

POTENCIOMETRICKÉ SENZORY ZALOŽENÉ NA VODIVÝCH POLYMERECH: PŘÍPRAVA, MECHANISMUS ODEZVY A APLIKACE

GABRIELA BRONCOVÁ, TATIANA V. SHISHKANOVA, MARTIN KRONĎÁK, RADKO VOLF a VLADIMÍR KRÁL

Ústav analytické chemie, Fakulta chemicko-inženýrská, VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6
Gabriela.Broncova@vscht.cz

Došlo 17.7.08, přepracováno 20.2.09, přijato 2.3.09.

Klíčová slova: vodivý polymer, mechanismus odezvy, potenciometrický senzor, elektroda, aplikace

Obsah

1. Úvod
2. Příprava a vlastnosti polymerních filmů
3. Mechanismus potenciometrické odezvy vodivých polymerů
4. Aplikace potenciometrických pH senzorů na bázi vodivých polymerů

1. Úvod

Vznik nových chemických senzorů umožňujících snadné analýzy v rozličných oblastech každodenního života je podmíněn nalezením nových materiálů pro molekulární rozpoznávání i přenos signálu. Vodivé polymery, nejčastěji nanášené na podkladovém materiálu ve formě filmu, jsou jednou z perspektivních skupin látek, které jsou díky rozmanitým chemickým a fyzikálním vlastnostem široce používané v chemických senzorech a celé řadě dalších aplikací.

Nejjednoduššími senzory jsou vodivými polymery potažené indierentní elektrody používané pro potenciometrická či vodivostní měření. Podmínkou pro vytvoření selektivního receptoru na bázi vodivého polymeru je, aby monomer obsahoval polymerizovatelné i rozpoznávací jednotky a zároveň byl stabilní při podmínkách přípravy. Vodivé polymery mohou fungovat jako iontové nebo elektronové vodiče díky tomu, že oxidovaná centra polymeru nesou kladné náboje, které jsou kompenzovány protiionty z roztoku elektrolytu použitého při jejich přípravě. Velikost a pohyblivost dopujícího aniontu ovlivňuje mechanické i elektrochemické vlastnosti filmů.

Příprava, vlastnosti, mechanismus odezvy a aplikace vodivých polymerů jako potenciometrických iontových senzorů jsou shrnuty v následujícím textu.

2. Příprava a vlastnosti vodivých polymerů

Polymerní film je nanášen na povrch elektrody, která je ponořena do roztoku obsahujícího vhodný monomer. Monomery musí obsahovat skupiny, které jsou schopny oxidace či redukce za tvorby polymeru. Ve většině případů probíhá příprava polymerů v oxidačním režimu, tj. elektrochemickou anodickou oxidací^{1,2}, redukční katodická elektropolymerace je používána zřídka. Dále je možná chemická polymerace za použití oxidačních činidel, např. peroxodisíranu³ či dichromanu draselného, chloridu železitého i jiných. Elektrochemická oxidace je vhodnější než chemická, protože pevněji zakotví polymer na elektrodovém povrchu, navíc umožňuje řídit rychlost tvorby polymeru a jeho tloušťku.

Elektrochemická oxidace aromatických látek vede k tvorbě elektricky vodivých filmů, jejichž vodivost je způsobena přítomností dlouhých řetězců konjugovaných dvojných vazeb (střídání jednoduchých a dvojných vazeb), které umožňují snadný pohyb elektronů. Dalším důležitým předpokladem elektrické vodivosti vodivých polymerů je přítomnost nosičů náboje, které zprostředkovávají jeho transport po řetězci. Nosiče náboje vznikají procesem dopování, kdy jsou do polymerního řetězce zabudovány ionty opačného náboje (dopanty), než je kostra vodivého polymeru. Tyto dopanty se do vodivého filmu dostávají při přípravě z roztoku, který obsahuje rozpuštěný příslušný monomer a příměs (sůl nebo kyselinu).

Polymerní filmy mohou být elektrochemicky měněny z vodivého do nevodivého stavu i naopak, mohou existovat v oxidovaném, neutrálním nebo redukovaném stavu. U některých polymerů se jednotlivé oxidační stavy liší barvou, např. u polyanilinu či polythiofenu. Elektrochemicky lze polymerovat celou řadu aromatických látek; takto byly připraveny především polymery pyrrolu, anilinu, thiofenu, furanu, fenolu a jejich derivátů. Dále je možno polymerovat i sloučeniny obsahující vinylovou skupinu. Kvalita polymerních filmů závisí vedle zvolené metody i na dalších parametrech, jmenovitě na výběru rozpouštědla a elektrolytu (druh a koncentrace dopujícího iontu⁴), pH (cit.⁵), koncentraci monomeru, jeho substituci (která ovlivňuje morfologii, vodivost i stálost výsledného filmu), aplikovaném proudu nebo potenciálu, rychlosti ukládání polymeru na povrch elektrody, teplotě a v neposlední řadě i na podkladovém materiálu elektrody (substrátu).

Prostředím pro elektropolymerace mohou být vodné roztoky a čistá či směsná organická rozpouštědla. Výhodou organického prostředí je, že se v něm rozpouštějí mnohé organické monomery ve vodě nerozpustné a organické prostředí též umožňuje rozšířit použitý potenciálový rozsah, v němž je polymerace prováděna. Nejčastější vodná prostředí pro polymerace jsou vodné roztoky kyseliny sírové⁶, chloridu a chloristanu lithného či sodného a další.

Z organických prostředí se užívá nejčastěji dichlormethan a acetonitril⁶. Při polymeraci v nevodném prostředí je třeba přidat podpůrný elektrolyt, jako tetrabutylamonium-perchlorát, tetraethylamonium-tetrafluoroborát apod., který zaručí vodivost elektrolytu. Nejčastěji používanými elektrodovými materiály při elektropolymeraci jsou skelný uhlík, zlato, platina či sklo pokryté vrstvou smíšeného oxidu $\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{SnO}_2$ zajišťujícího vodivost (zkráceně ITO sklo).

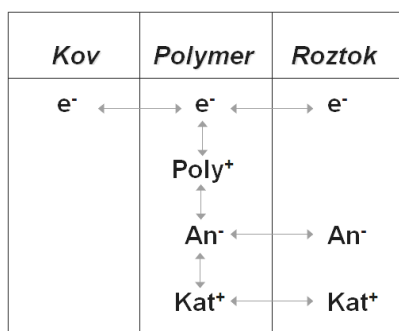
3. Mechanismus potenciometrické odezvy vodivých polymerů

Oxidované (*p*-dopované, *p*-typ) vodivé polymery jako polypyrrol (PPYR), polythiofen (PTF), polyanilin (PANI) a jejich deriváty jsou tvořeny polykationovým skeletem a aniontem kompenzujícím náboj. Z hlediska potenciometrie pak v závislosti na velikosti a pohyblivosti včleněných iontů fungují vodivé polymery jako iontoměničové aniontů či kationtů a následkem toho dávají aniontovou nebo kationtovou potenciometrickou odezvu^{5,7}. Potenciometrická odezva je ovlivněna i přenosem elektronů na rozhraní polymer-roztok, pokud jsou v roztoku přítomny redoxní složky^{5,8}.

Mechanismus potenciálové odezvy vodivých polymerů je podrobně diskutován v několika článcích^{8–12}. Hlavní teoretické modely chování vodivých polymerů a stejně tak experimentální data byly prezentovány Lewenstamem⁹ a Bobackou¹⁰. Všechny úvahy o mechanismech mohou být redukovány na dva zásadní případy potenciálové odezvy¹²:

- i) Potenciálová odezva je dána změnou potenciálu na rozhraní vodivého polymeru a roztoku a je podmíněna přenosem elektronů a dopujících iontů bez změny redoxního stavu polymeru.
- ii) Potenciálová odezva je výsledkem redoxního procesu, který mění redoxní složení povrchu polymeru v důsledku ustavování rovnováhy mezi polymerem a roztokem.

Schematický diagram procesů zodpovědných za vznik signálů je ukázán na obr. 1. Tyto procesy jsou detailně popsány složitými rovnicemi v práci Lewenstama a spol⁹.



Obr. 1. Schematický model reakcí zodpovědných za tvorbu signálů v systému kov-polymer-roztok, kde e^- je elektron, Poly^+ je oxidovaný polymer, An^- a Kat^+ je dopující aniont resp. kationt

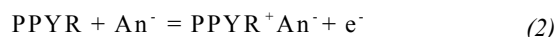
Elektrony se vyměňují jednak mezi elektrodou a polymerem, jednak mezi polymerem a roztokem. Polymer podléhá redoxním reakcím v závislosti na přítomných redoxních složkách v roztoku. Je-li polymer v oxidovaném stavu, pak je jeho náboj kompenzován anionty z roztoku, které mohou být snadno vyměňovány. Pokud je polymer dopován objemnými anionty, jejichž výměna je obtížná, pak jsou tyto anionty fixovány v objemu filmu a celkový náboj je kompenzován výměnou kationtů.

Pro oba případy potenciálové odezvy byly odvozeny následující rovnice¹². Pro elektronovou a iontově-výměnnou rovnováhu polymerních elektrod platí:

$$E = E^{\circ'} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{[\text{Poly}^+]}{[\text{Poly}]}\right) + \Delta\phi_D \quad (1)$$

kde $E^{\circ'}$ je formální potenciál redoxního systému; $[\text{Poly}^+]$ a $[\text{Poly}]$ jsou rovnovážné koncentrace oxidované a redukováné formy polymeru. Člen $\Delta\phi_D = \pm RT/F \ln(x/a)$ je Donnanův potenciál na rozhraní polymer-roztok, jestliže koncentrace iontově-výměnných center (x) je vyšší než aktivita iontů v testovaném roztoku (a). Poměr $[\text{Poly}^+]/[\text{Poly}]$ reprezentuje oxidovaný stav polymeru podmíněný spontánním redoxním procesem mezi polymerem a redoxně-aktivními složkami přítomnými v roztoku. Člen ($\Delta\phi_D$) může být buď kladný (měnič aniontů, PPYR dopovaný malými anorganickými anionty) nebo záporný (měnič kationtů, PPYR dopovaný velkými organickými anionty). Pokud je koncentrace dopantu v polymeru konstantní ($[\text{Poly}^+]/[\text{Poly}] = \text{konst.}$), pak může být získána Donnanova potenciálová odezva polymerní elektrody k iontům v testovaném roztoku.

Pro elektrochemickou oxidaci polypyrrolu doprovázenou insercí (vstupem) aniontů (An^-) do polymerní matrice platí redoxní reakce:



Potenciál kovové elektrody modifikované PPYR může být následně vyjádřen následující rovnicí¹¹.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{a_{\text{PPYR}^+}}{a_{\text{PPYR}} a_{\text{An}^-}}\right) \quad (3)$$

kde E° je standardní potenciál redoxního systému $\text{PPYR}^+/\text{PPYR}$, a_{PPYR^+} a a_{PPYR} jsou aktivity oxidované a redukováné formy polypyrrolu, a_{An^-} je aktivita aniontů v roztoku. Pokud je koncentrace dopantu v polymeru konstantní (tj. $a_{\text{PPYR}^+}/a_{\text{PPYR}} = \text{konst.}$), pak se vztah zjednoduší:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{An}^-}) \quad (4)$$

V některých případech jsou anionty fixovány v polymerním filmu a redoxní rovnováha mezi polymerem

a roztokem je dána pouze výměnou kationtů. Tento mechanismus je markantní při použití objemných organických dopantů, anebo při dopování tlustých PPYR filmů anorganickými ionty. Kationtová výměna PPYR je popsána takto:



a potenciál elektrody je vyjádřen následující rovnicí:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{PPYR}^+} a_{\text{Kat}^+}}{a_{\text{PPYR}}} \right) \quad (6)$$

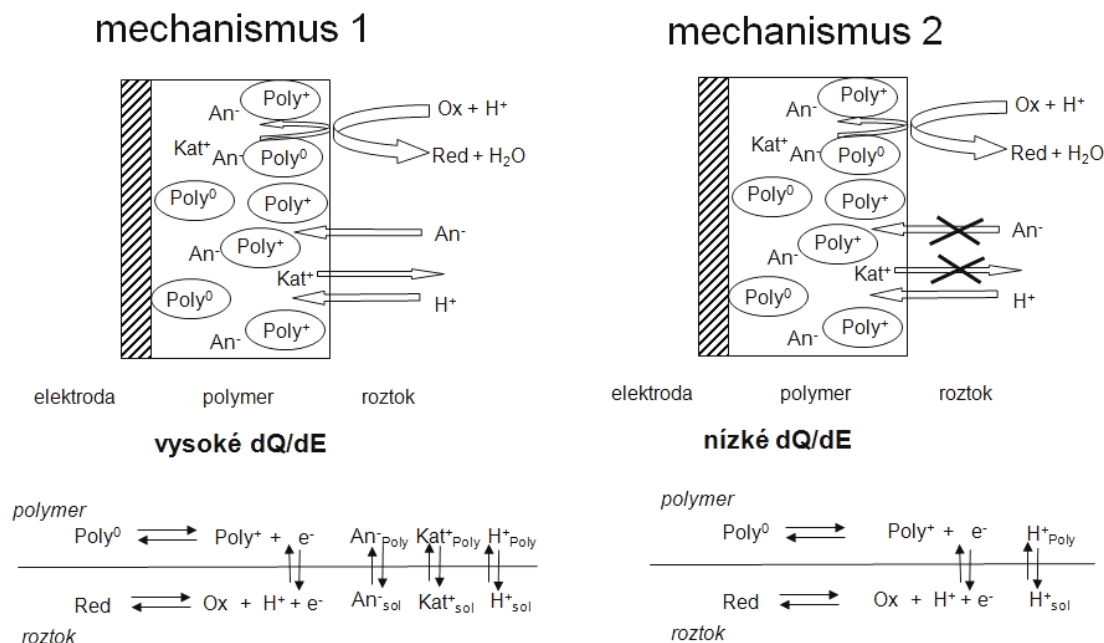
Při konstantní koncentraci dopantu v polymeru platí¹¹:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{Kat}^+}) \quad (7)$$

Redoxní odezva vodivého polymeru může být buď „kovové“ nebo „nekovové“ povahy, což závisí na tom, zda přenos elektronů je nebo není doprovázen i přenosem iontů.

Kromě iontové a redoxní odezvy závisí potenciál většiny vodivých polymerů také na pH. Mechanismus smíšené redoxní a pH odezvy byl navržen Maksymiukem⁸ a Michalskou¹³ a může být dvojí (obr. 2):

- i) V prvním případě je náboj v polymerním filmu po kontaktu s oksyleným roztokem vyrovnáván výměnou iontů (kationtů nebo aniontů) mezi polymerem a roztokem, přičemž pro aniontově-výměnné filmy nastává především přenos aniontů přes rozhraní polymer-roztok. V tomto případě přejde přes fázové rozhraní polymer-roztok pro určitou změnu potenciálu (dQ/dE_1 , tj. redoxní kapacita filmu) relativně velký náboj, který je úměrný tloušťce filmu. Výběr dopujícího iontu ovlivňuje vedle iontově-výměnných vlastností i redoxní kapacitu polymeru⁸. Probíhá-li přenos iontů přes rozhraní polymer-roztok, pak odezva bude vždy pomalejší ve srovnání s dalším mechanismem.
- ii) Stejně jako v předchozím případě polymer obsahuje vysokou koncentraci elektricky nabitých nosičů, ale při kontaktu s oksyleným roztokem neprobíhá přenos iontů na rozhraní polymer-roztok. Polymer slouží jako polymerní membrána bohatá na elektrony, která při kontaktu s roztokem obsahujícím redoxní pár přispívá k elektrickému potenciálu. Mechanismus tvorby elektrického potenciálu na rozhraní polymer-roztok a celková odezva elektrody založené na vodivém polymeru bude podobná jako u ušlechtilých kovů. Tento mechanismus převládne, jestliže je přenos elektronu nebo protonu přes fázové rozhraní výrazně rychlejší než iontová výměna⁸. Polymerní vrstva se polarizuje obdobně jako kovové elektrody. Množství náboje vyměněné v tomto případě (dQ/dE_2) je nižší než u prvního



Obr. 2. Schéma dvou mechanismů nastávajících na rozhraní polymer-roztok; jako modelový systém byl použit polymer dopovaný jednoduše vyměnitelnými anionty. Oxidovaná a neutrální forma polymerní kostry je označena jako Poly^+ a Poly^0 ; An^- a Kat^+ představují pohyblivé anionty a kationty; Ox a Red jsou formy pH závislého redoxního systému v roztoku; H^+ značí vodíkový kationt. Dolní indexy Poly a sol označují polymerní fázi a roztok¹³

mechanismu. Vlivem polarizace jsou sice potenciálové změny rychlejší, ale absolutní změny potenciálu jsou nižší. Pro závislost potenciálu elektrody na pH pak platí, že její směrnice je menší, než je tomu u prvního mechanismu¹³.

Výše uvedené mechanismy jsou pouze ideálními modely chování, neberou totiž v úvahu nehomogenitu filmů, jejich defekty a především elektrochemické působení některých dalších redoxních systémů¹¹. Ve skutečnosti není odezva polymerních elektrod nikdy čistě aniontová nebo kationtová a absolutní hodnota směrnice odezvy elektrody tak bývá většinou nižší než teoretická hodnota.

Teoretické modely odezvy vodivých polymerů na pH byly navrženy na základě chování polypyrrolových filmů při měření závislosti potenciálu na čase, proudu na potenciálu (cyklická voltametrie) a frekvence na čase (elektrochemické křemenné mikrováhy). Citlivost polypyrrolových filmů k pH je ovlivňována dopujícími anionty podpůrného elektrolytu, ze kterého je PPYR připraven¹³. Podle prvního mechanismu byla pozorována pro polypyrrol dopovaný jednoduše vyměnitelnými anionty (Cl^- , NO_3^- , ClO_4^-) pomalá časová odezva elektrod, která souvisí s přechodem iontů z roztoku do filmu kvůli kompenzaci náboje vytvořeného protonací. Naopak podle druhého mechanismu je iontová výměna polypyrrolu dopovaného v přítomnosti aniontů slabých kyselin (ftaláty, šťavelany, salicyláty) potlačena pro rychlou odezvu způsobenou polarizací oxidované polymerní vrstvy. Navíc jsou tyto filmy méně citlivé na změny pH.

Poskytuje-li vodivý polymer odezvu současně vůči aniontům, kationtům a redoxním složkám, pak primární úlohou při použití takového potenciometrického senzoru je zlepšení jeho selektivity vůči cílovému analytu vhodnou funkcionalizací. Ta může být realizována kovalentní či nekovalentní vazbou rozpoznávacího místa (funkční skupiny, komplexujícího ligandu či ionoforu) na polymer. Od těchto rozpoznávacích míst je očekáváno zvýšení selektivní extrakce analytu v porovnání s interferenty.

4. Aplikace potenciometrických pH senzorů na bázi vodivých polymerů

Široké pole aplikací vodivých polymerů jako senzorů se promítá i do návrhů potenciometrických iontově-selektivních elektrod odstartovaných vývojem pH senzorů na začátku 80. let minulého století. Ačkoli je skleněná membránová elektroda nejvíce používaným pH senzorem, má několik nevýhod^{14,15}. Nízká mechanická odolnost, vysoký odpor, velikost a interference kationtů alkalických kovů¹⁴ znemožňují její použití při některých analýzách *in vivo*. Její funkce je ovlivněna i některými anionty, např. fluoridy¹⁶. Polymerní pH elektrody mají naopak nízký odpor, lze je jednoduše připravit a mohou být snadno miniaturizovány. Tyto elektrody jsou pak možnou náhradou skleněné elektrody ve výše zmíněných analýzách¹⁵. Odezva senzorů na pH může být způsobena protonací dusíkových atomů v polymeru a/nebo iontově-výměnnou rovnou

váhou mezi vodíkovými ionty a výměnnými místy (např. funkčními skupinami) na polymerní kostře.

Jedním z prvních pH senzorů byla platinová elektroda potažená elektrochemicky připraveným poly(1,2-fenylendiaminem)¹⁷. Dále byly použity polymerní filmy na bázi diaminobifenylu¹⁸, komplexu (4-hydroxyfenyl)porfyrinu s kobaltem¹, aminoantracenu¹⁴, komplexů tetraaminoftalocyaninů s mědí a niklem¹⁵, pyrrolu¹⁹, anilinu²⁰ a jejich derivátů^{16,20} a dalších látek. Většina těchto senzorů dávala odezvu blízkou teoretické Nernstově hodnotě v širokém rozmezí pH 1–13 s minimálními interferencemi kationtů Na^+ , K^+ a Li^+ , aniontů a redoxních složek přítomných ve vzorcích. Některé elektrody byly testovány na reálné vzorky vody a krevního séra a byly získány výsledky srovnatelné či dokonce lepší než při použití skleněné elektrody.

V literatuře je popsána řada faktorů, které mohou ovlivňovat pH vlastnosti výsledného polymeru. U polypyrrolem modifikovaných elektrod ze skelného uhlíku byla testována tloušťka filmů, která měla značný vliv na potenciometrickou pH odezvu²¹. Michalska a Maksymiuk studovali vliv změny pH na potenciometrickou odezvu polypyrrolu²². Zjistili, že ionty H^+ mohou být zapojeny do *i*) iontové výměny na rozhraní polymer-roztok, kdy kvůli vysoké pohyblivosti jsou ionty H^+ preferovány před ostatními a do *ii*) protonace/deprotonace polymerního filmu vhodnou kyselinou. Významným faktorem je vliv protonace filmu, která ovlivňuje potenciometrickou odezvu polypyrrolu v mírně kyselých roztocích²². Časová odezva elektrod potažených polypyrrolem citlivých na pH byla zlepšena zmenšením tloušťky filmu potažením uhlíkového povrchu povlakem z nevodivého polymeru PVC před vlastní polymerací polypyrrolu²³. Vedle vlivu tloušťky filmu byl studován i vliv rychlosti změny potenciálu ($\text{SR} = \text{„scan rate“}$) při přípravě vláknitého polypyrrolu na jeho potenciometrickou pH odezvu²⁴. Bylo zjištěno, že tloušťka vláknitého PPYR filmu nemá vliv na směrnici odezvy a naopak rychlost změny potenciálu podstatně ovlivňuje směrnici pH odezvy polymeru.

Elektrody potažené vodivými polymery také otevřely možnost pro imobilizaci různých biomolekul, což umožnilo výrobu mnoha biosenzorů^{25–27}. Pro imobilizaci enzymů byla použita celá řada vodivých polymerů (např. poly(*N*-methylpyrrol), polyanilin, polyindol, poly(*o*-fenylendiamin), polyfenol aj.)²⁶, pro depozici proteinových molekul však byl nejčastěji využíván polypyrrol pro svůj nízký oxidační potenciál²⁷. Značný počet prací je zaměřen na imobilizaci glukosoxidasy (GOD), protože GOD je modelový příklad stabilního enzymu. Princip potenciometrických biosenzorů na glukosu je založen na detekci změny pH způsobené enzymatickou oxidací glukosy glukosaoxidase na glukonovou kyselinu.

Při porovnání s klasickými polyvinylchloridovými membránovými iontově-selektivními elektrodami nedosahují elektrody potažené vodivými polymery tak nízkých detekčních limitů (nano- až pikomolární koncentrace). Naopak však mají tu výhodu, že jsou ve vzorcích nerozpustné a tudíž se nevymývají do měřeného roztoku. Jejich životnost bývá delší, poskytují rychlou a relativně stabilní potenciálovou odezvu.

Autoři tímto děkují MŠMT za podporu v rámci výzkumného záměru č. MSM 6046137307.

LITERATURA

- Blair T. L., Allen J. R., Daunert S., Bachas L. G.: *Anal. Chem.* **65**, 2155 (1993).
- Shoji E., Freund M. S.: *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 3383 (2001).
- Stejskal J., Kratochvíl P., Jenkins A. D.: *Polymer* **37**, 367 (1996).
- Li Y., Ouyang J.: *Synth. Met.* **113**, 23 (2000).
- Migdalski J., Blaz T., Lewenstam A.: *Anal. Chim. Acta* **395**, 35 (1999).
- Broncová G., Shishkanova T. V., Matějka P., Volf R., Král V.: *Anal. Chim. Acta* **511/2**, 197 (2004).
- Bobacka J., Ivaska A., Lewenstam A.: *Electroanalysis* **15**, 366 (2003).
- Maksymiuk K., Nybäck A.-S., Bobacka J., Ivaska A., Lewenstam A.: *J. Electroanal. Chem.* **430**, 243 (1997).
- Lewenstam A., Bobacka J., Ivaska A.: *J. Electroanal. Chem.* **368**, 23 (1994).
- Bobacka J., Gao Z., Ivaska A.: *J. Electroanal. Chem.* **368**, 33 (1994).
- Tamm J., Alumaa A., Hallik A., Silk T., Sammelseg V.: *J. Electroanal. Chem.* **414**, 149 (1996).
- Alumaa A., Hallik A., Mäeorg U., Sammelseg V., Tamm J.: *Electrochim. Acta* **49**, 1767 (2004).
- Michalska A., Maksymiuk K.: *Microchim. Acta* **143**, 163 (2003).
- Faria R. C., Bulhoes L. O. S.: *Anal. Chim. Acta* **377**, 21 (1998).
- Kang T.-F., Xie Z.-Y., Tang H., Shen G.-L., Yu R.-Q.: *Talanta* **45**, 291 (1997).
- Lindino C. A., Bulhoes L. O. S.: *Anal. Chim. Acta* **334**, 317 (1996).
- Heineman W. R., Wieck H. J., Yacynych A. M.: *Anal. Chem.* **52**, 345 (1980).
- Jin L., Shi Z., Ye J., Qian J., Fang Y.: *Anal. Chim. Acta* **244**, 165 (1991).
- Lakard B., Segut O., Lakard S., Herlem G., Gharbi T.: *Sens. Actuators, B* **122**, 101 (2007).
- Lakard B., Herlem G., Lakard S., Guyetant R., Fahys B.: *Polymer* **46**, 12233 (2005).
- Shiu K. K., Song F. Y., Lau K. W.: *J. Electroanal. Chem.* **476**, 109 (1999).
- Michalska A., Maksymiuk K.: *Electrochim. Acta* **44**, 2125 (1999).
- Masalles C., Borros S., Vinas C., Teixidor F.: *Anal. Bioanal. Chem.* **372**, 513 (2002).
- Mo X., Wang J., Wang Z., Wang S.: *Sens. Actuators, B* **96**, 533 (2003).
- Vidal J.-C., Esperanza G.-R., Castillo J.-R.: *Microchim. Acta* **143**, 93 (2003).
- Bartlett P. N., Cooper J. M.: *J. Electroanal. Chem.* **362**, 1 (1993).
- Lvova L., Legin A., Vlasov Y., Cha G. S., Nam H.: *Sens. Actuators, B* **95**, 391 (2003).

G. Broncová, T. V. Shishkanova, M. Krondřák, R. Volf, and V. Král (*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague, Czech Republic*): **Potentiometric Sensors Based on Conducting Polymers: Preparation, Response Mechanisms and Applications**

This article summarizes the properties of conducting polymers (CP) used in potentiometric sensors. Conducting polymers such as polypyrrole (PPYR), polyaniline (PANI), polythiophene (PTF) and their derivatives are multifunctional materials with unique electric, electrochemical and optical properties, which can be used in chemical sensors, e.g., in noble-metal electrodes coated with a CP film. Electrodes modified with CP containing substituents and dopants can be obtained by electrochemical polymerization of a wide range of monomers. The simple procedure leads to thick and homogenous coverage of the electrode metal. The film acting as a cation or anion exchanger provides a cationic or anionic potentiometric response, which depends on the size and mobility of incorporated ions. The electron transfer across the polymer–solution boundary affects the potentiometric response in the presence of a redox-active species. The most important factor influencing CP properties is pH. CPs containing heteroatoms in their structure can be protonated or deprotonated. CP-based sensors have some advantages, such as a fast response to the analyte and the possibility of miniaturization. Their lifetime is longer than that of classical PVC membrane electrodes because there is no ionophore loss from the membrane due to a low solubility of polymer films in analytes.