

pH senzori zasnovani na elektrodama od staklastog ugljenika modifikovanim česticama zlata, redukovanim grafen oksidom i polianilinom

Za merenje pH vrednosti, koja je jedan je od ključnih parametara mnogih hemijskih i bioloških procesa, najčešće se koristi staklena elektroda i njena idealna osetljivost je 59.16 mV po pH jedinici, što se smatra referentnom vrednošću za pH senzore. U ovom radu konstruisani su pH senzori na bazi elektrode od staklastog ugljenika modifikovane redukovanim grafen oksidom, deponovanim česticama zlata i provodljivim polimerom polianilinom. Modifikovane elektrode, konstruisane u triplikatu, korišćene su kao indikatori u potenciometrijskim merenjima, uz zasićenu kalomel elektrodu kao referentnu. Potencijal otvorenog kola je meren u puferskim rastvorima pH vrednosti 2-12. Nemodifikovane elektrode pokazivale su međusobno različite odzive i malu osetljivost, dok je kod modifikovanih elektroda uočena linearna zavisnost između potencijala otvorenog kola i pH vrednosti pufera koji je korišćen. Najbolji odziv su pokazale elektrode GCE/Au/rGO i GCE/Au/rGO/PANI. Za ove elektrode dobijena je linearnost odziva i osetljivost od 48.2 mV/pH i 65.2 mV/pH, respektivno, što je približno nernstovskom odzivu (59.16 mV/pH). Potencijalna primena konstruisanih pH senzora bila bi u merenjima pH vrednosti u različitim hemijskim i biološkim sistemima.

Uvod

pH vrednost vodenog rastvora, definisana kao negativni dekadni logaritam aktiviteta hidronijum jona (H_3O^+), jedan je od ključnih parametara mnogih hemijskih i bioloških procesa (Korostynska *et al.* 2007). Staklena elektroda, najviše korišćena jon-selektivna elektroda za merenje pH vrednosti, napravljena je od stakla čiju osnovnu strukturu čine tetraedri SiO_2 , uz dodatak Na_2O , CaO i/ili Li_2O , rastvora u unutrašnjosti elektrode (obično rastvor HCl aktiviteta H_3O^+ jona 0.1), unutrašnje elektrode (obično Ag/AgCl) i staklenog tela elektrode. Zavisnost potencijala staklene elektrode od aktiviteta H_3O^+ jona određena je Nernstovom jednačinom:

$$E = E^0 + \frac{2.303 RT}{nF} \log a_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

gde je E^0 standardni ćelijski potencijal, koji zavisi od standardnog potencijala unutrašnje referentne elektrode, R je gasna konstanta ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T apsolutna temperatura, n je broj razmenjenih elektrona tokom reakcije ili polureakcije (1 za H_3O^+), F Faradejeva konstanta ($9.649 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$) i $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ aktivitet H_3O^+ jona. Na 25°C , elektrodni potencijal kao funkcija pH može se predstaviti izrazom:

$$E = E^0 - 0.05916 \cdot \text{pH}$$

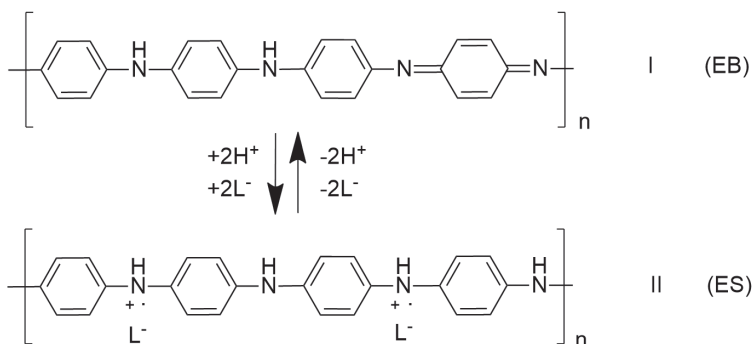
Ova jednačina pokazuje da je idealna pH osetljivost staklene elektrode 59.16 mV po pH jedinici (Qin *et al.* 2015).

Jovana Stijepić (2001), Beograd, učenica 3. razreda Šeste beogradske gimnazije

MENTORI:

Nikola Obradović, master hemičar, ETH, Cirih

Jovan Baljak, student farmacije na Medicinskom fakultetu Univerziteta u Novom Sadu



Slika 1. Protonovani i deprotonovani oblik polianilina: emeraldin – EB (I), emeraldin so – ES (II).

Figure 1. Protonated and deprotonated form of polyaniline: emeraldine – EB (I), emeraldine salt – ES (II).

Pored staklene elektrode, istraživanja su pokazala da se elektrode modifikovane provodljivim polimerima takođe mogu koristiti za merenje pH vrednosti, zbog svojih funkcionalnih grupa koje su, u zavisnosti od pH sredine, protonovane ili deprotonovane, što dovodi do promene električnih svojstava.

Polianilin je provodljivi polimer, najčešće korišćen u ovu svrhu zbog amino grupa u svojim polimernim lancima koje imaju afinitet prema H_3O^+ jonima (Qin *et al.* 2015) Polianilin može postojati u tri oblika: leukoemeraldin – LEB (redukovani oblik), emeraldin – EB (poluoksidovani oblik) i pernigranilin – PNB (u potpunosti oksidovani oblik). Jedini provodljivi oblik je protonovani oblik emeraldina. Kada je prisutna dovoljno jaka kiselina, emeraldin biva protonovan, i nastaje oblik emeraldin soli – ES, što je prikazano na slici 1. Protonovanje je povratan

proces, i na tom principu se zasniva pH osetljivost polianilina. Između pH vrednosti rastvora i potencijala otvorenog kola može se uočiti linearna zavisnost, pa se elektrode modifikovane polianilinom mogu koristiti kao pH senzori.

Do sada su uspešno konstruisani pH osetljivi senzori na bazi ugljeničnih nanocevi i polianilina koji su se pokazali odlično u rasponu pH od 1 do 13 (Kaempgen i Roth 2006, Ferrer-Anglada *et al.* 2006).

Redukovani grafen oksid predstavlja materijal sličan grafenu, dobijen redukcijom grafen oksida, ali na svojoj površini i dalje poseduje malo kiseoničnih funkcionalnih grupa, kao što su hidroksilne, karboksilne i epoksidne grupe. Odlikuje se odličnom provodljivošću i termalnom stabilošću. Čestice zlata na redukovanom grafen oksidu poboljšavaju provodljivost materijala, a uočeno je da čestice zlata i redukovani grafen

Tabela 1. Modifikacije elektroda korišćenih u ovom istraživanju

Tip elektrode	Deponovane čestice zlata	Redukovani grafen oksid	Redukovani grafen oksid sa česticama zlata	Polianilin
GCE	–	–	–	–
GCE/PANI	–	–	–	+
GCE/Au	+	–	–	–
GCE/Au/PANI	+	–	–	+
GCE/rGO	–	+	–	–
GCE/rGO/PANI	–	+	–	+
GCE/rGO+Au	–	–	+	–
GCE/rGO+Au/PANI	–	–	+	+
GCE/Au/rGO	+	+	–	–
GCE/Au/rGO/PANI	+	+	–	+

oksid poseduju sinergistički efekat sa polianilinom. Čestice zlata, deponovane direktno na elektrodu od staklastog ugljenika povećavaju aktivnu površinu elektrode, kao i provodljivost (Xu *et al.* 2014; Guo *et al.* 2012; Tan *et al.* 2015).

U ovom istraživanju korišćene su različite metode za modifikaciju elektrode od staklastog ugljenika redukovanim grafen oksidom i česticama zlata i nakon toga provodljivim polimerima. Elektrode sa različitim modifikacijama su najpre konstruisane, a potom su ispitane mogućnosti njihovog korišćenja kao potencimetrijskih pH senzora. Modifikacije su prikazane u tabeli 1.

Materijal i metode

Sinteza grafen oksida. Grafit je oksidovan u 2 koraka. U prvom koraku, radi delimične oksidacije, dodato je 12 mL sumporne kiseline (Sigma Aldrich) u 3 g grafita (Centrohem), 2.5 g $K_2S_2O_8$ (Kemika) i 2.5 g P_2O_5 (La Chema), respektivno. Smeša je mešana u vremenskom intervalu od 4.5 h na temperaturi od 80°C. Zatim je ohlađena na sobnoj temperaturi, razblažena sa 0.5 L vode i ostavljena preko noći. Rastvor je filtriran i talog je ispran destilovanom vodom, nakon čega je ostavljen da se suši na sobnoj temperaturi.

U 120 mL koncentrovane sumporne kiseline temperature 0°C dodat je proizvod, 15 g $KMnO_4$, u malim porcijama, uz mešanje. Temperatura smeše održavana je ispod 20°C. Zatim je rastvor zagrevan i temperatura je održavana na 35°C tokom 2 h. U manjim porcijama u suspenziju je dodato 0.5 L vode, nakon čega je temperatura održavana na 50°C. Još 250 mL vode dodato je odjednom, a nakon 2 h dodato je je još 600 mL. Nakon dodavanja vode dodavano je 20 mL 30% rastvora H_2O_2 (Sigma Aldrich), što je bilo praćeno pojavom gasova i promenom boje rastvora iz tamno braon u svetlije braon (Wu *et al.* 2012). Da bi se razdvojili slojevi grafen-oksida suspenzija grafen-oksida koncentracije 1 mg/mL ultrasonifikovana je tokom 20 min.

Redukcija grafen oksida. 20 mL rastvora hitozana (Acros Organics) (10 mg/mL) i ista zapremina suspenzije grafen oksida (6 mg/mL) pomešane su u posudi i ostavljene u ultrazvučno kupatilo tokom 5 minuta. pH smeše bila je 5.

Smeša je zagrevana uz refluks na 90°C tokom 9 h, tokom kojih se grafen oksid redukovao.

Sinteza čestica zlata i redukcija grafen oksida. U 7 mL rastvora $HAuCl_4$ (dr) (0.4 mg/mL) dodata je 1 kap suspenzije grafen oksida (6 mg/mL). 4 mL NaOH (Hemos) (0.025 mol/L) i 100 mg hitozana dodato je u smešu i smeša je mešana tokom 9 h na 90°C. (Guo *et al.* 2012). Redukovani grafen oksid i redukovani grafen oksid sa česticama zlata po završetku reakcije ostavljeni su da se ohlade na sobnoj temperaturi nakon čega su filtrirani i isprani vodom. Osušeni su i čuvani u eksikatoru do korišćenja. Snimljeni su IR spektri suvog grafen oksida i redukovanog grafen oksida (Thermo Scientific Nicolet iS10) i izmerene su mase dobijenih proizvoda.

Poliranje elektrode. Pre konstrukcije svake od elektroda, elektrode su polirane koristeći šmirglu (tipa P100 i P180), zatim polirane dijamantskim pastama (Shuangxin) sukcesivno manje veličine (14, 10, 2.5, 1 i 0.5 μm) i na kraju polirane tkaninom. U cilju uklanjanja preostalih tragova materijala za poliranje elektrode su ultrasonifikovane u dejonizovanoj vodi tokom 5 minuta.

Deponovanje čestica zlata na elektrodu od staklastog ugljenika. Polirana elektroda od staklastog ugljenika uronjena je u vodeni rastvor koji sadrži $HAuCl_4$ (1 mmol/L) i KCl (Merck) (0.1 mol/L). Za elektrodepoziciju snimljen je ciklični voltamogram na potencijalu od -1.5 V do 2 V, pri brzini skeniranja 0.05 V/s tokom 8 ciklusa. Korišćen je potenciostat DY2000. Elektroda je čuvana u 0.1 mol/L fosfatnom puferu (pH = 7) (Jayakumar *et al.* 2018).

Nanošenje redukovanog grafen oksida (sa česticama zlata) na GC elektrodu. 10 mg prašenog redukovanog grafen oksida (sa česticama zlata), dispergovano je u ultrazvučno kupatilu u 1.5 mL etanola (Fluka) tokom 10 minuta. Po 2 μL suspenzije više puta naneto je na prethodno poliranu elektrodu od staklastog ugljenika. Nakon završetka nanošenja kompozita odvojen je višak redukovanog grafen oksida ispiranjem elektrode vodom (Guo *et al.* 2012).

Elektropolimerizacija. Preko kompozita, elektropolimerizacijom bio je dodat sloj provodljivog polimera polianilina na elektrodu od staklastog ugljenika: snimljen je ciklični volta-

mogram u rastvoru koji sadrži 0.05 M anilina (dr) i 1.0 M HCl (Centrohem), na potencijalu od -0.2 do 0.8 V, pri brzini skeniranja 0.05 V/s tokom 100 ciklusa (Lindfors *et al.* 2002). Pre početka elektropolimerizacije rastvori su deaerisani argonom tokom 5 minuta radi uklanjanja kiseonika iz rastvora.

Puferski rastvori. Pravljeni su puferi u opsegu pH od 2 do 12, kako bi se ispitala zavisnost između potencijala i različitih pH vrednosti. Korišćeni su ftalatni, fosfatni i boratni puferi (Perrin i Dempsey 1974). pH je korigovana rastvorima 0.5 M HCl i 0.6 M NaOH (Corning pH meter 440).

Elektrohemijska merenja. Pre potenciometrijskih merenja elektrode sa slojem polianilina kondicionirane su tokom 20 h u 1 M rastvoru HCl (Lindfors i Ivaska 2002).

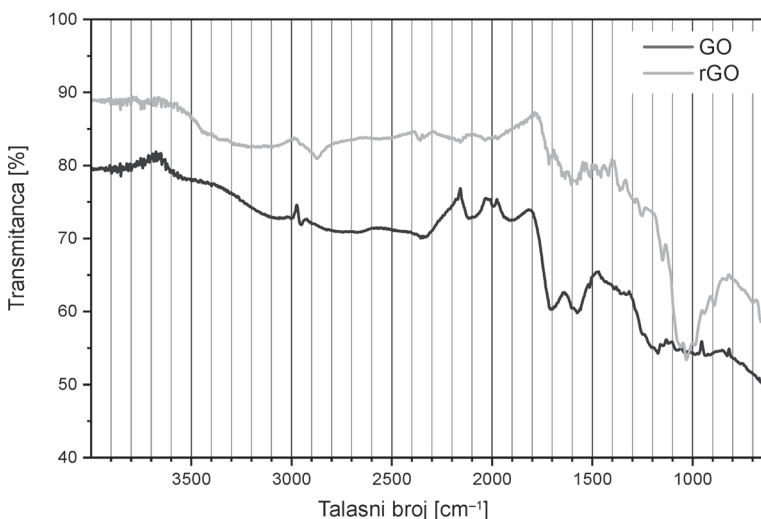
Meren je potencijal otvorenog kola (Hanna Instruments pH 300) u puferskim rastvorima u rasponu pH 2 do 12. Kao indikatorska elektroda korišćena je modifikovana elektroda od staklastog ugljenika, a kao referentna zasićena kalomelova elektroda (Schott). Pre svakog merenja elektrode su bile ispirane destilovanom vodom, radi istih početnih uslova.

Pre elektropolimerizacije meren je potencijal otvorenog kola u puferskim rastvorima (2-12) za svaku konstruisanu elektrodu radi poređenja rezultata dobijenih merenjem potencijala otvorenog kola koristeći elektrodu sa i bez sloja polimera.

Rezultati i diskusija

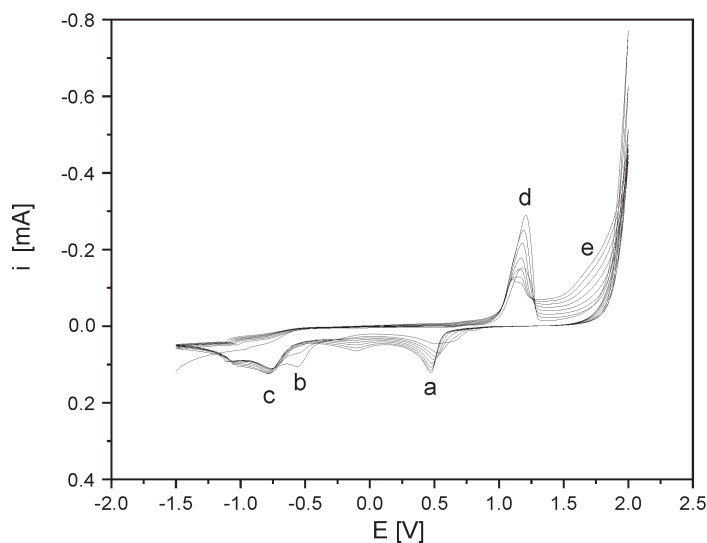
Karakterizacija redukovanog grafen oksida. Nakon sinteze izmereno je 600 mg suvog grafen oksida (GO), 195 mg suvog redukovanog grafen oksida (rGO) i 65 mg suvog redukovanog grafen oksida sa česticama zlata. Na slici 2 su prikazani IR spektri GO i rGO. Na spektru se uočavaju trake specifične za grafen oksid na 2988, 1705, 1575, 1172 i 988 cm^{-1} . Pretpostavlja se da traka na 2988 cm^{-1} potiče od vibracija C-H veze, traka na 1705 cm^{-1} potiče od istežućih vibracija C=O veze, na 1575 cm^{-1} od istežanja C=C veze, na 1172 cm^{-1} od istežanja C-OH veze i traka na 988 cm^{-1} potiče od deformacionih vibracija C-O veze. U skladu sa literaturnim podacima, redukovani grafen oksid ima trake na 2864, 1617 i 1029 cm^{-1} . Pretpostavlja se da traka na 2864 cm^{-1} potiče od istežućih vibracija C-H veze, traka na 1617 cm^{-1} od istežanja C=C veze, a traka na 1029 cm^{-1} od vibracija C-O veze.

Deponovanje čestica zlata na elektrodu od staklastog ugljenika. Na slici 3 je prikazan voltamogram dobijen elektrodepozicijom čestica zlata preko elektrode od staklastog ugljenika. Pretpostavlja se da redukcioni pikovi pripadaju redukciji zlata (a), redukciji vodonika (b) i evoluciji vodonika (c), a da oksidacioni pikovi pripadaju oksidaciji deponovanog zlata (d) i evoluciji kiseonika (e).



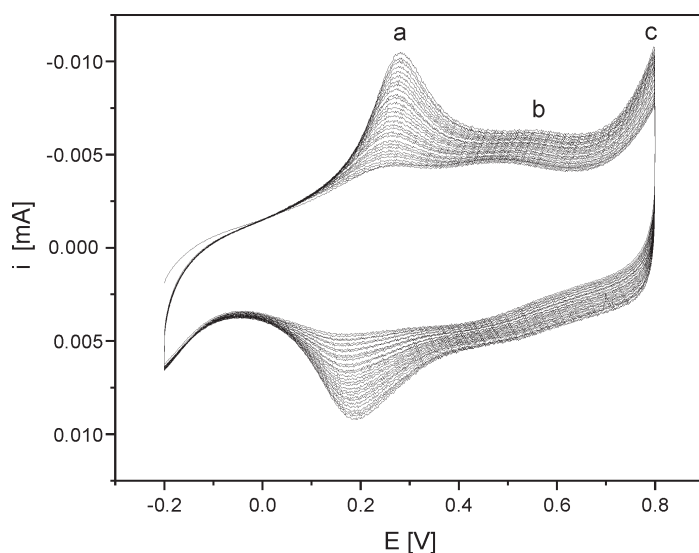
Slika 2. Infracrveni spektri grafen oksida i redukovanog grafen oksida.

Figure 2. Infrared spectrum of graphene oxide and reduced graphene oxide.



Slika 3. Voltamogram dobijen elektrodepozicijom čestica zlata preko elektrode od staklastog ugljenika.

Figure 3. Voltammogram obtained by electrodeposition of gold particles over a glassy carbon electrode.



Slika 4. Voltamogram dobijen elektropolimerizacijom anilina preko elektrode od staklastog ugljenika sa deponovanim česticama zlata.

Figure 4. Voltammogram obtained by electropolymerization of aniline via a glassy carbon electrode with deposited gold particles.

Sinteza provodljivog polimera. Na cikličnom voltamogramu (slika 4) uočava se redoks par na 280 mV i 190 mV (a), za koji se pretpostavlja da pripada leukoemeraldin (LEB) – emeraldin so (ES) prelasku. Drugi redoks par, na 550 mV i 510 mV (b) pripada proizvodu degradacije polianilina, a treći redoks par, na više od 700 mV (c) pripada prelasku emeraldin so (ES) – pernigranilin (PNB).

Potenciometrijska merenja. U tabeli 2 su dati parametri linearne zavisnosti elektrodnog

potencijala od pH vrednosti ($E = k \cdot \text{pH} + m$), koeficijenti određenja R^2 i srednja osetljivost elektroda (tabela 1). Na slici 5 prikazane su zavisnosti između potencijala i pH vrednosti za konstruisane elektrode.

Uočava se da se nagibi pravih za tri ispitivane GC elektrode nemaju približne vrednosti, koje pored toga značajno odstupaju od Nernstovog nagiba (59.16 mV/pH), na osnovu čega možemo zaključiti da se nemodifikovana elektroda od staklastog ugljenika ne može uspešno koristiti za merenje pH vrednosti.

Tabela 2. Zavisnost elektodnog potencijala E od pH vrednosti i osetljivost elektroda

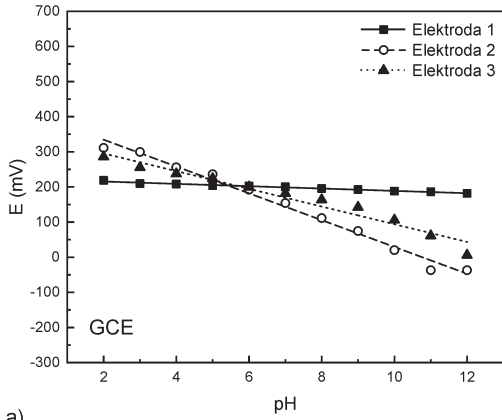
Tip elektrode	RB	Parametri jednačine $E = E^0 - k \cdot \text{pH}$					Srednja osetljivost [mV/pH]
		k [mV/pH]	Δk	E^0 [mV]	ΔE^0	R^2	
GCE	1	3.33	0.16	222	3	0.978	22
	2	38.2	1.6	411	11	0.986	
	3	25.2	1.8	346	14	0.953	
GCE/PANI	1	19.1	0.8	398	6	0.981	32
	2	37.3	1.6	425	13	0.981	
	3	40	5	450	20	0.928	
GCE/Au	1	38.2	0.5	402	4	0.998	44
	2	52.0	1.0	558	7	0.996	
	3	43.3	1.2	495	9	0.992	
GCE/Au/PANI	1	47.1	1.7	433	14	0.996	55
	2	54.1	1.0	461	7	0.990	
	3	65.3	1.3	547	10	0.996	
GCE/rGO	1	25.8	1.8	313	14	0.955	32
	2	36	2	351	18	0.960	
	3	34.8	1.9	357	14	0.971	
GCE/rGO/PANI	1	52.6	1.1	508	9	0.994	49
	2	51.8	1.6	496	12	0.991	
	3	45.1	1.4	436	10	0.991	
GCE/rGO+Au	1	44.4	0.9	429	7	0.996	37
	2	30	2	380	15	0.957	
	3	37.7	0.6	384	5	0.997	
GCE/rGO+Au/PANI	1	30	3	440	20	0.927	38
	2	59.8	1.5	449	11	0.994	
	3	26.5	0.8	444	6	0.991	
GCE/Au/rGO	1	48.0	0.5	498	4	0.999	48.2
	2	47.1	0.8	520	7	0.997	
	3	49.6	0.2	536.7	1.6	0.999	
GCE/Au/rGO/PANI	1	65	3	540	20	0.984	65.2
	2	66	2	545	18	0.986	
	3	57.4	1.1	697	8	0.988	

RB – redni broj elektrode (prema grafikonima na slici 5)

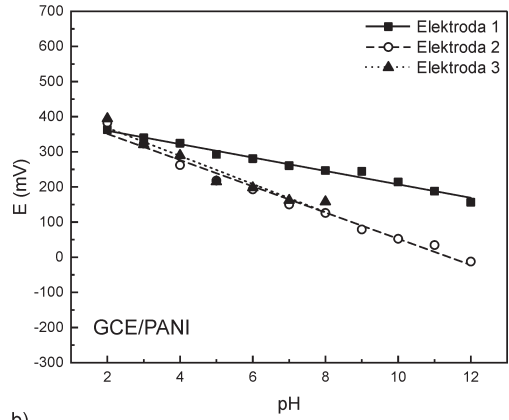
Δk i Δm – standardne greške parametara k i m , respektivno

R^2 – koeficijent određenja

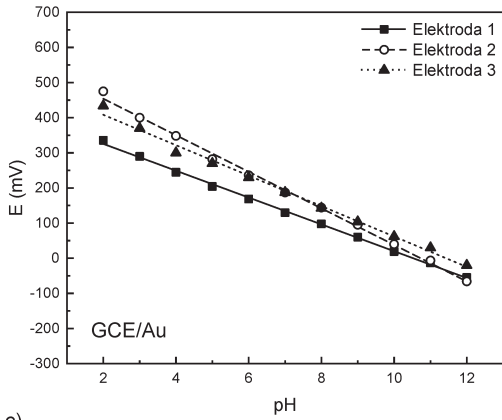
Srednja osetljivost je određena kao $\bar{k} = \frac{1}{3} \cdot (k_1 + k_2 + k_3)$ za svaki tip elektrode, osim za GCE/Au/rGO/PANI, gde je za osetljivost uzet prosek elektroda 1 i 2



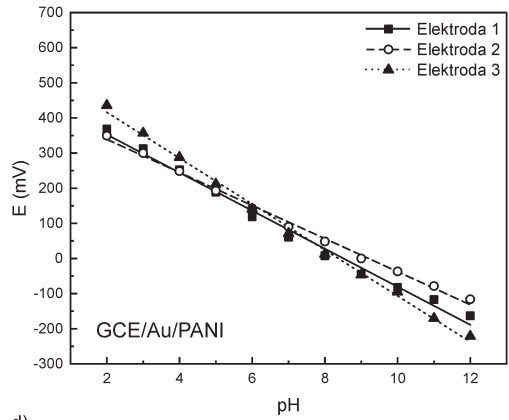
a)



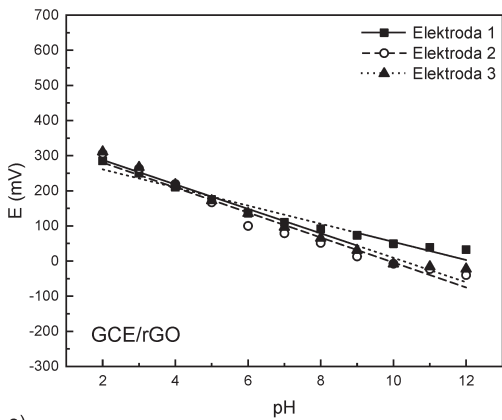
b)



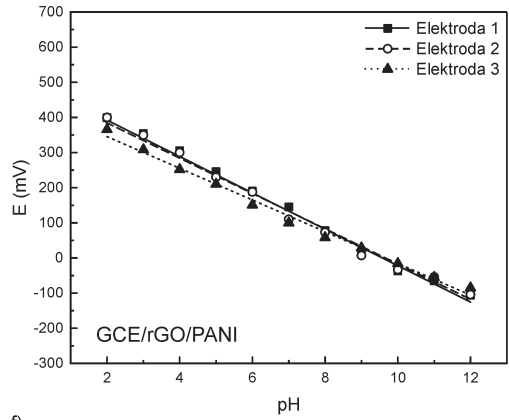
c)



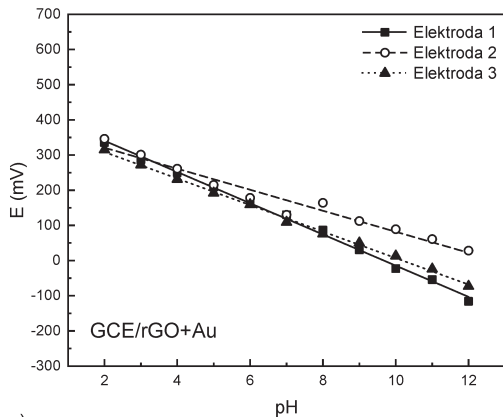
d)



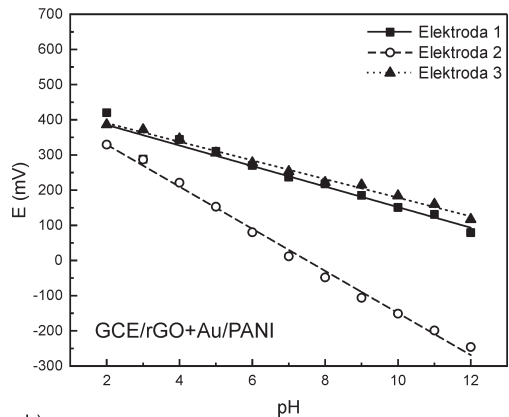
e)



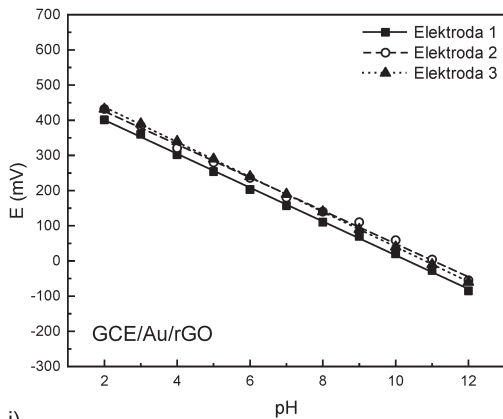
f)



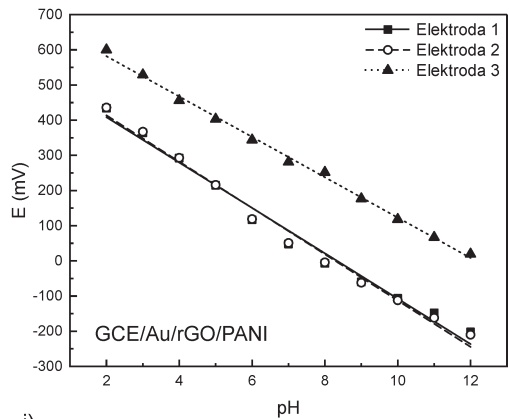
g)



h)



i)



j)

Slika 5 (prethodna i ova strana). Zavisnosti između potencijala i pH vrednosti za ispitivane elektrode

Figure 5 (the previous and this page). The relationship between the potential and the pH for electrodes

Elektrode GCE/PANI ne pokazuju odgovarajuću linearnost i sličnost u pH osetljivosti između tri različite elektrode koje su modifikovane i čuvane na isti način. Uprkos lošim parametrima, primećuje se da elektrode u odnosu na nemodifikovane pokazuju vrednosti približnije Nernstovim, što je posledica polianilina koji poseduje strukturu pogodnu za razmenu protona.

Elektrode GCE/Au pokazuju znatno bolju linearnost u odnosu na nemodifikovane elektrode, kao i u odnosu na elektrode modifikovane

slojem polianilina. Uočava se nagib približniji Nernstovom u odnosu na prethodne elektrode. Čestice zlata ne pokazuju sposobnost razmene protona, pa se ovakva pojava može objasniti mešovitim potencijalom koji nastaje zbog razmene elektrona koji potiču od vrsta koje se nalaze u rastvoru (potiču od puferskih rastvora). Ipak, ne uočavamo poklapanje između tri različite elektrode koje su modifikovane i čuvane na isti način, kao ni odgovarajuću osetljivost.

Elektrode GCE/Au/PANI pokazuju veću linearnost, i sličnost u pH osetljivosti između tri

različite elektrode koje su modifikovane i čuvane na isti način u odnosu na nemodifikovane elektrode, kao i na elektrode koje imaju samo sloj polianilina i samo sloj čestica zlata. Možemo reći da se uočava sinergistički efekat polianilina i čestica zlata, koji proizilazi iz olakšanog transfera elektrona između polianilina i površine elektrode, zbog prisustva čestica zlata. Iako je srednja vrednost senzitivnosti najpribližnija Nernstovoj, ne uočava se dovoljna sličnost između tri različite elektrode koje su modifikovane i čuvane na isti način.

Elektrode GCE/rGO ne pokazuju odgovarajuću linearnost i sličnost u pH senzitivnosti između tri različite elektrode koje su modifikovane i čuvane na isti način, iako je senzitivnost u odnosu na nemodifikovane elektrode poboljšana. Uočava se da ovakve elektrode pokazuju senzitivnost sličnu elektrodama modifikovanim polianilinom, što može biti posledica grupa koje redukovani grafen oksid sadrži, a koje mogu vršiti razmenu protona.

Elektrode GCE/rGO/PANI pokazuju znatno bolji odziv u odnosu na elektrode modifikovane samo slojem polianilina ili samo redukovanim grafen oksidom, što se može objasniti olakšanim transferom elektrona između polianilina i površine elektrode, prisustvom redukovanog grafen oksida. Uočava se linearnost i sličnost u pH osetljivosti između tri različite elektrode koje su modifikovane i čuvane na isti način, kao i nagib veoma približan Nernstvom.

Dve elektrode GCE/rGO+Au, modifikovane redukovanim grafen oksidom sa česticama zlata pokazuju linearnost i sličnost u pH osetljivosti, dok jedna elektroda odstupa. Uzrok ovoga može biti pripisan funkcionalnim grupama redukovanog grafen oksida koje mogu vršiti razmenu protona, kao i mešovitim signalima koji su posledica čestica zlata koje učestvuju u razmeni elektrona sa jonskim vrstama iz rastvora.

Dve elektrode GCE/rGO+Au/PANI, modifikovane redukovanim grafen oksidom sa česticama zlata i polianilinom pokazuju linearnost i sličnost u pH senzitivnosti, dok jedna elektroda pokazuje приметно različiti nagib. Odziv kod elektroda nije međusobno sličan, zbog čega se ove elektrode ne mogu koristiti kao pH senzori.

Elektrode GCE/Au/rGO pokazuju znatno bolji odziv u odnosu na sve prethodne elektrode,

što se može objasniti sinergističkim efektom deponovanim česticama zlata i redukovanom grafen oksida, tj poboljšanim transferom elektrona, ali i funkcionalnim grupama prisutnim na redukovanom grafen oksidu koje imaju sposobnost razmene elektrona. Uočava se linearnost i sličnost u pH senzitivnosti između tri različite elektrode koje su modifikovane i čuvane na isti način. Osetljivost ove elektrode je 48.2 mV/pH, što je blisko Nernstovom nagibu, zbog čega ovako modifikovane elektrode predstavljaju dobre pH senzore.

Elektrode GCE/Au/rGO/PANI 1 i 2 pokazuju znatno bolji odziv u odnosu na sve prethodne. Merenja gde je kao radna elektroda korišćena elektroda GCE/Au/rGO/PANI 3 ne mogu se smatrati pouzdanim jer je pre merenja primećeno da elektroda nije bila dovoljno dobro uronjena u rastvor 1 M HCl, u kome je trebalo da bude 20 h kako bi se kondicionirala. Nalik elektrodama GCE/Au/rGO, elektrode GCE/Au/rGO/PANI su se pokazale najboljim, s velikom linearnošću, veoma sličnih nagiba (srednja osetljivost 65.2 mV/pH), uprkos tome što su iznad Nernstovih. Razlog tome je pomenuti mešoviti potencijal: elektroda pored razmene protona učestvuje i u razmeni elektrona sa drugim jonima u rastvoru, tako da izmeren potencijal nije ograničen samo na pH vrednost.

Zaključak

U ovom istraživanju konstruisani su novi pH senzori na bazi različitih modifikacija elektroda od staklastog ugljenika. Korišćeni materijali su čestice zlata, redukovani grafen oksid i polianilin. Zbog funkcionalnih grupa u strukturi provodljivih polimera, koje bivaju protonovane ili deprotonovane u zavisnosti od pH vrednosti sredine, elektrode modifikovane provodljivim polimerima pokazuju različita električna svojstva, zbog čega se mogu koristiti kao pH senzori. Čestice zlata i redukovani grafen oksid imaju ulogu da poboljšaju transfer elektrona od polianilina do površine elektrode. Modifikovane elektrode pokazale su znatno bolji odziv od nemodifikovanih, a najbolji odziv pokazale su elektrode sa deponovanim česticama zlata i redukovanim grafen oksidom, kao i elektrode sa

deponovanim česticama zlata, redukovanim grafen oksidom i polianilinom sa osetljivošću od 48.2 mV/pH i 65.2 mV/pH, respektivno. pH selektivnosti ovih elektroda su slične Nernstovom nagibu (od 59-16 mV/pH), što ih čini elektrodama pogodnim za merenje pH vrednosti.

Literatura

- Ferrer-Anglada N., Kaempgen M., Roth S. 2006. Transparent and flexible carbon nanotube/polypyrrole and carbon nanotube/polyaniline pH sensors. *Physica Status Solidi*, **243** (13): 3519.
- Guo Y., Sun X., Liu Y., Wang W., Qiu H., Gao J. 2012. One pot preparation of reduced graphene oxide (RGO) or Au (Ag) nanoparticle-RGO hybrids using chitosan as a reducing and stabilizing agent and their use in methanol electrooxidation. *Carbon*, **50**: 2513.
- Jayakumar C., Magdalane C. M., Kaviyarasu K., Kulandainathan M A., Jeyaraj B., Maaza M. 2018. Direct electrodeposition of gold nanoparticles on glassy carbon electrode for selective determination catechol in the presence of hydroquinone. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **18**: 4544.
- Kaempgen M., Roth S. 2006. Transparent and flexible carbon nanotube/polyaniline pH sensors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **586**: 72-76.
- Korostynska O., Arshak K., Gill E., Arshak A. 2007. Review on state-of-the-art in polymer based pH sensors. *Sensors*, **7**: 3027.
- Lindfors T., Ivaska A. 2002. pH sensitivity of polyaniline and its substituted derivatives. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **531**: 43.
- Perrin D. D., Dempsey, B. 1974. *Buffers for pH and metal ion control*. London: Chapman and Hall
- Tan X., Hu Q., Wu J., Li X., Li P., Yu H., Li X., Lei F. 2015. Electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer reduced graphene oxide and gold nanoparticles modified electrode for detection of carbofuran. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **220**: 216.
- Qin Y., Kwon H. J., Howlander M. R., Deen M. J. 2015. Microfabricated electrochemical pH and free chlorine sensors for water quality monitoring: recent advantages and research challenges. *RSC Advances*, **5**: 69086-69109.
- Wu P., Qian Y., Du P., Zhanga H., Cai C. 2012. Facile synthesis of nitrogen-doped graphene for measuring the releasing process of hydrogen peroxide from living cells. *Journal of material chemistry*, **22**: 6402.
- Xu Q., Gu S., Jin L., Zhou Y., Yang Z., Wang W., Hu X. 2014. Graphene/polyaniline/gold nanoparticles nanocomposite for the direct electron transfer of glucose oxidase and glucose biosensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **190**: 562.

Jovana Stijepić

pH Sensors Based on Glassy Carbon Electrodes Modified with Gold Particles, Reduced Graphene Oxide and Polyaniline

The pH value of an aqueous solution, defined as the negative decadic logarithm of H_3O^+ ion activity, is one of the key parameters in many chemical and biological processes. The glass electrode is the most commonly used to measure pH and its ideal sensitivity is 59.16 mV per pH unit, which is considered a benchmark for pH sensors. The aim of this research is to construct a pH sensor based on a glassy carbon electrode modified by reduced graphene oxide, deposited gold particles, and conductive polymer polyaniline. Due to the functional groups in the structure of conductive polymers, which are protonated or deprotonated depending on the pH of the medium, the electrodes modified with the conductive polymers exhibit different electrical

properties, which is why they can be used as pH sensors. Gold particles and reduced graphene oxide are materials which, when deposited on the electrode surface, increase the conductivity and active surface of the electrode, and therefore the sensitivity of the sensor. The modified electrodes constructed in triplicate were used as indicator electrodes in potentiometric measurements, with the saturated calomel electrode as reference. The open circuit potential was measured in pH 2-12 buffer solutions. Bare electrodes showed various responses and low sensitivity, while for modified electrodes, a linear relationship between the open circuit potential and the pH of the buffer used was observed. Electrodes GCE/Au/rGO and GCE/Au/rGO/PANI showed the best response. The calibration curves exhibited linearity and sensitivities of 48.2 and 65.2 mV/pH were observed with these electrodes, respectively, which is close to the Nernstian slope (59.16 mV/pH). The potential application of engineered pH sensors would be in measuring pH values in various chemical and biological systems. 