

**VILNIAUS UNIVERSITETAS  
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRO  
CHEMIJOS INSTITUTAS**

**Kristina Brazdžiuvienė**

**ELEKTRODŲ, MODIFIKUOTŲ LAIDŽIAIS  
POLIMERAIS, TYRIMAS IR TAIKYMAS  
ELEKTROANALIZĖS TIKSLAMS**

**Daktaro disertacija  
Fiziniai mokslai, chemija (03 P)**

**VILNIUS 2010**



Disertacija rengta 2004-2009 metais Chemijos institute. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos valstybinis mokslo ir studijų fondas.

Mokslinis vadovas:

Prof . habil. dr. Albertas Malinauskas, (Chemijos institutas, fiziniai mokslai, chemija - 03 P)

# Padėka

## **Nuoširdžiai dėkoju:**

*darbo vadovui prof. habil. dr. Albertui Malinauskui, už suteiktą galimybę atlikti mokslinį darbą bei visapusišką pagalbą ruošiant disertaciją, už geranoriškumą, kantrybę ir supratimą visais gyvenimo klausimais;*

*dr. Irenai Jūrevičiūtei už vertingus patarimus, man neaiškių dalykų išsamų paaiškinimą, pagalbą apibendrinant gautus rezultatus bei paskatinimą;*

*CHI darbuotojui dr. A. Selskiui už atliktus SEM matavimus;*

*visam Organinės chemijos skyriaus kolektyvui už pagalbą ir palaikymą;*

*Lietuvos valstybiniam mokslo ir studijų fondui, suteikusiam finansinę paramą vykdant šį darbą;*

*savo mylimai šeimai už paramą, kantrybę ir supratimą.*

## TURINYS

<b>Turinys</b> .....	4
<b>Naudotų sutrumpinimų sąrašas</b> .....	6
<b>Įvadas</b> .....	8
<b>Darbo tikslas ir uždaviniai</b> .....	9
<b>Darbo mokslinis naujumas ir ginamieji disertacijos teiginiai</b> .....	10
<b>1. Literatūros apžvalga</b> .....	11
<b>1. 1. Elektrai laidūs polimerai</b> .....	11
1. 1. 2. ELP nusodinimas.....	14
1. 1. 3. Krūvio pernešimas laidžiuose polimeruose.....	17
1. 1. 4. Anilino dariniai.....	19
1. 1. 4. 1. Polianilinas.....	19
1. 1. 4. 2. Poli( <i>N</i> -metilanilinas).....	24
1. 1. 4. 3. Elektrodo medžiagos ir anijono įtaka anilino ir jo darinių polimerizacijai .....	26
1. 1. 4. 4. PANI ir PNMA taikymas.....	28
<b>1. 2. Askorbo rūgštis, biologinė reikšmė</b> .....	30
1. 2. 1. Askorbo rūgšties nustatymo būdai .....	32
1. 2. 2. Askorbo rūgšties oksidacinės-redukcinės savybės.....	33
1. 2. 2. 1. Askorbo rūgšties oksidacija ant PANI modifikuotų elektrodų .....	35
<b>2. Medžiagos ir tyrimo metodai</b> .....	39
2. 1. Reagentai ir tirpalų ruošimas.....	39
2. 2. Tyrimų metodai.....	40
2. 2. 1. Elektrocheminiai matavimai ant Pt elektrodo.....	40
2. 2. 2. Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM) .....	41
2. 2. 3. Elektrocheminiai matavimai ant sukamo elektrodo.....	42
<b>3. Rezultatai ir jų aptarimas</b> .....	43
<b>3.1. Polimerinio sluoksnio nusodinimas ant Pt elektrodo panaudojant ciklinę voltamperometriją</b> .....	43

3. 1. 1. Dengimo potencialo ribų įtaka PANI ir PNMA dangos susidarymui.....	47
3. 1. 2. Potencialo skleidimo greičio įtaka PANI ir PNMA dangų susidarymui.....	51
3. 1. 3. Koncentracijos įtaka dangos susidarymui.....	53
<b>3. 2. Polimerinių dangų gavimas potenciostatiniu būdu.....</b>	<b>55</b>
3. 2. 1. Dangų struktūros tyrimai.....	56
3. 2. 2. Polimerų elgsena sieros rūgšties tirpale.....	59
3. 2. 3. Aktyvios polimerinės dangos nustatymas.....	60
3. 2. 4. Nepoliarizuoto PANI elektrodo potencialo priklausomybė nuo dangos storio ir dengimo potencialo.....	61
<b>3. 3. PANI ir PNMA tyrimas buferiniuose tirpaluose.....</b>	<b>64</b>
<b>3. 4. Askorbo rūgšties elektrocheminės oksidacijos tyrimas ant polimerais modifikuotų elektrodų.....</b>	<b>67</b>
3. 4. 1. Askorbo rūgšties elektrocheminės oksidacijos tyrimas ant PANI/ Pt elektrodo.....	67
3. 4. 1. 1. Autokatalizinis askorbato elektrooksidacijos mechanizmas ant PANI/ Pt elektrodo.....	71
3. 4. 2. Askorbo rūgšties elektrocheminės oksidacijos tyrimas lyginant PANI/ Pt ir PNMA/ Pt elektrodus.....	73
3. 4. 3. Askorbo rūgšties elektrocheminės oksidacijos tyrimas ant PNMA/ Pt elektrodo.....	78
3. 5. Askorbato oksidacija ant PNMA modifikuoto sukamojo SA elektrodo .....	86
3. 6. Polimerais modifikuotų elektrodų panaudojimas askorbato nustatymui sulyse .....	95
<b>4. Išvados.....</b>	<b>97</b>
<b>Publikuotų darbų disertacijos tema ir konferencijų sąrašas.....</b>	<b>99</b>
<b>Literatūros sąrašas.....</b>	<b>101</b>

## NAUDOTŲ SUTRUMPINIMŲ SĄRAŠAS

**ANI** – anilinas;

**APS** – amonio peroksodisulfatas;

**AR** – askorbo rūgštis;

**Ask<sup>•-</sup>** – askorbato laisvasis radikalas;

**Ask<sup>2-</sup>** – askorbato dianijonas;

**AskH<sup>-</sup>** – askorbato monanijonas;

**AskH<sub>2</sub>** – askorbo rūgštis;

**BAM** – biologiškai aktyvios medžiagos;

**BQ/HQ** – bezochinonas/ hidrochinonas;

**ChME** – chemiškai modifikuoti elektrodai;

**CV** – ciklinė voltamperometrija;

**DAR** – dehidro-L-askorbo rūgštis;

$\Delta E$  – maksimalus atskyrimo potencialas;

$E^0$  – standartinis oksidacijos-redukcijos potencialas;

$E^{0'}$  – farmalusis oksidacijos-redukcijos potencialas;

**EB** – emeraldino bazė;

**ED** – emeraldino druska;

$E_d$  – darbinis potencialas;

**ELP** – elektrai laidūs polimerai;

**EME** – elektrochemiškai modifikuoti elektrodai;

**EPT** - elektrono pernašos tarpininkai;

$E_r$  – potencialo skleidimo riba;

$E_n$  – nepoliarizuotasis elektrodo potencialas;

$i$  – srovės tankis;

$I_p$  – srovės smailės skaitinė vertė;

$I_{p1}$  – pirmos smailės srovės skaitinė reikšmė;

$I_{p2}$  – antros smailės srovės skaitinė reikšmė;

$I_{p3}$  – trečios smailės srovės skaitinė reikšmė;

$I_r$  – ribinė srovė;

**LEB** – leukoemeraldinas;  
**NMA** – *N*-metilanilinas;  
**P** – pernigranilas;  
**PANI** – polianilinas;  
**PHT** – poliheptadienas;  
**PNMA** – poli (*N*-metilanilinas);  
**PPY** – polipirolas;  
**PPP** – poliparafenilenas;  
**PPS** – poliparafenilsulfidas;  
**PVF** – polivinilferocenas;  
**q<sub>ak</sub>** – aktyvios dangos oksidacijos krūvis;  
**SA** – stiklo anglis;  
**SCH** – skysčių chromatografija;  
**SDE** – sukamasis diskinis elektrodas;  
**SKE** – sotus kalomelio elektrodas;  
**SHE** – standartinis vandenilio elektrodas;  
**v<sub>s</sub>** – potencialo skleidimo greitis (V s<sup>-1</sup>).



## ĮVADAS

Polianilinu (PANI) modifikuoti elektrodai, kaip jau yra žinoma, pagreitina kai kurių neorganinių ir organinių medžiagų elektrochemines oksidacijos–redukcijos reakcijas. Polianilinu modifikuotas elektrodas, vykstant elektrokatalinėms reakcijoms, sumažina kai kurių medžiagų anodinės oksidacijos potencialą, todėl gali būti panaudotas medžiagų nustatymui kaip amperometrinis jutiklis.

Viena iš svarbių analizių, kuri gali oksiduotis ant polianilinu modifikuoto elektrodo vykstant elektrokatalinėms reakcijoms yra askorbo rūgštis (vitaminas C). Askorbo rūgšties oksidacija ant polianilinu modifikuoto elektrodo buvo tirta naudojant skirtingus elektrocheminius tyrimo metodus.

Pagrindinė problema iškyla norint polianilinu modifikuotą elektrodą panaudoti elektroanalizės tikslams, ypač askorbato analizėje. Dauguma biologinių medžiagų tiriamos beveik neutraliuose tirpaluose. Kai pH daugiau nei 4,0, polianilinas turi nelaidžią struktūrą ir nesitikima, kad vyktų elektrokatalinės reakcijos, ypač beveik neutraliuose tirpaluose, kur atliekama dauguma askorbato tyrimų. Nepaisant šios prielaidos buvo daug mokslinių darbų paskelbta ir parodyta, kad galima būtų polianilinu modifikuotus elektrodus sėkmingai taikyti amperometrinėje askorbo rūgšties analizė, net beveik neutraliuose pH buferiniuose tirpaluose. Todėl būtina gyčiau išanalizuoti elektrocheminę askorbato oksidaciją pH neutraliuose tirpaluose, kuri vyksta ant polianilinu modifikuoto elektrodo.

Taip pat modifikavome elektrodą struktūriniu polianilino analogu - poli(N-metilanilinu). Nepaisant panašių struktūrų, poli(N-metilanilinas) skiriasi tuo, kad jis elektrochemiškai aktyvus išlieka netgi pH-neutraliuose tirpaluose [1]. Todėl tikimasi, kad poli(N-metilanilinu) modifikuotu elektrodu bus gautas greitesnis atsakas į askorbatą ir išaiškintas askorbato elektrokatalinės reakcijos mechanizmas ant polianilino modifikuoto elektrodo.

## DARBO TIKSLAS IR UŽDAVINIAI

**Darbo tikslas** - ištirti askorbo rūgšties elektrocheminės oksidacijos ant elektrodų, modifikuotų polianilinu ir poli(*N*-metilanilinu), dėsningumus, siekiant sukurti jautrius askorbatui jutiklius.

### **Darbo uždaviniai:**

1. Modifikuoti Pt elektrodus PANI ir PNMA sluoksniais, naudojant įvairius elektrocheminio dengimo būdus ir sąlygas, bei monomero koncentracijas.

2. Charakterizuoti gautas polimerines dangas (elektrocheminis aktyvumas ir elektrocheminė elgsena sieros rūgšties bei buferiniuose tirpaluose).

3. Panaudoti modifikuotus elektrodus askorbo rūgšties oksidacijai tirti buferiniuose tirpaluose.

4. Ištirti galimybę panaudoti PANI ir PNMA modifikuotus elektrodus kaip amperometrinius askorbato jutiklius.

## DARBO MOKSLINIS NAUJUMAS IR GINAMIEJI DISERTACIJOS TEIGINIAI

**Mokslinis naujumas:** Ištirta įvairių faktorių įtaka anilino ir *N*-metilanilino elektrocheminei polimerizacijai bei gautų PANI ir PNMA sluoksnių savybėms. Atlikti palyginamieji PANI ir PNMA modifikuotų elektrodų tyrimai skirtingo rūgštingumo tirpaluose ir parodyta, kad PNMA pasižymi geresniu aktyvumu silpnai rūgščiuose ir neutraliuose tirpaluose. Ištirtas abiejų tipų modifikuotų elektrodų amperometrinio atsako į askorbatą pobūdis ir aiškintas autokatalizinis askorbato elektrooksidacijos mechanizmas neutraliame tirpale ant PANI modifikuoto elektrodo. Panaudojus PANI ir PNMA modifikuotus elektrodus, sukurti amperometrinių askorbato jutiklių prototipai ir atlikti jų palyginamieji tyrimai.

### **Ginamieji disertacijos teiginiai:**

1. Elektropolimerizacijos būdu gautų PANI ir PNMA sluoksnių savybės priklauso nuo daugelio faktorių: naudojamo polimerizacijos metodo (potenciostatinio ir potenciodinaminio), monomero koncentracijos, bei tirpalo pH.

2. PNMA sluoksniai pasižymi geresniu redokso aktyvumu silpnai rūgščiuose ir neutraliuose tirpaluose, lyginant su PANI sluoksniais.

3. Askorbo rūgšties elektrooksidaciją ant laidžiaisiais polimerais modifikuotų elektrodų įtakoja naudojamas laidus polimeras, bei tirpalo pH.

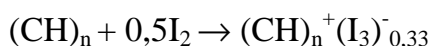
4. Askorbo rūgšties elektrooksidacija ant PANI elektrodo neutraliame tirpale yra autokatalitinio pobūdžio: jos metu atsipalaidavę protonai padidina PANI elektrinį laidumą, todėl elektrooksidacijos procesas pagreitėja.

5. PNMA modifikuotas elektrodas gali būti naudojamas askorbato nustatymui silpnai rūgštiniuose ir pH–neutraliuose buferiniuose tirpaluose.

# 1. Literatūros apžvalga

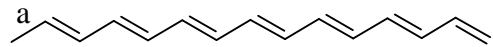
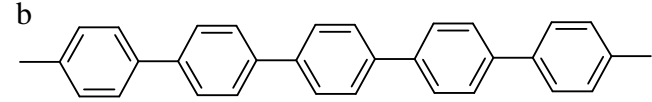
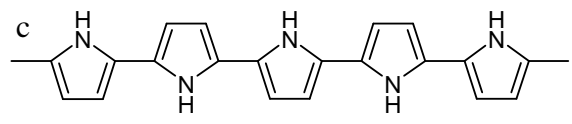
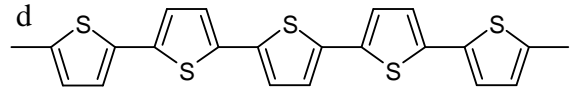
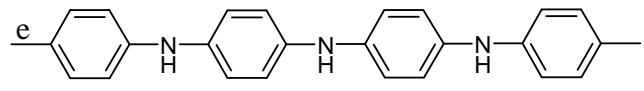
## 1.1. Elektrai laidūs polimerai

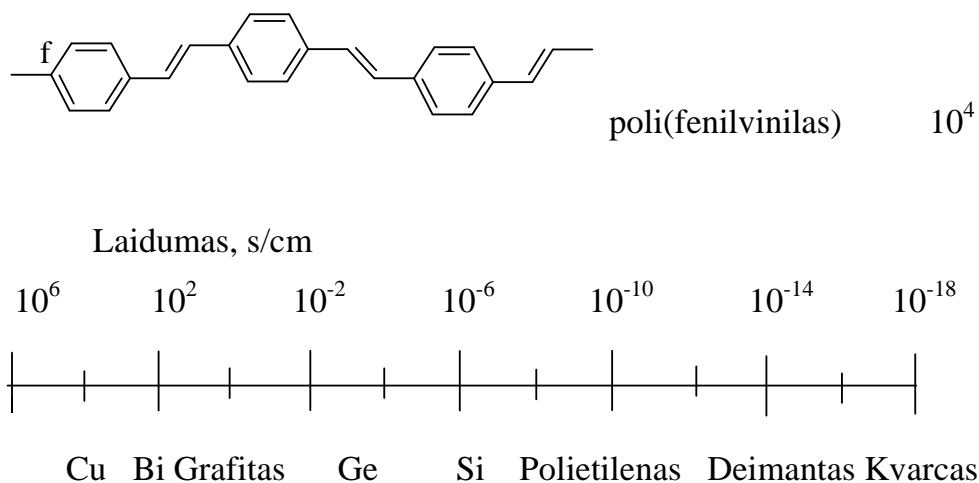
Pirmieji 1967 metais laidaus polimero (poliacetileno) legiruoto jodu elektrinį laidumą pastebėjo ir išmatavo mokslininkai A. J. Heeger ir A. G. MacDiarmic. 1977 metais H. Shirakawa su kitais mokslininkais nustatė, kad paveikus jodu ar kitu reagentu, etenas buvo dalinai oksiduotos formos ir jo laidumas padidėjo  $10^9$  karto:



Už šį atradimą ir elektrai laidžių polimerų (ELP) taikymą šiems mokslininkams 2000 m. buvo suteikta Nobelio premija chemijos srityje.

ELP – yra organinės medžiagos, kurios dėl delokalizuotos elektroninės struktūros išilgai  $\pi$ – $\pi$  konjuguotos grandinės, pasižymi elektriniu laidumu. Kaip matyti 1 pav., polimero karkasas sudarytas iš ilgų anglies atomų konjuguotų grandinių. Paprastai konjuguoto polimero grandinę sudaro keli šimtai monomerų. Pasirodė, kad ilgų konjuguotų cheminių jungčių sistemos yra būdingos beveik visiems atrastiems laidiesiems polimerams [2,3].

	Pavadinimas,	laidumas ( $\text{S cm}^{-1}$ )
	poliacetilenas	$10^4$
	polifenilenas	$10^3$
	polipirolas	$10^3$
	politiofenas	$10^3$
	polianilinas	$10^2$



**1 pav.** Laidžių polimerų pavyzdžiai ir jų laidumų palyginimas su keliomis medžiagomis [2, 4, 5].

Laisvų ryšių tarpusavio sąveikos ilgis, sąveikos tarp gretimų polimerinių grandinių stiprumas ir netvarkos dydis (grandinių netvarkingas išsidėstymas erdvėje) ir nulemia polikonjuguotojo polimero mechanines, chemines, elektrines ir fotoelektrines savybes [3].

ELP – medžiagų klasė, kurių elektroninės savybės, dėl anglies atomo  $sp^2$  hibridizacijos ir krūvio delokalizacijos, artimos metalams ir puslaidininkiams [3, 6]. Tačiau, skirtingai nuo metalų (vario, sidabro ir kt.) ir puslaidininkių (silicio, seleno ir kt.), kurie natūraliai egzistuoja gamtoje, laidūs polimerai yra tik sintetiniai. Tokių junginių šiuo metu yra susintetinta gana daug, tačiau tyrimų tikslams dažniausiai naudojami poliheterocikliniai ir poliamino aromatiniai junginiai dėl gero jų laidumo, stabilumo ir kitų unikalių savybių. Būtent dėl šių savybių laidūs polimerai numatomi taikyti daugelyje mokslo ir aukštųjų technologijų pramonės sričių [4].

Polimerams, kaip ir kitoms medžiagoms, galioja Omo dėsnis, kuris išreiškia tiesinę priklausomybę tarp elektrinio lauko stiprio  $E$  ir medžiaga tekančios elektros srovės stiprio  $I$ :

$$I = \gamma E; \tag{1}$$

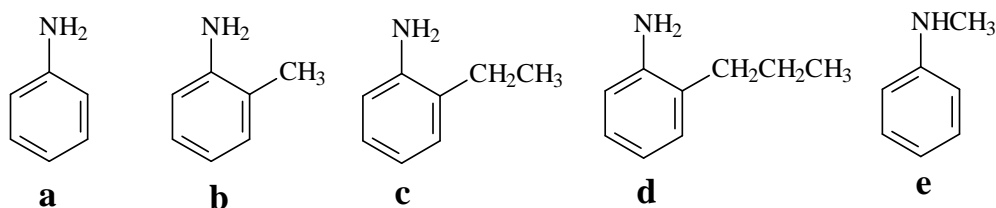
Medžiagos elektrinės savybės visų pirma priklauso nuo savitojo elektrinio laidumo  $\gamma$  dydžio, kuris yra krūvininkų skaičiaus, jų krūvio ir judrumo funkcija. Pagal  $\gamma$  vertę polimerai skirstomi į dielektrikus, puslaidininkus ir laidininkus. Polimeriniai laidininkai dar skirstomi į elektroninius ir joninius laidininkus. Puslaidininkinių savybių turi tokie polimerai, kurių grandinėse yra konjuguotų nesočiųjų ryšių. Joninių laidininkų sudėtyje yra jonogeninių grupių, kurios polimerui išbrinkus arba ištirpus poliniuose tirpikliuose, disocijuoja ir polimeras tampa laidus jonams [4].

ELP savybės priklauso nuo to [5]:

- kokio ilgio polimerinės grandinės sudaro polimero sluoksnį;
- kaip buvo susintetintas elektrai laidus polimeras;
- kokiais pakaitais modifikuoti monomerai buvo polimerinami arba kopolimerinami;
- kokiomis medžiagomis buvo legiruoti polimerai polimerizacijos metu.

Laidūs polimerai gali būti sintetinami chemiškai [7, 8] arba elektrochemiškai [9, 10, 11, 12, 13, 14]. Elektrocheminis padengimas naudojamas ELP sintezei tampa vis populiariesniu nei cheminis [3, 15]. Polimerai, elektrochemiškai padengti ant elektrodo paviršiaus, keičiant elektrodo potencialą gali pakeisti struktūrą iš laidžios (oksiduotos) į nelaidžią (redukuotą). Toks polimero perėjimas iš oksiduotos į redukuotą struktūrą yra lydimas priešingų krūvių kompensacijos iš polimero į elektrolito tirpalą, kuriame vykdomas šis procesas, ir atvirkščiai [16].

Daugelis ELP yra jautrūs terpės pH, kadangi jie turi tokius atomus kaip azotas, kurie yra linkę protonizuotis [17]. Galima paminėti tokius polimerus kaip polifenildiaminas, polianilinas ir jo dariniai: o–metilanilinas; o–etilanilinas; (d) o–propilanilinas; N–metilanilinas (2 pav.) ir daugelis kitų.



**2 pav.** Cheminės struktūros: (a) anilino; (b) *o*-metilanilino; (c) *o*-etilanilino; (d) *o*-propilanilino; (e) *N*-metilanilino.

Šiuo metu susintetinta labai daug konjuguotųjų polimerų, iš kurių svarbiausi: polianilinas (PANI) ir jo dariniai, polipirolas (PPY), politiofenas (PT), poliparafenilenas (PPP), polivinilferocenas (PVF), poliparafenilsulfidas (PPS), poliheptadienas (PHT).

Darbe buvo tirti PANI ir PNMA. Šių polimerų gavimui elektropolimerizacijos būdu, yra naudojami Pt [9], Au [10], Pd [18], C [19], plieno [20], Al [21], Zn [22], Cu [23] elektrodai. Kartais naudojami įvairūs puslaidininkiai tokie, kaip SnO<sub>2</sub> [24], polikristalinis silicis [25] ir kiti. Ant tokių elektrodų padengtas LEP sluoksnis padidina jų laidumą ir selektyvumą nustatant analites [2].

Polianilino dariniai (metil-, etil-, propil-, butil-) buvo tirti panaudojant Ramano spektroskopiją [26]. Polianilino darinių sintezė buvo atlikta neorganiniuose rūgštiniuose tirpaluose ir mišiniuose, pagamintuose iš organinių ir neorganinių tirpiklių. Šie atlikti tyrimai parodė, kad oksidacijos metu susidarant pusiau oksiduotos emeraldino formos struktūrai kartu susidaro ir chinono dariniai. Susidarant šiems šalutiniams junginiams paprastai visada stebimas polianilino darinio emeraldino kiekio sumažėjimas.

### 1. 1. 2. ELP nusodinimas

Elektrocheminiuose tyrimuose ir analizės metoduose plačiai naudojami chemiškai modifikuoti elektrodai (ChME). Įvairių medžiagų paviršiaus padengimas ELP sluoksniu pasiekiamas naudojant vieną iš šių būdų [27, 28]:

1. ELP tirpalo paskleidimas ant medžiagos paviršiaus, kai tirpiklis yra išgarinamas. Šio padengimo pagrindinė problema yra ta, kad ELP sluoksnis būna nevienodo storio. Taip yra dėl to, kad ELP labai mažas tirpumas arba jis visai netirpta daugelyje tirpiklių. Tačiau net ir šią susidariusią problemą pavyko pašalinti įvedant alkilo grandinę į tris pirolo monomero padėtis arba hidroksi grupę į orto padėtį anilino monomere. Gautas polimerizacijos produktas gerai tirpsta kai kuriuose organiniuose tirpikliuose, o PANI tirpalo tirpumas vandenyje padidėja.

2. Monomerų elektropolimerizacija ant elektrodų, vandeniniuose ir organiniuose elektrolituose. Apie polimerizacijos mechanizmą ir oksidacijos – redukcijos procesą buvo daugiau sužinota tik išnagrinėjus elektropolimerizaciją. Tačiau ji vykdoma tik ant laidžių medžiagų, tokių kaip metalai ar anglinės medžiagos, kadangi ELP sluoksnių elektropolimerizacijos negali vykti ant nelaidžių paviršių.

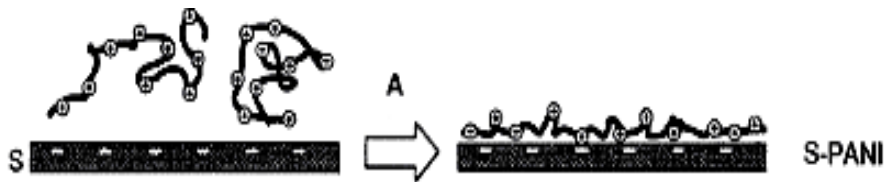
3. Cheminė polimerizacija, paremta stipriais cheminiais oksidatoriais, tokiais kaip amonio peroksodisulfatas (APS), geležies jonai, permanganato ar bichromato anijonai arba vandenilio peroksidas. Šie oksidatoriai gali oksiduoti monomerus, kai kuriuose tirpaluose, susidarant chemiškai aktyviems monomerų katijonų radikalams. Šie radikalai, reaguoja su monomero molekulėmis sudarydami oligomerus ar netirpius polimerus. Cheminė polimerizacija vyksta visame tirpale ir polimerai nusėda kaip netirpi kietą medžiagą.

Norėdami gauti tvarkingos struktūros polimerus Q. Tang ir kiti keisdami temperatūrą atliko monomero polimerizaciją ant elektrodo dviem pakopomis [29] :

- monomero (anilino ar *N*-metilanilino) oksidacinė polimerizacija į PANI ar PNMA molekules.
- paviršinio sluoksnio susidarymas iš polimero molekulių.

Dviejų pakopų schema pavaizduota 3 pav.





*3 pav. Monomero polimerizacija ant elektrodo [29].*

Vis dėl to, dalis ELP suformuota cheminės polimerizacijos metu gali spontaniškai nusėsti ant įvairių medžiagų paviršiaus. Norint padengti medžiagas ELP sluoksniu, reikia nukreipti dalelių judėjimą. Dažniausiai tai galima pasiekti keičiant reakcijos sąlygas, tokias kaip tirpalo komponentų koncentracija, oksiduojamo monomero koncentracija, reakcijos temperatūra, ir atitinkamai apdorojant medžiagos paviršių, kurį norima padengti ELP [30].

4. Cheminė polimerizacija nusodinant tiesiai ant paviršiaus. Tokiu atveju dengiamas paviršius yra praturtintas monomeru ar oksiduojančia medžiaga. Šio proceso privalumas tas, kad polimerizacija vyksta tik paviršiuje, o ne tirpalo tūryje.

Cheminės ir elektrocheminės polimerizacijos procesu metu vykstančios reakcijos nedaug kuo skiriasi. Tik vienu atveju polimerinės grandinės augimą inicijuoja cheminiai reagentai (dažniausiai oksidatoriai), o kitu – elektrocheminė (anodinė) oksidacija. Elektrocheminė polimerizacija vis dėl to yra dažniau taikoma nei cheminė polimerizacija [31], nes ELP savybės galima lengvai keisti, keičiant polimerizacijos sąlygas.

Gaminant polimero nanostruktūras, elektrocheminis polimerizacijos būdas yra žymiai ekologiškesnis [32]. Specifiniai elektrocheminės polimerizacijos privalumai:

- elektrocheminei polimerizacijai tirpalai gali būti naudojami pakartotinai;
- leidžia gauti švarų produktą;
- sintezės metu galima kontroliuoti polimerinės plėvelės savybes;

- reakcijos produktas yra plėvelė, lokalizuota ant elektrodo paviršiaus, elektriškai aktyvi ir pralaidi.

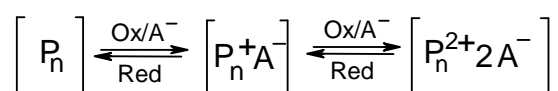
Pagrindiniai faktoriai turintys įtakos sintetinamo polimero savybėms yra [5]:

- laidumą padidinančių druskų koncentracija, bei sudėtis;
- polimerizacijos metu pratekančios srovės tankis.

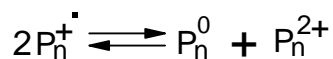
Elektrocheminė polimerizacija turi būti vienas iš svarbiausių metodų gaminant PANI ir PNMA nanostruktūras.

### 1. 1. 3. Krūvio pernešimas laidžiuose polimeruose

Pažymėkime, kad  $P_n$  yra periodiškai pasikartojanti polimero grandinės dalis, galinti perduoti visą krūvį, kitai oksidacijos-redukcijos sistemai arba elektrodai, kai pereina iš vienos oksidacijos-redukcijos būsenos į kitą (t. y. oksiduotą arba redukuotą formą). Struktūrinė, periodiškai pasikartojanti polimero  $P$  grandis ir stebima  $P_n$  dalis ne visada sutampa. Oksidacijos-redukcijos reakcijos metu dalyvaujant  $P_n$  susidaro katijono (anijono) radikalas, o vėliau formuojasi dikatijonas (dianijonas) [16]:

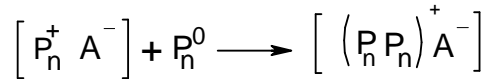


Be to, polimero katijono radikalinis fragmentas gali dalyvauti disproporcionavimo reakcijoje:



Disproporcionavimo reakcija priklauso nuo temperatūros, medžiagų prigimties, sąveikos su priešingais krūviais ir kitų veiksnių. Tokiu būdu, viename ir tame pačiame polimere, disproporcionavimo reakcijos metu galima sutikti skirtingų oksidacijos-redukcijos būsenos fragmentų.

Jonų radikalai ir dijonai, susijungiantys  $\pi$ -ryšiu, gali pavirsti į kompleksus pereinant krūviui iš neutralių junginių. Komplexo susidarymą vaizduoja ši lygtis:



Labai svarbu atkreipti dėmesį, kad ši teorija buvo pritaikyta polimerams.

Elektrocheminė reakcija tarp EME ir tirpalo yra sudėtingas procesas. Ant elektrodų padengtų elektrai laidžiais polimerais gali būti nagrinėjami bent 3 procesai [33]:

1. Tirpalo dalelių difuzija į laidų polimerą ir jo viduje;
2. Cheminė difunduojančių dalelių oksidacijos–redukcijos reakcija su laidžiu polimero sluoksniu;
3. Krūvio pernešimas laidaus polimero sluoksnyje.

Difuzija – tai medžiagos dalelių judėjimas dėl koncentracijos gradiento. Šio proceso reakcijos gali būti sudėtingesnės, kai elektrokatalitinė konversija vyksta polimero plėvelės viduje. Kadangi šis procesas labiausiai sutinkamas polimero plėvelėje, kai vyksta dalelių difuzija, reikia paminėti tokį faktorių, kaip elektrostatinė dalelių tarpusavio sąveika.

Cheminės (heterogeninės) reakcijos vyksta tarp tirpalo dalelių ir elektrai laidaus polimero. Krūvio pernešimas elektrai laidaus polimero sluoksnio viduje gali būti greitesnis nei reaguojančių dalelių masės pernešimas. Jeigu elektrocheminė reakcija vyksta greičiau už elektrono pernešimą elektrai laidžiuose polimeruose, elektrolitinis procesas vyks vidiniame elektrai laidaus polimero sluoksnyje. Jeigu šie abu procesai vyksta kartu, tai elektrokatalitinis procesas vyksta elektrai laidaus polimero išoriniame sluoksnyje.

Kaip taisyklė, elektronų pernešimo procesas vyksta kartu su anijonų, turinčių krūvį, ir tirpiklio molekulių judėjimu elektrai laidaus polimero plėvelės viduje [34]. Dėl to vyksta galimi polimero struktūros pakitimai. Šio proceso greitis priklauso nuo daugelio faktorių. Be to, polimerinio sluoksnio

elektrinis laidumas ir elektronų pernešimo greitis tarp polimero grandinių arba jų dalių, anijonų judėjimas polimero plėvelės viduje turi taip pat didelę reikšmę.

#### **1. 1. 4. Anilino dariniai**

##### **1. 1. 4. 1. Polianilinas**

Prieš 150 metų chemikai susintetino polianiliną, tačiau tuo metu niekas neieškojo jo elektrinio laidumo. PANI yra vienas iš plačiausiai ištirtų polimerų per praėjusį dvidešimtmetį. Jis yra lengvai sintetinamas, pasižymi aukštu laidumu, geromis elektrocheminėmis ir optinėmis savybėmis. Kontroliuoti tokio polimero savybes, bei nustatyti darbinio potencialo ribas yra svarbi mokslinė užduotis. Visa tai ištyrus PANI būtų galima pritaikyti daugelyje sričių (kuriant alternatyvius energijos šaltinius ir keitiklius, informacijos kaupimui, optikoje, membranose, ir kt.) [35].

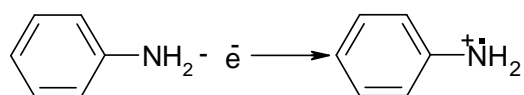
PANI yra unikalus tuo, kad yra vienas iš lengviausiai, pigiausiai ir greičiausiai sintetinamų polimerų [5, 36]. PANI nusodinimas ant įvairių laidžių paviršių paprastai vykdomas:

- cheminės polimerizacijos būdu (žalios plėvelės pavidalu) [7] ;
- elektrocheminės polimerizacijos būdu (plėvelės pavidalu) [26, 37].

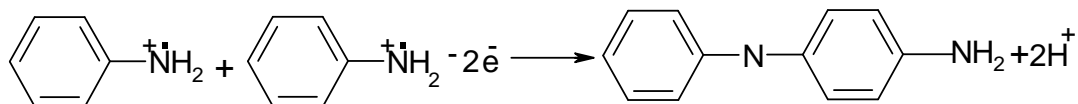
Cheminė polimerizacija atliekama, veikiant parūgštintą vandeninį anilino tirpalą stipriais cheminiais oksidatoriais: amonio persulfatu [38], kalio bichromatu [39], vandenilio peroksidu [40] ir kt.

Elektrocheminė polimerizacija atliekama tiesiogiai polimerą dengiant ant inertinių elektrodų [9, 10, 41].

Anilino polimerizacijos procesas buvo pradėtas tyrinėti prieš daugiau nei trisdešimt metų. Tačiau elektrocheminės polimerizacijos mechanizmas nėra pilnai ištirtas. PANI sintezė paprastai vykdoma silpnai rūgštiniuose tirpaluose [9, 42]. Vienas iš pasiūlytų mechanizmų pateiktas žemiau. PANI polimerizacija yra grandininė ir vyksta trimis stadijomis. Pirmoje stadijoje (grandinės inicijavimas) vyksta anilino molekulių oksidacija:



Antroji stadija - grandinės augimas:

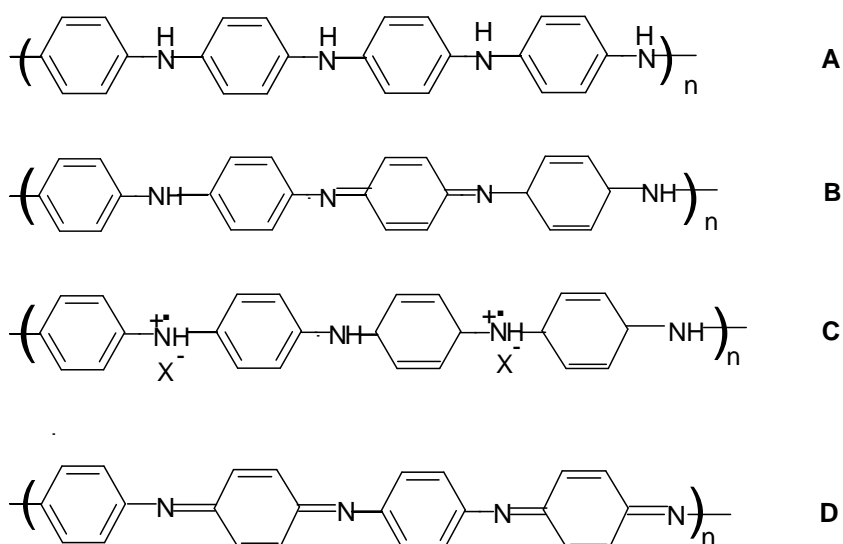


Susidaręs anilino radikalas reaguoja su kitu anilino radikalu, gaunamas dimeras. H. Deng ir G. J. Van Berkel literatūrinėje apžvalgoje [43] (pateiktoje scheme) teigia, kad anilino katijono radikalas, susidaręs oksidacijos metu, reaguoja su kitu anilino katijono radikalu susidarant trims izomerams: *N*-fenil-1,4-fenildiaminui, (1,1'-bifenil)-4,4'-diaminui, hidrazobenzenui. Polimerinė grandinė ilgėja susidarant: trimerams (kai dimero radikalas reaguoja su kita anilino molekule) arba tetramerams (kai jungiasi du dimerai). Grandinė nenutrūksta ilgėja ir polimerą sudaro *n* monomerų. Trečia stadija – grandinės nutrūkimas įvyksta pabaigus elektrocheminę polimerizaciją.

Anilino oksidacinė polimerizacija yra sudėtingas procesas, kuris priklauso nuo: terpės pH, elektrolito anijoninės sudėties bei temperatūros [43, 44].

Vykdamas elektrocheminę PANI polimerizaciją, kintant potencialui keičiasi ir PANI struktūra. PANI gali egzistuoti skirtingose formose, besiskiriančiose oksidacijos laipsniu [2, 27, 45]. Polianilino struktūros pateiktos 4 pav. PANI polimero struktūrinis elementas susideda iš aštuonių benzeno žiedų, bei parachinoninių grupių, kurios para padėtyse yra sujungtos azoto atomu (vykstant reakcijai atitinkamai formuojasi amino ar imino grupės) [2, 24, 45, 46].

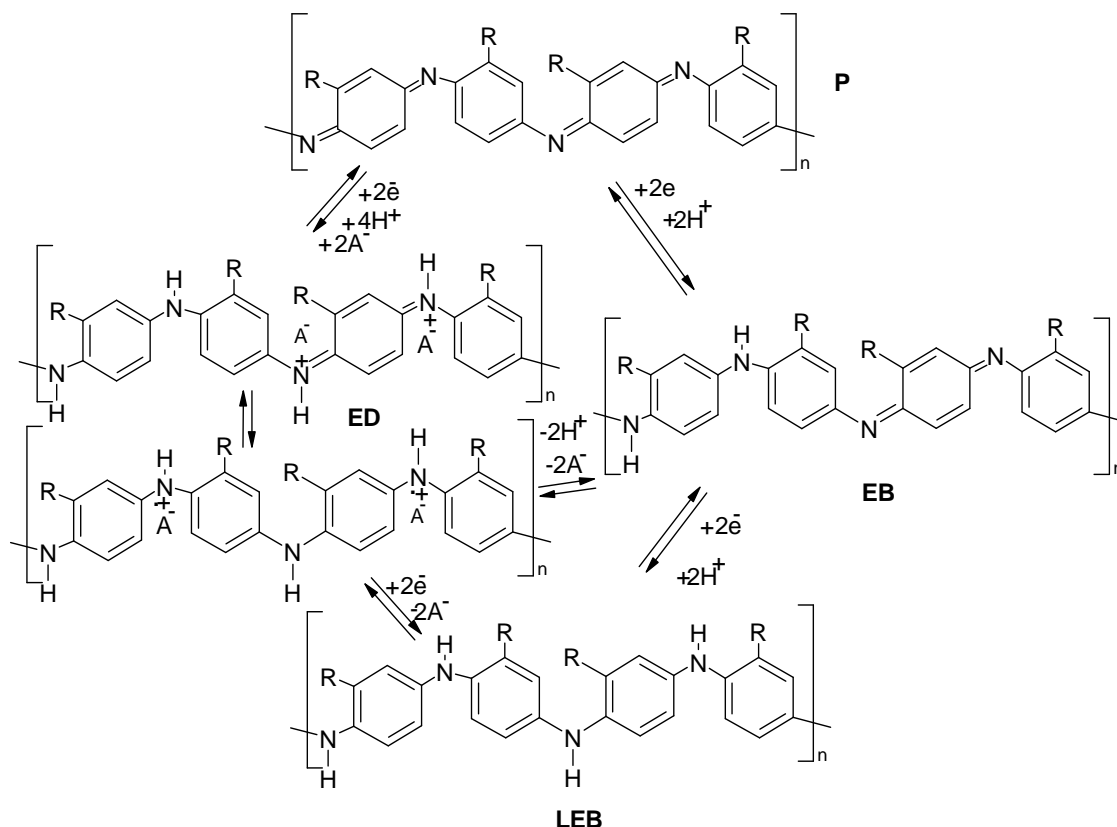
Paprastai pusiau oksiduota PANI forma yra emeraldino bazė EB (4 pav. B), kuri turi vienodą amino ir imino grupių skaičių. Pilnai redukuota PANI forma – leukoemeraldinas LEB (4 pav. A), kuris turi tik amino grupes, o pilnai oksiduotas - pernigralinas P (4 pav. D) turi tik imino grupes [45].



**4 pav.** Polianilino cheminės struktūros: A – leukoemeraldinas, B – emeraldino bazė, C – emeraldino druska, D – pernigranilinas [27].

A. MacDiarmid aprašė, kad PANI formų oksidacijos laipsnis (1-y) gali kisti nuo nulio iki vieneto, t.y. leukoemeraldinui (1-y) = 0, emeraldinui (1-y) = 0,5, pernigralinui atitinkamai (1-y) = 1 [2]. PANI struktūros kitimai pateikti 5 pav.

Elektrocheminis PANI struktūrų kitimas yra ypač sudėtingas [17, 47], nes tuo pačiu metu vyksta dvi reakcijos (protonizacijos–deprotonizacijos ir oksidacijos–redukcijos) ir susidaro skirtingos polimero struktūros. Pusiau oksiduota PANI forma EB rūgščiuose tirpaluose lengvai protonizuojasi ir susidaro emeraldino druska ED (5 pav.). Vykstant šiai reakcijai, rūgšties molekulės reaguoja su imino grupėmis, grandinėje susidaro teigiamas krūvis ir padidėja polimero laidumas [45]. Redukuojantis emeraldino bazei susidaro leukoemeraldinas, o vykstant EB oksidacijos procesui susidaro pernigranilinas. Abi šios PANI formos yra tipiškos dielektrinės medžiagos.



5 pav. PANI struktūros kitimai, kur  $R = H$  [17].

PANI protonizacijos–deprotonizacijos ir oksidacijos–redukcijos reakcijų greitis yra skirtingas, todėl ir produktų kiekis bei sudėtis kinta.

Oksidacijos–redukcijos metu PANI spalva kinta nuo šviesiai geltonos iki juodos. Šis pokytis taip pat kaip ir egzistuojančių formų priklausomybė nuo tirpalų pH gali būti paaiškinti skirtingu polimero grandinėje esančio azoto atomų protonizacijos laipsniu [48].

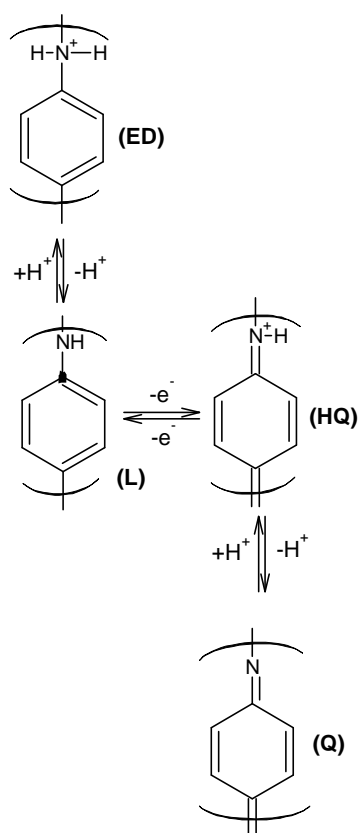
Norint panaudoti PANI elektrochemijoje, iškyla ir kitos komplikacijos dėl trijų nelaidžių struktūrų (LEB, EB, P), turinčių skirtingą oksidacijos laipsnį. Ramano spektrai, kuriuos gavo C. Slim ir kiti [17], parodė daug skirtingų polimero segmentų, egzistuojančių skirtingose potencialo srityse.

Viena iš PANI kaip sensorių panaudojimo sąlygų yra jo stabilumas, todėl polimero degradacija nepageidautina. Šiuose [49, 50, 51] darbuose aprašyta, kad vykstant anilino polimerizacijai ypač esant didelėms potencialo (E) skaitinėms vertėms, gaunami PANI elektrocheminės degradacijos

produktai: *p*-benzochinonas, *p*-aminofenolis, chinonoiminas ir kt. Yra žinomos dvi PANI elektrocheminės degradacijos rūšys [52] kai:

- trūkinėja polimero grandinės, susidaro tirpūs mažos molekulinės masės produktai, tokie kaip chinonas ar chinonoiminas;
- pasireiškia polimero struktūros transformacija, vyksta cheminiai ir morfologiniai pakitimai, dėl ko prarandamas laidumas.

C. Deslouis ir B. Tribollet [53] darbe pateikė degradacijos produktų susidarymo schemą (6 pav.).



**6 pav.** PANI oksidacija-redukcija ir protonizacija [53].

Degradacijos produktai gaunami iš dviejų PANI struktūrų: emeraldino (kai vyksta lėtas irimas) ir pernigranilino (kai vyksta greitas irimas) [9, 39]. R. Mažeikienė ir A. Malinauskas apskaičiavo PANI degradacijos greičio konstantas. Emeraldino struktūros degradacijos greičio konstanta  $\approx 4 \times 10^{-5}$  s, o pernigranilino  $\approx 3 \times 10^{-3}$  s [9].

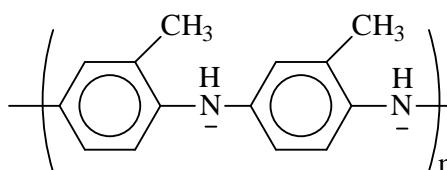


### 1. 1. 4. 2. Poli(*N*- metilanilinas)

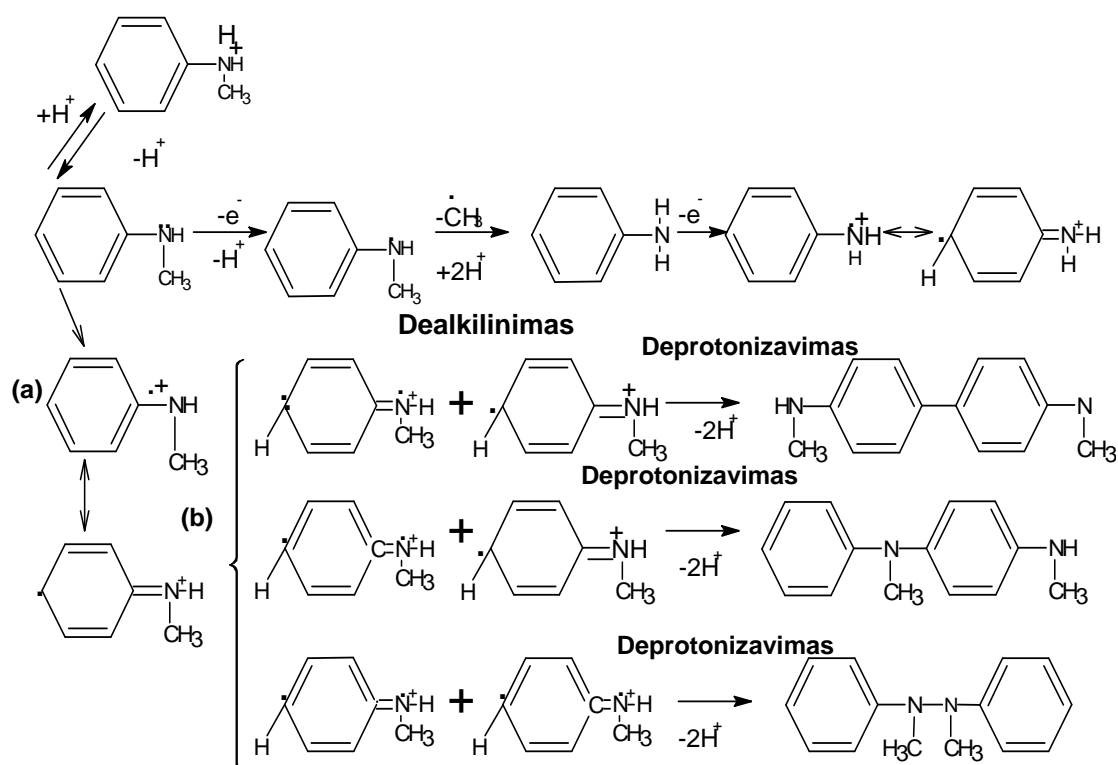
*N*-Metilanilino (*N*-metilbenzenamino) (NMA) cheminė formulė pavaizduota 2 pav. e. NMA yra antrinis aminas, kurio bazinės savybės stipresnės nei anilino ( $K_b=4,2*10^{-10}$ ). PNMA yra patrauklesnis bandymams nei PANI tuo, kad turi metilo grupę, todėl reakcingumas sumažėja. Polimerizacija paprastai vykdoma rūgštinėse sąlygose, norint išvengti N–N susijungimo ir gauti kuo didesnę polimerizacijos laipsnį [31, 54]. T. Lindfors ir A. Ivaska teigė, kad PNMA gali greičiau ir lengviau būti polimerizuojamas vandeniniame 1,0 M HClO<sub>4</sub> tirpale [55], kai tuo tarpu organiniuose tirpikliuose jo tirpumas mažas. Vykstant polimerizacijai tarpinėse stadijose susidaro stabilūs šalutiniai produktai [56].

Lygios, plonos PNMA dangos gali būti gaunamos elektrocheminės polimerizacijos būdu ant įvairių paviršių silpnai rūgštiniuose vandeniniuose tirpaluose. Polimero oksidacinės–redukcinės savybės buvo ištirtos plačiame pH intervale (nuo 2,4 iki 7), naudojant ciklinę voltamperometriją (CV). Gautų dangų laidumas siekia  $10^{-11}$  S cm<sup>-1</sup> [31].

Analogiškai kaip anilinas, metilanilino radikalo katijonas formuojasi pirminėse stadijose, iš kurio susidaro dimeras, kuris adsorbuojasi ant elektrodo paviršiaus. Dimerui reaguojant su NMA monomeru per kelias pakopas susidaro polimeras:



Sudėtingesnę schemą PNMA elektropolimerizacijos procesui, remdamiesi gautais rezultatais ant alavo oksido organiniame tirpale, pasiūlė C. Kvarnstrom ir kiti [57]. NMA kaip ir anilinas yra iš pradžių oksiduojamas į katijono radikalą. 7 (a) paveiksle pateiktos galimos katijono radikalo struktūros ir (b) pavaizduota, kaip vyksta polimerinės grandinės susidarymas.



**7 pav.** NMA elektrocheminė polimerizacija [57]. (a) paveiksle pateiktos galimos katijono radikalo struktūros ir (b) pavaizduota, kaip vyksta polimerinės grandinės susidarymas.

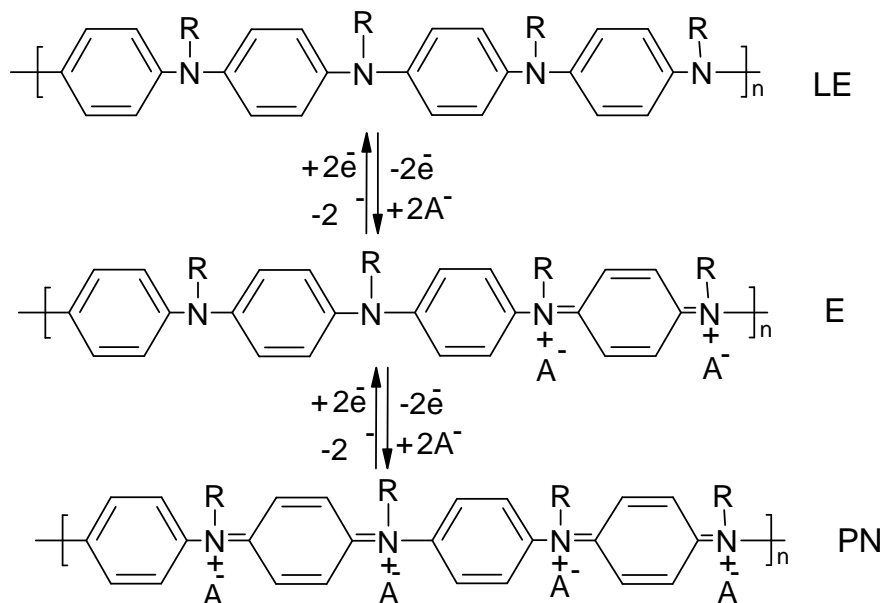
C. Kvarnstrom ir kiti mano, kad turbūt NMA dimerų katijonai polimerizuojasi susidarant ilgesnių grandinių polimerams.

NMA elektropolimerizacija 0,5 M  $H_2SO_4$  – dimetilformamide (DMF) prasideda susidarant katijonradikalams. Masių spektroskopijos (MS) analizė atskleidė, kad tirpi polimerizacijos produktų frakcija susidėjo daugiausia iš monomerų, dimerų ir trimerų.

Literatūroje aprašomi PNMA stabilumo tyrimai atlikti įvairiuose organiniuose ir neorganiniuose elektrolituose. Ištirta, kad PNMA elektrocheminis stabilumas yra mažesnis kai jis sintetamas iš nevandeninių tirpalų, lyginant su dangomis, gautomis vandeniniuose tirpaluose [58].

Kadangi PNMA struktūriškai panašus į PANI, todėl oksiduojant-redukuojant polimerą susidaro: leukoemeraldinas, leukoemeraldino katijono

radikalas, emeraldinas, emeraldino katijono radikalas ir pernigranilinas [26, 31, 59]:



**8 pav.** Polianilino darinių oksidacijos–redukcijos mechanizmas, parodantis kaip susidaro leukoemeraldino (LE), emeraldino (E) ir pernigranilino (PN) struktūros. R ir A– atitinkamai yra alkilo grandinė ir anijonas [26].

NMA polimerizacijos metu, kaip ir ANI atveju, susidaro skilimo produktai. Skilimo produktų susidarymo schema pateikta [1] literatūroje. R. Sivakumar ir R. Saraswathi nustatė, kad PNMA dangos kiekis po 1000 ciklų (0-0,55V pagal sotų kalomelio elektrodą (SKE)) sumažėja tik 15 %. Be to įrodė, kad daugiau skilimo produktų (benzochinono) susidaro iš PANI, nei iš PNMA.

### 1. 1. 4. 3. Elektrodo medžiagos ir anijono įtaka ANI ir NMA polimerizacijai

Polimerines PANI dangas galima gauti ant įvairių elektrodų. H. N. Dinh ir V. I. Birss atliko bandymus ir palygino PANI dangas gautas ant trijų skirtingų elektrodų: Pt, Au ir stiklo anglies (SA) [10]. Polimerinės dangos

gautos naudojant ciklinės voltamperometrijos (CV) metodą 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale, skleidžiant potencialą nuo 0 iki 1 V pagal vandenilio elektrodo (SHE). Ant SA elektrodo gauta danga pasižymėjo geresnėmis elektrocheminėmis savybėmis, nei gautos ant Pt ir Au elektrodų. Tai buvo siejama su polimerinės plėvelės susidarymo (t.y. augimo) greičiu. Ant Pt ir Au elektrodų polimerinė danga susidarė daug greičiau nei ant SA elektrodo. SA/polimerinės dangos augimas buvo lėtesnis, bet visame paviršiuje augo tolygiai, turbūt dėl stiprios anilino adsorbcijos visame SA elektrodo paviršiuje. Ant Pt ir Au vyko savarankiškas ir netvarkingas polimerinės dangos augimas, priešingai nei ant SA elektrodo. PANI sluoksnio augimas vyksta tik tada, kai polimeras turi laidžią struktūrą (t.y. emeraldino). Kaip teigia autoriai, ant Pt ir Au elektrodų oksidacinė plėvelė trukdo polimerui tolygiai augti visame elektrodo paviršiuje. Be to, ant SA elektrodo augant polimerui susidarė daugiau benzochinono skilimo produktų.

Tuo tarpu Q. Hao ir kt. nustatė, kad PNMA dangų morfologija ant Pt ir Au elektrodų, gautų tomis pačiomis sąlygomis (polimerizacijos krūviui ir anijonui) nesiskiria. [60] Tačiau polimero adhezija ant Pt žymiai stipresnė, nei ant Au. Tai atitinka žinomą faktą, kad organiniai junginiai geriau adsorbuojasi ant Pt grupės metalų.

Labai svarbu ištirti kokia įtaką PANI ir PNMA struktūrai susidarymui bei polimerų laidumui turi anijonai. Z. X. Gang ir kiti tyrė PANI druskų struktūrą ir savybės [42]. Jie PANI druskoms pagaminti naudojo HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> rūgštis. BMR ir UV–vis absorbcijos spektrai parodė, kad visos PANI druskos turi tą pačią laidžią struktūrą – emeraldino druską. J. V. Yakhmi ir kiti tyrė aromatinio sulfato anijono įtaką PANI druskos struktūrai [61]. PANI susintetino naudojant skirtingas rūgštis: sieros, p-toluolo sulforūgštį (pTSA), naftalino sulforūgštį (NSA) ir 5-sulfosalicilo (5-SSA). Anijono koncentracija buvo pastovi 0,1 M ir 2 M. Aromatiniai sulforūgšties anijonai darė skirtingą įtaką PANI oksidacijai-redukcijai. Pavyzdžiui, tame pačiame pH, esant NSA anijonams, PANI turi protonuotą leukoemeraldino struktūrą, tuo tarpu, PANI esant 5-SSA ar pTSA anijonams, buvo neprotonuotos leukoemeraldino

struktūros. Šiame tyrime stabiliausia hidrolizės atžvilgiu buvo PANI NSA druska.

Keičiant anijoną, keičiasi ir PNMA sluoksnio morfologija. Tam įrodyti, buvo atlikti bandymai naudojant skirtingas neorganines rūgštis: acto, vandenilio chlorido, fosforo, sieros ir perchlorato. Vykstant elektrocheminei PNMA polimerizacijai acetatiniame tirpale ant elektrodo, nebuvo matomas polimerinės dangos susidarymas, nors šalia jo ir sudarė mėlynai-žalios spalvos medžiagos. Manoma, kad danga nesusidarė dėl prastos adhezijos elektrodo paviršiuje ar dėl per didelio *N*-metilanilino tirpumo acto rūgštyje. Dengiant PNMA ant Au elektrodo [60], polimero stabilumas vandeniniuose tirpaluose kito šia seka: PNMA acetatas < PNMA chloridas < PNMA fosfatas < PNMA sulfatas < PNMA perchloratas.

Norint PANI panaudoti elektrochemijoje, iškyla pagrindinė problema – mažas pH intervalas, kuriame PANI yra aktyvus [62, 63]. Paprastai PANI tampa nelaidus ir elektrochemiškai neveiklus kai pH daugiau 4, tai riboja jo naudojimą neutraliuose ar šarminiuose elektrolituose.

#### **1. 1. 4. 4. Elektrai laidžių polimerų taikymas**

Šiuo metu polimerinės medžiagos užima svarbią vietą visose žmogaus veiklos srityse, pradedant nuo buities reikmių iki naujausių konstrukcijų kosmose. ELP pasiūlyta taikyti kompiuterių ir mobiliųjų telefonų ekranuose, daugkartinio naudojimo galvaniniuose elementuose, kuriant „dirbtinius raumenis“, radarų nepastebimų lėktuvų padengimui ir kuriant puslaidininkinius elektronikos komponentus.

Naudojant laidžiuosius polimerus yra įmanoma sukurti antrinius srovės šaltinius, visiškai neturinčius metalų. Tai yra ypač svarbu ekologiniu požiūriu. R. Sivakkumar, R. Saraswathi [64, 65] aprašė bandymus, naudodami PANI ir PNMA, bei palygino jų savybes sistemoje Li/polimeras, kaip antrinius srovės šaltinius. Nustatyta, kad Li/PNMA pasižymi geresnėmis savybėmis, nes PNMA galima gauti ir iš ne vandeninių tirpalų ir jis elektrochemiškai

stabilesnis, nei PANI. A. MacDiarmid ir kiti taip pat siūlo PANI ir PPY junginį panaudoti kuriant antrinius srovės šaltinius [66].

Įdomi daugumos laidžiųjų polimerų savybė yra jų spalvos priklausomybė nuo oksidacijos laipsnio. Kadangi jį galima nesunkiai ir grįžtamai keisti leidžiant elektros srovę, yra įmanoma sukurti kintamo pralaidumo šviesos filtrus, kurių tiek spalva, tiek ir šviesos pralaidumas gali būti kontroliuojami ar reguliuojami naudojant elektrinius signalus. Tokios sistemos galėtų būti panaudotos gaminti patalpų langus, kurie galėtų būti elektrinių impulsų dėka užtamsinti ar pašviesinti iki tuo metu pageidaujamo lygio, siekiant sumažinti ar padidinti praleidžiamos šviesos srautą. Tokios sistemos dar nėra sukurtos, todėl laidžiųjų polimerų panaudojimas gali atverti nemažų perspektyvų ir šioje srityje.

Laidžius polimerus taip pat siūloma panaudoti apsaugai nuo korozijos. Laidūs polimerai gali apsaugoti metalą nuo korozijos, stabilizuodami pasyvų oksido sluoksnį ant metalo paviršiaus [67, 68, 69]. A. Yagan ir kt. padengė nerūdijantį ir įprastinį plieną, gryną geležį ir Pt elektrodą PNMA sluoksniu [67, 68, 69]. Nerūdijantį plieną polimero sluoksniu padengė naudojant ciklinės voltamperometrijos metodą. PNMA/nerūdijančio plieno savybes ištyrė naudojant UV-vis ir BMR spektroskopiją. PNMA/nerūdijančio plieno elektrodų korozija buvo ištirta, naudojant linijinę anodinę potenciodinaminę voltamperometriją, chronoamperometriją ir elektrocheminę impedanso spektroskopiją (EIS) 0,5 M HCl tirpale [67]. Taip pat buvo pasiūlyta poli(*N*-metilaniliną) dengti ant Fe, naudojant potenciodinaminį metodą [69]. Potenciodinaminės poliarizacijos rezultatai parodė, kad didėjant rūgšties koncentracijai polimerizacijos metu gaunama efektyvesnė apsauga nuo korozijos. Tomis pačiomis sąlygomis PNMA parodė panašias apsaugines ypatybes kaip ir PANI. Kaip teigia A. Yagan ir kiti, polimero augimas buvo žymiai lėtesnis ant Pt negu ant Fe. PNMA gali būti elektrochemiškai padengtas ant Fe, esant pakankamai mažam potencialui ( $E = 0,8$  V, pagal prisotintą kalomelio elektrodą (SKE)) [69]. Įprastinį plieną PNMA (0,3 M oksalo rūgštyje) sluoksniu padengė naudojant potenciostatinį, potenciodinaminį ir

galvanostatinį metodus. Padengus PNMA ant įprastinio plieno pasireiškia efektyvi apsauga tirpale, turinčiame chlorido anijonų [68]. Šie bandymai parodė, kad Fe bei nerūdijantį ir įprastinį plieną padengus PNMA sluoksniu, metalai apsaugojami nuo korozijos.

Nemažai straipsnių bei apžvalgų [70, 71] galima rasti, kuriuose siūloma ELP panaudoti biologinių jutiklių kūrimui. Kuriant biologinius jutiklius ELP dažniausiai taikomi biologinio atpažinimo elementų imobilizavimui, be to kartais jie dar gali būti naudojami, kaip apsauginiai sluoksniai skirti biologinių jutiklių atrankumui padidinti.

ELP elektrinis laidumas priklauso nuo to, kokios medžiagos yra adsorbuotos ant jų paviršiaus. Adsorbuojantis medžiagoms pakinta sluoksnio elektrinė varža. Tokiu būdu, matuodami sluoksnio varžą, iš jos dydžio galime spręsti apie įvairių medžiagų buvimą ore ar tirpale. Vienas toks jutiklis turėtų būti jautrus tik tam tikrai medžiagai, o kitoms medžiagoms nejautrus. ELP gali būti lengvai integruoti į elektroninius prietaisus, todėl kaip chemiškai jautrūs komponentai jie dažnai naudojami cheminiuose jutikliuose [33].

Taip pat modifikuotus elektrodus bandoma panaudoti kaip jutiklius įvairių pesticidų nustatymui dirvožemyje. PANI modifikuoto elektrodo panaudojimas pesticidų nustatymui buvo aprašytas šiuose darbuose [72, 73]. Taip pat bandoma sukurti tokį jutiklį, kuris galėtų nustatyti askorbo rūgštį silpnai rūgštiniuose ir neutraliuose tirpaluose.

## **1. 2. Askorbo rūgštis, biologinė reikšmė**

Viena iš šiuo metu plačiai analizuojamų medžiagų yra askorbo rūgštis (vitaminas C) – vandenyje tirpus vitaminas, reikalingas kai kurioms organizmo funkcijoms. Askorbo rūgštis yra 2–keto–L–gulono rūgšties laktonas, kuris gali būti L ir D formos. Biologiškai aktyvi yra L–askorbo rūgštis. Vitaminas C vienas nepatvariausių vitaminų. Jis neatsparus deguonies ir temperatūros poveikiui. Oro deguonis vitaminą C oksiduoja į dehidroaskorbo

rūgštį. Vitaminas C skyla šarminėje aplinkoje, tačiau yra patvarus rūgščioje terpėje [74, 75].

Augalų ląstelėse askorbo rūgšties sintezė iš gliukuronato yra tokia aktyvi, kad sukaupti nemaži jos kiekiai, pvz., juoduosiuose serbentuose 150mg/100g askorbo rūgšties, o erškėtuogėse net 1500 mg/100 g askorbo rūgšties. Jos gausu citrusiniuose vaisiuose, braškėse, kiviuose, pomidoruose, bulvėse, svogūnuose, brokoliuose ir kt. Verdant, konservuojant ir kitais būdais apdorojant maistą, dalis askorbo rūgšties suyra. Vitaminas išlieka šaldytuose produktuose [74, 75].

Askorbo rūgšties savybė apsaugoti įvairias medžiagas nuo skilimo yra naudinga maisto produktų patvarumui didinti, todėl vitaminas C dažnai naudojamas maisto pramonėje kaip natūralus konservantas E 300 [33].

Askorbo rūgšties yra odos kosmetikos produktų sudėtyje, nes kontroliuoja melanino, tamsiojo odos pigmento gaminimąsi, todėl farmacijoje AR naudojama balinančios kosmetikos gamyboje [76,77].

Beveik visų žinduolių (išskyrus žmonių, beždžionių ir jūros kiaulyčių) ląstelės sintetina askorbo rūgštį iš gliukuronato, kuris susidaro iš gliukozės. Evoliucijos metu įvykus genomo pokyčiui, žmogaus organizmo ląstelėse gulonolaktono oksidazės genas tapo neaktyvus, todėl askorbo rūgštis nebesintetinama [74, 78]. Askorbo rūgštis lengvai rezorbuojama žarnyne. Kraujo plazmoje jos yra 23–85  $\mu\text{mol l}^{-1}$ . Askorbo rūgšties yra visuose organizmo skysčiuose ir ląstelėse, tačiau organizme ji nekaupiama ir išskiriama su šlapimu.

Esant jos trūkimui žmogus gali susirgti skorbutu, vėžiu, širdies ligomis, smegenų veiklos sutrikimais, cukralige, atopiniu dermatitu [74, 79].

Veikiant natūralios aplinkos veiksniams bei sutrikus pusiausvyrai tarp laisvųjų radikalų susidarymo organizme ir ten veikiančių apsauginių antioksidantų sistemų, gali pasireikšti oksidacinis stresas, kuris skatina ligų atsiradimą. Laisvieji radikalai pažeidžia audinius, oksiduodami baltymus, lipidus ir DNR. Žmogaus organizmas fermentinių ir nefermentinių antioksidantų dėka apsisaugo nuo oksidacinio poveikio, sukkelto saulės



šviesos, atmosferos taršos. Askorbo rūgštis saugo vandens turinčias organizmo dalis ir yra labiausiai paplitęs antioksidantas [80, 81, 82]. Todėl jos nustatymas maisto produktuose, medikamentuose ir kraujo serume yra labai svarbus.

### **1. 2. 1. Askorbo rūgšties nustatymo būdai**

Pagrindiniai askorbo rūgšties nustatymo būdai yra titravimas oksiduojančiu reagentu ir skysčių chromatografija (SCH) [83]. Pagrindinis metodas, paprastai taikomas askorbo rūgšties nustatymui, titravimas jodu arba 2,6–dichlorofenolindofenolio kaip indikatoriaus naudojimas. Minėtas metodas yra pagrįstas 2,6–dichlorofenolindofenolio redukcija askorbo rūgštimi parūgštintame druskos rūgšties tirpale. Vykstant oksidacijos-redukcijos reakcijai: mėlynas 2,6–dichlorofenolindofenolio tirpalas virsta bespalviu tirpalu [74].

Skysčių chromatografija – tikslesnis askorbo rūgšties nustatymo būdas nei titravimas. Čia naudojama metafosforo rūgštis, kaip askorbo rūgšties standartinė stabilizavimo medžiaga analizės metu, nesuderinama su daugeliu medžiagų. Šių metodų trūkumas – nepakankamas tikslumas ir selektyvumas, kadangi gamtinės kilmės medžiagose būna kitų organinių rūgščių, pvz., citrinos ar šlapimo rūgšties. Jų sandara ir redukcinės savybės panašios į askorbo rūgšties, todėl organinės rūgštys identifikuojamos kaip askorbo rūgštis ir negaunami tikslūs rezultatai [91].

Ypač tikslus askorbo rūgšties kiekio nustatymas svarbus medicininiuose preparatuose. Šioje srityje be tradicinių nustatymo metodų naudojami ir kiti nustatymo metodai bei elektrocheminiai jutikliai. Tačiau kai kurios dažnai naudojamos medžiagos, pvz., paracetamolis, kaip ir askorbo rūgštis veikia kaip trukdanti medžiaga ir sukelia teigiamą elektrocheminį atsaką. Dėl to nuolat ieškoma naujų elektrocheminių askorbo rūgšties nustatymo būdų, kurie būtų pigesni, paprastesni ir tikslesni [84].

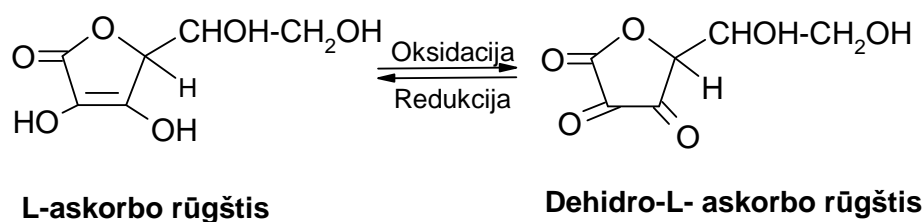
Dauguma askorbato nustatymo būdų pateikta šioje apžvalgoje [78]. Iš visų paminėtų taikomų būdų askorbato tyrimams svarbiausi ir tiksliausi yra du:

spektrofotometrinis ir elektrocheminis (amperometrinis). Naudojant amperometrinį metodą palaikant pastovų potencialą, matuojamas srovės padidėjimas ar sumažėjimas, gaunamas oksidacijos ar redukcijos metu. Naudojant šį metodą gaunamas greitas atsakas ir didelis jautris [85]. Taip pat šio metodo pranašumas lyginant su kitais yra galimybė nustatyti askorbatą nehomogeninėse sistemose, pvz., grynose sultyse.

Elektrodai, modifikuoti selektyviomis polimerų dangomis, sudaro svarbią elektroanalizės dalį. Daugeliu atvejų reikalingos selektyvios elektrodo dangos, kurios būtų daugkartinio naudojimo ir galėtų atskirti kelias besioksiduojančias medžiagas (pvz.,  $H_2O_2$ , dopaminą ir askorbo rūgštį). Esant tinkamam potencialui, analitės gali būti oksiduojamos elektrodo paviršiuje ir dėl to parinkus skirtingas elektrochemines dangas galima jas naudoti elektrocheminiam šių dalelių atpažinimui. Tiek dalelės dydis, tiek jos elektrinis krūvis turi įtakos elektrodo selektyvumui. Tuo tarpu medžiagų atskyrimo galimybės gali būti kontroliuojamos pasirenkant polimero sluoksnio elektrosintezei tinkamas sąlygas [86].

### 1. 2. 2. Askorbo rūgšties oksidacinės-redukcinės savybės

Askorbo rūgštis ir jos anijoninės formos lengvai oksiduojamos ne tik chemiškai, bet ir elektrochemiškai. Askorbo rūgštis ir jos oksidacijos produktas, dehidroaskorbo rūgštis, buvo nustatyta kaip kvazi-grįžtama oksidacijos-redukcijos pora (9 pav.), esant oksidacijos-redukcijos potencialui  $E^0 = +0,058$  V pagal standartinį vandenilio elektrodą (SHE), pH-neutraliame tirpale [74].



*9 pav. Askorbo rūgšties oksidacija.*

Askorbo rūgšties elektrocheminė oksidacija ant inertinių elektrodų (Pt, stiklo anglies) vyksta neutraliuose tirpaluose prie 0,3 V pagal sotų kalomelio elektrodą (SKE) [33]. Analizuojamuose mišiniuose dažnai yra kitų įvairių oksiduojamų medžiagų, kurios oksiduojasi esant santykinai teigiamesniam elektrodo potencialui. Ypač tokios kaip gliukozė ir urėja, kurių būna vaisiuose ir daržovėse, 4-acetaminofenolis (paracetamolis) ir acetilsalicilo rūgštis, kurios farmacijoje dažnai sumaišomos su AR [76]. Anodinė srovė, susijusi su šių dalelių elektrooksidacija, gali būti didesnė nei anodinė srovė, susidariusi dėl askorbo rūgšties elektrooksidacijos [86]. Iš to seka, kad yra ypač svarbu sukurti elektrokatalitiškai aktyvų elektrodo paviršių. Jis galėtų sumažinti askorbato elektrooksidacijos potencialą iki teorinės ribos, kad atskirtų šį procesą nuo kitų medžiagų oksidacijos.

Pora L-askorbo rūgštis (AskH<sub>2</sub>)/dehidro-L-askorbo rūgštis (DAR) plačiai naudojama analizinėje, elektroanalizinėje chemijoje kaip analizė ir kaip modelinė sistema kuriant analizės metodus. Askorbo rūgštis egzistuoja keliose formose [82]:

- Ask<sup>•-</sup> – askorbato laisvasis radikalas;
- Ask<sup>2-</sup> – askorbato dianijonas;
- AskH<sup>-</sup> – askorbato monanijonas;
- AskH<sub>2</sub> – askorbo rūgštis.

Askorbatas yra puikus reduktorius. Jis oksidacijos proceso metu sudaro tarpinį junginį – askorbato laisvąjį radikalą Ask<sup>•-</sup>. Ask<sup>•-</sup> gali būti redukuotas atgal į askorbatą veikiant fermentinėms sistemoms [82].

AskH<sub>2</sub> oksidacija – tai sudėtingas, daugiapakopis procesas. Askorbato oksidacijos procesas priklauso nuo tirpalo pH. L. Zhang, J. Lian [87] teigia, kad pH intervale tarp 2,0 ir 4,0 vyksta 1e<sup>-</sup>/2H<sup>+</sup> pernaša, prie didesnių pH verčių 4,0- 8,0 vyksta 1e<sup>-</sup>/1H<sup>+</sup> pernaša. Vandeniniame tirpale askorbo rūgštis deprotonuojasi per dvi stadijas, kai pKa vertės atitinkamai lygios 4,17 ir 11,57. Tokiu būdu, neutraliame tirpale askorbo rūgštis egzistuoja kaip monodeprotonuotas askorbato anijonas (AR<sup>-</sup>) [74]. Rūgštinėje terpėje

radikalo susidarymas oksidacijos metu rodo, kad elektronai yra pernešami vienas po kito, o ne abu kartu. Šarminėje terpėje askorbo rūgšties oksidacijos mechanizmas nėra tiksliai patvirtintas, nors Aldaz ir kt. teigia, kad oksidacijos mechanizmas rūgštinėje ir šarminėje terpėje yra panašus [88].

Pagrindinė problema su kuria susiduria mokslininkai yra ta, kad askorbo rūgšties elektrooksidacija ant nemodifikuotų elektrodų vyksta esant dideliame potencialui. Dėl to yra neišvengiama ir priemaišinių medžiagų oksidacija realiuose biologiniuose skysčiuose. Vienas perspektyvus būdas sumažinti potencialą bei sustiprinti vitamino C oksidacijos proceso metu registruojamą signalą (srovės stipri), yra panaudoti polimerais modifikuotus elektrodus [89, 90, 91].

#### **1. 2. 2. 1. Askorbo rūgšties oksidacija ant PANI modifikuotų elektrodų**

Nors daugelis autorių tvirtina, kad kai pH daugiau nei 4,0, PANI turi nelaidžią struktūrą ir negali vykdyti elektrokatalitinės reakcijos. Nepaisant šios prielaidos buvo daug mokslinių darbų paskelbta ir parodyta, kad galima būtų PANI modifikuotus elektrodus sėkmingai taikyti amperometrinėje askorbo rūgšties analizė, net beveik neutraliuose pH buferiniuose tirpaluose.

Anodinė askorbato oksidacija ant PANI modifikuoto elektrodo buvo tirta naudojant įvairius metodus, tyrimų metu pastebėta, kad sumažėja vitamino C oksidacijos potencialas (nuo 0,6 iki 0,27 V Ag/AgCl elektrodo atžvilgiu, pH=2,0) lyginant su nemodifikuotu Pt elektrodu [92, 93]. Nustatant askorbatau Pt ir Au elektrodais pH 7,2 tirpale buvo pastebėta, kad nemodifikuoto Au elektrodo jautrumas ( $343 \text{ nA } \mu\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ) buvo didesnis nei ant Pt nemodifikuoto elektrodo ( $320 \text{ nA } \mu\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ) [94]. Anodinės srovės padidėjimas, atitinkantis askorbato oksidaciją, buvo nustatytas panaudojus elektrodus, modifikuotus PANI, PPY ir panašiais laidžiais polimerais [50]. Naudojant PANI modifikuotą elektrodą buvo gauta tiesinė anodinės srovės priklausomybė nuo askorbato koncentracijos [95]. Mažiausia nustatymo riba

1  $\mu$ M, tiesinė priklausomybė stebima 1  $\mu$ M iki 0,7 mM ribose, kai darbinis potencialas 0,35V pagal Ag/AgCl [96]. Tai suteikia galimybę panaudoti PANI modifikuotą elektrodą askorbato jono nustatymui.

Be PANI, askorbato nustatymui naudojamos ir kitos įvairios organinės medžiagos, padengtos ant elektrodo paviršiaus, tokios kaip polidifenilaminas, anilino kopolimeras su 3,4–dihidroksibenzenkarboksirūgštimi [97], m–aminobenzenkarboksirūgštimi [98] ar su o–aminobenzenkarboksirūgštimi [99]. Kopolimerinant PANI su o–aminobenzenkarboksirūgštimi ant Au elektrodo buvo sumažintas askorbato oksidacijos potencialas iki 0,2 V ir gauta tiesinė priklausomybė nuo 12  $\mu$ M iki 2,4 mM [99]. Modifikuojant platinos mikroelektrodą PANI kopolimeru su m–aminobenzenkarboksirūgštimi, taip pat buvo gauta tiesinė priklausomybė iki 6 mM [98]. J. Sun ir kiti aprašė anilino kopolimerą su 3,4–dihidroksibenzenkarboksirūgštimi. Toks kopolimeras buvo panaudotas amperometrinei askorbato analizei esant mažam darbiniam potencialui 0,2 V ir gautas greitas per 2 s atsakas bei tiesinė priklausomybė 0,1–10 mM [97].

Polimerais modifikuotus elektrodus taip pat bandoma panaudoti įvairių mišinių tyrimams, kurių sudėtyje yra askorbato. P. Kannan, S. A. John panaudojo organiniu monosluoksniu su stabilizuotomis Au nanodalelėmis modifikuotą elektrodą, kuris katalizuoja askorbo rūgšties ir urėjos oksidaciją, atskyrė jų voltamperometrinius signalus per  $E = 200$  mV, mažiausia nustatymo riba – 50 nM. Toks modifikuotas elektrodas buvo panaudotas urėjos koncentracijos matavimui kraujo serume ir šlapime [100]. J. Y. Heras, A. F. F. Giacobone ir F. Battaglini elektrochemiškai padengė elektrodą PANI kopolimeru su N–sulfopropilanilinu (PSA) ir panaudojo fiziologiniuose skysčiuose askorbo rūgšties nustatymui. Tiriamajame fiziologiniame skystyje buvusi šlapimo rūgštis neįtakojė askorbato nustatymo. Žemiausia neutraliame tirpale detekcijos riba gauta 2,2  $\mu$ M [101]. Kai kurie EME duomenys nustatant AR pateikti 1 lentelėje.

Tačiau šiuose apžvelgtuose darbuose nebuvo išaiškinta kaip vyksta askorbo rūgšties oksidacija neutraliuose tirpaluose. Todėl būtina giliau

išanalizuoti askorbo rūgšties oksidaciją pH neutraliuose tirpaluose, kuri vyksta ant polianilinu modifikuoto elektrodo.

*1 lentelė. EME naudojami AR analizėje.*

Polimeras	Darbinis potencialas	pH	Nustatymo riba, $\mu\text{M}$	Tiesiškumo intervalas, $\mu\text{M}$	Straipsnis
PANI/SA elektrodas	+0,1 V pagal Ag/AgCl	6	0,4 $\mu\text{M}$	0,4 $\mu\text{M}$ iki 2 mM	[98]
PANI/SA elektrodas	+0,1 V pagal Ag/AgCl	6	2,45 $\mu\text{M}$	5 $\mu\text{M}$ iki 0,1 mM	[98]
PANI/SA elektrodas	+0,350 V pagal Ag/AgCl	7	1,0 $\mu\text{M}$	1,0 $\mu\text{M}$ iki 0,7 mM	[96]
PANI-poli(vinilsulfonrūgštis)/SA elektrodas	+0,1 V pagal SKE	7	0,06 mM	0,06 mM iki 30 mM	[92]
Anilino ir o-aminobenzenkarboksirūgšties kopolimeras /Au elektrodas	+0,1 V pagal SKE	7	2,0 $\mu\text{M}$	12 $\mu\text{M}$ iki 2,4 mM	[99]
Anilino ir m-benzenkarboksirūgšties kopolimeras /GC elektrodas	+0,05 V pagal Ag/AgCl	7	20 $\mu\text{M}$	Iki 6 mM	[92]
Anilino ir 3,4-dihidroksibenzenkarboksirūgšties kopolimeras/Au mikrodisko	+0,2 V pagal SKE	7	50 $\mu\text{M}$	0,1–10 mM	[97]

## 2. Medžiagos ir tyrimų metodai

### 2. 1. Reagentai ir tirpalų ruošimas

Matavimams naudoti chemiškai grynai reagentai:

$H_3PO_4$  – *Reachim*, Rusija ( M 98,00;  $T_{vir}$  158 °C;  $d_4^{20}$  1.70 g cm<sup>-3</sup>).

$H_2SO_4$  – *Reachim*, Rusija ( M 98,08;  $T_{vir}$  290 °C;  $d_4^{20}$  1.83 g cm<sup>-3</sup>).

KCl – *Reachim*, Rusija. ( M 74,56;  $T_{lyd}$  318 °C;  $d_4^{20}$  1,984 g cm<sup>-3</sup>).

NaOH – *Lachema*, Čekija ( M 39,99;  $T_{lyd}$  318 °C;  $d_4^{20}$  1 g cm<sup>-3</sup>).

$Al_2O_3$  pasta – *Struers*, Danija ( M 101,96;  $T_{lyd}$  318 °C;  $d_4^{20}$  3,96 g cm<sup>-3</sup>).

Anilinas ( $C_6H_5NH_2$ ) – *Fluka*, Vokietija ( M 93,13;  $T_{vir}$  184,13 °C;  $d_4^{20}$  1,0217 g cm<sup>-3</sup>).

Anilinas prieš darbą buvo perdistiliuotas 184-185 °C temperatūroje, tokiu būdu pašalinamos tirpale buvusios priemaišos ir laikomas tamsiame inde, nes šviesoje jis suskyla.

N–metilanilinas ( $C_7H_8NH_2$ ) – *Fluka*, Vokietija ( M 107,16;  $T_{vir}$  192–197 °C;  $d_4^{20}$  0,985 g cm<sup>-3</sup>).

Taip pat naudoti analiziškai grynai reagentai:

$K_2HPO_4$  – *Reachim*, Ukraina;

$Na_2HPO_4$  – *Reachim*, Ukraina.

Pasigaminami šie tirpalai :

- 0,5 M  $H_2SO_4$ .
- 0,5 M  $H_2SO_4$  ir įvairių koncentracijų nuo 0,1 M iki 0,4 M  $C_6H_5NH_2$  ir  $C_6H_5NHCH_3$
- Buferiniai tirpalai – 0,01 M  $K_2HPO_4$ , 0,01 M  $Na_2HPO_4$  ir 0,1 M KCl, kurių pH = 5,5; 6,4; 6,94; 7,2

Tirpalų pH koreguojamas NaOH arba HCl tirpalais ir nustatomas panaudojant pH – metrą „Mettler Toledo“ (JAV).

0,1 M vitaminas C.

Stiklo anglies strypelis – *Sigradur K, HTW*, Vokietija.



## 2. 2. Tyrimo metodai

### 2. 2. 1. Elektrocheminiai matavimai ant Pt elektrodo

Elektrodų modifikavimui polimerais panaudojome dvi tradicines elektropolimerizacijos procedūras: ciklinę voltamperometriją, ir elektrolizę, esant kontroliuojamam potencialui.

Buvo pasigaminti skirtingų koncentracijų (0,1; 0,2; 0,3; 0,4 M) PANI ir PNMA tirpalai. Elektropolimerizacija buvo atliekama kambario temperatūroje trijų elektrodų celėje, panaudojant potenciostatą Pi-50-1,1 sujungtą su programatoriumi PR-8 ir kompiuteriu. Naudojami elektrodai:

Darbinis elektrodas – platinos (Pt) viela, kurios dalis (ilgis – 10 mm, skersmuo – 0,5 mm) eksponuota į tirpalą.

Pagalbinis elektrodas – Pt plokštelė, kurios darbinis plotas 1,5 cm<sup>2</sup>.

Lyginamasis elektrodas – Ag/AgCl standartinis elektrodas užpildytas sočiu KCl tirpalu (Ag/AgCl, E = +197 mV sotaus vandenilio elektrodo (SHE) atžvilgiu). Visos potencialo reikšmės, naudojant Pt elektrodą, yra nurodytos šio elektrodo atžvilgiu.

Pt elektrodai prieš darbą buvo chemiškai valomi aqua regia (HCl: HNO<sub>3</sub>: H<sub>2</sub>O = 3 : 1 : 6) tirpale. Tada nuplaunami distiliuotu vandeniu ir džiovinami kambario temperatūroje. Tokie paruošti elektrodai buvo naudojami elektrocheminiams matavimams.

Ant Pt elektrodo PANI ir PNMA sluoksnis buvo nusodintas potenciostatiniu ar potenciodinaminiu būdu. Dengiant potenciodinaminiu būdu buvo keičiami šie parametrai:

- potencialo skleidimo ribos (–0,1÷0,8; –0,1÷0,9; –0,1÷1,0; –0,1÷1,1; –0,1÷1,2 V);
- potencialo skleidimo greičiai (10, 20, 50, 100, 200 mV s<sup>-1</sup>);
- monomero koncentracija;
- tirpalo pH.

Gauti duomenys fiksuojami kompiuteryje, ADC programos pagalba, ir analizuojami. Kompiuterinės programos pagalba buvo braižomos ciklinės voltamperogramos. Iš gautų kreivių buvo apskaičiuojamas anodinės smailės skaitinės vertės ir nagrinėjamos įvairios priklausomybės. Atlikus skaičiavimus modifikuoti elektrodai panaudojami askorbo rūgšties tyrimams. Į buferinį tirpalą lygiomis dozėmis įpurškiama askorbo rūgšties. Polimerais modifikuotų elektrodų atsakas į askorbo rūgštį buvo tiriamas toje pačioje trijų elektrodų celėje, užpildytoje pastoviu tūriu (25 ml) buferinio tirpalo ir nuolat maišant magnetine maišykle. Askorbo rūgšties mėginiai buvo įpurškiami taip kad koncentracija tirpale kistų po 0,1 mM.

Dengiant potenciostatinu būdu tyrimai buvo atliekami kai darbinis potencialas (E): 0,1, 0,2 ir 0,3 V, keičiant elektrocheminės polimerizacijos laiką: 30, 60, 120, 180, 300 s. Elektrodas su nusodintu polimero sluoksniu plaunamas distiliuoto vandens srove, išdžiovinamas kambario temperatūroje, talpinamas į 0,5 M sieros rūgšties tirpalą ir atliekami aktyvios dangos kiekio matavimai. Nustačius PANI ir PNMA elektrodų elektrocheminį aktyvumą, jie panaudojami askorbo rūgšties tyrimams. Askorbo rūgšties mėginiai buvo įpurškiami taip, kad koncentracija tirpale kistų po 0,1 mM tam tikrais laiko intervalais (kol nusistovėdavo  $I_r$ ). Buferiniai tirpalai naudojami tyrimui buvo pagaminti iš 0,01 M  $K_2HPO_4$ , 0,01 M  $Na_2HPO_4$  ir 0,1 M KCl, kurių pH = 5,5; 6,4; 6,94; 7,2, panaudojant svarstyklės KERN EG420 – 3NM ir pH–metrą pH – 673 M.

### **2.2.2. Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM)**

Pt elektrodai paruošiami analogiškai kaip ir 2. 2. 1. skyriuje. PANI ir PNMA sluoksnis nusodintas potenciostatinu būdu ant Pt plokštelės, kurios darbinis plotas  $1,5 \text{ cm}^2$ . Dengimo laikas 120 s, o potencialo skleidimo greitis  $0,02 \text{ V s}^{-1}$ , bei potencialas 0,8 V ir 1,0 V.

Dengiant PANI potenciodinaminiu būdu skleidžiant potencialą 30 minučių  $20 \text{ mV s}^{-1}$  nuo  $-0,1$  iki  $1,0 \text{ V}$ . Elektrodas su nusodintu polimero

sluoksniu plaunamas distiliuoto vandens srove, išdžiovinamas kambario temperatūroje ir matavimai skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM, JEOL JSM-6700 F) atliekami azoto dujų atmosferoje.

### 2.2.3. Elektrocheminiai matavimai ant SA sukamo elektrodo

Elektropolimerizacija buvo atliekama kambario temperatūroje, trijų elektrodų celėje: darbinis - stiklo anglies (SA) elektroda, 3 mm skersmens įtalpintą į tefloną, pagalbinis elektrodu SA strypą (Sigradur K, HTW, Vokietija) 3 mm skersmens, kurio ilgis 10 mm ir lyginamuoju BAS Re-5 B (Bioanalytical Systems) Ag/AgCl elektroda, užpildytą 3 M NaCl tirpalu ( $E_{\text{Ag/AgCl}} = 0,209 \text{ mV SHE atžvilgiu}$ ). Visi atlikti matavimai naudojant sukamą elektrodą pateikti šio elektrodo atžvilgiu.

Tyrimams naudota BAS RDE-2 sukamo diskinio elektrodo sistema (Bioanalytical Systems, JAV) ir kompiuterinė programa BAS-Epsilon EC-2000-X. Ji leidžia nustatyti norimus matavimo parametrus (potencialą, potencialo skleidimo greitį, matavimų laiką, srovės ribas, apsukas).

SA elektrodai prieš darbą buvo poliruojami sudrėkintais  $0,05 \mu\text{m}$  dydžio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  milteliais (*Struers*, Danija). Po to nuplaunami distiliuotu  $\text{H}_2\text{O}$  ir 2–7 min. veikiami ultragarsu vandens - etanolio tirpale (1:1), kad būtų pašalinti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  milteliai ir organinės kilmės medžiagos adsorbuotos ant elektrodo paviršiaus. Tada merkiami į *aqua regia* tirpalą ir dar kartą nuplaunami distiliuotu vandeniu. Dar kartą veikiami ultragarsu distiliuotame vandenyje ir išdžiovinami kambario temperatūroje.

Askorbo rūgšties elektrooksidacijos tyrimai atliekami buferiniuose tirpaluose (20 ml), naudojant hidrodinaminę votamperometriją ir amperometrinį metodą, kai keičiamas  $E$  nuo 0,1 iki 0,4 V ir sukamojo diskinio elektrodo kampinis greitis nuo 100 iki 4000 apsk./min. Askorbo rūgštis įpurškiama lygiomis dozėmis, kad po kiekvieno įpurškimo askorbo rūgšties koncentracija tirpale padidėtų 0,1 mM. Iš gautų potenciostatinių kreivių apskaičiuojama askorbo rūgšties koncentracija, bei kinetinės srovės skaitinės reikšmės.

### 3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Kaip jau minėta literatūrinėje darbo dalyje, polimerais modifikuoti elektrodai plačiai tyrinėjami visame pasaulyje. Ieškoma pigesnių, greitesnių, tikslesnių ir selektyvių EME. Taip pat išlieka svarbus tokių elektrodų pritaikymas.

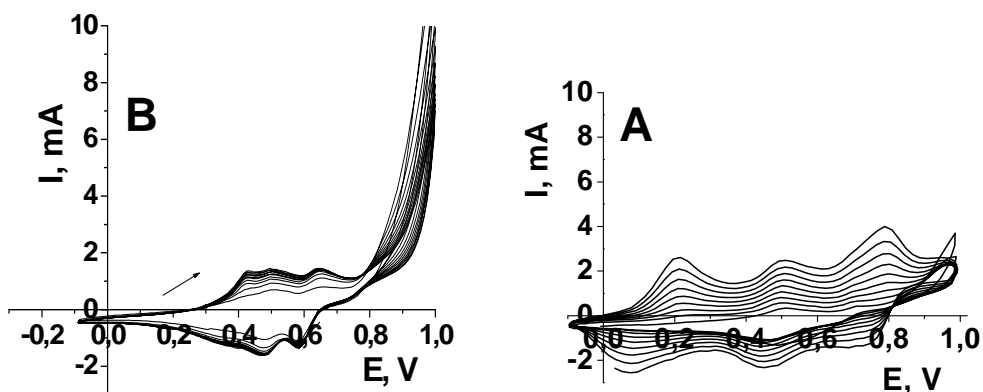
Darbe atliktų tyrimų branduolys – askorbo rūgšties oksidacijos tyrimas ant modifikuotų PANI ir PNMA elektrodų.

Norint tirti askorbato elektrokatalizę, reikalingas didelis polimero sluoksnio laidumas, kuris priklauso nuo jo oksidacijos–redukcijos (redokso) savybių ir tirpalo pH. Todėl šiame darbe buvo ieškoma optimalių elektrodo modifikavimo PANI ir PNMA sąlygų ir stengtasi iširti askorbo rūgšties oksidacijos mechanizmą ant šių modifikuotų elektrodų.

#### 3.1. Polimerinio sluoksnio nusodinimas ant Pt elektrodo panaudojant ciklinę voltamperometriją

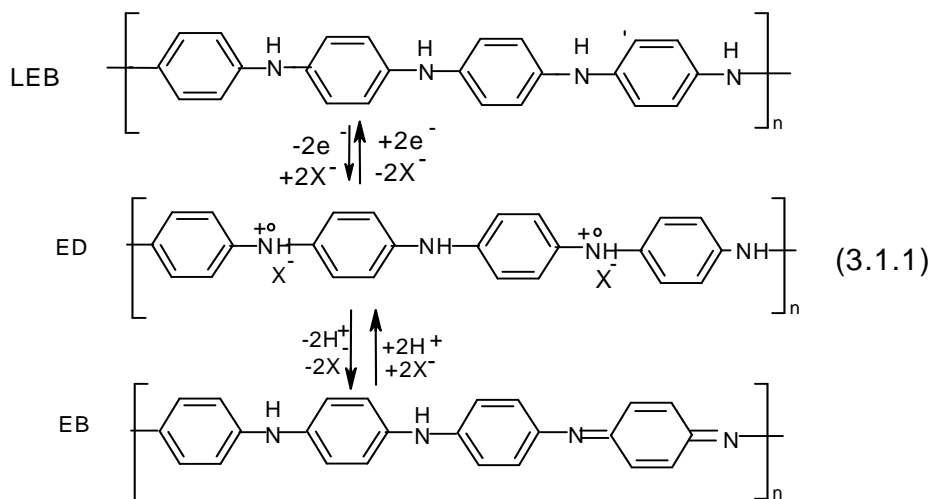
PANI ir PNMA dangos ant platinos (Pt) elektrodo buvo gautos naudojant tradicinę ciklinę voltamperometriją. Atliekant ciklinės voltamperometrijos bandymus, darbinio elektrodo potencialas nuosekliai keičiamas numatytose ribose. Cheminiams tyrimams buvo pasirinktas sieros rūgšties tirpalas, kuriame vyksta monomerų protonizacija.

Pirmiausia polimerinės plėvelės buvo nusodintos esant pastoviam potencialo skleidimo greičiui ( $v_s$ )  $0,1 \text{ V s}^{-1}$ , bet skirtingoms potencialo skleidimo riboms. Kartojant ciklinimą, gaunama keletas polimerizacijos ciklinių voltamperogramų (CV) (10 pav.). Polianilino ir poli(*N*-metilanilino) elektrocheminė oksidacija – labai sudėtingas procesas, ant ciklinės voltamperometrinės kreivės stebima keletas smailių (10 pav.). Anodinėje dalyje (10 pav.) susidariusios smailės rodo, kad vyksta polimero oksidacijos procesas, o katodinėje dalyje (10 pav.) – redukcijos procesas.



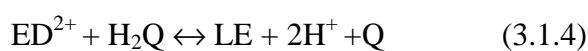
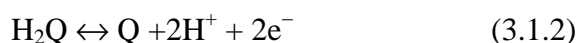
**10 pav.** Monomerų polimerizacijos kreivės, gautos ciklinant Pt elektroda: A–0,1 M  $C_6H_5NH_2$  + 0,5 M  $H_2SO_4$  ir B – 0,1 M  $C_6H_5NHCH_3$  + 0,5 M  $H_2SO_4$  tirpale, kai skleidimo greitis  $v_s = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$ , o potencialas (E) skleidžiamas nuo -0,1 iki 1 V (pagal sotų Ag/AgCl elektroda).

Polimero oksidacija – sudėtingas procesas, kurio metu kartu vyksta ir deprotonizacijos reakcija. Plonas PANI polimero sluoksnis, nusodintas ant inertinio platinos elektrodo, esant elektrodo potencialui mažesniau nei 0,1 V, yra redukuotoje nelaidžioje leukoemeraldino (LEB) formoje. Skleidžiant elektrodo potencialą maždaug 0,1 – 0,7 V vyksta polianilino sluoksnio oksidacija (elektronų atidavimas) iki laidžios pusiau oksiduotos PANI emeraldino formos (ED) (1 lygtis):



Dēļ būtinos krūvio kompensācijas kartu vyksta ir neigiamą krūvį turinčių anijonų pernešimas iš tirpalo į polimero sluoksni.

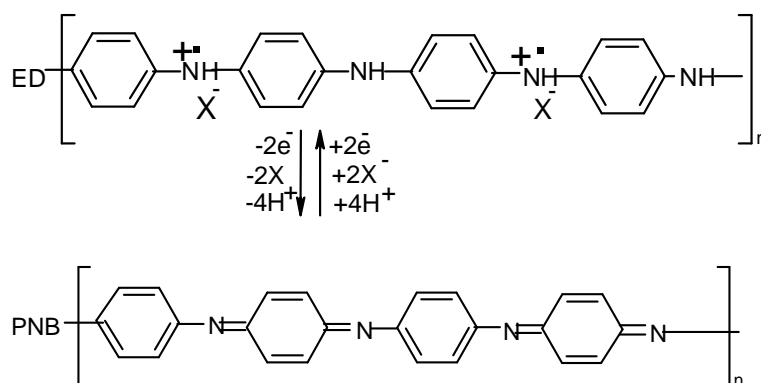
Antrasis oksidacinės srovės maksimumas 0,42–0,61 V atitinka polimero skilimo produktus, tokius kaip p-chinonas/p-hidrochinonas. Vykstant PANI elektrocheminei oksidacijai kartu vyksta ir skilimo produkto H<sub>2</sub>Q adsorbicija, kuri keičia polimero morfologiją. Ši reakcija vyksta rūgštiniuose tirpaluose polimero ir tirpalo fazių skyrimo riboje. Todėl, kuo labiau išvystytas paviršius, tuo daugiau susidaro emeraldino druskos katijonų ED<sup>2+</sup> ir lengviau adsorbuojasi H<sub>2</sub>Q. Ant PANI modifikuotų elektrodų, H<sub>2</sub>Q oksidacijos reakcija vyksta toje pačioje potencialų srityje, kur susidaro laidi emeraldino forma ir kartu vyksta šios reakcijos [102]:



Iš šių lygčių (3.1.2; 3.1.3; 3.1.4) matyti, vyksta ne tik emeraldino formos kitimas į leukoemeraldiną, bet ir kitos reakcijos. Vienas emeraldino vienetas (kaip parodyta 3.1.1) abiem atvejais gali prisijungti ar atiduoti tiksliai du elektronus, ir kad 3.1.4 reakcija tęstųsi, reikalinga tik viena H<sub>2</sub>Q molekulė. Vykstant anodinei polarizacijai, emeraldinas (ED<sup>2+</sup>) oksiduoja

hydrochinoną pagal 3.1.2 reakciją ir tuo pačiu metu  $ED^{2+}$  virsta į LE (3.1.3 reakcija). Atliekant poli(*N*-metilanilino) polimerizaciją vyksta analogiškos reakcijos, susidarant skilimo produktams. Tačiau vykdant ANI elektropolimerizaciją greičiau susidaro skilimo produktai nei NMA atveju [1].

Esant potencialui didesniai nei 0,8 V emeraldinas oksiduojamas į pilnai oksiduotą pernigranilino formą (iš dalies matoma CV smailė 10 pav. šiuo atveju nuo 0,8 V iki 1 V):



Skirtingose elektrodo potencialo srityse egzistuoja skirtingos PANI redokso formos. PANI laidžioji emeraldino forma, kaip matyti iš gautų CV, egzistuoja 0,18 – 0,70 V, o PNMA – 0,36 – 0,68 V ribose.

Ciklinės voltamperogramose didėjant ciklų skaičiui, didėja ir srovės ( $I_p$ ) skaitinės reikšmės, iki kol beveik sutampa 10–15 ciklų skaitinės reikšmės (10 pav.). Kai  $I_p$  reikšmės sutampa, galime daryti prielaidą, kad polimero susidarymo, bei irimo greičiai sutampa.

Tokios savybės kaip potencialo skleidimo ribos, jo skleidimo greitis, ciklų skaičius bei monomero koncentracija labai svarbūs dengiant polimerus ant Pt elektrodo. Todėl norint atrasti tokias sąlygas, kad gautume kuo storesnę ir elektrochemiškai aktyvesnę dangą buvo atlikta keletas tyrimų. PANI redokso potencialas ( $E^0$ ) artimas nurodytiems šiose [10, 27, 103] literatūrose, o maksimalus atskyrimo potencialas ( $\Delta E$ ) 0,11 V, PNMA apskaičiuotas  $E^0$  lygus 0,43 V ir  $\Delta E$  – 0,07V. Maksimalus atskyrimo potencialas  $\Delta E$  yra lygus [104]:

$$\Delta E = E_{s,k} - E_{s,a}$$

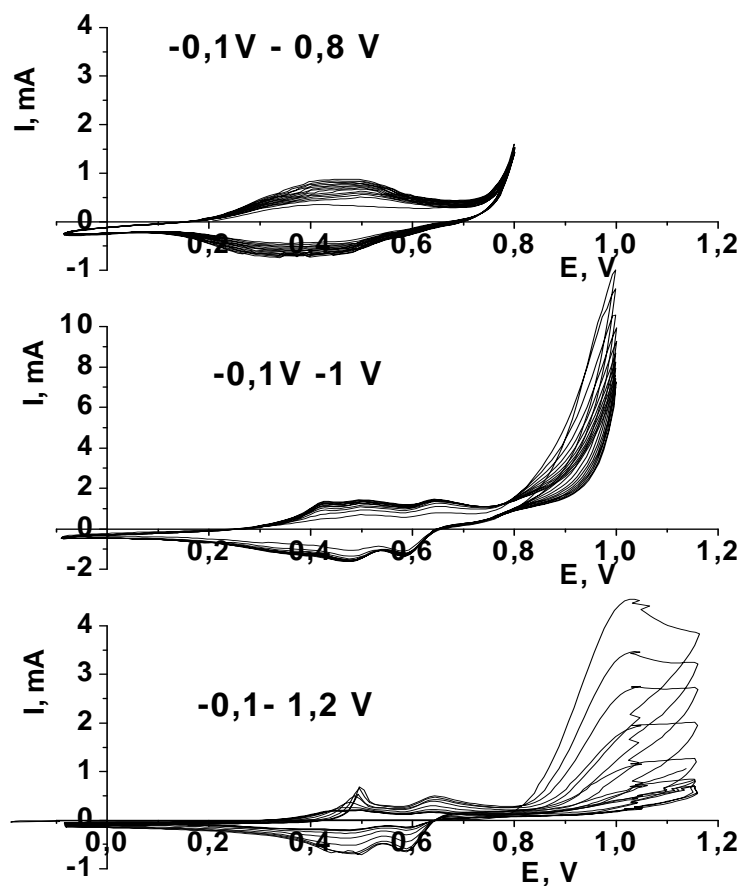
kur:

$E_{s,k}$  – katodinės smailės potencialas;

$E_{s,a}$  – anodinės smailės potencialas.

### 3. 1. 1. Potencialo skleidimo ribų įtaka PANI ir PNMA dangos susidarymui

Norint ištirti askorbo rūgšties elektrocheminės oksidacijos mechanizmą ant polimerais modifikuotų elektrodų, būtina gauti tokią dangą, kuri

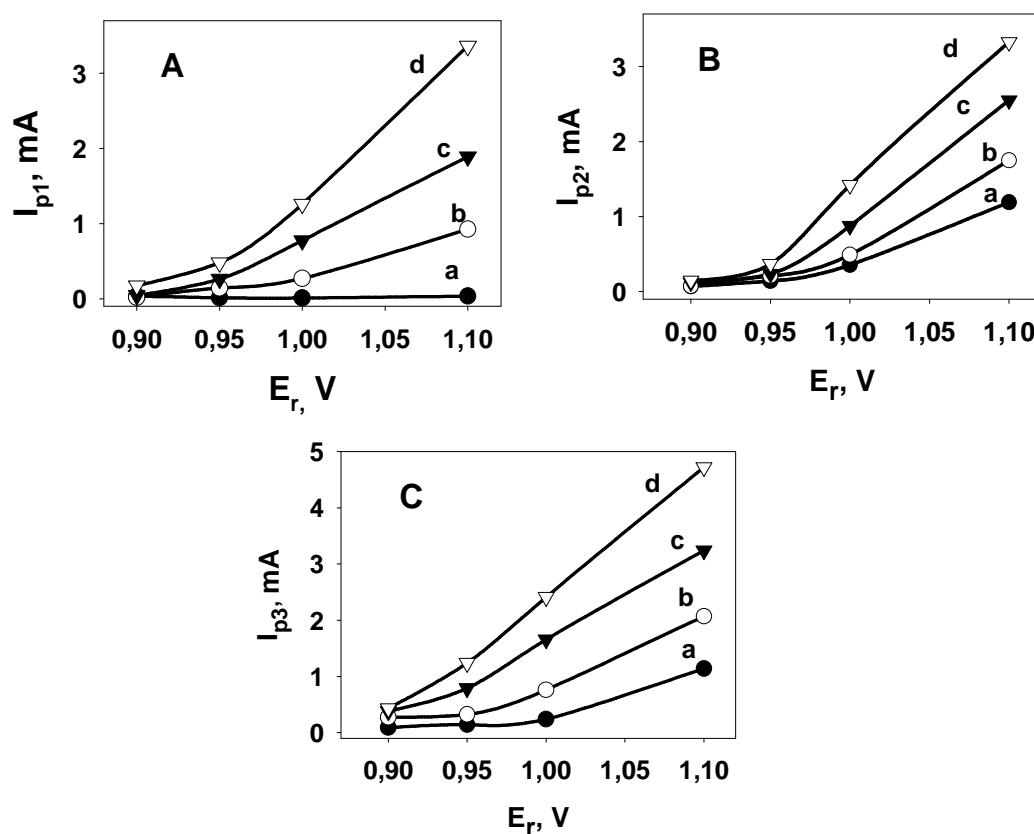


*11 pav. NMA monomerų polimerizacijos kreivės ant Pt elektrodo, 0,5 M  $H_2SO_4$  + 0,1 M  $C_6H_5NHCH_3$  tirpale prie skirtingų potencialo skleidimo ribų ( $E_r$ ) (reikšmės nurodytos), kai skleidimo greitis  $0,1\text{ V s}^{-1}$ , 15 ciklų.*



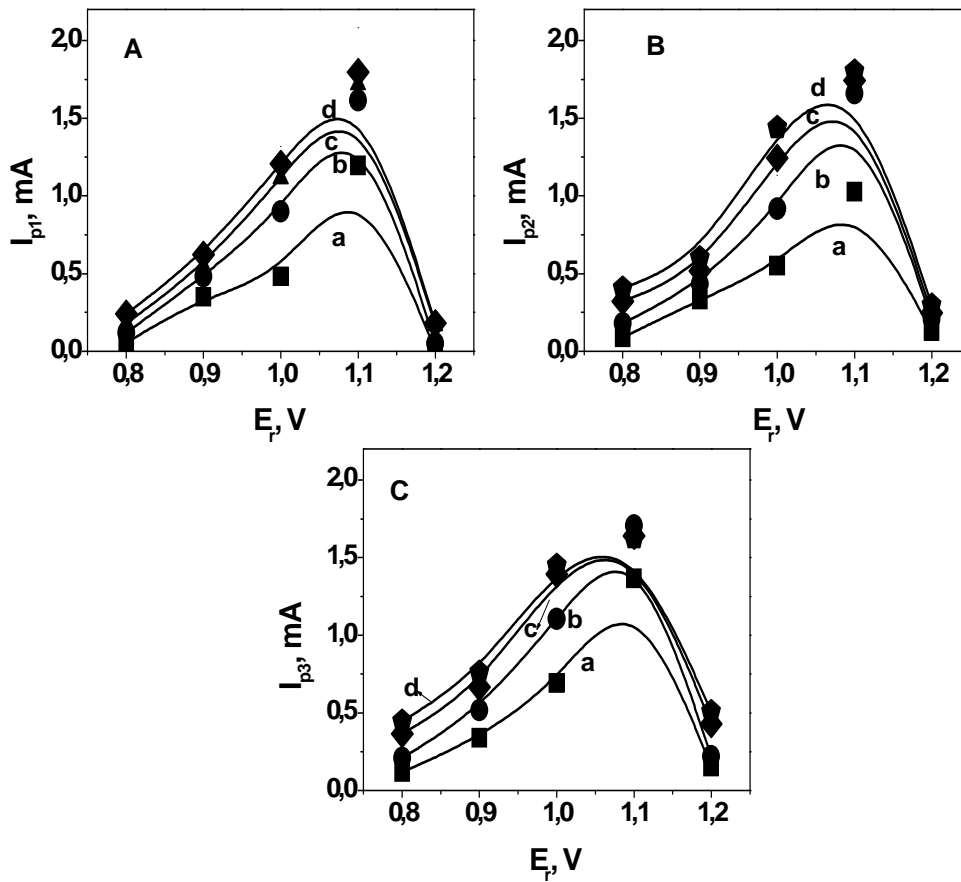
pasižymėtų optimaliomis savybėmis, todėl atliekama keletas tyrimų. Didžiausia problema su kuria susiduriama vykdant elektrocheminę sintezę potenciodinaminiu būdu, tai skleidimo potencialo ribų parinkimas. Didinant viršutinę skleidimo ribą, greitėja polimerizacija, tačiau tuo pačiu intensyviau vyksta polimero destrukcija.

Siekiant parinkti optimalias potencialo skleidimo ribas, tyrimams buvo pasirinktos skirtingos potencialo skleidimo ribos ir buvo išlaikytas pastovus ciklų skaičius bei potencialo skleidimo greitis ( $v_s$   $0,1 \text{ V s}^{-1}$ ). 11 pav. pavaizduotos Pt elektrodui, modifikuotam PNMA, būdingos ciklinės voltamperogramos.



12 pav. Anodinių srovių (A – pirmos smailės; B – antros smailės, C – trečios smailės anodinės srovės) priklausomybės nuo  $E_r$ , vykdant ANI monomerų polimerizaciją ant Pt elektrodo, esant skirtingam ciklų skaičiui: a – 2; b – 4; c – 6; d – 8 ciklai; skleidimo greitis  $0,1 \text{ V s}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ M C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  tirpale.

Tai pat iš tyrimo metu gautų duomenų nustatyta, kad potencialo skleidimo ribos įtakoja to paties ciklo srovių skaitines reikšmes ir tuo pačiu susidariusių aktyvių PANI ir PNMA dangų storį, skaičiuojamą iš oksidacijos srovės pokyčių. Modifikuojant Pt elektrodą PANI ir PNMA gaunamos skirtingos priklausomybės  $I_p$ – $E_r$  nuo ciklų skaičiaus. Gauti duomenys pateikti 12 ir 13 pav.



**13 pav.** Anodinių srovių (A – pirmos smailės; B – antros smailės, C – trečios smailės anodinės srovės) priklausomybės nuo  $E_r$ , gautos vykdant NMA elektropolimerizaciją ant Pt elektrodo, kai ciklų skaičiaus: a – 2; b – 4; c – 6; d – 8 ciklai. Potencialo skleidimo greitis  $0,1 \text{ Vs}^{-1}$  ir naudojamas  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ M C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$  tirpalas.

Vykiant anilino (ANI) ir *N*-metilanilino (NMA) monomerų elektrocheminę polimerizaciją buvo pastebėta, kad esant pirmam ciklui, potencialo ribų įtaka anodinei srovei nedidelė. Pagrindinis skirtumas tarp polimerų yra tas, kad PNMA esant tokioms pačioms sąlygoms (kai potencialas buvo didesnis nei 0,8 V) aktyvios PNMA dangos (13 A pav.) ant Pt elektrodo buvo gauta mažiau negu PANI aktyvios dangos (12 A pav.).

Vykiant NMA monomeru elektrocheminę polimerizaciją ir didinant potencialo skleidimo ribas iki 1,1 V, srovės skaitinės reikšmės didėja, tai rodo polimero sluoksnio augimą. Anodinė srovė panašiai didėja ir antrame, ir aštuntame cikle. Analogiškos priklausomybės stebimos ir  $I_{p2}$  (13 pav. B) ir  $I_{p3}$  (13 pav. C) atveju. Kai  $E_r > 1,1$  V,  $I_p$  skaitinės reikšmės pradeda mažėti. Didelė tikimybė, kad šiuo atveju vyksta nusėdusio ant elektrodo polimero degradacija, todėl ir mažėja aktyvios dangos storis, kurį charakterizuoja oksidacijos srovės.

Vykiant PANI polimerizaciją, antrame cikle anodinė srovė ( $I_{p1}$ ) (12 pav.) kinta nežymiai, tai aštuntame cikle (keičiant potencialo ribas) šis pokytis sudaro net 3,15 mA. PANI elektropolimerizacijos metu gaunamos didesnės antra ir trečia smailės nei pirmą smailę (12 pav.). Iš pateiktų duomenų  $I_{p2}$  ir  $I_{p3}$  (12 pav.) matyti, kad PANI atveju susidaro daugiau skilimo produktų nei tomis pačiomis sąlygomis vykiant PNMA elektropolimerizaciją (13 B, C pav.), kaip ir nurodoma literatūroje [1].

PANI dangos destrukcijos procesai prasideda anksčiau nei  $E_r$  1,2 V. Atlikus skaičiavimus pastebėta, kad kuo didesnė ANI polimerizacijos ( $E_r$ ) iki 1,1 V, tuo srovių skaitinės reikšmės gaunamos didesnės ir aktyvios dangos kiekis. Tai patvirtino ir anksčiau atliktas eksperimentas tiriant PANI skilimo produktus, bet naudojant kitą elektrolito tirpalą (HCl) [105] ir vykiant PNMA elektropolimerizaciją iš 1 M NMA + 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpalo [1]. Tuo tarpu kai *N*-metilanilino polimerizacija buvo vykdoma naudojant 0,1 M NMA + 0,3 M oksalo rūgštį, o  $E$  skleidžiamas nuo -0,4 V iki 0,8 V sotaus kalomelio elektrodo (SKE) atžvilgiu, didėjant ciklų skaičiui, mažėjo aktyvios dangos [69].

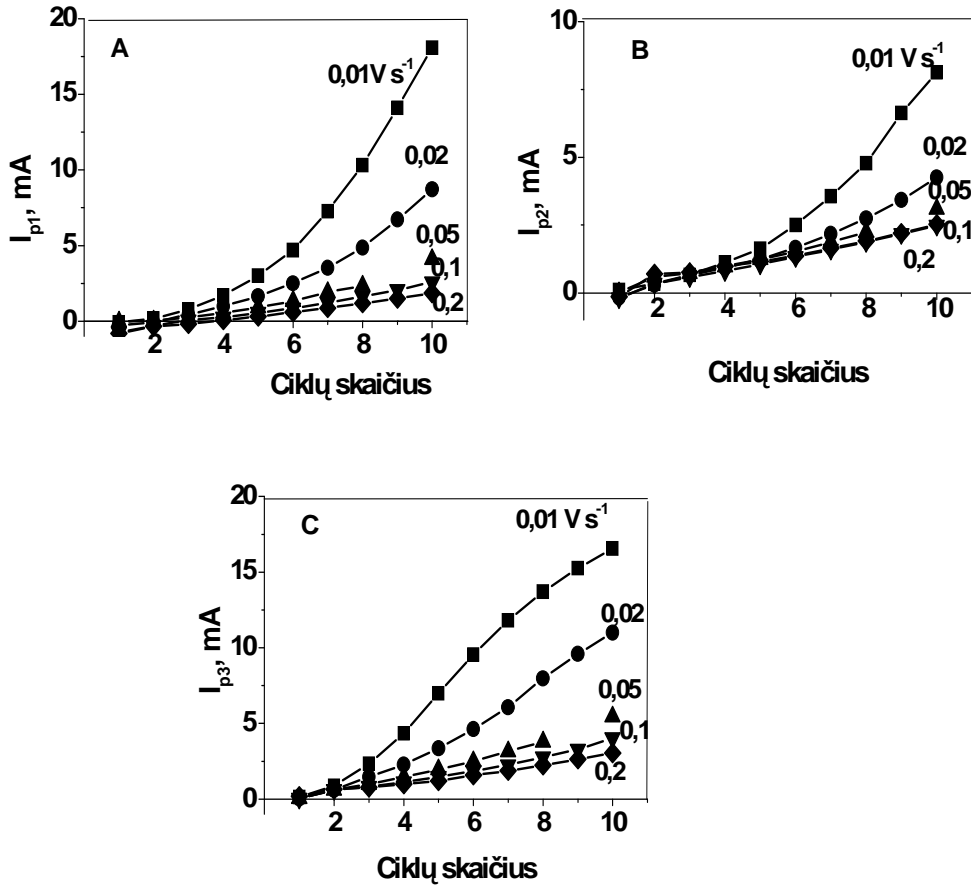
13 B ir C pav.  $I_p$  didėja, keičiant potencialo skleidimo ribas iki 1,1 V tai rodo, kad didėja susidariusių pašalinių skilimo produktų kiekis. Pvz. benzochinonas, vienas iš PANI elektropolimerizacijos metu susidarančių skilimo produktų, pradeda susidaryti, kai potencialas 0,5 V pagal Ag/AgCl elektrodą, kuris užpildytas 3 M KCl (209 mV pagal SHE prie 25°C) [105]. Benzochinonas susidaro tik iš pilnai oksiduotos PNMA struktūros. Todėl svarbu parinkti tokias sąlygas bei elektrolito tirpalą, kad gautume kuo daugiau aktyvios dangos ir kuo mažiau skilimo produktų.

### **3.1.2. Potencialo skleidimo greičio įtaka PANI ir PNMA dangų susidarymui**

Kitas svarbus veiksnys, turintis įtakos PANI ir PNMA dangų susidarymui dengiant potenciodinaminiu būdu, yra potencialo skleidimo greitis. Didinant anilino polimerizacijos potencialo skleidimo greitį ( $v_s$ )  $I_p$  skaitinės reikšmės mažėja (14 pav.). Lyginant gautus duomenis pastebėta, kad smailių aukščių priklausomybė išliko tokia pati. T. y. jei prie 0,01 V s<sup>-1</sup> aukščiausia buvo pirmoji smailė, tai ir esant 0,1 V s<sup>-1</sup> pirmoji smailė buvo aukščiausia. Tai pasitvirtino skleidžiant potencialą įvairiais skleidimo greičiais.

Skleidžiant potencialą mažesniu greičiu gautos didesnės anodinės srovės ir tuo pačiu gaunama daugiau aktyvios dangos. Manoma, kad skleidžiant potencialą mažesniu greičiu daugiau monomerų suspėja prisijungti prie polimero grandinės. Be to, didinant potencialo skleidimo greitį, dengiant ant elektrodo tarp 0,9 ir 1,2 V gaunama mažiau PANI dangos. Tai galima paaiškinti tuo, kad dengiant potenciodinaminiu būdu ir potencialą skleidžiant tarp -0,1 ir 1,2 V, anilino oksidacija į katijonradikalą įvyksta tikrai tarp 0,9 ir 1,2 V. Dengiant potencialų ribose -0,1 ir 0,9 V PANI vyksta grįžtamosios redokso reakcijos, būtent, leukoemeraldino/emeraldino perėjimas prie 0,2 V ir emeraldino/pernigranilino - prie 0,7 V. Taigi dangos augimas vyksta pasluoksniui ir kiekvienas sluoksnius tampa elektrochemiškai aktyvus prieš

susidarant sekančiam sluoksniui. Vadinasi, PANI polimeras auga iš naujo per kiekvieną ciklą [106].

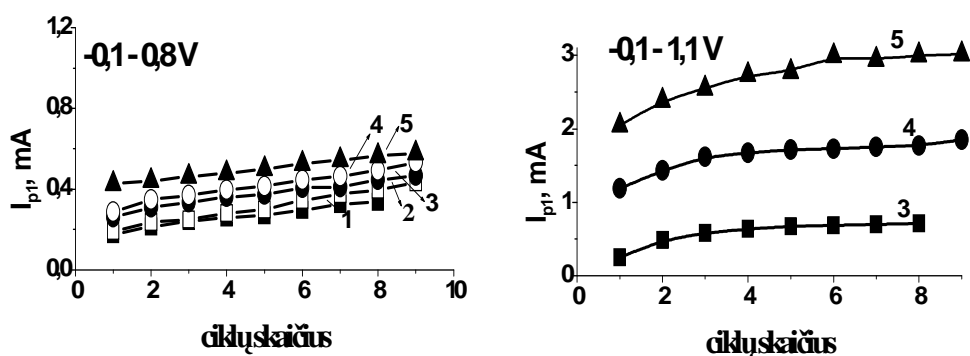


**14 pav.** PANI sluoksnių formavimo 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,1 M C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> tirpale oksidacijos srovės ( A –  $I_{p1}$ , B –  $I_{p2}$ , C –  $I_{p3}$ ) priklausomybės nuo polimerizacijos ciklų skaičiaus, esant įvairiems potencialo skleidimo greičiams (nurodyta). E skleistas nuo -0,1 V iki 1,0 V.

Nagrinėjant  $v_s$  įtaką, svarbu atkreipti dėmesį į  $I_p$  priklausomybes nuo ciklų skaičiaus, esant skirtingiems skleidimo greičiams (0,02, 0,05, 0,1 V s<sup>-1</sup>). Kiekvieno ciklo metu pasidengia vis mažiau polimero, o elektrochemiškai aktyvūs tampa gilesni sluoksniai. Kai potencialo skleidimo greitis mažesnis už  $v_s$  0,1 V s<sup>-1</sup>,  $I_p$  reikšmės gaunamos didesnės (14 A pav.) Vadinasi, dangos bus

plonesnės nei prie didesnių potencialo skleidimo greičių. Skleidžiant didesniu greičiu (14 B, C pav.) stebimas mažėjantis pašalinių junginių (BQ/HQ) kiekis.

Potencialo skleidimo greičio įtaka *N*-metilanilino elektrocheminei polimerizacijai matoma iš 15 pav.



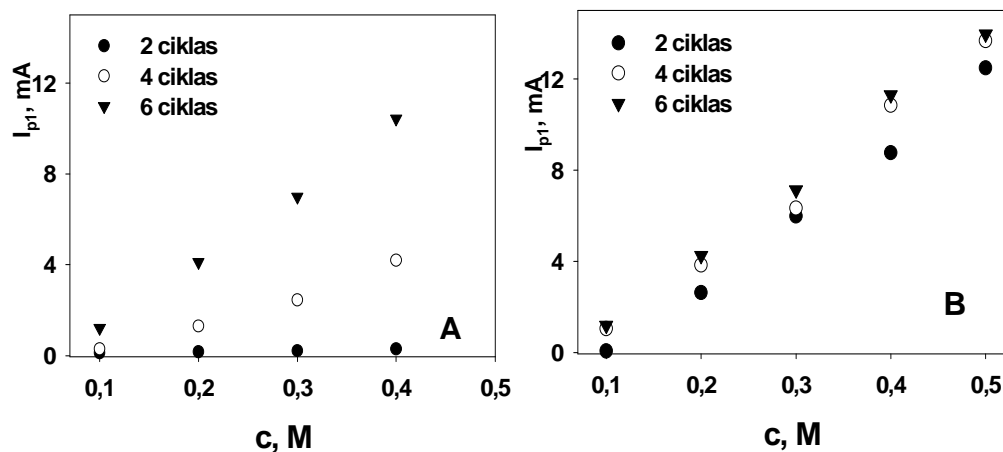
**15 pav.** PNMA sluoksnių formavimo  $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,1\text{ M C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$  tirpale oksidacijos srovės smailių aukščių ( $I_{p1}$ ) priklausomybės nuo PNMA polimerizacijos ciklų skaičiaus, esant įvairiems potencialo skleidimo greičiams ( $v_s$ ): 1 – 0,01; 2 – 0,2; 3 – 0,05; 4 – 0,1; 5 – 0,2  $\text{V s}^{-1}$ .

Iš tyrimo metu gautų duomenų matyti, kad esant tam pačiam ciklui kai E skleidžiamas nuo  $-0,1$  iki  $0,8\text{ V}$ , bet skiriasi potencialo skleidimo greitis,  $I_{p1}$  taip pat didėja nedaug. Esant potencialo skleidimo riboms nuo  $-0,1$  iki  $1,1\text{ V}$ , skirtumas tarp  $I_p$  esant skirtingiems  $v_s$  sudarė net  $1\text{ mA}$ , t.y. apie 5 kartus daugiau nei esant mažoms skleidimo riboms.

### 3. 1. 3. Koncentracijos įtaka dangos susidarymui

Be visų jau minėtų faktorių, polimerinės dangos susidarymui turi įtakos ir naudojamo polimerizacijai monomero koncentracija. Svarbu pasirinkti tinkamos koncentracijos monomero ir sieros rūgšties tirpalą. Koncentracijos įtaka polimerų dangos susidarymui buvo iširta naudojant skirtingų

koncentracijos tirpalus: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 M monomeras + 0,5 M  $H_2SO_4$  (16 pav.).



**16 pav.** Monomero (A– $C_6H_5NH_2$  ir B –  $C_6H_5NHCH_3$ ) ir 0,5 M  $H_2SO_4$  tirpalo koncentracijos įtaka smailės srovei ( $I_{p1}$ ), esant skirtingam ciklui (nurodyta).

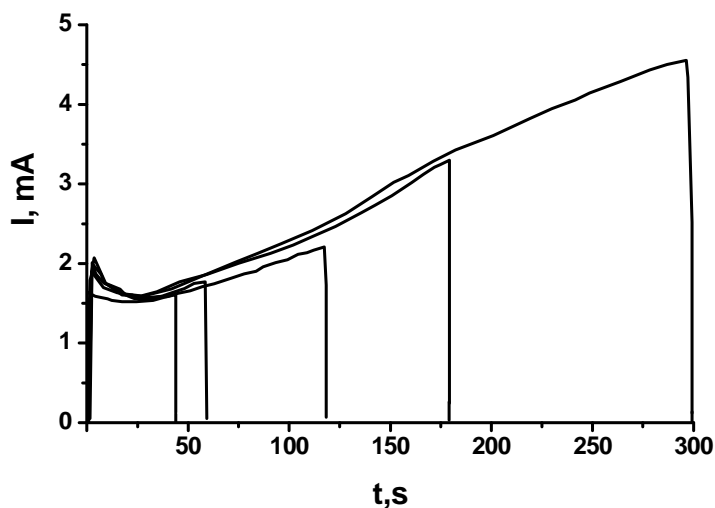
Nustatyta, kad didėjant anilino tirpalo koncentracijai skleidžiant potencialą nuo  $-0,1$  V iki 1 V ir esant tam pačiam 5 ciklui 0,1 M anilino tirpale srovė buvo lygi 0,75 mA, 0,2 M – 4,1 mA, o 0,4 M anilino tirpale srovė – 8 mA (16 pav. A). Gauti PNMA ir PANI anodinės srovės smailių aukščiai tiesiškai didėja didinant tirpalo koncentraciją. Kaip ir buvo tikėtasi, didinant monomero koncentraciją didėjo ir anodinių srovių reikšmės.

Esant antram ciklui, kai vykdoma PANI polimerizacija, tiesinė priklausomybė taip pat išlieka (16 pav. A), tačiau anodinė srovė yra žymiai mažesnė negu ketvirto ir šešto ciklo. Esant šeštam ciklui, buvo gautos daug didesnės srovės reikšmės. Tai gali būti paaiškinama tuo, kad jau esantis polianilinas ant Pt elektrodo pagreitina polimerizacijos reakciją. Tuo tarpu, kai buvo vykdoma PNMA elektropolimerizacija, naudojant skirtingas monomero koncentracijas tokio didelio skirtumo tarp ciklų skaičiaus nėra. Esant didesnėms monomerų koncentracijoms gaunamos storos ir nekompaktiškos dangos, dėl to mažėja jų pralaidumas, o kai koncentracijos labai mažos, Pt elektrodas netolygiai pasidengia. Į tai būtina atsižvelgti, norint polimerais

modifikuotus elektrodus panaudoti askorbo rūgšties oksidacijos tyrimui. Tikslius arkorbato oksidacijos tyrimus būtų galima atlikti tik ant tokio paviršiaus, kuris pasižymi optimaliomis savybėmis. Atsižvelgiant į šiuos trūkumus, tolesniems tyrimams buvo pasirinkta optimali polimero koncentracija – 0,1 M.

### 3. 2. Polimerinių dangų gavimas potenciostatinium būdu

Chronoamperometrinės anilino polimerizacijos kreivės gautos skirtingą laiką išlaikant pastovų potencialą 1 V pateiktos 17 pav. Analogiškos kreivės gautos ir dengiant PNMA.



17 pav. Chronoamperometrinės kreivės, gautos formuojant PANI dangas, 0,1 M  $C_6H_5NH_2$  + 0,5 M  $H_2SO_4$  tirpale.  $E = 1V$ .

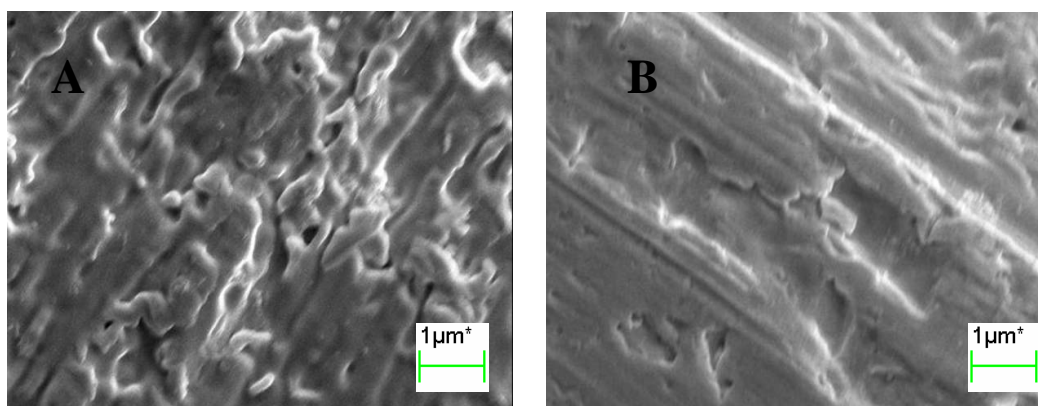
Polimerizuojant potenciostatininiu metodu, polimerizacija vyksta be perstojo, priešingai potenciodinaminiam metodui. Pateiktos eksperimentinės kreivės rodo srovės augimą laike. Polianilino elektropolimerizacija ant jau suformuoto polimero sluoksnio vyksta greičiau nei ant platinos elektrodo. Darbo eigoje pastebėta, kad I nenusistovi, t. y. laikui bėgant negaunama ribinė srovė. Tokios kreivės būdingos visiems laidiesiems polimerams. Tolesniems tyrimams pasirinktas šis dengimo būdas, kad sumažėtų degradacijos procesai



[102, 107], kurie vyksta kartu su elektropolimerizacija [108]. Šiuo elektropolimerizacijos būdu gaunamos kompaktiškos dangos, susidarytos iš sferų, fibrilių ar kitokių struktūrų.

### 3.2. 1. Dangų struktūros tyrimai

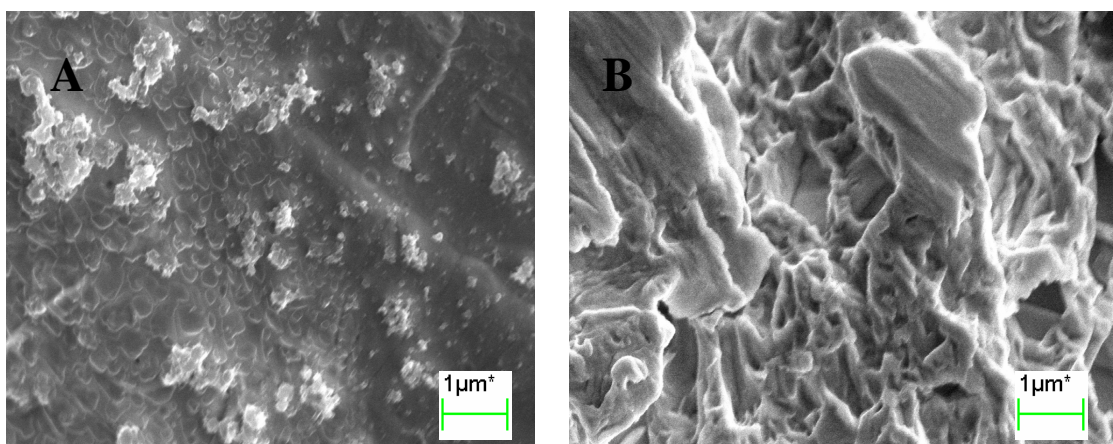
Darbe taip pat buvo lyginamos įvairiomis sąlygomis gautų dangų struktūros. Potenciostatiškai dengiant PANI sluoksnį ant elektrodo buvo pasirinktos tokios dengimo sąlygos, kad  $E$  neviršytų 1,2 V. Esant potencialui virš 1,2 V, PANI irimo greitis lygus iniciacijos ir polimerizacijos reakcijų greičiui. Todėl polimero sluoksniai padengti šiuo metodu būtų sudaryti iš fibrilių su defektais dėl vykstančių degradacijos reakcijų [106]. Padengus potenciodinamiškai kai  $E$  nuo 0,2 iki 0,8 V pagal SKE, o potencialo skleidimo greitis  $50 \text{ mV s}^{-1}$  ir naudojant HCl elektrolito tirpalą gaunamas PANI paviršius sudarytas iš fibrilių, o naudojant  $\text{H}_2\text{SO}_4$  paviršius gaunamas panašus į kempinę [102]. Potencialo skleidimo greitis įtakoja polimero morfologiją. Potencialą skleidžiant  $2 \text{ mV s}^{-1}$  gaunamos kompaktiškesnės dangos, sudarytos iš mažų fibrilių [109]. Taip pat žinoma, kad rūgšties koncentracijos keitimas įtakoja polimero morfologiją, kai dengiama potenciostatiškai PNMA ant elektrodo [69]. Todėl buvo įdomu išsiaiškinti kokią vis tik įtaką daro potencialo keitimas PANI ir PNMA morfologijai  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  tirpale. 18, 19 pav. pateiktos struktūrinės SEM nuotraukos, gautos potenciostatiškai padengus polimerą ant Pt elektrodo  $0,1 \text{ M}$  monomero (A- ANI, B-NMA) ir  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  tirpale. SEM nuotraukos (18 pav.) rodo, kad tokiomis sąlygomis Pt elektrodas yra pilnai padengtas tiek PANI (18 pav. A), tiek PNMA (18 pav. B), tačiau polimerinio sluoksnio augimas nedidelis.



**18 pav.** *Struktūriniai SEM vaizdai, gauti potenciostatiškai padengus Pt elektrodą 0,1 M monomeru ( A –  $C_6H_5NH_2$ , B –  $C_6H_5NHCH_3$ ) 0,5 M  $H_2SO_4$  tirpale. Elektrodo modifikavimo sąlygos:  $E = 0,8$  V,  $t = 120$  s.*

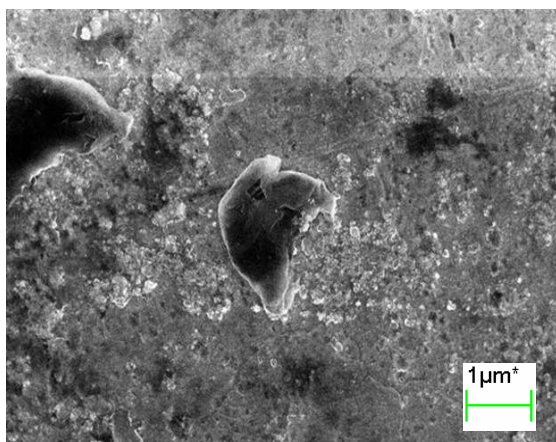
Tiek PANI, tiek PNMA morfologija pastebimai skiriasi kai polimerizacijos laikas buvo 120 s, bet skirtingas dengimo potencialas:  $E_d$  0,8 V (18 pav.) ir  $E_d$  1 V (19 pav.). Tomis pačiomis sąlygomis (kai dengimo laikas yra 120 s) tik didėjant elektropolimerizacijos potencialui, buvo gaunamos didesnės srovės reikšmės, o taip pat ir nusodinto polimero kiekis. Todėl vykstant emeraldino druskos destrukcijai, ir buvo gautas didesnis kiekis produktų, dėl kurių ir gaunama PNMA storesnė danga su poringesne struktūra nei 18 pav. B. Tikėtina, kad tokia morfologija susidaro dėl polimero degradacijos produktų, kurie įsiterpia į plėvelės vidų. Esant toms pačioms sąlygoms, PNMA ir PANI morfologija labai skiriasi. Matome, kad per tą patį laiką gaunama puresnė PNMA danga nei PANI atveju, dėl skirtingų jų redokso savybių.

PANI danga (19 pav. A) tarsi gumbuota, sudaryta iš mažų rutulinių struktūrų. Tai įrodo, kad elektrochemiškai aktyvi polimerinė medžiaga tikrai nusėda Pt elektrodo paviršiuje.



**19 pav.** *Struktūrinės SEM vaizdai, gauti potenciostatiškai padengus ant Pt elektrodo 0,1 M monomero ( A– ANI, B–NMA) ir 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale. Elektrodo modifikavimo sąlygos: E = 1 V, t = 120 s.*

Polimero, gauto dengiant potenciodinamiškai iš 0,1 M NMA monomero ir 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpalo, struktūrinė SEM nuotrauka pateikta 20 pav.

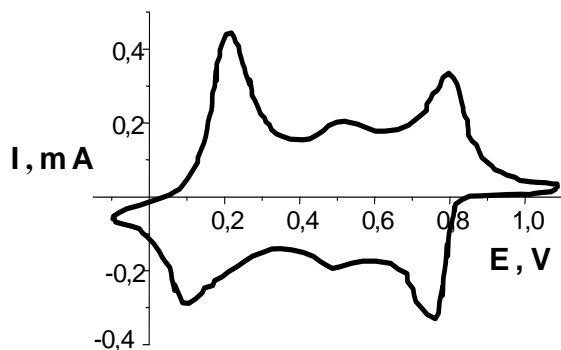


**20 pav.** *Struktūrinis SEM vaizdas, gautas potenciodinamiškai: E -0,1 – 1 V, t = 30 min, v<sub>s</sub> = 0,02 V s<sup>-1</sup> padengus Pt elektrodo 0,1 M NMA ir 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale.*

Ši danga sudaryta iš žvynelių. Gautoje PNMA struktūrinėje SEM nuotraukoje (20 pav.) matyti, kad dangos gautos tiek potenciostatiiniu, tiek potenciodinaminiu būdu yra labai skirtingos.

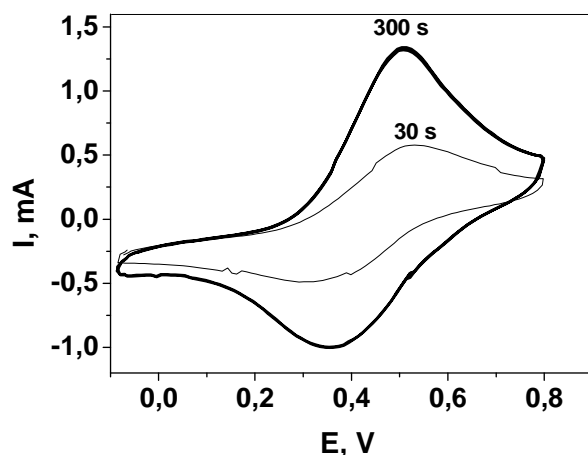
### 3. 2. 2. Polimero elgsena sieros rūgšties tirpale

Paruošti modifikuoti PANI ir PNMA elektrodai buvo tiriami 0,5 M  $H_2SO_4$  tirpale. Gaunamų CV pavyzdžiai parodyti 21 ir 22 pav.



**21 pav.** CV gautos 0,5 M  $H_2SO_4$ , kai potencialas skleidžiamas nuo -0,1 V iki 0,8 V,  $v_s = 0,1 V s^{-1}$ , PANI nusodinimo sąlygos:  $E = 1V$ ,  $t = 180 s$ .

PNMA CV gauta modifikuojant Pt elektrodą nuo 30 iki 300 s pateikta 22 pav. Anodinių ir katodinių smailių forma ir padėtis potencialo ašies atžvilgiu keičiant elektropolimerizacijos trukmę keičiasi nežymiai. Jų padėtis potencialo ašies atžvilgiu rodo grįžtamą ir greitą krūvio pernašą.



**22 pav.** CV gautos 0,5 M  $H_2SO_4$  tirpale, kai  $v_s 0,1 V s^{-1}$ . Pt elektrodas modifikuotas 0,1 M  $C_6H_5NHCH_3 + 0,5 M H_2SO_4$  tirpale,  $E = 0,8 V$ , keičiant polimerizacijos laiką (30 – 300 s).

Apskaičiuoti redokso potencialai yra artimi anksčiau aprašytiems [107], kai PNMA polimerizacija vykdoma 300 s, o anodinis ir katodinis vidurio redokso potencialas  $E^0$  0,43 V, o  $\Delta E$  0,16 V (22 pav.).

Mažos potencialo skleidimo ribos buvo pasirinktos neatsitiktinai, nes esant didelėms potencialo riboms vyksta negrįžtama polimerų oksidacija. Dengiant Pt elektrodą potenciostatiniu būdu, kaip ir potenciodinamiškai, PANI ir PNMA dangos storis priklauso nuo elektropolimerizacijos laiko. Esant trumpam dengimo laikui gaunama labai plona danga, o esant ilgesniam dengimo laikui storesnė PANI ir PNMA danga.

### **3. 2. 3. Aktyvios polimerinės dangos nustatymas**

Susidaręs polimero laidaus sluoksnio kiekis t.y, aktyvios dangos storis ant modifikuoto Pt elektrodo, nustatomas iš CV gautų foniniame 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale (21, 22 pav.). Gautas dangos ant elektrodo paviršius yra apibūdinamos kulonometriškai. Apskaičiuota, koks susidaro krūvis (1 lentelė), gautas pagal Lorencio smailių išskyrimą, kai elektrocheminė polimerizacija vykdoma skirtingą laiką. Skaičiuojamas tik pirmos smailės plotas (21, 22 pav.), kuris atitinka polimerinio sluoksnio oksidaciją iki laidžios pusiau oksiduotos polimero struktūros ir susidariusį aktyvaus PANI krūvį ( $q_{ak}$ ). Gauti PANI  $q_{ak}$  duomenys pateikti 1 lentelėje:

1 lentelė. Aktyvios PANI dangos krūvio priklausomybė nuo elektropolimerizacijos trukmės, apskaičiuotas iš CV kreivių gautų 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale.

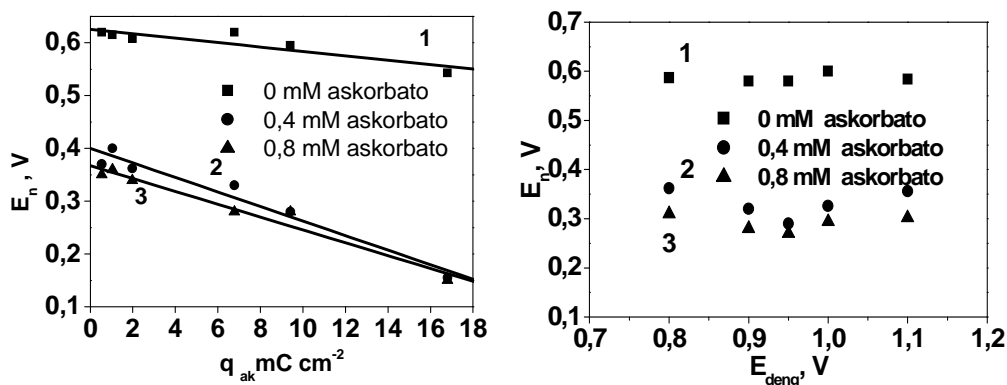
Dengimo t, s	q <sub>ak</sub> (PANI), mC cm <sup>-2</sup>
30	0,54
45	1,04
60	1,89
120	6,6
180	9,41
300	17,1

Tuo tarpu PNMA aktyvios dangos krūvis atitinkamai kito nuo 6,6 iki 44 mC cm<sup>2</sup> keičiant elektropolimerizacijos laiką nuo 30 iki 300 s. Iš atliktų skaičiavimų galime daryti išvadą, kad nėra tiesinės priklausomybės tarp aktyvios dangos krūvio ir polimerizacijos laiko. Vizualiai yra pastebima, o taip pat ir dėl menko duomenų atsikartojimo, bei skirtingų nepoliarizuoto elektrodo potencialo reikšmių, galima teigti, kad po 45 s Pt elektrodas yra netolygiai padengtas aktyvia polimerinė danga, o jau po 120 s Pt elektrodas padengtas visiškai. Tolesniuose matavimuose vertinamos dangos pagal paskaičiuotus krūvius.

### **3. 2. 4. Nepoliarizuotojo PANI elektrodo potencialo priklausomybė nuo dangos storio ir dengimo potencialo askorbo rūgšties tirpale**

Norint išsiaiškinti askorbo rūgšties elektrocheminės oksidacijos mechanizmą ant PANI modifikuoto Pt elektrodo, buvo tirta kaip kinta nepoliarizuotasis PANI elektrodo potencialas 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale, esant

skirtingiems dangos storiams be askorbo rūgšties ir keičiant askorbo rūgšties koncentraciją nuo 4 mM iki 0,8 mM (23 pav. kairėje).



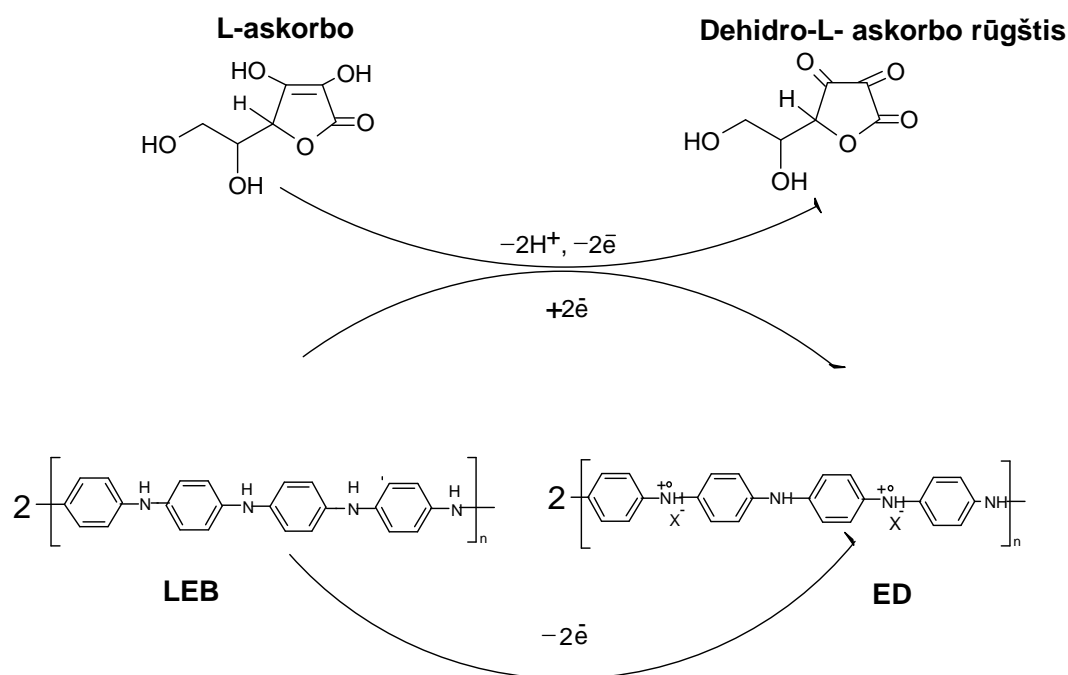
**23 pav.** Nepoliarizuotojo PANI elektrodo potencialai ( $E_n$ ) 0,5 M  $H_2SO_4$  tirpale:

*Kairėje: esant skirtingiems krūvio vienetams be askorbo rūgšties ir keičiant askorbo rūgšties koncentraciją (kaip nurodyta) Pt elektrodas modifikuotas PANI prie potencialo  $E = 1$  V skirtingą laiką.*

*Dešinėje: be askorbo rūgšties ir keičiant askorbo rūgšties koncentraciją (kaip nurodyta). PANI elektrodas modifikuotas 180 s esant skirtingiems potencialams.*

Elektropolimerizacijos metu keičiant polimerizacijos laiką nuo 45 iki 300 s, buvo gauta potencialo priklausomybė nuo PANI storio išreikšto krūviais ( $q_{ak}$  – aktyvaus PANI krūvis) linijinė priklausomybė (23 pav. kairėje, 1 kreivė) su nuolydžiu  $6,12 \times 10^{-2}$  mC cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> ( $r = 0,997$   $n = 5$ ), kai polimerizacijos potencialas buvo 1,0 V. Tokiomis sąlygomis, kai specifinis elektrodo krūvis kito nuo 1,04 iki 16,8 mC cm<sup>-2</sup>, padengti elektrodai turėjo gerą mechaninį stabilumą. Tyrimo metu buvo nustatyta, kad 0,5 M  $H_2SO_4$  tirpale modifikuoto PANI nepoliarizuotojo elektrodo potencialas ( $E_n$ ) svyruoja tarp 0,62 ir 0,54 V, ir yra linkęs mažėti didėjant elektrodo krūviui, t.y. didėjant polianilino sluoksnio storiui.

Pridėjus askorbo rūgštis į  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foninį tirpalą,  $E_n$  sumažėjo iki 0,20–0,25 V.  $E_n$  skaitinė reikšmė taip pat mažėjo didėjant elektrodo krūviui (23 pav. 2, 3 kreivė), bei didėjant askorbo rūgštis koncentracijai. Vadinasi, askorbo rūgštis paslenka E į neigiamą pusę. Nepoliarizuotasis potencialas pasislinko į neigiamų reikšmių pusę, tikriausiai dėl askorbo rūgštis sąveikos su PANI:



**24 pav.** L-askorbato oksidacija ant PANI.

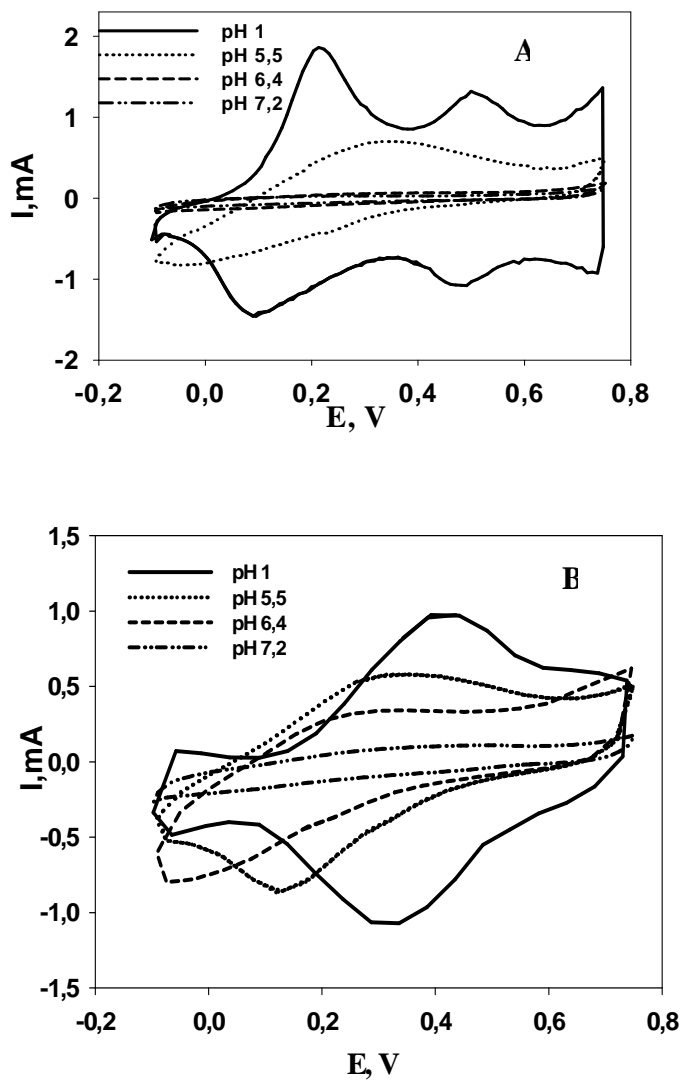
Askorbo rūgštis redukuoja polimerą (24 pav.). Tai pasitvirtina įlašinus didesnės koncentracijos askorbo rūgštis, nes nepoliarizuotojo elektrodo skaitinės reikšmės dar labiau sumažėja (23 pav., 3 kreivė).

Nepoliarizuotojo PANI elektrodo potencialai tirti 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpale, esant skirtingiems dengimo potencialams ir keičiant askorbo rūgštis koncentraciją (23 pav. dešinėje). Iš gautų rezultatų galima teigti, kad  $E_n$  nepriklauso nuo dengimo potencialo.



### 3. 3. PANI ir PNMA dangų tyrimas buferiniuose tirpaluose

Elektrolito pH daro didelę įtaką PANI ir PNMA oksidacijos-redukcijos (redokso) savybėms. 25 pav. pateiktas PANI ir PNMA savybių palyginimas skirtingo pH tirpaluose.

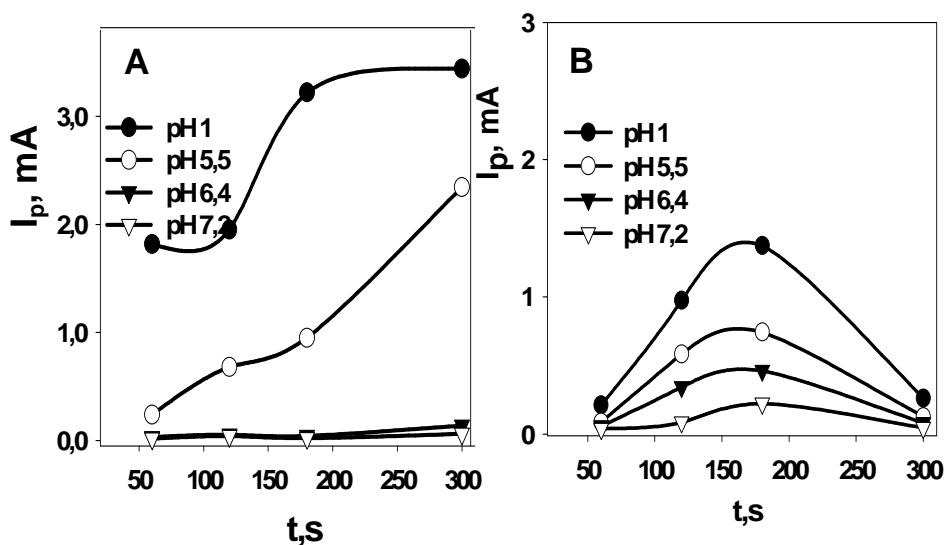


25 pav. CV gautos skirtinguose foniniuose tirpaluose, kurių pH (1; 5,5; 6,4; 7,2) tirpaluose, kai  $E_r = -0,1 \div 0,75$  V ir  $v_s = 100$  mV s<sup>-1</sup>. A) PANI dangos elgsena B) PNMA dangos elgsena. Polimerizacija buvo vykdoma prie 0,8 V ir 180 s.

PANI oksidacijos-redukcijos smailė matoma kai  $E^0$  0,15 V ir potencialų intervalas ( $\Delta E$ ) kuriame išskiriama smailė yra 0,12 V, apskaičiuotas pH 1,0 tirpale (25 pav. A). Ši smailė atitinka kvazigrįžtamąjį redokso perėjimą tarp PANI leukoemeraldino (redukuotos struktūros) ir emeraldino (pusiau oksiduotos) polimero formų [110]. PANI leukoemeraldine prie pH 0,3 ir emeraldino bazėje prie pH 3 jau 50 % azoto atomų yra protonizuotų. Leukoemeraldinas ir emeraldino bazė yra tipiškos dielektrinės medžiagos. Kaip ir daugelis polimerų – jos elektrinis laidumas nedidelis tik  $10^{-10}$  S  $\text{cm}^{-1}$ . Emeraldino bazė (pusiau oksiduota struktūra) yra labai mažai laidi. Emeraldino struktūros kitimas į pernigralino struktūrą vyksta šiame tirpale prie 0,76 V. Antra gerai matoma PANI oksidacijos-redukcijos smailių pora yra kai  $E^0$  0,49 V ir  $\Delta E$  0,04 V, ir paprastai susidaro dėl PANI irimo produktų formuojant dangą [103]. Didinant tirpalo pH PANI redokso smailės stipriai mažėja. Kai tirpalo pH 6,4 ir 7,2, PANI praktiškai nepasižymėjo redokso aktyvumu, tuo tarpu elektrolite, kurio pH 5,5 (25 pav.), išliko redokso aktyvus.

Būdamas protonizuotos struktūros - emeraldino, prie mažos pH reikšmės, pasiekiamas gana aukštas elektrinis (iki 3 S  $\text{cm}^{-1}$ ) laidumas. Bet esant silpnai rūgštiniame ir pH neutraliame tirpale laidumas nukrinta 5–15 eilių [50]. PNMA atveju, redokso potencialas taip pat kinta, tik jis ne toks žymus kaip PANI. Tirpale, kurio pH 1, PNMA oksidacijos-redukcijos smailė matoma kai  $E^0$  0,4 V ir  $\Delta E$  0,12 V. Keičiant tirpalo pH iki 5,5, gaunamos redokso smailės kai  $E^0$  0,23 V ir  $\Delta E$  pakito iki 0,20 V (25 pav. B). Taip pat PNMA sluoksnio redokso aktyvumas mažėja maždaug 1/3, keičiant buferinio tirpalo pH nuo 1,0 iki 5,5.

Taip pat buvo atlikti tyrimai buferiniuose tirpaluose, keičiant polimerizacijos laiką nuo 60 s iki 300 s. Iš gautų CV buvo apskaičiuotos  $I_p$  reikšmės, o gauti duomenys pateikti 26 pav.



**26 pav.**  $I_p$  priklausomybė nuo A-ANI ir B-NMA polimerizacijos laiko, kai keičiamas foninis tirpalas (pH nurodytas). Polimerizacija buvo vykdoma prie 0,8 V ir 180 s.

Buvo svarbu atkreipti dėmesį, kaip dangos formavimo sąlygos įtakoja anodinės srovės  $I_p$  reikšmes. Ilgėjant polimerizacijos laikui (iki 180 s), PNMA (26 pav. B)  $I_p$  skaitinės reikšmės didėja, vėliau pradeda mažėti. Tuo tarpu PANI (26 pav. A) buferiniuose tirpaluose, kai pH buvo daugiau nei 6,4, polimerizacijai laikas neturėjo jokios įtakos. Nors tirpalo pH didinimas ir sukelia PNMA oksidacijos srovės mažėjimą, tačiau jis vis tiek išlieka elektrochemiškai aktyvus net tokiuose tirpaluose, kurių pH 6,4 ir 7,2 (25, 26 pav.).

### **3. 4. Askorbo rūgšties elektrocheminės oksidacijos tyrimas ant polimerais modifikuotų elektrodų**

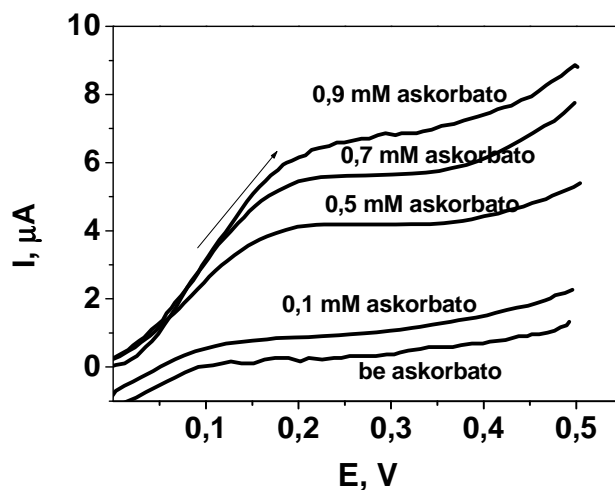
#### **3. 4. 1. Askorbo rūgšties elektrocheminės oksidacijos tyrimas ant PANI/ Pt elektrodo**

Laidžių polimerų PANI ir PNMA elektrocheminių savybių ir redokso aktyvumo skirtumas keičiant tirpalo pH turi svarbią reikšmę norint juos panaudoti elektrokatalitiškai aktyvių medžiagų tyrimui ir amperometrinio jutiklio kūrimui. Tokie jutikliai medicinoje taikomi daugelio biologinių sistemų analizei beveik neutraliuose tirpaluose. Sprendžiant iš anksčiau gautų duomenų PANI naudojimas yra abejotinas, dėl mažo elektrocheminio aktyvumo, nustatyto tiriant PANI/Pt modifikuotą elektrodą buferiniuose tirpaluose, didinant tirpalo pH.

Iš literatūrinės dalies matyti, kad tyrimų metu į silpnai rūgštinį tirpalą įlašinus askorbo rūgšties buvo stebimas anodinės srovės padidėjimas, kai potencialo reikšmė 0,27 V [99]. Anodinės srovės padidėjimas, įrodantis askorbo rūgšties oksidaciją, taip pat buvo aprašytas ant PANI, PPY ir panašių ELP modifikuotų elektrodų [50]. Askorbo rūgšties oksidacija ant PANI modifikuoto Pt elektrodo buferiniame tirpale, kurio pH 5,64 anodinėje dalyje, pradeda vykti jau esant 0,05 V [93]. Atsižvelgiant į tai su PANI/Pt modifikuotu elektrodu buvo atliktas tyrimas buferiniame tirpale, kurio pH 6,9 ir gautas askorbato anodinės srovės atsakas (27 pav.), kurio anodinė srovė yra daug kartų aukštesnė nei ant Pt elektrodo.

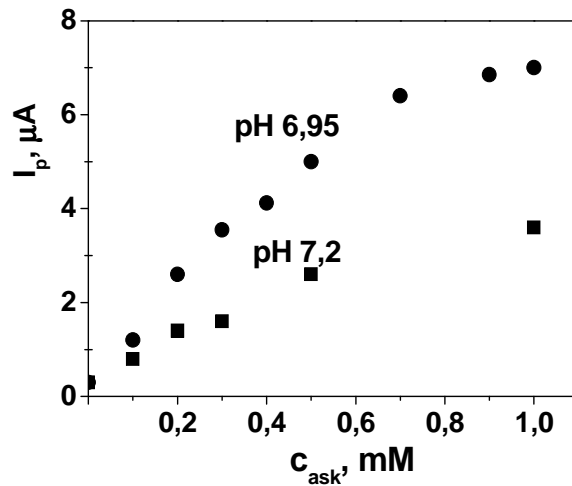
To priežastys dar nebuvo paaiškintos. Kaip yra žinoma PANI padengti elektrodai katalizuoja tam tikrų neorganinių ir organinių medžiagų elektrochemines oksidacijos-redukcijos reakcijas [27]. Todėl šiuo atveju, anodinio oksidacijos E mažinimas suteikia galimybę panaudoti PANI modifikuotus elektrodus šių medžiagų nustatymui. Žinoma, kad rūgštiniame (pvz. 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) tirpale skleidžiant PANI elektrodo potencialą yra gaunamos

didelės srovės. Tai rodo, kad vyksta PANI oksidacija. Bet kurie kiti procesai, kurie vyksta sukeldami ženkliai mažesnes sroves, būtų tiesiog nepastebimi. Todėl, buvo tirta kaip PANI elektrodas elgiasi silpnai rūgštiniame ir neutraliame tirpale.



**27 pav.** PANI modifikuoto elektrodo gulstės, gautos pH 6,9 buferiniame tirpale keičiant askorbato koncentraciją (nurodyta).  $v_s = 0,01 \text{ V s}^{-1}$ , dangos aktyvus krūvis  $1,89 \text{ mC cm}^{-2}$ . Potencialai pateikti Ag/AgCl elektrodo atžvilgiu.

Buferiniame tirpale, kurio pH artimas neutraliam, potencialas skleidžiamas nuo -0,1 iki 0,5 V. Ant PANI elektrodo vyksta askorbo rūgšties oksidacija. CV anodinėje dalyje (27 pav.) srovė padidėdavo didinant askorbo rūgšties koncentraciją. Esant palyginti mažai askorbo rūgšties koncentracijai (apie 0,4–0,5 mM) gauta beveik tiesinė priklausomybė  $I_{rib}$  nuo  $C_{ask}$  (28 pav.), o esant didesnei koncentracijai tiesinės priklausomybės nebėra. Tai buvo laikoma nukrypimu nuo tiesiškumo.

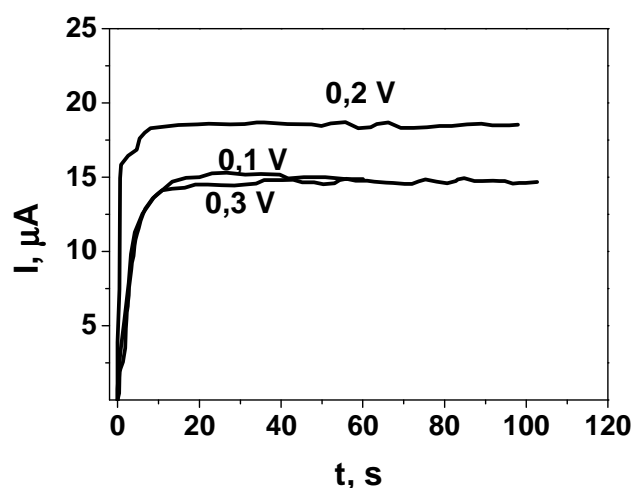


**28 pav.** Anodinės srovės priklausomybė nuo askorbato koncentracijos, apskaičiuotos iš 27 pav. gautų gulsčių, esant skirtingam pH (nurodytas).

Potencialas, prie kurio vyksta askorbo rūgšties oksidacija, buvo laikytas 0,2-0,35 V. Tačiau, iš anodinės srovės didėjimo (27 pav.) galima matyti, kad askorbatas pradeda oksiduotis žymiai anksčiau (prie E 0,08 V) nei sieros rūgšties tirpale.

PANI oksidacija buferiniame tirpale, kurio pH 6,95 vyksta labai lėtai. Galbūt tai sąlygoja, kad šiose potencialų ribose (~0,25–0,46 V) PANI oksiduojasi tik rūgščiame tirpale. Didžiausia anodinė srovė buvo gauta buferiniame tirpale, kurio pH 5,5. Tai rodo PANI modifikuoto elektrodo stabilumą ir tikslumą šiomis sąlygomis.

Kad išvengtume tokio potencialo, prie kurio PANI yra nelaidus, tolesniuose bandymuose pasirinktas pastovus potencialas, kuris atitinka askorbo rūgšties oksidaciją. Tyrimo metu nustatytas potencialas, kuriam esant buvo didžiausia anodinė srovė. Ji gaunama įlašinus 0,1 mM askorbato (29 pav.).



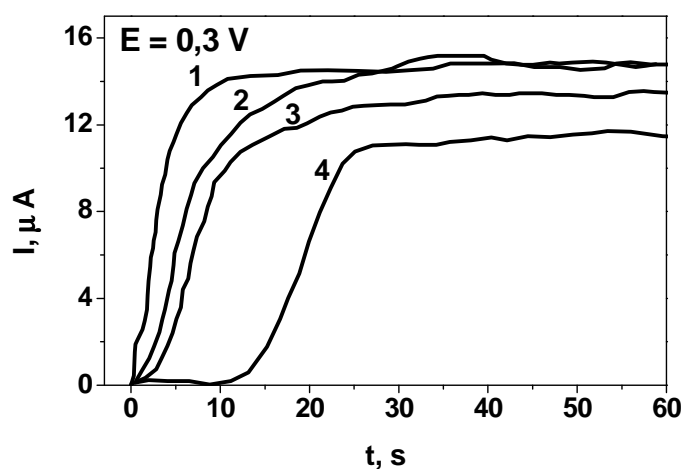
**29 pav.** Askorbato oksidacijos srovės priklausomybė nuo laiko ( $s$ ) buferiniame tirpale  $\text{pH}$  5,5, esant darbiniam potencialui (nurodytas). ANI polimerizacijos sąlygos: 120 s,  $E$  1 V.

Didžiausia ribinė srovė buvo, kai  $E = 0,2$  V (29 pav., 2 kreivė). Ši bandymą kartojant prie didesnio potencialo ( $E = 0,3$  V) buvo vėl stebimas anodinės srovės sumažėjimas (29 pav. 3 kreivė). Tikėtina, kad esant potencialų reikšmėms 0,2 V, askorbato oksidacija vyksta maksimaliu greičiu.

Šio jutiklio privalumas yra tas, kad jis katalizuoja vitamino C oksidaciją prie mažų potencialų (0,1 V). Kitos organinės rūgštys prie šių potencialų nesioksiduoja ir nepadidina elektros srovės dydžio. Esant didesniam darbiniam potencialui prie tam tikro tirpalo  $\text{pH}$  jutiklis buvo jautresnis. Tačiau kuo didesnis potencialas, tuo didesnė tikimybė, kad pradės oksiduotis kitos organinės rūgštys ir rezultatai bus netikslūs.

### 3. 4. 1. 1. Autokatalizinis askorbato elektrooksidacijos mechanizmas neutraliame tirpale ant PANI modifikuoto elektrodo

Keičiant tirpalo pH nuo 5,5 iki 7,2 (30 pav. 4 kreivė) ir įlašinus askorbato į buferinį tirpalą, kurio pH = 7,2 gaunama gulstė „S“ formos su uždelsta oksidacija. Uždelimo laikas priklauso ir nuo tirpalo pH ir nuo askorbato koncentracijos.



**30 pav.** Askorbato oksidacijos srovės kitimas laike, esant skirtingiems buferinių tirpalų pH. Kreivės: 1 – 5,5; 2 – 6,4, 3 – 6,95, 4 – 7,2.  $E_d = 0,3 \text{ V}$ ,  $C_{ask} = 0,1 \text{ mM}$ . PANI modifikuotas elektrodas gautas:  $E = 1 \text{ V}$ , 120 s.

Šarminėje terpėje jutiklio jautrumas silpo didinant askorbato koncentraciją, tačiau ir buferiniame tirpale, kurio pH = 7,2, gauta askorbato oksidacijos srovė rodo, kad vyksta elektronų judėjimas iš AR.

Į buferinį tirpalą, kurio pH = 7,2, įlašinus 0,1 mM askorbato uždelsimas yra maždaug 10 – 14 s. Uždelimo laikas mažėja su kiekvienu askorbato įpurškimu į mėginį. Nuo kiekvieno 1,0 mM askorbato koncentracijos padidėjimo uždelimo laikas mažėjo iki 2 – 4 s. Reikia atkreipti dėmesį, kad uždelsimas nebuvo gautas jokiam kitame buferiniame tirpale įpurškiant askorbato sekančią porciją. Sigmoidinė kreivė kai pH  $\approx 7$  buvo stebima keičiant



ne tik dengimo sąlygas, bet ir potencialą, prie kurio tiriama askorbo rūgšties elektrocheminė oksidacija.

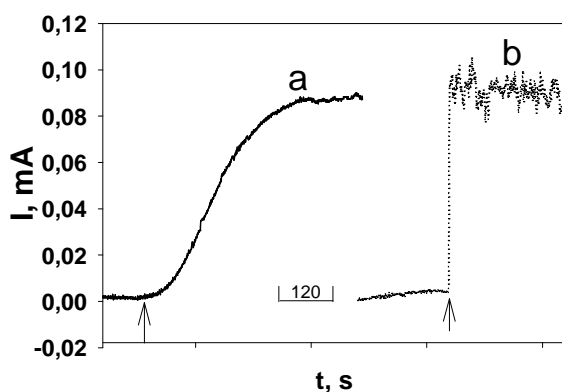
Pagal klasikinę elektrodo pernašos per redokso aktyvius tarpininkus teoriją, tai būdinga lėtai elektronų pernašai iš substrato. Ši savybė buvo matoma viso tyrimo metu, kai potencialas buvo keičiamas nuo 0,1 iki 0,3 V. Tokią priklausomybę būtų galima paaiškinti tuo, kad vyksta askorbo rūgšties oksidacija atskylant protonui. Vandeninguose tirpaluose askorbo rūgštis gali protonizuotis per dvi grįžtamas pakopas, pKa vertės atitinkamai lygios 4,17 ir 11,57 [74, 111]. Todėl monoanijoninė askorbo rūgšties forma – askorbatas (ARH<sup>-</sup>) vyrauja beveik neutraliuose tirpaluose, naudotuose šiame darbe. Kadangi askorbatas yra ploname PANI sluoksnyje, dėl to gali vykti polimero struktūros pakitimai. Polianilinas toliau protonizuojasi įgydamas elektrochemiškai aktyvią emeraldino druskos struktūrą, kuri leidžia pratęsti askorbato oksidaciją. Todėl ir buvo gauta „S“ formos sigmoidinė kreivė pH = 7,2 tirpale, būdinga autokatalitinėms askorbato elektrooksidacijos ant modifikuotų elektrodų reakcijoms.

Visi ankstesni tyrimai gali būti paaiškinami tuo, kad tokios kreivės būdingos vykstant askorbato oksidacijai anodinėje dalyje ant PANI modifikuoto elektrodo. Uždelsimo laiko pailgėjimas ar sutrumpėjimas įlašinus askorbo rūgšties gali būti aiškinamas lėčiau ar greičiau vykstančiu vandenilio (protono) koncentracijos padidėjimu. Askorbo rūgšties įlašinimas į tirpalą sukelia polimerinio sluoksnio parūgštėjimą, todėl greičiau vykta PANI protonizacija ir struktūros kitimas į aktyvią emeraldino struktūrą. Kai askorbo rūgšties koncentracija tampa pastovi ir I nusistovi, PANI yra laidžios struktūros, ir todėl įlašinus kitą askorbato porciją, uždelsimo nebematome.

Bandymai buvo kartojami kelis kartus. Gauti rezultatai skiriasi labai mažai. Šiuos skirtumus daugiau lemia pašaliniai veiksniai (pvz., elektromagnetinis maišiklis, įpurškiamas kiekis), o ne sensorius. Tai rodo jutiklio stabilumą ir tikslumą šiomis sąlygomis.

### 3. 4. 2. Askorbo rūgšties elektrocheminės oksidacijos tyrimas lyginant PANI/ Pt ir PNMA/ Pt elektrodus

Naudojant PNMA/Pt elektrodą askorbato nustatymui taip pat buvo fiksuojamas anodinės srovės padidėjimas (31 pav. b). Lyginant PANI su PNMA, sigmoidinės gulstės nebuvo gautos nei keičiant PNMA modifikavimo sąlygas, nei sąlygas prie kurių buvo tiriama askorbato elektrocheminė oksidacija. Atvirkščiai, PNMA išlieka elektrochemiškai aktyvus net ir neutraliuose ar silpnai rūgštiniuose tirpaluose. Tokiu būdu, PNMA išlieka analitiškai svarbi medžiaga, kurios elektrokatalitinės savybės turi didelę reikšmę kuriant jutiklius.



**31 pav.** 1 mM AR elektrocheminis atsakas ant: a – PANI, b – PNMA modifikuoto Pt elektrodo, buferiniame tirpale ( $pH = 7,2$ ) kai  $E_d = 0,2$  V. Elektrodas dengtas potenciostatiškai:  $E(\text{PANI}) = 1$  V ;  $E(\text{PNMA}) = 0,8$  V, 180 s.

Skirtingai nuo PANI, PNMA turi geresnį redokso aktyvumą ir laidumą pH-neutraliame tirpale. Todėl, anodinės srovės atsakas buvo gautas iškart įlašinus askorbato be jokio uždelimo (31 pav. b). Skirtumas tarp PANI ir PNMA modifikuotų elektrodų dėl reakcijos uždelimo patvirtina mūsų pasiūlytą autokatalizinę askorbato elektrooksidacijos ant modifikuotų elektrodų mechanizmą.

Dėl skirtingų PANI ir PNMA laidžių polimerų redokso savybių, tirtų pH neutraliuose tirpaluose, gautas skirtingas anodinės srovės atsakas. Iš 31 pav. matyti, kad reikia apytiksliai 1 minutės, kad būtų pasiekta ribinė anodinė srovė, tuo tarpu PNMA/Pt atsakas gaunamas po kelių sekundžių. Tai turi didelę reikšmę jutiklio kūrimui. Kaip matyti iš 31 pav. a eksperimento, duomenis gerai aprašo trijų konstantų sigmoidinė priklausomybė (3.4.2.5):

$$I = \frac{I_{\max}}{1 + \exp(-(t - t_0)/b))} \quad (3.4.2.5)$$

kur :

$I$  – anodinė srovė;

$I_{\max}$  – maksimali katalizinė srovė (anodinėje dalyje);

$t$  ir  $t_0$  – laikas atitinkamų reikšmių  $I = I_{\max}/2$ ,  $t$  kintantis dydis, t.y. kinetinės srovės atsakas;

$b$  – empirinis koeficientas, kuris charakterizuoja  $I$  statumą.

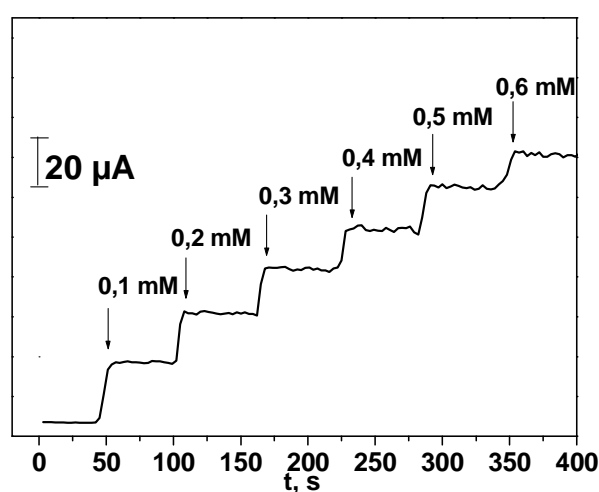
Duomenys gauti ant PANI modifikuoto elektrodo atitinka šiuo apskaičiuotus dydžius:  $I_{\max} = 87,4 \mu\text{A}$ ,  $b = 9,26 \pm 0,04$ , (koreliacijos koeficientas  $r = 0,998$ ).

Duomenys gauti ant PNMA modifikuoto elektrodo atitinka šiuos apskaičiuotus dydžius:  $I_{\max} = 88,5 \mu\text{A}$  ir  $b = 0,029 \pm 0,007$  s, kai  $r = 0,993$ .

Gautos PANI ir PNMA polimerais modifikuoto elektrodo  $I_{\max}$  vertės mažai skiriasi. Turbūt todėl, kad ant abiejų modifikuotų elektrodų askorbato oksidaciją lemia difuzija.

Svarbiausias skirtumas tarp dviejų elektrodų susijęs su empiriniu koeficientu  $b$ , kuris yra maždaug 320 kartų didesnis PANI modifikuoto Pt elektrodo negu PNMA. Vadinasi, sukurtam jutikliui PNMA/Pt atsakas į askorbatą yra daugiau kaip 300 kartų greitesnis negu PANI. Todėl PNMA modifikuotas elektrodas palyginti su PANI labiau tinkamas elektroanalitiniams tyrimams, kaip amperometrinis askorbato jutiklis dėl greitesnio atsako, susijusio su geresnėmis redokso savybėmis pH-neutraliuose tirpaluose.

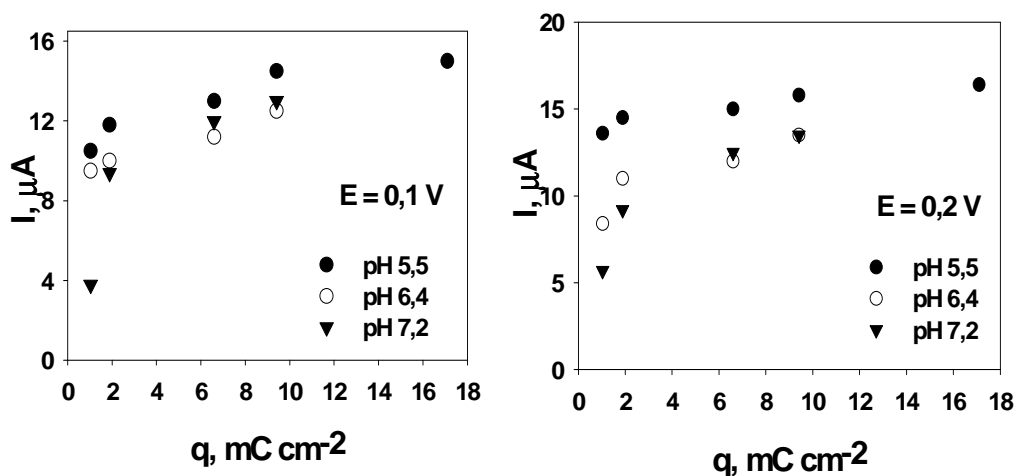
Norint panaudoti PANI ir PNMA modifikuotus Pt elektrodus kaip amperometrinį sensorių askorbato tyrimui, pirmiausia reikia gauti kalibracinius grafikus. Jų dėka būtų galima tiksliai įvertinti askorbato koncentracijas įvairiuose tirpaluose. Todėl tyrimai buvo atliekami tuose pačiuose buferiniuose tirpaluose. Į maišomą tirpalą nusistovėjus askorbo rūgšties pusiausvyrai ( $I_{rib}$ ) koncentracija didinama įpurškiant po 0,1 mM askorbato ir fiksuojamas oksidacinės srovės kitimas laike (32 pav.). Nuosekliai didinant askorbato koncentraciją stebimas srovės padidėjimas, kaip pavaizduota 32 pav.



**32 pav.** Anodinės srovės kitimas laike didinant askorbato koncentraciją po 0,1 mM buferiniame tirpale, kurio pH 7,2, kai  $E_d = 0,1$  V. Elektrodas dengtas PNMA potenciostatiškai:  $E = 0,8$  V,  $t = 30$  s.

Kiekvieno srovės atsako laikas priklausė nuo tirpalo pH ir kitų kintamųjų (polimerizacijos sąlygų, darbinio potencialo). Askorbo rūgšties oksidacija vyko prie mažų potencialų: 0,1; 0,2; 0,3 V. Didinant askorbato oksidacijos potencialą nuo 0,1 V iki 0,2 V ant PANI/Pt elektrodo jautrumas didėjo. Buvo gautos kreivės su gera koreliacija  $r = 0,999$  ( $n = 6$ ). Kai koncentracija didinama iki 0,6 mM, o darbinis potencialas 0,1, 0,2 V, gautas jautrumas nuo 124 ir 185  $\mu\text{A mM}^{-1}$ .

Amperometrinio jutiklio jautrumas priklauso nuo polimero aktyvios dangos ant elektrodo. Jautrumo padidėjimas PANI atveju buvo gautas didinant elektrodo krūvį maždaug iki  $2 \text{ mC cm}^{-2}$ , tuo tarpu didinant krūvį iki  $16 \text{ mC cm}^{-2}$  jautrumas mažai kito (33 pav.).



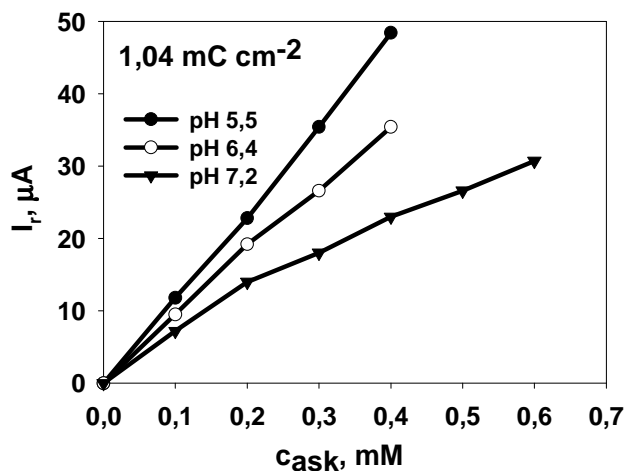
33 pav.  $0,1 \text{ mM}$  askorbato oksidacijos srovės priklausomybės nuo PANI modifikuoto elektrodo krūvio gautos skirtingos pH buferiniuose tirpaluose. Darbinis potencialas nurodytas ( kairėje -  $0,1 \text{ V}$  ir  $0,2 \text{ V}$  - dešinėje).

Nepriklausomai nuo elektrodo krūvio, jautris didesnis rūgštiniuose tirpaluose, tačiau šis skirtumas mažėja didėjant polimero sluoksnio storiui (33 pav.). Tai galėtų būti paaiškinama anksčiau minėta askorbato autokatalitine elektrooksidacija ant modifikuotų elektrodų. Protonai, gauti vykstant askorbato oksidacijai ar polimero protonizacijai, reaguoja su imino grupėmis, grandinėje susidaro teigiamas krūvis ir padidėja polimero laidumas.

Esant plonam polimero sluoksniui, protonai greičiau įsiterpia į polimerą. Tuo tarpu dėl didelio polimerinio sluoksnio, protonų patekimas į tirpalą vyksta lėčiau ir polimero protonizacija vyksta per elektrolito tirpalą. Todėl matyti, kad vietinis sluoksnio rūgštinimas yra efektyvesnis esant storesnei polimerinei dangai ir stebimas mažesnis elektrodo jautris didinant tirpalo pH.

Visi skirtingo storio polimeru modifikuoti elektrodai gali būti panaudoti askorbato nustatymui tirpaluose, kurių pH nuo 5,5 iki 7,2, o elektrodo darbinis

potencialas 0,1 – 0,3 V. 34 pav. parodyta anodinės srovės priklausomybė nuo askorbato koncentracijos, apskaičiuotos esant 1, 04 mC cm<sup>-2</sup> aktyvios polimerinės dangos.

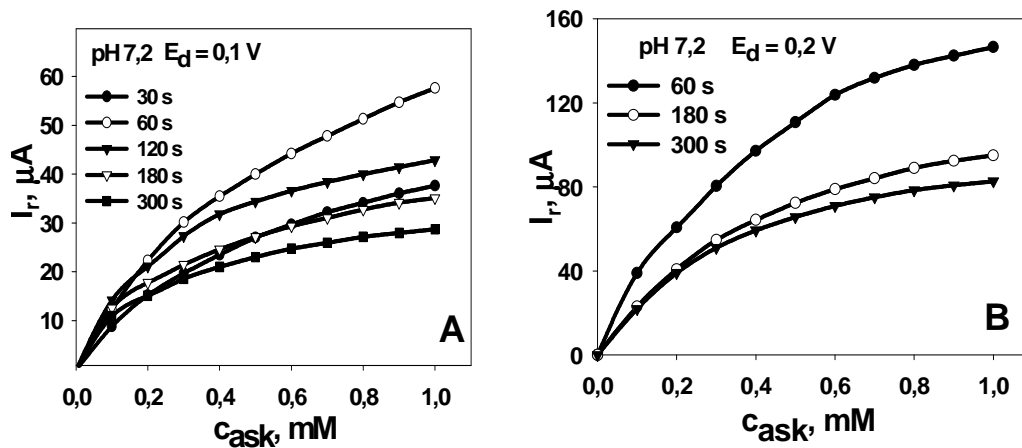


*34 pav. Ribinės srovės priklausomybė nuo askorbato koncentracijos ant polianilinu modifikuoto elektrodo ( $q = 1,04 \text{ mC cm}^{-2}$ ), apskaičiuotas esant skirtingiems tirpalo pH (reikšmės nurodytos).*

Askorbato anodinis srovės atsakas ant PANI rodo tiesinę priklausomybę. Toks gautas rezultatas tinkamas norint jį pritaikyti analičių tyrimui, ypač kai askorbato koncentracija nedidelė - 1 mM. Jautris taip pat didėja didinant darbinį potencialą nuo 0,1 iki 0,3 V. Matyti, kad PANI modifikuotas Pt elektrodas silpnai rūgščioje terpėje katalizuoja askorbo rūgšties oksidaciją. Oksidacijos metu ji netenka elektronų, kurie padidina elektros srovės stiprį. Tačiau neutralioje terpėje jutiklio jautrumas silpo su kiekvienu askorbato įpurškimu ( 34 pav.). Pt elektrodas gali būti modifikuotas PANI ir panaudotas kaip jutiklis askorbatui. Gauta tiesinė priklausomybė didinant askorbato koncentraciją iki 0,6 mM, o mažiausia tokio sensoriaus detekcijos riba – 0,05 mM. Tokį jutiklį galima panaudoti silpnai rūgštiniame ir neutraliame tirpale, esant nedideliems potencialams.

### 3. 4. 3. Askorbo rūgšties elektrocheminės oksidacijos tyrimas ant PNMA/ Pt elektrodo

Gauti ant PNMA/Pt askorbato koncentracijos kalibraciniai grafikai (35 pav.). Linijinės dalies nuožulnumas t.y. daviklio jautris, priklauso nuo tirpalo pH, aktyvios polimero dangos ir potencialo.



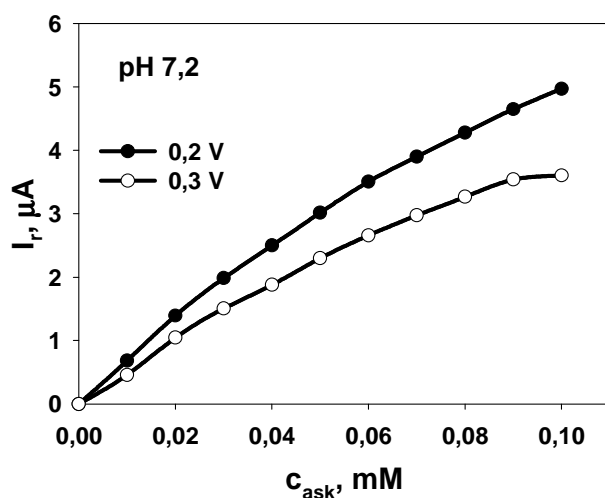
35 pav. Anodinės srovės priklausomybė nuo askorbato koncentracijos buferiniame tirpale, kurio pH 7,2, kai  $E_d$  (nurodytas). Elektrodas modifikuotas 0,1 M  $C_6H_5NHCH_3$  + 0,5 M  $H_2SO_4$  tirpale. Modifikavimo sąlygos:  $E = 0,8 V$ , keičiant polimerizacijos laiką (nurodytas).

Iš kreivių (35 pav. A) galima spręsti apie modifikuoto elektrodo jautrio priklausomybę nuo įvairių parametrų: elektrodo paruošimo sąlygų, tirpalo pH, ir darbinio potencialo. 35 pav. pateikta jautrumo priklausomybė nuo elektropolimerizacijos laiko elektrodo modifikavimo metu kai tirpalo pH =7,2. Kai polimerizacija vyko 60 s, jautris siekė savo maksimumą, o vėliau mažėjo ilgėjant elektropolimerizacijos laikui 300 s (35 pav.A). Tai siejama su didėjančiu redokso aktyvumu ir tokiu būdu su pasidengusiu ant elektrodo polimero sluoksniu storiu. Tokios pačios savybės buvo stebimos kai buvo keičiamas potencialas, prie kurio tiriama askorbato oksidacija (35 pav, A, B). Ši priklausomybė rodo, kad egzistuoja optimalus polimero sluoksniu storis.

Ilgėjant polimerizacijos laikui aktyvios dangos taip pat didėja, todėl vyksta efektyvesnę modifikuoto elektrodo elektrokatalizę.

Didinant polimerizacijos laiką ir darbinį potencialą, vyksta nesustabdomas polimero irimas [107]. Didėjantis susidarančių neveiklių medžiagų kiekis mažina elektrokatalitinį askorbato oksidacijos efektyvumą. Taip pat mažėjanti difuzija, galimai dėl didėjančio polimerinio sluoksnio storio, mažina sluoksnio elektrokatalitines savybes.

Elektrokatalitiniams tyrimams, tiek jautrumas, tiek mažesnė nustatymo riba labai svarbūs. Todėl buvo atlikti bandymai ir 36 pav. pateiktas elektrodo atsakas esant mažoms askorbato koncentracijoms.



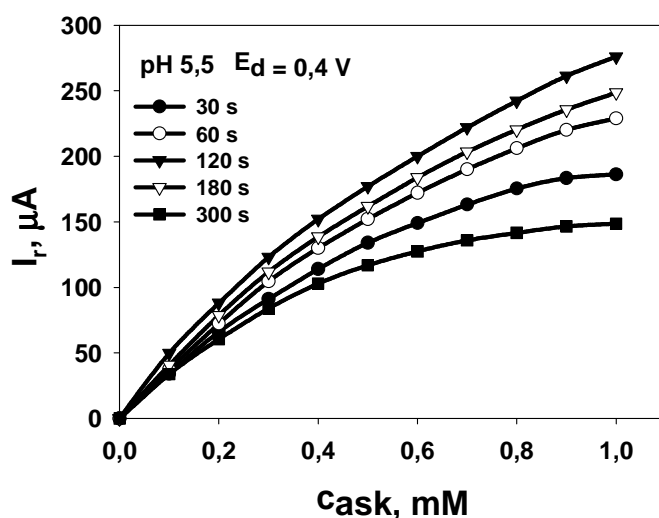
**36 pav.** Anodinės srovės priklausomybė nuo askorbato koncentracijos buferiniame tirpale, kurio pH 7,2, kai  $E_d = 0,1$  V. Elektrodas modifikuotas 0,1 M  $C_6H_5NHCH_3$  + 0,5 M  $H_2SO_4$ . Modifikavimo sąlygos:  $E = 0,8$  V,  $t = 300$  s.

Esant mažoms askorbato koncentracijoms iš šio grafiko (36 pav.) apskaičiuotas jautris askorbatui yra nuo 0,86 ir 0,66 mA  $mM^{-1} cm^{-2}$ , kai darbinis potencialas atitinkamai 0,3 V ir 0,2 V. Šiuo modifikuotu elektrodu mažiausia nustatyta askorbato koncentracija 5  $\mu M$ .

Kai tirpalo pH 5,5 (37 pav.), elektrodo jautris yra didesnis maždaug 1,5–2 karto, lyginant su tirpalu, kurio pH 7,2. Tai rodo geresnį PNMA modifikuoto elektrodo redokso aktyvumą silpnai rūgštiniame tirpale, lyginant su neutraliais

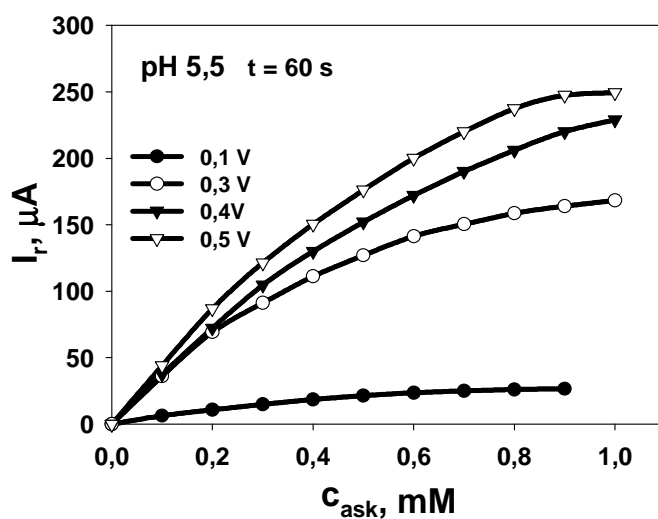


tirpalais. Taip pat 37 pav. matyti, kad galima nustatyti optimalų elektropolimerizacijos laiką, kuris įtakoja elektrodo atsaką.



**37 pav.** Anodinės srovės priklausomybė nuo askorbato koncentracijos buferiniame tirpale, kurio pH 5,5, kai  $E_d = 0,4$  V. Elektrodas modifikuotas 0,1 M  $C_6H_5NHCH_3 + 0,5$  M  $H_2SO_4$  tirpale kai  $E = 0,8$  V, keičiant polimerizacijos laiką (nurodytas).

PNMA modifikuoto elektrodo atsakas taip pat priklauso nuo darbinio taikyto potencialo. 38 pav. palygintas anodinės srovės atsakas įlašinus askorbato, kuris gautas pH 5,5 tirpale, naudojant tą patį modifikuotą elektrodą, esant skirtingoms darbinio potencialo ( $E_d$ ) vertėms.



**38 pav.** Anodinės srovės priklausomybė nuo askorbato koncentracijos buferiniame tirpale, kurio pH 5,5, kai  $E_d$  keičiamas (nurodytos). Elektrodas modifikuotas 0,5 M  $H_2SO_4$  + 0,1M  $C_6H_5NHCH_3$  tirpale, kai  $t = 60$  s.

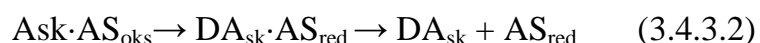
Anodinės srovės atsakas padidėja paslinkus potencialą (prie kurio vykdoma askorbato oksidacija) į teigiamų verčių pusę. Didžiausias skirtumas tarp anodinių srovių yra kai potencialo ( $E_d$ ) skaitinės vertės keičiamos nuo 0,1 iki 0,3 V. Šis padidėjimas gali būti aiškinamas tuo, kad PNMA oksiduotos formos daugėja didinant  $E_d$  nuo 0,1 iki 0,3 V. Kai tirpalo pH 5,5, PNMA vidurio potencialas 0,23 V, jis buvo nustatytas anksčiau (CV 25 pav.). Tai reiškia, kad esant  $E_d$  0,2 V, beveik pusė PNMA sluoksnio turi oksiduotą formą. Kad PNMA redokso reakcija tęstųsi, reikalingas vienas elektronas (susijęs su vienu šio polimero vienetu). Galima daryti tokią išvadą, kad kai  $E_d$  apytiksliai 0,1 V tikrai 1 % PNMA yra oksiduotos struktūros ir kai yra  $E$  artimas 0,3 V, polimeras beveik visiškai oksiduotas. Kadangi askorbato su PNMA redokso sąveikos santykis turi būti proporcingas oksiduotos polimero dangos kiekiui, tai ir efektyvesnė elektrokatalizė turi vykti prie didesnių  $E_d$  skaitinių reikšmių. Todėl didesnis elektrodo anodinės srovės atsakas į askorbatą buvo gautas prie teigiamesnių potencialo skaitinių reikšmių.

Esant didesniai potencialui nei 0,3 V taip pat buvo gautas atsakas, tačiau praktiniam naudojimui jis neturi reikšmės, nes esant didesnėms potencialo skaitinėms reikšmėms kita interferuojanti medžiaga esanti tiriamajame tirpale gali trukdyti askorbato nustatymui. Kaip jau yra daugelyje straipsnių aprašyta jei tiriamajame tirpale būtų interferuojančių medžiaga – dopaminas [101], esant darbiniam potencialui didesniai nei 0,3 V, tai jis užstotų askorbato oksidacines sroves ir tokiomis sąlygomis naudojamas jutiklis netektų prasmės. Iš 36, 37, 38 pav. matyti, kad tiesinės priklausomybės tarp askorbato koncentracijos ir elektrodo atsako nėra. Analitės masė pernešama difuzija dėl koncentracijų skirtumo įvairiose sistemos dalyse.

Taip pat nėra tiesinės priklausomybės esant sumažintai askorbato koncentracijai (38 pav.). Galimos dvi nukrypimo priežastys nuo tiesiškumo. Viena iš jų susijusi su askorbato elektrooksidacija, kuri vyksta dviem stadijomis. Pagal žemiau pateiktą schemą kompleksas sudarytas iš askorbato ( $Ask$ ) ir askorbato, oksiduoto aktyviu PNMA paviršiumi ( $AS_{oks}$ ):



Tuo pačiu metu vyksta greitas elektrono perėjimas iš  $Ask$  į  $AS_{oks}$  ir susidariusio komplekso disocijavimas:



kur:

$DA_{sk}$  – dehidroaskorbatas,

$AS_{red}$  – redukuota forma aktyviu PNMA paviršiumi.

Tarkime, kad elektronų perėjimas komplekso viduje vyksta labai greitai, analogiškai pateiktoms cheminėms reakcijoms, kurių metu greitai susidaro kompleksas (pvz., fermentų katalizinėse reakcijose) [112, 113]). Tada galima taikyti kinetinę lygtį:

$$v = \frac{k_2 [AS_{ok} ] [Ask]}{(k_{-1} + k_2)/k_1 + [Ask]} ; \quad (3.4.3.3)$$

kur  $v$  – reakcijos greitis;

$k_1$  ir  $k_{-1}$  – greičio konstantos tiesioginės ir grįžtamos (3.4.3.1) reakcijos;

$k_2$  – konstanta (3.4.3.2) reakcijos;

[Ask] – askorbato koncentracija;

[AS<sub>oks</sub>] – askorbato koncentracija oksiduotos aktyviu PNMA paviršiumi.

Perskaičiuojame į elektros srovės vienetus ir supaprastindami (3.4.3.3) iš šios literatūros [112, 113] gauname lygtį:

$$I = \frac{I_{\max} [Ask]}{[Ask]_{1/2} + [Ask]}; \quad (3.4.3.4)$$

kur :

I – srovė;

$I_{\max}$  – srovės maksimali vertė, gauta esant didelei [Ask];

[Ask]<sub>1/2</sub> – askorbato koncentracija, kurios skaitinė reikšmė atitinka pusę maksimalios srovės.

Lygtis (3.4.3.4) rodo hiperbolinę oksidacijos srovės priklausomybę nuo askorbato koncentracijos. Žinoma, kad analizėje ši lygtis yra taikoma analitės koncentracijai tiriant su ant elektrodo imobilizuotais fermentais, tačiau ji gali būti taikoma net elektrokatalitiniams jutikliams. Tai buvo pagrįsta naudojant sukamą disko elektrodą ir pateikta kinetinė schema, pagal kurią susidaro askorbato-polianilino kompleksas [92]. Rezultatai gauti pagal (3.4.3.4) lygtį  $I_{\max}$  ir [Ask]<sub>1/2</sub> pateikti 2 lentelėje.

**2 lentelė.** *Maksimalios srovės ( $I_{max}$ ) ir askorbato koncentracijos ( $c_{1/2}$ ) apskaičiuotos pagal (3.4.3.4) lygtį PNMA modifikuotam elektrodui pH 7,2 ir 5,5 tirpaluose, esant skirtingiems potencialams ( $E_d$ ).*

t / s	pH 7,2	$E_d=0,1V$	pH 7,2	$E_d=0,2V$	pH 7,2	$E_d=0,3V$	pH 5,5	$E_d=0,2V$
	$I_{max}/$	$c_{1/2}/$	$I_{max}/$	$c_{1/2}/$	$I_{max}/$	$c_{1/2}/$	$I_{max}/$	$c_{1/2}/$
	$\mu A$	mM	$\mu A$	mM	$\mu A$	mM	$\mu A$	mM
30	60	0,60			120	0,59	350	0,84
60	95	0,66	230	0,63	250	0,64	490	1,12
120	57	0,37					580	1,16
180	46	0,31	140	0,49			540	1,15
300	36	0,27	120	0,39	200	0,53	230	0,53

Iš 2 lentelės matyti, kad maksimalios srovės skaitinės reikšmės priklauso nuo visų elektrodo modifikavimo kintamųjų: tirpalo pH ir darbinio potencialo. Didinant darbinį potencialą nuo 0,1 iki 0,4 V matomas didelis skirtumas tarp  $I_{max}$  skaitinių reikšmių. Didžiausios  $I_{max}$  skaitinės reikšmės yra gautos rūgštiniuose tirpaluose. Kaip ir buvo tikėtasi, didėjant oksidacinės srovės atsakui lygiagrečiai didėja ir  $I_{max}$ . Analizuojant priklausomybes  $I_{max}$  nuo elektropolimerizacijos laiko (t) modifikuojant elektrodą buvo gauta  $I_{max}$  maksimali skaitinė reikšmė. Buferiniuose tirpaluose, kurių pH 7,2 didžiausia  $I_{max}$  skaitinė reikšmė buvo gauta kai t 60 s, tuo tarpu buferiniame tirpale, kurio pH 5,5 didžiausia skaitinė reikšmė  $I_{max}$  buvo gauta kai t 120 s. Tikėtasi, kad šiomis sąlygomis gauta optimalaus storio PNMA danga, kuriai esant vyksta elektrokatalitinė reakcija, todėl ir gaunamas didžiausias elektrodo atsakas. Storesnėse polimero dangose krūvio pernešimas ribotas, todėl taip galima būtų paaiškinti gaunamas mažesnes  $I_{max}$  skaitines reikšmes. Ši teiginį patvirtina ir lyginant gautus duomenis buferiniuose tirpaluose, kurių pH 7,2 ir 5,5. Prie pH 5,5 didžiausia  $I_{max}$  gaunama, kai elektropolimerizacija vykdoma 120 s ar ilgiau, t.y. kai PNMA dangos storesnės, nes elektrinis PNMA laidumas yra didesnis silpnai rūgštiniuose tirpaluose.

Askorbato koncentracija ( $c_{1/2}$ ) gauta esant pusei maksimalios srovės yra taip pat svarbus dydis norint pritaikyti elektrodą kaip jutiklį, kuris galėtų nustatyti askorbata. Iš (4) lygties matyti, kad linijinė priklausomybė elektrodo atsako nuo analitės koncentracijos galėjo būti gauta tikrai esant mažoms koncentracijoms, neviršijant  $c_{1/2}$ . Tarp gautų  $c_{1/2}$  skaitinių reikšmių nedidelis skirtumas, nors ir elektrodai paruošti skirtingomis sąlygomis. Taip pat šios skaitinės reikšmės nepriklauso nuo naudoto darbinio potencialo ( $E_d$ ).  $c_{1/2}$  skaitinės reikšmės keičiasi milimoliarinių koncentracijų intervale maždaug 0,3–0,7 mM pH 7,2 tirpale, tuo tarpu kai kurios didesnės skaitinės reikšmės buvo gautos pH 5,5 tirpale (2 lentelė).

Netiesinės priklausomybės priežastis tarp elektrodo srovės ir askorbato koncentracijos galėjo būti gauta atsižvelgiant į ribotą krūvio pernešimą PNMA sluoksnio viduje. Svarbiausi elektrokatalitinio proceso dydžiai yra:

- laidaus polimero sluoksnio storis;
- analitės su aktyviu polimero sluoksniu redokso reakcijos greitis;
- krūvio difuzija polimero sluoksnio viduje.

Netiesinės priklausomybės buvo gautos tais atvejais, kai buvo palyginti mažas krūvio judrumas sluoksnio viduje ir didesnė analitės koncentracija.

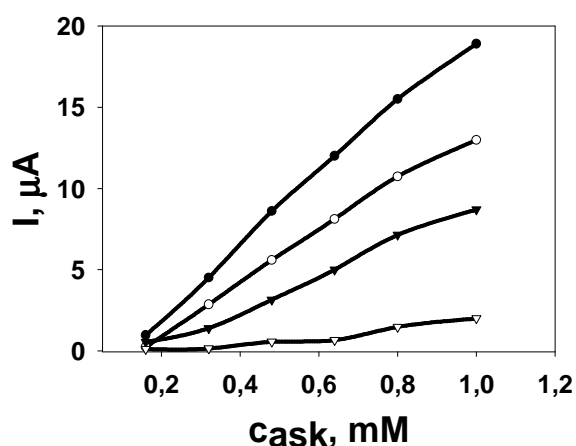
Trečia galima netiesinės priklausomybės priežastis buvo PNMA sluoksnio elektrocheminė (anodinė) degradacija, dėl per ilgai trunkančios polimerizacijos, kuri buvo pagrįsta kinetinės elektrocheminės PNMA [107] ir PANI [114] degradacijos tyrimu. Tačiau, ši priežastis gali būti atmesta atsižvelgiant į gautus duomenis. Esant mažam elektrodo potencialui ir šiame tyrime naudotame palyginti dideliame tirpalo pH, degradacijos produktų kiekis nedidelis, todėl rezultatų žymiai nepakeičia.

### 3. 5. Askorbato tyrimas ant sukamojo SA elektrodo

Buvo atlikta tyrimų [31, 115], kuriuose teigiama, kad nemodifikuoto stiklo anglies elektrodo (SA) negalime pritaikyti AR tyrimams, sukamas stiklo anglies elektrodas buvo modifikuotas PNMA. Norint sužinoti kaip kinta aktyvi danga šiomis sąlygomis, ji tiriama 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale. PNMA ant SA sukamojo elektrodo banga išryškėja esant E<sup>0</sup> 0,37 V.

PNMA modifikuotas SA sukamasis disko šiame darbe buvo taikomas askorbo rūgšties elektrocheminių vyksmų kinetikai tirti. Sukamuoju disko elektrodu galima nustatyti kokie procesai: konvekcija ar difuzija, vyksta elektrodo paviršiuje.

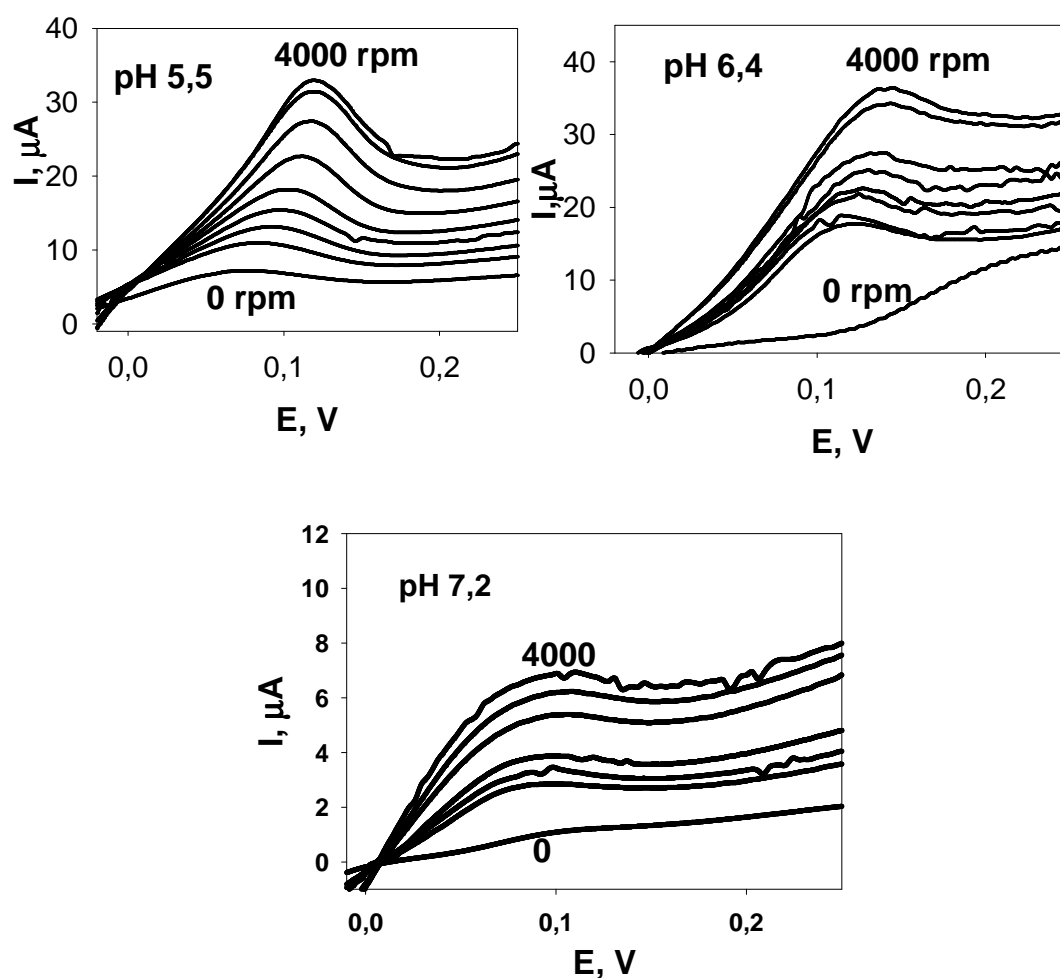
Askorbato oksidacija ant nepadengto SA elektrodo, kaip buvo manoma, vykta visiškai negrįžtamai. Norint atlikti askorbato kinetinius tyrimus ant nemodifikuoto stiklo anglies elektrodo taip pat reikalingas didelės skaitinės reikšmės potencialas. Taip pat joks atkuriamas elektrodo atsakas negaunamas dėl elektrodo paviršiaus užteršimo oksiduotu askorbato adsorbcijos produktu [115]. Rezultatų palyginimui, bei jų pasikartojamumui įvertinti, buvo atliktas tyrimas ant nemodifikuoto (39 pav.) ir ant PNMA modifikuoto stiklo anglies



39 pav. Anodinių srovių priklausomybė nuo askorbato koncentracijos, ant nemodifikuoto stiklo anglies elektrodo, kai  $E_d = 0,25$  V.

elektrodo, lašinant skirtingas askorbo rūgšties koncentracijas. Atliekant tyrimus, ( $n=4$ ) vienodomis sąlygomis (39 pav.), ant nemodifikuoto stiklo anglies elektrodo rezultatų atsikartojamumas negautas. Ant nepadengto stiklo anglies elektrodo AR oksiduojasi, kai  $E$  0,350 V pagal  $Ag/AgCl/NaCl_{(sot)}$  [116] ir  $\Delta E$  0,23 V pagal SKE [87]. Įlašinus askorbato ant modifikuoto elektrodo, gaunamas rezultatų atsikartojamą tuo atveju, kai elektrodas padengtas danga tomis pačiomis sąlygomis.

Norint iširti AR kinetiką, pirmiausiai askorbatas tiriamas naudojant hidrodinaminę votamperometriją, buferiniuose tirpaluose (pH 5,5; 6,4; 7,2) srovės kitimą laike, keičiant jo koncentraciją nuo 0,1 iki 1 mM ir elektrodo sukimosi greitį nuo 100 iki 4000 aps./min .



40 pav. PNMA modifikuoto sukamjo SA elektrodo srovės priklausomybė nuo potencialo, sklaidžiant potencialą  $0,003 V s^{-1}$  greičiu,



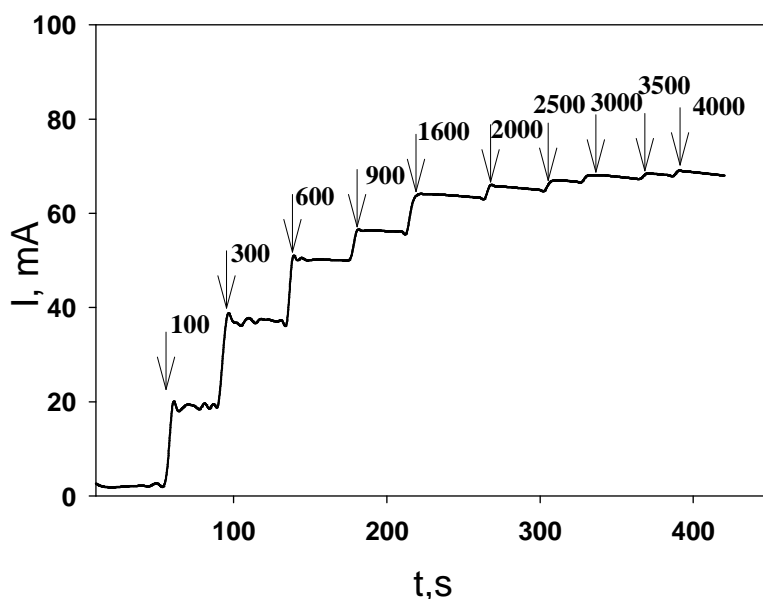
*fosfatiniame buferiniame tirpale (pH nurodytas), turinčiame 0,1 mM askorbato. Voltamperogramos gautos esant skirtingiems elektrodo sukimosi greičiams (0, 100, 300, 600, 1600, 2000, 3000, 3500, 4000 aps./min).*

Fosfatiniuose buferiniuose tirpaluose buvo gautos gulstės, būdingos naudojant sukamąjį diskinį elektrodą (40 pav.), kurios suteikia informacijos apie vykstančių procesų kinetiką. Esant AR analitei, matomas anodinės srovės padidėjimas. Toks padidėjimas (pH 5,5 tirpale) būdingas vykstant greitam oksidacijos procesui dėl esančios analitės tirpale, kuriame polimerinis sluoksnis veikia kaip redokso tarpininkas (mediatorius) [76]. Pagal klasikinę elektrokatinę teoriją srovės padidėjimas priklauso nuo cheminės reakcijos greičio arba masės pernešimo [76]. Iš šių 40 pav. gautų gulsčių matyti, kad askorbato oksidacija įvyksta prie mažų potencialo verčių, kurios taip pat atitinka laidžios PNMA formos susidarymą.

Ant PNMA modifikuoto stiklo anglies elektrodo anodinė smailė gaunama mažesnių teigiamų potencialų srityje nei ant nmodifikuoto sukamojo SA elektrodo. Ant PNMA modifikuotu sukamojo stiklo anglies elektrodo askorbato oksidacija vyksta fosfatiniuose buferiniuose tirpaluose kai pH 5,5 ir 6,4 esant 0,12 V, o kai pH 7,2 – 0,08 V, žymiai anksčiau nei ant nmodifikuoto stiklo anglies elektrodo. Kaip ir buvo nustatyta anksčiau pH 5,5 ir 6,4 buferiniuose tirpaluose gauta oksidacinė srovė yra didesnė nei pH 7,2 tirpale (40 pav.). Didėjant modifikuoto elektrodo kampiniam sukimosi greičiui anodinės smailės padėtis išlieka nepakitusi ir srovės skaitinės reikšmės didėja. Sukantis elektrodui tiriamoji medžiaga, šiuo atveju askorbatas, prie elektrodo paviršiaus patenka konvekcijos būdu. Gauta srovė yra ribojama konvekcijos. Pagal laminarinio maišymosi hidrodinamiką prie sukamojo disko paviršiaus susidaro vienodo storio ribinis sluoksnis, kuriame monotoniškai keičiasi skysčio tekėjimo greitis. Kuo arčiau disko paviršiaus, tuo mažesnis srauto greitis ir tuo didesnę reikšmę įgauna tiriamosios medžiagos ar elektrocheminės reakcijos produktų difuzija. Todėl reaguojančių medžiagų koncentracijos

pasiskirstymą prie sukamojo disko paviršiaus lemia difuzija skysčio sraute [104].

Tolesniems tyrimams askorbato anodinės srovės buvo apskaičiuotos iš gautų chronoamperometrinių kreivių (41 pav.).



**41 pav.** Askorbato oksidacijos tyrimas buferyje, kurio  $pH = 6,4$  ant PNMA modifikuoto sukamojo SA elektrodo, kai  $c_{ask} 0,5$  mM ir skirtingas elektrodo sukimosi greitis (aps./min nurodytas).  $E_d = 0,2$  V,  $t = 60$  s.

Bangos aukštis hidrodinaminėje amperometrinėje poliarogramoje atitinka ribinę difuzijos srovę  $i_d$ . Iš 41 pav. matyti, kad didinant sukamojo elektrodo sukimosi greitį, didėja srovės skaitinės reikšmės. Didinant polimerais modifikuoto SA kampinį diskinio elektrodo greitį srovės atsakas didėja, tačiau skirtumas tarp jų mažėja. Ypač tai išryškėja esant dideliame elektrodo ( $\omega$ ): nuo 2000 iki 4000 aps./min. Didelė tikimybė, kad tai nutiko dėl susidariusio skysčio turbulencinio judėjimo, esant dideliame elektrodo kampiniam sukimosi greičiui. Todėl mažiau pateko askorbato ant polimeru modifikuoto sukamo stiklo anglies elektrodo. Gautos didelės anodinės srovės gali būti dėl [76]:

- polimerinė danga yra kompaktiška arba turinti poringą struktūrą, dėl ko vyksta greitesnė analitės difuzija;
- greitas elektronų pernešimas iš askorbato į polimerinį sluoksnį.

Reakcijos greitis priklauso nuo elektronų pernešimo greičio ant elektrodo paviršiaus ir analitės, šiuo atveju askorbato, masės pernašos prie paviršiaus. Darbiniu elektrodu tekanti srovė atspindi šių procesų visumą. Jei bendrą proceso greitį riboja reaguojančios medžiagos (askorbato) difuzinio pernešimo greitis prie elektrodo, o elektrocheminė reakcija yra pakankamai greita ir elektrodo poliarizacija didelė, t. y. darbinis elektrodas dirba ribinės difuzinės srovės režime, tai matuojama srovė tam tikrame koncentracijų diapazone yra tiesiogiai proporcinga elektrochemiškai aktyvaus junginio koncentracijai [5].

Iš 42 pav. pateiktų duomenų galima teigti, kad oksidacinės srovės skaitinės reikšmės didėja ne tik didinant sukamojo PNMA/SA elektrodo  $w$ , bet ir didinant askorbato koncentraciją buferiniame tirpale. Įpurškus 0,1 mM askorbato ir didinant kampinį diskinio elektrodo greitį, oksidacinė srovė beveik nekinta, o padidinus koncentraciją iki 1 mM, srovės skaitinės reikšmės didėja. Keičiant elektrodo potencialą nuo 0,2 iki 0,3 V (pav. 42) bet kuriam duotam sukimosi greičiui yra gautas ribinės srovės padidėjimas. Levich lygtis susieja difuzijos ribinę srovę  $I$  su kampinio diskinio elektrodo sukimosi greičiu ( $w$ ), [117]:

$$I_{rib} = 0,620nFAD^{2/3}w^{1/2}v^{-1/6}C. \quad (3.5.5)$$

čia:

$A$  – diskinio elektrodo plotas ( $\text{cm}^2$ );

$D_o$  – elektroaktyviosios medžiagos difuzijos koeficientas ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ );

$w$  – sukamojo diskinio elektrodo kampinis greitis  $\text{rad s}^{-1}$ ;

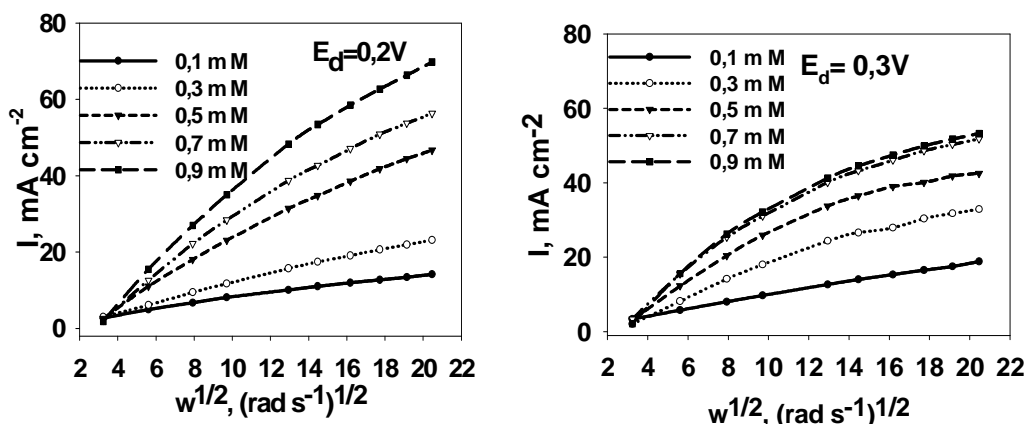
$v$  – kinematinis klampis ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ );

$C$  – askorbato koncentracija tirpale ( $\text{mol l}^{-1}$ );

$n$  – elektronų, dalyvaujančių redokso reakcijoje, skaičius;

$F$  – Faradėjaus konstanta ( $96\,500 \text{ C mol}^{-1}$ ).

Iš (3.5.5) lygties matyti, jog ribinės difuzijos srovė proporcinga tiriamosios medžiagos koncentracijai.



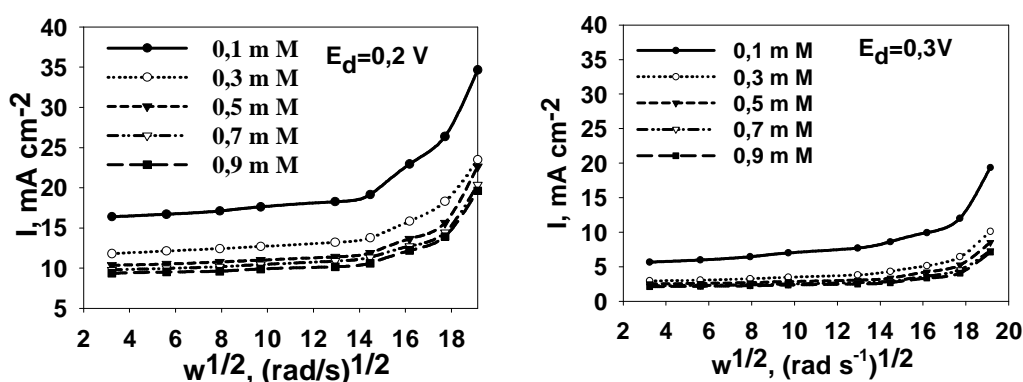
42 pav. PNMA modifikuoto sukamojo disko elektrodo anodinės srovės priklausomybė  $pH = 6,4$  buferiniame tirpale nuo elektrodo sukimosi kampinio greičio kvadratinės šaknies, esant skirtingoms askorbato koncentracijoms (nurodyta) ir naudojant skirtingus elektrodo potencialus (nurodyta). PNMA modifikavimo sąlygos:  $t = 60 s$ ;  $E = 0,8V$

Tarp ribinės srovės ( $I_{rib}$ ) ir kvadratinės šaknies iš sukamojo polimerais modifikuoto SA diskinio elektrodo kampinio sukimosi greičio gaunama tiesinė priklausomybė iki 3000 aps./min., kai  $E_d$  0,2V (pav. 42 kairė), didinant  $E_d$  iki 0,3V tirsinė priklausomybė stebima iki 2000 aps./min (pav. 42 dešinė).

Gaunama tiesinė priklausomybė tarp  $I_{rib}$  ir  $w^{1/2}$  parodo, kad procesą apsprendžia difuzinė srovė ir atitinka Levich lygtį (3.5.5). Nukrypimas nuo tiesinės priklausomybės (pav.43 A, B) prie didesnių elektrodo sukimosi greičių atsiranda dėl riboto elektronų pernašos greičio. Turime svarstyti bent tris procesus, kurie galėtų įtakoti kinetinę elektrokatalizinę askorbato oksidaciją šiame modifikuotame elektrode:

1. Elektronų pernaša tarp askorbato ir polimero;
2. Elektronų pernaša per polimero sluoksnį, kuri vyksta ribotu greičiu, dėl mažo polimero elektrinio laidumo;
3. Elektronų pernaša nuo polimero ant elektrodo.

Jei reakcijos metu daugiau nei vienas elektronas transportuojamas ant elektrodo, tai tokio proceso mechanizmas paprastai yra analizuojamas pagal šią supaprastintą hipotezę: pirmiausiai yra transportuojamas tik vienas elektronas; ši stadija yra daug lėtesnė negu kitos [118, 119]. Didelė askorbato koncentracija apsunkina jos nustatymą. Šiuo eksperimentu negalime nustatyti, kuris iš šių procesų yra atsakingas už greičio apribojimą mūsų nagrinėjamoje sistemoje. Bet kokių atveju visus paminėtus veiksnius apibūdina kinetinė srovė, kuri gali būti gauta be galo dideliame elektrodo sukimosi greityje.



**43 pav.** *PNMA modifikuoto sukamojo disko elektrodo anodinės srovės priklausomybė  $\text{pH} = 7,2$  buferiniame tirpale nuo elektrodo sukimosi kampinio greičio kvadratinės šaknies, esant skirtingoms askorbato koncentracijoms (nurodyta) ir naudojant skirtingus elektrodo potencialus (nurodyta). PNMA modifikavimo sąlygos:  $t = 60 \text{ s}$ ;  $E = 0,8 \text{ V}$ .*

Sulyginus duomenis gautus skirtinguose buferiniuose tirpaluose (42, 43 pav.) matyti, kad  $\text{pH} 6,4$  tirpale elektrokatalizinė askorbato oksidacija vyksta efektyviau. Tačiau buferiniame tirpale, kurio  $\text{pH} 7,2$ , taip pat vyko askorbato oksidacija. Todėl galima daryti išvadą, kad pagamintas polimerais modifikuotas elektrodas gali būti naudojamas askorbato oksidacijai tirti tirpaluose, kurių  $\text{pH}$  yra 7,2.

Gautus iš 42, 43 pav. duomenis aproksimuojame atvirkštinėse koordinatėse ir braižome grafikus  $1/i$  nuo  $1/w^{1/2}$  (44, 45 pav.).

Kinetinę srovę ( $i_k$ ) apskaičiuosime tirdami askorbato oksidaciją ant sukamojo diskinio polimeras/SA elektrodo, kuri išreiškiama Koutecky-Levich lygtimi:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{kin}} + \frac{1}{i_{dif}} = \frac{1}{i_{kin}} + \frac{1}{0,620nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}c}$$

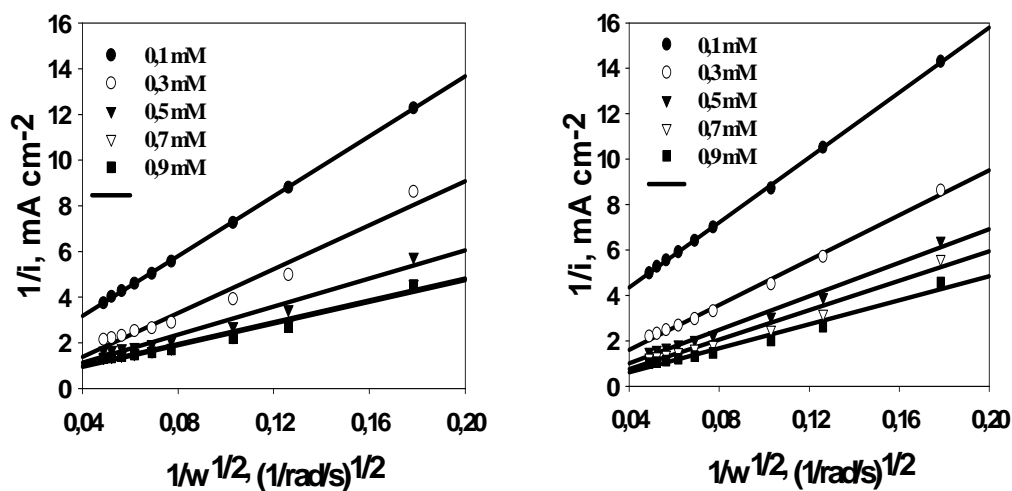
kur :

$i$  – bendra (suminė) srovė;

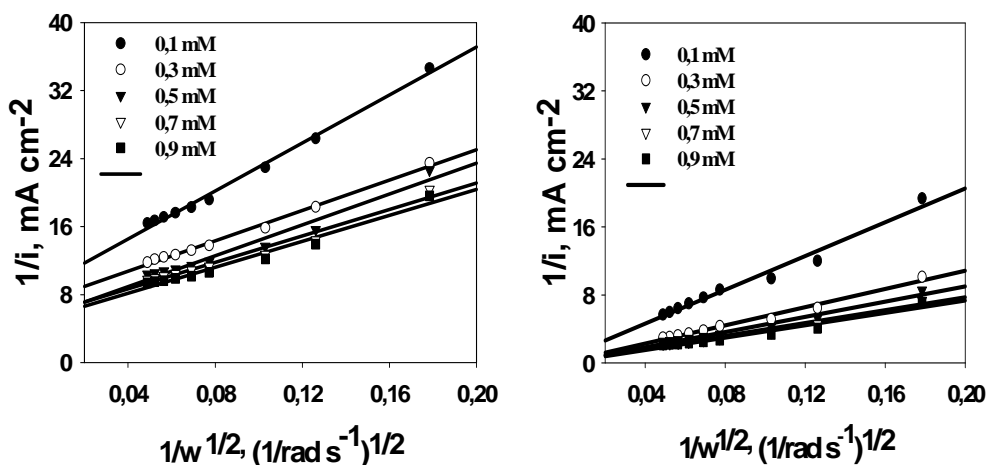
$i_{kin}$  – kinetinė srovė (nesant masės transporto);

$i_{dif}$  – ribinė difuzinė srovė kontroliuojama masės transporto.

Pagal Koutecky – Levich lygtį, bendra (suminė) srovė gali būti padalinta į du komponentus – difuzinės (apribota masės transporto) ir kinetinės (arba apribota reakcijos) srovės [117].

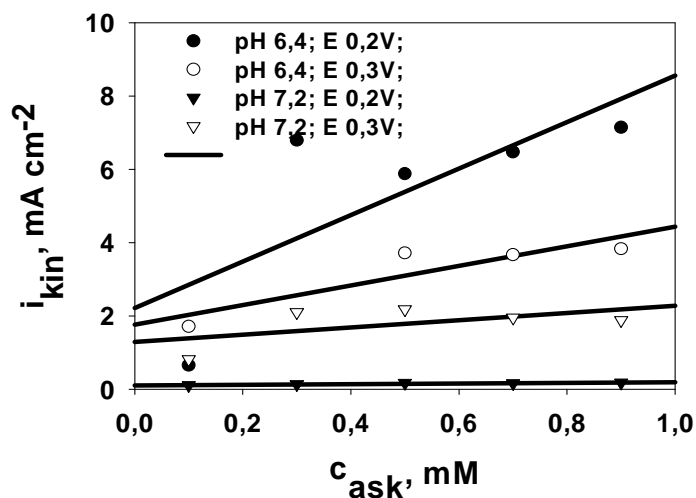


**44 pav.** Duomenys atvirkštinėse Koutecky - Levich koordinatėse. Askorbatas ( $c_{ask}$  nurodyta grafike) buferiniame tirpale, kurio pH = 6,4, esant skirtingiems elektrodo potencialams: A – 0,2 V; B – 0,3 V,  $t = 60$  s.



45 pav. Duomenys atvirkštinėse koordinatėse pagal Koutecky-Levich lygtį. Askorbatas (kurio  $c$  nurodyta grafike) buferiniame tirpale, kurio  $pH = 7,2$ , esant skirtingiems elektrodo potencialams: A - 0,2 V; B - 0,3 V, kai  $t = 60$  s.

Ekstrapoliuojant šiuos duomenis į neapibrėžtai didelį sukimosi greitį ( $1/w^{1/2} \rightarrow 0$ ) gaunama kinetinė srovė ( $i_{kin}$ ). Nustatyta šio elektrocheminio parametro priklausomybė nuo askorbato koncentracijos pateikta 46 pav. Buvo gautos tiesės (46 pav.) su gera koreliacija ( $r=0,9901$ ). Iš Koutecky–Levich lygties matyti, kad gauti taškai y-ašyje yra teigiami dydžiai. Didėjant askorbato koncentracijai y reikšmė mažėja. Gauti teigiami dydžiai reiškia, kad difuzija apsprendžia masės pernešimą. Jei būtų gauti neigiami dydžiai, reikštų, kad askorbatas adsorbuojasi elektrodo paviršiuje [102].



46 pav.  $i_{kin}$  priklausomybė nuo askorbato koncentracijos buferiniuose tirpaluose. Naudojant skirtingas pH: 6,4; 7,2, bei elektrodo potencialus: 0,2V; 0,3 V.

46 pav. pateikiamos kinetinės srovės tankio priklausomybė nuo elektrodo potencialo, abiejuose nagrinėtuose buferiniuose tirpaluose, didinat askorbato koncentraciją nuo 0,1 iki 0,9 mM. Kaip ir galima buvo tikėtis, gautos tiesinės priklausomybės. Šių priklausomybių nuožulnumas priklauso nuo tirpalo pH.

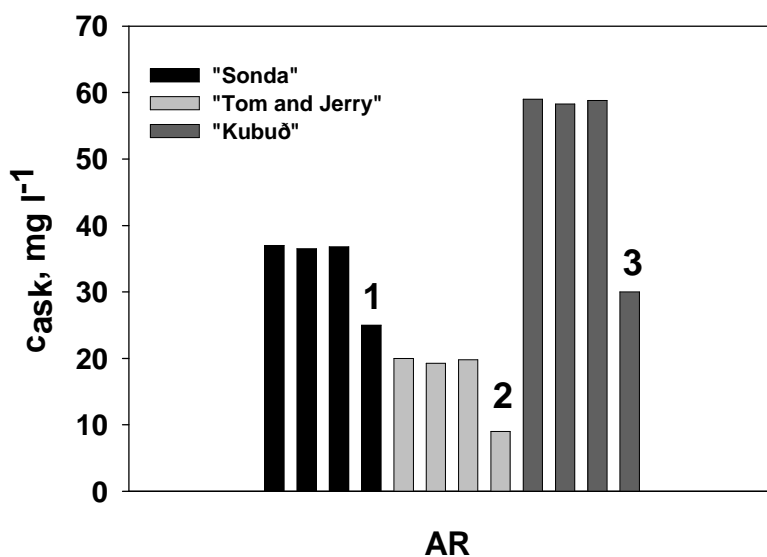
Taip pat iš kreivių nuolinkio galima spręsti, kad elektrokatalitinė askorbato oksidacija yra efektyvesnė šiek tiek rūgštiniuose nei pH-neutraliuose tirpaluose. PANI modifikuoto elektrodo jautrumas askorbatui priklauso nuo elektrodo potencialo.

### 3. 6. Polimerais modifikuotų elektrodų panaudojimas sulčių tyrimui.

Norėjome išbandyti ar mūsų sukurtas AR jutiklio prototipas veikia sulyse. Žinant, kokį elektros srovės padidėjimą sukelia konkreti askorbo rūgšties dozė, galima nustatyti jos kiekius įvairiuose mišiniuose. Oksidacijos



metu askorbo rūgštis netenka elektronų, kurie padidina oksidacinės srovės stiprį. Kuo daugiau askorbo rūgšties oksiduojasi, tuo šis padidėjimas ryškesnis. Tyrimams naudojome: „Sonda“, „Tom and Jerry“, „Kubuš“ ir „Elmenholster“ sultys. Iš gautų duomenų matyti, kad sulčių oksidacinės srovės rūgštiniuose buferiniuose tirpaluose yra didesnės, kaip buvo tikėtasi iš anksčiau atliktų eksperimentų bei skaičiavimų.



**47 pav.** Askorboto kiekis nustatytas PANI/Pt elektrodo sulčių pavyzdžiuose (nurodyta) 7,2 buferiniame tirpale, kai  $E = 0,2 \text{ V}$  (1, 2, 3 stulpeliai - AR kiekis nurodytas ant pakuotės).

Iš 48 pav. matyti, kad esant 0,2 V elektrodo potencialui visais atvejais AR kiekis viršija maždaug 40 % realaus AR kiekio. Toks gautas atsakas gali būti dėl kelių priežasčių: sultyse yra interferuojančių medžiagų arba dėl sugriežtintų reikalavimų į sultys dedama daugiau askorbo rūgšties.

## 4. IŠVADOS

1. Polimerų morfologijos tyrimas įrodė, kad Pt elektrodą dengiant potenciostatiškai, paviršius yra pilnai padengtas ir potencialas įtakoja polimerų struktūrą. PANI danga gumbuota, sudaryta iš mažų rutulinių struktūrų ir PNMA morfologija panaši į kempinę, nors PNMA esant toms pačioms sąlygoms, pasidengia plonesniu sluoksniu, danga atrodo puresnė, dėl skilimo produktų įsiterpusių į plėvelės vidų.

2. Nustatyta, kad poli(*N*-metilanilinas) yra redokso aktyvus silpnai rūgštiniuose ar neutraliuose tirpaluose lyginant su polianilinu, nes šarminėje terpėje anilino oksidacija vyksta lėtai.

3. Askorbo rūgšties elektrooksidacija ant PANI elektrodo neutraliame tirpale yra autokatalitinio pobūdžio: jos metu atsipalaidavę protonai padidina PANI elektrinį laidumą, ko pasėkoje pagreitėja elektrooksidacijos procesas. Pasiūlytas elektrokatalizės mechanizmas, paaiškina kaip vyksta askorbo rūgšties oksidacija ant PANI modifikuoto elektrodo beveik neutraliuose tirpaluose, kuriame nevyksta PANI protonizacija ir yra nelaidus.

4. Poli (*N*-metilanilinu) modifikuotas elektrodas rodo 320 greitesnį į askorbato atsaką, lyginant su polianilinu modifikuotu elektrodu. Toks atsakas buvo gautas dėl PNMA redokso savybių silpnai rūgštiniuose ar neutraliuose tirpaluose.

5. Modifikuoti PANI ir PNMA elektrodai gali būti panaudojami askorbato tyrimams pH-neutraliuose tirpaluose. PANI modifikuoto Pt elektrodo mažiausia detekcijos riba – 0,05 mM. Tokį jutiklį galima panaudoti pH 5,5 – 7,2 tirpaluose, esant 0,1- 0,3V potencialams.

6. Naudojant PNMA modifikuotą sukamą stiklo anglies elektrodą askorbato oksidaciją įvyko žymiai anksčiau nei ant nmodifikuoto elektrodo. Esant elektrodo potencialui nuo 0,2 iki 0,3 V, elektrodo sukimosi greičiui nuo

100 iki 4000 aps./min ir milimoliarinei askorbato koncentracijai, katalizinė srovė atitinka Koutecky–Levich lygties sąlygas.

7. Pt ir stiklo anglies elektrodai modifikuoti PANI ir PNMA gali būti panaudoti askorbato kiekio nustatymui vaisių sultyse.

**Moksliniai straipsniai žurnaluose, įrašytuose į Mokslinės  
informacijos instituto (ISI) sąrašą:**

1. K. Brazdžiuvienė, I. Jurevičiūtė, A. Malinauskas. Amperometric ascorbate sensor based on conducting polymer: Poly(*N*-methylaniline) versus polyaniline. *Electrochimica Acta*, 2007, vol. 53, p. 785-791. (*pacituotas*– 12)
2. I. Jurevičiūtė, K. Brazdžiuvienė, L. Bernotaitė, B. Šalkus, A. Malinauskas. Polyaniline-modified electrode as an amperometric ascorbate sensor. *Sensors and Actuators B*, 2005, vol.107, p.716-721. (*pacituotas*- 17)

**Moksliniai straipsniai iš konferencijų medžiagos, įrašyti į ISI  
sąrašą (Proceedings)**

1. L. Baršytė, I. Jurevičiūtė, K. Brazdžiuvienė, A. Malinauskas. The electrochemical formation of PANI and PNMEA films at steel electrodes in oxalic acid solutions. *Baltic Polymer Symposium 2007. Programme and Book of Abstracts*. 2007, Druskininkai, Lithuania, p. 49.

**Konferencijų medžiaga:**

1. I. Jurevičiūtė, K. Brazdžiuvienė, L. Bernotaitė, B. Šalkus, A. Malinauskas, S. Bruckenstein. The Investigation of the Electrochemical oxidation of Ascorbic Acid on Polyaniline modified Pt electrodes. *IV Baltic Electrochemistry Conference Greifswald, Germany, 2005*, p. .
2. I. Jurevičiūtė, S. Bruckenstein, K. Brazdžiuvienė, A. Malinauskas. The comparison of redox processes on Pt modified by electropolymerization in aniline and diethylaniline solutions. *Theodor Gortthuss Electrochemistry Conference, Vilnius, 2005*, p. 52.
3. I. Jurevičiūtė, S. Bruckenstein, K. Brazdžiuvienė, A. Malinauskas. The oxidation of ascorbic acid at poly(vinylferrocene) modified Pt electrode.

*International Workshop on electrochemistry of Electroactive Materials (WEEM-2006)*, Russia, 2006, p..

4. I. Jurevičiūtė, S. Bruckenstein, K. Brazdžiuvienė, A. Malinauskas. Factors Effecting the Electrochemical Response of Ascorbic Acid at Polymer Modified Electrodes S2•P-44. *57th Annual meeting of the International Society of Electrochemistry*, 2006, Edinburgh, UK, p..

5. K. Brazdžiuvienė, I. Jurevičiūtė, A. Malinauskas. Electrochemical Oxidation of Ascorbic Acid at PANI and PMeA Modified Pt electrodes. *The 9-th International Conference-School*. Palanga, 2007, p. 40.

6. K. Brazdžiuvienė, N. Dzingelevičius, I. Jurevičiūtė, A. Malinauskas. The Oxidation of Ascorbic Acid at Polimer modified Rotating Disk Electrode. *Lietuvos 8-oji Chemikų konferencija. "Chemija 2007". Pranešimų tezės*. Vilnius, 2007, p. 49.

7. K. Brazdžiuvienė, I. Jurevičiūtė, A. Malinauskas, A. Selskis. PANI and PMEA morphology on Pt electrode. *9-OJI Lietuvos Chemikų konferencija. "Chemija 2009". Pranešimų tezės*. Vilnius, 2009, p. 59.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. R. Sivakumar, R. Saraswathi, Redox properties of poly(*N*-methylaniline), *Synthetic Metals*, 2003, vol. 138, iss. 3, p. 381-390.
2. A. MacDiarmid, Synthetic metals: a novel role for organic polymers, *Synthetic Metals*, 2001, vol. 125, iss. 1, p. 11-22.
3. M. Gerard, A. Chaubey, B. D. Malhotra,- Application of conducting polymers to biosensors, *Biosensors and Bioelectronics*, 2002, vol. 17, iss. 5, p. 345-359.
4. Algirdas Žemaitaitis.-Polimerų fizika ir chemija. Vadovėlis aukštųjų mokyklų studentams, Kaunas, 2001, p. 567-612.
5. A. Ramanavičius. Elektrai laidūs polimerai elektrocheminiuose biologiniuose jutikliuose. VU leidykla, 2005, p. 77.
6. N. K. Guimard, N. Gomez, C. E. Schmidt, Conducting polymers in biomedical engineering, *Progress in Polymer Science*, 2007, vol. 32, iss. 8-9, p. 876-921.
7. J. Kulys, A. Drungiliene, Electrocatalytic oxidation of ascorbic acid at chemically modified electrodes, *Electroanalysis*, 1991, vol.3, p. 209-214.
8. P. Sbaite, D. H. Vilca, C. Barbero, M. C. Miras, A. J. Motheo, Effect of electrolyte on the chemical polymerization of aniline, *European Polymer Journal*, 2004, vol. 40, iss. 7, p. 1445-1450.
9. R. Mažeikienė, A. Malinauskas, Electrochemical stability of polyaniline, *European Polymer Journal*, 2002, vol. 38, iss. 10, p. 1947-1952.
10. H. N. Dinh, V. I. Biss,- Effect of Substrate on Polyaniline Film Properties A Cyclic Voltammetry and Impedance Study, *J. Electrochemical Society*, 2000, vol. 147, iss.10, p. 3775-3784.
11. B. Jugovič, M. Gvozdenovič, J. Stevanovič, T. Trišovič, B. Grgur, Characterization of electrochemically synthesized PANI on graphite electrode for potential use in electrochemical power sources, *Materials Chemistry and Physics*, 2009, vol. 114, iss. 2-3, p. 939-942.

- 
12. F. Masdarolomoor, P. C. Innis, G. G. Wallace, Electrochemical synthesis and characterisation of polyaniline/poly(2-methoxyaniline-5-sulfonic acid) composites, *Electrochimica Acta*, 2008, vol. 53, iss. 12, p. 4146-4155.
  13. E. Munoz, M. A. Heras, A. Colina, V. Ruiz, J. L. Palacios, Electropolymerization of aniline on polyaniline-modified electrodes under hydrodynamic conditions, *Electrochimica Acta*, 2007, vol. 52, iss. 14, p. 4778-4783.
  14. C. Dalmolin, S. C. Canobre, S. R. Biaggio, Romeu C. R. Filho, N. Bocchi, Electropolymerization of polyaniline on high surface area carbon substrates, *J. Electroanalytical Chemistry*, 2005, vol. 578, iss. 1, p. 9-15.
  15. T. Ahuja, I. A. Mir, D. Kumar, Rajesh, Biomolecular immobilization on conducting polymers for biosensing applications, *Biomaterials*, 2007, vol. 28, iss. 5, p. 791-805.
  16. Тимонов Ф. А., Васильева С. В. Электронная проводимость полимерных соединений, *Химия*, 2000, Т.6-III, с. 33-39.
  17. C. Slim, N. Ktari, D. Sakara, F. Kanoufi, C. Combellas, Polyaniline films based ultramicroelectrodes sensitive to pH, *J. Electroanalytical Chemistry*, 2008, vol. 612, iss. 1, p. 53-62.
  18. B. Pfeiffer, A. Thyssen, J. W. Schultze, Proton migration and water diffusion in polyaniline, *J. Electroanalytical Chemistry*, 1989, vol. 260, iss. 2, p. 393-403.
  19. A. Jannakoudakis, P. Jannakoudakis, N. Pagalos, E. Theodoridou, Electro-oxidation of aniline and electrochemical behaviour of the produced polyaniline film on carbon-fibre electrodes in aqueous methanolic solutions, *Electrochimica Acta*, 1993, vol. 38, iss. 11, p. 1559-1566.
  20. G. Spinks, A. Dominis, G. Wallace, E. Dennis, Electroactive conducting polymers for corrosion control part 2. Ferrous metals, *J. Solid State Electrochemistry*, 2002, vol.6, iss. 2, p. 85-100.

- 
- 21 A. Calderone, R. Lazzaroni, J. Brédas, A theoretical investigation of the aluminum / polyaniline interface, *Synthetic Metals*, 1993, vol. 57, iss. 2-3, p. 4620-4625.
22. S. Dhawan, M. Ram, B. Malhotra, S. Chandra, Novel electrochromism phenomenon observed in polyaniline films, *Synthetic Metals*, 1995, vol. 75, iss. 2, p. 119-122.
23. G. Mengoli, M. T. Munari, C. Folonari, Anodic formation of polynitroanilide films onto copper, *J. Electroanalytical Chemistry*, 1981, vol. 124, iss. 1-2, p. 237-246.
24. R. Prakash, Electrochemistry of polyaniline: Study of the pH effect and electrochromism, *Applied Polymer Science*, 2002, vol. 83, iss. 2, p. 378-385.
25. Y. Nicolau, A. Ermolieff, XPS characterization of polyaniline filled n<sup>+</sup>-type porous silicon, *Synthetic Metals*, 1995, vol. 71, iss. 1-3, p. 2073-2074.
26. M. Blomquist, T. Lindfors, A. Ivaska, Characterization of poly(*N*-alkylanilines) by Raman spectroscopy, *J. Synthetic Metals*, 2007, vol. 157, p. 974-983.
27. A. Malinauskas, Chemical deposition of conducting polymers, *Polymer*, 2001, vol. 42, iss. 9, p. 3957 - 3972.
28. G. Inzelt, M. Pineri, J. W. Schultze, M. A. Vorotyntsev, Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects, *Electrochimica Acta*, 2000, vol. 45, iss.15-16, p. 2403-2421.
29. Q. Tang, J. Wu, X. Sun, Q. Li, J. Lin, Layer-by-layer self-assembly of conducting multilayer film from poly(sodium styrenesulfonate) and polyaniline, *J. Colloid and Interface Science*, 2009, vol.337, iss.1, p.155-161.
30. J. Yano, K. Sanada, R. Patil, Y. Ooyama, K. Komaguchi, Y. Harima, Poly(*N*-methylaniline) microsphere formation and control of the average diameter by simple chemical polymerization, *Materials Chemistry and Physics*, 2007, vol. 106, iss. 2-3, p. 279-285.
31. M. Blomquist, T. Lindfors, L. Vähäsalo, A. Pivrikas, A. Ivaska, Electropolymerization and characterization of poly(*N*-methylaniline) and



---

poly(*N*-butylaniline) in mixtures of aqueous and organic solvents, *Synthetic Metals*, 2006, vol. 156, iss. 7-8, p. 549-557.

32. H. Zhang, J. Wang, Z. Wang, F. Zhang, S. Wang, Electrodeposition of polyaniline nanostructures: A lamellar structure, *Synthetic Metals*, 2009, vol.159, p. 277–281.

33. A. Malinauskas, R. Garjonytė, R. Mažeikienė, I. Jurevičiūtė, Electrochemical response of ascorbic acid at conducting and electrogenerated polymer modified electrodes for electroanalytical applications: a review, *Talanta*, 2004, vol. 64, 121-129.

34. A. Malinauskas, Electrocatalysis at conducting polymers, *Synthetic Metals*, 1999, vol. 107, p.75 – 83.

35. N. Gospodinova, L. Terlemezyan, Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline, *Progress in Polymer Science*, 1998, vol. 23, iss. 8, p. 1443-1484.

36. V. Gulbinas, Laidieji polimerai, *Mokslas ir gyvenimas*. 2004, 3, p. 8-10.

37. X. Yu, Y. Li, K. Zadeh, Synthesis and electrochemical properties of template-based polyaniline nanowires and template-free nanofibril arrays: Two potential nanostructures for gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, vol. 136, iss. 1, p. 1-7.

38. J. Stejskal, A. Riede, D. Hlavata, J. Prokeš, M. Helmstedt, P. Holler, The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline, *Synthetic Metals*, 1998, vol. 96, iss. 1, p. 55-61.

39. R. Mažeikienė, A. Malinauskas, Deposition of polyaniline on glass and platinum by autocatalytic oxidation of aniline with dichromate, *Synthetic Metals*, 2000, vol. 108, iss. 1, p. 9-14.

40. X. H. Qi, Y. Zhuang, Y. Yuan, W. Gu, Decomposition of aniline in supercritical water, *J. Hazardous Materials*, 2002, vol. 90, iss. 1, p. 51-62.

41. A. Benyoucef, F. Huerta, M. I. Ferrahi, E. Morallon, Voltammetric and in situ FT-IRS study of the electropolymerization of *o*-aminobenzoic acid at gold

---

and graphite carbon electrodes: Influence of pH on the electrochemical behaviour of polymer films, *J. Electroanalytical Chemistry*, 2008, vol. 624, iss.1-2, p. 245-250.

42. T. Abdiryim, Z. X. Gang, R. Jamal, Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids, *Materials Chemistry and Physics*, 2005, vol. 90, iss. 2-3, p. 367-372.

43. H. Deng, G. J. Van Berkel, Electrochemical Polymerization of Aniline Investigated Using On-Line Electrochemistry/Electrospray Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 1999, vol. 71, iss. 19, p. 4284-4293.

44. K. G. Neoh, E. T. Kang, K. L. Tan, Evolution of polyaniline structure during synthesis, *Polymer*, 1993, vol. 34, iss. 18, p. 3921-3928.

45. Y. Cao, P. Smith, A. J. Heeger, Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers, *Synthetic Metals*, 1992, vol. 48, p. 91-97.

46. E. J. Oh, Y. Min, J. M. Wiesinger, S. Manohar, E. Scherr, P. Prest, A. MacDiarmid, A. Epstein, Polyaniline – dependency of selected properties on molecular-weight, *Synthetic Metals*, 1993, vol. 55, iss. 2-3, p. 977-82.

47. M. C. Bernard, S. C. Torresi, A. H. L. Goff, In situ Raman study of sulfonate-doped polyaniline, *Electrochimica Acta*, 1999, vol. 44, iss. 12, p. 1989-1997.

48. J. C. Chiang, A. G. MacDiarmid, Polyaniline: Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime, *Synthetic Metals*, 1986, vol. 13, iss. 1-3, p.193-205.

49. A. A. Pud, Stability and degradation of conducting polymers in electrochemical systems, *Synthetic Metals*, 1994, vol. 66, iss. 1, p. 1-18.

50. G. Erdogdu, A. E. Karagzöler, Investigation and comparison of the electrochemical behavior of some organic and biological molecules at various conducting polymer electrodes, *Talanta*, 1997, vol. 44, p. 2011-2018.

- 
51. E. Salamifar, M. A. Mehrgardi, M. F. Mousavi, Ion transport and degradation studies of a polyaniline-modified electrode using SECM, *Electrochimica Acta*, 2009, vol. 54, iss. 20, p. 4638-4646.
52. J. L. Palacios, E. Munoz, M. A. Heras, A. Colina, V. Ruiz, Study of polyaniline films degradation by thin-layer bidimensional spectroelectrochemistry, *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 52, iss. 1, p. 234-239.
53. C. Deslouis, B. Tribollet, Recent developments in the electrohydrodynamic (EHD) impedance technique, *J. Electroanalytical Chemistry*, 2004, vol. 572, iss. 2, p. 389-398.
54. N. Comisso, S. Daolio, G. Mengoli, R. Salmaso, S. Zecchin, G. Zotti, Chemical and electrochemical synthesis and characterization of polydiphenylamine and poly-*N*-methylaniline, *J. Electroanalytical Chemistry*, 1988, vol. 255, iss. 1-2, p. 97-110.
55. T. Lindfors, A. Ivaska, Potentiometric and UV – vis characterisation of *N* – substituted polyanilines, *J. Electroanalytical Chemistry*, 2002, vol. 535, p. 65–74.
56. D. Wei, T. Lindfors, C. Kvarnström, L. Kronberg, R. Sjöholm, A. Ivaska, Electrosynthesis and characterisation of poly(*N*-methylaniline) in organic solvents, *J. Electroanalytical Chemistry*, 2005, vol. 575, iss. 1, p. 19–26.
57. D. Wei, C. Kvarnström, T. Lindfors, L. Kronberg, R. Sjöholm, A. Ivaska,- Electropolymerization mechanism of *N*-methylaniline, *Synthetic Metals*, 2006, vol.156, iss. 7–8, p. 541–548.
58. J. H. Huh, E. J. Oh, J. H. Cho, Corrosion characteristics of electrochemically prepared phosphate doped polyaniline films in acidic chloride environments, *Synthetic Metals*, 2005, vol. 153, iss. 1–3, p. 13–16.
59. A. Yagan, N. Ö. Pekmez, A. Yıldız,- Effect of electrolyte and monomer concentration on anticorrosive properties of poly(*N*-methylaniline) and poly(*N*-ethylaniline) coated mild steel, *Synthetic Metals*, 2006, vol. 156, iss. 9–10, p. 664-670.

- 
60. Q. Hao, M. Rahm, D. Weiss, V. M. Mirsky, Morphology of Electropolymerized Poly(*N*-Methylaniline) Films, *Microchimica Acta*, 2003, vol. 143, p. 147–153.
61. S. Tawde, D. Mukesh, J. V. Yakhmi, Redox behaviour of polyaniline as influenced by aromatic sulphonate anions: cyclic voltammetry and molecular modelling, *Synthetic Metals*, 2001, vol. 125, iss. 3, p. 401-413.
62. T. Lindfors, H. Sandberg, A. Ivaska, The influence of lipophilic additives on the emeraldine base–emeraldine salt transition of polyaniline, *Synthetic Metals*, 2004, vol. 142, iss. 1-3, p. 231-242.
63. T. Lindfors, L. Harju, Determination of the protonation constants of electrochemically polymerized poly(aniline) and poly(*o*-methylaniline) films, *Synthetic Metals*, 2008, vol. 158, iss. 6, p. 233-241.
64. R. Sivakumar, R. Saraswathi, Characterization of poly(*N*-methylaniline) as a cathode active material in aqueous rechargeable batteries, *J. Power Sources*, 2002, vol. 104, p. 226 – 233.
65. R. Sivakkumar, R. Saraswathi, Performance evaluation of poly(*N*-methylaniline) and polyisothianaphthene in charge-storage devices, *J. Power Sources*, 2004, vol. 137, iss. 2, p. 322-328.
66. A. Wu, E. C. Venancio, A. G. MacDiarmid, Polyaniline and polypyrrole oxygen reversible electrodes, *Synthetic Metals*, 2007, vol. 157, iss. 6-7, p. 303-310.
67. A. Yagan, N. Ö. Pekmez, A. Yıldız, Poly(*N*-methylaniline) coatings on stainless steel by electropolymerization, *Corrosion Science*, 2007, vol. 49, iss. 7, p. 2905-2919.
68. A. Yagan, N. Ö. Pekmez, A. Yıldız, Electropolymerization of poly(*N*-methylaniline) on mild steel: Synthesis, characterization and corrosion protection, *J. Electroanalytical Chemistry*, 2005, vol. 578, iss. 2, p 231–238.
69. A. Yagan, N. Ö. Pekmez, A. Yıldız, Electrochemical synthesis of poly(*N*-methylaniline) on an iron electrode and its corrosion performance, *Electrochimica Acta*, 2008, vol. 53, iss. 16, p. 5242-5251.

- 
70. F. R. R. Teles, L. P. Fonseca, Applications of polymers for biomolecule immobilization in electrochemical biosensors, *Materials Science and Engineering: C*, 2008, vol. 28, iss. 8, p. 1530-1543.
71. B. D. Malhotra, A. Chaubey, S. P. Singh, Prospects of conducting polymers in biosensors, *Analytica Chimica Acta*, 2006, vol. 578, iss. 1, p. 59-74.
72. P. Manisankar, PL. A. Sundari, R. Sasikumar, S. P. Palaniappan, Electroanalysis of some common pesticides using conducting polymer/multiwalled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode, *Talanta*, 2008, vol. 76, iss. 5, p. 1022-1028.
73. A. N. Ivanov, L. V. Lukachova, G. A. Evtugyn, E. E. Karyakina, S. G. Kiseleva, H. C. Budnikov, A. V. Orlov, G. P. Karpacheva, A. A. Karyakin, Polyaniline-modified cholinesterase sensor for pesticide determination, *Bioelectrochemistry*, 2002, vol. 55, iss. 1-2, p. 75-77.
74. A. Praškevičius, L. Ivanovienė, N. Stasiūlienė, J. Burneckienė, H. Radovičius, *Biochemija. Kaunas*, 2006, p. 6639.
75. I. Vitėnienė, *Biologinė chemija. Vilnius* (1999) p. 63-65.
76. S. Lupu, A. Mucci, L. Pigani, R. Seeber, C. Zanardi, Polythiophene Derivative Conducting Polymer Modified Electrodes and Microelectrodes for Determination of Ascorbic Acid. Effect of Possible Interferents, *Electroanalysis*, 2002, vol. 14, iss. 7-8, p. 519-524.
77. C. C. Wang, S. M. Wu, Simultaneous determination of l-ascorbic acid, ascorbic acid-2-phosphate magnesium salt, and ascorbic acid-6-palmitate in commercial cosmetics by micellar electrokinetic capillary electrophoresis, *Analytica Chimica Acta*, 2006, vol. 576, p. 124 -129.
78. S. P. Arya, M. Mahajan, P. Jain, Non-spectrophotometric methods for the determination of Vitamin C, *Analytica Chimica Acta*, 2000, vol. 417, p.1-14.
79. N. E. R. Guzmán, J. A. G. Infante, R. F. G. Laredo, R. R. Camacho, M. R. Gómez, T. G. Gasca, M. E. R. Muñoz, S. H. G. Maldonado, L. M. Torres, B. García, Antioxidant activity and genotoxic effect on HeLa cells of phenolic

---

compounds from infusions of *Quercus resinosa* leaves, *Food Chemistry*, 2009, vol. 115, iss. 4, 15, p. 1320-1325.

80. M. Yoshikawa, N. Suzuki, A. Chen, A. Zinchenko, S. Murata, T. Kanbe, T. Nakai, H. Oana, K. Yoshikawa, Ascorbic acid induces a marked conformational change in long duplex DNA, *European J. of Biochemistry*, 2003, vol. 270, p. 3101-3106.

81. S. Palma, R. H. Manzo, D. Allemandi, L. Fratoni, P. Lo Nostro, Solubilization of hydrophobic drugs in octanoyl-6-0-ascorbic acid micellar dispersions, *J. Pharmaceutical Sciences*, 2002, vol. 91, p.1810-1816.

82. G. R. Buettner, B. A. Jurkiewicz, Catalytic metals, ascorbate and free radicals: combinations to avoid. *Radiation Research*, 145, 1996, 532-541

83. J. K. Kwakye, The use of stabilizers in the UV assay of ascorbic acid, *Talanta*, 2000, vol. 51, iss. 1, p. 197-200

84. S. P. Arya, M. Mahajan, P. Jain, Non-spectrophotometric methods for the determination of Vitamin C, *Analytica Chimica Acta*, 2000, vol. 417, p. 1-14

85. A. Lewenstam, J. Bobacka, A. Ivaska, Mechanism of ionic and redox sensitivity of p-type conducting polymers: Part 1. Theory, *J. Electroanalytical Chemistry*, 1994, vol. 368, iss. 1-2, p. 23-31.

86. Z. Q. Gao, M. X. Zi, B. S. Chen, Permeability controllable overoxidised polypyrrole film modified glassy carbon electrodes, *Analytica Chimica Acta*, 1994, vol. 286, iss. 2, p. 213-218.

87. L. Zhang, J. Lian, Electrochemical synthesis of copolymer of aniline and o-aminophenol and its use to the electrocatalytic oxidation of ascorbic acid, *J. Electroanalytical Chemistry*, 2007, vol. 611, p. 51-59.

88. C. Acerete, L. Garrigos, J. Guilleme, E. Diez, A. Aldaz, Application of <sup>13</sup>C *nmr* spectroscopy to the elucidation of the electrochemical oxidation mechanism of the L-ascorbic and D-arboascorbic acids, *Electrochimica Acta*, 1981, vol. 26, iss. 8, p. 1041-1045.

89. L. Lin, J. Chen, H. Yao, Y. Chen, Y. Zheng, X. Lin, Simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid at poly (Evans Blue)

---

modified glassy carbon electrode, *J. Bioelectrochemistry*, 2008, vol. 73, iss. 1, p. 11-17.

90. T. R. L. C. Paixão, M. Bertotti, FIA determination of ascorbic acid at low potential using a ruthenium oxide hexacyanoferrate modified carbon electrode, *J. Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2008, vol. 46, iss. 3, p. 528-533.

91. P. J O'Connell, C. Gormally, M. Pravda, G. G. Guilbault, Development of an amperometric L-ascorbic acid (Vitamin C) sensor based on electropolymerised aniline for pharmaceutical and food analysis, *Analytica Chimica Acta*, 2001, vol. 431, iss. 2, p. 239-247.

92. P. N. Bartlett, E. N. K. Wallace, The oxidation of ascorbate at poly(aniline)-poly(vinylsulfonate) composite-coated electrodes, *J. Phys. Chem. Ch. Phys.* 2001, vol. 3, p. 1491-1496.

93. S. Mu, J. Kan, The electrocatalytic oxidation of ascorbic acid on polyaniline film synthesized in the presence ferrocenesulfonic acid, *Synthetic Metals*, 2002, vol. 132, iss. 1, p. 29 - 33.

94. N. Hamdi, J. Wang, H. G. Monbauquette, Polymer film as permselective coatings for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- sensing electrodes, *J. Electroanalytical Chemistry*, 2005, vol. 581, p. 258-264.

95. R. P. Kalakodimi, M. Nookala, Electro-oxidation of ascorbic acid on a polyaniline-deposited nickel electrode: surface modification of a non-platinum metal for an electrooxidative analysis, *J. Anal. Chem.* 2002, vol. 74, p. 5531-5537.

96. I. G. Casella, M. R. Guascito, Electrocatalysis of ascorbic acid on the glassy carbon electrode chemically modified with polyaniline films, *J. Electroanalysis*, 1997, vol. 9, p. 1381-1386.

97. J. J. Sun, D. M. Zhou, H. Q. Fang, H. Y. Chen, The electrochemical copolymerization of 3,4-dihydroxybenzoic acid and aniline at microdisk gold electrode and its amperometric determination for ascorbic acid, *Talanta*, 1998, vol. 45, iss. 5, p. 851-856.

- 
98. D. M. Zhou, J. J. Xu, H.Y. Chen, H. Q. Fang, Ascorbate sensor based on 'self-doped' polyaniline, *Electroanalysis*, 1997, vol. 9, iss. 15, p. 1185-1188.
99. J. J. Xu, D. M. Zhou, H. Y. Chen, Amperometric determination of ascorbic acid at a novel 'self-doped' polyaniline modified microelectrode, *Fres. J. Anal. Chem.* 1998 vol. 362, p.324-328.
100. P. Kannan, S. Abraham John, Determination of nanomolar uric and ascorbic acids using enlarged gold nanoparticles modified electrode, *Analytical Biochemistry*, 2009, vol. 386, iss. 1, p. 65-72.
101. J. Y. Heras, A. F. Giacobone, F. Battaglini, Ascorbate amperometric determination using conducting copolymers from aniline and *N*-(3-propane sulfonic acid)aniline, *Talanta*, 2007, vol. 71, iss. 4, p. 1684-1689.
102. Lj. Duič, S. Grigič, The effect of polyaniline morphology on hydroquinone /quinone redox reaction, *Electrochimica Acta*, 2001, vol. 46, iss. 18, p. 2795-2803.
103. E. Büttner, R. Holze, Hydroquinone oxidation electrocatalysis at polyaniline films, *J. Electroanalytical Chemistry*, 2001, vol. 508, iss. 1-2, p. 150-155.
104. D. Mickevičius, Cheminės analizės metodai 2, 1999, p. 352.
105. W. C. Chen, T. C. Wen, A. Gopalan, The inductive behavior derived from hydrolysis of polyaniline, *Electrochimica Acta*, 2002, vol. 47, iss. 26, p. 4195-4206.
106. S. K. Mondal, K. R. Prasad, N. Munichandraiah, Analysis of electrochemical impedance of polyaniline films prepared by galvanostatic, potentiostatic and potentiodynamic methods, *Synthetic Metals*, 2005, vol. 148, iss. 3, p. 275-286
107. R. Mažeikienė, G. Niaura, A. Malinauskas, Electrochemical and in situ Raman spectroscopic study on the stability of poly(*N*-methylaniline), *J. Solid State Electrochemistry*, 2007, vol. 11, iss. 7, p. 923-928.



- 
108. A. Malinauskas, J. Malinauskienė, Revising the kinetics of aniline electropolymerization under controlled potential conditions, *Chemija* 16 (1) (2005) p.1-7.
109. G. T. Andrade, M. J. Aguirre, S. R. Biaggio, Influence of the first potential scan on the morphology and electrical properties of potentiodynamically grown polyaniline films, *Electrochimica Acta*, 1998, vol. 44, iss. 4, p.633-64.2
110. H. Li, J. Wang, Q. Chu, Z. Wang, F. Zhang, S. Wang, Theoretical and experimental specific capacitance of polyaniline in sulfuric acid, *J. Power Sources*, 2009, vol. 190, p. 578–586.
111. J. A. Dean (Ed.), *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th ed., McGraw-Hill, New York, 1999.
112. D. L. Nelson, M. M. Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry*, fourth ed., W.H. Freeman & Co., New York, 2004.
113. J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, N. D. Clarke, *Biochemistry*, in: fifth ed., W.H. Freeman & Co., New York, 2002.
114. R. Mažeikienė, A. Malinauskas, Kinetic study of the electrochemical degradation of polyaniline, *Synthetic Metals*, 2001, vol. 123, iss. 2, p. 349-354.
115. W. Yan, X. Feng, X. Chen, X. Li, J. J. Zhu, A selective dopamine biosensor based on AgCl@polyaniline core-shell nanocomposites, *Bioelectrochemistry*, 2008, vol. 72, iss. 1, p. 21-27
116. P. R. Roy, T. Okajima, T. Ohsaka, Simultaneous electroanalysis of dopamine and ascorbic acid using poly (*N,N*-dimethylaniline)-modified electrodes, *Bioelectrochemistry*, 2003, vol. 59, iss. 1-2, p. 11-19.
117. A. J. Bard, and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*. John Willey & Sons, New York. 1980, p. 230–231.
118. I. Rubinstein, *Physical Electrochemistry* (Ed. I. Rubinstein), Chapt. 1, Marcel Dekker Inc., New York–Basel–Hong Kong, 1995.

---

119. E. J. Calvo, *Comprehensive Chemical Kinetics* (Eds. C. H. Bamford and R. G. Compton), vol. 26, *Electrode Kinetics. Principles and Methodology*, Chapt. 1, Elsevier, Amsterdam–Oxford–New York–Tokyo (1986).