbinio potencialo intervalą. Rūgštiniuose tirpaluose pasikeitus pH reikšmei vienu dydžiu, neigiamoji foninė riba pasislenka apytiksliai 59 mV teigiamosios srities potencialo link. Be darbinio potencialo intervalo įkrovimo srovė yra pagrindinis fono sudėtinis komponentas. Ši srovė reikalinga įkrauti elektrodo – tirpalo sąsają (kuri veikia kaip kondensatorius) keičiant potencialą ar elektrodo plotą. Dėl to įkrovimo srovė yra pateikiama visuose klasikiniuose poliarografijos eksperimentuose nepaisant reagentų grynumo. Dėl nežymaus potencialo pasikeitimo gyvsidabrio lašo gyvavimo metu, įkrovimas susijęs su potencialo skleidimu gali būti ignoruotas. Dėl to poliarografinės įkrovimo srovės reikšmė laikui bėgant priklauso nuo besikeičiančio elektrodo ploto. Įkrovimo srovės analizinis reikšmingumas priklauso nuo to kaip stipriai tai susiję su difuzine srove. Kai nustatinėjamos analitės koncentracija yra tarp 10^{-4} ir 10^{-2} M, srovė daugiausia yra faradėjinė ir tinkamos poliarografinės bangos yra užrašomos. Tačiau esant mažoms analitės koncentracijoms įkraunamoji srovė tampa palyginama su analiziniu signalu ir tyrimai tampa nebeįmanomi. Dėl to įkrovimo srovė riboja klasikinės poliarografijos aptikimo ribą. Paprastai aptikimo riba yra koncentracijų intervale tarp 5×10^{-6} M ir 1×10^{-5} . Žemesnė aptikimo riba gali būti pasiekama analitėms, kurių redokso potencialas yra artimesnis nulinės įkrovos potencialui arba kada įkrovimo srovė siekia mažesnes reikšmes. Dėl to šie poliarografiniai metodai tapo labai naudingi elektroanalizijoje [2]. Dėl specifinių gyvsidabrio savybių sudaryti intermetalinius junginius poliarografija

sėkmingai buvo taikoma sunkiųjų metalų koncentracijos nustatymui įvairiose sistemose [24-27]. Poliarografija buvo naudojama ir organinės chemijos srityje [28,29]. Taip pat yra pranešimų apie poliarografijos taikymą biochemijoje, farmakologijoje ir toksikologijoje [30]. Tačiau dėl nuodingų gyvsidabrio savybių buvo pradėti naudoti kiti alternatyvūs elektrodai, kurie mažiau kenksmingi ir yra draugiški aplinkai. Taip pat nuolat bandoma išrasti naujus, aplinkai draugiškus elektrodus, kuriais būtų galima nustatyti sunkiųjų metalų koncentracijas tirpaluose.

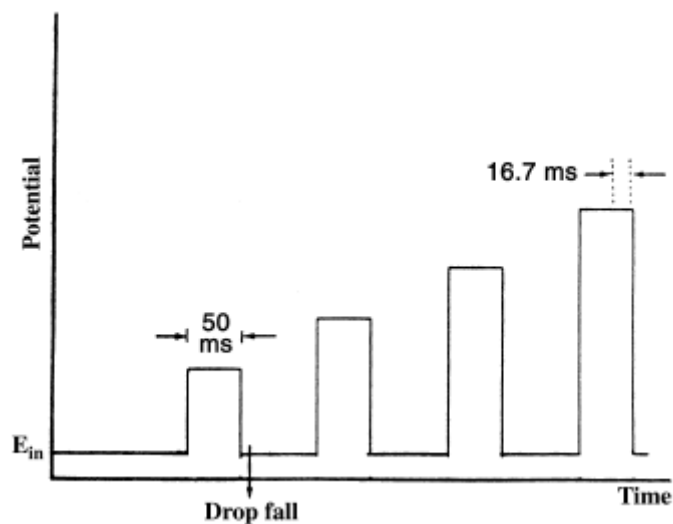
2.2.3. Impulsinė voltamperometrija

Impulsiniai voltamperometriniai metodai buvo pasiūlyti Barker ir Jenken [31], norint pasiekti mažesnes nustatymo ribas atliekant voltamperometrinius matavimus. Didinant santykį tarp faradėjinės ir nefaradėjinės srovės, šis metodas leidžia nustatyti net iki 10^{-8} M metalų koncentracijas. Tai lėmė, kad impulsiniai metodai buvo pradėti naudoti vietoje klasikinės poliarografijos. Įvairūs impulsinės voltamperometrijos metodai pagrįsti nustatomo potencialo žingsnio eksperimentais. Tokia skleidžiamo potencialo žingsnių seka, kur kiekvienas žingsnis trunka apie 50 ms yra veikiamas darbinis elektrodas. Kai potencialas užduodamas elektrodui, įkrovimo srovė nedelsiant krenta iki minimalios reikšmės, o faradėjinė srovė tuo metu krenta daug lėčiau.

Skirtumas tarp daugybės impulsinės voltamperometrijos metodų yra bangos formos sužadinimas ir srovės valdymas. Naudojant LGE elektrodą kartu su paprasto impulso ar diferencinio impulso voltamperometrijomis, eksperimento metu kiekvienam gyvsidabrio lašui nustatomas vienas potencialo impulsas. Taip pat galima šiuos metodus naudoti kartu su kietaisiais elektrodais. Kontroliuojant gyvsidabrio lašo kritimo laiką impulsas suderinamas su maksimaliu gyvsidabrio lašo augimu. Tokiu būdu esant gyvsidabrio lašo gyvavimo pabaigai faradėjinė srovė pasiekia maksimalią reikšmę, kol tuo metu įkrovimo srovė lieka minimali [2].

2.2.3.1. Paprastoji impulsinė voltamperometrija

Paprastoji impulsinė voltamperometrija susideda iš impulsų serijos su didėjančia amplitude, kuriais veikiami nuosekliai susidarantys gyvsidabrio lašai pasirenkant laiką, kada gyvsidabrio lašo gyvavimo trukmė artėja į pabaigą. Tai vaizduoja diagrama pateikta 3 pav. Tarp impulsų elektrodas yra veikiamas pastoviu potencialu, prie kurio jokios reakcijos su nustatinėjama analite nevyksta. Kiekvieno impulso amplitudė su kiekvienu gyvsidabrio lašu auga tiesiškai. Srovė fiksuojama praėjus maždaug 40 ms po impulso paleidimo, kada įkrovimo srovė yra artima nuliui. Dėl trumpos impulso trukmės difuzinis sluoksnis yra plonesnis negu naudojant tiesioginės srovės poliarografija ir dėl to faradėjinė srovė padidėja. Visa tai lemia, kad paprastoji impulsinė voltamperometrija gali būti nuo 5 iki 10 kartų jautresnė negu tiesioginės srovės poliarografija. Paprastoji impulsinė voltamperometrija gali būti taip pat naudinga naudojant kartu su kietaisiais elektrodais. Ypač palaikant žemą pradinį potencialą daugumos eksperimentų metu yra galimybė išvengti paviršiaus užteršimo problemų [2]. Dar žinoma atvirkštinė impulsinė voltamperometrija, kuri yra labai panaši į paprastąją impulsinę voltamperometriją ir yra lyg veidrodinis jos atspindys. Šiuo atveju pradinis potencialas palaikomas, kad vyktų redukcijos procesas ir daugybė impulsų su mažėjančia amplitude yra siunčiama teigiamosios potencialo srities link [32]. Kalbant apie sunkiųjų metalų koncentracijos nustatymą šis metodas nėra populiarus. Dažniau tokiems tyrimams naudojama diferencinė impulsinė voltamperometrija. Paprastoji impulsinė voltamperometrija gali būti naudojama stabilumo konstantų nustatymui [33].



3 pav. Voltamperograma. Paprastojo impulso voltamperometrijos signalo sužadimas [2].

2.2.3.2. Diferencinė impulsinė voltamperometrija

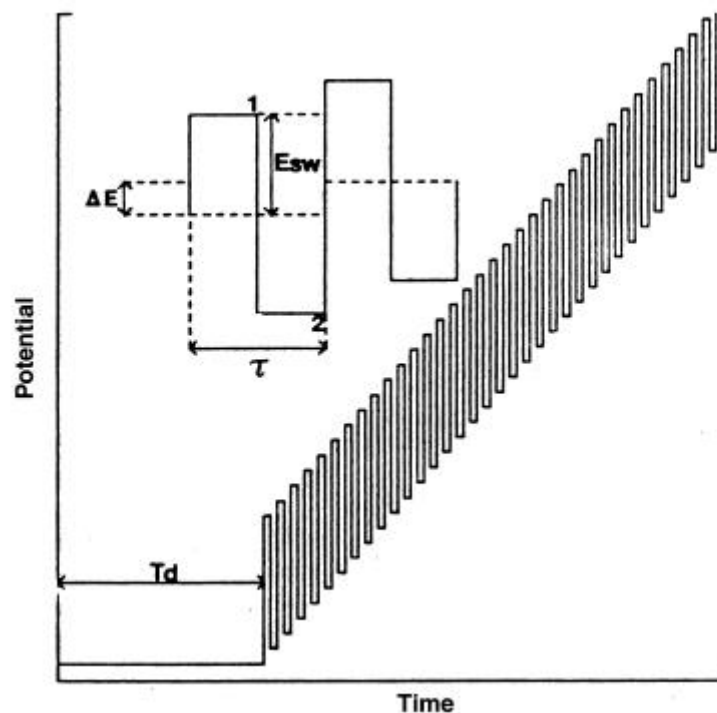
Diferencinio impulso technika yra labai naudinga pėdsekiniam elementų koncentracijos nustatymui organiniuose ir neorganiniuose junginiuose. Diferencinėje impulsinėje voltamperometrijoje fiksuoto dydžio impulsai skleidžiami tiesiniame potencialo intervale. Srovė fiksuojama du kartus. Vieną kartą prieš pulso pradžią ir dar kartą pulso trukmės metu. Pirmoji srovė atimama iš antrosios ir gautas srovės skirtumas atidedamas brėžinyje nuo pasirinkto potencialo. Diferencinė impulsinė voltamperograma susideda iš smailių, kurių aukštis tiesiogiai proporcingas nustatinėjamų analičių koncentracijai. Šiuo metodu koncentracijas galima nustatyti iki 10^{-8} M. Potencialo greičio skleidimo ir pulso amplitudės parinkimas priklauso nuo jautrumo, greičio ir atskyrimo derinimo tarpusavyje [2]. Paprastai dirbama esant 25-50 mV pulso amplitudei ir 5 mV s^{-1} potencialo skleidimo greičiui. Negrįžtamos redoksinės sistemos, kada gaunamos mažesnės ir platesnės smailės yra lyginamos su numatytomis grįžtamomis sistemomis [34]. Šis metodas leidžia nustatyti, kokioje formoje egzistuoja analizės [2]. Vienas privalumas šio metodo, kad atskirų smailių maksimumus galima stebėti esant junginių pusbangių potencialų skirtumui tik 0,04 V ar 0,05. Kitas privalumas,

kad diferencinė impulsinė voltamperometrija yra jautresnis ir žemesnę aptikimo ribą turintis metodas lyginant su linijinio skleidimo voltamperometrija. Be to su šiuo metodu naudojami prietaisai yra pigesni [35].

Taikant šį metodą buvo atliktas švino ir kadmio nustatymas panaudojant modifikuotą ceolitu bismuto elektrodą ant anglies pastos. Geriausias signalo atsakas pasiektas atliekant nustatymą *in situ* būdu 0,10 M acetatiniame buferyje (pH=4,5), nusodinimą atliekant 120 s. Nustatymo riba švinui ir kadmiui atitinkamai 0,10 $\mu\text{g L}^{-1}$ ir 0,08 $\mu\text{g L}^{-1}$. Nuo 1,0 iki 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ gautos tiesinės srovės signalo priklausomybės nuo švino ir kadmio koncentracijos. Modifikuotas elektrodas su šiuo metodu sėkmingai pritaikytas kadmio ir švino nustatymui tikruose mėginiuose [36].

2.2.3.3. Kvadratinės bangos voltamperometrija

Kvadratinės bangos voltamperometrija yra didelės amplitudės diferencinis metodas. Bangos forma susideda iš simetrinės kvadratinės bangos uždėtos ant potencialo sklindančios bangos, kuris yra užduotas darbiniam elektrodui [37,38] (4 pav.). Kvadratinės bangos ciklo metu srovė fiksuojama du kartus. Vieną kartą į priekį einančio impulso pabaigoje, kitą kartą į priešingą pusę einančio impulso pabaigoje. Srovių skirtumas atidedamas grafinėse priklausomybės nuo pasirinkto potencialo. Naudojant šį metodą aptikimo riba pasiekama apie 1×10^{-8} M. Lyginant kvadratinės bangos ir diferencinio pulso voltamperometrijas grįžtamų ir negrįžtamų procesų atveju, kvadratinės bangos metodu gaunamos srovės yra keturis kartus didesnės nei diferencinio impulso, esant tokiomis pat sąlygomis [39].



4 pav. Kvadratinės bangos forma. E_{sw} – amplitudė, ΔE – žingsnio aukštis, τ – kvadratinės bangos periodas, T_d – delsimo laikas, 1 ir 2 – srovės fiksavimo taškai [2].

Pagrindinis KBV privalumas yra metodo greitis. Dažnio reguliavimas nuo vieno iki šimto ciklų per sekundę, leidžia naudoti labai didelį potencialo skleidimo greitį. Taigi analizės laikas yra žymiai sutrumpinamas. Galutinė voltamperograma sudaroma per keletą sekundžių, o diferencinio impulso atveju tai užtrunka apie dvi, tris minutes. Toks būdingas kvadratinės bangos metodo greitis padidina eksperimento našumą ir atliekamų analizinių operacijų kiekį [40,41]. KBV taip pat gali būti naudojama skysčių chromatografijoje ir kapiliarinėje elektroforezėje, kaip pagalbinė priemonė analitėms identifikuoti ir kitiems uždaviniams spręsti [42,43]. Šis metodas naudojamas tiek organinių, tiek neorganinių junginių analizei [35]

Atliekant šiuo metodu indžio, švino ir kadmio nustatymą paaiškėjo, kad bismuto plėvelinis elektrodas duoda geresnius rezultatus, negu analogiškas gyvsidabrio plėvelinis elektrodas [44]. Yra paskelbta daugybė darbų, kur

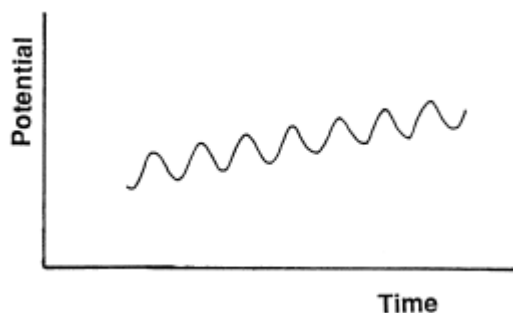
kvadratinės bangos voltamperometrija dėl savo privalumų plačiai taikoma sunkiųjų metalų koncentracijos nustatymui įvairiose sistemose [45-49].

2.2.3.4. Laiptinė voltamperometrija

Laiptinė voltamperometrija buvo pasiūlytas kaip naudingas įrankis atmesti foninę įkrovimo srovę. Bangos forma vaizduojanti potencialo priklausomybę nuo laiko susideda iš 50 ms trukmės potencialo žingsnių, kurių aukštis apie 10 mV. Srovė fiksuojama kiekvieno žingsnio pabaigoje, kur įkrovimo srovė tampa nebereikšminga. Dėl to šis signalas susieja pasipriešinimą įkrovos srovei su tiesinio skleidimo voltamperometrijos eksperimentiniu greičiu. Tokios operacijos dėka yra gaunamas smailės tipo srovės atsakas, kuris labai panašus atliekant eksperimentus naudojant tiesinio potencialo skleidimo voltamperometriją. Iš tikrųjų kai skleidžiamo potencialo žingsniai tampa mažesni, laiptinės voltamperometrijos lygtys vaizduojančios reakcijos modelius tampa tokios pat kaip ir tiesinio potencialo skleidimo voltamperometrijoje [50]. Tokia laiptinė voltamperometrija gali būti laikoma tiesinio potencialo skleidimo voltamperometrijos skaitmenine versija [2].

2.2.4. Kintamos srovės voltamperometrija

Kintamos srovės voltamperometrija yra dažnio valdomas metodas, kuris apima kintamos srovės įtampos įvedimą (5 pav.) Paprastai kintamo potencialo dažnis būna 50-100 Hz intervale ir amplitudės aukštis 10-20 mV intervale.



5 pav. Kintamos srovės voltamperograma. Potencialo priklausomybė nuo laiko [2].

Grįžtamų sistemų signalo atsakas iš tikrųjų yra išvestas iš tiesioginės srovės poliarografijos signalo atsako. Kintamos srovės voltamperogramos smailės aukštis yra tiesiogiai proporcingas analitės koncentracijai ir dažniui pakeltu kvadratine šaknimi. Kintamos srovės komponento aptikimas leidžia atskirti faradėjinės ir įkrovimo srovių įnašas. Naudojant šį metodą galima pasiekti 5×10^{-7} M koncentracijos aptikimo ribą.

Metodo jautrumas gali sumažėti tiriant analites, kurioms būdinga lėtesnė elektronų pernašos kinetika. Tačiau tai gali būti privalumas nustatinėjant dalelių rūšis, kurioms būdingi greiti elektronų pernašos procesai esant kartu mėginyje negrįžtamoms dalelėms (ištirpęs deguonis). Dėl tos pačios priežasties šis metodas naudingas studijuojant elektronų procesus. Daugiau teorinės informacijos apie kintamos srovės voltamperometrija galima rasti nurodytoje literatūroje [51-53].

2.2.5. Ciklinė voltamperometrija

Ciklinė voltamperometrija yra svarbus, chemijoje plačiai naudojamas elektroanalizės metodas. Nors ciklinė voltamperometrija kiekybinei analizei naudojama retai, ji turi platų pritaikymą. Naudojant ciklinę voltamperometriją atliekami redukcijos, oksidacijos reakcijų tyrimai, reakcijos tarpinių junginių nustatymai, ant elektrodo susiformuojančių produktų reakcijų tyrimai. Ciklinėje voltamperometrijoje užduotas potencialas iš pradžių skleidžiamas

viena, po to kita kryptimi, nuolat fiksuojant srovės reikšmes. CV eksperimentai gali būti atliekami naudojant pilną ciklą, dalinį arba keletą ciklų. Eksperimento metu mažo stacionaraus elektrodo srovės signalo atsakas sužadinamas trikampės formos potencialo banga. Ši trikampės formos banga vaizduoja į priekį ir priešinga kryptimi skleidžiamą potencialą. Pradinė potencialo skleidimo kryptis gali būti neigiama arba teigiama, priklausomai nuo mėginio sudėties. Potencialai, ties kuriais keičiasi skleidimo kryptis, vadinami pereinamieji potencialai. Ciklų trukmė gali būti nuo vienos milisekundės ar mažiau iki šimto sekundžių ar daugiau. CV pagalba žinant koncentraciją, elektrodo plotą ir skleidimo greitį galima nustatyti difuzijos koeficientus. Pagrindinis ciklinės voltamperometrijos uždavinys yra suteikti kokybinės informacijos apie elektrocheminius procesus esant įvairioms sąlygoms. CV plačiai naudojama organinėje ir neorganinėje elektrochemijoje. Šis metodas dažnai būna pasirinktas kaip pradinis, tyrinėjant sistemas, kuriose yra elektroaktyvių junginių. Tai pat ciklinė voltamperometrija gan dažnai atskleidžia redukcijos, oksidacijos reakcijose dalyvaujančius tarpinius junginius. Dirbant šiuo metodu populiarūs yra platinos elektrodai. Bismuto plėveliniai elektrodai taip pat yra naudojami kartu su cikline voltamperometrija. Kiti darbiniai elektrodai, tokie kaip anglis, grafitas, auksas, anglies pasta sėkmingai taikomi atliekant ciklinės voltamperometrijos eksperimentus. Tam tikrais atvejais gali būti panaudoti chemiškai modifikuoti elektrodai [35].

CV sėkmingai pritaikyta tiriant bismuto plėvelės formavimąsi ant stikliškosios anglies elektrodo nitratinuose tirpaluose. Ciklinės voltamperogramos parodė keletą aiškiai matomų katodinių ir anodinių smailių ir perėjimą tarp anodinės ir katodinės srities. Šis perėjimas tarp anodinės ir katodinės dalies rodo bismuto formavimąsi ant stikliškosios anglies elektrodo. Taip pat buvo užrašytos ciklinės voltamperogramos, esant skirtingoms bismuto koncentracijoms. Didinant bismuto koncentraciją ciklinėse voltamperogramose gaunamos smailės atitinkamai didėjo. Tolimesni ciklinių voltamperogramų

tyrimai parodė, kad bismuto elektrocheminis nusodinimas ant stikliškosios anglies elektrodo yra difuzijos limituojama reakcija [54].

Ciklinės voltamperometrijos pagalba ištirtas bismuto plėvelės formavimasis ant SAE skirtinguose tirpaluose. Užrašytos ciklinės voltamperogramos parodė, kad tirpale, kurio sudėtis 0,02 M BiCl₃, 1M HCl, Bi(III) jonų redukcijos potencialas lygus $E_{red} = -0,19$ V, o oksidacijos potencialas $E_{oks} = -0,05$ V. Kai bismuto chloridas BiCl₃ buvo pakeistas bismuto nitratu Bi(NO₃)₃, redukcijos ir oksidacijos potencialai pasislinko į neigiamesnę sritį. Redukcijos potencialo reikšmė tapo lygi $E_{red} = -0,21$ V, o oksidacijos $E_{oks} = -0,08$ V. Pridėjus į analogiškus tirpalus bromidų jonų buvo stebimas tolesnis redoksinių potencialų reikšmių kitimas. Ciklinės voltamperogramos parodė, kad stabilesni kompleksai gaunasi tirpaluose, kuriuose yra papildomai pridėta bromido jonų [55]. Galima rasti daugybe pranešimų apie ciklinės voltamperometrijos taikymą analizėje. Daugiau ciklinės voltamperometrijos pritaikymo būdų galima rasti nurodytuose šaltiniuose [56-58].

2.2.6. Tiesinio potencialo skleidimo voltamperometrija

Atliekant tiesinio skleidimo voltamperometrinius matavimus, darbinio elektrodo potencialas yra didinamas arba mažinamas 2-5 mV s⁻¹ greičiu. Tuo pat metu fiksuojama srovė, kuri paprastai būna mikroamperų dydžio. Gaunama voltamperograma, kurioje vaizduojama srovės priklausomybė nuo pasirinkto potencialo. Šio metodo privalumas yra padidintas jautrumas, didelis potencialo skleidimo greitis ir skiriamoji geba. Nors jautrumas yra prastesnis lyginant su diferencine impulsine ar kvadratinės bangos voltamperometrija. Ne tik bendra srovė yra mažesnė už difuzinę srovę, bet ir likutinės srovės yra tai pat mažesnės. Dėl to signalo ir fono santykis yra žymiai geresnis negu normalioje poliarografijoje. Poliarogramų formos yra tokios, kad nustatymus galima atlikti ir tada, kai skirtingų analičių pusbangių potencialai skiriasi tik 0,05 V [35]. Diferencinės impulsinės ir kvadratinės bangos voltamperometrijos metodai

pasižymi didesniu jautrumu nei linijinio skleidimo technikos. Todėl DPV ir KBV yra taikoma plačiau negu linijinio skleidimo voltamperometrija [2].

2.2.7. Inversiniai tyrimai

Inversiniai tyrimai yra labai jautrūs sunkiųjų metalų koncentracijos nustatymui [59,60]. Metodo jautrumą lemia efektyvus sukoncentravimas ir pažangios matavimo procedūros, kurios leidžia pasiekti ypač palankų generuojamo signalo ir fono santykį. Didelis jautrumas, platus nustatymo intervalas, palyginti žema kaina leidžia šį metodą taikyti daugumai analizinių uždavinių spręsti. Inversinę voltamperometriją sudaro du etapai: a) nusodinimas b) greitas potencialo skleidimas, kuris nutirpina nusėdusius junginius. Taikant šio metodo skirtingas metodikas galima nustatyti virš trisdešimt pėdsekinių metalų įvairiose matricose. Šis metodas taikomas aplinkos, pramonės ir biologiniams mėginiams tirti. Tai pat metodas leidžia tirti vaikų kraujyje esantį švino kiekį [61]. Taip pat yra daug pranešimų apie kitus inversinės analizės pritaikymus [62-64].

2.2.7.1. Anodinė inversinė voltamperometrija

Anodinė inversinė voltamperometrija (AIV) yra plačiausiai naudojamas inversinės analizės metodas. Šiuo atveju metalai sukoncentruojami elektros nusodinimo būdu ant mažo tūrio elektrodo. Nusodinimas atliekamas esant pastoviam nusodinimo laikui ir potencialui. Nusodinimo potencialas paprastai turi būti 0,3-0,5 V neigiamesnis už mažiausią standartinę potencialą turintį nustatomąjį metalą. Metalų jonai veikiami difuzijos ir konvekcijos pasiekia elektrodo paviršių, ant kurio redukuojasi ir koncentruojasi sudarydami amalgamas. Konvekcinis pernešimas pasiekiamas naudojant sukamąjį elektrodą arba pastoviu greičiu maišant analizuojamą tirpalą.

Pagrindiniai anodinės inversinės voltamperometrijos trūkščiai yra inversinių smailių persiklojimas voltamperogramose dėl panašių metalo jonų

oksidacijos potencialų (pvz. Pb, Tl, Cd, Sn ar Bi, Cu, Sb grupių). Taip pat aktyvų paviršių turinčios organinės medžiagos gali būti adsorbuojamos ant elektrodo ir taip slopinti metalų kaupimą ar intermetalinių junginių (pvz. Cu-Zn) susidarymą, kas įtakoja voltamperogramoje stebimos smailės aukštį ir vietą. Tokių procesų žinojimas leidžia parinkti tinkamas metalų jonų ir kitų tirpale naudojamų medžiagų poras, kad būtų galima išvengti galimų trukdžių. Analizinio signalo charakteristikų patobulinimui, kad signalas būtų lengviau išskiriamas iš foninės aplinkos naudojamas dvigubas darbinis elektrodas. Anodinė inversinė voltamperometrija plačiai taikoma atliekant matavimus su bismuto elektrodais ir sunkiaisiais metalais [2].

Naudojant šį metodą buvo tirta švino ir kadmio koncentracijų nustatymas ant bismuto elektrodo. Bismuto elektrodas buvo ruošiamas naudojant spausdinimo techniką. Tokiu būdu pagaminti bismuto plėveliniai elektrodai parodė gerą cheminį ir mechaninį stabilumą. Analizės metu gautos aiškios voltamperogramos. Nustatytos tiesinės srovės signalo priklausomybės nuo švino ir kadmio koncentracijos 20-100 $\mu\text{g L}^{-1}$ intervale. Minimali aptikimo riba kadmiui - 1,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, švinui – 2,3 $\mu\text{g L}^{-1}$. Šie rezultatai duoda pagrindą platesniems spausdinimo technikos pritaikymams elektrocheminių jutiklių ruošimui [65].

Naudojant anodinę inversinę voltamperometriją buvo ištirtas bismuto elektrodo panaudojimas pėdsekiniams metalų kiekiams tirti. Kaip substratas bismuto elektrodo buvo naudojamas stiklo anglies elektrodas. Bismuto milteliai buvo elektrochemiškai ištirpinti 0,1 M acetatiniame buferyje (pH = 4,5), o nanodydžio bismuto dalelės, parinkus reikiamą redukcijos potencialą, nusodintos ant stikliškosios anglies elektrodo. Tokiu būdu pagamintas elektrodas turi didesnę paviršiaus plotą ir signalo atsaką lyginant su bismuto plėveliniais elektrodais pagamintais *in situ* būdu. Anodinė inversinė voltamperometrija parodė aiškias, ryškias ir simetriškas smailes su pakankamai geru atskyrimu švinui ir kadmiui. Nustatyta aptikimo riba švinui – 0,41 $\mu\text{g L}^{-1}$, kadmiui – 0,49 $\mu\text{g L}^{-1}$. Visi šie matavimai buvo atlikti modeliniuose

tirpaluose. Tačiau yra galimybė atlikti matavimus tikruose mėginiuose, taip pat galima praplėsti nustatomų metalų kiekį [66].

Modifikuoti bismuto – anglies nanovamzdelių elektrodai buvo taikomi švino, kadmio ir cinko pėdsakų nustatymui. Bismuto plėvelė buvo ruošama *in situ* būdu, nusodinant bismutą ant atspausdinto anglies nanovamzdelio elektrodo. Ciklinė voltamperometrija parodė, kad tokios rūšies anglies elektrodai turi daugiau aktyvių sričių ir yra elektrochemiškai aktyvesni, negu kitos anglies atmainos. Nustatymo parametrai, tokie kaip, nusodinimo potencialas, nusodinimo laikas, bismuto koncentracija ir sukimo greitis buvo optimizuoti pėdsakinių metalų koncentracijos nustatymui 0,1 M acetatiniame buferiniame tirpale (pH=4,5). Cinko, švino ir kadmio koncentracijos nustatymai buvo atlikti naudojant kvadratinės bangos anodinę inversinę voltamperometriją. Buvo gauti aiškūs, atkuriami ir ryškūs inversiniai signalai. Gautų smailių aukščiai didinant metalų koncentracijas tiesiškai kito nuo 2 $\mu\text{g L}^{-1}$ iki 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. Aptikimo riba švinui – 1,3 $\mu\text{g L}^{-1}$, kadmiui – 0,7 $\mu\text{g L}^{-1}$, cinkui – 12 $\mu\text{g L}^{-1}$. Pastebėta, kad cinko negalima nustatyti tirpale esant vario jonų [67]. Visi šie publikuoti darbai parodo gerą anodinės inversinės voltamperometrijos efektyvumą, analizės greitį ir platų pritaikymą nustatinėjant sunkiųjų metalų koncentracijas tirpaluose.

2.2.7.2. Potenciometriniai inversiniai tyrimai

Potenciometrinės inversinės analizės (PIA) metu metalų jonų nusodinimas atliekamas esant pastoviai srovei [68]. Šiuo atveju potenciostatinis valdymas būna atjungtas vykdant sukonzentravimo etapą ir nusėdę metalai reoksiduojami naudojant oksiduojančius agentus, tokie kaip deguonis ar Hg(II) [69]. Tirpinimo stadijoje tirpalas yra taip pat maišomas, kad palengvinti oksidanto pernešimą. Oksidacija dar gali būti atlikta leidžiant pastovią katodinę srovę per elektrodą. Oksidacijos metu fiksuojamas darbinio elektrodo potencialo kitimas ir taip gaunama inversinė kreivė. Kai pasiekiamas nustatomo metalo oksidacijos potencialas, potencialas pradėdamas lėtai skleisti

į neigiamų verčių pusę. Kreivėje gaunamos simetriškos ir aiškios smailės, kurios parodo kiekvieną nutirpusį metalą nuo elektrodo. Modernūs PSA instrumentai naudoja mikrokompiuterius greitoms nutirpimo stadijoms registruoti ir bangos formos signalams konvertuoti į labiau tinkamus duomenų apdorojimui. Galutiniai duomenys gaunami iš potencialo priklausomybės nuo laiko. Be to tokie matavimai, kaip potencialo priklausomybė nuo laiko, leidžia išvengti kėblumų susijusių su mikroelektrodų naudojimu. Atsisakius tirpalo maišymo ir deguonies pašalinimo, PIA naudojant mikroelektrodus, leidžia atlikti labai mažo tūrio mėginių pėdsekinę analizę. PIA yra mažiau jautrus konkuruojantiems efektams, todėl gali supaprastinti biologinių mėginių analizę. Apie 20 amalgamas sudarančių metalų, įskaitant Pb, Sn, Cu, Zn, Cd, Bi, Sb, Tl, Ga, In ir Mn yra lengvai nustatomi naudojant inversinius metodus (ASV ir PSA), pagrįstas katodiniu nusodinimu ant gyvsidabrio elektrodo. Šiuo metodu ant gryną kietų elektrodų, tokių kaip anglis, auksas gali būti nustatomi Se, Hg, Ag, Te, As [70].

2.2.7.3. Adsorbcinė inversinė voltamperometrija

Adsorbcinė inversinė analizė atliekama panašiai, kaip ir anodinė ar katodinė inversinė voltamperometrija. Pagrindinis skirtumas, kad nusodinimas atliekamas neužduodant potencialo. Adsorbcinė inversinė analizė žymiai padidina matavimų galimybes daugumai pėdsekinių metalų [68,71]. Ši nauja strategija apima metalo aktyvaus paviršiaus komplekso susidarymą, adsorbcinį kaupimąsi ir redukciją. Dažniausiai naudojamas mažas gyvsidabrio lašo elektrodas, tačiau pastaruoju metu atliekama vis daugiau bandymų, naudojant bismuto elektrodą, kaip pakaitalą gyvsidabriui. Analizė atliekama paprastai, įmerkiant elektrodą kelioms minutėms į nuolat maišomą analizuojama tirpalą. Todėl analitės nusodinimas vyksta greičiau, dėl fizikinės adsorbcijos, negu dėl elektrolitinio nusodinimo. Kai analitės kiekis sukaupiamas pakankamai, maišymas nutraukiamas ir analizuojamos medžiagos kiekis nustatomas atliekant linijinius ar impulsinius voltamperometrinius matavimus. Kiekybinė

informacija gaunama naudojant standartinius kalibravimo tirpalus, kurie ruošiami tokiu pat būdu kaip ir analizuojami mėginiai. Dauguma organinių molekulių turi stiprią tendenciją būti adsorbuotos ant gyvsidabrio paviršiaus iš vandeninių tirpalų. Išlaikant pastovų maišymo greitį, adsorbcija vyksta greitai ir tik nuo vienos iki penkių minučių reikia pakankamam analitės kiekiui sukaupti iš 10^{-7} M tirpalų, ir nuo 10 iki 20 minučių iš 10^{-9} M tirpalų [35]. Tiek voltamperometrinės tiek potenciometrinės technikos, kada potencialas skleidžiamas į neigiamą sritį arba kada katodinė srovė pastovi, gali būti naudojami nustatant adsorbuotus kompleksus. Dauguma metodikų apima metalų redukciją adsorbuotame komplekse. Signalo atsakas tiesiogiai susijęs su paviršiaus koncentracija ir adsorbcine izoterma. Tai duoda sąryšį tarp adsorbato paviršinės ir tūrinės koncentracijos, todėl kalibravimo kreivės, esant didelėms koncentracijoms yra netiesinės. Maksimalus adsorbcinis įsotinimas susijęs su adsorbuoto komplekso dydžiu ir paviršiaus koncentracija. Trumpas adsorbcijos laikas (1-5 min.) duoda efektyvų kaupimąsi. Kai redukuojamas visas susikaupęs kompleksas, redukcijos procesas taip pat yra labai svarbus. Aptikimo riba tokiems metalams kaip chromas, uranas, vanadis, geležis, aliuminis ar molibdenas yra 10^{-10} – 10^{-11} M. Titanui ir platinai, atliekant adsorbcinį kaupimąsi su katalizinėmis reakcijomis, galima pasiekti net 10^{-12} M aptikimo ribą. Šiuo atveju susikaupusio komplekso signalo atsakas yra sustiprinamas dėl katalizinio ciklo. Adsorbcinis būdas gali būti tobulinamas siekiant padidinti metalams jautrumą ir selektyvumą. Komplekso paviršius turi būti elektroaktyvus. Norint padidinti bendrą selektyvumą gali būti naudojami selektyvi kompleksacija. Be pėdsekinių metalų šis metodas sėkmingai taikomas organinių junginių (nukleorūgščių, vitaminų, pesticidų) nustatymui, kurie pasižymi aktyvaus paviršiaus savybėmis. Priklausomai nuo redoksinio aktyvumo, organinių junginių kiekybiniai nustatymai atliekami naudojant redukciją arba oksidaciją. Naudojant modernius adsorbcinės inversinės voltamperometrijos ir potenciometrijos metodus su didelio jautrumo prietaisais, galima nustatyti ultrapėdsekinius nukleorūgščių kiekius.

Neelektroaktyvios makromolekulės taip pat gali būti nustatomos šiuo metodu, stebint jų sąveiką ir kaupimąsi iš tenzometrinių smailių [68,70].

Darbai su AIV sukurto bismuto plėvelinio elektrodo savybės buvo ištytos naudojant elektrocheminius ir mikroskopinius metodus. Kaip substratas bismuto elektrodui buvo naudojamas stiklo anglies elektrodas. Buvo tiriami skirtingos koncentracijos bismuto tirpalai, esant bromido jonams. Taip pat buvo stebimas bismuto plėvelės atsinaujinimas ant stikliškosios anglies elektrodo, nusodinimo laikas, nusodinimo potencialas ir tirpalo sudėtis. Buvo nustatyta, kad tirpalas susidedantis iš 0,02 M $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 1 M HCl ir 0,5 M LiBr, esant kaupimo potencialui -0,28 V, o nusodinimo laikui 20 s, duoda geriausius rezultatus bismuto plėvelės formavimuisi ant stikliškosios anglies elektrodo [72].

2.2.7.4. Katodinė inversinė voltamperometrija

Katodinė inversinė voltamperometrija (KIV) yra anodinės inversinės voltamperometrijos veidrodinis atspindys. Tai pastovaus potencialo metodas. Iš pradžių atliekamas anodinis analitės nusodinimas ir po to potencialas praskleidžiamas į neigiamą sritį. Gautos redukcijos smailės duoda kiekybinę informaciją apie nustatomąsias analites. Katodinė inversinė voltamperometrija naudojama daugumai organinių ir neorganinių junginių nustatymui, kurie sudaro su gyvsidabriu netirpias druskas. Pavyzdžiui, didelio jautrumo matavimai gali būti atlikti nustatant subnanomolines jodido koncentracijas jūros vandenyje. Anijonai kurie sudaro su sidabru netirpias druskas gali būti nustatomi, naudojant sukamąjį sidabro diskinį elektrodą. Vario pagrindu pagamintus elektrodus taip pat galima taikyti tokiem nustatymam [2]. Katodinė inversinė voltamperometrija gali būti taikoma studijuojant organinius junginius, kurių sudėtyje sieros. Tačiau netgi ir tiriant organinius junginius, kurių sudėtyje nėra sieros grupių gaunamos simetriškos ir aiškios analizinio signalo smailės. Žinoma, kad dauguma tokių junginių sudaro netirpius junginius kartu su gyvsidabriu ir elektrodo paviršiuje esantys procesai gali būti

aprašomi taip pat kaip ir procesai vykstantys analizuojant sieros grupių turinčius organinius junginius. Katodinė inversinė voltamperometrija gali būti naudojama nustatyti arseno, seleno ir telūro jonus, nusodinant juos redukciniu būdu kartu su vario jonais. Šiuo atveju katodinė inversinė voltamperometrija yra selektyvesnė lyginant su anodine inversine voltamperometrija, kadangi anodinės inversinės voltamperometrijos metu gaunami papildomi srovės signalai, kurie greičiausiai yra vario ar gyvsidabrio oksidacijos padariniai [73].

2.3. Darbiniai elektrodai

Voltamperometrinių procedūrų atlikimą stipriai įtakoja darbinio elektrodo prigimtis. Darbiniai elektrodai turi duoti aukštą signalo atsaką lyginant su triukšmais. Elektrodo atrankumas priklauso nuo nustatomos analitės redoksinio elgesio ir analizei reikalingos foninės srovės. Taip pat didelės reikšmės turi elektrodo darbinis potencialo intervalas, elektrinis laidumas, paviršiaus atkuriamumas, mechaninės savybės, kaina, tinkamumas ir toksiškumas. Daugybė medžiagų buvo atrasta darbinių elektrodo gamybai ir panaudojimui elektroanalizėje. Dažniausiai darbinių elektrodo gamybai naudojama gyvsidabris, anglis ir taurieji metalai [2].

2.3.1. Gyvsidabrio elektrodai

Gyvsidabris yra tinkama medžiaga elektrodams gaminti, kadangi turi didelį vandenilinį viršįtampį, kuris žymiai praplečia katodinę potencialo sritį, lyginant su kietaisiais elektrodais. Gyvsidabrio pagrindu pagaminti elektrodai yra gerai atkuriami, lengvai atnaujinami ir lygaus paviršiaus. Šiurkštumo faktorius lygus vienetui. Tai reiškia, kad geometrinis ir tikrasis paviršiaus plotas yra identiškas. Gyvsidabrio panaudojimo trūkumai yra ribota anodinė sritis ir jo toksiškumas. Gyvsidabrio elektrodai yra kelių tipų. Dažniausiai naudojami yra gyvsidabrio lašo (GLE), sukamieji gyvsidabrio lašo (SGLE) ir gyvsidabrio plėveliniai elektrodai (GPE) [2].

GLE naudojamas poliarografijoje ir elektropilinarinėje analizėje. GLE susideda iš 12-20 cm ilgio ir 30-50 μm diametro stiklinio kapiliarinio vamzdelio, kuris sujungtas su gyvsidabrio rezervuaru lanksčiu vamzdeliu. Elektrinis kontaktas padarytas per vielą, kuri įtaisyta gyvsidabrio rezervuare. Gyvsidabris veikiamas gravitacijos, pastoviu greičiu teka per kapiliarą ir pasirodo lašo pavidalu kapiliaro gale. Keičiant gyvsidabrio stulpelio aukštį galima nustatyti gyvsidabrio lašo trukmę. Paprastai gyvsidabrio lašo gyvavimo trukmė yra 2-6 s. Toks besitęsiantis procesas leidžia išvengti dekapiravimo problemų, kurios gali atsirasti naudojant kietuosius elektrodus. Sėkmingą GLE panaudojimą lemia tinkama kapiliaro eksploatacija, kuri neleidžia susidaryti oro burbulams ir kauptis nešvarumams. Sudėtingesni GLE, naudojami pulsineje poliarografijoje [2].

SGLE yra populiarūs, kaip darbiniai elektrodai inversinėje analizėje ir ciklinėje voltamperometrijoje. Šioje formoje, gyvsidabrio lašai iš rezervuaro yra išstumiami per vertikalų kapiliarą. Anksčiau SGLE buvo paremti mechaniniu lašo iš rezervuaro per kapiliarą išstūmimu [74]. Gyvsidabrio rezervuaras turi būti visiškai užpildytas gyvsidabriu, kad būtų eliminuotas oras iš rezervuaro. Moderniuose SGLE lašo formavimasis yra kontroliuojamas elektronikos pagalba, kuri duoda patobulintą atkuriamumą ir stabilumą [75]. Esantys vožtuvai greitai paskirsto gyvsidabrį ir gyvsidabrio lašo dydis yra kontroliuojamas tuo metu, kai vožtuvai yra atidaryti. Kapiliaro struktūra lemia greitą lašo augimą vožtuvo atidarymo metu. Tris kartus atidarant vožtuvą atitinkamai gaunamas mažas, vidutinis ir didelis gyvsidabrio lašas. Po to, kai atliekamas potencialo skleidimas, uždarius vožtuvą, srovės įtaka lašo formavimuisi yra eliminuojama. Visi elektrodo komponentai, įskaitant ir rezervuarą yra patalpinti kompaktiškoje sistemoje. Kai kurie specifiniai gyvsidabrio elektrodai pasižymi GLE ir SGLE savybėmis. Šiuo atveju vieni naudoja siaurą kapiliarą, kada susidaro lašas, kurio gyvavimo trukmė yra 50-70s [76]. Kituose elektroduose gyvsidabrio lašo augimas yra kontroliuojamas naudojant vožtuvus [77]. Šiuo atveju greito veikimo vožtuvai leidžia pasiekti platų lašo dydžių intervalą ir lėtą lašo formavimąsi.

Gyvsidabrio plėveliniai elektrodai susideda iš plono 10-100 μm gyvsidabrio sluoksnio. GPE dažniausiai naudojami inversinėje analizėje ir skysčių amperometrijoje. Dėl metalų sąveikos su gyvsidabriu ir kibios oksido plėvelės, susidarančios ant metalų paviršiaus, dažniausiai šiems elektrodams naudojamas stiklo anglies substratas. Gyvsidabrio plėvelė, susidariusi ant stiklo anglies pagrindo, iš tiesų susideda iš daugybės lašelių. Tokių elektrodų paviršius nėra visiškai grynas, todėl gaunamas mažesnis vandenilinis viršitampis ir didesnė foninė srovė. Dėl labai prasto tirpimo gyvsidabryje ir dėl puikaus sukibimo su plėvele, kaip substratas šiems elektrodams, dar gali būti naudojamas iridis. Gyvsidabrio plėveliniai elektrodai dažniausiai gaunami atliekant katodinį nusodinimą iš gyvsidabrio nitrato tirpalų. Atliekant inversinę analizę, naudojami *in situ* būdu pagaminti GPE [78]. Šis elektrodas ruošiamas nusodinant gyvsidabrį ir nustatomąjį metalą. Dažniausiai gyvsidabrio plėvelei pritvirtinti naudojama disko pavidalo anglies elektrodas. Taip pat dėmesio susilaukė gyvsidabrio plėveliniai ultra-mikroelektrodai, kurie ruošiami gyvsidabrio plėvelę formuojant ant anglies plaušelių ir anglies mikrodisko [2]. Nepaisant šių elektrodų efektyvumo, dėl toksinio gyvsidabrio poveikio jų buvo atsisakyta ir pradėti naudoti draugiškesni aplinkai elektrodai.

2.3.2. Kietieji elektrodai

Siaura gyvsidabrio elektrodo anodinė darbinė sritis riboja šių elektrodų panaudojimą oksiduojančių junginių analizei. Todėl buvo pasiūlyta naudoti kietuosius elektrodus, kurių anodinės darbinės srities intervalas yra platesnis nei gyvsidabrio. Iš visų tinkamų kietųjų medžiagų, kurios gali būti panaudotos elektrodo gamybai, dažniausiai naudojamos yra anglis, platina ir auksas. Kai kuriais atvejais gali būti naudojamas varis, nikelis ir sidabras. Detaliau kietųjų elektrodų elektrochemija yra aprašoma Adamso monografijoje [79].

Naudojant kietuosius elektrodus svarbus faktorius yra signalo atsako į elektrodo paviršių priklausomybė. Tačiau tokių elektrodų naudojimas reikalauja kruopštaus elektrodo paruošimo ir poliravimo, kad būtų galima

pasiekti gerą rezultatų atsikartojimą. Atliekamų procedūrų pobūdis priklauso nuo naudojamos medžiagos prigimties. Dažniausiai metalinių elektrodų ruošimui naudojamas mechaninis ir elektrocheminis poliravimas. Įvairios cheminės, elektrocheminės ir terminės paviršiaus procedūros atliekamos anglies pagrindu gaminamiems elektrodams aktyvinti. Kitaip nei gyvsidabrio elektrodai, kietieji elektrodai pasižymi heterogeniniu paviršiumi ir dideliu elektrocheminiu aktyvumu. Toks heterogeninis paviršius pasižymi nukrypimais nuo homogeniniams paviršiams būdingo veikimo [80]. Kietieji elektrodai gali būti stacionarūs arba sukamieji. Paprastai jie yra plokštuminio disko formos. Tokie elektrodai susideda iš trumpo cilindrinio strypelio, kuris sandariai įtvirtinamas izoliacinės medžiagos vamzdelyje. Labiausiai reiktu vengti plyšių tarp movos ir elektrodo medžiagos, kadangi patekęs tirpalas sukels nepageidaujamų trukdžių. Diskiniai kietieji elektrodai taip pat plačiai naudojami skysčių analizei. Didelis dėmesys skiriamas kitokios konfigūracijos kietiesiems elektrodams, tokiems kaip ultra-mikroelektrodams, spausdinimo būdu pagamintiems elektrodams, taip pat silikono pagrindu pagamintiems elektrodams [2].

2.3.3. Sukamieji diskiniai ir žiediniai diskiniai elektrodai

Sukamojo disko elektrodai yra sumontuoti vertikaliai pagal įtaisyto varikliuko ašį ir toks elektrodas yra sukamas pastoviu kampiniu greičiu. Esant tokiam judėjimui sukuriama radialinis greitis ir skystis stumiamas nuo elektrodo disko centro. O link elektrodo paviršiaus juda nauji skysčio srautai. Taigi SDE veikia kaip siurblys, kuris traukia į viršų vis naujas tirpalo porcijas iš viso tirpalo tūrio [2].

Esant laminariniam tekėjimui, didėjant elektrodo kampiniam greičiui, difuzinio sluoksnio storis mažėja pagal tokią lygtį:

$$\delta = 1,61D^{1/3}\omega^{-1/2}\nu^{1/6} \quad (4)$$

ν – kinematinė klampa

D – difuzijos koeficientas

ω – sukimosi greitis

δ – difuzinio sluoksnio storis

Sukimosi greičiui esant 100-4000 aps. min⁻¹, δ reikšmės atitinkamai kinta 5-50 μm srityje. Ši lygtis nusako, kad difuzinio sluoksnio storis nepriklauso nuo disko diametro. Ribinė srovė proporcinga kampinio greičio kvadratinei šakniai ir yra aprašoma Levich lygtimi:

$$i_l = 0,62nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C \quad (5)$$

i_l – ribinė srovė

n – elektronų skaičius

F – faradėjaus konstanta

A – diskinio elektrodo plotas

C – koncentracija

Sukimosi greitį padidinus nuo 400 iki 1600 aps. min⁻¹ gaunamas dvigubai didesnis srovės signalas. Trūkumas tik tas, kad kartais ši lygtis nukrypsta nuo tiesinės priklausomybės. Esant labai mažam apsisukimo greičiui (0-100 apm), dėl natūralios konvekcijos pastebimas nežymus tiesės išlinkimas. Gauta voltamperometrinė banga atitinka „s“ formos signalą. Grįžtamos sistemos yra identiškos tiesinės srovės poliarografijai ir nepriklauso nuo kampinio greičio.

Iš dalies grįžtamose sistemose ribinė srovė yra valdoma masių transporto ir krūvių pernešimo. Tai aprašo lygtis:

$$i_l = nFADC \left(\frac{1}{1.61} D^{\frac{1}{2}} \omega^{-\frac{1}{2}} \nu^{\frac{1}{6}} + \frac{k}{D} \right) \quad (6)$$

kur k yra specifinė greičio konstanta. Kada procesas yra kinetiškai kontroliuojamas, srovė tampa nepriklausoma nuo sukimosi greičio ir aprašoma šia lygtimi:

$$i_l = nFAkC \quad (7)$$

Kadangi dirbant su SDE pasiekiamas efektyvus masės transportas, analiziniai nustatymai atliekami esant dideliam jautrumui ir tikslumui. Tai palengvina atliekamų matavimų interpretavimą. Nustatymo riba gali būti sumažinta atliekant sukimosi greičio periodinius pakitimus. Sukimosi greičio sinusoidinės ir kvadratinės bangų moduliacijos ypač tinkamos šiam atvejui. Sukimosi greičio priklausomybės nuo ribinės srovės gali būti naudojamos atliekant difuzinio koeficiento ar paviršiaus ploto skaičiavimus. Šį elektrodą galima patobulinti, įstatant žiedą aplink elektrodo diską ir paliekant izoliuotą plyšį tarp jų. Tokios konstrukcijos elektrodas yra naudingas aiškinantis reakcijų veikimo mechanizmus. Dėl elektrodo sukimosi, reakcijos metu susidarantis produktas hidrodinamiškai pernešamas pro izoliuotą tarpą link žiedo, kur vyksta analitės nustatymas. Tokie matavimai priklauso nuo nustatomo efektyvumo (N), kuris lygus žiedo ir disko srovių santykiui:

$$N = -i_R/i_D \quad (8)$$

Dydžio N reikšmė atspindi elektrodo ir izoliuoto plyšio dimensijas. Šis būdas ypač tinka ant disko paviršiaus susidarantių trumpalaikių ir tarpinių

junginių nustatymui. SŽDE taip pat naudingi nagrinėjant laidžių polimerų plėvelėse vykstančias jonų pernašas [2].

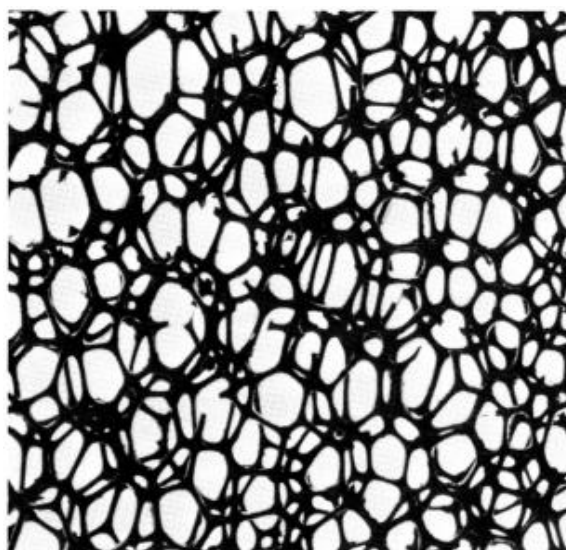
2.3.4. Anglies elektrodai

Anglies pagrindu pagaminti elektrodai plačiai naudojami elektrochemijoje. Jų panaudojimą lemia platus darbinio potencialo intervalas, žema foninė srovė, maža kaina, cheminis inertiškumas ir tinkamumas įvairioms sistemoms. Elektronų pernašos greitis ant anglies elektrodo dažniausiai yra lėtesnis negu ant metalinių elektrodų. Elektronų pernašos reaktyvumas labai priklauso nuo anglies paviršiaus prigimties [81,82]. Pagrindinės anglies atmainos turi tą pačią šešiakampę žiedo struktūrą ir sp^2 elektronų hibridizaciją, tačiau skiriasi jų paviršiaus pagrindinės plokštumos ir briaunos santykiniai tankiai. Vykstant adsorbacijai ir elektronų pernašai, briaunos padėtis yra reaktingesnė negu pagrindinė grafito plokštuma. Medžiagos, kurių santykiniai tankiai skiriasi, pasižymi skirtinga elektronų pernašos kinetika. Briaunos orientacija taip pat nusako nepageidaujamai didelius foninius trukdymus. Daugybė elektrodo paruošimo procedūrų yra pateikta, kad būtų galima pasiekti didesnę elektronų pernašos greitį. Anglies prigimtis turi didelį efektą analiziniam atlikimui. Dažniausiai elektrodų gamybai yra naudojama stikliškoji anglis, anglies pasta, anglies pluoštas, spausdintos anglies juostelės, anglies plėvelės ir kitos anglies atmainos [2].

2.3.4.1. Stikliškosios anglies elektrodai

Stikliškoji anglis yra labai plačiai naudojama anglies elektrodų gamybai, dėl jos puikių mechaninių ir elektrinių savybių, plataus darbinio potencialo intervalo, cheminio inertiškumo ir atkuriamumo. Ši atmaina ruošama inertinėje atmosferoje griežtai kontroliuojant polimerinės dervos kaitinimo procesą [83]. Karbonizacijos procesas atliekamas labai lėtai 300-1200°C temperatūros intervale, kad būtų užtikrintas deguonies, azoto ir

vandenilio pašalinimas. Dėl didelio tankio ir smulkių porų, išotrinimo procedūra yra nereikalinga. Elektrodo paviršius paprastai yra poliruojamas siekiant gauti didesnę analizinę signalą ir rezultatų atsikartojamumą. [80,84]. Dažniausiai elektrodas poliruojamas aliuminio oksido suspensija, pagrindu naudojant poliravimo audinį. Prieš naudojimą elektrodas turi būti nuplautas tris kartus distiliuotu vandeniu. Elektrodas taip pat gali būti aktyvuojamas chemiškai, elektrochemiškai, lazerio pagalba. Teršalų pašalinimas nuo paviršiaus ir šviežiai nupoliruoti anglies disko kraštai lemia geresnę elektronų pernašos reaktyvumą. Yra ir daugiau pranešimų apie stiklo anglies elektrodo fizikines ir elektrochemines savybes [81,85]. Panaši, tik labai akyta stiklinė anglies medžiaga (tinklinė stiklinė anglis) turi platų pritaikymą skysčių analizėje ir spektroelektrochemijoje [86]. Tokia struktūra lemia didelį paviršiaus plotą ir silpną pasipriešinimą skysčių tekėjimui.



6 pav. Tinklinė stikliškosios anglies struktūra [2].

Stikliškosios anglies elektrodai plačiai taikomi kaip substratinė medžiaga bismuto ir kitų metalų plėveliniams elektrodams gaminti. Atliktą daugybę tyrimų nustatinėjant sunkiųjų metalų koncentracijas tirpaluose. Keletas darbų apie stikliškosios anglies elektrodų panaudojimą yra aprašyta nurodytuose šaltiniuose [87,88].

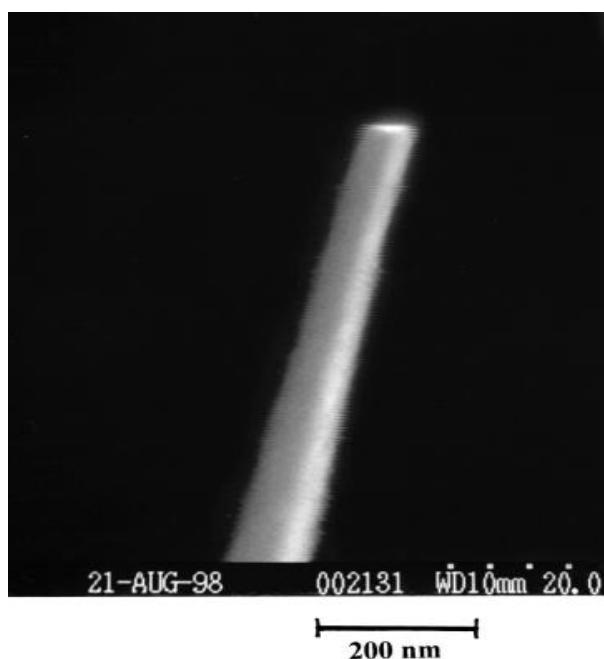
2.3.4.2. Anglies pastos elektrodai

Anglies pastos elektrodai (APE), pagaminti iš grafito miltelių ir su vandeniu nesimaišančių organinių rišiklių, pasižymi lengvai atnaujinamu ir modifikuojamu paviršiumi, maža kaina ir žema fonine srove [87-89]. Nors organinių rišiklių pasirinkimas yra gana platus, praktinį pritaikymą turi tik keletas iš jų. Tai būtų mineralinė alyva (nujolis), parafino alyva, silikoninis tepalas ir bromnaftalenas. Tinkamiausias yra nujolis. Pastos sudėtis stipriai įtakoja elektrodo reaktyvumą. Didėjant organinio rišiklio turiniui, elektronų pernašos greitis mažėja [89]. O be organinių rišiklių, elektronų pernašos greitis tampa labai didelis. Nepaisant didėjančio APE panaudojimo, šių elektrodų tikslus funkcionavimas nėra suprastas iki galo. Keletas elektrocheminių pastebėjimų rodo, kad kai kurie elektroaktyvūs junginiai gali prasiskverbti pro organinio rišiklio sluoksnį. Anglies pasta pasižymi tinkama matrica modifikatorių prijungimui [90]. Modifikatorius paprastai sumaišomas kartu su grafito ir rišiklio pasta. Fermentais modifikuotos anglies pastos gali būti naudojamos, kaip biosensoriai. APE trūkumas, kad organiniai rišikliai yra linę tirpti tirpaluose, kuriuose yra organinių tirpiklių [2].

2.3.4.3. Anglies pluošto elektrodai

Didėjantis domėjimasis ultramikroelektrodais, paskatino anglies pluošto naudojimą elektroanalizėje. Ši medžiaga paprastai ruošama iš tvirtų sudedamųjų junginių, atliekant polimerų tekstilės pirolizę aukštoje temperatūroje arba katalizinį, cheminį garų nusodinimą. Priklausomai nuo gamybos proceso, gaunamos skirtingos anglies pluošto mikrostruktūros. Jos klasifikuojamos į žemo, vidutinio ir aukšto modulio tipus. Paskutinis tipas labiausiai tinkamas elektrochemijoje, nes pasižymi tvarkinga struktūra ir mažu poringumu [91]. Naudojant elektrocheminį aktyvavimą ir temperatūrinį režimą galima patobulinti elektronų pernašą [92]. Pagrindinis anglies pluošto elektrodų privalumas yra jų mažas dydis (5-30 μm diametras). Tokius

elektrodus patogiu naudoti atliekant tyrimus mikroaplinkose. Pavyzdžiui, mediatoriaus aptikimui tarpląstelinėje smegenų erdvėje. Tokiu atveju, anglies pluoštas gali būti ruošiamas ęsđinant plaušelius liepsnoje ar veikiant jonų spinduliais. Daugybę anglies pluoštinio elektrodo pritaikymo būdų galima rasti autoriaus Edmonds darbuose [93]. Daugiausiai elektroanaliziniam pritaikymui naudojami 5-20 μm diametro anglies pluošto elektrodai. Šie plaušeliai, su epoksidinės dervos klijais, tvirtinami prie stiklinio kapiliaro viršūnės. Galima cilindrinė ir diskinė konfigūracija. Procedūrą reikia atlikti kruopščiai ir atsargiai, kad anglies paviršius neužsiterštų epoksidine derva [2].



7 pav. Anglies plaušelinio elektrodo SEM atvaizdas [2].

2.3.5. Metaliniai elektrodai

Nors tauriųjų metalų pasirinkimas yra platus, plačiausiai metalinių elektrodų gamybai naudojami auksas ir platina. Tokie elektrodai pasižymi tinkama elektronų pernašos kinetika ir turi platų anodinį darbinį intervalą. Žemas vandenilinis viršitampis riboja katodinį darbinį intervalą. Daugiau problemų kelia aukšta foninė srovė, kuri susijusi su oksidų formavimusi

paviršiuje ar vandenilio absorbcija. Tokios plėvelės stipriai keičia ant elektrodo vykstančios reakcijos kinetiką. Paviršiaus problema mažiau aktuali nevandeniniuose tirpaluose. Aukso elektrodai yra inertiškesni negu platinos, todėl pasižymi mažesniu paviršiaus užterštumu ir ne taip stipriai linkę sudaryti oksidines plėveles. Aukso elektrodai plačiai naudojami kaip substratai savaiminių monosluoksnių susidarymui, pėdsekinių metalų nustatymui. Varis, nikelis ir sidabras taip pat naudojamas elektrodų gamybai. Tokie elektrodai tinkami aminorūgščių, karbohidratų nustatymui šarminėje terpėje. Priešingai nei aukso ir platinos elektrodai, vario elektrodai esant pastoviam potencialui pasižymi stabiliu signalo atsaku karbohidratams [2].

2.3.6. Chemiškai modifikuoti elektrodai

Paprastai ant pasirinkto elektrodo talpinamas tam tikras reagentas, kuris suteikia visam paviršiui jam būdingas savybes. Toks elektrodo paviršiaus pakeitimas leidžia išspręsti daugybę elektroanalizinių uždavinių. Tai turi įtakos naujų elektroanalizinio pritaikymo pagrindų ir skirtingo jautrumo prietaisų formavimuisi. Yra daugybė būdų, kur ChME naudojami elektroanaliziniams pritaikymui. Tai gali būti elektronų pernašos reakcijų greitinimas, atrankus skverbimasis pro membraną. Tokie pakitimai lemia didesnę selektyvumą, jautrumą, elektrocheminių įrenginių stabilumą. Šių elektrodų analizinis pritaikymas ir patobulinimai yra kruopščiai apžvelgti sekančiuose šaltiniuose [94-96]. Dėl savo paviršiaus savybių, šie elektrodai taikomi vaistų kontrolei, elektrosintezei, korozinei apsaugai. Dažniausiai modifikatoriai tvirtinami prie elektrodo padengiant jų paviršių polimerine plėvele. Polimeriniai modifikuoti elektrodai ruošiami apliejant jų paviršių tirpalu, kuriame yra ištirpintas polimeras. Po to leidžiama tirpikliui išgaruoti. Elektrodo privalumas yra tiksli plėvelės storumo kontrolė. Šie elektrodai taip pat tinkami, kada dirbama su miniatiūrizuotais jutiminiais paviršiais. Daugiau privalumų galima pasiekti jungiant du ar daugiau polimerų mišrioje arba daugiasluoksniėje konfigūracijoje. Elektrodo paviršiaus modifikacija gali būti atliekama ir kitais

būdais. Dažniausiai naudojami yra kovalentinis prijungimas, zolių-gelių įterpimas, fizikinė adsorbcija, savaiminė cheminė sorbcija [2].

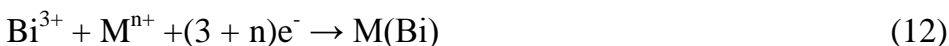
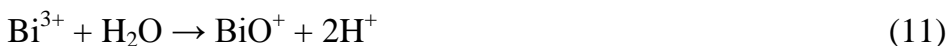
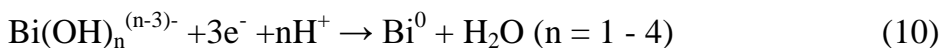
2.3.7. Bismuto plėvelės elektrodai

Bismuto plėveliniai elektrodai pirmą kartą buvo pristatyti 1930 metais [4,5]. Tačiau plačiau domėtis buvo pradėta apie 2000 - sius metus [6]. Iki šiol yra atliekami tyrimai ir ieškoma įvairių šių elektrodų pritaikymų. Analizinėje chemijoje BPE buvo pasiūlyti, kaip alternatyva GPE ir kitiems gyvsidabrio elektrodams. Tai lėmė mažas bismuto toksiškumas lyginant su gyvsidabriu. BPE turi žymiai ilgesnį anodinės srities darbinį intervalą negu anglies elektrodai ir pasižymi panašiu jautrumu ir atkuriamumu kaip ir GPE [2-6,97]. Šie elektrodai gali būti naudojami kartu su AIV [2,55,98], AIA [99,100,101], PIA [59], KIV [44,102].

BPE ruošiami nusodinant bismuto plėvelę iš Bi(III) tirpalų ant pasirinkto substrato. Bismuto plėvele gali būti padengta ant tų pačių substratų, kaip ir gyvsidabrio plėvelė. Skirtingos anglies formos, tokios kaip, stiklo anglies [6,55,97], anglies pastos [98,103], grafito [97], anglies plėvelės [104,105] gali būti naudojamos kaip elektrodų substratai bismuto plėvelei. Metaliniai elektrodų substratai, tokie kaip auksas [106] ir bismutas [99,107] gali būti taikomi BiFE paruošimui. Taip pat gali būti naudojami mikroelektrodai, pagaminti iš anglies plaušelių [6,100], anglies mikrodisko [108], aukso ar platinos vielos [100]. Tačiau geriausi rezultatai gaunami nusodinant bismuto plėvelę ant anglies substratų. Nustatyta, kad plėvelės savybės priklauso nuo nusodinimo sąlygų, o ypač nuo nusodinimo tirpalo sudėties.

Nusodinimas gali būti atliekamas plačiame pH intervale, nuo 1 iki 12 [109], bet dažniausiai atliekama esant pH 4-5. Yra du nusodinimo būdai: *ex situ*, kai bismutas yra nusodinimas atskirame tirpale, ir *in situ*, kai Bi(III) koncentracijos pridedama tiesiogiai į modelinį ar natūralų tiriamąjį tirpalą [109]. Nusodinimas atliekamas prie pastovaus potencialo nuo -0,8 iki -1,4 V

[7,110]. Taip pat galima atlikti nusodinimą ir esant pastoviai srovei, tačiau sodinant prie pastovaus potencialo pasiekiamas didesnis plėvelės jautrumas sunkiesiems metalams. Bismuto plėvelės nusodinimas aprašomas šiomis elektrocheminėmis lygtimis:



(9) – (11) lygtys atitinkamai vaizduoja bismuto plėvelės nusodinimą rūgštinėse ir šarminėse terpėse. (12) lygtis vaizduoja plėvelės nusodinimą *in situ* būdu rūgštinėje terpėje, esant kitiems metalams. (11) reakcijos lygtis stebima esant didesnei pH reikšmei, kada pradeda vykti Bi(III) hidrolizė [8]. Bismuto plėvelė taip pat gali būti nusodinama skirtingose terpėse panaudojant bismuto oksidą, kaip ir matome pavaizduota (13) ir (14) lygtyse [111].

Bismuto plėvelės elektrodas nusodintas iš skirtingų tirpalų buvo charakterizuojamas elektrochemiškai ir tiriamas panaudojant skirtingus mikroskopus. Ciklinė voltamperometrija parodė, kad BiPE turi platesnį anodinės srities darbinį intervalą, negu elektrodo substratas [3,6-8,97,98,104,105]. Tiriant bismuto plėvelę elektrocheminio impedanso spektroskopija, buvo nustatyta, kad plėvelės, kurios nusodintos prie pastovaus potencialo yra stabilesnės. Buvo pastebėta, kad esant nusodinimo potencialui -1,4 V, pradeda skirtis vandenilis [104,105]. BiPE buvo veikiamas ultragarsu. Po to bismuto plėvelės stabilumas buvo nustatytas, atliekant voltamperometrinius ir atominės jėgos mikroskopo (AJM) matavimus. Matavimai parodė, kad bismuto plėvelė išliko nesugadinta [102].

AJM ir SEM mikroskopijos parodė kad bismuto plėvelės paviršiaus morfologija priklauso nuo elektrodo substrato ir labiausiai nuo nusodinimo tirpalo sudėties [6,110]. Buvo pastebėta, kad į nusodinimo tirpalą pridėti bromido jonai, duoda teigiamą efektą plėvelės susidarymui. Bismutas sudaro

kompleksus su bromido jonais rūgštinėje terpėje, kurie palengvina plėvelės nusėdima [55,102,103].

Bismuto plėvelės elektrodai turi keletą privalumų, lyginant su gyvsidabrio plėvelės elektrodais. Bismutas pasižymi mažu toksiškumu, geras metalų signalų atskyrimas, deguonis netrukdo analizei. Tuo tarpu gyvsidabris pasižymi dideliu toksiškumu, kai kurių metalų signalų atskyrimas nėra geras, o deguonis turi įtakos atliekant matavimus. BPE trūkumas yra ribota katodinė darbinė sritis, kadangi esant $-0,3$ V potencialui bismutas pradeda tirpti nuo elektrodo. BiPE dažniausiai taikomi sunkiųjų metalų koncentracijos nustatymui, kadangi bismutas su kitais metalais sudaro intermetalinius junginius, kurie analogiškai gyvsidabrio sudaromoms amalgamoms [6,8]. Bismuto plėvelės elektrodas sėkmingai buvo pritaikytas sunkiųjų metalų nustatymui vandeniniuose tirpaluose kartu su anodinės voltamperometrijos metodu. Gautus duomenis ir sąlygas atidžiau galima panagrinti autorių paskelbtame darbe [112].

2.3.8. Galio plėvelės elektrodai

Galio yra svarbus elementas puslaidininkų gamyboje mikroelektronikoje. Galis turi žemą lydymosi temperatūrą ir lengvai oksiduojasi sudarydamas įvairius oksidus priklausomai nuo sąlygų ir naudojamų tirpalų. Buvo nustatyta, kad galio jonai turi įtakos interferuojantiems tarpusavyje Cu(II) ir Zn(II) jonams atliekant tyrimus su bismuto plėvelės elektrodu. Tad atliekant sunkiųjų metalų nustatymą su bismuto plėvelės elektrodu paprastai pridedama tam tikra Ga(III) jonų koncentracija, kad išvengti Zn(II) ir Cu(II) jonų interferencijos [113]. Metalinio galio anodinės oksidacijos metu susidaro inertiška plėvelė šarminiuose tirpaluose. Yra publikuota tik keletas darbų apie galio elektrodo plėvelės elektrocheminius tyrimus ir jų panaudojimą sunkiųjų metalų nustatymui. Nepaisant to, keletas paskelbtų rezultatų nebuvo nuoseklūs ir pakartotini. Didėjantis domėjimasis intermetaliniais junginiais ir

puslaidininkiais į kurių sudėtį įeina galais suteikia pagrindą tolimesniems elektrocheminiams galio tyrinėjimams ir jo pritaikymo būdams, kad būtų galima labiau suprasti galio vaidmenį elektrochemijoje [18].

2.4. Sunkieji metalai

Sunkiaisiais metalais priimta vadinti tokius elementus, kurių 1 cm³ sveria daugiau kaip 5 g. Biologinėje klasifikacijoje teisingiau vadinti sunkiaisiais metalais elementus, kurių atominis svoris didesnis negu 40 a. m.vnt. Į šį sąrašą patenka daug elementų, kurie yra būtini gyviesiems organizmams – geležis, kobaltas, cinkas, varis, manganas, molibdenas ir kiti. Tačiau didelės jų koncentracijos yra kenksmingos gyviesiems organizmams. Gamtoje sunkiųjų metalų priskaičiuojama iki 38, bet ne visi yra priskiriami toksiškiems [114].

Sunkieji metalai yra skirstomi į pirmos ir antros svarbos eilės metalus. i-os svarbos eilės: gyvsidabris, švinas, kadmis. ii-os svarbos eilės: cinkas, selenas, chromas, arsenas, varis, nikelis ir kt. be aplinkos taršos sunkieji metalai pasižymi ir genotoksiniu poveikiu – normalaus DNR funkcionavimo ar metabolizmo trikdymu, dėl ko formuojasi genetiniai pakitimai – mutacijos.

Pagal pavojingumą gyvam organizmui sunkieji metalai yra išsidėstę taip: Hg, As, Cu, Cd, Zn, Cr, Mn, Fe, Ti, Pb, o kancerogeninis bei mutageninis jų poveikis priklauso nuo koncentracijos ir gali pasireikšti ne iš karto, bet po tam tikro laiko [115].

Aplinkos teršalų sudėtinė dalis yra ir sunkieji metalai. Vieni sunkieji metalai (Cu, Co, Ni) yra būtini organizmams (biogeniniai) ir atlieka naudingas biogenines funkcijas, kiti (Cd, Pb, Hg) nėra organizmams būtini (nebiogeniniai). Daugelis metalų pasižymi toksinėmis savybėmis, yra pavojingi žmogui ir gyvajai gamtai, todėl svarbūs ne vien tik jų sklidimo ir nusėdimo procesų tyrimai, bet tai pat svarbu nustatyti ir jų koncentracijas [114].

Ypatingas susidomėjimas sunkiaisiais metalais atsirado todėl, kad metalai gamtoje turi savybę kauptis, migruodami iš vienos gamtinės sistemos į kitą.

Metalu migraciją gamtoje užtikrina vandens terpė, nes dauguma metalų junginių yra tirpūs. Susikaupę metalai neigiamai veikia gyvų organizmų gyvybines sistemas. Dėl sunkiųjų metalų kancerogeninių savybių net ir labai mažos jų koncentracijos gali sukelti nepageidaujamų ar net nepataisomų pokyčių gamtoje. Dėl tos pačios priežasties buitinių nuotekų dumblas negali būti panaudojamas žemės ūkyje kaip trąša. Visos išvardintos priežastys lemia tai, kad metalų tyrimai įgavo labai platų mastą pasaulyje [114].

Dėl galimo įvairaus toksiško ir žalingo sunkiųjų metalų poveikio organizmui, būtina yra kontroliuoti jų koncentracijas įvairiose aplinkos terpėse, kad neviršytų nustatytų leistinų kiekių. Sunkiųjų metalų nustatymui naudojama daugybė metodų. Buvo iširtas elektroterminės atominės absorbcijos spektrometrijos pritaikymas Cd ir Pb aptikimui maisto produktuose [116,117]. Neutronų aktyvacijos metodai yra jautrūs pėdsekinėms metalų koncentracijoms, tačiau jie nėra dažnai naudojami dėl sudėtingos technikos, ilgo analizės laiko ir gana brangios aparatūros [118]. Kiti metodai, tokie kaip atominė emisinė spektroskopija ar rentgeno fluorescencija yra taip pat gana brangūs ir nepakankamai jautrūs pėdsekinėms metalų koncentracijoms. Tačiau elektrocheminė inversinė analizė žinoma kaip efektyvus būdas pėdsekinų metalų koncentracijų nustatymui dėl didelio jautrumo, nebrangios aparatūros, kelių elementų nustatymu vienu metu ir galimybe fiksuoti labai mažas metalų koncentracijas [119]. Atsiradus poliarografijai, ši buvo plačiai naudojama sunkiųjų metalų koncentracijos nustatymui, dėl gyvsidabrio savybės sudaryti su sunkiaisiais metalais amalgamas. Panašiu pobūdžiu pasižymi bismuto ir stibio plėvelės elektrodai, dėl bismuto ir stibio gebėjimo sudaryti intermetalinius junginius su kitais metalais, kurie naudojant įvairius voltamperometrijos metodus gali būti nustatyti tiek kokybiškai tiek kiekybiškai. Galis taip pat gali sudaryti intermetalinius junginius su kitais metalais ir galėtų papildyti jau elektrochemijoje esančius ir naudojamus įvairius elektrodus sunkiųjų metalų nustatymui [18].

3. DARBO METODIKA

3.1. Tirpalai ir jų ruošimas

Tirpalai buvo ruošiami iš „Fluka“, „Sigma – Aldrich“ ir „Merck“ chemiškai grynų ir analizinio grynumo reagentų. Tirpalų ruošimui buvo naudojamas tris kartus distiliuotas vanduo.

Etaloniniai 1 g L^{-1} metalų jonų tirpalai buvo ruošiami iš metalų druskų $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \times 3 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3 \text{ H}_2\text{O}$. Reikalingas metalų druskos kiekis tirpalų ruošimui buvo sveriamas elektroninėmis svarstyklėmis $0,0001 \text{ g}$ tikslumu. Prieš matavimus iš šių tirpalų buvo ruošiami darbiniai etaloniniai tirpalai, juos praskiedžiant iki reikiamos koncentracijos.

Darbe pagrindiniu elektrolitu buvo naudojamas $0,1 \text{ M}$ acetatinis buferis ($\text{pH}=4,5$). Taip pat buvo naudojama $0,5 \text{ M}$ HClO_4 tirpalas, $0,1 \text{ M}$ ir $0,5 \text{ M}$ NaOH tirpalas, $0,5 \text{ M}$ amoniakinis buferis, $0,5 \text{ M}$ fosfatinis buferis, $0,1$, $0,001 \text{ M}$ ir 1 M HCl tirpalas.

Atliekant metalų jonų nusodinimą buvo naudojami kompleksuojantys priedai $0,1 \text{ M}$ KCl , $0,1 \text{ M}$ KBr , $0,1 \text{ M}$ citratas ir $0,01 \text{ M}$ EDTA.

3.2. Matavimo aparatūra

Pagrindinė naudota matavimo aparatūra – kompiuterizuotas potenciostatas PalmSens ir potenciostatas AUTOLAB (PGSTAT 30). Duomenys buvo apdorojami kompiuteriu iš gautų voltamperogramų. Voltamperogramų sudarymas ir voltamperometrinių charakteristikų valdymas buvo atliekamas naudojant „PSTrace 3.0“ ir „NOVA 1.6“ programinę įrangą.

Atliekant tyrimus termostatuojamose celėse temperatūra buvo reguliuojama naudojant termostatą Julabo ED – 5.

Atlikus stikliškosios anglies elektrodo poliravimo procedūras su Al_2O_3 pasta, pastos likučių pašalinimui buvo naudojama ultragarsinė vonelė Elma D – 78224.

Atliekant buferinių tirpalų pH matavimus buvo naudojamas Mettler Toledo MP 220 pH-metras ir Metter Toledo InLab 410 stiklo elektrodas.

Elektrocheminiams tyrimams atlikti buvo naudojama trijų elektrodų sistema. Darbiniu elektrodu atitinkamai buvo naudojamas bismuto arba galio plėvelės elektrodas. Kaip substratas plėvelei nusodinti buvo naudojamas 2 mm diametro stikliškosios anglies elektrodas ir 2 mm diametro anglies pastos elektrodas. Lyginamuoju elektrodu buvo naudojamas sidabro chloridinis elektrodas (Ag/AgCl), užpildytas 3 M natrio chlorido tirpalu. Pagalbiniu elektrodu buvo naudojamas platinos elektrodas.

Darbui buvo naudojama 10 ml elektrocheminės celės ir dangtelis, kuriame buvo įtvirtinti elektrodai. Tirpalai buvo maišomi magnetiniu maišikliu. Sukimosi greitis – 200 aps min⁻¹.

Kadangi buvo dirbama su mikrokiekiais, tirpalų paėmimui buvo naudojamos dvi mikropipetės (Hirschmann Laborgerate). Vienos mikropipetės darbinis intervalas 5-50 µL, kitos – 20-200 µL.

Mikroskopiniai bismuto plėvelės tyrimai atlikti naudojant skenuojantį elektroninį mikroskopą – EVO 50 (Zeiss).

Elektrocheminiai tyrimai buvo atlikti naudojant kvadratinės bangos anodinę inversinę voltamperometriją ir ciklinę voltamperometriją.

3.3. Eksperimentinės procedūros

3.3.1. Stikliškosios anglies elektrodo paruošimas

Metalų plėvelių nusodinimui buvo naudojamas komercinis 2 mm diametro stikliškosios anglies elektrodas. Pirmą kartą SAE buvo poliruojamas 1,0, 0,3 ir 0,05 mikrono dydžio aliuminio oksido pasta. Po ilgesnio naudojimo, kai elektrodas užsiteršdavo, SAE paviršius būdavo atnaujinamas poliruojant 0,05 mikrono aliuminio oksido suspensija. Poliravimo procedūra buvo atliekama 10 min. ant poliravimo audinio. Baigus poliravimo procedūrą, SAE būdavo laikomas 2 min. distiliuotu vandeniu užpildytoje ultragarsinėje

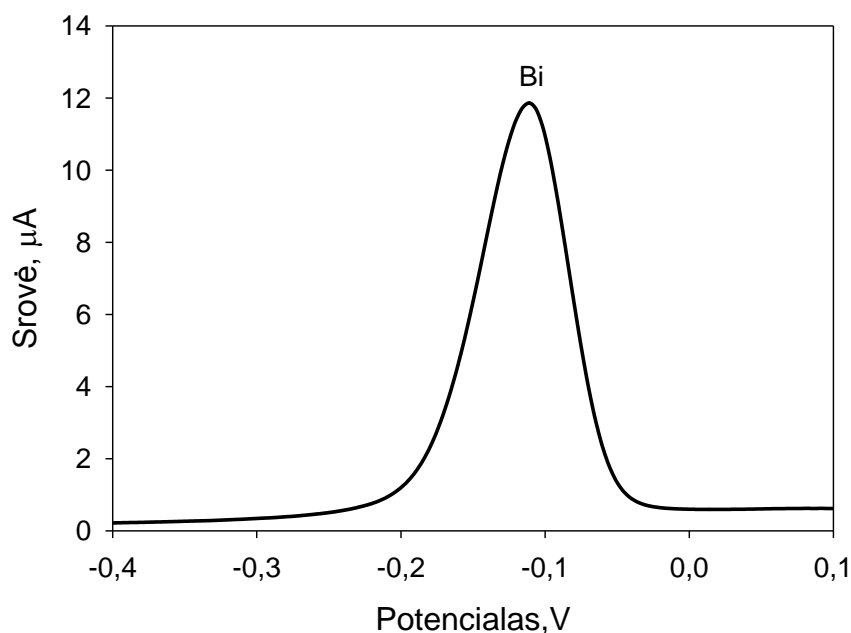
vonelėje, siekiant pašalinti nuo elektrodo paviršiaus aliuminio oksido suspensijos likučius.

3.3.2. Anglies pastos elektrodo paruošimas

Anglies pasta buvo ruošiama iš grafito miltelių (CR-5) ir parafino aliejaus. Tuo tikslu buvo atsveriami 5 g grafito miltelių ir užlašinama 1,8 ml parafino aliejaus. Viskas kruopščiai sumaišoma grūstuvėlyje. Gauta pasta buvo supresuojama ir sudedama į tam skirtą elektrodo korpusą, kurio skersmuo 2 mm. Užpildžius elektrodą anglies pasta buvo tikrinama elektrodo varža, kuri pagal rekomendacijas neviršijo 20-50 Ω verčių. Užpildytas elektrodo paviršius buvo kelis kartus poliruojamas ant švaraus popieriaus, kad paviršius taptų tolygus.

3.3.3. Bismuto plėvelinio elektrodo paruošimas

Bismuto plėvelė buvo sodinama ant stikliškosios anglies arba anglies pastos elektrodo iš 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ bismuto jonų tirpalo. Bismuto plėvelės nusodinimas buvo atliekamas *in situ* būdu, maišant tirpalą magnetiniu maišikliu. Tirpalo maišymo greitis - 200 aps. min^{-1} . Bismuto plėvelės nusodinimas buvo atliekamas esant -1,2 V ir -1,3 V potencialui. Nusodinimo laikas – 120 s. Bismuto smailė stebima, esant -0,1 V potencialui. Tipinė voltamperograma vaizduojanti srovės priklausomybę nuo Bi(III) koncentracijos pateikta 8 pav.



8 pav. Voltamperograma. Srovės priklausomybė nuo Bi(III) koncentracijos. Sąlygos: $500 \mu\text{g L}^{-1}$ Bi(III), $E_{\text{nus}} = -1,2 \text{ V}$, $t_{\text{nus}} = 120 \text{ s}$.

3.3.4. Bismuto plėvelinio elektrodo paruošimas mikroskopiniams tyrimams

Stikliškosios anglies elektrodas buvo poliruojamas naudojant Al_2O_3 pastą atitinkamai naudojant 1, 0,3 ir 0,05 μm dydžio daleles (Micropolish II, Buehler, USA) ir specialų poliravimo pagrindą (Microcloth, Buehler, USA). Po kiekvieno poliravimo etapo, elektrodas buvo laikomas 3 min. ultragarsinėje vonelėje, kad pašalintų galimi Al_2O_3 pastos likučiai. Bismuto plėvelė ant SAE buvo formuojama atliekant Bi(III) kaupimą esant pastoviam potencialui. Plėvelės buvo nusodintos esant -1 V potencialui, kaupimą atliekant 600 s iš tirpalo, kuriame buvo 2 mg L^{-1} Bi(III).

3.3.5. Galio plėvelinio elektrodo paruošimas

Galio plėvelės nusodinimas atitinkamai buvo atliekamas naudojant anglies pastos ir stikliškosios anglies elektrodus. Galio plėvelė nusodinta

elektrochemiškai iš tirpalų, kuriuose Ga(III) koncentracija buvo $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mg L^{-1} , 2 mg L^{-1} , 5 mg L^{-1} ir 10 mg L^{-1} . Galio jonų plėvelės nusodinimas buvo atliekamas *in situ* būdu, maišant tirpalą magnetiniu maišikliu. Tirpalo maišymo greitis - $200 \text{ aps. min}^{-1}$. Galio plėvelės nusodinimas buvo atliekamas esant nuo $-1,7 \text{ V}$ iki $-1,5 \text{ V}$ potencialui. Nusodinimo laikas – 60 s, 120 s. Galio oksidacinė smailė voltamperogramoje buvo stebima esant $-1,0 \text{ V}$ potencialui.

3.3.6. Matavimų procedūros

Naudojant acetatinį buferį paruošiamas bismuto ar galio jonų tirpalas, iš kurio bus nusodinama plėvelė. Sujungiama elektrocheminė sistema, bismuto ar galio jonų tirpalas supilamas į celę, nustatomi parametrai, įjungiamas magnetinis maišiklis ir vykdomas elektrocheminis nusodinimas. Procesą sudaro kondicionavimo, kaupimo ir tirpimo stadijos. Prieš prasidedant kaupimo stadijai, esant nustatytam $0,3 \text{ V}$ potencialui 30 s vykdomas elektrodo kondicionavimas. Po to prasideda kaupimo stadija, kuri trunka atitinkamai 60 s, 120 s. Pasibaigus kaupimo stadijai magnetinis maišiklis išjungiamas ir po 15 s pradedamas skleisti potencialas. Potencialo skleidimo greitis – 5 mV s^{-1} , dažnis – 25 kHz , impulso amplitudė – 40 mV . Tirpinimo stadijoje potencialas skleidžiamas iš neigiamos srities verčių į teigiamąją ir gaunama voltamperograma, kurioje stebima tiriamojo metalo jonų oksidacinė smailė. Elektrocheminis nusodinimas pakartojamas keletą kartų, kol nusistovi vienodas metalo jonų smailės aukštis ir užfiksuojama jo skaitinė vertė. Po to į modelinį tirpalą pridedama sunkiųjų metalų jonų ir procedūros atliekamos kaip nurodyta anksčiau. Kiekvienam nustatomam metalui sudarytos kalibravimo kreivės. Kalibravimo kreivės sudarytos atliekant tas pačias procedūras kaip ir nusodinant bismuto ar galio jonų plėvelę. Visi matavimai atlikti naudojant kvadratinės bangos voltamperometriją. Gauti duomenys apdoroti kompiuteriu. Gautų smailių aukščiai tiesiogiai proporcingi metalų koncentracijoms.

Atliekant matavimus kiekviena voltamperograma buvo kartojama bent tris kartus siekiant įsitikinti, kad metalų jonai pilnai nusėdo ir gauti signalai

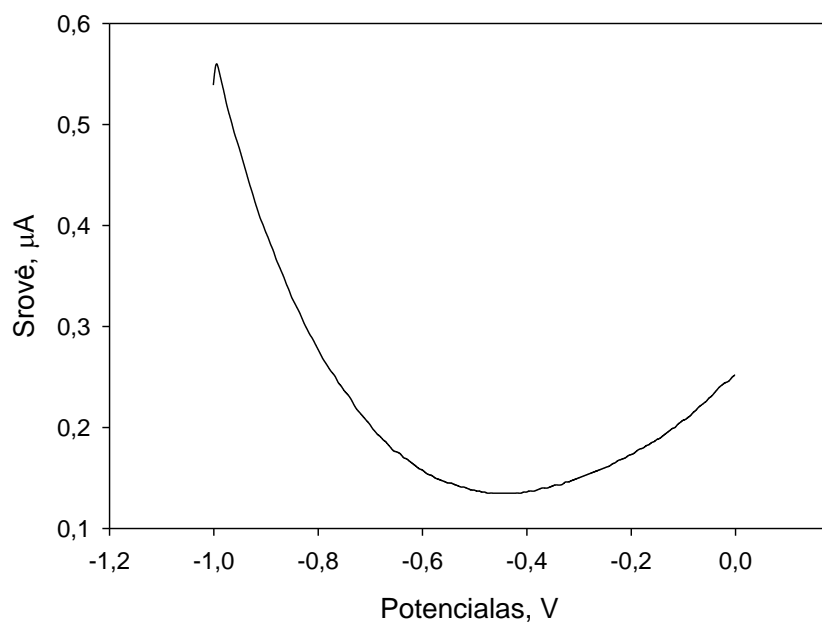
atsikartoja. Esant didesniems nukrypimams voltamperogramų užrašymas buvo atliekamas ir daugiau kartų.

Buvo atlikti bismuto plėvelės ir su ja intermetalinius junginius sudarančių metalų plėvelių tyrimai panaudojant SEM metodą. Bismuto plėvelės nusodinimas buvo atliekamas *in situ* būdu, esant tame pačiame tirpale ir kitų metalų jonams. Eksperimentas atliktas, kaip ir anksčiau aprašytas bismuto plėvelės nusodinimas, tik po kaupimo stadijos nebuvo vykdoma tirpinimo stadija. Iškart po kaupimo stadijos aparatūra išjunginama, išimamas BPE, nuplaunamas, atsargiai nusausinamas, nepažeidžiant bismuto plėvelės. Ant elektrodo susidariusios plėvelės paviršius tiriamas SEM metodu.

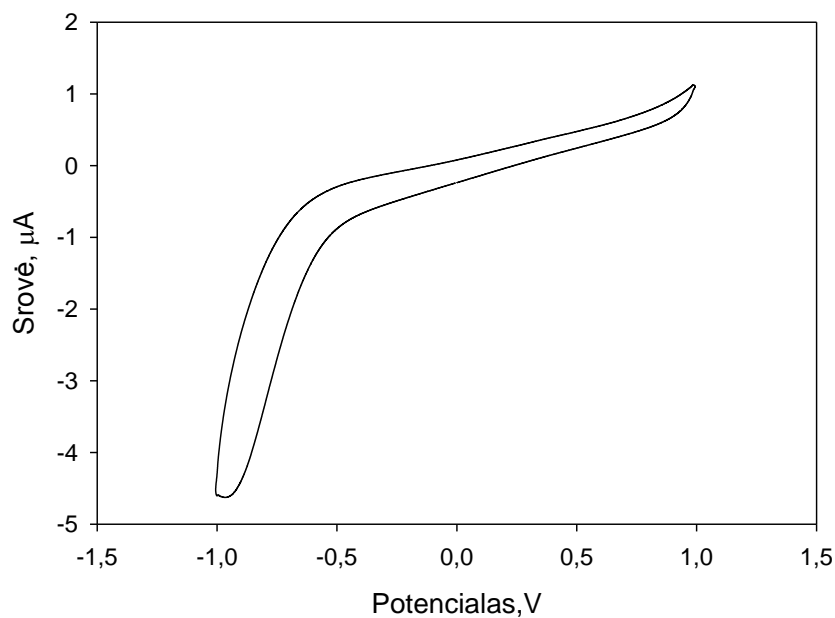
3.3.7. Elektrodo valymo procedūros

Kiekviena kartą atlikus eksperimentą, BiPE ir GaPE buvo elektrochemiškai valomi 2-3 kartus acetatiniame buferyje. Valymas buvo atliekamas 300 s, esant +0,3 V potencialui ir maišant tirpalą pastoviu greičiu. Po valymo būdavo praskleidžiamas potencialas nuo -1,0 V iki 0 V ir gaunama voltamperograma. Gauta voltamperograma be smailių rodydavo, kad elektrodas yra švarus. Priešingu atveju, būdavo dar kartą vykdomas elektrocheminis valymas arba elektrodas pamerkiamas 2 minutėms į praskiestą HNO₃ rūgštį (3,6 M). Kada elektrodas labai užsiteršdavo būdavo atliekama poliravimo procedūra, naudojant 0,05 mikrono dydžio aliuminio oksido suspensiją. Po poliravimo elektrodas būdavo laikomas 2 min. distiliuotu vandeniu užpildytoje ultragarsinėje vonelėje, kad pasišalintų galimi aliuminio oksido suspensijos likučiai. Tam buvo naudojamas 130 kHz dažnio ultragarsas esant „*sweep*“ (valymo) skleidimo režimui. Elektrodo švarumas papildomai buvo tikrinamas ciklinės voltamperometrijos metodu. Tuo atveju buvo sujungiamą ta pati elektrocheminė sistema, tik magnetinis maišiklis paliekamas išjungtas. Nustatomi parametrai ir skleidžiamas potencialas nuo -1,0 V iki 1,0 V. Skleidimas buvo kartojamas tris ciklus ir iš voltamperogramos vizualiai įvertinamas elektrodo švarumas. Tipinės švaraus SAE elektrodo

voltamperogramos pateiktos 9 ir 10 pav. Švaraus anglies pastos elektrodo voltamperogramos yra analogiškos stikliškosios anglies elektrodo voltamperogramoms.



9 pav. Švaraus SAE kvadratinės bangos voltamperograma. Srovės priklausomybė nuo potencialo. $E_{\text{kon}} = +0,3 \text{ V}$, $t_{\text{kon}} = 300 \text{ s}$, $t_{\text{pus}} = 15 \text{ s}$,



10 pav. Švaraus SAE ciklinė voltamperograma. $E_{\text{pr}} = -1 \text{ V}$, $E_{\text{pab}} = 1 \text{ V}$, $t_{\text{pus}} = 15 \text{ s}$.

4. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

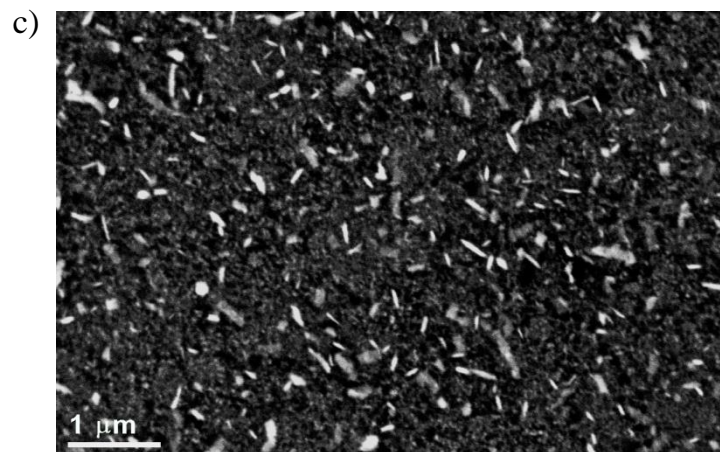
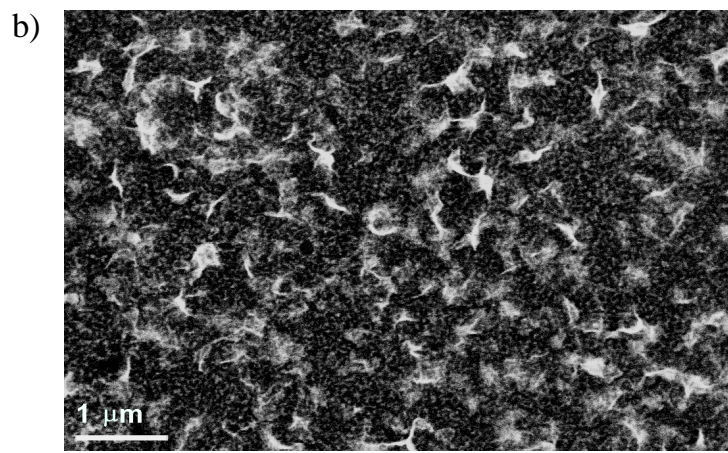
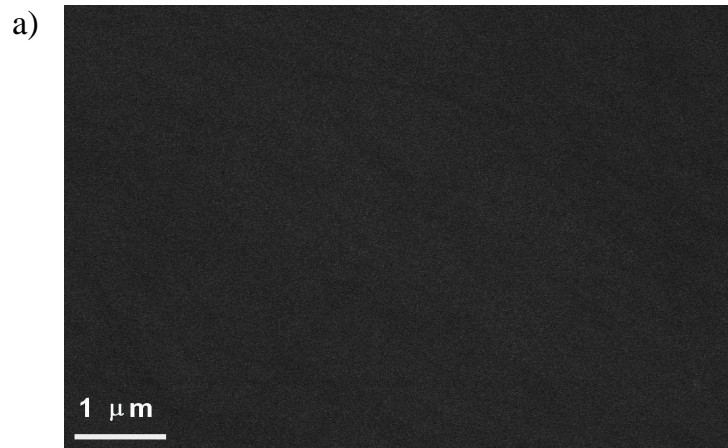
4.1. Sunkiųjų metalų tyrimai naudojant bismuto plėvelės elektrodą

4.1.1. Bismuto plėvelinio elektrodo mikroskopiniai tyrimai

Bismuto plėvelės charakterizavimui buvo pasirinktas SEM metodas. Ištirtos ir įvertintos bismuto plėvelės morfologinės savybės.

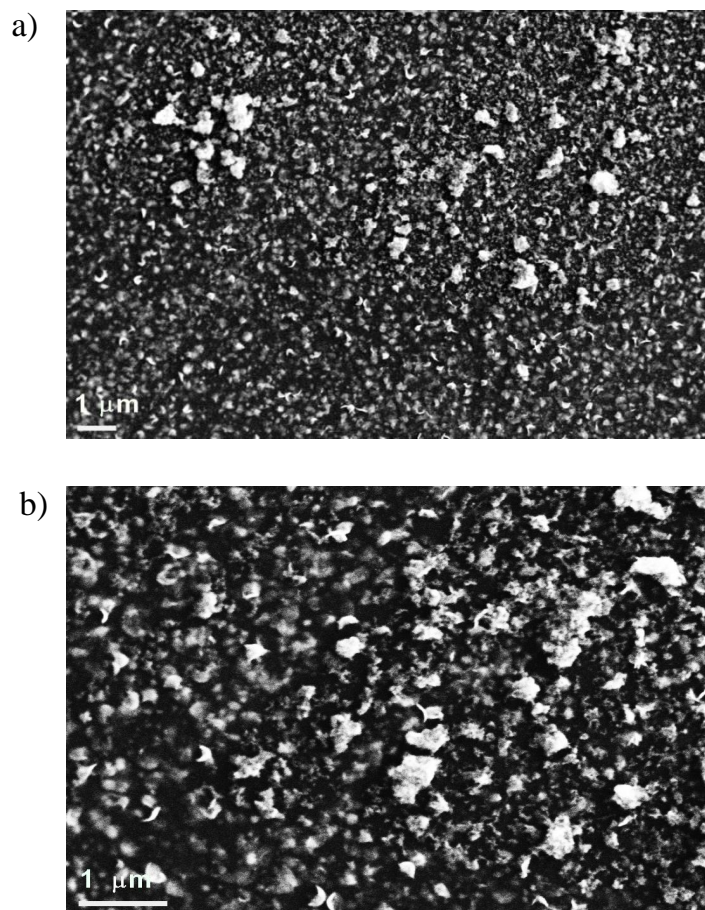
Bismuto plėvelės susidarymas. Bismuto plėvelė buvo nusodinta ant nupoliruoto SAE. Bismuto plėvelės formavimas buvo atliktas prie pastovaus potencialo. Bismuto plėvelė nusodinta iš tirpalo, kuriame buvo 2 mg L^{-1} Bi(III) koncentracija ir $0,1 \text{ M}$ acetatinis buferis ($\text{pH}=4,5$). Tomis pačiomis sąlygomis atliktas dar vienas nusodinimas, tik į tirpalą papildomai pridėjus $0,1 \text{ M Br}^{-1}$. Nusodinimas buvo atliekamas 600 s esant $-1,0 \text{ V}$ potencialui. Prieš nusodinimą SAE 5 min. laikomas esant $+0,3 \text{ V}$ potencialui, siekiant pašalinti bet kokius sunkiųjų metalų likučius. Kondicionavimo ir nusodinimo metu tirpalas buvo visą laiką maišomas pastoviu greičiu.

11 pav. vaizduojama vien tik SAE ir bismuto plėvelės paviršiaus morfologija. Bismuto plėvelė sodinta iš tirpalo, kuriame Bi(III) jonų koncentracija - 2 mg L^{-1} ($9,6 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$). Po to susidariusi plėvelė ištirta SEM metodu. Kaip matome iš SEM atvaizdų, SAE paviršius po poliravimo yra tolygus (11 pav. a). Atliekant nusodinimą be bromido jonų, susidariusios bismuto plėvelės paviršius nepasižymi tolygumu ir vienodumu (11 pav. b). Taip pat bismuto dalelės atsitiktinai pasiskirsčiusios ant SAE paviršiaus ir pilnai neuždengia SAE (11 pav. b). Pridėjus į tiriamąjį tirpalą $0,1 \text{ M Br}^{-1}$, gaunasi tolygesnė bismuto plėvelė, kur bismuto dalelės ribojasi tarpusavyje (11 pav. c). Tačiau iš tikrųjų, ši bismuto plėvelė nėra tokia tolygi ir vienoda, kaip atrodo iš SEM atvaizdo, kadangi ji susiformavo iš atskirų kristalų, kurie kartu suaugo ir suformavo kompleksinius agregatus. Susidariusių agregatų briaunos yra skirtingo dydžio (iki 300 nm) ir pasiskirstę atsitiktinai ant SAE.



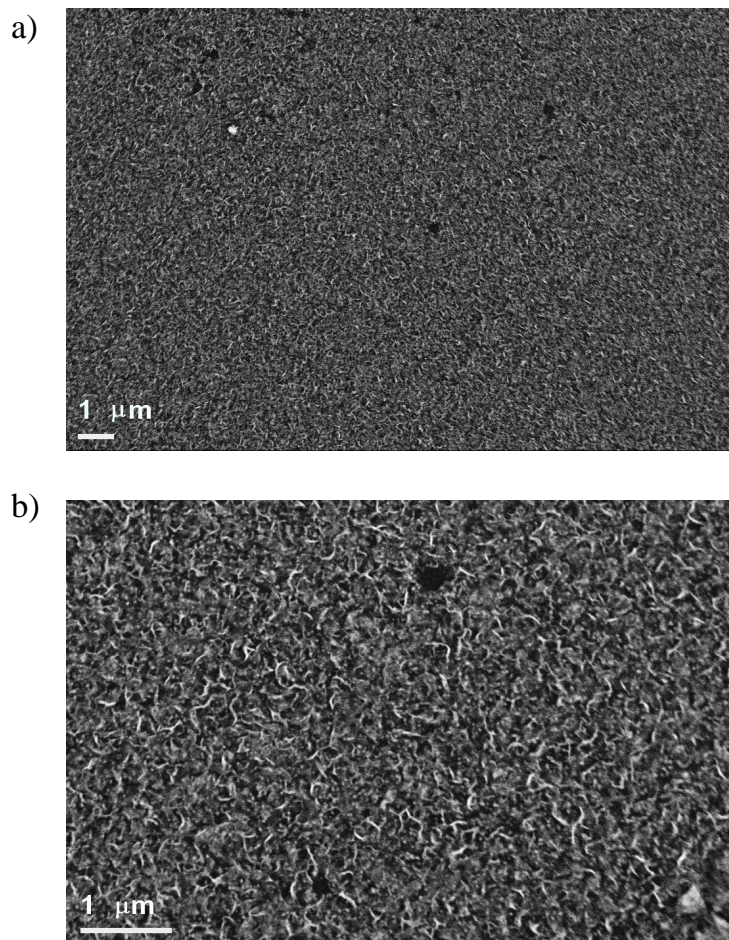
11 pav. SEM vaizdai. a) stikliškiosios anglies elektrodo, b) Bismuto plėvelės ant SAE. 2 mg L^{-1} Bi(III) ir $0,1 \text{ M}$ acetatinis buferis (pH 4,5), c) Bismuto plėvelės ant SAE. 2 mg L^{-1} Bi(III), $0,1 \text{ M}$ KBr ir $0,1 \text{ M}$ acetatinis buferis (pH 4,5).

Su SEM pagalba buvo ištirta intermetalinių junginių paviršiaus morfologija. Tokius junginius bismutas sudaro su kitais metalais (pvz. Cd, Pb). 12 pav. vaizduojama bismuto plėvelės paviršiaus struktūra kartu su nusėdusiu kadmiu. Nusodinimas atliktas iš tirpalo, kurio sudėtis buvo 2 mg L^{-1} Bi(III), $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ($4,5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) Cd(II) ir $0,1 \text{ M}$ KBr (12 pav.). Tirpalas praskiestas $0,1 \text{ M}$ acetatinio buferiu iki 10 ml . Atliekant matavimus, parametrai buvo parinkti kaip ir anksčiau atliekant matavimus tik su bismutu. Žemiau esantys SEM atvaizdai (12 pav. a ir b) vaizduoja tą patį paviršių, tik yra skirtingo mastelio. Ant SAE susidaro kieta plėvelė, tačiau susidarę kristalai pasižymi skirtinga forma, nei kristalai, kurie susidaro atliekant plėvelės nusodinimą be kadmio. Bi-Cd plėvelėje formuojantis susidaro skirtingo dydžio kristalai, kurie atsitiktinai išsidėstę ant elektrodo paviršiaus. Susidariusių dalelių dydis varijuoja nuo šimto iki kelių šimtų nanometrų, o jų pasiskirstymo tankis yra atsitiktinis. Bismuto plėvelė susidarė formuojantis atskiriems, aktyviems centrams.



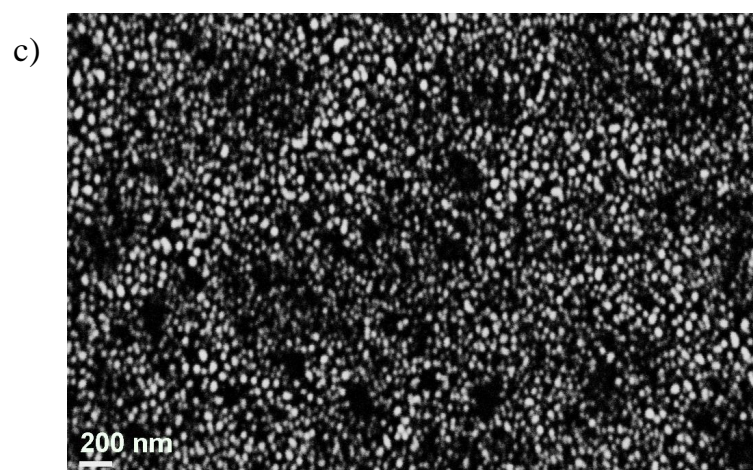
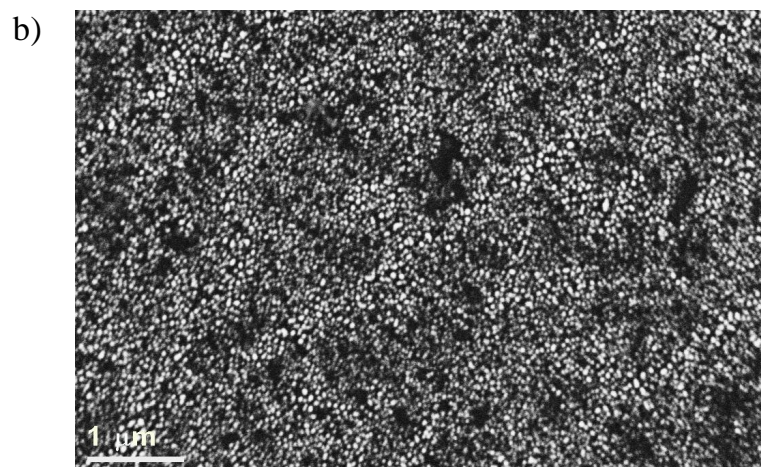
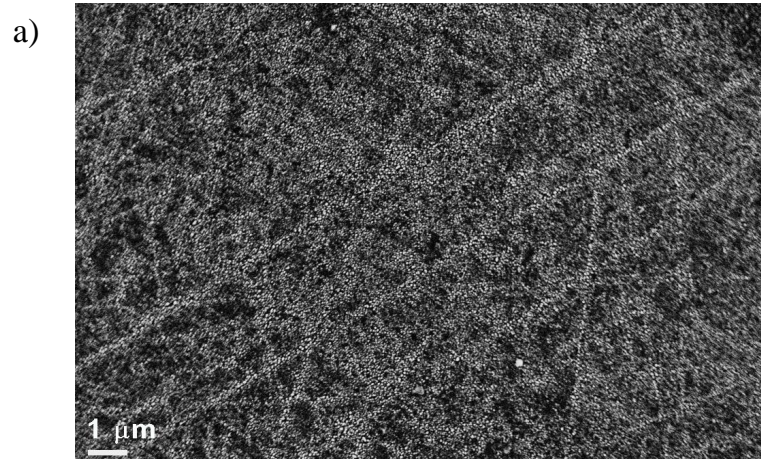
12 pav. Bi-Cd plėvelės SEM atvaizdai. Tirpalo sudėtis: 2 mg L^{-1} Bi(III), $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ Cd(II), $0,1 \text{ M KBr}$ ir $0,1 \text{ M}$ acetatinis buferis (pH 4,5). a ir b – skirtingo mastelio atvaizdai.

Kitas dažnai nustatinėjamas metalas panaudojant BiPE yra švinas. Bismuto plėvelė buvo nusodinta kartu su švinu tokiomis pat sąlygomis, kaip ir atliekant Bi-Cd plėvelės nusodinimą. Gauti Bi-Pb plėvelės SEM rezultatai pateikti 13 pav. a ir b paveikslėliuose pateiktas tas pats paviršius, tik skiriasi mastelis. Panašiai kaip ir su Bi-Cd, susidaro kieta, bet netolygi plėvelė, susidedanti iš kristalinių dalelių. Susidariusių kristalinių dalelių forma skiriasi nuo anksčiau minėtų Bi ir Bi-Cd plėvelės sudarančių kristalų. Dalelių briaunų dydžiai kinta nuo 100 iki 200 nm. Dalelės atsitiktinai išsidėsčiusios ant elektrodo paviršiaus, tačiau jos pasižymi panašia forma. Dalelių pasiskirstymo tankis yra tolygesnis nei Bi-Cd, kaip matome iš žemiau pateiktų SEM atvaizdų.



13 pav. Bi-Pb plėvelės SEM vaizdai. Tirpalo sudėtis: 2 mg L^{-1} Bi(III), $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ Pb(II), $0,1 \text{ M KBr}$, ir $0,1 \text{ M}$ acetatinis buferis (pH 4,5). a ir b yra skirtingo mastelio vaizdai.

Toliau buvo ištirta bismuto plėvelės formavimasis atliekant nusodinimą kartu su švinu ir kadmiu. Gauti rezultatai pateikti 14 pav. susidariusi plėvelė nėra tolygi ir aiškiai iš SEM vaizdų matomi dalelių kristalizacijos centrai, kurie yra poliravimo procedūros metu susidarę rėžiai. Šiuo atveju susidaro nanodydžio kristalai, kurie pasižymi taisyklinga forma ir panašiu dydžiu. Susidariusių dalelių dydis kinta nuo 30 iki 50 nm. Lyginant su kitais atliktais tyrimais, šiuo atveju kristalai nesuaugo į didesnius agregatus ir viso nusodinimo metu elektrodo paviršius nebuvo pilnai padengtas.



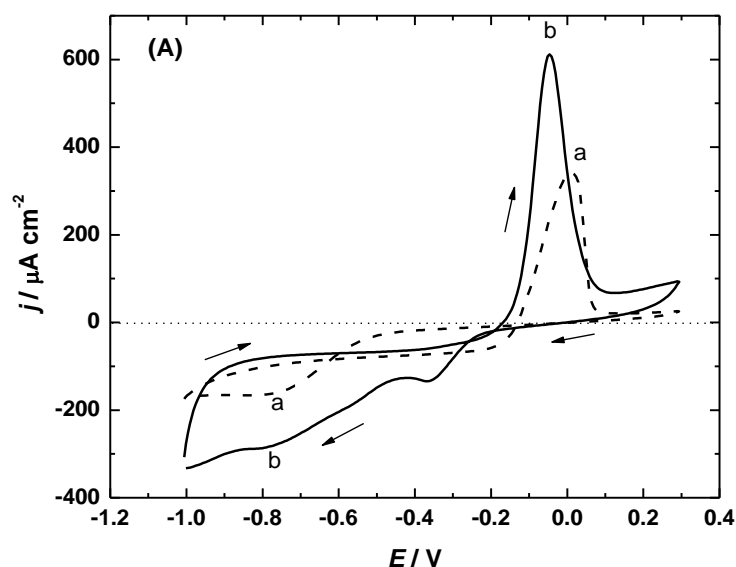
14 pav. Bi-Cd-Pb plėvelės SEM vaizdai. Tirpalo sudėtis: 2 mg L⁻¹ Bi(III), 0,5 mg L⁻¹ Cd(II), 0,5 mg L⁻¹ Pb(II), 0,1 M KBr, 0,1 M acetatinis buferis (pH 4,5). a, b ir c yra skirtingo mastelio vaizdai.

4.1.2. Bismuto plėvelinio elektrodo elektrocheminiai tyrimai

4.1.2.1. Ciklinės voltamperometrijos tyrimai

BiPE ciklinės voltamperogramos iš pradžių buvo užrašytos be Cd(II) ir Pb(II) jonų ir vėliau pakartota pridėjus sunkiųjų metalų jonų į tiriamąjį tirpalą. Plėvelės buvo nusodintos iš tirpalų, kurie aprašyti mikroskopinių tyrimų eigoje. Plėvelės nusodinimas atliktas esant kaupimo potencialui -1 V ir kaupimo laikui 300 s. Ciklinės voltamperogramos buvo užrašytos tame pačiame tirpale. 15 pav. stebima BiPE ciklinės voltamperogramos be Br^- jonų (brūkšninė linija) ir su Br^- jonais (išštinė linija). Bismuto smailė buvo užfiksuota esant $0,0$ V potencialui ir smailės aukštis siekė $345 \mu\text{A cm}^{-2}$. Bismuto redukcija prasidėjo esant $-0,5$ V. Užfiksuotas ribinės srovės tankis siekė $160 \mu\text{A cm}^{-2}$ esant $-0,74$ V potencialui. Kai į tirpalą papildomai buvo įdėta KBr, bismuto smailė šiek tiek pasislinko į neigiamą potencialo sritį ir buvo užfiksuota esant $-0,05$ V potencialui. Užfiksuotas bismuto smailės aukštis buvo 1,8 karto didesnis negu gautas atliekant nusodinimą be Br^- jonų. Papildomai pridėjus Br^- jonų, bismuto redukcija prasidėjo esant neigiamesniam $-0,36$ V potencialui [103]. Nepaisant to, antra smailė ties $-0,74$ V potencialu išlieka kaip ir pirmu atveju atliekant nusodinimą be KBr. Pirmą smailę yra $[\text{BiBr}_n]^{3-n}$ ($n = 1 - 6$) dalelių redukcija, o antra smailė vaizduoja tiesioginę Bi(III) jonų redukciją (9 lygtis). Tačiau ciklinėse voltamperogramose nebuvo pastebėta jokių reikšmingų bismuto redukcijos pasikeitimų naudojant skirtingas Bi(III) jonų druskas ir HCl elektrolitą tiek su Br^- jonais tiek be jų [55]. Tai parodo, kad Bi(III) jonai taip pat sudaro kompleksus su Cl^- jonais. Be to, BiPE ciklinės voltamperogramos gautos atliekant nusodinimą iš nitrato tirpalo taip pat rodo, kad bismuto redokso smailės yra labiau grįžtamosios [54] nei tos, kurios buvo gautos acetatiniame tirpale. Ciklinės voltamperogramos parodė, kad atliekant bismuto nusodinimą su Cd(II) ir Pb(II) stebimos dvi papildomos reoksidacinės smailės esant $-0,76$ V (Cd(II)) ir $-0,48$ V (Pb(II)) potencialo vertėms. Bismuto reoksidacinė smailė buvo 20 mV pasislinkusi į mažiau neigiamą potencialo sritį lyginant su atveju, kai nebuvo papildomai

pridėta Cd(II) ar Pb(II). Taip pat bismuto smailė buvo žemesnė dėl visų metalų jonų tarpusavio konkuravimo, kurie buvo nusodinti ant to paties elektrodo paviršiaus. Panašus reiškinys buvo stebimas nusodinant bismuto plėvelę kartu su Mn(II) jonais [102]. Nusodinant Cd ir Pb jonus kartu ant BiPE, šių metalų reoksidacinės smailės buvo žemesnės negu Bi-Cd ir Bi-Pb. Tai greičiausiai susiję su elektrodo paviršiaus išotininimu visais šiais metalų jonais arba metalų deoksidacija iš nanodalelių.

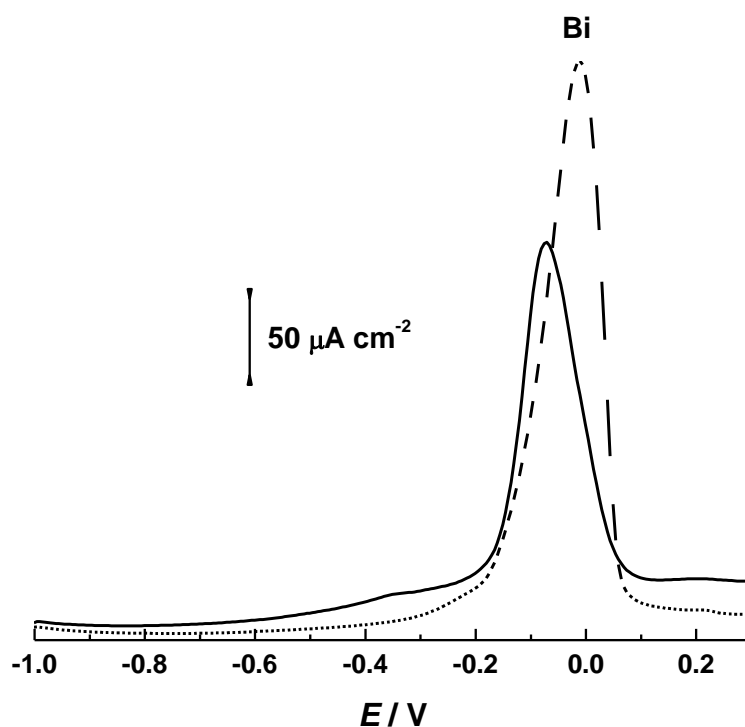


15 pav. BiPE ciklinės voltamperogramos. Srovės tankio j priklausomybė nuo potencialo E . a) be KBr b) su KBr. Sąlygos: $2 \text{ mg L}^{-1} \text{ Bi(III)}$, $0,1 \text{ M KBr}$, $0,1 \text{ M}$ acetatinis buferis (pH 4,5), $E_{\text{nus}} = -1,0 \text{ V}$, $t_{\text{nus}} = 300 \text{ s}$, $E_{\text{pr}} = -1,0 \text{ V}$, $E_{\text{pab}} = 0,3 \text{ V}$.

4.1.2.2. Kvadratinės bangos anodinės inversinės voltamperometrijos tyrimai

Bismuto plėvelės, nusodintos mikroskopiniams tyrimams tame pačiame tirpale, buvo nutirpintos nuo elektrodo naudojant kvadratinės bangos anodinę inversinę voltamperometriją (KBAIV).

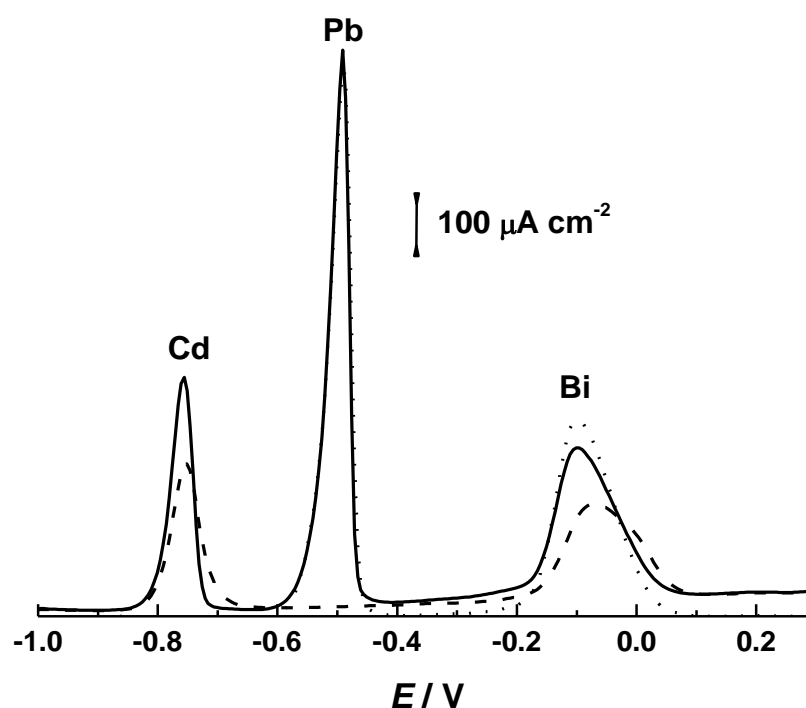
Naudojant KBAIV buvo gauta simetriška ir taisyklinga bismuto smailė esant $-0,01$ V potencialo vertei (16 pav.). Bismuto plėvelė buvo nusodinama iš tirpalo, kuriame nebuvo papildomai įdėta KBr. Kaip ir tikėtasi, esant tokiai nusodinamos medžiagos koncentracijai smailė buvo gauta gana aukšta. Tačiau į tirpalą papildomai pridėjus KBr ir atlikus plėvelės nutirpinimą bismuto smailė sumažėjo ir šiek tiek pasislinko į neigiamą potencialo sritį (16 pav.). Tai rodo, kad pastaruoju atveju plėvelės nutirpinimo stadija vyko lengviau. Tai sutampa su publikuotais duomenimis, kuriuose pranešama, kad bismuto smailė gali slinkti priklausomai nuo elektrolito sudėties. Nustatyta, kad skirtingų metalų smailių atskyrimui geriausia plėvelės nusodinimą atlikti būtent su Br^- jonais.



16 pav. KBV voltamperogramos. Bi nusodinimas ant SAE su KBr (ištisinė linija) ir be KBr (taškinė linija). Sąlygos: 2 mg L^{-1} Bi(III), $0,1 \text{ M}$ KBr, $0,1 \text{ M}$ acetatinis buferis (pH 4,5), $E_{\text{nus}} = -1,0 \text{ V}$, $t_{\text{nus}} = 300 \text{ s}$, $E_{\text{pr}} = -1,0 \text{ V}$, $E_{\text{pab}} = 0,3 \text{ V}$

Buvo atliktas bismuto plėvelės nusodinimas su Cd(II) ir Pb(II). Tyrinėjant bismuto plėvelės nusodinimą su Cd(II), Cd(II) oksidacinė smailė

buvo gauta esant $-0,75$ V potencialui. Taip pat gauta bismuto smailė buvo šiek tiek labiau pasislinkusi į neigiamą potencialo reikšmių sritį negu lyginant su bismuto smaile, kuri buvo gauta atlikus plėvelės nusodinimą be Cd(II) ir buvo stebima esant $-0,08$ V potencialui (16 pav. brūkšninė linija). Visa tai rodo, kad bismuto nutirpimas iš susidariusios intermetalinės struktūros vyko lengviau. Tačiau gana žema Cd(II) smailė buvo užfiksuota voltamperogramoje ir bismuto smailė taip pat buvo žemesnė negu tuo atveju, kai nusodinimas buvo atliekamas be Cd(II) (17 pav. ištisinė linija). Šis reiškinys rodo, kad elektrodo paviršius yra blokuojamas kažkokiu būdu arba Bi-Cd plėvelė formuojasi daug lėčiau negu tik Bi(III) plėvelė.



17 pav. KBV voltamperogramos. Bi plėvelės nusodinimas kartu su Cd (brūkšninė linija), kartu su Pb (taškinė linija), kartu su Cd ir Pb (ištisinė linija). Sąlygos: 2 mg L^{-1} Bi(III), $0,1 \text{ M}$ KBr, $0,1 \text{ M}$ acetatinis buferis (pH 4,5), $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ Cd, $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, $E_{\text{nus}} = -1,0 \text{ V}$, $t_{\text{nus}} = 120 \text{ s}$, $E_{\text{pr}} = -1,0 \text{ V}$, $E_{\text{pab}} = 0,3 \text{ V}$.

Daug didesnės smailės susidarė, kada bismuto plėvelė buvo nusodinama su Pb(II). Gautos Pb(II) ir Bi(III) smailės buvo atitinkamai stebimos esant $-0,49 \text{ V}$ ir $-0,10 \text{ V}$ potencialui (17 pav. taškinė linija). Šiuo atveju bismuto

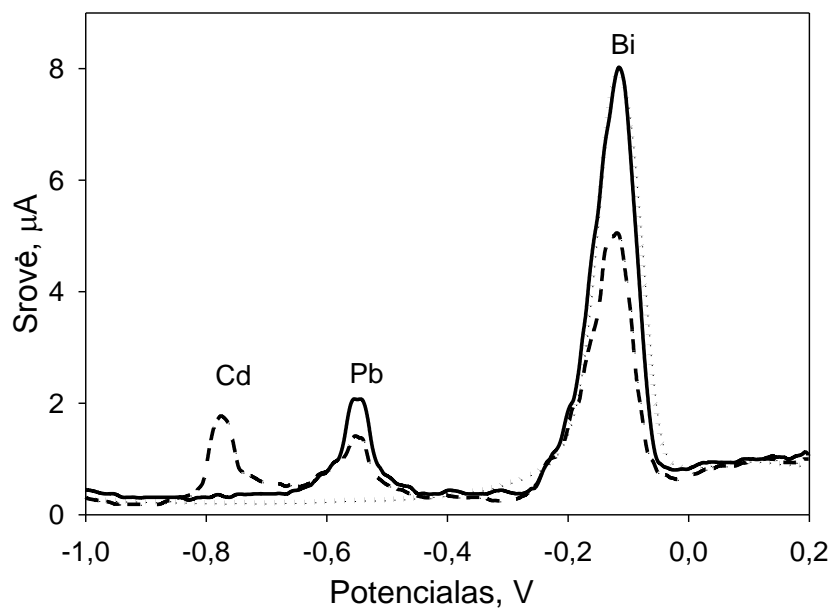
smailė ir vėl buvo šiek tiek labiau pasislinkusi į neigiamą potencialo sritį, kas rodo, jog Bi-Pb plėvelė lengviau nutirpsta nuo elektrodo paviršiaus. Tokių rezultatų ir buvo tikimasi atlikus Bi-Pb plėvelės SEM mikroskopinius tyrimus (17 pav.). Bi-Pb plėvelė lengviau suformuoja intermetalines struktūras, dėl metalų katalizuojančio poveikio vienas kitam. KBAIV tyrimai taip pat patvirtino šią hipotezę, kadangi daug didesnė Pb(II) smailė buvo gauta, nors Pb(II) molinė koncentracija buvo beveik du kartus mažesnė negu tyrimuose naudota Cd(II) koncentracija (atitinkamai 2,4 ir 4,5 μM). Taip pat gali būti, kad Pb plėvelė yra dominuojanti. Toks reiškinys tapo įmanomas, kada buvo ištirta, jog Pb taip pat gali suformuoti intermetalinius junginius ir sėkmingai būti naudojamas kitų metalų nustatymui [121].

Plėvelė nusodinta iš tirpalo, kuriame buvo visų trijų metalų jonai (Bi(III), Pb(II) ir Cd(II)) sudaryta iš Bi-Cd-Pb nanodalelių struktūros (14 pav.). Visų šių metalų smailes galima pamatyti KBAIV voltamperogramoje (17 pav. ištiesinė linija). Ši Bi-Cd-Pb plėvelė yra panaši į individualias Bi-Cd ir Bi-Pb plėvelės. Cd(II), Pb(II) ir Bi(III) oksidacinių smailių pozicijos išlieka tos pačios, atitinkamai -0,75 V, -0,49 V ir -0,1 V. Net ir šiuo atveju Pb yra dominuojantis metalas remiantis gautu Pb smailės aukščiu ir plotu. Tačiau šiuo atveju sunku paaiškinti nanodalelių susidarymą, kada smailių pozicijos yra nepakitusios ir jokių kitų įrodymų voltamperogramoje nerasta. Taip pat gali būti, kad nanodalelės susidarė dėl gana didelės bendros visų metalų jonų koncentracijos tiriamajame tirpale.

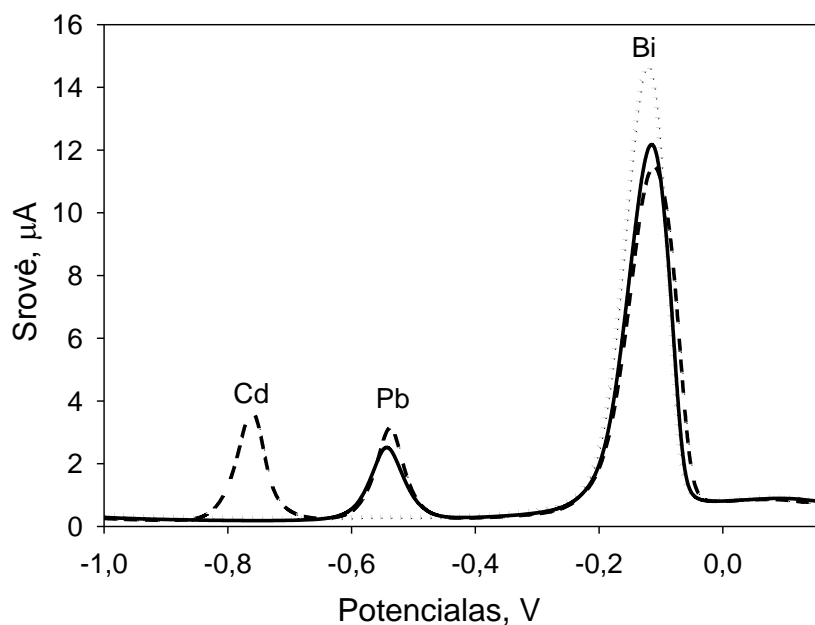
4.1.3. Bismuto plėvelės nusodinimas ultragarsinėje vonelėje

Bismuto plėvelės nusodinimas taip pat buvo atliktas ultragarsinėje vonelėje. Gauti duomenys buvo palyginti su gautais atliekant bismuto plėvelės nusodinimą anksčiau aprašytomis sąlygomis. Šiuo atveju bismuto plėvelės nusodinimas buvo atliekamas tokiomis pat sąlygomis kaip aprašyta metodinėje dalyje, tik vietoj magnetinio maišiklio tirpalo maišymui buvo naudojamas ultragarsas. Gauta voltamperogramos atliekant nusodinimą ultragarsinėje

vonelėje vaizduojamos 18 pav. Iš pradžių į tiriamąjį tirpalą buvo įdėta $500 \mu\text{g L}^{-1}$ Bi(III) koncentracija ir atliktas nusodinimas (taškinė linija). Atlikus bismuto plėvelės nusodinimą į tirpalą papildomai buvo įdėta $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ Pb(II) (išstinė linija) ir pakartotinai atliktas nusodinimas. Taip pat į tą patį tiriamąjį tirpalą buvo įdėta $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ Cd(II) (brūkšninė linija) ir dar kartą atliktas visų metalų jonų nusodinimas. Palyginimui, tokiais pat sąlygomis tik tirpalo maišymui naudojant magnetinį maišiklį buvo atliktas metalų jonų nusodinimas ir gautos voltamperogramos pateiktos 19 pav. Abiejuose paveikslėliuose Cd(II), Pb(II) ir Bi(III) oksidacinės smailės stebimos atitinkamai esant $-0,8 \text{ V}$, $-0,55 \text{ V}$ ir $-0,1 \text{ V}$ potencialui. Kaip matyti iš 18 ir 19 pav. pateiktų voltamperogramų, atliekant nusodinimą ultragarsinėje vonelėje, metalų oksidacinės smailės yra žymiai mažesnės negu lyginant su metalų nusodinimu naudojant magnetinį maišiklį. Taip pat 18 pav. vaizduojamos smailės nėra taisyklingosios ir kiek išsikraipiusios dėl trikdžių, kuriuos galėjo sukelti ultragarsinės vonelės veikimas. Atliekant nusodinimą ultragarsinėje vonelėje, įdėjus į tirpalą papildomai Cd(II) koncentracijos bismuto oksidacinė smailė gerokai sumažėja (brūkšninė linija, 18 pav.), ko nebuvo pastėta atliekant nusodinimą naudojant magnetinį maišiklį (brūkšninė linija, 19 pav.). Atliekant nusodinimą ultragarsinėje vonelėje gautus gerokai mažesnius srovės dydžius galima būti paaiškinti nepakankamu tirpalo maišymu ir lėtesne dalelių difuzija link elektrodo paviršiaus.



18 pav. KBV voltamperogramos. Bi plėvelės nusodinimas ultragarsinėje vonelėje kartu su Cd (brūkšninė linija), kartu su Pb (taškinė linija), kartu su Cd ir Pb (ištisinė linija). Sąlygos: mg L^{-1} Bi(III), 0,1 M KBr, 0,1 M acetatinis buferis (pH 4,5), $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ Cd, $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, $E_{\text{nus}} = -1,2 \text{ V}$, $t_{\text{nus}} = 120 \text{ s}$.

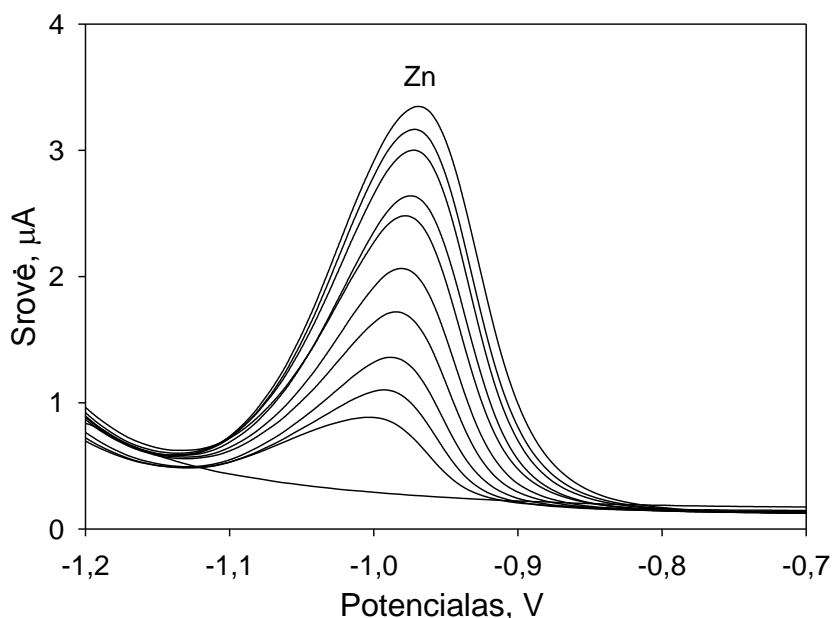


19 pav. KBV voltamperogramos. Bi plėvelės nusodinimas kartu su Cd (brūkšninė linija), kartu su Pb (taškinė linija), kartu su Cd ir Pb (ištisinė linija). Sąlygos: 2 mg L^{-1} Bi(III), 0,1 M KBr, 0,1 M acetatinis buferis (pH 4,5), $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ Cd, $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, $E_{\text{nus}} = -1,2 \text{ V}$, $t_{\text{nus}} = 120 \text{ s}$.

4.1.4. Sunkiųjų metalų kalibravimo kreivės

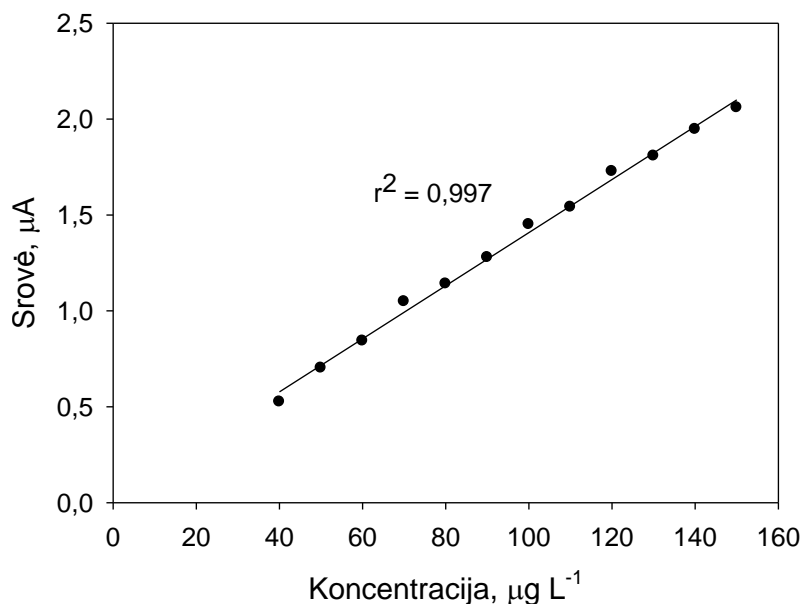
Eksperimentai buvo atliekami modeliniuose tirpaluose naudojant KBV metodą. Atlikti matavimai su kadmiu, cinku, švinu ir variu. Metalų nusodinimas atliktas 0,1 M acetatinio buferio terpėje (pH=4,5). Nustatomiems metalams sudarytos kalibravimo kreivės.

Cinko kalibravimo kreivė. Atlikus voltamperometrinius matavimus gauta cinko voltamperograma (20 pav.), kurioje matoma srovės priklausomybė nuo Zn(II) koncentracijos. Į tiriamąjį tirpalą buvo įdėta $40 \mu\text{g L}^{-1}$ Zn(II) ir užrašyta voltamperograma. Toliau analogiškai buvo pridėdama po $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Zn(II) ir užrašomos voltamperogramos, kol pasiekta $150 \mu\text{g L}^{-1}$ Zn(II) koncentracija tirpale. Bismuto smailė matosi ties $-0,1 \text{ V}$ potencialu. Cinko smailės stebimos, esant $-1,0 \text{ V}$ potencialui. Iš žemiau esančios voltamperogramos matosi, kad cinko smailių aukščiai nuolat didėja. Taigi didinant Zn(II) koncentraciją gautų smailių aukščiai atitinkamai didėja. Optimalus nusodinimo potencialas cinkui yra $-1,3 \text{ V}$.



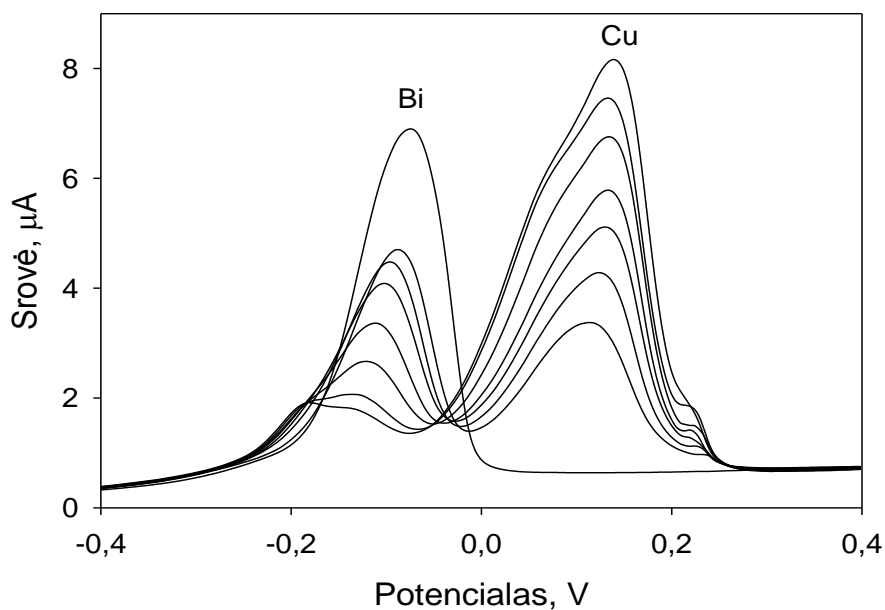
20 pav. KBV voltamperogramos. Srovės priklausomybė nuo cinko koncentracijos. Sąlygos: $500 \mu\text{g L}^{-1}$ Bi(III), $40\text{-}150 \mu\text{g L}^{-1}$ Zn(II), 0,1 M acetatinis buferis (pH=4,5), $E_{\text{nus}} = -1,3 \text{ V}$, $t_{\text{nus}} = 120 \text{ s}$, $t_{\text{pus}} = 15 \text{ s}$.

Iš gautos voltamperogramos duomenų sudaryta cinko kalibravimo kreivė (21 pav.). Stebima tiesinė srovės maksimalių verčių priklausomybė nuo cinko koncentracijos 40-150 $\mu\text{g L}^{-1}$ intervale. Atitinkamos srovių reikšmės siekia nuo 0,5 iki 2 μA .



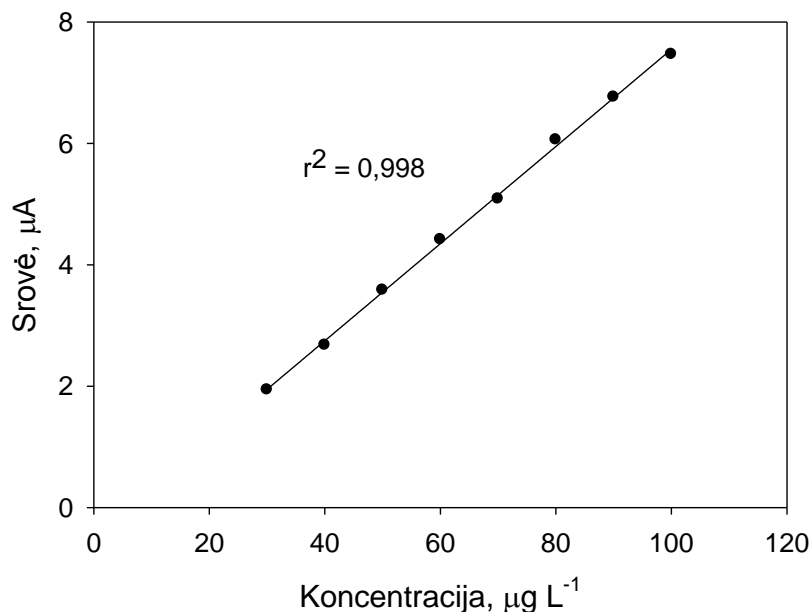
21 pav. Cinko kalibravimo kreivė . Srovės maksimalių verčių priklausomybė nuo Zn(II) koncentracijos. Sąlygos: 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ Bi(III), 40-150 $\mu\text{g L}^{-1}$ Zn(II), 0,1 M acetatinis buferis (pH=4,5), $E_{\text{nus}} = -1,3 \text{ V}$, $t_{\text{nus}} = 120 \text{ s}$, $t_{\text{pus}} = 15 \text{ s}$.

Vario kalibravimo kreivė. Vario voltamperogramos buvo užrašytos nuo 30 iki 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ koncentracijų intervale. Po kiekvieno matavimo vario koncentracija buvo didinama kas 10 $\mu\text{g L}^{-1}$. Bismuto smailė matosi esant -0,1 V potencialui. Vario smailės fiksuojamos esant +0,1 V potencialui. Dėl ribotos bismuto teigiamos darbinės srities, vario nustatymas yra problematiškas, kadangi bismuto ir vario smailės yra arti viena kitos ir gali persidengti. Tai gali įtakoti smailių aukščius ir jų formą. Tačiau kaip matome iš 22 pav. vario smailės gerai atsiskiria nuo bismuto ir aiškiai matosi vario smailė. Voltamperograma atspindi vario koncentracijos kitimą. Didinant vario koncentraciją tirpale, smailių aukštis didėja.



22 pav. KBV voltamperogramos. Srovės priklausomybė nuo vario koncentracijos. Sąlygos: $500 \mu\text{g L}^{-1}$ Bi(III), $30\text{-}100 \mu\text{g/L}$ Cu(II), $E_{\text{nus}} = -1,2 \text{ V}$, $t_{\text{nus}} = 120 \text{ s}$, $t_{\text{pus}} = 15 \text{ s}$.

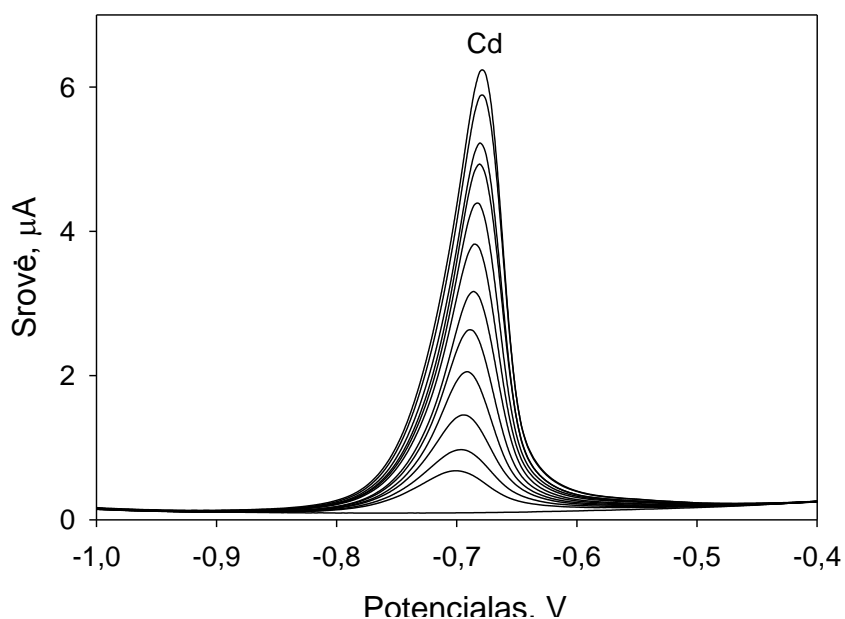
Apdorojus gautus duomenis gaunama tiesinė srovės maksimumų priklausomybė nuo vario koncentracijos. Didinant vario koncentraciją, srovės atitinkamai didėja. Tiesinė srovės priklausomybė nuo vario koncentracijos stebima $30\text{-}100 \mu\text{g L}^{-1}$ intervale (23 pav.). Srovių reikšmės siekia nuo 2 iki beveik $8 \mu\text{A}$.



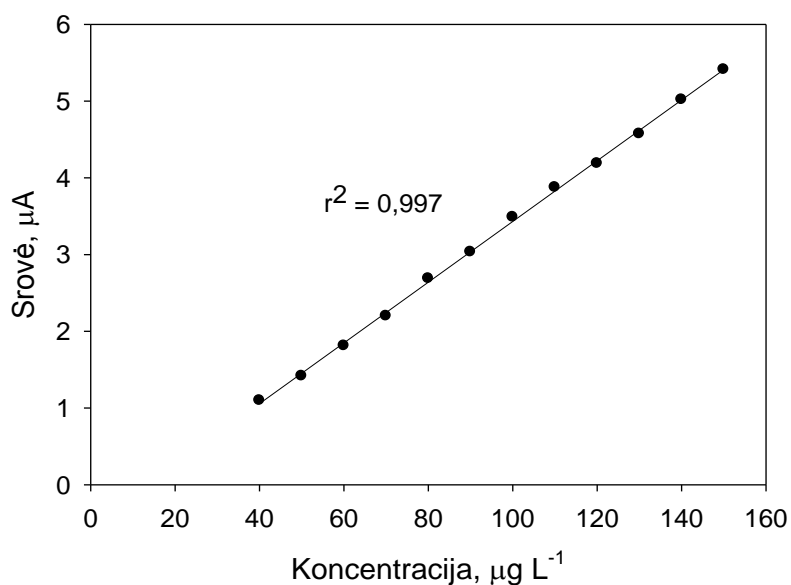
23 pav. Vario kalibravimo kreivė. Srovės maksimalių verčių priklausomybė nuo Cu(II) koncentracijos. Sąlygos: $500 \mu\text{g L}^{-1}$ Bi(III), $40\text{-}150 \mu\text{g L}^{-1}$ Zn(II), $0,1 \text{ M}$ acetatinis buferis ($\text{pH}=4,5$), $E_{\text{nus}} = -1,2 \text{ V}$, $t_{\text{nus}} = 120 \text{ s}$, $t_{\text{pus}} = 15 \text{ s}$.

Kadmio kalibravimo kreivė. Kadmio kalibravimo voltamperograma buvo užrašyta $40\text{-}150 \mu\text{g L}^{-1}$ intervale. Kadmio koncentracija tirpale buvo didinama kas $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Gautoje voltamperogramoje stebimos dvi smailės. Bismuto smailė stebima esant $-0,1 \text{ V}$ potencialui, o kadmio smailė matoma esant $-0,7 \text{ V}$ potencialui. Smailės aukštis tiesiogiai susijęs su kadmio koncentracija. Iš 24 pav. matosi aiškios ir simetriškos kadmio smailės. Todėl nesunku įvertinti smailių aukščius. Kadmio smailių didėjimą lemia kadmio koncentracijos didinimas tirpale. Kadmio nusodinimas atliktas, esant $-1,2 \text{ V}$ potencialui. Kaupimas buvo vykdomas 120 s .

25 pav. pavaizduota kadmio kalibravimo kreivė. Stebima srovės maksimumų priklausomybė nuo kadmio koncentracijos. Iš grafinės priklausomybės matosi tiesinis srovės kitimas nuo kadmio koncentracijos $40 - 150 \mu\text{g L}^{-1}$ intervale.

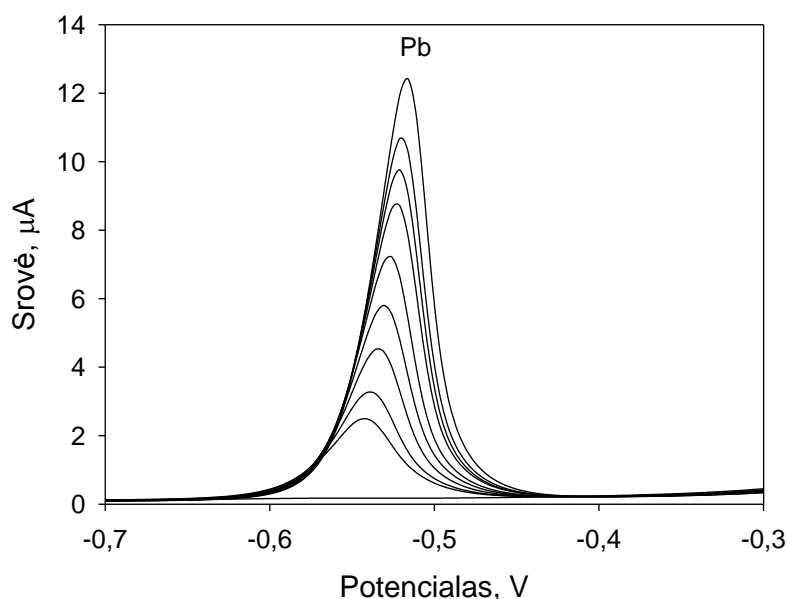


24 pav. KBV voltamperogramos. Srovės priklausomybė nuo Cd(II) koncentracijos. Sąlygos: $500 \mu\text{g L}^{-1}$ Bi(III), $40\text{-}150 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II), $0,1 \text{ M}$ acetatinis buferis ($\text{pH} = 4,5$), $E_{\text{nus}} = -1,2 \text{ V}$, $t_{\text{nus}} = 120 \text{ s}$, $t_{\text{pus}} = 15 \text{ s}$.



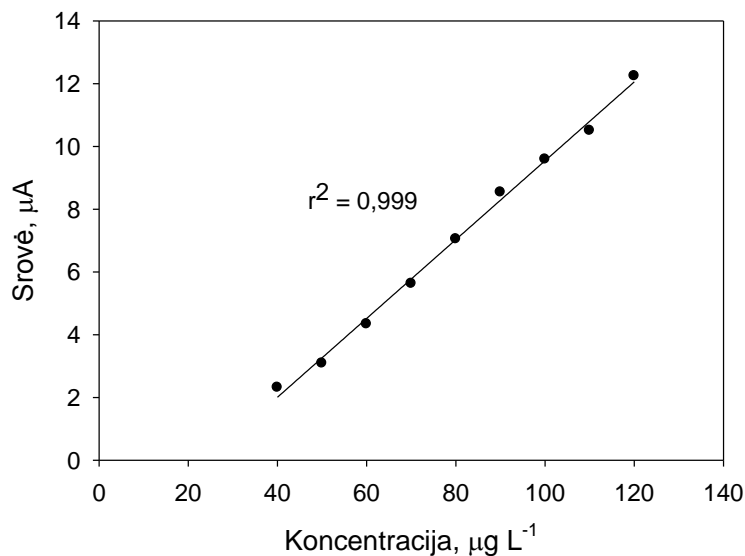
25 pav. Kadmio kalibravimo kreivė. Srovės maksimalių verčių priklausomybė nuo Cd(II) koncentracijos. Sąlygos: $500 \mu\text{g L}^{-1}$ Bi(III), $40\text{-}150 \mu\text{g L}^{-1}$ Zn(II), $0,1 \text{ M}$ acetatinis buferis ($\text{pH}=4,5$), $E_{\text{nus}} = -1,2 \text{ V}$, $t_{\text{nus}} = 120 \text{ s}$, $t_{\text{pus}} = 15 \text{ s}$.

Švino kalibravimo kreivė. Gautoje voltamperogramoje stebima švino ir bismuto smailės. Švino smailės išsidėsčiusios -0,6 - -0,4 V potencialo intervale. Bismuto smailės matomos -0,2 – 0,0 V potencialo ribose. Voltamperograma užrašyta 40-120 $\mu\text{g L}^{-1}$ koncentracijos ribose. Atitinkamos srovių reikšmės siekia nuo 2,2 iki 12,1 μA . Švino koncentracija buvo didinama kiekvieną kartą pridedant po 10 $\mu\text{g L}^{-1}$. Iš grafinės priklausomybės matosi, kad didinant švino koncentraciją, švino smailių aukštis didėja. Švino nustatymas atliktas esant tokioms pat sąlygoms kaip ir atliekant kadmio nustatymą.



26 pav. KBV voltamperogramos. Srovės priklausomybė nuo švino koncentracijos. Sąlygos: 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ Bi(III), 40-120 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II), 0,1 M acetatinis buferis (pH = 4,5), $E_{\text{nus}} = -1,2 \text{ V}$, $t_{\text{nus}} = 120 \text{ s}$, $t_{\text{pus}} = 15 \text{ s}$.

27 pav. pavaizduota švino kalibravimo kreivė. Stebimas tiesinis srovės kitimas nuo švino koncentracijos 40-120 $\mu\text{g L}^{-1}$ intervale. Gauta kalibravimo kreivė nesutampa su koordinatinių pradžia, todėl galima daryti išvadą, kad mažesnėms švino koncentracijoms (iki 50 $\mu\text{g L}^{-1}$) reiktų atskiros kalibravimo kreivės.



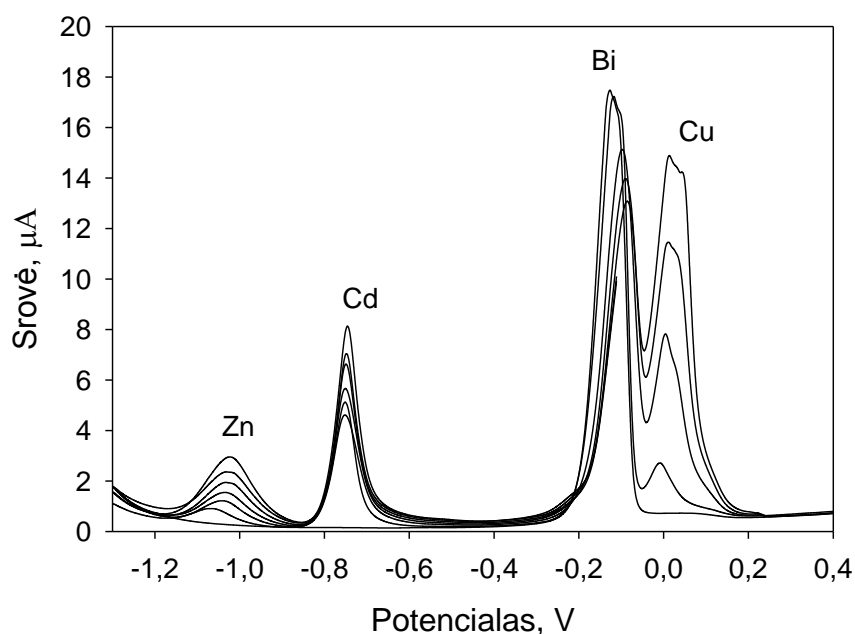
27 pav. Švino kalibravimo kreivė. Srovės maksimalių verčių priklausomybė nuo Pb(II) koncentracijos. Sąlygos: $500 \mu\text{g L}^{-1}$ Bi(III), $40\text{-}120 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II), $0,1 \text{ M}$ acetatinis buferis ($\text{pH} = 4,5$), $E_{\text{nus}} = -1,2 \text{ V}$, $t_{\text{nus}} = 120 \text{ s}$, $t_{\text{pus}} = 15 \text{ s}$.

4.1.5. BiPE taikymas sunkiųjų metalų koncentracijos nustatymui

BiPE buvo išbandytas analizuojant sunkiuosius metalus pramoninio vandens mėginiuose. Pramoninio vandens mėginiai buvo užteršti cinko, kadmio ir vario jonais. Bismuto plėvelės formavimas atliktas tokiomis pat sąlygomis, kaip ir anksčiau aprašytuose eksperimentuose. Po to pridėta $20 \mu\text{L}^{-1}$ pramoninio vandens mėginio. Metalų nusodinimas atliktas, esant $-1,3 \text{ V}$ kaupimo potencialui. Kaupimo procesas buvo vykdomas 120 s . Priedo metodu nustatytos sunkiųjų metalų koncentracijos mėginiuose. Atliekant koncentracijų nustatymą priedo metodu, į nustatomąjį tirpalą buvo pridedama po $30 \mu\text{g L}^{-1}$ nustatinėjamų metalų. Gautos tiesinės srovės priklausomybės nuo nustatomųjų metalų koncentracijos.

28 pav. pavaizduota voltamperograma, kurioje vaizduojami bismuto, vario, cinko ir kadmio analiziniai signalai. Visų metalų smailės yra aiškiai ir ryškiai matomos. Cinko smailės stebimos, esant $-1,2 \text{ V}$ potencialui, kadmio prie $-0,75 \text{ V}$ ir vario ties $0,01 \text{ V}$. Žemiausias analizinis signalas atitinka nustatomųjų metalų koncentracijas. Toliau didinant nustatomųjų metalų

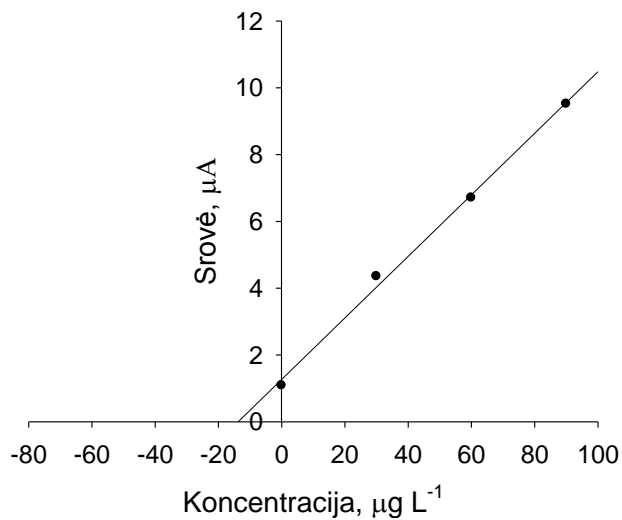
koncentracijas kas $30 \mu\text{g L}^{-1}$ analizinių signalų reikšmės atitinkamai didėja, kaip ir matome iš pateiktos voltamperogramos (28 pav.).



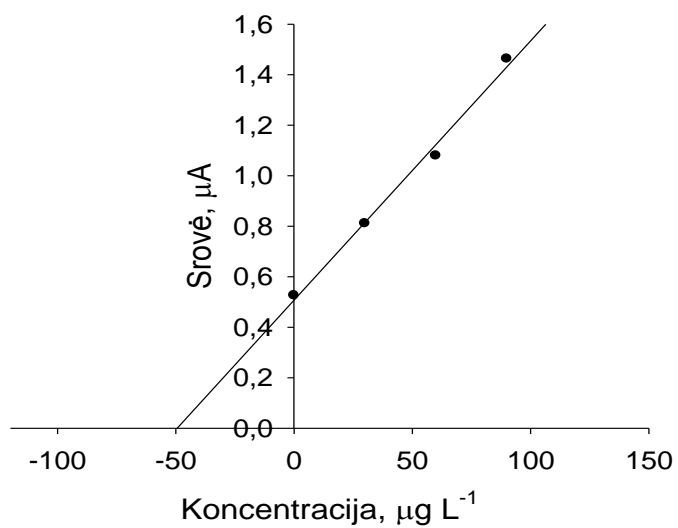
28 pav. KBV voltamperogramos. Srovės priklausomybė nuo metalų koncentracijos. Sąlygos: $500 \mu\text{g L}^{-1}$ Bi(III), $E_{\text{nus}} = -1,2 \text{ V}$, $t_{\text{nus}} = 120 \text{ s}$, $t_{\text{pus}} = 15 \text{ s}$, $0,1 \text{ M}$ acetatinis buferis ($\text{pH} = 4,5$).

Standartinių priedų metodu nustatyta Cu, Cd ir Zn koncentracijos bandinyje. 29 pav. pavaizduota tiesinė srovės priklausomybė nuo vario koncentracijos, kuri gauta atlikus matavimus su pridėtinėmis vario koncentracijomis. Taškas esantis ant nulio ordinačių ašyje atitinka nežinomą vario koncentraciją. Kiti taškai yra pridėtinės, žinomos vario koncentracijos. Vario koncentracija buvo didinama kas $30 \mu\text{g L}^{-1}$. Nustatyta nežinoma vario koncentracija bandinyje – $13,54 \mu\text{g L}^{-1}$. Kadangi tirpalas buvo garinamas siekiant sukcentruoti metalų jonus gauta vario koncentracija pradiniame vandens mėginyje – $6,77 \mu\text{g L}^{-1}$. Zn ir Cd koncentracijos nustatytos tokiomis pačiomis sąlygomis. 30 pav. stebima tiesinė srovės priklausomybė nuo cinko koncentracijos. Nustatyta cinko koncentracija tiriamajame mėginyje – $49,22 \mu\text{g L}^{-1}$. Įvertinus praskiedimą gauta cinko koncentracija pradiniame mėginyje –

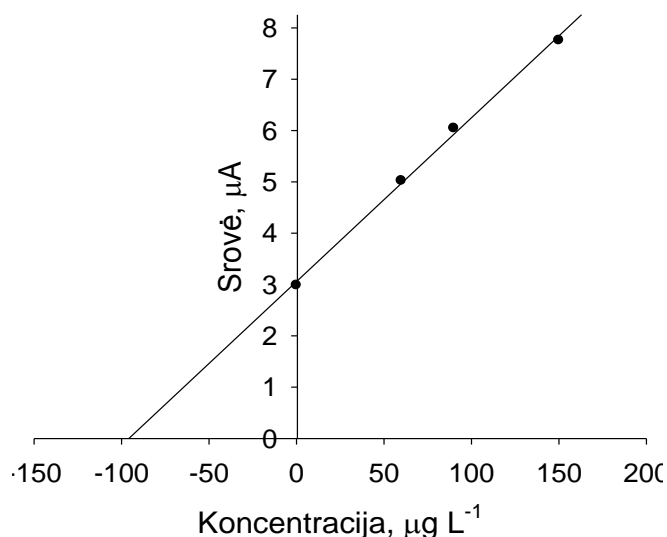
24,61 $\mu\text{g L}^{-1}$. Nustatyta kadmio koncentracija tiriamajame ir pradiniame mėginyje atitinkamai lygi 94,40 $\mu\text{g L}^{-1}$ ir 47,20 $\mu\text{g L}^{-1}$ (31 pav.).



29 pav. Srovės priklausomybė nuo vario koncentracijos.



30 pav. Srovės priklausomybė nuo cinko koncentracijos.



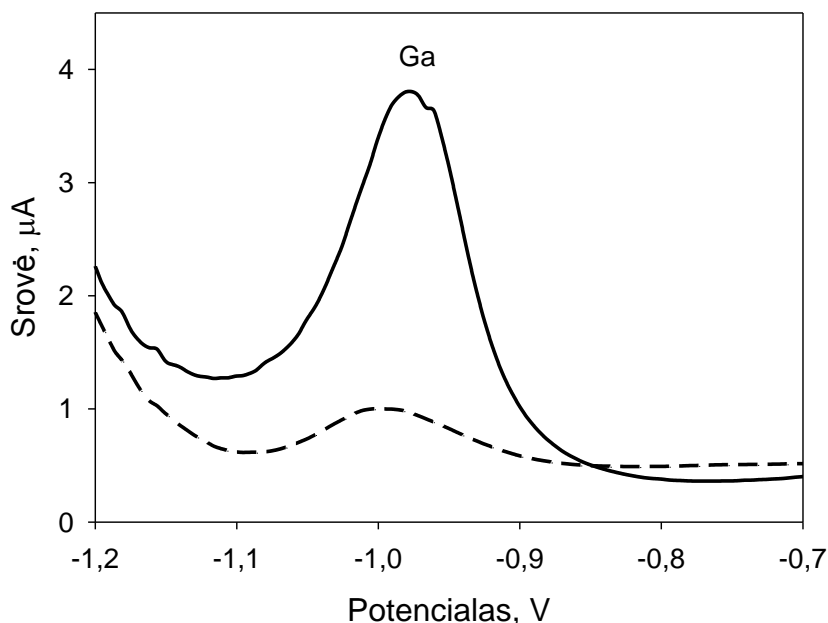
31 pav. Srovės priklausomybė nuo kadmio koncentracijos.

4.2. Sunkiųjų metalų tyrimai naudojant galio plėvelės elektrodą

4.2.1. Galio plėvelės nusodinimas ir optimizavimas

Galio plėvelės nusodinimas buvo atliktas ant stikliškosios anglies elektrodo substrato 0,1 M acetatiniame buferyje (pH= 4,5). Galio plėvelės nusodinimo ir stikliškosios anglies elektrodo paruošimo metodikos pateiktos metodinėje dalyje. Iš pradžių plėvelė buvo nusodinta kambario temperatūroje. Vėliau naudojant termostatą tokiomis pat sąlygomis plėvelės nusodinimas buvo atliktas 40° C temperatūroje. Temperatūra buvo pasirinkta tokia, kuri gerokai viršytų galio lydymosi temperatūrą ($T_{\text{lyd}}= 29,9 \text{ C}$). Voltamperogramos vaizduojančios Ga(III) jonų koncentracijos priklausomybę nuo srovės pateiktos 32 pav. Brūkšninė linija pateiktame paveikslėlyje vaizduoja voltamperogramą gautą atlikus Ga(III) jonų nusodinimą kambario temperatūroje, o ištisinė linija voltamperogramą gautą 40° C temperatūroje. Abi voltamperogramos buvo gautos atliekant nusodinimą 120 s esant -1,7 V kaupimo potencialui. Kaip matyti iš pateiktų voltamperogramų Ga(III) oksidacinė smailė stebima ties -1,0 V potencialu. Abiem atvejais buvo gautas pastebimas Ga(III) analizinis signalas, tačiau atliekant galio nusodinimą 40° C temperatūroje Ga(III) oksidacinės smailės aukštis buvo žymiai didesnis ir aiškesnis, rodantis

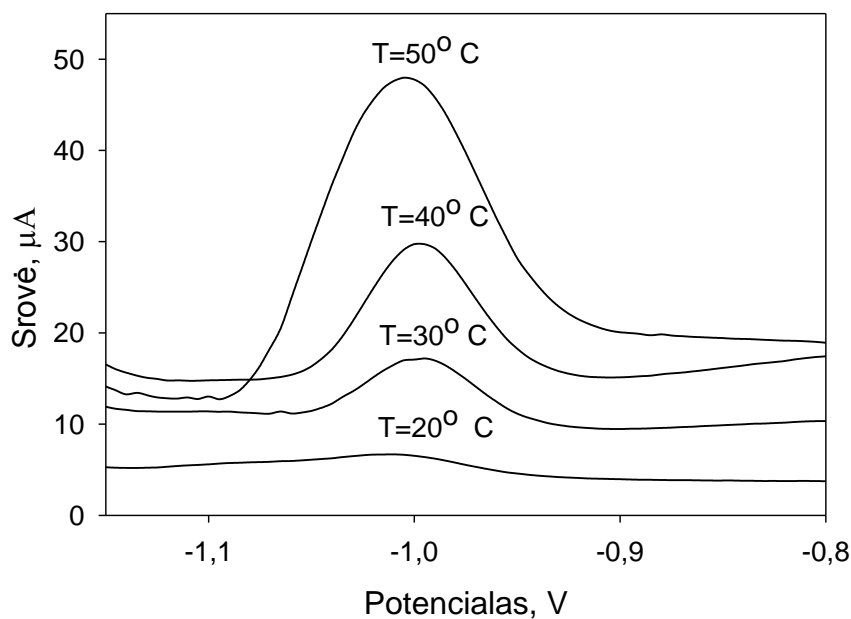
efektyvesnį Ga(III) jonų nusodinimą ant stikliškosios anglies substrato. Remiantis gautais rezultatais tolimesni tyrimai buvo vykdomi 40° C temperatūroje.



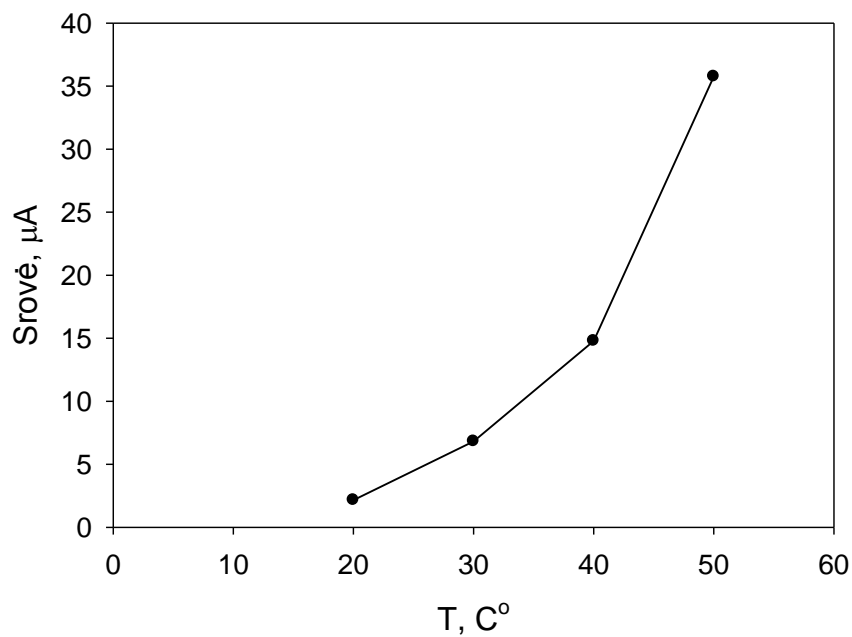
32 pav. KBV voltamperogramos. Galio plėvelės nusodinimas 20° C temperatūroje (brūkšninė linija), 40° C temperatūroje (ištisinė linija). Sąlygos: 1 mg L⁻¹ Ga(III), 0,1 M acetatinis buferis (pH=4,5), E_{nus}= -1,7 V, t_{nus}= 120 s.

Taip pat buvo atlikti detalesni galio plėvelės nusodinimo tyrimai skirtingose temperatūrose esant tokiomis pat sąlygomis. Tuo tikslu Ga(III) plėvelės nusodinimas buvo atliekamas 20 – 50° C temperatūros intervale, didinant temperatūrą kas 10° C laipsnių. Gautos voltamperogramos vaizduojančios Ga(III) plėvelės nusodinimą skirtingose temperatūrose pateiktos 33 pav. Pateiktame paveikslėlyje stebimas eksponentiškas Ga(III) oksidacinės smailės augimas didinant temperatūrą. Srovės priklausomybė nuo temperatūros pavaizduota 34 pav. Tačiau pasiekus 50° C temperatūrą Ga(III) oksidacinės smailės atsikartojamumas pradėjo blogėti ir kiekvieną kartą atliekant nusodinimą smailės aukštis pakisdavo. Tai greičiausiai gali būti susiję su vandenilio dujų skyrimosi procesų padidėjimu aukštesnėje temperatūroje. Šiais tyrimais buvo dar kartą patvirtinta, kad optimali temperatūra Ga(III)

plėvelės nusodinimui yra 40° C, kuri ir buvo naudojama tolimesniuose tyrimuose.



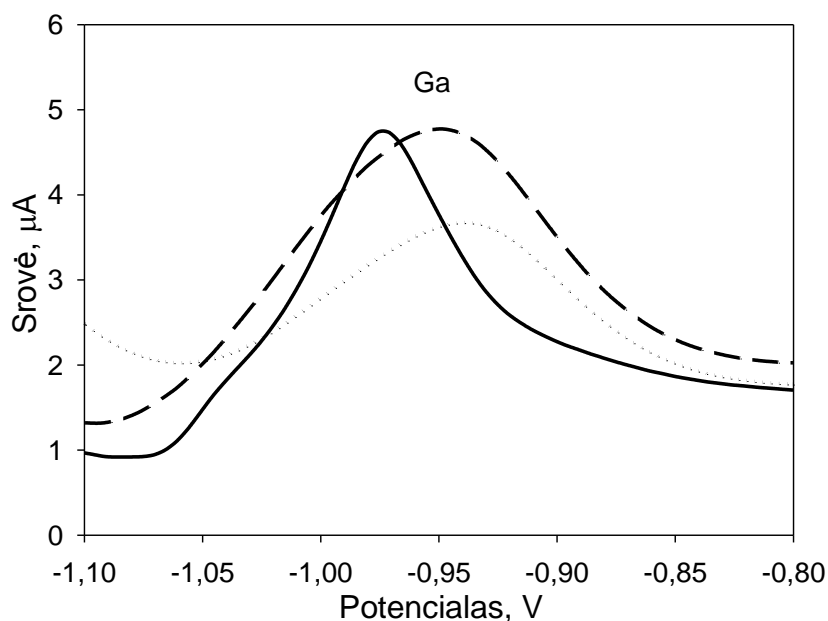
33 pav. KBV voltamperogramos. Srovės priklausomybė nuo temperatūros. Sąlygos: 1 mg L⁻¹ Ga(III), 0,1 M acetatinis buferis (pH=4,5), E_{nus}= -1,7 V, t_{nus}= 120 s.



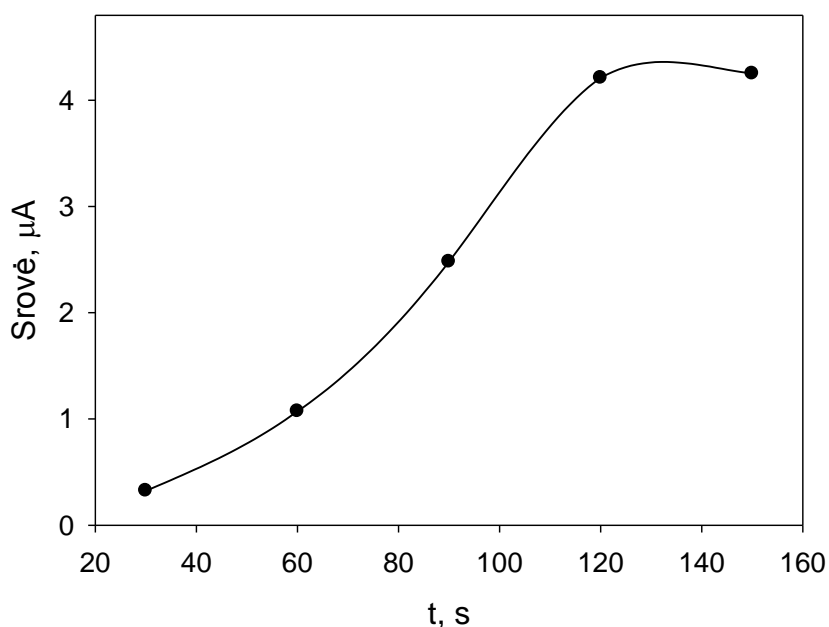
34 pav. Srovės priklausomybė nuo temperatūros. Sąlygos: 1 mg L⁻¹ Ga(III), 0,1 M acetatinis buferis (pH=4,5), E_{nus}= -1,7 V, t_{nus}= 120 s.

Nustačius optimalią temperatūrą Ga(III) plėvelės nusodinimui buvo atlikti tyrimai su skirtingomis Ga(III) koncentracijomis. Esant tokiomis pat eksperimento sąlygoms kaip ir anksčiau aprašytuose tyrimuose buvo atliktas 0,5 mg L⁻¹, 1 mg L⁻¹ ir 2 mg L⁻¹ Ga(III) koncentracijos nusodinimas. Gauti rezultatai pateikti 35 pav. Visais atvejais gautas aiškus ir pastebimas Ga(III) oksidacinės smailės signalas. Atliekant 0,5 mg L⁻¹ (taškinė linija) ir 2 mg L⁻¹ (brūkšninė linija) Ga(III) koncentracijos nusodinimą gautos smailės yra šiek tiek pasislinkusios teigiamesnių potencialo verčių link negu atlikus nusodinimą esant 1 mg L⁻¹ Ga(III) koncentracijai (ištisinė linija). Taip pat atliekant nusodinimą esant 0,5 mg L⁻¹ ir 2 mg L⁻¹ Ga(III) koncentracijai gautos oksidacinės smailės yra gana plačios lyginant su smaile gauta atliekant nusodinimą esant 1 mg L⁻¹ Ga(III) koncentracijai. Tai yra labai svarbu, kadangi galio oksidacinė smailė yra ties -1,0 V potencialu, kas labai apriboja galio plėvelės elektrodo darbinio potencialo intervalą ir norint pritaikyti galio plėvelės elektrodą kitų metalų koncentracijos nustatymui reikia parinkti sąlygas, kad tikimybė persikloti greta esančioms smailėms būtų kuo mažesnė. Todėl dėl simetriškos ir taisyklingos formos gautos oksidacinės smailės tolimesniems tyrimams buvo pasirinkta būtent 1 mg L⁻¹ Ga(III) koncentracija.

Taip pat buvo ištirta nusodinimo laiko ir kaupimo potencialo įtaka Ga(III) plėvelės nusodinimui. Atliekant nusodinimo laiko optimizavimą Ga(III) plėvelė buvo nusodinama 30 – 150 s intervale, ilginant nusodinimą laiką kas 30 s. Gauta srovės priklausomybė nuo laiko pateikta 36 pav. Pateiktame paveikslėlyje stebimas srovės didėjimas ilginant nusodinimo laiką, tačiau pasiekus 120 s srovė nustoja didėti ir toliau nebekinta. Remiantis gautais tyrimų rezultatais buvo pasirinkta 120 s nusodinimo laikas, kadangi esant tokiam nusodinimo laikui buvo gautas didžiausias srovės atsakas, o ilginti analizės trukmę nebuvo prasmės.

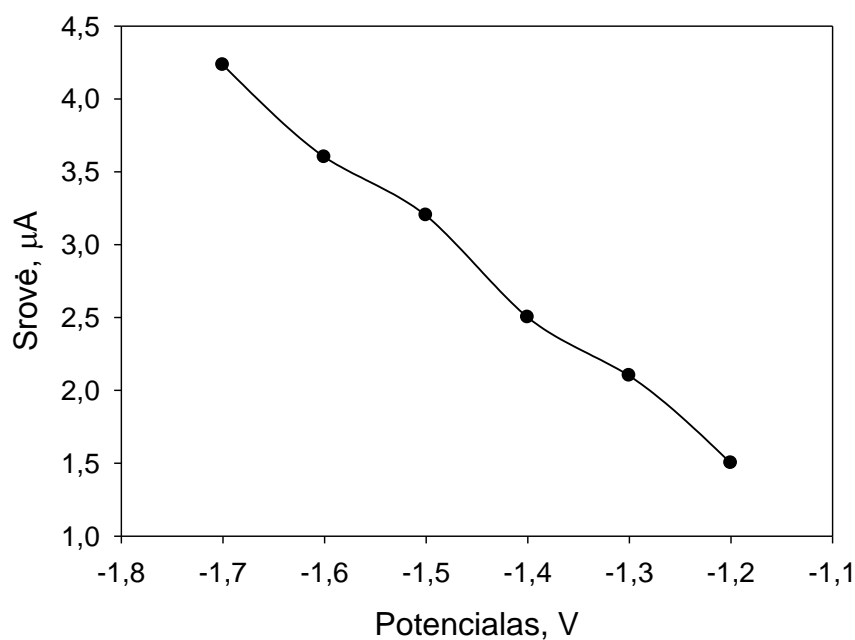


35 pav. KBV voltamperogramos. Srovės priklausomybė nuo Ga(III) koncentracijos. $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ Ga(III) (taškinė linija), 1 mg L^{-1} Ga(III) (ištisinė linija), 2 mg L^{-1} Ga(III) (brūkšninė linija). Sąlygos: $0,1 \text{ M}$ acetatinis buferis ($\text{pH}=4,5$), $E_{\text{nus}} = -1,7 \text{ V}$, $t_{\text{nus}} = 120 \text{ s}$, $T = 40^\circ \text{ C}$.



36 pav. Srovės priklausomybė nuo nusodinimo laiko. Sąlygos: 1 mg L^{-1} Ga(III), $0,1 \text{ M}$ acetatinis buferis ($\text{pH}=4,5$), $E_{\text{nus}} = -1,7 \text{ V}$, $t_{\text{nus}} = 120 \text{ s}$, $T = 40^\circ \text{ C}$.

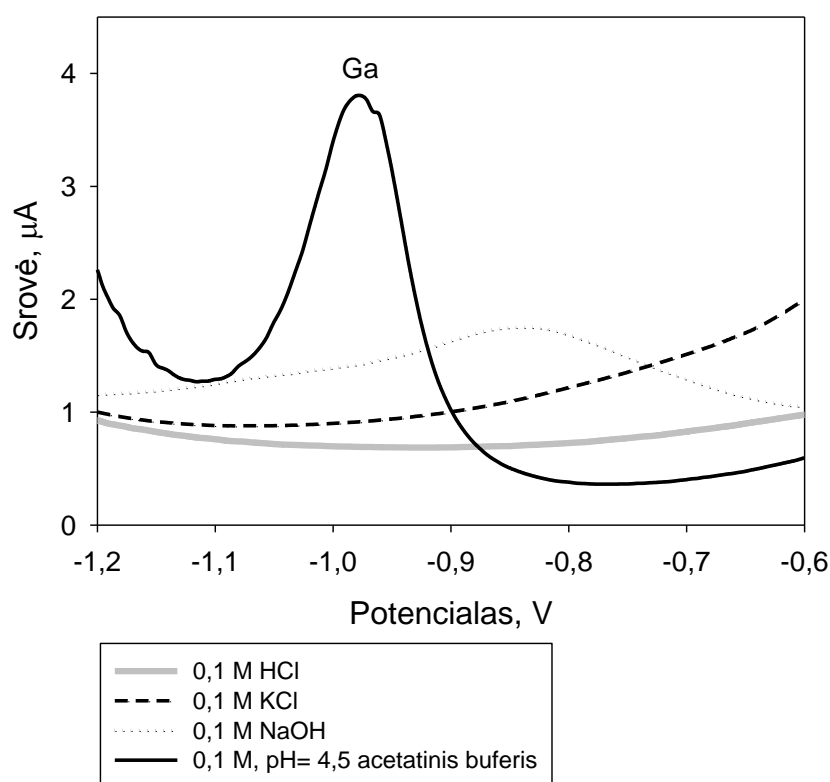
Vėliau buvo atliktas Ga(III) plėvelės kaupimo potencialo optimizavimas. Ga(III) plėvelės nusodinimas buvo atliekamas $-1,2 - (-1,7 \text{ V})$ potencialo intervale. Nusodinimo potencialas buvo keičiamas kas $0,1 \text{ V}$. Gauta tiesinė srovės priklausomybė nuo kaupimo potencialo pateikta 37 pav. Grafike stebima tiesinis srovės didėjimas keičiant Ga(III) plėvelės nusodinimo potencialą. Nors pateikta kreivė auga eksponentiškai ir neužlinksta, vis dėl to dėl vandenilio dujų skyrimosi procesų plėvelės nusodinimas nebuvo atliekamas prie dar neigiamesnio potencialo negu $-1,7 \text{ V}$ ir tolimesniems tyrimams buvo pasirinktas $-1,7 \text{ V}$ kaupimo potencialas. Kadangi esant didesniai negu $-1,7 \text{ V}$ potencialui analizinio signalo atsikartojamumas labai pablogėja dėl celėje besiskiriančių vandenilių dujų.



37 pav. Srovės priklausomybė nuo nusodinimo potencialo. Sąlygos: 1 mg L^{-1} Ga(III), $0,1 \text{ M}$ acetatinis buferis ($\text{pH}=4,5$), $E_{\text{nus}} = -1,7 \text{ V}$, $t_{\text{nus}} = 120 \text{ s}$, $T = 40^\circ \text{ C}$.

Galio(III) plėvelės nusodinimas buvo atliktas naudojant skirtingus elektrolito tirpalus. Gauti rezultatai buvo palyginti su Ga(III) plėvelės nusodinimu $0,1 \text{ M}$ acetatiniame buferyje ir pateikti 38 pav. Atlikus Ga(III)

plėvelės nusodinimą 0,1 M HCl, 0,1 M KCl ir 0,1 M NaOH tirpaluose, geresnių rezultatų gauti nepavyko. Kaip matyti iš pateiktų voltamperogramų tik 0,1 M acetatiniame buferyje (ištininė linija) yra aiškiai matoma Ga(III) oksidacinė smailė. Tuo tarpu kituose naudotuose tirpaluose stebimos smailės yra neaiškios arba jų iš viso nėra ir sunkiai identifikuojamos. Dėl to 0,1 M acetatinis buferis buvo pasirinktas ir tolimesniems tyrimams.

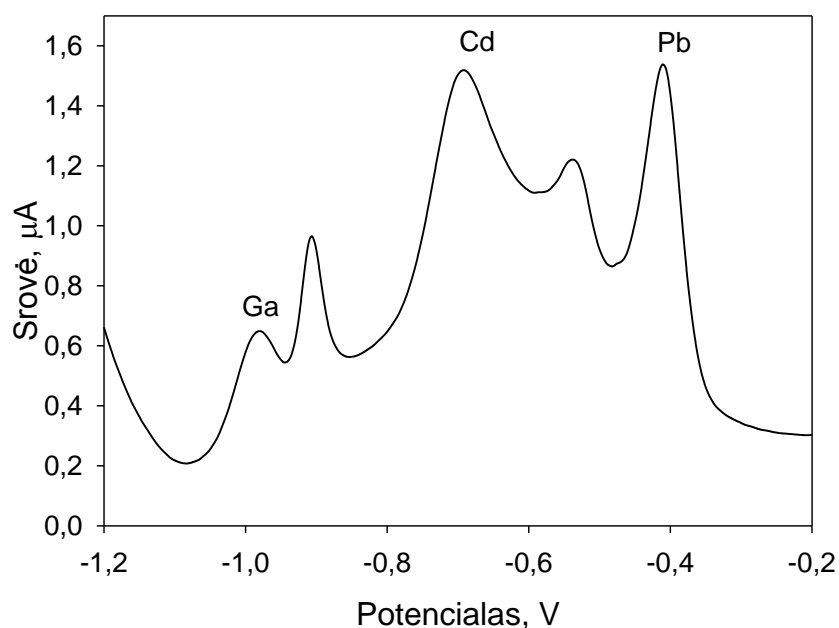


38 pav. Kvadratinės bangos voltamperogramos. Srovės priklausomybė nuo Ga(III) koncentracijos. Sąlygos: $1 \text{ mg L}^{-1} \text{ Ga(III)}$, $E_{\text{nus}} = -1,7 \text{ V}$, $t_{\text{nus}} = 120 \text{ s}$, $T = 40^\circ \text{ C}$.

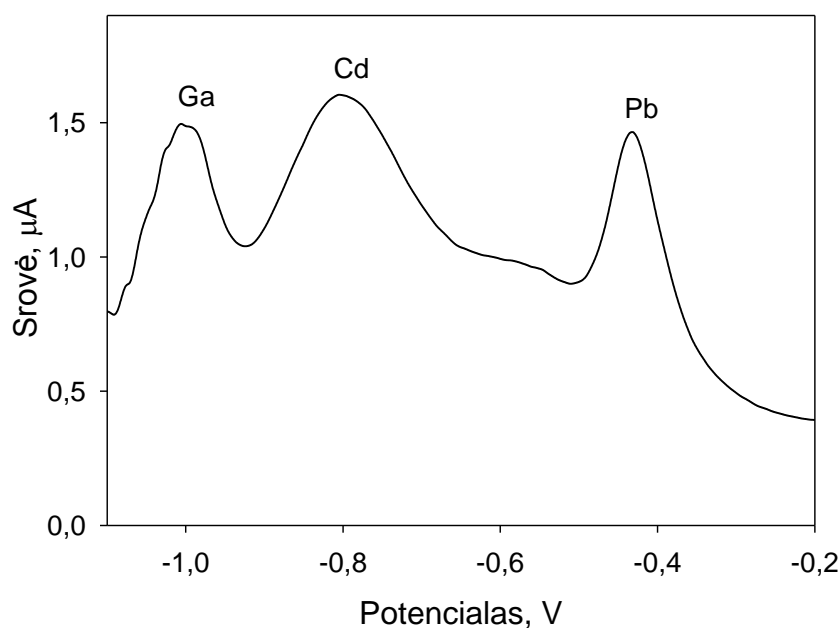
4.2.2. Ga(III) įtaka kitų metalų jonų nusodinimui

Optimizavus Ga(III) plėvelės nusodinimą buvo atlikti galio jonų įtakos tyrimai kitų metalų jonų nusodinimui. Buvo tiriama galio jonų įtaka Pb(II) ir Cd(II) koncentracijos nusodinimui. Buvo atliktas Ga(III), Pb(II) ir Cd(II) koncentracijos nusodinimas *in situ* būdu 20° C ir 40° C temperatūroje. Gautos

voltamperogramos pavaizduotos 39 ir 40 pav. 39 pav. vaizduojama voltamperograma gauta atliekant nusodinimą 20° C temperatūroje, o 40 pav. pateikta voltamperograma gauta 40° C temperatūroje. Geresni rezultatai buvo gauti atliekant metalų jonų nusodinimą 40° C temperatūroje, kadangi gautos aiškios Ga(III), Cd(II) ir Pb(II) oksidacinė smailės atitinkamai išsidėsčiusios ties -1,0 V, -0,8 V ir -0,42 V potencialo vertėmis. Gautos smailės yra puikiai atsiskyrusios ir aiškiai identifikuojamos. Tuo tarpu 39 pav. pateiktoje voltamperogramoje atliekant nusodinimą 20° C temperatūroje matoma daugiau neidentifikuotų ir neaiškios kilmės smailių negu buvo tikimasi. Viena neaiškios kilmės oksidacinė smailė stebima tarp Cd(II) ir Pb(II) oksidacinių smailių (-0,6 – (-0,5) V potencialo intervale), kita atsiradusi šalia Ga(III) oksidacinės smailės ties -0,9 V potencialo verte. Šie tyrimai dar kartą patvirtino, kad geresnis metalų oksidacinių smailių atskyrimas ir identifikavimas pasiekiamas atliekant metalų koncentracijos nusodinimą 40° C temperatūroje.



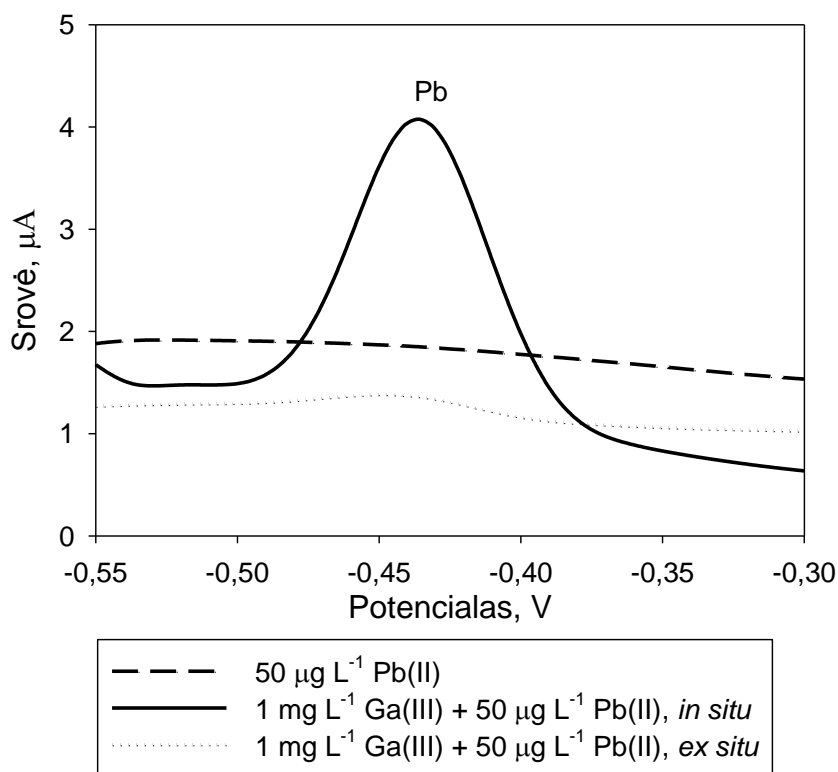
39 pav. KBV voltamperograma. Srovės priklausomybė nuo metalų jonų koncentracijos 20° C temperatūroje. Sąlygos: 1 mg L⁻¹Ga(III), 0,05 mg L⁻¹ Cd(II), 0,05 mg L⁻¹ Pb(II), 0,1 M acetatinis buferis (pH=4,5), E_{nus}= -1,7 V, t_{nus}= 120 s.



40 pav. KBV voltamperograma. Srovės priklausomybė nuo metalų jonų koncentracijos 40⁰C temperatūroje. Sąlygos: 1 mg L⁻¹Ga(III), 0,05 mg L⁻¹ Cd(II), 0,05 mg L⁻¹ Pb(II), 0,1 M acetatinis buferis (pH=4,5), E_{nus}= -1,7 V, t_{nus}= 120 s.

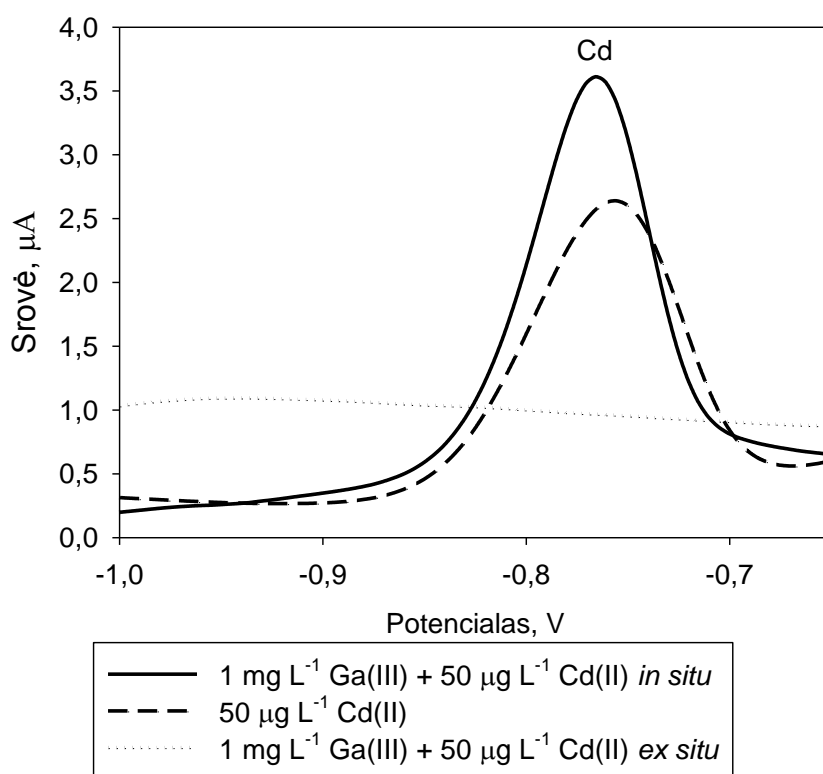
Taip pat buvo atlikti Ga(III) jonų įtakos tyrimai atskirai Cd(II) ir Pb(II) koncentracijos nusodinimui. Galio jonų įtakos tyrimas Pb(II) nusodinimui buvo atliekamas *in situ* ir *ex situ* būdu. Ga(III) jonų įtakos tyrimai kitų metalų jonų nusodinimui buvo atliekami esant -1,5 V potencialui. Taip buvo siekiama išvengti nepageidaujamo vandenilio dujų skyrimosi, esant gana neigiamam metalų jonų kaupimo potencialui. Gautos voltamperogramos pateiktos 41 pav. Iš pradžių buvo atliekamas Pb(II) nusodinimas acetatiniame buferyje be papildomo Ga(III) koncentracijos pridėjimo (brūkšninė linija). Po to atliktas Ga(III) ir Pb(II) jonų nusodinimas *in situ* būdu, kada abiejų metalų jonai nusodinami iškarto tame pačiame tirpale (ištisinė linija). Ir galiausiai atliktas Ga(III) ir Pb(II) koncentracijos nusodinimas *ex situ* būdu, kada iš pradžių atskirame tirpale ant SAE buvo nusodinta Ga(III) plėvelė ir įmerkus gautą elektrodą į kitą tirpalą, atliktas Pb(II) jonų nusodinimas (taškinė linija). Kaip matome iš pateiktų voltamperogramų tik atliekant nusodinimą *in situ* būdu

pavyko užfiksuoti ir identifikuoti Pb(II) oksidacinę smaile, kuri stebima esant -0,44 V potencialo vertei (ištininė linija). Tai leidžia spręsti apie teigiamą galio jonų įtaką Pb(II) nusodinimui ir gali būti aiškinama intermetalinių junginių susidarymu tarp galio ir švino. Kadangi galis kaip ir bismutas yra linkęs sudaryti intermetalinius junginius su kitais metalais. Tuo tarpu kitais atvejais žymių pakitimų nepastebėta atliekant Pb(II) jonų nusodinimą. Nusodinant vien tik tai Pb(II) (brūkšninė linija) gautoje voltamperogramoje jokių smailių neužfiksuota. O atliekant Pb(II) nusodinimą *ex situ* būdu (taškinė linija) stebimas labai mažas srovės padidėjimas -0,5 – (-0,4) V potencialo intervale, kuris sunkiai leidžia prognozuoti efektyvų Pb(II) jonų nusodinimą.



41 pav. KBV voltamperogramos. Srovės priklausomybė nuo metalų jonų koncentracijos. Sąlygos: 1 mg L^{-1} Ga(III), 0,05 mg L^{-1} Pb(II), 0,1 M acetatinis buferis (pH=4,5), $E_{\text{nus}} = -1,7$ V, $t_{\text{nus}} = 120$ s.

Tokie pat tyrimai buvo atlikti ir aiškinantis galio jonų įtaką Cd(II) koncentracijos nusodinimui. Taip pat pirma buvo nusodinama tik tai Cd(II) be galio jonų. Tada atliktas Cd(II) jonų nusodinimas su galio jonais *in situ* ir *ex situ* būdu. Gauti rezultatai pateikti 42 pav. Kaip matome iš pateiktų voltamperogramų Cd(II) oksidacinės smailės stebimos -0,8 V – (-0,7) V potencialo verčių intervale. Kiek netikėta, kad gana didelis Cd(II) signalo atsakas gautas atliekant Cd(II) jonų nusodinimą be galio jonų (brūkšninė linija). Tačiau atliekant Cd(II) jonų nusodinimą su galio jonais *in situ* būdu gautas srovės atsakas dar didesnis. Tai vėlgi galima paaiškinti intermetalinių junginių susidarymu tarp galio ir kadmio. Tad galima daryti išvadas, kad galio jonai katalizuoja kadmio jonų nusodinimą. Tuo tarpu atliekant metalų jonų nusodinimą *ex situ* būdu (taškinė linija) jokių pastebimų rezultatų gauti nepavyko.

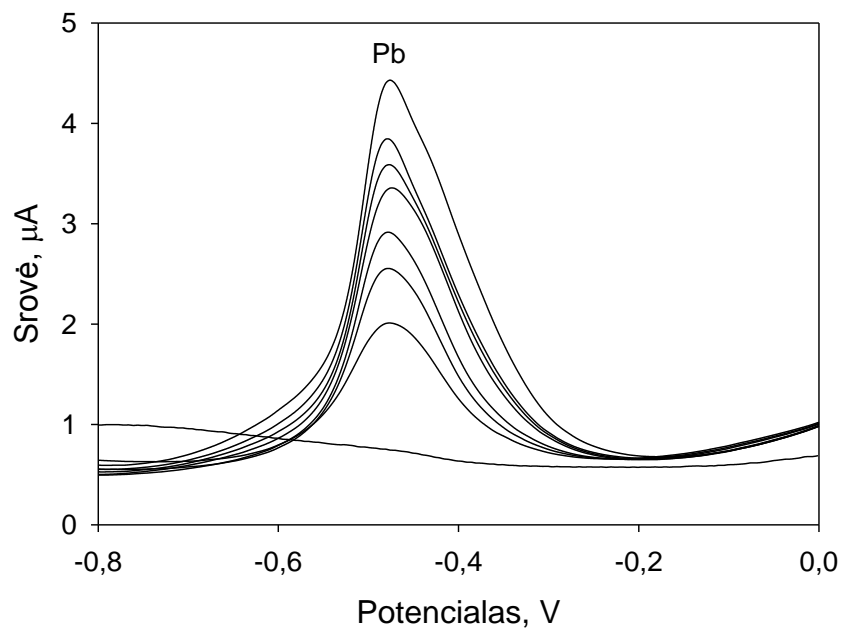


42 pav. KBV voltamperogramos. Srovės priklausomybė nuo metalų jonų koncentracijos. Sąlygos: 1 mg L⁻¹ Ga(III), 0,05 mg L⁻¹ Cd(II), 0,1 M acetatinis buferis (pH=4,5), E_{nus} = -1,5 V, t_{nus} = 120 s, T = 40° C.

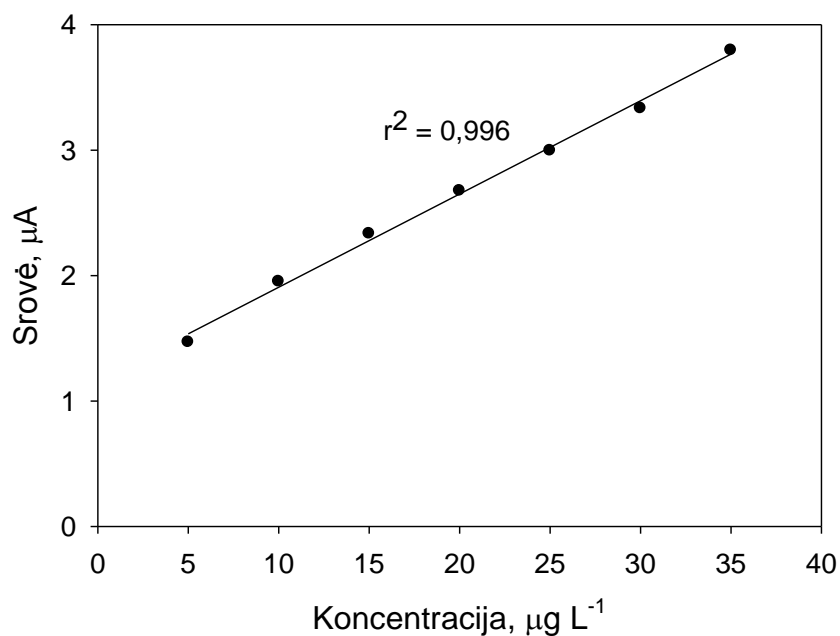
4.2.3. Pb(II) ir Cd(II) kalibravimo kreivės

Ištyrus galio jonų įtaką Pb(II) ir Cd(II) jonų nusodinimui, buvo atliekami matavimai tiriant srovės priklausomybę nuo sunkiųjų metalų koncentracijos. Eksperimentai buvo atliekami modeliniuose tirpaluose naudojant KBV metodą. Atlikti matavimai su kadmiu ir švinu. Metalų nusodinimas atliktas 0,1 M acetatinio buferio terpėje (pH=4,5) esant 1 mg L^{-1} Ga(III) koncentracijai. Nustatomiems metalams sudarytos kalibravimo kreivės.

Švino kalibravimo kreivė. Atlikus voltamperometrinius matavimus gauta švino voltamperograma pateikta 43 pav. Voltamperogramoje stebima srovės priklausomybė nuo Pb(II) koncentracijos. Į tiriamąjį tirpalą buvo įdėta $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) ir užrašyta voltamperograma. Toliau Pb(II) koncentracija buvo didinama kas $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ir užrašomos voltamperogramos, kol pasiekta $35 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) koncentracija tirpale. Švino smailės stebimos, esant -0,5 V potencialui. Iš žemiau esančios voltamperogramos matosi, kad didinant Pb(II) koncentraciją tirpale gautų smailių aukščiai atitinkamai didėja. Iš gautų voltamperogramų duomenų sudaryta švino kalibravimo kreivė pateikta 44 pav. Stebima tiesinė srovės maksimalių verčių priklausomybė nuo švino koncentracijos 5 – $35 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ intervale. Atitinkamos srovių reikšmės siekia nuo 1,2 iki $3,8 \text{ } \mu\text{A}$.

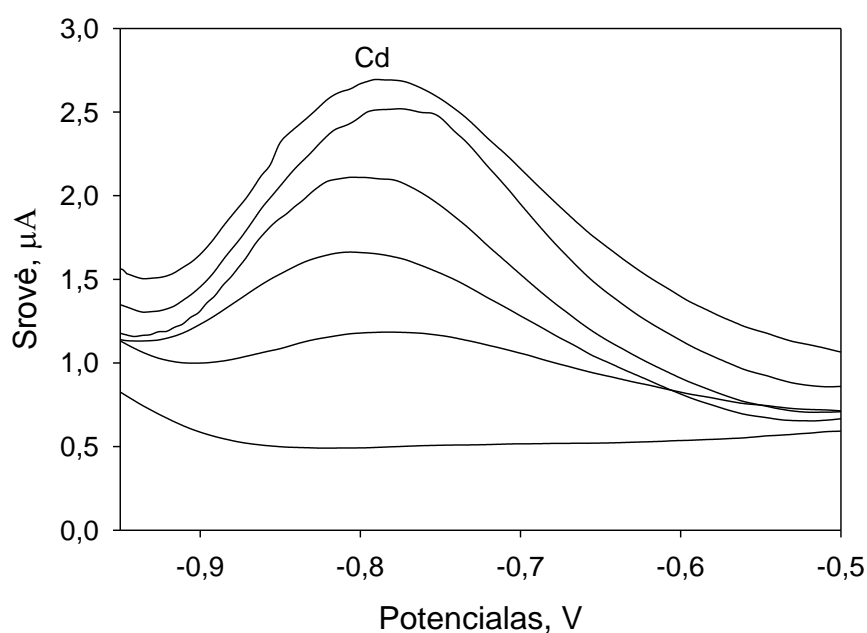


43 pav. KBV voltamperogramos. Srovės priklausomybė nuo Pb(II) koncentracijos. Sąlygos: 1 mg L^{-1} Ga(III), $5\text{-}35 \text{ μg L}^{-1}$ Pb(II), $0,1 \text{ M}$ acetatinis buferis ($\text{pH}=4,5$), $E_{\text{nus}} = -1,5 \text{ V}$, $t_{\text{nus}} = 120 \text{ s}$, $T = 40^\circ \text{ C}$.

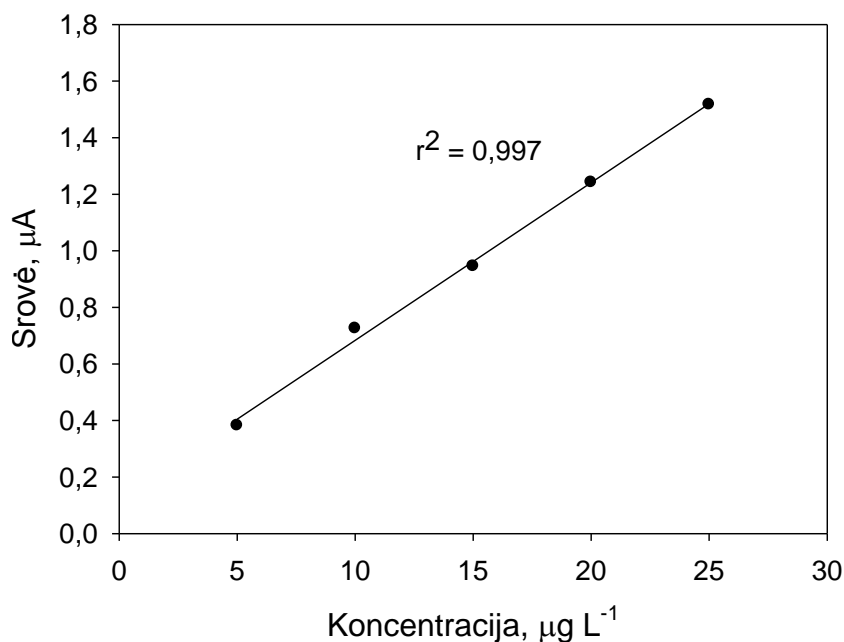


44 pav. Srovės priklausomybė nuo Pb(II) koncentracijos. Sąlygos: 1 mg L^{-1} Ga(III), $5\text{-}35 \text{ μg L}^{-1}$ Pb(II), $0,1 \text{ M}$ acetatinis buferis ($\text{pH}=4,5$), $E_{\text{nus}} = -1,5 \text{ V}$, $t_{\text{nus}} = 120 \text{ s}$, $T = 40^\circ \text{ C}$.

Kadmio kalibravimo kreivė. Kadmio voltamperogramos buvo užrašytos 5 – 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ koncentracijų intervale. Po kiekvieno matavimo kadmio koncentracija buvo didinama kas 5 $\mu\text{g L}^{-1}$. Gautos voltamperogramos pateiktos 45 pav. Kadmio smailės stebimos esant -0,8 V potencialui. Didinant kadmio koncentraciją tirpale, smailių aukštis proporcingai didėja. Apdorojus gautus duomenis gaunama tiesinė srovės priklausomybė nuo kadmio koncentracijos, kuri pateikta 46 pav. Didinant Cd(II) koncentraciją, srovės atitinkamai didėja. Tiesinė srovės priklausomybė nuo vario koncentracijos stebima 5 – 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ intervale. Srovių reikšmės siekia nuo 0,3 iki beveik 1,5 μA .



45 pav. KBV voltamperogramos. Srovės priklausomybė nuo Cd(II) koncentracijos Sąlygos: 1 mg L^{-1} Ga(III), 5-25 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II), 0,1 M acetatinis buferis (pH=4,5), $E_{\text{nus}} = -1,5 \text{ V}$, $t_{\text{nus}} = 120 \text{ s}$, $T = 40^\circ \text{ C}$.



46 pav. Srovės priklausomybė nuo Cd(II) koncentracijos. Sąlygos: 1 mg L^{-1} Ga(III), $5\text{--}25 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II), 0.1 M acetatinis buferis ($\text{pH}=4,5$), $E_{\text{nus}} = -1,5 \text{ V}$, $t_{\text{nus}} = 120 \text{ s}$, $T = 40^\circ \text{ C}$.

4.2.4. Zn(II) koncentracijos nustatymas naudojant GaPE

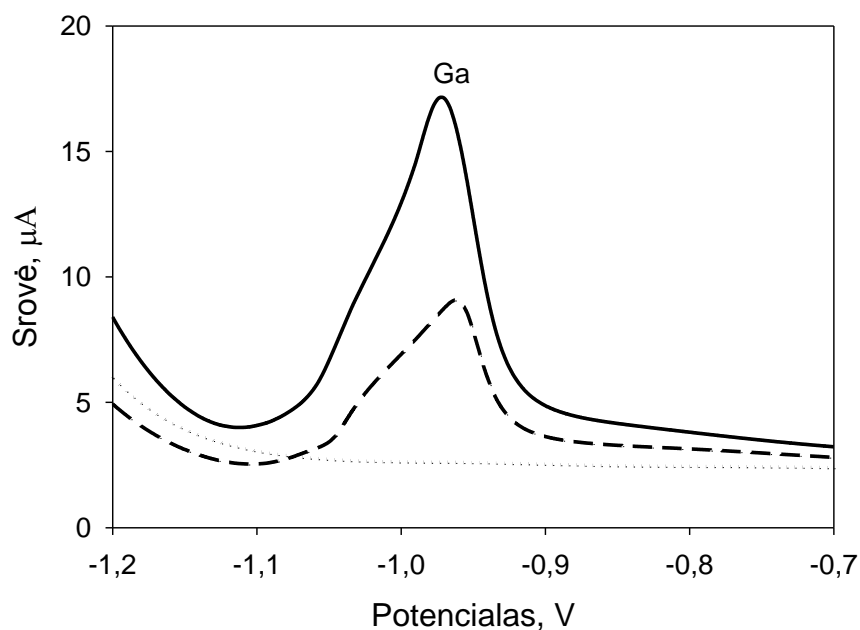
Galio plėvelės buvo nusodintos iš tirpalų *in situ* būdu, atliekant potenciostatinę elektrolizę tiesiogiai tiriamajame tirpale su Ga(III) jonais. Anglies pastos elektrodo paviršius buvo atnaujinamas mechaniškai poliruojant ant drėgno filtro popieriaus. Tokia operacija pakartotinai buvo atliekama prieš kiekvieną matavimų seriją. SAE paviršius buvo atnaujinamas atliekant elektrocheminį valymą 5 min. prie $+0,3 \text{ V}$ potencialo. Labiau užsiteršus SAE paviršius taip pat buvo atnaujinamas atliekant poliravimo procedūrą.

Metalų jonų kaupimo stadija buvo atliekama esant $-1,50 \text{ V}$ potencialui ir 15 s pusiausvyros nusistovėjimo laikui. Metalų jonų kaupimas buvo atliekamas 60 s . Pasibaigus kaupimo stadijai potencialas buvo skleidžiamas nuo $-1,50 \text{ V}$ iki $0,0 \text{ V}$ vertės ir metalai nutirpinami. Matavimai buvo atliekami naudojant 25 kHz dažnį ir 50 mV impulso amplitudę. Potencialo skleidimo greitis 5 mV .

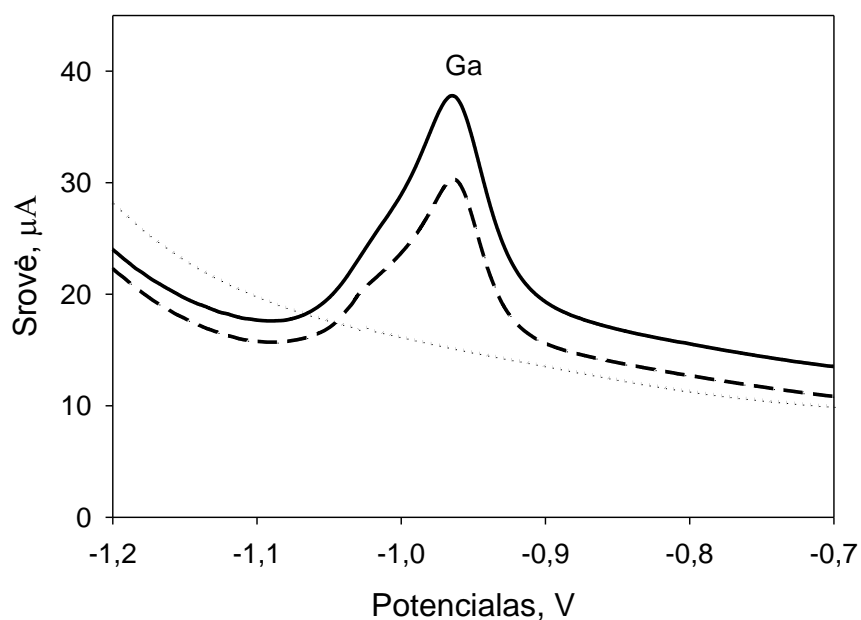
4.2.4.1. Galio plėvelės formavimas ant SAE ir APE elektrodų

Galio plėvelės nusodinimas buvo atliekamas naudojant dviejų rūšių anglies substratus (APE ir SAE) 0,1 M acetatinio buferio tirpale. Galio plėvelės nusodinimui buvo pasirinktos dvi skirtingos Ga(III) koncentracijos. Galio plėvelė buvo sodinama iš tirpalų kuriuose Ga(III) koncentracija buvo 5 ir 10 mg L⁻¹. Dėl didelio neigiamo potencialo reikalingo galio nutirpinimui nuo elektrodo paviršiaus nusodinimas visai atvejais buvo atliekamas prie neigiamesnio potencialo negu -1,50 V. Tik tokiu atveju buvo įmanoma apibrėžti GaPE pilną darbinį potencialo intervalą atitinkamai tarp vandenilio dujų skyrimosi (virš 1,5 V ribos) ir galio nutirpimo (apie -1,0 V).

Voltamperogramos vaizduojančios reoksidacijos $\text{Ga}^0 \rightarrow \text{Ga}^{\text{III}}$ procesą ant stikliškosios anglies ir anglies pastos elektrodų atitinkamai pavaizduotos 47 ir 48 pav. Šiame paveikslėlyje palygintas GaPE formavimas *in situ* būdu ant dviejų skirtingų anglies substratų esant tokioms pat sąlygoms. Visos voltamperogramos patvirtino abiejų GaPE funkcionalumą. Tačiau kiek geresnis Ga(III) signalo atsakas naudojant APE kaip substratą GaPE formavimui rodo, kad šiuo atveju nusodinama plėvelė formuojasi lengviau.



47 pav. KBV voltamperogramos. $\text{Ga}^0 \rightarrow \text{Ga}^{\text{III}}$ reoksidacija ant SAE. Bazinė linija (taškinė linija); $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Ga(III)}$ (brūkšninė linija); $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Ga(III)}$ (ištisinė linija). Sąlygos: $0,1 \text{ M}$ acetatinis buferis ($\text{pH}=4,5$), $E_{\text{nus}} = -1,7 \text{ V}$, $t_{\text{nus}} = 60 \text{ s}$, $T = 20^\circ \text{ C}$.

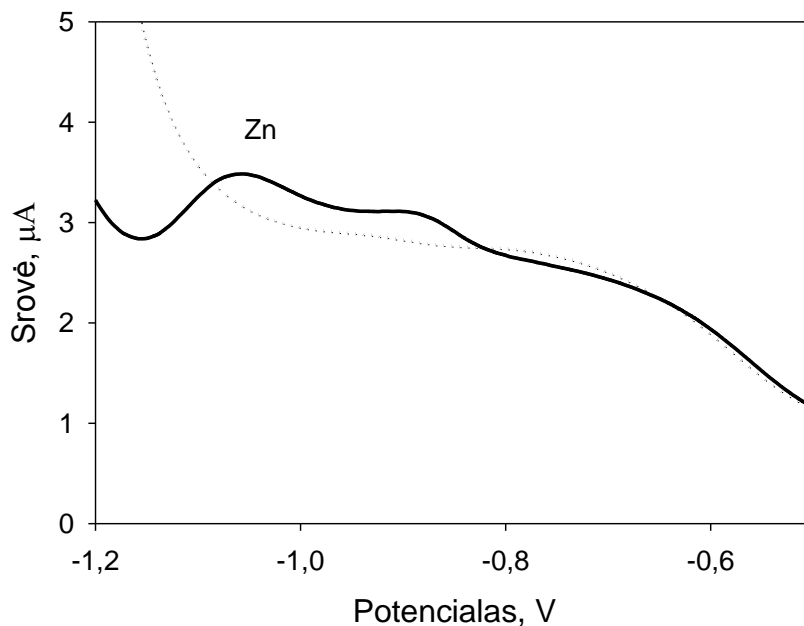


48 pav. KBV voltamperogramos. $\text{Ga}^0 \rightarrow \text{Ga}^{\text{III}}$ reoksidacija ant APE. Bazinė linija (taškinė linija); $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Ga(III)}$ (brūkšninė linija); $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Ga(III)}$ (ištisinė linija). Sąlygos: $0,1 \text{ M}$ acetatinis buferis ($\text{pH}=4,5$), $E_{\text{nus}} = -1,7 \text{ V}$, $t_{\text{nus}} = 60 \text{ s}$, $T = 20^\circ \text{ C}$.

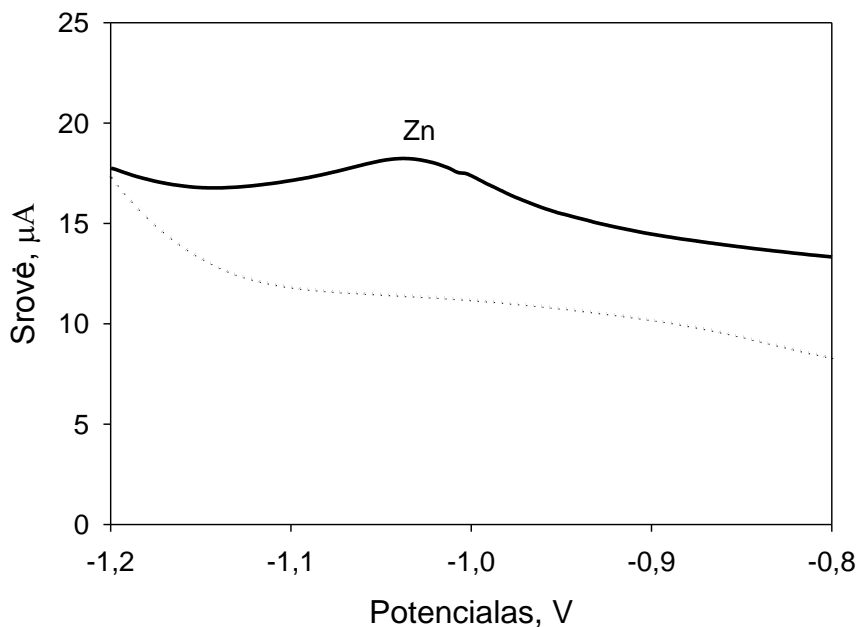
4.2.4.2. Zn(II) KBAIV tyrimai

Anodinėje inversinėje voltamperometrinėje, kur naudojami ne gyvsidabriniai elektrodai Zn(II) jonų nustatymas yra mažiau patikimas negu tokių metalų, kaip Pb(II), Cd(II) ar Cu(II). Pirmiausia, cinko nustatymo mažesnis efektyvumas neišvengiamai atspindi ribotas aptikimo galimybes (didesnėms koncentracijoms). Taip pat redukuota Zn(II) forma lengvai sudaro įvairius intermetalinius junginius, ypač su Cu(II) jonais, kas gali sukelti interferencijos reiškinių atliekant metalų nusodinimą.

Galimas Zn(II) jonų koncentracijos aptikimas buvo ištirtas ant SAE ir APE elektrodų, patvirtinantis anksčiau minėtą mažesnę Zn(II) jonų koncentracijos aptikimo efektyvumą ir galimybes. Gautos voltamperogramos pavaizduotos 49 ir 50 pav. Įdomus reiškinys stebimas, kada analizinis signalas naudojant SAE (49 pav.) voltamperogramoje gaunamas sudarytas iš dviejų mažų smailių dėl nežinomos priežasties. Viena iš smailių identifikuota kaip Zn(II) oksidacinė smailė. Kadangi bendras signalo atsakas buvo vėl blogesnis naudojant SAE negu APE, tolimesniems tyrimams buvo pasirinktas APE substratas.



49 pav. KBV voltamperogramos. Srovės priklausomybė nuo Zn(II) koncentracijos ant SAE. Bazinė linija (taškinė linija); $60 \mu\text{g L}^{-1}$ Zn(II) (ištisinė linija). Sąlygos: 0,1 M acetatinis buferis (pH=4,5), $E_{\text{nus}} = -1,45 \text{ V}$, $t_{\text{nus}} = 120 \text{ s}$, $T = 20^\circ \text{ C}$.

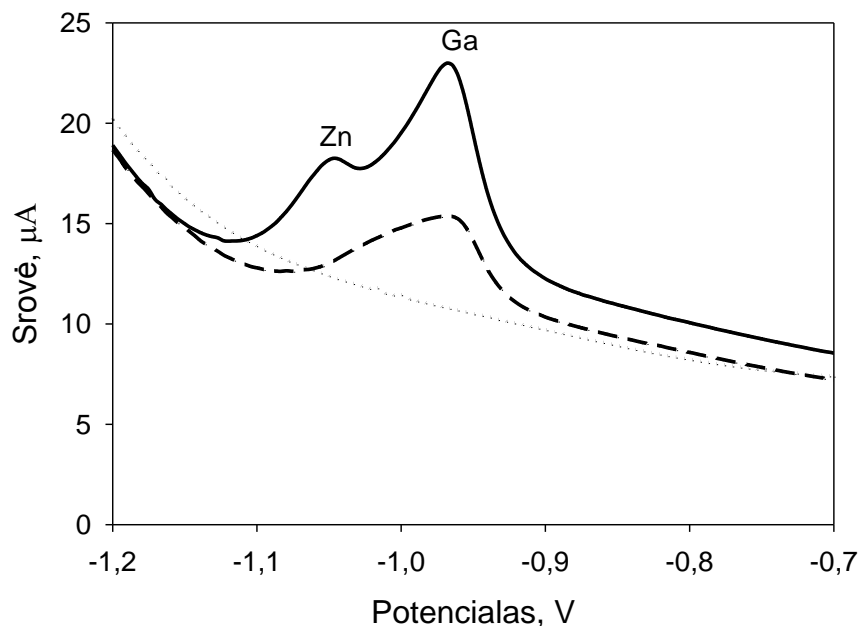


50 pav. KBV voltamperogramos. Srovės priklausomybė nuo Zn(II) koncentracijos ant APE. Bazinė linija (taškinė linija); $60 \mu\text{g L}^{-1}$ Zn(II) (ištisinė linija). Sąlygos: 0,1 M acetatinis buferis (pH=4,5), $E_{\text{nus}} = -1,45 \text{ V}$, $t_{\text{nus}} = 120 \text{ s}$, $T = 20^\circ \text{ C}$.

4.2.4.3. Zn(II) nusodinimas naudojant GaPE acetatiniame buferyje

Yra žinoma, kad Ga(III) jonai dėl specifinio efekto leidžia išvengti interferencijos reiškinių tarp cinko ir kitų metalų, ypač vario. Todėl GaPE sudarytas APE pagrindu buvo ištirtas atliekant Zn(II) koncentracijos nustatymą. Metalų jonų nusodinimas buvo atliekamas iš tirpalų, kuriuose Ga(III) koncentracija buvo 5 mg L^{-1} , o Zn(II) koncentracija $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ir $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Metalų jonų nusodinimas buvo atliekamas *in situ* būdu. Visi matavimai buvo atlikti 0,1 M acetatiniame buferyje tokiomis pat sąlygomis kaip ir anksčiau aprašyti matavimai.

Gautos voltamperogramos pateiktos 51 pav. Jos parodo, kad net ir gana siaurame GaPE darbinio potencialo intervale galima užfiksuoti cinko analizinio signalo atsaką (apie -1,05 V), kuris stebimas esant -1,05 V potencialui. Voltamperogramoje pateiktas eksperimentas atspindi duomenis gautus naudojant tik vieną pasirinktą modelinę nustatinėjamo metalo koncentraciją. Vėliau sudarant Zn(II) koncentracijos kalibravimo kreivę paaiškėjo, kad Zn(II) koncentracijos gali būti nustatomos esant 10-50 $\mu\text{g L}^{-1}$ intervalui. Mažesnės negu $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ Zn(II) jonų koncentracijos nebuvo užfiksuotos dėl nepakankamo jautrumo. Didesnės negu $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ Zn(II) jonų koncentracijos taip pat buvo nepasiekiamos dėl gana arti vienas kito esančių Zn ir Ga reoksidacinių signalų, kurie nepageidaujamai persidengdavo.



51 pav. KBV voltamperogramos. Srovės priklausomybė nuo metalų jonų koncentracijos. Bazinė linija (taškinė linija); 5 mg L⁻¹ Ga(III) (brūkšninė linija); 5 mg L⁻¹ Ga(III) + 50 μg L⁻¹ Zn(II) (ištisinė linija). Sąlygos: 0,1 M acetatinis buferis (pH=4,5), E_{nus}= -1,7 V, t_{nus}= 60 s, T= 20° C.

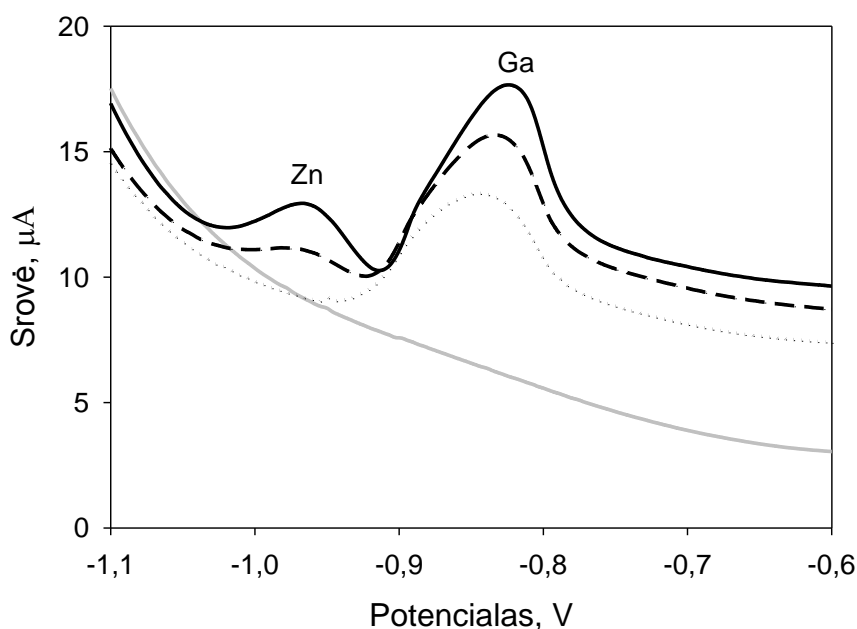
4.2.4.4. Zn(II) nusodinimas naudojant GaPE kituose elektrolituose

Kad ištirti įvairius cinko ir galio nusodinimo vienu metu niuansus ir jų nuoseklią reoksidaciją, vykstančią metalų nutirpinimo stadijos metu, serija skirtingų elektrolitų tirpalų buvo išmėginta. Matavimai buvo atliekami amoniakiniame buferyje (pH=9), fosfatiniame buferyje (pH=7,5), 0,01 M HCl (pH=2), 0,01 M HClO₄ (pH=2) ir 0,1 M NaOH (pH=13). Į kai kuriuos iš šių tirpalų buvo papildomai pridedama priedų kaip KCl, KBr, citrato ar 0,001 M EDTA. Galio plėvelės nusodinimui naudotas anglies pastos substratas.

Iš tikrųjų palyginus su 0,1 M acetatiniu buferiu, kuris buvo naudojamas ankstesniuose matavimuose nei vienas iš šių naujų išmėgintų elektrolitų nedavė reikšmingų pakitimų ir patobulinimų abiejų metalų analizinių signalų atsakui ir jų atskyrimui. Galbūt, galima būtų išskirti vandenilio chlorido tirpalą,

kuriame buvo taip pat atliekamas galio ir cinko metalo jonų nusodinimas ir gautos voltamperogramos pavaizduotos 52 pav.

Gautos voltamperogramos yra aiškios ir metalų reoksidacinės smailės puikiai atsiskyrusios. Stebimas gana proporcingas Zn(II) jonų koncentracijos signalo didėjimas esant -1,0 V potencialui. Galio analizinio signalo dydis taip pat praktiškai išlieka nepakitęs. Galima būtų išskirti vieną pastebėjimą, kad galio reoksidacinė smailė šiek tiek pasislinkusi į mažiau neigiamą potencialo verčių sritį, kas yra tipinis reiškinys metalų plėvelės elektrodams naudojant didesnes dalelių koncentracijas, kurios linkusios dalyvauti oksidacijos – redukcijos procesuose.



52 pav. KBV voltamperogramos. Srovės priklausomybė nuo Ga(III) ir Zn(II) koncentracijos. Bazinė linija (pilka linija); 5 mg L⁻¹ Ga(III) (taškinė linija); 5 mg L⁻¹ Ga(III) + 50 μg L⁻¹ Zn(II) (brūkšninė linija); 5 mg L⁻¹ Ga(III) + 100 μg L⁻¹ Zn(II) (ištisinė linija). Sąlygos: 0,01 M HCl tirpalas, E_{nus} = -1,7 V, t_{nus} = 60 s, T = 20° C.

Tyrimais buvo nustatyta, kad galio plėvelės nusodinimas *in situ* būdu substratu naudojant APE gali būti naudojamas anodinėje inversinėje voltamperometrijoje kaip aptikimo įrankis pėdsekiniam Zn(II) jonų koncentracijos nustatymui 10-50 μgL^{-1} ribose. Tačiau vykdyti tyrimai buvo pradinio pobūdžio ir atlikti naudojant tik modelinius tirpalus. Be abejo pristatytas metodas reikalauja tolimesnio tyrinėjimo, ypač sutelkiant dėmesį į galimus kitų metalų jonų sukeltus interferencijos reiškinius. Tai reiškia, kad atliekant Zn(II) koncentracijos nustatymą realiuose mėginiuose reiktų atsižvelgti į visas dalelių rūšis esamas tiriamajame tirpale.

Žiūrint į perspektyvą, GaPE gali būti taikomi taip pat ir kitų metalų jonų nustatymui, kurių reoksidacijos potencialas yra žymiai neigiamesnis. Tai galėtų būti taikoma Ni(II), Co(II) ar Mn(II) jonų koncentracijos nustatymui, kas būtų naudinga elektroanalizėje naudojant ne gyvsidabrinis, o metalų plėvelės elektrodus.

IŠVADOS

1. Atliekant bismuto plėvelės nusodinimą ant stikliškosios anglies elektrodo nustatyta, kad papildomas Br^- pridėjimas į tiriamąjį tirpalą keičia bismuto plėvelės morfologines savybes ir formuojasi tolygesnė bismuto plėvelė sudarydama kristalines struktūras. Reoksidacinė bismuto smailė pasislenka į neigiamesnių potencialo verčių pusę, kas rodo elektrokatalizinį Br^- efektą bismuto plėvelės formavimuisi.
2. Nustatyta, kad Pb(II) ir Cd(II) pridėjimas į tiriamąjį tirpalą keičia bismuto plėvelės morfologiją: Cd(II) pridėjimas į tiriamąjį tirpalą lemia lėtesnį bismuto plėvelės nusodinimą, o Pb(II) pridėjimas katalizuoja bismuto plėvelės nusodinimą.
3. Atlikus bismuto plėvelės nusodinimą kartu su Cd(II) ir Pb(II) jonais nustatyta, kad susiformavusios plėvelės struktūra sudaryta iš nanodalelių. Taip pat buvo nustatyta, kad Pb katalizuoja ir kitų metalų jonų nusodinimą.
4. Bismuto plėvelinis elektrodas sėkmingai buvo pritaikytas sunkiųjų metalų Cu(II) , Zn(II) , Pb(II) , Cd(II) koncentracijos nustatymui pramoniniuose vandens mėginiuose. Gautos Zn(II) , Cd(II) , Cu(II) ir Pb(II) kalibravimo kreivės, kurių korealiacijos koeficientai atitinkamai yra 0,997, 0,997, 0,999 ir 0,998.
5. Buvo optimizuotos galio plėvelės nusodinimo sąlygos ant stikliškosios anglies elektrodo. Geriausi rezultatai buvo gauti atliekant galio plėvelės nusodinimą 0,1 M acetatiniame buferyje ($\text{pH}=4,5$) 40°C laipsnių temperatūroje. Optimizuotas nusodinimo laikas ir nusodinimo potencialas atitinkamai yra 120 s ir -1,7 V.
6. Tiriant galio jonų įtaką Pb(II) ir Cd(II) nusodinimui buvo pastebėta, kad Pb(II) ir Cd(II) analiziniai signalai žymiai padidėja atliekant metalų jonų nusodinimą ant stikliškosios anglies elektrodo *in situ* būdu papildomai esant 1 mg L^{-1} Ga(III) koncentracijai tiriamajame tirpale. Optimalus nusodinimo laikas 120 s, o nusodinimo potencialas -1,5 V.

7. Galio plēvelēs nusodintos *in situ* būdu ant anglies pastos elektrodo gali būti naudojami anodinėje inversinėje voltamperometrijoje Zn(II) koncentracijos nustatymui 10-50 μgL^{-1} ribose.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd edition, (2001).
2. J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 2nd edition, Wiley, New York, (2000).
3. A. Economou, P.R. Fielden, *Analyst*, **128** (2003) 205.
4. K. Schwabe, W. Schade, *Pharmazie*, **3** (1948) 449.
5. K. Schwabe, *Z. Elektrochem.*, **53** (1949) 125.
6. J. Wang, J. Lu, S.B. Hocevar, P.A.M.Farias, B. Ogorevc, *Anal. Chem.*, **72** (2000) 3218.
7. A. Economou, *Trends Anal. Chem.*, **24** (2005) 334.
8. I. Svancara, K. Vytras, *Chem. Listy*, **100** (2006) 90.
9. A. M. Ashrafi, K. Vytras, *Electrochim. Acta*, **73** (2012) 112.
10. S. D. Borgo, V. Jovanovski, S. B. Hocevar, *Electrochim. Acta*, **88** (2013) 713.
11. E. Terasova, L. Baldrianova, S. B. Hocevar, I. Svancara, K. Vytras, B. Ogorevc, *Electrochim. Acta*, **54** (2009) 1506.
12. V. Urbanova, K. Vytras, A. Kuhn, *Electrochem. Commun.*, **12** (2010) 114.
13. A. M. Ashrafi, K. Vytras, *Talanta*, **85** (2011) 2700.
14. H. Sopha, V. Jovanovski, S. B. Hocevar, B. Ogorevc, *Electrochem. Commun.*, **20** (2012) 23.
15. C. M. A. Brett, M. B. Q. Garcia, J. L. F. C. Lima, *Anal. Chim. Acta*, **339** (1997) 167.
16. K. Tyszczyk, M. Korolczuk, M. Grabarczyk, *Talanta*, **71** (2007) 2098.
17. L. F. Kozin, T. V. Popova, A. K. Dzhasymbekov, R. Sarmurzina, *Elektrokhimiya*, **17** (1981) 655.
18. Y. Chung, C. W. Lee, *J. Electrochem. Sci. and Techn.*, **4** (2013) 1.
19. H. Ikeuchi, M. Kanakubo, *J. Electroanal. Chem.*, **493** (2000) 93.
20. J. Zhang, M. An, L. Chang, *Electrochim. Acta*, **54** (2009) 2883.

21. C.P. Winlove, K.H. Parker, R.K.C. Oxenham, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **170** (1984) 293.
22. J. Koryta, *Electrochim. Acta*, **36** (1991) 221.
23. P. Zuman, *Talanta*, **12** (1965) 1061.
24. J.L. Monkman, *Anal. Biochem.*, **6** (1963) 255.
25. L.Qiong, L. Guanghan, W. Heng, W. Xiaogang, *Food Chemistry*, **64** (1999) 129.
26. H. W. Nurnberg, *Sci. Total Environment*, **12** (1979) 35.
27. S.Husain, P. R. Prasad, S. J. Hasan, *Fuel*, **69** (1990) 130.
28. P. Zuman, E. Palacek, *Perspect. in Bioanal.*, **1** (2005) 755.
29. P. Zuman, *J. Electroanal. Chem.*, **3** (1959) 157.
30. M. Brezina, J. Volke, *Progress in Med. Chem.*, **12** (1975) 247.
31. G.C. Barker, I.L. Jenkin, *Analyst*, **77** (1952) 685.
32. J. Osteryoung, E. Kirowa – Eisner, *Anal. Chem.*, **52** (1980) 62.
33. K. Wikiel, M. M. dos Santos, J. Osteryoung, *Electrochim. Acta*, **38** (1993) 1555.
34. E.P. Parry, R.A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **37** (1964) 1634.
35. S.W. Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 7th edition, (1997) 460.
36. L. Cao, J. Jia, Z. Wang, *Electrochim. Acta*, **53** (2008) 2177.
37. J. Osteryoung, R.A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **57** (1985) 101.
38. J. J. O’Dea, J. Osteryoung, R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **53** (1981) 695.
39. S. Borman, *Anal. Chem.*, **54** (1982) 698.
40. C. Yarnitzky, *Anal. Chem.*, **57** (1985) 2011.
41. J. Wang, E. Ouziel, C. Yarnitzky, M. Ariel, *Anal. Chim. Acta*, **102** (1978) 99.
42. R. Samuelsson, J.J. O’Dea, J. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **52** (1980) 2215.
43. G.C. Gerhardt, R.M. Cassidy, A.S. Baranski, *Anal. Chem.*, **70** (1998) 2167.

44. A. Charalambous, A. Economou, *Anal. Chim. Acta*, **547** (2005) 53.
45. V. Meucci, S. Laschi, M. Minunni, C. Pretti, L. Intorre, G. Soldani, M. Mascini, *Talanta*, **77** (2009) 1143.
46. M. Lv, X. Wang, J. Li, X. Yang, C. Zhang, J. Yang, H. Hu, *Electrochim. Acta*, **108** (2013) 412.
47. W. J. Yi, Y. Li, G. Ran, H. Q. Luo, N. B. Li, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **166** (2012) 544.
48. H. N. A. Hassan, M. E. M. Hassouna, I. H. I. Habib, *Talanta*, **46** (1998) 1195.
49. W. Martinotti, G. Queirazza, A. Guarinoni, G. Mori, *Anal. Chim. Acta*, **305** (1995) 183.
50. S. Stefani, R. Seeber, *Anal. Chem.*, **54** (1982) 2524.
51. B. Breyer, H. Bauer, *Rev. Polarogr.*, **8** (1960) 157.
52. D. E. Smith, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **2** (1971) 247.
53. B. Breyer, H. Bauer, *Alternating Current Polarography and Tensammetry*, Wiley-Interscience, New York, (1963).
54. M. Yang, Z. Hu, *J. Electroanal. Chem.*, **583** (2005) 46.
55. A. Krolicka, A. Bobrowski, *Electrochem. Commun.*, **6** (2004) 99.
56. N. Abo El-Maali, A.H. Osman, A.A.M. Aly, G.A.A. Al-Hazmi, *Bioelectrochem.*, **65** (2005) 95.
57. Y. Lai, F. Liu, Z. Zhang, J. Liu, Y. Li, S. Kuang, J. Li, Y. Liu, *Electrochim. Acta*, **54** (2009) 3004.
58. B. Chi, J. Li, X. Yang, Y. Gong, N. Wang, *Internat. J. Hydrog. Energ.*, **30** (2005) 29.
59. J. Wang, *Stripping Analysis*, VHC Publisher, Deerfield Beach, (1985).
60. T.R. Copeland, R.K. Skogerboe, *Anal. Chem.*, **46** (1974) 1257.
61. P. Ostapczuk, *Clin. Chem.*, **38** (1992) 1995.
62. M. Tercier, J. Buffle, *Electroanalysis*, **5** (1993) 187.
63. T.M. Florence, *Analyst*, **111** (1986) 489.
64. J. Wang, *Analyst*, **119** (1994) 763.

65. G.H. Hwang, W.K. Han, J.S. Park, S.G. Kang, *Sensors and Actuators B*, **135** (2008) 309.
66. G.H. Hwang, W.K. Han, S.J. Hong, J.S. Park, S.G. Kang, *Talanta*, **77** (2009) 1432.
67. G.H. Hwang, W.K. Han, J.S. Park, S.G. Kang, *Talanta*, **76** (2008) 301.
68. C.M.G. van den Berg, *Anal. Chim. Acta*, **250** (1991) 265.
69. D. Jagner, *Trends Anal. Chem.*, **2** (1983) 53.
70. D. Ilkovic, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **64** (1934) 498.
71. J. Wang, „Voltammetry after Nonelectrolytic Proconcentration,” in A.J. Bard Ed., *Electroanal. Chem.*, **16** (1989).
72. J. Lingane, *Chem. Rev.*, **29** (1941) 1
73. Kh.Z. Brainina, N.A. Malakhova, A.V. Ivanova, *Biosensors for Direct Monitoring of Environmental Pollutants in the Field*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1989).
74. W. Kemula, K. Kublik, *Anal. Chim. Acta*, **18** (1958) 104.
75. W. Peterson, *Am. Lab.*, **12** (1979) 69.
76. G. Macchi, *J. Electroanal. Chem.*, **9** (1965) 290.
77. Z. Kowalski, K. Wang, R. Osteryoung, J. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **59** (1987) 2216.
78. T.M. Florence, *J. Electroanal. Chem.*, **27** (1970) 273.
79. R.N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Marcel Dekker, New York, (1969) 207.
80. R.C. Engstrom, *Anal. Chem.*, **54** (1982) 2310.
81. R.L. McCreery, *Electroanal. Chem.*, **17** (1991) 221.
82. P. Chen, R.L. McCreery, *Anal. Chem.*, **68** (1996) 3958.
83. J.C. Bokros, *Carbon*, **15** (1977) 355.
84. D. Fagan, I. Hu, T. Kuwana, *Anal. Chem.*, **57** (1985) 2759.
85. W.E. van den Linden, J.W. Dieker, *Anal. Chim. Acta*, **119** (1980) 1.
86. J. Wang, *Electrochim. Acta*, **26** (1981) 1721.
87. C. Olson, R.N. Adams, *Anal. Chim. Acta*, **22** (1960) 582.
88. C. Urbaniczky, K. Lundstrom, *J. Electroanal. Chem.*, **176** (1984) 169.

89. M. Rice, Z. Galus, R.N. Adams, *J. Electroanal. Chem.*, **143** (1983) 89.
90. K. Kalcher, *Electroanalysis*, **2** (1990) 419.
91. E. Csoregi, L. Gorton, G. Marko – Varga, *Anal. Chim. Acta*, **273** (1993) 59.
92. J. Feng, M. Brazell, K. Renner, R. Kasser, R.N. Adams, *Anal. Chem.*, **59** (1987) 1863.
93. T. Edmonds, *Anal. Chim. Acta*, **175** (1985) 1.
94. R.W. Murray, A.G. Ewing, R.A. Durst, *Anal. Chem.*, **59** (1987) 379.
95. J. Wang, *Electroanalysis*, **3** (1991) 255.
96. R.P. Baldwin, K.N. Thomsen, *Talanta*, **38** (1991) 1.
97. G. Kefala, A. Economou, A. Voulgaropoulos, M. Sofoniou, *Talanta*, **61** (2003) 603.
98. A. Krolicka, R. Pauliukaite, I. Svancara, R. Metelka, A. Bobrowski, E. Norkus, K. Kalcher, K. Vytras, *Electrochem. Commun.*, **4** (2002) 193.
99. R. Pauliukaite, S.B. Hocevar, B. Ogorevc, J. Wang, *Electroanalysis*, **16** (2004) 719.
100. S.B. Hocevar, B. Ogorevc, J. Wang, B. Pihlar, *Electroanalysis*, **14** (2002) 1707.
101. G. Grincienė, A. Selskienė, R. Verbickas, E. Norkus, R. Pauliukaitė, *Electroanalysis*, **21** (2009) 1743.
102. C.E. Banks, J. Kruusma, R.R. Moore, P. Tomcik, J. Peters, J. Davis, S. Koromsky – Lovric, R.G. Compton, *Talanta*, **65** (2005) 423.
103. I. Svancara, L. Baldrianova, M. Vlcek, R. Metelka, K. Vytras, *Electroanalysis*, **17** (2005) 120.
104. R. Pauliukaite, C.M.A. Brett, *Electroanalysis*, **17** (2005) 1354.
105. C. Gouveia – Caridade, R. Pauliukaite, C.M.A Brett, *Electroanalysis*, **18** (2006) 854.
106. L. Baldrianova, I. Svancara, M. Vlcek, A. Economou, S. Sotiropoulos, *Electrochim. Acta*, **52** (2006) 481.
107. L. Hu, H.Li, S. Zhu, L. Fan, L. Shi, X. Liu, G. Xu, *Chem. Commun.*, (2007) 4146.

108. M.A. Baldo, S. Daniele, *Anal. Lett.*, **37** (2005) 995.
109. I. Svancara, M. Fairouz, Kh. Ismail, R. Metelka, K. Vytras, *Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A*, **9** (2003) 31.
110. J. Wang, *Electroanalysis*, **17** (2005) 1341.
111. R. Pauliukaite, R. Metelka, I. Svancara, A. Krolicka, A. Bobrowski, K. Vytras, E. Norkus, K. Kalcher, *Anal. Bional. Chem.*, **374** (2002) 1155.
112. O. Gyliene, G. Grinciene, R. Verbickas, R. Butkiene, A. Misiunas, I. Viteniene, *Trans. Inst. Metal Finishing*, **91** (2013) 4.
113. K. Tyszczyk, M. Korolczuk, M. Grabarczyk, *Talanta*, **71** (2007) 2098.
114. Mažvila, J. *Sunkieji metalai Lietuvos dirvožemiuose ir augaluose*, Monografija, Kaunas: LŽI Agrocheminių tyrimų centras, (2001) 343.
115. V. Kadūnas, R. Budavičius, V. Gregorauskienė ir kt, *Lietuvos geocheminis atlasas*, 253 (1999).
116. V. Alexiu, L. Vladescu, *Review Chimica – Bucharest*, **54** (2003) 557.
117. P. Falomir, A. Alegria, R. Barbera, R. Farre, M. J. Lagarda, *Food Chemistry*, **64** (1999) 111.
118. M. Yanaga, M. Iwama, K. Takiguchi, M. Noguchi, T. Omori, *J. Radioanalytic. Nucl. Chem.*, **231** (1998) 187.
119. E. P. Achterberg, C. Braungard, *Anal. Chim. Act.*, **400** (1999) 381.
120. V. Guzsvany, M. Kadar, F. Gaal, L. Bjelica, K. Toth, *Electroanalysis*, **18** (2006) 1363.
121. A. Bobrowski, A. Krolicka, E. Lyczkowska, *Electroanalysis*, **20** (2008) 61.

PUBLIKACIJOS DISERTACIJOS TEMA

Moksliniai straipsniai:

1. G. Grincienė, A. Selskienė, **R. Verbickas**, E. Norkus, R. Pauliukaitė, *Peculiarities of electrochemical Bi film formation in the presence of bromide and heavy metal ions*, *Electroanalysis*, **21**(15) (2009) 1743-1749.
2. O. Gyliene, G. Grincienė, **R. Verbickas**, R. Butkienė, A. Misiunas, I. Viteniene, *Heavy metal removal from solutions using metallic iron*, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, **91**(4) (2013) 214-220.

Konferencijų medžiagos ir tezės:

1. R. Pauliukaitė, G. Grincienė, R. Verbickas, *Application of bismuth film electrode for electrochemical determination of some heavy metals*, 1st International Conference „METEAU – Metals and related substances in drinking waters“, Antalya, Turkey, 2007, p. 105.
2. E. Norkus, I. Stalnionienė, D.C. Crans, G. Grincienė, K. Prūšinskas, R. Verbickas, *Interaction of piridine- and 4-Hydroxypyridine-2,6-dicarboxylicacids with heavy metals ions in aqueous solutions*, 2nd International Conference „METEAU – Metals and related substances in drinking waters“, Lisbon, Portugal, 2008, p. 44.
3. R. Verbickas, G. Grincienė, A. Selskienė, R. Pauliukaitė, E. Norkus, *Peculiarities of electrochemical Bi film formation in the presence of bromide and heavy metal ions*, 9th National Lithuanian Conference „Chemija 2009“, Vilnius, 2009, p. 50.
4. R. Verbickas, E. Norkus, I. Švancara, *Possibilities and Limitations of the Determination of Zinc(II) at Gallium Film Electrodes*, Konferencija „Doktorantų stažuotės užsienio mokslo centruose 2012-2013“, Vilnius, 2013.

PADĖKA

Nuoširdžiai dėkoju moksliniam vadovui prof. habil. dr. Eugenijui Norkui už vertingas konsultacijas, patarimus ir vadovavimą rengiant disertacinį darbą.

Dr. G. Grincienei dėkoju už pagalbą ir patarimus vykdant tyrimus bei konsultacijas ruošiant disertaciją.

Dėkoju Lietuvos valstybiniam mokslų ir studijų fondui už doktorantūros studijoms skirtas stipendijas.

Dėkoju už Lietuvos mokslo tarybos projekto „Studentų mokslinės veiklos skatinimas“ (VP1-3.1-ŠMM-01-V-02-003) paramą. Projektas yra finansuojamas pagal Žmogiškųjų išteklių plėtros veiksmų programos 3 prioritetą „Tyrėjų gebėjimų stiprinimas“ iš Europos socialinio fondo ir Lietuvos Respublikos valstybės biudžeto lėšų.