
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

POLY(NEUTRÁLNÍ ČERVENĚ) VE VÍCEVRSTVÉM ELEKTRODOVÉM USPOŘÁDÁNÍ

GABRIELA BRONCOVÁ^a, TATIANA
V. SHISHKANOVA^a, PAVEL MATĚJKA^b,
DAVID KUBÁČ^c a VLADIMÍR KRÁL^a

^a Ústav analytické chemie, ^b Ústav fyzikální chemie, *Fakulta chemicko-inženýrská, VŠCHT v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6*, ^c *Centrum Algatech, Mikrobiologický ústav AV ČR, v.v.i. Novohradská 237, Opatovický mlýn, 379 81 Třeboň*

Gabriela.Broncova@vscht.cz

Došlo 20.5.16, přijato 4.8.16.

Klíčová slova: vodivý polymer, poly(neutrální červeně), modifikace, vícevrstvé uspořádání

Úvod

Vodivé polymery mají rozmanité chemické a fyzikální vlastnosti a jsou široce využívány jako citlivé vrstvy v chemických senzorech^{1,2}. Nanesením více polymerů na sebe dochází ke změnám jejich fotoelektrochemických a elektrochemických vlastností. V literatuře jsou popsány elektrochemické vlastnosti dvojevrstevých polymerních filmů složených z polypyrrolu a derivátů polythiofenu³, polypyrrolu a polyanilinu^{4,5}, N-substituovaného polypyrrolu a pruské modři⁶, polythiofenu a polyfuranu⁷. Elektrochemické studie těchto systémů ukázaly, že přenos náboje ve vnější vrstvě je omezen elektrochemickým procesem probíhajícím ve spodní vrstvě⁸.

Pro vývoj potenciometrických senzorů na bázi vodivých polymerů je důležitá iontová vodivost tohoto systému. Rene a Pickup zjistili, že iontová vodivost dvojevrstvého polymerního systému je podmíněna pohyblivostí iontů v jednotlivých vrstvách⁹. Bylo prokázáno, že vnitřní vrstva nemůže přenášet náboj, pokud vnější vrstva nebude propustná pro ionty. Wojda a spol. navrhli teoretický model vzniku potenciometrické odpovědi dvojevrstvého systému¹⁰. Potenciometrická odezva dvojevrstvého systému je funkcí koncentrace elektrolytu, který se zúčastní procesů probíhajících na rozhraní vrstev. Jsou možné tři limitní případy: (i) nerovnovážený stav mezi vnitřní vrstvou a vnější vrstvou polymerů, (ii) rovnovážný stav mezi polymery vnitřní a vnější vrstvy a (iii) přítomnost děr ve vnější vrstvě. Pomocí scanovacího elektronového mikroskopu (SEM) bylo zjištěno, že při nanesení více polymerů na sebe se

tvoří buď dvě individuální nebo jedna smíšená (kompozitní) vrstva^{5,11}. Vnější polymerní film nemusí být dokonale celistvý, zvláště tenké filmy vykazují defekty – díry, které mohou vytvářet nové rozhraní polymer-roztok. Měření dvojevrstev v roztoku KCl ukázalo, že není možné vyloučit oxidaci/redukci polymerů během kondicionace či měření, tj. vnější vrstva je propustná pro ionty kompenzační náboj vnitřní vrstvy.

Mezi výhody dvojevrstvého elektrodového systému patří stabilita potenciálu měřeného ve vodných i organických rozpouštědlech obsahujících různou koncentraci elektrolytu. Mangold s Jünterem popsali použití dvojevrstvého systému složeného z polypyrrolu a poly(3-methylthiofenu) jako referenční elektrody¹².

Řada autorů pozorovala vliv použitého substrátu na morfologii dvojevrstvého systému^{5,11,13} a na potenciometrický signál¹⁴. Alumaa a spol. dospěli k závěru, že je velmi důležité zamezit vlivu substrátového materiálu, který ovlivňuje potenciometrickou odezvu na klíčový analyt. Tento vliv může být potlačen přípravou silnějších vrstev¹⁴.

Naše dřívější experimenty v oblasti příprav potenciometrických senzorů na bázi vodivých polymerů potvrdily, že u jednovrstvých potažených drátkových elektrod je potenciometrická odezva často daná nejen citlivou vrstvou – funkcionalizovaným elektrochemicky generovaným polymerem přímo lnučím k vodivému podkladovému materiálu, ale je ovlivněna i tímto podkladovým materiálem¹⁴. Podkladový materiál může negativně ovlivňovat elektrodovou odpověď. Především holá platinová elektroda, která má dobré vlastnosti ve smyslu přenosu náboje a značné adheze na ní generovaných polymerních filmů, vykazuje nežádoucí odezvu na halogenidové a další ionty^{15,16}. Platina sama o sobě ochotně reaguje na přítomnost redoxních systémů (např. kyseliny askorbové a jodidu). Aby bylo možno používat platinu jako podkladový materiál, byla vyzkoušena technologie vícevrstevých elektrod s cílem potlačit negativní vliv podkladové platiny a tím zlepšit odezvy CW-ISE (tzv. „coated wire“ iontově selektivní elektroda).

Druhým důvodem pro vyzkoušení koncepce vícevrstevých elektrod byla skutečnost, že přídavné polymerní vrstvy jako polyanilin či polypyrrol mohou zastávat funkci modifikátoru odpovědi ISE obdobně jako lipofilní přídavky do PVC membránových elektrod¹⁷, neboť usnadňují iontovou výměnu mezi receptorem a klíčovým analytem¹⁸. Větší počet polymerů připravených v několika vrstvách na sobě za různých podmínek pak dodá potřebný počet vazebných iontových míst a ovlivní potenciometrickou odpověď ISE (cit.¹⁴).

Nejprve bylo třeba najít vhodné podmínky pro přípravu vícevrstevých elektrod. Jako první vrstva byl zvolen polythiofen (PTF), jehož úkolem bylo odstínění vlivu podkladové platiny. Současně měl také napomáhat při polymeraci další vrstvy. Druhá vrstva pak byla vytvořena

z polypyrrolu (PPYR). Tento polymer představuje nemodifikovanou polymerní vrstvu reagující neselektivně na celou řadu iontů. Třetí poslední vrstva byla tvořena polymerem neutrální červeně (PNR), která reaguje selektivně na citráty, jak bylo doloženo v práci¹⁹. PNR byla vhodným prvním kandidátem, neboť tvořila okem viditelné barevné filmy dobře rozpustné v DMSO, čehož bylo využito při prvotním důkazu vzniku vrstvy polymeru na bázi NR připravené na některém z uvedených podkladových polymerů (polythiofen či polypyrrol). K ověření přítomnosti jednotlivých vrstev byly vedle elektrochemických metod (cyklická voltametrie, potenciometrie) použity také další metody, a to FT Ramanova spektroskopie a scanovací elektronová mikroskopie (SEM). Od výše popsaného postupu jsme očekávali, že tvorbou více vrstev dojde nejen k odstínění signálového vlivu podkladové platiny, ale i ke změně odezvy elektrod na citrátové ionty.

Experimentální část

Použité chemikálie

Pro polymerace byly použity neutrální červeně (NR; Lachema), pyrrol (98%; Sigma-Aldrich), thiofen (99% pro GC; Aldrich), chloristan tetrabutylamonný (Bu_4NClO_4 ; Fluka) a acetonitril (min. 99,5%; Aldrich). Pro potenciometrická měření byly použity standardní chemikálie (anorganické soli, kyseliny a tlumivé roztoky) pocházející z Penty nebo Lachemy. Všechny pracovní roztoky byly připraveny v redestilované vodě.

Elektrody modifikované polymery

Pro přípravu vícevrstevných elektrod byly použity polymery thiofenu, pyrrolu a neutrální červeně, jejichž optimální podmínky přípravy jsou popsány v tab. I. Polymerace byla provedena v elektrolytické cele s tříelektrodovým zapojením: pracovní drátková Pt elektroda (o průměru drátku 0,4 mm a délce 7 mm (VŠCHT Praha)), referentní nasycená Ag/AgCl elektroda, pomocná Pt plíšková elektroda (o rozměrech 8 × 12 mm a tloušťce 0,3 mm). Cela byla opatřena přívodem dusíku k odstranění kyslíku z polymerační směsi. Polymerace byla realizována na polarografickém analyzátoru PA 2 (Laboratorní přístroje,

Praha), doplněného adaptérem pro cyklickou voltametrii (Ústav analytické chemie, VŠCHT Praha). Polymerace byly vždy ukončeny při kladném mezním potenciálu.

Nejprve byly připraveny jednovrstvé polymery thiofenu, pyrrolu a neutrální červeně, pak dvojevrstvy PTF-PPYR a PTF-PNR a nakonec trojevrstvy následujících sekvencí: PTF-PPYR-PNR, PTF-PNR-PPYR. Uvedené zkratky polymerů označují: PTF = polythiofen, PPYP = polypyrrol, PNR = poly(neutrální červeně), NR (monomer) = neutrální červeně, a budou použity i v dalším textu. Polymerní elektrody byly opláchnuty destilovanou vodou a uchovávány ve zkumavkách rovněž s destilovanou vodou.

FT Ramanova spektroskopie

Ramanova spektra PNR byla měřena na polymerem modifikovaném zlaceném povrchu plíšků o rozměrech 0,5 × 1,0 cm a tloušťce 0,2 mm (cit.^{20,21}). Spektra práškové NR byla měřena ve skleněné vialce.

Spektra dalších polymerů (polythiofen, polypyrrol a vícevrstvé systémy polymerů) byla měřena na Pt plíšcích bez předchozího pozlacení. Ramanova spektra byla získána měřením na spektrometru s Fourierovou transformací v blízké infračervené oblasti (FT-NIR spektrometr Equinox 55/S doplněný o FT Ramanový modul FRA 106/S (Bruker, Německo) s Nd-YAG laserem s emisní vlnovou délkou 1064 nm a nominálním výkonem 10–500 mW (Coherent, USA). Výkon laseru pro excitaci vzorků byl 50 mW. K získání spekter bylo akumulováno 512 a 1024 interferogramů s rozlišením 2 cm^{-1} . Ramanova spektra byla zpracována v programu Omnic (licence VŠCHT Praha).

Scanovací elektronová mikroskopie

Morfologie všech připravených polymerů byla studována pomocí scanovacího elektronového mikroskopu JSM 6400 (JEOL, Japonsko). Bylo pracováno při napětí 25 kV. Všechny vzorky byly před měřením naprášeny platinou o tloušťce 10 nm ve vakuu (SCD 050, BalTech). Polymery (jedno-, dvoj- a trojevrstvy) byly připraveny za shodných podmínek uvedených v tab. I a na stejných Pt destičkách jako v případě měření Ramanových spekter.

Tabulka I

Podmínky přípravy polymerů pro vícevrstvé systémy. Všechny polymery byly připraveny z acetonitrilu s přísádkou 0,05M Bu_4NClO_4 při rychlosti polarizace 100 mV/s

Monomer	Koncentrace monomeru [mol l^{-1}]	Potenciálové meze [V] vs. Ag/AgCl	Doba polymerace [min]
Thiofen	0,4	–0,20 až 1,90	4
Pyrrol	0,2	–0,30 až 1,25	10
NR	0,005	–0,20 až 1,80	15

Měření závislosti potenciálu vícevrstevých polymerních elektrod na koncentraci vybraných analytů

Polymerní elektrody z jednovrstev (PNR, PTF, PPYR), dvojevrstev (PTF-PNR) a trojevrstev (PTF-PPYR-PNR a PTF-PNR-PPYR) byly po přípravě kondicionovány 11 dnů v destilované vodě kvůli dozrání filmu. Před potenciometrickým měřením byly ponechány 30 min v roztoku citrátů o koncentraci 10^{-3} mol l^{-1} . Následně byly změřeny závislosti potenciálu vícevrstevých elektrod na koncentraci citrátů ve směsi TRIS s KNO_3 jako v případě samotných PNR elektrod¹⁹.

Pro sledování vlivu doby přípravy podkladové vrstvy PTF na odezvu PNR na citráty byly připraveny elektrody s různou tloušťkou PTF vrstvy. PTF vrstva byla polymerována 2, 4 a 8 min. Pak byla nanášena vrstva PNR a změřeny odezvy na citráty.

Potenciometrické koeficienty selektivity citrátů vůči karboxylátům a askorbátům byly zjišťovány shodným způsobem jako v případě samotných PNR elektrod, tj. metodou konstantní koncentrace interferujícího iontu (FIM)¹⁹.

Výsledky a diskuse

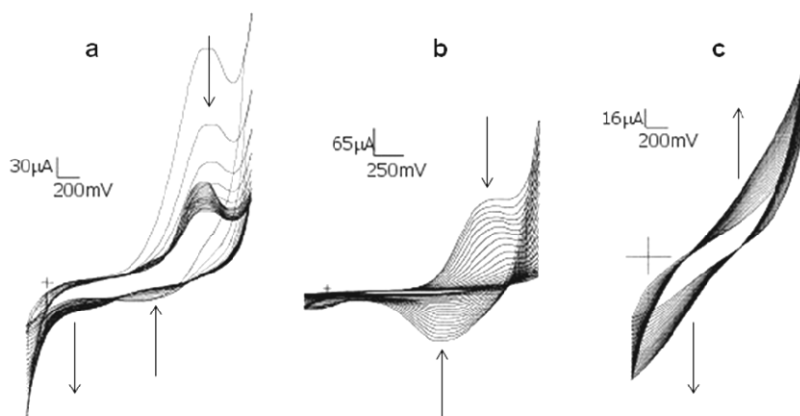
Příprava filmů metodou cyklické voltametrie

Pro tvorbu polymerních vrstev byla použita metoda cyklické voltametrie, kdy anodičnou oxidací monomeru vznikne příslušný polymer. Podmínky polymerace všech derivátů jsou detailně popsány v tab. I. Cyklické voltamogramy jednotlivých vrstev sloužily k potvrzení průběhu polymerace jednotlivých polymerů vícevrstevých elektrod. PTF byl připraven z acetonitrilu s přidávkou chloristanu

tetrabutylamonného podle standardního postupu popsaného v literatuře²². Elektrochemicky generovaný PTF tvoří stabilní filmy odolné vůči kyslíku a vlhkosti v dopovaném i nedopovaném stavu a jako nesubstituovaný je prakticky nerozpustný v běžných rozpouštědlech²². Při použití Bu_4NClO_4 jako dopantu polymerace PTF běží sice velice pomalu na rozdíl od použití například Et_4NBF_4 nebo Bu_4NPF_6 , přesto byl během krátké doby (cca 2–3 min) vytvořen pouhým okem viditelný tmavě hnědý až černý film. Pokud byl PTF polymerován delší dobu (více než 10 min), vznikaly pak silné vrstvy a docházelo často k jejich sloupení. Optimální čas přípravy PTF byl 4 min, při kratší době polymerace nebyla platina celistvě pokryta filmem. PTF sloužil jako podkladová vrstva překrývající homogenně platinový povrch a zároveň jako katalyzátor usnadňující a především urychlující polymeraci dalších vrstev.

Polymerace PNR na PTF probíhala dobře jak z vodného, tak z nevodného prostředí. Pro přípravu vícevrstevých systémů bylo vybráno prostředí acetonitrilu. Rovněž PPYR lze připravit z obou prostředí (vodného²³ a acetonitrilu²⁴). Pro vícevrstevé elektrody byla polymerace pyrrolu uskutečněna z bezvodného acetonitrilu se základním elektrolytem Bu_4NClO_4 . Jelikož se PPYR na rozdíl od polyanilinu nerozpouštěl při následné cyklizaci ve zředěné kyselině sírové, mohlo být použito i vodné prostředí. Podstatné bylo použití malého chloristanového aniontu jako dopantu při přípravě polypyrrolových filmů, jelikož v přítomnosti malých snadno vyměnitelných iontů tyto polymery vykazují aniontovou potenciometrickou odezvu²⁵.

Cyklické voltamogramy PNR na různých površích jsou zaznamenány na obr. 1. ze kterého je zřejmé, že píky polymeru (a potenciály píků) neutrální červeně (obr. 1a) zůstaly zachovány při polymeraci na PTF (obr. 1b). Záznam polymerace polypyrrolu na PTF byl shodný



Obr. 1. Cyklické voltamogramy polymerace poly(neutrální červeně) na různé podkladové materiály; Pt-PNR (a); Pt-PTF-PNR (b) Pt-PTF-PPYR-PNR (c). Šipky vyznačují směr růstu respektive poklesu proudu píků

se záznamem samotného polypyrrolu. Průběh polymerace poly(neutrální červeně) na systém PTF s PPYR je uveden na obr. 1c, ve kterém oxidačně-redukční pík PNR není zřetelně odlišen jako v předchozích případech polymerace PNR na polythiofen, nicméně při polymeraci neutrální červeně na polypyrrol docházelo k nárůstu proudu píků. Pomalý růst proudu při polymeraci PNR na PTF-PPYR může být zapříčiněn např. nízkou vodivostí vnitřní vrstvy (v tomto případě PPYR)⁸.

Charakterizace vícevrstvých systémů polymerů

Charakterizace polymerů pomocí Ramanovy spektroskopie

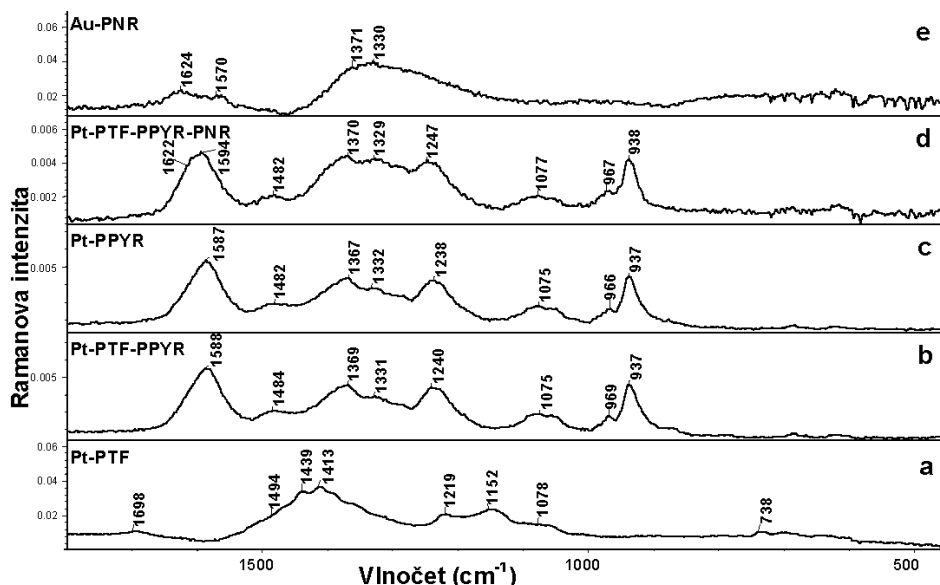
Jednotlivé vrstvy připravené metodou CV na pozlacených a nezlacených Pt destičkách byly charakterizovány Ramanovou spektroskopií. Nejprve byla změřena spektra jednotlivých polymerů (PTF, PPYR a PNR), poté byl na PTF nanesen PPYR, změřeno spektrum a na tuto dvojvrstvu byla nakonec nanášena PNR jako trojvrstva označená PTF-PPYR-PNR (obr. 2).

Ve spektru PTF (obr. 2a) je široký pás v intervalu 1550 až 1300 cm^{-1} tvořen několika překrývajícími se pásy, z nichž jsou patrná dvě maxima při 1439 a 1413 cm^{-1} a raménko při 1494 cm^{-1} . Tyto pásy odpovídají rovinné symetrické (1439 a 1413 cm^{-1}) a antisymetrické (1494 cm^{-1}) vibraci thiofenového skeletu s dominantním podílem vibrací C=C vazeb. Pás při 1219 cm^{-1} byl přiřazen C-C valenčním vibracím thiofenového kruhu a 1078 cm^{-1} odpovídá deformačním C-H vibracím na tomto kruhu. Deformační vibrace PTF kruhu ($\text{C}_\alpha\text{-S-C}_\alpha$) jsou charakterizovány pásem při 738 cm^{-1} (cit.²⁶).

U polypyrrolu (obr. 2c) byly pozorovány pásy valenční vibrace kruhu při 1587, 1367 a 1238 cm^{-1} , C-N vibrace při 1482 cm^{-1} a deformační C-H vibrace při 1075 cm^{-1} (cit.^{27,28}). Pozice pásů při 1587 a 1075 cm^{-1} je velmi závislá na volbě dopantu, polymeračního prostředí a redoxním stavu polypyrrolu. Zřetelný pás při 937 cm^{-1} byl podle Liu a spol.²⁷, kteří studovali polypyrrolové vrstvy s chloristanovým či dusičnanovým dopantem, přiřazen dopujícímu chloristanovému iontu, zatímco jiní autoři²⁹ přiřazují tento pás deformačnímu módu pyrrolového kruhu. Pík při 966 cm^{-1} (raménko předchozího píku 937 cm^{-1}) odpovídá deformačním vibracím kruhu²⁸. Všechny uvedené pásy PPYR byly pozorovány i ve dvojvrstvě složené z PTF a PPYR (obr. 2b). Pásy PTF se v tomto dvojvrstvě uspořádání nevyskytovaly pravděpodobně z důvodu vytvoření silnější vrstvy polypyrrolu na podkladové vrstvě PTF.

Ve spektru PNR (obr. 2e) byly pozorovány pásy rovinných vibrací fenazinového kruhu při 1570 cm^{-1} (valenční vibrace s dominantním podílem C=C kmitů), 1371 a 1330 cm^{-1} (vibrace kruhu s podílem C-C a C-N kmitů). Pás při 1624 cm^{-1} je připisován deformačnímu módu -NH- skupiny a $-(\text{C-C})_{\text{Ar}}$ valenčním vibracím aromatického kruhu. V trojvrstvě systému PTF-PPYR-PNR (obr. 2d) byly opět rozlišeny i pásy příslušející vrstvě PNR a to při 1615 a 1329 cm^{-1} , kdy došlo k výraznému zvýšení Ramanovy intenzity.

Ramanova spektroskopie potvrdila tvorbu vícevrstvých polymerních filmů. Tvorba trojvrstev byla potvrzena i při změně pořadí druhé a třetí vrstvy polymeru, to je pro systém Pt-PTF-PNR-PPYR.



Obr. 2. Ramanova spektra jednotlivých vrstev pro systém Pt-PTF-PPYR-PNR, kdy prostřední vrstvička polypyrrolu byla pře-
vrstvena polymerem neutrální červeně

Morfologie filmů zjišťovaná pomocí elektronové mikroskopie

Pokrytí, homogenita a morfologie filmů byla zkoumána pomocí SEM. Z obr. 3 je vidět, že každý polymer má jinou morfologii v závislosti na použitém substrátu¹³. PTF celistvě homogenně pokrývá platinový povrch, což je podstatné pro odstínění vlivu podkladové platiny. Morfologie samotné PNR je naprosto odlišná, povrch platiny je pokryt kulovitými shluky odlišné velikosti (není zde ukázáno). Polypyrrol sám o sobě vytváří nepravidelné robustnější shluky, jak na samotné podkladové platině (obr. 3a), tak na PTF vrstvě (obr. 3b). PNR deponovaná na vrstvy PTF s PPYR tvoří drobné shluky na velkých shlucích polypyrrolu (obr. 3c). Drobné kulovité tvary, které jsou ve větším počtu a více separované oproti obr. 3c, jsou pozorovány u PNR nanesené na PTF (obr. 3d).

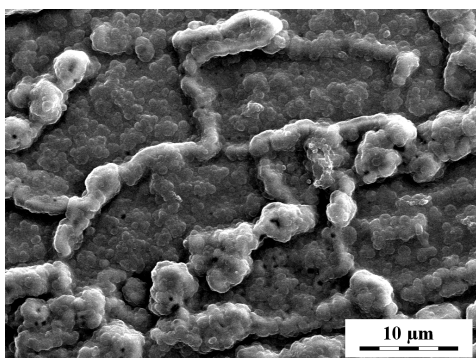
Vlastnosti polymerních vícevrstevných elektrod zjišťované potenciometricky

Odezva vícevrstevných polymerních elektrod k citrátům

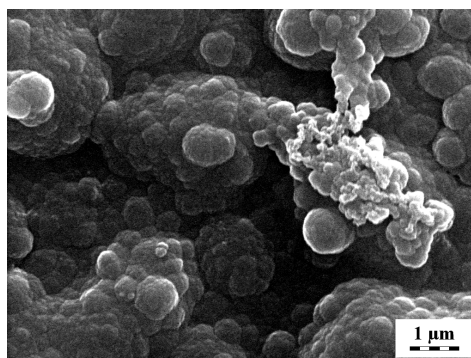
Připravené jedno-, dvoj- a trojvrstvy byly testovány na citrátové ionty v prostředí TRIS s KNO_3 . Všechny elektrody kromě holé platiny vykazují určitou odezvu k citrátovým iontům. Zjištěné parametry elektrod

(směrnice, koncentrační rozsah, linearita a praktický detekční limit PDL) jsou uvedeny v tab. II.

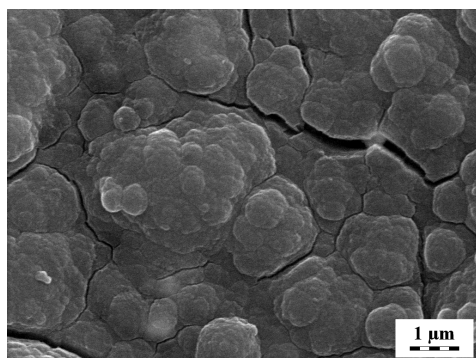
PTF dává odezvu na citráty se super-Nernstovskou odezvou (s příliš vysokou směrnici) v poměrně úzkém koncentračním rozpětí. Samotný PPYR reaguje na citráty s téměř teoretickou směrnici, ale na rozdíl od PNR elektrody pouze v užším koncentračním rozsahu. U dvojvrstvy PTF-PNR se částečně projevil vliv podkladového polythiofenu, neboť elektroda vykazovala vyšší hodnotu směrnice, než bylo pozorováno u samotné PNR elektrody. Pokud byl prostřední vrstvou PPYR, došlo ke zlepšení parametrů PNR vrstvy. Při záměně pořadí druhé a třetí vrstvy, tj. pro trojvrstvý systém tvořený v pořadí PTF-PNR-PPYR nebylo pozorováno výrazné zlepšení odezvy PNR k citrátům. Detekční limity těchto vícevrstevných elektrod jsou srovnatelné či dokonce nižší než detekční limit u samotné PNR na platině. Z těchto výsledků je zřejmé, že se zde uplatňují vlastnosti obou vrstev jak vnější, tak vnitřní, což bylo pozorováno již dříve pro dvojvrstvý systém složený z PPYR filmů obsahující různé dopanty^{8,9,14}. Potenciometrická odezva vícevrstevného systému je podmíněna především vnější vrstvou. Účast vnitřní vrstvy souvisí s propustností vnější vrstvy a citlivostí vnitřní vrstvy k testovaným citrátovým iontům.



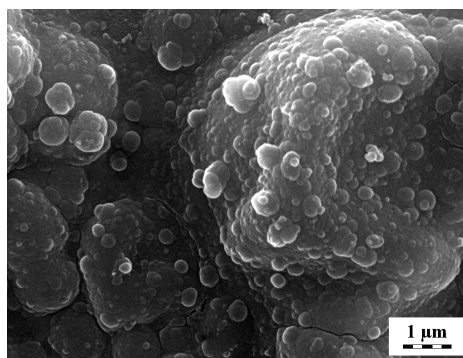
a) Pt-PPYR při zvětšení 2 000krát



b) Pt-PTF-PPYR



c) Pt-PTF-PPYR-PNR



d) Pt-PTF-PNR

Obr. 3. Morfologie povrchu polymerů připravených na odlišných podkladech (a) Pt-PPYR (b) Pt-PTF-PPYR a polymer neutrální červeně deponovaný na (c) Pt-PTF-PPYR-PNR a (d) Pt-PTF-PNR

Tabulka II

Vyhodnocení parametrů závislosti potenciálu připravených elektrod na koncentraci citrátových iontů

Parametry	PNR	PTF	PPYR	PTF-PNR	PTF-PPYR-PNR	PTF-PNR-PPYR
Směrnice S , mV/dekáda	-22,7	-53,5	-16,4	-25,4	-22,9	-17,5
Konc. rozsah, mol l ⁻¹	10 ⁻⁵ –10 ⁻¹	10 ⁻² –10 ⁻¹	10 ⁻³ –10 ⁻¹	10 ⁻⁵ –10 ⁻¹	10 ⁻⁵ –10 ⁻¹	10 ⁻⁵ –10 ⁻¹
Potenciál. konstanta K , mV	235,8	-21,7	143,6	137,9	190,1	107,5
Korelační koeficient R^2	0,9927	1	0,9962	0,9814	0,9917	0,9888
PDL, mol l ^{-1 a}	2,8 10 ⁻⁶	–	3,08 10 ⁻⁵	1,60 10 ⁻⁶	5,20 10 ⁻⁶	2,06 10 ⁻⁶

^a PDL je vypočítán podle konvence IUPAC na základě proložení 2 lineárních úseků odezvy polymerních elektrod při nízkých koncentracích

Při sledování vlivu doby přípravy podkladové vrstvy PTF na odezvu elektrody z PTF-PNR bylo zjištěno, že směrnice odezvy pro tento systém roste s prodloužením doby polymerace právě vlivem větší tloušťky PTF a zároveň s velkou tloušťkou PTF dochází ke snížení koncentračního rozsahu lineární odezvy PNR elektrod. Byl zde patrný její značný vliv, přičemž změna tloušťky podkladového PTF měla vliv i na hodnotu počátečního potenciálu (posunu) kalibrační závislosti PNR elektrody na logaritmu koncentrace citrátů.

Selektivita vícevrstevných polymerních elektrod

Potenciometrické koeficienty selektivity vícevrstevných elektrod pro ionty karboxylových kyselin a askorbáty vzhledem k citrátům byly stanoveny metodou FIM. Byly použity pouze ty elektrody, které dávaly odezvu na citráty v dostatečném koncentračním rozsahu s téměř teoretickou směrnici závislosti, tj. dvojevrstvá elektroda z PTF s PNR a dva trojevrstvé systémy (tab. II).

Polymer PNR připravený z acetonitrilu na platině má největší selektivitu k citrátům v porovnání s glutarátem, malonátem, adipátem a askorbátem. Vzhledem k ostatním iontům (jantarany, jablečnany, mandlany a tereftaláty) je selektivita mnohem nižší. Použitím PTF jako podkladového materiálu dochází k nepatrným změnám v pořadí selektivity citrátů vůči ostatním aniontům (pouze výměna pořadí mandlanu s tereftalátem a jantaranu s askorbátem oproti samotné PNR), avšak selektivita vůči citrátům je značně snížena. U trojevrstevných systémů s nespécifickými polymeru (PPYR) jsou pozorovány změny pořadí selektivity a zároveň je pozorován značný vliv pořadí nanesených polymerů na velikost koeficientů selektivity (tab. III).

Při použití PPYR jako jedné z vrstev jsou hodnoty koeficientů selektivity srovnatelné s hodnotami naměřenými s elektrodami potaženými pouze PTF-PNR, přičemž tyto elektrody mají největší afinitu vůči mandlanům a tereftalátům, které ve struktuře obsahují benzenové jádro. V tomto případě se uplatňují pravděpodobně silnější π - π interakce aromatických karboxylátů s konjugovanými

Tabulka III

Hodnoty koeficientů selektivity ($\log k^{\text{pot}}_{\text{citr}/j}$) vícevrstevných polymerních elektrod seřazené podle rostoucí selektivity vůči citrátům

	PNR	PTF-PNR	PTF-PPYR-PNR	PTF-PNR-PPYR
1	CITR 0,00	CITR 0,00	CITR 0,00	MAND 0,03
2	TEREF -0,38	MAND -0,04	MAND -0,08	CITR 0,00
3	MAND -0,52	TEREF -0,11	TEREF -0,29	TEREF -0,05
4	JABL -0,59	JABL -0,23	ASK -0,39	JABL -0,12
5	JANT -0,71	ASK -0,46	JABL -0,41	ASK -0,18
6	ASK -1,11	JANT -0,50	GLUT -0,51	GLUT -0,20
7	ADIP -1,30	ADIP -0,63	MALON -0,64	ADIP -0,35
8	MALON -1,49	MALON -0,72	ADIP -0,73	MALON -0,42
9	GLUT -1,68	GLUT -0,75	JANT -0,78	JANT -0,57

Zkratky jednotlivých karboxylátů jsou: adip = adipát; ask = askorbát; citr = citrát; glut = glutarát; jabl = jablečnan; jant = jantarát; malon = malonát; mand = mandlan; teref = tereftalát

nespecifickými polymerními skelety thiofenu a pyrrolu. U všech trojvrstvých systémů je pozorována rovněž velká afinita k aniontu askorbové kyseliny, což je způsobeno tím, že PPYR je sám o sobě redoxní systém, jehož struktura je přítomností redoxních látek v roztoku snadno měněna¹⁴. Selektivita polymerních vrstev k citrátům vůči karboxylátům o různém počtu $-CH_2-$ skupin (malonáty $-CH_2-$, jantaráty $-(CH_2)_2-$, glutaráty $-(CH_2)_3-$, adipáty $-(CH_2)_4-$) se mění, přičemž závisí i na použitém nespecifickém polymeru PTF či PPYR.

Obecně lze říci, že dostatečně silnou vrstvou polymerů, které nevykazují citlivost k testovanému iontu, lze zcela odstínit vliv podkladové platiny, přičemž se uplatní pouze odezva nanesených polymerních vrstev.

Závěr

V této práci jsou popsány vlastnosti polymeru neutrální červeně po elektrochemické modifikaci pomocí tvorby vícevrstvých elektrod. Důvodem pro vyzkoušení koncepce vícevrstvých elektrod bylo omezení vlivu podkladové platiny na potenciometrickou odezvu připravených polymerních vrstev a také usnadnění iontové výměny mezi receptorem (PNR) a klíčovým analytem (citrátem) zařazením přídavné polymerní vrstvy. Nejprve byly nalezeny optimální podmínky přípravy jednotlivých polymerních vrstev, které byly na elektrodový povrch nanášeny metodou cyklování potenciálu. Jako první vrstva byl vybrán polythiofen, který dokonale překryl podkladovou platinu a současně napomáhal polymeraci další vrstvy. Ta byla vytvořena z polypyrrolu, jež reaguje na celou řadu aniontů avšak nespecificky. Selektivně reagující vrstvu pak tvořila poly(neutrální červeně) citlivá na citrátové ionty. Vícevrstvé elektrody byly připraveny i záměnou druhé nespecifické (PPYR) a třetí specifické (PNR) vrstvy. Ramanova spektroskopie zcela potvrdila tvorbu vícevrstvých polymerních filmů, tvorba trojvrstev byla potvrzena i při změně pořadí druhé a třetí vrstvy polymeru, to je pro systémy PTF-PPYR-PNR či PTF-PNR-PPYR. Pomocí SEM bylo dokumentováno pokrytí, homogenita a morfologie povrchu, která byla ovlivněna použitým substrátem. Potenciometrická odezva vícevrstvého systému byla ovlivňována především vnější citlivou vrstvou, ale s účastí spodní vrstvy polymeru. U trojvrstvých systémů tvořenými polythiofenem, polypyrrolem a PNR bylo pozorováno, že volbou pořadí vrstev a změnou jejich tloušťky je možno, do určité míry operativně, měnit selektivitu a pořadí selektivity elektrod k aniontům karboxylových kyselin.

Tato práce byla finančně podporována grantovou agenturou České republiky (projekt č. P206/15/02815S).

LITERATURA

1. Broncová G., Shishkanova T. V., Kronďák M., Volf R., Král V.: Chem. Listy 103, 795 (2009).

2. Inzelt G.: *Conducting polymers - A new era in electrochemistry*. Springer, New York 2012.
3. Bobacka J., Gao Z., Ivaska A.: Synth. Met. 55, 1453 (1993).
4. Gao Z., Bobacka J. a Ivaska A.: J. Electroanal. Chem. 364, 127 (1994).
5. Sari B., Talu M.: Synth. Met. 94, 221 (1998).
6. Koncki R., Wolfbeis O. S.: Anal. Chem. 70, 2544 (1998).
7. Talu M., Kabasakaloglu, Yilirim F., Sari B.: Appl. Surf. Sci. 181, 51 (2001).
8. Wojda A., Maksymiuk K.: J. Electroanal. Chem. 424, 93 (1997).
9. Ren X., Pickup P. G.: J. Phys. Chem. 97, 3941 (1993).
10. Wojda A., Maksymiuk K.: J. Electroanal. Chem. 441, 205 (1998).
11. Ayoub S., Dias B. L., Mascaro L. H., Micaroni L., Gazotti W. A.: *Effect of polymerization sequence on the electrochemical properties of polypyrrole/poly(3-methylthiophene) bilayers*; e-Polymers no. 058, 1-14 (2003) *elektronická citace*.
12. Mangold K.-M., Jüttner K.: Synth. Met. 119, 345 (2001).
13. Valaski R., Ayoub S., Micaroni L., Hümmelgen I. A.: J. Solid State Electrochem. 6, 231 (2002).
14. Alumaa A., Hallik A., Mäeorg U., Sammelselg V., Tamm J.: Electrochim. Acta 49, 1767 (2004).
15. Lukas C. A., Markovic N. M., Ross P. N.: Phys. Rev. B: Condens. Matter 55, 7964 (1997).
16. Simonet J.: Electrochem. Commun. 5, 439 (2003).
17. Krondak M., Volf R., Král V.: Collect. Czech. Chem. Commun. 66, 1659 (2001).
18. Shishkanova T. V., Sapurina I., Stejskal J., Král V., Volf R.: Anal. Chim. Acta 553, 160 (2005).
19. Broncová G., Shishkanova T. V., Matějka P., Volf R., Král V.: Anal. Chim. Acta, 511/2, 197 (2004).
20. Volf R., Král V., Hrdlička J., Shishkanova T. V., Broncová G., Krondak M., Stastný M., Kroulík J., Valík M., Matějka P., Volka K.: Solid State Ionics 154-155, 57 (2002).
21. Záruba K., Matějka P., Volf R., Volka K., Král V., Sessler J. L.: Langmuir 18, 6896 (2002).
22. Udum A. Y., Pekmez K., Yildiz A.: Synth. Met. 142, 7 (2004).
23. Hutchins R. S., Bachas L. G.: Anal. Chem. 67, 1654 (1995).
24. Pandey P. C., Singh G., Srivastava P. K.: Electroanalysis 14, 427 (2004).
25. Masalles C., Borros S., Vinas C., Teixidor F.: Anal. Bioanal. Chem. 372, 513 (2002).
26. He J., Zhou H., Wan F., Lu F., Xue G.: Vib. Spectrosc. 31, 265 (2003).
27. Liu Y.-C., Hwang B.-J.: Synth. Met. 113, 203 (2000).
28. Crowey K., Cassidy J.: J. Electroanal. Chem. 547, 75 (2003).
29. Mikat J.: Synth. Met. 119, 649 (2001).

G. Broncová^a, T. V. Shishkanova^a, P. Matějka^b, D. Kubáč^c, and V. Král^a (^a*Department of Analytical Chemistry, ^bDepartment of Physical Chemistry, Faculty of Chemical Engineering, University of Chemistry and Technology in Prague, Czech Republic; ^cCentre Algatech, Institute of Microbiology, The Czech Academy of Sciences*):
Poly(Neutral Red) in Multilayer Electrode Systems

The present work describes the properties of neutral red polymer after electrochemical modification using a multilayer concept. The aim of this modification was to enhance the potentiometric properties of poly(neutral red) (PNR) electrodes by improving their binding characteristics. The electrochemical modification involved the use of a multilayer settlement of film coating both to affect selec-

tivity and to suppress the platinum support influence, which can also have an effect on the electrode signal. The first layer was polythiophene, which shielded the platinum and strengthened the polymerization of the next layer. The second layer consisted of polypyrrole, able to react non-specifically with almost all anions. Selectivity was introduced to the layered system by the final layer of PNR controlling the selectivity of the potentiometric response, which is also affected by other layers. It was observed that the variation of the layer order (in the systems of polythiophene, polypyrrole and PNR) and thickness can be used to control the selectivity, and selectivity order, of electrodes to anions of carboxylic acids. The shielding of platinum influence to electrode response by the introduction of an additional polymeric layer was proved.