

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Linas
SINKEVIČIUS

Polipirolo sluoksnio formavimo ypatumų ir urino rūgšties molekulinų įspaudų susidarymo tyrimai

DAKTARO DISERTACIJA

Gamtos mokslai,
Chemija (N 003)

VILNIUS 2020

Disertacija rengta 2015–2019 metais Vilniaus universitete Chemijos ir geomokslų fakultete.

Mokslinis vadovas – doc. dr. Deivis Plaušinitis (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003).

Mokslinis konsultantas – prof. habil. dr. Arūnas Ramanavičius (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003).

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Linus
SINKEVIČIUS

Investigation of polypyrrole layer formation peculiarities and formation of uric acid molecular imprints

DOCTORAL DISSERTATION

Natural sciences,
Chemistry (N 003)

VILNIUS 2020

This dissertation was written between 2015 and 2019 at Vilnius University Faculty of Chemistry and Geosciences.

Academic supervisor – dr. Deivis Plaušinitis (Natural sciences, Chemistry, N 003).

Academic consultant – prof. habil. dr. Arūnas Ramanavičius (Natural sciences, Chemistry, N 003).

TURINYS

Santrumpų sąrašas	7
Įvadas	8
1. Literatūros apžvalga	11
1.1. Elektrai laidūs polimerai	11
1.1.1. Elektrinis laidumas	11
1.1.2. Sintezė	12
1.1.2.1 Elektrocheminė polimerizacija	12
1.1.2.2. Cheminė polimerizacija	14
1.1.3. Polipirolas	14
1.1.3.1. Elektrocheminė sintezė	14
1.1.3.2. Legiravimas	16
1.1.3.3. Panaudojimas MIP gamyboje	16
1.2. Molekuliniai įspaudai	19
1.2.1. Modeliavimas	21
2. Medžiagos ir metodai	23
2.1. Reagentai	23
2.1.1. Tirpalai	23
2.2. Matavimo įranga	23
3. Rezultatai ir aptarimas	26
3.1. Elektrocheminis polipirolu sluoksnio formavimas	26
3.1.1. Chronoamperometrinė analizė	27
3.1.2. Tyrimas kvarcinėmis mikrosvarstyklėmis	31
3.1.3. Polipirolu sluoksnio formavimosi mechanizmas	33
3.2. Polipirolu sluoksnio formavimas iš pirolu adsorbcinio sluoksnio	34
3.3. Polipirolas su šlapimo rūgšties molekuliniiais įspaudais	48

3.3.1. Elektrocheminis Ppy MIP formavimas	48
3.3.2. Jutiklio su Ppy MIP tyrimas	50
Išvados.....	57
Publikacijos	58
Padėka	59
Literatūros sąrašas	60

SANTRUMPŲ SĄRAŠAS

AFM – atominių jėgų mikroskopija;
CPE – pastovios fazės elementas;
DLS – dinaminė šviesos sklaida;
EIS – elektrocheminio impedanso spektroskopija;
EQCM – elektrocheminės kvarcinės mikrosvarstyklės;
MIP – polimeras su molekuliniais įspaudais;
MIP_(UA)-Ppy – polipirolu sluoksnis su šlapimo rūgšties molekuliniiais įspaudais;
NIP – polimeras be molekulinį įspaudų;
NIP-Ppy – polipirolu sluoksnis be molekulinį įspaudų;
oPpy – peroksiduotas polipirolas;
PAM – paviršiaus aktyvi medžiaga;
PBS – fosfatinis buferinis tirpalas;
Ppy – polipirolas;
R – kvarcinių svarstyklių varža;
SEM – skenuojantis elektroninis mikroskopas;
UA – šlapimo (urino) rūgštis;
QCM – kvarcinės mikrosvarstyklės;
 Δf – kvarcinių svarstyklių rezonansinio dažnio pokytis.

ĮVADAS

Šiuo metu vienas iš dažniausiai taikomų elektrai laidžių polimerų sintezės būdų yra anodinė oksidacija monomerų tirpale. Tokiu keliu yra sintetinami polipirolas, politiofenas, polianilinas, įvairūs funkcionalizuoti šių junginių polimerai bei kopolimerai. Pagrindinis elektrocheminės polimerizacijos privalumas yra tai, kad tokiu būdu pakankamai nesudėtingai gaunamos plonos polimerų dangos ant įvairių paviršių. Tokiu keliu suformuoti sluoksniai yra taikomi įvairiose mokslo ir technikos srityse: cheminių bei biocheminių sensorių kūrime, superkondensatorių, saulės elementų, antistatinių bei antikoroziųjų dangų gamyboje ir kitur.

Polimerinių analitinių sensorių, sukurtų polipirolu pagrindu, veikimui yra ypatingai svarbi dangos paviršiaus struktūra. Pagrindinė problema, kuri stabdo tokių sensorių kūrimą - polipirolu sluoksnio morfologija priklauso nuo daugybės sintezės parametrų. Sintzei įtaką daro polimerizacijos tirpalo sudėtis, koncentracija, temperatūra, elektrodo prigimtis bei paviršiaus šiurkštumas, polimerizacijos režimas. Kadangi faktorių yra gana daug todėl kiekvieno iš jų pakeitimas gali lemti suformuoto sluoksnio morfologiją. Nors elektrocheminis polipirolu gavimo būdas jau žinomas 35 metus, vis dar nėra iki galo nustatyta visų sintezės parametrų įtaka suformuoto sluoksnio savybėms. Pavyzdžiui, vienas iš tokių faktorių yra pradinio paviršiaus (substrato) įtaka, t.y. jo prigimtis, morfologija ir šiurkštumas. Šis faktorius yra betarpiškai susijęs su tuo, kad prieš įvykstant elektrocheminei polimerizacijai yra galima monomero adsorbcija ant metalo paviršiaus.

Molekulinių įspaudų sintezė žinoma jau daugiau nei 40 metų. Per tą laiką ji rado pritaikymą įvairiose srityse: kietafazėje ekstrakcijoje, cheminių reakcijų katalizavime, chromatografiniame atskyrimo bei biosensorių gamyboje. Molekulinių įspaudų gavimo principas paprastas –vienos arba daugiau rūšių monomerai yra sujungiami į polimerines grandines tirpale esant analitės (šabloninėms) molekulėms. Po polimerizacijos gaunamas polimeras su molekuliniuose įspauduose įstrigusiomis šabloninėmis molekulėmis, kurias išplovus lieka joms komplementarios (viena kitą papildančios) ertmės, stabilizuotos polimero matricos. Šių ertmių dydis, forma ir funkcinių grupių išsidėstymas kaip tik atitinka analitės molekules, todėl polimerai su molekuliniiais įspaudais atrankiai adsorbuoja analitę.

Šlapimo rūgštis yra galutinis purino metabolizmo produktas. Padidėjęs šlapimo rūgšties kiekis žmogaus organizme gali būti ženklas tokių ligų kaip: podagra, inkstų akmenligė, diabetas, metabolinis sindromas, hipertensija ar išeminė širdies liga. Dėl to pigus ir prieinamas šlapimo rūgšties koncentracijos

nustatymas žmogaus biologiniuose skysčiuose yra svarbus uždavinys. Egzistuoja ne vienas analitinis metodas UA koncentracijai nustatyti: fluorometrija, skysčių chromatografija, kolorimetrija, spektrofotometrija bei chemiluminescencija. Iš principo šiuos analizės metodus galima suskirstyti į dvi grupes pagal tai, kokios medžiagos jais nustatinėjamos. Pirmosios grupės analitiniai metodai remiasi mėginio paruošimu naudojant fermentą urikazę. Tokiu atveju šlapimo rūgštis yra paverčiama detektuojamais produktais: vandenilio peroksidu arba deguonimi. Antrosios grupės analitiniai metodai remiasi tiesioginiu šlapimo rūgšties nustatymu. Dauguma šių metodų reikalauja brangios ir sudėtingos laboratorinės įrangos.

Pagrindinis darbo tikslas:

tirti polipirolo sluoksnio elektrocheminio formavimo ypatumus bei galimybes pritaikyti urino rūgšties molekulių įspaudų gamybai.

Pagrindiniai uždaviniai:

1. Tirti polipirolo sluoksnio formavimosi aukso elektrodo paviršiuje eigą vykdant pirolo elektropolimerizaciją kvarcinių mikrosvarstyklių bei elektrocheminiais metodais.
2. Charakterizuoti suformuotų polipirolo sluoksnių paviršiaus morfologiją atominių jėgų mikroskopijos bei skenuojančios elektroninės mikroskopijos metodais.
3. Tirti pirolo adsorbcijos elektrodo paviršiuje reiškinį kvarcinių mikrosvarstyklių ir elektrocheminio impedanso spektroskopijos metodais.
4. Suformuoti polipirolo sluoksnį su šlapimo rūgšties molekuliniiais įspaudais ir įvertinti tokio jutiklio atrankumą bei jautrumą.

Ginamieji teiginiai:

1. Polipirolo sluoksnio paviršiaus šiurkštumas priklauso nuo polimerizacinių impulsų skaičiaus.
2. Elektrodo paviršiuje susidaro adsorbuoto pirolo sluoksnis iš kurio, pradėjus polimerizaciją, susiformuoja elektrodo paviršiaus morfologiją atkartojantis polipirolo sluoksnis.
3. Kvarcinių mikrosvarstyklių rezonatorius, modifikuotas polipirolo sluoksniu su šlapimo rūgšties molekuliniais įspaudais, gali būti naudojamas šlapimo rūgšties koncentracijai vandeniniame tirpale nustatyti.

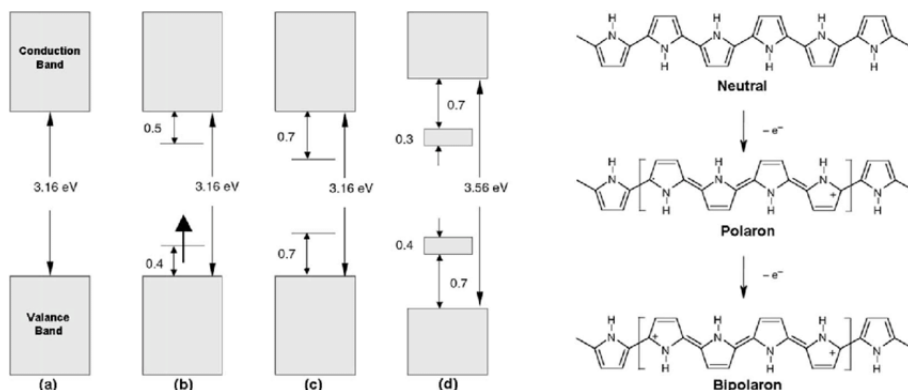
1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Elektrai laidūs polimerai

Elektrai laidūs polimerai yra junginių klasė, kuriai priklauso įvairūs konjuguoti polimerai, iš kurių svarbiausi yra: poliacetilenas (Pac), polipirolas (Ppy), polianilinas (Pani), politiofenas (Pt), poli-p-fenilenas (Ppp), politrifenilenas (Ptp), poliazulenas (Paz), polifluorenas (Pfl), polinaftalenas (Pnap), poliantracenas (Pant), polifuranas (Pfu), polikarbazolas (Pcz) bei jų dariniai [1–3]. Šie polimerai yra perspektyvūs metalo bei anglies pakaitalai įvairiose su elektra susijusiose srityse, tokiose, kaip saulės elementų ir elektroninių kondensatorių gamyba [2].

1.1.1. Elektrinis laidumas

Elektrai laidžių polimerų elektrinis laidumas aiškinamas krūvio transportu išilgai konjuguotomis polimero grandinėmis bei krūvio pernešėjų šuoliais tarp jų [4]. Pagrindiniai krūvio pernešėjai yra polaronai ir bipolaronai, o taip pat ir skylutės. Jie atsiranda polimerą oksiduojant. Polaronų susiformavimas lemia dviejų naujų, simetriškai išsidėsčiusių draustinėje juostoje, energijos lygmenų atsiradimą (Pav. 1b). Tolimesnės oksidacijos metu susiformuoja bipolaronai (Pav. 1c). Dar labiau oksiduojant bipolaronų energijų lygmenys susilieja į juostas (Pav. 1d).



Pav. 1. Elektronų energijų diagramos: (a) neutralaus Ppy, (b) polarono, (c) bipolarono, (d) pilnai legiruoto Ppy. Paimta iš[5].

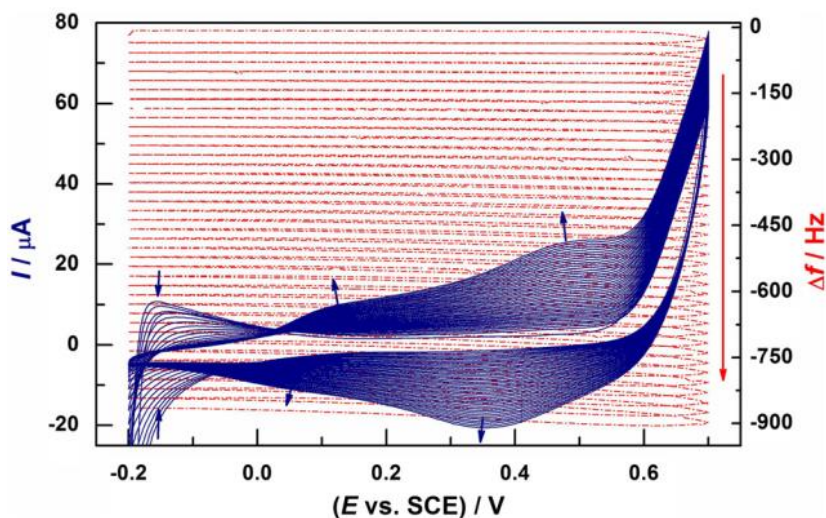
1.1.2. Sintezė

1.1.2.1. Elektrocheminė polimerizacija

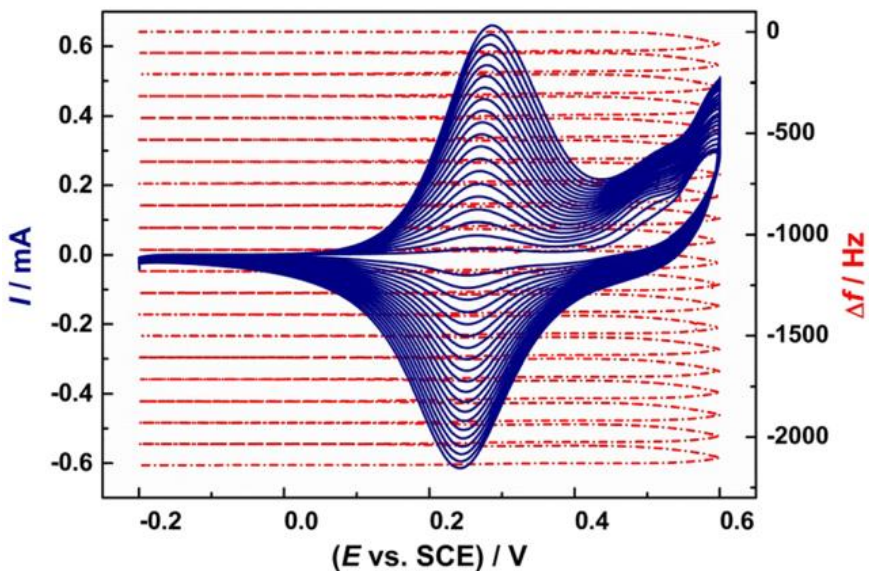
Elektropolimerizacija buvo pasitelkta sintetinant polipirolo nanovielas [6]. Taip pat elektrochemiškai (ciklinės voltamperometrijos būdu) ant QCM jutiklio paviršiaus buvo sintetintas poli(5-aminoindolas) [7]. Indolo bei 4-aminoindolo [8] elektropolimerizacijos ciklinės voltamperogramos ir QCM rezonansinio dažnio pokyčių kreivės pateiktos Pav. 2 ir Pav. 3.

Polipirolo sluoksnis lengviau auga ant jau esamo polipirolo, lyginant su švarių Au paviršiumi [9,10].

Pastebėta, kad polimerizaciniame tirpale esančios polirūgštys turi daug įtakos susidariusio polimero savybėms [11]. Buvo nustatyta, kad anilino adsorbicijai bei pradinėms elektropolimerizacijos stadijoms daug įtakos turi elektrodo paviršiaus struktūra [12]. Literatūroje galima rasti ir bandymų elektrochemiškai formuoti polimerų sluoksnius iš didelių bei sudėtingos struktūros monomerų, pavyzdžiui (3,6-bis(2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9-(4-vinilbenzil)-9H-karbazolo) [13] arba kopolimeras iš 9-(2-(benziloksi)etil)-9H-karbazolo ir 1-tosil-1H-pirola [14]. Polimerų sluoksniams modifikuoti buvo naudojamos ir taip vadinamos „click“ reakcijos [15–17]. Jų metu prie polimero grandžių yra prikabinamos molekulės su funkcinėmis grupėmis, pasižyminčiomis selektyvia sąveika su analite.



Pav. 2. Ciklinė voltamperograma ir QCM rezonansinio dažnio pokyčio kreivė, užrašyta indolo elektropolimerizacijos metu. Indolo koncentracija 1 mmol/L, elektrolitas 1 mol/L HClO₄, buvo užduota 40 ciklų, potencialo sklaidimo greitis 10 mV/s. Paimta iš [8].



Pav. 3. Ciklinė voltamperograma ir QCM rezonansinio dažnio pokyčio kreivė, užrašyta 4-aminobenzonitrilo elektropolimerizacijos metu. 4-aminobenzonitrilo koncentracija 1 mmol/L, elektrolitas 1 mol/L HClO₄, buvo užduota 20 ciklų, potencialo skleidimo greitis 10 mV/s. Paimta iš [8].

1.1.2.2. Cheminė polimerizacija

Cheminės polimerizacijos metu monomerai yra oksiduojami tokiais oksidatoriais kaip amonio persulfatas, geležies trichloridas ar vandenilio peroksidas [18]. Šių reakcijų metu susiformavęs polimeras yra legiruotas anijonais.

Polianilinas ir polipirolas buvo sintetinami ant įvairių paviršių, tokių kaip platina, auksas, geležis, aliuminis, žalvaris, cinkas, nerūdijantis plienas ir anglies pluoštas [19–21]. Politoluidino izomerai buvo susintetinti naudojant kalio dichromatą kaip oksidatorių [22]. Kalio dichromatas taip pat buvo panaudotas kaip oksidatorius sintetinant polianilino ir TiO₂ kompozitus [23]. Literatūroje aprašomi bandymai padidinti polipirola elektrinį laidumą legiruojant ličio perchloratu, para-tolueno sulfonatu ir naftaleno sulfonine rūgštimi [24].

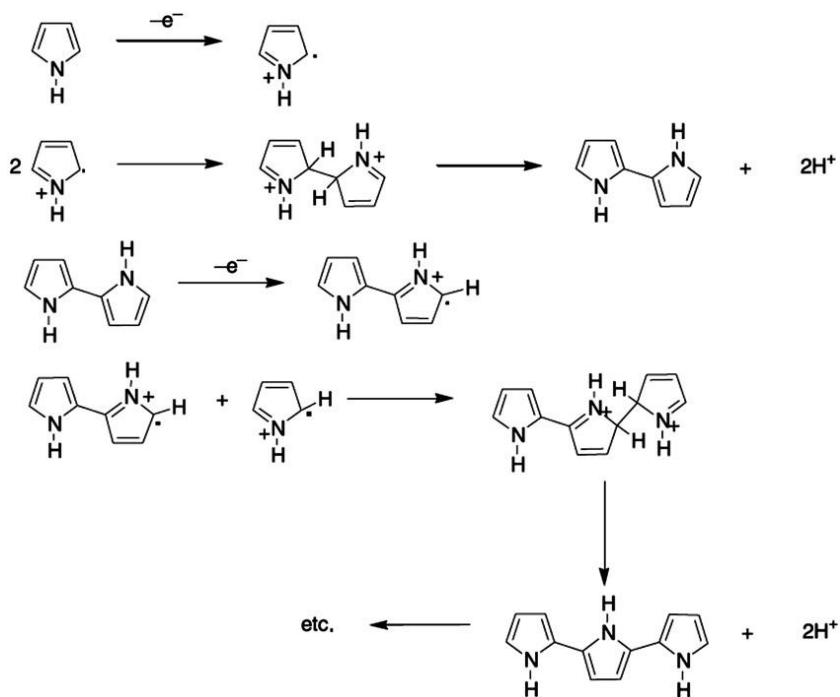
1.1.3. Polipirolas

Elektrai laidus polimeras polipirolas gali būti sintetinamas chemiškai ir elektrochemiškai. Šie metodai turi savų privalumų ir trūkumų, todėl konkretus sintezės metodas turėtų būti pasirinktas atsižvelgiant į poreikius. Cheminė sintezė patogi gaminant polipirolą dalelių koloidines sistemas bei elektrai laidžius kompozitus [25,26]. Elektrocheminė polimerizacija tinkama formuojant plonas dangas ant elektrodo paviršiaus, kurios gali būti panaudotos sensorių gamybai. Atsižvelgdami į savo darbo tikslus mes ir pasirinkome šį sintezės metodą.

1.1.3.1. Elektrocheminė sintezė

Elektrocheminės sintezės metu kartu vyksta pirolų monomerų polimerizacija ir oksidacija, todėl susiformuoja laidžios būsenos polimeras, turintis π elektronų sistemoje delokalizuotą teigiamą krūvį. Kad būtų išlaikytas elektrinis neutralumas, katijonines polimero grandis elektrostatiškai „neutralizuoja“ neigiami priešjonai. Priklausomai nuo inkorporuoto anijono tipo ir krūvio, vienam pirolų struktūriniam vienetui tenka 0.25-0.32 anijono [27,28], o tai gali sudaryti apie 30-40% galutinės polimero masės. Katijoninės polimero grandinės dalys vadinamos polaronais, dikatijoninės - bipolaronais. Uždavus nulinį arba neigiamą potencialą, dalis katijoninių grandžių išsikrauna ir tampa neutraliomis, o priešjonai pasišalina į tirpalo tūrį, ko pasekoje pakinta polipirolų dangos savybės, morfologija bei tūris [29].

Literatūroje dažniausiai pateikiamas Diaz su kolegomis [30,31] aprašytas polipirolų susidarymo reakcijos mechanizmas. Waltman ir Bargon [32,33] patvirtino šį mechanizmą teoriniais skaičiavimais, kurie buvo pagrįsti radikalinių katijonų nesuporuotų elektronų tankio ir reaktiškumo koreliacija.



Pav. 4. Diaz et al. pasiūlyta polipirolo sintezės schema. Paimta iš [5]

Kaip nustatė Diaz (Pav. 4), pirmasis žingsnis yra elektrocheminė monomero oksidacija į radikalinį katijoną. Tuomet du radikaliniai katijonai susijungia į dihidro dimer-katijoną, nuo kurio vėliau atskyla du protonai. To pasekoje dimeras vėl tampa aromatinis. Dėl ilgesnės konjuguotos grandinės per du žiedus, dimero oksidacinis potencialas tampa žemesnis už monomero, todėl jis nesunkiai vėl oksiduojasi į radikalinį katijoną ir jungiasi su monomero radikalų. Nuo susidariusio dihidro trimer-katijono atskyla du protonai ir jis aromatizuojasi. Reakcijos stadijos kartojasi ir oligomero grandinė ilgėja tol, kol pasidaro netirpi ir išsėda elektrodo paviršiuje.

1.1.3.2. Legiravimas

Kai polipirolo sluoksnis yra oksiduojamas (darbiniam elektrodui užduodamas teigiamas potencialas), iš jo pašalinami katijonai ir patenka anijonai[34]. Taip pat šio proceso metu Ppy sluoksnis išbrinksta dėl elektrostatinio to paties krūvio grandžių atstūmimo bei dėl jau minėtų neigiamą krūvį turinčių priešjonių įsiskverbimo[35].

Nuo anijonų dydžio labai priklauso suformuoto polimero sluoksnio mikrostruktūra ir poringumas, o taip pat nuo dydžio priklauso kaip lengvai legiruojantys jonai difunduos sluoksnyje redukcijos metu [36]. Nuo anijono prigimties priklauso suformuoto sluoksnio kokybė. Nustatyta, kad polimerizaciją vykdant vandeninėje terpėje, dideli aromatiniai sulfato anijonai (pasižymintys PAM savybėmis) lemia geresnes mechanines polimero savybes lyginant su perchlorato anijonais [37]. Dėl savo hidrofobiškumo tokie anijonai pozicionuoja polimero grandines lygiagrečiai elektrodo paviršiui. Dėl tokio grandžių pozicionavimo polimero sluoksnis būna tvarkingesnis [38].

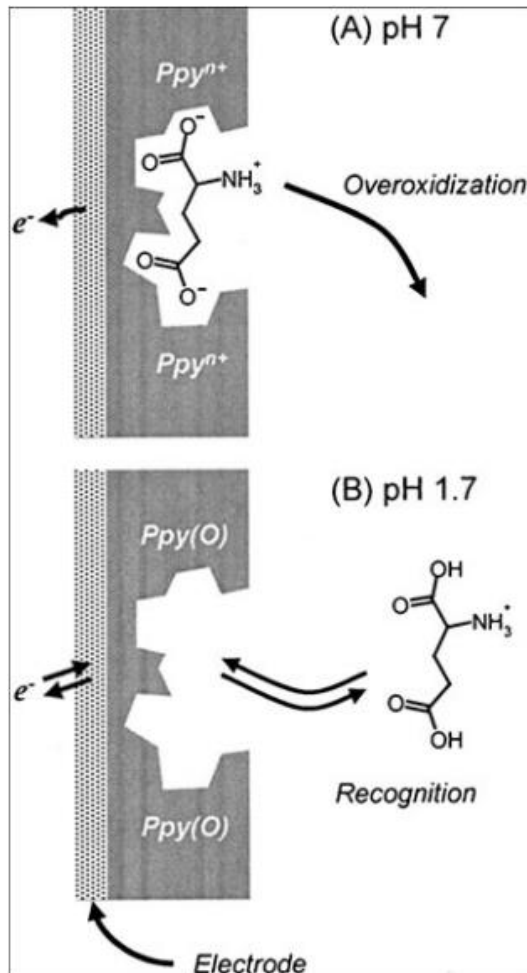
Kuwabata su kolegomis nustatė, kad kuo anijonas baziškesnis, tuo mažesnis suformuoto polipirolo sluoksnio elektrinis laidumas [39]. Taip nutinka dėl sąveikos tarp teigiamo krūvio konjuguotų polimero grandinių ir anijonų. Atitinkamai, stipriau rūgštiniai anijonai didina polimero elektrinį laidumą.

1.1.3.3. Panaudojimas MIP gamyboje

Polipirolas yra vienas dažniausiai naudojamų polimerų elektrocheminėje MIP gamyboje. Potenciometriniai chlorido [40] ir ATP [41] jutikliai buvo paruošti tokiu būdu, nors autoriai ir neatliko selektyvumo testo ir neišsiaiškino detekcijos mechanizmo. Taikydami tą pačią techniką, po kelerių metų Hutchinsas ir Bachasas [42] sukūrė neatrankų polipirolo MIP jutiklį. MIP detekcinės savybės buvo nulemtos elektrocheminės polimerizacijos metu sluoksnyje įstrigusių anijonų sukurtų jonų atsijojimo kanalų, kuomet polimeras redukuojamas iš legiruotos laidžios būsenos į nelegiruotą nelaidžią būseną [43].

Šis metodas buvo toliau tyrinėjamas, ko pasekoje buvo sukurtos elektrochemiškai susintetintos MIP dangos, pagrįstos perdoksiduotu Ppy (oPpy), ir sėkmingai pritaikytos aptikti dideles anijonines molekules. Šiame MIP sintezės metode, elektropolimerizacijos metu polimero matricoje įstrigusios anijoninės molekulės yra išstumiamos iš sluoksnio peroksidavimo metu, todėl įprastai vykdomas plovimo etapas tampa nebereikalingas [44].

Peroksidavimas pašalina teigiamą polimero sluoksnio krūvį, kas leidžia pasišalinti anijoninėms šablono molekulėms. Tuo pat metu vyksta deguonies turinčių karbonilo ir karboksilo grupių įvedimas suteikė dangai papildomas selektyvaus analizės atpažinimo galimybes [44].



Pav. 5. L-glutamato rūgšties Ppy MIP peroksidavimas (A) ir ir analizės detekcija (B) [40].

Deore ir kt. [45,46] pademonstravo oPpy enantioselektyvumą L-glutamato rūgščiai. Selektyvumui paaiškinti pasiūlytas modelis pavaizduotas A pav. Šablono molekulės bei molekulinio įspaudo sąveika pagrįsta glutamo rūgšties rūgšties-bazės pusiausvyra. Nustatyta didelė pH įtaka MIP selektyvumui.

pH įtaka MIP sąveikai su analite buvo nustatyta ir L-asparto rūgščiai [47] L-triptofanui [48], L-alaninui [49,50] ir 1-naftalensulfonatui [51]. Kai kuriuose tyrimuose [52–55], šablono molekulės buvo anijoninės formos tiek atliekant Ppy elektrosintezę, tiek detekcijos metu, todėl analizės specifinę sąveiką su MIP daugiausia lėmė tiksli įspaudų forma, užfiksuota sluoksnio peroksidavimo metu.

Šiek tiek kitoks sąveikos mechanizmas buvo stebimas paracetamolio [51] ir sulfametoksazolio [52] oPpy MIP tyrimuose: šablono molekulė buvo neutrali ir su Ppy sąveikavo per vandenilinius ryšius tarp pirolų N–H grupių ir šablono molekulės funkcinų grupių (sulfametoksazolo atveju S=O ir amino grupių; paracetamolio atveju C=O, hidroksilo ir N – H grupė).

Svarbu paminėti, kad Ppy peroksidavimas ne tik pašalina šablonines molekules iš sluoksnio, bet ir pakeičia paties polipirolų chemines savybes – šiek tiek degraduoja polimerinės grandinės bei yra įvedamos deguonies turinčios karbonilo ir karboksilo grupės, kurios pagerina MIP detekcines savybes [44].

Įprastesnės įspaudų kūrimo strategijos buvo naudojamos tyrinėjant Ppy panaudojimo galimybes kofeino [56], aktyviosios paviršiaus medžiagos [57] trichloracto rūgšties [58], teobromino [59] ir askorbo rūgšties [60] selektyvių jutiklių gamyboje. Molekuliniai įspaudai šiais atvejais susiformavo dėl to, kad polimerizaciniame tirpale susidarė monomero-šablono kompleksai dėl vandenilinių ir/arba joninių sąveikų. Įprastos plovimo procedūros buvo naudojamos vėlesniam šablono pašalinimui. Aprašytas Ppy kofeino MIP paruošimas [61], kai elektrochemiškai moduluojamas sluoksnio storis ir atitinkamai molekulinis įspaudų skaičius, ko pasekoje reguliuojamas detektuojamų koncentracijų ruožas. Šis metodas gali būti pritaikytas išmaniųjų jutiklių kūrimo, kur jutiklio jautrumas būtų priderinamas prie tirpale esančios analitės koncentracijos.

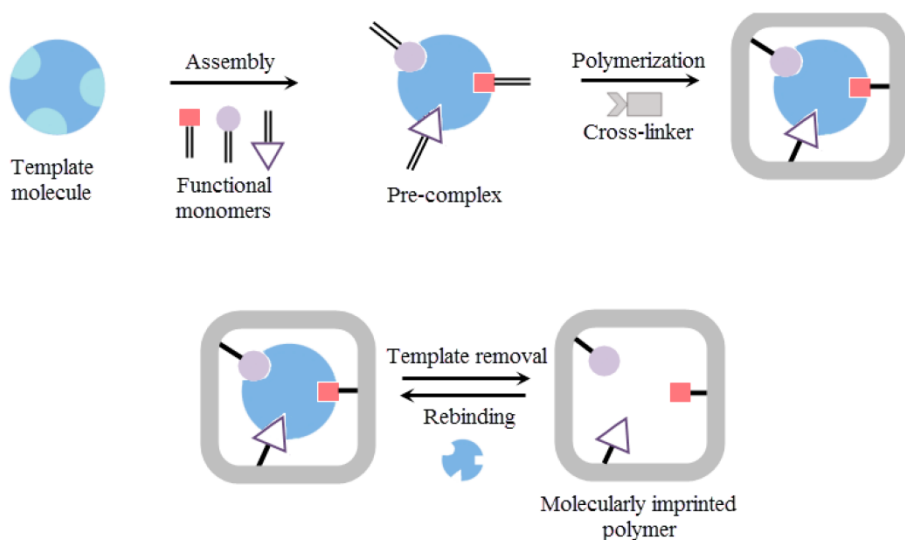
Polipirolų molekulinis įspaudų technologija buvo pritaikyta biologinėms makromolekulėms aptikti [62,63]. Pagal šią strategiją išplėtotas galvijų leukemijos viruso glikoproteino amperometrinis aptikimas [63]. Taip pat buvo pagamintas ir Ppy bei poli(3-metiltiofeno) kompozitinis MIP, skirtas *Bacillus* endosporoms aptikti [62].

Tam tikrų rezultatų buvo pasiekta elektrochemiškai ruošiant dangas su molekuliniais įspaudais jonams, panaudojant pirolų struktūrinius analogus [64,65]. Metalų katijonams aptikti buvo pagamintos dangos iš pirolų ir EDTA junginių. Panašūs metodai buvo taikyti gaminant metalų jonams jautrias dangas – iš pirolų ir metalų jonų kompleksų buvo elektrochemiškai sintetintos dangos [66,67]. Tokių jutiklių selektyvumas buvo prastas.

1.2. Molekuliniai įspaudai

Medžiagų išskyrimas iš mėginio yra labai svarbus analitinių procedūrų žingsnis. Kietafazė ekstrakcija (SPE), kietafazė mikroekstrakcija, kietafazė disperguojamoji ekstrakcija ir įvairios chromatografijos rūšys yra populiariausi metodai analičių išskyrimui ir sukonzentravimui, ypač iš sudėtingų matricų[68–70]. Komerciniai sorbentai yra neselektyvūs, todėl juos naudojant kaip stacionariąsias fazes su analite kartu yra išskiriami ir kiti matricos komponentai, taip nepasiekiant pakankamos analizės izoliacijos. Vienas iš šios problemos sprendimo būdų yra naujų medžiagų, galinčių imituoti natūralius receptorių ar fermentus, sukūrimas. Tokia medžiaga galėtų būti sintetiniai polimerai su molekuliniais įspaudais (MIP), pasižymintys aukštu jungčių tarp grandinių (cross-linking) laipsniu bei didele geba atpažinti molekules, kurioms jie buvo paruošti. Molekulinių įspaudų formavimas nėra naujas metodas, tačiau tikslią jo pradžią sunku įvardinti. Galbūt pradžia būtų galima vadinti silikagelio adsorbcijos savybių tyrimus[71,72]. Sorbento atrankumas buvo sukuriamas sintezės metu tirpale esant ir analizės molekulėms. Dickey [73]silikagelį sintetino kartu su metiloranžiniu dažu, ko pasekoje pagamintas sorbentas selektyviai adsorbavo dažą. Šiuo metodu galima atskirti net ir nedidelius struktūrinius skirtumus turinčias medžiagas. Polimerai su molekuliniais įspaudais buvo lyginami su fermentais ir receptoriais, svarstomos galimybės įvesti funkcines grupes. Wulff su kolegomis[74–76] sugalvojo pagaminti polimerus su reikiamomis funkcinėmis grupėmis naudodamas polimerizuojamus vinilo junginius su analizės molekule. Jų pirmoji analizė buvo D-glicerino rūgštis, su kuria 4-vinilanilinas buvo susijungęs kaip amidas, ir 4-vinilfenilboro rūgštis. Kovalentinis ryšys tarp funkcinės grupės ir analizės molekulės turėtų būti nesunkiai nutraukiamas. Po analizės pašalinimo funkcinės grupės turėtų išlikti savo vietose ir polimeras su molekuliniais įspaudais turėtų selektyviai sąveikauti su ta pačia analite. Toks metodas vadinamas grįžtamuoju kovalentiniu įspaudimu. Nekovalentinis MIP'ų gamybos būdas remiasi kitokiu principu – monomero molekulės prieš polimerizaciją apsupa analizės molekulę dėl elektrostatių, hidrofobinių, π - π arba vandenilinių ryšių[77–79]. Polimerizacijos metu molekulių pozicija ir orientacija išlaikoma, o polimeras suformuojamas su aukštu jungčių tarp grandinių (cross-linking) laipsniu. Po analizės ekstrakcijos polimero matricoje lieka ertmė. Tiek ertmės geometrinė forma, tiek jos paviršinių molekulių elektrostatinis potencialas atitinka analizės molekulės struktūrą. Mišrus metodas, vadinamas pusiau kovalentiniu, yra toks metodas, kai polimerinė matrica su molekuliniais

įspaudais yra paruošiama kovalentiniu įspaudimu, o analitės adsorbicija vyksta nekovalentiniu būdu[80]. Pav. 6 vaizduojama principinė molekulių įspaudų formavimo schema. Įdomi strategija buvo pasiūlyta ir iškarto užpatentuota G. Wulff ir A. Sarhan [81]– susintetinti molekules, turinčias po vieną „molekulinį įspaudą“. Jie susintetino dendrimerus su porfirino analite, susijungusia kovalentiniais ryšiais su dendronais. Analitės atskyrimas buvo vykdomas atliekant elektrolizę. Šis analitės atpažinimo metodas buvo nuodugnai ištirtas bei įvertinta galimybė atskirti enantiomerus[79,82].



Pav. 6. Principinė molekulių įspaudų formavimo schema. Paimta iš[83].

1.2.1. Modeliavimas

Molekulių įspaudų principas remiasi tuo, kad tarp polimerizaciniame tirpale esančių monomero ir analitės molekulių esančios sąveikos įtakoja susidariusio polimero struktūrą bei atrankumą tai analitei[84–86]. Polimerinių molekulių įspaudų savybės nulemia prieš polimerizaciją tirpale esančios sąveikos tarp analitės ir monomero, monomero ir monomero, tirpiklio ir analitės ir t. t. Dėl to, norint sukurti medžiagą, turinčią pageidaujamas detekcines savybes, reikia suprasti fizikinius monomero-analitės kompleksų formavimosi dėsnius. MIP'ų sintezė ir sąveika su analite gali būti aprašyta iš termodinaminės pusės[87]. Pasitelkiant kompiuterinius skaičiavimus, galima sukurti proceso molekulinio lygmens modelį bei charakterizuoti polimero-analitės sąveiką[88–90].

Williams su kolegomis[91–93]suformulavo lygtį (1), kuri termodinamiškai apibūdina molekulinį išpaudų veikimo principą:

$$\Delta G_{\text{bind}} = \Delta G_{\text{t+r}} + \Delta G_{\text{r}} + \Delta G_{\text{h}} + \Delta G_{\text{vib}} + \sum \Delta G_{\text{p}} + \Delta G_{\text{conf}} + \Delta G_{\text{vdw}} \quad (1)$$

kur laisvosios Gibbs'o energijos pokyčiai yra: ΔG_{bind} – komplekso susidarymas; $\Delta G_{\text{t+r}}$ – transliaciniai ir rotaciniai; ΔG_{r} – sukimosi suvaržymas susidarius kompleksui; ΔG_{h} – hidrofobinės sąveikos; ΔG_{vib} – likusios vibracinės modos; $\sum \Delta G_{\text{p}}$ – sąveikaujančių polinių funkcinių grupių įtakų suma; ΔG_{conf} – neigiami konformaciniai pokyčiai; ΔG_{vdw} – nepalankios van der Waals'o sąveikos.

Ši lygtis buvo panaudota bei patvirtinta ir kitų mokslininkų darbuose[87,94,95].

MIP'ų „molekulinė atmintis“ kyla iš analitės-monomero kompleksų buvimo polimerizaciniame tirpale prieš polimero suformavimą. Šių kompleksų susidarymo tiesioginės ir atvirkštinės reakcijos pusiausvyros kryptį nusako ΔG_{bind} . Nuo pusiausvyros padėties priklauso molekulinį išpaudų kiekis susidariusiame MIP'e. Daug mokslinių tyrimų[87,96–100] buvo atlikta siekiant spektroskopijos metodais nustatyti polimerizaciniuose tirpaluose esančių medžiagų disociacijos konstantas. Šių tyrimų metu taip pat pastebėta, kad didinant monomero ir analitės koncentracijų santykį (siekiant „pastumti“ pusiausvyrą į komplekso susidarymo pusę) taip pat daugėja atsitiktinai orientuotų funkcinių grupių, dėl ko susidaręs MIP'as būna mažiau atrankus. Labai didelis monomero ir analitės koncentracijų santykis (kraštutiniu atveju -tirpale visiškai nebūnant analitės molekulių ir to pasekoje po polimerizacijos susidarius NIP'ui) lemia mažą molekulinį išpaudų tankį polimere.

Kitas lygties (1) kintamasis $\Delta G_{\text{t+r}}$ atspindi transliacinės ir rotacinės laisvosios Gibbs'o energijos pokytį dviems ar daugiau jonams arba molekulėms susijungus į vieną kompleksą. Toks procesas yra entropiškai nepalankus, ypač dalyvaujant monodentatiniams monomerams.

Lygties (1) narys ΔG_{r} atspindi tai, jog MIP'ai, paruošti su nelanksčiomis analitės molekulėmis, yra selektyvesni lyginant su lankstesnių molekulių išpaudus turinčiais polimerais. Šis efektas kyla iš to, kad kuo analitės molekulė mažiau lanksti, tuo mažiau galimų konformacijų, o iš to – ir mažiau kompleksų, ji turės tirpale prieš polimerizaciją. Kuo mažiau galimų skirtingų kompleksų polimerizaciniame tirpale, tuo homogeniškesnius molekulinis išpaudus turi MIP'as po polimerizacijos. Kuo siauresnis molekulinis išpaudų

pasiskirstymas, tuo MIP'as atrankesnis. Didelis selektyvumas buvo užregistruotas polimerams su alkaloidų morfino [101] ir johimbino [102] molekuliniais įspaudais.

Monomero ir analitės funkcinių grupių sąveikų skaičius ir sąlginis stiprumas (lygties (1) narys $\sum \Delta G_p$) turi įtakos suformuoto MIP'o atrankumui [103]. Analitės ir monomerai, turintys tarpusavyje labiau sąveikaujančių funkcinių grupių, stabilizuoja analitės-monomero kompleksus.

Literatūroje dažnai aprašomos MIP sistemos, ruoštos ir tirtos naudojant organinius nepolinius tirpiklius. Nepolinė terpė labai palanki elektrostatinės sąveikos principu paremto molekulinį įspaudų selektyvumo atžvilgiu. Tačiau kai kuriose pritaikymo srityse, tokiose kaip aplinkos inžinerija ar biomedicininė analizė, tyrimo objektai gali būti tirpūs vandenyje ir nesuderinami su įprastinėmis polimerizacijos sistemomis. Naudojant vandenį kaip tirpiklį, lygties 1 narys ΔG_h apibūdina monomerų ir analitės hidrofobines sąveikas. Remiantis šiuo principu buvo atlikti tyrimai, kurių metu paruošti MIP'ai naudojant monomerus ciklodekstrino pagrindu [104–107]. Ciklodekstrino oligosacharido toroidinės struktūros vidurys, pasižymintis hidrofobinėmis savybėmis, leido efektyviai atpažinti steroidų [104,107] ir amino rūgščių [105,106] hidrofobines sritis.

2. MEDŽIAGOS IR METODAI

2.1. Reagentai

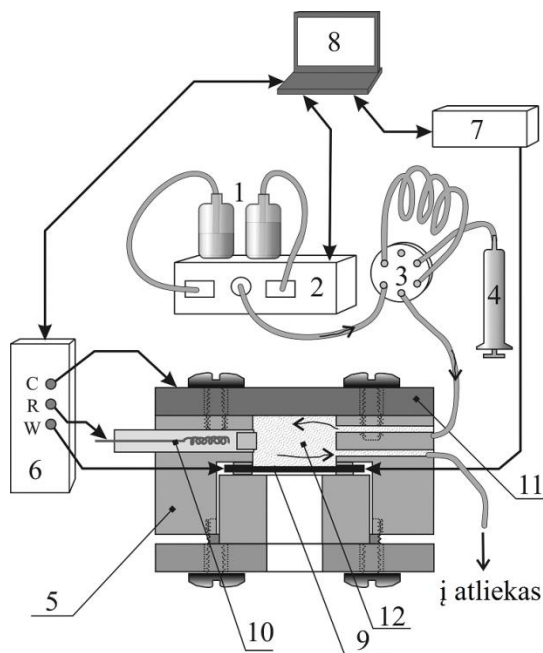
Visi naudoti reagentai buvo analitinio grynumo, jei nenurodyta kitaip. Pirolas - „Fluka“ (Šveicarija), Na_2SO_4 - „Reachim“ (Rusija), $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - „Reachim“ (Rusija), Na_2HPO_4 - „Fluka“ (Šveicarija), KOH - „Lachema“ (Čekoslovakija), H_2SO_4 - „Labochema“, šlapimo rūgštis - „Roth“.

2.1.1. Tirpalai

Tirpalų ruošimui buvo naudojami analitiškai švarūs reagentai: pirolas - „Fluka“ (Šveicarija), Na_2SO_4 - „Reachim“ (Rusija), $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - „Reachim“ (Rusija), Na_2HPO_4 - „Fluka“ (Šveicarija), KOH - „Lachema“ (Čekoslovakija), H_2SO_4 - „Labochema“. Tyrimuose naudoto fosfatinio buferinio tirpalo (PBS) pH 7.0 sudėtis: 10 mM NaH_2PO_4 + 50 mM Na_2HPO_4 + 50 mM Na_2SO_4 . Reikiamas pH buvo pasiektas į tirpalą lašinant skiestą H_2SO_4 tirpalą. Polimerizacinio tirpalo sudėtis: PBS + 50 mM pirolas. Polimerizacinis tirpalas MIP ruošimui buvo gaminamas iš PBS + 50 mM pirolas + 5 mM šlapimo rūgšties. Visi tirpalai buvo ruošiami naudojant tris kartus distiliuotą vandenį.

2.2. Matavimo įranga

Tyrimai su QCM buvo atliekami naudojant dviejų kanalų skysčio chromatografijos pompą HP 1100 (G1312A modelis) (Agilent, JAV), Maxtek RQCMsvarstyklių aparatūrą (JAV), Gamry Reference 600 potenciostatą/galvanostatą (JAV), 6 kanalų 3 pozicijų vožtuvą Rheodyne (Sigma Aldrich, JAV), savadarbę pratekamąją celę (Pav. 7). Matavimai buvo atliekami naudojant Maxtek 5 MHz auksu dengtą kvarco kristalo sensorių (SC-501-1 modelis). Šio sensoriaus darbinio elektrodo paviršiaus plotas 137 mm^2 , aktyvaus paviršiaus (turinčio įtakos QCM rezonansiniam dažniui) plotas 34.19 mm^2 , jautrumo faktorius $C_f = 0.056 \text{ Hz}/(\text{ng} \cdot \text{cm}^2)$.



Pav. 7. Savadarbės pratekamosios celės ir eksperimentinės įrangos schema: 1 - indai su tirpalais; 2 - chromatografinė pompa; 3 - vožtuvas; 4 - švirkštas su polimerizaciniu tirpalu; 5 - QCM celė; 6 - potenciostatas; 7 - QCM aparatūra; 8 - kompiuteris; 9 - QCM sensorius; 10 - Ag/AgCl palyginamasis elektrodas; 11 - titaninė celės sienelė su aukso pagalbinio elektrodu; 12 - celės talpa 5 mL.

AFM matavimai buvo atliekami naudojant atominių jėgų mikroskopą Bioscope Catalyst (Bruker, JAV) kontaktiniu režimu. Buvo naudojama adata su silicio nitrido galvute (nominali elastingumo konstanta $k = 0.06 \text{ N/m}$; $f_{0\text{nom}} = 16 \text{ kHz}$; nominalus spindulys $r = 20 \text{ nm}$). Gauti vaizdai apdoroti programa NanoScope 8.0 (Bruker, JAV).

SEM matavimai buvo atliekami naudojant mikroskopą UHR Schottky FE-SEM SU-70 (Hitachi, Japonija).

DLS matavimai buvo atliekami naudojant Malvern ZetasizerNano ZS (Malvern, Herrenberg, Germany) matavimo įrangą. Šviesos šaltinis buvo 633 nm He-Ne lazeris, matuojama buvo 173° kampų. Duomenys buvo surinkti ir analizuoti Dispersion Technology Software programine įranga (versija 6.01) iš Malvern. Visi matavimai buvo atliekami 4.65 mm atstumu nuo kiuvetės sienelės, 25°C temperatūroje.

Kontaktinis kampas buvo matuojamas naudojant CAM 200 (KSV Instruments Ltd, Suomija).

Eksperimentų metu, siekiant sumažinti aplinkos elektromagnetinių bangų sukeltus trikdžius bei temperatūros svyravimą, celė buvo patalpinta Faradėjaus narve. Narvas ir visa matavimo įranga buvo įžeminta.

3. REZULTATAI IR APTARIMAS

3.1. Elektrocheminis polipirolo sluoksnio formavimas

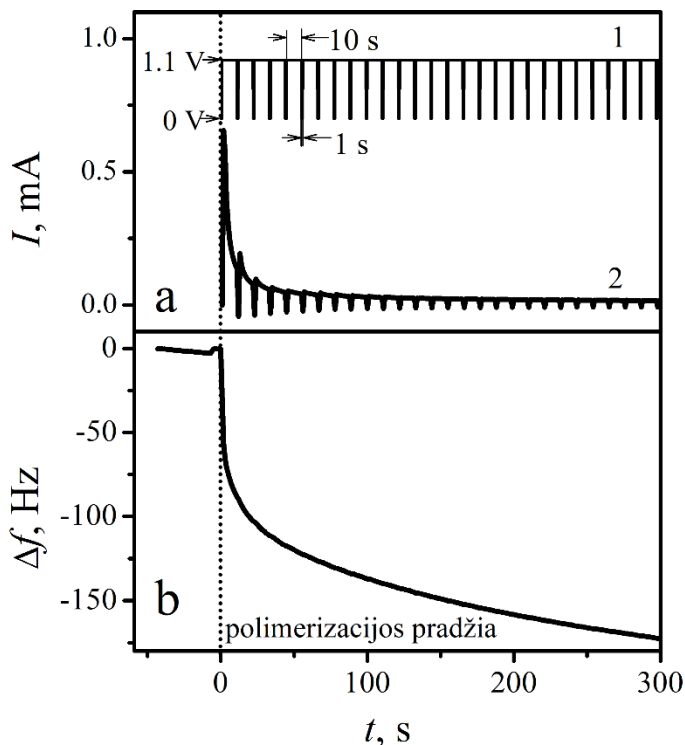
Prieš pradėdant eksperimentus EQCM celė buvo praplaunama 0.05 mol/L NaH_2PO_4 + 0.1 mol/L Na_2SO_4 (pH=7) buferiniu tirpalu. Siekiant pagerinti polimero sukibimą su paviršiumi, elektrodas buvo valomas ir aktyvuojamas elektrochemiškai. Tuo tikslu buvo cikliška skleidžiamas elektrodo potencialas nuo -0.2 iki 1.5 V (v.s. Ag/AgCl) esant 100 mV/s skleidimo greičiu. Tokiu atveju buvo stebimos deguonies adsorbcijos ir desorbcijos smailės, kurios atitinka pateikiamoms literatūros šaltiniuose. Kuomet buvo gauta stacionari CV kreivė, potencialo skleidimas buvo sustabdytas (apytikriai 10 ciklų).

EQCM celė buvo užpildyta polimerizacijos tirpalu, t.y. tuo pačiu buferiniu tirpalu (0.05 mol/L NaH_2PO_4 + 0.1 mol/L Na_2SO_4 (pH=7)) su jame ištirpintu 50 mM koncentracijos pirolu. Prieš pradėdant pirolu polimerizacijos eksperimentą tam tikrą laiką buvo stebimas EQCM rezonansinio dažnio Δf bei ekvivalentinės varžos R signalai. Kai Δf signalas dešimties minučių bėgyje stabilizuodavosi iki ± 1 Hz kitimo, buvo pradėdamas eksperimentas.

Sintezė buvo atliekama užduodant potencialo impulsus: pradžioje 10 s oksidacijos impulsas 1.1 V (v.s. Ag/AgCl), o po to seka 1 s darbinio elektrodo sumažinimas iki 0 V (v.s. Ag/AgCl). Viso buvo atliekama 300 potencialo šuolio ciklų. Polipirolo sintezės metu buvo registruojamas srovės tankis I , EQCM rezonansinis dažnis Δf bei ekvivalentinė varža R . Pav.8 pateiktos Δf ir srovės kreivės nuo polimerizacijos pradžios praėjus 300 sekundėms (iki 27 chronoamperometrinio impulso). Tolimesnė polimerizacija buvo stebėta, bet čia nepateikiama nes vyko apytikriai pastoviu greičiu, t.y. rezonansinis dažnis mažėjo 0.07 Hz per sekundę.

Kaip galima pastebėti, kad Δf kitime nėra charakteringų lūžių, kurie turėtų būti susiję su potencialo šuoliais. Tai, mūsų manymu, reiktų aiškinti tuo, kad pirolu polimerizacija yra autokatalitinis procesas. Polimerizacijos inicijavimas įvyksta pirmo oksidacinio potencialo šuolio metu, kuomet oksiduojamas adsorbuotas monomeras ir paviršiuje susidaro aktyvūs centrai – polimero užuomazgos. Potencialo sumažinimas iki 0 V vs Ag/AgCl buvo atliekamas tam, kad atsistatytų monomero koncentracija prie darbinio elektrodo paviršiaus. Tokį žingsnį nuspręsta daryti atsižvelgiant į literatūroje pateikiamą pastebėjimą, kad monomero koncentracijos atsistatymas lemia tankesnio Ppy sluoksnio formavimąsi [108]. Tuo tarpu tolimesni anodinio

potencialo šuoliai yra būtini palaikyti polimerizacijai, kadangi susidarę aktyvūs centrai tarpusavyje rekombinuoja. Panašus elektropolimerizacijos modelis yra aprašomas [109] straipsnyje, kuriame buvo stebėtas tiofeno sluoksnio susidarymas ant Pt elektrodo.



Pav.8 Srovės I (a) ir Δf (b) kreivės užregistruotos vykdant pirolo polimerizaciją ant Au paviršiaus. Celė užpildyta 0.05 mol/L NaH_2PO_4 + 0.1 mol/L Na_2SO_4 (pH=7) + 0.05 mol/L pirolo. Chronoamperogramos viršuje pateikta potencialų impulsų schema.

3.1.1. Chronoamperometrinė analizė

Kaip galima pastebėti iš Δf kreivės didžiausias dažnio pokytis – 85 Hz, buvo nustatytas pirmojo impulso (10 s) metu. Chronoamperometrinėje kreivėje šiuo atveju taip pat stebėtas 5 kartus didesnis srovės šuolis nei sekančio impulso metu. Tai mūsų manymu susiję su tuo, kad polimerizacijos pradžioje elektrodo paviršius yra sąlyginai švarus. Vėliau, proceso eigoje Au paviršius palaipsniui blokuojamas susidariusiu Ppy, todėl reakcijos greitis ženkliai sumažėja.[110] straipsnio autoriai pateikia panašius duomenis, kai pirolo elektropolimerizacija buvo fiksuojama vieno anodinio potencialo

šulio metu, ilgesnį laiką (iki 10 min). Autoriai parodo, kad polimerizacijos pradžioje reakcijos greitis yra didesnis, o po ~100 s I ir Δf kreivėse stebimas lūžis ir greitis sumažėja. Mūsų užfiksuotas greičio sumažėjimas įvyksta anksčiau, matomai dėl didesnio oksidacinio potencialo šulio.

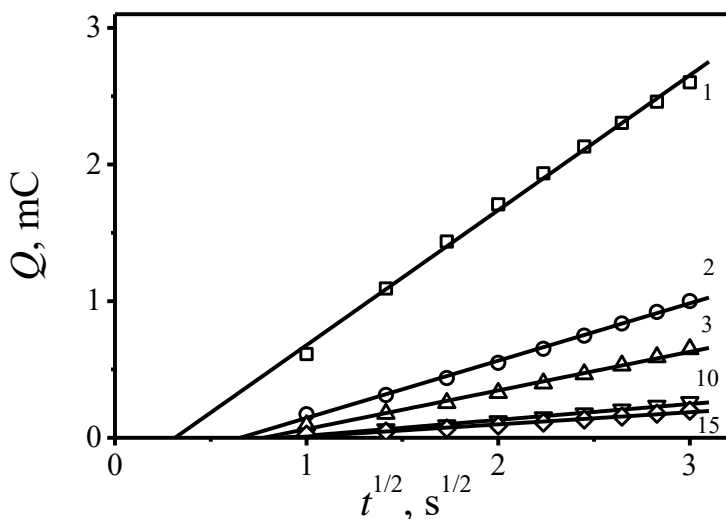
Siekiant įvertinti elektropolimerizacijos reakcijos greičio kitimą vykdant potencialo šuolius, mes atlikome duomenų perskaičiavimą. Tuo tikslu kiekvienam potencialo šuoliui buvo atliktas srovės kreivės integravimas ir suskaičiuotas pirolo oksidacijos proceso krūvio Q kitimas. Pritaikius integruotą Cottrell lygtį:

$$Q = 2nFAC_r \sqrt{\frac{D_r t}{\pi}} + Q_{dl} + Q_{ads} \quad (2)$$

buvo nubrėžtos priklausomybės tarp krūvio Q ir $t^{1/2}$. Pav. 9 yra pateiktos tokios priklausomybės 1-am, 2-am, 3-čiam, 10-am ir 15-am potencialo šuoliui. Q ir $t^{1/2}$ tiesės lygties parametrai pateikti Lentelė 1.

Lentelė 1

potencialo šulio Nr.	1-as	2-as	3-ias	10-as	15-as
nuolinkio kampas, $\mu\text{C}/\text{s}^{1/2}$	987.57	419.14	282.85	116.28	88.90
sankirta, μC	-309.35	-273.76	-219.33	-101.54	-79.68
R^2	0.996	0.997	0.992	0.984	0.981



Pav. 9 Polimerizacijai sunaudoto krūvio priklausomybė nuo $t^{1/2}$ (integruota Cottrell lygtis (2)). 1, 2, 3, 10 ir 15 yra atitinkamo potencialo šuolio numeris.

Kaip matoma, 10-to ir 15-to potencialo šuolio parametrai yra labai panašūs, todėl tolimesnių šuolių duomenys yra nepateikiami, nes nuo 15-to šuolio kitimas praktiškai stabilizavosi.

Tiesės lygties (2) nuolinkis yra susijęs su redukuotos medžiagos, (pirolo) koncentracija C_r , oksidacijos proceso elektronų skaičiumi n , redukuotos formos medžiagos (pirolo) difuzijos koeficientu D_r ir aktyviu elektrodo plotu A . Lygties (2) laisvąjį narį sudaro: dvigubo sluoksnio užkrovimo krūvio Q_{dl} bei medžiagos adsorbcijos krūvio Q_{ads} suma. Kaip matome, mūsų gautas sankirtos taškas yra neigiamas. Tai leidžia daryti prielaidą, kad pirolo oksidacijos procesui reikėtų taikyti heterogeninės kinetikos dėsningumus [111–113]. Kadangi (2) lygtis aprašo tik difuzinę kinetiką, todėl heterogeninės kinetikos atveju savo skaičiavimams mes pritaikėme modifikuotą Cottrell lygtį [111]:

$$Q = 2nFAC_r k_o \left(\frac{2}{H} \sqrt{\frac{t}{\pi}} - \frac{1}{H^2} \right) \quad (3)$$

čia k_o heterogeninės oksidacijos reakcijos (krūvio pernešimo) greičio konstanta. H šiuo atveju:

$$H = \frac{k_r}{\sqrt{D_o}} + \frac{k_o}{\sqrt{D_r}} \quad (4)$$

kur k_r – redukcijos reakcijos greitis, D_o – oksiduotos formos medžiagos difuzijos koeficientas. Kadangi vykdant polimerizaciją mes naudojame gana aukšto teigiamo potencialo šuolį (1.1 V) todėl (4) lygtį pirmąjį narį galime ignoruoti ir teigti, kad redukcijos proceso greitis praktiškai lygus 0. Tuomet (3) lygtį galima pertvarkyti:

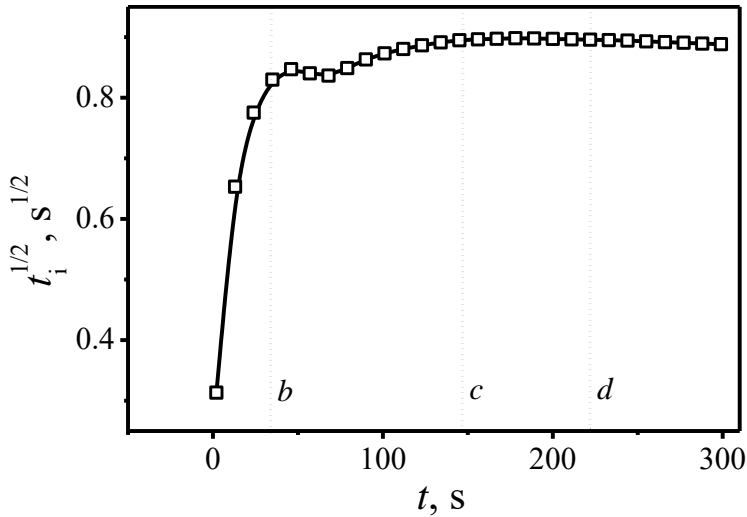
$$Q = 2nFAC_r \sqrt{\frac{D_r t}{\pi}} - \frac{nFAC_r D_r}{k_o} \quad (5)$$

Šioje $Q = f(t^{1/2})$ tiesinėje lygtyje kaip tik matome, kad sankirta yra neigiamas dydis. Tai patvirtina, kad (5) lygtis yra tinkamesnė pirmo polimerizacijos kinetikai įvertinti. Taip pat matome, kad sankirtos santykis su nuolinkio kampu duoda sankirtą $t_i^{1/2}$ ant laiko ašies:

$$\sqrt{t_i} = \frac{\sqrt{\pi D_r}}{2k_o} \quad (6)$$

Pav. 10 parodytas $t_i^{1/2}$ kitimas laike, atliekant potencialo šuolius (iki 30 impulso). Kaip matome, šį kitimą galima suskirstyti į kelias stadijas: pirmą stadiją - pirmi 4 impulsai, staigus $t_i^{1/2}$ didėjimas (Pav. 10. iki (b)); antrą stadiją – nežymus kitimas iki apytikriai 15 potencialo šuolio (Pav. 10. iki (c)); trečią stadiją – pastovus, lėtas mažėjimas iki eksperimento pabaigos (Pav. 10. pateikiami tik iki 30-to potencialo šuolio).

Kadangi mūsų modelyje D_r aprašo pirmo difuzijos koeficientą buferiniame tirpale, mes galime padaryti prielaidą, kad redukuotos medžiagos difuzijos koeficientas D_r yra pastovus dydis. Tuomet ženklus $t_i^{1/2}$ padidėjimas polimerizacijos pradžioje susijęs tik su k_o mažėjimu. Heterogeninės oksidacijos reakcijos greitis k_o sumažėti galėtų dėl apsunkintos krūvio pernašos. To priežastimi galėtų būti dalinis paviršiaus blokavimas polimero sluoksniu.



Pav. 10(5) lygties nuolinkio kampo ir sankirtos santykio $t_i^{1/2}$ kitimas, vykdant pirola polimerizaciją.

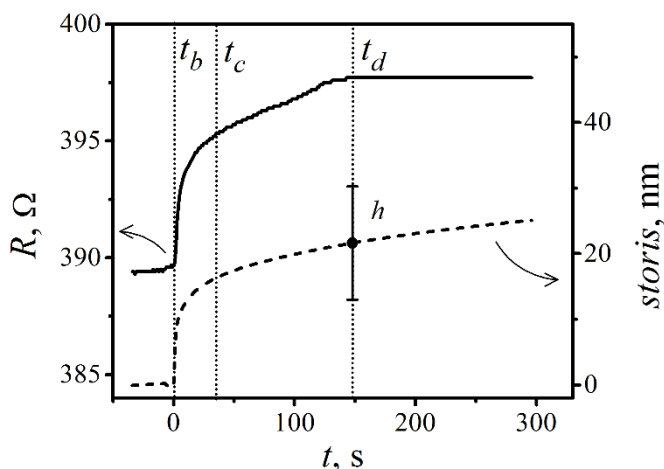
3.1.2. Tyrimas kvarcinėmis mikrosvarstyklėmis

Iš literatūrinių duomenų yra žinoma, kad QCM sensorius gali būti modeliuojamas vadinama Butterworth-van Dyke ekvivalentine schema [114], kurioje esantis rezistyvnis elementas R aprašo pjezoelektriko mechaninių virpesių energijos išskaidymą (dissipation) [115]. Šis energijos išskaidymas vyksta dėl virpesių sklidimo į šalia sensoriaus esančią terpę. Martin su kolegomis išvesta lygtis [116] kaip tik aprašo R priklausomybę nuo terpės tankio ρ_L ir klampumo η_L :

$$R = \frac{n}{8K^2 C_0} \sqrt{\frac{\pi \rho_L \eta_L}{f_s \mu_q \rho_q}} + R_o \quad (7)$$

Lygtyje esantys pjezoelektrinio kvarco parametrai atitinkamai lygūs: šlyties modulis (shear stiffness) $\mu_q = 2.95 \times 10^{10}$ Pa, elektromechaninė konstanta (electromechanical coupling factor) $K^2 = 7.74 \times 10^3$ bei kvarco tankis $\rho_q = 2.65$ g·cm⁻³. Kiti lygties dydžiai susiję su konkrečiu QCM sensoriumi. Savo eksperimentuose mes taikėme QCM sensorių, kurio atitinkami dydžiai tokie: pirmos harmonikos $n = 1$ rezonansinis dažnis $f_s = 5.005$ MHz, statinė talpa $C_0 = 4.04$ pF bei neslopino sensoriaus statinė varža $R_o = 8.9$ Ω.

Atliekant pirolo elektropolimerizaciją lygiagrečiai su Δf mes registruojame ir R kitimą. Pav. 11 yra pateikiama gauta priklausomybė (ištininė linija).



Pav. 11. Kvarcinio jutiklio ekvivalentinės varžos R ir iš Δf duomenų apskaičiuotas polipirolu sluoksnio storis, tariant kad polipirolu tankis yra $1.25 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Iš duomenų galima pastebėti, kad didžiausias R kitimas vyko tik apytikriai 150 s t.y. iki 15 potencialo impulso, kur R padidėjo per 8.5Ω . Toliau, iki eksperimento pabaigos, R kito nedaug (apytikriai sumažėjo 0.2Ω), todėl Pav. 11 pavaizduoti duomenys pateikiami tik iki 30-to impulso.

Pritaikius (7) lygtį mes galime apskaičiuoti terpės $\rho_L \times \eta_L$. Tokiu atveju iki polimerizacijos pradžios (Pav. 11 laikas (a)) gauname $1.13 \times 10^{-2} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ir tai yra artimas dydis vandens tankio ir klampumo sandaugai. Toliau, vykdant pirolo elektropolimerizaciją iki 150 sekundės (Pav. 11 laikas (c)), QCM sensorius užfiksuoja terpės $\rho_L \times \eta_L$ padidėjimą $5 \times 10^{-4} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$.

Mes padarėme prielaidą, kad ρ_L buvo pastovus viso eksperimento metu, o $\rho_L \times \eta_L$ kitimas vyko tik dėl terpės klampumo padidėjimo. Šią prielaidą galima pagrįsti literatūroje pateikiamais duomenimis, kad Ppy tankis gali varijuoti nuo $1.01 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ iki $1.45 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, priklausomai nuo legiravimo ir sintezės sąlygų [117]. Šie dydžiai ne daug skiriasi nuo vandens ar jo tirpalų tankio. Tuo tarpu polimero, kaip kietos medžiagos, dinaminis klampumas gali siekti $10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ eilės dydį, o tai yra žymiai daugiau nei skysto vandens klampumas ($10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$). Tačiau mūsų užfiksuotas $\rho_L \times \eta_L$ padidėjimas nėra didelis, t.y. apie 4.5 %. Tai paaiškinti galima tuo, kad QCM sensorius yra jautrus pokyčiams, kurie vyksta

iki ~200 nm atstumu[114,118]. Mūsų stebėtas elektropolimerizacijos reiškinys vyksta sensoriaus paviršiuje arba žymiai arčiau nei 200 nm.

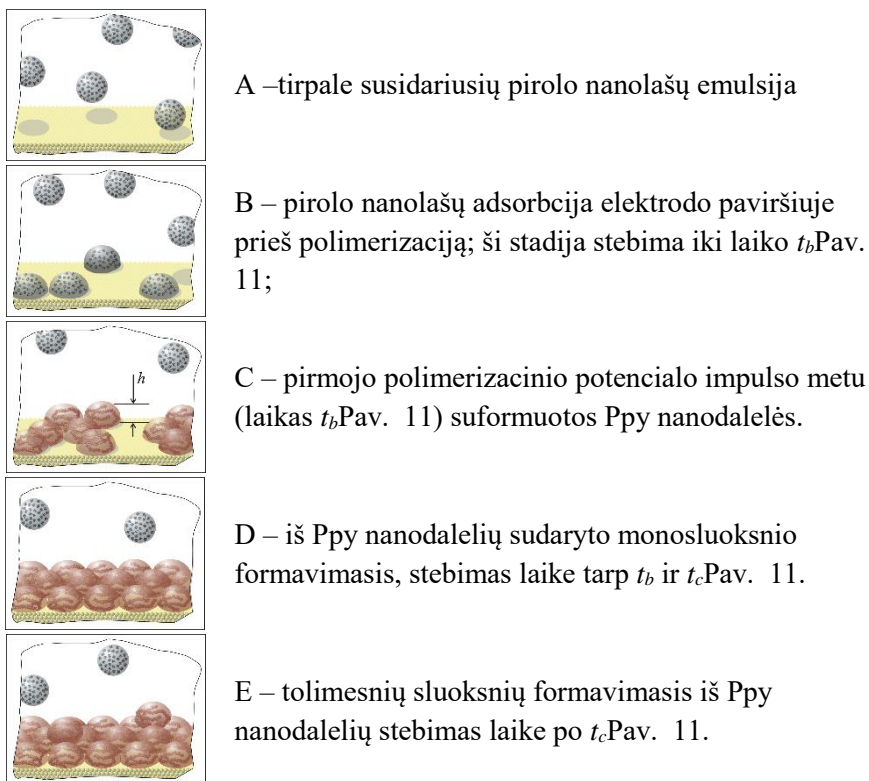
Pritaikius literatūroje pateikiamus duomenis apie Ppy tankį, iš QCM rezonansinio dažnio pokyčio Δf_{mes} apskaičiavome susidarančio Ppy sluoksnio storio kitimą. Ppy masė buvo apskaičiuota taikant Sauerbray lygtį, kuomet sensoriaus jautrumo konstanta lygi $5.6 \times 10^{-2} \text{ Hz} \cdot \text{ng}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Pav. 11. punktyrinė kreivė vaizduojamas Ppy vidutinio storio kitimas apskaičiuotas tariant, kad Ppy tankis lygus $1.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Šis tankio dydis buvo pasirinktas kaip vidurkis tarp literatūroje rastų Ppy tankio duomenų[113].

3.1.3. Polipirolo sluoksnio formavimosi mechanizmas

Kaip galima pastebėti iš duomenų nuo 150 min *R* nustojo keistis. Tai mūsų manymu įvyko dėl paviršiuje susiformavusio pilno Ppy sluoksnio, ko pasekmėje sensoriaus šurkštumas nebesikeitė. Pav. 12 yra pateikiamas mūsų manymu galimas Ppy sluoksnio formavimosi mechanizmas. Pagal šį mechanizmą Ppy sluoksnio formavimasis vyksta keliomis stadijomis: nepilno sluoksnio susidarymas iš polipirolo nanodalelių („salų“); nanodalelių monosluoksnio susidarymas; tolimesnių sluoksnių augimas.

Pradinę nanodalelių „salų“ stadiją galima įsivaizduoti keleriopai. Visų pirma polimerizacijos tirpale pirolas gali būti koloidinių dalelių pavidalu. Tai patvirtino tirpalo tyrimas, taikant DLS (Dynamic light scattering) metodą. Buvo nustatyta, kad jame dominavo 80 nm pirolas koloidinės dalelės sudarančios apytikriai 10% nuo bendro dalelių skaičiaus. Tuomet prieš Ppy sluoksnio formavimąsi „švarus“ Au paviršius dalinai buvo padengiamas pirolas koloidiniais lašeliais. Šis reiškinys buvo stebėtas registruojant sensoriaus Δf , kuris padidėjo apytikriai 12 Hz. Tai, kad sensoriaus dažnis padidėjo galima paaiškinti Au paviršiuje esančio vandens daliniu pakeitimu pirolu, t.y. mažesnio tankio ir labiau hirofobiška medžiaga. Literatūroje irgi galima rasti panašių pastebėjimų [119].

Esant tokiam mechanizmui (Pav. 12), pirolas koloidinės dalelės susilietusios su teigiamai poliarizuotu elektrodo paviršiumi pradeda polimerizuotis ir susidarydama tam tikro dydžio Ppy nanodalelę. Tokių nanodalelių dydį apsprendžia pradinio koloidinio tirpalo dispersiškumo laipsnis. Tokį polimerizacijos mechanizmą pavadinome „nanodalelių“ modeliu.



Pav. 12. Pirolo polimerizacijos reakcijos stadijos.

3.2. Polipirolo sluoksniu formavimas iš pirolo adsorbicinio sluoksniu

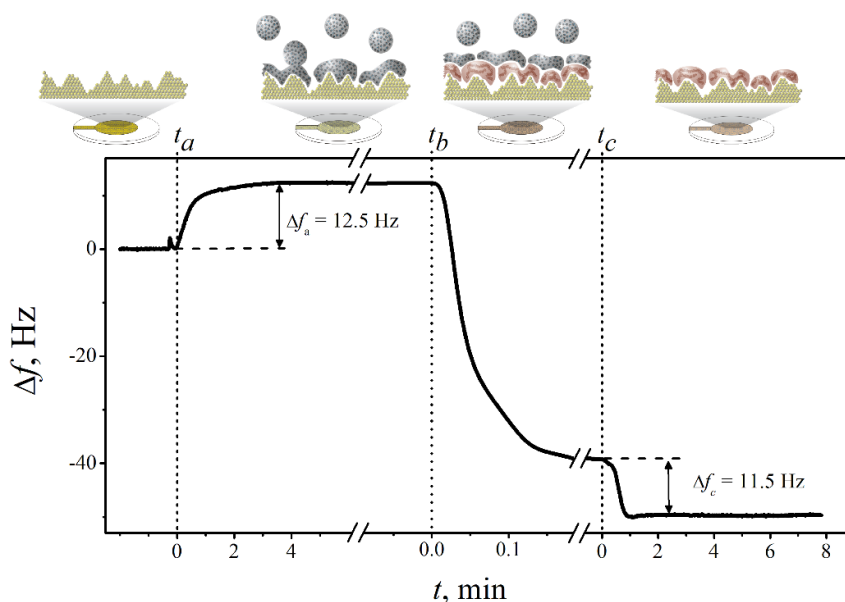
Tolimesnių eksperimentų metu buvo pastebėtas QCM rezonansinio dažnio pokytis dar prieš polimerizaciją – tuomet, kai tirpalas pakeičiamas į turintį pirolo. Įtarėme, kad elektrodas galimai pasidengia plonu adsorbuoto monomero sluoksniu. Nusprendėme šį reiškinį patyrinėti atidžiau, o taip pat pamėginti suformuoti polipirolo sluoksnį tik iš Au elektrodo paviršiuje adsorbuoto pirolo.

Visų pirma mes atlikome pirolo adsorbpcijos tyrimą. Naudojant mūsų laboratorijoje sukurtą pratekamą QCM celę (Pav. 7) buvo vykdomas tirpalo pakeitimo eksperimentas. Pradžioje celė buvo užpildoma PBS tirpalu irdarbinis elektrodas buvo ruošiamaselektrochemiškai. Tuo tikslu, esant 100 mV/s skleidimo greičiui, buvo cikliška skleidžiamas elektrodo potencialas - 0.2 - 1.5 V (v.s. Ag/AgCl) intervale. Tokiu atveju buvo stebima klasikinė CV

kreivė, turinti deguonies adsorbcijos ir desorbcijos smailes. Kuomet buvo gauta stacionari CV kreivė, potencialo skleidimas buvo sustabdytas (apytikriai 10 ciklų).

Per QCM celę pradėjus leisti pastovią, 1 mL/min PBS tirpalo tėkmę buvo stebimas QCM rezonansinis dažnis. Kuomet dažnio pokytis tapo stabilus (mažiau 1 Hz per 10 min), skysčių vožtuvas buvo perjungiamas į tokią padėtį, kad PBS tirpalas būtų pumpuojamas per kilpą, kuri prieš tai buvo užpildyta polimerizacijos tirpalu. Tokiu būdu QCM celė buvo užpildoma 50 mM pirolu tirpalu PBS tirpale. Tai trukdavo apytikriai 6 minutes. Pav. 13 yra pateikta Δf kitimo kreivė gauta tirpalo pakeitimo metu. Kaip galima pastebėti, kuomet polimerizacijos tirpalas pradėdavo tekėti į celę (Pav. 13 laikas t_a), buvo fiksuojamas Δf padidėjimas iki apytikriai 12.5 Hz. Iš pirmo žvilgsnio šį rezonansinio dažnio pokytį galima būtų aiškinti tirpalo savybių, t.y. tankio ir klampos pasikeitimu, kadangi QCM sensorius yra jautrus tirpalo tūrinėms savybėms [116,120]. Tačiau QCM celėje esantis PBS tirpalas buvo pakeičiamas tuo pačiu PBS tirpalu, turinčiu palyginus nedidelį kiekį pirolu (koncentracija 50 mM). Mes išmatavome, kad gryno PBS tirpalo tankio (ρ_L) ir klampos (η_L) sandauga $\rho_L \times \eta_L$ yra $2.24 \cdot 10^{-5} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1}$ didesnė, lyginant su PBS su pirolu tirpalu. Pagal Kanazawa ir Gordon išvestą lygtį [120], tokio tirpalų keitimo metu rezonansinis dažnis turėtų padidėti 3.3 Hz, tačiau mes registravome beveik 4 kartus didesnę Δf . Mūsų manymu šį reiškinį reikėtų susieti su pirolu adsorbcija Au paviršiuje, susidarant tam tikro storio adsluoksniui.

Tai, kad vykstant pirolu adsorbcijai buvo stebėtas Δf padidėjimas galima aiškinti tarpfazinio skysčio sluoksnio tankio ir klampos sumažėjimu. Rajakovic su kolegomis [121] parodė, kad QCM sensoriaus rezonansinis dažnis priklauso nuo hidrofiliųjų-hidrofobiųjų tarpfazinių sąveikų. Be to, anot Duncan-Hewitt et. al [122] pateiktuose teoriniuose paskaičiavimuose įrodomas akivaizdus sąryšis tarp QCM sensoriaus rezonansinio dažnio atsako ir paviršiaus drėkinimo efekto. Mūsų atveju, vykstant tirpalo pakeitimui, tarpfaziniame sluoksnyje esančios medžiagos (vanduo bei PBS jonai) iš dalies (arba pilnai) pakeičiami labiau hidrofobiniu pirolu. Dėl šios priežasties Δf galėtų padidėti. Siekiant patikrinti paviršiaus drėkinimo pasikeitimo efektą buvo atliktas kontaktinio kampo matavimas ant mūsų naudoto Au elektrodo. Nustatyta, kad elektrodo drėkinimo kampas PBS tirpale buvo 80.5°, o gryname pirole 23°. Toks rezultatas patvirtintų prielaidą, kad pirolas yra linkęs sudaryti adsluoksnį, kuomet Au paviršius yra sąlytyje su PBS su pirolu tirpalu.



Pav. 13. QCM Δf pokytis registruotas vykdant tirpalo pakeitimo eksperimentą: iki t_a – PBS, nuo t_a iki t_c – PBS+pirolas, po t_c – PBS; Tarpe tarp t_b ir t_c laikų buvo vykdomas EIS matavimas bei pirolas elektrocheminė polimerizacija, kurios metu Δf sumažėjo 45.1 Hz.

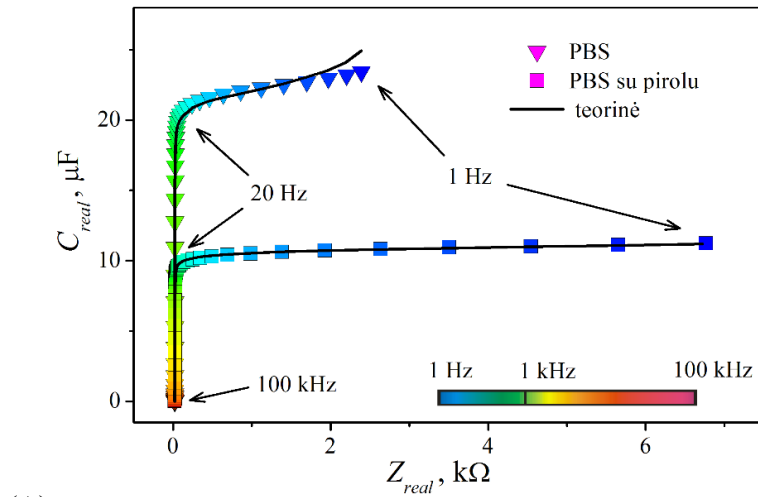
Pirolas adsorbcijos tyrimas tai pat buvo atliekamas taikant elektrocheminio impedanso spektroskopijos metodą (EIS). Prieš užpildant celę polimerizacijos tirpalu, t.y. esant grynam PBS, bei pilnai pakeitus į PBS su pirolu tirpalą, buvo užregistruoti EIS spektrai. Spektų vaizdai pateikiami $Z_{real}-C_{real}$ koordinatėse (Pav. 14A), bei Nyquist koordinatėse (Pav. 14B). Mūsų manymu $Z_{real}-C_{real}$ koordinatės yra informatyvesnės vaizduoti EIS duomenis, kuomet tiriama pakankamai sudėtinga elektrocheminė sistema, kaip elektrai laidžių polimerų formavimas. Tokioms sistemoms yra gan sudėtinga parinkti tinkamą ekvivalentinę schemą. Matome, kad $Z_{real}-C_{real}$ kreivę sudaro dvi atkarpos: aukštesnių dažnių srityje (50 Hz – 100 kHz) atkarpa yra lygiagreti talpos ašiai, žemuose dažniuose (1 – 50 Hz) atkarpa lygiagreti varžos ašiai. Iš šių atkarpų padėčių galima apytikriai įvertinti bendrą sistemos elektrinę varžą ir talpą. Ekstrapoluojuojant vertikalią kreivės atkarpą Z_{real} ašį, gaunama tirpalo varžos R_s (kaip ir Nyquist koordinatėse). Tuo tarpu iš horizontalios atkarpos padėties galima apytikriai įvertinti bendrą sistemos elektrinę talpą. Be to, šios kreivės dalies lygiagretumas susijęs su dvigubo elektrinio sluoksnio talpos „tobulumu“. Esant „netobulai“ talpai, kuomet kondensatorių pakeičia CPE dydis, ši kreivės dalis tampa mažiau lygiagreti Z_{real} ašiai. Tuo tarpu, esant tikrajai talpai, ši kreivės dalis yra lygiagreti Z_{real} .

Aproksimuojant gautus spektrus Randles ekvivalentine schema (Pav. 14C) buvo suskaičiuoti jos parametrai. Iš pavaizduotų ištisinių kreivių matome, kad ši schema pakankamai artimai aprašo eksperimentinius duomenis. Lentelė 2 yra pateikiamos ekvivalentinių parametru reikšmės. Nesunku pastebėti, kad celės tirpalo pakeitimas didžiausią įtaką daro CPE ir R_p dydžiams. Kadangi CPE dydis yra susijęs su sistemos dvigubo elektrinio sluoksnio talpa, matome, kad buvo nustatytas beveik dvigubas CPE sumažėjimas. Taip pat stebėtas žymus krūvio pernašos varžos R_p padidėjimas. Pritaikius Hirschorn su kolegomis pateiktą lygtį (8) [123] buvo apskaičiuotas dvigubo elektrinio sluoksnio talpos dydis C_{eff} : esant PBS tirpalui $C_{eff} = 18.5 \mu F$ ir esant PBS su pirolu tirpalui $C_{eff} = 8.73 \mu F$.

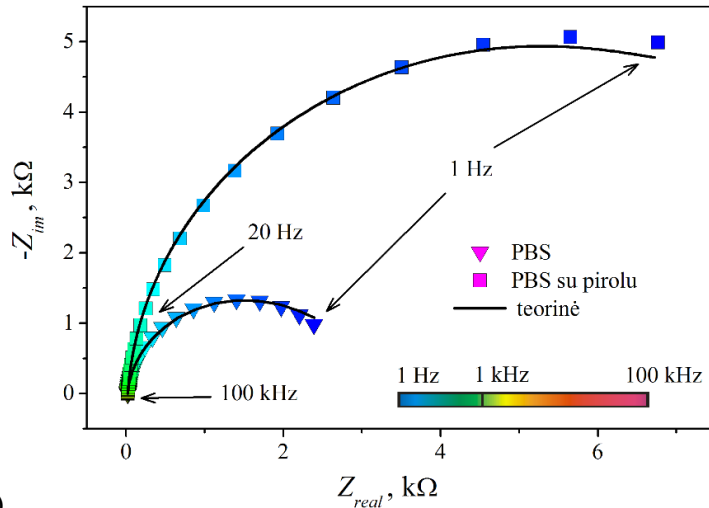
$$C_{eff} = Q^{1/n} \left(\frac{R_s R_p}{R_s + R_p} \right)^{1-n/n} \quad (8)$$

Šie EIS duomenys patvirtina prieš tai QCM būdu padarytą išvadą, t.y. kad po celės tirpalo pakeitimo dvigubo sluoksnio talpa sumažėjo ir R_p padidėjo, nes Au elektrodo paviršius buvo iš dalies arba pilnai padengtas pirolu sluoksniu.

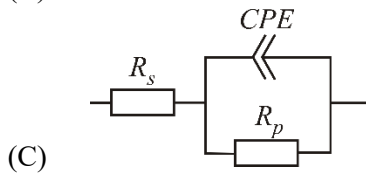
Reiktų pastebėti įdomų faktą, kad po pirolu adsorbcijos taip pat nežymiai padidėjo CPE laipsnio rodiklis n , kurio pokytį, kaip buvo minėta anksčiau, atspindi $Z_{real}-C_{real}$ kreivių lygiagretumas Z_{real} ašiai: esant PBS tirpalui kreivės dalis 1 – 50 Hz dažnių srityje yra mažiau lygiagreti nei esant PBS+pirolas. Yra žinoma, kad dydis n yra susijęs su elektrodo paviršiaus šiurkštumu [124]. Pagal šį modelį, esant elektrochemiškai idealiai homogeniškam paviršiui CPE laipsnio rodiklis yra lygus vienetui ir tokiu atveju ekvivalentinėje schemoje galima taikyti paprastos elektrinės talpos elementą. Didėjant elektrodo šiurkštumui (heterogeniškumui) paviršius aprašomas vis didėjančiu rinkiniu (eile) sujungtų $R-C$ grandinių (ladder modelis). Lasia su kolegomis [125] eksperimentiškai pademonstravo, kad CPE gali būti išskaidytas į lygiagrečiai sujungtas $R-C$ grandis. Kiti tyrėjai [126] teoriškai parodė, kuomet metalinio elektrodo paviršius yra modeliuojamas kristalitų grūdeliais, pastovios fazės elementas yra susijęs su elektrodo heterogeniškumu. Todėl iš mūsų gautų duomenų galima teigti, kad po pirolu adsorbcijos Au paviršiuje bendras darbinio elektrodo heterogeniškumas sumažėjo. Toks pastebėjimas leidžia manyti, kad šiomis sąlygomis susidaro gan tolygus pirolu adsorbcijos sluoksnis.



(A)



(B)



(C)

Pav. 14. (A) EIS spektrai užregistruoti celėje esant PBS (trikampiai simboliai) ir PBS su 50 mM pirolu (kvadratiniai simboliai); spektrai pavaizduoti Z_{real} - C_{real} koordinatėse (A) ir Nyquist koordinatėse (B); darbinio elektrodo potencialas matavimo metu 0 V (v.s. Ag/AgCl). (C) - Randles ekvivalentinė schema, kuri buvo naudota analizuojant duomenis.

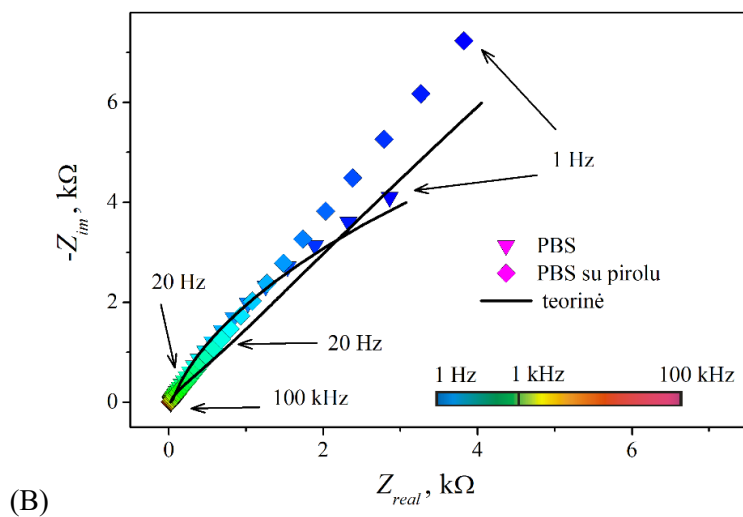
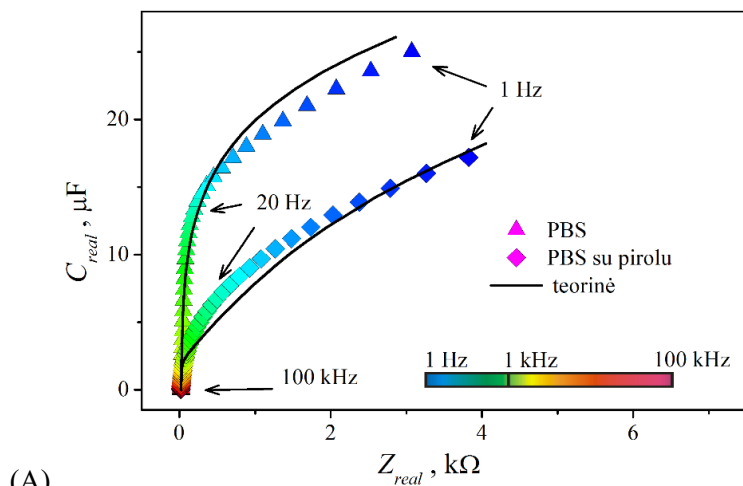
Lentelė 2. Randles (Pav. 14C) ekvivalentinės schemos parametrų reikšmės, apskaičiuotos skirtingais eksperimento vykdymo etapais.

	R_s, Ω	$R_p, k\Omega$	$CPE, \mu S \cdot s^n$	n
Ikilaikot _a (Pav. 13), PBS tirpale	20.64 ± 0.6 %	2.865 ± 1.5 %	25.8 ± 1.7 %	0.958 ± 0.3 %
Laiket _b (Pav. 13), PBS+pirolas	20.94 ± 0.6 %	10.54 ± 1.9 %	12.0 ± 1.4 %	0.963 ± 0.2 %
Ikilaikot _c (Pav. 13), PBS+pirolas	17.65 ± 1.0 %	21.10 ± 4.5 %	28.3 ± 1.4 %	0.717 ± 0.3 %
Po laikot _c (Pav. 13), PBS tirpale	21.49 ± 0.7 %	18.92 ± 7.0 %	42.5 ± 1.5 %	0.773 ± 0.3 %
Po 50 impulsų, PBS+pirolas	17.66 ± 1.3 %	26.00 ± 1.2 %	2.33 ± 1.4 %	0.840 ± 0.2 %
Po 50 impulsų, PBS tirpale	17.79 ± 1.3 %	17.56 ± 1.2 %	3.42 ± 1.5 %	0.816 ± 0.2 %

Užpildžius celę PBS su pirolu tirpalu skysčio tėkmė buvo sustabdoma ir atliekama pirola elektrocheminė polimerizacija (Pav. 13 laiko intervalas tarp t_b ir t_c). Tuo tikslu darbiniam elektrodai buvo užduodamas potencialo šuolis (potenciostatiškai) nuo 0 V (išlaikant 10 s) į 1.1 V (vs. Ag/AgCl/NaCl), išlaikant 10 s. Tokio eksperimento metu QCM buvo užregistruotas 45.1 Hz Δf sumažėjimas, bei 2.3 Ω R_p padidėjimas. Šie duomenys parodė, kad elektrodo paviršiuje susidarė Ppy sluoksnis. Iš Sauerbray lygties, pritaikant QCM sensoriaus teorinę jautrumo konstantą 0.056 Hz·ng⁻¹·cm⁻², gavome, kad paviršiuje susidarė 2.4 μ g Ppy. Taikant [127] pateikiamą vidutinį Ppy tankį 1.25 g/cm³ apskaičiavome, kad Au elektrodas turėjo pasidengti vidutiniškai 54.8 nm polipirola sluoksniu.

Įvykdžius polimerizaciją iškart buvo atliktas EIS matavimas. Gautieji spektrai $Z_{real}-C_{real}$ koordinatėse pavaizduoti Pav. 15A ir B keturkampiais simboliais. Galima pastebėti, kad kreivės atkarpa žemų dažnių srityje yra mažiau lygiagreti Z_{real} ašiai, jei lygintume su duomenimis prieš polimerizaciją (Pav. 14A ir B keturkampiai simboliai). Šis rezultatas nurodo, kad elektrodo paviršius tapo labiau elektrochemiškai heterogeniškas. Aproximavus užregistruotą spektrą Randles ekvivalentine schema (Pav. 15A ir B juoda ištisinė linija), buvo apskaičiuoti duomenys, kurie pateikiami Lentelė 2. Kaip matome, gaunamos didesnės paklaidos (ypatingai R_p), palyginus su duomenimis prieš elektropolimerizaciją. Tai matomai susiję su tuo, kad į Randles schemą nėra įtraukti parametrai, aprašantys Ppy sluoksnio laidumą.

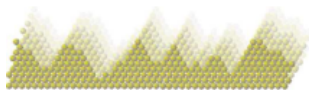
Tačiau nežiūrint į tai galima teigti, kad CPE reikšmė ($28.3 \mu S \cdot s^n$) apytikriai tampa lygi pradinei, gautai esant švariam Au elektrodai PBS tirpale ($25.8 \mu S \cdot s^n$), kas nurodo į elektrinės talpos padidėjimą. Tačiau didžiausias pokytis stebimas CPE laipsnio rodiklio n sumažėjime: iš 0.963 reikšmės į 0.717. Tai nurodo, jog elektrodo heterogeniškumas didėjo polimerizacijos metu.



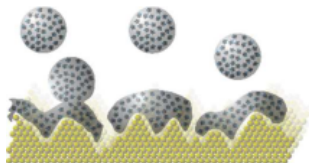
Pav. 15. EIS spektrai užregistruoti atlikus vieną polimerizacijos impulsą, celėje esant PBS su 50 mM pirolu (kvadratiniai simboliai) ir gryname PBS (trikampiai simboliai); darbinio elektrodo potencialas matavimo metu 0 V (v.s. Ag/AgCl).

Vėliau atliekant tirpalo pakeitimą celėje iš PBS+pirolas į gryną PBS buvo stebėtas QCM rezonansinio dažnio kitimas. Kaip parodyta Pav. 13 nuo laiko t_c (apytikriai 15 minutė) užfiksuotas 11.5 Hz Δf sumažėjimas. Galima pastebėti, šis rezonansinio dažnio pokytis yra labai artimas tam, kuris įvyko eksperimentų serijos pradžioje (Pav. 13 laiko intervalas tarp t_a ir t_b), t.y. celę užpildant polimerizacijos tirpalu. Mes manome, kad toks efektas susijęs su piroladsluoksniu pasišalinimu nuo elektrodo paviršiaus. Šį rezultatą taip pat patvirtinta EIS rezultatai. Pav. 15A ir B trikampaiais simboliiais žymimas spektras buvo užregistruotas kaip tik po pirola pašalinimo iš celės tirpalo. Z_{real} - C_{real} kreivės dalis žemų dažnių srityje nurodo į elektrodo elektrinės talpos padidėjimą. Aproximavus šį spektrą Randles ekvivalentine schema, iš Lentelė 2 pateiktų duomenų matome, kad CPE padidėjo iš 28.3 į 42.5 $\mu S \cdot s^n$. t.y. 1.5 karto. Šis rezultatas koreliuoja su pradiniais duomenimis, kuomet nustatėme CPE sumažėjimą 2.15 karto (iš 25.8 į 12.0 $\mu S \cdot s^n$), kai PBS tirpalas buvo pakeistas PBS su pirolu tirpalu. Iš pastarųjų CPE rezultatų reiktų pastebėti, kad polimerizacijos eksperimentas bendrai padidino sistemos elektrinę talpą, tačiau pirola buvimas tirpale šią talpą mažina. Todėl taileidžia daryti išvadą, kad elektrodo paviršius, ar tai yra švarus Au ar Au su Ppy sluoksniu, visuomet yra padengiamas pirola adsluoksniu.

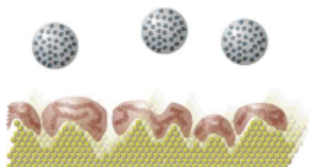
Apibendrinus aukščiau pateiktus EIS ir QCM duomenis, Ppy sluoksniu formavimosi eigą galima būtų išskaidyti į keletą atskirų žingsnių (pavaizduoti Pav. 13 ir Pav. 16). Pav. 16A pavaizduotas Au paviršiaus pjūvio modelis pradinėse sąlygose, t.y. esant celėje PBS tirpalui (PBS tirpalo jonai, bei vandens molekulės siekiant supaprastinti schemą, neparodyti). Pirmoje stadijoje, užpildžius celę PBS+pirolas tirpalu, Au paviršiuje susiformuoja piroladsluoksnis (Pav. 16B). Toks modelis patvirtintų M. Marandi su kolegomis gautus duomenis [128], kurie STM metodu nustatė, kad pirolas Au(111) paviršiuje, priklausomai nuo koncentracijos tirpale, gali sudaryti adsluoksnį sudarydamas salas. Mūsų rezultatai parodo, kad šis pirola sluoksnis, esant ≥ 50 mM koncentracijai tirpale, taip pat nėra visiškai tolygus, nes dvigubo elektrinio sluoksniu talpai aprašyti labiau tinkamas CPE elementas, kurio n yra 0.963. Esant visiškai tolygiam pirola, kaip dielektriko, sluoksniui n turėtų būti lygus 1, todėl vietoj CPE turėtų būti kondensatorius. Be to, ankstesniuose savo eksperimentuose mes nustatėme, kad polimerizacijos tirpale pirolas, kaip mažai tirpi vandenyje medžiaga, yra koloidinėje būsenoje. Todėl labai tikėtina, kad tokie nanolašai (pavaizduoti Pav. 16B, C ir D sferomis) elektrodo paviršiuje sudarys panašaus dydžio struktūrą.



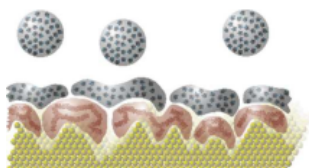
(A): Švarus Au elektrodo paviršius.



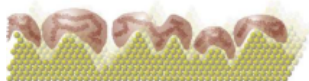
(B): Pirolo adsluoksnio susidarymas.



(C): Elektrocheminis polipirolo sluoksnio suformavimas iš pirolo adsluoksnio.



(D): Pirolo adsluoksnio susidarymas ant elektrochemiškai suformuoto polipirolo sluoksnio.

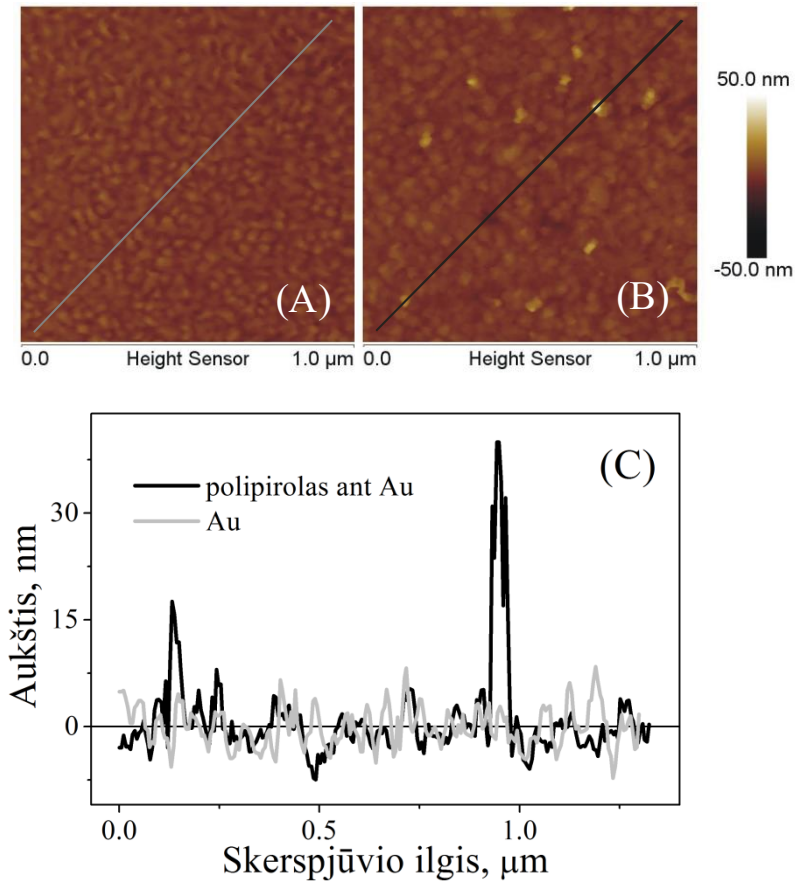


(E): Polipirolo sluoksnis po pirolo adsluoksnio pašalinimo.

Pav. 16. Pirolo elektropolimerizacijos eigos modelinė schema.

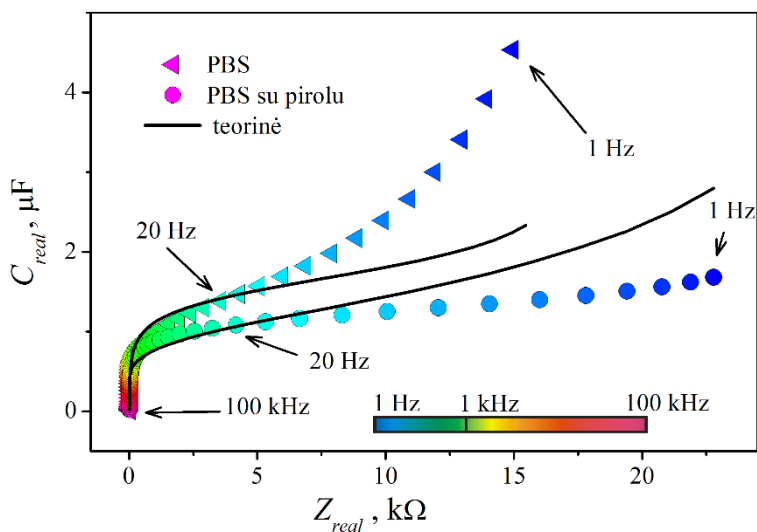
Įvykdžius polimerizaciją (vienas potencialo šuolis iš 0 V į 1.1 V vs Ag/AgCl) elektrodo paviršiuje, tikėtina, susidaro netolygus Ppy sluoksnis, tačiau sluoksnis sudarytas iš atskirų salų, kurios iš dalies gali atkartoti pradinę pirolo adsluoksnio struktūrą (Pav. 16C). Siekiant patikrinti tokią prielaidą mes atlikome paviršiaus AFM skenavimą. Au elektrodo paviršius buvo nuskenuotas prieš polimerizaciją (Pav. 17A) ir po pirmojo polimerizacinio impulso (Pav. 17B), matavimus atliekant PBS tirpale. Iš AFM vaizdų ir paviršiaus pjūvio topografijos (Pav. 17C) galima matyti, kad po pirmojo polimerizacinio impulso paviršiaus morfologija pakinta nedaug. Švoriame Au paviršiuje galima įžvelgti apytikriai 50 nm dydžio kristalitus. Tuo tarpu Ppy paviršiaus vaizdas yra labai panašus, taip pat matomos panašaus dydžio dalelės. Vidutins paviršiaus nelygumų dydis (RMS) iš 2.84 nm (švarus Au) padidėja nežymiai, tik iki 3.05 nm (Ppy sluoksnis). Toks AFM matavimo rezultatas netgi leido manyti, kad paviršiuje nebuvo susidaręs Ppy sluoksnis. Tačiau šis AFM vaizdas buvo gautas ant paties QCM sensoriaus, su kuriuo

buvo fiksuotas anksčiau minėtas 2.4 μg masės padidėjimas. Todėl toks rezultatas patvirtintų prieš tai darytą prielaidą apie netolygų Ppy sluoksnį, kuris schematiškai pavaizduotas Pav. 16E. Ppy sluoksnis PBS+pirolas tirpale taip pat, kaip ir Au paviršius, turėtų būti pasidengęs piroladsluoksniu (Pav. 16D). Tokią išvadą mes darome iš QCM matavimų: kuomet celės tirpalas buvo pakeičiamas iš PBS su pirolu į gryną PBS, buvo stebėtas Δf sumažėjimas (Pav. 13 laikas t_c). Tuo pačiu iš EIS matavimų nustatytas elektrinės talpos (CPE) padidėjimas.

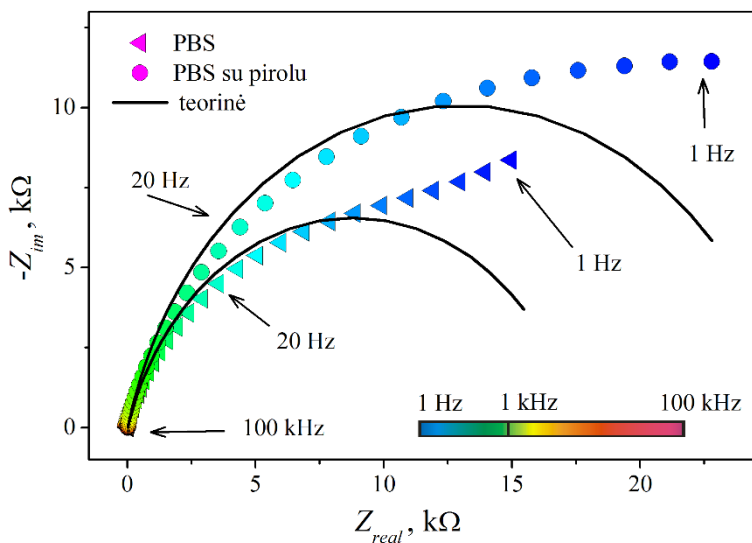


Pav. 17. AFM paviršiaus vaizdas užregistruotas elektrodai esant PBS tirpale; (A) –Au elektrodas prieš polimerizaciją; (B) – Au elektrodas padengtas Ppy sluoksniu po 1 polimerizacinio impulso; (C) – Au elektrodo (pilka linija) ir Ppy sluoksniu (juoda linija) paviršiaus pjūvių topografija.

Siekdami patikrinti, ar ilgesnio Ppy formavimosi metu paviršiaus morfologija išlieka panaši kaip ir po vieno polimerizacijos impulso, ant to paties QCM sensoriaus atlikome tolimesnę polimerizaciją. Celę vėl užpildžius PBS su pirolu tirpalu buvo atliktidar 49 polimerizacijos impulsai, t.y. pakartotini 10 s išlaikymai 0 V ir šuoliai į 1.1 V (vs. Ag/AgCl/NaCl) išlaikant 10 s. Bendrai tokio proceso eigoje buvo užfiksuotas Δf sumažėjimas 167.3 Hz kas atitiko 34.8 μg paviršinės masės padidėjimą. Kaip matome, gautas santykinai nedidelis Δf pokytis. Jau buvo paminėta, kad pirmojo impulso metu buvo užfiksuotas 45.1 Hz sumažėjimas ir tai sudarė 27 % nuo bendro Δf pokyčio visame polimerizacijos procese. Toks rezultatas leidžia manyti, kad ilgalaikis Ppy sluoksnio augimas gali būti apsunkinamas mažėjančiu paviršiaus elektrocheminiu aktyvumu. Susiformavęs Ppy sluoksnis apsunkina elektrinio krūvio pernašą. Atlikus EIS matavimą iš karto po polimerizacijos eksperimento, celėje esant PBS su pirolu tirpalui, gautas spektras pateikiamas Pav. 18 A ir B (apskriti simboliai). Šiuos duomenis Randles modelis aprašo prasčiau, nei duomenis, gautus matuojant prieš polimerizaciją ar po vieno polimerizacinio impulso. Nepaisant to, buvo nuspręsta nekeisti ekvivalentinės grandinės, tam kad būtų galima sulyginti atskirų grandinės elementų verčių pokyčius. Sulyginus šį spektrą su gautu po vieno polimerizacijos impulso (Pav. 15 A ir B (kvadratiniai simboliai)), galima pastebėti, kad kreivės dalis žemų dažnių srityje (1 – 50 Hz) nukrenta į žymiai mažesnės talpos reikšmes. Be to, ši dalis tampa labiau lygiagreti Z_{real} ašiai, kas parodo į šiek tiek padidėjusį elektrodo paviršiaus homogeniškumą. Išplovus iš celės pirolą ir užregistravus EIS spektrą gryname PBS (Pav. 15 A ir B (trikampiai simboliai)), matome, kad bendra elektrodo talpa nežymiai padidėja. Toks rezultatas atitinka duomenis gautus po pirmojo polimerizacijos impulso. Iš Lentelė 2 pateiktų Randles schemos parametrų (Pav. 18 išsistinės kreivės) galima pastebėti, kad iš celės tirpalo pašalinus pirolą vyksta R_p sumažėjimas bei CPE padidėjimas. Tai patvirtina prielaidą, kad pirolas, būdamas tirpale, visais atvejais sudaro adsluoksnį elektrodo paviršiuje.



(A)

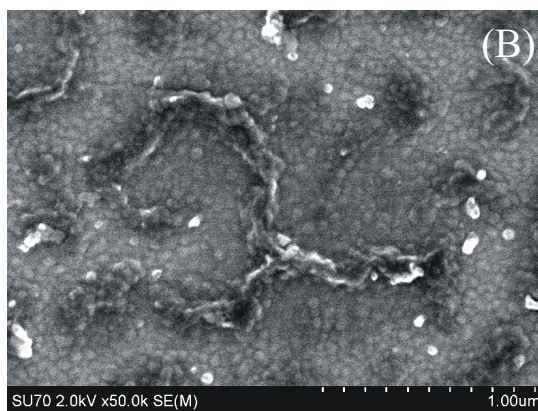
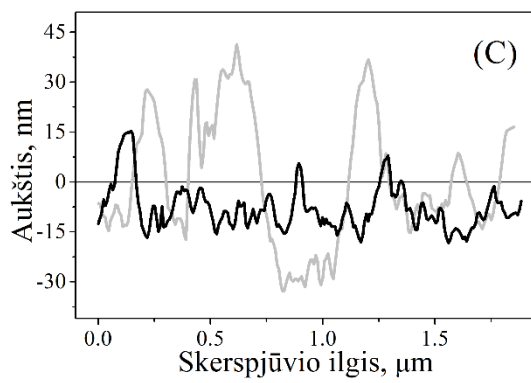
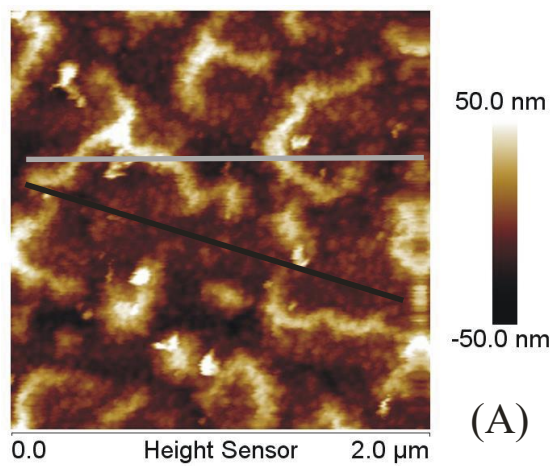


(B)

Pav. 18. EIS spektrai užregistruoti atlikus papildomus 49 polimerizacijos impulsus, celėje esant PBS su pirolu (apskriti simboliai) ir gryname PBS (trikampiai simboliai); darbinio elektrodo potencialas matavimo metu buvo 0 V (v.s. Ag/AgCl).

Atlikus gauto paviršiaus AFM skenavimą PBS tirpale (Pav. 19A), buvo nustatyta, kad Ppy sluoksnio morfologija pakintagana žymiai. Sluoksnis pasidaro mažiau tolygus, susiformuojastambesni paviršiniai dariniai (Pav. 19C). Paviršiaus šiurkštumas taip pat padidėja ženkliai: vidutinis nelygumų dydis tampa lygiu 19.4 nm, kai tuo tarpu po pirmo polimerizacijos impulso

buvo 3.05 nm. Šių paviršinių darinių susidarymo priežastis, galimai, yra Ppy sluoksnio trūkinėjimas, vykstant impulsiniame polimerizacijos procesui. Kadangi, vykdant polimerizaciją, elektrodo potencialas buvo šuoliškai keičiamas iš 0 V į 1.1 V ir vėl į 0 V, tuo pat metu turėjo vykti jau susiformavusio anksčiau Ppy sluoksnio tankio pasikeitimai dėl legiravimo-delegiravimo efekto [129]. Yra žinoma, kad esant oksidaciniame potencialo (mūsų atveju 1.1 V) ir susidarius polaronams, Ppy sluoksnio krūvis yra kompensuojamas tirpale esančiu anijonų (SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) krūviu [34]. Tokioje stadijoje sluoksnis išbrinksta, kadangi kartu su anijonais jį difunduoja ir vandens molekulės (dėl solvatacijos). Vėliau, sumažinus šuoliškai elektrodo potencialą iki 0 V, Ppy sluoksnis pilnai (arba iš dalies) yra redukuojamas, ko pasekoje hidratuoti anijonai pašalinami iš Ppy sluoksnio, priversdami polimerą trauktis (didinti tankį). Tokio proceso eigoje, tikėtina, sluoksnyje susidaro įtrūkimai. Šie įtrūkimai, kaip ir likęs Ppy paviršius, toliau padengiami piroloadsluoksniu. Po sekančio polimerizacijos impulso paviršiuje jau yra susiformavęs ne santykinai tolygus Ppy sluoksnis (kaip buvo po pirmo impulso), bet žymiai labiau struktūrizuotas. Pav. 19B yra pateiktas pilnai susiformavusio Ppy sluoksnio SEM vaizdas. Kaip matome, palyginus su AFM vaizdu (Pav. 19A), kuris buvo gautas PBS tirpale, SEM užfiksuoja analogiškos struktūros paviršius. Tai leidžia manyti, kad Ppy paviršiaus morfologija yra pakankamai stabili ir nepakinta įvykdžius sluoksnio išdžiovinimą. Taip pat iš SEM vaizdo matome, kad labiau elektriškai laidžios Ppy sluoksnio sritys (Pav. 19B jos yra tamsesnės spalvos) yra kaip tik minimi stambesni paviršiniai dariniai. Tuo tarpu „smulkiastruktūrinis“ Ppy yra mažiau laidus (šviesesni plotai). Taip pat matome, kad šviesesniuose plotuose dominuoja panašaus dydžio (~50 nm) Ppy dalelės, kaip ir buvo užfiksuotos po vieno polimerizacijos impulso (Pav. 17B). Tai leidžia manyti, kad viso polimerizacijos eksperimento metu vyko dalelinis Ppy sluoksnio formavimasis.



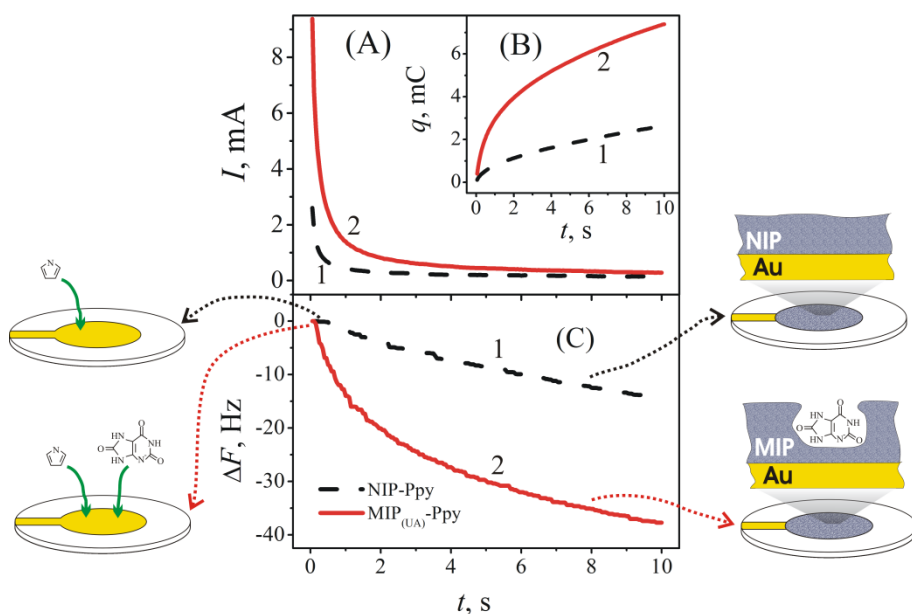
Pav. 19. (A) – AFM ir (B) – SEM vaizdai Au elektrodo, padengto Ppy sluoksniu po 50 polimerizacinių impulsų; (C) - Ppy sluoksniopaviršiaus pjūvio topografija.

3.3. Polipirolas su šlapimo rūgšties molekuliais įspaudais

3.3.1. Elektrocheminis Ppy formavimas

Gautos žinios apie polipirolas sluoksnio elektrocheminį formavimą buvo panaudotos plėtojant tyrimus kiek kitokia linkme – molekulių įspaudų formavime.

Elektrocheminis NIP-ppy formavimas buvo vykdomas PBS tirpale su 50 mM pirolo, o $\text{MIP}_{(\text{UA})}$ -Ppy buvo formuotas PBS su 50 mM pirolo ir 5 mM šlapimo rūgšties. Pirmiausia EQCM celė buvo užpildyta polimerizaciniu tirpalu, tuomet buvo užduodamas vienas 1.0 V potencialo pulsas, kurio trukmė buvo 10 s. Kvarcinių svarstyklių rezonansinio dažnio pokytis ir srovės stipris buvo registruojami ir yra pateikti Pav. 20.



Pav. 20. NIP-Ppy (punktyrinė linija) ir $\text{MIP}_{(\text{UA})}$ -Ppy (vientisa linija) elektrocheminis formavimas kvarcinių mikrosvarstyklių elektrodo paviršiuje. A – srovės stiprio kitimas, B – suminio krūvio kitimas, C – rezonansinio dažnio kitimas vykstant $\text{MIP}_{(\text{UA})}$ -Ppy bei NIP-Ppy sluoksnių elektrocheminiam formavimui.

Kadangi elektrocheminio nusodinimo trukmė buvo neilga (10 s), suformuoti NIP-Ppy ir $MIP_{(UA)}$ -Ppy sluoksniai buvo ploni. Kvarcinių mikrosvarstyklių dinaminės varžos pokytis buvo menkas (apie 1Ω), todėl mes nutarėm, jog tai nekludys apskaičiuoti dangos masės iš rezonansinio dažnio pokyčio Δf naudojantis Sauerbrey lygtimi [130].

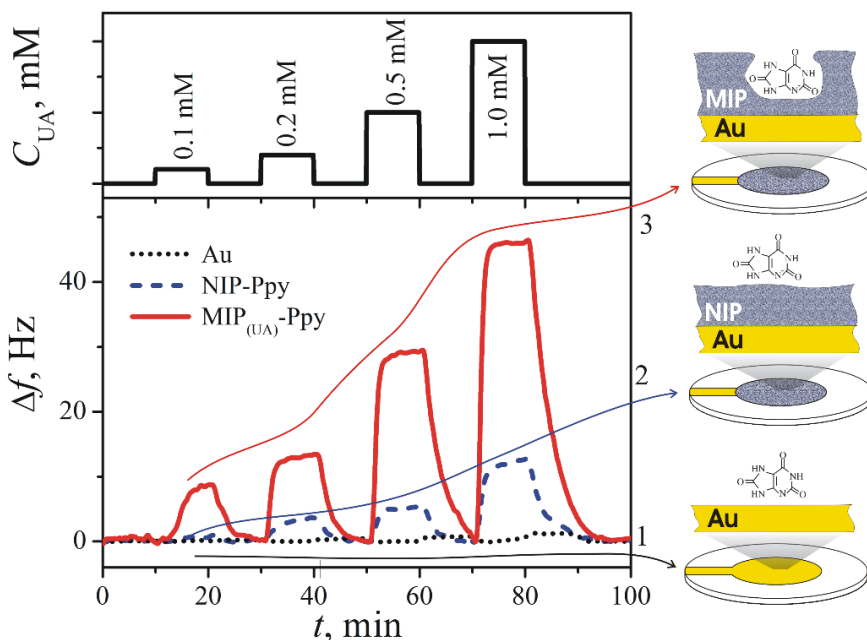
Potencialo pulso metu QCM rezonansinis dažnis logaritmiškai mažėjo (Pav. 20C). Mes manome, kad šis polimerizacijos greičio mažėjimas buvo įtakotas susidariusio monomero koncentracijos gradiento netoli elektrodo paviršiaus. Taip pat įtakos galėjo turėti santykinai mažas polipirolo elektrinis laidumas, dėl kurio elektrodas buvo vis labiau blokuojamas sluoksnio formavimo metu. Pasibaigus polimerizaciniam potencialo pulsui, QCM su $MIP_{(UA)}$ -Ppy danga rezonansinis dažnis buvo sumažėjęs 37.72 Hz (Pav. 20C, vientisa linija), kas atitinka 12.975 μg masės padidėjimą elektrodo paviršiuje. QCM su NIP-Ppy rezonansinis dažnis sumažėjo 13.77 Hz (Pav. 20C punktyrinė linija), kas atitinka 4.7375 μg masės padidėjimą. QCM rezonansinis dažnis sumažėjo 2.74 karto daugiau formuojant $MIP_{(UA)}$ -Ppy lyginant su NIP-Ppy.

Šie rezonansinių dažnių pokyčių skirtumai sutampa ir su chronoamperometrinių matavimų duomenimis (Pav. 20 A ir B). Stebimi krūvio skirtumai gali būti paaiškinti šlapimo rūgšties disociacija polimerizacijos mišinio tirpale. Kai pH yra 7.0, šlapimo rūgštis egzistuoja kaip deprotonuotas urato anijonas. Pirolo ir urato kompleksai, turintys neigiamą krūvį, yra elektrostatiškai traukiami link teigiamai poliarizuoto elektrodo. Polimerizacijos metu užregistruota chronoamperometrinė kreivė yra „logaritminės formos“ (Pav. 20A). Suintegravus šią kreivę nustatyta, kad formuojant $MIP_{(UA)}$ -Ppy sluoksnį, per EQCM darbinį elektrodą pratekėjo 7.39 mC krūvis (Pav. 20B vientisa linija 2), o tomis pačiomis sąlygomis formuojant NIP-Ppy 2.64 mC (Pav. 20 punktyrinė linija 1). Palyginus pratekėjusį bendrą krūvį nusodinant $MIP_{(UA)}$ -Ppy ir NIP-Ppy, matyti, kad bendras $MIP_{(UA)}$ -Ppy formavimo krūvis buvo apie 2.8 karto didesnis už NIP-Ppy. Darant prielaidą, kad visas pratekėjęs krūvis buvo panaudotas pirolo polimerizavimui ir nevyko polimero išsišakojimų dėl peroksidavimo, šis krūvis atitiktų 4.978 μg $MIP_{(UA)}$ -Ppy ir 1.778 μg NIP-Ppy.

Palyginus nusodintą $MIP_{(UA)}-Ppy$ ir $NIP-Ppy$ kieki pagal dažnio pokyčius ir pagal pratekėjusį krūvį, matome, kad skirtumas yra atitinkamai (i) 2.6 ir (ii) 2.8 karto. Rezultatai šiek tiek skiriasi todėl, kad matavimų metodų principai yra skirtingi. Dažnio pokyčiai atliekant elektrocheminį $MIP_{(UA)}-Ppy$ arba $NIP-Ppy$ formavimą yra nulemti jonų ir molekulių pakeitimo elektrodo paviršiuje, kur iš fosfato buferinio tirpalo adsorbuoti jonai (SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) ir molekulės (vanduo, pirolas) yra pakeičiami suformuotu ir ant elektrodo paviršiaus adsorbuotu polipirolu [131]. Taigi, dažnio pokyčiai atitinka masės pokyčius: (i) nusėdusio $NIP-Ppy$ sluoksnio, kuris yra legiruotas tik anijonų, esančių PBS tirpale, ir (ii) nusėdusio $MIP_{(UA)}-Ppy$, kuris yra legiruotas anijonais iš PBS tirpalo ir šablono molekulėmis - šlapimo rūgštimi. Polimerizacijos reakcijos metu stebėti elektros krūvio pokyčiai atitinka polipirola grandinės augimą ir kitus elektrocheminius procesus bei reakcijas, vykusias tuo pat metu dėl deguonies ir vandens molekulių dalyvavimo. Šių pašalinių reakcijų metupolipirolas oksiduojamas ir įvedamos $-COOH$, $>C=O$ ir $-OH$ grupės [132]. Todėl bendra suformuoto Ppy masė, apskaičiuota pagal pratekėjusį krūvį, gali būti didesnė nei apskaičiuota pagal rezonansinio dažnio pokyčius.

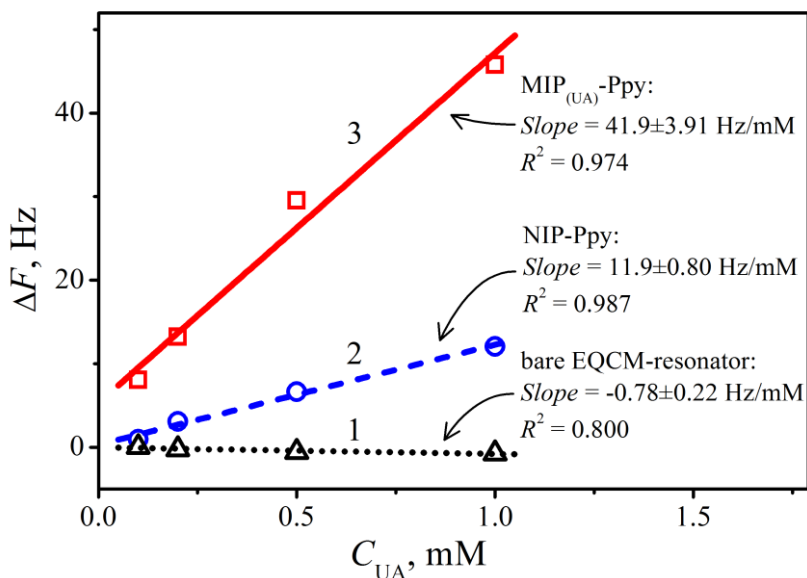
3.3.2. Jutiklio su Ppy MIP tyrimas

Pav. 21 pavaizduota $MIP_{(UA)}-Ppy$ ir $NIP-Ppy$ modifikuotų EQCM-rezonatorių rezonanso dažnio priklausomybė nuo šlapimo rūgšties koncentracijos tirpale. Rezonanso dažnio pokytis yra susijęs su $MIP_{(UA)}-Ppy$ ir $NIP-Ppy$ sluoksnių masės pokyčiais. Kai tirpalas keičiamas iš šlapimo rūgšties neturintčio į šlapimo rūgštį turintį, tada padidėja tiek $MIP_{(UA)}-Ppy$, tiek $NIP-Ppy$ modifikuotų EQCM rezonansinis dažnis. Pradinį žemesnį dažnį lemia vandens ir elektrolitų jonų buvimas molekuliniuose įspauduose, tačiau kai grynas PBS tirpalas keičiamas šlapimo rūgšties turinčiu PBS tirpalu $MIP_{(UA)}-Ppy$ sluoksnyje esančiuose molekuliniuose įspauduose tirpiklis pakeičiamas šlapimo rūgšties molekulėmis. Plovimo metu, kai tirpalas keičiamas atgal į PBS be analitės, rezonansinis dažnis grįžta į pradinę vertę. Tai parodo, kad sąveikos/regeneracijos procesai yra grįžtamieji.



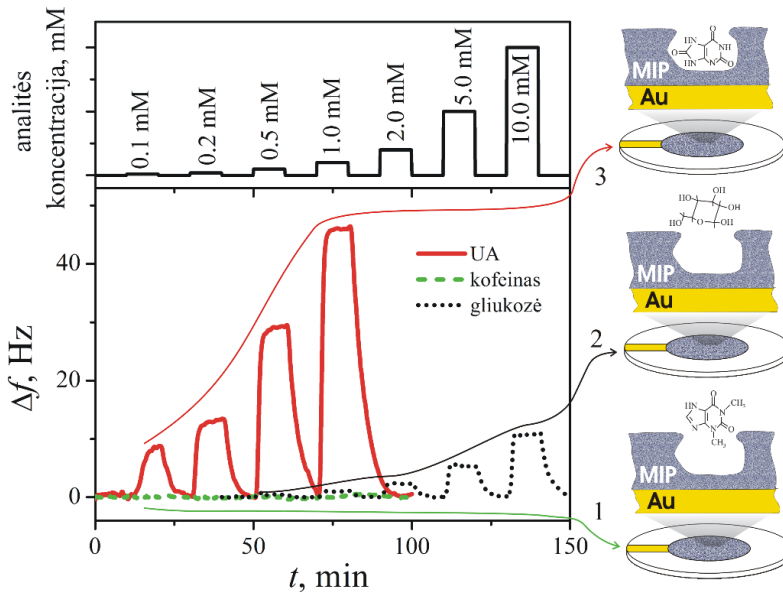
Pav. 21. EQCM rezonansinio dažnio pokytis (ΔF , Hz) kai pro celę pumpuojamas skirtingų šlapimo rūgšties koncentracijų PBS pH 7.0 tirpalas. (1) – Au elektrodas be dangos (taškinė linija); (2) – su NIP-Ppy danga; (3) – su MIP_(UA)-Ppy.

Rezonansinio dažnio pokyčių dydžio priklausomybės nuo šlapimo rūgšties koncentracijos tirpale yra pateiktos Pav. 22. Nuolydis (slope) buvo apskaičiuotas naudojant tiesinės regresijos lygtį rezonansinio dažnio pokyčio (ΔF , Hz) priklausomybės nuo šlapimo rūgšties koncentracijos (C_{UA} , mM). Nemodifikuoto Au elektrodo nuolydis buvo 0.78 ± 0.22 Hz/mM, o $R^2 = 0.800$ (Pav. 22, 1 tiesė). EQCM rezonatoriaus, modifikuoto NIP-Ppy, tiesinės regresijos nuolydis buvo 11.9 ± 0.80 Hz/mM, $R^2 = 0.987$ (Pav. 22, 2 tiesė). EQCM rezonatoriaus, modifikuoto MIP_(UA)-Ppy, nuolydis buvo 41.9 ± 3.91 Hz/mM, $R^2 = 0.974$ (Pav. 22, 3 tiesė). Remiantis kalibracinėmis kreivėmis, MIP_(UA)-Ppy pagrindu veikiančio jutiklio jautrumas šlapimo rūgščiai buvo maždaug 3.5 karto didesnis nei NIP-Ppy pagrindu veikiančio jutiklio.



Pav. 22. QCM atsako į skirtingas šlapimo rūgšties koncentracijas kalibracinės kreivės: (1) nemodifikuotas Au elektrodas; (2) elektrodas su NIP-Ppy sluoksniu; (3) elektrodas su MIP_(UA)-Ppy sluoksniu.

MIP_(UA)-Ppy modifikuoto EQCM rezonatoriaus selektyvumas buvo tiriamas pakeičiant šlapimo rūgštį PBS tirpale įvairiomis kofeino koncentracijomis (Pav. 23). Kofeinas buvo pasirinktas dėl santykinai panašaus į šlapimo rūgšties molekulos dydžio. Nedidelis rezonansinio dažnio pokytis rodo, kad kofeino molekulos silpnai sąveikauja su MIP_(UA)-Ppy. Kita selektyvumo tyrimui pasirinkta medžiaga buvo gliukozė, nes gliukozės visada yra biomedicininuose mėginiuose, tokiuose kaip kraujas, seilės, ašaros, šlapimas ir kt. EQCM rezonatorius, modifikuotas MIP_(UA)-Ppy, buvo tiriamas pakeičiant šlapimo rūgštį PBS tirpale įvairios koncentracijos gliukozė. Gliukozė buvo pasirinkta atsižvelgiant į galimybę MIP_(UA)-Ppy modifikuotą EQCM rezonatorių pritaikyti realaus mėginio analizei. Rezultatai, pateikti Pav. 23, rodo, kad jautrumas abiejų patikrintų galimai trukdančių medžiagų, gliukozės ir kofeino, atžvilgiu nėra reikšmingas.



Pav. 23. MIP_(UA)-Ppy modifikuoto EQCM rezonansinio dažnio pokytis (Δf , Hz) kai pro celę pumpuojami skirtingi tirpalai. (1) – PBS su kofeinu (punktyrinė linija); (2) – PBS su gliukoze (taškinė linija); (3) – PBS su šlapimo rūgštimi (vientisa linija).

Siekdami įvertinti MIP-Ppy sluoksnio susidarymo efektyvumą savo eksperimentiniams duomenims mes taikėme tiriamosios medžiagos (analitės A) molekulių adsorbcijos modelį. Tuo požiūriu pirmu priartėjimu gali būti taikomas Langmuir izotermos modelis, aprašantis homogeninę įsisotinimo adsorbciją [133–135]. Šiuo atveju pusiausvyros (asociacijos) konstanta K_a

$$K_a = \frac{[Ppy_{sites} A]}{[Ppy_{sites}][A]} \quad (9)$$

aprašo analitės A asociacijos su Ppy paviršiumi pusiausvyros būseną



kur $[Ppy_{sites}]$ yra tam tikrų vietų Ppy paviršiuje, kurias gali užimti medžiagos A molekulės, koncentracija; $[Ppy_{sites}A]$ atitinka „užimtų“ vietų koncentraciją, $[A]$ „laisvų“ analitės molekulių koncentracija. Tuomet Langmuir izotermos lygtis:

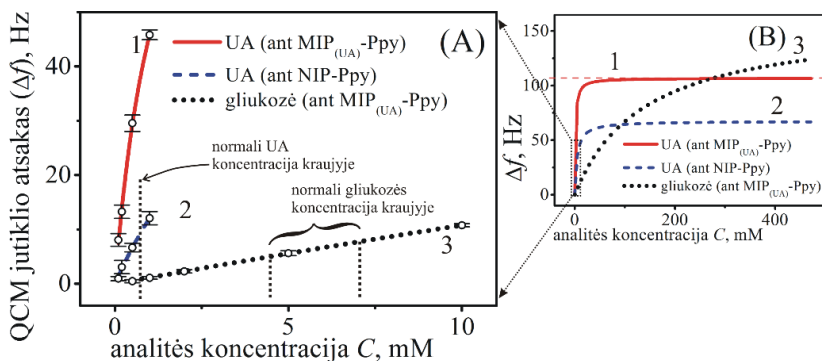
$$[Ppy_{sites} A] = \frac{[Ppy_{sites}^{max}][A]K_a}{1+[A]K_a} \quad (11)$$

kur $[Ppy_{sites}^{max}]$ yra maksimali vietų, kurias gali užimti molekulė A, koncentracija. Tokiu atveju, jei paviršiuje susidarytų medžiagos A molekulių

„monosluoksnis“ pagal Langmuir lygtį $[Ppy_{sites}^{max} A]$ būtų šio monosluoksnio koncentracija. Kadangi QCM sensoriaus registruojamas signalas ΔF yra proporcingas „užimtu“ vietų koncentracijai $[Ppy_{sites}A]$ [133], t.y. $\Delta F = \phi \times [Ppy_{sites}A]$, todėl lygtį (11) galima modifikuoti:

$$\Delta F = \frac{\phi [Ppy_{sites}^{max}] [A] K_a}{1 + [A] K_a} \quad (12)$$

Šiuo atveju proporcingumo konstantą ϕ reikėtų suprasti kaip QCM sensoriaus jautrumą (Hz/mM).



(C)	K_a	$\phi [Ppy_{sites}^{max}]$, Hz	r^2
(1) Šlapimo rūgštis su MIP _(UA) -Ppy	752.95	106.81	0.998
(2) Šlapimo rūgštis su NIP-Ppy	218.17	67.42	0.994
(3) Gliukozė su MIP _(UA) -Ppy	7.199	160.53	0.999

Pav. 24. MIP_(UA)-Ppy modifikuoto EQCM rezonatoriaus atsakas į skirtingas šlapimo rūgšties (1 kreivė) ir gliukozės (3 kreivė) koncentracijas bei NIP-Ppy modifikuoto EQCM rezonatoriaus atsakas į skirtingas šlapimo rūgšties koncentracijas (2 kreivė). Atitinkamos adsorbcijos/sąveikos izotermos yra apskaičiuojamos naudojant (12) lygtį ir pateikiamos: (A) - koncentracijos intervale, kuris buvo tiriamas eksperimentiškai; (B) - teoriškai apskaičiuotos izotermos, naudojant eksperimentinius duomenis ir apskaičiuotus kinetinius parametrus; (C) - kai kurie apskaičiuoti sąveikos kinetikos parametrai: (1) šlapimo rūgštis su MIP_(UA)-Ppy, (2) šlapimo rūgštis su NIP-Ppy ir (3) gliukozė su MIP_(UA)-Ppy.

Kadangi mūsų atveju viena iš analizių A buvo šlapimo rūgštis, todėl pritaikius (12) lygtį savo duomenims mes apskaičiavome asociacijos konstantas K_a . Pav. 24 yra pateiktos sufitintos pagal Langmuir izoterma kreivės. Fitinimas buvo taikomas šlapimo rūgšties adsorbcijos ant $MIP_{(UA)}$ -Ppy ir ant NIP-Ppy paviršių duomenims. Siekiant įvertinti kokiątiką QCM sensoriaus signalui galėtų daryti gliukozės adsorbcija, mes (12) lygties taikymą atlikome ir gliukozės adsorbcijai ant $MIP_{(UA)}$ -Ppy paviršiaus duomenims.

Duomenys, pateikti lentelėje (Pav. 24C), rodo, kad (12) lygtis labai gerai apibūdina eksperimentinius duomenis ir fitinimus (r^2 vertės yra 0.94–0.99 ruože). Pateikti duomenys taip pat gerai parodo, kad šlapimo rūgšties ir $MIP_{(UA)}$ -Ppy asociacijos konstanta K_a yra maždaug 3 kartus didesnė, palyginti su ta, kuri apskaičiuota nespecifinei šlapimo rūgšties sąveikai su NIP-Ppy.

Naudodami apskaičiuotas asociacijos konstantas K_a , mes apskaičiavome Gibbs laisvąją energiją (ΔG) visoms trimis čia įvertintoms sąveikoms (šlapimo rūgšties su $MIP_{(UA)}$ -Ppy, šlapimo rūgšties su NIP-Ppy ir gliukozės su $MIP_{(UA)}$ -Ppy) pagal lygtį:

$$\Delta G_a = -RT \ln K_a \quad (13)$$

kur R yra idealiųjų dujų konstanta, T yra temperatūra, kuri šiuo atveju buvo 298 K.

Apskaičiuota Gibbs laisvoji energija sąveikoms: (1) šlapimo rūgšties su $MIP_{(UA)}$ -Ppy ($\Delta G_a = -16.4$ kJ/mol), (2) šlapimo rūgšties su NIP-Ppy ($\Delta G_a = -13.33$ kJ/mol) ir (3) gliukozės su $MIP_{(UA)}$ -Ppy ($\Delta G_a = -4.89$ kJ/mol). Apskaičiuotos ΔG vertės parodo, kad šlapimo rūgšties komplekso su $MIP_{(UA)}$ -Ppy susidarymas yra termodinamiškai palankesnis nei nespecifinių sąveikų pagrindu susidarančių šlapimo rūgšties su NIP-Ppy arba gliukozės su $MIP_{(UA)}$ -Ppy kompleksų susiformavimas.

Reikėtų pažymėti, kad $\phi \times [Ppy_{sites}^{max}]$ duomenys Pav. 24C parodo maksimalų EQCM rezonatoriaus dažnio pokytį tuo atveju, jei visose Ppy jungimosi vietose (molekuliniuose išpauduose) įvyktų analizės (šlapimo rūgšties ar gliukozės) kompleksavimas. Pav. 24 A ir B pateiktos teoriškai apskaičiuotos Langmuir izotermos, kurios pridamos prie Pav. 24A pateiktų eksperimentinių duomenų, naudojant Pav. 24C pateiktus parametrus. Apskaičiuotas maksimalus EQCM rezonatoriaus, modifikuoto $MIP_{(UA)}$ -Ppy, rezonansinio dažnio pokytis gliukozės atžvilgiu yra 160.5 Hz. Toks jutiklio atsakas būtų pasiektas tirpale esant maždaug 280 mM gliukozės

koncentracijai, kuri yra daugiau kaip 40 kartų didesnė, palyginti su maksimalia gliukozės koncentracija sveiko žmogaus kraujyje. Tuo tarpu maksimalus $MIP_{(UA)}$ -Ppy modifikuoto EQCM rezonatoriaus signalas šlapimo rūgšties atžvilgiu yra 106.8 Hz, o tai būtų pasiekta tirpale esant maždaug 25 mM šlapimo rūgšties. Pav. 24A paveikslas iliustruoja, kad esant normaliai šlapimo rūgšties koncentracijai (~ 0.3 mM) kraujyje, EQCM rezonatoriaus, modifikuoto $MIP_{(UA)}$ -Ppy, rezonansinio dažnio pokytis būtų ~ 20 Hz, o EQCM rezonatoriaus, modifikuoto NIP-Ppy, esant tai pačiai šlapimo rūgšties koncentracijai, būtų tik ~ 4 Hz. Reikia pažymėti, kad EQCM rezonatoriaus, modifikuoto $MIP_{(UA)}$ -Ppy, atsakas į žmogaus kraujyje esančią gliukozės koncentraciją būtų tik ~ 5 Hz, kas yra šiek tiek daugiau nei NIP-Ppy modifikuoto EQCM rezonatoriaus atsakas į 0.3 mM šlapimo rūgšties koncentraciją, bet 5 kartus mažesnis už EQCM rezonatoriaus, modifikuoto $MIP_{(UA)}$ -Ppy. Todėl galime daryti išvadą apie gana aukštą $MIP_{(UA)}$ -Ppy selektyvumą analitės - šlapimo rūgšties atžvilgiu.

IŠVADOS

1. Atliekant pirola elektropolimerizaciją vyksta dalinis elektrodo paviršiaus blokavimas. Susidariusi polipirola danga yra nelygi, o po 300 polimerizacinių impulsų (vieno impulso trukmė 10 s, potencialas 1.1 V vs Ag/AgCl) statistiškai paskaičiuotas dominuojantis nelygumų dydis buvo 37 nm.
2. Nustatyta, kad pirola oksidacijos procesą gerai apibūdina heterogeninės kinetikos principai.
3. Pastebėta, kad prieš polimerizaciją elektrodo paviršiuje susidarė adsorbuoto pirola sluoksnis. Šis sluoksnis iki polimerizacijos buvo homogeniškas (CPE laipsnis $n = 0.963$), tačiau po polimerizacijos iš jo susiformavo gana heterogeniškas (CPE laipsnis $n = 0.717$) polipirola sluoksnis.
4. Vykdamas pirola elektropolimerizaciją impulsiniu režimu, po pirmojo potencialo šuolio susiformavęs polipirola sluoksnis buvo lygios tekstūros (vidutinis paviršiaus šiurkštumas 3.05 nm), tačiau po 50 potencialo šuolių paviršiaus morfologija buvo kompleksiškesnė (dominavo ~50 nm dydžio polipirola dalelės).
5. Polimerizaciniame tirpale su šlapimo rūgštimi susidarė neigiamą krūvį turintys pirola ir urato kompleksiniai junginiai. Elektropolimerizacijos metu šie kompleksai buvo elektrostatiškai stipriau traukiami elektrodo link, todėl susiformavo 2.74 karto storesnė danga, lyginant su NIP.
6. EQCM pagrindu suformuotas $MIP_{(UA)}$ -Ppy jutiklis, kurio atsakas į šlapimo rūgštį buvo 3.5 karto didesnis lyginant su NIP-Ppy.

Publikacijos disertacijos tema:

1) D. Plausinaitis, V. Ratautaite, L. Mikoliunaite, **L. Sinkevicius**, A. Ramanaviciene, A. Ramanavicius, Quartz crystal microbalance-based evaluation of the electrochemical formation of an aggregated polypyrrole particle-based layer, *Langmuir*, 31, 10, 2015.

2) D. Plausinaitis, **L. Sinkevicius**, L. Mikoliunaite, V. Plausinaitiene, A. Ramanaviciene, A. Ramanavicius, Electrochemical polypyrrole formation from pyrrole ‘adlayer’, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19, 2017.

3) D. Plausinaitis, **L. Sinkevicius**, U. Samukaite-Bubniene, v. Ratautaite, A. Ramanavicius, Evaluation of electrochemical quartz crystal microbalance based sensor modified by uric acid-imprinted polypyrrole, *Talanta*, 220, 2020.

Pranešimai mokslinėse konferencijose:

1) **L. Sinkevicius**, D. Plausinaitis, Polypyrrole Particle-Based Layer Formation and Evaluation, *Nanochemistry and Nanomaterials*, Vilnius, 2015.

2) **L. Sinkevicius**, L. Mikoliūnaitė, D. Plaušinaitis, Polipirolo sluoksnio elektrocheminė sintezė ir tyrimas, *Tarpdalykiniai tyrimai fiziniuose ir technologijos Moksluose*, Vilnius, 2016.

3) **L. Sinkevicius**, D. Plausinaitis, A MIP Based Sensor for the Determination of Uric Acid, *Advanced Materials and Technologies*, Palanga, 2017.

4) **L. Sinkevicius**, D. Plaušinaitis, Formation and Evaluation of a Molecularly Imprinted Polymer Based Sensor for Uric Acid. *Open Readings*, Vilnius, 2018.

5) **L. Sinkevicius**, D. Plausinaitis, Evaluation of Polypyrrole Layer as a Matrix for Uric Acid MIP-based Sensor, *Advanced Materials and Technologies*, Palanga, 2018.

6) **L. Sinkevicius**, D. Plausinaitis, Investigation of Pyrrole Adsorption and Electrochemical Polymerization on Gold Surface, *Advanced Materials and Technologies*, Palanga, 2019.

Padėka

Pirmiausiai norėčiau padėkoti savo darbo vadovui dr. Deiviui Plaušiničiui už pagalbą, patarimus ir įdomias diskusijas bakalauro, magistrantūros bei doktorantūros studijų metais.

Taip pat norėčiau padėkoti visam fizikinės chemijos katedros kolektyvui už patarimus, paskatinius ir draugiškumą.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] A. Galal, "Electrochemistry and characterization of some organic molecules at Microsize conducting polymer electrodes," *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, vol. 10, 1998, pp. 121–126.
- [2] P. Novak, K. Muller, K. Santhanam, and O. Haas, "Electrochemically active polymers for rechargeable batteries," *Chemical Reviews*, vol. 97, 1997, pp. 207–282.
- [3] T. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers [Vol 1-2].*, 1986.
- [4] J. Scott, J. Bredas, J. Kaufman, P. Pfluger, G. Street, and K. Yakushi, "Evidence for bipolarons in pyrrole polymers," *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 118, 1985, pp. 163–170.
- [5] P. Camurlu, "Polypyrrole derivatives for electrochromic applications," *RSc Advances*, vol. 4, 2014, pp. 55832–55845.
- [6] A. Turco, E. Mazzotta, C. Di Franco, M.V. Santacroce, G. Scamarcio, A.G. Monteduro, E. Primiceri, and C. Malitesta, "Templateless synthesis of polypyrrole nanowires by non-static solution-surface electropolymerization," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 20, 2016, pp. 2143–2151.
- [7] R. Mishra, S. Gupta, A. Kumar, and R. Prakash, "Morphology-controlled approach for bulk synthesis of conducting poly (5-aminoindole)," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 183, 2016, pp. 606–614.
- [8] B. Berkes and G. Inzelt, "Electrochemical nanogravimetric studies on the electropolymerization of indole and on polyindole," *Electrochimica Acta*, vol. 122, Mar. 2014, pp. 11–15.
- [9] R. John and G.G. Wallace, "The use of microelectrodes to probe the electropolymerization mechanism of heterocyclic conducting polymers," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 306, 1991, pp. 157–167.
- [10] C. Zhao and Z. Jiang, "Polymerization and redox behavior of polypyrrole (PPy) films by in situ EQCM and PT techniques," *Applied Surface Science*, vol. 229, 2004, pp. 372–376.
- [11] O.L. Gribkova, O.D. Iakobson, A.A. Nekrasov, V.A. Cabanova, V.A. Tverskoy, and A.V. Vannikov, "The influence of polyacid nature on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) electrosynthesis and its spectroelectrochemical properties," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 20, 2016, pp. 2991–3001.
- [12] J.C. Hidalgo-Acosta, V. Climent, and J.M. Feliu, "Adsorption and first stages of polymerization of aniline on platinum single crystal electrodes," *Synthetic Metals*, vol. 196, 2014, pp. 61–67.
- [13] M. Ates, N. Uludag, T. Karazehir, and F. Arican, "A novel synthesis of (3,6-bis(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)-9-(4-

- vinylbenzyl)-9H-carbazole), alternating polymer formation, characterization, and capacitance measurements,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 17, 2013, pp. 2417–2427.
- [14] M. Ates, N. Uludag, and T. Karazehir, “Copolymer formation of 9-(2-(benzyloxy)ethyl)-9H-carbazole and 1-tosyl-1H-pyrrole coated on glassy carbon electrode and electrochemical impedance spectroscopy,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 16, 2012, pp. 2639–2649.
- [15] T. Michinobu, Y. Li, and T. Hyakutake, “Polymeric ion sensors with multiple detection modes achieved by a new type of click chemistry reaction,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, 2013, pp. 2623–2631.
- [16] T. Michinobu and Y. Yoshitake, “Synthesis of novel polymeric energy materials with high nitrogen content by double click functionalization,” vol. 77, Jan. 2016, pp. 86–90.
- [17] Y. Washino and T. Michinobu, “Cross-linking and postfunctionalization of polymer films by utilizing the orthogonal reactivity of 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, 2016, pp. 2288–2291.
- [18] S. Machida, S. Miyata, and A. Techagumpuch, “Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole,” *Synthetic Metals*, vol. 31, 1989, pp. 311–318.
- [19] J.L. Camalet, J.C. Lacroix, S. Aeiyaeh, K. Chane-Ching, and P.C. Lacaze, “Electrodeposition of protective polyaniline films on mild steel,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 416, 1996, pp. 179–182.
- [20] J.-C. Lacroix, J.-L. Camalet, S. Aeiyaeh, K. Chane-Ching, J. Petitjean, E. Chauveau, and P.-C. Lacaze, “Aniline electropolymerization on mild steel and zinc in a two-step process,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 481, 2000, pp. 76–81.
- [21] D. Sazou and C. Georgolios, “Formation of conducting polyaniline coatings on iron surfaces by electropolymerization of aniline in aqueous solutions,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 429, 1997, pp. 81–93.
- [22] G. Madhusudhana and R.J. Santhi, “Synthesis , Characterization and Corrosion Behavior of Isomers of Conducting Poly - Toluidine on Mild Steel in Acid Medium,” 2015.
- [23] S. Sathiyarayanan, S. Syed Azim, and G. Venkatachari, “Preparation of polyaniline-TiO₂ composite and its comparative corrosion protection performance with polyaniline,” *Synthetic Metals*, vol. 157, 2007, pp. 205–213.
- [24] H.K. Chitte, N.V. Bhat, M.A.V. Gore, and G.N. Shind, “Synthesis of Polypyrrole Using Ammonium Peroxy Disulfate (APS) as Oxidant Together with Some Dopants for Use in Gas Sensors,” *Materials Sciences and Applications*, vol. Vol.02No.10, 2011, p. 9.

- [25] S.P. Armes, J.F. Miller, and B. Vincent, "Aqueous dispersions of electrically conducting monodisperse polypyrrole particles," *Journal of colloid and interface science*, vol. 118, 1987, pp. 410–416.
- [26] V. Bocchi and G.P. Gardini, "Chemical synthesis of conducting polypyrrole and some composites," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1986, p. 148a–148a.
- [27] D. Bloor, A. Monkman, G. Stevens, K. Cheung, and S. Pugh, "Structure-property relationships in conductive polymers," *Molecular crystals and liquid crystals*, vol. 187, 1990, pp. 231–239.
- [28] M. Zhou and J. Heinze, "Electropolymerization of pyrrole and electrochemical study of polypyrrole. 2. Influence of acidity on the formation of polypyrrole and the multipathway mechanism," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, 1999, pp. 8443–8450.
- [29] J. Arias-Pardilla, T.F. Otero, J.G. MartĆ-nez, and Y.A. Ismail, "Biomimetic sensing-actuators based on conducting polymers," *Aspects on Fundamentals and Applications of Conducting Polymers*, 2012.
- [30] B. Funt and A. Diaz, "Organic electrochemistry: an introduction and a guide," 1991.
- [31] E. Genies, G. Bidan, and A. Diaz, "Spectroelectrochemical study of polypyrrole films," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 149, 1983, pp. 101–113.
- [32] R. Waltman and J. Bargon, "Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology," *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 64, 1986, pp. 76–95.
- [33] R.J. Waltman and J. Bargon, "Reactivity/structure correlations for the electropolymerization of pyrrole: An INDO/CNDO study of the reactive sites of oligomeric radical cations," *Tetrahedron*, vol. 40, 1984, pp. 3963–3970.
- [34] C. Gabrielli, J.J. Garcia-Jareno, and H. Perrot, "Charge compensation process in polypyrrole studied by ac electrogravimetry," *Electrochimica Acta*, vol. 46, 2001, pp. 4095–4103.
- [35] J.J. Lopez Cascales and T.F. Otero, "Molecular dynamic simulation of the hydration and diffusion of chloride ions from bulk water to polypyrrole matrix," *J. Chem. Phys.*, vol. 120, 2004, pp. 1951–1957.
- [36] E. Beelen, J. Riga, and J. Verbist, "Electrochemical doping of polypyrrole: XPS study," *Synthetic metals*, vol. 41, 1991, pp. 449–454.
- [37] A. Kassim, F. Davis, and G. Mitchell, "The role of the counter-ion during electropolymerization of polypyrrole-camphor sulfonate films," *Synthetic metals*, vol. 62, 1994, pp. 41–47.

- [38] L.F. Warren and D.P. Anderson, "Polypyrrole films from aqueous electrolytes: the effect of anions upon order," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 134, 1987, p. 101.
- [39] S. Kuwabata, J. Nakamura, and H. Yoneyama, "The effect of basicity of dopant anions on the conductivity of polypyrrole films," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1988, pp. 779–780.
- [40] S. Dong, Z. Sun, and Z. Lu, "Chloride chemical sensor based on an organic conducting polypyrrole polymer," *Analyst*, vol. 113, 1988, pp. 1525–1528.
- [41] A. Boyle, E.M. Genis, and M. Lapkowski, "Application of the electronic conducting polymers as sensors: Polyaniline in the solid state for detection of solvent vapours and polypyrrole for detection of biological ions in solutions," *Synthetic Metals*, vol. 28, 1989, pp. 769–774.
- [42] R.S. Hutchins and L.G. Bachas, "Nitrate-Selective Electrode Developed by Electrochemically Mediated Imprinting/Doping of Polypyrrole," *Anal. Chem.*, vol. 67, May. 1995, pp. 1654–1660.
- [43] D. Kriz and R.J. Ansell, "Chapter 18 - Biomimetic electrochemical sensors based on molecular imprinting," *Molecularly Imprinted Polymers*, Sellergren, ed., Elsevier, 2001, pp. 417–440.
- [44] V. Suryanarayanan, C.-T. Wu, and K.-C. Ho, "Molecularly Imprinted Electrochemical Sensors," *Electroanalysis*, vol. 22, Aug. 2010, pp. 1795–1811.
- [45] B. Deore, Z. Chen, and T. Nagaoka, "Potential-Induced Enantioselective Uptake of Amino Acid into Molecularly Imprinted Overoxidized Polypyrrole," *Anal. Chem.*, vol. 72, Sep. 2000, pp. 3989–3994.
- [46] B. DEORE, Z. CHEN, and T. NAGAOKA, "Overoxidized Polypyrrole with Dopant Complementary Cavities as a New Molecularly Imprinted Polymer Matrix:," *Analytical Sciences*, vol. 15, 1999, pp. 827–828.
- [47] V. Syritski, J. Reut, A. Menaker, R.E. Gyurcsanyi, and A. Opik, "Electrosynthesized molecularly imprinted polypyrrole films for enantioselective recognition of l-aspartic acid," *Electrochimica Acta*, vol. 53, 2008, pp. 2729–2736.
- [48] Y. Kong, W. Zhao, S. Yao, J. Xu, W. Wang, and Z. Chen, "Molecularly imprinted polypyrrole prepared by electrodeposition for the selective recognition of tryptophan enantiomers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 115, Feb. 2010, pp. 1952–1957.
- [49] Z. Chen, Y. Takei, B.A. Deore, and T. Nagaoka, "Enantioselective uptake of amino acid with overoxidized polypyrrole colloid templated with -lactate," *Analyst*, vol. 125, 2000, pp. 2249–2254.
- [50] H. SHIIGI, M. KISHIMOTO, H. YAKABE, B. DEORE, and T. NAGAOKA, "Highly Selective Molecularly Imprinted Overoxidized

- Polypyrrole Colloids: One-Step Preparation Technique:,” *Analytical Sciences*, vol. 18, 2002, pp. 41–44.
- [51] H. Shiigi, H. Yakabe, M. Kishimoto, D. Kijima, Y. Zhang, U. Sree, B.A. Deore, and T. Nagaoka, “Molecularly Imprinted Overoxidized Polypyrrole Colloids: Promising Materials for Molecular Recognition,” *Microchimica Acta*, vol. 143, 2003, pp. 155–162.
- [52] H. Shiigi, D. Kijima, Y. Ikenaga, K. Hori, S. Fukazawa, and T. Nagaoka, “Molecular recognition for bile acids using a molecularly imprinted overoxidized polypyrrole film,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152, 2005, p. H129.
- [53] H. Shiigi, K. Okamura, D. Kijima, A. Hironaka, B. Deore, U. Sree, and T. Nagaoka, “Sensors and Displays: Principles, Materials, and Processing-Fabrication Process and Characterization of a Novel Structural Isomer Sensor-Molecularly Imprinted Overoxidized Polypyrrole Film,” *Electrochemical and Solid State Letters*, vol. 6, 2003, p. H1.
- [54] S. Takeda, H. Yagi, S. Mizuguchi, H. Funahashi, H. Shiigi, and T. Nagaoka, “A highly sensitive amperometric adenosine triphosphate sensor based on molecularly imprinted overoxidized polypyrrole,” *Journal of Flow Injection Analysis*, vol. 25, 2008, p. 77.
- [55] C. Xie, S. Gao, Q. Guo, and K. Xu, “Electrochemical sensor for 2, 4-dichlorophenoxy acetic acid using molecularly imprinted polypyrrole membrane as recognition element,” *Microchimica Acta*, vol. 169, 2010, pp. 145–152.
- [56] B.S. Ebarvia, S. Cabanilla, and F. Sevilla III, “Biomimetic properties and surface studies of a piezoelectric caffeine sensor based on electrosynthesized polypyrrole,” *Talanta*, vol. 66, 2005, pp. 145–152.
- [57] D. Albano and F. Sevilla III, “Piezoelectric quartz crystal sensor for surfactant based on molecularly imprinted polypyrrole,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 121, 2007, pp. 129–134.
- [58] R. Suedee, W. Intakong, P.A. Lieberzeit, P. Wanichapichart, P. Chooto, and F.L. Dickert, “Trichloroacetic acid imprinted polypyrrole film and its property in piezoelectric quartz crystal microbalance and electrochemical sensors to application for determination of haloacetic acids disinfection by product in drinking water,” *Journal of applied polymer science*, vol. 106, 2007, pp. 3861–3871.
- [59] A. Vinjamuri, S.C. Burris, and D. Dahl, “Caffeine and theobromine selectivity using molecularly imprinted polypyrrole modified electrodes,” *ECS Transactions*, vol. 13, 2008, p. 9.
- [60] L. Ozcan, M. Sahin, and Y. Sahin, “Electrochemical preparation of a molecularly imprinted polypyrrole-modified pencil graphite electrode for determination of ascorbic acid,” *Sensors*, vol. 8, 2008, pp. 5792–5805.

- [61] C.-L. Choong and W.I. Milne, "Dynamic modulation of detection window in conducting polymer based biosensors," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 25, 2010, pp. 2384–2388.
- [62] A. Namvar and K. Warriner, "Microbial imprinted polypyrrole/poly (3-methylthiophene) composite films for the detection of *Bacillus* endospores," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 22, 2007, pp. 2018–2024.
- [63] A. Ramanaviciene and A. Ramanavicius, "Molecularly imprinted polypyrrole-based synthetic receptor for direct detection of bovine leukemia virus glycoproteins," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 20, 2004, pp. 1076–1082.
- [64] G.O. Buica, C. Bucher, J.-C. Moutet, G. Royal, E. Saint-Aman, and E.M. Ungureanu, "Voltammetric Sensing of Mercury and Copper Cations at Poly (EDTA-like) Film Modified Electrode," *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, vol. 21, 2009, pp. 77–86.
- [65] M. Heitzmann, C. Bucher, J.-C. Moutet, E. Pereira, B.L. Rivas, G. Royal, and E. Saint-Aman, "Complexation of poly (pyrrole-EDTA like) film modified electrodes: Application to metal cations electroanalysis," *Electrochimica acta*, vol. 52, 2007, pp. 3082–3087.
- [66] G. Bidan, B. Divisia-Blohorn, M. Lapkowski, J.M. Kern, and J.P. Sauvage, "Electroactive films of polypyrroles containing complexing cavities preformed by entwining ligands on metallic centers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 114, 1992, pp. 5986–5994.
- [67] J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, G. Bidan, M. Billon, and B. Divisia-Blohorn, "Electroactive films with a polyrotaxane organic backbone," *Advanced Materials*, vol. 8, 1996, pp. 580–582.
- [68] S.A. Barker, "Matrix solid phase dispersion (MSPD)," *Journal of biochemical and biophysical methods*, vol. 70, 2007, pp. 151–162.
- [69] F. David and P. Sandra, "Stir bar sorptive extraction for trace analysis," *Journal of Chromatography A*, vol. 1152, 2007, pp. 54–69.
- [70] D.E. Raynie, "Modern extraction techniques," *Analytical chemistry*, vol. 82, 2010, pp. 4911–4916.
- [71] M. Polyakov, L. Kuleshina, and I. Neimark, "On the dependence of silica gel adsorption properties on the character of its porosity," *Russ J Phys Chem*, vol. 10, 1937, pp. 100–112.
- [72] M. Polyakov, P. Stadnik, M. Paryckij, I. Malkin, and F. Duchina, "On the structure of silica," *Russ J Phys Chem*, vol. 4, 1933, pp. 454–456.
- [73] F.H. Dickey, "The preparation of specific adsorbents," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 35, 1949, p. 227.
- [74] G. Wulff, "Fourty years of molecular imprinting in synthetic polymers: origin, features and perspectives," *Microchimica Acta*, vol. 180, 2013, pp. 1359–1370.

- [75] G. Wulff, "Molecular recognition in polymers prepared by imprinting with templates," ACS Publications, 1986.
- [76] G. Wulff, A. Sarhan, and K. Zabrocki, "Enzyme-analogue built polymers and their use for the resolution of racemates," *Tetrahedron Letters*, vol. 14, 1973, pp. 4329–4332.
- [77] L. Andersson, B. Ekberg, and K. Mosbach, "Synthesis of a new amino acid based cross-linker for preparation of substrate selective acrylic polymers," *Tetrahedron letters*, vol. 26, 1985, pp. 3623–3624.
- [78] B. Sellergren, B. Ekberg, and K. Mosbach, "Molecular imprinting of amino acid derivatives in macroporous polymers: Demonstration of substrate-and enantio-selectivity by chromatographic resolution of racemic mixtures of amino acid derivatives," *Journal of chromatography A*, vol. 347, 1985, pp. 1–10.
- [79] B. Sellergren, M. Lepistoe, and K. Mosbach, "Highly enantioselective and substrate-selective polymers obtained by molecular imprinting utilizing noncovalent interactions. NMR and chromatographic studies on the nature of recognition," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 110, 1988, pp. 5853–5860.
- [80] M.J. Whitcombe, M.E. Rodriguez, P. Villar, and E.N. Vulfson, "A new method for the introduction of recognition site functionality into polymers prepared by molecular imprinting: synthesis and characterization of polymeric receptors for cholesterol," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 117, 1995, pp. 7105–7111.
- [81] G. Wulff and A. Sarhan, "Method of preparing polymers analogous to enzymes," 1978.
- [82] D.A. Spivak, "Optimization, evaluation, and characterization of molecularly imprinted polymers," *Advanced drug delivery reviews*, vol. 57, 2005, pp. 1779–1794.
- [83] Y. Saylan, S. Akgonullu, H. Yavuz, S. Unal, and A. Denizli, "Molecularly imprinted polymer based sensors for medical applications," *Sensors*, vol. 19, 2019, p. 1279.
- [84] C. Alexander, H.S. Andersson, L.I. Andersson, R.J. Ansell, N. Kirsch, I.A. Nicholls, J. O'Mahony, and M.J. Whitcombe, "Molecular imprinting science and technology: a survey of the literature for the years up to and including 2003," *Journal of Molecular Recognition: An Interdisciplinary Journal*, vol. 19, 2006, pp. 106–180.
- [85] R. Arshady and K. Mosbach, "Synthesis of substrate-selective polymers by host-guest polymerization," *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 182, 1981, pp. 687–692.
- [86] M.J. Whitcombe, N. Kirsch, and I.A. Nicholls, "Molecular imprinting science and technology: a survey of the literature for the years 2004-2011," *Journal of Molecular Recognition*, vol. 27, 2014, pp. 297–401.

- [87] J. Svenson, H.S. Andersson, S.A. Piletsky, and I.A. Nicholls, "Spectroscopic studies of the molecular imprinting self-assembly process," *Journal of Molecular Recognition: An Interdisciplinary Journal*, vol. 11, 1998, pp. 83–86.
- [88] I.A. Nicholls, H.S. Andersson, C. Charlton, H. Henschel, B.C. Karlsson, J.G. Karlsson, J. O Mahony, A.M. Rosengren, K.J. Rosengren, and S. Wikman, "Theoretical and computational strategies for rational molecularly imprinted polymer design," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 25, 2009, pp. 543–552.
- [89] I.A. Nicholls, H.S. Andersson, K. Golker, H. Henschel, B.C. Karlsson, G.D. Olsson, A.M. Rosengren, S. Shoravi, S. Suriyanarayanan, and J.G. Wiklander, "Rational design of biomimetic molecularly imprinted materials: theoretical and computational strategies for guiding nanoscale structured polymer development," *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 400, 2011, p. 1771.
- [90] I.A. Nicholls, B.C. Karlsson, G.D. Olsson, and A.M. Rosengren, "Computational strategies for the design and study of molecularly imprinted materials," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, 2013, pp. 13900–13909.
- [91] S.E. Holroyd, P. Groves, M.S. Searle, U. Gerhard, and D.H. Williams, "Rational design and binding of modified cell-wall peptides to vancomycin-group antibiotics: Factorising free energy contributions to binding," *Tetrahedron*, vol. 49, 1993, pp. 9171–9182.
- [92] M.S. Searle, D.H. Williams, and U. Gerhard, "Partitioning of free energy contributions in the estimation of binding constants: residual motions and consequences for amide-amide hydrogen bond strengths," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 114, 1992, pp. 10697–10704.
- [93] D.H. Williams, J.P. Cox, A.J. Doig, M. Gardner, U. Gerhard, P.T. Kaye, A.R. Lal, I.A. Nicholls, C.J. Salter, and R.C. Mitchell, "Toward the semiquantitative estimation of binding constants. Guides for peptide-peptide binding in aqueous solution," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 113, 1991, pp. 7020–7030.
- [94] I.A. Nicholls, "Thermodynamic considerations for the design of and ligand recognition by molecularly imprinted polymers," *Chemistry letters*, vol. 24, 1995, pp. 1035–1036.
- [95] I.A. Nicholls, K. Adbo, H.S. Andersson, P.O. Andersson, J. Ankarloo, J. Hedin-Dahlstrom, P. Jokela, J.G. Karlsson, L. Olofsson, and J. Rosengren, "Can we rationally design molecularly imprinted polymers?," *Analytica chimica acta*, vol. 435, 2001, pp. 9–18.
- [96] R.J. Ansell and K.L. Kuah, "Imprinted polymers for chiral resolution of (\pm)-ephedrine: understanding the pre-polymerisation equilibrium and the action of different mobile phase modifiers," *Analyst*, vol. 130, 2005, pp. 179–187.

- [97] R.J. Ansell and D. Wang, "Imprinted polymers for chiral resolution of (\pm)-ephedrine. Part 3: NMR predictions and HPLC results with alternative functional monomers," *Analyst*, vol. 134, 2009, pp. 564–576.
- [98] R.J. Ansell, D. Wang, and J.K. Kuah, "Imprinted polymers for chiral resolution of (\pm)-ephedrine. Part 2: probing pre-polymerisation equilibria in different solvents by NMR," *Analyst*, vol. 133, 2008, pp. 1673–1683.
- [99] J. Svenson, J.G. Karlsson, and I.A. Nicholls, " ^1H nuclear magnetic resonance study of the molecular imprinting of (α)-nicotine: template self-association, a molecular basis for cooperative ligand binding," *Journal of Chromatography A*, vol. 1024, 2004, pp. 39–44.
- [100] M.J. Whitcombe, L. Martin, and E. Vulfson, "Predicting the selectivity of imprinted polymers," *Chromatographia*, vol. 47, 1998, p. 457.
- [101] G. Vlatakis, L.I. Andersson, R. Moller, and K. Mosbach, "Drug assay using antibody mimics made by molecular imprinting," *Nature*, vol. 361, 1993, pp. 645–647.
- [102] J. Berglund, I.A. Nicholls, C. Lindbladh, and K. Mosbach, "Recognition in molecularly imprinted polymer beta-2-adrenoreceptor mimics," *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, vol. 6, 1996, pp. 2237–2242.
- [103] H.S. Andersson, J.G. Karlsson, S.A. Piletsky, A.-C. Koch-Schmidt, K. Mosbach, and I.A. Nicholls, "Study of the nature of recognition in molecularly imprinted polymers, II: influence of monomer-template ratio and sample load on retention and selectivity," *Journal of Chromatography A*, vol. 848, 1999, pp. 39–49.
- [104] H. Asanuma, M. Kakazu, M. Shibata, and T. Hishiya, "Molecularly imprinted polymer of beta-cyclodextrin for the efficient recognition of cholesterol," *Chemical communications*, 1997, pp. 1971–1972.
- [105] S.A. Piletsky, H.S. Andersson, and I.A. Nicholls, "Combined hydrophobic and electrostatic interaction-based recognition in molecularly imprinted polymers," *Macromolecules*, vol. 32, 1999, pp. 633–636.
- [106] S.A. Piletsky, H.S. Andersson, and I.A. Nicholls, "The rational use of hydrophobic effect-based recognition in molecularly imprinted polymers," *Journal of Molecular Recognition: An Interdisciplinary Journal*, vol. 11, 1998, pp. 94–97.
- [107] K. Sreenivasan, "Synthesis and evaluation of a beta cyclodextrin-based molecularly imprinted copolymer," *Journal of applied polymer science*, vol. 70, 1998, pp. 15–18.
- [108] E. Krivan, C. Visy, and J. Kankare, "Deprotonation and Dehydration of Pristine PPy/DS Films during Open-Circuit Relaxation: an Ignored

- Factor in Determining the Properties of Conducting Polymers,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, Feb. 2003, pp. 1302–1308.
- [109] J. Heinze, B.A. Frontana-Uribe, and S. Ludwigs, “Electrochemistry of Conducting Polymers - Persistent Models and New Concepts,” *Chem. Rev.*, vol. 110, Aug. 2010, pp. 4724–4771.
- [110] M. Grzeszczuk and M. Chmielewski, “Influence of electrodeposition potential on composition and ion exchange of polypyrrole films in aqueous hexafluoroaluminate featured by EQCM molar mass to charge factors,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 681, 2012, pp. 24–35.
- [111] A.J. Bard and L.R. Faulkner, “Fundamentals and applications,” *Electrochemical Methods*, vol. 2, 2001, pp. 580–632.
- [112] J. Christie, G. Lauer, R. Osteryoung, and F. Anson, “Determination of Charge Passed Following Application of Potential Step in Study of Electrode Processes.,” *Analytical Chemistry*, vol. 35, 1963, pp. 1979–1979.
- [113] J. Christie, G. Laurer, and R. Osteryoung, “Measurement of charge passed following application of a potential step-application to the study of electrode reactions and adsorption,” *Journal of Electroanalytical Chemistry (1959)*, vol. 7, 1964, pp. 60–72.
- [114] S.J. Martin, V.E. Granstaff, and G.C. Frye, “Characterization of a quartz crystal microbalance with simultaneous mass and liquid loading,” *Analytical chemistry*, vol. 63, 1991, pp. 2272–2281.
- [115] H. Muramatsu, E. Tamiya, and I. Karube, “Computation of equivalent circuit parameters of quartz crystals in contact with liquids and study of liquid properties,” *Analytical Chemistry*, vol. 60, 1988, pp. 2142–2146.
- [116] S. Martin, G. Frye, and K. Wessendorf, “Sensing liquid properties with thickness-shear mode resonators,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 44, 1994, pp. 209–218.
- [117] J.M. Fonner, C.E. Schmidt, and P. Ren, “A combined molecular dynamics and experimental study of doped polypyrrole,” *Polymer*, vol. 51, 2010, pp. 4985–4993.
- [118] M. Urbakh and L. Daikhin, “Influence of the surface morphology on the quartz crystal microbalance response in a fluid,” *Langmuir*, vol. 10, 1994, pp. 2836–2841.
- [119] A. Pomorska, D. Shchukin, R. Hammond, M.A. Cooper, G. Grundmeier, and D. Johannsmann, “Positive frequency shifts observed upon adsorbing micron-sized solid objects to a quartz crystal microbalance from the liquid phase,” *Analytical chemistry*, vol. 82, 2010, pp. 2237–2242.
- [120] K.K. Kanazawa and J.G. Gordon II, “The oscillation frequency of a quartz resonator in contact with liquid,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 175, 1985, pp. 99–105.

- [121] L.V. Rajakovic, B.A. Cavic-Vlasak, V. Ghaemmaghami, K.M. Kallury, A.L. Kipling, and M. Thompson, "Mediation of acoustic energy transmission from acoustic wave sensors to the liquid phase by interfacial viscosity," *Analytical Chemistry*, vol. 63, 1991, pp. 615–621.
- [122] W.C. Duncan-Hewitt and M. Thompson, "Four-layer theory for the acoustic shear wave sensor in liquids incorporating interfacial slip and liquid structure," *Analytical Chemistry*, vol. 64, 1992, pp. 94–105.
- [123] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, and M. Musiani, "Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters," *Electrochimica acta*, vol. 55, 2010, pp. 6218–6227.
- [124] A. Lasia, "Electrochemical impedance spectroscopy and its applications," *Modern aspects of electrochemistry*, Springer, 2002, pp. 143–248.
- [125] A. Lasia, "Electrochemical impedance spectroscopy and its applications, modern aspects of electrochemistry," *Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York*, vol. 32, 1999, pp. 143–248.
- [126] B.E. McNealy and J.L. Hertz, "On the use of the constant phase element to understand variation in grain boundary properties," *Solid State Ionics*, vol. 256, 2014, pp. 52–60.
- [127] I. Rabias, I. Hamerton, B. Howlin, and P. Foot, "Theoretical studies of conducting polymers based on substituted polypyrroles," *Computational and Theoretical Polymer Science*, vol. 8, 1998, pp. 265–271.
- [128] M. Marandi, S. Kallip, L. Matisen, J. Tamm, and V. Sammelselg, "Formation of nanometric polypyrrole films on Au (1 1 1): A STM, SEM and XPS study," *Synthetic metals*, vol. 162, 2012, pp. 162–170.
- [129] T.F. Otero and J.M.G. de Otazo, "Polypyrrole oxidation: Kinetic coefficients, activation energy and conformational energy," *Synthetic metals*, vol. 159, 2009, pp. 681–688.
- [130] G. Sauerbrey, "The use of quartz oscillators for weighing thin layers and for microweighing," *Z. Phys.*, vol. 155, 1959, pp. 206–222.
- [131] A. Arnau, T. Sogorb, and Y. Jimenez, "QCM100-quartz crystal microbalance theory and calibration," *Rev. Sci. Instrum*, vol. 71, 2000, p. 2563.
- [132] S. Dong and J. Ding, "Study on polypyrrole film by electrochemical polymerization in aqueous solution," *Synthetic metals*, vol. 20, 1987, pp. 119–124.
- [133] M. Pesavento, S. Marchetti, L. De Maria, L. Zeni, and N. Cennamo, "Sensing by Molecularly Imprinted Polymer: Evaluation of the Binding Properties with Different Techniques," *Sensors*, vol. 19, 2019, p. 1344.

- [134] R. Viter, M. Savchuk, I. Iatsunskyi, Z. Pietralik, N. Starodub, N. Shpyrka, A. Ramanaviciene, and A. Ramanavicius, “Analytical, thermodynamical and kinetic characteristics of photoluminescence immunosensor for the determination of Ochratoxin A,” *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 99, 2018, pp. 237–243.
- [135] M. Yan, *Molecularly imprinted materials: science and technology*, CRC press, 2004.

Vilniaus universiteto leidykla
Universiteto g. 1, LT-01513 Vilnius
El. p. info@leidykla.vu.lt,
www.leidykla.vu.lt
Tiražas 15 egz.