

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2021-1-5-8>

УДК 544.23.057; 544.25.057

СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ИОНОВ КАДМИЯ

^{1,2)} Жуманазар Н.Н., ^{1,2)} Корольков И.В., ^{1,2)} Есжанов А.Б.,
^{1,2)} Шакаева А.Х., ²⁾ Ташенов А.К., ^{1,2)} Здоровец М.В.

¹⁾ Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан

²⁾ Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

E-mail: i.korolkov@inp.kz

Среди электрохимических методов детектирования, метод квадратно-волновой вольтамперометрии (SW-ASV) является наиболее популярным. Однако у данного метода имеется ряд ограничений, например, в качестве рабочего электрода используют ртутные или висмутовые электроды, которые являются сильно токсичными веществами, и в настоящий момент производится поиск материалов, которые могли бы их заменить. Данная статья посвящена исследованию применения трековых мембран на основе полиэтилентерефталата в качестве основы электрохимических сенсоров. Модификация поверхности мембран была проведена методом фотоиницируемой прививочной полимеризации метакриловой кислоты. С помощью магнетронного напыления через маску были получены электроды на обеих сторонах мембраны. Сенсор был испытан при детектировании токсичных ионов кадмия в диапазоне концентраций от 0,5 до 12,5 мг/л.

Ключевые слова: трековая мембрана, прививочная полимеризация, электрохимическое детектирование, кадмий, квадратно-волновая вольтамперометрия.

ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые металлы являются одним из основных источников загрязнения окружающей среды, и их накопление в организме может привести к различным заболеваниям. Различные системы организма, такие как нервная, репродуктивная, сердечно-сосудистая и почечная страдают от воздействия ионов тяжелых металлов [1]. Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) сообщила, что в 2013 году во всем мире от отравления свинцом умерло около 1 миллиона человек [2], поэтому были установлены максимально допустимые концентрации свинца в воде – 0,01 мг/л, а кадмия – 0,005 мг/л [3]. В связи с этим, поиск эффективных методов очистки и детекции ионов тяжелых металлов является актуальной задачей.

Аналитические методы, такие как масс-спектрометрия и оптическая эмиссионная спектрометрия, рентгеновская флуоресцентная спектроскопия, абсорбционная спектроскопия и пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия, являются стандартными и сертифицированными методами обнаружения ионов тяжелых металлов в микроконцентрациях [4]. Однако эти методы характеризуются аппаратурной сложностью, высокой стоимостью и длительностью. Вместе с тем, электрохимический анализ является портативным, чувствительным, простым в компьютеризации и автоматизации, который может быть использован для анализа тяжелых металлов в следовых количествах [5]. Ртутные и висмутовые электроды являются наиболее изученными для инверсионной вольтамперометрии, но данные материалы являются токсичными и сложными в использовании.

В связи с этим, в настоящее время ведется поиск новых материалов, которые бы были способны заменить ртутные и висмутовые электроды [6]. Для обнаружения

ионов свинца и других тяжелых металлов в качестве рабочих электродов могут использоваться различные виды платформ, например, оксид графена, стеклоуглеродный электрод, углеродная паста диоксида титана/диоксид циркония, углеродные нанотрубки, полимеры и мембраны [7], тонкие углеродные пленки, наночастицы металлов. Кроме того, растет интерес к использованию трековых мембран (ТМ) в качестве двухэлектродного сенсора для обнаружения Pb (II), Hg (II), U (VI) [8–10].

Трековые мембраны характеризуются малой толщиной (5–24 мкм), это легкий и гибкий материал с порами, которые имеют узкое распределение по размерам, имеется возможность точно контролировать размер пор и форму канала [11]. Кроме того, трековые мембраны могут быть относительно легко модифицированы функциональными полимерами [12]. Все эти факторы делают их привлекательным объектом для исследований в области инверсионной вольтамперометрии.

Повышение чувствительности и селективности является ключом к развитию эффективности обнаружения тяжелых металлов электрохимическими методами. Авторы [10] использовали метод контролируемой радикальной полимеризации для прививки поли(акриловой кислоты) на β-ПВДФ ТМ, что позволило контролировать зарастание пор с помощью полимера. Авторы [9] использовали прививку поли(4-винилпиридина) в нанопоры ПВДФ для улучшения обнаружения ионов ртути. ПВДФ ТМ также использовались для обнаружения урана (VI) в сочетании с инверсионной вольтамперометрией после прививочной полимеризацией бис[2-(метакрилоилокси)этил]фосфата [8]. Кроме того, было найдено, что электроды, модифицированные композитом показыва-

ли значительный синергетический эффект в улучшении чувствительности, селективности и стабильности сенсоров [13].

В данной работе, ПЭТФ ТМ были модифицированы прививочной полимеризацией метакриловой кислоты, карбоксильные группы метакриловой кислоты способны образовывать комплексы с ионами тяжелых металлов, приводящее к повышению чувствительности сенсоров на их основе. Данные сенсоры были испытаны для обнаружения ионов кадмия в диапазоне концентраций от 0,5 до 12,5 мг/л методом квадратно-волновой инверсионной вольтамперометрии (SW-ASV).

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

ПЭТФ ТМ были модифицированы в соответствии со схемой, представленной на рисунке 1.

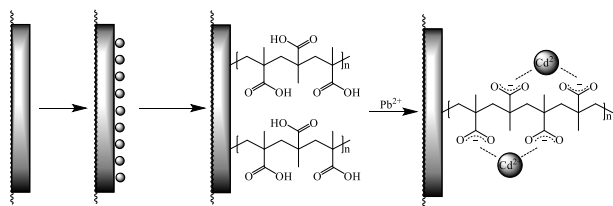


Рисунок 1. Схема модификации ПЭТФ трековых мембран

На первой стадии была проведена прививочная полимеризация метакриловой кислотой (МАК). Перед реакцией ПЭТФ ТМ были промыты в воде и этаноле в течение 30 мин. Образец ПЭТФ ТМ был погружен в 5% растворе бензофенона (БФ) в N, N-диметилформамиде в течение 24 часов, затем он был высушен, быстро промыт в этаноле и помещен в раствор мономера. Фотоиницируемая прививочная полимеризация МАК проводилась с использованием

УФ-лампы OSRAM Ultra Vitalux E27. Температуру реакции поддерживали постоянной при 35 °С с помощью вентилятора. После реакции образцы промывали в воде, сушили и взвешивали для определения степени прививки по уравнению:

$$\eta = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1} \cdot 100\% ,$$

где m_1 – масса мембраны до прививки, m_2 – масса мембраны после прививки.

Параметры, которые могут влиять на степень прививки, такие как концентрация мономера, время реакции и расстояние от УФ-лампы, были оптимизированы для получения высокой степени прививки с сохранением структуры пор мембран, результаты представлены в таблице.

В качестве растворителя использовалась вода, поскольку она хорошо растворяет мономер и не растворяет ранее адсорбированный фотосенсибилизатор (БФ) с поверхности мембраны, что позволяет уменьшить его переход в раствор и, следовательно, уменьшить побочную реакцию гомополимеризации. Показано, что степень прививки увеличивается с 1,3% до 9,3% с увеличением времени реакции с 15 мин до 90 мин. Дальнейшее увеличение времени реакции приводит к деградации образца и небольшому увеличению степени прививки. Напротив, увеличение расстояния до УФ-лампы с 10 до 25 см, приводит к снижению степени прививки с 9,3 до 2,3% (при постоянной концентрации мономера 5% и времени 90 мин). Следует отметить, что при 5 см происходит образование большого количества гомополимера, что приводит к необратимому загрязнению мембраны.

Таблица. Изменение размеров пор ПЭТФ ТМ при различных условиях модификации

№ образца	Время облучения, мин	Концентрация мономера, %	Расстояние до УФ-источника, см	Степень прививки, %	Эффективный размер пор, нм	Размер пор (из СЭМ анализа), нм
1	0	–	–	–	200 ± 5	215 ± 25
2	15	5	10	1,3	198 ± 3	210 ± 19
3	30	5	10	5,6	182 ± 5	203 ± 15
4	60	5	10	7,4	180 ± 5	198 ± 17
5	90	5	10	9,3	175 ± 7	193 ± 15
6	90	1	10	2,3	199 ± 6	213 ± 22
7	90	2,5	10	5,1	187 ± 4	205 ± 21
8	90	5	10	9,3	175 ± 7	193 ± 15
9	90	10	10	8,3	179 ± 5	198 ± 12
10	90	20	10	6,3	183 ± 5	205 ± 12
11	90	40	10	4,0	192 ± 2	210 ± 16
12	90	5	5	–	–	–
13	90	5	10	9,3	175 ± 7	193 ± 15
14	90	5	15	7,8	181 ± 5	206 ± 12
15	60	5	20	5,2	197 ± 6	210 ± 14
16	60	5	25	2,3	203 ± 5	216 ± 12

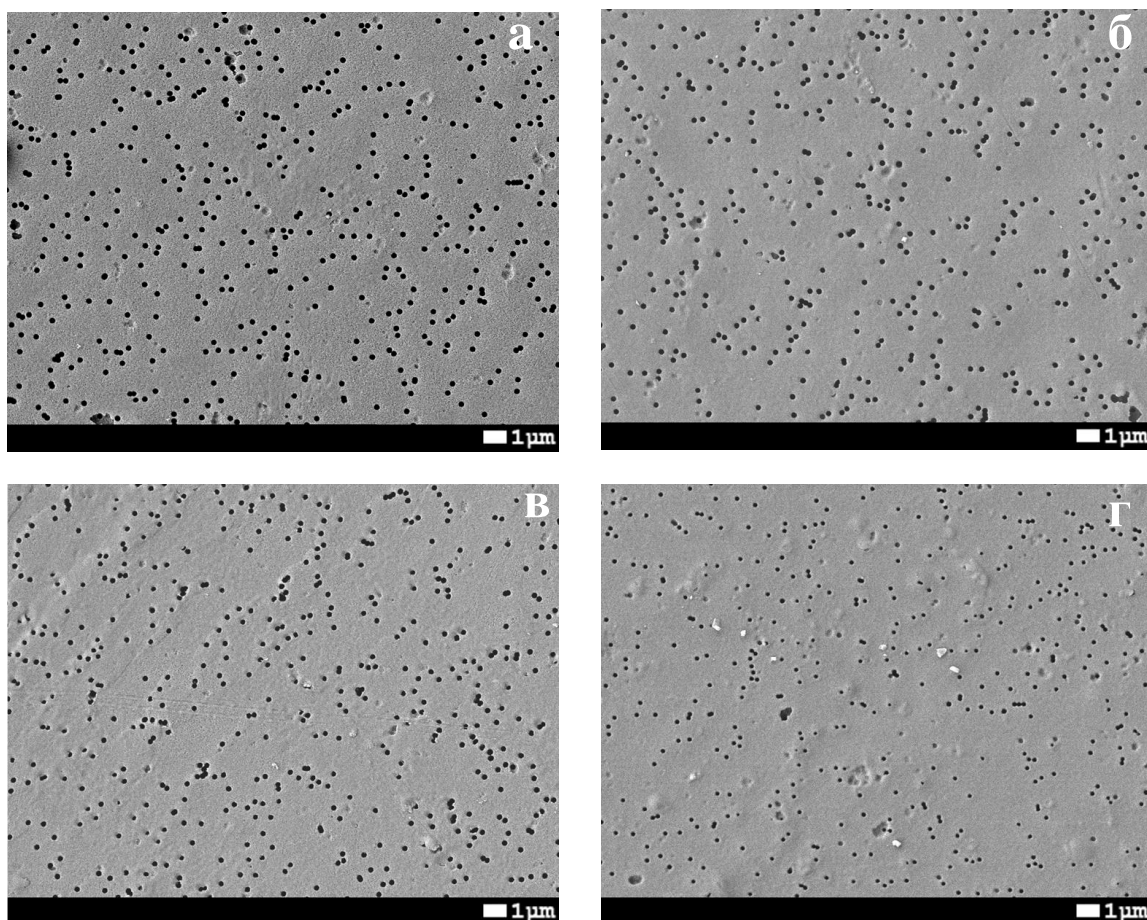


Рисунок 2. Микрофотографии СЭМ исходной ПЭТФ ТМ (а) и после УФ-прививки МАК в течение 30 мин (б), 60 мин (в) и 90 мин (г) (исходный диаметр пор 200 нм)

Из рисунка 2, б видно, что увеличение концентрации МАК с 1 до 5% приводит к резкому увеличению степени прививки, в то время как дальнейшее увеличение концентрации с 5 до 40% приводит к незначительному снижению степени прививки. Это связано с преобладанием процесса гомополимеризации, над прививочной полимеризацией. Кроме того, изменения концентрации COOH групп, измеренные с помощью колориметрического анализа [14], зависят от времени реакции. Концентрация COOH групп исходных ПЭТФ ТМ составляет 9,8 мкМ/г, привитая полимеризация привела к увеличению COOH до 35,5 мкМ/г.

Размер пор мембран до и после прививки оценивали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и газопроницаемости. Результаты представлены на рисунке 2 и в таблице. Хорошо видно, что с увеличением степени прививки происходит равномерное уменьшение диаметра пор. Согласно газопроницаемости, диаметр пор уменьшился с 200 ± 5 нм до 182 ± 5 , 180 ± 5 и 175 ± 7 нм при времени облучения 30, 60 и 90 мин соответственно. СЭМ микрофотографии показали лишь незначительные изменения морфологии во время прививочной полимеризации даже при времени реакции 90 мин, concentra-

ции МАК 5% и расстоянии от УФ-лампы 10 см. Таким образом, эти условия приводят к максимальной степени прививки МАК с сохранением поровой структуры мембран.

ИК спектры исходных ПЭТФ ТМ, ПЭТФ ТМ-ПМАК и ПЭТФ ТМ-ПМАК-ПАА представлены на рисунке 3.

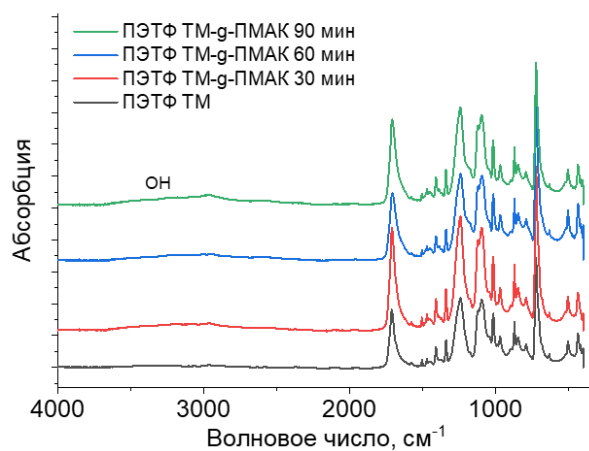


Рисунок 3. ИК спектры модифицированных ПЭТФ ТМ-ПМАК в диапазоне от 4000 до 400 cm^{-1}

Исходные ПЭТФ ТМ имеют основные пики поглощения при 2975 см^{-1} (ароматический С–Н), 2915 см^{-1} (алифатический С–Н), 1715 см^{-1} (С=О), 1615 , 1470 , 1430 , 1409 см^{-1} (ароматические колебания углеродного скелета), 1238 см^{-1} (С(О)–О) и 980 см^{-1} (О–СН₂). Полученные данные хорошо коррелируют с ранее опубликованной работой [15]. Прививочная полимеризация ПМАК привела к появлению пиков при $3300\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, связанных с О–Н [16], при увеличении времени прививки интенсивность пика увеличивается.

Сенсоры на основе исходных ПЭТФ ТМ, ПЭТФ ТМ-ПМАК, полученные при оптимальных условиях (90 мин, концентрация ПМАК 5% и расстояние от УФ-лампы 10 см) были изготовлены методом магнетронного напыления золота с толщиной 40–50 нм с обеих сторон мембраны с использованием шаблона, как это представлено в работе [17]. Одна сторона мембраны использовалась как катод, другая сторона как анод. В качестве электрода сравнения использовали электрод Ag/AgCl в 1 М растворе KCl.

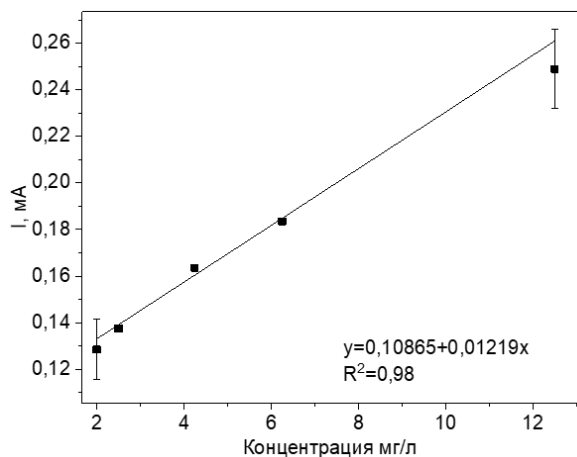


Рисунок 4. Калибровочная кривая для Cd^{2+} после 30 мин адсорбции в соответствующем растворе Cd^{2+} в 0,1 М электролите ацетата натрия с использованием сенсоров на основе ПЭТФ ТМ-ПМАК

SW-ASV проводили с использованием стандартного раствора кадмия в электролите 0,1 М ацетата натрия. Концентрацию ионов Cd^{2+} варьировали от 0,5 мг/л до 12,5 мг/л. Перед проведением измерений сенсор был вымочен в соответствующем растворе в течение 30 минут. Затем в присутствии электрода сравнения (Ag/AgCl, 1М KCl) при потенциале -1 В в течение 60 с проводили осаждение Cd^{2+} . Затем было выполнено сканирование от -1 до 1 В для окисления Cd^{2+} при окислительно-восстановительном потенциале $-0,7\text{ В}$ (рисунок 4). Предел обнаружения для сенсоров исходных ПЭТФ ТМ составляет 5,01 мг/л ($R^2 = 0,985$), для сенсоров ПЭТФ ТМ-ПМАК составляет 0,5 мг/л ($R^2 = 0,98$). Таким образом, видно, что модификация ПЭТФ ТМ путем прививочной полимеризации ПМАК может улучшить свойства электрохимических сенсоров.

Выводы

Таким образом, было показано, что прививочная полимеризация метакриловой кислоты на ПЭТФ ТМ может улучшить свойства электрохимических сенсоров, полученных на основе модифицированных мембран. Полученные сенсоры использовались для электрохимического обнаружения ионов Cd^{2+} с использованием квадратно-волновой анодной инверсионной вольтамперометрии в диапазоне концентраций от 0,5 до 12,5 мг/л. Найдены оптимальные условия модификации, приводящие к образованию привязки для комплексообразования ионов тяжелых металлов и сохранению поровой структуры мембран. Модифицированные мембраны позволяют снизить предел обнаружения в 10 раз по сравнению с немодифицированными мембранами.

Данная работа была профинансирована Министерством энергетики Республики Казахстан (BR09158958).

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Brochin R., Leone S., Phillips D. The Cellular Effect of Lead Poisoning and Its Clinical Picture// Georg. Undergrad. J. Heal. Sci. – 2008. – Vol. 5. – P. 1–8.
2. WHO Lead poisoning and health, 2019. – URL: <https://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health> (дата обращения 20.08.2020)
3. Graham N. Guidelines for Drinking-Water Quality// Urban water. – 1999. – Vol. 1. – P. 183.
4. Trace Analysis with Nanomaterials / Pierce D.T., Zhao J.X. – Weinheim: Wiley-VCH, 2008. – 398 p.
5. Lu Y., Liang X., Niyungeko C., Zhou J., Xu J., Tian G. A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry// Talanta. – 2018. – Vol. 178. – P. 324–338.
6. Zhao Q., Chai Y., Yuan R., Luo J. Square wave anodic stripping voltammetry determination of lead based on the Hg(II) immobilized graphene oxide composite film as an enhanced sensing platform// Sensors Actuators B. – 2013. – Vol. 178. – P. 379–384.
7. Kim Y., Amemiya S. Stripping Analysis of Nanomolar Perchlorate in Drinking Water with a Voltammetric Ion-Selective Electrode Based on Thin-Layer Liquid Membrane// Anal. Chem. – 2008. – Vol. 80. – P. 6056–6065.
8. Pinaeva U., Dietz T.C., Al Sheikhly M., Balanzat E., Castellino M., Clochard M.C. Bis[2-(methacryloyloxy)ethyl]phosphate radiografted into track-etched PVDF for uranium (VI) determination by means of cathodic stripping voltammetry// React. Funct. Polym. – 2019. – Vol. 142. – P. 77–86.
9. Bessbousse H., Zran N., Fauléau J., Godin B., Lemée V., Wade T., Clochard M.-C. Poly(4-vinyl pyridine) radiografted PVDF track etched membranes as sensors for monitoring trace mercury in water// Radiat. Phys. Chem. – 2016. – Vol. 118. – P. 48–54.
10. Bessbousse H., Nandhakumar I., Decker M., Barsbay M., Cuscito O., Lairez D., Clochard M.-C., Wade T.L. Functionalized nanoporous track-etched β -PVDF membrane electrodes for lead(ii) determination by square wave anodic stripping voltammetry// Anal. Methods. – 2011. – Vol. 3. – P. 1351.

11. Apel P.Y. Fabrication of functional micro- and nano-porous materials from polymers modified by swift heavy ions// Radiat. Phys. Chem.- 2019. – Vol. 159. – P. 25–34.
12. Korolkov I.V., Mashentseva A.A., Güven O., Gorin Y.G., Zdorovets M.V. Protein fouling of modified microporous PET track-etched membranes// Radiat. Phys. Chem. – 2018. – Vol. 151. – P. 141–148.
13. Dai X., Wu S., Li S. Progress on electrochemical sensors for the determination of heavy metal ions from contaminated water// J. Chinese Adv. Mater. Soc. – 2018. – Vol. 6. – P. 91–111.
14. Hennig A., Borchering H., Jaeger C., Hatami S., Würth C., Hoffmann A., Hoffmann K., Thiele T., Schedler U., Resch-Genger U. Scope and Limitations of Surface Functional Group Quantification Methods: Exploratory Study with Poly(acrylic acid)-Grafted Micro- and Nano-particles// J. Am. Chem. Soc. – 2012. – Vol. 134. – P. 8268–8276.
15. Holland B., Hay J. The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis–Fourier transform infrared spectroscopy// Polymer. – 2002. – Vol. 43. – P. 1835–1847.
16. García D.M., Escobar J.L., Bada N., Casquero J., Hernáez E., Katime I. Synthesis and characterization of poly(methacrylic acid) hydrogels for metoclopramide delivery// Eur. Polym. J. – 2004. – Vol. 40. – P. 1637–1643.
17. Zdorovets M.V., Korolkov I.V., Yeszhanov A.B., Gorin Y.G. Functionalization of PET Track-Etched Membranes by UV-Induced Graft (co)Polymerization for Detection of Heavy Metal Ions in Water// Polymers. – 2019. – Vol. 11. – P. 1–16.

КАДМИЙ ИОНДАРЫН ДЕТЕКТІРЛЕУГЕ АРНАЛҒАН ТРЕК МЕМБРАНАЛАРЫ НЕГІЗІНДЕГІ СЕНСОРЛАР

^{1,2)} Н.Н. Жуманазар, ^{1,2)} И.В. Корольков, ^{1,2)} А.Б. Есжанов,
^{1,2)} А.Х. Шакаева, ²⁾ А.К. Ташенов, ^{1,2)} М.В. Здоровец

¹⁾ Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан

²⁾ Л.Н. Гумилева атындағы Еуразия ұлттық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

Электрохимиялық анықтау әдістерінің ішінде квадраттық-толқынды вольтамперометрия әдісі (SW-ASV) ең танымал болып табылады. Алайда, бұл әдістің кейбір шектеулері бар, мысалы жұмыс электрод ретінде ұяғты заттарға жататын сынап немесе висмут электродтары қолданылады, сондықтан қазіргі уақытта оларды алмастыра алатын материалдарды іздестіру жүріп жатыр. Бұл мақала полиэтилентерефталат негізіндегі трек мембраналарын электрохимиялық сенсорлар ретінде пайдалануды зерттеуге негізделген. Мембраналардың беттік модификациясы метакрил қышқылымен екпелі фотоиницирленген полимерлеу әдісі арқылы жүзеге асырылды. Арнайы маска көмегімен магнетронды тозандату әдісін қолдану арқылы мембрананың екі жағында электродтар құрастырылды. Алынған сенсорлар улы кадмий иондарын электрохимиялық детектірлеу үшін 0,5–12,5 мг/л дейінгі концентрация аралығында квадраттық-толқынды вольтамперометрия әдісімен (SW-ASV) тексерілді.

Түйін сөздер: трек мембранасы, екпелі полимерлеу, электрохимиялық детектірлеу, кадмий, квадраттық-толқынды вольтамперометрия.

SENSORS BASED ON TRACK-ETCHED MEMBRANES FOR ELECTROCHEMICAL DETECTION OF CADMIUM IONS

^{1,2)} N.N. Zhumanazar, ^{1,2)} I.V. Korolkov, ^{1,2)} A.B. Eszhanov,
^{1,2)} A.Kh. Shakayeva, ²⁾ A.K. Tashenov, ^{1,2)} M.V. Zdorovets

¹⁾ Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan

²⁾ L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan

Among electrochemical detection methods, square-wave anodic voltammetry (SW-ASV) is the most popular. However, this method has a number of limitations, for instance, mercury or bismuth electrodes are usually used as a working electrode, which are highly toxic substances. This article is devoted to the study of the use of track-etched membranes based on polyethylene terephthalate as a basis for electrochemical sensors. The modification of the surface of membranes was carried out by the method of photoinitiated graft polymerization of methacrylic acid. Magnetron sputtering with a mask was used to obtain electrodes on both sides of the membrane. The sensor has been tested for sensing toxic cadmium ions in a concentration range of 0.5 to 12.5 mg/L.

Keywords: track-etched membrane, graft polymerization, electrochemical detection, cadmium, square-wave voltammetry.