

Zárójelentés a „Polimer film alapú (belső elvezetésű), planáris ionszelektív elektródok vizsgálata” kutatási program (OTKA F034431) során elért eredményekről

A kutatási program célja vezető polimer belső elvezetésű ionszelektív elektródok előállításának, és az így kapott elektródok analitikai jellemzőinek meghatározása. Több eltérő szerkezetű és működési mechanizmusú polimer film alkalmazásával a polimer film elektrokémiai sajátosságainak hatását vizsgáltuk az ionszelektív elektródok analitikai válaszfüggvényeire. A kutatási program eredményeként eddig 3 publikáció jelent meg és kettő további előkészületben van. Eredményeinket nemzetközi konferenciákon is bemutattuk.

1 Polipirrol (PPy) szilárd belső elvezetésű elektródok fejlesztése

1.1 Planáris alapelektrodok tervezése és elkészítése, a potenciometriás mérőrendszer kialakítása

A szilárd belső elvezetésű elektród fejlesztés első lépéseként megterveztük a megfelelő alapelektrodokat. Az elektródokat a gyakorlati és minőségi követelményeket kielégítő nagyfelbontású szitanyomással (Model MC810-C, C.W. Price Co. Bloomsbury, NJ, USA) készítettük el a Memphis egyetem orvosbiológus mérnöki karán. A mikrofabrikációs technológia lehetővé teszi a vizsgálatokhoz szükséges elektródok nagyszámú, költséghatékony és reprodukálható elkészítését. A vezető polimerek leválasztásához platina, a hagyományos hidrogél alapú ionszelektív elektródok kialakításához ezüst alapelektrodokat alakítottunk ki. Az elektródokat kerámia lapokra nyomtattuk (Coors Ceramic, Grand Junction, Co, USA).

A gyakorlatban jól bevált vérgáz analizátorokat általában áramló oldatos rendszerhez illesztik, ez teszi lehetővé a minták gyors bejuttatását, különböző kalibráló és mosóoldatok átáramoltatását. A szilárd belső elvezetésű elektródok stabilitásának vizsgálatához is egy áramló oldatos detektorcellát használtunk fel. A detektorcella legfontosabb része egy zig-zag alakú csatorna, amely egyszerre kilenc elektróddal történő mérést tesz lehetővé, és kitöltéséhez mindössze 40 µl minta szükséges. Tizenhat csatornás mérő segítségével és két detektorcella egymásután való helyezésével egyszerre 16 elektród potenciáljának mérését valósítottuk meg. A szilárd belső elvezetésű elektródok analitikai paramétereinek meghatározásához 9 elektródot használtunk. A maradék csatornákat a kontrollként használt bevont huzal és hidrogél alapú ionszelektív elektródoknak tartottunk fent. A szigorúan azonos kísérleti körülmények biztosításával igazán jó összehasonlításra nyílt lehetőség. Az így kialakított detektorcella másik előnye, hogy a szitanyomtatott elektródok mechanikai illesztése meggátolja az ionszelektív membrán felázását, belső vízréteg kialakulását (lásd később).

1.2 Hexacianoferráttal adalékolt polipirrol (PPy/FeCN) belső elvezetésű káliumionszelektív elektródok készítése és analitikai jellemzőinek meghatározása

Az elkészített planáris elektródok felületére a PPy/FeCN filmet vittünk fel, majd bevontuk az ionszelektív PVC membránnal. Elméleti megfontolások alapján a PPy/FeCN filmben a ferro/ferri rendszer stabilizálja a platina és a polipirrol közötti határfelületet. A polimerizálás során káliumionok is bezáródnak a polimer filmbe, amelyek pedig a polipirrol/káliumionszelektív membrán határfelületet teszik termodinamikai szempontból jól definiálttá. A potenciálstabilitás vizsgálatok kezdeti feltételezéseinket igazolták. A polipirrol belső elvezetésű elektródok oldatba való helyezés után gyakorlatilag azonnal stabil választ adtak, míg a hidrogél alapú elektródoknál több órás beállási időre volt szükség. A rövid távú, 17 napos stabilitás vizsgálat alapján a hidrogél alapú elektródok esetén folyamatos potenciál

eltolódást (kb. 0,12 mV/h), addig a polipirrol belső elvezetésű elektródok egy adott érték körüli fluktuációt tapasztaltunk.

A polimer film belső elvezetésű elektródok potenciál stabilitási problémáit az irodalom szerint főleg a polimer film és az érzékelő membrán között kialakult vízréteg jelenlétére vezethetjük vissza. A PPy polimer film réteg megfelelő kialakításával, illetve a film további kezelésével (ionfeleslegének alapos kimosása, kiszáritás) nagymértékben csökkenthető a határfelületi vízréteg kialakulása. A planáris elrendezésű elektródok potenciometriás mérései során megállapítottuk, hogy a PPy/FeCN belső elvezetés esetén nem, míg a hidrogél belső elvezetésnél vízréteg alakul ki. Az irodalomban eddig nem tapasztalt membrán és szilárd belső elvezetés közötti jó kontaktust a szitanyomtatott elektródok jó mechanikai illesztésével is kapcsolatba hozhatjuk.

A potenciálstabilitás vizsgálatokhoz szorosan kapcsolódik az elektródpotenciálok hőmérséklet függésének mérése. Jelentős hőmérsékletfüggést találtunk és megállapítottuk, hogy az elektródpotenciál 0,1mV pontossággal történő méréséhez az hőmérsékletingadozás $\pm 0,1$ °C tartományon belül kell, hogy essen.

A gyakorlati alkalmazhatóság szempontjából vizsgáltuk a PPy/FeCN szilárd belső elvezetésű elektródok fényérzékenységét. PPy/FeCN szilárd belső elvezetésű elektródoknál nem, míg a hidrogél belső elvezetés esetén enyhe fényérzékenységet tapasztaltunk.

Méréseink alapján a szilárd belső elvezetésű elektródok nem érzékenyek a mintaoldat széndioxid tartalmára. A PPy szilárd belső elvezetésű elektródok kis oxigén érzékenységet mutatnak. Megállapítottuk, hogy ezt a jelenséget befolyásolja a kialakított polimer réteg vastagsága, valamint az adalékolt ion minősége.

A PPy/FeCN elektródok működésének továbbfejlesztésén is dolgoztunk. Elértük, hogy a szilárd belső elvezetésű káliumion-szelektív elektródok E_0 értéke igen szűk potenciáltartományban változzon (± 8 mV). Az elektródokat 1 évig szárazon tároltuk, majd újra meghatároztuk analitikai jellemzőiket. A korábban tapasztalt hőmérsékletfüggés miatt, termosztálás mellett végeztük méréseinket. A PPy/FeCN belső elvezetésű elektródok teljesítményét ebben az esetben is a hidrogél belső elvezetésű elektródokkal hasonlítottuk össze. Egy éves tárolás után, termosztálás mellett a PPy/FeCN elektródok napi átlagos potenciál eltolódás -0,1 mV/h, míg a hidrogél belső elvezetésűeké +0,3 mV/h volt. A hosszú idejű tárolás utáni vizsgálatokkal kiegészítve eredményeinket, megállapítható, hogy gyakorlatilag akár kereskedelmi forgalmazásra is alkalmas szilárd belső elvezetésű potenciometriás elektródot és mérőcellát sikerült kifejleszteni.

1.3 Polipirrol szilárd belső elvezetésű ólomion-szelektív elektródok mérési alsó határának vizsgálata

Összehasonlító méréseket végeztünk a klasszikus oldat, a huzal és a PPy/FeCN szilárd belső elvezetésű elektródokkal. A klasszikus és a PPy/FeCN szilárd belső elvezetésű elektródok esetén 1 nmoldm⁻³ mérési alsó határt értünk el. A szilárd belső elvezetésű elektródok esetén még tíz nap múlva is ugyanezt az értéket kaptuk, míg a klasszikus elektródok esetén a mérési alsó határ általában egy héten belül változik. Vizsgáltuk még kis koncentráció tartományban az elektródok válaszidejét is.

Eredményeinket az Analytical and Bioanalytical Chemistry 380 (2004) 7 és a Talanta 63 (2004) 89 folyóiratokban publikáltuk.

2 Poli(etiléndioxitifén) (PEDOT) belső elvezetésű káliumion-szelektív elektródok fejlesztése

2.1 Iontranszport folyamatok vizsgálata adalékolt PEDOT filmekben

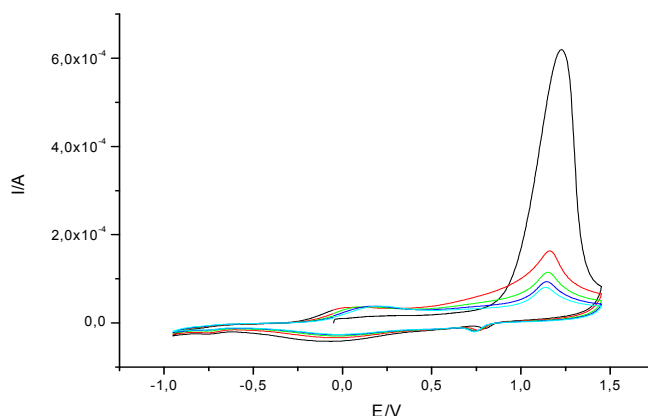
A polimerben jelenlevő ionoktól függő, a polimer redoxi állapotváltozásai során fellépő anyagtranszport folyamatok ismerete nagyon fontos a polimerfilm belső elvezetésű ionszelektív elektródok működésének értelmezéséhez.

A poli(etiléndioxitifén) széles körben alkalmazott jó elektromos tulajdonságai és nagy stabilitása miatt. A polimert különböző ionokkal adalékolt formában állították már elő. A PPy mintájára hexacianoferráttal adalékolt PEDOT (PEDOT/FeCN) filmet állítottunk elő, amelyben a redoxi átalakulást kísérő ionmozgást vizsgáltuk ciklikus voltammetria, kvarckristálmikromérleg és pásztázó elektrokémiai mikroszkópia segítségével. A polimerizáció után a polimer filmben maradt hexacianoferrri/ferrát iontöbblet többórás áztatással eltávolítható. Az adalékolás során bevitt ionok a polimer filmből teljesen eltávolíthatók $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ formában, a polimer redukciója során.

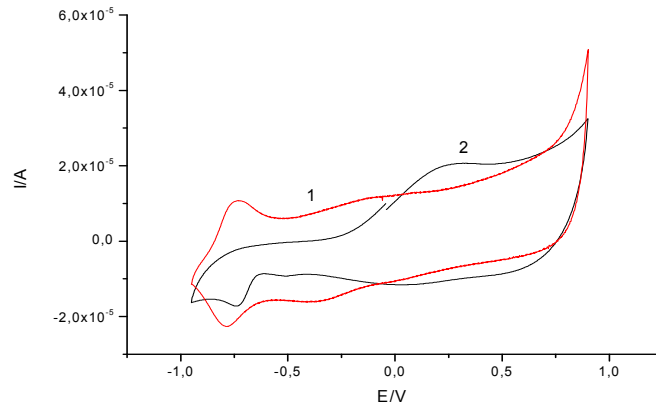
Eredményeinket a Synthetic Metals 152 (2005) 133 folyóiratban publikáltuk

2.2 PEDOT filmek előállítása és vizsgálata vizes közegben

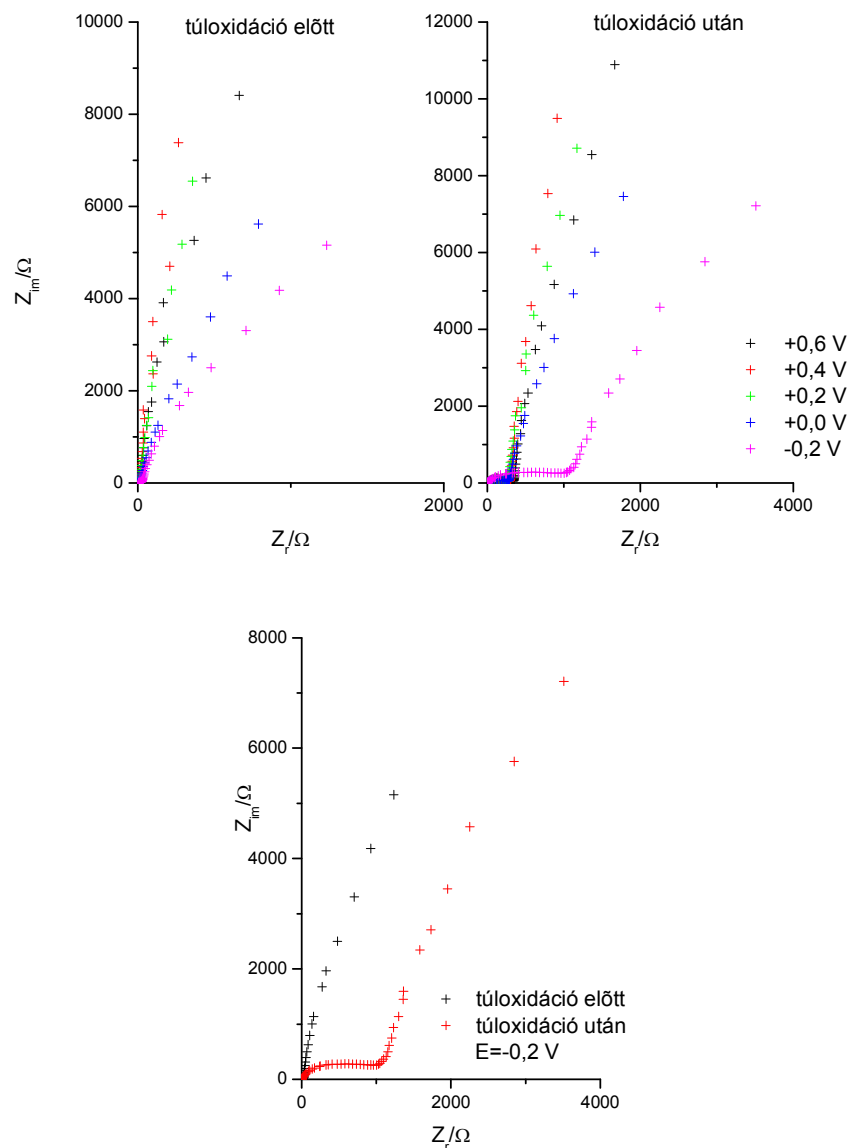
A tiofén és származékainak kismértékű vízdékonysága miatt a polimerek elektrokémiai előállítása és vizsgálata főleg szerves oldószerekben történt. Azonban a polimer filmek elektrokémiai viselkedésének leírása, az iontranszport folyamatok, vezetési tulajdonságok követése fontos vizes oldatokban az ilyen közegben történő alkalmazások (pl. ionszelektív elektródok) működésének értelmezéséhez. PEDOT(PSS) és PEDOT(szulfát) adalékolt polimer filmeket állítottunk elő arany elektródon. Tiofén származékok (többek között a PEDOT) vizsgálata során megállapították, hogy a monomer oxidációs potenciáljánál nagyobb potenciálértékeken az oligomer és polimer láncok túloxidációja következik be. A ciklikus voltammetriás méréseket igen széles potenciáltartományra $-0,9-1,45\text{V}$ terjesztettük ki (2.1. ábra), ahol a leírt túloxidáció is várható. Több ciklus felvétele után sem tapasztaltunk a polimer filmben bekövetkező számottevő degradációt. A polimer film mutatott elektrokémia tulajdonságaiban azonban változásokat tapasztaltunk, a jelenséget a 2.2-2.3. ábrákon mutatom be.



2.1. ábra. 0,5 M Na_2SO_4 oldatban Au/PEDOT(SO_4^{2-}) filmen felvett CV görbék. 1-5. ciklus, $v=50\text{ mV/s}$



2.2. ábra. A PEDOT filmre jellemző CV görbe túloxidálás előtt (1) és után (2).



2.3. ábra Au/PEDOT(PSS) elektródon felvett impedanciaspektrumok

Au/PEDOT elektródon 0,75 V közében megjelenik egy reduktációs csúcs. Ennek nagysága láthatóan nem függ a polimerhez köthető oxidációs csúcs nagyságától (2.1. ábra). Hasonló

jelenséget tapasztaltak Láng Gy. és munkatársai poli(o-feniléndiamin) polimer filmek esetén is, ahol a csúcs megjelenését az Au-oxid redukcióval hozták összefüggésbe. Nagysága az Au-elektrod borítottságától függ, a tiszta arany és a polimer filmmel fedett elektrod redukciós csúcsterület arányai alapján az elektrod borítottsága számolható. A PEDOT film szerkezetével az irodalomban is foglalkoztak, megállapították, hogy a polimer nem egyenletesen kötődik meg a hordozófelületen, szerkezete, kompaktsága nagymértékben függ az adalékoló ion minőségétől is.

Az impedanciaspektroszkópiás mérések eredményei alapján is következtethetünk a filmben túloxidáció hatására végbemenő változásokra. A kisebb potenciálok felvett görbéken egyre szembetűnőbbé válik a különbség. A mérések kiértékelése még folyamatban van, így csak a polimer filmben bekövetkezett változások kvalitatív bemutatására törekedtem.

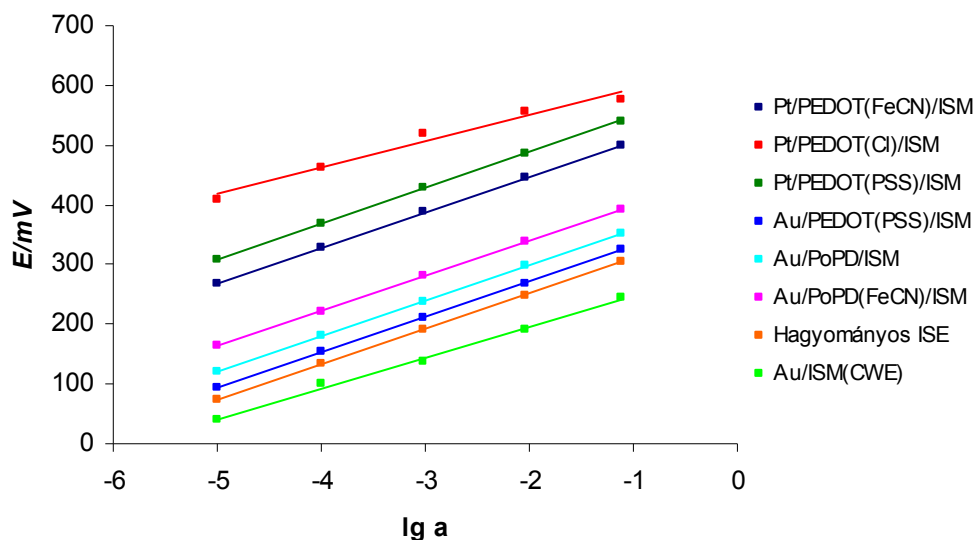
2.3 PEDOT filmek szilárd belső elvezetésként történő alkalmazása

A vezető polimerek szilárd belső elvezetésként való alkalmazásának egyik legnagyobb előnye, hogy lehetőséget nyújt az ionszelektív elektrodok miniatürizálására. Ezt a lehetőséget használtuk ki egy, új típusú, robusztus felépítésű ionszelektív mikroelektrod kifejlesztésére, amely alkalmas ionkoncentrációk meghatározására biológiai eredetű szövetekben. Első lépésként 25 μm átmérőjű aranszalakat forrasztottunk lágy üvegből készült kapillárisokba. Ezt követően az aranszalát 100 μm hosszon királyvízben visszamarattuk. A szabályos henger alakú vájatban elektrokémiai polimerizációval leválasztottunk poli(sztirolszulfonáttal) adalékolt poli(etiléndioxitifént) (PEDOT/PSS), majd a kapilláris falát 150 °C-on szilanizáltuk. A kb. 10 μm vastagságú polimerfilm leválasztása után fennmaradó üreget vákuum alkalmazása mellett ionszelektív membránnal töltöttük fel. Az így elkészített mikroelektrodok potenciometriás működésének ellenőrzése megtörtént. A vizsgálatok szerint a PEDOT filmek a hőkezelés és szilanizálás után sem veszítik el vezetőképességüket.

2.4 Adalékolt poli(etiléndioxitifén) belső elvezetésű káliumion-szelektív elektrodok készítése és analitikai jellemzőinek meghatározása

A polimer film/ionszelektív membrán határfelületen kialakuló ioncserében résztvevő ion általában maga a vizsgált ion, jelen esetben a káliumion. A legtöbb polimer film azonban –többek között a PEDOT is– anioncserélő tulajdonságokkal rendelkezik. A PEDOT szilárd belső elvezetésű elektrodok esetén sikerrel alkalmazták a poli(sztirolszulfonáttal) adalékolt PEDOT (PEDOT/PSS) filmeket. Az így előállított PEDOT(PSS) elektrodok kationcserélő tulajdonságokkal rendelkeznek. PEDOT/FeCN (kationcserélő tulajdonságú film), és korábbi munkákból ismert PEDOT/PSS és PEDOT/Cl (anioncserélő tulajdonságú film) szilárd belső elvezetésű elektrodokat állítottunk elő és vizsgáltuk analitikai tulajdonságaikat azonos kísérleti körülmények között.

Az általunk előállított elektrodok közel nernsti viselkedést mutattak. Ezeket a méréseket többször megismételve az elektrodok ezen paramétere nem változott. A PEDOT(Cl) és bevont huzal (CWE) szilárd belső elvezetésű elektrodok mutattak ettől eltérést, meredekségük jelentősen elmaradt a többi elektrodra kapott értékektől. Mindkét esetben a kisebb meredekségek összefüggésbe hozhatók a termodinamikailag nem jól definiált membrán/elektrod határfelületi potenciállal. A PEDOT(Cl) anioncserélő tulajdonságú, míg a CWE elektrod esetén hiányzik az ion- és elektroncserére képes réteg.



2.4. ábra. Kalibrációs egyenesek a különböző szilárd belső elvezetésű elektródokon

elektród	meredekség (S) (mV/dekád)	R ²
Pt/PEDOT(FeCN)/ISM	57,5±1,3	0,99901
Pt/PEDOT(Cl)/ISM	44,4±2,6	0,99328
Pt/PEDOT(PSS)/ISM	57,5±1,3	0,99903
Au/PEDOT(PSS)/ISM	57,4±1,3	0,99901
Au/PoPD/ISM	57,3±1,3	0,99897
Au/PoPD(FeCN)/ISM	57,1±1,3	0,99899
Hagyományos ISE	57,3±1,3	0,99899
Au/ISM(CWE)	51,7±1,8	0,99827

2.1.táblázat. A kalibrációs egyenesek meredekségei

0,1 mol/dm³ koncentrációjú sóoldatokat felhasználva, különoldatos módszerrel meghatároztuk az elektródok kalciumionra, lítiumionra, nátriumionra és ammóniumionra vonatkozó szelektivitási tényezőit. A hagyományos ionszelektív elektródokkal gyakorlatilag megegyező viselkedést kaptunk. A szelektivitást a membránban lévő ionofór határozza meg döntően, így ez az eredmény nem meglepő.

elektród	logK ^{pot} _{K,j}			
	Ca ²⁺	Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺
Pt/PEDOT(FeCN)/ISM	-4,1	-4,3	-3,4	-2,2
Pt/PEDOT(Cl)/ISM	-4,3	-4,1	-3,4	-2,2
Pt/PEDOT(PSS)/ISM	-4,1	-4,1	-3,4	-2,3
Au/PEDOT(PSS)/ISM	-4,1	-4,1	-3,4	-2,2
Au/PoPD/ISM	-4,1	-4,2	-3,5	-2,1
Au/PoPD(FeCN)/ISM	-4,0	-4,1	-3,5	-2,2
Hagyományos ISE	-3,9	-3,9	-3,3	-2,1

2.2. táblázat. Az elektródok szelektivitási tényezői

A szilárd belső elvezetésű elektródok kialakítása (belső oldat hiány) ígéretesnek mutatkozik, hogy a hagyományos elektródoknál elért alsó mérési határt kiterjesszük a kisebb koncentráció tartományok felé. A szilárd, ezen belül a polimer film elektródok alsó mérési határának vizsgálata ilyen megfontolások alapján került az utóbbi években az érdeklődés középpontjába. Sutter és munkatársai nanomólos alsó mérési határt értek el poli(oktil-tiofén) (POT) szilárd belső elvezetésű elektródokkal. Munkánk során mi is vizsgáltuk az általunk előállított elektródok alsó mérési határát. A kapott eredményeket összehasonlítottuk a hagyományos káliumion-szelektív elektródokra kapott értékekkel. Az 2.3. táblázat alapján megállapítható, hogy a hagyományos elektródoknál jobb alsó mérési határú szilárd belső elvezetésű elektródot nem sikerült előállítanunk.

elektród	alsó méréshatár (10^{-6} mol/dm ³)
Pt/PEDOT(FeCN)/ISM	1,3520
Pt/PEDOT(Cl)/ISM	1,1122
Pt/PEDOT(PSS)/ISM	1,3500
Au/PEDOT(PSS)/ISM	1,3540
Au/PoPD/ISM	1,3540
Au/PoPD(FeCN)/ISM	1,3500
Hagyományos ISE	1,3440

2.3. táblázat. Az elektródok alsó méréshatára

Méréseink alapján megállapítottuk, hogy a PEDOT szilárd belső elvezetésű elektródok nem érzékenyek a mintaoldat szén-dioxid és oxigén tartalmára.

3 Poli(o-fenilén-diamin) (PoPD) film belső elvezetésű káliumion-szelektív elektródok előállítása és vizsgálata

3.1 PoPD filmek előállítása és vizsgálata

A PoPD elektrokémiai tulajdonságai nagymértékben eltérnek a szilárd belső elvezetésűként eddig alkalmazott polimer filmek tulajdonságaitól. Ezért először a PoPD redoxi tulajdonságait vizsgáltuk a potenciometriás ionszelektív elektród működési körülményei között. A polimer anioncserélő tulajdonságú, így a PEDOT-hoz hasonlóan adalékolt filmek előállításával is foglalkoztunk. PoPD(szulfát), PoPD(PSS) és PoPD(FeCN) polimer filmeket állítottunk elő, és vizsgáltuk az adalékolás hatását a polimer film potenciometriás válaszára. A potenciometriás válaszfüggvények alapján a PoPD filmnél anion-, míg a PoPD(FeCN) és PEDOT(PSS) esetén kationcserére következtethettünk. Az illesztett egyenesek meredeksége messze elmaradt (<20mV/dekád) a nernsti értéktől. A kapott jelenséget legelfogadhatóbban a deprotonált polimerláncok közel semleges állapotával magyarázhatjuk. A PoPD filmek redoxi tulajdonságait vizsgálva ciklikus voltammetriával, megállapítható, a polimer deprotonálódásával redoxi aktivitása csökken. Ezek a kísérletek alátámasztják a potenciometriás mérések eredményeit. A polimerben irreverzibilis változás nem következik be az oldat pH-jának növelésével, visszatéve az elektródot kis pH-jú referencia oldatba, az eredeti ciklikus voltammogramokat kapjuk vissza.

A PoPD(FeCN) előállítása során felvett voltammogramokon monomer átalakulásához tartozó oxidációs csúcsokon kívül további oxidációs-redukciós csúcspár jelentkezik, amely a Fe^{2+}/Fe^{3+} ionok redoxiátalakulásához rendelhető. A PoPD esetén a polimerizáció során bevitt hexacianoferrát ionok a filmben reverzibilisen kötődnek meg. A hexaciano-ferrát(II) ionok a film redoxiátalakítása során lecserélődnek az oldatban lévő más kisebb anionokra, egyidejűleg

a film kismértékű de egyenletes degradációja megy végbe. Hasonló jelenséget tapasztaltak Gyurcsányi és munkatársai PEDOT filmekkel végzett mikroszkópos vizsgálataik során. Megállapítottuk, hogy az adalékolás nélkül előállított polimer nem átjárható a hexacianoferrát ionok számára, ellenben káliumhexacianoferrát jelenlétében előállított film igen. A ciklikus voltammogramokon megjelenő, a $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ redoxi átalakuláshoz rendelhető csúcspár megjelenését vizsgáltuk részletesen $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ és $2 \text{ mmol/dm}^3 \text{ K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, valamint $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ KCl}$ és $2 \text{ mmol/dm}^3 \text{ K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ tartalmú oldatokban.

CV felvétele során alkalmazott oldat	polarizáció sebesség (mVs^{-1})	elektród	redoxi csúcspár
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, KCl	100	Pt/PoPD	(-)
	100	Pt/PoPD(PSS)	(+)
	100	Pt/PoPD(FeCN)	(+)
	10	Pt/PoPD	(-)
	10	Pt/PoPD(PSS)	(+)
	10	Pt/PoPD(FeCN)	(+)

CV felvétele során alkalmazott oldat	polarizáció sebesség (mVs^{-1})	elektród	redoxi csúcspár
H_2SO_4 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	100	Pt/PoPD	(-)
	100	Pt/PoPD(PSS)	(-)
	100	Pt/PoPD(FeCN)	(+)
	10	Pt/PoPD	(-)
	10	Pt/PoPD(PSS)	(+)
	10	Pt/PoPD(FeCN)	(+)

1. táblázat. A PoPD film átjárhatóságának vizsgálata során kapott eredmények összefoglalása

A mobil (SO_4^{2-} , Cl^-) ionok jelenlétében előállított PoPD film esetén a kénsavas hexacianoferrát(II)-ot tartalmazó oldatban $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ionokhoz rendelhető csúcspár nem jelenik meg, míg nagyobb méretű ionok jelenlétében ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, PSS^-) előállított polimeren kénsavas hexacianoferrát(II)-ot tartalmazó oldatban felvett CV görbén megjelenik a $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ redoxi átalakuláshoz rendelhető csúcspár. Valószínűsíthető, hogy az így előállított polimerfilmek esetén a PoPD átjárható a hexacianoferrát/ferrit ionokra. A hexacianoferrát ionok távozása után a film megőrzi az anionok jelenléte mellett kialakult térszerkezetét. A PoPD(PSS) filmek esetén a PoPD(FeCN) filmekhez hasonló jelenséget figyelhetünk meg, a nagyméretű PSS^- anionok jelenléte a közönséges PoPD polimer filmnél lazább, átjárhatóbb szerkezet kialakulását vonja maga után.

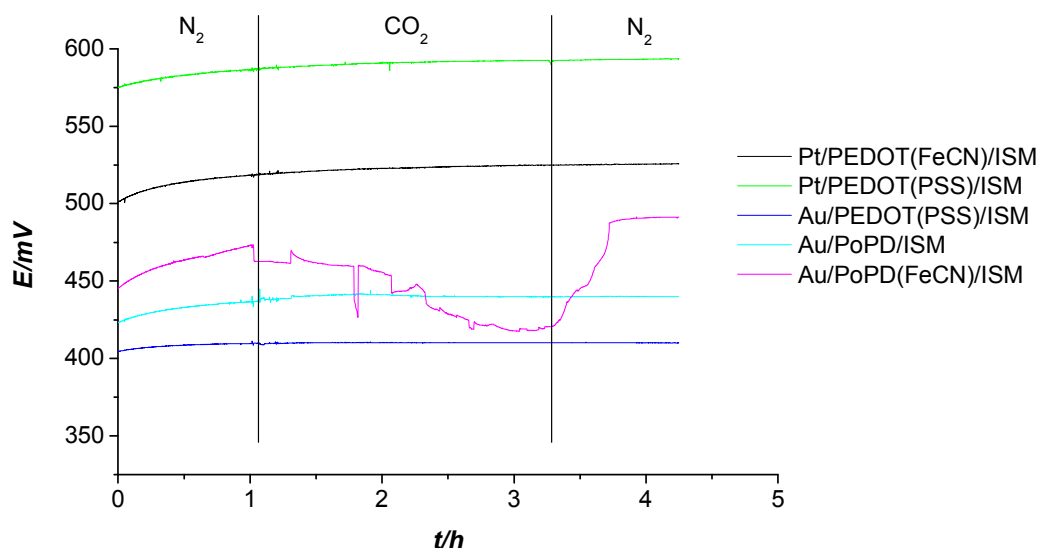
A polimer filmek belső elvezetésként történő alkalmazásakor a lehetséges töltéstranszfer mechanizmusok tisztázásához elengedhetetlen a fém/polimer elektród ionos és elektronikus(redox) érzékenységének vizsgálata. A különböző elektródok (Pt, Pt/PoPD) redoxi érzékenységét mértük a $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redoxi párt különböző arányokban tartalmazó $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl alapoldatban. Közel nernsti viselkedést tapasztaltunk a Pt-án míg a Pt/PoPD elektródon

ennél kisebbet. Az irodalomban vizsgált PEDOT és PPy filmek esetén kapott meredekség közel azonos volt a platináéval. Az eredmények alapján a PoPD film még úgy tekinthető, mint egy kiterjesztett elektromosvezető felületi réteg.

Összehasonlítottuk Pt/PEDOT és Pt/PoPD potenciometriás válaszfüggvényeit pH=5,5-9 tartományban. Míg a Pt/PEDOT elektród gyakorlatilag nem volt érzékeny a pH változtatásra, a Pt/PoPD elektródok esetén 30mV/pH meredekséget kaptunk.

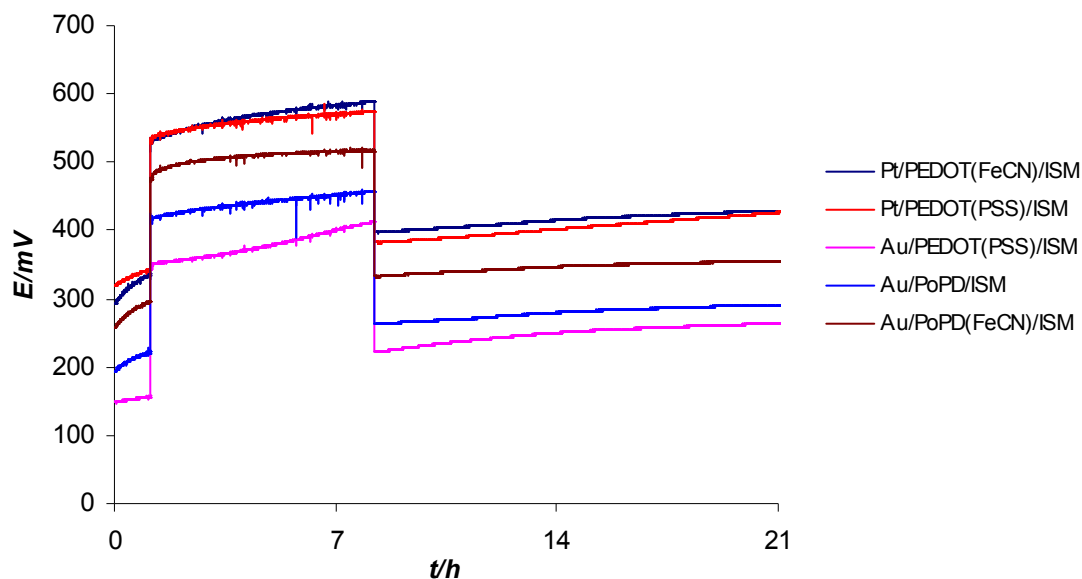
3.2 Poli(o-feniléndiamin) belső elvezetésű káliumion-szelektív elektródok készítése és analitikai jellemzőinek meghatározása

A PoPD és PEDOT film belső elvezetésű elektródok analitikai jellemzőinek meghatározását egyidejűleg végeztük. Az eredményeket a 2.4. ábra és a 2.1-3. táblázatokban mutattam be. A PoPD szilárd belső elvezetésű elektródok analitikai tulajdonságai nem maradnak el az irodalomban is sokat vizsgált PEDOT(PSS) szilárd belső elvezetésű elektródokétól. A kísérletet többször megismételve szén-dioxid érzékenységet csak a PoPD(FeCN) belső elvezetésű elektródok esetén tapasztaltunk.



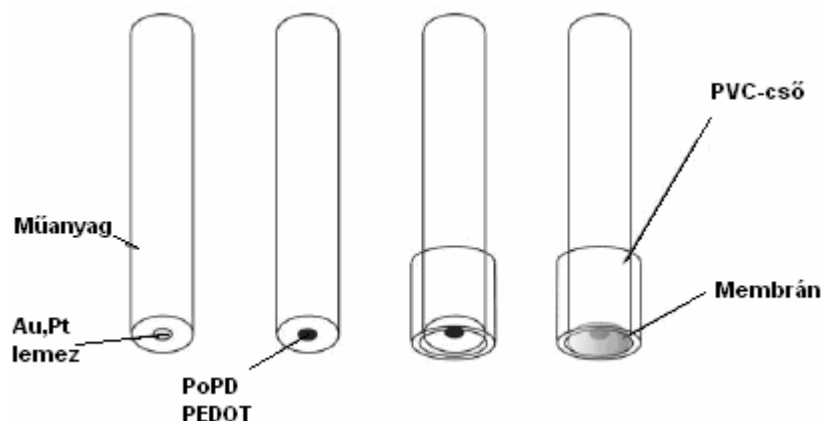
3.1. ábra. Az elektródok szén-dioxid érzékenységének vizsgálata

Az irodalom szerint a hagyományos elektródokkal közel azonos alsó mérési határ kialakulása szivárgási jelenségekkel magyarázható. Problémát okozhat a PVC membrán és a polimer film között kialakuló vízréteg. Az elsődleges ionok akkumulálódása a vízrétegben az elektródok kondicionálása során az ionfluxus egy lehetséges forrása. Másik lehetőség a polimerek protonálódni képes funkció csoportjainak az önkisülése, ami az oldat felé ionáramot indít el. A vízréteg jelenlétét direkt méréssel nem tudjuk bizonyítani. A vízréteg jelenlétére az elsődleges ion és zavaróion kicserélődését kísérő potenciálváltozás alapján következtethetünk. A zavaró ionok oldatában kondicionáljuk hosszabb ideig az elektródot, majd az elsődleges ionokat tartalmazó oldatba helyezzük. Az első pozitív potenciálugrást egy negatív irányú eltolódás követi, majd az elsődleges ion – zavaróion cserét egy gyors negatív potenciálugrás kíséri, amelyet a potenciál pozitív irányú eltolódása követ vízréteg jelenlétében. Mivel a PVC membrán az elsődleges iont részesíti előnyben, a Na⁺-K⁺ cseréje lassú folyamat. Vízréteg hiányában gyors potenciálugrást várunk.



3.2. ábra. Vízréteg teszt

Az általunk vizsgált elektródoknál a teszt alapján nem alakult ki vízréteg. Ez annyiban nem meglepő, hogy az általunk is használt elektród konstrukciónál mások sem tapasztalták a vízréteg kialakulását.

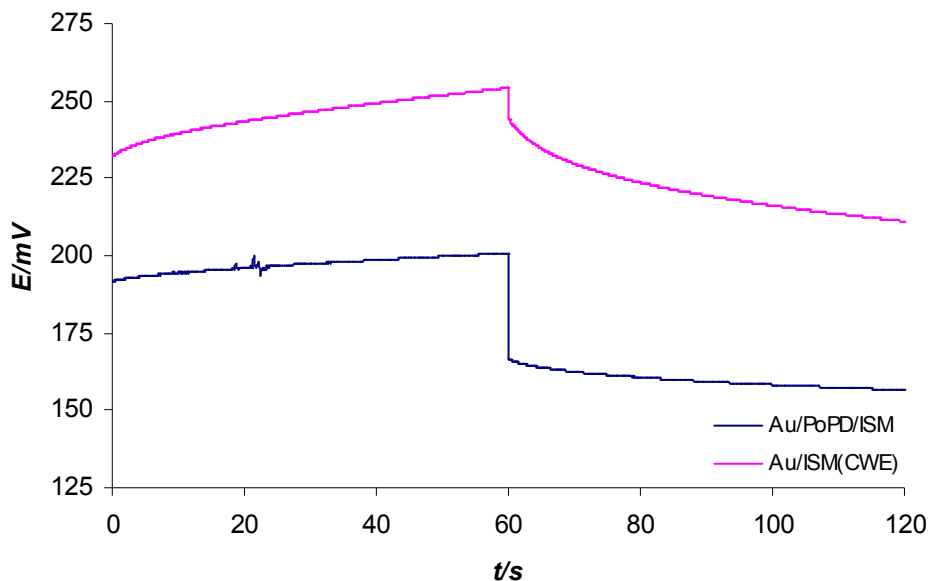


3.3. ábra. A PEDOT és PoPD szilárd belső elvezetésű makro elektródoknál használt elrendezés

Az elektródok gyakorlati felhasználásának szempontjából fontos annak vizsgálata, hogy a párhuzamos mérések során felvett kalibrációs egyenes pontjai mennyire szórnak a párhuzamos mérések során. Nagyobb koncentrációugrásokat alkalmazva, ahol az elektródokat váltakozva 10^{-1} - 10^{-4} mol/dm³ koncentrációjú KCl oldatokba mártottuk, megállapítható, hogy ezek az értékek jól reprodukálhatók.

Az elektródok napi működéséről ad hasznos információt a rövid távú stabilitás. Az elektródok potenciálját mértük 20 órán keresztül. Általában elmondható, hogy a PoPD szilárd belső elvezetésű elektródok beállási ideje lassabb, de hosszabb állás esetén nem tapasztaltunk a PEDOT elektródokénál nagyobb potenciál eltolódást.

A kronopotenciogram meredeksége ($\Delta E / \Delta t$) a potenciálstabilitásra meghatározására alkalmas a szilárd belső elvezetésű ionszelektív elektródok esetén. Ezt a módszert Bobacka sikeresen alkalmazta különböző vastagságú PEDOT filmekkel előállított elektródok esetén. A mért görbékből számolható a kisfrekvenciás kapacitás, amely a film redoxikapacitásával, azaz polarizálhatóságával hozható összefüggésbe.



3.4. ábra. PoPD és bevont huzal szilárd belső elvezetésű elektródok kronopotenciometriás görbéi

A mérések során megállapítottuk, hogy a PoPD elektródok potenciálstabilitása messze elmarad a PEDOT elvezetésű elektródokétól, de még mindig elfogadhatóbb, mint a huzal elvezetésű elektródoké (CWEs). A tapasztalt jelenséget összefüggésbe hozhatjuk a PoPD film vezetési tulajdonságaival. A PoPD film esetén a redoxi átalakulásban fontos szerepet töltenek be a protonok, a protonok gyors töltéstranszfer reakciót tesznek lehetővé. Az általunk alkalmazott KCl oldatokban a kis hidrogénion koncentráció miatt a töltéstranszfer gátolt. Összességében megállapíthatjuk, hogy a PoPD polimer filmek segítségével nem sikerült a PEDOT szilárd belső elvezetésű elektródokéhoz hasonlóan jó tulajdonságokkal rendelkező elektródokat előállítani.