

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
FIZIKOS FAKULTETAS  
CHEMINĖS FIZIKOS INSTITUTAS

Rita Presaitė

**ELEKTRODŲ SU POLIMERŲ NANOSTRUKTŪROMIS KŪRIMAS IR TAIKYMAS pH  
MATAVIMAMS**

BAKALAURO STUDIJŲ BAIGIAMASIS DARBAS

Taikomosios fizikos  
studijų programa

Studentas

Rita Presaitė

Leista ginti

Darbo vadovas

prof. dr. Rasa Pauliukaitė

Konsultantas

Cheminės fizikos instituto vadovas

prof. dr. Vincas Tamošiūnas

dr. (HP) Valdas Šablinskas

Vilnius 2021

## **Santrumpos**

**BDD** – boru legiruotas deimanto elektrodas;

**BRBS** – Britton – Robinson buferis;

**CV** – ciklinė voltamperometrija;

**ECP** – elektrai laidūs polimerai;

**FA** – folio rūgštis;

**PB** – fosfatinis buferis;

**PGE** – plėvelinis gyvsidabrio elektrodas.

## Santrauka

### Rita Presaitė

Bakalauro studijų baigiamojo darbo tema: „ELEKTRODŲ SU POLIMERŲ NANOSTRUKTŪROMIS KŪRIMAS IR TAIKYMAS pH MATAVIMAMS“

Baigiamojo darbo tikslas – optimizuoti stabilaus folio rūgšties polimero nusodinimo sąlygas ant plėvelinio gyvsidabrio elektrodo ir pritaikyti pH matavimams.

Tikslui pasiekti iškeltos užduotys:

1. Elektrocheminės polimerizacijos būdu nusodinti ant plėvelinio gyvsidabrio elektrodo folio rūgšties polimero sluoksnį;
2. Charakterizuoti polimerą skirtinguose pH tirpaluose.

Nustatyto optimalios folio rūgšties polimerizacijos sąlygos ant PGE gavimas: 32 CV ciklai potencialų intervale nuo -1,00 V iki +1,50 V, kai potencialo skleidimo greitis (v) yra  $0,05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , 10 ml PB pH=6 tirpalo 0,0044 g folio rūgšties.

Atlikus elektrocheminius polimero tyrimus dviejuose pH PB buferiniuose tirpaluose nustatyta, kad greitesnis oksidacijos ir redukcijos smailių mažėjimas vyksta mažesnio pH tirpale.

Folio rūgšties polimero ant chitozano plėvelės chronoamperogramoje polimeras geriau reaguoja į didesnio pH, tai yra šarminesnę, tirpalą.

## Summary

### Rita Presaité

Bachelor's thesis topic: "DEVELOPMENT AND APPLICATION OF ELECTRODES WITH POLYMER NANOSTRUCTURES FOR pH MEASUREMENTS".

The aim of this work is to optimize the conditions of stable folic acid polymer deposition on a mercury-film electrode and to adapt it to pH measurements.

Tasks set to achieve the goal:

1. To deposit a layer of folic acid polymer on a mercury-film electrode by electrochemical polymerization;
2. To characterize the polymer in different pH solutions.

Obtained the determined optimal folic acid polymerization conditions on PGE: 32 CV cycles in the potential range from -1.00 V to +1.50 V at a potential release rate ( $v$ ) of  $0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , 10 ml PB pH = 6 solution and 0.0044 g of folic acid.

Electrochemical studies of the polymer in two pH PB buffers showed that a faster decrease in oxidation and reduction peaks occurs in the lower pH solution.

In the chronoamperogram of the folic acid polymer on the chitosan film, the polymer responds better to a solution with a higher pH, a more alkaline.

# TURINYS

|                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------|----|
| Santrumpos .....                                                              | 2  |
| Santrauka .....                                                               | 3  |
| Summary.....                                                                  | 4  |
| Įvadas.....                                                                   | 6  |
| 1. Teorinė dalis.....                                                         | 7  |
| 1.1 Elektrai laidūs polimerai .....                                           | 7  |
| 1.2 Laidžių polimerinių dangų gavimo būdai .....                              | 9  |
| 1.3 ECP taikymas (bio)jautikliuose .....                                      | 10 |
| 1.4 Polimerai pH matavimams.....                                              | 11 |
| 1.5 Tyrime naudotų medžiagų aprašymas .....                                   | 12 |
| 1.6 Ciklinė voltamperometrija ir chronoamperometrija .....                    | 12 |
| 2. Eksperimentinė dalis .....                                                 | 14 |
| 2.1 Tyrime naudotos medžiagos.....                                            | 14 |
| 2.2 Tyrimo įranga .....                                                       | 14 |
| 2.3 Elektrodai ir jų paruošimas.....                                          | 15 |
| 2.4 Chitozano plėvelės padengimas ir elektrocheminė polimerizacija.....       | 16 |
| 3. Rezultatai .....                                                           | 17 |
| 3.1 Elektrocheminė folio rūgšties polimerizacija .....                        | 17 |
| 3.2 Elektrocheminiai polimero tyrimai.....                                    | 18 |
| 3.3 Chronoamperometrija.....                                                  | 20 |
| 3.4 Folio rūgšties polimero charakterizavimas skirtinguose pH tirpaluose..... | 22 |
| Pagrindiniai rezultatai ir išvados .....                                      | 28 |
| Literatūros sąrašas .....                                                     | 29 |

## Ivadas

Elektrai laidžių polimerų atradimas dar XX a. viduryje atvėrė naujas galimybes daugelyje mokslo sričių. Jie plačiai analizuojami chemijoje, fizikoje ir daugelyje kitų medžiagos mokslų. Dėl plataus panaudojimo įvairiose technikos srityse elektrai laidūs polimerai mokslininkų dėmesį traukia iki šiol. Ir nenuostabu, nes jų pritaikymo pavyzdžių galima rasti ir kopijavimo aparatuose, spausdintuvuose, akumuliatoriuose, taip pat ir jutiklių gamyboje.

Jutikliai – tai yra vieni iš pavyzdžių, kuriuose naudojami elektrai laidūs polimerai. Tokie jutikliai kuo toliau, tuo labiau susilaukia mokslininkų dėmesio dėl savo didelio jautrumo, pigumo bei paprasto mėginio paruošimo. Tokio jutiklio pavyzdys galėtų būti pH jutiklis, kuris gali būti naudojamas daugelyje skirtingų eksperimentų tiek biologijoje, chemijoje bei kituose gamtos moksluose. pH jutikliu galima išmatuoti pH vertę vandeniniuose tirpaluose, rūgštis – bazes titravimo eksperimentuose, taip pat pH vertę vykstant įvairioms cheminėms reakcijoms bei vandens kokybę įvairiuose vandens telkiniuose.

Literatūroje galima rasti gana daug pH matavimuose pritaikomų polimerų pavyzdžių. Populiariausi iš jų – l-lizinas, tiaminas, piridoksinas. Šiame darbe yra tiriamas folio rūgšties polimeras.

Bakalaurinio darbo metu elektrai laidus polimeras yra formuojamas ant plėvelinio gyvsidabrio elektrodo paviršiaus ir paskui yra charakterizuojamas skirtingų pH tirpaluose. Šis polimeras gali būti pritaikomas (bio)jutiklių gamyboje.

**Tikslas:** Optimizuoti stabilaus folio rūgšties polimero nusodinimo ant plėvelinio gyvsidabrio elektrodo sąlygas ir pritaikyti polimerą pH matavimams.

### **Uždaviniai:**

1. Elektrocheminės polimerizacijos būdu nusodinti ant plėvelinio gyvsidabrio elektrodo folio rūgšties polimero sluoksnį;
2. Charakterizuoti polimerą skirtinguose pH tirpaluose.

**Tyrimo objektas:** elektrocheminė polimerizacija, elektrai laidūs polimerai, pH matavimai.

# 1. Teorinė dalis

## 1.1 Elektrai laidūs polimerai

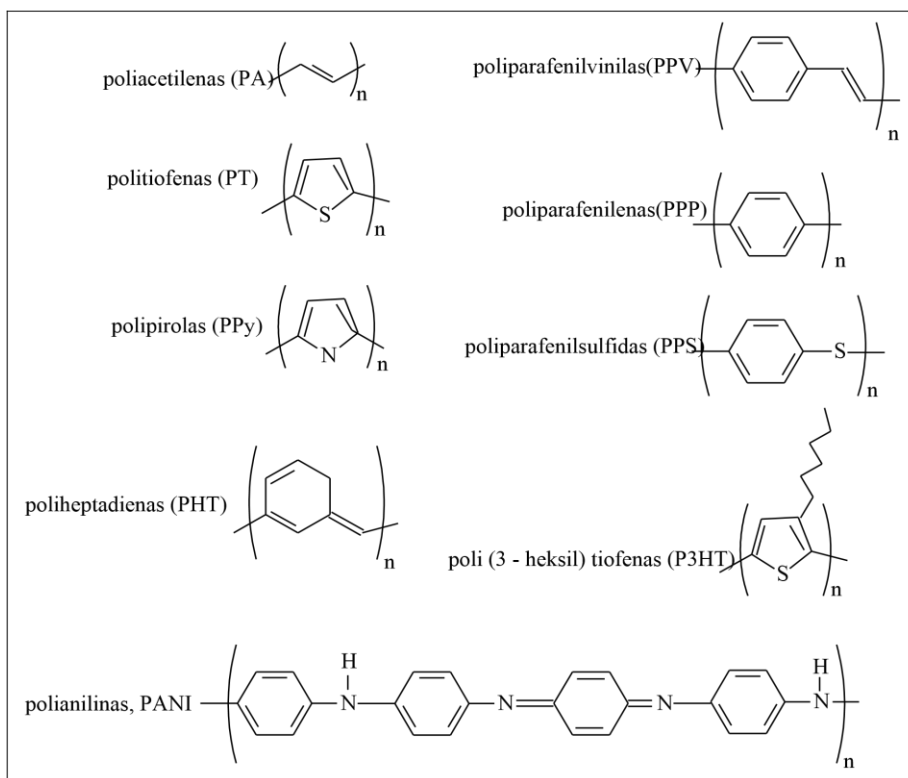
Elektrai laidūs polimerai (ECP) – tai organinės medžiagos, kurios pasižymi elektroniniu laidumu dėl delokalizOTOS elektroninės struktūros išilgai  $\pi$  -  $\pi$  konjugOTOS grandinės. Laidūs (konjuguotieji) polimerai – tai nauja medžiagų klasė, kurių elektroninės savybės artimos metalams ir puslaidininkiams [1, 2]. Tačiau reikia paminėti, kad laidūs polimerai gaunami tik sintetiniu būdu, kai tuo tarpu metalai (varis, aliuminis, sidabras ir kt.) ir puslaidininkiai (silicis, germanis ir kt.) natūraliai egzistuoja gamtoje [1].

Pirmieji laidaus polimero laidumą pastebėjo, išmatavo ir ištyrė mokslininkai A. J. Heeger ir A. G. MacDiarmic kartu su grupe Kalifornijos universiteto studentų 1977 metais. Už šį atradimą bei elektrai laidžių polimerų taikymą mokslininkams Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ir Hideki Shirakawa 2000 m. buvo suteikta Nobelio premija chemijos srityje [3].

Kaip paminėta aukščiau, ECP pasižymi elektroninėmis savybėmis, kurios artimos gamtoje egzistuojantiems metalams ir puslaidininkiams. Tokiomis savybėmis dažniausiai pasižymi polienai ir poliaromatiniai junginiai, bet praktiniams tikslams dažniausiai naudojami poliheterocikliniai ir poliaromatiniai junginiai. Jie išsiskiria geru laidumu, stabilumu ir kitomis unikaliomis savybėmis. Būtent šios savybės ir nulėmė tai, kad pastarąjį dešimtmetį šių polimerų taikymas išaugo daugelyje mokslų ir aukštųjų technologijų pramonės srityse [4].

Konjuguoto polimero mechanines, chemines, elektrines ir fotoelektrines savybes nulemia laisvų ryšių sąveikos ilgis, sąveikos tarp gretimų polimerinių grandinių stiprumas ir netvarkingas išsidėstymas erdvėje [5-9].

1.1 pav. pavaizduotos kelios laidžių polimerų molekulinės struktūros. Šiuo metu yra susintetinta labai daug konjuguotų polimerų, iš kurių svarbiausi - polianilinas ir jo dariniai, polipirolas, politiofenas, poliparafenilenas.



**1.1 pav.** Laidžių polimerų molekulinės struktūros [10].

Elektrai laidžių polimerų savybės priklauso nuo:

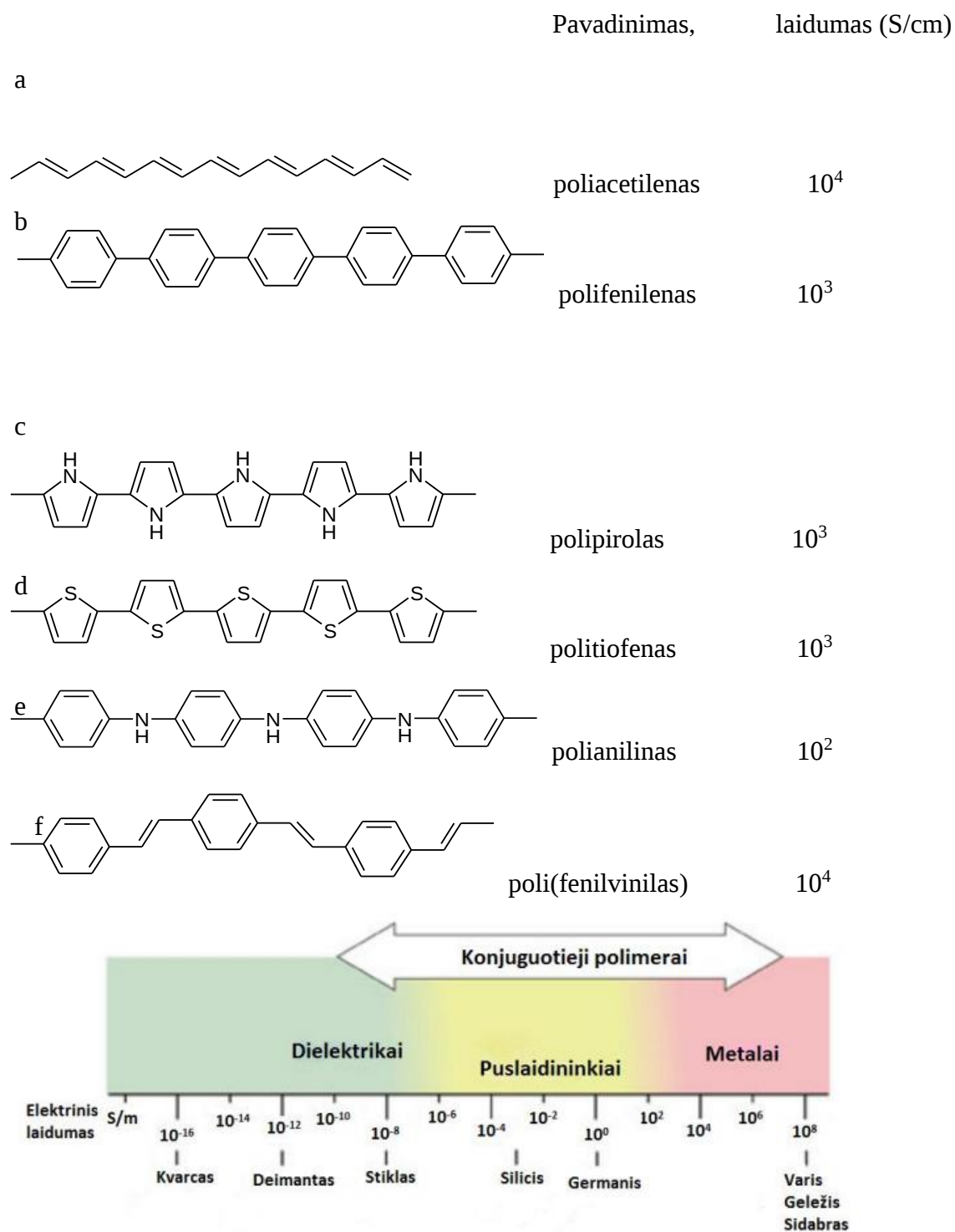
- kokio ilgio polimerinės grandinės sudaro polimero sluoksnį, tai yra nuo polimerizacijos laipsnio;
- kaip buvo susintetintas elektrai laidus polimeras;
- kokiais pakaitais modifikuoti monomerai buvo polimerinami;
- kokiomis medžiagomis buvo legiruoti polimerai polimerizacijos metu [7, 8].

Kaip ir kitoms medžiagoms, ECP galioja Omo dėsnis. Šis dėsnis išreiškia tiesinę priklausomybę tarp elektrinio lauko stiprio ( $E$ ) ir medžiaga tekančios elektros srovės stiprio ( $I$ ):

$$I = \gamma E \quad (1)$$

$\gamma$  – savitasis elektrinis laidumas. Pagal savitojo elektrinio laidumo vertę polimerai yra skirstomi į dielektrikus, pusiau laidžius ir laidžius polimerus. Laidūs polimerai dar skirstomi į elektronams ir jonams laidžius polimerus [7, 8].

1.2 pav. pavaizduoti laidžių polimerų pavyzdžiai ir jų laidumų palyginimas su kitomis medžiagomis.



1.2 pav. Laidžių polimerų pavyzdžiai ir jų laidumų palyginimas su kitomis medžiagomis [4, 7, 11].

## 1.2 Laidžių polimerinių dangų gavimo būdai

Elektrai laidūs polimerai gali būti sintetinami chemiškai [12, 13] ir elektrochemiškai [14, 15, 16]. Elektrocheminis padengimas tampa vis populiariesnis negu cheminė ECP sintezė [1, 17].

Polimerizacijos procesų metu vykstančios cheminės reakcijos nedaug skiriasi, tik cheminio sintetinimo metu polimerinės grandinės augimą skatina cheminiai reagentai (dažniausiai oksidatoriai), o elektrocheminio sintetinimo metu – elektros srovė, kuri teka elektrodais [7]. Beveik visi elektrai laidūs polimerai gaunami joninės arba radikalinės polimerizacijos metu. Ir joninė, ir laisvų radikalų polimerizacija gali būti inicijuota elektroną „atėmus“ iš monomero molekulės ir taip suformuojant katijono radikalą. Elektrocheminė polimerizacija irgi gali vykti prieš kiekvieno monomero prisijungimą nuosekliai perduoti elektronus [18].

Svarbiausi parametrai, kurie įtakoja elektrai laidžių polimerinių sluoksnių formavimąsi yra:

- polimerizacijoje dalyvaujančių monomerų koncentracija;
- polimerizacijos procedūra (cheminė, elektrocheminė) ir sąlygos (potencialas, srovės stipris, laikas) ir t.t.;
- temperatūra;
- tirpiklis (foninis tirpalas);
- polimerizaciją inicijuojančių medžiagų, ypač deguonies koncentracijos redokso potencialas (elektrodo potencialas elektrocheminės polimerizacijos metu, ar polimerizaciją inicijuojančių priedų redoks potencialas cheminės polimerizacijos metu ) [4, 18].

Daugelis ECP yra jautrūs terpės pH, nes jie turi tokius atomus kaip azotas, kurie yra linkę protonizuotis [19].

### 1.3 ECP taikymas (bio)jutikliuose

Elektrai laidūs polimerai plačiai taikomi ne tik buityje, bet ir daugelyje mokslo ir aukštųjų technologijų srityse. Kadangi ECP gali būti lengvai integruojami į elektroninius prietaisus, jie dažnai naudojami (bio)jutiklių gamyboje.

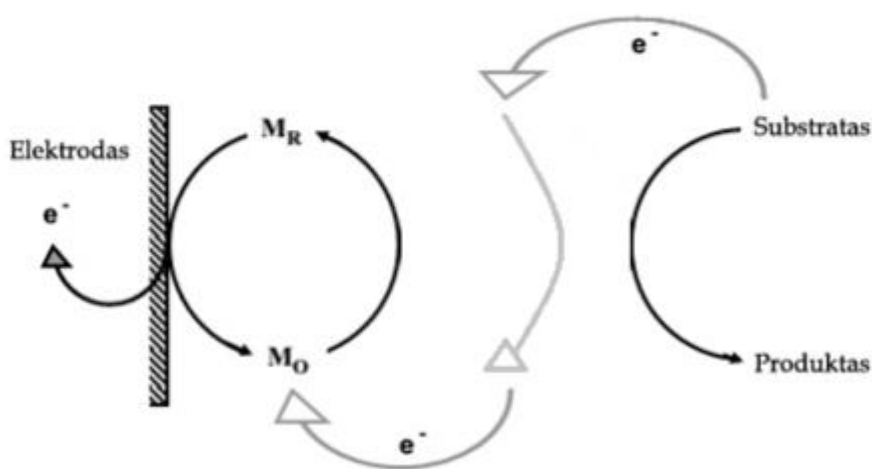
(Bio)jutiklis – tai analitinis prietaisas, kuris yra sudarytas iš jautriojo biologinės kilmės elemento ir signalo keitiklio. Jutiklis yra toks pats analitinis prietaisas, tik jis išsiskiria tuo, kad jame nėra biologinės kilmės elemento. Pastarojo paskirtis yra atpažinti tiriamos medžiagos koncentraciją ar aktyvumą, o signalo keitiklio – jautriojo elemento sugeneruotą signalą paversti į praktiškesnę formą [7].

Elektrocheminiai (bio)jutikliai yra vieni iš plačiausiai tyrinėjamų objektų, kuriuose yra pritaikomi ECP. Juose konjuguotieji polimerai naudojami kaip elektronų pernešėjai, dar vadinami mediatoriais. Mediatoriai užtikrina greitą elektronų pernašą nuo tiriamos medžiagos aktyvaus centro iki elektrodo paviršiaus. Jutiklyje tiriamos medžiagos oksidacijos metu mediatorius yra

redukuojamas ir elektronai yra tiesiogiai perduodami elektrodui [7, 20]. Bendra jutiklio reakcijų schema esant elektronų pernašos tarpininkui pateikta 1.3 pav.

Idealaus mediatoriaus savybės:

- mažai tirpus tiriamoje aplinkoje;
- mažas redokso potencialas ir jo nepriklausymas nuo terpės pH;
- greita ir grįžtama elektrocheminė reakcija;
- netoksiškas;
- neturi dalyvauti pašaliniuose procesuose [7, 20].



1.3 pav. Bendra jutiklio reakcijų schema esant elektronų pernašos tarpininkui (mediatoriui) [20].

## 1.4 Polimerai pH matavimams

1 lentelė. pH matavimams naudojami polimerai.

| Polimerai    | pH intervalas | Naudojamas potencialas | Elektrocheminiai metodai | Naudojami buferiai                               | Elektrodo sudėtis                    | Literatūra    |
|--------------|---------------|------------------------|--------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------|
| Lizinas      | Nuo 1 iki 14  | Nuo -1,2V iki 2,2V     | CV                       | 0,1 M PBS, 0,1 M KCl, 0,1 M KCL + 0,1 M HCl/NaOH | GCE                                  | <sup>21</sup> |
| Tiaminas     | Nuo 3 iki 10  | Nuo -1,6V iki 1V       | CV                       | 50 mM KCl, 50 mM KCl+tris pH 10<br>BRBS pH3      | 3:7 (w/) parafino ir grafito mišinys | <sup>22</sup> |
| Piridoksinas | Nuo 3 iki 9   | Nuo 0V iki 1,5V        | CV                       | BRBS                                             | BDD                                  | <sup>23</sup> |
|              |               |                        |                          |                                                  |                                      |               |

## 1.5 Tyrime naudotų medžiagų aprašymas

Buvo naudojamos dvi medžiagos – folio rūgštis (FA) ir chitozanas.

Folio rūgštis arba vitaminas B<sub>9</sub> yra būtinas organizmo augimui ir vystymuisi, naujų ląstelių susidarymui ir regeneracijai, DNR gamybai. Folio rūgštis svarbi baltymų apykaitai, nukleino rūgščių sintezei, normaliai smegenų funkcijai, kepenų veiklai, protinei ir emocinei sveikatai, sveikiems plaukams. Folio rūgštis kartu su vitaminu B<sub>12</sub> reikalinga raudonųjų kraujo ląstelių susidarymui kaulų čiulpuose ir geležies panaudojimui organizme, taip pat apsaugojimui nuo žarnyno parazitų ir apsinuodijimo maistu. Folio rūgštis slopina cholesterolio kaupimąsi širdies raumenyje, gali palengvinti depresijos simptomus [24].

Chitozanas – linijinis polisacharidas, sudarytas iš atsitiktiniu būdu per β-(1-4) sujungtų D-gliukozamino (deacetilinto vieneto) ir N-acetil-D-gliukozamino (acetilinto vieneto). Jis gaunamas apdorojant krevečių ar kitų vėžiagyvių kiaušius natrio hidroksidu [25].

Chitozanas naudojamas pramonėje ir biomedicinoje. Jis gali būti naudojamas žemės ūkyje kaip priešgrybelinis augalų biopesticidas. Vyndarystėje gali būti naudojamas kaip medžiaga, padedanti išvengti sugedimo. Pramonėje naudojamas kaip save ištaisančių poliuretano dažų priedas. Medicinoje naudojamas kraujavimą stabdančiuose tvarščiuose ir kaip antibakterinė priemonė; jis taip pat gali būti naudojamas kaip priemonė pernešti vaistus per odą. Chitozanas maiste gali būti naudojamas ir kaip tirpi maisto skaidula [25].

B grupės vitaminai gali būti panaudoti kaip (bio)jautiklių komponentai kitoms analizėms nustatyti. Literatūroje galima rasti atvejų, kai folio rūgštis yra kovalentiškai prijungta prie elektrodo. Pagal cheminę struktūrą folio rūgštis priklauso heterociklinių junginių grupei, kurie yra elektrochemiškai aktyvūs bei tirpūs vandenyje. Folio rūgštį galima elektrochemiškai polimerizuoti ir taip gauti elektrai laidaus polimero sluoksnį [26].

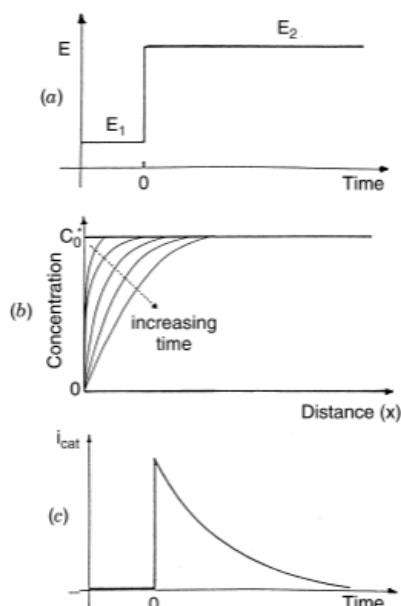
## 1.6 Ciklinė voltamperometrija ir chronoamperometrija

Ciklinė voltamperometrija (CV) – tai yra plačiai taikomas elektrocheminis analizės metodas. Atliekant analizę tiriamasis darbinis elektrodas yra polirizuojamas, tai reiškia, kad užduotas potencialas yra skleidžiamas viena kryptimi, o paskui kita kryptimi, taip nuolat fiksuojant srovės reikšmes. Toks potencialo skleidimas yra trikampio formos ir atitinka 1 ciklą. CV eksperimentai gali būti atliekami fiksuojant tiek pilną, tiek dalinį ciklą arba keletą ciklų. Iš CV duomenų galima spręsti

apie vykstančius oksidacijos, redukcijos procesus, šių procesų grįžtamumą, medžiagos kiekį ant elektrodo paviršiaus ir t.t. [27].

Poliarizacijos impulsai, perduodami darbiniam elektrodui, tiesiškai keičiasi iš pradžių katodine, o paskui anodine kryptimi ir atvirkščiai. Medžiaga, kuri redukuojasi per katodinę poliarizaciją, nespėja pasišalinti nuo elektrodo paviršiaus iš difuzijos sluoksnio dėl spartaus potencialo kitimo, todėl medžiaga vėl oksiduojasi kitoje ciklo pusėje, skleidžiant potencialą nuo galutinio iki pradinio ciklo [27]. Taip yra gaunamos dviejų skirtingų poliškumų srovės smailės, kurių išsidėstymas priklauso nuo tiriamoje sistemoje vykstančių procesų.

Chronoamperometrija apima darbinio elektrodo potencialo intervalą, kuriame nėra faradėjinių srovių iki potencialo reikšmės, ir kuriame elektriškai aktyvių dalelių koncentracija prie paviršiaus lygi nuliui (1.4 pav., a kreivė) [28]. Chronoamperometrijos metodas naudojamas kartu su darbinio elektrodu ir neišmaišytu tirpalu. Vykstant chronoamperometrijos procesui yra matuojama srovės priklausomybė nuo laiko. Tokiu atveju masės pernaša vyksta tik difuzijos būdu. Srovės priklausomybė nuo laiko rodo koncentracijos gradiento pasikeitimą prie elektrodo paviršiaus [29]. Visa tai lemia laipsnišką difuzinio sluoksnio padidėjimą, kuris yra susijęs su reagento koncentracijos mažėjimu bėgant laikui (1.4 pav., b kreivė) [28]. Atitinkamai bėgant laikui mažėja ir srovė (1.4 pav., c kreivė).



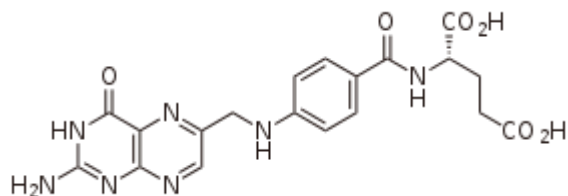
**1.4 pav.** Chronoamperometrijos eksperimentas. (a) – potencialo priklausomybė nuo laiko, (b) – koncentracijos priklausomybė nuo koordinatės, (c) – srovės priklausomybė nuo laiko [28].

## 2. Eksperimentinė dalis

### 2.1 Tyrime naudotos medžiagos

Eksperimento metu buvo naudojamos dvi medžiagos – folio rūgštis („Alfa Aesar“, Vokietija) ir chitozanas (pagamintas iš krevečių kiautų, „Aldrich“, Islandija).

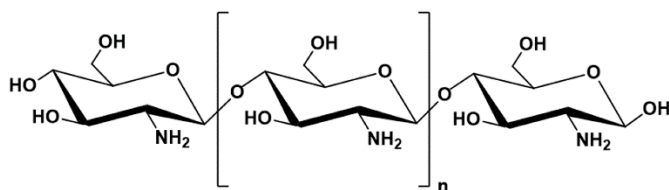
Cheminė folio rūgšties struktūra pavaizduota 2.1 pav.



2.1 pav. Cheminė folio rūgšties struktūra [24].

Šiame tyrime chitozanas buvo naudojamas kaip plėvelė, kuria padengus plėvelinio gyvsidabrio elektrodą, folio rūgštis galėjo lengviau polimerizuotis elektrodo paviršiuje.

Cheminė chitozano struktūra pavaizduota 2.2 pav.



2.2 pav. Cheminė chitozano struktūra [25].

### 2.2 Tyrimo įranga

Tyrimas atliekamas naudojant CompactStat potenciostatą (2.3 pav.) ir naudojantis IviumSoft (Ivium Technologies) programine įranga. Tyrimo metu buvo naudojami elektrocheminiai ciklinės voltamperometrijos ir chronoamperometrijos tyrimo metodai.



2.3 pav. Tyrime naudotas CompactStat potenciostatas.

## 2.3 Elektrodai ir jų paruošimas

Tyrimė naudojami elektrodai: darbinis elektrodas – plėvelinis gyvsidabrio elektrodas (PGE), pagalbinis elektrodas – platinos (Pt) viela, palyginamasis elektrodas – sidabro/sidabro chlorido (Ag/AgCl) elektrodas.

PGE (ALS Co. Ltd), kurio diametras 3mm yra paruošiamas darbui nuvalant jį tiek mechaniškai ir elektrochemiškai. Mechaninis poliravimas atliekamas ant specialaus mikropluošto apie 3 - 5 minutes. Po kiekvieno mechaninio poliravimo PGE elektrodas plaunamas vandeniu. Tada elektrodas valomas elektrochemiškai – registruojami CV ciklai  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  KCl tirpale, skleidžiant potencialą  $0,05 \text{ V/s}$  greičiu nuo  $-1,00 \text{ V}$  iki  $+1,00 \text{ V}$ . Kiekvieno valymo metu atliekama 12 ciklų. Paskui taip paruoštas PGE elektrodas nuplaunamas vandeniu ir nudžiovinamas  $\text{N}_2$  srove.

Polimerizacijos eksperimentai atliekami trijų elektrodų celėje kambario temperatūroje (2.5 pav., 2.6 pav.). Darbiniu elektrodu naudojamas švarus PGE elektrodas, pagalbinis – Pt viela, o palyginamuoju – Ag/AgCl elektrodas, užpildytas sočiuoju KCl tirpalu. Visi potencialai toliau pateikiami pagal šį palyginamąjį elektrodą.



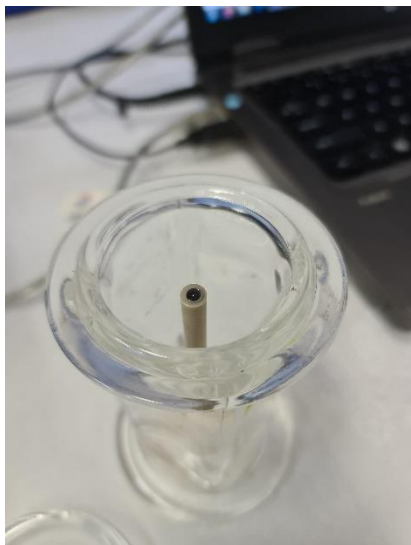
2.5 pav. Kairėje – PGE elektrodo nuotrauka, per vidurį – pagalbinio Pt elektrodo nuotrauka, o dešinėje – palyginamojo Ag/AgCl elektrodo nuotrauka.



2.6 pav. Trijų elektrodų celės nuotrauka.

## 2.4 Chitozano plėvelės padengimas ir elektrocheminė polimerizacija

Mechaniškai ir elektrochemiškai nuvalius PGE elektrodą, jis padengiamas chitozano plėvele (2.7 pav.). Tyrimo metu naudojamas 1% chitozanas ištirpintas 1% acto rūgštyje. Naudojamas kiekis = 10  $\mu$ L. Tokio kiekio pakanka, kad visas elektrodo paviršius būtų padengtas chitozano plėvele. Elektrodas paliekamas džiuoti ore, tai įprastai trunka apie 1h.



**2.7 pav.** PGE elektrodas, padengtas chitozano plėvele.

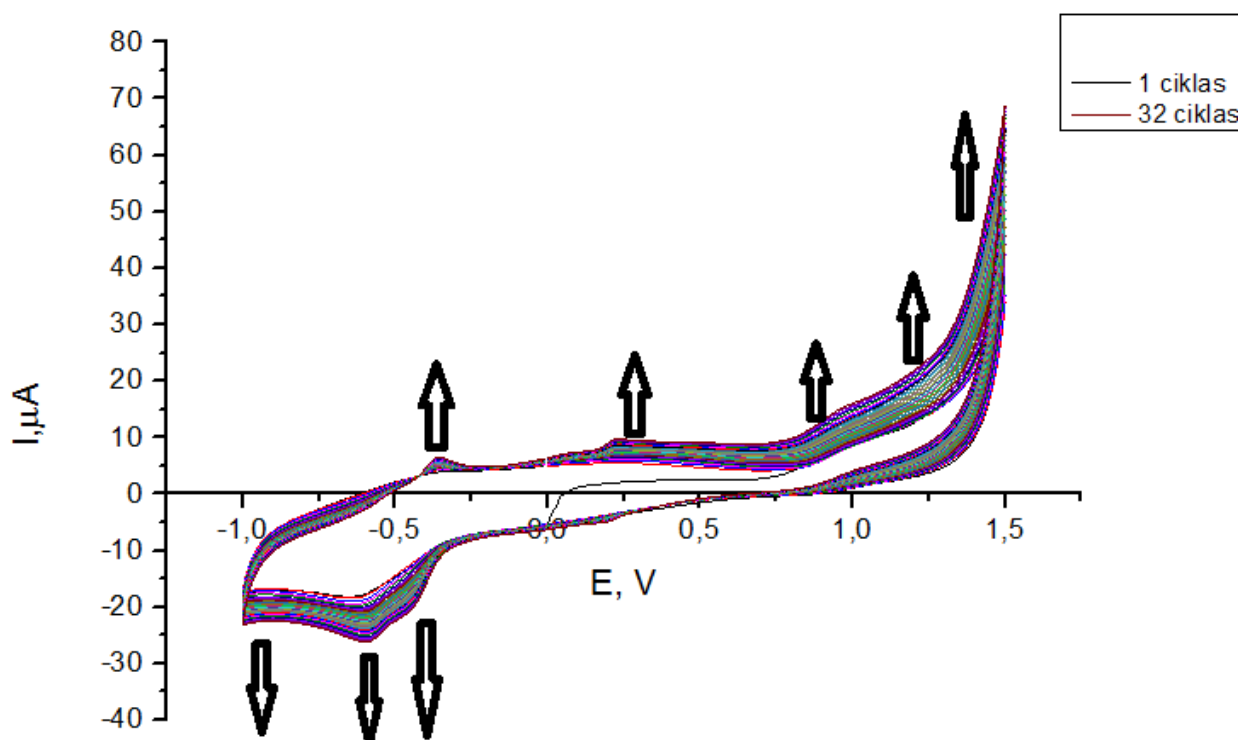
Po maždaug 1h arba, kai elektrodas jau nudžiūvęs, paruošiamas tirpalas polimerizacijai vykdyti. Tam naudojama FA ir PB pH=6 buferis. Į 10 ml pH=6 buferį įmaišoma pasverta 0,0044g folio rūgštis. Toliau atliekama polimerizacija.

FA polimerizacija ant PGE atliekama 10 ml tirpale atliekant 32 CV ciklus potencialų intervale nuo -1,00 V iki +1,50 V, kai potencialo skleidimo greitis yra 0,05 V/s. CV potencialų skleidimo intervalas pasirinktas atsižvelgus į ankstesnių matavimų rezultatus bei remiantis literatūroje esančia informacija.

Po polimerizacijos darbinis PGE elektrodas patalpinamas į stiklinį laikymo indą ir paliekamas džiuoti tamsoje kambario temperatūroje bent 24 h.

### 3. Rezultatai

#### 3.1 Elektrocheminė folio rūgšties polimerizacija

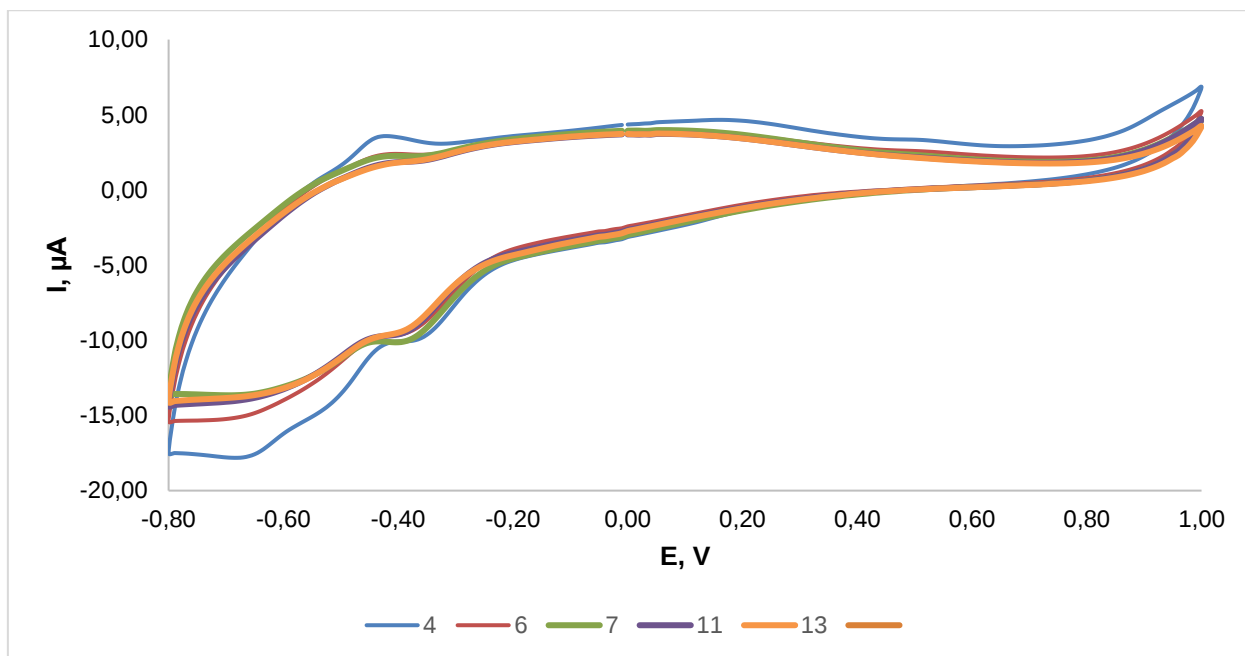


**3.1 pav.** Elektrocheminė FA ant chitozano plėvelės polimerizacija, tirpale – 1mM folio rūgšties, o foninis tirpalas – PB, pH=6 tirpalas.

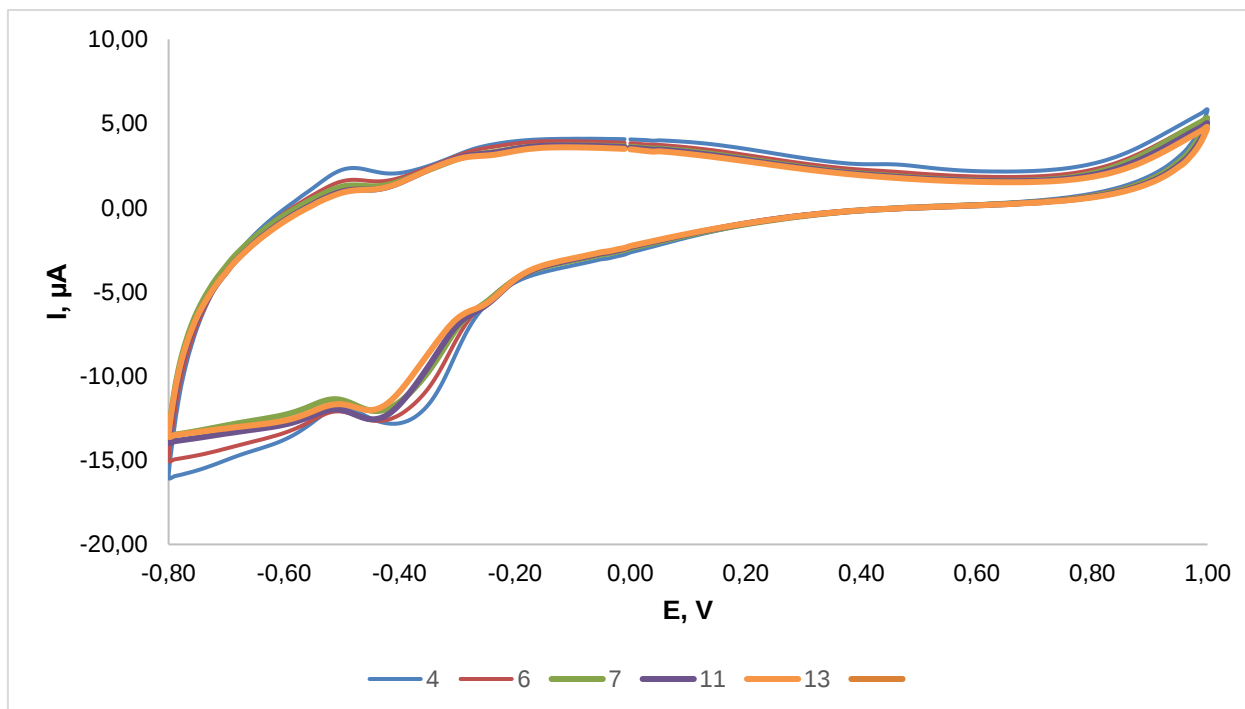
3.1 pav. pavaizduotame grafike stebimos rodyklėmis pažymėtos oksidacijos ir redukcijos smailės - charakterizuoja elektrocheminės polimerizacijos požymius. Polimero nusodinimui ant PGE užteko 32 ciklų, nes toliau registruojant potencialo skenavimo ciklus srovės stiprio atsakas praktiškai liko toks pats. Grafike stebimos 5 oksidacijos ir 3 redukcijos smailės. Teigiamoje potencialų srityje galima išskirti 4 oksidacijos smailes. Pirmosios dvi - ties 0,28 V ir 0,85 V iki dvylikto potencialų skenavimo ciklo mažėja, o toliau didėjant potencialo skenavimo ciklų skaičiui, srovės atsakas vis didėja. Likusios dvi smailės (ties 1,15 V ir 1,35 V) viso proceso metu pastoviai didėja, šioje dalyje formuojasi katijon-radikalai, kurie inicijuoja polimerizaciją [30]. Dar viena oksidacijos smailė (ties -0,30 V) stebima neigiamoje potencialų srityje. Ji nežymiai didėja viso polimerizacijos proceso metu. Tuo tarpu redukcijos smailės išsidėsčiusios neigiamoje potencialo srityje (ties -0,89 V, -0,41 V ir -0,39 V) iki dvyliktojo potencialų skenavimo ciklo mažėja, bet nuo tryliktojo ciklo – didėja. Tai rodo, kad monomero ir polimero redukcija vyksta esant tiems patiems potencialams.

### 3.2 Elektrocheminiai polimero tyrimai

Paskui buvo atliekami CV matavimai dviejų skirtingų pH PB tirpaluose. Šiuose matavimuose buvo naudojami pH=7 ir pH=8 PB buferiniai tirpalai. Matavimai buvo atliekami skirtingomis dienomis ir buvo stebima, kaip kinta polimero elektrocheminė elgsena. Šie duomenys pavaizduoti 3.2 pav. ir 3.3 pav.



**3.2 pav.** Folio rūgšties polimero ant chitozano plėvelės ciklinės voltamperogramos užrašytos skirtingomis dienomis – PB pH=7 tirpale. Skaičiai rodo dienas, praėjusias po polimerizacijos.



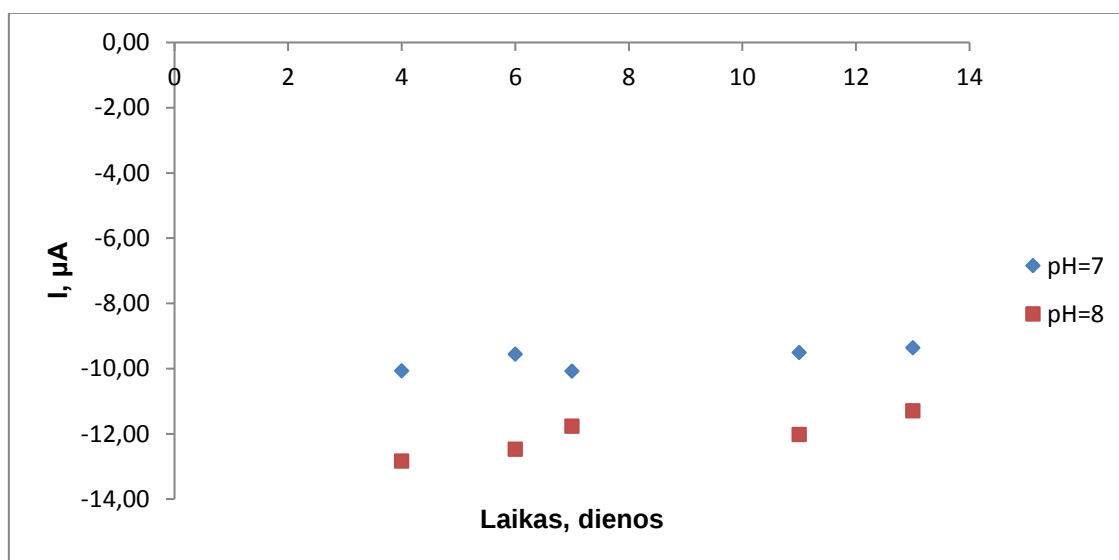
**3.3 pav.** Folio rūgšties polimero ant chitozano plėvelės ciklinės voltamperogramos užrašytos skirtingomis dienomis – PB pH=8 tirpale. Skaičiai rodo dienas, praėjusias po polimerizacijos.

Stabilumo tyrimai buvo atliekami 10 ml PB tirpale potencialų intervale nuo -0,80 V iki +1,00 V, kai potencialo skleidimo greitis 0,05 V/s. Stabilumo tyrimuose buvo atliekama 20 ciklų.

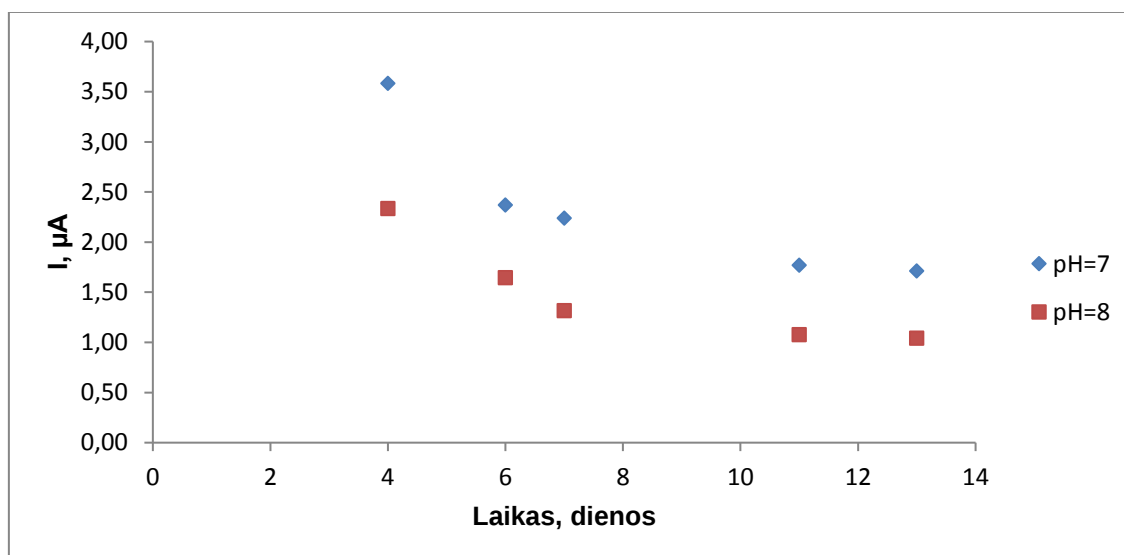
3.2 pav. ties -0,30 V buvusi oksidacijos smailė praktiškai dingo jau po pirmų CV ciklų. Redukcijos smailės taip pat stabiliai mažėjo ir pasiekus 11 ir 13 dienas praktiškai nesikeitė.

Panašūs rezultatai stebimi ir 3.3 pav. Tik su pH=8 eksperimentais tiek oksidacijos, tiek redukcijos smailės nors ir mažėjo, bet visas procesas vyko lėčiau nei su PB pH=7 tirpale.

3.4 pav. ir 3.5 pav. pateikiamas palyginimas, kaip kito redukcijos ir oksidacijos smailės ties kiekvienu matavimu skirtingomis dienomis.



**3.4 pav.** FA polimero redukcijos smailės kitimas, kai PB pH=7, -0,37 V; kai pH=8, -0,41 V.

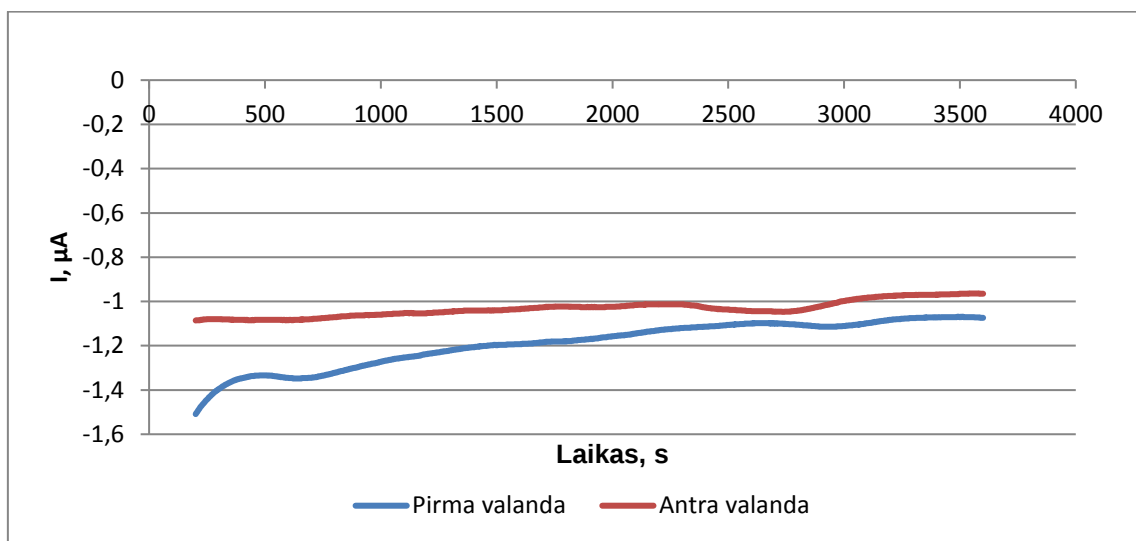


**3.5 pav.** FA polimero oksidacijos smailės kitimas, kai PB pH=7, -0,42 V; kai pH=8, -0,48 V.

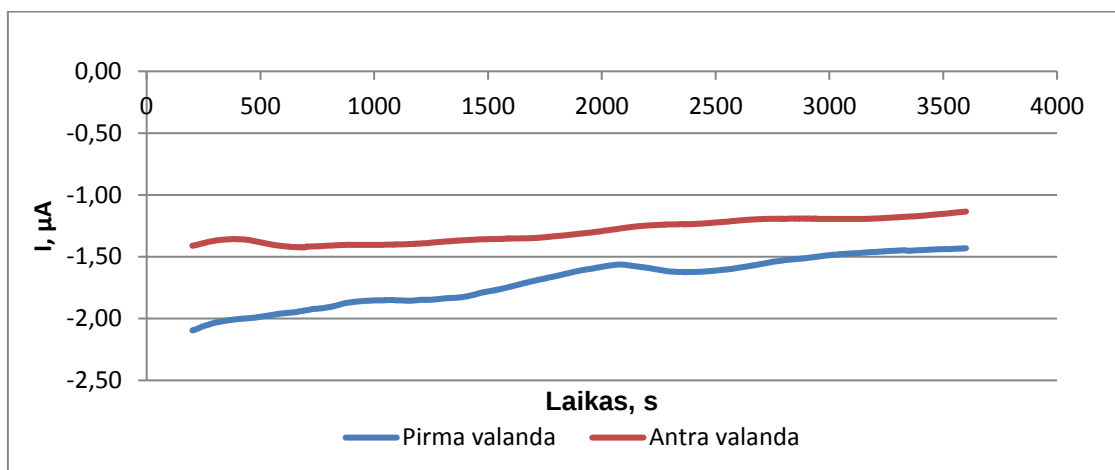
### 3.3 Chronoamperometrija

Atlikus CV eksperimentus, buvo atliekami chronoamperometrijos matavimai. Matavimai atliekami pH=7 ir pH=8 PB tirpaluose. Matavimai atliekami skirtingomis dienomis – praėjus 4, 7, 14 ir 19 dienų po atliktos elektrocheminės FA polimerizacijos. Programoje pasirinkti tokie parametrai: potencialas -0,5 V, laikas – 3600 s, matavimo žingsnis – 3 s ir srovės diapazonas – 1mA.

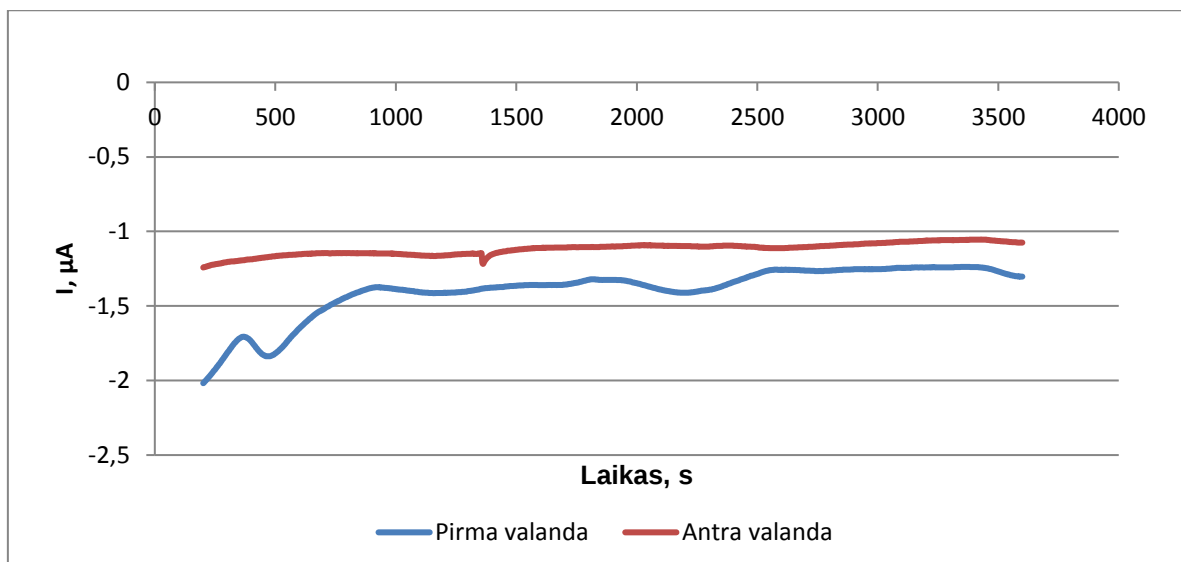
Dėl programinės įrangos apribojimų, atliekami du matavimai, vienas paskui kitą po 1 valandą. Pirmo matavimo metu dar nėra nusistovėjusi pusiausvyra, kai tuo tarpu antrojo matavimo metu jau galima įžvelgti nusistovėjimą. 3.6 pav. – 3.9 pav. pavaizduoti matavimų rezultatai tiek pirmos, tiek antros valandos (pirmas ir antras chronoamperometrijos matavimai).



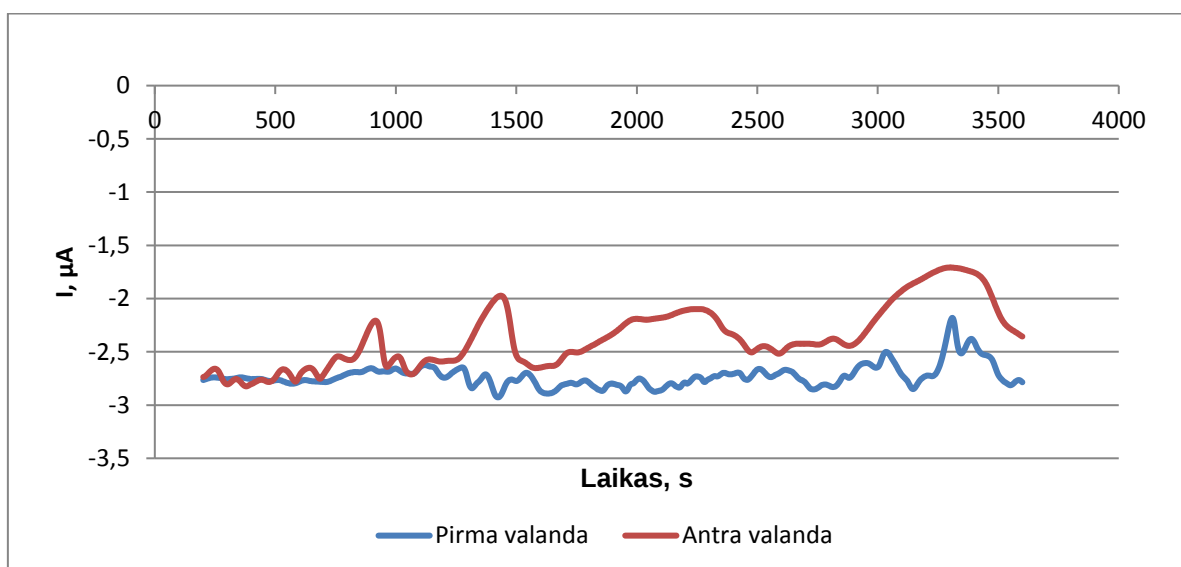
**3.6 pav.** FA polimero ant chitozano plėvelės chronoamperogramos PB pH=7 tirpale (praėjus 4 dienoms po polimerizacijos).



**3.7 pav.** FA polimero ant chitozano plėvelės chronoamperogramos PB pH=8 tirpale (praėjus 7 dienoms po polimerizacijos).



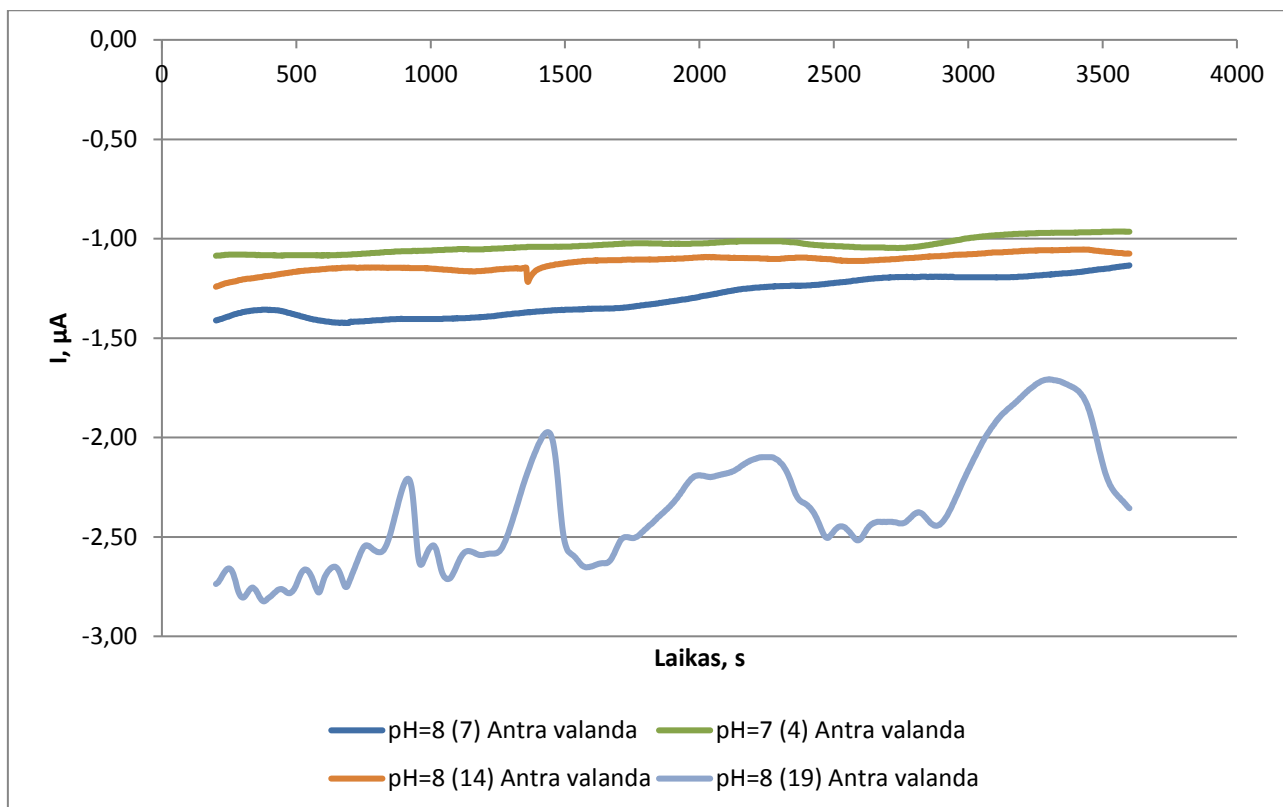
**3.8 pav.** FA polimero ant chitozano plėvelės chronoamperogramos PB pH=8 tirpale (praėjus 14 dienų po polimerizacijos).



**3.9 pav.** FA polimero ant chitozano plėvelės chronoamperogramos PB pH=8 tirpale (praėjus 19 dienų po polimerizacijos).

Lyginant skirtingų dienų chronoamperometrijos duomenis matyti, kad 3.6 pav. – 3.8 pav. pavaizduotose kreivėse, antrąją valandą atlikti duomenys jau nusistovėję, kai tuo tarpu pirmos valandos dar būna chaotiški maždaug iki 2000 – 2500 s. 3.9 pav. grafikas vaizduoja chronoamperometrijos duomenis, kurie buvo atlikti praėjus 19 dienų po polimerizacijos. Šie duomenys jau kinta labai chaotiškai. Ir reikėtų paminėti, kad šiuo atveju pirmąją valandą atlikta chronoamperometrija yra pastovesnė už atliktą antrąją valandą. O ankstesniuose grafikuose buvo matytas priešingas rezultatas.

3.10 pav. pavaizduoti tik antros valandos (antro matavimo) rezultatai. Šiame grafike labai aiškiai matyti, kad 19 dienos matavimai jau visiškai netikslūs, nes stebimi dideli srovės pasikeitimai kas 1000 s ir dar greičiau.



**3.10 pav.** FA polimero ant chitozano plėvelės chronoamperogramos PB pH=7 ir pH=8 tirpaluose antrų valandų rezultatai.

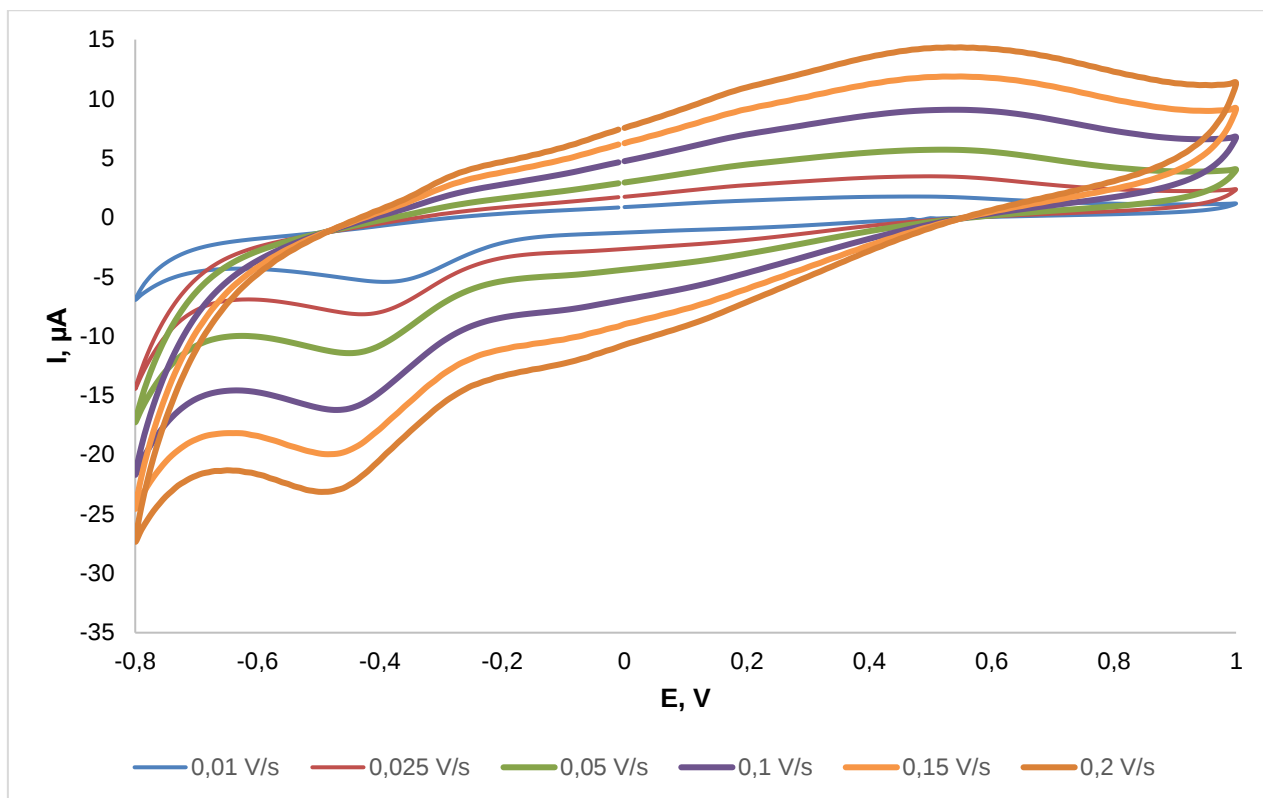
### 3.4 Folio rūgšties polimero charakterizavimas skirtinguose pH tirpaluose

Šiame eksperimente atliekami ciklinės voltamperometrijos matavimai kintant tiek skenavimo greičiui, tiek tirpalo pH. Potencialų intervalas buvo nuo -0,80 V iki +1,00 V, potencialų skleidimo greitis keičiamas ties kiekvienu matavimu. Šiuose CV tyrimuose buvo registruojami 3 ciklai.

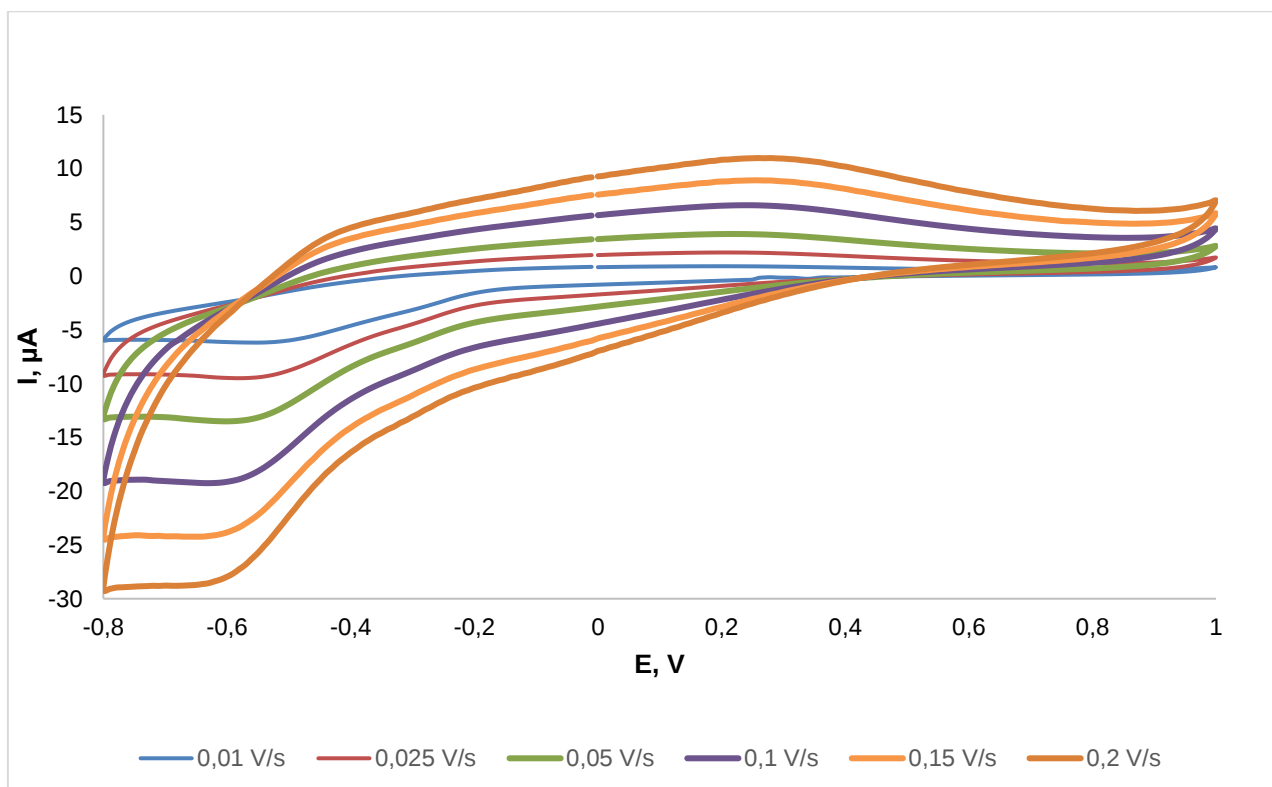
Matavimai atliekami naudojant skirtingų pH PB tirpalus (pH=5, 6, 7, 8, 9). Taip pat buvo naudojamas 0,01 M koncentracijos HCl tirpalas, kurio pH~2 ir 0,1 M koncentracijos KCl tirpalas, kurio pH~8.

CV buvo matuojamos esant kiekvienam pH, keičiant potencialo skenavimo greičius, kurie buvo 0,01; 0,025; 0,05; 0,1; 0,15 ir 0,2 V/s.

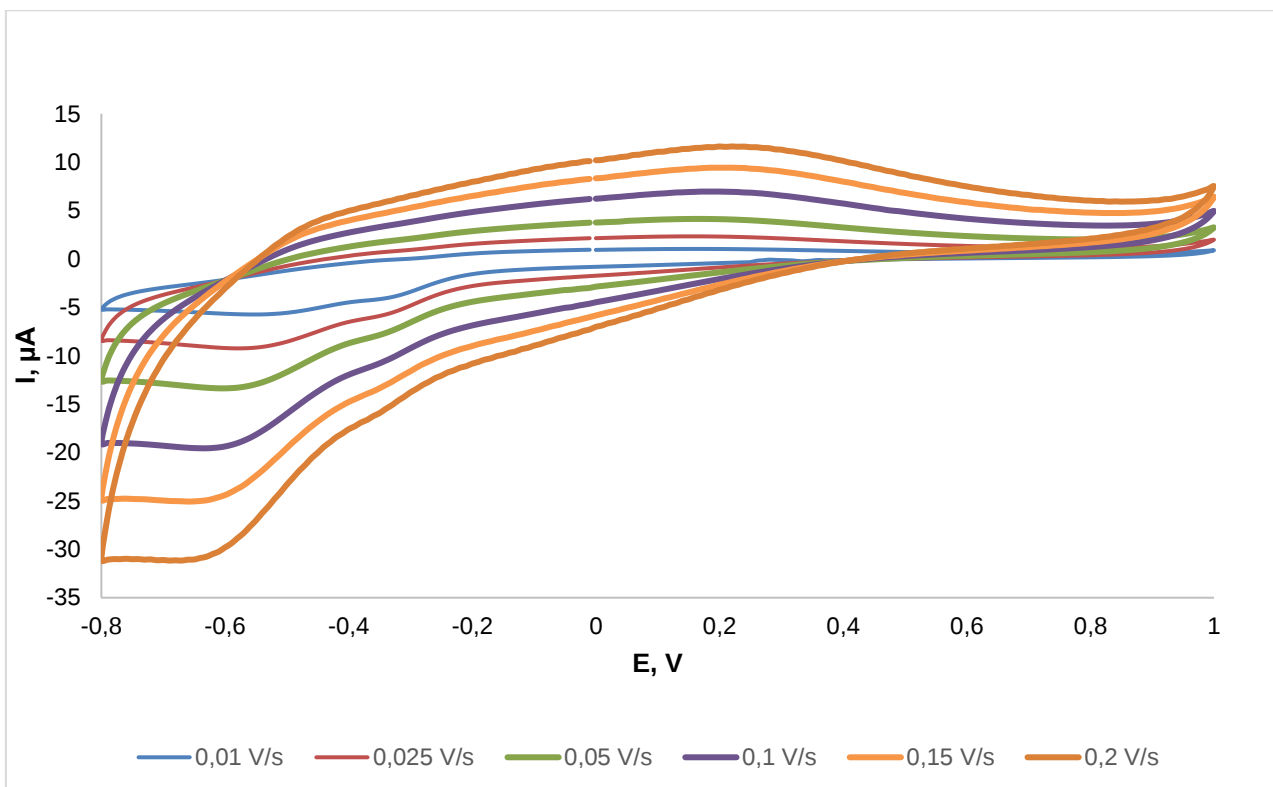
Grafikai pateikti 3.11 pav. – 3.17 pav. 3.18 pav. ir 3.19 pav. pavaizduoti grafikai, kuriuose potencialo skenavimo greitis yra toks pats (0,05 V/s), skiriasi tirpalų pH.



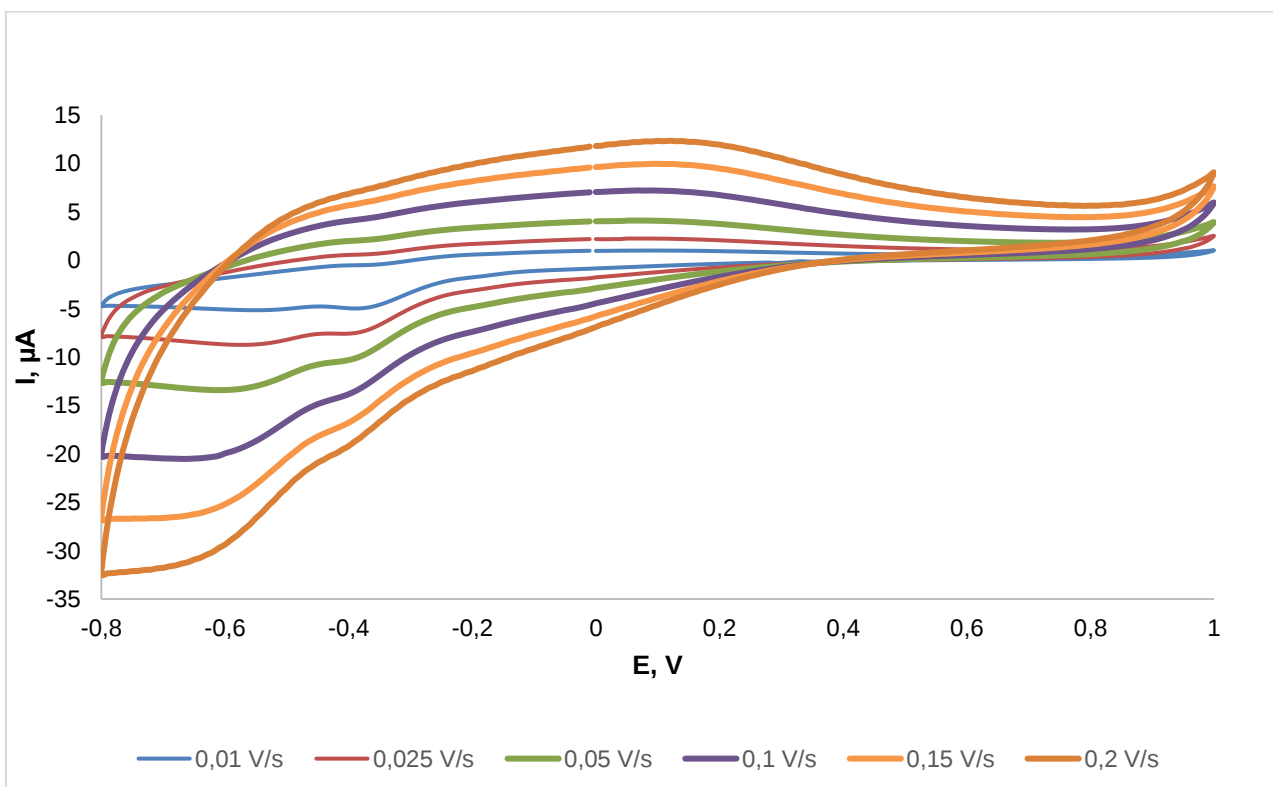
**3.11 pav.** CV skenavimo greičio įtaka FA polimerui ant chitozano plėvelės 0,01 M koncentracijos HCl tirpale, pH~2.



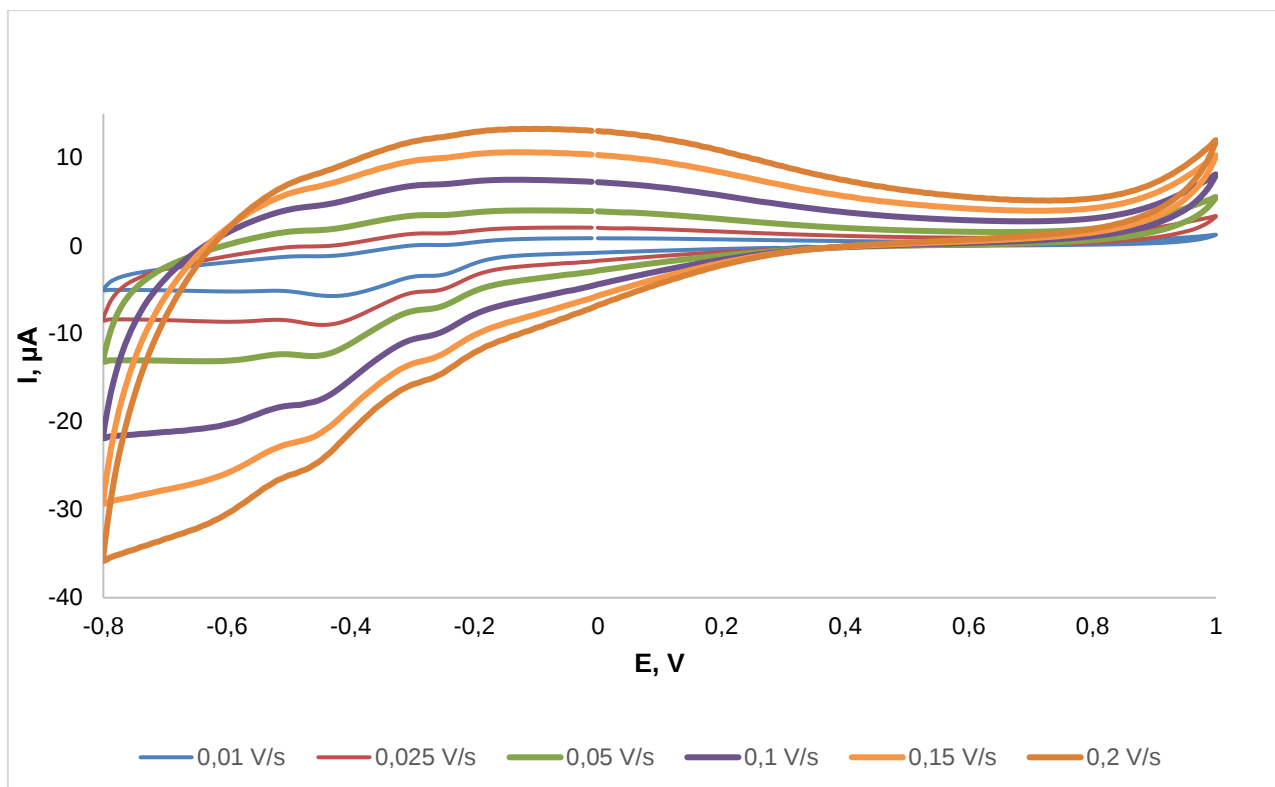
**3.12 pav.** CV skenavimo greičio įtaka FA polimerui ant chitozano plėvelės PB tirpale, kurio pH=5.



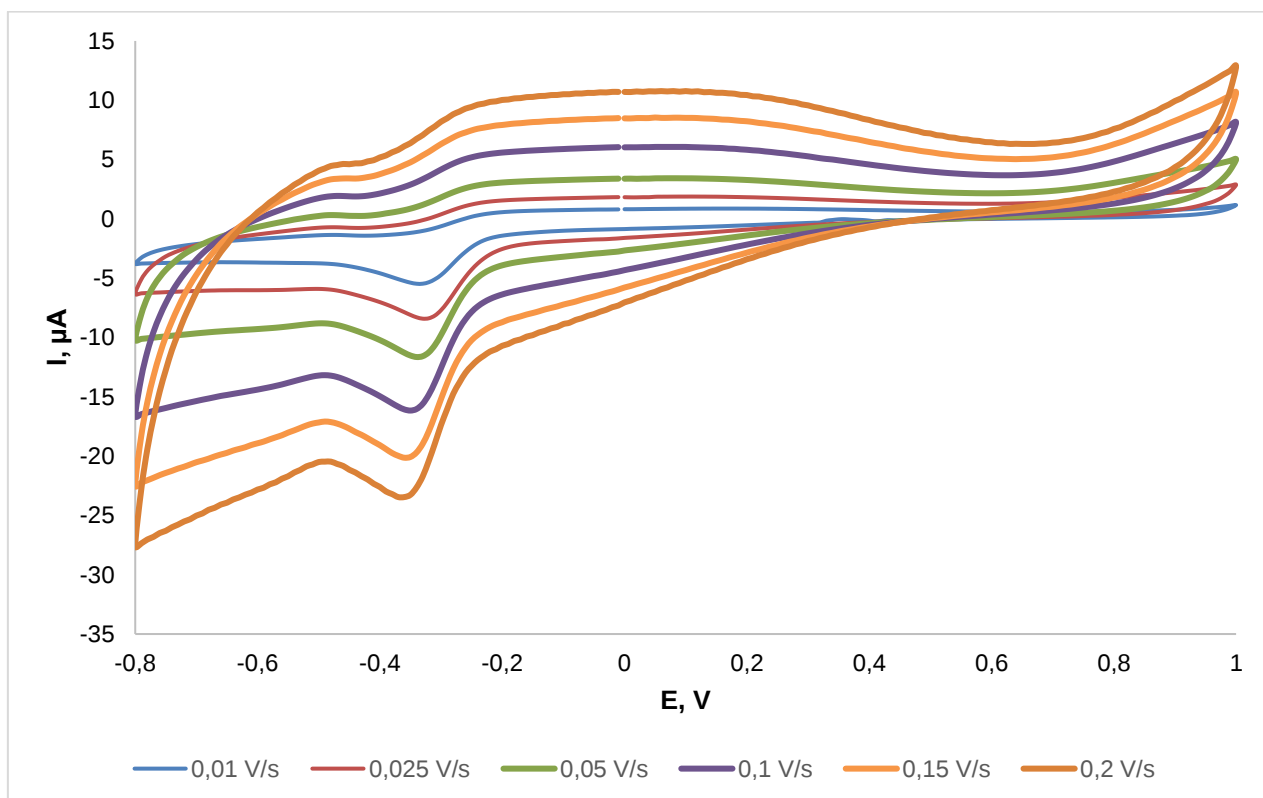
**3.13 pav.** CV skenavimo greičio įtaka FA polimerui ant chitozano plėvelės PB tirpale, kurio pH=6.



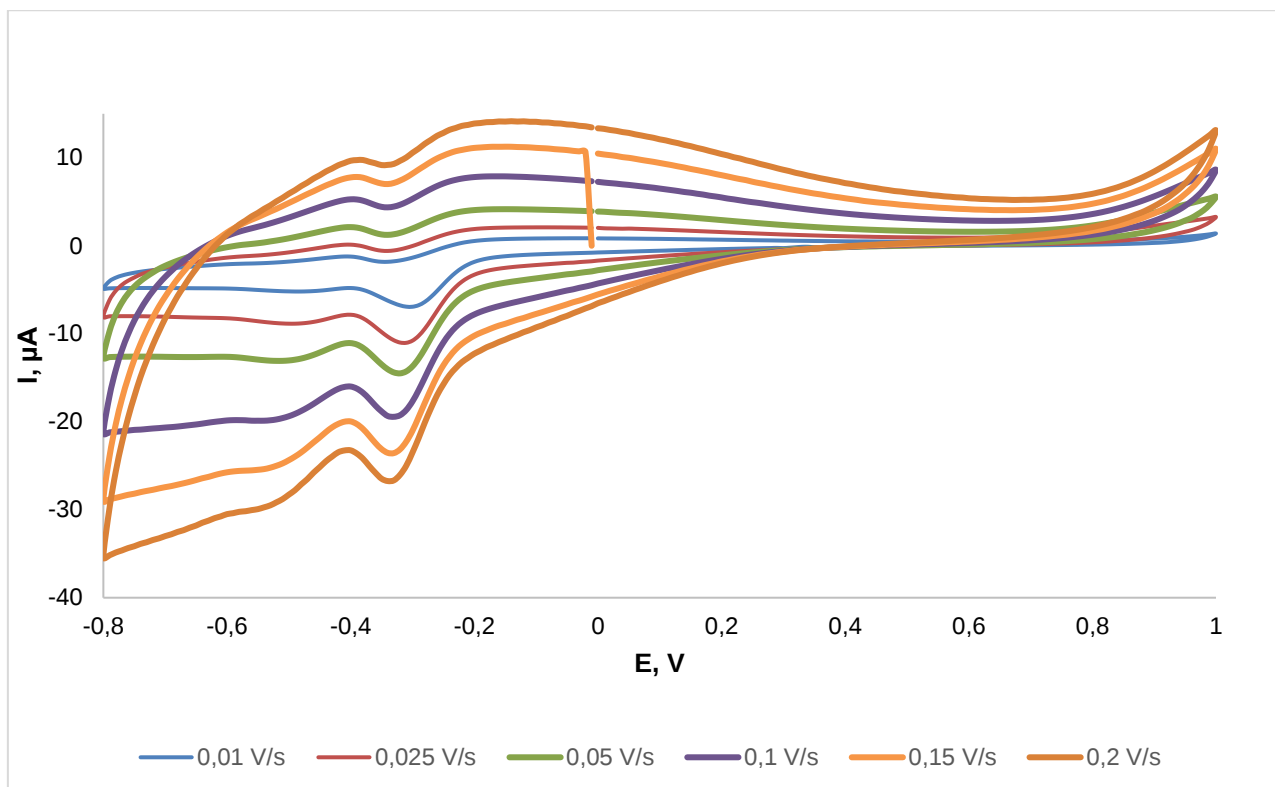
**3.14 pav.** CV skenavimo greičio įtaka FA polimerui ant chitozano plėvelės PB tirpale, kurio pH=7.



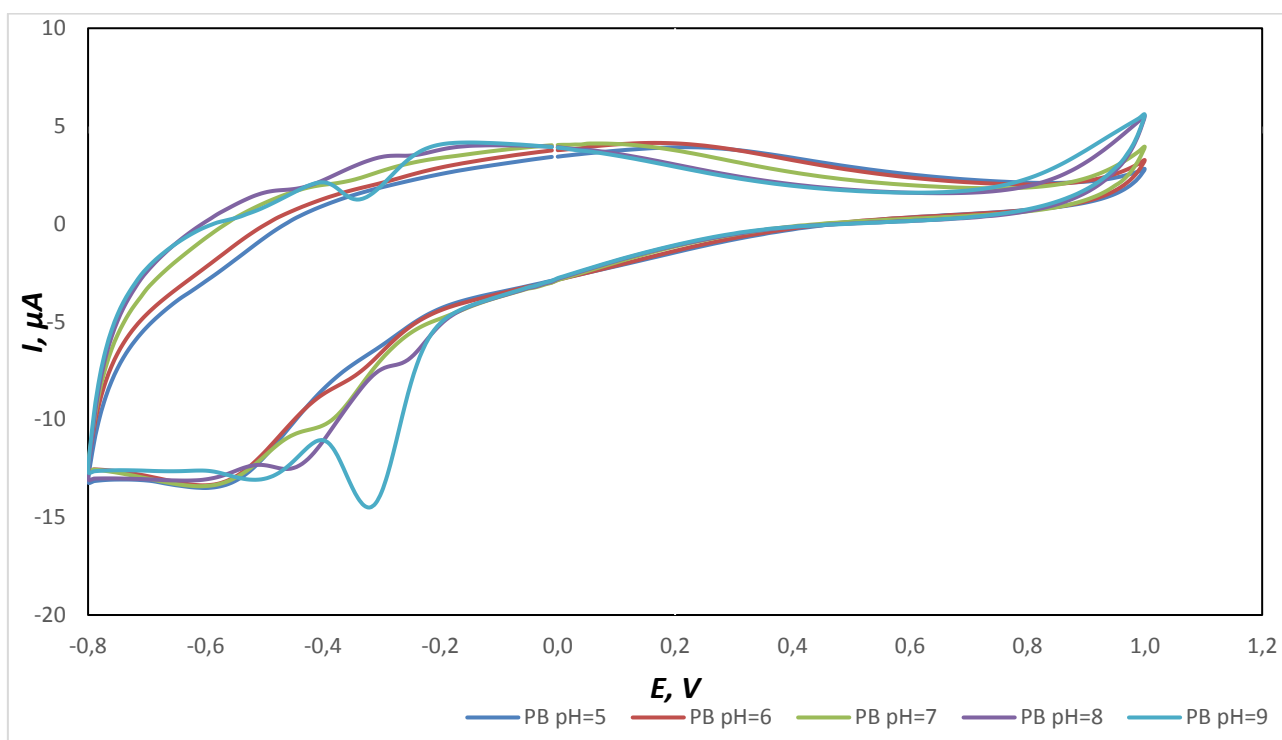
**3.15 pav.** CV skenavimo greičio įtaka FA polimerui ant chitozano plėvelės PB tirpale, kurio pH=8.



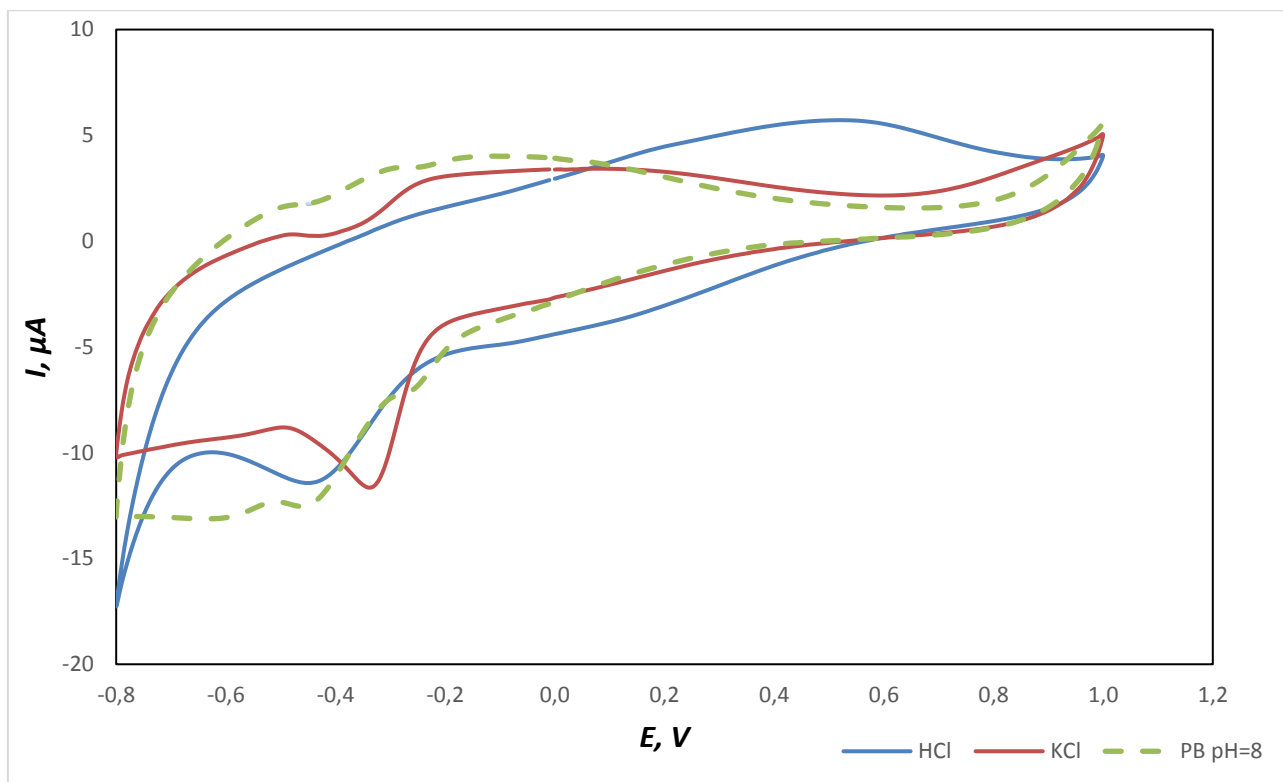
**3.16 pav.** CV skenavimo greičio įtaka FA polimerui ant chitozano plėvelės 0,1 M koncentracijos KCl tirpale, kurio pH~8.



**3.17 pav.** CV skenavimo greičio įtaka FA polimerui ant chitozano plėvelės PB tirpale, kurio pH=9.



**3.18 pav.** CV kreivės, skleidžiant potencialą 0,05 V/s greičiu, skirtingų pH PB tirpaluose.



**3.19 pav.** CV kreivės, skleidžiant potencialą 0,05 V/s greičiu 0,01 M koncentracijos HCl, 0,1 M koncentracijos KCl ir PB pH=8 tirpaluose.

3.18 pav. ir 3.19 pav. pavaizduotos CV kreivės, kurios buvo gautos skleidžiant potencialą 0,05 V/s greičiu skirtingų pH tirpaluose.

3.18 pav. pavaizduotos CV kreivės gautos skleidžiant potencialą 0,05 V/s greičiu skirtingų pH PB tirpaluose. Visos kreivės labai panašios formos, iš jų išsiskiria nebent tik pH=9. Oksidacinės bangos su pH didėjimu slenkasi į teigiamesnių potencialų pusę, kaip ir buvo tikėtasi. Tuo tarpu redukcinių smailės atsiranda tik esant pH=5 ir tolygiai didėja bei nuo pH=8 išsiskiria į dvi atskiras smailės. Tai rodo, kad esant pH=8 polimeras praranda daugiau protonų, nei esant mažesniems pH. Remiantis vien tik šiais grafikai būtų sunku pasakyti apie tikslesnę FA polimero elgseną skirtingų pH PB tirpaluose.

3.19 pav. pavaizduotos ciklinės voltamperogramos elektrolitų tirpaluose. Šiame grafike galima palyginti 0,1 M koncentracijos KCl ir PB pH=8 tirpalus, nes jų abiejų pH yra apie 8. Ir nors pH abiejų tirpalų yra vienodas, tačiau kreivės skiriasi. Palyginus HCl ir KCl tirpalų voltamperogramas matyti akivaizdus skirtumas, kas rodo, kad mūsų gautas FA polimeras ant chitozano plėvelės reaguoja ne tik į pH pokyčius, bet ir į skirtingus anijonus. Yra žinoma, kad  $\text{Cl}^-$  jonai gerina FA elektrochemines savybes [30].

## Pagrindiniai rezultatai ir išvados

1. Stabilus folio rūgšties polimeras ant PGE buvo gautas, kai elektrocheminė polimerizacija buvo atliekama vykdant 32 ciklinės voltamperometrijos ciklus potencialų intervale nuo -1,00 V iki +1,50 V, kai potencialo skleidimo greitis  $0,05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , PB pH=6 tirpale, folio rūgšties kiekis 10 ml tirpalo buvo 0,0044 g.
2. Ciklinės voltamperometrijos metodu atlikus elektrocheminius polimero tyrimus dviejuose pH fosfatinio buferio tirpaluose, kurių pH=7 ir pH=8 ir išanalizavus redukcijos ir oksidacijos smailių kitimą skirtingomis dienomis po polimerizacijos, nustatyta, kad spartesnis oksidacijos smailių mažėjimas stebimas pH=7 PB tirpale kas reiškia, kad folio rūgšties polimeras - stabilesnis pH=8 tirpale.
3. Išanalizavus darbo rezultatus chronoamperometrijos tyrimuose pastebėta, kad iki pat 14 dienos po FA elektrocheminės polimerizacijos stebimas pastovus antros valandos srovės nusistovėjimas. Tačiau 19 dieną stebimas priešingas rezultatas – antrosios valandos duomenys chaotiškesni negu pirmosios ir stebimi srovės pasikeitimai vyksta kas maždaug 1000 s. Tai rodo, kad praėjus 19 dienų po polimerizacijos polimeras jau yra pažeistas.
4. Ciklinės voltamperometrijos ir chronoamperometrijos metodais atlikus elektrocheminius polimero tyrimus galima daryti išvadą, kad folio rūgšties polimeras ant chitozano plėvelės reaguoja į pH pokyčius, todėl gali būti naudojamas tolimesniuose tyrimuose ir pritaikomas jutiklių formavime.

## Literatūros sąrašas

1. M. Gerard, A. Chaubey, B. D. Malhotra, Application of conducting polymers to biosensors, *Biosensors and Bioelectronics*, 2002, vol. 17, iss. 5, p. 345-359.
2. N. K. Guimard, N. Gomez, C. E. Schmidt, Conducting polymers in biomedical engineering, *Progress in Polymer Science*, 2007, vol. 32, iss. 8-9, p. 876-921.
3. The Nobel prize in chemistry, 2000: conductive polymers. [interaktyvus, žiūrėta 2021m. balandžio 30 d.]. Prieiga per internetą:  
[http://www.kva.se/globalassets/priser/nobel/2000/sciback\\_ke\\_en\\_00.pdf](http://www.kva.se/globalassets/priser/nobel/2000/sciback_ke_en_00.pdf)
4. A. Žemaitaitis, Polimerų fizika ir chemija. Vadovėlis aukštųjų mokyklų studentams, Kaunas, 2001, p. 567-612.
5. R. Balint., N. J. Cassidy, S. H. Cartmell., Conductive polymers: towards a smart biomaterial for tissue engineering. *Acta biomaterialia*, 10, 2014, p. 2341-2353.
6. R. J. Waltman, 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*, 64, 1986, p. 76-95.
7. A. Ramanavičius, Elektrai laidūs polimerai elektrocheminiuose biologiniuose jutikliuose: mokomoji knyga. Vilnius: Vilniaus universiteto I-kla, 2006. 71 p.
8. K. Brazdžiuvienė, Elektrodo, modifikuotų laidžiais polimerais, tyrimas ir taikymas elektroanalizės tikslams. Daktaro disertacija: fiziniai mokslai, chemija (03 P). Vilniaus universitetas ir Fizinių ir technologijos mokslų centro chemijos institutas. Vilnius, 2010.
9. 1995 m. patentas. Laidžios elektrai kombinuotos polimerinės medžiagos ir jų gavimo būdas. [interaktyvus, žiūrėta 2021 m. gegužės 1 d.].  
Prieiga per internetą:  
[http://www.tb.lt/PIC/Fondas/isradimai/Pilni%20aprasymai/LIETUVOS%20PARAISKOS/1994\\_10\\_25/LT435.PDF](http://www.tb.lt/PIC/Fondas/isradimai/Pilni%20aprasymai/LIETUVOS%20PARAISKOS/1994_10_25/LT435.PDF)
10. A. Žemaitaitis, Polimerų fizika ir chemija: vadovėlis aukštųjų mokyklų studentams. Kaunas: Technologija, 2001. 567 p.
11. A. MacDiarmid, Synthetic metals: a novel role for organic polymers, *Synthetic Metals*, 2001, vol. 125, iss. 1, p. 11-22.
12. J. Kulys, A. Drungiliene, Electrocatalytic oxidation of ascorbic acid at chemically modified electrodes, *Electroanalysis*, 1991, vol.3, p. 209-214.
13. P. Sbaite, D. H. Vilca, C. Barbero, M. C. Miras, A. J. Motheo, Effect of electrolyte on the chemical polymerization of aniline, *European Polymer Journal*, 2004, vol. 40, iss. 7, p. 1445-1450.

14. R. Mažeikienė, A. Malinauskas, Electrochemical stability of polyaniline, *European Polymer Journal*, 2002, vol. 38, iss. 10, p. 1947-1952.
15. H. N. Dinh, V. I. Biss, Effect of Substrate on Polyaniline Film Properties A Cyclic Voltammetry and Impedance Study, *J. Electrochemical Society*, 2000, vol. 147, iss.10, p. 3775-3784.
16. B. Jugovič, M. Gvozdenovič, J. Stevanovič, T. Trišovič, B. Grgur, Characterization of electrochemically synthesized PANI on graphite electrode for potential use in electrochemical power sources, *Materials Chemistry and Physics*, 2009, vol. 114, iss. 2-3, p. 939-942.
17. T. Ahuja, I. A. Mir, D. Kumar, Rajesh, Biomolecular immobilization on conducting polymers for biosensing applications, *Biomaterials*, 2007, vol. 28, iss. 5, p. 791-805.
18. A. Malinauskas, Chemical deposition of conducting polymers. *Synthetic Metals*, 2001, p. 3957-3972.
19. C. Slim, N. Ktari, D. Cakara, F. Kanoufi, C. Combella, Polyaniline films based ultramicroelectrodes sensitive to pH, *J. Electroanalytical Chemistry*, 2008, vol. 612, iss. 1, p. 53-62.
20. R. Araminaitė., Elektrokatalizinių procesų tyrimas ant berlyno mėlynuoju modifikuoto stiklo anglies elektrodo. Daktaro disertacija: fiziniai mokslai, chemija (03 P). Vilniaus universitetas ir Fizinių ir technologijos mokslų centro chemijos institutas. Vilnius, 2010.
21. L. Laurinavičius, A. Radzevič, I. Ignatjev, et al. Investigation of electrochemical polymerisation of L-lysine and application for immobilisation of functionalised graphene as platform for electrochemical sensing. *Electrochimica Acta*. 2019;299:936-945. doi:10.1016/j.electacta.2019.01.079
22. T. B. McKee NJD, JK. Analysis of Standardized Precipitation Index (SPI) data for drought assessment. *Water (Switzerland)*. 1993;26(2):1-72. doi:10.1088/1755-1315/5
23. D. Kuzmanović, M. Khan, E. Mehmeti, R. Nazir, N. Amaizah, D. Stanković, Determination of pyridoxine (Vitamin B6) in pharmaceuticals and urine samples using unmodified boron-doped diamond electrode. *Diamond and Related Materials*. 2016;64:184-189. doi:10.1016/j.diamond.2016.02.018
24. B. Caballero, P. M. Finglass., F. Toldrá., *Encyclopedia of food and health*. Oxford: Academic press, 2015, p. 4024.
25. V. R. Preedy, *B vitamins and folate: chemistry, analysis, function and effects*. Cambridge: The royal society of chemistry, 2012, p. 855.
26. Y. N. Ivanova., A. A. Karyakin., Electropolymerization of flavins and the properties of the resulting electroactive films. *Electrochemistry communications*, 6, 2004, p. 120–125.
27. D. Mickevičius, *Cheminės analizės metodai*. Vilnius: Žiburio l-kla, 1999. 2 dalis. p. 352.

28. J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 2nd edition, Wiley, New York, 2000, p. 209.
29. H. Ikeuchi, M. Kanakubo, J., *Electroanal. Chem.* , 2000, p. 93.
30. R. Celešiūtė, T. Venskys, Š. Vaitekūnas, R. Pauliukaitė, Electrosynthesis and characterisation of poly (folic acid) films, *Electrochimica Acta* 138, 2014, p. 62 – 68.