

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.234>

<https://orcid.org/0000-0002-1426-9567>

VILNIAUS UNIVERSITETAS

FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Domas

BALČIŪNAS

Glifosatui jautraus molekulinų įspaudų polipirolo matricoje jutiklio sintezė ir tyrimas

DAKTARO DISERTACIJA

Gamtos mokslai,

Chemija (N 003)

VILNIUS 2021

Disertacija rengta 2016 – 2021 metais Vilniaus Universitete, chemijos ir geomokslų fakultete.

Mokslinis vadovas:

Doc. dr. Deivis Plaušinitis (Vilniaus universitetas, gamtos mokslų sritis, chemija – N 003)

Mokslinis konsultantas:

Prof. habil. dr. Arūnas Ramanavičius (Vilniaus universitetas, gamtos mokslų sritis, chemija – N 003).

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.234>

<https://orcid.org/0000-0002-1426-9567>

VILNIUS UNIVERSITY

CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Domas

BALČIŪNAS

Synthesis and Investigation of Glyphosate Sensitive Molecular Imprints in a Polypyrrole Matrix

DOCTORAL DISSERTATION

Natural science,

Chemistry (N 003)

VILNIUS 2021

This dissertation was written between 2016 and 2021 at Vilnius University, Faculty of Chemistry and Geosciences.

Academic supervisor:

Doc. dr. Deivis Plausinaitis (Vilnius University, Natural Sciences, chemistry – N 003).

Academic consultant:

Prof. habil. dr. Arunas Ramanavicius (Vilnius University, Natural Sciences, chemistry – N 003).

TURINYS

SANTRUMPŲ SĄRAŠAS	7
ĮVADAS.....	9
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	12
1.1 Elektrai laidūs polimerai ir polipirolas.....	12
1.2 Tirpiklio, elektrolito ir substrato įtaka Ppy elektropolimerizacijai	15
1.2.1 Tirpiklio įtaka Ppy elektropolimerizacijai	17
1.2.2 Elektrolito įtaka Ppy elektropolimerizacijai.....	17
1.2.3 Substrato įtaka Ppy elektropolimerizacijai.....	18
1.3 Molekuliniai polimeriniai įspaudai - MIP.....	19
1.4 Glifosatas, panaudojimas ir pavojai	21
1.5 Savitvarkiai monosluoksniai (SAM).....	24
1.6 Tyrime pasitelkti elektrocheminiai metodai.....	25
1.6.1 Chronoamperometrija	25
1.6.2 Elektrocheminio impedanso spektroskopija.....	27
1.6.3 Ciklinė voltamperometrija	29
1.7 Paviršiaus plazmonų rezonansas	31
2. TYRIMO METODIKA IR MEDŽIAGOS	34
2.1 Tyrime naudoti reagentai	34
2.2 Pasigaminti tirpalai	34
2.3 Naudota įranga	35
2.4 Eksperimentų eiga.....	37
2.4.1 Ppy sluoksnio elektrosintezė AcN terpėje DcDPC metodu	37
2.4.2 MIP jautraus glifosato molekulei sintezė ir tyrimas ESPR metodu ...	39
3. REZULTATAI IR APTARIMAS.....	42
3.1 Heterogeniškai laidaus polipirolu sluoksnio sintezė daugiacyklio dvigubo potencialo žingsnio metodu ne vandeninėje terpėje.....	42
3.1.1 Pirolu polimerizacijos tyrimas DcDPC būdu.....	42
3.1.2 EIS tyrimai	48

3.1.3 Ppy sluoksnio formavimosi modelis	51
3.2 Molekulinių glifosato įspaudų polipirolo matricoje jutiklio sintezė ir tyrimas ESPR metodu	54
3.2.1 NIPpy ir glifosatui jautraus MIPpy sluoksnio formavimas.....	54
3.2.2 Glifosato adsorbcijos ant suformuotų sluoksnių tyrimas	67
IŠVADOS.....	75
PUBLIKACIJŲ IR MOKSLINIŲ PRANEŠIMŲ SĄRAŠAS	76
AUTORIAUS INDĖLIS Į IŠLEISTAS PUBLIKACIJAS.....	78
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	80
PRIEDAI	95

SANTRUMPŲ SĄRAŠAS

- Au – Aukso elektrodas;
- AcN – Acetonitrilas;
- AFM – Atominės jėgos mikroskopas;
- AMPA – Aminometilfosfoninė rūgštis;
- ATP – Adenozino trifosfatas;
- CV – Ciklinė voltamperometrija;
- DcDPC – Daugiaciklio dvigubo potencialo žingsnio chronoamperometrija;
- DES – Dvigubas elektrinis sluoksnis;
- DFT – Tankio funkcinė teorija;
- DNR – Dioksiribonukleorūgštis;
- EIS – Elektrocheminio impedanso spektroskopija;
- ELP – Elektrai laidūs polimerai;
- ESPR – Elektrocheminis paviršiaus plazmonų rezonansas;
- EtOH – Etanolis;
- FLU – Flumekinas;
- GPH – Glifosato pagrindu pagaminti herbicidai;
- Gly – Glifosatas;
- MIP – Molekuliniai polimeriniai įspaudai;
- MIPpy – Molekuliniai įspaudai polipirolo matricoje;
- NIP – Polimeras neturintis molekulių įspaudų;
- NIPpy – Polipirolas neturintis molekulių įspaudų ;
- oPpy – Peroksiduota polipirolo molekulė;
- PBS – Fosfatinės druskos buferinis tirpalas;
- PBS_{Gly} – Fosfatinio buferinio tirpalo ir glifosato mišinys;
- PBS_{Py} – Polimerizacijos tirpalas;
- PBS_{Py+Gly} – Polimerizacijos tirpalas su glifosatu;

Ppy – Polipirolas;

PUT – 11-(1H-pirol-1-il)undekan-1-tiolis;

Py – Pirolas;

QCM – Kvarcinės mikrosvarstyklės;

SAM – Savitvarkis monosluoksnis;

SAW – Paviršinės akustinės bangos;

SEM – Skenuojantis elektronų mikroskopas;

SPB – Paviršiaus plazmonų banga;

SPR – Paviršiaus plazmonų rezonanso technologija;

STM – Skenuojanti tunelinė mikroskopija;

VVA – Visiškas vidaus atspindys.

ĮVADAS

Elektrochemiškai susintetintų elektrai laidžių polimerų (ELP) klasė, kaip pavyzdžiui vienas jų polipirolas (Ppy), daugiau nei 30 metų kelia didžiulį mokslininkų susidomėjimą. Tokių medžiagų panaudojimas driekiasi labai plačiai: naudojami kaip didelio elektrinio laidumo elastinės tekstilės kompozitai, jonų mainų membranos, antrinės baterijos ar superkondensatorių gamyboje, grafito pluoštų atsparumo šlities deformacijai bei tvirtumo padidinimui ir t.t.

Polipirolas galimybė keistis tarp oksiduotos ir redukuotos būsenų leidžia šiai medžiagai tapti tiek laidžiai, tiek izoliuojančiai, kas taip pat kelią ne mažą susidomėjimą. Tačiau mes šiame darbe siekiame susintetinti laidžius polipirolas sluoksnius kurie leistų mums lengviau iširti šio polimero analitines savybes. Kitas tokio polimero privalumas yra biosuderinamumas. Ppy yra efektyvi imobilizuojanti medžiaga kurią galima lengvai gauti tiek cheminės, tiek elektrocheminės polimerizacijos (elektropolimerizacijos) būdais. Elektropolimerizacija tai paprastas ir aiškus polimerinių dangų nusodinimo metodas, kurio panaudojimas vis dar auga bio- ir imuno-jutiklių vystyme.

Dirbtiniai receptoriai tampa vis svarbesne imobilizuotų molekulių analitinėse sistemose alternatyva. Šiuose receptoriuose yra paliekamas dirbtinis molekulinis įspaudas kuris vėliau geba atpažinti tik būtent tiriamąją specifinę molekulę. Tokių dirbtinių receptorių pagrindas yra elektrai laidūs polimerai, dėl šios priežasties ši technologija buvo pavadinta kaip molekulių polimerinių įspaudų (MIP) technologija. Šis, dar kitaip vadinamas molekulių traukos metodas, buvo pradėtas naudoti tam tikrų jonų tirpale kiekio nustatymui, tačiau dabar pereita daugiausiai prie įvairių biomolekulių, tokių kaip DNR ar įvairių antikūnų tyrimų. Taip pat naudojantis šiuo metodu galima tirti ir įvairių amino rūgščių bei kitų savo dydžiu gana panašių molekulių koncentracijas.

Visų daugiausiai pasaulyje naudojamų herbicidų veikloji medžiaga yra glifosatas (Gly). Šiuo metu vyrauja nemažai diskusijų dėl glifosato naudojimo, tačiau medicinos mokslo darbuotojai sutaria, kad patekęs į žmogaus organizmą glifosatas gali sukelti vėžį, kvėpavimo ligas (astma), neurologines ligas (Parkinsono liga), kongenitalinius sutrikimus (įgimtas ar su vaisingumu susijęs poveikis) ar kitas ligas tokias kaip inkstų sutrikimas, gastrochizė ir t.t. Dėl augančio herbicidų panaudojimo agrokultūroje taip pat ženkliai išauga ir jautraus, selektyvaus bei patikimo tyrimo metodo išvystymo poreikis. Tam galėtų puikiai pasitarnauti MIP technologija.

Šiame darbe aprašomi tyrimai apibūdina elektrai laidaus polipirolo sluoksnio elektrosintezės daugiacyklio dvigubo potencialo žingsnio chronoamperometrijos (DcDPC) metodu tendencijas, tokios dangos kaip potencialaus MIP jutiklio jautraus glifosato molekulei ypatybes bei apribojimus. Dangos buvo formuojamos tiek ant gryno, tiek ant savitvarkiu monosluoksniu modifikuoto aukso paviršiaus. Paviršių tyrimai buvo atliekami elektrocheminio impedanso spektroskopijos (EIS), ciklinės voltamperometrijos (CV), chronoamperometrijos, paviršiaus plazmonų rezonanso (SPR) metodais.

Darbo tikslas:

Atlikti elektrai laidaus polimero polipirolo elektrosintezę skirtingomis polimerizacijos sąlygomis bei rasti tinkamiausias sąlygas MIP jutiklio sintezei. Suformuoti MIP dangas ant gryno aukso paviršiaus ir ant aukso modifikuoto savitvarkiu monosluoksniu (SAM) bei atlikti glifosato adsorbcijos/desorbcijos ant suformuotų sistemų tyrimus naudojant kombinuotą elektrocheminių matavimų kartu su paviršiaus plazmonų rezonansu (ESPR) metodiką.

Darbo uždaviniai:

1. Suformuoti elektrai laidaus polimero Ppy dangas ant aukso paviršiaus acetonitrilo tirpale naudojant skirtingos pirolo koncentracijos polimerizacijos tirpalus, elektropolimerizaciją atlikti užduodant skirtingą DcDPC impulsų skaičių.
2. Ištirti iš skirtingų monomero tirpalo koncentracijų bei skirtingų impulsų skaičiumi DcDPC metodu gautų Ppy dangų ant aukso paviršiaus elektrines savybes.
3. Įvertinti iš suformuotų dangų gautus rezultatus ir pasirinkti labiausiai tinkamas polimerizacijos sąlygas MIP jutiklio elektrosintzei.
4. Pasirinktomis elektropolimerizacijos sąlygomis suformuoti keturias sistemas ant aukso paviršiaus: Ppy ant aukso (NIPpy); MIP ant aukso (MIPpy); Ppy ant SAM, kuris nusodintas ant aukso (SAM/NIPpy); MIP ant SAM, kuris nusodintas ant aukso (SAM/MIPpy). Sintezę atlikti ESPR celėje.
5. Ištirti sistemų formavimosi eigą bei tendencijas naudojant ESPR tyrimo metodą.

6. Atlikti labiausiai paplitusių herbicidų veikliosios medžiagos glifosato adsorbcijos/desorbcijos tyrimus ant suformuotų sistemų ESPR metodu.

Mokslinis naujumas:

Šio darbo naujumas yra elektrai laidaus polimero polipirolu sluoksnio sintezė ir tyrimas DcDPC metodu naudojant skirtingas monomero koncentracijas bei užduodant skirtingą potencialo žingsnių skaičių taip siekiant rasti didžiausiu laidumu pasižyminčias polipirolu dangas glifosatui jautraus MIP jutiklio sintezei. Geriausiomis elektrinėmis savybėmis pasižyminčios dangos elektrosintezės sąlygų panaudojimas glifosatui jautrių molekulių įspaudų polipirolu matricoje sistemų paruošimui. Sistemos buvo ruošiamos tiek ant gryno, tiek ant 11-(1H-pirolil-1-il)undekan-1-olio (PUT) savitvarkiu monosluoksniu modifikuoto aukso paviršiaus.

Labiausiai pasaulyje naudojamų herbicidų veiklioji medžiaga yra glifosatas. Glifosatas yra toksiškas žmogui. Mokslininkų bendruomenėje yra paplitusi „glifosato paradokso“ sąvoka, kuri apibūdina, kad labiausiai pasaulyje naudojamas herbicidas yra vienas iš sunkiausiai aptinkamų. Todėl svarbiausias šio darbo mokslinis naujumas yra glifosato adsorbcijos/desorbcijos ant suformuotų MIP sistemų tyrimai ESPR metodika siekiant rasti potencialiai efektyviausią šios analizės jutiklį.

Ginamieji teiginiai:

1. Prieš pirolu oksidaciją aukso elektrodo paviršiuje susidaro tam tikras pirolu *ad-sluoksnis* polimerizacijos tirpale.
2. Vykdamas Ppy sluoksnio auginimą DcDPC būdu užduodant tolimesnius potencialo impulsus fazių sąlyčio riboje tirpalas-Ppy elektrai laidaus polimero paviršiaus plotas didėja. Tačiau vėliau galimai susidaro polimero struktūra „sluoksnis po sluoksniu“ ir taip aukso paviršius gali būti pilnai elektriškai užblokuojamas mažai laidžiu polipirolu.
3. Vykdamas MIPpy elektrosintezę glifosato molekulių buvimas tirpale daro įtaką pratekančiai elektros srovei bei sluoksnio formavimuisi elektrinio impulso metu.
4. MIPpy dangos ant Au paviršiaus gali būti naudojamos glifosatui jautraus jutiklio vystymui.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

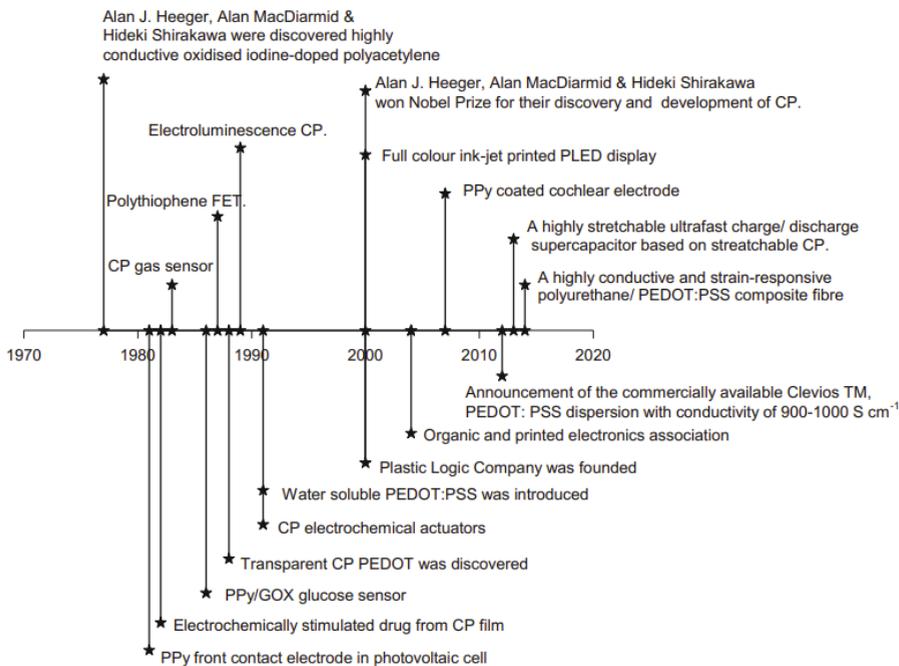
Nuo pat daktaro disertacijos mokslų pakopos pradžios išsikėlėme tikslą tęsti ankstesnėse pakopose pradėtus tyrimus. Nusprendėme plačiau iširti elektrai laidaus polimero polipirolo elektrocheminio nusodinimo tendencijas, suformuoti molekulinis įspaudus polipirolo matricoje, sintetinti ir tirti glifosato analizei jautrų MIP technologijos jutiklį pasitelkiant kombinuotą elektrocheminę ir paviršiaus plazmonų rezonanso eksperimentinę ceļę. Norint įgyvendinti užsibrėžtus tikslus atlikome detalią literatūros šaltinių analizę siekiant įvertinti kas tokiuose tyrimuose yra svarbiausia, į ką verta atkreipti dėmesį ir kaip reikia atlikti eksperimentus išvengiant nelauktų rezultatų.

1.1 Elektrai laidūs polimerai ir polipirolas

Kaip jau minėjome anksčiau, elektrai laidžių polimerų klasė yra žinoma jau seniai. Pirma tokios klasės polimerų sintezė buvo atlikta ir aprašyta dar 1862 metais. Anglų chemikas H. Letheby atliko anodinę anilino oksidaciją praskiestos sieros rūgšties tirpale bei gavo, kaip aprašė pats mokslininkas, spindinčius tamsiai mėlynos/juodos spalvos vandenyje netirpius miltelius [1]. Modernesnis šių polimerų tyrimų vystymasis prasidėjo nuo 1977 metų kai amerikiečių mokslininkai Heeger ir Macdiarmid, bei jų kolega iš Japonijos Shirakawa, atrado jog jodu dopuota poliacetileno grandinė suteikė polimerui metališkasias savybes tokias kaip elektrinio laidumo padidėjimas per dešimtį eilių [2]. Šiais laikais jau yra žinoma daugybė monomerų iš kurių galima susintetinti junginius priklausančius ELP klasei. Vieni dažniausiai naudojamų ir mokslinėse publikacijose pasitaikančių yra poliacetilenas, polipirolas, politiofenas, poli-p-fenilenas, polikarbazolas ir t.t. Susidomėjimas šia polimerų klase remiasi keliais aspektais. Vienas jų, tai galimybė polimerizaciją atlikti naudojant anodinę oksidaciją, kuri yra patogi tokių monomerų kaip pirolas [3], tiofenas [4] ar anilinas [5] elektrosintzei.

Žiūrint iš molekulinės elektrochemijos pusės, labai svarbus aspektas yra perprasti kaip vyksta elektrocheminė reakcija ir koks yra šios reakcijos mechanizmas. Mokslininkai siekia sužinoti kaip vystosi elektropolimerizacijos procesas, tai yra oligomerų formavimasis, nukleacija ir augimo žingsniai iki kol gaunama polimerinė medžiaga. Mechanizmo detalės labai svarbios parenkant optimalias elektropolimerizacijos sąlygas, o tai turi didžiulę reikšmę tokių medžiagų kokybei jų sintezės ar pramoninės gamybos procesuose [6]. Kitas susidomėjimą keliantis aspektas yra jų specifinė struktūra. Tokių polimerų grandinė yra konjuguota, dėl sp^2p_z hibridizacijos

anglies atomai turi po vieną nesuporuotą elektroną. Tai yra priežastis, kodėl jų elektroninė struktūra yra apsprendžiama grandinės simetrijos (t.y. pasikartojančių grandinės dalių), o to pasėkoje elektronai gali laisvai judėti grandinėje taip suteikiant tokiems polimerams puslaidininkių ar net metališkasias laidumo savybes [7]. Paprasti polimeriniai junginiai pasižymi $<10^{-9}$ S/cm laidumu, puslaidininkiai nuo 10^{-8} iki 10^1 S/cm, metalai nuo 10^1 iki 10^7 S/cm laidumu, o ELP galimybės siekia platų, nuo 10^{-8} iki 10^5 S/cm laidumo diapazoną [8]. ELP panaudojimas yra labai visapusiškas, tokios medžiagos naudojamos sensorių gamyboje, kaip anodas kuro elementuose, kaip apsauginė danga nuo korozijos, puslaidininkių elektrodų fotodegradacijos ar galvaniniuose elementuose [9], kaip priedas padidinantis energijos kaupimą superkondensatoriuose ir antrinėse baterijose [10]. Išsamesnę chronologinę seką atspindinčią ELP vystymosi tėkmę galime matyti 1 paveikslėlyje.

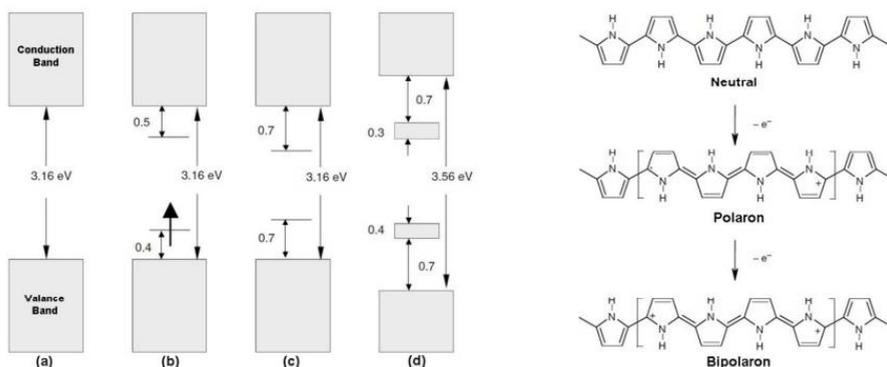


1 pav.: Su ELP susijusių atradimų chronologinė seka iki 2015 metų [11].

Nuo tada kai daugiau nei prieš 4 dešimtmečius polipirolas pirmą kartą buvo susintetintas turbūt daugiausiai su šiuo polimeru atradimų padariusio mokslininko Diazo ir jo kolegų [12], ši medžiaga iš karto tapo vienu

daugiausiai žadančių ELP [13]. Toks polimerinis junginys pasižymi lengvu biosuderinamumu [14], stipria adhezija prie paviršiaus [15] bei geromis mechaninėmis, terminėmis ir elektrinėmis savybėmis [13]. Kalbant apie elektrines savybes, polipirolas yra įdomus tuo, kad jos stipriai priklauso nuo medžiagos dopavimo [16].

Kita svarbi polipirola elektrocheminė savybė yra šio polimero persioksidavimo galimybė. Paveikslėlyje 2a yra atvaizduota energetinė diagrama polipirolui esant neutralioje būsenoje [17]. Turėdami dvigubą koordinaciją, visi konjuguoti polimerai yra jautrūs struktūriniais iškreipimams. Vykdam neutralaus polipirola oksidaciją (pašalinant π -elektronus iš valentinės juostos), po to seka ir benzoidinės struktūros relaksacija, kuri sukuria katijono radikalą – polaroną [18, 19]. Kitaip tariant polaronai yra polipirola peroksidavimo produktas. Polaronų susiformavimas mums atneša du naujus energetinius lygmenis (pav. 2b), kurie yra simetriškai pozicionuojami tarpe tarp laidumo ir valentinės juostų. Dėl šios priežasties atsiranda du nauji ilgesnio bangos ilgio elektroniniai perėjimai. Tolimesnės oksidacijos rezultatas mums duoda bipolaronus, kurie yra krūvio nešėjai suporuotų katijonų (dikatijonų) grandinėje. Turint tuščią žemesnę energijos lygmenį, jis pasislenka į viršų, dėl mažų energetinių perėjimų iš valentinės juostos viršaus (pav. 3c). Polimerą oksiduojant dar labiau, bipolaroninis energetinis lygmuo persikloja, taip suformuodamas tarpinės juostos struktūra kaip tai atvaizduota pav. 3d. Taigi, naujo *p*-tipo elektroninio lygmens atsiradimas pakeičia polimero optinę būseną (taip pat ir spalvą), iš to išsivysto ir mažesnės energijos absorbcijos.

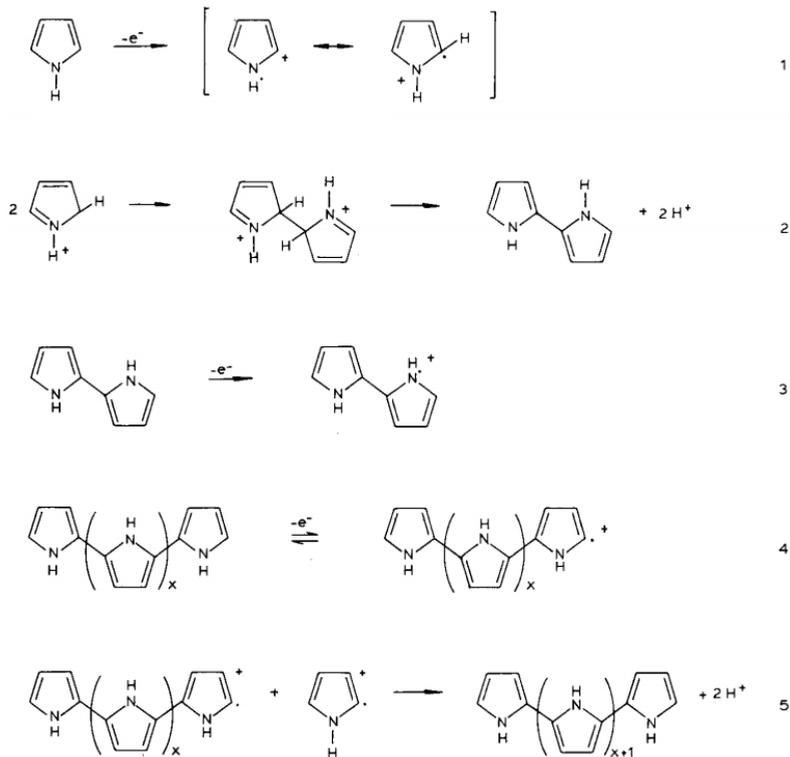


2 pav.: Energetinių juostų diagramos Ppy esant neutralioje (a), polaronų (b), bipolaronų (c) ir pilnai dopuoto (d) būsenose [17].

Vienas polipirolo privalumų yra lengvas šio polimero elektrocheminis nusodinimas. Dangas galima paruošti bei kontroliuoti jų storį vieno žingsnio procedūra [20]. O tokių dangų panaudojimas taip pat yra labai platus: kondensatoriuose, biosensoriuose, dujų detektoriuose, kaip antikorozinė danga ir t.t. [21].

1.2 Tirpiklio, elektrolito ir substrato įtaka Ppy elektropolimerizacijai

ELP sluoksnių formavimas bei jų elektrinės ir fizikinės savybės labai priklauso nuo sluoksnio paruošimo sąlygų, tokių kaip: užduodamas polimerizacijos potencialas, pasirinktas tirpiklis [22], joninį laidumą gerinantis elektrolitas [23], elektrodas [24], temperatūra [25] ir t.t. Taigi, gebant suprasti skirtingus polimerizacijos žingsnius, tokius kaip elektronusodinimo mechanizmas, galime parinkti tinkamas elektropolimerizacijos sąlygas. Tačiau polipirolo elektronusodinimo mechanizmas vis dar yra kontraversiškas klausimas mokslininkų bendruomenėje. Yra siūloma ne vienas reakcijos mechanizmas, kaip pavyzdžiui Kim mechanizmas: polimerizacija yra inicijuojama kai pirolo molekulė netenka 2 elektronų ir protono, taip susiformuojant tarpiniam Py^+ radikalui [26], o šis yra dimerizuojamas neutralios pirolo molekulės taip netenkant antro protono. Kitas žinomas mechanizmas yra Pletcher mechanizmas, kai elektrono netekęs katijono radikalas reaguoja tiesiogiai su neutralia molekule, taip sudarydamas katijono dimerą [27], o šis savo ruožtu praranda antrą elektroną ir 2 protonus taip susiformuojant neutraliam dimerui. Dar vienas žinomas mechanizmas yra Reynolds mechanizmas, kuris buvo tirtas EQCM pagalba tirpale esant 3 skirtingiems elektrolitams. Šio mokslininko siūlomas polimerizacijos mechanizmas susideda iš 3 stadijų, kuriose dalyvauja skirtingas elektronų skaičius [28]. Tačiau daugiausiai pasitaikantis literatūroje mechanizmas yra pasiūlytas Diaz ir jo kolegų [16] (3 pav.), kurį patvirtino ir kiti mokslininkai. Waltman ir Bargon šį mechanizmą patvirtino teoriniais skaičiavimais, paremtais reaktiškumo ir nesuporuotų elektronų tankio koreliacija radikalų katijonuose [29].



3 pav.: Polipirolo polimerizacijos mechanizmas pasiūlytas Diaz [16].

Libiausiai tikėtina, kad būtent Diaz pasiūlytas mechanizmas atitinka tikrąjį polimerizacijos modelį, netgi kai kurie gana pažangūs *in situ* reakcijos charakterizavimo metodai leido patvirtinti pirmąjį proceso žingsnį [30] (3 pav.). Pirmas elektrocheminis žingsnis yra monomero oksidacija į radikalinį katijoną (3 pav. 1), toliau dviejų radikalinių katijonų susiporavimas taip gaunant dihidro dimer-katijoną ir iš to seka dimero susidarymas atiduodant 2 protonus ir rearomatizacija. Dėl išsiplėtusios konjugacijos per 2 žiedus, dimeras turi žemesni oksidacijos potencialą nei monomeras, todėl dimeras labai lengvai oksiduojasi suformuodamas radikalinį katijoną (3 pav. 3), kuris kaip mat susiporuoja su monomero radikalu. Taip polimerizacija vyksta toliau kol susidarę oligomerai tampa netirpūs ir sėda ant elektrodo paviršiaus [31]. Tačiau tiek pats elektropolimerizacijos mechanizmas, polaronų ar bipolaronų susidarymas [32], tiek paviršiaus morfologija, tiek ir medžiagos fizikinės savybės stipriai priklauso nuo polimerizacijos sąlygų.

1.2.1 Tirpiklio įtaka Ppy elektropolimerizacijai

Renkantis polipirolo sintezės tirpiklį labai svarbu atsižvelgti į tai, kad būtų kaip įmanoma sumažinta galimybė vykti nukleofilinėms reakcijoms. Polipirolo paruošimui labiausiai tinka aprotoniniai tirpikliai. Iš jų, acetonitrilas (AcN), vienas dažniausiai naudojamų. Vandeninguose tirpaluose yra būtina palaikyti didelę druskų koncentraciją norint polimerui suteikti geras laidumo ir mechanines savybes. Dangos suformuotos etanolio ar vandeninio ir aprotoninio tirpalo mišinyje pasižymi vidutinėmis laidumo, bet geromis mechaninėmis savybėmis, dėl to, kad tirpale yra disocijavusių mineralinių rūgščių, o ne nukleofilų. Mažo vandens kiekio pridėjimas į acetonitrilo tirpalą turi didžiulę įtaką reakcijos kinetikai ir suformuoto polimero savybėms. Šis efektas aiškinamas tuo, kad tarpinis radikalo katijonas yra stabilizuojamas didesnio poliškumo nei acetonitrilas vandens molekulėmis [30]. Taip pat, kitų autorių teigimu, netinkamai pasirinkus tirpiklį yra galimas tarpinio sluoksnio susidarymas tarp elektrodo paviršiaus ir tirpiklio molekulių, o dėl šios priežasties metalo sluoksnis kartais galimai pasyvuojamas [33]. Negana to, Poverenov ir kiti aprašė, kad tirpiklio pasirinkimas gali nulemti polimerų struktūrines ir elektrochromines sluoksnio savybes [34].

1.2.2 Elektrolito įtaka Ppy elektropolimerizacijai

Polimerizacijos tirpale naudojamo elektrolito koncentracija ir prigimtis yra labai svarbūs faktoriai polipirolo dangų formavimui, kadangi tai nulemia sluoksnio fizikines savybes, morfologiją, o dopanto koncentracija kartais sudaro net apie 30% polimero masės. Elektrolito pasirinkimas yra apsprendžiamas įvertinant jo tirpumą ir nukleofiliškumą. Negana to, anijono oksidacijos potencialas turi būti aukštesnis nei monomero [30]. Dopantai gali būti tiek organiniai, tiek neorganiniai, jų dydis taip pat gali varijuoti (nuo chlorido iki polistirensulfonato). Anijono dydis apsprendžia polimero mikrostruktūrą ir porėtumą. Be jokios abejonės dydis palengvina ir dopanto difuziją per sluoksnį vykstant oksidacijos-redukcijos procesams [35]. Anijono prigimtis įtakoja gautų dangų kokybę, kuri priklauso nuo anijono hidrofobiškumo ir sąveikos tarp polimero ir dopanto. Mokslininko Kassim ir kt. buvo nustatyta, kad vandeniniame tirpale didelių aromatinių sulfatų anjonų panaudojimas suteikia stabilias polimero laidumo savybes kartu su geresnėmis mechaninėmis savybėmis, nei naudojant perchlorato anijoną. Tai publikacijos autoriai aiškina tuo, kad dėl savo hidrofobinės sąveikos su vandeniu, organinis anijonas orientuoja polimero grandinę lygiagrečiai elektrodo paviršiaus [36]. Kaip buvo minėta prieš tai, elektrolito

koncentracijos pasirinkimas taip pat yra svarbus, nors dar nėra iki galo išaiškintas. Dažniausiai didžiausio laidumo polimerai yra gaunami, kai naudojamos padidintos elektrolito koncentracijos [37]. Pavyzdžiui ruošiant nitrato dopuotas polipirolo dangas polimero laidumas ir atsparumas tempimo jėgai padidėja 50-70%, kai elektrolito koncentracija didinama nuo 0,2 iki 1 M. Naudojant *p*-toluensulfonatą kaip elektrolitą, laidumas didėja koncentraciją didinant nuo 0,05 iki 0,15 M [38]. Tačiau nėra jokių publikuojamų duomenų, kad koncentraciją didinant virš 1 M dangų kokybė pagerėtų dar labiau [30]. Taip pat verta pabrėžti, kad asocijuoto su anijonu katijono įtaka nėra nepastebima. Katijono dydis (kaip pavyzdžiui tetraalkilamonio) gali turėti įtaką ELP laidumui. Tiesa sakant buvo nustatyta, kad kuo didesnis katijonas yra naudojamas, tuo polimerinės dangos pasižymi didesniu elektriniu laidumu [39].

1.2.3 Substrato įtaka Ppy elektropolimerizacijai

Polipirolo sluoksnio formavimosi tendencijas iš vandeninių ir nevandeninių tirpalų ant skirtingų metalų gana neblogai aprašė Schirmeisen ir Beck [40]. Šie mokslininkai Ppy dangą formavo tiek ant inertinių (Pt, Au, anglies stiklo), tiek ant aktyvių (Cu, Ti, Fe, nerūdijantis plienas) paviršių. Jie pabrėžė, kad polipirolo dangos elektronusodėjimas gali būti atliekamas vandeniniuose tirpaluose tik jei substratas periodiškai netirpsta atliekant elektropolimerizaciją. Stipriai prie paviršiaus prikimbančios Ppy dangos buvo gautos ant Al metalo [41]. Polimerinė danga buvo nusodinta po paviršiaus pasyvavimo fazių sąlyčio riboje su tirpikliu naudojant oksalo, azoto ar sieros rūgštis. Pasyvavimas yra reikalingas siekiant išvengti metalo oksidų sluoksnio susidarymo, dėl kurio būtų apribota elektrocheminė reakcija. Lacase ir kiti ant Al ir kitų aktyvių metalų (Zn, Cu, Ni ir Fe) geromis adhezinėmis savybėmis pasižyminčias dangas gavo iš vandeninių-alkoholinių tirpalų turinčių salicilato jonų prieš tai neatlikus jokių elektrodo paruošimo darbų [42]. Elektropolimerizacija ir polipirolo sluoksnio paviršiaus morfologija buvo tirta ir dangas formuojant iš vandeninių tirpalų ant nerūdijančio plieno [43, 44]. Daugiau apie ELP polimerų nusodinimą ant aktyvių metalų paviršių savo publikacijoje aprašo Biallozor ir Kupniewska [9], kaip to pagrindinį privalumą įžvelgdami praktiškumą, nes aktyvus metalai yra pigesni rinkoje nei tarkime Pt ar Au.

Tačiau, nuo pat tada kai polipirolas tapo labai aktualiu tyrimo objektu, turbūt daugiausiai eksperimentų atliekant jo elektropolimerizacija yra atlikta ant stiklo anglies [45, 46], platinos [27, 47, 48] ir aukso [49, 50] paviršių.

Auksas, daugelio mokslininkų, pasirenkamas dėl savo inertiškumo, puikios monomerų adsorbcijos, lengvos elektronų pernašos [51]. Ant šio substrato suformuotos dangos pasižymi geromis adhezinėmis savybėmis, turi gana platų elektrocheminį darbinį potencialą.

1.3 Molekuliniai polimeriniai įspaudai - MIP

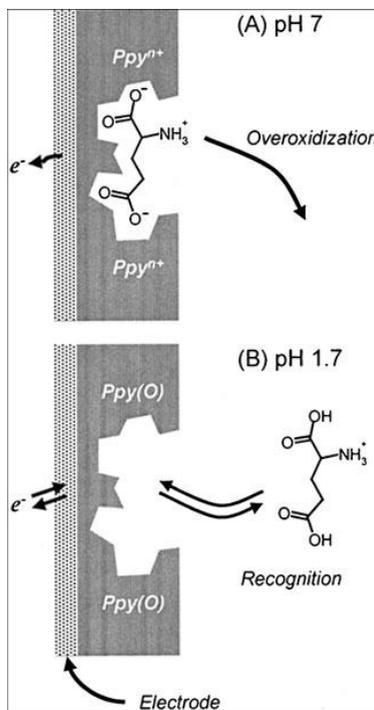
Susidomėjimas molekulių polimerinių įspaudų technologija vis dar kyla eksponentiškai. Šią tendenciją turbūt būtų galima paaiškinti dideliu mokslo ir rinkos poreikiu natūralių (fermentai, antikūnai ir t.t.) receptorių alternatyvoms pasižyminčioms aukštu selektyvumu [52]. Trumpai apibendrinant, MIP jutikliai tenkina tvirtų, universalių ir patrauklios kainos sistemų kriterijus [53].

Molekulių įspaudų technologija yra paremta komplekso susidarymu tarp analitės (šablono) ir funkcinio monomero. Esant sąlyginai dideliame monomero kiekiui, polimerizacijos metu susiformuoja tridimensinis polimero tinkelis [54]. Po polimerizacijos, analitės šablonas yra pašalinamas iš polimero matricos, tačiau matricoje paliekamos specifinės erdvės, pagal formą, dydį ir cheminį funkcionalumą būdingos tik tai analitei. Paprastai, molekulinio atpažinimo fenomeną sąlygoja tarpmolekulinės sąveikos tokios kaip vandeniliniai ryšiai, dipolio-dipolio ir joninės sąveikos tarp molekulinio šablono ir polimero matricos funkcinų grupių. Dėl šių priežasčių polimeras selektyviai atpažįsta būtent tik nustatomąjį molekules šabloną [55]. Pagrindinis MIP privalumas yra aukštas selektyvumas ir giminingumas nutaikytajai įspausai molekulei. Tačiau gana didelis iššūkis su kuriuo susiduria MIP tiriantys mokslininkai yra sistemos integravimas tarp atpažinimo elemento ir daviklio [56]. Todėl nuolat kuriamos naujos strategijos kaip būtų galima įveikti šį trūkumą, kaip pavyzdžiui formuojant molekulinis įspaudus arčiau elektrodo paviršiaus ir/ar didinant difuzijos proceso kinetiką. Daugybė autorių yra pasiūlę MIP'ų *in situ* polimerizaciją besisukančio elektrodo [57], sluoksnio-po-sluoksnio (ang. Layer-to-layer) nusodinimo [58, 59], elektropolimerizacijos [60], skiepijimo [61], ar nanotechnologiniais [62] metodais.

Vienas labiausiai naudojamų polimerų molekulių įspaudų technologijoje yra polipirolas [63]. Ankstyvieji šios medžiagos įspaudų bandymai buvo atliekami kuriant elektrocheminį sensorių kuris geba atpažinti anijonus kurie buvo naudojami polipirolo dangų paruošime kaip elektrolitas [64, 65]. Nors nebuvo atlikti jokie selektyvumo testai ar net jautrumo mechanizmas straipsnių autoriams nebuvo laikomas aiškiu, tokie potenciometriniai

sensoriai buvo ruošiami atpažinti chloridams [64] ir adenozino trifosfatui (ATP) [65]. Po kelerių metų naudojantis tomis pačiomis idėjomis Hutchins ir Bachas [66] išvystė elektrocheminį polipirololo matricoje įspaudų sensorių taip pat ir nitratams bei kitoms joninėms analitėms.

Toliau atliekant eksperimentus su MIPpy sensoriais, tyrimų kelias mokslininkus atvedė iki elektrosintezės metu gauto peroksiduoto (oPpy) MIP'o, kuris buvo sėkmingai panaudotas didelių anijoninių šablonų aptikimui [63]. Šiame įspaudų mechanizme tiriamoji analizė-šablonas yra įkalinamas atliekant elektropolimerizaciją oPpy matricoje, po to ją išplauant ir taip sukuriant nanonarvelį polimero erdvėje [67]. Peroksidavimas pašalina teigiamą krūvį iš polimerinio tinklelio, taip sukurdamas sąlygas anijoniniam šablonui atsiskirti. Tuo pačiu metu deguonies atomą turinčios karbonilinės ir karboksilinės grupės suteikia matricai permselektyvias savybes leidžiančias selektyviai atpažinti šabloną [67]. Dar labiau tęsiant MIP vystymą Spurlock ir kiti [68] paruošė oPpy su neutralių molekulių įspaudais, tokiais kaip adenosino, jozino ar ATP. Tačiau šie autoriai savo publikacijose neišryškino pačio įspaudų efekto. Pirmi pripažinti sėkmingi oPpy įspaudai 1999 metais buvo aprašyti Deore ir kitų [69, 70], kurie pademonstravo oPpy MIP'ų selektyvumą *L*-glutamato rūgščiai. Modelis skirtas schematiškai paaiškinti šablono įsisavinimą atvaizduotas 4 pav. Šablonas įkalinamas/pašalinamas ir vėliau atpažinamas dėka rūgštis-bazė glutamato rūgšties pusiausvyros. Sekantys sėkmingi tyrimai buvo atlikti ir *L*-aspartamo rūgštimi [71], *L*-triptofanu [72] bei praplėsti iki chemiškai susintetintu oPpy koloidų kurie turėjo įsisavinę *L*-alanino [73] ir 1-naftalensulfato [74] įspaudus.



4 pav.: *L*-glutamato rūgšties dedopavimo iš oPpy (A) ir vėlesnio atpažinimo bei pašalinimo iš oPpy (B) mechanizmas [70].

Pastaraisiais metais atliekama nemažai MIP'ais paremtų studijų kai nustatinėjama analizė yra plačiau žinomų herbicidų veiklioji medžiaga

pavyzdžiui glifosatas. Daugumoje šių publikacijų autoriai tyrė MIP sensorių panaudojimą tirpaluose iš kurių glifosatas būdavo išskirtas ir sukoncentruotas, MIP'us naudojant kaip sorbentus [75]. Nors MIP'ais modifikuoti elektrodai yra efektyviai pritaikomi daugelio pesticidų selektyviam ir jautriam identifikavimui [76], straipsnių aprašančių glifosato nustatymą šiuo metodu yra tik keletas [77-79]. Kiekvienoje iš šių publikacijų autoriai kalba apie metodo privalumus ir trūkumus. Trumpai tariant, tokios funkcinio monomero ir įspaudo šablono elektropolimerizacijos metu gautos tvirtos MIP dangos gali būti jautrios glifosato molekulei, tačiau molekulinio įspaudo išplovimas gana stipriai priklauso nuo funkcinio monomero prigimties. Negana to, tokio funkcinio monomero iš kurio efektyviai gali būti pašalinami molekuliniai įspaudai pasirinkimas yra vienas pagrindinių kriterijų siekiant patobulinti MIP elektrocheminį jutiklį.

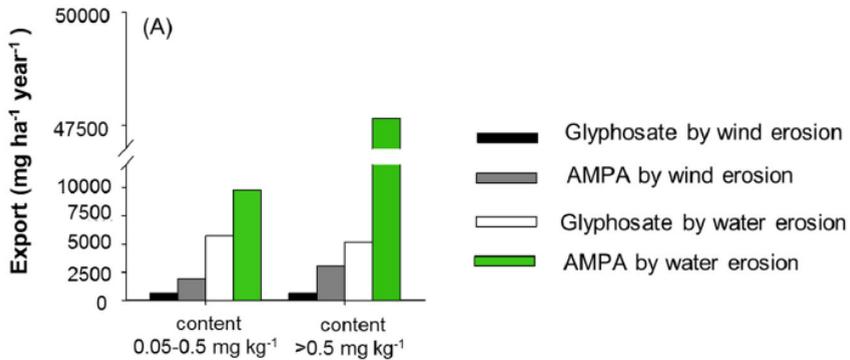
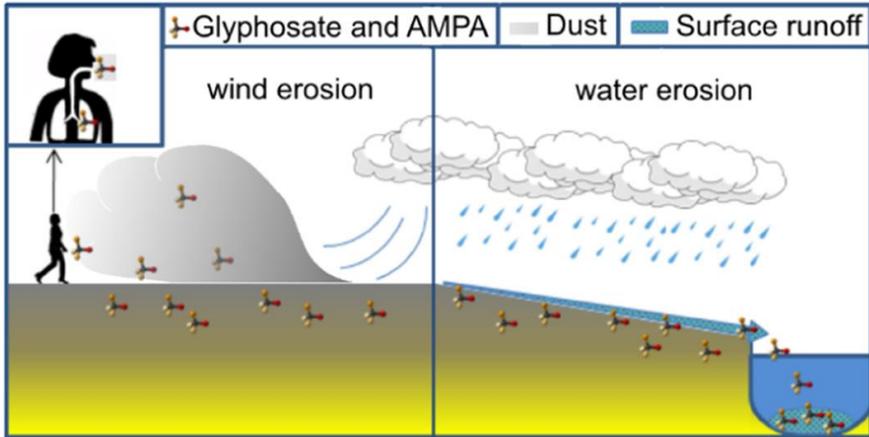
1.4 Glifosatas, panaudojimas ir pavojai

Daugiausiai visame pasaulyje naudojamų neselektyvių herbicidų veikloji medžiaga yra glifosatas. Labiausiai pardavimų industrijoje paplitęs herbicidas savo sudėtyje turintis glifosato „Roundup“ pirmą kartą ūkininkams buvo parduotas dar 1974 metais. Tačiau yra ir kitų šios veikliosios medžiagos formų. Glifosato pagrindu pagaminti herbicidai (GPH) apima tokias formas kaip glifosato-izopropilamino druska, glifosato-dimetilamino druska, kalio glifosato druska, glifosato-trimesio(trimetilsulfonio) druska arba glifosato metilo esteris. GPH įprastai yra naudojami daugiamečių piktžolių naikinimui ir/ar derliaus džiovimo prieš pasėlių nuėmimą pagreitinimui [80]. Glifosato poveikis augalams vykdomas per fitocheminius procesus ir chlorofilo skaidymą. Augalo augimas pristabdomas dėl augalinio hormono auksino oksidacijos ir slopinimo, kuris ir yra būtent atsakingas už augalo augimą ir vystymąsi [80].

Glifosato ir jo metabolitų poveikis žmonių ir gyvūnų sveikatai įvairiais aspektais buvo tiriamas daugelyje straipsnių. Vieni mokslininkai stengiasi visų pirma pademonstruoti ir pabrėžti didesnę GPH likučių stebėsenos ir kontrolės poreikį vandenyje, maisto produktuose ar žmogaus organizme nei tai buvo stebima iki šiol. Antra, identifikuoti Aplinkos Apsaugos Agentūros anksčiau atlikto rizikos vertinimo dėl žmonių sąlyčio su GPH apribojimus ir trūkumus. Bei galiausiai pateikti rekomendacijas kaip ir kokius tyrimus ateityje reikėtų atlikti, kokius duomenis gauti, kad būtų išaiškinta potenciali GPH grėsmė žmogaus organizmui [81]. Toks poreikis atsiranda dėl įvairių mokslinių publikacijų, kurios glifosato naudojimą sieja su vėžio ir kitų

endokrinių sutrikimų žmogui atvejais bei su ūmiais ir lėtiniais sutrikimais vandenyje gyvenantiems organizmams [82-86]. Europos Chemijos Agentūra (ECHA) 2017 metais paruošė glifosato žalos klasifikavimo mokslinę nuomonę, kuria remiantis buvo priimtas Europos komisijos sprendimas. Anot ECHA [87], nėra tikslių įrodymų, kad glifosatas gali būti susietas su kancerogeniniais, mutageniniais sutrikimais ar gali negatyviai paveikti žmogaus reprodukciją (vaisingumo sumažėjimas arba apsigimimų atsiradimas), tačiau neatmetama galimybė, kad gali sukelti rimtus akių pažeidimus ir kenkia vandens organizmams. Nepaisant pateiktų išvadų, vis dar yra nemažai neatsakytų klausimų kuriuos kelia daugybė mokslininkų savo publikacijose [80, 88-92].

Vėlesnėse mokslinėse publikacijose apie glifosato poveikį estrogenų, androgenų ir skydliaukės hormonams bei jų keliamas žmogaus biosistemoje, jau yra padaryta išvada, kad glifosatas neturi endokrininę sistemą ardančio poveikio, įskaitant ir steroido genezę [91]. Nepaisant to, didelės glifosato dozės gali paveikti pelių reprodukciją ir nervų sistemą [80]. Kai kurie mokslininkai teigia, kad galimas glifosato kancerogeniškumas yra prieštaringas ir neturintis aiškių įrodymų [80, 89]. Šių mokslo žmonių atliktas bendras kancerogeniškumo įvertinimas (kasos, kepenų ir skydliaukės navikų) nustatė, kad negalima įrodyti, jog būtent glifosatas sukėlė vėžio atvejus žiurkėms [89]. Kitas apžvalginis straipsnis, kuriame apibendrinamas glifosato poveikis žmonėms, išryškina keletą kitų mokslinių publikacijų trūkumus [90]. Tyrimuose naudojami labai skirtingi ir kartais nieko bendro neturintys analizės ir mėginio paėmimo metodai (ELISA, LC, GC, LC-MS, ar GC-MS ir t.t., mėginio paėmimo greitis, mėginių tipai - šlapimas, serumas, virkštelė, motinos pienas, tyrimų populiacija ir regionas) dėl kurių rezultatus yra labai sunku sulyginti. Taip pat buvo padaryta išvada, kad glifosato arba AMPA (aminometilfosfonrūgštis - vieno iš glifosato metabolitų [92]) įtakos skirtumas mieste ar priemiestyje gyvenantiems žmonėms nėra statistiškai reikšmingas. Kitoje mokslinėje apžvalgoje taip pat padaryta išvada, kad lėtinis poveikis, susijęs su ilgalaikiais glifosato padariniais, vis dar nėra iširtas [88]. Vis dėl to, bent jau glifosato ir AMPA nuolatinis monitoringas turi būti atliekamas siekiant eliminuoti bet kokią sveikatos sutrikimo galimybę. Mokslininkas Silva [93] su savo kolegomis savo publikacijoje aprašė, kad šios abi medžiagos plačiai pasiskirsto dėka vėjo ir vandens erozijos. Dėl vėjo, pavyzdžiui esant 0,05-0,5 mg/kg mažam-vidutiniam šių medžiagų kiekiui dirvožemyje, glifosato ir AMPA išnešiojimas siekia 1941-3000 mg/ha per metus. Vanduo tą daro dar plačiau, išnešiojimas siekia net 9753-47667 mg/ha per metus (5 pav.) [93].



5 pav.: Glifosato ir AMPA išnešiojimas vandens ir vėjo erozijos pagalba [93].

Šiuo metu, Europos Sąjungoje glifosatas yra patvirtintas ir leistinas iki 2022 metų Gruodžio 15 dienos [94] bei gali būti naudojamas kaip veiklioji medžiaga grūdinių kultūrų apsaugos produktuose.

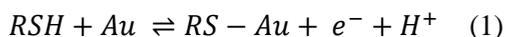
Kalbant iš analitinės pusės, glifosato pagrindinė savybė yra šios molekulės poliškumas. Glifosatas yra tirpus vandenyje (tirpumas 1,01g/100ml prie 20°C) bei praktiškai netirpus dažniausiai naudojamuose organiniuose tirpikliuose tokiuose kaip acetonas, etanolis ar ksilenas [80]. Į tai vertėtų atkreipti dėmesį optimizuojant mėginio ekstrahavimą iš realių sistemų, tokių kaip maistas, dirvožemis ir t.t.

Taigi, kaip jau buvo minėta prieš tai, mokslininkų bendruomenėje yra net paplitusi „glifosato paradokso“ sąvoka, kuri apibūdina, kad labiausiai pasaulyje naudojamas herbicidas yra vienas iš sunkiausiai aptinkamų. Todėl ši analizė aplink save susikuria tyrimų poreikio raidos ratą, kai yra žinoma apie

toksinės medžiagos patekimą į geriamąjį vandenį, maisto produktus ar žmogaus organizmą, tačiau nėra pakankamai adekvačių, tikslių ir realaus laiko tyrimų.

1.5 Savitvarkiai monosluoksniai (SAM)

Beveik bet koks paviršius gali būti padengtas funkcinium monosluoksniu pasižyminčiu specifinėmis elektrinėmis, optinėmis ar cheminėmis savybėmis. Idealus monosluoksnis yra apibrėžiamas kaip puikiai sulygiuota, nuoseklių, artimai susispaudusių alkanų grandinių eilė, kuri yra prisitvirtinusi prie lygaus paviršiaus [95]. Yra 2 pagrindiniai metodai kurių pagalba galima nusodinti molekulinis sluoksnius (plėvelės) ant kieto substrato, tai Langmuir–Blodgett [96] plėvelių formavimo metodas, kai plėvelės susidaro oras/vanduo fazių riboje ir dėl fizinės sąveikos su paviršiumi vėliau jas galima perkelti ant kieto paviršiaus, bei savitvarkių monosluoksnių formavimo metodas, kai plėvelės dažniausiai yra formuojamos iš tirpalo ant metalo paviršiaus, su kuriuo sudaro cheminius ryšius [97-99]. Tokių monosluoksnių sąveika paremta stipria disulfidų (R-S-S-R), sulfidų (R-S-R) ir tiolių (R-SH) adsorbcija ant metalo (dažniausiai Au) paviršiaus. Sieros donoriniai atomai stipriai koordinuojami ant aukso paviršiaus, o dėka Van der Waals'o jėgų tarp metileno grupių monosluoksnis orientuojasi ir stabilizuojasi į tvarkingą struktūrą. Voltamperometriniais tyrimais buvo nustatyta, kad adsorbcijos metu tiolių grupės yra deprotonizuojamos [100]. Manoma, kad tiolių-Au formavimosi mechanizmas atrodo taip:



Mokslininkas Porter'is ir jo kolegos savo publikacijoje parodė, kad ilgagrandžiai alkantioliai (metileno grupių skaičius $n > 10$) nusėda žymiai tvarkingiau, į kristaline panašia tvarka [101]. Tiolių, sulfidų ir disulfidų adsorbcija ant paviršių gali vykti tiesiogiai iš grynų tirpiklių. Dažniausiai vykdoma iš etanolio, jei alkantiolis nėra polinis, arba vandens jei tai polinė ω -pakeista alkantiolio molekulė [95]. O adsorbcijos laikas priklauso nuo grandinės ilgio, tačiau didesnės alkantiolių koncentracijos tirpale pagreitina adsorbcijos laiką.

SAM technologijos didžiausi pranašumai atsiskleidžia elektrocheminiuose, SPR, QCM, bei pastarųjų metodų elektrocheminių atitikmenų (E)SPR ir (E)QCM, sensoriuose. Sensorių paviršiaus modifikavimas SAM'ais mums sukuria specifinių savybių ir funkcionalumų modelius [95]. Didžiausi SAM pritaikymo analitikoje privalumai yra 1)

naudojant alkantiolius lengva pagaminti stabilūs, pakuotus monosluoksnius iš praskiestų tirpalų užtikrinant vienodą ir tolygų imobilizavimą, 2) SAM'ai atskiria biologinius tirpalus nuo sensoriaus paviršiaus taip padedami išvengti denatūracijos [102-104], 3) padeda išvengti metalų paviršiaus specifinės adsorbcijos reiškinio (dažniausiai pasireiškia dėl hidrofobinių ar hidrofilinių sąveikų) kuris blogina analizės rezultatus ir turi būti atvestas ir 4) monosluoksniu nutolę nuo metalo paviršiaus galai, kurie dar vadinami uodegėlėmis, gali būtų modifikuoti įvairiomis funkcinėmis grupėmis, kas labai praplečia SAM panaudojimą [95].

1.6 Tyrime pasitelkti elektrocheminiai metodai

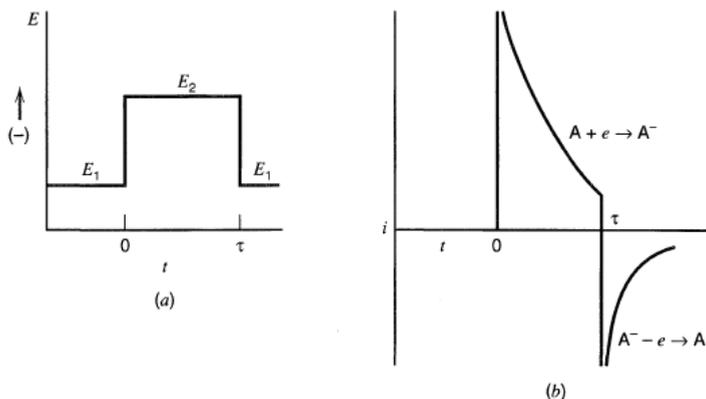
Kiekvieno eksperimento rezultatų pagrindas yra pasirinkti tyrimo metodai. Užsibrėžiant mokslinius tikslus ar nusprendžiant atlikti tam tikrus tyrimus, vienas svarbiausių aspektų yra pasirinkti tinkamą tų tyrimų kelią. Svarbu pasirinkti tokią eksperimentų metodiką, kuri kuo tiksliau gebėtų įvykdyti norimus cheminius ar fizikinius procesus ar įvertinti jų pokyčius. Tinkamas mokslinės metodologijos pasirinkimas apsprendžia tyrimo sėkmę ir bendrąją kokybę. Eksperimentų metodikos pasirinkime reikia atkreipti dėmesį į tai, kad metodai išlaikytų aukštą kokybinę ir kiekybinę analizės lygį, būtų tikslūs, lengvai aprašomi ir suprantami, nedarytų nepageidautinos įtakos ir nesąveikautų su tiriamuoju objektu bei gebėtų atsakyti į prieš tyrimą išsiskeltus klausimus. Dėl šių priežasčių šiame darbe buvo pasirinkti Chronoamperometrija, Ciklinė Voltamperometrija (CV), Elektrocheminio impedanso spektroskopija (EIS), Paviršiaus plazmonų rezonanso (SPR), Atominė jėgos mikroskopija (AFM) ir kombinuoti jau išvardinti elektrocheminiai metodai kartu su paviršiaus plazmonų rezonansu (ESPR). Svarbiausius šio darbo metodus apžvelgsime šiek tiek plačiau.

1.6.1 Chronoamperometrija

Tai yra vienas pagrindinių metodų naudojamų elektrocheminiam sluoksnių formavimui. Metodo esmė – elektrocheminės sistemos atsako (srovės tankio) į nekintančios laike elektrodo poliarizacijos poveikį tyrimas. Staigiai įjungus elektrodo poliarizaciją iš pradžių vyksta dvigubo elektrinio sluoksniu (DES) įsikrovimas, kurio greitį apibrėžia elektrolito varža. Pirmu laiko momentu (priklausomai nuo konkrečių tirpalo varžos ir DES talpos reikšmių 1–100 μ s) stebima praktiškai tik įsikrovimo srovė. Po kurio laiko ima dominuoti

Faradėjinė srovė, kurios tankis priklauso nuo reakcijos kinetinių parametrų bei difuzijos greičio prie elektrodo paviršiaus. Prabėgus nuo poliarizacijos pradžios ≥ 10 ms daugumoje realių sistemų srovės tankis tampa kontroliuojamas difuzijos proceso (ypač, jei poliarizacijos reikšmės didelės).

Atsaką į elektrodo poliarizaciją galima stebėti ir esant dviem skirtingiems pastoviams potencialams laike keičiant juos vieną po kito, kaip tai atvaizduota 6 paveikslėlyje. Šis metodas vadinamas dvigubo potencialo žingsnio chronoamperometrija (Eng. Double potential step chronoamperometry). Pirmas žingsnis, tai potencialo pokytis iš E_1 į E_2 laiko momentu $t=0$, kuris atvaizduoja būtent chronoamperimetrinį eksperimentą aprašytą prieš tai. Laiko periode τ , regione prie elektrodo paviršiaus, vyksta redukcijos produktų koncentracijos padidėjimas. O antrame eksperimento žingsnyje, kai $t > \tau$, potencialo reikšmė grįžta į vertę E_1 , elektrodo paviršiuje yra stabili tik oksiduota molekūlės forma. Anijoniniai radikalai ten kartu egzistuoti negali. Negana to prasidėjus reoksidacijos procesui pradeda tekėti ir didelė anodinė srovė, vyksta sistemos išsikrovimas kuris atvaizduojamas 6 paveikslėlio b dalyje [105]. Taigi, šis eksperimentas yra vadinamas dvigubo potencialo žingsnio chronoamperetrija ir yra naudojamas šiame mūsų darbe polipirolo sluoksnio elektronusodiniui ir sluoksnių savybių tyrimams.



6 pav.: Dvigubo potencialo žingsnio chronoamperometrija. a) tipinė potencialo pokyčio bangos forma, b) atitinkamas srovės atsakas [105].

Chronoamperometrija yra ne tik puikus metodas ELP dangų formavimui, tačiau ir tinkamas MIP sistemoms, ką ir aprašo kofeinui [106] ar dopaminui [107] selektyvius sensorius Ppy matricioje sintetinę ir tyrė autoriai. Negano to,

pasitelkiant šį metodą ir analizuojant duomenis gautus elektrosintezės metu, galima sužinoti daug vertingos informacijos apie sluoksnio formavimosi tendencijas, susiformavusios plėvelės masę ar storį. O pratekančią srovę suintegravę pagal laiką galime gauti pratekančią krūvį tam tikru laiko momentu bei pasitelkę puikiai elektrochemijoje žinoma ir jau klasika patapusia integruota Cotrell lygtimi gauti informaciją apie oksidacijos-redukcijos reakcijų procesus vykstančius anodinio impulso metu [108].

1.6.2 Elektrocheminio impedanso spektroskopija

Kaip amerikiečių fizikas MacDonald vienoje savo publikacijų išsireiškė: mūsų pasaulyje egzistuoja tik dvi impedanso spektroskopijos kategorijos: elektrocheminio impedanso spektroskopija (EIS) ir visa kita [109]. EIS matavimai ir analizė atliekama tiriant medžiagas pasižyminčias dideliu joniniu laidumu. Tokių medžiagų pavyzdžiai būtų: elektrolitų tirpalai, druskų lydalai, joniniu laidumu pasižymintys polimerai ir nestechiometriniai joniniu ryšiu surišti kristalai, kur laidumas apima laisvų elektronų judėjimą tarp vakancijų ir skylių. EIS metodas dažnai naudojamas kuro elementų, pakraunamų baterijų ir korozijos tyrimuose [109]. Daugybė išleistų mokslinių publikacijų [110-112] atskleidė, kad EIS yra stiprus įrankis bekontakčiam amfifilinių sluoksnių ir kietų paviršių charakterizavimui.

Nagrinėjant EIS modelį iš arčiau, elektrinės talpos elementas susiformuoja tarp laidaus elektrodo ir elektrolito. Kompleksinio (sluoksniuoto) paviršiaus atveju, nuo dažnio priklausoma talpa C yra susijusi su kompleksinio elektrinio impedanso Z (matuojamo Omais) absoliučia verte (2):

$$|Z| = \frac{1}{2\pi f C} \quad (2),$$

kur f yra dažnis Hz esant tam tikrai išmatuotai Z vertei.

Jei substrato paviršius yra padengtas sluoksniu, kuris yra fazių sąlytyje su skysta elektrai laidžia faze, tai tokia sistema atspindi kompleksinę talpą sudaryta iš 3 sub-sluoksnių. Jei sub-sluoksnių i kompleksinio impedanso vertė Z_i gali būti nustatyta išmatuojant elektrinės ekvivalentinės grandinės impedansą tai sub-sluoksnių storis d_i gali būti nustatytas pagal (3) lygtį:

$$d_i = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_i A}{C_i} \quad (3),$$

kur ε_0 yra vakuomo dielektrinė konstanta ($8,85 \times 10^{-14}$ F/cm²), ε_i santykinė dielektrinė konstanta ir A paviršiaus plotas.

Išmatavę EIS spektrus ir pritaikę atitinkamas ekvivalentines schemas kurių elektriniai elementai aprašo tiriamąją sistemą, šio metodo pagalba galime apskaičiuoti svarbius prie elektrodo paviršiaus vykstančius fizikinius elektrocheminius parametrus, tokius kaip tirpalo varža, dvigubo elektrinio sluoksnio (DES) talpa, poliarizacijos varža, krūvio pernašos varža ir difuzijos įtaka.

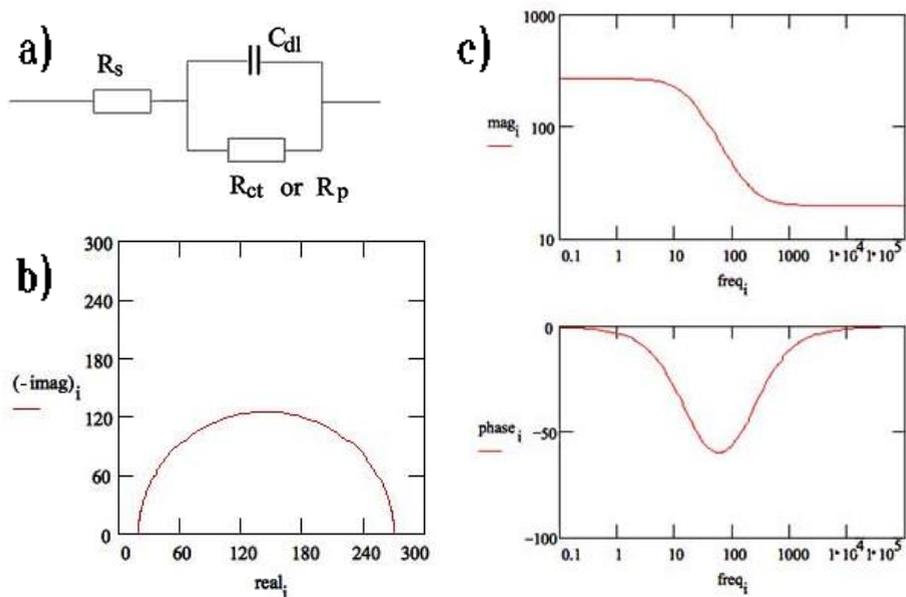
Dažnu atveju, išmatuotus EIS spektrus norint sugretinti (eng. Fit) su idealiais elektrinės grandinės elementais, vardan tikslesnio grandinės dydžių aprašymo, kai kurie talpos elementai yra pakeičiami į pastovios fazės elementą (CPE) (4):

$$Z_{CPE} = K\omega^{-\alpha} \quad (4),$$

kur idealaus talpos elemento atveju $\alpha=1$ ir $K=1/C$, o idealaus varžos elemento atveju $\alpha=0$ ir $K=R$ atitinkamai. EkspONENTė α lygtyje atsiranda tada kai membranos arba sluoksnio elektrinė talpa yra pakeičiama pastovios fazės elementu Z_{CPE} . Šios α eksponentės nuokrypis nuo vieneto reikšmės yra siejamas su tiriamojo sluoksnio nehomogeniškumu arba heterogeniškumu [112, 113].

Siekiant supaprastintai interpretuoti EIS išmatuotus spektrus, dažniausiai jie yra pateikiami Nyquist arba Bode koordinatėse. Vienas populiariausių ir dažniausiai mokslininkų naudojamų ekvivalentinės sistemos modelių elektrochemijoje yra supaprastinta Randles schema [114], kuri yra atvaizduota 7 paveikslo a dalyje. Ją sudaro tirpalo varžos, DES talpos ir krūvio pernašos varžos (arba poliarizacijos varžos) elektriniai elementai. Grandinėje DES talpos elementas lygiagrečiai sujungtas su krūvio pernašos varžos elementu. Svarbu paminėti, kad ir kiti mokslininkų pasirinkti sudėtingesni modeliai, dažniausiai pradedami komplektuoti būtent nuo supaprastintos Randles ekvivalentinės schemos. 7b paveikslėlyje matome kaip tokia tipinė schema atsispindi Nyquist koordinatės. Parametrai šiose koordinatėse buvo apskaičiuoti darant prielaidą, kad 1 cm² elektrodo korozijos greitis yra 1 mm per metus. Tokiomis sąlygomis poliarizacijos varža yra 250 Ω . Atitinkamai talpa 40 μ F/cm² ir tirpalo varža 20 Ω . Tokios supaprastintos Randles

ekvivalentinės schemos Nyquist koordinatėse visada yra atvaizduojamos kaip puslankis, kuriame tirpalo varža atitinka x ašies vertę esant aukštiems dažniams, o poliarizacijos varža yra x ašies vertės esant žemiems dažniams ir tirpalo varžos skirtumas, kitaip tariant puslankio diametras. Tačiau didžiausias Nyquist koordinatė trūkumas yra tas, kad negalime matyti prie kokio dažnio yra gautos atitinkamos vertės. Tą mums puikiai atvaizduoja Bode koordinatės (7c pav.).



7 pav.: Supaprastinta Randles ekvivalentinė schema (a) kuri atvaizduojama Nyquist (b) ir Bode (c) koordinatėse. $R_s = 20 \Omega$, $R_p = 250 \Omega$ ir $C_{dl} = 40 \mu F/cm^2$.

Šis nedestruktyvus elektrocheminis metodas tapo vienu labiausiai naudojamų elektrochemijoje siekiant įvertinti paviršių, suformuotų sluoksnių ar dangų ypatybes bei procesus vykstančius fazių sąlyčio riboje. Negana to metodas naudojamas DNR hibridizacijos analizėje [115], fermentų aptikimui [116] ar kitų ir panašių susintetintų biosensorių tyrimuose [117].

1.6.3 Ciklinė voltamperometrija

Kitas labai svarbus elektrocheminis metodas naudotas šiuose tyrimuose yra ciklinė voltamperometrija. Vieni autoriai šį metodą net gi pavadino

elektrocheminės analizės skiriamuoju ženklu [118]. Tai, vėl gi, technologija kuri gali veikti ir į priešingą pusę (anodinę/katodinę), todėl metodą būtų galima pavadinti dvigubo žingsnio chronoamperometrijos (skyrius 1.6.1) ekvivalentu. CV tapo labai naudingu ir populiariu metodu naujų sistemų pradiniam elektrocheminiams tyrimams bei suteikiančiu naudingos informacijos apie gana sudėtingas reakcijas prie elektrodo paviršiaus. Kitaip tariant, CV yra galingas metodas molekulių dalelių oksidacijos ir redukcijos, elektronų pernašos, katalizinių reakcijų tyrimams [119], arba dar paprasčiau tariant elektrodo kinetikos tyrimams [120].

Pati metodo esmė nėra labai sudėtinga. Tarkime, mūsų sistema yra pusiausvyrinėje būsenoje, kurią aprašo Nernto lygtis (5). Ši lygtis apibūdina bendrą sistemos (elektrocheminės celės) potencialą (E), kuri sudaro standartinis elektrodo potencialas (E^0) bei oksiduotos (Ox) ir redukuotos (Red) analitės aktyvumai.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{Ox}{Red} = E^0 + 2.3026 \frac{RT}{nF} \log_{10} \frac{Ox}{Red} \quad (5),$$

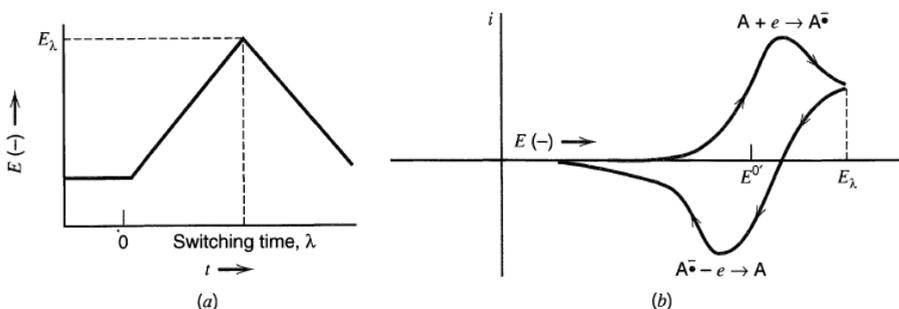
kur F yra Faradėjaus konstanta (C/mol), R universali dujų konstanta (J/mol*K), n yra reakcijoje dalyvaujančių elektronų skaičius ir T temperatūra (K).

Šią lygtį pritaikius tarkime vienos antraceno molekulės elektrono redukcijai, aktyvumai yra pakeičiami šios medžiagos oksiduotos ir redukuotos formų koncentracijomis, kurios yra labiau eksperimentiškai prieinamos. Standartinis potencialas E^0 pakeičiamas į formalųjį potencialą $E^{0'}$ ir n yra lygu 1. Formalusis potencialas yra priklausomas nuo taikomų eksperimento sąlygų ir dažniausiai būna aprašomas kaip $E_{1/2}$, o tai yra vidurkinė potencialo vertė tarp ciklinės voltamperogramos oksidacijos ir redukcijos pikų (8b pav.) (6).

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{A}{A'} = E^0 + 2.3026 \frac{RT}{nF} \log_{10} \frac{A}{A'} \quad (6),$$

Jei potencialą pradėtume skleisti nuo stipriai teigiamo $E^{0'}$ redukcinio potencialo, tam tikrą laiko tarpą tekėtų tik ne Faradėjinė srovė. Tada, kai elektrodo potencialas pasiekia vertę artimą $E^{0'}$, prasideda reakcija ir pradeda tekėti elektrinė Faradėjinė srovė. Potencialą toliau skleidžiant į neigiamą pusę, medžiagos prie elektrodo (šiuo atveju kaip pavyzdį imkime vėl gi antraceną)

paviršinė koncentracija mažėja, iš to seka, kad srautas į paviršių (taip pat ir srovė) didėja. Potencialui peržengus $E^{0'}$ vertę, paviršinė koncentracija krenta iki beveik 0, antraceno masės pernaša prie paviršiaus pasiekia maksimumą ir pradeda kristi dėl medžiagos išsieikvojimo [105]. Todėl šioje vietoje matome srovės piką (8b pav.) charakterizuojanti antraceno elektrocheminės savybės.



8 pav.: Tipinės CV kreivės elektrolito tirpale esant antraceno. a) ciklinio potencialo skleidimo apgręžimas ir b) atitinkama ciklinė voltamperograma [105].

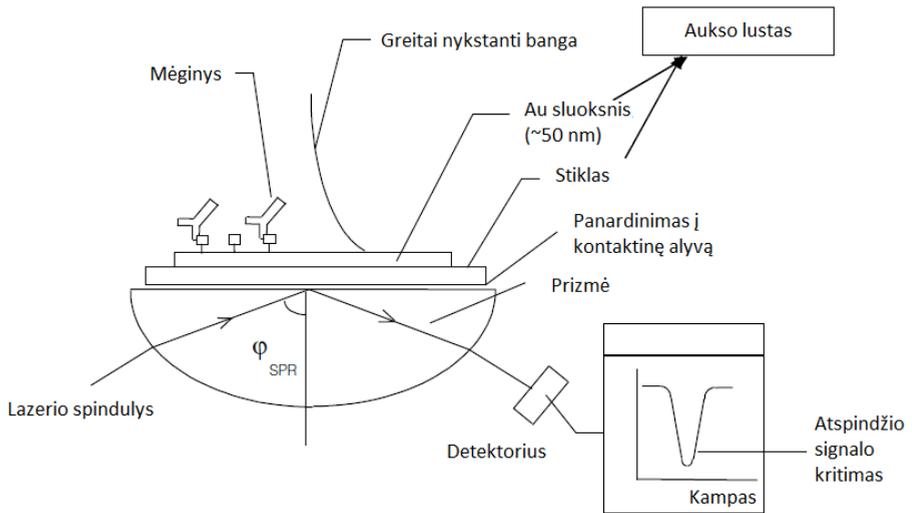
Tuomet, pasiekus didžiausią reikšmę E_{λ} , staiga pakeičiame potencialo skleidimo kryptį (8a pav.), skleidžiame teigiama kryptimi. Zonoje prie elektrodo paviršiaus yra susikaupusi didžiulė oksiduoto anijono radikalo ($A^{\cdot-}$) antraceno molekulių koncentracija. Skleidžiamam potencialui, peržengus $E^{0'}$ ribą, prie elektrodo paviršiaus vis labiau ir labiau pradeda nusistovėti elektrocheminis balansas link neutralių antraceno dalelių. Anijoniniai radikalai reoksiduojasi ir pradeda tekėti anodinė srovė. Į priešinga pusę tekančios srovės piko forma tampa gana panaši į buvusią prieš tai dėl iš esmės tų pačių priežasčių.

CV metodo panaudojimas yra gana platus, apimantis daugybę sričių, tokių kaip medžiagų mokslas, fotonika, ląstelinė biologija, neuromokslai, elektronikos inžinerija ir kondensuotos fazės fizika [121-129]

1.7 Paviršiaus plazmonų rezonansas

Plonų sluoksnių ir jų darinių optiniams ir struktūriniais tyrimams labai efektyvus yra paviršiaus plazmonų rezonanso (eng. Surface plasmon resonance) (SPR) spektroskopinis metodas [130]. Paviršiaus plazmonas tai

elektromagnetinė krūvio tankio banga, sklindanti išilgai metalo (pvz.: aukso ar sidabro) ir dielektriko paviršiaus [131]. SPR remiasi vienu pagrindinių optikos reiškinių – visiškuoju vidaus atspindžiu (VVA). SPR – tai kvantinis optinis-elektrinis reiškinys, kuris yra registruojamas, kai plokščiai poliarizuotos šviesos bangos atsispindi nuo tauriojo metalo sluoksnio esant VVA sąlygoms. VVA galimas tik sąlyčio paviršiuje tarp dviejų medžiagų, turinčių skirtingus lūžio rodiklius n_1 ir n_2 ($n_1 > n_2$). Esant VVA sąlygoms, šviesos energija, pernešama fotonų, metalo paviršiuje perduodama elektronams, kurie priverčiami osciliuoti tam tikru dažniu. Šie virpesiai ir vadinami plazmonų rezonansu. Energijos perdavimas įvyksta tik esant tam tikram rezonansą sukeliančiam šviesos bangos ilgiui – tai toks bangos ilgis, kuriam esant energijos kvantas perneštas fotonų tiksliai atitinka plazmonų kvantinį energijos lygmenį [132]. Kai krintančios šviesos bangos kampas atitinka kampą, kuriam esant galimas SPR, krintančio fotono ir plazmono energija bei judesio kiekio momentas sutampa ir fotono energija perduodama plazmonui. Šis reiškinys matomas kaip ryškus atsispindėjusios šviesos intensyvumo sumažėjimas [133] (9 pav.). Esant VVA, atspindėtieji fotonai sukuria elektrinį lauką. Plazmonai sukuria panašų lauką, kuris registruojamas kitoje metalo sluoksnio pusėje. Šis laukas vadinamas greitai nykstančia banga, nes bangos amplitudė mažėja eksponentiškai didėjant atstumui nuo sąlyčio paviršiaus (9 pav.). Greitai nykstanti banga visiškai užgęsta maždaug vieno šviesos bangos ilgio atstumu nuo metalo paviršiaus [134]. Tokia greitai nykstanti banga, kuri tęsiasi iki 300 nm nuo metalo paviršiaus, puikiai tinka biologiniams tyrinėjimams, nes daugelio afiniškai sąveikaujančių biologiškai aktyviųjų medžiagų molekulių ir jų tarpusavio kompleksų matmenys yra mažesni nei 300 nm. Greitai nykstančios bangos ilgis yra toks pat kaip ir krintančios šviesos bangos, o jos energija išsisklaido šilumos pavidalo. Tačiau greitai nykstantis elektrinis laukas sąveikauja su metalu. Būtent šios srities optinių savybių pokytis ir sukelia SPR signalą [132].



9 pav.: Principinė SPR analizės mechanizmo schema [135].

Bet koks sluoksnių, esančių fazės sąlyčio riboje, savybių pokytis daro įtaką plazmonų sužaditimui, o tai leidžia SPR būti efektyviu metodu kietas/skystas fazių sąlyčio ribos tyrimams [136]. Ši technologija sulaukia vis daugiau dėmesio kaip nepriklausomas, greitas ir aukšto selektyvumo metodas. SPR spektroskopija plačiau naudojama biomolekulinių sąveikų charakterizavimui [137-140], molekulių savitvarkių procesų stebėjimui [141-143], proteino molekulių konformacijos pokyčių tyrimams [144, 145] ir cheminių transformacijų tyrimams paviršiuje [146-148].

Šį metodą apjungus su elektrocheminiais metodais gauname itin perspektyvų būdą tirti optines ir elektrochemines įvairių adsorbentų savybes, kurį sutrumpintai vadiname ESPR. Atsiranda galimybės jautriai ir kiekybiškai įvertinti ultra plonų plėvelių storio pokyčius, lydinčias redokso reakcijas. Autorių Knoll [149-151] ir Dong [152, 153] mokslų grupės ESPR metodą naudojo polianilino elektropolimerizacijos ir dopavimo/dedopavimo eksperimentams. Profesorius Tao [154, 155] su savo kolegomis tyrė ferocetil alantolio SAM orientacinius pokyčius vykdant feroceno funkcinių grupių esančių molekulių galuose oksidaciją, tai dar vienas puikus šio metodo pritaikymas.

2. TYRIMO METODIKA IR MEDŽIAGOS

Šiame skyrelyje apžvelgsime kokie reagentai, tirpalai bei įranga naudota atliekant tyrimus. Eksperimentai buvo atliekami dviejuose skirtinguose terpėse. Čia rasite detaliai aprašytas tyrimo metodikas bei darbo eigą eksperimentus atliekant kiekvienoje iš jų: tiek AcN, tiek vandeninėje terpėje kai buvo ruošiamas fosfatinės druskos buferinis tirpalas (PBS).

2.1 Tyrime naudoti reagentai

AcN terpės tirpalų (AcN-TBAPF₆) paruošimui naudojome aukšto efektyvumo skysčių chromatografijos grynumo lygio acetonitrilą (99,95%) iš ROTH (CAS: 75-05-8) ir tetrabutilamonio heksafluorfosfato (TBAPF₆) druską iš Alfa Aesar (CAS: 3109-63-5).

Vandeninės terpės PBS tirpalai buvo ruošiami iš pirmos grynumo klasės tik ką išdistiliuoto vandens (0,055 μS cm⁻¹ prie 25 °C), 10 mM NaH₂PO₄·2H₂O (99%) iš Eurochemicals (CAS: 7558-80-7), 50 mM Na₂HPO₄·12H₂O (98%) iš Eurochemicals (CAS: 7558-79-4) ir 50 mM Na₂SO₄·10H₂O (99%) iš Sigma-Aldrich (CAS: 7727-73-3) bei koreguota su H₂SO₄ (96%) iš Eurochemicals (CAS: 7664-93-9) iki kol buvo pasiekama tiksli 7,0 pH vertė.

Polimerizacijos tirpalų ruošimui naudojome 98% Py iš AlfaAesar (CAS: 109-97-7) kuris papildomai buvo valomas tirpalą perleidžiant per Al₂O₃ 5cm ilgio kolonėlę. MIP polimerizacijos tirpaluose naudojome 360 g/l glifosato vandeninį tirpalą iš ADAMA Agan LTD (CAS: 38641-94-0).

SAM nusodinimui ant Au paviršiaus naudotas 11-(1H-pirol-1-il) undekan-1-tiolis (PUT) (96%) kuris buvo iš Sigma-Aldrich (CAS: 141779-05-7) ir 96% etanolis (EtOH) iš „Vilniaus Degtinė“ (CAS: 200-578-9).

SPR lusto Au paviršiaus valymui naudojome 0,1 M HCl (35-38%) iš Avsista (CAS: 231-595-7), o „Gamry“ elektrodo paviršius buvo poliruojamas Al₂O₃ milteliuose.

2.2 Pasigaminti tirpalai

AcN-TBAPF₆ tirpalai buvo ruošiami iš 0,01M TBAPF₆ ir 5% (v/v) vandens AcN tirpale. Į polimerizacijos tirpalą AcN-TBAPF₆-Py buvo

pridedama atitinkamai 5; 10; 25 ir 50 mM Py, kas toliau darbe bus indukuojama kaip $C_{py} = 5; 10, 25; 50$ mM.

Vandeniniai PBS tirpalai buvo ruošiami iš 10 mM $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 50 mM $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ir 50 mM $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ joniniam laidumui gerinti. Taip pat lašino H_2SO_4 iki kol būdavo pasiektas lygiai 7,0 pH. Į polimerizacijos tirpalą PBS_{Py} papildomai pridėdavome 50 mM Py. O į MIP polimerizacijos tirpalą $\text{PBS}_{\text{Py+Gly}}$ dar 5 mM glifosato. Tiesa tiek PBS_{Py} , tiek $\text{PBS}_{\text{Py+Gly}}$ po injekcijos į SPR celę atsiskiesdavo po 5 kartus, todėl galutiniuose polimerizacijos tirpaluose turėdavome $C_{py} = 10$ mM ir $C_{gly} = 1$ mM.

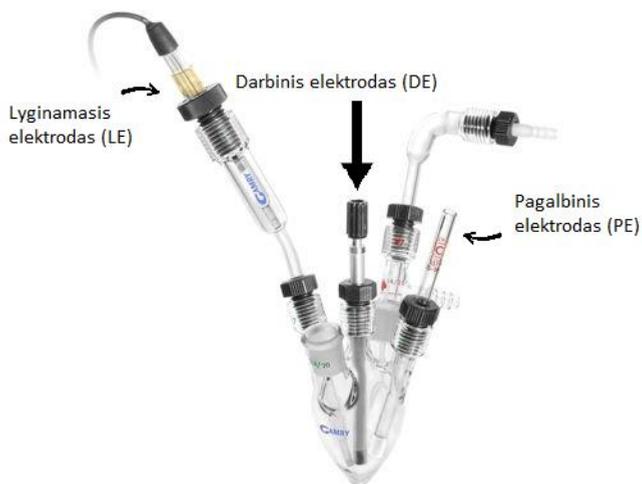
Suformuotų MIP ir NIP sluoksnių glifosato adsorbcijos/desorbcijos tyrimams naudojome PBS_{Gly} tirpalus, kurie buvo sudaromi į PBS pridedant įvairių koncentracijų Gly ($C_{\text{Gly}} = 0.25$ mM; 0.5 mM; 1 mM; 2 mM; 2.5 mM).

SAM nusodinimo tirpalas buvo ruošiamas 1 mM PUT pridedant į EtOH, kuris taip pat galiausiai prasiskiedė 5 kartus.

SPR lusto valymui pasigaminome 0,1 mM HCl tirpalą.

2.3 Naudota įranga

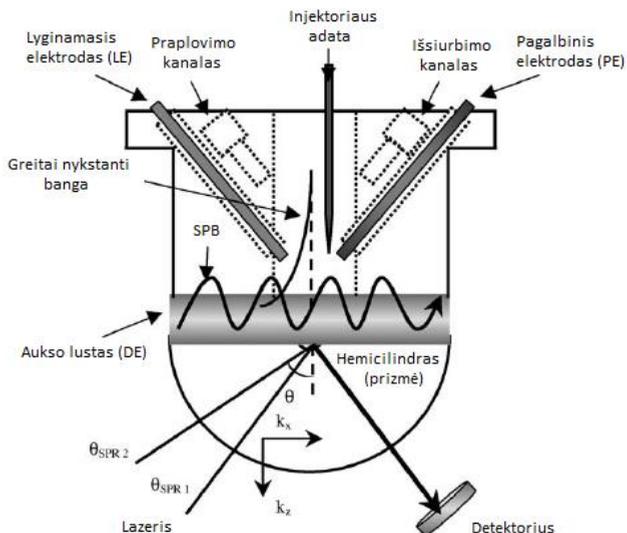
Eksperimentams kurie buvo atlikti AcN terpėje naudojome trijų elektrodų firminę Dr. Bob Gamry celę (10 pav.). Celę sudaro trijų elektrodų sistema iš: (i) darbinio Au elektrodo, kurio darbinis diametras yra 3 mm, o geometrinis paviršiaus plotas $0,07 \text{ cm}^2$. Elektrodo šiurkštumo faktorius buvo suskaičiuotas iš užregistruotos CV kreivės deguonies desorbcijos piko prie 900 mV jį suintegravus. Ant šio elektrodo buvo sodinamos polipirola dangos. Taip pat sistemą sudarė (ii) lyginamasis $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{NaCl}_{(\text{sotus})}$ elektrodas ir (iii) platinos vielos pagalbinis elektrodas.



10 pav.: Tyrimuose naudota firminė Dr. Bob Gamry celė sudaryta iš darbinio aukso elektrodo (DE), lyginamojo Ag/AgCl/NaCl_(sotus) elektrodo (LE) ir platinos vielos pagalbinio elektrodo (PE).

CV, EIS ir Chronoamperometrijos tyrimai buvo atliekami naudojant potenciostatą „Reference 600“, kuris buvo valdomas „Gamry Instruments Framework“ (versija 5.30) programinės įrangos pagalba, abu iš „Gamry“ (Warminster Township, United States).

ESPR matavimams naudojome „Autolab ESPRIT“ iš „Eco Chemie BV“ (Nyderlandai) aparatinę įrangą. Prietaise įmontuota elektrocheminė kiuvetė taip pat naudojanti 3 elektrodų sistemą (11 pav.). Įranga buvo valdoma „Data Acquisition“ (versija 4.5) iš „Methrom Autolab B.V.“ (Nyderlandai) programinės įrangos. „Kinetic Evaluation“ (versija 5.4) programinė įranga, taip pat iš „Methrom Autolab B.V.“, buvo naudojama gautų duomenų apdorojimui.



11 pav.: SPR tyrimuose naudotos elektrocheminės kiuvetės sudarytos iš aukso lusto (darbinis elektrodas (DE)), lyginamojo Ag/AgCl vielos elektrodo (LE) ir platinos strypelio pagalbinio elektrodo (PE) schema [156].

SPR aukso lustas buvo paruoštas naudojant „PVD 75“ iš „Kurt J. Lesker Company“ (JAV) magnetroninę dangų nusodinimo sistemą. 25 mm diametro 1 mm storio stiklinis disko formos lustas buvo padengiamas titano arba chromo ~1 nm storio pasluoksniu ir ~50 nm storio aukso danga [157]. Lusto paruošimo darbai buvo atliekami Vilniaus universiteto Gyvybės mokslų centre (VU GMC).

Atliekant ESPR eksperimentus kontroliavome terpės temperatūrą $298,0 \pm 0,5$ K pasitelkdami „UTU-4 ultrathermostat“ (Lenkija) termostatą.

Po elektropolimerizacijos AFM nuotraukos buvo darytos naudojant „Bioscope Catalyst“ atominės jėgos mikroskopą iš „Bruker“ (JAV).

2.4 Eksperimentų eiga

2.4.1 Ppy sluoksnio elektrosintezė AcN terpėje DcDPC metodu

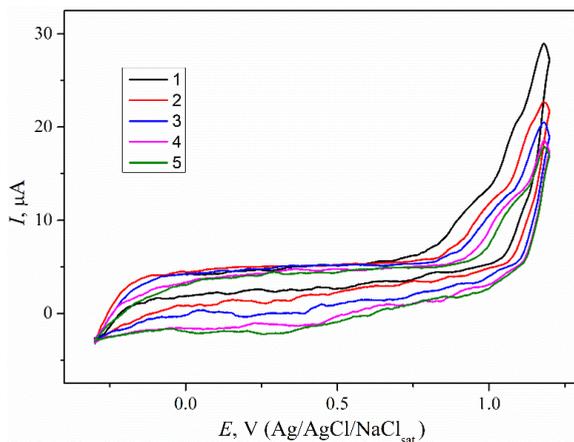
Kaip jau minėjome anksčiau, eksperimente naudojome 3 elektrodų elektrocheminę celę, kuri buvo pripildyta 100ml AcN-TBAPF₆ tirpalu.

Visų pirma, darbinis „Gamry“ elektrodas buvo poliruojamas 0,3 μm dydžio aliuminio oksido milteliuose, tada 5-10 min laikomas ultragarsinėje

vonelėje. Po to elektrodas buvo ruošiamas elektrochemiškai, buvo skleidžiami 3 CV ciklai nuo -0,5 iki +2,0 V intervale. Iš CV užregistruotų kreivių, vadovaudamiesi kitose publikacijose naudojama metodika [158], apskaičiavome deguonies desorbcijos metu pratekėjusį krūvį, kuris buvo lygus 105 μC . Žinant, kad deguonies desorbcijos srautas Au paviršiuje yra 390 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ iš to nustatėme, kad elektrodo šurkštumo faktorius yra 3,85.

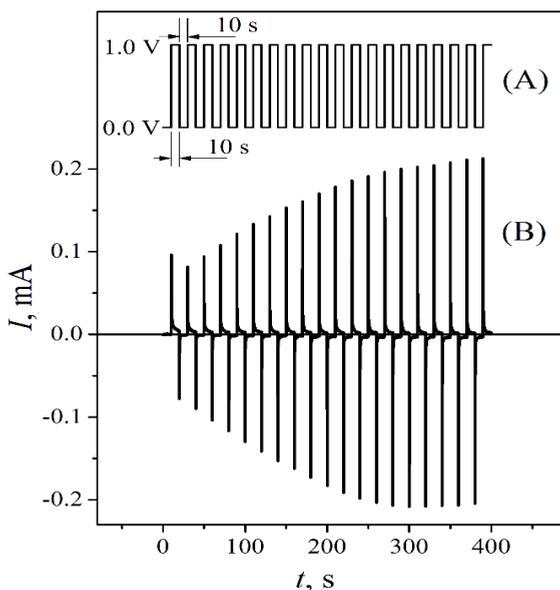
Elektrodo paviršiaus paruošimo įvertinimui po kiekvienos valymo procedūros registruodavome EIS spektrus tame pačiame tirpale. Įvertinę, kad valymas pavyko, AcN-TBAPF₆ tirpalą pakeisdavome į AcN-TBAPF₆-Py polimerizacijos tirpalą ir pradėdavome elektropolimerizacijos procesą.

Vienas iš eksperimentų tikslų buvo įvertinti Ppy formavimosi dinamiką ant Au elektrodo paviršiaus AcN-TBAPF₆ tirpale elektrocheminės polimerizacijos metu naudojant skirtingas pirola koncentracijas polimerizacijos tirpale. Todėl dar prieš pradėdami visas toliau aprašytas procedūras iš pradžių Ppy elektropolimerizaciją pabandėme atlikti CV metodu (12 pav.), nors po to visi Ppy formavimo eksperimentai buvo atliekami DcDPC metodu: užduodamų 20 potencialo pulsų seką prie 0,0 ir prie 1,0 V vs Ag/AgCl/NaCl_(sotus) palaikant juos po 10 s, pavyzdį galite matyti 13A paveikslėlyje.



12 pav.: Ciklinė voltamperograma užregistruota Ppy sluoksnio formavimą atliekant $C_{py} = 50$ mM AcN-TBAPF₆-Py tirpale. Ciklai buvo pradėti skleisti anodinio potencialo kryptimi. Legendoje pažymėti skleidžiamų ciklų numeriai. Skenavimo greitis 0,1 V/s.

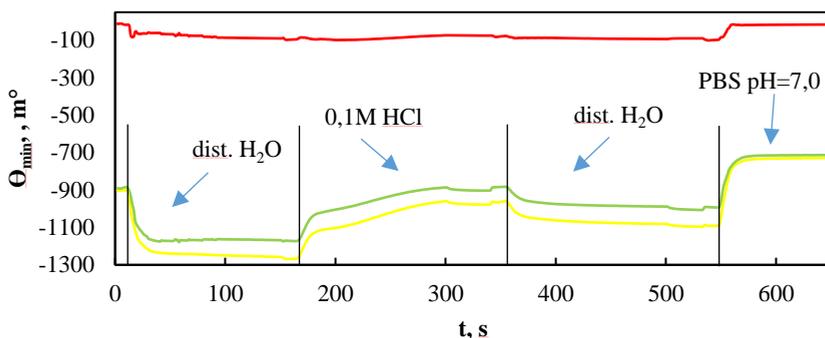
13B pav. galima matyti tipinę chronoamperogramą užregistruotą atliekant impulsinį Ppy sluoksnio nusodinimą iš $C_{py} = 50$ mM polimerizacijos tirpalo užduodant 20 prieš tai aprašytų potencialo impulsų. Tuo pačiu keliu elektropolimerizacija buvo atliekama ir $C_{py} = 5, 10$ ir 25 mM polimerizacijos tirpaluose. Verta paminėti, kad prieš kiekvieną sluoksnio sodinimą elektrodą ruošėme pagal prieš tai aprašytą procedūrą.



13 pav.: Impulsinė chronoamperograma gauta atliekant Ppy formavimą ant aukso elektrodo AcN-TBAPF₆-Py tirpale. A – y ašyje atvaizduotas užduodamas potencialas (E) ir B – y ašyje atvaizduojama pratekanti srovė (I).

2.4.2 MIP jautraus glifosato molekulei sintezė ir tyrimas ESPR metodu

Visų pirma darbinio elektrodo paviršius taip pat buvo valomas tiek chemiškai, tiek elektrochemiškai taip jį paruošiant eksperimentams. Iš pradžių, per visą sistemą 150 s leidome distiliuotą vandenį, po to jį pakeitėme į 0,1 M HCl tirpalą. Šis tirpalas buvo pumpuojamas dar 200 sek., tada pakeičiamas į dist. H₂O bei per sistemą pumpavome dar 200 sek., kaip tai atvaizduota 14 paveiksle. Galiausiai celę pripildėme PBS tirpalo, ir įsitikinę, kad SPR skirtuminė kreivė yra arti 0 m° reikšmės, elektrodą valėme CV metodu skleidami du potencialo ciklus nuo -0,4 iki +1,0 V intervale.



14 pav.: SPR signalo pokytis Au paviršiaus cheminio paruošimo metu. Geltona ir žalia kreivės atitinkamai 1 ir 2 kiuvetės kanalai, raudona kreivė signalo skirtumas tarp abiejų kanalų.

Taip pat, iš gautų ciklinių voltamperogramų, pasitelkdami jau prieš tai paminėtą metodiką [158] apskaičiavome deguonies desorbcijos metu pratekanti elektros krūvį, kuris buvo lygus $40 \mu\text{C}$, o iš to nustatėme elektrodo šiurkštumo faktorių – 1,30. Vėl gi, elektrodo paruošimo įvertinimui po valymų registruojame EIS spektrus.

Tada, pusiau automatinio mėginio injektoriaus pagalba, polimerizacijos tirpalas (PBS_{Py} siekiant suformuoti NIP_{Py} arba $\text{PBS}_{\text{Py+Gly}}$ siekiant suformuoti MIP_{Py}) buvo įšvirksčiamas į matavimo celę. NIP_{Py} ir MIP_{Py} sluoksnių elektropolimerizacija buvo vykdoma užduodant vieną chronoamperometrinių pulsą (žingsnis nuo 0 iki 1 V palaikomas 7 sek. Ag/AgCl elektrodo atžvilgiu). Po nusodinimo sluoksnis buvo plaunamas grynu PBS (be Gly ir be Py) tirpalu, pumpuojant jį per elektrocheminę celę $80 \mu\text{l}/\text{sek}$. greičiu. Vėliau buvo pradedamas glifosato adsorbcijos eksperimentas įleidžiant $20 \mu\text{l}$ 1 mM PBS_{Gly} tirpalą. Buvo stebimas ir registruojamas SPR signalo pokytis laike. Tada SPR celė vėl plaunama PBS tirpalu bei stebima kaip signalas geba grįžti į prieš tai buvusias vertes. Prieš ir po kiekvieno eksperimento žingsnio taip pat buvo registruojami ir EIS spektrai.

Glifosato asociacija ant Au paviršiaus buvo įvertinama pasitelkus CV metodiką, PBS_{Gly} tirpale potencialas buvo skleidžiamas nuo $-0,40$ iki $+1,25$ V intervale, skenavimo greitis $50 \text{ mV}/\text{s}$, potencialo žingsnis $3,5 \text{ mV}$.

Taip pat, dažnu atveju prieš atliekant dangos formavimą polipirolu, buvo sodinamas SAM pasluoksnis ant Au paviršiaus. SAM – 11-(1H-Pirol-1-il)undekan-1-tiolio monosluoksnis, kuris buvo formuojamas pagal tokią

procedūrą: 25 μ l 1 mM PUT EtOH tirpalo buvo įleidžiama į SPR kiuvetę pripildytą EtOH tirpikliu bei taip paliekama 14-kai valandų. Dėka cheminės ir fizikinės adsorbcijos SAM sluoksnis susiformuodavo ant aukso paviršiaus. Po to, paviršius kelis kartus buvo plaunamas EtOH tirpikliu galiausiai jį pakeičiant į PBS tirpalą. Vėliau eksperimentai buvo atliekami pagal prieš tai išvardintą eiliškumą formuojant NIPpy ir MIPpy paviršius ant SAM.

Visi eksperimentai buvo kartojami mažiausiai 5 kartus.

3. REZULTATAI IR APTARIMAS

Šiame darbe tyrėme ELP polipirolo elektrosintezės ypatybes DcDPC metodu. Polipirolo dangos buvo nusodinamos naudojant skirtingas monomero koncentracijas ir užduodant skirtingą impulsų skaičių acetonitrilo tirpale. Atlikus gautų rezultatų analizę pasirinktos, mūsų nuomone, tinkamiausios polimerizacijos sąlygos MIP sintezei. MIP buvo sintetinami naudojant glifosato analitės šabloną tiesiogiai ant Au paviršiaus ir ant paviršiaus modifikuoto PUT savitvarkiu monosluoksniu. Eksperimentai atkartoti ir su NIP – kai sintezės metu nebuvo analitės šablono polimerizacijos tirpale, tai mums padėjo įvertinti ne specifinę Ppy-Gly sąveiką. Galiausiai atlikome glifosato adsorbcijos/desorbcijos tyrimus visose susintetintose sistemose.

3.1 Heterogeniškai laidaus polipirolo sluoksnio sintezė daugiacyklio dvigubo potencialo žingsnio metodu ne vandeninėje terpėje

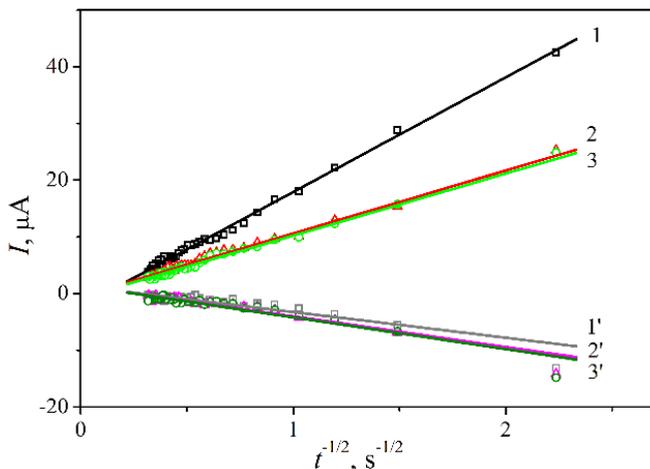
3.1.1 Pirolo polimerizacijos tyrimas DcDPC būdu

Šioje tyrimų dalyje nagrinėjome chronoamperometrinius anodiniais impulsais suformuoto Ppy sluoksnio elektrocheminių savybių pokyčius. Daugumoje polimerizacijos žingsnių, kaip galima matyti ir iš pav. 13, pradėdant nuo 2-o anodinio šuolio buvo stebimas laipsniškas srovės augimas. Tačiau 1-o šuolio metu visuomet buvo registruojamas didesnės srovės nei sekančiame šuolyje. Toks pat efektas bei panaši $I_{(t)}$ Ppy formavimo kreivė buvo stebima ir anksčiau kolegų publikuotame darbe [159].

Ir šis efektas buvo stebėtas visais atvejais, tačiau labiausiai tai pasireiškė 50 mM Py tirpale. 15 paveikslėlyje pateikėme pirmo potencialo šuolio chronoamperogramą $I = f(t^{1/2})$ koordinatėse, palyginus su 2-o ir 3-io šuolių duomenimis. Pritaikius Cottrell lygtį buvo apskaičiuoti 1-os, 2-os ir 3-ios tiesių nuolinkio kampai (ang. slope), kurie atitinkamai lygūs $20,2 \pm 0,1$; $11,1 \pm 0,1$ ir $10,9 \pm 0,09 \mu\text{A} \cdot \text{s}^{-1/2}$. Kaip matome, 1-mo šuolio metu buvo užregistruotas beveik dvigubai didesnis anodinės srovės nuolinkio kampas nei toliau sekančiuose cikluose. Šis efektas yra labai panašus į kitų autorių gautą efektą atliekant 3 mM tiofeno elektrocheminę polimerizaciją CV metodu skleidžiant pirmąjį ciklą [160]. Autoriai tokį efektą pavadino „nukleacijos kilpa“ (ang. Nucleation loop) ir aiškino ELP tiofeno oligomerų susiformavimu tirpale dar iki elektropolimerizacijos, kurie tampa kaip auto katalizatoriai tolimesniam polimero grandinės formavimui. Dėl šių oligomerų įsikrovimo

teigiamu krūviu, katodinėje dalyje aiškiai stebima redukcinė srovė [161], kam mūsų rezultatai šiek tiek prieštarauja. Atliekant katodinio potencialo šuolį (1,0 V → 0,0 V) mes gavome panašias priklausomybes I nuo $t^{-1/2}$ koordinatėse (pav. 15, 1', 2' ir 3' kreivės), todėl kad šių kreivių nuolinkio kampai gana panašūs, atitinkamai $-4,53 \pm 0,01$, $-5,40 \pm 0,01$ ir $-5,59 \pm 0,01 \mu\text{A} \cdot \text{s}^{-1/2}$, kas mums parodo, kad pirmojo katodinio šuolio metu teka mažesnė srovė nei 2-ojo ar 3-ojo.

Tačiau mūsų manymu šis efektas anodinio šuolio metu yra susijęs su pirolo adsorbcija prieš įvykstant jo elektropolimerizacijai, kaip tai buvo stebėta pavyzdžiui taikant AFM ar STM metodikas [162, 163]. Todėl mes manome, kad esant neoksidaciniam elektrodo potencialui (mūsų atveju 0 V (Ag/AgCl)) Au paviršiuje gali susidaryti monomero perteklius (*ad-sluoksnis*), dėl kurio oksidacijos, pirmo anodinio potencialo šuolio metu (0,0 V → 1,0 V), atsiranda papildoma anodinė srovė I_{ad} . Tikėtina, kad pirolo ad-sluoksnio susidarymo relaksacijos laikas yra didesnis nei 10 s, todėl prieš 2-ą ir toliau sekančių oksidacinius šuolius registruojama mažesnė srovė. Taikant Cotrell tiesės lygtį, kurios nuolinkio kampai susiję su paviršine koncentracija, galima daryti pradinę išvadą, kad prieš 1-ąjį potencialo šuolį paviršinė pirolo koncentracija galėtų būti 1,8 karto didesnė nei prieš 2-ąjį.



15 pav.: 1, 2 ir 3 pirmų trijų anodinių potencialo šuolių metu užregistruotos chronoamporogramos (Cotrell koordinatėse), gautos AcN-TBAPF₆ + 50 mM Py tirpale; 1', 2' ir 3' grįžtamų (katodinių) potencialo šuolio chronoamporogramos.

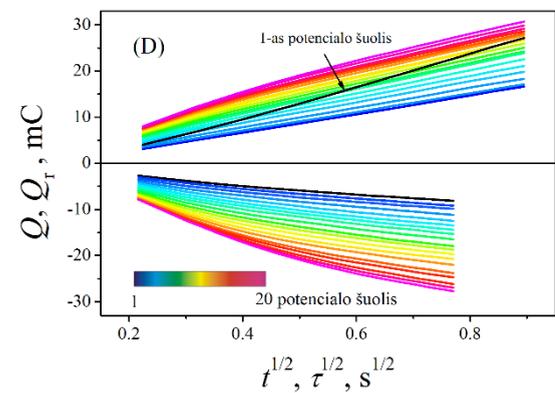
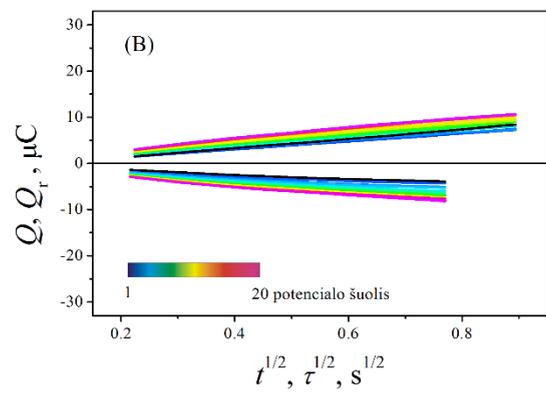
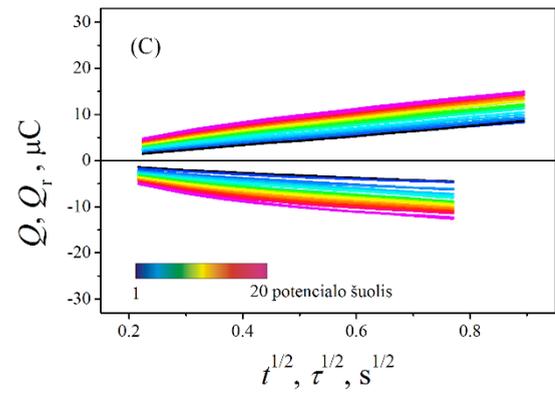
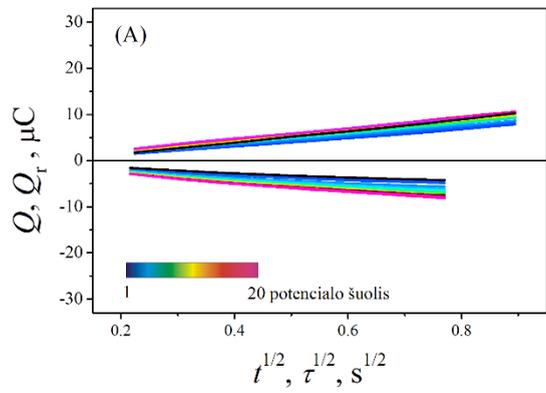
13 paveikslėlyje pateiktoje impulsinėje chronoamperogramoje taip pat galima pastebėti, kad vykdant grįžtamą (katodinį) potencialo šuolį (1,0 V → 0,0 V) buvo registruojama mažesnė srovė nei anodinio žingsnio metu. Panašūs duomenys yra pateikiami ir [164] darbe, kuomet autoriai vykdė polipirolo sluoksnio auginimą kvadratinės potencialo bangos būdu (ang. square wave potentials) iš pirolo ir heteropolitungstato tirpalo. Tarpusavyje lyginant 15 paveiksle pavaizduotas 2'-ą, 3'-ą tieses su 2-a, 3-a tiesėmis galima pamatyti, kad 1,0 V → 0,0 V šuolio metu $I = f(t^{1/2})$ funkcijos nuolinkio kampas yra vidutiniškai 2,01 karto mažesnis nei 0,0 V → 1,0 V šuolio metu. Tai aiškiname tuo, kad anodinė srovė I_a galimai sudaryta iš trijų dedamųjų: DES užkrovimo I_{dl} , pirolo oksidacijos I_{py} , bei Ppy oksidacijos I_{ppy+} srovių t.y. $I_a = I_{dl} + I_{py} + I_{ppy+}$. Tuo tarpu katodinė srovė atsiranda tik dėl DES perkrovimo I_{dl} , bei dėl grįžtamos Ppy redukcijos I_{ppy-} , t.y. $I_k = I_{dl} + I_{ppy-}$. Polipirolo oksidacijos ir redukcijos srovės I_{ppy+} ir I_{ppy-} visų pirma susijusios su grįžtamu krūvio susidarymu polimero sluoksnyje (poralonu ar biporalonu), kartu vykstant Ppy sluoksnio dopavimui-dedopavimui [165]. Be to, kaip buvo pademonstruota [166] darbe, tuo pačiu metu gali vykti ir Ppy sluoksnio peroksidavimas, bei kryžminės polimerų grandinės susidarymo (ang. Cross-linking) procesas. Abu pastarieji reiškiniai yra negrįžtami.

Siekdami įvertinti polipirolo sluoksnio augimo dinamiką, iš impulsinių chronoamperogramų mes apskaičiavome elektros krūvio Q kitimo kreives. 16 paveikslėlyje yra pateikiamos $Q = f(t^{1/2})$ ir $Q_r = f(\tau^{1/2})$ priklausomybės, gautos atitinkamai registruojant anodinį bei katodinį potencialo šuolius 5, 10, 25 ir 50 mM pirolo koncentracijos tirpaluose (16 pav. pavaizduoti tik iki 1 s užregistruoti duomenys). Šios priklausomybės pirmu priartėjimu galėtų būti aprašomos Anson tiesės lygtimis [108]:

$$\text{Anodiniam: } Q = \frac{2FAC_{red}\sqrt{D_{red}}}{\sqrt{\pi}}\sqrt{t} + Q_{dl} + Q_{ads} \quad (7)$$

$$\text{Katodiniam: } Q_r = \frac{2FAC_{ox}\sqrt{D_{ox}}}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\tau} + Q_{dl} \quad (8)$$

procesams atitinkamai, kur C_{red} ir C_{ox} yra elektrochemiškai aktyvios medžiagos redukuotos ir oksiduotos formos koncentracija, D_{red} ir D_{ox} tos pačios medžiagos redukuotos ir oksiduotos formos difuzijos koeficientas, A yra aktyvus elektrodo plotas, F – Faradėjaus konstanta, Q_{dl} yra elektrinis krūvis reikalingas DES įkrovimui ir Q_{ads} , tai krūvis susidaręs dėl jonų adsorbcijos. Kadangi antroji lygtis aprašo grįžtamo žingsnio krūvį bendroje laiko skalėje, todėl čia $\tau = \sqrt{\theta} + \sqrt{t - \theta} - \sqrt{t}$, kur θ yra potencialo šuolio trukmė (mūsų atveju 10 s).



16 pav.: Chronokulonogramų (Anson plot) vaizdai užregistruoti skirtingos koncentracijos pirolo tirpaluose. A – 5, B – 10, C – 25, D – 50 mM.

Sulyginus tarpusavyje visus 16 paveikslo duomenis galime pastebėti, kad bendras krūvis tiek anodinio Q tiek ir katodinio žingsnio metu Q_r , pastebimai išauga pirolo koncentraciją padidinus iki 50 mM. Anodinio žingsnio metu tokį „koncentracinį“ efektą mes aiškintume C_{red} nario buvimu (7) lygtyje. Analogiškai kaip ir Cottrell lygtyje (9) jis turėtų būti susijęs su pirolo koncentracija C_{py} .

$$I_a = \frac{2FAC_{red}\sqrt{D_{red}}}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (9)$$

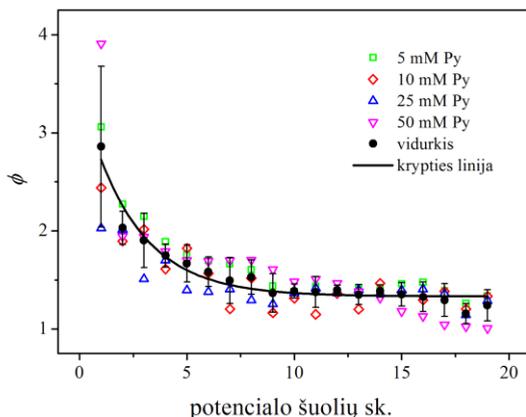
Tačiau katodinio žingsnio metu Q_r augimas, tokiu pat būdu negali būti paaiškintas, kadangi pirolo oksidacijos, t.y. polimerizacijos procesas yra negrįžtamas. Todėl C_{ox} narys negali būti siejamas su C_{py} .

17 paveiksle yra pateikta (7) ir (8) lygčių nuolinio kampų santykio priklausomybė (ϕ) nuo oksidacijos-redukcijos ciklų skaičiaus gauta pagal 10 lygtį:

$$\phi = \frac{C_{ox}\sqrt{D_{ox}}}{C_{red}\sqrt{D_{red}}} \quad (10)$$

Kaip matome, tarp duomenų, gautų esant skirtingoms koncentracijoms, negalima išvelgti esminių skirtumų. Visose priklausomybėse stebima tokia pati tendencija: ϕ mažėja iki pastovios reikšmės, didėjant oksidacijos-redukcijos ciklų skaičiui. Ištinine kreive pirmu priartėjimu mes pavaizdavome vidutinį ϕ kitimą, iš kurio matome, kad santykis artėja link apytikriai 1,33 reikšmės. Tai, kad ši reikšmė yra >1 ir yra priklausoma nuo oksidacijos redukcijos ciklų skaičiaus, reikėtų aiškinti dvejopai. Visų pirma kaip jau buvo minėta anksčiau, anodinio žingsnio metu vyksta mišrus procesas: Py kartu su Ppy oksidacija bei tuo pat metu vykstantis anijonų t.y. PF_6^- ir TBA^+ dopavimas. Todėl C_{ox} ir D_{ox} nariai tikėtina atspindi mišrią koncentraciją ir difuzijos koeficientą, mūsų atveju tai būtų pirolo kartu su dopantu TBAPF₆. Anodinio žingsnio metu vyksta pirolo oksidacija ir Ppy dopavimas PF_6^- jonais, o katodinio žingsnio metu šių jonų dedopavimas (pasišalinimas) iš Ppy ir TBA^+ redopavimas (įsiskverbimas) į sluoksnį. Dėl šios priežasties katodinio žingsnio metu C_{ox} ir D_{ox} narius nulemia tik Ppy sluoksnio dopavimo-dedopavimo procesas.

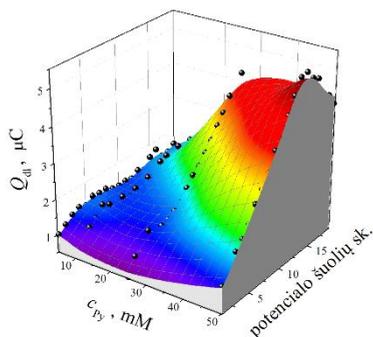
Tuo tarpu C_{red} ir D_{red} parametrai aprašo tik PF_6^- ir TBA^+ koncentracijas bei difuzijos koeficientus. Tačiau norint pagrįsti šią mūsų hipotezę reikėtų atlikti analogiškus eksperimentus su kitos medžiagos foniniu elektrolitu, kaip tai buvo atliekama kitų autorių darbe [167].



17 pav.: (7) ir (8) lygčių nuolinkio kampų santykio kitimas atliekant oksidacijos-redukcijos ciklus; taškais pavaizduoti duomenys gauti skirtingos koncentracijos Py tirpaluose; ištinė linija pavaizduotas vidutinis kitimas.

16 paveiksle pavaizduotuose duomenyse galima pastebėti, kad didėjant oksidacinių-redukcinių ciklų skaičiui, didėja šių kulonogramų krypties linijų susikirtimo su X ašimi (ang. Intercept) reikšmės. Tai ypatingai buvo pastebima naudojant 50 mM koncentracijos pirolo tirpalą. Kadangi pirmu priartėjimu šias priklausomybes galima aprašyti Anson tiesės lygtimis, pritaikius lygtį (8) matome, kad jų krypties linijų susikirtimo su X ašimi reikšmės atitinka krūvį Q_{dl} . Pastarasis dydis aprašo DES užkrovimui sunaudojamą krūvį.

18 paveiksle yra vaizduojama mūsų nustatyta Q_{dl} kitimo tendencija priklausomai nuo atliktų oksidacijos-redukcijos ciklų bei Py koncentracijos tirpale. Kaip matome Q_{dl} auga, didinant oksidacijos-redukcijos žingsnių skaičių bei pirolo koncentraciją tirpale C_{py} .



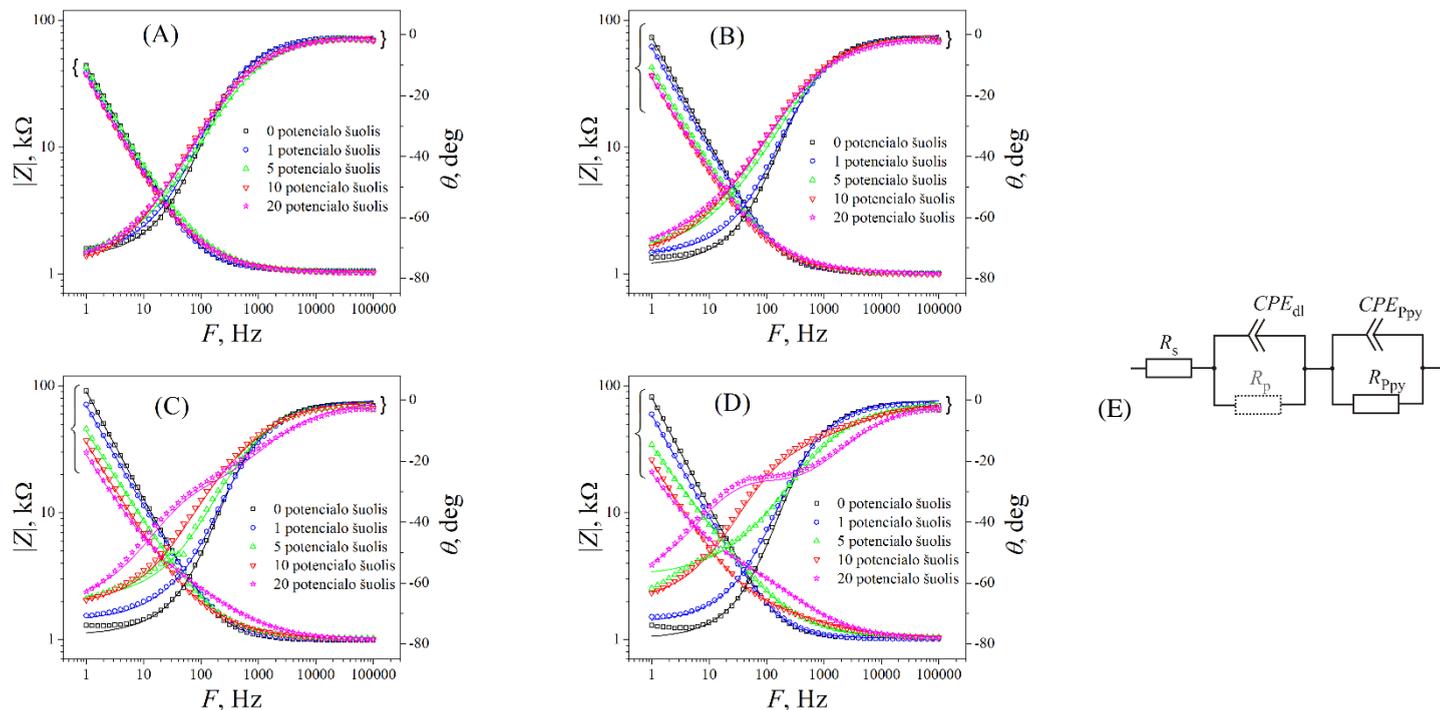
18 pav.: Dvigubo elektrinio sluoksnio užpildymo krūvio Q_{dl} 3d diagrama nustatyta iš grįžtamų katodinių (ang. reversibal) potencialo šuolių (8 lygtis).

Tikėtinas šio efekto paaiškinimas – elektrodo paviršiaus ploto didėjimas augant laidžiam Ppy sluoksniui. Didelės pirolo koncentracijos atveju (50 mM) turėtų susidaryti labiau šiurkštus polipirolo paviršius nei esant mažai koncentracijai (5 mM). Ankstesniuose mūsų laboratorijos tyrimuose, taikant AFM ir SEM metodus jau buvo pastebėta, kad paviršiaus šiurkštumas didėja augant polipirolo sluoksniui [168]. Panašios tendencijos su AFM metodika taip pat buvo publikuojamos ir kitų tyrėjų darbuose [169].

3.1.2 EIS tyrimai

Vykdydami Ppy sluoksnio auginimą pastebėjome, kad atlikus daugiau nei 15 oksidacijos-redukcijos impulsų Q_{dl} pradeda mažėti ir tai labiausiai buvo pastebima 50 mM Py tirpale (pav. 18). Mes manome, kad šis reiškinys gali būti susijęs su Ppy sluoksnio elektrinės varžos didėjimu. Siekdami patikrinti šią hipotezę Ppy sluoksnio formavimą tyrėme EIS metodu. Impedanso spektrai buvo registruojami prieš polimerizaciją (0 oks.-red. impulsų), bei po atliktų 1, 5, 10 ir 20 oks.-red. impulsų serijų, esant $C_{py} = 5, 10, 25$ bei 50 mM. Prieš kiekvieną eksperimentą Au elektrodas buvo paruošiamas (valomas) iš naujo. 19 paveiksle yra pateikiami gauti EIS spektrai Bode koordinatėse.

19 paveiksle matome, kad polipirolo sluoksnį suformavus skirtingu impulsų skaičiumi gaunami skirtingų formų EIS spektrai ir šis efektas ryškėja didinant pirolo koncentraciją tirpale. Formuojant didesniu impulsų skaičiumi registruojamas sistemos bendros elektrinės talpos padidėjimas, kurį pastebėti galima žemų dažnių srityje (1 Hz). Taip pat galima pastebėti impedanso varžos modulio $|Z|$ didėjimą vidutinių dažnių srityje (~1000 Hz) formuojant polipirolo sluoksnį 50 mM pirolo tirpale (pav. 19D raudoni ir violetiniai taškai).



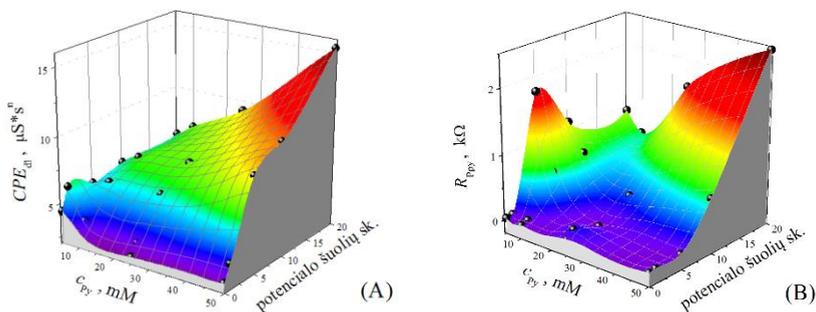
19 pav.: impedanso spektrai, užregistruoti 1 Hz – 100 kHz dažnio intervale, esant 0 V elektrodo potencialui. (A) spektrai gauti polimerizaciją vykdant 5 mM Py tirpale, (B) - 10, (C) - 25 , (D) - 50 mM Py tirpaluose. Skirtingomis spalvomis pavaizduoti spektrai po atitinkamų oks.-red. ciklų skaičių. Ištinės kreivės vaizduoja teorinius duomenis, apskaičiuotus taikant 19 pav. (E) ekvivalentinę schemą.

Tolimesniuose tyrimuose mes atlikome gautų spektrų analizę sistemai pritaikę teorinę ekvivalentinę schemą. Literatūriniuose šaltiniuose dažniausiai yra pateikiamos elektrinės schemos, kurios laidžių polimerinių sluoksnių sistemas atvaizduoja kaip nuosekliai sujungtų R - C grandžių seką (skyrius 1.6.2), aprašančią krūvio judėjimą per skirtingas fazių sąlyčio ribas [48, 170-173]. Nėgana to, kolegos taip pat tyrė ir lygino įvairias ekvivalentines schemas aprašančias atitinkamus ELP sluoksnius bei nustatė, kad schemose nuosekliai jungiami R - C elementai geriausiai geba juos aprašyti [174, 175], lyginant tik su viena R - C aprašančiąja grandinė dalimi [176]. Nuosekliai R - C elementais sujungta ekvivalentinės schemos grandinė geba žymiai geriau apibūdinti elektrocheminius procesus, kurie atsiranda skirtingų struktūrinių elementų sudėtinguose polimeriniuose sluoksniuose bei yra labiau tinkama krūvio pernašos per fazių sąlyčio ribą komplikuojuose elektrocheminėje sistemoje įvertinimui.

Todėl, siekdami interpretuoti EIS duomenis, mes tarėme, kad mūsų tiriamoji sistema sudaryta iš dviejų sąlyčio ribų: tirpalas-Ppy sluoksnis, bei Ppy sluoksnis-Au paviršius. Tuo pačiu mes padarėme prielaidą, kad krūvio pernaša per polipirolo sluoksnį vyksta tik vienokiu būdu, t.y. mes neatskyrėme polaronų judėjimo nuo jonų judėjimo [177]. Tuo remiantis, pirmu priartėjimu buvo taikoma elektrinė grandinė, kuri pavaizduota 19E paveiksle. Šioje schemoje pastovios fazės elementas CPE_{dl} atspindi dvigubo elektrinio sluoksnio talpą fazių sąlytyje tirpalas-Ppy sluoksnis (tirpalas/Ppy), CPE_{ppy} elementas susijęs su talpa fazių sąlytyje Ppy-Au. Varžos elementai R_s , R_p ir R_{ppy} aprašo atitinkamai varžas: tirpalo (nekompensuota), krūvio pernašos tirpalas-Ppy sluoksnis, bei krūvio pernašos Ppy-Au. Atliekant skaičiavimus pastebėjome, kad elemento R_p reikšmė buvo labai didelė ($>1 \text{ G}\Omega$), todėl tolimesniuose skaičiavimuose jis buvo ignoruojamas remiantis postulatu, kad prie 0 V potencialo krūvio pernaša tarp tirpalo ir elektrodo paviršiaus nevyksta. Tuo pačiu tirpalo varžą R_s savo skaičiavimuose mes laikėme pastoviu dydžiu, lygiu $1019,5 \pm 33,3 \text{ }\Omega$. Taip pat reiktų pastebėti, kad elementas R_{ppy} gali būti asocijuojamas su polipirolo sluoksnio varža [178].

Kaip matome iš pav. 19, teoriniai impedanso spektrai (išsistinės kreivės) gan artimai aprašo eksperimentinius duomenis (atitikties skaičius (ang. goodness of fit) yra $9.8 \cdot 10^{-5} - 8.4 \cdot 10^{-4}$ intervale). 20 paveiksle yra pateikti apskaičiuoti CPE_{dl} (A) bei R_{ppy} (B) duomenys (3d diagramos). Galima pastebėti, kad CPE_{dl} kitimo tendencija yra panašaus pobūdžio, kaip ir dvigubo elektrinio sluoksnio užpildymo krūvio Q_{dl} pokytis (pav. 18): CPE_{dl} (kaip ir Q_{dl}) auga, didinant oksidacijos-redukcijos žingsnių skaičių bei pirolo koncentraciją tirpale. Tai neprieštarautų mūsų preliminariai išvadai, kad

laidaus paviršiaus plotas tikėtina didėja augant Ppy sluoksniui, ir šis efektas labiausiai pasireiškia didesnės pirolo koncentracijos tirpaluose (>10 mM).



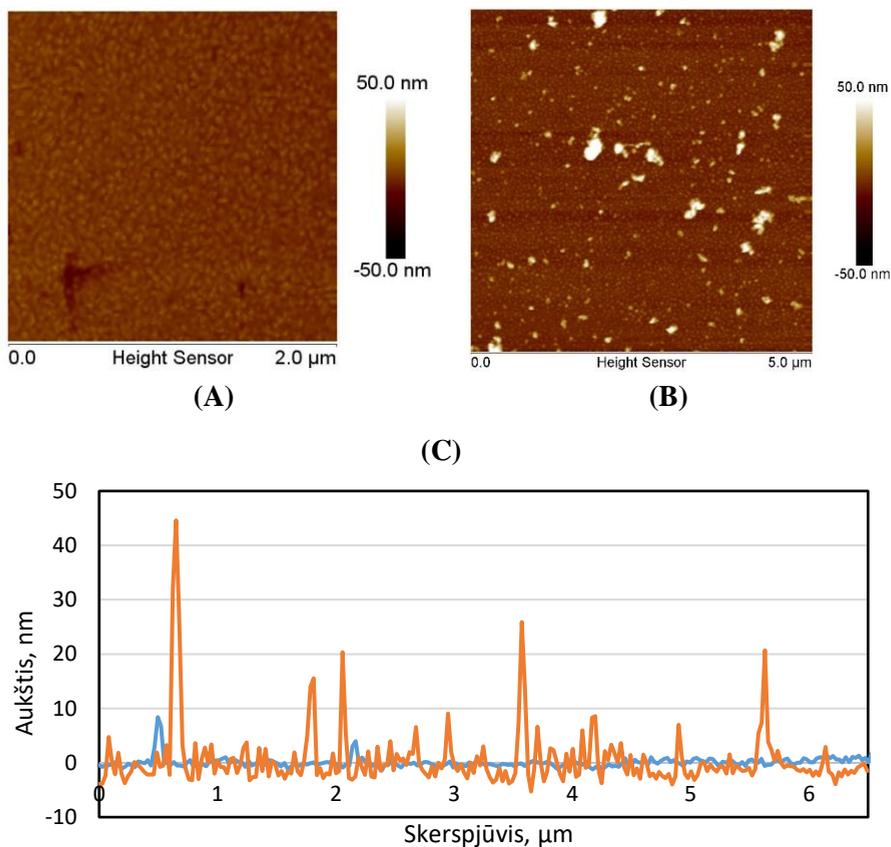
20 pav.: A ir B – dvigubo sluoksnio talpos (CPE_{dl}) bei Ppy sluoksnio varžos (R_{ppy}) kitimas priklausomai nuo tirpalo koncentracijos ir atliktų oks.-red. ciklų skaičiaus (duomenys pateikiami pirmo priedo P1 lentelėje).

R_{ppy} duomenyse, kaip ir CPE_{dl} pokytyje, galime pastebėti panašią tendenciją (pav. 20B). Mes manome, kad R_{ppy} didėjimas formuojant Ppy sluoksnį DcDPC būdu yra susijęs su polimero negrįžtamu peroksidavimu. Tai vyksta dėl to, kad kiekviename anodiniame potencialo šuolyje, lygiagrečiai su pirolo polimerizacija, vyksta ir anksčiau susidariusio polipirolo oksidacija. Šis reiškinys, taip pat paaiškintų Q_{dl} mažėjimą, kuomet buvo atliekami daugiau nei 15 oks.-red. žingsnių 50mM koncentracijos pirolo tirpale (pav. 18). Panašūs duomenys yra pateikiami ir mokslininko Marchesi bei jo kolegų [48] darbe, kuriame Ppy sluoksnio varžos padidėjimą autoriai aiškina polimero degradavimo efektu, vykstant jo peroksidavimui.

3.1.3 Ppy sluoksnio formavimosi modelis

Kaip matėme iš mūsų atliktų tyrimų bei literatūroje pateikiamų duomenų, vykdant Ppy sluoksnio elektrocheminį formavimą tikėtina gaunama ne tolygi polimero struktūra, o heterogeninis sluoksnis. Panaši išvada padaryta [179] darbe, kur teigiama, kad aukso paviršiuje Ppy formuojasi taip vadinamu sluoksnis-po-sluoksnio principu: pradžioje formuojasi 2D struktūra, kuri vėliau perauga į 3D sluoksnį. Ankstesniuose tyrimuose mūsų laboratorijoje taip pat buvo pastebėta, kad pradinėje Ppy formavimosi stadijoje aukso paviršiuje susidaro polimero „salos“, kurios atkartoja elektrodo paviršiaus nelygumus. Granuliuotos struktūros (eng. granular patterns) polipirolo

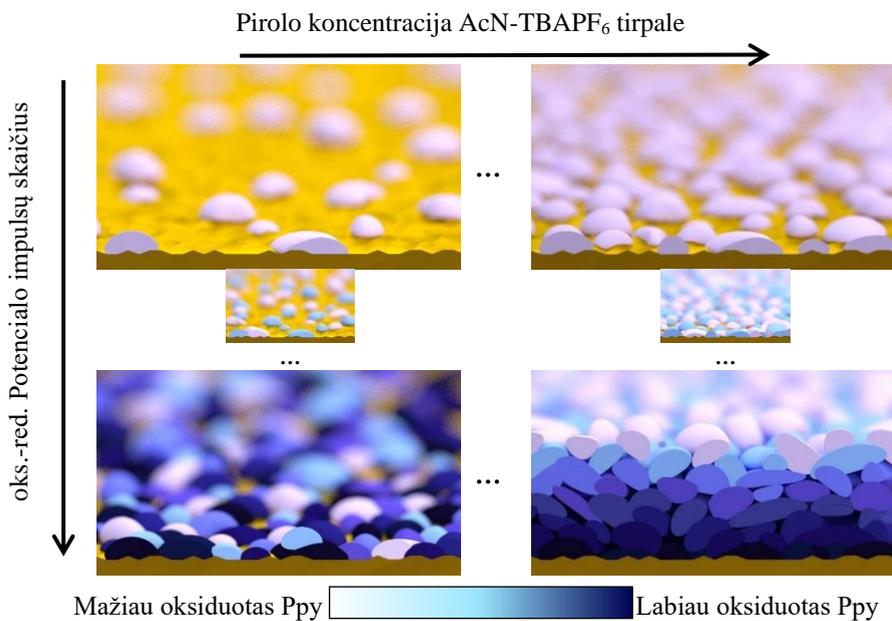
sluoksnis buvo pastebėtas ir kitų autorių iš AFM ir SEM tyrimų [169, 180-182], bei mūsų pačių gautose AFM nuotraukose po Ppy sluoksnio formavimo vandeninėje terpėje (21 pav.).



21 pav.: Švaraus Au paviršiaus (A) ir Au paviršiaus po Ppy sluoksnio formavimo (B) gautos AFM nuotraukos. (C) dalyje pateikti šių nuotraukų skerspjūvių grafikai, mėlyna kreivė švarus Au lusto paviršius, oranžinė po Ppy formavimo. Buvo užduodamas vienas 1 V chronoamperometrinis pulsas palaikant jį 7 sek. vs Ag/AgCl. $C_{Ppy} = 10$ mM.

Todėl, remiantis mūsų atliktais tyrimais, Ppy sluoksnio formavimosi eigą DcDPC būdu ant Au paviršiaus galima būtų pavaizduoti 22 paveiksle pateikta supaprastinta schema. Šioje schemoje skirtingomis spalvomis (nuo baltos iki tamsiai mėlynos) vaizduojamos Ppy „dalelės“, kurios, susidariusios elektrodo paviršiuje, buvo oksiduojamos skirtingą laiko tarpą: baltos – susidariusios po pirmo oks.-red. ciklo, šviesiai žydros oksiduotos du ciklus ir t.t.. Palaipsniui

formuojantis polimero sluoksniui, kuomet potencialas periodiškai būna kaitaliojimas iš 0,0 V į 1,0 V, susidaro mišrios Ppy „salos“ (dalelės). Šiame modelyje galima išskirti du kraštutinius atvejus: (A) polimero formavimasis iš mažos koncentracijos pirolo tirpalo, mūsų atveju 5 mM ir (B) - iš didelės koncentracijos, pvz. 50 mM. Tuomet (A) atveju, atlikus n oks-red ciklą, betarpiškai Au paviršiuje turėtų susidaryti įvairaus laidumo Ppy zonos, ir todėl elektrodas nebūtų pilnai užblokuojamas mažai laidžiu Ppy sluoksniu (pavaizduotu tamsia spalva). Tuo tarpu (B) atveju susidaro labiau elektriškai tolygesnė Ppy struktūra, t.y. tikėtina, kad Ppy formuojasi sluoksnis-po-sluoksnio principu, kaip tai pateikiama [179] darbo autorių. Šiuo atveju, didėjant oks.-red. ciklų skaičiui visas elektrodas blokuojamas mažai laidžiu (peroksiduotu) Ppy, esančiu betarpiškai Au paviršiuje. Tuo pačiu, naujai susidaręs labiau laidus Ppy, formuojasi betarpiškai fazių sąlyčio riboje tirpalas-polimeras, padidindamas aktyvų paviršiaus plotą. Tai paaiškina, kodėl CPE_{dl} didėja proceso eigoje.



22 pav.: Ppy sluoksnio formavimosi ant Au eigos schema, esant skirtingos koncentracijos py tirpalui, bei atliekant skirtingą skaičių oks.-red. ciklų. Skirtingo intensyvumo spalvomis (nuo baltos iki tamsiai mėlynos) vaizduojamos skirtingą laiką oksiduos Ppy „dalelės“.

Kaip matome šis modelis paaiškintų mūsų pastebėtą faktą, kodėl iš EIS spektrų nustatyta Ppy sluoksnio varža R_{ppy} (20 pav. B) yra didesnė, kuomet polimeras elektrochemiškai susidaro iš didesnės koncentracijos Py tirpalo. Iš dalies mūsų modelį taip pat patvirtintų [183] darbe pateikiami matavimai gauti taikant srovei jautrią AFM metodiką (CS-AFM). Pagal autorių pateikiamus duomenis, galima pastebėti, kad Ppy sluoksnis galvanostatiškai formuojamas iš 0,1 M pirolo tirpalo acetonitrile palaipsniui iš heterogeninės laidumo struktūros pereina į labiau homogeninę.

3.2 Molekulinių glifosato įspaudų polipirola matricoje jutiklio sintezė ir tyrimas ESPR metodu

Taigi, ištyrę Ppy sluoksnio formavimosi ypatumus pastebėjome, kad didinant pirolo koncentraciją polimerizacijos tirpale ir/ar didinant polimerizacijos metu užduodamų chronoamperometrinių impulsų skaičių gauname mišrų, persioksidavusį, prastesnėmis laidumo savybėmis pasižymintį sluoksnį. Kitą vertus, elektropolimerizaciją atlikus 5 mM pirolo tirpale gaunamas sluoksnis pasižymi labiau heterogeninėmis laidumo savybėmis. Tai tapo viena iš priežasčių, kodėl MIP sensoriaus elektrosintezę atlikome iš 10 mM pirolo polimerizacijos tirpalo užduodami tik vieną chronoamperetrinį impulsą. Kita to priežastis, tai mūsų pasirinkto SPR metodo jautrumas. Siekdami suformuotus MIP sluoksnius tirti pakankamai jautriu metodu, kuris mums galėtų pakankamai tiksliai nusakyti apie polimero ir analitės sąveikas, pasirinkome ESPR analizės metodą. Tačiau sluoksnio sintezę atliekant iš didesnių pirolo koncentracijų polimerizacijos tirpalų ar užduodant daugiau impulsų, SPR signalo šuolis gaunamas per didelis, išeinantis už matavimo ribų.

Taip pat, duomenis palyginus su anksčiau mūsų laboratorijoje atliktais tyrimais, kai polipirola elektrosintezė buvo vykdoma vandeninėse terpėse, nusprendėme tolimesnius tyrimus atlikti PBS fosfatiniame buferiniame tirpale. Savo tyrimo objektu pasirinkome mažai acetonitrile tirpią glifosato analitę.

3.2.1 NIPpy ir glifosatui jautraus MIPpy sluoksnio formavimas

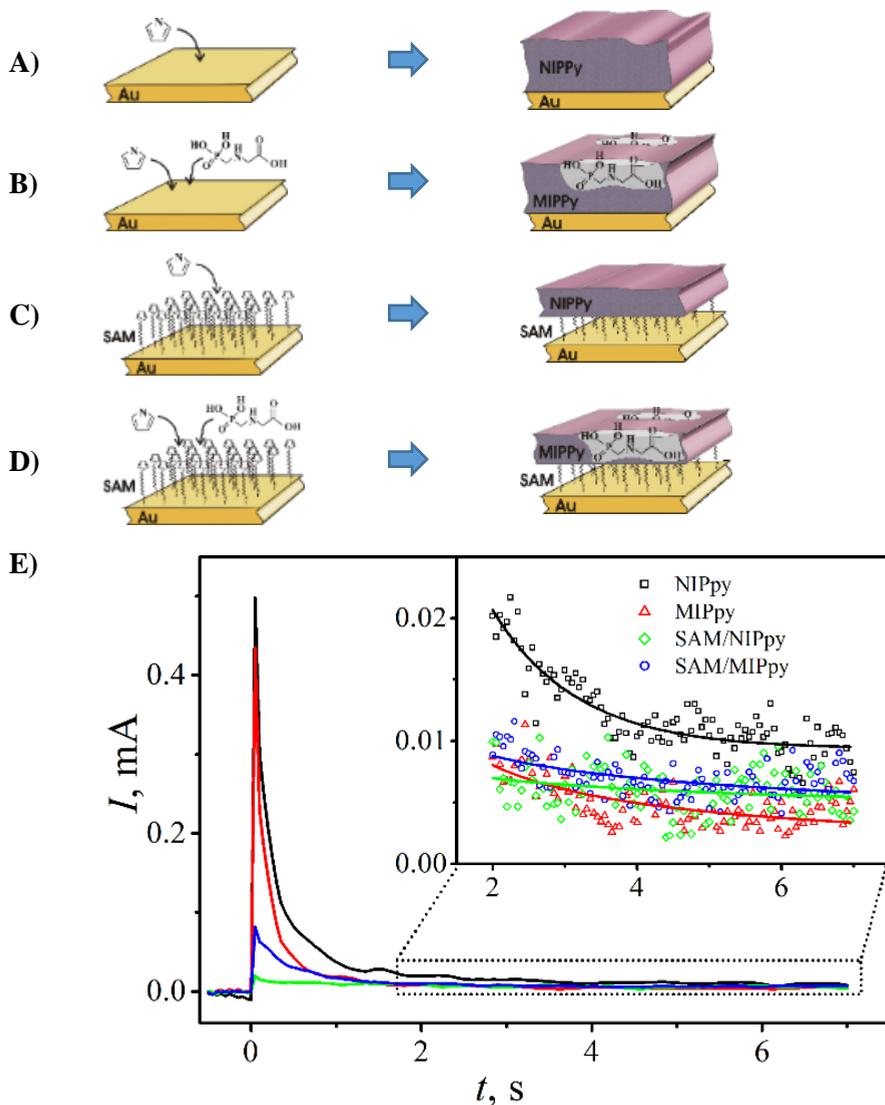
Ekspirimentų planavimo stadijoje buvo sintetinės keturios 23 paveiksle atvaizduotos sistemos (A-D). Visų pirma ant švaraus Au paviršiaus, kaip ir prieš tai atliktuose eksperimentuose, sintetiname Ppy sluoksnį, kurį darbe toliau vadiname NIPpy (23 pav. A). Vadovaudamiesi ta pačia logika, lygiai

taip pat sintetinome ir glifosato molekulinis įspaudus turintį Ppy sluoksnį (MIPpy), tik į polimerizacijos tirpalą įmaišydami 1 mM glifosato (23 pav. B). Lygiai tuo pačiu principu buvo tikėtasi suformuoti NIPpy (23 pav. C) bei MIPpy (23 pav. D) dangas ir ant SAM modifikuoto Au paviršiaus. Tokias sistemas pavadino SAM/NIPpy ir SAM/MIPpy. SAM formavimui ant Au paviršiaus naudojame pirolil funkcines grupes turintį alkantiolį PUT. Kiti darbų autoriai savo publikuotame tyrime pademonstravo, kad SAM iš PUT pasižymi stipriomis dipolis-dipolis sąveikomis tarp galinių pirolil grupių [184]. Buvo tikimasi, kad pirolil grupes turintis SAM dalyvaus Ppy sluoksnio polimerizacijos reakcijoje kartu su pirololo molekulėmis esančiomis polimerizacijos tirpale, bei taip ženkliai padidins suformuoto polipirololo sluoksnio stabilumą. Taip pat pasirinkdami tokį monosluoksnį tikėjomės sukurti pereinamąją sistemą tarp SAM ir suformuoto Ppy, kuri pasižymės stipresne tarpusavio sąveika.

SAM formavimo metu registruodavome SPR signalo pokytį. Siekdami įvertinti susiformavusio monosluoksnio kokybę, pasinaudoję gautais duomenimis atlikome skaičiavimus ir gavome PUT molekulių kiekį tenkantį vienam Au atomui. Gauti rezultatai, $0,184 \pm 0,072$ molek./atom. arba $40 \text{ \AA}^2/\text{molek.}$, nedaug skiriasi nuo SAM formavosi reikšmių kurios yra pateiktos kitų autorių literatūroje, kur jie nurodo apie $22 \text{ \AA}^2/\text{molek.}$ [97].

Elektrocheminis NIPpy ir MIPpy nusodinimas ant švaraus ir ant SAM modifikuoto Au paviršių buvo vykdomas chronoamperometrinio būdu, užduodant vieną 1 V vs Ag/AgCl potencialo impulsą (impulsas buvo užduodamas nuo 0 V iki 7 V) bei palaikant 7 sek. Tipinės NIPpy, MIPpy, SAM/NIPpy ir SAM/MIPpy formavimosi chronoamperogramos pateiktos 23 paveikslo E dalyje. Nesunku suprasti, kad pirmieji kreivių taškai registruojantys pratekančią srovę laike yra susiję su DES įsikrovimu fazių sąlyčio riboje Au elektrodas-polimerizacijos tirpalas. Pastebėjome, kad pradiniu laiko momentu didžiausia srovė registruojama Au elektrodo fazių sąlyčio riboje su PBS_{Py} polimerizacijos tirpalu. Srovė registruota fazių sąlyčio riboje Au paviršius ir PBS_{Py+Gly} yra šiek tiek mažesnė. Prieš tai kitų darbų autorių publikuotame darbe buvo minima, kad pagrindinis glifosato elektrocheminio aptikimo trukumas yra šios molekulės elektroaktyvumo stygius [185]. Taigi, dėl tos priežasties tikėjomės šios sistemos formavime gauti kiek mažesnes sroves. Polimerizaciją atliekant ant Au elektrodų modifikuotų PUT, gauname žymiai mažesnes pradiniu laiko momentu užregistruotas sroves fazių sąlyčio ribose tiek su PBS_{Py}, tiek su PBS_{Py+Gly} polimerizacijos tirpalais, atitinkamai 25 ir 5 kartus. Tokia žymiai mažesnė

polimerizacijos metu užregistruota srovė mums nusako, kad SAM ant paviršiaus sudaro barjerą pirolo molekulių adsorbicijai ant Au paviršiaus.



23 pav.: Chronoamperometrinis MIPy ir NIPy nusodinimas ant Au elektrodo paviršiaus. Schemos kurių mechanizmų buvo tikimasi: **A)** Švarus Au elektrodas ir ant jo sodinamas NIPy; **B)** Švarus Au elektrodas ir ant jo sodinamas MIPy; **C)** Au elektrodas modifikuotas SAM galiausiai suformuojant SAM/NIPy dangą; **D)** Au elektrodas modifikuotas SAM galiausiai suformuojant SAM/MIPy dangą. **E)** Tipinės chronoamperogramos gautos formuojant vienu 1 V potencialo impulsu vs. Ag/AgCl, impulsą palaikant 7 sek. NIPy nusodinimui naudotas PBS_{Py}

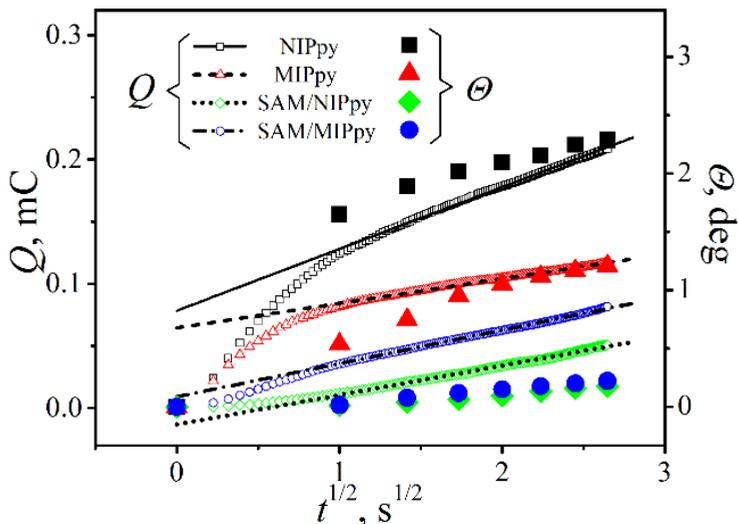
polimerizacijos tirpalas ir MIPpy naudotas $\text{PBS}_{\text{Py+Gly}}$ polimerizacijos tirpalas. Celės temperatūra buvo palaikoma ties $298,0 \pm 0,5$ K.

23 paveikslo E dalies intarpas - tai padidintas srovės pokyčio laike vaizdas nuo 2 sek. iki impulso pabaigos, formuojant NIPpy, MIPpy, SAM/NIPpy ir SAM/MIPpy paviršius. Šią atkarpą išdidiname todėl, nes tuo metu vyksta keli svarbūs procesai į kuriuos reikėtų atkreipti dėmesį. Tai, visų pirma, elektrocheminę reakciją limituojanti difuzija, sluoksnio formavimosi greitis bei krūvio pernaša per fazių sąlyčio ribą. Iš atliktų eksperimentų matome, kad didžiausias elektrinis krūvis teka NIPpy sluoksnį formuojant tiesiogiai ant Au paviršiaus. NIPpy ir MIPpy formuojant ant SAM, elektrinės srovės vertės tampa labai panašios, tad skirtumas tarp jų tampa nereikšmingu. O štai mažiausia elektrinė srovė per elektrodą teka tuomet kai buvo atliekamas MIPpy sodinimas ant aukso paviršiaus. Šis fenomenas mums buvo netikėtas, todėl atlikome gilesnę jo literatūrinę analizę.

Keliose prieš tai išleistose mokslinėse publikacijose buvo pastebėta, kad organofosfatiniai junginiai turi savybę asocijuoti ant Au paviršiaus [186-188]. Taigi, jei glifosato molekulė gali prikibti ant aukso paviršiaus, bei jei įvertinsime mūsų jau prieš tai minėtą šios molekulės ribotą elektroaktyvumą [185], galime daryti prielaidą, kad būtent tai yra elektrinės srovės sumažėjimo atliekant MIPpy polimerizaciją ant aukso paviršiaus priežastis. Tikėtina, kad vyksta panašus efektas kaip ir formuojant SAM/NIPpy ir SAM/MIPpy dangas, kai savitvarkis monosluoksnis ant Au paviršiaus sukuria barjerą krūvio pernašai, blokuojantį pasluoksnį.

Norėdami labiau išnagrinėti šias sluoksnių formavimosi tendencijas, gautas chronoamperogramas (pav. 23E) panaudojome tolimesniems skaičiavimams. Vėl gi, kaip ir pirmoje šio darbo dalyje, siekdami įvertinti mūsų sluoksnių augimo dinamikas, iš impulsinių chronoamperogramų mes apskaičiavome elektros krūvio Q kitimo kreives, bei pateikėme jas $Q = f(t^{1/2})$ koordinatėse (pav. 24). Po 1 sekundės nuo užduoto impulso galime pastebėti panašias į tiesines priklausomybes. Iš šių kiekvienos sistemos kreivių tiesinių atkarpų išvedėme liestines (pav. 24 tiesės), kurių nuolinko kampas, vėl gi aprašant suintegruota Cottrell (Anson tiesės) (7) lygtimi [108], mums nusako apie oksidacijos-redukcijos reakcijų procesus vykstančius anodinio impulso metu.

Lygiagrečiai, vykdant elektrocheminį nusodinimą, buvo atliekami ir SPR kampo pokyčio matavimai laike (pav. 24 pilnavidurės figūros).



24 pav.: Tipinės NIPpy, MIPpy, SAM/NIPpy ir SAM/MIPpy formavimo kreivės pateiktos Q vs $t^{1/2}$ koordinatėse, kurios buvo gautos iš atitinkamų chronoamperometrinių duomenų (pav. 23E). Antrinė ašis žymi SPR duomenis Θ vs $t^{1/2}$ koordinatėse.

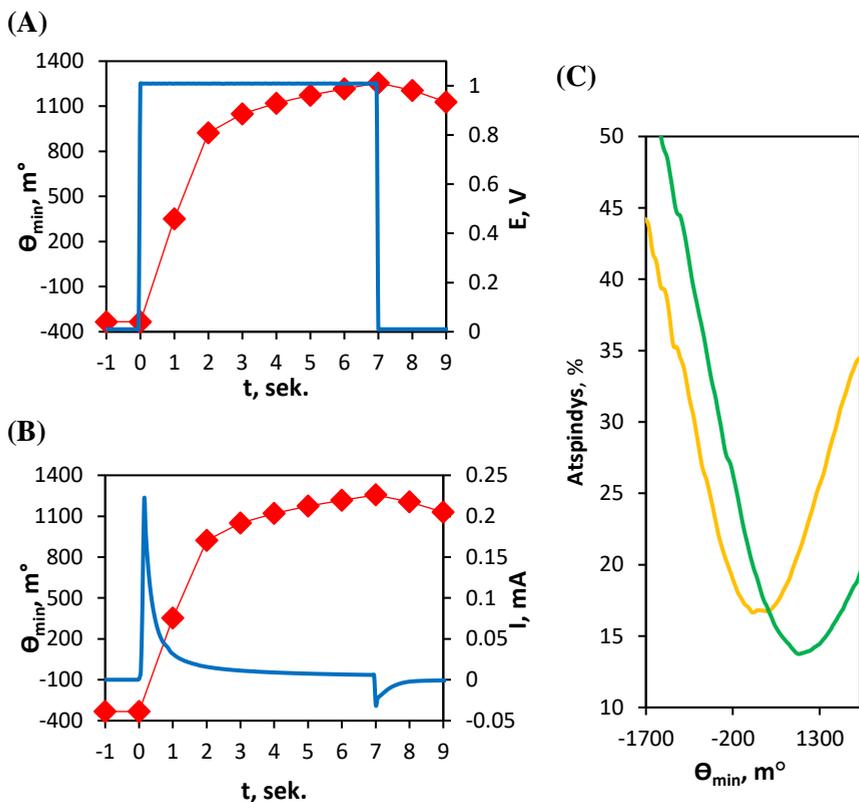
Visą tai sudėjus į vieną paveikslą (pav. 24) buvo pastebėta koreliacija tarp SPR matavimų ir chronoamperometrinių duomenų. Didesnį SPR signalo pokytį elektropolimerizacijos metu, kaip ir daugiau pratekančio krūvio, stebime sluoksnius formuodami tiesiogiai ant švaraus aukso paviršiaus, tačiau sluoksnis PBS_{Py} tirpale formuojasi žymiai efektyviau, nei $\text{PBS}_{\text{Py+Gly}}$ tirpale. Tokį fenomeną sietume su jau prieš tai paminėta galima glifosato adsorbicija ant aukso elektrodo [187], kuri dalinai pasyvuoja elektriškai aktyvų paviršių. Kai elektronusodinimą vykdome ant Au modifikuotu PUT, stebime ženkliai mažesnius SPR signalo pokyčius. Tą aiškintume plonesnio Ppy sluoksnio susidarymu, nes polimerizacijos metu elektronų laisvą judėjimą link anodo apsunkina SAM blokuojantis sluoksnis [189]. Apie mažesnę pratekanti krūvi mums sufleruoja ir mėlyna bei žalia kreivės 24 paveiksle. Taip pat galima pastebėti, kad SAM/MIPpy formavimo metu prateka daugiau krūvio nei SAM/NIPpy. Formuojantis mišriai MIPpy dangai SAM paviršiuje susidaro porėtesnis Ppy sluoksnis dėl ELP matricoje esančių glifosato molekulių, kurios prie mūsų naudojamo PBS tirpalo $\text{pH} = 7$ yra ${}^-\text{O}_2\text{CCH}_2\text{N}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{PO}_3^{2-}$ jonų formoje [190] ir dėl to gali atlikti krūvio nešėjo funkciją.

Iš pratekančio krūvio kreivių tiesinių atkarpų gautų lietinių (pav. 24 tiesės), kurių koreliacijos koeficientas yra gana artimas vienetui, nuolinkio kampas pateikėme 1 lentelėje. Taip pat, iš chronoamperometrinių duomenų žinant koks krūvis prateka elektrocheminės reakcijos metu, Faradėjaus dėsnio pagalba buvo paskaičiuota ant elektrodo paviršiaus nusėdusi Ppy masė (11):

$$W_{\text{chrono}} = \frac{QM}{zF} \quad (11),$$

kur W_{chrono} yra nusėdusi Ppy masė gauta iš chronokulonometrinių skaičiavimų, Q per fazių sąlyčio ribą pratekėjęs kulonų kiekis, M yra pirolo molekulinė masė, z procese dalyvaujančių elektronų skaičius ir F yra Faradėjaus konstanta. Remiantis šaltiniuose pateikiama [6], šiuo atveju laikoma, kad procese dalyvaujančių elektronų skaičius yra 2.

Lygiagrečiai, laikantis visų apribojimų kurie aprašomi „Autolab“ naudojimo instrukcijoje, masę (W_{SPR}) gavome panaudojus ir SPR duomenis. Atsižvelgdami į skaičiavimų apribojimus, darėme prielaidą kad mūsų sodinamos medžiagos molinė masė yra didesnė nei 1000 DA, kas atitinka bent 16 Ppy monomero grandinės dalių [191]. Atitinkant šią prielaidą yra žinoma, kad 122 m° signalo pokytis yra lygus 1 ng/mm² masės elektrodo paviršiuje tiesiniam padidėjimui. Taip pat skaičiavimus atlikome neatsižvelgdami į matavimo rezultatus gautus per 1-ąją elektropolimerizacijos impulso sekundę [192], kuriuos įtakoja DES įsikrovimas [193]. Šią įtaką pastebėjome ir patys, kai formuojant NIPpy uždavus chronoamperometrinį impulsą SPR signalo kreivėje stebėjome tarsi 2 lūžius (25 pav. A ir B). Pirmąjį lūžį (0-2 sek.) taip pat padalinome į 2 dalis darydami tą pačią prielaidą, kad per pirmą sekundę vyksta DES įsikrovimas, o jau antrosios sekundės pokytis mums galimai atvaizduoja pirolo adsorbcinio sluoksnio elektropolimerizaciją. Antrąjį lūžį (2-7) sek. galime sieti su Ppy elektropolimerizaciją iš tirpalo, kurios greitį limituoja difuzija, todėl ji vyksta žymiai lėčiau nei susidariusio pirolo *ad-sluoksnio* elektrooksidacija. Galime pastebėti ir trečiąjį lūžį (7-9 sek.), kurį sietume su katodinio žingsnio metu vykstančio naudotos foninės druskos SO₄²⁻ anijonų pašalinimu iš Ppy sluoksnio.



25 pav.: Tipinės NIPy sluoksnio Chrono-SPR formavimo kreivės (A ir B), mėlyna kreivė chronoamperometrinis atsakas, raudona SPR signalo kitimas. C – SPR signalo poslinkis 1-ąja (geltona kreivė) ir 7-ąja (žalia kreivė) elektropolimerizacijos sekunde.

Visus po atliktų skaičiavimų gautus rezultatus, kai buvo atmetami pirmą elektrosintezės sekundę vykę pokyčiai, pateikėme 1 lentelėje.

1 lentelė. Dangų formavimosi rezultatai gauti skaičiavimus atlikus iš chronoamperometrinių ir SPR matavimų duomenų.

<i>Paviršius</i>	<i>Nuolinkio kampas*</i>	R^{2*}	$W_{\text{chrono}} \pm e, \text{ ng}$	$W_{\text{SPR}} \pm e, \text{ ng}$	$W_{\text{SPR}}/W_{\text{chrono}}$
NIPpy	4.97E-05	0.997	73.6 ± 34.2	115.1 ± 30.4	1.6
MIPpy	1.98E-05	0.994	40.0 ± 17.3	45.0 ± 29.3	1.1
SAM/NIPpy	2.37E-05	0.996	23.2 ± 18.6	24.8 ± 16.2	1.1
SAM/MIPpy	2.68E-05	0.999	34.6 ± 12.0	12.9 ± 5.3	0.4

* pav. 24 pavaizduotų ištisinių linijų tiesinės regresijos duomenys.

Lentelėje pateikti duomenis rodo, kad sluoksnio formavimosi procesas ant švaraus aukso paviršiaus vyko žymiai sklandžiau, nei ant elektrodo modifikuoto SAM, tai yra, elektropolimerizaciją atliekant vienodomis sąlygomis ant švaraus Au nusėdo žymiai didesnis polimero kiekis. Be to, palyginus 1 lentelėje pateiktus nuolinkio kampus matome, kad elektrocheminė reakcija formuojant NIPpy dangą vyko sparčiausiai, o MIPpy formavimo metu lėčiausiai. Iš (7) lygties galima pastebėti, kad pratekėjusio krūvio tiesinių atkarpų *nuolinkio kampas* yra susijęs su aktyviu paviršiaus plotu A , o tai dar kartą leidžia daryti prielaidą apie galimą glifosato blokuojančią įtaką Ppy sluoksnio formavimui. Negana to, matome, kad polimero prikibusio prie anodo paviršiaus masė yra apie 2 kartus didesnė polimerizaciją atliekant PBS_{Py} tirpale, nei $\text{PBS}_{\text{Py+Gly}}$ polimerizacijos mišinyje. Lyginant mases gautas skirtingais metodais ($W_{\text{SPR}}/W_{\text{chrono}}$), galime pastebėti, kad tendencijos išlieka panašios, tačiau šis santykis kinta viena kryptimi: nusėdant mažesnės masės sluoksniui santykis taip pat mažėja. Verta atkreipti dėmesį į tai, kad SPR signalas yra jautrus masės pokyčiui arti tiriamojo metalo fazių sąlyčio ribos, todėl šių masių santykio kitimo tendenciją aiškintume SPR metodo, kai cheminiai procesai vyksta toliau nuo anodo paviršiaus, jautrumo sumažėjimu [194, 195]. Negana to, elektropolimerizacijos metu ant substrato paviršiaus sėda ne tik gryno Ppy sluoksnis, tačiau ir polimerizacijos tirpale esantis dopantas, kuris yra įkalinamas polimero matricoje. Kiti autoriai savo darbuose teigia [30] kad dopanto masė gali sudaryti net apie 30% nusėdusio polimero masės. Masė apskaičiuota iš chronokulonometrinių tyrimų rezultatų neįvertina šios dopanto dalies, todėl nusėdusią masę ant Au paviršiaus gauname didesnę iš SPR perskaičiuotų duomenų.

Kaip buvo paminėta anksčiau, iš chronoamperometrinių tyrimų mes pastebėjome, kad glifosato buvimas tirpale daro nemažą įtaką pirolo elektropolimerizacijai. Todėl norėdami labiau suprasti elektrochemines sistemos savybes mes taip pat atlikome EIS matavimus. EIS buvo registruojami *in-situ*, iškart po atitinkamo sluoksnio sintezės, SPR celę užpildžius foniniu PBS tirpalu. 26 paveiksle yra pateikti tipiniai spektrai gauti NIPpy (1), MIPpy (2), SAM/NIPpy (3) ir SAM/MIPpy (4) sistemoms bei šių spektrų modeliavimui ir elektrinių dydžių skaičiavimams taikyta teorinė ekvivalentinė schema. Kaip matome $Z_{\text{real}} - C_{\text{real}}$ koordinatėse pavaizduoti EIS spektrai pakankamai aiškiai atspindi skirtingų sluoksnių elektrinių savybių esminius skirtumus. Kaip antai, 100 Hz dažnyje galima pastebėti, kad didžiausia sistemos bendra elektrinė talpa yra esant NIPpy (1) sluoksniui. Tuo tarpu mažiausia bendra talpa fiksuojama Au paviršiuje suformavus SAM/MIPpy (4) sluoksnį. Žemų dažnių srityje (100 mHz) mažiausia bendra sistemos varža fiksuota suformavus paviršiuje gryną polipirolą, t.y. NIPpy (1). Tuo tarpu MIPpy (2), SAM/NIPpy (3) ir SAM/MIPpy (4) sluoksnių atveju bendros varžos yra didesnės ir panašios tarpusavyje. Tai nurodo, kad pastarosiose sistemose elektrinio krūvio pernaša iš tirpalo į Au yra labiau apsunkinta nei esant grynam Ppy sluoksniui.

Siekdami tiksliau įvertinti elektrinius parametrus mes vėl gi atlikome gautų spektrų analizę, elektrocheminėms sistemoms pritaikę teorinę ekvivalentinę schemą [196], kuri yra šiek tiek sudėtingesnė nei įprastai literatūroje taikoma Randles schema [176]. Kaip paminėjome anksčiau, literatūroje elektrai laidžių polimerų sluoksniai dažnai interpretuojami kaip nuosekliai sujungtų *R-C* grandžių seka, aprašanti krūvio judėjimą per skirtingas fazių sąlyčio ribas [48, 170-172, 196]. Todėl, mes vėl gi tarėme, kad mūsų tiriamoji sistema sudaryta iš dviejų sąlyčio ribų, t.y. tirpalas-Ppy, bei Ppy-Au. Taip pat vadovavomės ta pačia prielaida, kad krūvio pernaša Ppy sluoksnyje vyksta tik vienokiu būdu, tai yra neatskyrėme polaronų judėjimo nuo jonų judėjimo per patį polimerą. 26 paveikslo ekvivalentinėje schemoje pastovios fazės elementas CPE_{dl} atspindi dvigubo elektrinio sluoksnio talpą fazių sąlytyje tirpalas-polimero sluoksnis, o C_i elementas susijęs su talpa susidaranti tarp polimero sluoksnio-aukso. Šioje, lyginant su pirmoje darbo dalyje naudota ekvivalentine grandine, CPE elementą pakeitėme į tapos C elementą, nes pastebėjome, jog sluoksnį formuojant vienu chronoamperometriniu impulsu gauta danga yra laidi bei CPE elemento α eksponentės vertė tampa artima vienetui. Kai α vertė yra artima 1, vietoje CPE galime naudoti C , taip gaunant mažiau kintamų reikšmių. O ir be to, naudojant šį elektrinės talpos elementą gauti EIS spektrai puikiai sutapo su teorinėmis kreivėmis. Elementai R_p ir R_{ppy}

aprašo atitinkamai krūvio pernašos varžas per fazių sąlyčio ribas tirpalas - polimeras, polimeras - Au. Taip pat varža R_{ppy} gali būti asocijuojama su paties laidaus polimero varža [178]. Nekompensuotą PBS vandeninio tirpalo varžą R_s savo skaičiavimuose mes laikėme pastoviu dydžiu ir lygiu $117,0 \pm 1,4 \Omega$.

Kaip galime pastebėti iš pav. 26, pritaikius šią modelinę schemą, gauti teoriniai impedanso spektrai (pavaizduoti linijomis) gan artimai aprašo eksperimentinius duomenis (atitikties skaičius yra $8,4 \cdot 10^{-4} - 7,4 \cdot 10^{-3}$ intervale). 2 lentelėje yra pateikti apskaičiuoti teoriniai ekvivalentiniai parametrai. CPE_{dl} pritaikius lygtį (12) buvo perskaičiuotas į elektrinės talpos C_{dl} reikšmes [197]:

$$C_{dl} = CPE_{dl}^{1/\alpha} \left(\frac{R_s R_p}{R_s + R_p} \right)^{1-\alpha/\alpha} \quad (12)$$

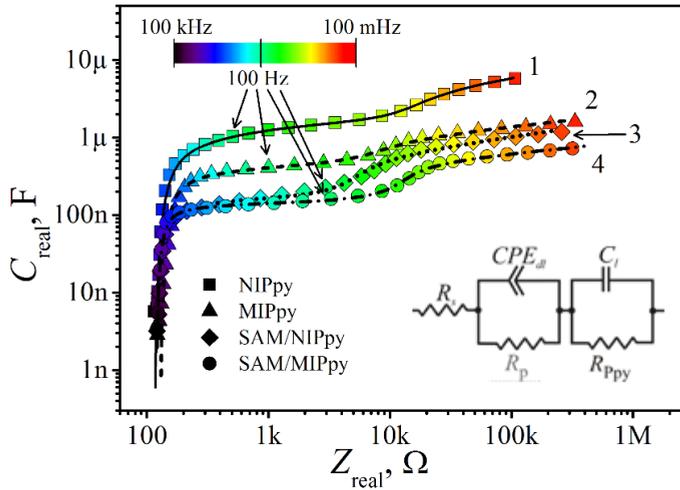
kur α yra CPE_{dl} parametro laipsnio rodiklis.

Šie duomenys, kaip tik matome, patvirtina ankstesnę pastebėjimą, kad NIPpy atveju sistemos elektrinė talpa, tiek C_{dl} tiek ir C_l , yra didžiausia. Mūsų manymu, tai gali būti susiję su tuo, kad NIPpy sistemos atveju susidaro storesnis ir didesnio paviršiaus ploto Ppy sluoksnis jeigu lygintume su MIPpy sistema. Tuo tarpu SAM buvimas ant Au paviršiaus sumažina dvigubo sluoksnio talpą C_{dl} , dėl to, kad fazių sąlyčio riboje yra storesnis dielektrinis sluoksnis. Todėl SAM sluoksnis apsunkina elektrinio krūvio pernašą iš tirpalo į elektrodą, kadangi kaip tik matome, R_p padidėja apie 10 kartų sulyginus švaraus Au atvejį su SAM atveju. Kaip tik dėl šios priežasties, kadangi pirola oksidacija yra labiau apsunkinta, ant savitvarkiu monosluoksniu modifikuotu Au paviršiaus, susidaro mažiau Ppy. Panašią išvadą padaro [198, 199] darbų autoriai.

Derėtų taip pat atkreipti dėmesį, kad R_p apskaičiuota MIPpy sluoksniui yra 2,8 karto didesnė už NIPpy sistemos. Toks, gana žymus krūvio pernašos apsunkinimas MIPpy atveju, gali būti susijęs su glifosato ir Ppy tarpusavio asociacija. Kadangi glifosatas neutralaus pH tirpale yra jonizuotas (Gly^{2-}), todėl Ppy matricoje jis gali „prirakinti“ prie savęs polaronus ir bipolaronus, tuo būdu apsunkindamas krūvio pernašą pačiame polimero sluoksnyje. Su analogišku reiškiniu buvo susidūrę [178] tyrimo autoriai, kuomet EIS būdu tyrė chlorophosphon azoIII ir UO_2^+ sąveiką su polipirolu.

Tačiau, mūsų manymu, MIPpy sistemos varžos padidėjimas, gali turėti dar vieną paaiškinimą – tai glifosato specifinė sąveika su Au paviršiumi. Kaip

jau buvo paminėta anksčiau, difuzinės srovės sumažėjimą, formuojant polipirolu sluoksnį iš PBS_{Gly} palyginus su PBS tirpalu, mes grindėme Au paviršiaus blokavimu glifosato molekulėmis.



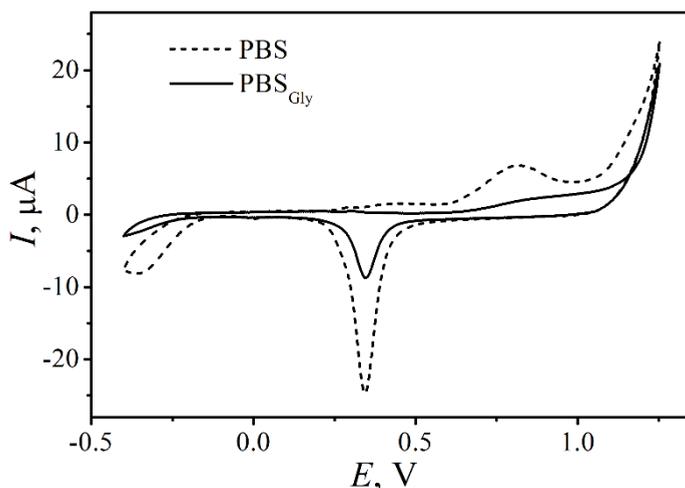
26 pav.: MIPpy, NIPpy, SAM/MIPpy ir SAM/NIPpy EIS spektrai. Spektrai registruoti 0,1 Hz–100 kHz dažnių intervale, esant 0 V Ag/AgCl palyginamojo elektrodo atžvilgiu, registruojama kintanti potencialo amplitudė 10 mV ir 10 taškų per dekadą. Intarpe pavaizduota duomenų interpretavimui naudota ekvivalentinė schema.

2 lentelė. Ekvivalentinės elektrinės schemas (pav. 26 intarpas) R_p , R_{ppy} , C_{dl} , α_{dl} ir C_l perskaičiuotos parametų reikšmės Au elektrodo paviršių modifikavus MIPpy, NIPpy, SAM/MIPpy ir SAM/NIPpy.

Elektrinis parametras	Paviršius					
	Au*	NIPpy (1)	MIPpy (2)	SAM	SAM/NIPpy (3)	SAM/MIPpy (4)
$R_p \pm e$, M Ω	3.8 \pm 0.5	3.9 \pm 1.4	11.0 \pm 2.9	38.1 \pm 19.4	34.8 \pm 35.6	55.9 \pm 42.3
$R_{ppy} \pm e$, k Ω	-	7.1 \pm 0.5	3.8 \pm 0.3	2.6 \pm 0.1	3.0 \pm 0.1	8.8 \pm 0.3
$C_{dl} \pm e$, nF	515 \pm 4	458 \pm 6	249 \pm 3	156 \pm 2	149 \pm 2	154 \pm 2
$\alpha_{dl} \pm e$	0.856 \pm 0.001	0.780 \pm 0.002	0.839 \pm 0.003	0.845 \pm 0.003	0.811 \pm 0.003	0.861 \pm 0.003
$C_l \pm e$, nF	-	5438 \pm 260	1738 \pm 111	463 \pm 20	402 \pm 15	312 \pm 10

* Švaraus Au elektrodo parametų skaičiavimams naudota tipinė Randles ekvivalentinė schema.

Glifosato adsorbcijos ant Au paviršiaus įvertinimui pasitelkėme CV tyrimo metodą. Potencialą skleidėme nuo -0,4 iki +1,25 V intervale, žingsnis 3,5 mV, o skleidimo greitis 50 mV/sek. Tam, kad pasiektume šį tikslą, CV matavimus atlikome dviejuose skirtinguose tirpaluose: iš pradžių CV ciklą skleidėme PBS tirpale be glifosato, po to sukeitėme tirpalus iš PBS į PBS_{Gly} ir tomis pačiomis sąlygomis dar kartą pakartojome eksperimentą. 27 paveiksle galime matyti gautas tipines CV voltamperogramas PBS ir PBS_{Gly} ($C_{\text{Gly}} = 0,5 \text{ mM}$) tirpaluose. Plika akimi nesunku pastebėti kreivių skirtumus ir daryti tam tikras pirmines išvadas dėl glifosato adsorbcijos ant švaraus aukso paviršiaus.



27 pav.: Glifosato adsorbcijos ant švaraus Au paviršiaus tyrimas CV metodu. Potencialo skleidimo diapazonas -0,4 V...+1,25 V, žingsnis 3,5 mV skleidimo greitis 50 mV/s. Potencialas buvo skleidžiamas PBS arba PBS_{Gly} tirpale, PBS_{Gly} glifosato koncentracija 0,5 mM.

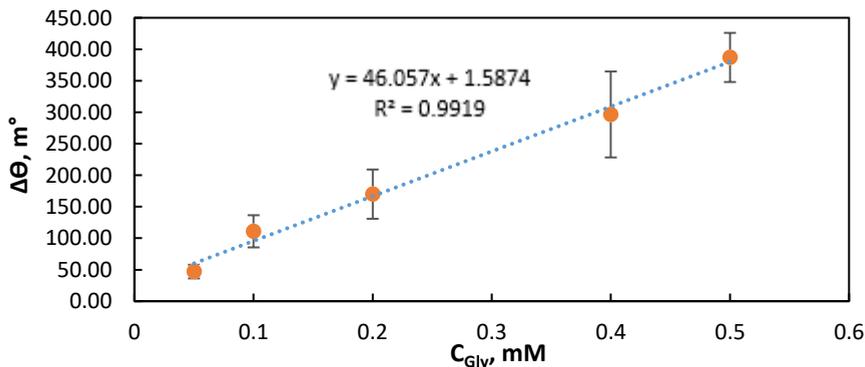
Matome, kad deguonies desorbcijos pikas (ties apie 0,33 V skleidžiant nuo anodinio potencialo į katodinį kryptimi) yra žymiai didesnis ciklą registruojant PBS tirpale. Apskaičiavome, kad deguonies desorbcijos metu pratekantis krūvis yra atitinkamai lygus 39,8 μC PBS tirpale ir 11,8 μC PBS_{Gly} tirpale. Tai mums parodo, kad aktyvaus Au paviršius yra apie 3,4 karto sumažinamas 0,5 mM koncentracijos PBS_{Gly} tirpale, lyginant su rezultatais gautais PBS. Elektriškai aktyvaus ploto sumažėjimas apsunkena deguonies adsorbciją. Tai siejame su Gly adsorbcija ant Au, kuris dalinai blokuoja aktyvų paviršių bei taip trukdo deguonies adsorbcijai.

Įvertinus deguonies desorbcijos skirtumus iš CV ciklų, nusprendėme glifosato molekulių adsorbciją ant švaraus Au paviršiaus ištirti ir SPR metodu. Tam naudojome skirtingų glifosato koncentracijų PBS_{Gly} tirpalus C_{Gly} diapazone nuo 0,05 mM iki 0,5 mM. Taip pat eksperimentas buvo atkartojamas ir 10 mM PBS_{Py} tirpale. Gautus rezultatus pateikėme 3 lentelėje. Rezultatai parodė, kad naudodami netgi 100 kartų mažesnės glifosato nei pirolo koncentracijos tirpalą, didesnę SPR signalo pokytį gauname PBS_{Gly} tirpale.

3 lentelė. Glifosato ir pirolo adsorbcijos ant švaraus Au paviršiaus tyrimų metu registruoti SPR signalo pokyčiai.

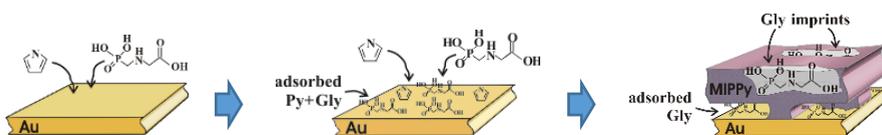
Gly konc., mM	SPR signalo pokytis, m°
0.05	47.1 ± 10.8
0.1	111.0 ± 25.5
0.2	170.0 ± 39.1
0.4	296.6 ± 68.2
0.5	387.1 ± 39.0
Py konc., mM	
10	80.2 ± 27.2

Naudojant net ir tokias, gana dideles glifosato koncentracijas, pastebėjome kad SPR signalo pokytis kinta beveik tiesiškai. Tai reiškia nėra pasiekiamas Langmuir izoterminis įsisotinimas. Per šiuos taškus nubrėžus krypties liniją matome, kad koreliacijos koeficientas R^2 gaunamas gana artimas vienetui (pav. 28). O tai mums dar kartą indikuoja apie vykstančią glifosato molekulių chemisorbciją ant aukso paviršiaus.



28 pav.: Glifosato adsorbcijos ant švaraus Au paviršiaus tyrimų metu registruoti SPR signalo pokyčiai PBS_{Gly} tirpale, kur $C_{Gly} = 0,05$ M; 0,1 M; 0,2 M; 0,4 M ir 0,5 M.

Atsižvelgdami į 3 lentelėje ir 28 paveiksle gautus rezultatus, preliminarių MIPpy su glifosato įspaudais formavimosi modelį (pav. 23B) pakeitėme į kitą, kuris mūsų nuomone tiksliau atvaizduoja MIPpy sintezės mechanizmą (29 pav.). Kadangi, kaip minėjome anksčiau, nėra pasiekiamas izoterminis įsisotinimas, todėl mes manome, kad glifosatas ant Au paviršiaus adsorbuojasi padengdamas jį nepilnai, o tik galimai salelėmis. Glifosato nepadengtoje aukso paviršiaus dalyje susidaro pirolo *ad-sluoksnis*, kuris elektropolimerizacijos metu polimerizuojasi pirmiausiai. Vėliau elektropolimerizacija vyksta iš tirpalo kuomet formuojasi mišrus MIPpy sluoksnis.



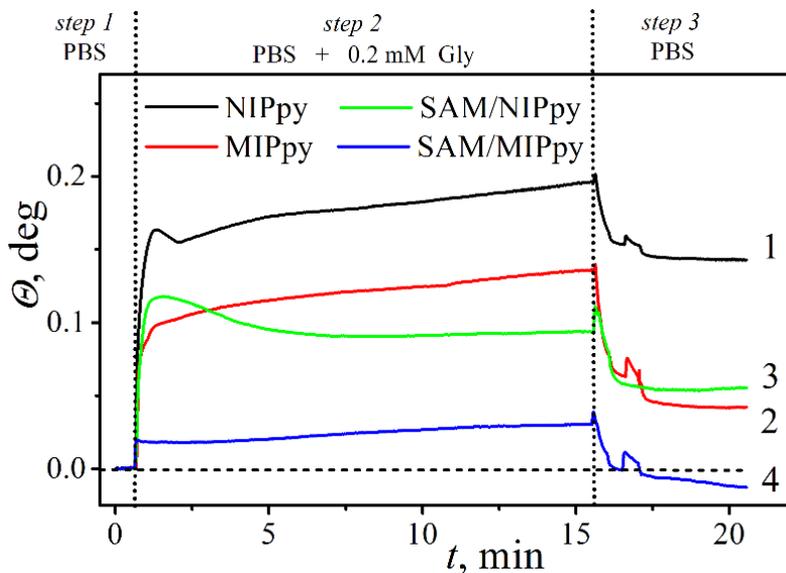
29 pav.: Teorinis MIPpy su glifosato molekuliniiais įspaudais formavimosi modelis.

Atlikę ant Au paviršiaus nusėdusios medžiagos skaičiavimus pastebėjome, kad aukso atomų skaičius tenkantis vienai tiriamos medžiagos molekulei yra gana panašus kai $C_{\text{Gly}} = 0,2 \text{ mM}$, o $C_{\text{Py}} = 10 \text{ mM}$, t.y. koncentracijos skiriasi 50 kartų. Skaičiavimuose naudojome literatūroje pateiktą aukso atomų tankį ploto vienetu $1,387 \times 10^{15} \text{ atomai/cm}^2$ [200] bei atitinkamai gavome 0,044 pirolo molekulių ir 0,037 glifosato molekulių vertes tenkančias vienam aukso atomui. Tai dar kartą parodo, kad glifosatas yra labiau linkęs prikibti prie Au paviršiaus nei pirolas.

3.2.2 Glifosato adsorbcijos ant suformuotų sluoksnių tyrimas

Sekančios mūsų eksperimento dalies tikslas buvo išsiaiškinti kuri iš suformuotų sistemų gali veikti kaip efektyviausias sensorius glifosato analitei. Šiuo tikslu visas suformuotas dangas (pav. 23, A-D) praplovėme PBS tirpalu (step 1). Tokiu būdu stengėmės suvienodinti eksperimento sąlygas kuomet buvo suformuota NIPpy danga (pav. 23, A ir C) su sąlygomis po MIPpy sluoksnio formavimo (pav. 23, B ir D), taip kartu išplaunant ir molekulinius įspaudus. Po dangų išplovimo registravome EIS spektrus. Užregistravus spektrą automatinio injektorius pagalba buvo iššvirksčiamas PBS_{Gly} analizės tirpalas ir stebimas SPR signalo atsakas 900 sek. (pav. 30. step 2). Pasirinkome

5 kartus mažesnę nei MIPpy sluoksnių formavimo metu naudotą PBS_{Gly} tirpalo koncentraciją t.y. 0,2 mM. Po to dangos vėl buvo plaunamos ir dar kartą registruojamas EIS spektras norint sužinoti ar dangų savybės nepakito nuo pradinio jų suformavimo (pav. 30. step 3). Gautas tipines sensogramas pateikėme 30 paveiksle.



30 pav.: SPR signalo kitimo kreivės užregistruotos tiriant NIPpy, MIPpy, SAM/NIPpy bei SAM/MIPpy sistemas skirtinguose tirpaluose: step 1 - PBS; step 2 - PBS_{Gly}, kur $C_{Gly} = 0,2 \text{ mM}$; step 3 - PBS.

Po tiriamojo PBS_{Gly} tirpalo įleidimo į SPR celę (step 2) matomas staigus SPR signalo šuolis, kurį galime sieti su terpės pakitimu bei glifosato analizės asociacija su atitinkamu paviršiumi. Didžiausias šuolis stebimas kai tiriamasis tirpalas įleidžiamas į sistemą, kurioje elektrodas modifikuotas NIPpy, mažiausias – SAM/MIPpy. Norime atkreipti dėmesį, kad po tirpalo injekcijos ant paviršių su NIPpy ir SAM/NIPpy danga (pav. 30 juoda (1) ir žalia (3) kreivės), visais tyrimų atvejais pastebėjome, jog atsiranda SPR signalo šuoliukas kuris šiek tiek krenta, ko nematėme po PBS_{Gly} tirpalo injekcijos ant MIPpy ir SAM/MIPpy modifikuotų paviršių (pav. 30 raudona (2) ir mėlyna kreivės (4)). Mūsų nuomone tai gali būti susiję su tuo, kad po injekcijos glifosato molekulės iš tirpalo skverbiasi gilyn į MIPpy ir SAM/MIPpy molekulinis įspaudus, o ant NIPpy ir SAM/NIPpy paviršių fazių sąlyčio riboje bando nusistovėti pusiausvyra.

Kaip jau buvo aptarta anksčiau, NIPpy dangos formavimo metu ant Au paviršiaus tikėtina nusėda apie 2 kartus daugiau Ppy nei atliekant MIPpy dangos formavimo eksperimentą. Todėl mes manome, kad tai yra pagrindinė priežastis, kodėl sąveika tarp glifosato ir pirolo yra apie 1/6 karto didesnė NIPpy (1) sistemoje nei MIPpy (2). Iš to galima daryti prielaidą, kad jei susiformavę dangos būtų panašios masės (ar storio), glifosato analizės atsakas į MIPpy paviršių būtų didesnis, nei į NIPpy. Taip pat verta pastebėti, kad SPR signalas visada po truputi augdavo tiek MIPpy (2) tiek ir NIPpy (1) atveju. Tai greičiausiai parodo, kad nebuvo pasiektas įsisotinimas, kai tuo tarpu SAM/MIPpy (4) ir SAM/NIPpy (3) atvejuose SPR signalas stabilizuodavosi. Vėlesnėje eksperimento stadijoje, kuomet PBS_{Gly} pakeitėme į PBS tirpalą matome, kad glifosato disociacija nuo paviršiaus vyksta ne vienodu tempu. Tikėtina, kad dalis glifosato molekulių galimai lieka prikibusių ant paviršių.

Visus šiuos gautus SPR signalo duomenis apdorojome ir jų vidurkius pateikėme 4 lentelėje. Iš gautų SPR signalo pokyčių glifosato asociacijos ir disociacijos metu, „Kinetic Evaluation“ programinės įrangos pagalba pritaikydami teorines kreives apskaičiavome glifosato asociacijos ir disociacijos greičio konstantas k_a ir k_d . Iš jų santykio galėjome apskaičiuoti disociacijos reakcijos pusiausvyros konstantą K_D (4 lentelė)

Žinodami proceso $PPy + Gly \xrightleftharpoons[k_d]{k_a} PPyGly$ disociacijos konstantas K_D

pasinaudodami (13) lygtimi nesunkiai galime apskaičiuoti glifosato asociacijos sąveikos su atitinkamu paviršiumi laisvąją Gibbso energiją ΔG^0 [201].

$$\Delta G^0 = RT \ln K_D \quad (13),$$

kur R universalioji dujų konstanta lygi 8,3145 J/mol*K, o T yra SPR celės absoliuti temperatūra, kuri termostato pagalba buvo laikoma stabili ties 298,0 ± 0,5 K.

4 lentelė. SPR signalo grįžtamumas ir kinetikos skaičiavimai gauti 30 pav. step 2 → step 3 eksperimento fazėse. Palyginimui tyrimas taip pat buvo atliktas ant švaraus Au elektrodo.

<i>Paviršius</i>	$\Theta_{\text{PBSGly}} \pm e,$ m°	$\Theta_{\text{PBS}} \pm e,$ m°	<i>D,</i> %	$k_a \pm e,$ $M^{-1}sec^{-1} * 10^3$	$k_d \pm e,$ $sec^{-1} * 10^{-2}$	$K_D \pm e,$ $* 10^{-5}$	$\Delta G^0,$ kJ/mol
Au	170,0 ± 39,1	123,4 ± 28,4	27,4	2,88 ± 0,03	4,83 ± 0,13	1,68 ± 0,06	-27,26 ± 0,10
NIPpy	200,7 ± 8,0	150,6 ± 63,7	25,0	0,36 ± 0,02	5,72 ± 0,17	15,89 ± 1,20	-21,68 ± 0,20
MIPpy	173,8 ± 82,5	67,3 ± 13,3	61,3	0,25 ± 0,01	9,45 ± 0,08	38,18 ± 2,33	-19,51 ± 0,15
SAM/NIPpy	84,5 ± 8,7	44,0 ± 5,8	47,9	0,45 ± 0,01	1,73 ± 0,11	3,84 ± 0,34	-25,20 ± 0,24
SAM/MIPpy	58,2 ± 35,8	6,3 ± 3,1	89,2	1,35 ± 0,09	6,01 ± 0,32	4,44 ± 0,52	-24,84 ± 0,30

4 lentelėje pateiktos Gibso energijos vertės parodo, kad glifosato molekulės sąveikauja su aukso paviršiumi žymiai stipriau nei su polipirolo danga. Panašias prielaidas galime daryti ir iš procentinės desorbuotos analitės išraiškos (14), kuri yra gana nedidelė glifosatą bandant nuplauti nuo gryno aukso.

$$D_{\%} = \frac{\theta_{PBSGly} - \theta_{PBS}}{\theta_{PBSGly}} * 100 \quad (14)$$

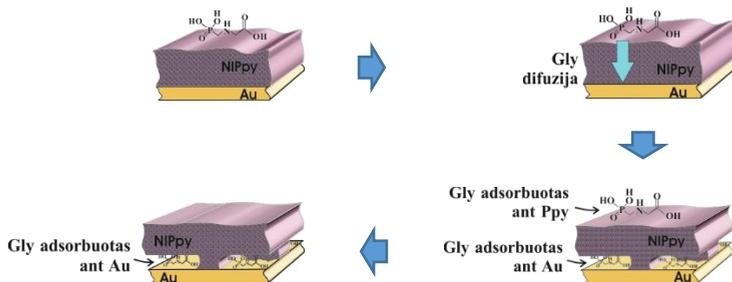
Tuo tarpu, glifosato molekulės pasižymi stipresne sąveika su NIPpy nei su MIPpy, Gibso energijos pokyčiai atitinkamai $-21,68 \pm 0,20$ ir $-19,51 \pm 0,15$ kJ/mol. Taip nutikti galėjo dėl to, kad tame pačiame ploto vienetė nusėdo daugiau Ppy atliekant NIPpy formavimą, nei MIPpy, todėl ir atsirado didesnė galimybė susidaryti ryšiams, tokiems kaip vandeniliniai ir kt. [202], Ppy-Gly fazių sąlyčio riboje. Beje kitų autorių gaunamos glifosato sąveikos energijos ant skirtingų paviršių yra gana artimos [203-205]. Matome, kad NIPpy ir MIPpy desorbicijos išraiška $D_{\%}$ skiriasi daugiau nei 2 kartus. Iš to seka, kad glifosato molekulės iš MIPpy molekulių įspaudų geba išsiplauti, galimai vyksta sensoriaus regeneracija. Po sensoriaus atsistatymo yra tikimybė jutiklį panaudoti dar kartą, kas būtų didžiulis pranašumas prieš kitus glifosato vienkartinius sensorius.

Panašią tendenciją mes pastebėjome atlikdami SAM/NIPpy ir SAM/MIPpy sąveikos su glifosatu eksperimentus. Kaip matome 4 lentelėje, po SAM/MIPpy ir glifosato sąveikos, SPR signalo reikšmė atsistato labiausiai, t.y. 89 %. Verta paminėti ir tai, kad kiekybinis SPR signalo atsistatymas ($\Delta\theta = \theta_{PBSGly} - \theta_{PBS}$) visais atvejais yra panašus (atitinkamai NIPpy atveju yra $50,1$ m°; SAM/NIPpy atveju $40,5$ m° ir SAM/MIPpy $51,9$ m°), išskyrus po analitės sąveikos su MIPpy, kai $\Delta\theta$ išauga daugiau nei dvigubai, tai yra iki $106,5$ m°. Šis skaičius vėl gi mums nusako apie galimą sensoriaus regeneraciją naudojant MIPpy danga padengtus jutiklius.

Tirpalo pakeitimo etapo pabaigoje, nusistovėjus SPR signalui, taip pat buvo atliekami EIS matavimai. Spektrams interpretuoti mes taikėme tokią pačią ekvivalentinę schemą kaip buvo aptarta anksčiau (pav. 26 intarpas). 5 lentelėje yra pateikti ekvivalentiniai parametrai apskaičiuoti gautus spektrus sugretinus su teoriniais. Visų pirma, iš nustatytų ekvivalentinių parametru galima pastebėti, kad didžiausią įtaką glifosato buvimas tirpale daro polipirolo

sluoksniams be SAM, t.y. kaip matėsi ir SPR rezultatuose. Be to, MIPpy atveju, tam tikri ekvivalentiniai parametrai labiau atsistato iki pradinės vertės, kuomet buvo vykdomas glifosato pašalinimas iš celės. Kaip antai: NIPpy sluoksnio varža R_p PBS_{Gly} tirpale padidėja 39,5%, tačiau išplovus glifosatą iš celės lieka padidėjusi 31,6%. Tuo tarpu MIPpy atveju PBS_{Gly} tirpale R_p padidėja 78,4%, tačiau pašalinus glifosatą, grįžta iki beveik pradinės reikšmės (nesutapimas 8%). Tai yra teigiamas rezultatas, parodantis MIPpy sluoksnio tam tikrą regeneraciją.

Tačiau taip pat reikia pažymėti, kad NIPpy ir MIPpy atveju tam tikri parametrai pakinta negrįžtamai. Kuomet buvo vykdomas tirpalo pakeitimas (30 pav. Step 1 → Step 2 → Step 3) C_l tai yra elektrinė talpa susijusi su fazių sąlyčio riba Ppy – Au, NIPpy atveju sumažėja apytikriai 1,9 karto, tuo tarpu MIPpy sumažėja 1,2 karto. Talpa C_{dl} (fazių sąlyčio riba tirpalas – Ppy) NIPpy'ui sumažėja 1,2 karto, tačiau MIPpy'ui šiek tiek padidėja. Reikia atkreipti dėmesį, kad tiek SAM/NIPpy tiek ir SAM/MIPpy atveju abi elektrinės talpos pakinta palyginus nežymiai. Mūsų manymu, pastarasis rezultatas gaunamas dėl dviejų priežasčių. I) kaip mes jau nagrinėjome anksčiau, ant SAM susiformuoja mažesnis (plonesnis) Ppy sluoksnis nei ant švaraus aukso elektrodo. Todėl impedanso parametrai mažiau reaguoja į tirpalo pakeitimą kaip tai buvo stebima ir SPR atveju. II) antra priežastis mūsų manymu yra susijusi su glifosato difuzija pačiame polipirolu sluoksnyje. Tikėtina, kad dalis glifosato molekulių gali nudifunduoti iki Au paviršiaus, jei tai buvo NIPpy sluoksnis (31 pav.). Dėl šios priežasties NIPpy sluoksniui, palyginus su MIPpy, tiek SPR tiek ir EIS būdu išmatuoti parametrai mažiau grįžta iki pradinių reikšmių pašalinus iš tirpalo glifosato molekules. Glifosato difuzijos per Ppy sluoksnį reiškiniu galima paaiškinti ir SAM/NIPpy sluoksnio „atsparumą“ Gly įtakai: tikėtina SAM atlieka blokuojantį vaidmenį nuo glifosato adsorbcijos ant Au paviršiaus.



31 pav.: Teorinis glifosato adsorbcijos modelis ant NIPpy.

5 lentelė. Tirtų sistemų ekvivalentinės elektrinės grandinės (pav. 26) elementų parametrai kiekviename tyrimo žingsnyje (Step 1 → Step 2 → Step 3).

<i>Paviršius</i>	Elektrinis parametras	Step 1 PBS	Step 2 PBS_{Gly}	Step 3 PBS
NIPpy	$R_p \pm e, \text{M}\Omega$	3.8 ± 1.4	5.3 ± 2.2	5.0 ± 2.0
	$R_{ppy} \pm e, \text{k}\Omega$	7.1 ± 0.5	8.2 ± 0.4	7.5 ± 0.4
	$C_{dl} \pm e, \text{nF}$	457 ± 6	357 ± 4	372 ± 4
	$\alpha \pm e$	0.780 ± 0.002	0.772 ± 0.002	0.776 ± 0.002
	$C_l \pm e, \text{nF}$	5451 ± 261	2544 ± 89	2914 ± 110
MIPpy	$R_p \pm e, \text{M}\Omega$	11.1 ± 2.9	19.8 ± 9.0	10.2 ± 2.2
	$R_{ppy} \pm e, \text{k}\Omega$	3.8 ± 0.3	3.5 ± 0.3	4.3 ± 0.3
	$C_{dl} \pm e, \text{nF}$	250 ± 2	222 ± 2	282 ± 3
	$\alpha \pm e$	0.839 ± 0.003	0.831 ± 0.003	0.858 ± 0.003
	$C_l \pm e, \text{nF}$	1735 ± 111	1657 ± 110	1399 ± 74
SAM/NIPpy	$R_p \pm e, \text{M}\Omega$	-	-	-
	$R_{ppy} \pm e, \text{k}\Omega$	3.0 ± 0.1	2.9 ± 0.1	2.7 ± 0.1
	$C_{dl} \pm e, \text{nF}$	149 ± 2	148 ± 2	142 ± 1
	$\alpha \pm e$	0.811 ± 0.003	0.814 ± 0.003	0.812 ± 0.003
	$C_l \pm e, \text{nF}$	402 ± 15	398 ± 15	431 ± 17
SAM/MIPpy	$R_p \pm e, \text{M}\Omega$	-	-	-
	$R_{ppy} \pm e, \text{k}\Omega$	9.1 ± 0.3	8.6 ± 0.3	8.5 ± 0.3
	$C_{dl} \pm e, \text{nF}$	159 ± 2	159 ± 2	160 ± 2
	$\alpha \pm e$	0.865 ± 0.003	0.869 ± 0.003	0.869 ± 0.003
	$C_l \pm e, \text{nF}$	305 ± 9	297 ± 9	303 ± 9

Todėl, mūsų manymu, norint tęsti glifosato MIP sensoriaus kūrimo eksperimentus yra būtina atsižvelgti į galimai vykstančią glifosato molekulių adsorbciją ant Au. Tikėtina, kad tokią problemą galima būtų spręsti, keliais būdais. Visų pirma, kaip mes parodėme savo tyrimais, SAM pasluoksnis blokuoja Au paviršių nuo glifosato adsorbcijos. Tik šiuo atveju yra būtina

atsižvelgti ir į SAM elektrines izoliuojančias savybes, dėl ko yra apsunkinama elektropolimerizacija. Kitas alternatyvus būdas apsaugoti Au nuo nepageidaujamos glifosato adsorbcijos, prieš formuojant MIP sluoksnį, paviršiuje suformuoti tam tikrą buferinį pvz. Ppy pasluoksnį. Kaip antai [206] darbe yra aprašomas flumekino (FLU) MIPpy jutiklio kūrimas paviršinės akustinės bangos (SAW) pagrindu. Atlikę elektrocheminius tyrimus bei teorinius skaičiavimus, paremtus tankio funkcine teorija (DFT), autoriai nustatė, kad FLU molekulės su Au paviršiumi gali sudaryti paviršinius kompleksus, tuo būdu blokuodami aktyvų elektrodo paviršių. Todėl, siekdami išvengti šio nepageidaujamo efekto, prieš formuodami MIPpy sluoksnį autoriai atliko potenciostatinį plono NIPpy sluoksnio nusodinimą, kas pagerino kokybiškesnio MIPpy sluoksnio suformavimą.

IŠVADOS

1. Nustatėme, kad Ppy sluoksnio elektrinės savybės gan ženkliai priklauso nuo monomero koncentracijos pradiniam tirpale bei įvykdytų potencialo oksidacijos-redukcijos ciklų. Gauti rezultatai leidžia daryti prielaidą, kad elektrodo paviršiuje prieš oksidaciją susidaro tam tikras pirolu *ad-sluoksnis*;
2. Vykdam ilgesnį Ppy sluoksnio formavimą stebėjome dvigubo elektrinio sluoksnio talpos augimą, ką siejame su laidaus polimero paviršiaus ploto (šiurkštumo) didėjimu;
3. EIS spektrų pokytis parodė, kad besiformuojant Ppy sluoksniui, keičiasi ir bendra elektrocheminės sistemos varža. Manome, kad tai susiję su Ppy peroksidavimo ir kryžminės polimerų grandinės susidarymo procesais;
4. Elektrocheminiais bei paviršiaus plazmonų rezonanso tyrimais nustatėme, kad NIPpy ir MIPpy dangų formavimui ženkliai įtaką daro SAM buvimas Au elektrodo paviršiuje. Esantis SAM sumažina pirolu oksidavimo elektros krūvį, kas leidžia manyti apie, tokiu atveju, plonesnio Ppy sluoksnio susidarymą;
5. Nustatėme, kad glifosato buvimas pradiniam polimerizaciniame tirpale apsunkina Ppy sluoksnio elektrocheminį susidarymą. Šį reiškinį mes siejome su glifosto molekulių konkurencine adsorbicija, lyginant su pirolu, ant Au paviršiaus. Glifosto adsorbicija elektrodo paviršiuje buvo patvirtinta elektrocheminiais bei paviršiaus plazmonų rezonanso tyrimais;
6. SPR ir EIS tyrimai parodė, kad glifosatas stipriau sąveikauja su NIPpy sluoksniu nei su MIPpy. Tačiau tuo pat metu nustatėme, kad su MIPpy sąveika yra labiau grįžtama, kas parodo geresnę potencialaus jutiklio regeneraciją.

PUBLIKACIJŲ IR MOKSLINIŲ PRANEŠIMŲ SĄRAŠAS

Publikacijos disertacijos tema:

1. D. Plaušinitis, **D. Balčiūnas**, A. Ramanavičius, *Synthesis of Heterogeneously Conductive Polypyrrole Layer from Non-Aqueous Solution Using The Double-Step Potential Technique*. Journal of The Electrochemical Society, 2020. **167**(8): p. 086510.
2. V. Ratautaitė, U. Samukaitė-Bubnienė, D. Plaušinitis, R. Bogužaitė, **D. Balčiūnas**, A. Ramanavičienė, G. Neunert, A. Ramanavičius, *Molecular Imprinting Technology for Determination of Uric Acid*. International Journal of Molecular Sciences, 2021. **22**(9): p. 5032.

Kitos publikacijos:

1. **D. Balčiūnas**, D. Plaušinitis, V. Ratautaitė, A. Ramanavičienė, A. Ramanavičius, *Towards Electrochemical Surface Plasmon Resonance Sensor Based on the Molecularly Imprinted Polypyrrole for Glyphosate Sensing*. (Priduota spaudai).

Pranešimai tarptautinėse mokslinėse konferencijose:

1. **D. Balčiūnas**, D. Plaušinitis, Study of Pyrrole Adsorption and Electropolymerization on Au Surface from Acetonitrile Solutions, 9th Nano-conference „Advances in Bioelectrochemistry and Nanomaterials“, Vilnius, 2016.
2. **D. Balčiūnas**, D. Plaušinitis, Study of Pyrrole Adsorption and Electropolymerization on Au Surface from Acetonitrile Solutions, 19th International Conference-School “Advanced Materials and Technologies 2017”, Palanga, 2017.
3. **D. Balčiūnas**, D. Plaušinitis, Study of Pyrrole Adsorption and Electropolymerization on Au Surface from PBS Solutions by using ESPR method, Open Readings 2018, Vilnius, 2018.
4. **D. Balčiūnas**, D. Plaušinitis, Study of Pyrrole Adsorption and one pulse Electropolymerization on Au Surface using ESPR method, 20th International Conference-School “Advanced Materials and Technologies 2018”, Palanga, 2018.
5. **D. Balčiūnas**, D. Plaušinitis, Study of Glyphosate Adsorption on Thin Polypyrrole Layer and on 11-(1H-Pyrrol-1-yl)undecane-1-thiol SAM Formed Polypyrrole and Comparison, Open Readings 2019, Vilnius, 2019.

6. **D. Balčiūnas**, D. Plaušinitis, Study of sensitivity to Glyphosate. Comparison of differently coated gold surfaces by using ESPR method, 21st International Conference-School “Advanced Materials and Technologies 2019”, Palanga, 2019.
7. **D. Balčiūnas**, D. Plaušinitis, Synthesis and investigation of molecularly imprinted glyphosate in polypyrrole matrix by ESPR method, 22nd International Conference-School “Advanced Materials and Technologies 2020”, Palanga, 2020.

AUTORIAUS INDĖLIS Į IŠLEISTAS PUBLIKACIJAS

- I. Autorius atliko tiriamų sluoksnių elektronusodinimo eksperimentus daugiacyklio dvigubo potencialo žingsnio chronoamperometrijos ir ciklinės voltamperometrijos metodais. Vykde suformuotų dangų elektrinių savybių analizę elektrocheminio impedanso spektroskopijos bei prieš tai minėtais metodais. Prisdėjo prie duomenų apdorojimo, atliekamų skaičiavimų, duomenų interpretavimo bei straipsnio rašymo.
- II. Autorius prie apžvalginio straipsnio rašymo prisdėjo savo įžvalgomis ir pastebėjimais įgytais atliekant elektrai laidaus polimero polipirolo molekulinių įspaudų sensoriaus sintezę ir tyrimus chronoamperometrijos, elektrocheminio impedanso spektroskopijos, ciklinės voltamperometrijos ir paviršiaus plazmonų rezonanso tyrimo metodais.
- III. Autorius vykde tiriamų sistemų formavimo eksperimentus. Atliko sluoksnių formavosi eigos bei suformuotų sistemų elektrinių savybių bei paviršiaus plazmonų rezonanso tyrimus. Prisdėjo prie gautų duomenų apdorojimo, skaičiavimų ir interpretavimo. Taip pat kartu su bendraautoriais rašė straipsnio tekstą.

Padėka

Norėčiau išreikšti didžiulę padėką savo darbo vadovui Doc. dr. **Deiviui Plaušinaičiui** už pagalbą, patarimus, mokslines idėjas ir diskusijas, investuotą laiką ir kantrybę bakalauro, magistratūros ir doktorantūros pakopų studijų metais.

Taip pat norių padėkoti Fizikinės chemijos katedros vedėjui Prof. habil. dr. **Arūnui Ramanavičiui** už pagalbą, konsultacijas, patarimus ir suteiktą motyvaciją vykdant mokslinę veiklą.

Dar, padėką skiriu **Vilmai Ratautaitei** už puikų bendradarbiavimą, žinias ir patarimus rašant publikacijas, **Linai Mikoliūnaitei** už pagalbą atliekant AFM tyrimus, **Tadui Ragaliauskui** už SPR lustų garinimą mūsų eksperimentams ir **Linui Sinkevičiui** už bendradarbiavimą, patarimus ir linksmas diskusijas vienoje laboratorijoje.

Galiausiai tariau ačiū **visam fizikinės chemijos katedros kolektyvui!**

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Letheby, H., XXIX.—*On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline.* Journal of the Chemical Society, 1862. **15**: p. 161-163.
2. Shirakawa, H., et al., *Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH) x.* Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1977(16): p. 578-580.
3. Diaz, A.F., K.K. Kanazawa, and G.P. Gardini, *Electrochemical polymerization of pyrrole.* Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1979(14): p. 635-636.
4. Tourillon, G. and F. Garnier, *New electrochemically generated organic conducting polymers.* Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1982. **135**(1): p. 173-178.
5. Noufi, R., et al., *Enhanced stability of photoelectrodes with electrogenerated polyaniline films.* Journal of the Electrochemical Society, 1982. **129**(10): p. 2261.
6. Heinze, J., B.A. Frontana-Uribe, and S. Ludwigs, *Electrochemistry of Conducting Polymers □ Persistent Models and New Concepts.* Chemical Reviews, 2010. **110**(8): p. 4724-4771.
7. Heeger, A.J., et al., *Solitons in conducting polymers.* Reviews of Modern Physics, 1988. **60**(3): p. 781.
8. Saini, P. and M. Arora, *Microwave absorption and EMI shielding behavior of nanocomposites based on intrinsically conducting polymers, graphene and carbon nanotubes,* in *New polymers for special applications.* 2012, InTech Croatia. p. 71-112.
9. Biallozor, S. and A. Kupniewska, *Conducting polymers electrodeposited on active metals.* Synthetic Metals, 2005. **155**(3): p. 443-449.
10. Hughes, M., et al., *Electrochemical capacitance of nanocomposite films formed by coating aligned arrays of carbon nanotubes with polypyrrole.* Advanced Materials, 2002. **14**(5): p. 382-385.
11. Alshammary, B., et al., *Electrodeposited conductive polymers for controlled drug release: polypyrrole.* Journal of Solid State Electrochemistry, 2016. **20**(4): p. 839-859.
12. Kanazawa, K., et al., *Electrical properties of pyrrole and its copolymers.* Synthetic Metals, 1981. **4**(2): p. 119-130.
13. Wang, L.-X., X.-G. Li, and Y.-L. Yang, *Preparation, properties and applications of polypyrroles.* Reactive and Functional Polymers, 2001. **47**(2): p. 125-139.
14. George, P.M., et al., *Fabrication and biocompatibility of polypyrrole implants suitable for neural prosthetics.* Biomaterials, 2005. **26**(17): p. 3511-3519.

15. Tat'yana, V.V. and O.N. Efimov, *Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications*. Russian chemical reviews, 1997. **66**(5): p. 443.
16. Genies, E., G. Bidan, and A. Diaz, *Spectroelectrochemical study of polypyrrole films*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1983. **149**(1-2): p. 101-113.
17. Camurlu, P., *Polypyrrole derivatives for electrochromic applications*. RSC Advances, 2014. **4**(99): p. 55832-55845.
18. Bredas, J.L. and G.B. Street, *Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers*. Accounts of Chemical Research, 1985. **18**(10): p. 309-315.
19. Patil, A., A. Heeger, and F. Wudl, *Optical properties of conducting polymers*. Chemical Reviews, 1988. **88**(1): p. 183-200.
20. Li, C., et al., *Electrochemical thin film deposition of polypyrrole on different substrates*. Surface and Coatings Technology, 2005. **198**(1-3): p. 474-477.
21. Włodarczyk, K., et al., *Solid state conductivity of optimized polypyrrole coatings on iron obtained from aqueous sodium salicylate solution determined by impedance spectroscopy*. Int. J. Electrochem. Sci, 2014. **9**: p. 7997-8010.
22. Otero, T. and J. Rodriguez, *Polythiophene electrogeneration on a rotating disk electrode: The influence of water on polymerization and polymer properties*. Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, 1991. **310**(1-2): p. 219-237.
23. Imanishi, K., et al., *The effects of electrolyte on electrical conductivity of electrochemically prepared polypyrrole and polythiophene films*. Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, 1989. **260**(2): p. 469-473.
24. Cheung, K., D. Bloor, and G. Stevens, *Characterization of polypyrrole electropolymerized on different electrodes*. Polymer, 1988. **29**(9): p. 1709-1717.
25. Otero, T., J. Rodriguez, and E. de Larreta-Azelain, *Electrogeneration of polythiophene films: temperature influence and electrical properties*. Polymer, 1990. **31**(2): p. 220-222.
26. Kim, K.-J., et al., *Mechanism of electropolymerization of pyrrole in acidic aqueous solutions*. Bulletin of the Korean Chemical Society, 1988. **9**(4): p. 248-251.
27. Asavapiriyant, S., et al., *The electrodeposition of polypyrrole films from aqueous solutions*. Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, 1984. **177**(1-2): p. 229-244.
28. Qiu, Y.J. and J.R. Reynolds, *Electrochemically initiated chain polymerization of pyrrole in aqueous media*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1992. **30**(7): p. 1315-1325.

29. Waltman, R.J. and J. Bargon, *Reactivity/structure correlations for the electropolymerization of pyrrole: An INDO/CNDO study of the reactive sites of oligomeric radical cations*. Tetrahedron, 1984. **40**(20): p. 3963-3970.
30. Sadki, S., et al., *The mechanisms of pyrrole electropolymerization*. Chemical Society Reviews, 2000. **29**(5): p. 283-293.
31. Roncali, J., *Conjugated poly (thiophenes): synthesis, functionalization, and applications*. Chemical Reviews, 1992. **92**(4): p. 711-738.
32. Ram, M., et al., *Physical insight in the in-situ self-assembled films of polypyrrole*. Polymer, 2000. **41**(20): p. 7499-7509.
33. Ferreira, C., et al., *Electropolymerization of pyrrole on iron electrodes: influence of solvent and electrolyte on the nature of the deposits*. Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, 1990. **284**(2): p. 351-369.
34. Poverenov, E., et al., *Major effect of electropolymerization solvent on morphology and electrochromic properties of PEDOT films*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(13): p. 4019-4025.
35. Beelen, E., J. Riga, and J. Verbist, *Electrochemical doping of polypyrrole: XPS study*. Synthetic metals, 1991. **41**(1-2): p. 449-454.
36. Kassim, A., F. Davis, and G. Mitchell, *The role of the counter-ion during electropolymerization of polypyrrole-camphor sulfonate films*. Synthetic metals, 1994. **62**(1): p. 41-47.
37. Li, Y. and J. Yang, *Effect of electrolyte concentration on the properties of the electropolymerized polypyrrole films*. Journal of applied polymer science, 1997. **65**(13): p. 2739-2744.
38. Rodriguez, J., et al., *Optimization of the electrical conductivity of polypyrrole films electrogenerated on aluminium electrodes*. Synthetic metals, 1996. **76**(1-3): p. 301-303.
39. Imanishi, K., et al., *Solvent effect on electrochemical polymerization of aromatic compounds*. Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, 1988. **242**(1-2): p. 203-208.
40. Schirmeisen, M. and F. Beck, *Electrocoating of iron and other metals with polypyrrole*. Journal of applied electrochemistry, 1989. **19**(3): p. 401-409.
41. Hülser, P. and F. Beck, *Electrodeposition of polypyrrole layers on aluminium from aqueous electrolytes*. Journal of applied electrochemistry, 1990. **20**(4): p. 596-605.
42. Ferreira, C., et al., *Electrosynthesis of strongly adherent polypyrrole coatings on iron and mild steel in aqueous media*. Electrochimica Acta, 1996. **41**(11-12): p. 1801-1809.
43. Su, W. and J.O. Iroh, *Formation of polypyrrole coatings on stainless steel in aqueous benzene sulfonate solution*. Electrochimica acta, 1997. **42**(17): p. 2685-2694.

44. Iroh, J.O. and W. Su, *Corrosion performance of polypyrrole coating applied to low carbon steel by an electrochemical process*. *Electrochimica acta*, 2000. **46**(1): p. 15-24.
45. Witkowski, A., M.S. Freund, and A. Brajter-Toth, *Effect of electrode substrate on the morphology and selectivity of overoxidized polypyrrole films*. *Analytical chemistry*, 1991. **63**(6): p. 622-626.
46. Scharifker, B., E. Garcia-Pastoriza, and W. Marino, *The growth of polypyrrole films on electrodes*. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 1991. **300**(1-2): p. 85-98.
47. Penner, R.M., L.S. Van Dyke, and C.R. Martin, *Electrochemical evaluation of charge-transport rates in polypyrrole*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1988. **92**(18): p. 5274-5282.
48. Marchesi, L., et al., *Investigation of polypyrrole degradation using electrochemical impedance spectroscopy*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011. **115**(31): p. 9570-9575.
49. Liu, Y.-C., et al., *In situ cyclic voltammetry-surface-enhanced Raman spectroscopy: studies on the doping-undoping of polypyrrole film*. *Thin Solid Films*, 2000. **374**(1): p. 85-91.
50. Upadhyay, D., et al., *Photoelectrochemical and electrochemical behaviour of gold electrode modified with bilayers of polypyrrole and polyaniline*. *Solar energy materials and solar cells*, 1995. **37**(3-4): p. 307-314.
51. Imisides, M.D., et al., *The use of electropolymerization to produce new sensing surfaces: a review emphasizing electrode position of heteroaromatic compounds*. *Electroanalysis*, 1991. **3**(9): p. 879-889.
52. Piletsky, S.A., S. Alcock, and A.P. Turner, *Molecular imprinting: at the edge of the third millennium*. *TRENDS in Biotechnology*, 2001. **19**(1): p. 9-12.
53. Ye, L. and K. Haupt, *Molecularly imprinted polymers as antibody and receptor mimics for assays, sensors and drug discovery*. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2004. **378**(8): p. 1887-1897.
54. Ramström, O. and K. Mosbach, *Synthesis and catalysis by molecularly imprinted materials*. *Current Opinion in Chemical Biology*, 1999. **3**(6): p. 759-764.
55. Vasapallo, G., et al., *Molecularly imprinted polymers: present and future prospective*. *International journal of molecular sciences*, 2011. **12**(9): p. 5908-5945.
56. Piletsky, S.A. and A.P. Turner, *Electrochemical sensors based on molecularly imprinted polymers*. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 2002. **14**(5): p. 317-323.
57. Das, K., J. Penelle, and V.M. Rotello, *Selective picomolar detection of hexachlorobenzene in water using a quartz crystal microbalance coated with*

- a molecularly imprinted polymer thin film*. Langmuir, 2003. **19**(9): p. 3921-3925.
58. Shi, F., et al., *Surface imprinting in layer-by-layer nanostructured films*. Advanced Functional Materials, 2007. **17**(11): p. 1821-1827.
59. Niu, J., et al., *Surface-imprinted nanostructured layer-by-layer film for molecular recognition of theophylline derivatives*. Langmuir, 2008. **24**(20): p. 11988-11994.
60. Malitesta, C., I. Losito, and P.G. Zambonin, *Molecularly imprinted electrosynthesized polymers: new materials for biomimetic sensors*. Analytical Chemistry, 1999. **71**(7): p. 1366-1370.
61. Panasyuk-Delaney, T., et al., *Impedometric herbicide chemosensors based on molecularly imprinted polymers*. Analytica chimica acta, 2001. **435**(1): p. 157-162.
62. Vandeveldel, F., et al., *Hierarchically nanostructured polymer films based on molecularly imprinted surface-bound nanofilaments*. Advanced Materials, 2007. **19**(21): p. 3717-3720.
63. Malitesta, C., et al., *MIP sensors—the electrochemical approach*. Analytical and bioanalytical chemistry, 2012. **402**(5): p. 1827-1846.
64. Dong, S., Z. Sun, and Z. Lu, *Chloride chemical sensor based on an organic conducting polypyrrole polymer*. Analyst, 1988. **113**(10): p. 1525-1528.
65. Boyle, A., E. Genies, and M. Lapkowski, *Application of the electronic conducting polymers as sensors: Polyaniline in the solid state for detection of solvent vapours and polypyrrole for detection of biological ions in solutions*. Synthetic Metals, 1989. **28**(1-2): p. 769-774.
66. Hutchins, R.S. and L.G. Bachas, *Nitrate-selective electrode developed by electrochemically mediated imprinting/doping of polypyrrole*. Analytical Chemistry, 1995. **67**(10): p. 1654-1660.
67. Suryanarayanan, V., C.T. Wu, and K.C. Ho, *Molecularly imprinted electrochemical sensors*. Electroanalysis, 2010. **22**(16): p. 1795-1811.
68. Spurlock, L.D., et al., *Selectivity and sensitivity of ultrathin purine-templated overoxidized polypyrrole film electrodes*. Analytica chimica acta, 1996. **336**(1-3): p. 37-46.
69. Deore, B., Z. CHEN, and T. NAGAOKA, *Overoxidized polypyrrole with dopant complementary cavities as a new molecularly imprinted polymer matrix*. Analytical sciences, 1999. **15**(9): p. 827-828.
70. Deore, B., Z. Chen, and T. Nagaoka, *Potential-induced enantioselective uptake of amino acid into molecularly imprinted overoxidized polypyrrole*. Analytical chemistry, 2000. **72**(17): p. 3989-3994.
71. Syritski, V., et al., *Electrosynthesized molecularly imprinted polypyrrole films for enantioselective recognition of L-aspartic acid*. Electrochimica acta, 2008. **53**(6): p. 2729-2736.

72. Kong, Y., et al., *Molecularly imprinted polypyrrole prepared by electrodeposition for the selective recognition of tryptophan enantiomers*. Journal of applied polymer science, 2010. **115**(4): p. 1952-1957.
73. Chen, Z., et al., *Enantioselective uptake of amino acid with overoxidized polypyrrole colloid templated with L-lactate*. Analyst, 2000. **125**(12): p. 2249-2254.
74. Shiigi, H., et al., *Molecularly imprinted overoxidized polypyrrole colloids: promising materials for molecular recognition*. Microchimica Acta, 2003. **143**(2): p. 155-162.
75. Zhang, C., et al., *A highly selective electrochemical sensor based on molecularly imprinted polypyrrole-modified gold electrode for the determination of glyphosate in cucumber and tap water*. Analytical and bioanalytical chemistry, 2017. **409**(30): p. 7133-7144.
76. Yan, X., et al., *A novel electrochemical sensor for isocarbophos based on a glassy carbon electrode modified with electropolymerized molecularly imprinted terpolymer*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2012. **171**: p. 1087-1094.
77. Prasad, B.B., D. Jauhari, and M.P. Tiwari, *Doubly imprinted polymer nanofilm-modified electrochemical sensor for ultra-trace simultaneous analysis of glyphosate and glufosinate*. Biosensors and Bioelectronics, 2014. **59**: p. 81-88.
78. Do, M.H., et al., *Molecularly imprinted polymer-based electrochemical sensor for the sensitive detection of glyphosate herbicide*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2015. **95**(15): p. 1489-1501.
79. Xu, J., et al., *A molecularly imprinted polypyrrole for ultrasensitive voltammetric determination of glyphosate*. Microchimica Acta, 2017. **184**(7): p. 1959-1967.
80. Xu, J., et al., *Glyphosate contamination in grains and foods: An overview*. Food Control, 2019. **106**: p. 106710.
81. Myers, J.P., et al., *Concerns over use of glyphosate-based herbicides and risks associated with exposures: a consensus statement*. Environmental Health, 2016. **15**(1): p. 1-13.
82. Annett, R., H.R. Habibi, and A. Hontela, *Impact of glyphosate and glyphosate-based herbicides on the freshwater environment*. Journal of Applied Toxicology, 2014. **34**(5): p. 458-479.
83. Gasnier, C., et al., *Glyphosate-based herbicides are toxic and endocrine disruptors in human cell lines*. Toxicology, 2009. **262**(3): p. 184-191.
84. Fritschi, L., et al., *Carcinogenicity of tetrachlorvinphos, parathion, malathion, diazinon, and glyphosate*. Red, 2015. **114**(2): p. 70134-70138.
85. Mesnage, R., et al., *Potential toxic effects of glyphosate and its commercial formulations below regulatory limits*. Food and Chemical Toxicology, 2015. **84**: p. 133-153.

86. Thongprakaisang, S., et al., *Glyphosate induces human breast cancer cells growth via estrogen receptors*. Food and chemical toxicology, 2013. **59**: p. 129-136.
87. Agency, E.C. *Glyphosate not classified as a carcinogen by ECHA*. 2017; Available from: <https://echa.europa.eu/-/glyphosate-not-classified-as-a-carcinogen-by-echa>.
88. Agostini, L.P., et al., *Effects of glyphosate exposure on human health: Insights from epidemiological and in vitro studies*. Science of the Total Environment, 2020. **705**: p. 135808.
89. Berry, C., *Glyphosate and cancer: the importance of the whole picture*. Pest management science, 2020. **76**(9): p. 2874-2877.
90. Gillezeau, C., et al., *The evidence of human exposure to glyphosate: a review*. Environmental Health, 2019. **18**(1): p. 1-14.
91. Levine, S.L., E.G. Webb, and D.A. Saltmiras, *Review and analysis of the potential for glyphosate to interact with the estrogen, androgen and thyroid pathways*. Pest Management Science, 2020. **76**(9): p. 2886-2906.
92. Singh, S., et al., *Herbicide glyphosate: toxicity and microbial degradation*. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2020. **17**(20): p. 7519.
93. Silva, V., et al., *Distribution of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in agricultural topsoils of the European Union*. Science of the Total Environment, 2018. **621**: p. 1352-1359.
94. *Status of glyphosate in the EU*. 2019; Available from: https://ec.europa.eu/food/plants/pesticides/approval-active-substances/renewal-approval/glyphosate_en.
95. Wink, T., et al., *Self-assembled monolayers for biosensors*. Analyst, 1997. **122**(4): p. 43R-50R.
96. G.G. Roberts and C.W. Pitt, *Langmuir-Blodgett Films, 1982, Volume 3*. Vol. 3. 1983, Proceedings of the First International Conference on Langmuir-Blodgett Films, Durham, Gt. Britain: North Holland.
97. Schreiber, F., *Structure and growth of self-assembling monolayers*. Progress in surface science, 2000. **65**(5-8): p. 151-257.
98. Ulman, A., *Formation and structure of self-assembled monolayers*. Chemical reviews, 1996. **96**(4): p. 1533-1554.
99. Chaki, N.K., et al., *Applications of self-assembled monolayers in materials chemistry*. Journal of Chemical Sciences, 2001. **113**(5): p. 659-670.
100. Widrig, C.A., C. Chung, and M.D. Porter, *The electrochemical desorption of n-alkanethiol monolayers from polycrystalline Au and Ag electrodes*. Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, 1991. **310**(1-2): p. 335-359.

101. Porter, M.D., et al., *Spontaneously organized molecular assemblies. 4. Structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry*. Journal of the American Chemical Society, 1987. **109**(12): p. 3559-3568.
102. Ivarsson, B.A., et al., *Adsorption of proteins on metal surfaces studied by ellipsometric and capacitance measurements*. Colloids and Surfaces, 1985. **13**: p. 169-192.
103. Liedberg, B., et al., *Fourier transform infrared reflection absorption spectroscopy (FT-IRAS) of some biologically important molecules adsorbed on metal surfaces*. Surfactants, Adsorption, Surface Spectroscopy and Disperse Systems, 1985: p. 67-75.
104. Sundgren, J.-E., et al., *Adsorption of fibrinogen on titanium and gold surfaces studied by ESCA and ellipsometry*. Journal of colloid and interface science, 1986. **113**(2): p. 530-543.
105. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition*. 2000.
106. Ramanaviciene, A., A. Ramanavicius, and A. Finkelsteinas, *Basic electrochemistry meets nanotechnology: electrochemical preparation of artificial receptors based on nanostructured conducting polymer, polypyrrole*. Journal of chemical education, 2006. **83**(8): p. 1212.
107. Maouche, N., et al., *Molecularly imprinted polypyrrole films: Some key parameters for electrochemical picomolar detection of dopamine*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2012. **685**: p. 21-27.
108. Anson, F.C., *Innovations in the Study of Adsorbed Reactants by Chronocoulometry*. Analytical chemistry, 1966. **38**(1): p. 54-57.
109. Macdonald, J.R., *Impedance spectroscopy*. Annals of biomedical engineering, 1992. **20**(3): p. 289-305.
110. Hillebrandt, H., et al., *Electrical and optical characterization of thrombin-induced permeability of cultured endothelial cell monolayers on semiconductor electrode arrays*. Applied Physics A, 2001. **73**(5): p. 539-546.
111. Hillebrandt, H., et al., *High electric resistance polymer/lipid composite films on indium–tin–oxide electrodes*. Langmuir, 1999. **15**(24): p. 8451-8459.
112. Hleli, S., A. Abdelghani, and A. Tlili, *Impedance spectroscopy technique for DNA hybridization*. Sensors, 2003. **3**(10): p. 472-479.
113. McNealy, B.E. and J.L. Hertz, *On the use of the constant phase element to understand variation in grain boundary properties*. Solid State Ionics, 2014. **256**: p. 52-60.
114. Loveday, D., P. Peterson, and B. Rodgers, *Evaluation of organic coatings with electrochemical impedance spectroscopy*. JCT coatings tech, 2004. **8**: p. 46-52.

115. Li, A., et al., *Electrochemical impedance detection of DNA hybridization based on dendrimer modified electrode*. *Biosensors and Bioelectronics*, 2007. **22**(8): p. 1716-1722.
116. Zhang, Z., et al., *A sensitive impedimetric thrombin aptasensor based on polyamidoamine dendrimer*. *Talanta*, 2009. **78**(4-5): p. 1240-1245.
117. Daniels, J.S. and N. Pourmand, *Label-free impedance biosensors: Opportunities and challenges*. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 2007. **19**(12): p. 1239-1257.
118. Espinoza, E.M., et al., *Practical aspects of cyclic voltammetry: How to estimate reduction potentials when irreversibility prevails*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2019. **166**(5): p. H3175.
119. Elgrishi, N., et al., *A practical beginner's guide to cyclic voltammetry*. *Journal of chemical education*, 2018. **95**(2): p. 197-206.
120. Nicholson, R.S., *Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics*. *Analytical chemistry*, 1965. **37**(11): p. 1351-1355.
121. Costentin, C., J.-M. Savéant, and C. Tard, *Catalysis of CO₂ electrochemical reduction by protonated pyridine and similar molecules. Useful lessons from a methodological misadventure*. *ACS Energy Letters*, 2018. **3**(3): p. 695-703.
122. Arshad, N. and S.I. Farooqi, *Cyclic voltammetric DNA binding investigations on some anticancer potential metal complexes: a review*. *Applied biochemistry and biotechnology*, 2018. **186**(4): p. 1090-1110.
123. Derr, J.B., et al., *Dipole-induced effects on charge transfer and charge transport. Why do molecular electrets matter?* *Canadian Journal of Chemistry*, 2018. **96**(9): p. 843-858.
124. Wierzba, A.J., et al., *meso-Modified Cobalamins: Synthesis, Structure, and Properties*. *Chemistry—A European Journal*, 2018. **24**(41): p. 10344-10356.
125. Rodeberg, N.T., et al., *Hitchhiker's guide to voltammetry: acute and chronic electrodes for in vivo fast-scan cyclic voltammetry*. *ACS chemical neuroscience*, 2017. **8**(2): p. 221-234.
126. Harnisch, F. and S. Freguia, *A basic tutorial on cyclic voltammetry for the investigation of electroactive microbial biofilms*. *Chemistry—An Asian Journal*, 2012. **7**(3): p. 466-475.
127. Hwang, I. and K. Yong, *Counter Electrodes for Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells*. *ChemElectroChem*, 2015. **2**(5): p. 634-653.
128. Nebel, C., et al., *Surface electronic properties of H-terminated diamond in contact with adsorbates and electrolytes*. *physica status solidi (a)*, 2006. **203**(13): p. 3273-3298.

129. Armaroli, N., et al., *Photophysical and Electrochemical Properties of meso, meso-Linked Oligoporphyrin Rods with Appended Fullerene Terminals*. ChemPhysChem, 2005. **6**(4): p. 732-743.
130. Knoll, W., *Interfaces and thin films as seen by bound electromagnetic waves*. Annual review of physical chemistry, 1998. **49**(1): p. 569-638.
131. Tian, L., et al., *Investigations of electrochemical polymerization processes of thin poly (pyrrole) films and its application to anion sensor based on surface plasmon resonance*. Journal of Polymer Research, 2011. **18**(6): p. 2379-2387.
132. Kaušaitė, A., et al., *Paviršiaus plazmonų rezonansas ir jo pritaikymas biomedicininiams tyrinėjimams*. Medicina (Kaunas), 2007. **43**(5).
133. Liedberg, B., C. Nylander, and I. Lundström, *Biosensing with surface plasmon resonance—how it all started*. Biosensors and Bioelectronics, 1995. **10**(8): p. i-ix.
134. Nagata, K., *Significance of the real-time analysis of biological interactions*, in *Real-Time Analysis of Biomolecular Interactions*. 2000, Springer. p. 3-9.
135. *Autolab ESPRIT/SPRINGLE Data Acquisition 4.3. User manual SPR*. 2008, Kanaalweg 29/G 3526 KM Utrecht The Netherlands: Eco Chemie B.V.
136. Liedberg, B., C. Nylander, and I. Lunström, *Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing*. Sensors and actuators, 1983. **4**: p. 299-304.
137. Jung, L.S., et al., *Quantification of tight binding to surface-immobilized phospholipid vesicles using surface plasmon resonance: binding constant of phospholipase A2*. Journal of the American Chemical Society, 2000. **122**(17): p. 4177-4184.
138. Nelson, B.P., et al., *Surface plasmon resonance imaging measurements of DNA and RNA hybridization adsorption onto DNA microarrays*. Analytical chemistry, 2001. **73**(1): p. 1-7.
139. Georgiadis, R., K. Peterlinz, and A. Peterson, *Quantitative measurements and modeling of kinetics in nucleic acid monolayer films using SPR spectroscopy*. Journal of the American Chemical Society, 2000. **122**(13): p. 3166-3173.
140. Guedon, P., et al., *Characterization and optimization of a real-time, parallel, label-free, polypyrrole-based DNA sensor by surface plasmon resonance imaging*. Analytical chemistry, 2000. **72**(24): p. 6003-6009.
141. Badia, A., et al., *Probing the electrochemical deposition and/or desorption of self-assembled and electropolymerizable organic thin films by surface plasmon spectroscopy and atomic force microscopy*. Sensors and Actuators B: Chemical, 1999. **54**(1-2): p. 145-165.
142. Cooper, M.A., et al., *Surface plasmon resonance analysis at a supported lipid monolayer*. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes, 1998. **1373**(1): p. 101-111.

143. Mack, J., et al., *Anodic Polymerization of Phenol-Modified Biotin: Patterned Deposition and Layer Characterization*. *Advanced Materials*, 1999. **11**(10): p. 809-814.
144. Iwasaki, Y., T. Horiuchi, and O. Niwa, *Detection of electrochemical enzymatic reactions by surface plasmon resonance measurement*. *Analytical chemistry*, 2001. **73**(7): p. 1595-1598.
145. Schlereth, D.D. and R.P. Kooyman, *Self-assembled monolayers with biospecific affinity for NAD (H)-dependent dehydrogenases: characterization by surface plasmon resonance combined with electrochemistry 'in situ'*. *Journal of electroanalytical chemistry*, 1998. **444**(2): p. 231-240.
146. Georgiadis, R., et al., *Surface plasmon resonance spectroscopy as a probe of in-plane polymerization in monolayer organic conducting films*. *Langmuir*, 2000. **16**(17): p. 6759-6762.
147. Tsoi, P.Y., et al., *Surface plasmon resonance study of DNA polymerases binding to template/primer DNA duplexes immobilized on supported lipid monolayers*. *Langmuir*, 2000. **16**(16): p. 6590-6596.
148. Ehler, T.T., et al., *In situ surface plasmon study of the electropolymerization of Fe (vbpy) 32+ onto a gold surface*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2000. **480**(1-2): p. 94-100.
149. Baba, A., R.C. Advincula, and W. Knoll, *In situ investigations on the electrochemical polymerization and properties of polyaniline thin films by surface plasmon optical techniques*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002. **106**(7): p. 1581-1587.
150. Bailey, L.E., et al., *Using surface plasmon resonance and the quartz crystal microbalance to monitor in situ the interfacial behavior of thin organic films*. *Langmuir*, 2002. **18**(2): p. 479-489.
151. Bund, A., et al., *Combining surface plasmon resonance and quartz crystal microbalance for the in situ investigation of the electropolymerization and doping/dedoping of poly (pyrrole)*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003. **107**(28): p. 6743-6747.
152. Kang, X., et al., *Surface plasmon resonance studies on the electrochemical doping/dedoping processes of anions on polyaniline-modified electrode*. *Langmuir*, 2002. **18**(26): p. 10305-10310.
153. Kang, X., et al., *In situ analysis of electropolymerization of aniline by combined electrochemistry and surface plasmon resonance*. *Langmuir*, 2002. **18**(5): p. 1713-1718.
154. Wang, S., et al., *High-sensitivity stark spectroscopy obtained by surface plasmon resonance measurement*. *Analytical chemistry*, 2000. **72**(17): p. 4003-4008.
155. Yao, X., et al., *Quantification of redox-induced thickness changes of 11-ferrocenylundecanethiol self-assembled monolayers by electrochemical*

- surface plasmon resonance*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(22): p. 7206-7212.
156. Damos, F.S., R.C. Luz, and L.T. Kubota, *Investigations of ultrathin polypyrrole films: Formation and effects of doping/dedoping processes on its optical properties by electrochemical surface plasmon resonance (ESPR)*. Electrochimica Acta, 2006. **51**(7): p. 1304-1312.
 157. Ragaliauskas, T., et al., *Fast formation of low-defect-density tethered bilayers by fusion of multilamellar vesicles*. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes, 2017. **1859**(5): p. 669-678.
 158. Trasatti, S. and O. Petrii, *Real surface area measurements in electrochemistry*. Pure and applied chemistry, 1991. **63**(5): p. 711-734.
 159. Ramanavicius, A., Y. Oztekin, and A. Ramanaviciene, *Electrochemical formation of polypyrrole-based layer for immunosensor design*. Sensors and actuators B: Chemical, 2014. **197**: p. 237-243.
 160. Heinze, J., et al., *On the origin of the so-called nucleation loop during electropolymerization of conducting polymers*. The Journal of Physical Chemistry B, 2007. **111**(5): p. 989-997.
 161. Andrieux, C., et al., *Substituent effects on the electrochemical properties of pyrroles and small oligopyrroles*. Chemistry of materials, 1997. **9**(3): p. 723-729.
 162. Marandi, M., et al., *AFM study of the adsorption of pyrrole and formation of the polypyrrole film on gold surface*. Electrochemistry communications, 2010. **12**(6): p. 854-858.
 163. Khairunnisa, A., W. Liao, and S. Yau, *Adsorption and electrochemical polymerization of pyrrole on Au (100) electrodes as examined by in situ scanning tunneling microscopy*. The Journal of Physical Chemistry C, 2016. **120**(46): p. 26425-26434.
 164. Paik, W., et al., *Ion transport in conducting polymers doped with electroactive anions examined by EQCM*. Electrochimica acta, 2000. **45**(22-23): p. 3833-3840.
 165. Diaz, A.F., et al., *Electrochemistry of conducting polypyrrole films*. Journal of electroanalytical Chemistry and Interfacial electrochemistry, 1981. **129**(1-2): p. 115-132.
 166. Otero, T.F., M. Marquez, and I.J. Suarez, *Polypyrrole: Diffusion coefficients and degradation by overoxidation*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(39): p. 15429-15433.
 167. Inzelt, G., V. Kertész, and A.-S. Nybäck, *Electrochemical quartz crystal microbalance study of ion transport accompanying charging-discharging of poly (pyrrole) films*. Journal of Solid State Electrochemistry, 1999. **3**(5): p. 251-257.
 168. Plausinaitis, D., et al., *Electrochemical polypyrrole formation from pyrrole 'adlayer'*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017. **19**(2): p. 1029-1038.

169. Chen, W., et al., *In situ AFM study of electrochemical synthesis of polypyrrole/Au nanocomposite*. *Electrochemistry communications*, 2008. **10**(9): p. 1340-1343.
170. Van Schaftingen, T., et al., *Influence of the surface pre-treatment prior to the film synthesis, on the corrosion protection of iron with polypyrrole films*. *Electrochimica Acta*, 2006. **51**(8-9): p. 1695-1703.
171. Le, H.N.T., et al., *Corrosion protection and conducting polymers: polypyrrole films on iron*. *Electrochimica acta*, 2001. **46**(26-27): p. 4259-4272.
172. Shoa, T., et al., *Analytical modeling of a conducting polymer-driven catheter*. *Polymer International*, 2010. **59**(3): p. 343-351.
173. Tokgöz, S., et al., *Electrochemical properties of al doped polypyrrole composite polymer: mott-schottky approximation and density functional theory*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2019. **166**(8): p. G54.
174. Ramanavicius, A., P. Genys, and A. Ramanaviciene, *Electrochemical impedance spectroscopy based evaluation of 1, 10-phenanthroline-5, 6-dione and glucose oxidase modified graphite electrode*. *Electrochimica Acta*, 2014. **146**: p. 659-665.
175. Genys, P., et al., *Electrochemical deposition and investigation of poly-9, 10-phenanthrenequinone layer*. *Nanomaterials*, 2019. **9**(5): p. 702.
176. Ramanavicius, A., et al., *Evaluation of the redox mediating properties of 1, 10-Phenanthroline-5, 6-dione for glucose oxidase modified graphite electrodes*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013. **161**(3): p. B31.
177. Ramanavicius, A., et al., *Electrochemical impedance spectroscopy of polypyrrole based electrochemical immunosensor*. *Bioelectrochemistry*, 2010. **79**(1): p. 11-16.
178. Cha, S.-K. and Y. Kim, *Deposition of U (VI) at polypyrrole film electrodes modified with chlorophosphon azoIII*. *Microchemical journal*, 2001. **70**(3): p. 265-273.
179. Grzeszczuk, M., J. Kalenik, and A. Kępas-Suwara, *Phase boundaries in layer-by-layer electrodeposited polypyrrole resulted from 2D–3D growths of polymer sublayers*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009. **626**(1-2): p. 47-58.
180. Kagawa, K., et al., *Templated polypyrrole electro-polymerization: Self-assembled bundles of bilayer membranes of amphiphiles and their actuation behavior*. *Synthetic metals*, 2007. **157**(18-20): p. 733-738.
181. Raudsepp, T., et al., *Influence of ion-exchange on the electrochemical properties of polypyrrole films*. *Electrochimica Acta*, 2014. **122**: p. 79-86.
182. Yan, Q., et al., *Effect of solvents on the preparation and corrosion protection of polypyrrole*. *Progress in organic Coatings*, 2019. **132**: p. 298-304.

183. Lee, H.J. and S.-M. Park, *Electrochemistry of conductive polymers 37. Nanoscale monitoring of electrical properties during electrochemical growth of polypyrrole and its aging*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(27): p. 13247-13254.
184. Lee, J.S., et al., *Disorder–order phase change of ω -(N-pyrrolyl) alkanethiol self-assembled monolayers on gold induced by STM scans and thermal activation*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2008. **10**(21): p. 3138-3149.
185. Noori, J.S., J. Mortensen, and A. Geto, *Recent development on the electrochemical detection of selected pesticides: A focused review*. Sensors, 2020. **20**(8): p. 2221.
186. Clarke, A.P., et al., *An integrated amperometry waveform for the direct, sensitive detection of amino acids and amino sugars following anion-exchange chromatography*. Analytical Chemistry, 1999. **71**(14): p. 2774-2781.
187. Johnson, D.C. and W.R. LaCourse, *Liquid chromatography with pulsed electrochemical detection at gold and platinum electrodes*. Analytical Chemistry, 1990. **62**(10): p. 589A-597A.
188. Sato, K., et al., *Integrated pulsed amperometric detection of glufosinate, bialaphos and glyphosate at gold electrodes in anion-exchange chromatography*. Journal of Chromatography A, 2001. **919**(2): p. 313-320.
189. Cohen-Atiya, M. and D. Mandler, *Studying electron transfer through alkanethiol self-assembled monolayers on a hanging mercury drop electrode using potentiometric measurements*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2006. **8**(38): p. 4405-4409.
190. Muneer, M. and C. Boxall, *Photocatalyzed degradation of a pesticide derivative glyphosate in aqueous suspensions of titanium dioxide*. International Journal of Photoenergy, 2008. **2008**.
191. Bof Bufon, C.C., et al., *Relationship between chain length, disorder, and resistivity in polypyrrole films*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(41): p. 19191-19199.
192. Liu, Q., et al., *Surface Plasmon Resonance Coupled with Potential-step Chronoamperometry: Theory and Applications for Quantitative Measurements of Electrodeposited Thin Films*. Electroanalysis, 2019. **31**(11): p. 2155-2161.
193. Luo, X., S. Deng, and P. Wang, *Surface plasmon resonance imaging of the heterogeneous electric double-layer distribution and its change dynamics*. Journal of Materials Chemistry C, 2020. **8**(39): p. 13563-13573.
194. Abbas, A., M.J. Linman, and Q. Cheng, *Sensitivity comparison of surface plasmon resonance and plasmon-waveguide resonance biosensors*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011. **156**(1): p. 169-175.

195. Chien, F.-C. and S.-J. Chen, *A sensitivity comparison of optical biosensors based on four different surface plasmon resonance modes*. *Biosensors and bioelectronics*, 2004. **20**(3): p. 633-642.
196. Morkvenaite-Vilkonciene, I., et al., *Scanning electrochemical impedance microscopy for investigation of glucose oxidase catalyzed reaction*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2015. **126**: p. 598-602.
197. Hirschorn, B., et al., *Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters*. *Electrochimica acta*, 2010. **55**(21): p. 6218-6227.
198. Sayre, C.N. and D.M. Collard, *Electrooxidative deposition of polypyrrole and polyaniline on self-assembled monolayer modified electrodes*. *Langmuir*, 1997. **13**(4): p. 714-722.
199. Wang, J., et al., *Electrochemical Study of a Polypyrrole Film/Decanethiol Self-Assembled Monolayer on a Gold Electrode*. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 1999. **11**(18): p. 1345-1349.
200. Krupski, K., et al., *Structure determination of Au on Pt (111) surface: LEED, STM and DFT study*. *Materials*, 2015. **8**(6): p. 2935-2952.
201. Wang, X., et al., *Specific interaction of platinated DNA and proteins by surface plasmon resonance imaging*. *RSC advances*, 2016. **6**(26): p. 21900-21906.
202. Mazouz, Z., et al., *Highly selective polypyrrole MIP-based gravimetric and electrochemical sensors for picomolar detection of glyphosate*. *Sensors*, 2017. **17**(11): p. 2586.
203. Sen, K., et al., *Statistical optimization study of adsorption parameters for the removal of glyphosate on forest soil using the response surface methodology*. *Environmental Earth Sciences*, 2017. **76**(1): p. 1-15.
204. Chen, F.-x., et al., *Thermodynamics and kinetics of glyphosate adsorption on resin D301*. *Arabian Journal of Chemistry*, 2012. **9**: p. S1665-S1669.
205. Oliveira, O.V.d., et al., *Theoretical Investigations of the Herbicide Glyphosate Adsorption on the B12N12 Nanocluster*. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, 2017. **9**(3): p. 175-180.
206. Ktari, N., et al., *Design of a polypyrrole MIP-SAW sensor for selective detection of flumequine in aqueous media. Correlation between experimental results and DFT calculations*. *RSC advances*, 2015. **5**(108): p. 88666-88674.

PRIEDAI

P1 lentelė. Elektrinių dydžių įvertinimui pasitelktos ekvivalentinės schemos (pav. 19E) paskaičiuotų parametų duomenų lentelė, duomenų atvaizdavimas grafike pateiktas 20 paveiksle.

C_{Py} , mM	<i>Impulsų skaičius</i>	R_{Ppy} , Ω	CPE_{dl} , $\mu S \cdot s^a$	a_{dl}	CPE_{Ppy} , $\mu S \cdot s^a$	a_{Ppy}
5	0	35	5.14	0.812	0.03	1
	1	62	6.03	0.800	100	0.428
	5	1759	5.44	0.823	66	0.539
	10	1119	5.93	0.842	53	0.554
	20	960	6.15	0.823	49	0.573
10	0	0	2.92	0.841	34	0.993
	1	6	3.79	0.803	58	0.981
	5	659	5.85	0.782	41	0.654
	10	729	6.67	0.796	28	0.676
	20	654	7.06	0.765	45	0.588
25	0	0	2.30	0.856	26	0.400
	1	0	3.32	0.798	32	1
	5	15	6.01	0.728	0.32	1
	10	274	7.23	0.747	23	0.675
	20	1584	9.26	0.745	9	0.633
50	0	13	2.49	0.871	6	0.999
	1	16	3.83	0.814	19	1
	5	29	9.14	0.648	0.12	1
	10	635	10.49	0.739	14	0.579
	20	2467	15.34	0.688	6	0.640

Vilniaus universiteto leidykla
Saulėtekio al. 9, III rūmai, LT-10222 Vilnius
El. p.: info@leidykla.vu.lt, www.leidykla.vu.lt
Tiražas 20 egz.