



**VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS
CHEMIJOS INSTITUTAS
FIZIKINĖS CHEMIJOS KATEDRA**

Daniel Garifulin
Chemija
Magistro baigiamasis darbas

Molekulių įspaudų technologijos taikymas melamino jutikliuose

Darbo vadovė
Doc. dr. Ieva Plikusienė

Konsultantė
Dr. Vilma Ratautaitė

Vilnius 2024

TURINYS

SANTRUMPŲ LENTELĖ	4
ĮVADAS	5
1. LITERATŪROS APŽVALGA	6
1.1. Molekulių įspaudų polimerai	6
1.1.1. MIP palyginimas su kitomis analitinėmis sistemomis	6
1.1.2. MIP kūrimo tipai ir ypatumai	6
1.1.3. Šablono pašalinimo procesas MIP formavimui	7
1.1.4. Melamino MIP jutikliai	8
1.2. Polipirolas, jo savybės ir pritaikymo jutikliuose aspektai	8
1.2.1. Polipirola oksidacija	8
1.2.2. Polipirola elektrinių savybių gerinimas	9
1.3. Nanomedžiagos	10
1.3.1. Nanomedžiagos MIP jutikliuose	11
1.3.2. Aukso nanostruktūros, jų sintezė ir įvedimo į sistema būdai	13
2. DARBO METODIKA	15
2.1. Priemonės ir medžiagos	15
2.2. Elektrodo paruošimas	15
2.3. Sintezės sąlygos	16
2.3.1. Polimerizacinių tirpalų paruošimas	16
2.3.2. Aukso nanodalelių įvedimo į sistemą būdai	16
2.4. Kiti tyrimo etapai	16
2.4.1. Šablono molekulių ekstrahavimas	16
2.4.2. Elektrodo analizės tyrimai	16
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	18
3.1. Sintezės sąlygų optimizavimas ir nespacificinių sąveikų mažinimas	19
3.2. ICA sintezės metodo parametrų modifikavimas	22
3.2.1. Viršutinio potencialo keitimo poveikis jutimo efektyvumui, kai apatinis potencialas yra pastovus (0 V)	23
3.2.2. Viršutinio potencialo keitimo poveikis jutimo efektyvumui esant -0,1 V apatiniame potencialui	25
3.2.3. Optimizuotu ICA sąlygų bei polimero sluoksnio mažinimo priemonių pritaikymas	27
3.3. Polipirola peroksidavimas	29
3.3.1. Polipirola sluoksnių sintezė ir peroksidavimo taikymas	29
3.3.2. Peroksidavimo įtaka elektrodo stabilumui	31

3.4. Aukso nanostruktūrų įvedimas	34
3.4.1. Au ND įvedimas į sistemą polimerizacijos metu	35
3.4.2. Au ND nusodinimas drop-cast metodu	36
3.4.3. Au ND elektrocheminis nusodinimas	39
IŠVADOS	44
SANTRAUKA	45
SUMMARY	46
LITERATŪROS SĄRAŠAS	47
PADĖKA	53
PRIEDAI	54

SANTRUMPŲ LENTELĖ

BRB – Britton-Robinson buferis;

CV – ciklinė voltamperometrija;

DPV – diferencinė impulsinė voltamperometrija;

ELISA – fermentinis imunosorbacinis tyrimas;

ICA – impulsinė chronoamperometrija;

ITO – indžio-alavo oksidas;

MIP – molekuliniais molekulių įspaudais modifikuoti polimerai;

ND – nanodalelės;

NIP – nemodifikuotas molekuliniais įspaudais polimeras;

NS – nanostruktūros;

PBS – natrio fosfatinis buferis;

PEDOT:PSS – poli(3,4-etilendioksitiofeno) polistireno sulfonatas;

PPy – polipirolas;

SDS – natrio dodecilsulfatas.

ĮVADAS

Molekulių įspaudais modifikuoti polimerai (MIP) yra tokie polimerai, kuriuos taikant siekiama gauti didesnę atrankumą tam tikros medžiagos atžvilgiu nei taikant kitus panašius, tačiau nemodifikuotus polimerus. MIP pritakymo galimybės apima atrankias ir jautrias analizes, leidžiančias aptikti konkrečias medžiagas, pašalinti teršalus ir/ar nustatyti biomedžiagų kiekį. MIP yra naudojami kaip atrankinės medžiagos ekstrakcijai arba kaip jutikliai, MIP gali tapti patraukliu įrankių medicinos, aplinkos apsaugos, maisto pramonės ir kitose srityse. Per pastaruosius metus yra publikuojama nemažai mokslinių tyrimų, kuriuose yra demonstruojami sukurti labai atrankūs, jautrūs, chemiškai stabilūs ir komerciškai perspektyvūs jutikliai naudojant šiuos sintetinius receptorius [1]. Sprendimą šiame darbe pasirinkti melaminą kaip šabloninę molekulę MIP formavimui lėmė tragiški incidentai Kinijoje. Nesažiningi maisto gamintojai naudojo melaminą, kad padidinti Kjeldalio ir Diurna metodais nustatomą baltymų kiekį. Dėl šių įvykių nukentėjo tūkstančiai vaikų ir naminių gyvūnų. Siekiant padidinti maisto saugą ir užkirsti kelią tokiems incidentams, šiame darbe buvo ištirti skirtingi MIP jutiklio kūrimo aspektai. Šio darbo **tikslas** – pagerinti melamino jutiklio stabilumą ir jautrumą optimizuojant MIP sintezės sąlygas ir įvedant aukso nanostruktūras. Teorinėje šio darbo dalyje gilinamasi į molekulių įspaudu suformavimo, polimero stabilizavimo procesus ir įvairių sąlygų poveikį jiems. Joje taip pat aprašomi MIP parentų jutiklių gamybos metodai ir įvairios modifikacijos jutiklių kokybei pagerinti, pateikiami kitų tyrimų pavyzdžiai ir atkreipiamas dėmesys į problemas, kurios gali kilti tobulinant MIP paruošimo metodiką. Darbo teorinės dalies nagrinėjimas ir jos susiejimas su praktine dalimi padės įgyvendinti darbo tikslą, kuriam pasiekti buvo išskelti šie **uždaviniai**:

1. Optimizuoti MIP sintezės sąlygas;
 - a. Ištirti elektrocheminio sintezės metodo parametrų įtaką jutiklio elektrocheminėms savybėms.
 - b. Pritaikyti elektrodų stabilizavimo priemonių MIP analizės gerinimui.
 - c. Sumažinti analizės metu nespecifinių sąveikų, tokių kaip polipirolo oksidacija, sukeltą laidumo sumažėjimą atliekant peroksidavimą.
2. Padidinti jutiklio jautrumą tiriant įvairius aukso nanostruktūrų įvedimo į sistemą būdus.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Molekulių įspaudų polimerai

Molekulių įspaudais modifikuoti polimerai yra formuojami siekiant sukurti tam tikras ertmes, kurios pasižymi savitu ir būdingu giminingumu konkrečiai šablono molekulei. Kadangi MIP pasižymi unikaliu giminingumu pradinei molekulei, jie gali būti labai naudingi daugybėje sričių – nuo cheminio atskyrimo iki katalizės ir kt. MIP pritaikomi jutiklių technologijų srityje išskirtiniai dėl jiems būdingo specifiškumo ir atrankumo analitėms. Jų molekulinio atpažinimo funkcija yra ypač naudinga įvairiose kituose srityse, įskaitant aplinkos stebėjimą, biomedicininę diagnostiką ir maisto saugą.

1.1.1. MIP palyginimas su kitomis analitinėmis sistemomis

Imunoanalizės tyrimai yra labai svarbi priemonė, naudojama įvairiose analizės srityse, įskaitant klinikinius tyrimus, maisto saugą, aplinkos stebėseną ir kt. Šie tyrimai remiasi tradicine antikūno ir antigeno reakcija. Iš šių metodų fermentinis imunosorbcinis tyrimas (ELISA) yra laikomas pažangiausiu standartu ir plačiai taikomas klinikiniams tyrimams. Šis metodas turi reikšmingų privalumų, iš kurių svarbiausi yra jautrumas ir atrankumas tikslinei analitei, patogumas naudojant didelius mėginius ir galimybė aptikti medžiagas iš įvairių rūšių matricų, nereikalaujant išankstinio apdoravimo. ELISA yra naudojami antikūnai, tačiau jų gamyba yra brangi ir reikalauja laboratorinių gyvūnų naudojimo. Be to, kaip ir kiti baltymai, antikūnai yra jautrūs aplinkos sąlygoms [2].

MIP yra dažnai palyginami su natūraliomis biologinėmis antikūnų ir antigenų sistemomis. Juose naudojamas "rakto ir spynos" mechanizmas, leidžiantis atrankiai surišti molekulę prie sumodeliuotos MIP paruošimo metu polimero ertmės. MIP pasižymi panašiu specifiškumu ir atrankumu kaip ir biologiniai analogai, tačiau turi ir papildomų privalumų, pavyzdžiui, išskirtinį patvarumą įvairiomis aplinkos sąlygomis ir prieinamumą. Skirtingai nuo natūralių receptorių, MIP nereikalauja ypatingų saugojimo sąlygų ir gali veikti platesniame temperatūrų diapazone. Dėl šios priežasties MIP yra patraukli alternatyva natūraliems receptoriams [3]. Taip pat yra aprašomi tokie tyrimai, kuriuose MIP yra pritaikomi ELISA metodui. Minimu atveju, glikoproteinų aptikimui ir kiekybiniam įvertinimui buvo sukurta 96 duobučių mikroplokštelė ELISA modifikuota su MIP. Mikroplokštelės paviršius buvo funkcionalizuotas boro rūgštimi, kad būtų galima imobilizuoti glikoproteiną pasinaudojant jo giminingumu boronatai. Toliau, buvo nusodintas hidrofiliškas anilino sluoksnis, sudarantis analitės molekulinę formą papildančias trimates ertmes. Sukurta sistema buvo pritaikyta α -fetoproteino analizei (baltymas, susidarantis embriono vystymosi metu). Gauta α -Fetoproteino koncentracija žmogaus serume buvo $12 \pm 2,0 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$. Gautas rezultatas gerai koreliavo su radioimunofermentiniu tyrimu ($10 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$), todėl MIP panaudojimas yra perspektyvus klinikinei diagnostikai [4].

1.1.2. MIP kūrimo tipai ir ypatumai

MIP formavimą sudaro 2 pagrindiniai procesai: polimerizacija esant šablonui (analizuojamai molekulei) ir šios molekulės pašalinimas. Priklausomai nuo pageidaujamo galutinio produkto funkcionalumo polimerizacija gali būti atliekama keliais metodais. Pirmiausia – tai cheminė polimerizacija [5].

Kitas polimerinės matricos formavimo būdas - elektrocheminė polimerizacija [6]. Skirtingai nuo cheminės polimerizacijos, elektrocheminės polimerizacijos metodu nereikalingas iniciatorius ir polimerizacijos mišinyje yra tik monomeras ir šablono molekulės. Šiuo metodu yra geriau kontroliuojama polimerizacijos pradžia ir pabaiga, atitinkamai gaunamo polimero struktūra ir kiekis (sluoksnių storis) [7]. Kuriant jutiklį, jo pagrindo, t.y. darbinio elektrodo pasirinkimas yra labai įvairus, tačiau skiriasi savo kaina, laidumu, stabilumu, atsparumu cheminėms medžiagoms ir kitais parametrais. Dažniausiai naudojami elektrodai yra šie: anglis (grafitas, stiklo anglis, anglies pasta), auksas, platina ir sidabras [8]. Taip pat populiarūs šilkografijos būdu atspausdinti elektrodai, tai prieinami komerciškai lustai, žymimi SPE (sutr. nuo angl. screen-printed electrode) [9]. Elektrocheminės polimerizacijos metodas, priešingai nei cheminė polimerizacija, laikomas pigesniu, labiau kontroliuojamu ir greitesniu metodu, palengvinančiu jutiklių miniatiūrizaciją [10].

Polimerizacija gali būti atliekama su vienu ar keliais monomerais vienu metu (kopolimerizacija). Didžiausias skirtumas kuriant MIP atsiranda dėl ryšių, sukuriama tarp monomerų ir šablono molekulės: tai svarbu atliekant šablono molekulės pašalinimo ir vėlesnio jos prijungimo procesus. Tarp monomerų ir šablono molekulių gali būti suformuojami nekovalentiniai ir kovalentiniai ryšių tipai. Kai tarp funkcinių monomerų ir šablono molekulių susidaro kovalentiniai ryšiai, tokie kompleksai polimerizacijos metu laikomi stabiliais ir lemia homogeniškesnes jungimosi vietas. Tai reiškia, kad išspaudimo etapą galima sėkmingai atlikti griežtesnėmis sąlygomis, lyginant su sinteze, kurioje yra susidaromi nekovalentiniai ryšiai [11]. Kovalentiniai ryšiai susidaro tiek MIP sintezės metu, tiek inkubuojant analitines molekules, sąveikaujančias su MIP ertmėmis po ekstrakcijos proceso. Sintezė, dėl kurios atsiranda kovalentinių ryšių, turi esminį pranašumą: galima numatyti ryšių skilimo metodus. Priklausomai nuo susidariusių ryšių tipo yra parenkami atitinkami tirpikliai. Tačiau šabloninių molekulių pašalinimas gali būti sudėtingesnis, nes reikia išvengti reakcijų su polimeriniu karkasu. Nepaisant iššūkių, kovalentinis metodas turi tokių privalumų kaip stipresnės sąveikos ir nuspėjamumas [12]. Kita vertus, nekovalentinis metodas, kuris remiasi silpnomis sąveikomis, pavyzdžiui, Van der Valso jėgomis, vandeniliniu ryšiu bei dipolio-dipolio sąveikomis, yra plačiau naudojamas metodas dėl savo paprastumo ir universalumo [13]. Nekovalentiniu metodu sukurtų MIP ekstrahavimo procesas, priklausomai nuo šablono, gali būti paprastesnis. Tačiau šablono molekulės ir MIP ertmės giminingumas yra visada mažesnis nei kovalentinio ryšio atveju, o tai turi neigiamos įtakos gauto MIP kokybei [14].

1.1.3. Šablono pašalinimo procesas MIP formavimui

Po polimerizacijos, kitas žingsnis yra šablono molekulių pašalinimas. Būtent šio šablono molekulių pašalinimo metu yra suformuojamos MIP funkcinės ertmės. Tam tikrai sistemai tinkamiausias šablono pašalinimo metodas priklauso nuo šablono ir polimero ryšių tipo. Ekstrahavimas pasinaudojant Soxhlet aparatu yra standartinis metodas, dažniausiai taikomas cheminės polimerizacijos metodu gautiems MIP. Šios ekstrakcijos trūkumai yra ilgas proceso laikas (apie parą), nesuderinamumas su biologiniais šablonais ir galimi polimero destruktiniai procesai dėl aukštos temperatūros [15]. Taip pat šablono ekstrahavimas iš polimero matricos gali būti vykdomas pasinaudojant ultragarsu. Tačiau šis metodas yra destruktivus ir netinka daugumai polimerų dėl kavitacijos poveikio. Tam tikrais atvejais, kai ultragarsas yra taikytinas, pabrėžiami šio metodo efektyvumas ir greitas šablonų išskyrimas [16].

Dažniausiai naudojamas šablono molekulių pašalinimo iš MIP metodas, yra kai visas elektrodas su MIP yra pamerkiamas į tirpiklį. Tirpiklis pasirenkamas atsižvelgiant į šablono tirpumą tam tikrame

tirpiklyje. Tokiu atveju, trukmė ir veiksmingumas priklauso nuo pačios MIP sistemos, o ją galima pagreitinti keliant temperatūrą ar maišant [17].

1.1.4. Melamino MIP jutikliai

Buvo sukurtas jautrus ir atrankus elektrocheminis jutiklis melamino kiekiui matuoti naudojant MIP technologiją. Pirolo cheminė polimerizacija dalyvaujant melamino molekulėms buvo atlikta atskirai nuo elektrodo. Sintzei buvo naudojamos magnetinės nanodalelės ir FeCl_3 kaip polimerizacijos iniciatorius. Po 12 valandų paruoštas MIP buvo surinktas magnetu. Melamino ekstrahavimas iš polimero matricos buvo vykdomas acto rūgšties ir metanolio tirpale (2:8 V:V). Tada gautas MIP disperguotas etanolyje ir nusodintas ant platinos elektrodo. Analizė buvo atliekama ciklinės voltamperometrijos metodu (sutr. CV). Gautas jutiklis pasižymėjo žema aptikimo riba (0,028 μM) ir linijiškumu koncentracijų intervale nuo 0,5 iki 10 μM [18].

Kitame straipsnyje aprašomas melamino elektrocheminis MIP jutiklis, pagrįstas kompozitinio polimero sluoksniu, gautu kopolimerizuojant aniliną ir akrilo rūgštį. MIP sluoksnis ant elektrodo elektronusodintas taikant CV metodą ant stiklo anglies elektrodo, parametrai: potencialas keičiamas nuo -0,2 iki +1,0 V, skleidimo greitis 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 10 ciklų. Vandenilinių ryšių sąveika tarp šablono (melamino) ir funkcinių monomerų buvo tiriama infraraudonosios spinduliuotės Furje transformacijos (sutr. FTIR) metodu. Analizė atlikta taikant DPV (sutr. nuo angl. Differential Pulse Voltammetry – diferencinė impulsinė voltamperometrija) metodu. Gautos kalibracinės kreivės tiesiškumas buvo stebimas melamino koncentracijų diapazone nuo 0,1 iki 180 nM. Sprendžiant iš kalibracinės tiesės nuolydžio (2,443, priklausomybė nuo neigiamo melamino koncentracijos logaritmo), koreliacijos koeficiento ($R^2 = 0,9998$) ir aptikimo ribos ($1,72\cdot 10^{-11}$ M), gautas jutiklis yra perspektyvus ateityje vykdant melamino stebėseną maisto pramonėje realiu laiku [19].

1.2. Polipirolas, jo savybės ir pritaikymo jutikliuose aspektai

Pirolas yra heterociklinis junginys ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$). Kambario temperatūroje tai yra bespalvis aliejaus pavidalo skystis. Polipirolas (sutr. PPy) – konjuguotas elektrai laidus polimeras. Tai amorfinė, juodos spalvos kieta medžiaga, pasižyminti geru elektrolaidumu, apdorojamumu ir cheminiu stabilumu [20]. PPy yra plačiai naudojamas gaminant įvairius elektrocheminius jutiklius. Jutikliai su PPy pasižymi puikiais atrankumo, sąlyginai gero stabilumo, atkuriamumo ir atsparumo drėgmei parametrais [21].

Polipirolu pagrindu buvo sukurtas elektrocheminis MIP jutiklis, skirtas analizuoti *K. pneumonia* bakterijų kiekius. MIP buvo gautas atliekant pirolu polimerizaciją, dalyvaujant analitei *K. pneumonia*, ir pašalinant bakterijas ultragarsu. Elektrodai buvo gaminami elektroforetiškai nusodinant MIP ant hidrolizuoto ITO (padengto indžio alavo oksidu) stiklo elektrodo. Aptikimas buvo atliekamas DPV metodu. Sukurtas jutiklis pasižymėjo geru jautrumu ir maža aptikimo riba ($1,352 \text{ ksv}\cdot\text{mL}^{-1}$, ksv - koloniją sudarantys vienetai), linijiškumas buvo stebimas diapazone nuo 1 iki $10^5 \text{ ksv}\cdot\text{mL}^{-1}$ [22].

1.2.1. Polipirolu oksidacija

Polipirolu elektrinį laidumą lemia elektronų mainai konjuguoto polimero struktūroje. Konjuguotų polimerų π sistema yra labai jautri cheminei ar elektrinei oksidacijai arba redukcijai. Dėl jos gali pakisti polimero elektrinės ir optinės savybės. Vykstant elektrooksidacijos reakcijoms jutiklio paruošimo ir veikimo metu, polipirolu struktūra kinta ir tampa nestabili. Polipirolu oksidacijos metu

susidaro polaronai ir bipolaronai, kurie sumažina polipirola laidumą [23]. Polipirola π -konjuguota sistema, sudaryta iš aromatinių žiedų, savo pagrindinėje būsenoje pasižymi gerai apibrėžta ir taisyklinga struktūra. Pašalinus elektroną iš polimero π sistemos susidaro laisvasis radikalas ir teigiamas krūvis. Katijono radikalas pertvarko savo cheminius ryšius tam tikrame lokalizuotame regione ir susidaro chinoido tipo ryšių seka. Dėl didelės chinoidų gardelės energijos atsiranda deformacijos ribojimai. Manoma, kad deformacijos apima maždaug 4 pirola žiedus. Šis krūvį turintis vietos derinys, sujungtas su laisvuju radikalu per lokalizuotą gardelės deformaciją (atsirandanti dėl poliarizacijos) ir yra vadinama polaronu. Kai polimerinė grandinė, turinti polaroną, yra toliau oksiduojama, elektronas yra pašalinamas arba iš polarono, arba iš likusios grandinės dalies. Pirmuoju atveju yra pašalinamas polarono radikalas ir atsiranda du nauji teigiami krūviai, sujungti per gardelės deformaciją. Antruoju atveju susidaro du polaronai. Tačiau bipolarono susidarymo jonizacijos energija yra stipriai žemesnė negu dviejų polaronų, todėl bipolarono formavimas yra termodinamiškai palankesnis procesas [24]. Polipirola peroksidavimas vyksta esant didesniai nei +0,7 V potencialui (sotaus kalomelio elektrodo atžvilgiu), tai buvo parodyta peroksiduojant plonas polipirola plėvelės ciklinės voltamperometrijos metodu [25]. Šarminiuose tirpaluose negrįžtamo oksidacijos proceso pradžia gali būti paslinkta į žemesnius potencialus. Polipirola peroksidavimas, kurio metu susidaro chinoidinė struktūra, buvo tiriamas naudojant infraraudonųjų spindulių spektroskopiją ir rentgeno fotoelektronų spektroskopiją, jų pagalba polipirola struktūroje buvo aptikti tiek hidroksilo, tiek karbonilo grupės [26].

Siekiant gauti elektrochemiškai stabilesnį polipirolą, polipirola peroksidavimo procesas literatūroje aprašomas kaip būtinas žingsnis siekiant gauti atrankesnius ir patikimesnius elektrocheminius jutiklius [27]. Peroksiduoto polipirola MIP pagrindu sukurtas jutiklis, sudarytas iš stiklo anglies elektrodo, buvo modifikuotas grafeno ir aukso nanodalelėmis, ir naudojamas greitam dopamino nustatymui. PPy peroksidavimas buvo atliktas 0,5 M KOH tirpale naudojant dešimt CV ciklų nuo 0 iki +1,0 V (Ag/AgCl, 3 M KCl), skleidimo greitis 10 mV·s⁻¹. Iš ciklinės voltamperometrijos grafikų matyti, kad pirmasis ciklas turėjo didžiausią įtaką peroksidavimui, nes likusiuose cikluose srovės pokyčių beveik nebuvo. Gauto jutiklio tiesinė priklausomybė buvo nuo 0,5 μM iki 8 μM, o aptikimo riba 0,1 μM [28].

Kuriant elektrocheminius jutiklius įmanoma naudoti nepeksiduotą polipirolą, tačiau tokie jutikliai greičiausiai nebus patikimi arba tinkami naudoti pakartotinai - polipirola elektrocheminės savybės gali negrįžtamai pasikeisti į netinkamą naudojimui būseną [29]. Tačiau dėl polipirola peroksidavimo sumažėja laidumas, todėl reikšmingai suprastėja jutiklių jautrumas. Tokių polipirola jutiklių kūrimas yra sudėtingas ir reikalauja papildomų priemonių laidumui padidinti, pavyzdžiui, tam tikrų priedų naudojimas sintezės metu.

1.2.2. Polipirola elektrinių savybių gerinimas

Skirtingų legiruojančių priedų naudojimas gali turėti įtakos polipirola laidumui. Legiravimas – mažo kiekio struktūrinių defektų, priemaišinių atomų arba molekulių įterpimas į tam tikrą medžiagą, siekiant pakeisti jos elektrines, optines arba chemines savybes [30]. Skirtingais metodais susintetinto polipirola savybės buvo ištirtos naudojant keturių taškų zondo schemą (sutr. nuo angl. FPP – four point probe). Paaiškėjo, kad fotochemiškai susintetinto polipirola elektrinis laidumas yra 4,5 karto didesnis nei sintetinto cheminiu būdu. Taip pat buvo ištirtas legiravimo efektas. Polipirola legiravimas buvo vykdomas 10 % HCl tirpalu, tam tikslui po fotocheminės polimerizacijos polipirola milteliai buvo panardinti į jį 40 minutėms, atskirti centrifugoje ir išdžiovinti. Gauto polimero

elektrinis laidumas buvo 27 kartus didesnis už nelegiruoto polipirolo laidumą. Toks efektas buvo paaiškinamas galimu polipirolo konjuguotų grandinių ilgio padidėjimu po legiravimo [31].

Polipirolas buvo susintetintas elektrocheminiu būdu acetonitrile arba vandeninėje terpėje su įvairiais legiruojančiais priedais, taikant ciklinę voltamperometriją. Polipirolo susintetinto su tokiais priedais kaip LiClO_4 ir Et_4NClO_4 elektrinis laidumas buvo $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, su Me_4NPF_6 - $50 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, o su Et_4NBF_4 ir Bu_4NBF_4 - $20 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Polipirolo susintetinto vandeniniame tirpale su dodecilbensulfonato priedais elektrinis laidumas buvo $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Remiantis gautais duomenimis nustatyta, kad sintetinant polipirolą acetonitrilo tirpaluose galima gauti laidesnį polimerą, negu sintetintant vandeniniuose tirpaluose [32].

Anijoninių emulsiklių pridėjimas į polipirolą, tokių kaip natrio dodecilsulfato (sutr. SDS), padeda padidinti elektrinį laidumą. Polipirolas buvo susintetintas oksidacinės cheminės polimerizacijos būdu, naudojant amonio peroksidisulfatą kaip oksidatorių vandeninėje terpėje. Polimerizacijos proceso metu buvo įtraukti anijoniniai ir nejoniniai emulsikliai: natrio dodecilsulfatas ir nonilfenolio etoksilatas su 10 molių etileno oksido, kad būtų padidintas elektrinis laidumas. Tirpalo su SDS pH siekė 3,3 ir gerokai viršijo analogiško tirpalo be SDS pH (1,8). SDS įvedimas taip pat lėmė spalvos pokyčius tirpalo paruošimo ir polimerizacijos metu. Taip pat buvo pastebėta, kad reakcijos kinetika sulėtėjo, lyginant su atveju be paviršiaus aktyviųjų medžiagų. Išmatavus gauto PPy elektrinį laidumą su keturių taškų zondo schema paaiškėjo, kad, esant anijoniniam emulsikliui, laidumas labai padidėjo. Lyginant su tirpalu be emulsiklio, PPy elektrinis laidumas padidėjo 150 kartų - nuo $0,16 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ iki $24,46 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [33]. Gali būti, kad gautiems duomenims įtakos turėjo pH pokytis tirpale bei sumažėjęs polimerizacijos greitis, o tai turėjo įtakos polimero struktūrai, dėl kurios pagerėjo elektrinės savybės. SDS gali būti naudojamas ir kaip paviršiaus aktyvioji medžiaga, ir kaip priešjonis. Kaip paviršiaus aktyvioji medžiaga, SDS sąveikauja su pirolu ir kitais radikalais polimerizacijos tirpaluose ir nulemia fizinę PPy formą [34]. Kaip priešjonis, SDS polimerinėje grandinėje turi neigiama poliarinę krūvį ir palengvina PPy oksidaciją [35]. Skirtingi polipirolo bandiniai buvo paruošti su natrio dodecilsulfatu ir be jo, papildomai pridedant amonio persulfato. Polimerų plėvelės buvo įterptos tarp ITO elektrodų ir jų elektrinis laidumas buvo nuosekliai tiriamas. Naudojant linijinio potencialo skleidimo voltamperometrijos (nuo angl. linear sweep voltammetry) metodą su $\pm 1,8 \text{ V}$ nuskaitymo diapazonu ir $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ skleidimo greičiu, buvo nustatyti varžos ir elektrinio laidumo pokyčiai. PPy-SDS prietaiso varža sumažėjo nuo $0,73 \text{ G}\Omega$ iki $43,58 \Omega$, didinant pirolą koncentraciją nuo $0,03 \text{ M}$ iki $0,30 \text{ M}$. Priešingai, PPy prietaiso be SDS varža sumažėjo nuo $28,04 \text{ k}\Omega$ iki $397,70 \Omega$ didinant pirolą koncentraciją nuo $0,03 \text{ M}$ iki $0,30 \text{ M}$. Be to, PPy varža sumažėjo nuo $1,50 \text{ G}\Omega$ iki $5,29 \text{ M}\Omega$, didėjant SDS koncentracijai nuo $0,01 \text{ M}$ iki $0,20 \text{ M}$. Pastebėta, kad esant mažesnei SDS koncentracijai, PPy struktūrose formavosi netvarkinga morfologija, pasižyminti dideliu polidispersiškumo indeksu ($0,39 \text{ PdI}$). Dėl to tarp dalelių buvo prasta adhezija ir elektrinis kontaktas, o tai lėmė padidėjusią varžą. Be to, didinant amonio persulfato santykį (esant pastoviai SDS ir pirolą koncentracijai), varža sumažėjo nuo $50,19 \text{ M}\Omega$ iki $80,32 \text{ k}\Omega$, keičiant amonio persulfato ir pirolą santykį nuo $0,14$ iki $2,00$ [36]. Šie rezultatai pabrėžia, kad SDS naudojimas kartu su optimizuotomis medžiagų proporcijomis polimerizacijos proceso metu gali gerokai padidinti PPy laidumą.

1.3. Nanomedžiagos

Nanomedžiagos - tai medžiagos, kurių bent vienas matmuo yra iki 100 nm . Jų naudingų savybių sąrašas - paviršiaus efektai, kvantinis tuneliavimas ir kvantinio dydžio efektai [37]. Dėl šių savybių nanomedžiagas būtų galima panaudoti elektrocheminiams oksidacijos ir redukcijos procesams

pagerinti ir kitų medžiagų interferencijai sumažinti [38]. Be to, naudojant nanomedžiagas kaip priedus, galima supaprastinti jutiklių miniatiūrizaciją ir padidinti jų savitąjį paviršiaus plotą bei adsorbcijos gebą [39].

1.3.1. Nanomedžiagos MIP jutikliuose

Nanomedžiagų panaudojimas MIP jutikliuose gali ženkliai pagerinti pastarųjų jautrumą. Jos patraukia dėmesį dėl santykinai mažos kainos ir unikalų nuo dydžio priklausančių savybių. Nanodalelių (sutr. ND) unikalumą lemia jų optinės, mechaninės, elektrinės, katalitinės ir magnetinės savybės bei itin didelis paviršiaus plotas masės vienetui. Fluorescenciniai, elektrochemiluminescenciniai ir kiti optiniai jutikliai kuriami naudojant kvantinius taškus dėl jų spektrinių savybių. Tokie jutikliai keičia savo optines savybes priklausomai nuo analizuojamų medžiagų buvimo arba jų koncentracijos, o aukšto jautrumo kvantiniai taškai labai gerai papildo MIP būdingą atrankumą. Pvz. kvantiniai taškai buvo įterpti į hibridinį MIP ir silicio nanodalelių kompozitą. Jautraus galvijų hemoglobino jutiklio aptikimo riba buvo 9,6 nM. Kvantinių taškų dėka baltymo buvimą galima nustatyti plika akimi, stebint akivaizdų fluorescencijos spalvos pokytį iš žalios į raudoną [40].

Įvairios anglies nanomedžiagos, pavyzdžiui, anglies nanovamzdeliai, daugiasieniai anglies nanovamzdeliai, fulerenas ir grafenas yra taip pat populiarios MIP gamybai. Jos pagerina elektrinį laidumą, padidina savitąjį paviršiaus plotą, ir priklausomai nuo anglies nanostruktūros tipo turi skirtingą poveikį gautam jutikliui. Ant polidimetilsiloksano su aukso ir anglies nanovamzdelių nanokompozito sluoksnio buvo elektropolimerizuojamas poli(3,4-etilendioksitiofeno) polistireno sulfonatas (sutr. PEDOT:PSS) su karbamido įspaudais. Analizė atlikta DPV metodu. Specifiškumui nustatyti analizė buvo daroma su tokiomis pašalinėmis medžiagomis kaip gliukozė, pieno rūgštis, riboflavinai ir t.t. Signalas analizei buvo mažiausiai apie 34 kartus didesnis negu analizuojant pašalines medžiagas. Gauti jutiklio parametrai: aptikimo riba 0,1 mM, tiesiškumo intervalas nuo 1 iki 100 mM, ir šis jutiklis yra pritaikytas dėvėjimui ant rankos, todėl įmanoma sukurti sąlygas stebėti karbamido kiekį prakaitu esamu laiku [41].

Magnetinės nanodalelės suteikia unikalų savybių MIP analizei sistemai. Jos naudojamos siekiant palengvinti ekstrahavimo etapą, kuris MIP technologijoje yra problematiškas. Dėka jų MIP sintezė gali būti visiškai kitokio formato: galima lengviau atlikti cheminę polimerizaciją, po kurios gautas produktas yra paprasčiau atskiriamas nuo sintezės tirpalo. Be to, panaudojant magnetines nanodaleles gali būti gaminami švaresni MIP. J. Bezdekova ir kiti [42] sukūrė metodą *S. Aureus* bakterijų izoliavimui iš realių maistinių mėginių. Tam tikslui *S. Aureus* bakterijos buvo išpaustos su dopaminu, panaudojant jį kaip funkcinį monomerą. Prieš sintezę į dopamino struktūrą buvo įterptos magnetinės nanodalelės. Fluorescencinio mikroskopo pagalba buvo registruojamas intensyvumas, kuris skyrėsi priklausomai nuo bakterijų kiekio MIP dalelėse. Eksperimentiškai nustatyta, kad šioje sistemoje bakterijas geriausiai pavyksta ekstrahuoti vandeniniais tirpalais, sudarytais iš 5 % acto rūgšties ir 1 % SDS. Nustatyta, kad panaudojant specialų bakterijas naikinantį detergentą (angl. Lysing solution) buvo pažeistas dopaminas, todėl jis visiškai netinka šiai sistemai. Dėka MIP buvo specifiškai prijungiamos tik *S. Aureus* bakterijos, o magnetinės dalelės leido atskirti gautą konjugatą ir saugiai praplauti nuo nespecifiškai sujungų pašalinių medžiagų. Pritaikant šį metodą, piene buvo galima aptikti $1 \cdot 10^3$ ksv·mL⁻¹, taigi, tokia analizinė sistema pagal Europos Sąjungos maisto kontrolės duomenis yra tinkama [42].

Tauriųjų metalų nanodalelės yra plačiai naudojamos plazmoniniuose ir įvairiuose elektrocheminiuose jutikliuose dėl jų plazmoninių bei elektrinio laidumo savybių. Dauguma jutiklių

ir biojutiklių, kuriuose naudojamos nanodalelės, daugiausia remiasi aukso nanodalelėmis (sutr. Au ND), dėl jų išskirtinių optinių savybių, inertiškumo ir lengvo suderinamumo su įvairiais biožymenimis vandeniniuose tirpaluose. Koloidinio aukso nanodalelių skersmuo paprastai svyruoja nuo 3 iki 200 nm, o forma dažnai būna kvazisferinė. Jie yra labiausiai paplitę dėl savo paviršiaus energijos, kuri skatina sferinių dalelių formavimąsi. Egzistuoja daugybė kontroliuojamų organinių ir neorganinių metodų, leidžiančių vykdyti tauriųjų metalų nanomedžiagų sintezę skirtingose formose: nanosferos, nanovamzdeliai, nanoapvalkalai (nuo angl. nanoshell), nanotinklai (nuo angl. nanocage) ir kitos. Be aukso taip pat naudojamos sidabro, platinos, paladžio bei rodžio nanodalelės [43].

Įvairių ankščiau nagrinėtų nanomedžiagų naudojimas MIP jutikliuose su jiems būdingais privalumais ir trūkumais, o taip pat šaltiniai, kuriuose yra aprašytas jų naudojimas, yra apibendrinti 1 lentelėje.

1 lentelė

Nanomedžiagų pranašumų ir trūkumų MIP jutikliuose apžvalga

Nanomedžiagos tipas	Pranašumai	Trūkumai	Šaltiniai kur pritaikyta
Kvantiniai taškai	Didelis analizinis signalas, spektrinių savybių modifikavimas, chemiškas inertiškumas	Sunkieji metalai naudojami sintezės metu yra toksiški (pvz. Cd)	[40], [44]
Anglies nanomedžiagos	Geros elektrinės, mechaninės, optinės savybės	Blogas tirpumas vandenyje	[41], [45], [46]
Magnetinės nanodalelės	Lengvas atsiskirimas ir koncentravimas, geras elektrinis laidumas	Silpnas stabilumas, linkę agreguotis, didelis polidispersiškumas	[42], [47]
Aukso nanodalelės	Aukštas elektrinis laidumas, plazmoninių savybių gerinimas	Toksiškos in vivo	[48], [49]
Sidabro nanodalelės	Aukštas elektrinis laidumas, plazmoninių savybių gerinimas, sąlyginai pigus	Toksiškos in vivo	[50], [51]

Literatūroje taip pat aprašomas MIP nanodalelių (nanoMIP) naudojimas. Tai yra analitės molekulėmis įspaustų polimerų struktūros, kurių vienas iš matmenų (paprastai diametras) yra mažiau negu 200 nm [52]. MIP nanodalelių kūrimas labai patobulino MIP jutiklių sritį dėl kelių priežasčių. Didelis šių nanomedžiagų paviršiaus ploto tūrio vienetui santykis leido sukurti taisyklingesnes struktūras, kurios, palyginus su tradicinėmis MIP, užtikrina geresnes eksploatacines savybes: efektyvus molekulėmis įspaus tas polimeras gaunamas žymiai didesniu kiekiu [53]. Daugiausia jų efektyvumas pasireiškia tuo, kad jie turi lengviau prieinamas atpažinimo vietas ir pasižymi geresniu tirpumu [54]. Buvo sukurtos didelio specifiškumo MIP nanostruktūros, atrankiai pritaikytos antibiotikų (ciprofloksacinui, moksifloksacinui ir ofloksacinui) analizei. Šios MIP nanodalelės buvo

susintetintos kietoje fazėje, ir imobilizuotos ant paviršiaus plazmonų rezonanso lusto. Gautas jutiklis pasižymėjo geru atrankumu bei maža aptikimo riba (36,2 nM ciprofloksacinui, 54,7 nM moksifloksacinui bei 34,6 nM ofloksacinui), taip pat buvo pritaikytas antibiotikų aptikimui upės vandens bei pieno mėginiuose [55].

1.3.2. Aukso nanostruktūros, jų sintezė ir įvedimo į sistema būdai

Literatūros šaltiniuose aprašomi įvairūs būdai, leidžiantys susintetinti aukso nanodaleles. Kvazisferinių aukso nanodalelių pagrindinis sintezės metodas yra cheminis Au(III) redukavimas iki Au(0) naudojant natrio citratą. Čia citratas yra atsakingas už redukavimo bei izoliavimo funkcijas, neleidamas dalelėms aglomeruotis ir užtikrindamas gerą stabilumą dėl elektrostatinio atstūmimo. Šiuolaikiniai metodai leidžia geriau kontroliuoti dalelių dydį, kuris priklauso nuo atominio aukso ir natrio citrato arba tanino rūgšties santykio. Įvairaus skersmens (3,5, 6,0 ir 13,0 nm) Au ND buvo susintetintos redukuojant $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ natrio citratu, dalyvaujant tanino rūgščiai. Iš pradžių Erlenmejerio kolboje, pastatytoje ant magnetinės maišyklės su elektriniu kaitinimu, buvo užvirintas 1 % 81 mL tūrio tetrachlorauro rūgšties vandeninis tirpalas. Vėliau kitoje kolboje buvo įpilta 4 mL 1 % natrio citrato tirpalo ir tanino rūgšties dejonizuotame vandenyje (5,0, 0,5 ir 0,05 mL 1 % tirpalo atitinkamai 3,5, 6,0 ir 13,0 nm skersmens Au ND) ir maišant kaitinta iki 60 °C temperatūros. Po pašildymo tirpalai buvo sumaišyti, pašildyti iki 98 °C ir 3 min. palaikyti šioje temperatūroje, kad susidarytų Au ND tirpalas. Reakcija vyko 10 minučių, maišymo greitis buvo $1000 \text{ aps} \cdot \text{min}^{-1}$. Vėliau buvo įpilta 5 mL 25 mM Na_2CO_3 3,5 nm dydžio Au ND tirpalo neutralizavimui. Au ND dydis įvertintas naudojant atominės jėgos mikroskopą (AFM). Vidutinis Au ND dydis buvo nustatytas pagal šio mikroskopo vaizdų aukščio pasiskirstymo histogramas. Gautieji Au ND pasižymėjo artimais monodispersiškumui požymiais, tai rodo siauras jų skersmens pasiskirstymas: 13,0, 6,0 ir 3,5 nm dydžio Au ND skersmenys buvo atitinkamai 12-16, 5-7 ir 2-5 nm [56].

Paruoštų aukso nanodalelių į sistemą galima įvesti tiesiogiai pridendant į polimerizacijos tirpalą. Tokiu būdu dėl įvairių reiškinų, pavyzdžiui, difuzijos ar srovės poveikio, polimerizacijos metu Au ND yra integruojamos į polimerinę matricą. Pvz. tyrime naudoto polimerizacijos tirpalo sudėtis buvo: 50 mM pirola, 5 mM melamino ir 0,01, 0,05 arba 0,1 nM Au ND. Tarp tiriamu Au ND buvo naudotos 3,5, 6 ir 13 nm skersmens nanodalelės. Sintezė buvo atliekama impulsinės chronoamperometrijos (ICA) metodu, parametrai: 20 kartojimų serijos sudarytos iš 10 s trukmės 0 V impulso, po kurio sekė 2 s trukmės +1,0 V impulsas. Nustatyta, kad šioje sistemoje didžiausias efektas pasiekiamas naudojant 3,5 nm skersmens nanodaleles, kai jų koncentracija yra 0,05 nM. Tokiomis sąlygomis santykis tarp jautrumo į melamino koncentracijos pokyčius MIP jutiklio ir elektrodo be atpažinimo funkcijos buvo 6,61, o aptikimo riba buvo 0,83 nM [57].

Kitas būdas pridėti iš anksto susintetintas aukso nanodaleles yra įvykdomas pasinaudojant padengimo lašelių techniką (nuo angl. drop-cast). Padengimas lašeliu yra paprastas būdas suformuoti sluoksnį ant kieto paviršiaus: tirpalas, kuriame yra norimos medžiagos, užpilamas ant padengimui paruošto pagrindo, o tada tirpiklis yra išgarinamas. Pagindinis šio metodo privalumas yra toks, kad jam nereikia naudoti jokios specialios įrangos, tačiau sunku gauti atsikartojantį sluoksnį ir kontroliuoti jo storį. Sluoksnio storis ir savybės priklauso nuo užlašinto tirpalo tūrio ir koncentracijos. Kiti kintamieji, turintys įtakos sluoksnio struktūrai, yra drėkinimas ir džiovinimo greitis [58]. Nanokompozitinis sluoksnis, paruoštas vienu metu in situ formuojant Au ND ir PEDOT:PSS, buvo nusodintas ant SPCE (sutr. nuo angl. screen-printed carbon electrode) elektrodo paviršiaus pasinaudojant padengimo lašelių techniką. Po to ant modifikuoto elektrodo, naudojant *o*-fenilendiaminą ir rezorcinolį, dalyvaujant šablonui, antibiotikui nitrofurantoinui, buvo

kopolimerizuota MIP plėvelė. Gautas elektrodas pasižymėjo puikiomis savybėmis – liniškumas nuo 1 nM iki 1000 nM nitrofurantoino koncentracijų diapazone ir stebėtinai maža 0,1 nM aptikimo riba [59].

Aukso nanostruktūros gali būti elektrochemiškai sintetinės tiesiogiai ant elektrodo pvz. naudojant $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Trumpai, $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ paruošimo procesą iš esmės sudaro daugkartiniai elementinio aukso tirpinimai karališkajame vandenyje (75 % HCl, 25 % HNO_3) ir gauto tirpalo išgarinimas [60]. Jautraus epinefrinui ir šlapimo rūgščiai jutiklio paruošimui Au nanostruktūros buvo elektrochemiškai nusodintos ant ankščiau paruošto peroksiduoto polipirolo/GCE (sutr. nuo angl. glassy carbon electrode – stiklo anglies elektrodas), sintezė buvo daroma 0,5 mM HAuCl_4 tirpale CV metodu, kuriuo parametrai: potencialas keičiamas nuo +0,2 iki -1,0 V, $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ skleidimo greitis, 15 ciklų. Po to modifikuotas elektrodas buvo išimtas iš celės ir nuplautas vandeniu. Tokiu būdu pavyko padidinti elektrinį signalą 20 % [61]. Pagalbinių elektrolitų naudojimas sintezuojant aukso nanostruktūras iš $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tirpalo turi įvairios teigiamos įtakos jų savybėms, o tinkamiausio elektrolito parinkimas tam tikrai konkrečiai sistemai gali turėti didelės įtakos paruoštam nanostruktūros sluoksniui [62]. Ištirtas skirtingų pagalbinių elektrolitų poveikis gautai aukso nanodalelių sluoksnio struktūros morfologijai ir jo elektrocheminėms savybėms. Aukso nanodalelių sintezė buvo vykdoma ant stiklo anglies elektrodo 3 mM HAuCl_4 tirpale ir esant skirtingiems elektrolitams su 0,1 M koncentracija. Sinteze buvo daroma ciklinės voltamperometrijos pagalba, metodo parametrai: skleidimo greitis $25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, potencialas cikliška keičiamas nuo 0 iki +0,9 V, 4 ciklai. Skenuojančio elektroninio ir 3D atominės jėgos mikroskopų vaizdai parodė, kad geriausią paviršiaus morfologiją turėjo NaNO_3 modifikuotas stiklo anglies elektrodas, pasižymėjantis tolygia, gerai išsklaidyta, tankia ir homogeniškai nusodinta Au ND plėvele. Tuo tarpu Au ND modifikuotų elektrodų elektrocheminės savybės reikšmingai nesiskyrė [63].

2. DARBO METODIKA

2.1. Priemonės ir medžiagos

Šiame darbe naudojamos medžiagos: boro rūgštis (CAS: 10043-35-3), fosforo rūgštis (CAS: 7664-38-2), 36 % HCl (CAS: 7647-01-0), 98 % NaOH (CAS: 1310-73-2), melaminas (CAS: 108-78-1), pirolas (CAS: 109-97-7), $\text{HNa}_2\text{O}_4\text{P}$ (CAS: 7558-79-4) ir $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CAS: 10049-21-5) buvo nupirkti iš Alfa Aesar (Vokietija).

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (CAS: 13746-66-2), $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (CAS: 14459-95-1) ir KCl (CAS: 7447-40-7) buvo nupirkti iš Carl Roth (Vokietija).

Kitos medžiagos: acetonas (CAS: 67-64-1) - iš Eurochemicals (Lenkija); 99,8 % acto rūgštis (CAS: 64-19-7) ir 96 % H_2SO_4 (CAS: 7664-93-9) - iš Lach-Ner (Čekija); 99 % vandenilio tetrachloroaurato (III) trihidratas ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (CAS: 16961-25-4) ir 3 mm skersmens grafito strypeliai (CAS: 7782-42-5) - iš Sigma-Aldrich (Vokietija). Tyrimams naudotos aukso nanodalelės (13 nm, 3,75 nm) buvo gautos iš Prof. dr. Almiros Ramanavičienės mokslinės grupės.

Natrio fosfatinis buferis (sutr. nuo angl. PBS) buvo paruoštas su 0,01 M HNa_2PO_4 , 0,0018 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ir 0,1 M KCl. PBS pH buvo keičiamas iki 7,4 su 0,1 M HCl.

Britton-Robinson buferis (sutr. nuo angl. BRB) buvo paruoštas su 0,01 M boro rūgšties, 0,01 M acto rūgšties, 0,01 M fosforo rūgšties, ir 0,1 M KCl. BRB pH buvo keičiamas iki 3 pH su 1,0 M NaOH.

5 mM ir 100 μM melamino tirpalai buvo paruošti PBS ir BRB buferiuose ir atitinkamai naudojami MIP sintezėje ir inkubavimo tirpalų paruošimui.

Redokso mediatorius buvo paruoštas PBS ir BRB buferiuose su 5 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ir 5 mM $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Visi elektrocheminiai tyrimai buvo atliekami kambario temperatūroje, naudojant trijų elektrodų sistemą su kompiuteriu valdomu potenciostatu Metrohm Dropsens μStat 400, bei programinę įrangą DropView 8400. Duomenys buvo analizuojami ir atvaizduojami naudojant "Microsoft Excel" ir "OriginPro 9.0" programinę įrangą. Elektrocheminę celę sudarė 10 mL stiklinė, darbinis elektrodas yra grafito elektrodas, palyginamasis – Ag/AgCl (3 M KCl), o pagalbinis – platinos viela. Atitinkamai visi elektrocheminiai matavimai buvo daromi ir atvaizduojami Ag/AgCl (3 M KCl) atžvilgiu. Po kiekvieno elektrocheminio eksperimento, elektrocheminė celė ir visi elektrodai yra plaunami dejonizuotu vandeniu. Elektrodų paviršių vaizdai buvo fiksuojami kompiuteriu, naudojant laboratorijoje sukonstruota priartinimo kamerą.

2.2. Elektrodų paruošimas

Grafito strypeliai (3 mm skersmens) naudojami kaip darbiniai elektrodai. Siekiant izoliuoti išorinį elektrodo paviršių, darbinis elektrodas yra gaubiamas silikoniniu apvalkalu. Grafito elektrodo darbinis paviršius šlifuojamas sukamaisiais judesiais iki metalinio blizgesio ant įvairaus grūdėtumo švitrinio popieriaus: iš pradžių ant didžiausio grūdėtumo, t. y. 500, paskui 1000, o tada ant popieriaus lapo, kol gaunamas metalinis blizgesys. Toliau elektrodas plaunamas acetonu, dejonizuotu vandeniu, ir galiausiai elektrochemiškai valomas CV metodu 10 mL PBS (pH 7,4) arba BRB (pH 3) buferių, potencialas skleidžiamas 10 ciklų nuo -1,5 V iki +1,5 V Ag/AgCl (3 M KCl) atžvilgiu, skleidimo greitis 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

2.3. Sintezės sąlygos

PPy sluoksnių nusodinimas ant paruoštų grafito elektrodų buvo atliekamas impulsinės chronoamperometrijos metodu. Jei nenurodyta kitaip, ICA metodo parametrai yra 10 s trukmės 0 V impulsas, po kurio sekė 2 s trukmės +1,0 V impulsas, kartojama 20 kartų.

2.3.1. Polimerizacinių tirpalų paruošimas

Standartinį polimerizacijos tirpalą įprastiniams NIP sluoksniams gaminti sudaro 10 mL PBS (pH 7,4) arba BRB (pH 3) su 10 arba 50 mM pirolo. Gaminant įprastinius MIP sluoksnius, polimerizacijos tirpalą sudaro 10 mL PBS (pH 7,4) arba BRB (pH 3), su 1 arba 5 mM melamino ir 10 arba 50 mM pirolo.

2.3.2. Aukso nanodalelių įvedimo į sistemą būdai

1. AuND nusodinimas kartu su MIP polimerizacija: Tyrimo pradžioje Au ND į sistemą buvo įvedamos sintezės metu: 13 mm skersmens aukso nanodalelių tirpalo buvo pridėta į polimerizacijos tirpalą taip, kad jų koncentracija tirpale būtų 0,1 nM.
2. Drop-cast: Au ND į sistemą buvo įterptos padengimo lašeliu (drop-cast) metodu: ant grafito elektrodo paviršiaus buvo lašinama 7 μ L Au ND tirpalo ir elektrodas buvo paliekamas džiūti 2-3 valandas, procedūrą buvo kartojama 10 kartų.
3. Elektrocheminis Au NS nusodinimas ant elektrodo: aukso nanostruktūros (Au NS) buvo sintezuojamos tiesiai ant grafito elektrodo paviršiaus, naudojant chronoamperometrijos metodą. Parametrai: trukmė 120 s, -0,4 V potencialas. Tirpalą sudarė 5 mM H₂AuCl₄ ir 0,1 M KNO₃.

2.4. Kiti tyrimo etapai

2.4.1. Šablono molekulių ekstrahavimas

Ekstrahavimo etapas atliekamas įmerkiant padengtu polimero sluoksniu grafito elektrodą į 10 mL stiklinėlę, užpildytą 1 M H₂SO₄ tirpalu, kuris maišomas magnetine maišykle 300 apsisukimų per minutę greičiu. Ekstrahavimo trukmė - 1 valanda. Po ekstrahavimo elektrodai nuplaunami dejonizuotu vandeniu.

2.4.2. Elektrodų analizės tyrimai

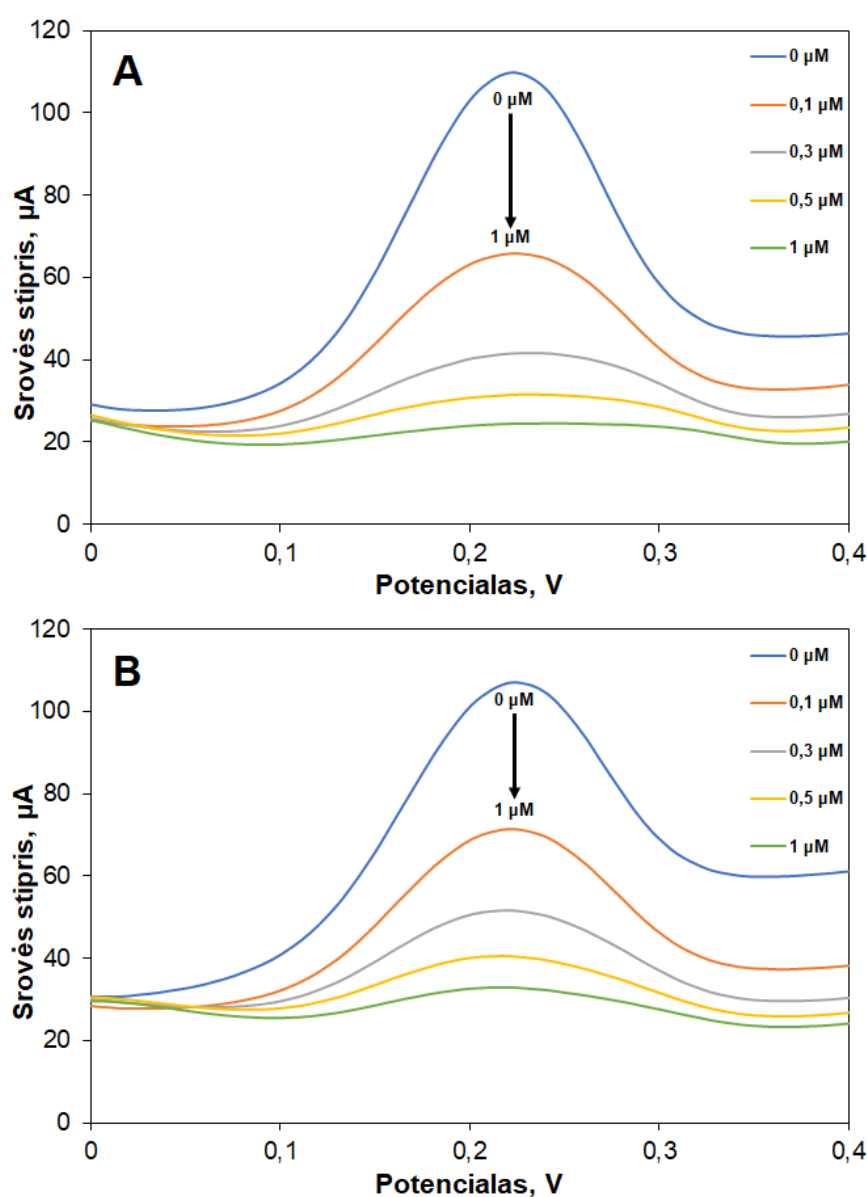
Elektrodai buvo analizuojami skirtinguose NIP arba MIP elektrodų gamybos etapuose. Analizė buvo atliekama PBS (pH 7,4) arba BRB (pH 3) buferiuose su 5 mM K₃[Fe(CN)₆] ir 5 mM K₄[Fe(CN)₆], ciklinės voltamperometrijos ir diferencinės impulsinės voltamperometrijos metodais. Ciklinės voltamperometrijos metodo parametrai: 2 ciklai, potencialas cikliškai keičiamas nuo -0,2 V iki +0,6 V, skleidimo greitis 50 mV·s⁻¹. Diferencinės impulsinės voltamperometrijos metodo parametrai: potencialas keičiamas nuo -0,2 V iki +0,6 V, skleidimo greitis 10 mV·s⁻¹. Jeigu to prireikia eksperimentui, DPV daromą su keliais pakartojimais. Kalibracinių kreivių sudarymui iš DPV kreivių buvo nustatomas smailės aukštis, ir naudojamas kaip analitinis signalas.

MIP inkubavimas melamino tirpale: paruoštas elektrodas buvo 10 minučių įmerkiamas į 10 mL BRB tirpalą su melaminu (pradedant nuo 0,1 μ M melamino koncentracijos), paskui nuplaunamas ir elektrochemiškai analizuojamas. Atlikus vieną analizę, melamino koncentracija buvo didinama ir procesas kartojamas.

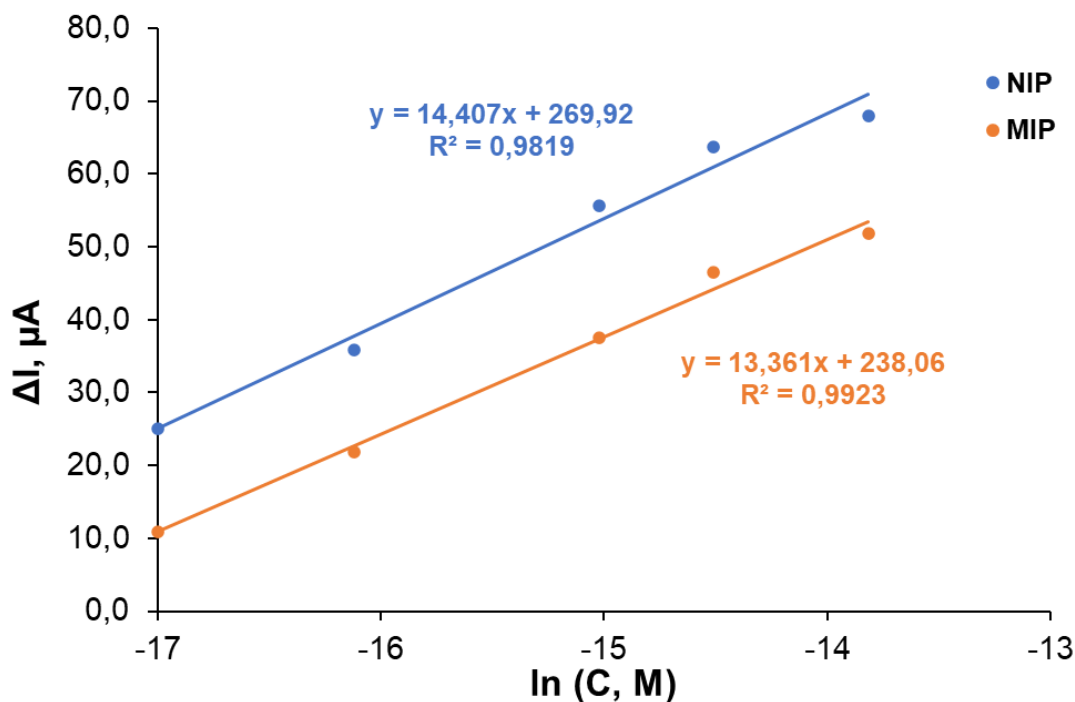
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

MIP ir NIP elektrodai buvo paruošti. Elektropolimerizacija ant grafito elektrodų buvo atlikta PBS tirpale, kuriame buvo 50 mM pirolo, 0,1 nM 13 mm skersmens Au ND ir 5 mM melamino (ruošiant MIP). ICA metodo parametrai: 10 s 0 V ir 2 s trukmės +1,0 V impulsai, kartojama 20 kartų. Po sintezės ekstrahavimas atliktas 1 M H₂SO₄ tirpale. Paruošti analizei elektrodai buvo plauti PBS tirpale ir analizuojami DPV metodu po kiekvieno inkubavimo melamino tirpaluose (0,1-1 μM).

1 pav. pateiktos DPV metodu gautos voltamperogramos. Pagal 1 pav. pateiktus (A) ir (B) grafikus matyti, kad abiem atvejais stebima srovės intensyvumo mažėjimo tendenciją didėjant inkubuojamo melamino koncentracijai. Remiantis šių grafikų duomenimis buvo sudarytos 2 pav. pavaizduotos kalibracinės kreivės, kurios nerodo specifinės MIP sąveikos su melaminu, nes ir MIP ir NIP kalibracinės kreivės yra beveik lygiagrečios. MIP elektrinis atsakas pagal kalibracinių kreivių nuolydžius gautas prastesnis: MIP elektrodo 13,4 ir 14,4 NIP elektrodo.



1 pav. DPV kreivės, užregistruotos po elektrodų analizės, inkubuojant melaminą (0,1-1 μM): (A) NIP; (B) MIP.

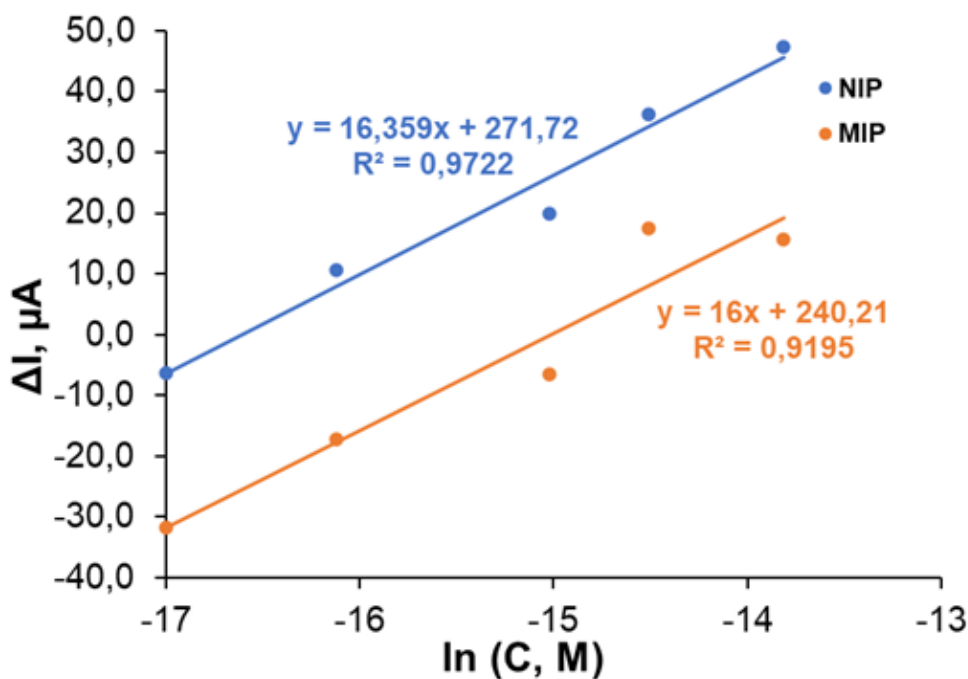


2 pav. Kalibracinės kreivės, sudarytos po NIP ir MIP elektrodų DPV analizės (1 pav.), inkubuojant melaminą (0,1-1 μM).

Remiantis šiais rezultatais buvo nuspręsta, kad dėl elektrodų skirtingo sluoksnių storio jų negalima lyginti tarpusavyje, ir tai vizualiai matyti 1 priede pateiktose elektrodų paviršių nuotraukose. Šios MIP kūrimo sąlygos yra netinkamos, todėl reikia optimizuoti sintezę.

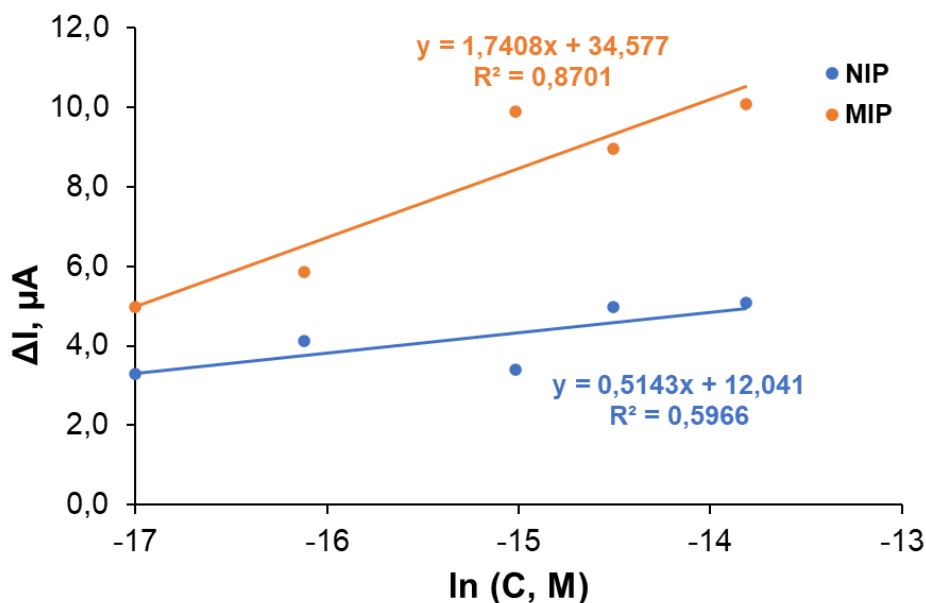
3.1. Sintezės sąlygų optimizavimas ir nespecifinių sąveikų mažinimas

Toliau buvo keičiami elektronusodinimo metodo parametrai: MIP elektrodas buvo paruoštas pirmiausia nusodinant polipirolo sluoksnį 10 impulsų, o vėliau ant jo nusodinant MIP sluoksnį su 10 impulsų. Atlikus elektrodų analizę, buvo sudarytos kalibracinės kreivės, kaip parodyta 3 pav. Kaip matyti iš kreivių lygiagretumo, taikant šią nusodinimo strategiją nespecifinės sąveikos pašalinti nepavyko.



3 pav. Kalibracinės kreivės, sudarytos po NIP ir MIP elektrodų DPV analizės, inkubuojant melaminą (0,1-1 μM).

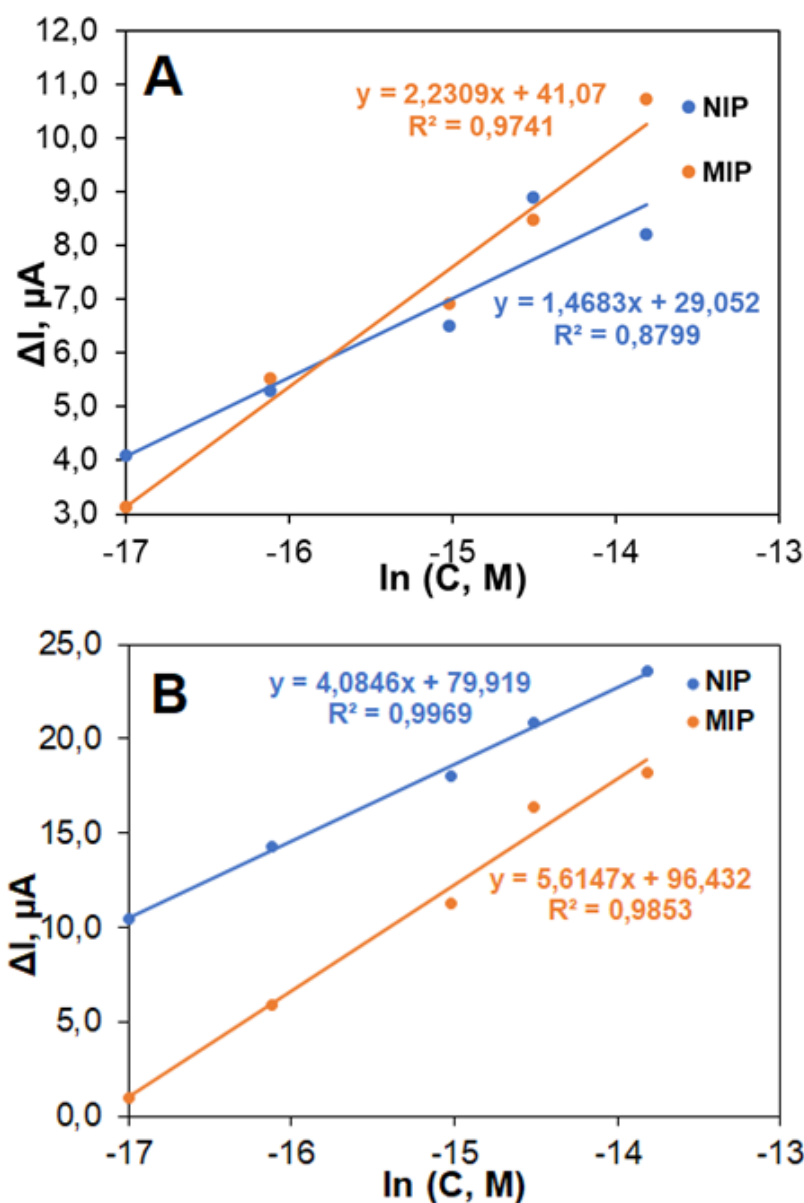
Toliau buvo siekiama ištirti MIP efektyvumą nustatant melamino kiekį rūgštesnėje terpėje. Yusof N. ir kiti [64] nustatė optimalų pH intervalą, tirdami skirtingo pH poveikį melamino adsorbcijos gebai. Jie pademonstravo, kad melamino adsorbcija didėja 3-5 pH intervale, tačiau už šio intervalo ribų mažėja. Tai paaiškinama didesniu vandenilinių ryšių susidarymu tarp protonuoto melamino vandenilio ir polimero aminogrupės. Kai pH yra didesnis nei 6,0, melaminas daugiausia egzistuoja kaip neutralus junginys, jo vandenilinių ryšių sąveika su polimeru susilpnėja dėl melamino aminogrupių deprotonizacijos [64]. Todėl atsižvelgiant į šio tyrimo duomenis, sintezės ir analizės atlikimas rūgštesnėje aplinkoje gali turėti teigiamą poveikį šiai MIP sistemai. Todėl buvo nuspręsta PBS (pH 7,4) buferį pakeisti BRB (pH 3). Šiame eksperimente naudotų elektrodų paviršiaus nuotraukos pateiktos 2 priede. Vizualiai, dėl tamsios spalvos akivaizdžiai pastebimas storas paviršių polimerinis sluoksnis. Paviršiai yra geros būklės ir gali būti lyginami atliekant analizę. 4 pav. yra pateiktos kalibracinės kreivės. Galima pastebėti, kad šios kalibracinės kreivės nėra lygiagrečios. MIP kalibracinės kreivės nuolydis yra maždaug 3,5 karto didesnis už NIP kreivės nuolydį, o tai gali reikšti, kad MIP elektrodas specifiškiau suriša melamino molekules. Koreliacijos koeficientas R^2 yra 0,870 ir 0,597 atitinkamai MIP ir NIP kalibracinėms kreivėms.



4 pav. Kalibracinės kreivės, sudarytos po NIP ir MIP elektrodų DPV analizės, inkubuojant melaminą (0,1-1 μM). Visuose eksperimento etapuose PBS (pH 7,4) buvo pakeistas į BRB (pH 3).

Iš šių duomenų daroma išvada, kad BRB (pH 3) turi teigiamą poveikį MIP savybėms, todėl visuose tolesniuose eksperimentuose vietoj PBS (pH 7,4) tirpalų bus naudojami BRB (pH 3) tirpalai.

Toliau buvo siekiama stabilizuoti elektrodų elektrocheminius atsakus, mažinant nespecifinę melamino sąveiką su polipirolu. Pastebėta, kad elektrocheminis elektrodų apdorojimas po sintezės turėjo teigiamos įtakos analizės rezultatams. Tikėtina, kad taip vyksta dėl melamino traukos ir dalinio išplovimo. Literatūroje [65] minima, kad elektrochemiškai veikiant polipirolą galima palengvinti šablono pašalinimą ir atsikratyti tam tikrų nespecifinių sąveikų. Siekiant tai iširti, po sintezės elektrodai prieš ekstrahavimą buvo įmerkti į 10 ml BRB tirpalą potencialą skleidžiant 10 ciklų nuo -0,9 iki +0,9 V, potencialo skleidimo greitis $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Analizuojant elektrodo signalą analitės aptikimui, nepastebėta labai reikšmingos specifinės MIP ir melamino sąveikos. Kalibracinės kreivės, gautos iš DPV voltamogramų, pateiktos 5 pav. Pastebėta, kad neatlikus stabilizavimo priemonės CV metodu, elektrodų atsakas tarp skirtingų eksperimentų (palyginus 5 pav. B ir 4 pav.) atliktų tomis pačiomis sąlygomis labai skiriasi. Tačiau taikant CV metodą po sintezės, pavyko gauti pastovesnių atsikartojančių rezultatų (žr. 3.2.1 skyrelyje pakartotinai atliktą eksperimentą). NIP ir MIP nuolydžių santykis netaikant CV buvo maždaug 1,37, o taikant - 1,52.



5 pav. Kalibracinės kreivės iš DPV voltamperogramų, sudarytos po NIP ir MIP elektrodų DPV analizės, inkubuojant melaminą (0,1-1 μM): (A) po sintezės elektrodams buvo atlikta stabilizavimo technika CV metodu, parametrai: potencialas skleidžiamas 10 ciklų nuo -0,9 iki +0,9 V, potencialo skleidimo greitis 100 $mV \cdot s^{-1}$; (B) po sintezės neatliekant CV stabilizavimo priemonės.

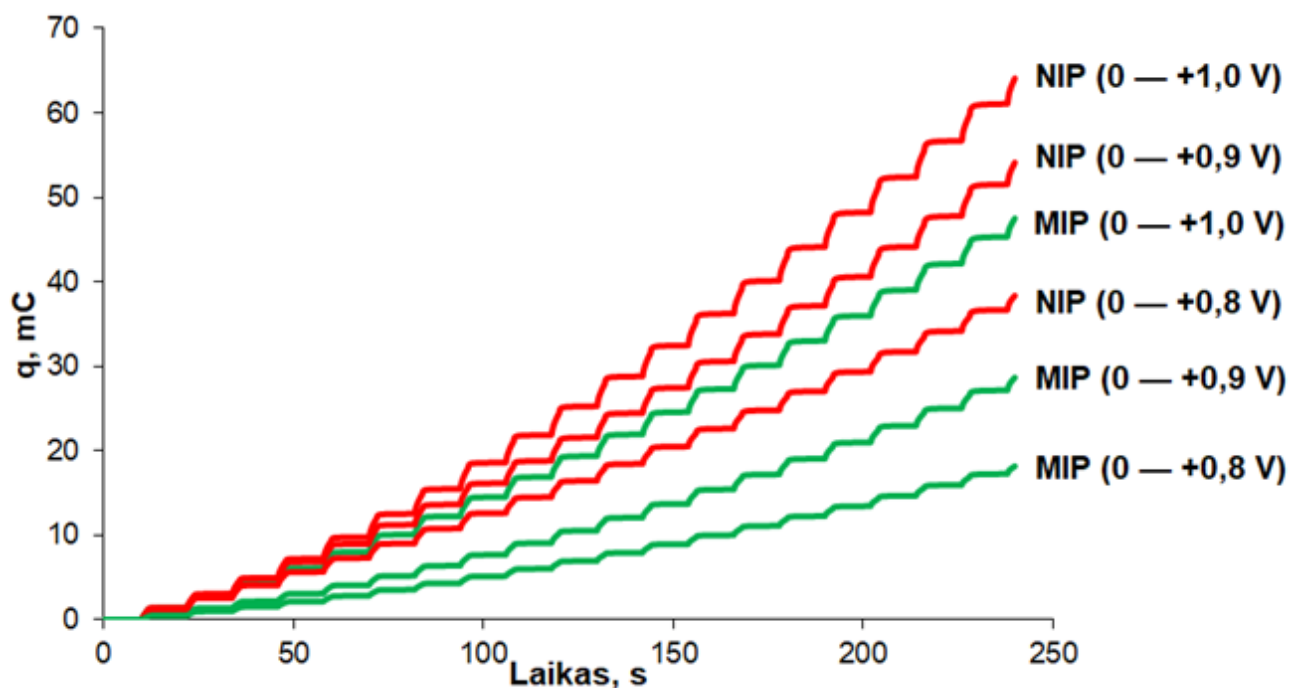
Gauti rezultatai atskleidžia, kad po sintezės atlikus CV metodu šią stabilizavimo procedūrą pradinis srovės skirtumas tarp NIP ir MIP sumažėja. MIP specifiškiau reaguoja į melamino koncentracijos pokyčius, kadangi bendras skirtumas tarp elektrodų atsakų šiek tiek padidėja. Tačiau NIP duomenų sklaida ($R^2 = 0,8799$, kai nuolydis yra 1,4683) yra didelė, todėl būtina taikyti daugiau stabilizavimo priemonių.

3.2. ICA sintezės metodo parametrų modifikavimas

Siekiant įvertinti elektrocheminio sintezės metodo sąlygų įtaką elektrocheminėms jutiklio savybėms ir melamino jutimui, buvo vykdomos MIP ir NIP sintezės, keičiant viršutinius ir apatinius ICA potencialus. Po sintezės BRB tirpale (3 pH), potencialas skleidžiamas CV metodu: 10 ciklų nuo -0,9 iki +0,9 V, potencialo skleidimo greitis 100 $mV \cdot s^{-1}$.

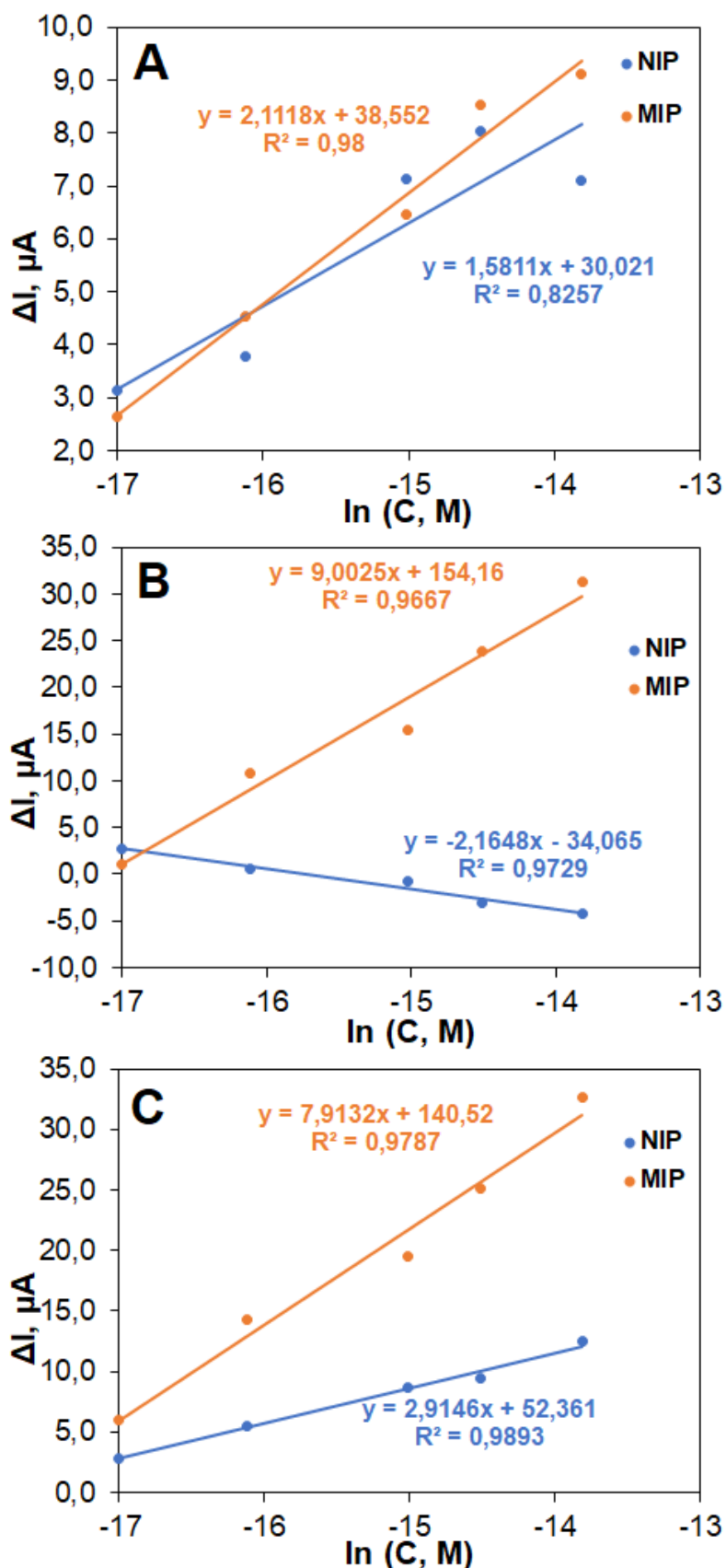
3.2.1. Viršutinio potencialo keitimo poveikis jutimo efektyvumui, kai apatinis potencialas yra pastovus (0 V)

Šioje tyrimo dalyje buvo tiriamas viršutinio potencialo (+1,0, +0,9 ir +0,8 V) poveikis jutimo efektyvumui, kai apatinis potencialas yra pastovus (0 V). 6 pav. pateiktos kreivės užregistruotos elektrodų elektronusodinimo metu. Galima pastebėti, kad NIP elektrodai perduoda didesnę krūvį nei MIP elektrodai, nes melamino molekulės sumažina elektrodo laidumą. Be to, kaip ir tikėtasi, mažėjant potencialui, mažėja per elektrodą praleidžiamas krūvis.



6 pav. Per elektrodą pratekėjusio krūvio priklausomybės nuo laiko, grafikai užregistruoti sintezės metu. Sintezės parametrai: 10 s trukmės 0 V impulsas ir 2 s trukmės +0,8, +0,9 arba +1 V impulsai (pavaizduoti dešinėje).

Po ekstrahavimo buvo sudarytos kalibracinės kreivės. Palyginus elektrodų kalibracines kreives pavaizduotas 7 pav. matyti, kad tarp elektrodo, elektropolimerizuoto esant +1,0 V (A) ir kitų (B ir C), pastebėtas ryškus elektrodų analitinės kokybės pagerėjimas. MIP kalibracinių kreivių nuolydžiai atitinkamai 2,1, 9,0 ir 7,9.

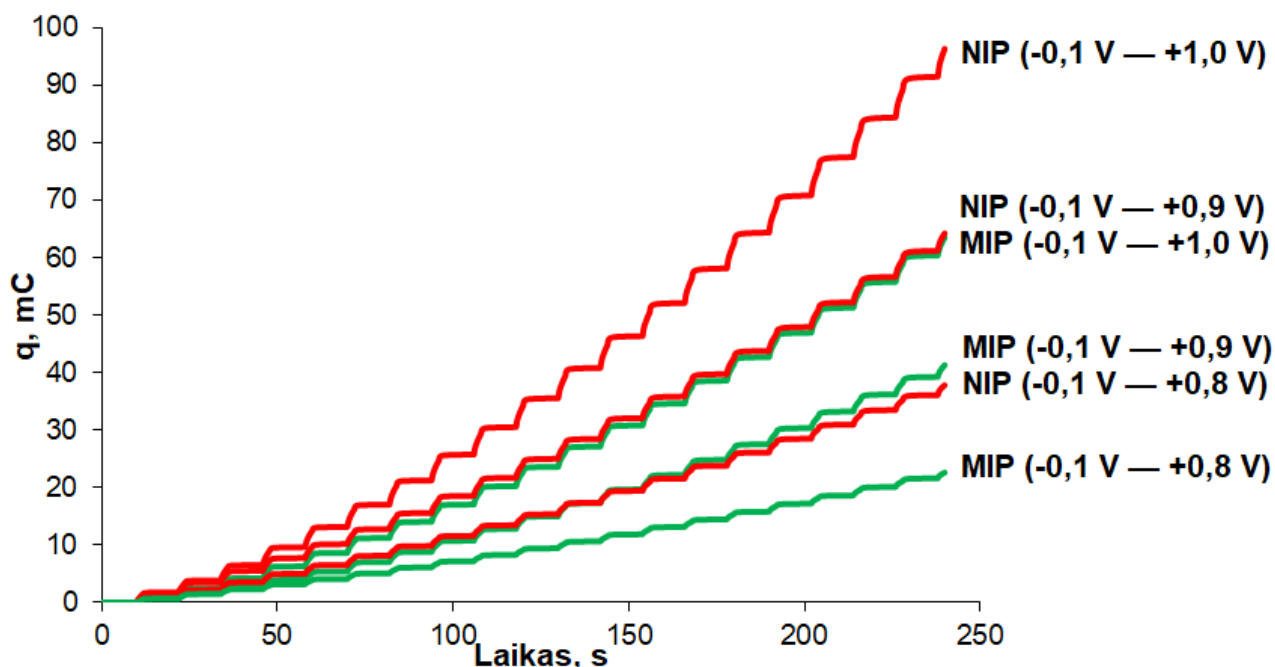


7 pav. Kalibracinės kreivės iš DPV voltamperogramų, sudarytos po NIP ir MIP elektrodų DPV analizės, inkubuojant melaminą (0,1-1 μM). Sintezė atlikta ICA metodu, parametrai: 10 s trukmės 0 V impulsas ir (A) 2 s trukmės +1,0 V impulsas; (B) 2 s trukmės +0,9 V impulsas; (C) 2 s trukmės +0,8 V impulsas.

Palyginus 7 pav. (B ir C) pavaizduotų kreivių nuolydžius, matyti, kad esant +0,9 V viršutiniam potencialui, jutiklio elektrocheminės savybės yra geriausios: skirtumas tarp kalibravimo MIP ir NIP yra atitinkamai 9,0 ir -2,2. Matyti, kad kai polimerizacija atliekama prie +0,8 V potencialo, susidaro lengvai pažeidžiamas polimero sluoksnis. Polimerizacija naudojant +0,9 V impulsus leido pasiekti didesnę jautrumą.

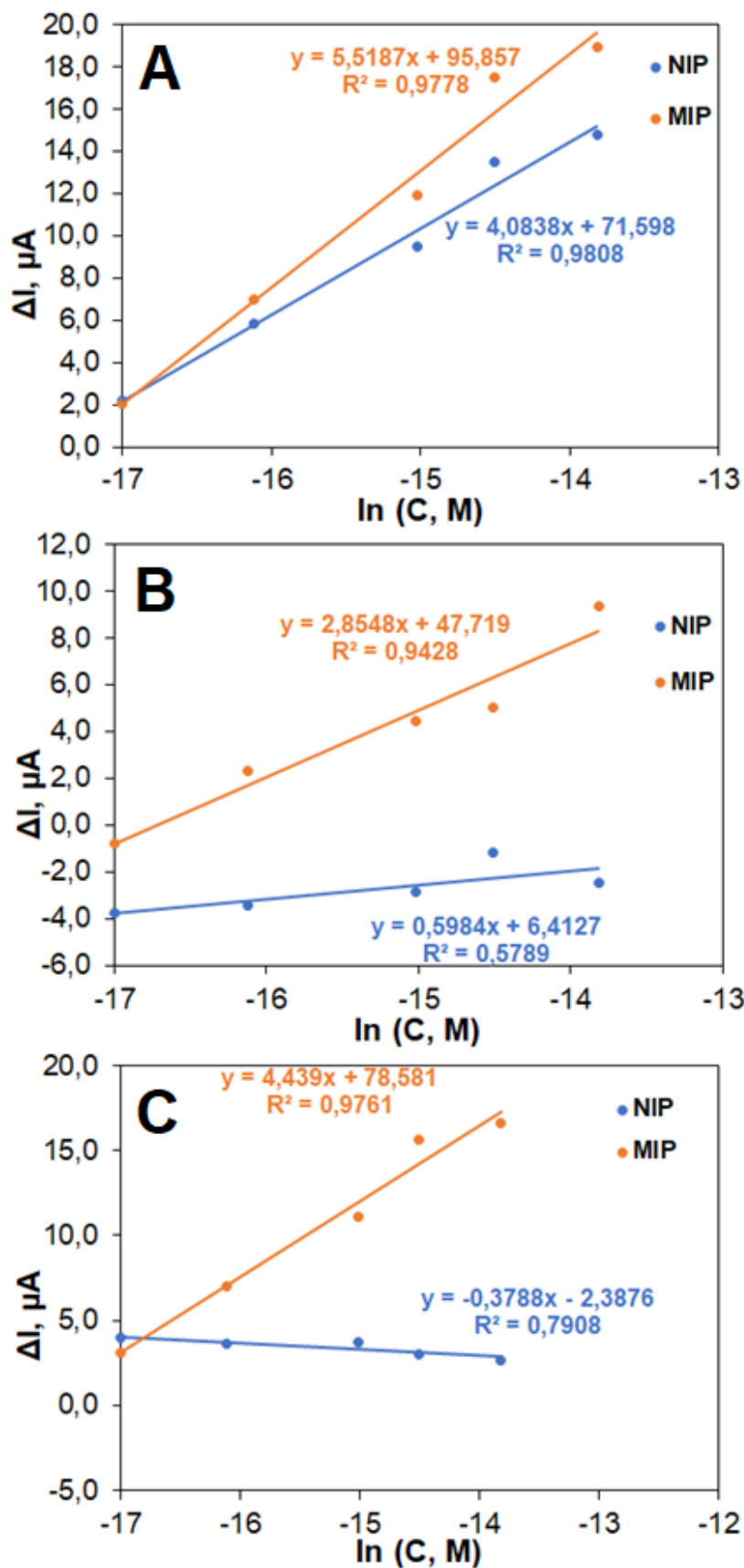
3.2.2. Viršutinio potencialo keitimo poveikis jutimo efektyvumui esant -0,1 V apatiniam potencialui

Remiantis tuo, kad pastebima didelė sintezės parametrų įtaka gauto jutiklio kokybei, toliau buvo tiriamas apatinio potencialo poveikis MIP savybėms. Atliekant tolesnius eksperimentus, sintezės sąlygos buvo pakeistos į 10 s -0,1 V impulsą ir 2 s +0,8, +0,9 arba +1,0 V impulsus. 8 pav. parodytos kreivės užregistruotos elektronusodinimo metu, yra pastebimos panašios tendencijos, aprašytos 3.2.1 skyrelyje.



8 pav. Per elektrodą pratekėjusio krūvio priklausomybės nuo laiko, grafikai užregistruoti sintezės metu. Sintezės parametrai: 10 s trukmės -0,1 V impulsas ir 2 s trukmės +0,8, +0,9 arba +1 V impulsai (pavaizduoti dešinėje).

Kalibracinės kreivės parodytos 9 pav. Palyginus elektrodų kalibracines kreives matyti, kad visais atvejais MIP duoda stipresnį atsaką į melaminą. Tačiau, kaip ir ankstesniame eksperimente, MIP, kurie buvo elektropolimerizuoti +0,9 V ir +0,8 V impulsais, labiausiai skyrėsi nuo palyginimui sukonstruotų NIP elektrodų (nuolydžiai atitinkamai 2,9 prieš 0,6 ir 4,4 prieš -0,4). Pastebima, kad naudojant -0,1 V 10 sekundžių impulsą vietoj 0 V, pasiekiamas mažesnis teigiamas poveikis MIP elektrodams: kreivių nuolydžiai yra 5,5 MIP jutikliui ir 4,1 NIP atveju.



9 pav. Kalibracinės kreivės iš DPV voltamperogramų, sudarytos po sudarytos po NIP ir MIP elektrodų DPV analizės, inkubuojant melaminą (0,1-1 μM). Elektrodai po sintezės buvo stabilizuoti su BRB (pH 3). Sintezė atlikta ICA metodu, parametrai: 10 s trukmės -0,1 V impulsas ir (A) 2 s trukmės +1,0 V impulsas; (B) 2 s trukmės +0,9 V impulsas; (C) 2 s trukmės +0,8 V impulsas.

Šiame skyrelyje aprašyti apatinio potencialo įtakos duomenys neatskleidžia pastebimų elektrocheminių elektrodo savybių pagerėjimų. Kalibracinių kreivių nuolydžiai ir jų skirtumai tarp NIP ir MIP pateikti 2 lentelėje. Dažnai naudojamas literatūroje MIP įvertinimo rodiklis yra išspaudimo koeficientas (nuo angl. imprinting factor), kuris yra apskaičiuojamas kaip MIP ir NIP kalibracinių kreivių nuolydžių santykis [66]. Tačiau šiame tyrime kai kuriuos NIP kalibracinės kreivės turi neigiamą nuolydžio vertę, todėl šioje situacijoje išspaudimo koeficientas nėra tinkamiausias įvertinimo rodiklis. Lyginant nuolydžių skirtumus akivaizdu, kad jutiklis, kuriuo sintezė buvo atlikta su parametrais 0 V ir +0,9 V potencialai, yra pranašesnis už kitus. Esant šiems parametrams pastebimas didžiausias skirtumas tarp MIP ir NIP (11,2). MIP nuolydžio vertė taip pat yra didžiausia (9,0).

2 lentelė

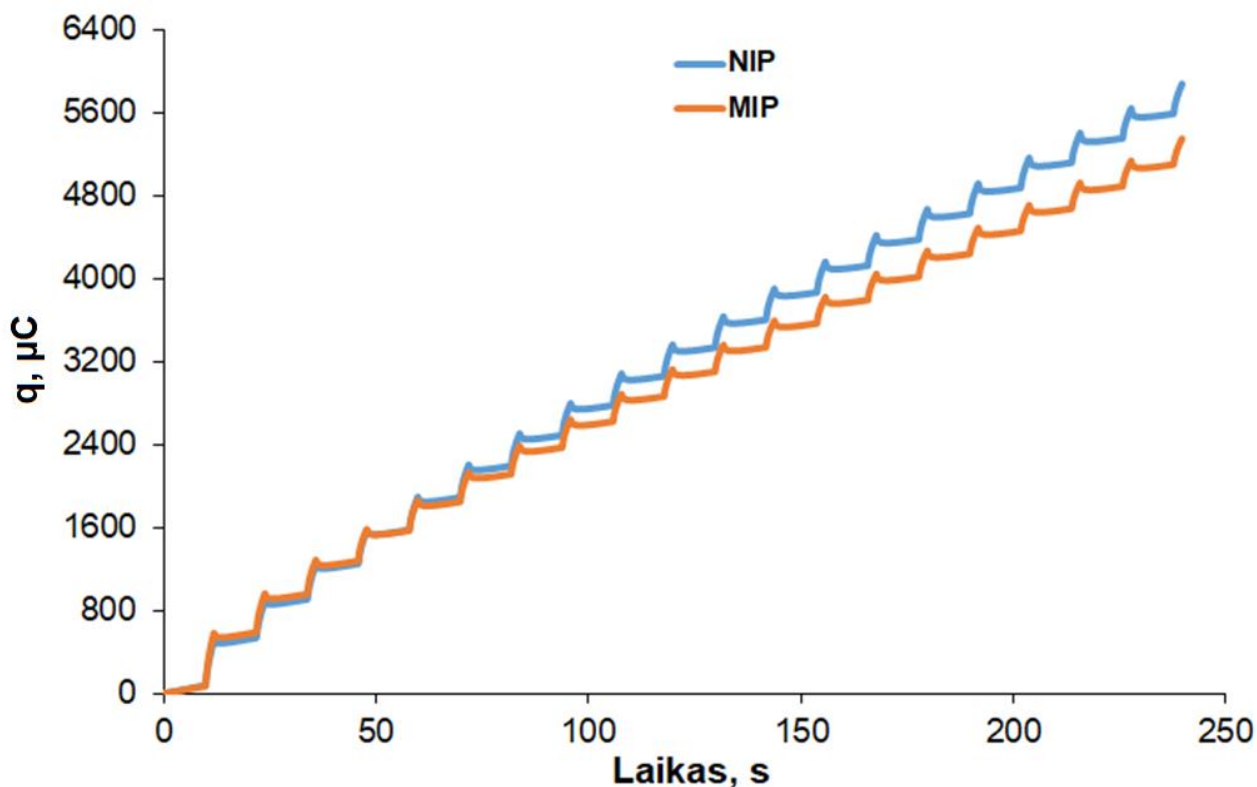
Kalibracinių kreivių nuolydžio verčių palyginimas pagal sintezės metodo parametrus

Apatinio ir viršutinio potencialų vertės	MIP nuolydis (a _{MIP})	NIP nuolydis (a _{NIP})
0 V ir +1,0 V	2,1	1,6
0 V ir +0,9 V	9,0	-2,2
0 V ir +0,8 V	7,9	2,9
-0,1 V ir +1,0 V	5,5	4,0
-0,1 V ir +0,9 V	2,9	0,6
-0,1 V ir +0,8 V	4,4	-0,4

Tolimesniuose tyrimuose polimerizacija buvo atlikta 2 s trukmės +0,9 V potencialo impulsais su 2 s trukmės 0 V pertrūkiais.

3.2.3. Optimizuotu ICA sąlygų bei polimero sluoksnio mažinimo priemonių pritaikymas

Ankstesniuose tyrimuose pastebėta, kad elektrodo kokybė pagerėja sumažinus polimero sluoksnio storį. Kituose tyrimuose minima, kad didėjant polimero koncentracijai mažėja ekstrakcijos efektyvumas, o tai neigiamai veikia jutiklio parametrus [67]. Todėl sintezė buvo vykdoma ICA metodu esant +0,9 V potencialui, o pirolo bei melamino koncentracijos polimerizacijos mišiniuose buvo sumažintos 5 kartus. Sintezės metu užregistruotos pratekėjusio elektros krūvio priklausomybės nuo laiko pavaizduotos 10 pav. Iš grafiko galima pastebėti, kad sintezės metu per NIP ir MIP praėjo panašus krūvis.



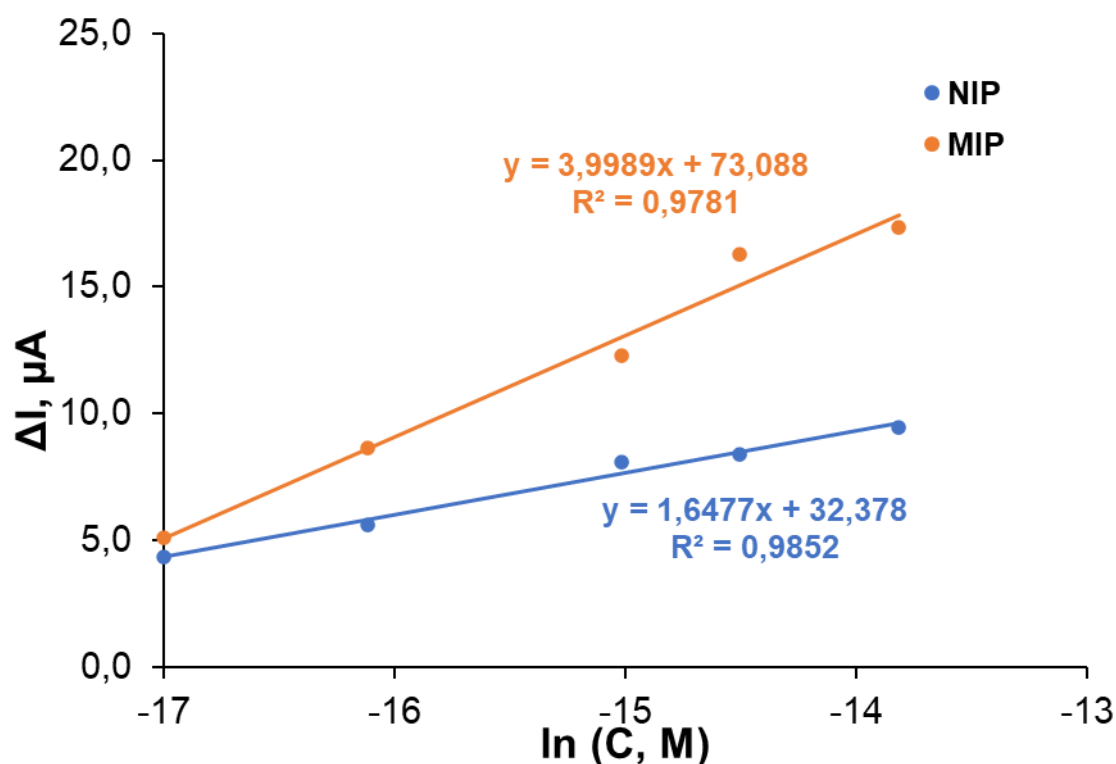
10 pav. Per elektrodą pratekėjusio krūvio priklausomybės nuo laiko, grafikai užregistruoti sintezės metu. Sintezės parametrai: 10 s trukmės 0 V impulsas ir 2 s trukmės +0,9 V impulsas, kartojama 20 kartų. Pirolo bei melamino koncentracijos polimerizacijos mišinys atitinkamai 10 mM ir 1 mM. Elektrodai po sintezės nebuvo peroksiduojami.

3 lentelėje yra pateikti DPV metodu gautų smailių aukščiai NIP bei MIP elektrodams. Kalibracinės kreivės sudarytos po analizės su DPV yra pavaizduotos 11 pav., ir pagal kreivių nuolydžius (4 ir 1,6) daroma išvada, kad MIP reaguoja į melaminą apie 2,5 karto stipriau.

3 lentelė

NIP bei MIP elektrodų analizės su DPV duomenis

Melamino koncentracija, μM	$\ln C$	NIP ΔI , μA	MIP ΔI , μA
0	-	20,6	31,2
0,1	-16,1	15,0	22,5
0,3	-15,0	12,5	18,9
0,5	-14,5	12,2	14,9
1	-13,8	11,1	13,8



11 pav. Kalibracinės kreivės iš DPV voltamperogramų, sudarytos po NIP ir MIP elektrodų DPV analizės, inkubuojant melaminą (0,1-1 μM).

Analizuojant viršuje aprašytus duomenis atsirado prielaidų įtarti, kad elektrocheminis elektrodo signalas, nesikeičiant sąlygoms, laikui bėgant kinta (žr. 3 lentelė), o tai rodo prastą elektrodo stabilumą. Norint gauti kokybišką jutiklį, būtina imtis priemonių polimero sluoksnio srovės svyravimams sumažinti.

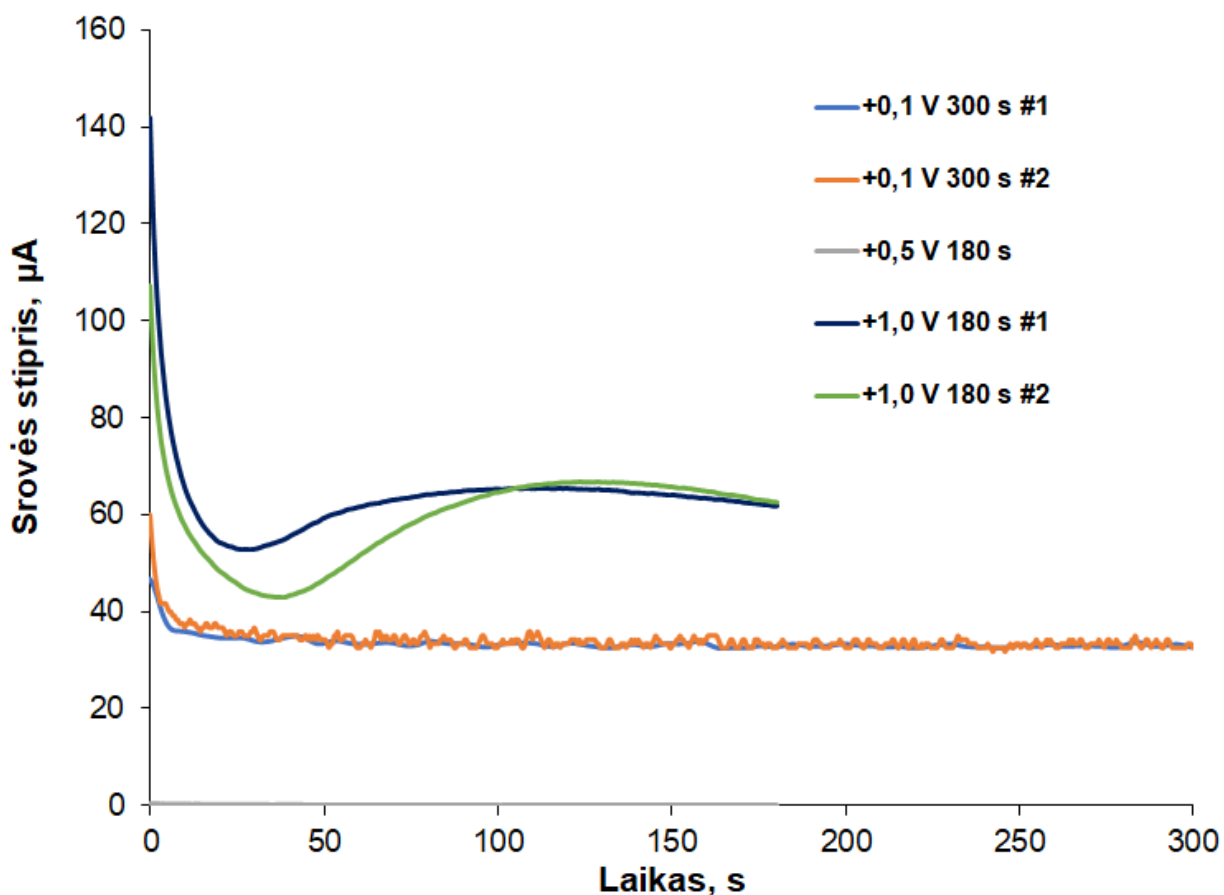
3.3. Polipirolo peroksidavimas

Siekiant gauti labiau atkuriamus rezultatus ir stabilizuoti elektrodo elektrochemiją, buvo pradėti polipirolo sluoksnių peroksidavimo tyrimai.

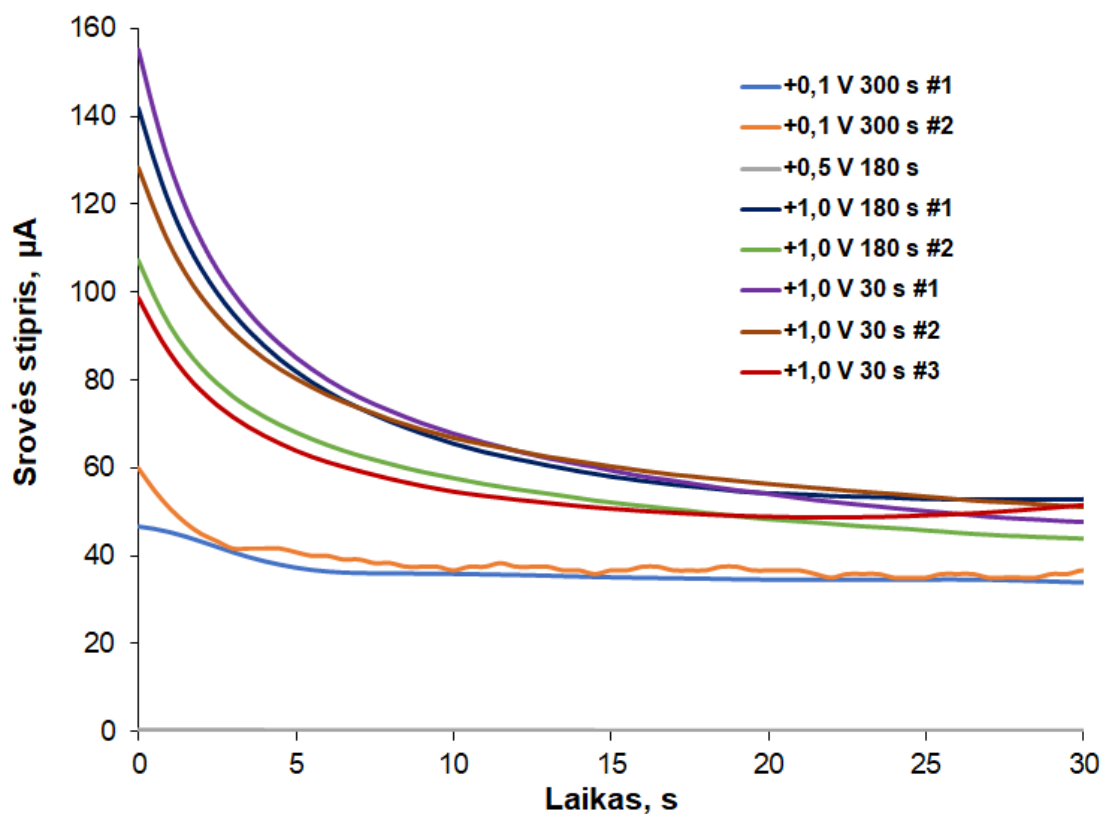
3.3.1. Polipirolo sluoksnių sintezė ir peroksidavimo taikymas

Visos elektrodų sintezės, išskyrus elektrodą, naudota būsimam peroksidavimui su parametrais +0,5 V 180 s, laikomos sėkmingomis. Elektrodų nuotraukos yra pateiktos 3 priede. Paveikslėlio pirmoje eilutėje yra pavaizduotos elektrodo paviršiaus nuotraukos, kuriam po sintezės buvo daromas 300 s peroksidavimas esant +0,1 V potencialui. Šis elektrodas buvo naudojamas palyginimui, kadangi prie tokio potencialo negali vykti peroksidavimas [68]. Antroje eilutėje yra elektrodas, kuris po sintezės 300 s buvo peroksiduojamas esant +0,5 V potencialui. Vizualiai elektrodai, kuriems buvo vykdomas peroksidavimas šiais parametrais, nepakeitė spalvos. Trečioje eilutėje pavaizduotas elektrodas, kuris 180 s buvo peroksiduojamas esant +1,0 V potencialui, o ketvirtoje eilutėje - 30 sekundžių esant tam pačiam potencialui. Po peroksidavimo dvejais paskutiniais atvejais įvyko vizualiai pastebimi pokyčiai, t. y. polimero sluoksniai patamsėjo taip kaip tai buvo aprašyta ir kituose literatūros šaltiniuose [69]. Iš nuotraukos taip pat galima pastebėti, kad po 180 s trukmės +1,0 V peroksidavimo paviršiuje atsirado vizualiniai defektai, t. y. polimero sluoksnis buvo pažeistas.

Atlikus sintezę, 5 elektrodų peroksidavimo procesai buvo užregistruoti 12 pav. pateiktose chronoamperogramose. Elektrodams, kurie buvo peroksiduoti esant +1 V potencialui, iš pradžių srovė stipriai sumažėjo, kas yra susieta su peroksiduoto polipirolo mažų laidumų. Vėliau, maždaug po 30 sekundžių srovė pradėjo didėti. Toks efektas buvo paaiškintas defektų atsiradimu elektrodų paviršiuje. Kadangi ant polipirolo paviršiaus atsirado lokalių pažeidimų (tai galima pamatyti 3 priede, pagal metalo spalvos dėmes prie peroksiduoto polipirolo sluoksnio paviršiaus nuotraukos), todėl bendras elektrinis laidumas padidėjo. Dėl šios priežasties buvo nuspręsta sumažinti peroksidavimo trukmę iki 30 s, veikiant elektrodą tuo pačiu potencialu (+1,0 V). 13 pav. yra pateiktos visų elektrodų peroksidavimo metu užfiksuotos chronoamperogramos. Eksperimentai peroksiduojant polipirolą parametrais 30 s +1,0 V buvo padaryti 3 kartus siekiant įsitikinti metodo veikimu.



12 pav. Chronoamperogramos užregistruotos peroksidavimo metu su skirtingais parametrais.



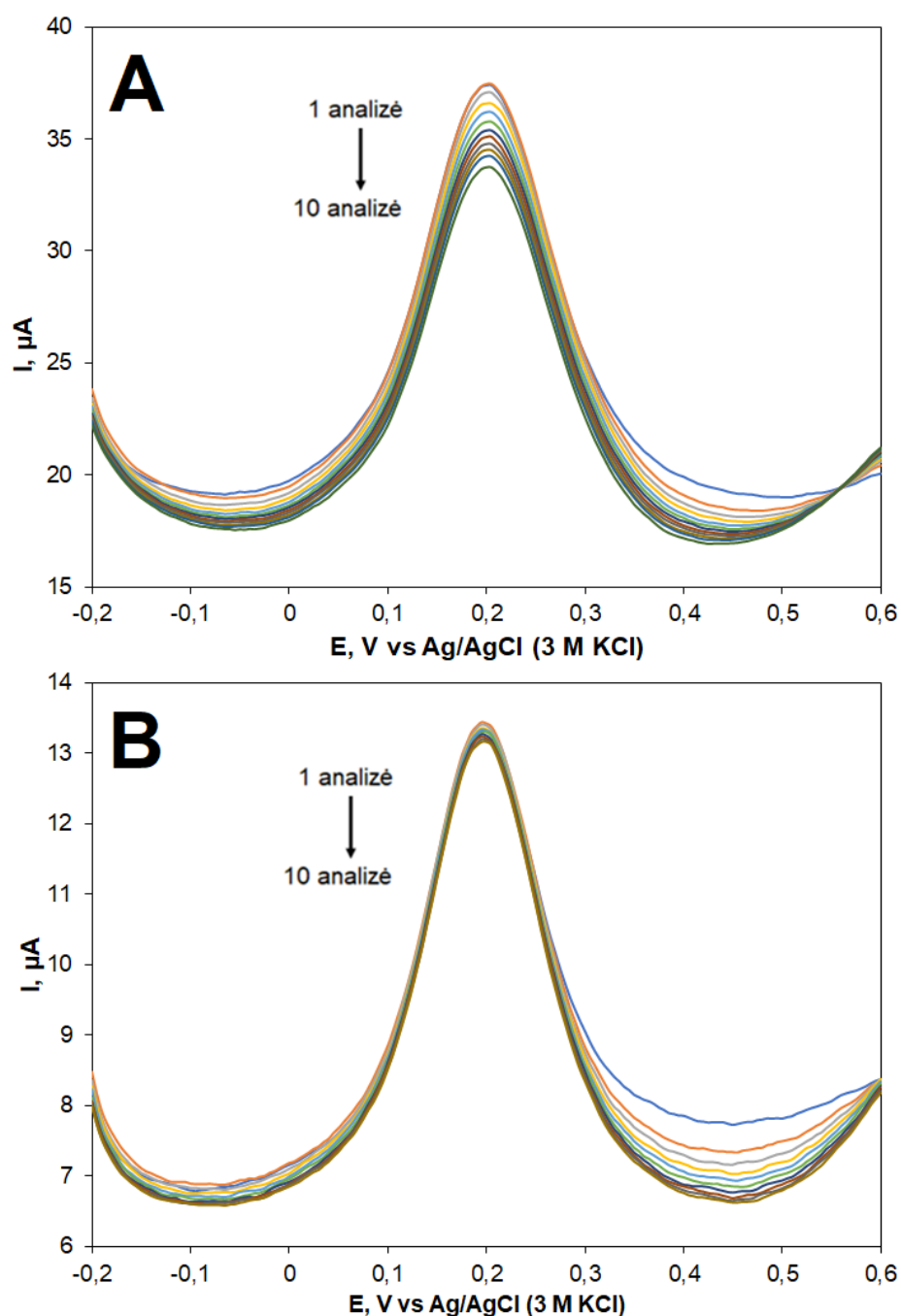
13 pav. Chronoamperogramos užregistruotos peroksidavimo metu su skirtingais parametrais. Į 12 pav. pavaizduotą grafiką buvo įtrauktos trijų elektrodų peroksidavimo duomenys (peroksidavimo parametrai: +1,0 V, 30 s), o laiko skalė buvo sumažinta iki 30 sekundžių, kad palyginimas būtų vaizdesnis.

Visi atlikti elektrodų peroksidavimo bandymai demonstruoja bendrą srovės mažėjimo tendenciją, kuri yra siejama su vykstančiais polimere oksidavimo procesais. Srovės stiprio pusiausvyros nusistovėjimas (kai srovės vertės praktiškai nebekinta laike) rodo, kad polimere nebevyksta jokie pokyčiai, o tai reiškia, kad peroksidavimas sėkmingai įvyko.

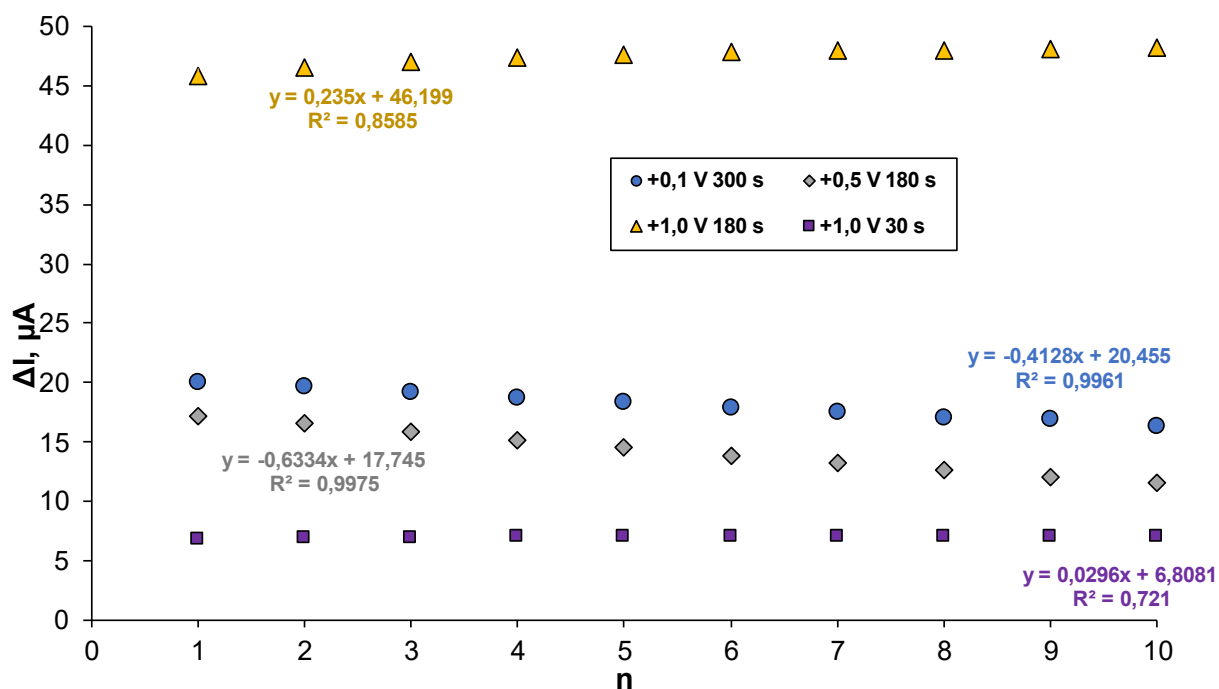
3.3.2. Peroksidavimo įtaka elektrodo stabilumui

Tam kad įvertinti polipirols srovės kitimą po elektrocheminių metodų taikymo, analizuojant elektrodus buvo registruojamos DPV kreivės 10 kartų iš eilės. Elektrodų analizės metu gautų DPV grafikų pavyzdys yra parodytas 14 pav. Paveikslo (A) dalyje yra pateiktos DPV kreivės elektrodo, kuris analizės metu nebuvo peroksiduojamas, o (B) - elektrodo, kuris prieš analizę buvo peroksiduojamas 30 s ties +1,0 V potencialo. Iš analitinių signalų verčių, gautų tomis pačiomis peroksidavimo sąlygomis, buvo apskaičiuoti aritmetiniai vidurkiai: siekiant pamatyti bendrą tendenciją, pavyzdžiui, 30 sekundžių peroksidavimo ties +1,0 V potencialo, buvo suvidurkinti atitinkamai trijų elektrodų analizės rezultatai. Visos vertės, priklausančios tam tikrai DPV kreivei tam tikro DPV ciklo matavimo metu, parodytos 15 pav. Čia, elektrodų stabilumas buvo ištirtas stebint elektros srovės pokyčius kiekvieno DPV ciklo metu, ir remiantis grafiku galima numanyti keletą vykstančių procesų. Elektrodai, ant kurių polipirols nebuvo peroksiduotas (žr. mėlyna ir pilka kreivės), eksperimento metu labiausiai paveikti elektros srovės pokyčio (nuolydis apie -0,4 ir -0,6). Didesnį elektros srovės sumažėjimą lemia tai, kad veikiant elektros srovei neoksiduotas polipirols oksiduojasi ir sumažėja jo elektrinis laidumas. Analizuojant elektrodą, kurio polipirols sluoksnis

buvo peroksiduojamas 180 s prie +1,0 V, buvo stebimi kitokie vykstantys procesai. Pradinė srovė yra 2-5 kartus didesnė už kitų elektrodų, bei priešingai nuo jų, nuolat augo. Tokią elektrocheminę elgseną tikriausiai lemia vykstanti polipirola degradacija veikiant elektros srovei, todėl didėja grafito aktyvusis plotas, atitinkamai didėja elektrinis laidumas. Sprendžiant iš nuolydžio vertės (0,03), optimizuoti peroksidavimo nustatymai (+1,0 V, 30 s) gerokai padidino elektrodo elektrocheminį stabilumą (violetinė kreivė). Taip pat galima atkreipti dėmesį į koreliacijos koeficientus: elektrodų su neperoksiduotu polipirolu srovės kritimas yra tiesiškesnis, ir tai gali būti paaiškinama tuo, kad peroksidavimo procesas vyksta su pastovia kinetika ($R^2 = 0,9961$ ir $0,9975$ mėlynai ir pilkai kreivėms). Savo ruožtu geltonosios kreivės srovės pokyčio priklausomybės tiesiškumas yra prastesnis ($R^2 = 0,8585$).



14 pav. DPV kreivės, užregistruotos elektrodų analizės metu: (A) elektrodas nebuvo peroksiduojamas; (B) elektrodas buvo peroksiduojamas 30 s su +1,0 V.



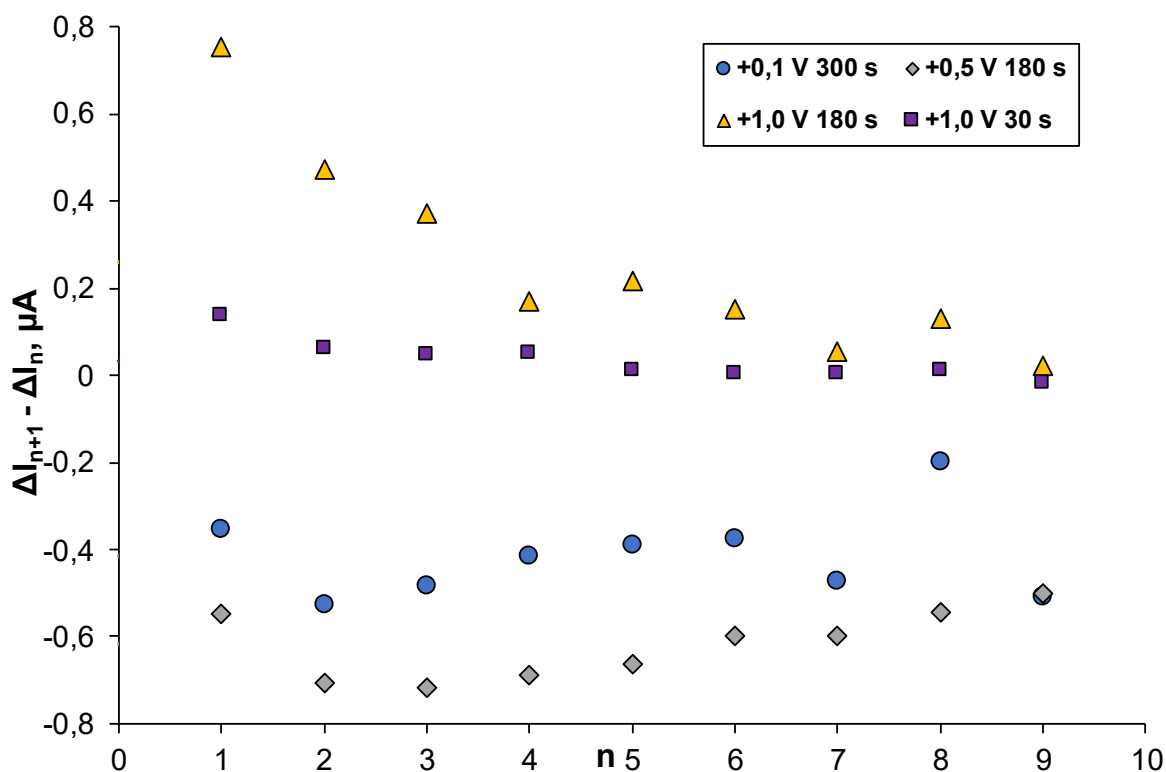
15 pav. Kreivės, kuriuose pavaizduotas vidutinis srovės signalas, esant tam tikram DPV matavimo ciklui (n). Punktyrinėmis linijomis yra pavaizduotos visų taškų vidurkių vertės.

Siekiant išsamiau įvertinti signalo pokyčius po kiekvieno ciklo, pagal žemiau pateiktą (1) lygtį buvo apskaičiuotos vidutinės srovės pokyčio vertės ir sudarytas grafikas, kaip parodyta 16 pav.:

$$\Delta I_{n+1} - \Delta I_n \quad (1)$$

Čia: n – DPV ciklo numeris
 ΔI – DPV smailės aukštis

16 pav. pateiktame grafike matome, kad 30 s peroksidavimas, esant +1,0 V potencialui, turi teigiamą poveikį elektrodo stabilumui, nes stebimi mažiausi srovės pokyčiai. Taip pat pastebima, kad po tam tikro skaičiaus pirmųjų DPV ciklų srovės pokytis stabilizuojasi. Visi rezultatai pateikti 4 lentelėje, kurioje yra pateiktos pradinių signalų ΔI_1 vertės, pradinio signalo ir dešimtojo signalo skirtumai $\Delta I_1 - \Delta I_{10}$, bandinių vidutinės signalų vertės ΔI_{vid} ir vidutinės signalų pokyčių vertės ($\Delta I_{n+1} - \Delta I_n$). Iš šios lentelės matyti, kad visais atvejais bendras srovės pokytis tarp 1 ir 10 ciklų yra labai didelis. Elektrodo peroksiduoto su parametrais 30 s +1,0 V vidutinis srovės pokytis tarp ciklų yra labai mažas ($\pm 0,03 \mu\text{A}$, 12 kartų mažiau negu elektrodų be peroksidavimo) ir labiau tikėtina, kad toks kitimas yra atsitiktinė paklaida atsirandanti dėl elektrinio triukšmo. Tokie pokyčiai, vykstantis polimere, neturės įtakos jutiklių analizei.



16 pav. Kreivės, kuriuose pavaizduotas vidutinis srovės signalo pokytis, esant tam tikram DPV matavimo ciklui (n). Punktyrinėmis linijomis yra pavaizduotos visų taškų vidurkių vertės.

4 lentelė

Stabilumo analizės duomenys, suskaičiuoti iš DPV duomenų

Peroksidavimo parametrai	$\Delta I_1, \mu A$	$\Delta I_1 - \Delta I_{10}, \mu A$	$\Delta I_{vid}, \mu A$	$(\Delta I_{n+1} - \Delta I_n)_{vid}, \mu A$
+0,1 V 300 s	19,806	3,441	18,184	$\pm 0,413$
+0,5 V 180 s	17,166	5,587	14,261	$\pm 0,618$
+1,0 V 180 s	43,180	-5,024	47,492	$\pm 0,261$
+1,0 V 30 s	6,354	-0,681	6,971	$\pm 0,034$

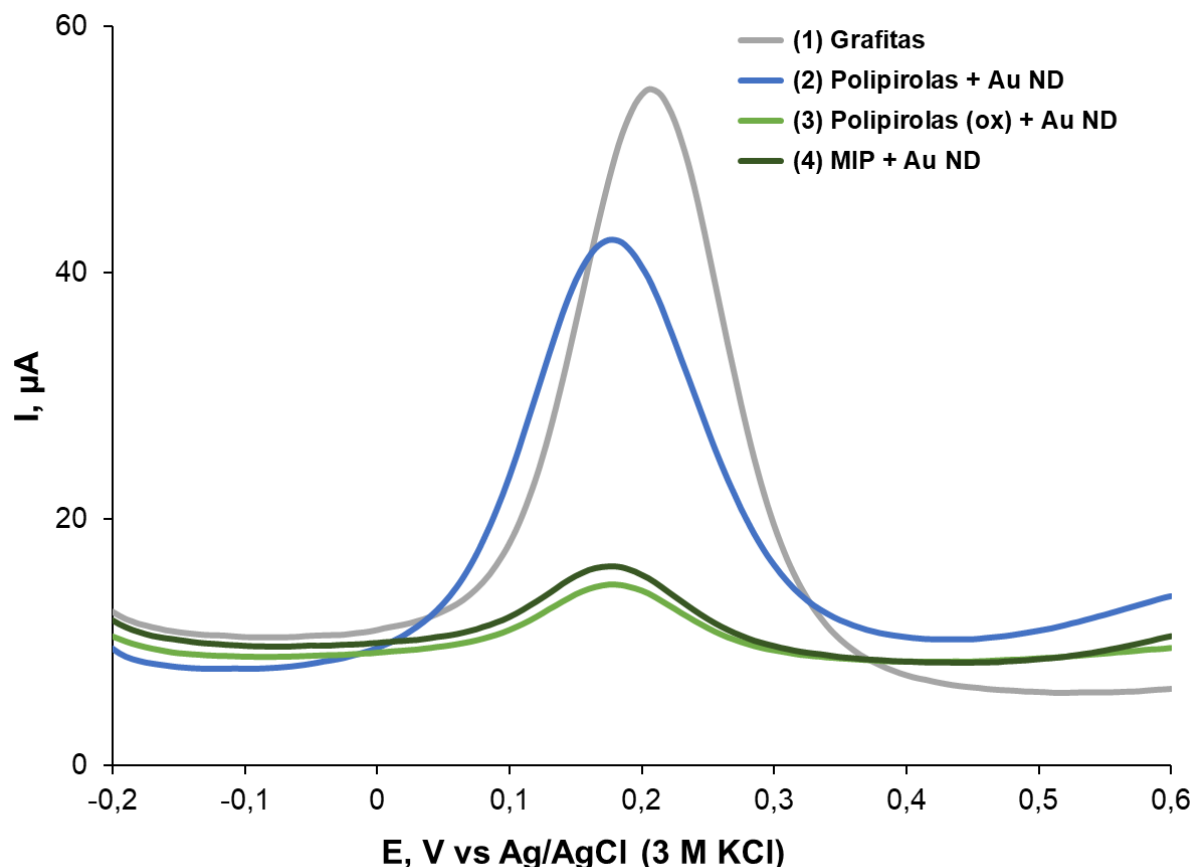
Remiantis šiais duomenimis, 30 s +1,0 V peroksidavimas buvo sėkmingas, šį stabilizavimo priemonė buvo naudojama tolesniuose tyrimuose.

3.4. Aukso nanostruktūrų įvedimas

Peroksiduotas polipirolas sukelia reikšmingą trūkumą jutikliui – srovės pokyčiai, vykstantis polimere po melamino inkubavimo, yra labai maži. Tolesniuose eksperimentuose buvo panaudoti peroksidavimo tyrimų gauti duomenys, ir su stabilizuotais elektrodais buvo išbandyti trys aukso nanodalelių įvedimo į sistemą būdai. Buvo atliktas (i) Au ND nusodinimas kartu su MIP polimerizacija, (ii) drop-cast metodas bei (iii) elektrocheminis Au ND nusodinimas.

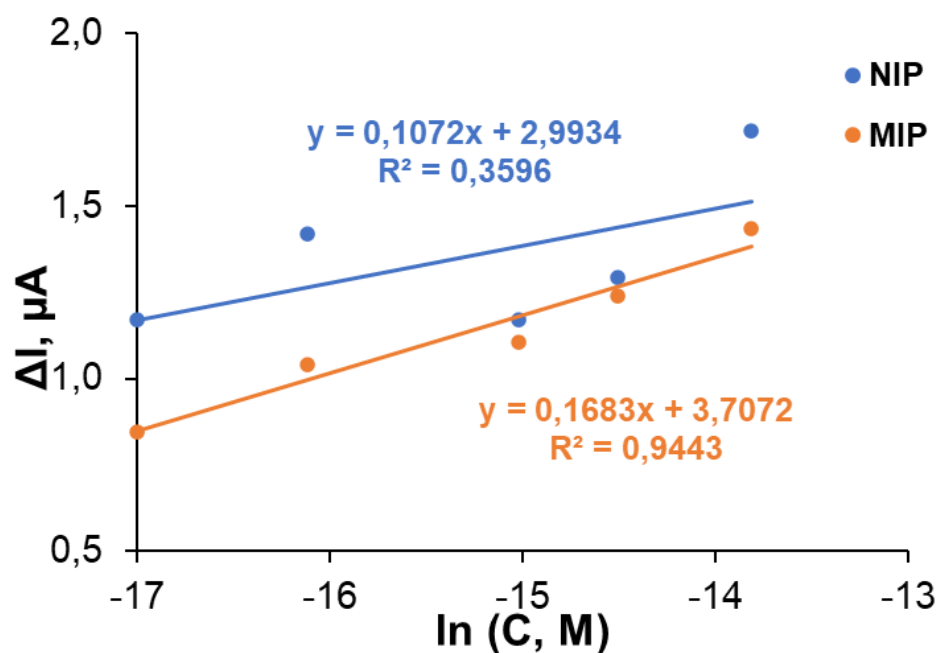
3.4.1. Au ND įvedimas į sistemą polimerizacijos metu

Duomenys, gauti analizuojant elektrodą, į kurio polimero sistemą aukso nanodalelės buvo integruotos polimerizacijos metu, pavaizduoti 17 pav. Šiame grafike yra pastebimas smailės poslinkis po polimerizacijos (lyginant mėlyną kreivę su pilka kreive) ir srovės stiprio sumažėjimas. Po peroksidavimo srovės signalas sumažėja maždaug 5,5 karto. Atlikus ekstrahavimą, srovė padidėjo 17,4 % (apie 1,05 μA).



17 pav. DPV kreivės, užregistruotos plikam grafitui (1) ir po skirtingų MIP + Au ND gamybos etapų: pirolo polimerizacijos su melaminu ir Au ND (2), peroksidavimo 0,1 M NaOH tirpale (3), paveikus sieros rūgštimi (4).

Pastebėta, kad NIP kalibravimo kreivė (pateikta 18 pav.) blogai apibūdina gautus duomenis ($R^2 = 0,3596$). MIP kalibravimo kreivės koreliacijos koeficientas $R^2 = 0,9443$. MIP elektrodas turi prastą jautrumą, kreivės nuolydis yra apie 0,17, NIP – 0,11. Tai rodo, kad šis MIP konstravimo būdas nėra optimalus.



18 pav. Kalibracinės kreivės iš DPV voltamperogramų, sudarytos po NIP ir MIP elektrodų DPV analizės, inkubuojant melaminą (0,1-1 μM). Au ND buvo integruotos į sistemą polimerizacijos metu.

Bendrai pastebėta, kad šis aukso nanodalelių įvedimo į sistemą būdas nėra tinkamas dėl mažo jautrumo ir prastos koreliacijos tarp melamino koncentracijos ir analitinio signalo.

3.4.2. Au ND nusodinimas drop-cast metodu

Šioje tyrimo dalyje paruoštas aukso nanodalelių (13 nm, 3,75 nM) tirpalas buvo naudojamas Au ND nusodinimui drop-cast metodu. Ant grafito elektrodo paviršiaus buvo lašinama 7 μL Au ND tirpalo ir elektrodas buvo paliekamas džiuoti 2-3 valandas, procedūrą buvo kartojama 10 kartų. 4 priede pateikiamos elektrodo paviršiaus nuotraukos skirtinguose Au ND nusodinimo etapuose, kuriose matomos grafito paviršius (A) su nusodintomis aukso nanodalelėmis (B). Pagal nevienodą Au ND pasiskirstymą paviršiuje buvo pastebėtas tikėtinas "kavos žiedo" efektas, aprašytas kituose literatūros šaltiniuose [70]. Po elektrodo elektrocheminio valymo vizualiai pastebėta, kad ant paviršiaus nusodintos aukso nanodalelės buvo pasiskirsčiusios visame elektrodo paviršiuje, kaip parodyta 4 priedo (C) nuotraukoje.

Siekiant nustatyti, kaip keičiasi elektrodo aktyvusis paviršiaus plotas po aukso nanodalelių nusodinimo, buvo pritaikyta Randles-Sevcik (2) lygtis [71]. Reikalingas skaičiavimams difuzijos koeficientas $D = 7,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ buvo paimtas iš [72].

$$i_p = 0,4463nFAC \left(\frac{nFvD}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

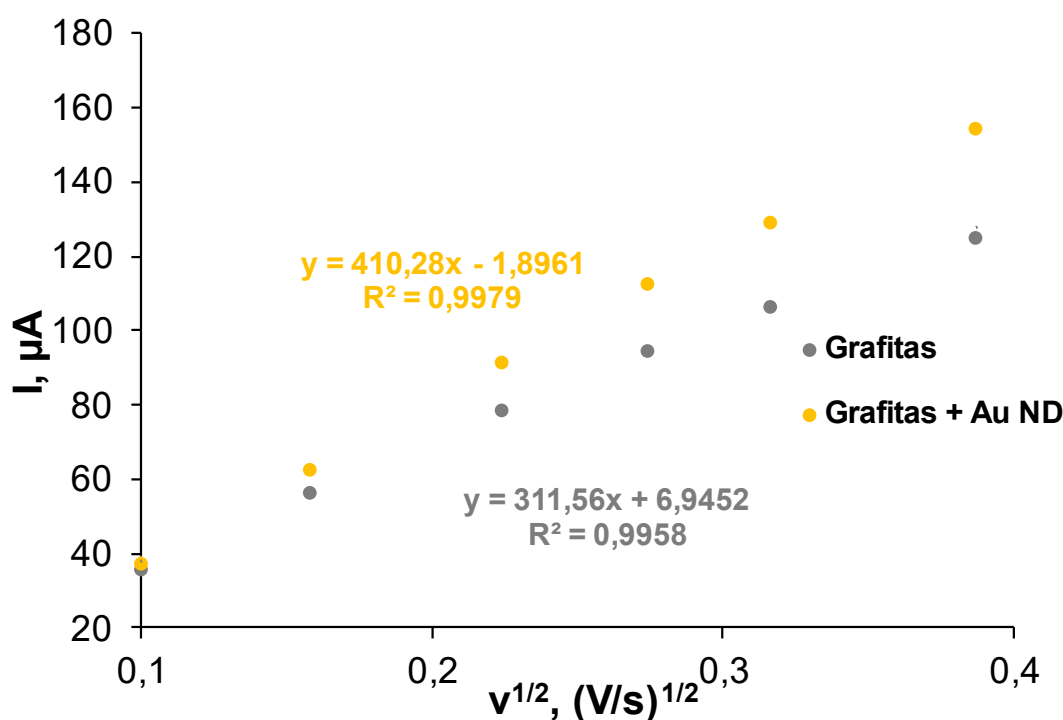
- Čia:
- i_p – smailės srovės vertė, A
 - n – reakcijoje dalyvaujančių elektronų skaičius
 - F – Faraday konstanta, $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
 - A – darbinio elektrodo aktyvusis paviršiaus plotas, cm^2
 - C – redokso mediatoriaus koncentracija, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
 - v – CV skleidimo greitis, $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$

D – redokso mediatoriaus difuzijos koeficientas, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

R – universalioji dujų konstanta, $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

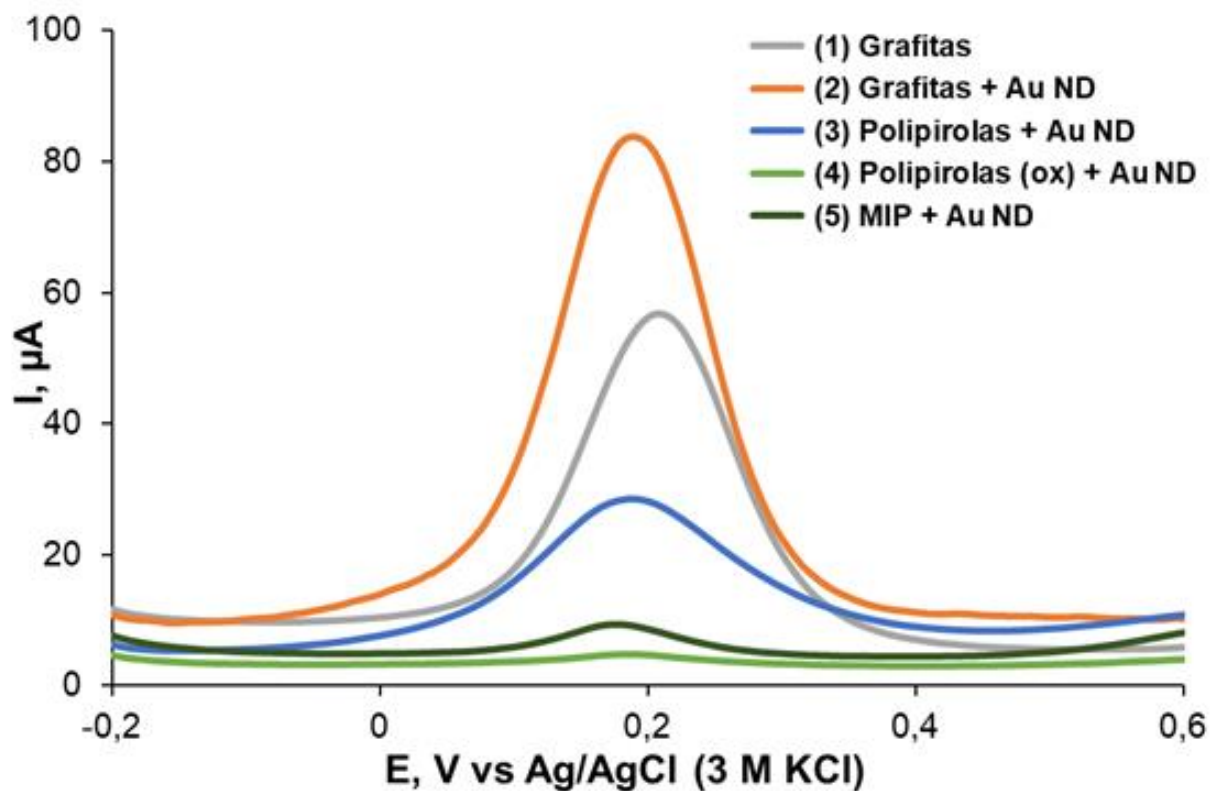
T – temperatūra, K

Naudojant ciklinės voltamperometrijos duomenis buvo sudarytos 19 pav. pavaizduotos srovės signalo priklausomybės nuo kvadratinės šaknies iš sklaidimo greičio. Koreliacijos koeficientai puikiai aprašo kreivių taškus ($R^2 = 0,9958$ grafitui ir $R^2 = 0,9979$ grafitui + Au ND), o panaudojant kreivių nuolydžių vertes (311,56 ir 410,28 atitinkamai grafitui ir grafitui + Au ND) buvo apskaičiuoti aktyvieji paviršiaus plotai, kurie yra lygus 0,088 ir 0,117 cm^2 atitinkamai grafitui ir grafitui + Au ND. Tokių būdų elektrodo paviršiaus plotą pavyko padidinti 31,7 %.



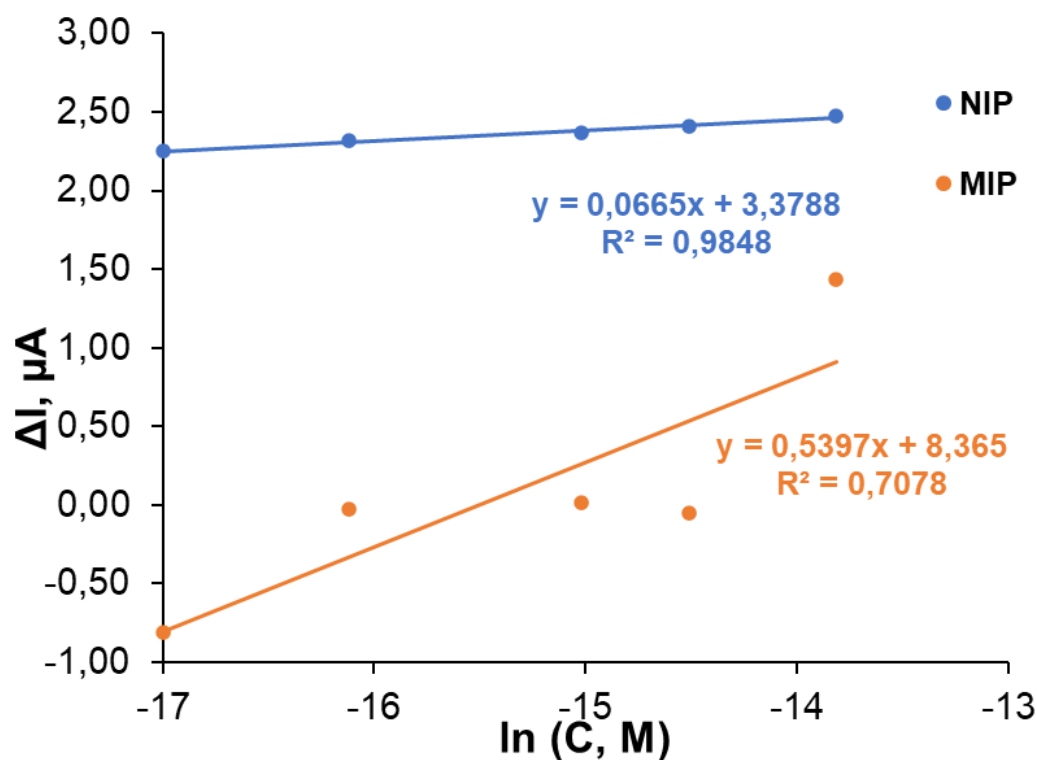
19 pav. Grafikas sudarytas pagal Randles-Sevcik lygtį, CV smailės aukščio priklausomybė nuo kvadratinės šaknies iš sklaidimo greičio. Au ND buvo nusodintos drop-cast metodu.

Visuose MIP gamybos etapuose elektrodas buvo analizuojamas DPV metodu, duomenys pateikti 20 pav. Palyginus voltamperogramas, pastebėta, kad nusodinus Au ND srovė padidėjo beveik 1,5 karto (grafito su Au ND smailės aukštis lygus 74,8 μA , prieš 49,1 μA grafito be Au ND). Nors Au ND nusodinimo efektas srovės didėjimui buvo didelis, po polimerizacijos srovė sumažėjo 3 kartus (iki 24,5 μA . 3.4.1 skyrelyje aprašytame eksperimente po polimerizacijos srovė sumažėjo iki 33,5 μA). Po peroksidavimo srovė sumažėjo beveik 15 kartų. Tačiau, po MIP paruošimo srovė padidėjo beveik 3 kartus (nuo 1,6 iki 4,7 μA), dėl ko šios sistemos jautrumas turėtų būti didesnis.



20 pav. DPV kreivės, užregistruotos plikam grafitui (1) ir po skirtingų MIP + Au ND gamybos etapų: modifikavimo Au ND drop-cast metodu (2), pirolas polimerizacijos su melaminu (3), peroksidavimo 0,1 M NaOH tirpale (4), paveikus sieros rūgštimi (5).

Sukonstruotos sistemos analizės duomenys pavaizduoti 21 pav. Pastebėta, kad NIP elektrodas pasižymėjo stabilumu, tiesės nuolydis apytiksliai 0,07 ir koreliacijos koeficientas $R^2 = 0,9848$. Tačiau MIP elektrodas nebuvo jautrus ir nepasižymėjo jokiais pokyčiais inkubuojant 0,3 ir 0,5 μM melamino tirpaluose. Kalibracinės kreivės koreliacijos koeficientas $R^2 = 0,7078$.

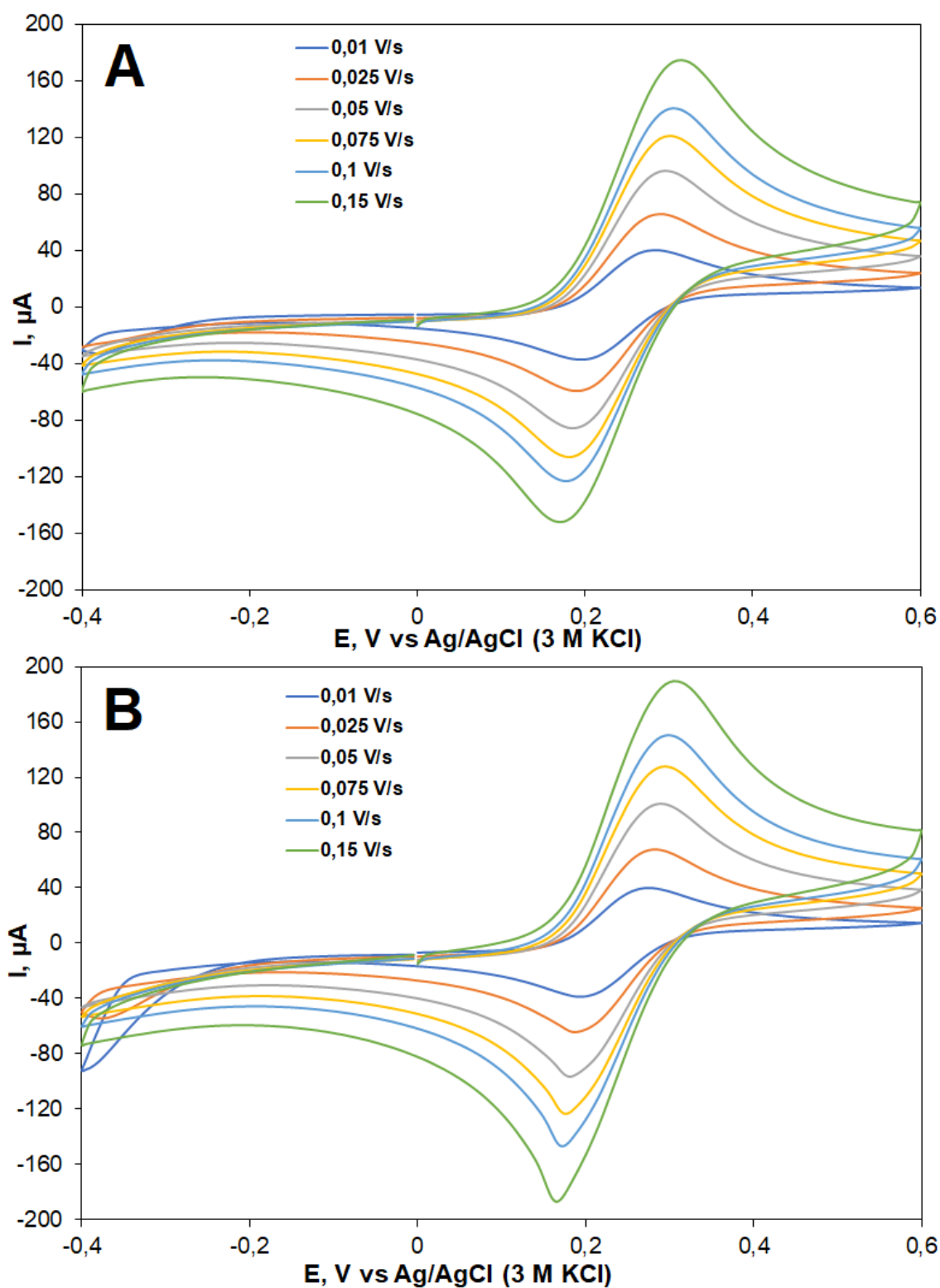


21 pav. Kalibracinės kreivės iš DPV voltamperogramų, sudarytos po NIP ir MIP elektrodų DPV analizės, inkubuojant melaminą (0,1-1 μM). Au ND buvo nusodintos drop-cast metodu.

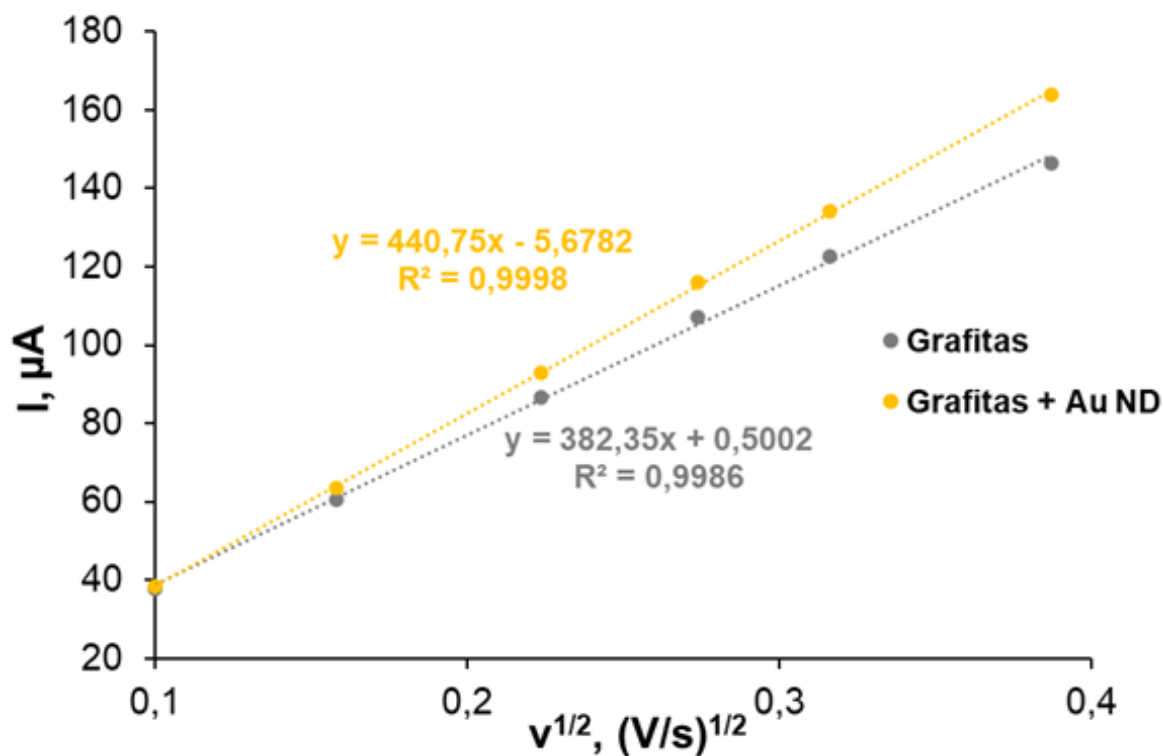
Tikėtina, kad dėl netolygaus aukso nanodalelių pasiskirstymo naudojant drop-cast metodą, polimeras taip pat netolygiai pasiskirstė elektrodo paviršiuje, o tai turėjo neigiamos įtakos jo savybėms.

3.4.3. Au ND elektrocheminis nusodinimas

Tai kad auksas buvo sėkmingai elektronusodintas panaudojant 5 mM HAuCl₄ ir 0,1 M KNO₃ tirpalą, matyti vizualiai. Grafito elektrodo ir grafito su Au ND paviršių nuotraukos yra pavaizduotos 5 priede. 22 pav. yra pavaizduotos voltamperogramos su skirtingais skleidimo greičiais (nuo 0,01 V·s⁻¹ iki 0,15 V·s⁻¹), užregistruotos analizuojant grafito elektrodą prieš (A) ir po aukso nanodalelių nusodinimo iš 5 mM HAuCl₄ ir 0,1 M KNO₃ tirpalo (B). Iš voltamperogramų smailių verčių buvo sudaryta 23 pav. parodyta priklausomybė nuo kvadratinės šaknies iš skleidimo greičio. Koreliacijos koeficientai puikiai aprašo kreivių taškus ($R^2 = 0,9986$ grafitui ir $R^2 = 0,9998$ grafitui + Au ND), o panaudojant kreivių nuolydžių vertes (382,35 ir 440,75 atitinkamai grafitui ir grafitui + Au ND) buvo apskaičiuoti aktyvieji paviršiaus plotai, kurie yra lygus 0,1086 ir 0,1252 cm² atitinkamai grafitui ir grafitui + Au ND. Tokių būdų elektrodo paviršiaus plotą pavyko padidinti 15,3 %.

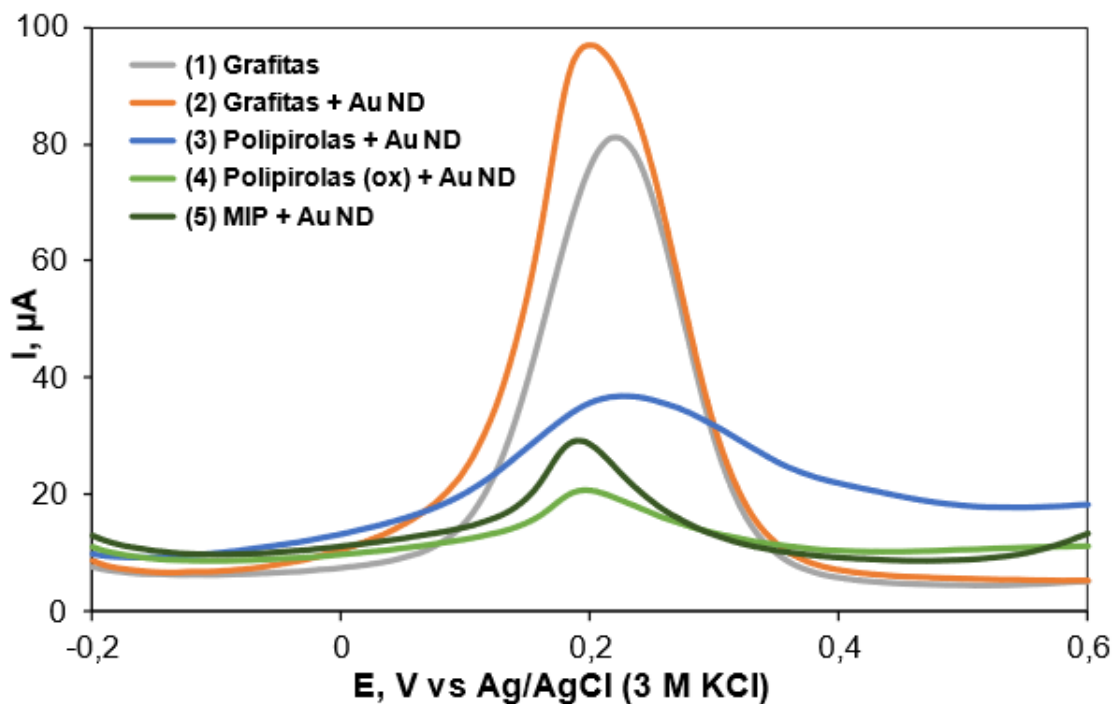


22 pav. Aktyviojo paviršiaus ploto nustatymas naudojant Randles-Sevcik lygtį. Ciklinės voltamperogramos užregistruotos esant skirtingam potencialo skleidimo greičiui: plikas grafitas (A) ir grafitas su Au ND (B).



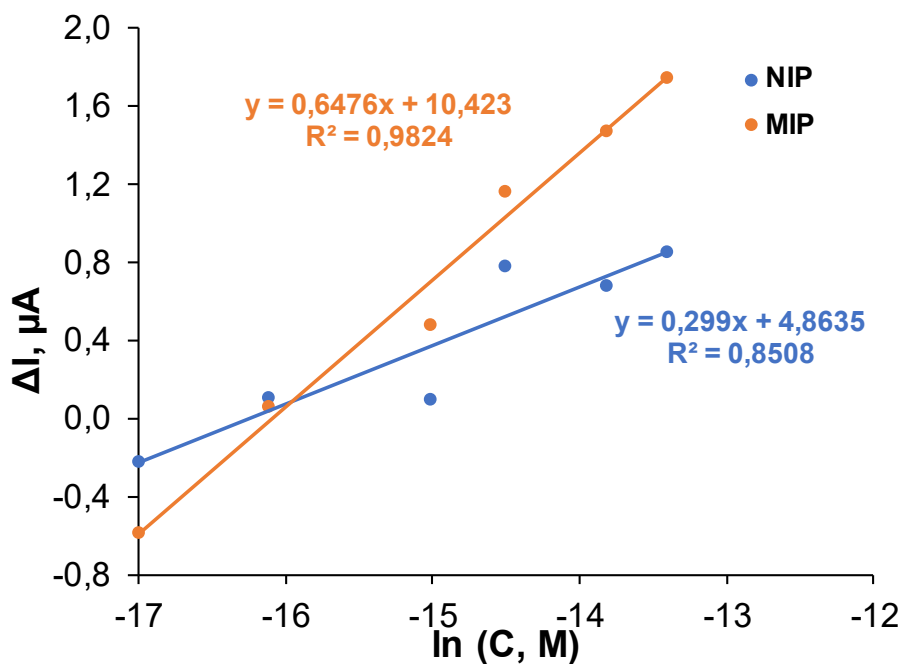
23 pav. Grafikas sudarytas pagal Randles-Sevcik lygtį, CV smailės aukščio priklausomybė nuo kvadratinės šaknies iš skleidimo greičio. Au ND buvo nusodintos elektrochemiškai iš 5 mM HAuCl₄ ir 0,1 M KNO₃ tirpalo.

Grafito elektrodai su aukso nanostruktūromis buvo padengti NIP ir MIP, kurie toliau peroksiduoti. Po kiekvieno MIP gamybos etapo elektrodas buvo analizuojamas DPV metodu, duomenys pateikti 24 pav. Kaip ir ankstesniuose eksperimentuose, lyginant su grafitu, po Au ND įvedimo yra pastebimi smailių poslinkiai. Analizuojant DPV kreives buvo pastebėta, kad srovė po aukso nanodalelių įvedimo padidėja maždaug ketvirtadaliu lyginant su pliku grafitu. Srovės stipris sumažėjo po polimerizacijos 3 kartus, o po peroksidavimo dar perpus.



24 pav. DPV kreivės, užregistruotos plikam grafitui (1) ir po skirtingų MIP + Au ND gamybos etapų: elektrocheminio modifikavimo Au ND (2), pirolų polimerizacijos su melaminu (3), peroksidavimo 0,1 M NaOH tirpale (4), paveikus sieros rūgštimi (5).

Toliau buvo sudarytos kalibracinės kreivės pavaizduotos 25 pav. MIP kalibracinės kreivės koreliacijos koeficientas $R^2 = 0,9824$, kreivės nuolydis 0,6. Taškai nėra puikiai aprašyti NIP kalibracine kreive, $R^2 = 0,8508$. Kreivės nuolydis lygus 0,3.



25 pav. Kalibracinės kreivės iš DPV voltamperogramų, sudarytos po NIP ir MIP elektrodų DPV analizės, inkubuojant melaminą (0,1-1,5 µM). Au ND buvo elektronusodintos panaudojant 5 mM H₂AuCl₄ ir 0,1 M KNO₃ tirpalą.

Pastebėta, kad šiuo metodu nusodinus aukso nanostruktūras, srovė lyginant su grafitu padidėja iki didžiausios vertės tarp kitų tirtųjų. Po elektrodų peroksidavimo užregistruotas analitinis signalas taip pat yra didžiausias. Lyginant su jutikliu, kuriame Au ND į sistemą buvo įterptos polimerizacijos metu, jautrumas padidėjo maždaug 4 kartus (remiantis kreivių nuolydžiais).

IŠVADOS

1. Nustatyta, kad MIP polimerizacija melamino jutikliui yra palankesnė, kai terpė yra rūgštinė. Sintezė buvo optimizuota pakeitus polimerizacinio tirpalo terpę į rūgštesnę - iš PBS (pH 7,4) į BRB (pH 3). Be to, siekiant pagerinti jutiklio kokybę, polimero sluoksnis buvo sumažintas optimizuojant polimerizacijos tirpalo sudėtį - pirolo ir melamino koncentracijos buvo sumažintos 5 kartus.
 - a. Ištirtas sintezės metu vykdomo ICA metodo parametrų poveikis jutiklio elektrocheminių savybių gerinimui. Tyrimo metu buvo keičiami viršutinis ir apatinis potencialai, geriausias jutimo efektyvumas buvo stebimas esant parametrams: apatinis potencialas 10 s 0 V ir viršutinis potencialas 2 s +0,9 V.
 - b. Siekiant stabilizuoti jutiklio analizės metu registruojamus srovės atsakus, buvo ištirta elektrodo stabilizavimo priemonė. Po elektrodo sintezės taikant ciklinę voltamperometriją BRB tirpale, buvo pasiekti labiau pakartojami rezultatai, taip pat tai turėjo nedidelį teigiamą poveikį jutiklio jautrumui.
 - c. Pastebėta, kad dėl oksidacijos polipirolo laidumas mažėjo po kiekvienos analizės, o tai yra netinkama savybė norint pagaminti kokybišką jutiklį. Buvo taikomos priemonės šiai savybei panaikinti, atliekant išankstinį polipirolo peroksidavimą. Geriausias sąlygos buvo ištirtos atliekant peroksidavimą 0,1 M NaOH tirpale chronoamperometrijos metodu su parametrais: +1,0 V potencialas, 30 s trukmė. Peroksidavimo procesas padėjo atsikratyti tam tikrų nespecifinių sąveikų įtakos atliekant elektrodo analizę: vidutinis srovės pokytis sumažėjo 12 kartų lyginant su elektrodo, kuriam nebuvo daromas peroksidavimas.
2. Siekiant padidinti jautrumą, buvo ištirti trys aukso nanostruktūrų įvedimo į jutiklio sistemą būdai. Buvo atliktas ir ištirtas aukso nanodalelių įvedimas polimerizacijos metu, aukso nanodalelių nusodinimas drop-cast metodu, bei elektrocheminė nanostruktūrų sintezė. Geriausias rezultatas gautas atliekant elektrocheminę nanostruktūrų sintezę ant grafito paviršiaus iš 5 mM H_{AuCl}₄ ir 0,1 M KNO₃ tirpalo.

SANTRAUKA

VILNIAUS UNIVERSITETAS CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS

DANIEL GARIFULIN

Molekulių įspaudų technologijos taikymas melamino jutikliuose

Šiame darbe tiriami melamino analizei skirti elektrocheminio MIP jutiklio konstravimo tobulinimo aspektai. Šio darbo svarba pagrįsta mokslinių tyrimų ir duomenų trūkumu, siekiant sukurti pigesnių priemonių jautriai, patikimai ir greitai maisto analizei atlikti. Tyrimo metu duomenims surinkti ir interpretuoti buvo naudojami tokie elektrocheminiai metodai, kaip chronoamperometrija, diferencinė impulsinė voltamperometrija ir ciklinė voltamperometrija. Elektrodo aktyviam paviršiaus plotui apskaičiuoti pritaikyta Randles-Sevcik lygtis. Siekiant pagerinti jutiklio elektrochemines savybes ir padidinti jo stabilumą, buvo ištirtos ir optimizuotos tokios jutiklio kūrimo sąlygos, kaip polimerizacinio tirpalo terpės keitimas, impulsinės chronoamperometrijos sintezės metodo parametru poveikis, polimero elektrinio laidumo stabilizavimo priemonės – elektrocheminis stabilizavimas ir peroksidavimas, bei aukso nanostruktūrų įvedimo į sistemą būdų poveikis. Šiame tyrime eksperimentiškai patvirtinta, kad esamai sistemai geriausia sintezės ir analizės terpė melaminui aptikti yra rūgštinė, t. y. Britton-Robinson buferinis (BRB) tirpalas, kurio pH 3. Nustatyta, kad polimero sluoksnio sumažinimas turi teigiamą poveikį MIP efektyvumui. Geriausias rezultatas gautas atliekant sintezę impulsinės chronoamperometrijos metodu, kai apatinis potencialas yra 10 s 0 V ir viršutinis potencialas yra 2 s +0,9 V. Nustatyta, kad polipirolo oksidacija jutiklio eksploatavimo metu turi neigiamą įtaką rezultatų patikimumui. Peroksiduojant, ši įtaka buvo sumažinta ir buvo gauti vidutiniškai 12 kartų mažesni srovės pokyčiai. Optimalus peroksidavimas nustatytas taikant chronoamperometrijos metodu: potencialas +1,0 V, trukmė 30 s. Ištirti trys aukso nanostruktūrų įvedimo į sistemą būdai, tokie kaip paruoštų 13 nm Au ND įterpimas į polimerizacinį tirpalą, Au ND padengimas lašelių ir nanostruktūrų elektrocheminis padengimas. Nustatyta, kad šiai sistemai geriausiai tinka nanostruktūrų chronoamperometrinė sintezė ir padengimas iš 5 mM H₂AuCl₄ ir 0,1 M KNO₃ tirpalo, parametrai: 120 s, -0,4 V potencialas. Tokiu būdu, lyginant su nanodalelių įvedimu per polimerizacinį tirpalą, jutiklio jautrumą pavyko padidinti 4 kartus.

SUMMARY

VILNIUS UNIVERSITY
FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES

DANIEL GARIFULIN

Application of Molecular Imprinting Technology in Melamine Sensors

This work seeks to investigate various aspects of developing the design of an electrochemical MIP sensor for melamine sensing. The relevance of this work is based on the lack of research and data to provide cheaper tools for sensitive, reliable, and fast food analysis. In the study, chronoamperometry, differential pulse voltammetry, and cyclic voltammetry were used to collect and interpret the data, and the Randles-Sevcik equations were applied to calculate the active surface area of the electrode. Changing the polymerization solution environment, the effect of the parameters of the pulsed chronoamperometry synthesis method, the influence of the means of stabilization on the polymer's electrical conductivity, such as the electrochemical stabilization and the overoxidation, and the effect of the various ways to introduce the gold nanostructures into the system were used to increase its stability for reliable analysis. It has been experimentally confirmed that the best synthesis and analysis medium for melamine detection is acidic (BRB at pH 3). The data demonstrate that reducing the polymer layer positively affects the performance of the MIP. The best result was achieved when the synthesis was carried out at the following pulsed chronoamperometry method parameters: lower potential 10 s 0 V and upper potential 2 s +0.9 V. Applying a stabilization measure to the sensor after MIP synthesis by cyclic voltammetry in BRB solution resulted in an improved reproducibility of results. Oxidation of the polypyrrole during the operation of the sensor was found to have a significant negative effect on the reliability of the results. Overoxidation reduced this influence, with an average 12 times smaller current variation. The optimum overoxidation was carried out by chronoamperometry: potential +1.0 V, duration 30 s. Three methods for the incorporation of gold nanostructures into the system were investigated: (i) the incorporation of prepared 13 nm Au NPs into the polymerization solution, (ii) Au NPs drop-casting and electrochemical coating of the nanostructures, (iii) chronoamperometric synthesis of the nanostructures and coating from a solution of 5 mM H₂AuCl₄ and 0.1 M KNO₃. The most suitable method to incorporate the gold nanostructures was chronoamperometry: potential: 120 s, -0.4 V. This increased the sensor's sensitivity 4 times compared to incorporating nanoparticles via a polymerization solution.

LITERATŪROS ŠARAŠAS

- [1] L. Wang, W. Zhang, Molecularly imprinted polymer (MIP) based electrochemical sensors and their recent advances in health applications, *Sensors and Actuators Reports* 5 (2023) 100153. <https://doi.org/10.1016/J.SNR.2023.100153>.
- [2] F. Battaglia, F. Bonelli, M. Sgorbini, L. Intorre, M. Minunni, S. Scarano, V. Meucci, Molecularly imprinted polymers as effective capturing receptors in a pseudo-ELISA immunoassay for procalcitonin detection in veterinary species, *Analytical Methods* 15 (2022) 27–35. <https://doi.org/10.1039/D2AY01175A>.
- [3] J.J. Belbruno, Molecularly Imprinted Polymers, *Chem Rev* 119 (2019) 94–119. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00171>.
- [4] X. Bi, Z. Liu, Facile preparation of glycoprotein-imprinted 96-well microplates for enzyme-linked immunosorbent assay by boronate affinity-based oriented surface imprinting, *Anal Chem* 86 (2014) 959–966. <https://doi.org/10.1021/AC403736Y>.
- [5] S.E. Elugoke, A.S. Adekunle, O.E. Fayemi, E.D. Akpan, B.B. Mamba, E.S.M. Sherif, E.E. Ebenso, Molecularly imprinted polymers (MIPs) based electrochemical sensors for the determination of catecholamine neurotransmitters – Review, *Electrochemical Science Advances* 1 (2021). <https://doi.org/10.1002/ELSA.202000026>.
- [6] G. Fomo, T. Waryo, U. Feleni, P. Baker, E. Iwuoha, *Electrochemical Polymerization*, (2019) 1–28. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92067-2_3-1.
- [7] A. Lamaoui, J.J. García-Guzmán, A. Amine, J.M. Palacios-Santander, L. Cubillana-Aguilera, Synthesis techniques of molecularly imprinted polymer composites, *Molecularly Imprinted Polymer Composites: Synthesis, Characterisation and Applications* (2021) 49–91. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819952-7.00002-0>.
- [8] D. Grieshaber, R. MacKenzie, J. Vörös, E. Reimhult, *Electrochemical Biosensors - Sensor Principles and Architectures*, *Sensors (Basel)* 8 (2008) 1400. <https://doi.org/10.3390/S80314000>.
- [9] R. Del Sole, T. Stomeo, L. Mergola, Disposable Molecularly Imprinted Polymer-Modified Screen-Printed Electrodes for Rapid Electrochemical Detection of l-Kynurenine in Human Urine, *Polymers* 2024, Vol. 16, Page 3 16 (2023) 3. <https://doi.org/10.3390/POLYM16010003>.
- [10] S.E. Elugoke, A.S. Adekunle, O.E. Fayemi, E.D. Akpan, B.B. Mamba, E.S.M. Sherif, E.E. Ebenso, Molecularly imprinted polymers (MIPs) based electrochemical sensors for the determination of catecholamine neurotransmitters – Review, *Electrochemical Science Advances* 1 (2021) e2000026. <https://doi.org/10.1002/ELSA.202000026>.
- [11] K.A. Sarpong, W. Xu, W. Huang, W. Yang, K.A. Sarpong, W. Xu, W. Huang, W. Yang, The Development of Molecularly Imprinted Polymers in the Clean-Up of Water Pollutants: A Review, *Am J Analyt Chem* 10 (2019) 202–226. <https://doi.org/10.4236/AJAC.2019.105017>.
- [12] A. Lusina, M. Cegłowski, Molecularly Imprinted Polymers as State-of-the-Art Drug Carriers in Hydrogel Transdermal Drug Delivery Applications, *Polymers (Basel)* 14 (2022). <https://doi.org/10.3390/POLYM14030640>.
- [13] A.N. Hasanah, N. Safitri, A. Zulfa, N. Neli, D. Rahayu, Factors Affecting Preparation of Molecularly Imprinted Polymer and Methods on Finding Template-Monomer Interaction as the Key of Selective Properties of the Materials, *Molecules* 2021, Vol. 26, Page 5612 26 (2021) 5612. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES26185612>.
- [14] S.N.N.S. Hashim, R.I. Boysen, L.J. Schwarz, B. Danylec, M.T.W. Hearn, A comparison of covalent and non-covalent imprinting strategies for the synthesis of stigmasterol imprinted

- polymers, *J Chromatogr A* 1359 (2014) 35–43. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2014.07.034>.
- [15] D. Bitas, V. Samanidou, Molecularly Imprinted Polymers as Extracting Media for the Chromatographic Determination of Antibiotics in Milk, *Molecules* 2018, Vol. 23, Page 316 23 (2018) 316. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES23020316>.
- [16] J. Svenson, Ultrasound-Assisted Preparation of Molecularly Imprinted Polymers: Effects on Polymer Morphology, Binding, and Chromatographic Behavior, *Anal Lett* 39 (2006) 2749–2760. <https://doi.org/10.1080/00032710600867358>.
- [17] R.A. Lorenzo, A.M. Carro, C. Alvarez-Lorenzo, A. Concheiro, To Remove or Not to Remove? The Challenge of Extracting the Template to Make the Cavities Available in Molecularly Imprinted Polymers (MIPs), *Int J Mol Sci* 12 (2011) 4327. <https://doi.org/10.3390/IJMS12074327>.
- [18] M. Biabani, A. Nezhadali, A. Nakhaei, H. Nakhaei, Melamine Recognition: Molecularly Imprinted Polymer for Selective and Sensitive Determination of Melamine in Food Samples, *Int J Anal Chem* 2020 (2020). <https://doi.org/10.1155/2020/8864144>.
- [19] M.B. Regasa, T. Refera Soreta, O.E. Femi, P.C. Ramamurthy, Development of Molecularly Imprinted Conducting Polymer Composite Film-Based Electrochemical Sensor for Melamine Detection in Infant Formula, *ACS Omega* 5 (2020) 4090–4099. <https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.9B03747>.
- [20] X. Zhang, X. Tan, P. Wang, J. Qin, Application of Polypyrrole-Based Electrochemical Biosensor for the Early Diagnosis of Colorectal Cancer, *Nanomaterials* 2023, Vol. 13, Page 674 13 (2023) 674. <https://doi.org/10.3390/NANO13040674>.
- [21] M.R. Miah, M. Yang, S. Khandaker, M.M. Bashar, A.K.D. Alsukaibi, H.M.A. Hassan, H. Znad, M.R. Awual, Polypyrrole-based sensors for volatile organic compounds (VOCs) sensing and capturing: A comprehensive review, *Sens Actuators A Phys* 347 (2022) 113933. <https://doi.org/10.1016/J.SNA.2022.113933>.
- [22] B. Si, E. Song, A. Mujahid, H. Yaqub, T. Hussain, Polypyrrole Based Molecularly Imprinted Polymer Platform for *Klebsiella pneumonia* Detection, *ECS Sensors Plus* 1 (2022) 010603. <https://doi.org/10.1149/2754-2726/AC612C>.
- [23] A.K. Mishra, Conducting Polymers: Concepts and Applications, *Journal of Atomic, Molecular, Condensed Matter and Nano Physics* 5 (2018) 159–193. <https://doi.org/10.26713/JAMCNP.V5I2.842>.
- [24] R. Prakash, A. K. Singh, Conduction mechanism in electronic polymers: Effect of morphology, (2008).
- [25] J.B. Schlenoff, H. Xu, Evolution of Physical and Electrochemical Properties of Polypyrrole during Extended Oxidation, *J Electrochem Soc* 139 (1992) 2397–2401. <https://doi.org/10.1149/1.2221238/XML>.
- [26] K. Maksymiuk, Chemical Reactivity of Polypyrrole and Its Relevance to Polypyrrole Based Electrochemical Sensors, *Electroanalysis* 18 (2006) 1537–1551. <https://doi.org/10.1002/ELAN.200603573>.
- [27] M. Meng, M. Lin, An electroanalytical sensor based on overoxidized polypyrrole-gold composite for the detection of tyramine in fermented food, *Int J Electrochem Sci* 18 (2023) 100399. <https://doi.org/10.1016/J.IJOES.2023.100399>.
- [28] P.T. Do, P.Q. Do, H.B. Nguyen, V.C. Nguyen, D.L. Tran, T.H. Le, L.H. Nguyen, H.V. Pham, T.L. Nguyen, Q.H. Tran, A highly sensitive electrode modified with graphene, gold nanoparticles, and molecularly imprinted over-oxidized polypyrrole for electrochemical

- determination of dopamine, *J Mol Liq* 198 (2014) 307–312. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2014.07.029>.
- [29] G. Veerappan, E. Ramasamy, B. Gowreeswari, Economical and Highly Efficient Non-Metal Counter Electrode Materials for Stable Dye-Sensitized Solar Cells, *Dye-Sensitized Solar Cells: Mathematical Modelling, and Materials Design and Optimization* (2019) 397–435. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814541-8.00011-2>.
- [30] Y. Cui, X. Shao, S. Prada, L. Giordano, G. Pacchioni, H.J. Freund, N. Nilius, Surface defects and their impact on the electronic structure of Mo-doped CaO films: an STM and DFT study, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014) 12764–12772. <https://doi.org/10.1039/C4CP01565G>.
- [31] H.R. Heydarnezhad, B. Pourabbas, One-step synthesis of conductive ceria/polypyrrole nanocomposite particles via photo-induced polymerization method, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 24 (2013) 4378–4385. <https://doi.org/10.1007/S10854-013-1413-X>.
- [32] D.C. Trivedi, Influence of counter ion on polyaniline and polypyrrole, *Bulletin of Materials Science* 22 (1999) 447–455. <https://doi.org/10.1007/BF02749955>.
- [33] P.G. Sari, M.A.E. Hafizah, Andreas, A. Manaf, Increased Electrical Conductivity of Polypyrrole Through Emulsion Polymerization Assisted Emulsifier Synthesis, *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 553 (2019) 012042. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/553/1/012042>.
- [34] K. Boukerma, M. Mičušík, M. Mravčáková, M. Omastová, M.J. Vaulay, P. Beaunier, M.M. Chehimi, Surfactant-assisted control of the surface energy and interfacial molecular interactions of polypyrrole, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 293 (2007) 28–38. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2006.07.005>.
- [35] M.J. Ariza, T.F. Otero, Ionic diffusion across oxidized polypyrrole membranes and during oxidation of the free-standing film, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 270–271 (2005) 226–231. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2005.06.006>.
- [36] T. Samwang, N.M. Watanabe, Y. Okamoto, S. Srinives, H. Umakoshi, Study of Chemical Polymerization of Polypyrrole with SDS Soft Template: Physical, Chemical, and Electrical Properties, *ACS Omega* 8 (2023) 48946–48957. <https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.3C06511>.
- [37] L. Yu, L. Sun, Q. Zhang, Y. Zhou, J. Zhang, B. Yang, B. Xu, Q. Xu, Nanomaterials-Based Ion-Imprinted Electrochemical Sensors for Heavy Metal Ions Detection: A Review, *Biosensors* 2022, Vol. 12, Page 1096 12 (2022) 1096. <https://doi.org/10.3390/BIOS12121096>.
- [38] X. Dong, C. Zhang, X. Du, Z. Zhang, Recent Advances of Nanomaterials-Based Molecularly Imprinted Electrochemical Sensors, *Nanomaterials* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/NANO12111913>.
- [39] W. Liu, Y. Ma, G. Sun, S. Wang, J. Deng, H. Wei, Molecularly imprinted polymers on graphene oxide surface for EIS sensing of testosterone, *Biosens Bioelectron* 92 (2017) 305–312. <https://doi.org/10.1016/J.BIOS.2016.11.007>.
- [40] X. Wang, S. Yu, W. Liu, L. Fu, Y. Wang, J. Li, L. Chen, Molecular Imprinting Based Hybrid Ratiometric Fluorescence Sensor for the Visual Determination of Bovine Hemoglobin, *ACS Sens* 3 (2018) 378–385. <https://doi.org/10.1021/ACSSENSORS.7B00804>.
- [41] Y.L. Liu, R. Liu, Y. Qin, Q.F. Qiu, Z. Chen, S.B. Cheng, W.H. Huang, Flexible Electrochemical Urea Sensor Based on Surface Molecularly Imprinted Nanotubes for Detection of Human Sweat, *Anal Chem* 90 (2018) 13081–13087. <https://doi.org/10.1021/ACS.ANALCHEM.8B04223>.

- [42] J. Bezdekova, K. Zemankova, J. Hutarova, S. Kociova, K. Smerkova, V. Adam, M. Vaculovicova, Magnetic molecularly imprinted polymers used for selective isolation and detection of *Staphylococcus aureus*, *Food Chem* 321 (2020) 126673. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2020.126673>.
- [43] G. Doria, J. Conde, B. Veigas, L. Giestas, C. Almeida, M. Assunção, J. Rosa, P. V. Baptista, Noble metal nanoparticles for biosensing applications, *Sensors* 12 (2012) 1657–1687. <https://doi.org/10.3390/S120201657>.
- [44] X. Zhang, P. Jiao, Y. Ma, Y. Wei, Molecular Imprinted ZnS Quantum Dots-Based Sensor for Selective Sulfanilamide Detection, *Polymers* 2022, Vol. 14, Page 3540 14 (2022) 3540. <https://doi.org/10.3390/POLYM14173540>.
- [45] T. Cowen, S. Grammatikos, M. Cheffena, Molecularly imprinted polymer nanoparticle-carbon nanotube composite electrochemical gas sensor for highly selective and sensitive detection of methanol vapour, *Analyst* (2024). <https://doi.org/10.1039/D4AN00045E>.
- [46] L.M.S. Al Shagri, A.H. Kamel, H.S.M. Abd-Rabboh, M.A. Bajaber, Molecularly Imprinted Polymer Modified with an MWCNT Nanocomposite for the Fabrication of a Barbitol Solid-Contact Ion-Selective Electrode, *ACS Omega* 7 (2022) 32988. <https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.2C02250>.
- [47] S. Zeb, A. Wong, S. Khan, S. Hussain, M.D.P.T. Sotomayor, Using magnetic nanoparticles/MIP-based electrochemical sensor for quantification of tetracycline in milk samples, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 900 (2021) 115713. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2021.115713>.
- [48] W. Zhao, R. Zhang, S. Xu, J. Cai, X. Zhu, Y. Zhu, W. Wei, X. Liu, J. Luo, Molecularly imprinted polymeric nanoparticles decorated with Au NPs for highly sensitive and selective glucose detection, *Biosens Bioelectron* 100 (2018) 497–503. <https://doi.org/10.1016/J.BIOS.2017.09.020>.
- [49] X. Zhang, J. Peng, L. Xi, Z. Lu, L. Yu, M. Liu, D. Huo, H. He, Molecularly imprinted polymers enhanced peroxidase-like activity of AuNPs for determination of glutathione, *Microchimica Acta* 189 (2022). <https://doi.org/10.1007/S00604-022-05576-Z>.
- [50] M.B. Regasa, T. Nyokong, Design and fabrication of electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer loaded onto silver nanoparticles for the detection of 17- β -estradiol, *Journal of Molecular Recognition* 35 (2022) e2978. <https://doi.org/10.1002/JMR.2978>.
- [51] R. Hu, R. Tang, J. Xu, F. Lu, Chemical nanosensors based on molecularly-imprinted polymers doped with silver nanoparticles for the rapid detection of caffeine in wastewater, *Anal Chim Acta* 1034 (2018) 176–183. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2018.06.012>.
- [52] Y. Zhang, Q. Wang, X. Zhao, Y. Ma, H. Zhang, G. Pan, Molecularly Imprinted Nanomaterials with Stimuli Responsiveness for Applications in Biomedicine, *Molecules* 2023, Vol. 28, Page 918 28 (2023) 918. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES28030918>.
- [53] M. V. Sullivan, C. Fletcher, R. Armitage, C. Blackburn, N.W. Turner, A rapid synthesis of molecularly imprinted polymer nanoparticles for the extraction of performance enhancing drugs (PIEDs), *Nanoscale Adv* 5 (2023) 5352–5360. <https://doi.org/10.1039/D3NA00422H>.
- [54] D. Refaat, M.G. Aggour, A.A. Farghali, R. Mahajan, J.G. Wiklander, I.A. Nicholls, S.A. Piletsky, Strategies for Molecular Imprinting and the Evolution of MIP Nanoparticles as Plastic Antibodies—Synthesis and Applications, *International Journal of Molecular Sciences* 2019, Vol. 20, Page 6304 20 (2019) 6304. <https://doi.org/10.3390/IJMS20246304>.

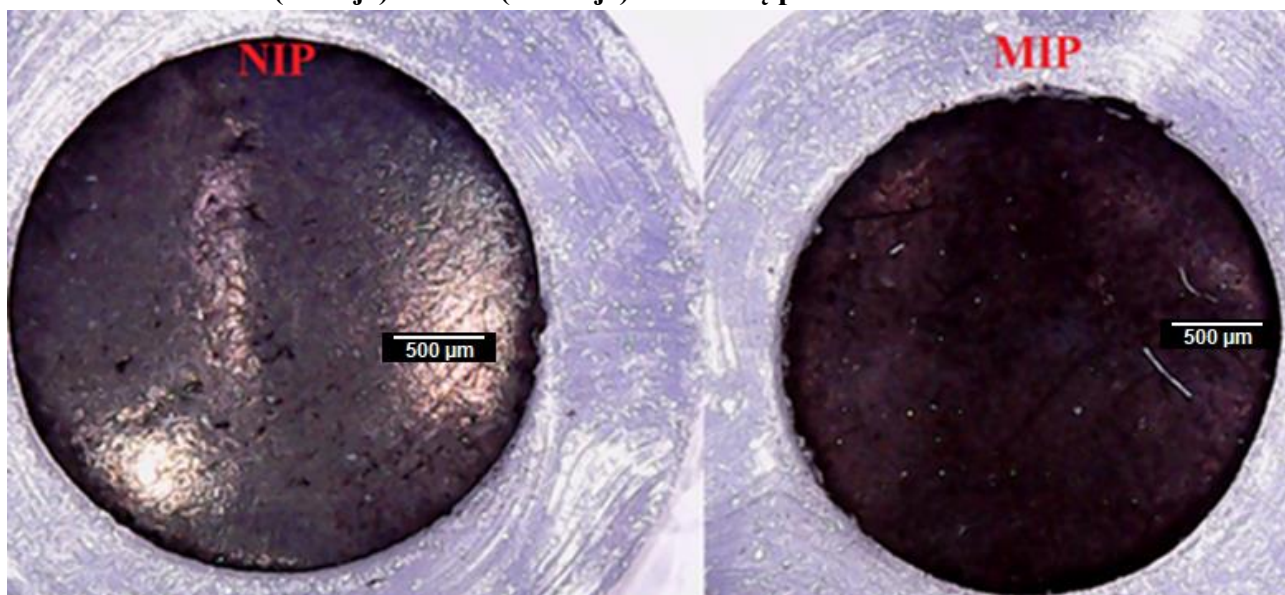
- [55] M. V Sullivan, A. Henderson, R.A. Hand, N.W. Turner, A molecularly imprinted polymer nanoparticle-based surface plasmon resonance sensor platform for antibiotic detection in river water and milk, 1 (2022) 3. <https://doi.org/10.1007/s00216-022-04012-8>.
- [56] N. German, A. Kausaite-Minkstimiene, A. Ramanavicius, T. Semashko, R. Mikhailova, A. Ramanaviciene, The use of different glucose oxidases for the development of an amperometric reagentless glucose biosensor based on gold nanoparticles covered by polypyrrole, *Electrochim Acta* 169 (2015) 326–333. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2015.04.072>.
- [57] E. Brazys, V. Ratautaite, B. Brasiunas, A. Ramanaviciene, L. Rodríguez, A. Pinto, D. Milea, U. Prentice, A. Ramanavicius, Molecularly imprinted polypyrrole-based electrochemical melamine sensors, *Microchemical Journal* 199 (2024) 109890. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2024.109890>.
- [58] A. Kaliyaraj Selva Kumar, Y. Zhang, D. Li, R.G. Compton, A mini-review: How reliable is the drop casting technique?, *Electrochem Commun* 121 (2020) 106867. <https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2020.106867>.
- [59] D. Dechtrirat, P. Yingyuad, P. Prajongtat, L. Chuenchom, C. Sriprachuabwong, A. Tuantranont, I.M. Tang, A screen-printed carbon electrode modified with gold nanoparticles, poly(3,4-ethylenedioxythiophene), poly(styrene sulfonate) and a molecular imprint for voltammetric determination of nitrofurantoin, *Microchimica Acta* 185 (2018) 1–9. <https://doi.org/10.1007/S00604-018-2797-3>.
- [60] N. Sanchez, R. Ruiz, A. Rödl, M. Cobo, Life cycle inventory data for power production from sugarcane press-mud, *Data Brief* 37 (2021) 107194. <https://doi.org/10.1016/J.DIB.2021.107194>.
- [61] J. Li, X.Q. Lin, Electrodeposition of gold nanoclusters on overoxidized polypyrrole film modified glassy carbon electrode and its application for the simultaneous determination of epinephrine and uric acid under coexistence of ascorbic acid, *Anal Chim Acta* 596 (2007) 222–230. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2007.05.057>.
- [62] I. Saldan, & O. Dobrovetska, & L. Sus, & O. Makota, & O. Pereviznyk, & O. Kunttyi, & O. Reshetnyak, Electrochemical synthesis and properties of gold nanomaterials, (2017). <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3835-5>.
- [63] D. Zakaria, M. Huzaifah Omar, N. Najihah, A. Kamal, A. Razak, T. Sönmez, V. Balakrishnan, H.H. Hamzah, Effect of Supporting Background Electrolytes on the Nanostructure Morphologies and Electrochemical Behaviors of Electrodeposited Gold Nanoparticles on Glassy Carbon Electrode Surfaces, (2021). <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02670>.
- [64] N.A. Yusof, S.K.A. Rahman, M.Z. Hussein, N.A. Ibrahim, Preparation and characterization of molecularly imprinted polymer as SPE sorbent for melamine isolation, *Polymers (Basel)* 5 (2013) 1215–1228. <https://doi.org/10.3390/POLYM5041215>.
- [65] M. Garg, N. Pamme, Strategies to remove templates from molecularly imprinted polymer (MIP) for biosensors, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 170 (2024) 117437. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2023.117437>.
- [66] E.N. Ndunda, Molecularly imprinted polymers—A closer look at the control polymer used in determining the imprinting effect: A mini review, *Journal of Molecular Recognition* 33 (2020) e2855. <https://doi.org/10.1002/JMR.2855>.
- [67] S.R. Shafqat, S.A. Bhawani, S. Bakhtiar, M.N.M. Ibrahim, Synthesis of molecularly imprinted polymer for removal of Congo red, *BMC Chem* 14 (2020) 1–15. <https://doi.org/10.1186/S13065-020-00680-8/TABLES/6>.

- [68] R. Holze, Overoxidation of Intrinsically Conducting Polymers, *Polymers* 2022, Vol. 14, Page 1584 14 (2022) 1584. <https://doi.org/10.3390/POLYM14081584>.
- [69] P. Camurlu, Polypyrrole derivatives for electrochromic applications, *RSC Adv* 4 (2014) 55832–55845. <https://doi.org/10.1039/C4RA11827H>.
- [70] J. Hu, Z. Xu, K. Yuan, C. Shen, K. Xie, B. Wei, Understanding the Coffee ring Effect on Self-discharge Behavior of Printed micro-Supercapacitors, *Energy and Environmental Materials* 5 (2022) 321–326. <https://doi.org/10.1002/eem2.12179>.
- [71] O.A. González-Meza, E.R. Larios-Durán, A. Gutiérrez-Becerra, N. Casillas, J.I. Escalante, M. Bárcena-Soto, Development of a Randles-Ševčík-like equation to predict the peak current of cyclic voltammetry for solid metal hexacyanoferrates, *Journal of Solid State Electrochemistry* 23 (2019) 3123–3133. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04410-6>
- [72] J. Moldenhauer, M. Meier, D. W. Paul, Rapid and Direct Determination of Diffusion Coefficients Using Microelectrode Arrays, (2016). <https://doi.org/10.1149/2.0561608jes>.

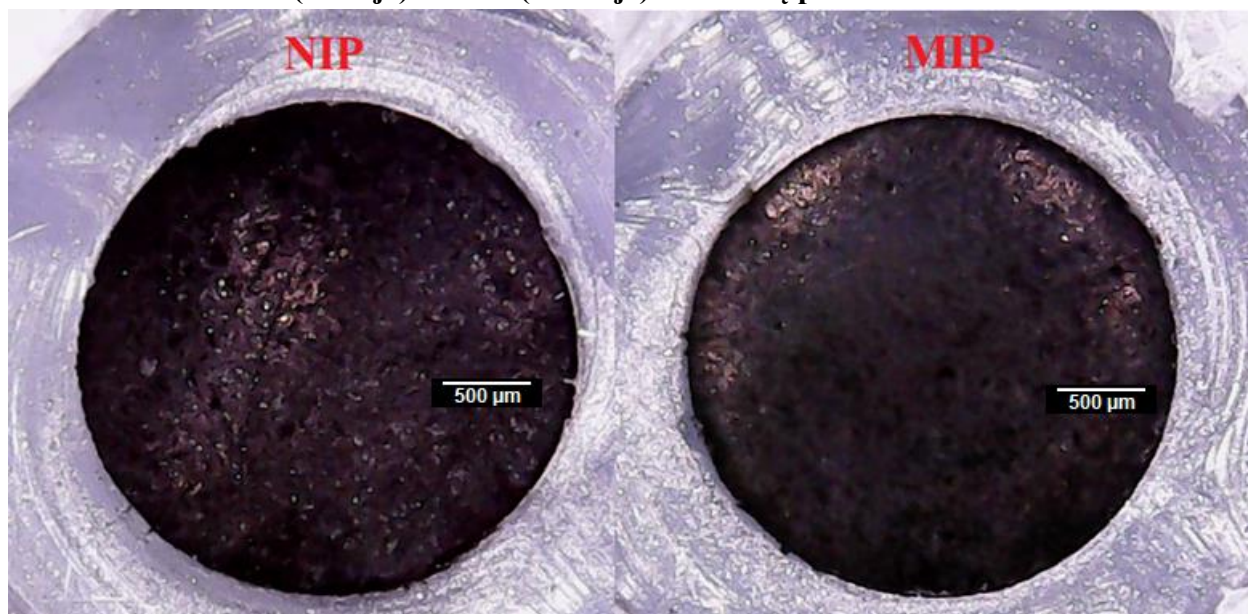
PADĖKA

Šio darbo autorius yra nuoširdžiai dėkingas visiems prisidėjusiems prie šio tyrimo įgyvendinimo. Dr. Vilmai Ratautaitei už vadovavimą ir visapusišką pagalbą atliekant eksperimentus, konsultacijas ir rengiant baigiamąjį darbą, Prof. habil. dr. Arūnui Ramanavičiui už patarimus ir galimybę dirbti šioje laboratorijoje, Prof. dr. Almirai Ramanavičienei ir Vilniaus universiteto doktorantui Benediktui Brasiūnui už suteiktas aukso nanodaleles, darbo vadovei Doc. dr. Ievai Plikusienei, magistrui Aleksej Mackevič, ir visiems Fizinių ir technologijos mokslų centro Nanotechnologijų skyriaus darbuotojams.

NIP (kairėje) ir MIP (dešinėje) elektrodų paviršiaus nuotraukos.

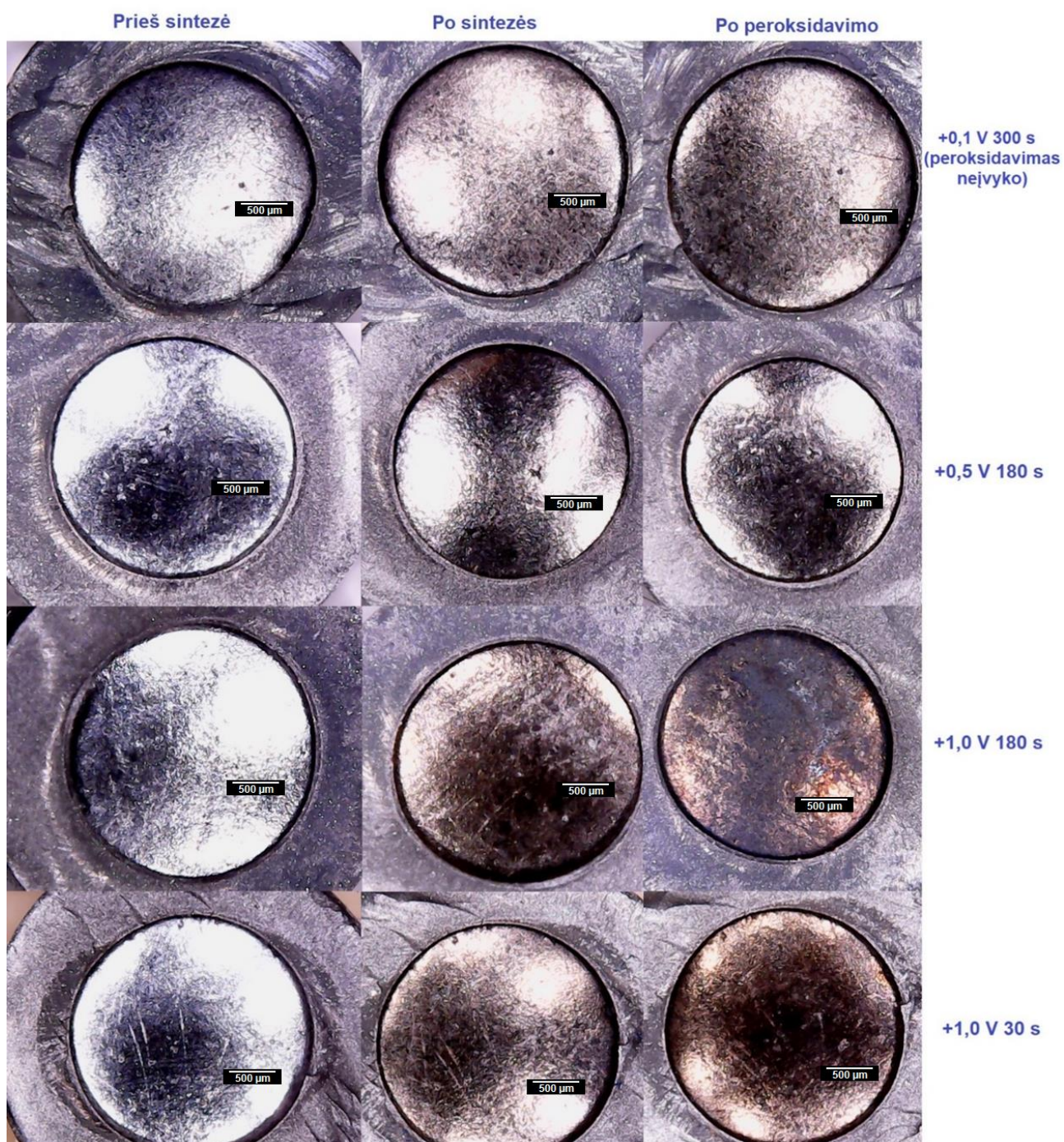


NIP (kairėje) ir MIP (dešinėje) elektrodų paviršiaus nuotraukos.

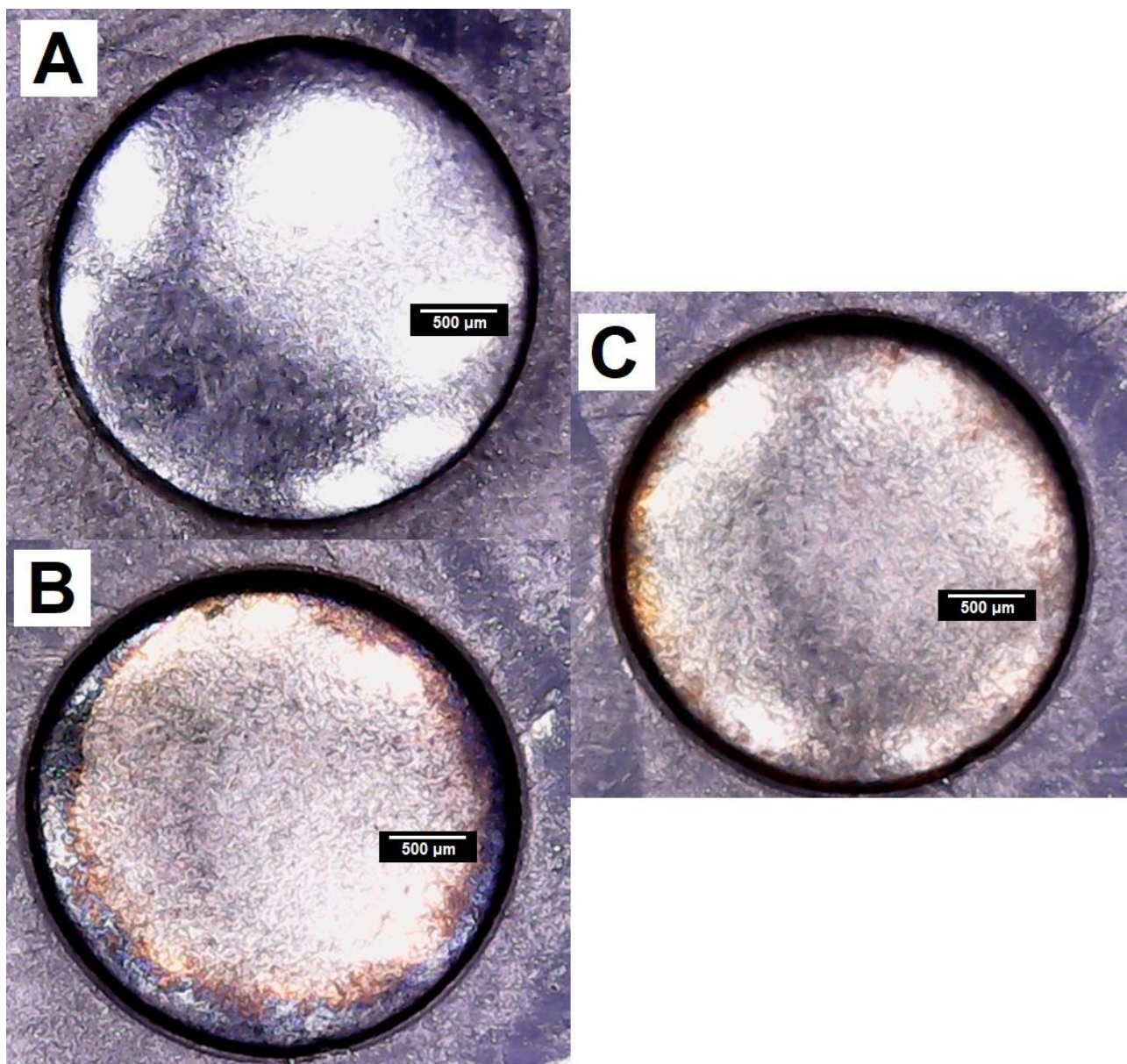


Grafito elektrodų paviršiaus nuotraukos. Kiekviename stulpelyje pavaizduoti elektrodai skirtinguose gamybos etapuose: kairiajame stulpelyje - plikas grafito paviršius, viduryje - elektrodo paviršius po polimerizacijos, o dešinėje - elektrodo paviršius po peroksidavimo.

Vienoje eilutėje pavaizduotas tas pats elektrodas. Peroksidavimo parametrai nurodyti dešinėje paveikslėlių pusėje.



Grafito elektrodo paviršiaus nuotraukos: (A) prieš Au ND nusodinimą drop-cast metodu; (B) po Au ND nusodinimo drop-cast metodu; (C) po elektrodo paviršiaus elektrocheminio valymo.



Grafito elektrodo paviršiaus nuotraukos, prieš Au ND elektronusodinimą (viršuje) ir po nusodinimo (apačioje).

