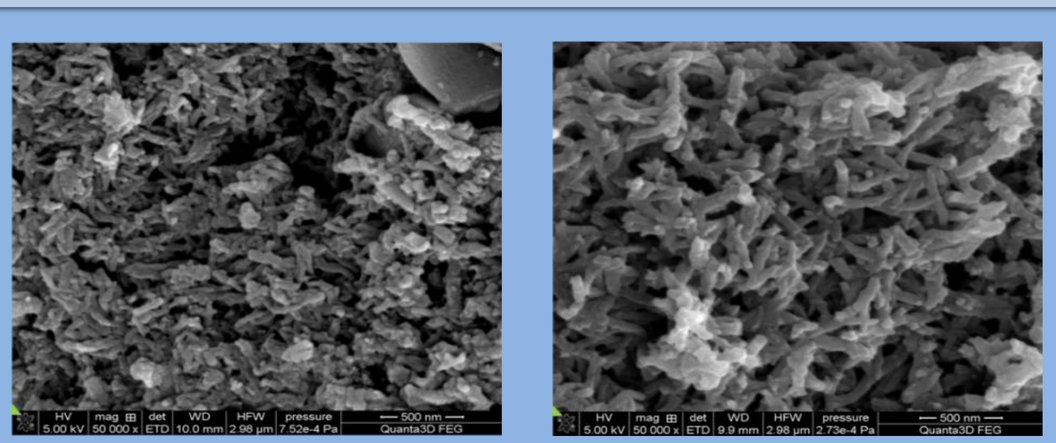
ZASTOSOWANIE MODYFIKOWANYCH NANOWŁÓKIEN POLIANILINY W KONSTRUKCJI ELEKTROD JONOSELEKTYWNYCH ZE STAŁYM KONTAKTEM CZUŁYCH NA JONY AZOTANOWE(V)

K. PIETRZAK[1], C. WARDAK[1], S. MALINOWSKI[2]
[1]Maria Curie-Sklodowska University, Faculty of Chemistry, Institute of Chemical Sciences, Department of Analytical Chemistry, Maria Curie-Sklodowska Sq. 3, 20-031 Lublin, Poland
[2]Faculty of Civil Engineering and Architecture, Lublin University of Technology, Nadbystrzycka 40, 20-618 Lublin, Poland
*karolina.pietrzak@poczta.umcs.lublin.pl

Wykorzystano nanowłókna polianiliny modyfikowane jonami chlorkowymi (**PANI-Cl**) i azotanowymi(V) (**PANI-NO_3**) jako stały kontakt w elektrodach stosowanych do oznaczania jonów azotanowych(V). Wykonano badania właściwości zsyntezowanych nanowłókien, a następnie pomiary potencjometryczne w celu określenia podstawowych parametrów analitycznych elektrod (nachylenie i zakres liniowości krzywej kalibracyjnej, granica wykrywalności, odwracalność i stabilność potencjału oraz selektywność), a także wykonano testy wrażliwości czujników na obecność gazów, światło oraz zmiany potencjału redox roztworów i pH. Otrzymano elektrody charakteryzujące się dobrymi parametrami zdolne do pracy w zmiennych warunkach, które z będzie można w przyszłości wykorzystać do analizy próbek środowiskowych.

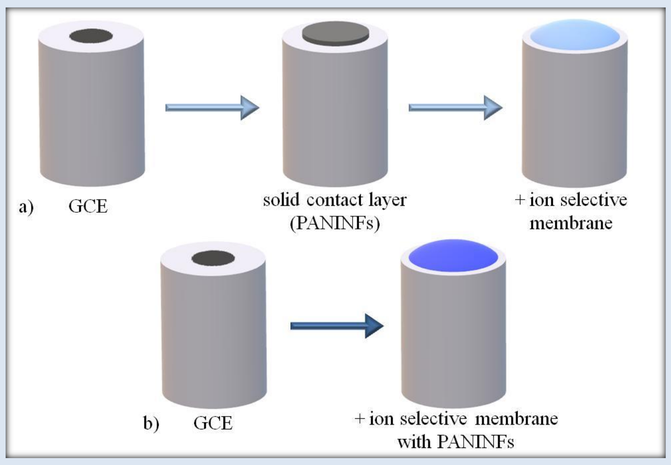


Rys. 1. Zdjęcia SEM: PANI-Cl NFs (a) i PANI-NO_3NFs (b).

I. PRZYGOTOWANIE OF SCISEs

Przygotowano elektrody z warstwą pośrednią nanowłókien pomiędzy materiałem elektrody wewnętrznej a membraną jonoselektywną (Rys 2a) oraz z dodatkiem nanowłókien w membranie jonoselektywnej (Rys. 2b). Dla porównania skonstruowano również elektrodę niemodyfikowaną bez wykorzystania nanowłókien. Wszystkie rodzaje elektrod i składy membran umieszczono w Tabeli 1.

NPOE - eter nitrofenylooktylowy; **PVC** - poli(chlorek winylu) o niskiej masie cząsteczkowej; **$TDMANO_3$** - azotan tridodecylodimetyloamoniowy; **PANINFs-Cl** - nanowłókna polianilinowe domieszkowane jonami chlorkowymi; **PANINFs-NO_3** - nanowłókna polianilinowe domieszkowane jonami azotanowymi; **NFs InterLayer** – warstwa pośrednia z nanowłókien polianilinowych (**15 µl of 0.01 g/ml nanofibers in THF**)



Rys. 2 Schemat przygotowania elektrody a) z NF jako warstwą pośrednią, b) z NF wewnątrz membrany jonoselektywnej.

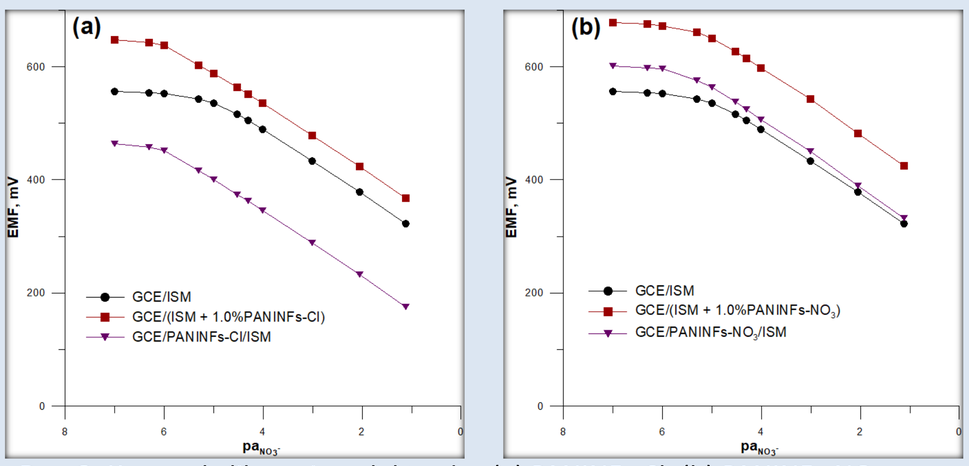
Tabela 1. Jakościowy i ilościowy skład membran jonoselektywnych.

Elektroda	Membrana jonoselektywna				NFs InterLayer
	NPOE [%]	PVC [%]	$TDMANO_3$ [%]	NFs [%]	
GCE/ISM	62.0	32.0	6.0	-	-
GCE/(ISM + 1.0%PANINFs-Cl)	61.0	32.0	6.0	1.0	-
GCE/PANINFs-Cl/ISM	62.0	32.0	6.0	-	+
GCE/(ISM + 1.0%PANINFs-NO_3)	61.0	32.0	6.0	1.0	-
GCE/PANINFs-NO_3/ISM	62.0	32.0	6.0	-	+

II. POMIARY POTENCJOMETRYCZNE

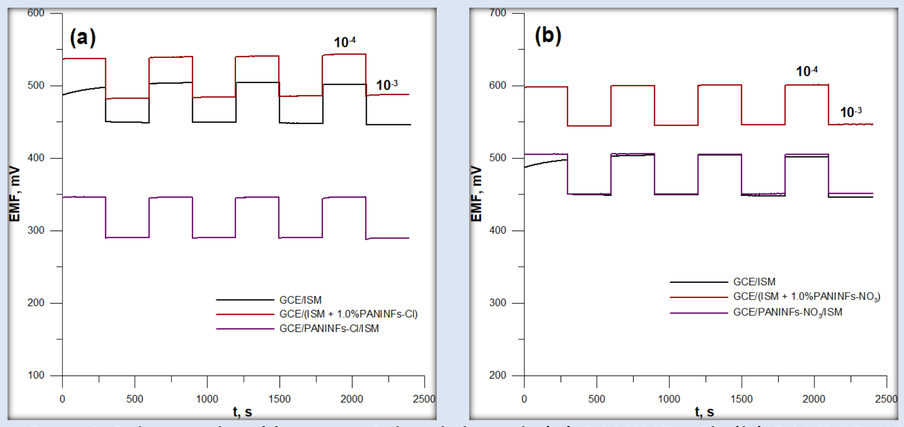
Potencjometryczną odpowiedź elektrod badano w roztworach KNO_3 w zakresie stężeń 10^{-7} – 10^{-1} mol L^{-1} poprzez pomiar siły elektromotorycznej ogniwa elektrochemicznego (SEM). Krzywe kalibracyjne uzyskane dla badanych elektrod przedstawiono na Rys. 3.

Pomiary potencjometryczne:
- badana elektroda (SCISE),
- elektroda referencyjna chlorosrebrowa Ag/AgCl (Metrohm),
- temperatura pokojowa,
- mieszadło magnetyczne,
- 16-kanałowy system zbierania danych Lawson Labs.

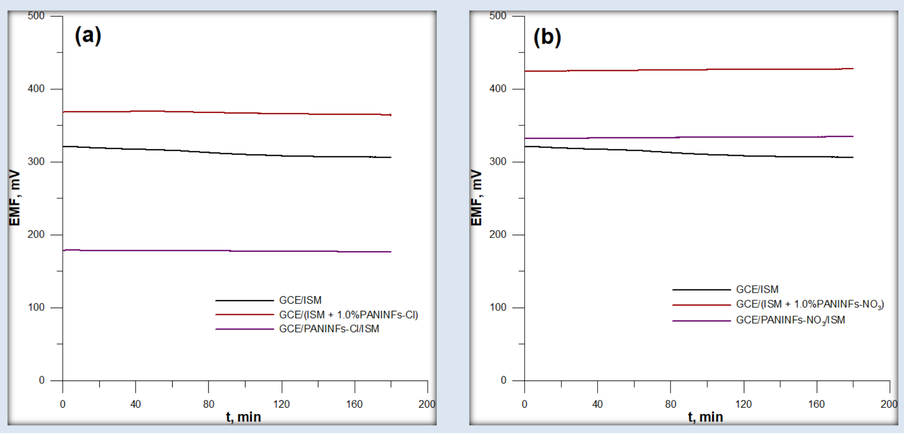


Rys. 3. Krzywe kalibracyjne elektrod z: (a) PANINFs-Cl, (b) PANINFs-NO_3

Wykonano pomiary odwracalności (Rys. 4) i stabilności (Rys. 5) potencjału elektrod uzyskując poprawę dla elektrod modyfikowanych.



Rys. 4 Odwracalność potencjału elektrod: (a) PANINFs-Cl, (b) PANINFs-NO_3



Rys. 5 Stabilność potencjału elektrod: (a) PANINFs-Cl, (b) PANINFs-NO_3

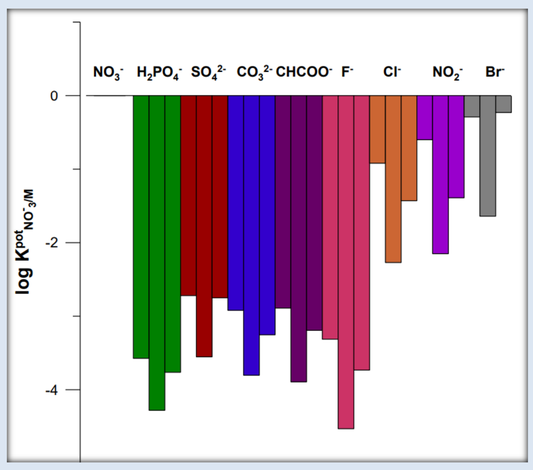
III. WYNIKI

Tabela 2. Wybrane parametry analityczne wyznaczone dla badanych elektrod.

Elektroda	Nachylenie [mV/decade]	Granica wykrywalności [mol L^{-1}]	Zakres liniowości [mol L^{-1}]	Dryft potencjału [mV/h]	Zakres pH
GCE/ISM	55.75	3.98×10^{-6}	1×10^{-5} – 1×10^{-1}	4.74	4.0 –11.0
GCE/(ISM + 1.0%PANINFs-Cl)	56.67	3.39×10^{-7}	1×10^{-6} – 1×10^{-1}	1.02	4.0 –12.5
GCE/PANINFs-Cl/ISM	56.78	3.16×10^{-7}	1×10^{-6} – 1×10^{-1}	0.53	4.0 –12.5
GCE/(ISM + 1.0%PANINFs-NO_3)	57.22	1.41×10^{-6}	5×10^{-6} – 1×10^{-1}	1.12	4.0 –11.5
GCE/PANINFs-NO_3/ISM	57.80	1.12×10^{-6}	5×10^{-6} – 1×10^{-1}	0.84	4.0 –11.5

IV. WNIOSKI

Z powodzeniem wykorzystano PANINF do budowy elektrod jonoselektywnych.
Stwierdzono, że zastosowanie nanowłókien PANI pozytywnie wpłynęło na działanie czujników potencjometrycznych. W szczególności znacznie poprawiła się stabilność i odwracalność potencjału elektrod.
Oba rodzaje czujników z PANI-Cl i PANI-NO_3 jako warstwą pośrednią były w stanie pracować w szerokim zakresie pH (4,0 - 12,5) oraz w zmiennych warunkach oświetlenia i w obecności gazów w roztworze.
Elektrody były z powodzeniem używane przez okres 2 miesięcy i po tym czasie nadal działały prawidłowo.



Ponadto zbadano selektywność elektrod metodą roztworów rozdzielnych. Otrzymane współczynniki selektywności elektrod przedstawiono na Rysunku 6.

Rys. 6 Porównanie współczynników selektywności dla badanych elektrod: GCE / ISM (1. kolumna); GCE (ISM + 1.0% PANINFs-Cl) (2. kolumna) i GCE / PANINFs-Cl / ISM (3. kolumna).