

УДК 544.4 + 542.9 + 66.094.3.097

Юлія СТЕЦІВ, Михайло ЯЦИШИН, Олександр РЕШЕТНЯК

ОПТИЧНИЙ рН СЕНСОР НА ОСНОВІ ПЛІВОК ПОЛІАНІЛІНУ

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: yulya_hnisdych@ukr.net*

*Плівки поліаніліну на поліетилентерефталатному субстраті отримано хімічним окисненням *in situ* 0,05 М розчину аніліну 0,08 М амоній пероксодисульфатом у водному 0,5 М розчині цитратної кислоти. Оптичні властивості поліаніліну на поліетилентерефталатному субстраті досліджено за допомогою ультрафіолетової та видимої спектроскопії. Доведено можливість використання одержаних плівок поліаніліну як матеріалів для рН сенсорів у діапазоні 2–12. Досліджено вплив часу витримання плівок поліаніліну в буферних розчинах на його оптичні властивості.*

Ключові слова: поліанілін, плівки, рН, оптичні сенсори.

Вступ

Сьогодні відомо багато оптичних рН сенсорів із різними хімічними перетворювачами й оптичними принципами відклику на аналіт [1]. Завдяки багатьом перевагам, зокрема простоті виготовлення, портативності (невеликий розмір), електричній безпеці, економічності, не треба використовувати еталонний елемент, широкому динамічному діапазону визначення та стійкості до електромагнітних перешкод такі сенсори можуть бути застосовані для вимірювання рН *in vivo* [2–4].

Оптичне визначення рН ґрунтується на вимірюванні рН-індукованих змін оптичних властивостей відповідного матеріалу. Такими досліджуваними параметрами можуть бути поглинання, відбивання, флуоресценція, показник заломлення тощо. Матеріалами для чутливих елементів таких сенсорних пристроїв можуть слугувати електропровідні полімери, зокрема поліанілін (ПАН) і його похідні [5–6], завдяки поєднанню їхніх електронних та оптичних властивостей. Їх можна застосовувати як хімічно чутливі матриці та як матриці для іммобілізації конкретних реагентів і ферментів [7].

Зокрема, доведена можливість використання ПАН, електрохімічно осадженого на вуглецеві нанотрубки з розчину аніліну (АН) в 1 М H_2SO_4 як сенсорного матеріалу для оптичного визначення рН у межах 1–13 за допомогою ультрафіолетової та видимої (УФ-В) спектроскопії. Для такого сенсорного матеріалу простежувався практично лінійний оптичний відклик абсорбції від рН у межах 4–10 за довжини хвиль 585 і 850 нм [8]. Також як рН сенсори у межах 2–12 апробовано тонкі плівки ПАН: допованого 1 М HCl [9], 0,25 М H_2SO_4 [4], осаджені на внутрішні стінки полістирольних і кварцових кювет, відповідно, і синтезовані *in situ* на політетра-

фторетиленовій підкладці у середовищі 1 М НСІ [10]. Характерні УФ-В спектри поглинання залежно від рН середовища у межах 3–12 отримано для плівки ПАН (допованого 0,1 М Н₃РО₄), синтезованої на скляному субстраті [11]. Наноккомпозит ПАН-пористе високо кремнеземне скло, отриманий у середовищі 2 М НСІ, використано як сенсорний елемент для рН оптичного сенсора у межах рН 5–12 [12]. Для такого сенсора властивий оборотний і лінійний відклик у межах рН 7,4–9,5; відклик для зразків товщиною 0,5, 1 та 1,5 мм становив 4, 8 і більше 16 хв, відповідно. З'ясовано також, що зміна температури від 20 до 40 °С, іонна сила (0,15; 0,30 і 0,50 моль/л) та характер іонів (NaCl, KCl і NaClO₄) мають незначний вплив на динамічний діапазон рН [12]. У праці [13] плівки ПАН, електроосаджені на субстрат з оксиду фтористого олова в 1 М НСІ, апробовано як матеріал для оптичного рН-сенсора в межах рН 2–8 з лінійним відкликом 97% і чутливістю ~25/рН у зеленому діапазоні УФ-В спектра. Автори [14] застосовували електрохімічно синтезований ПАН, допований 1 М НСІ, як оптичний рН-сенсор у межах рН 2–9 та виявили, що оптимальні межі визначення рН становлять 5–8, що зумовлено найбільшими змінами на УФ-В спектрах досліджуваних зразків. У праці [15] успішно апробовано наноструктурований ПАН, допований полівінілсульфоновою кислотою, нанесений на кварцеві слайди як оптичний сенсорний матеріал у лужному середовищі рН 7–12. Можливість застосування в медичній галузі плівки ПАН, допованої 1,0 М НСІ і осадженої на пластинку з органічного скла – плексигласу, описано у [16]. Зокрема, з'ясовано, що нетоксичність і біосумісність плівок ПАН (рKa ~6,7) сприяє перспективності їхнього використання як оптичних сенсорів для *in vivo* вимірювання рН крові.

Крім використання УФ-В спектроскопії, для фіксації оптичного відклику також використовують інфрачервону з Фур'є перетворенням (ІЧ-ФП) спектроскопію. Зокрема, оптичне силіконове волокно, покрите 100 μм плівкою ПАН, допованою 3 М НСІ, використано як оптичний рН (3–12) сенсор у ближній інфрачервоній ділянці 1 100–1 450 нм [17]. З'ясовано, що лінійність (R^2) такого рН сенсора у ближній інфрачервоній ділянці та комерційного електрода рН-метра становить > 0,999. Автори [2] використали тонкі шари ПАН, допованою 2 М НСІ, осаджені на скляні субстрати, для оптичного вимірювання рН у межах 2–12 у ближній інфрачервоній ділянці. Доведено відтворюваність і стабільність такого сенсорного матеріалу упродовж 300 год і до 500 циклів.

Сьогодні мало вивчено вплив різних чинників, зокрема часу витримування зразків у досліджуваних середовищах на оптичні характеристики плівок ПАН. Ми провели дослідження електронних спектрів плівок поліаніліну, осаджених *in situ* на ПЕТ субстрат, у буферних розчинах з різними значеннями рН у межах 1,68–12,43. Вивчили вплив часу витримування плівок ПАН на ПЕТ субстратах у різних буферних розчинах на форму електронних спектрів ПАН, що є важливим чинником для використання цих плівок для оптичних рН сенсорів.

2. Матеріали та методики дослідження

Для синтезу зразків використовували анілін (Aldrich, 99,5 %), який перед використанням переганяли за пониженого тиску 4 Торр і зберігали в атмосфері аргону за ~2 °С; амоній пероксодисульфат (АПС) та цитратну кислоту (ЦК) – х.ч., застосовували без перекристалізації. Поліетилентерефталатним субстратом (ПЕТ) слугувала плівка марки XEROX, товщиною ~90 мкм із розмірами 4×5 см. Буферні розчини готували зі стандарт-титрів: рН 1,68 – КН₃С₄О₈·2Н₂О (0,05 М); рН 4,01 –

$C_4H_5O_6K$ (0,05 M); pH 6,86 – Na_2HPO_4 (0,025 M); pH 9,18 – $Na_2V_4O_7 \cdot 10H_2O$ (0,01 M); pH 12,43 – насичений $Ca(OH)_2$. Усі розчини готували на дистильованій воді.

Плівки ПАН на ПЕТ субстраті (ПАН/ПЕТ) синтезували за допомогою хімічної поліконденсації *in situ* аніліну відповідно до методики, описаної в [18–19]. Дослідження оптичних сенсорних властивостей плівок ПАН/ПЕТ залежно від pH середовища проводили за допомогою фіксації УФ-В спектрів зразків. Дослідження поглинання плівок ПАН/ПЕТ проводили, укладаючи зразки у кварцову кювету розміром $\sim 1 \times 1$ см, заповнену відповідним буферним розчином у межах pH 2–12, реєстрували упродовж різного часу їхнього витримання електронних спектрів зразків за допомогою спектрофотометра Cadas 100. Спектри зразків записували стосовно плівки чистої ПЕТ і реєстрували в межах 300–900 нм, міжточковий інтервал становив 10 нм. Інфрачервоний з Фур'є перетворенням (ІЧ-ФП) спектральний аналіз зразків проводили за допомогою спектрофотометра марки NICOLET IS 10 у межах $4\,000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ у режимі відбивання (ATR), міжточковий інтервал становив 5 cm^{-1} .

3. Результати досліджень та їхнє обговорення

3.1 УФ-В спектральні дослідження плівок ПАН/ПЕТ

Грунтуючись на зміні ступеня окиснення ПАН від pH середовища досліджено сенсорні властивості ПАН, осадженого на поверхню ПЕТ субстрату. З цією метою плівки ПАН у формі емеральдинової солі (ЕмС) поміщали в лужні буферні розчини, а плівки ПАН у формі емеральдинової основи (ЕмО) – в кислі буферні розчини, фіксували спектри поглинання зразків в ультрафіолетовій і видимій ділянках спектра. Після синтезу та в кислих розчинах плівки ПАН мали чи набували зелене забарвлення, яке змінювалось на синє у нейтральних і лужних розчинах, відповідно. Як видно з рис. 1, електронні спектри досліджуваних зразків суттєво залежать від pH середовища.

Зокрема, збільшення pH буферних розчинів від 2 до 12 призводить до зсуву максимумів поглинання (λ_{max}) плівки ПАН/ПЕТ з 830 нм (за pH 1,68) до 570 нм (за pH 12,43). Цей ефект зумовлено процесом протонування-депротонування плівки ПАН і, відповідно, пояснюється зміною співвідношення хіноїдних і катіон-радикальних фрагментів (поляронів) у ПАН [10], тобто різним ступенем протонування атомів нітрогену імміної групи в полімерному ланцюзі (схема 1).

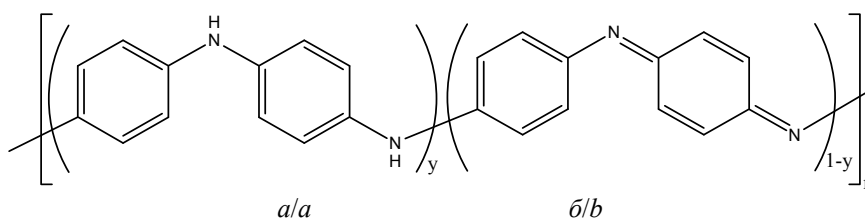


Схема 1. Структурна формула повторюваної ланки ПАН:
a – відновлена форма; *b* – окиснена форма.

Schema 1. Structural formula of repeating link of PAN: *a* – reduction form; *b* – oxidized form.

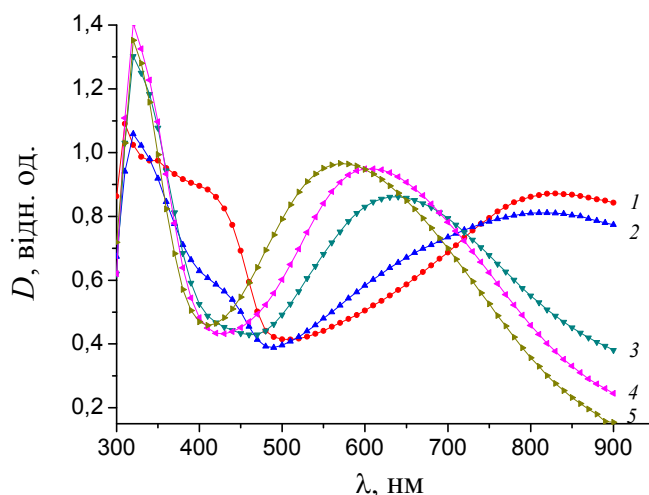


Рис. 1. УФ-В спектри плівки ПАН після витримування упродовж 180 хв у розчинах з різним рН: 1 – 1,68; 2 – 4,01; 3 – 6,86; 4 – 9,18; 5 – 12,43.

Fig. 1. UV-vis spectra of the PAN film after exposure for 180 min in solutions with different pH: 1 – 1,68; 2 – 4,01; 3 – 6,86; 4 – 9,18; 5 – 12,43.

Крім того, наявність на УФ-В спектрах плівки ПАН (рис. 1) трьох ізобестичних точок за ~ 360 , 460 і 720 нм свідчить про те, що ПАН переходить з форми ЕмС до ЕМО без будь-яких проміжних станів окиснення [11]. Зміна λ_{max} на УФ-В спектрах плівки ПАН, осадженої на ПЕТ субстрат, спостерігається у всьому досліджуваному діапазоні рН, а крива залежності λ_{max} плівки ПАН від рН буферних розчинів має сигмоїдальний характер (рис. 2, а). Як видно з отриманих результатів (рис. 2, а), зміна λ_{max} у межах рН 2–4 та 9–12 відбувається поступово і незначно, а в ділянці рН 5–8 абсорбція плівок ПАН/ПЕТ суттєво залежить від рН середовища і, відповідно, λ_{max} змінюється швидко. Зокрема, депротонування ПАН відбувається за рН 6,86, про що свідчить наявність на УФ-В спектрі плівки ПАН широкої абсорбційної смуги з максимумом ~ 670 нм (рис. 1).

Отже, наші дослідження засвідчують, що плівки ПАН, осаджені на ПЕТ підкладки, чутливі до рН середовища і їх можна використовувати як оптичний рН сенсор, контролюючи λ_{max} цього сенсорного матеріалу. Оскільки пік поглинання плівки ПАН у межах 450–900 нм широкий, то λ_{max} важко точно виміряти. Отож, моніторинг рН, який ґрунтується на зміні λ_{max} від рН, характеризується невисокою точністю [4]. Альтернативним способом може бути оптичне визначення рН з використанням плівок ПАН, яке полягає в контролі абсорбції (оптичної густини) при λ_{max} [16]. Залежність рН від інтенсивності оптичного поглинання за 600 і 830 нм зображено на рис. 2, б. Як видно з рис. 2, б, із збільшенням рН середовища від 2 до 12 інтенсивність абсорбції плівки ПАН при $\lambda = 570$ нм зростає, а при $\lambda = 830$ нм у цьому ж діапазоні рН – зменшується, що підтверджує перехід ПАН з форми ЕмС у ЕМО.

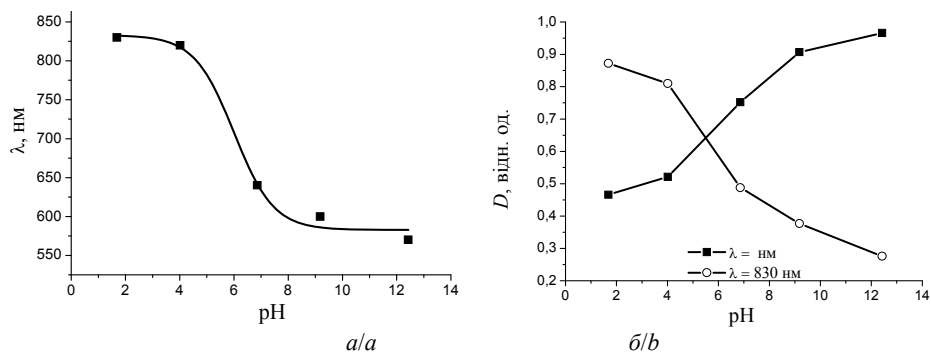


Рис. 2. Залежність λ_{\max} плівки ПАН від рН (а) і залежність інтенсивності оптичного поглинання плівки ПАН за 570 і 830 нм від рН (б).

Fig. 2. The dependence of the λ_{\max} of the PAN film from pH (a) and dependence of the optical absorption intensity of the PAN at 570 and 830 nm from pH (b).

3.2 ІЧ-ФП спектральні дослідження плівок ПАН/ПЕТ

Зміна рН середовища також зумовлює деякі відмінності ІЧ-ФП спектрів плівок ПАН, які одержали після витримання у відповідних буферних розчинах. Зокрема, наявність характерної та широкої смуги в межах $\sim 3400\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$, яка відповідає поглинанню поларонів [20], свідчить про утворення ПАН у електропровідній формі – ЕМС (рис. 3), тоді як на ІЧ-ФП спектрі ПАН у неелектропровідному стані – ЕМО, утвореному за рН 9,18, ця смуга не простежується (рис. 3).

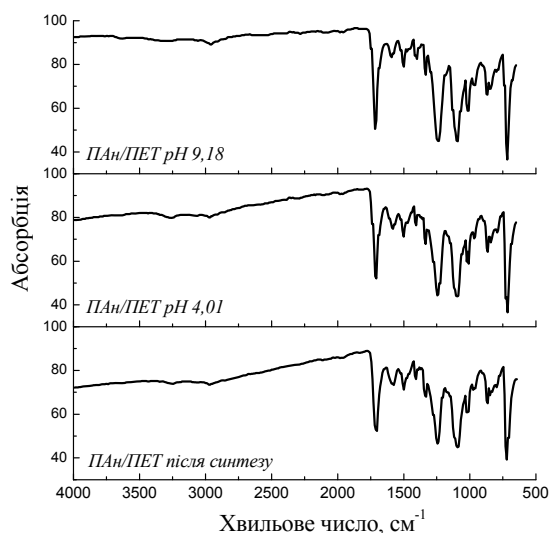


Рис. 3. ІЧ-ФП спектри плівок ПАН/ПЕТ.

Fig. 3. FT-IR spectra of PAN/PET films.

Крім того, для дедопованої плівки ПАн (рис. 3) простежується зменшення співвідношення інтенсивностей його основних характеристичних піків – валентних коливань C=C зв'язків хіноїдного та бензеноїдного циклів макромолекул ПАн [21], відповідно, а саме 0,74 для плівки ПАн у формі ЕмО та 0,9 для плівки ПАн у формі ЕмС. Також простежується зміщення характеристичного піка хіноїдного кільця до $1\ 593\ \text{см}^{-1}$ для ПАн у стані ЕмО проти $1\ 580\ \text{см}^{-1}$ для ПАн у стані ЕмС (рис. 3).

3.3 Кінетика зміни електронних спектрів плівок ПАн на ПЕТ субстратах

Щоб дослідити перехід ПАн з однієї форми в іншу за різних рН ми вивчили зміни оптичних властивостей плівок ПАн від часу їхньої експозиції у буферних розчинах. Зокрема, з'ясували, що при витримуванні синтезованих зразків у лужному середовищі з рН 12,43 процес дедопування ПАн починається достатньо швидко (рис. 4, а, б). Про це свідчить характер отриманого електронного спектра плівки ПАн (рис. 4, а, крива 2) вже після 1 хв витримування в буферному розчині, а саме наявність двох характеристичних для ЕмО піків при 330 та 600 нм [22]. Отож, збільшення часу дослідження (понад 1 хв) витримування призводить до зсуву екситонного піка з 600 нм до 570 нм (рис. 4, а), а також зростання оптичної густини за цієї довжини хвилі.

Повністю перехід ЕмС в ЕмО відбувається приблизно через 1,5 год, про що свідчить плато на кривих залежностей оптичних чутливостей (при 600, 830 нм) плівки ПАн від часу витримування в досліджуваному розчині (рис. 4, б).

Дедопування плівок ПАн у лужному середовищі з рН 9,18 (рис. 4, в) відбувається повільніше, ніж за рН 12,43 (рис. 4, а). Про це свідчить наявність на УФ-В спектрах ПАн (рис. 4, в) плеча з максимумом ~ 420 нм, яке відповідає полярон- π^* переходу [22], інтенсивність якого з часом витримування зменшується і повністю зникає після ~ 100 хв. Збільшення часу витримування, як і в попередньому експерименті з рН 12,43 (рис. 4, а), призводить до гіпсохромного зсуву піка з 660 до 600 нм (рис. 4, в) і зростання його оптичної густини. Аналіз отриманих результатів виявив, що повне перетворення ЕмС в ЕмО відбувається приблизно через 2 год, про що засвідчує плато на кривих залежності оптичних густин (при 600, 830 нм, відповідно) плівки ПАн від часу витримування у досліджуваному буферному розчині (рис. 4, в).

Витримування плівки ПАн у буфері з практично нейтральним середовищем (рН 6,86) також зумовлює дедопування ПАн. Свідченням цього є характер отриманого електронного спектра (рис. 4, д), який типовий для ПАн у формі ЕмО [22]. У цьому випадку також простежується синій зсув піка з 660 нм до 640 нм (рис. 4, д) та зростання його оптичної густини зі збільшенням часу експозиції. Аналізуючи отримані результати, можна зробити висновок, що за досліджуваній інтервал часу відбувається неповне дедопування плівки ПАн. Оскільки інтенсивність оптичного поглинання при 600 нм плівки ПАн все ще зростає зі збільшенням часу витримування (рис. 4, е). Крім того, співвідношення інтенсивностей піків при максимумах поглинання ЕмС та ЕмО $\epsilon < 1$ (рис. 4, д), тоді як для плівок ПАн, витриманих у буферних розчинах з рН 9,18 та 12,43 $\epsilon > 1$ (рис. 4, а та в).

Також ми дослідили вплив на оптичні властивості плівок ПАн у формі ЕмО часу витримки у кислих буферних розчинах (рис. 5). З рис. 5, а видно, що внаслідок обробки плівки ПАн розчином з рН 4 відбувається процес допування, тобто зворотний перехід ЕмО у ЕмС.

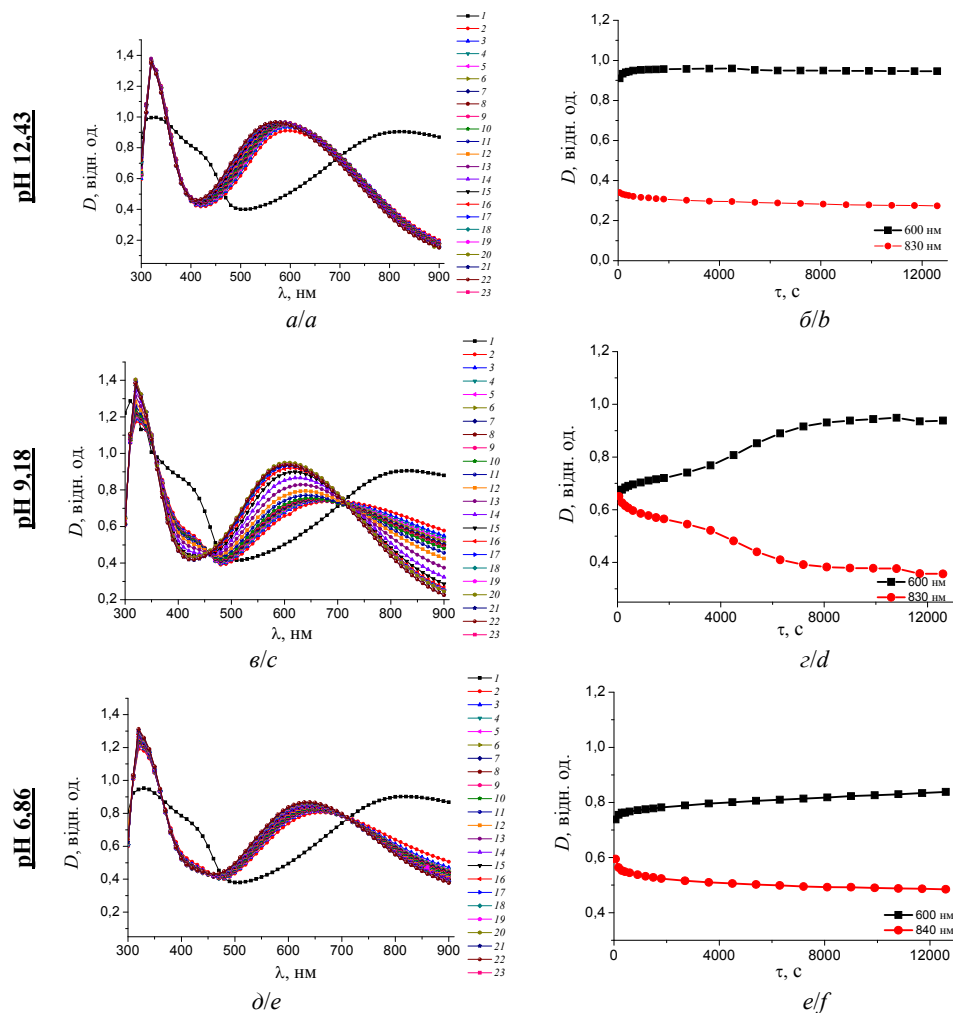


Рис. 4. УФ-В спектри плівки ПАН після синтезу (1) і після витримання упродовж різного часу в розчинах з рН: 12,43 (а); 9,18 (с); 6,86 (е) і залежність оптичних густин плівки ПАН (б, д, е) при різних довжинах хвиль від часу витримання у відповідних буферних розчинах. Час витримання, хв: 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 7; 6 – 10; 7 – 15; 8 – 20; 9 – 25; 10 – 30; 11 – 45; 12 – 60; 13 – 75; 14 – 90; 15 – 105; 16 – 120; 17 – 135; 18 – 150; 19 – 165; 20 – 180; 21 – 195; 22 – 210; 23 – 240.

Fig. 4. UV-vis spectra of the PAn film after synthesis (1) and after exposure for different times in solutions with pH: 12,43 (a); 9,18 (c); 6,86 (e) and the dependence of the optical densities of the PAn film (b, d, f) at different wavelengths after exposure for different time in the corresponding buffer solutions. Time of exposure, min: 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 7; 6 – 10; 7 – 15; 8 – 20; 9 – 25; 10 – 30; 11 – 45; 12 – 60; 13 – 75; 14 – 90; 15 – 105; 16 – 120; 17 – 135; 18 – 150; 19 – 165; 20 – 180; 21 – 195; 22 – 210; 23 – 240.

Це підтверджується наявністю на УФ-В спектрах (рис. 5, *a*) трьох характерних піків ПАН у його електропровідній формі ЕмС, а саме ~ 330 , 420 та 830 нм [22]. З'ясовано, що у спектрах поглинання ПАН (рис. 5, *a*) простежуються зменшення інтенсивності піка при 330 нм, поява плеча при ~ 420 нм і, відповідно, зростання його інтенсивності, а також поступовий багатохромний зсув піка при 600 нм до 830 нм за умови збільшення часу експозиції у досліджуваному буферному розчині (рН 4). Допування плівки ПАН відбувається поступово і досягає насичення після ~ 2 год від початку експерименту, про що свідчить практично усталене значення оптичного поглинання за різних довжин хвиль (рис. 5, *b*).

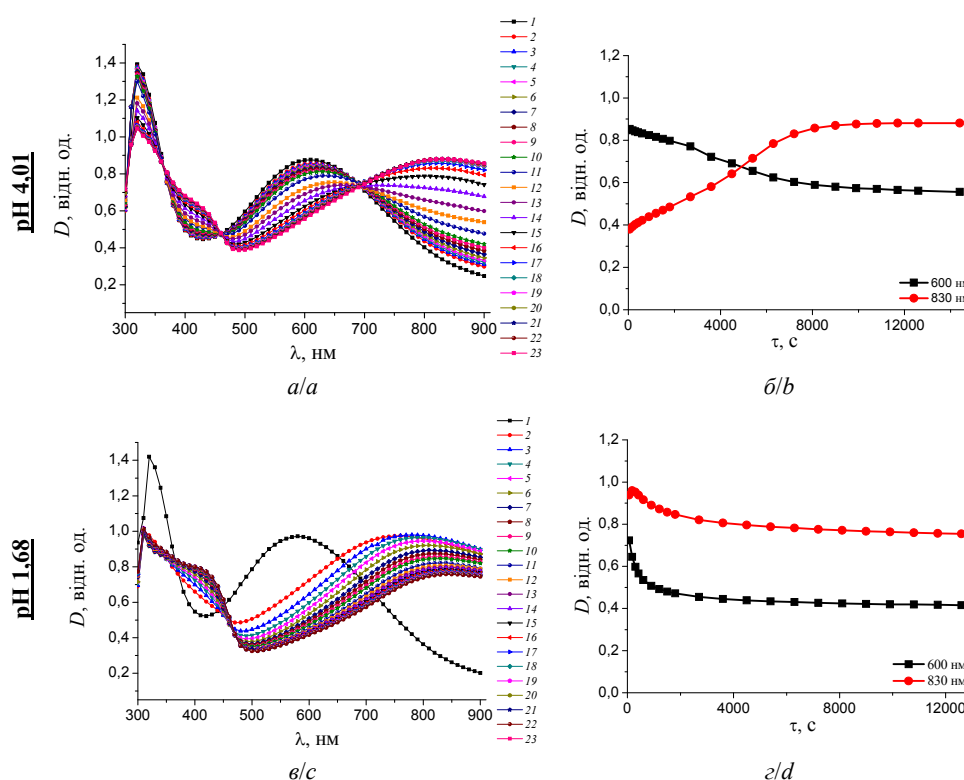


Рис. 5. УФ-В спектри плівки ПАН після синтезу (1) і після витримування упродовж різного часу в розчинах з рН: 4,01 (а); 1,68 (в) і залежність оптичних густин плівки ПАН (б, г) при різних довжинах хвиль від часу витримування у відповідних буферних розчинах. Час витримування, хв: 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 7; 6 – 10; 7 – 15; 8 – 20; 9 – 25; 10 – 30; 11 – 45; 12 – 60; 13 – 75; 14 – 90; 15 – 105; 16 – 120; 17 – 135; 18 – 150; 19 – 165; 20 – 180; 21 – 195; 22 – 210; 23 – 240.

Fig. 5. UV-vis spectra of the PAN film after synthesis (1) and after exposure for different times in solutions with pH: 4,01 (a); 1,68 (c) and the dependence of the optical densities of the PAN/PET film (b, d) at different wavelengths after exposure for different time in the corresponding buffer solutions. Time of exposure, min: 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 7; 6 – 10; 7 – 15; 8 – 20; 9 – 25; 10 – 30; 11 – 45; 12 – 60; 13 – 75; 14 – 90; 15 – 105; 16 – 120; 17 – 135; 18 – 150; 19 – 165; 20 – 180; 21 – 195; 22 – 210; 23 – 240.

Схожа тенденція для плівки ПАН простежується і в буферному розчині з рН 1,68 (рис. 5, *в*). Перетворення ПАН з форми ЕМО в ЕМС у буферному розчині з рН 1,68 (рис. 5, *з*) відбувається швидше, зокрема вже після ~50 хв, порівняно з аналогічним процесом у розчині з рН 4 (рис. 5, *б*). Однак простежується зменшення інтенсивності смуги з піком при ~830 нм (рис. 5, *в* і *з*) зі збільшенням часу витримки плівки ПАН у середовищі з рН 1,68, що очевидно пояснюється природою буфера.

Отже, при витримуванні плівок ПАН у розчинах з різним рН відбувається перехід ПАН з однієї форми в іншу (схема 2).

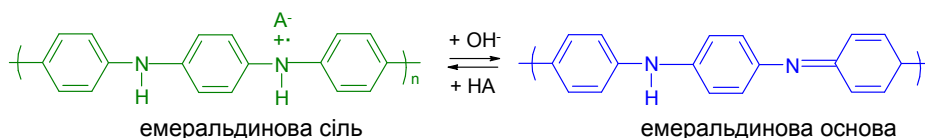


Схема 2. Перетворення ПАН з форми ЕМС в ЕМО [23].

Scheme 2. Transformation of PAn from the form of EmS to EmB [23].

Наприклад, у лужних розчинах відбувається дедопування ПАН – нейтралізація аніонів кислоти (схема 2), тобто ПАН перетворюється з форми ЕМС в ЕМО, що візуально можна спостерігати за зміною забарвлення від зеленого до синього, відповідно, а на абсорбційних спектрах простежується синє зміщення поляронної смуги (~840 нм) до 600 нм (рис. 4). За повторної обробки у кислому середовищі відбувається зворотний перехід (ЕМО в ЕМС).

Висновки

Отже, синтезовані плівки поліаніліну на поліетилентерефталатному субстраті з використанням цитратної кислоти як допantu можна використовувати як сенсорний матеріал для визначення рН. Доведено, що крива залежності λ_{max} плівки поліаніліну від рН буферних розчинів має сигмоїдальний характер, зумовлений допантом і характером процесів, які відбуваються у плівці поліаніліну, спричинених допуванням чи дедопуванням поліаніліну за заданого значення рН середовища. Вивчено кінетичні закономірності перетворення різних форм поліаніліну. З'ясовано, що трансформація емеральдинової солі поліаніліну в емеральдинову основу залежить від рН розчину і часу витримання зразків у буферних розчинах. Характер трансформації спектрів поглинання плівок поліаніліну залежно від рН середовища зумовлено структурою плівки поліаніліну, осадженої з полімеризаційного розчину за наявності цитратної кислоти. За рН 12,43 перетворення поліаніліну з ЕМС в ЕМО відбувається дуже швидко, тоді як у розчині з рН 1,68 зворотний процес дещо повільніший, що зумовлено природою йонів, які беруть у них участь.

Подані у цій статті результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (№ державної реєстрації 0117U001235 держбюджетної теми ХФ56-Ф “Нанокompозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями”).

ЛІТЕРАТУРА

1. Reshetnyak O., Kovalyshyn Ya. Application of polyaniline in chemosensors: modern state // Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci. – 2014. – Vol. XL. – P. 70–94 (in Ukrainian).

2. *Grummta U.-W., Pron A., Zagorska M., Lefrant S.* Polyaniline based optical pH sensor / *Anal. Chim. Acta.* – 1997. – Vol. 357. – P. 253–259 ([https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(97\)00572-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(97)00572-2)).
3. *Lin J.* Recent development and applications of optical and fiber-optic pH sensors / *Trends Anal. Chem.* – 2000. – Vol. 19, No 9. – P. 541–552. ([https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(00\)00034-0](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(00)00034-0))
4. *Ayad M. M., Salahuddin N. A., Abou-Seif A. K., Alghaysh M. O.* pH sensor based on polyaniline and aniline–anthranilic acid copolymer films using quartz crystal microbalance and electronic absorption spectroscopy / *Polym. Adv. Technol.* – 2008. – Vol. 19. – P. 1142–1148. (<https://doi.org/10.1002/pat.1106>).
5. *Lange U., Roznyatovskaya N. V., Mirsky V. M.* Conducting polymers in chemical sensors and arrays // *Anal. Chim. Acta.* – 2008. – Vol. 614. – P. 1–26 (<https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.02.068>).
6. *Tsyzh B. R., Aksimientyeva O. I., Olhova M. R., Horbenko Yu. Yu.* Sensory properties of polyaniline films, obtained on the optically transparent carriers // *Scientific Messenger LNUVMBT named after S.Z. Gzhytskyj.* – 2016. – Vol. 18, No 2. – P. 121–125. (in Ukrainian). (<https://doi.org/10.15421/nvlvet6824>).
7. *Pringsheim E., Terpetschnig E., Swolfbeis O.* Optical sensing of pH using thin films of substituted polyanilines / *Anal. Chem.* – 1997. – Vol. 357, Is. 3. – P. 247–252. ([https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(97\)00563-1](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(97)00563-1)).
8. *Ferrer-Anglada N., Kaempgen M., Roth S.* Transparent and flexible carbon nanotube/polypyrrole and carbon nanotube/polyaniline pH sensors / *Phys. Stat. Sol.* – 2006. – Vol. 243. – P. 3519–3523 (<https://doi.org/10.1002/pssb.200669220>).
9. *Pringsheim E., Zimin D., Wolfbeis O. S.* Fluorescent Beads Coated with Polyaniline: A Novel Nanomaterial for Optical Sensing of pH / *Adv. Mater.* – 2001. – Vol. 13, No 11. – P. 819–822. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200106\)13:11<819::AID-ADMA819>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200106)13:11<819::AID-ADMA819>3.0.CO;2-D).
10. *Shkirskaya S., Kolechko M., Kononenko N.* Sensor properties of materials based on fluoride polymer F-4SF films modified by polyaniline / *Curr. Appl. Phys.* – 2015. – Vol. 15. – P. 1587–1592 (<https://doi.org/10.1016/j.cap.2015.09.017>).
11. *Ayad M. M., Salahuddin N. A., Alghaysh M. O., Issa R. M.* Phosphoric acid and pH sensors based on polyaniline films / *Curr. Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 10. – P. 235–240 (<https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.05.030>).
12. *Sotomayora P. T., Raimundo Jr. I. M., Zarbin A. J. G. et al.* Construction and evaluation of an optical pH sensor based on polyaniline±porous Vycor glass nanocomposite // *Sensor. Actuat. B-Chem.* – 2001. – Vol. 71. – P. 157–162 ([https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00726-7](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00726-7)).
13. *Mello H., Mulato M.* Optochemical sensors using electrodeposited polyaniline films:Electrical bias enhancement of reflectance response // *Sensor. Actuat. B-Chem.* – 2015. – Vol. 213. – P. 195–201 (<https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.02.102>).
14. *Lindfors T., Ivaska A.* pH sensitivity of polyaniline and its substituted derivatives / *J. Electroanal. Chem.* – 2002. – Vol. 531. – P. 43–52 ([https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)01005-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)01005-7)).
15. *Vieira N. C. S., Fernandes E. G. R., Faceto A. D. et al.* Nanostructured polyaniline thin films as pH sensing membranes in FET-based devices // *Sensor. Actuat. B-Chem.* – 2011. – Vol. 160. – P. 312–317 (<https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.07.054>).
16. *Jin Z., Su Y., Duan Y.* An improved optical pH sensor based on polyaniline // *Sensor. Actuat. B-Chem.* – 2000. – Vol. 71. – P. 118–122 ([https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00597-9](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00597-9)).
17. *Ge Z., Brown C. W., Sun L., Yang S. C.* Fiber-optic pH Sensor Based on Evanescent Wave Absorption Spectroscopy // *Anal. Chem.* – 1993. – Vol. 65. – P. 2335–2338 (<https://doi.org/10.1021/ac00065a028>).
18. *Stetsiv Yu., Demko C., Yatsyshyn M., Pandyak N.* The kinetics of deposition of polyaniline on polyethylene and polyethylene terephthalate substrates-matrices // *Proc. Shevchenko Sci. Soc.*

- Chem. Sci. – 2016. – Vol. XLIV. – P. 37–49 (in Ukrainian).
19. *Stetsiv Yu.* Sensor properties of polyaniline films on polyethylene terephthalate substrate // Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci. – 2017. – Vol. XLVIII. – P. 107–113 (in Ukrainian).
 20. *Šeděnková I., Trchová M., Blinova N. V., Stejskal J.* In-situ polymerized polyaniline films. Preparation in solutions of hydrochloric, sulfuric, or phosphoric acid // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 515, Is. 4. – P. 1640–1646 (<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.05.038>).
 21. *Wu W., Pan D., Li Y. et al.* Facile fabrication of polyaniline nanotubes using the self-assembly behavior based on the hydrogen bonding: a mechanistic study and application in high-performance electrochemical supercapacitor electrode // Electrochim. Acta. – 2015. – Vol. 152. – P. 126–134 (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.11.130>).
 22. *Duboriz I., Pud A.* Polyaniline/poly(ethylene terephthalate) film as a new optical sensing material // Sensor. Actuat. B-Chem. – 2014. – Vol. 190. – P. 398–407 (<https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.09.005>).
 23. *Trchová M., Morávková Z., Šeděnková I., Stejskal J.* Spectroscopy of thin polyaniline films deposited during chemical oxidation of aniline // Chem. Pap. – 2012. – Vol. 66, Is. 5. – P. 415–445 (<https://doi.org/10.2478/s11696-012-0142-6>).

SUMMARY

Yuliia STETSIV, Mykhaylo YATSYSHYN, Oleksandr RESHETNYAK

OPTICAL pH SENSOR BASED ON POLYANILINE FILMS

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla and Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: yulya_hnisdyuch@ukr.net*

The films of polyaniline were deposited by *in situ* chemical oxidation of 0.05 M aniline monomer by 0.08 M ammonium persulfate in 0.5 M citric acid aqueous solution in the presence of polyethylene terephthalate films. The doping-dedoping-redoping processes of polyaniline films accompanies by change of color of its films from green to violet and to green, respectively, that confirms the formation of the different forms of polyaniline visually. In particular, the synthesized films of polyaniline were green, indicating the formation of polyaniline in the conductive form – of protoned emeraldine salt. The dedoped films of polyaniline (after exposure to alkaline solutions) were blue, which indicates the formation of polyaniline in the non-conducting form of – of emeraldine base. The optical properties of polyaniline on the polyethylene terephthalate substrate have been investigated using ultraviolet-visible and Fourier transform infrared spectroscopy. It is shown the possibility of using the obtained polyaniline films as materials for pH sensors in the wide range 2–12. In particular, the curve of the dependence of the polyaniline film the maximum wavelength (λ_{\max}) on the pH of buffer solutions has a sigmoidal character, conditioned both by the dopant, and the nature of the processes occurring in the polyaniline film, caused by doping or de doping of the polyaniline at a given pH value of the medium. The influence of the time of exposure the polyaniline films in buffer solutions on its optical properties was investigated. It was established that the transformation of the emeraldine salt of polyaniline into the emeraldine base of polyaniline depends on the pH of the solution and the time of exposure the samples in buffer solutions. At pH 12.43, the transformation of a polyaniline film from emeraldine salt into emeraldine base occurs very rapidly, whereas in a solution with pH of 1.68 the reverse process is somewhat slower, due to the nature of the ions that take part in them.

Key words: polyaniline, films, pH, optical sensors.

Стаття надійшла: 27.08.2018.
Після доопрацювання: 20.09.2018.
Прийнята до друку: 28.09.2018.