

<http://doi.org/10.32864/polymmattech-2024-10-1-36-44>

УДК 544.72.023.221 + 681.586.7

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЛЕНГМЮРА – БЛОДЖЕТТ ПЛЕНОК ПЕРФТОРОКТАДЕКАНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ГИБКИХ ДАТЧИКОВ АНАЛИЗА ИОНОВ СВИНЦА В ВОДЕ

Г. Б. МЕЛЬНИКОВА¹⁺, Д. В. САПСАЛЁВ¹, Т. Н. ТОЛСТАЯ¹, И. В. КОРОЛЬКОВ^{2,3}, С. А. ЧИЖИК¹,
Н. Н. ЖУМАНАЗАР², А. С. БАРАНОВА¹, М. В. ЗДОРОВЕЦ^{2,3,4}

¹Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, ул. П. Бровки, 15, 220072, г. Минск, Беларусь

²Институт ядерной физики, ул. Ибрагимова, 1, 050032, г. Алматы, Казахстан

³Евразийский национальный университет имени Л. Н. Гумилева, ул. Сатпаева, 2, 010008, г. Нур-Султан, Казахстан

⁴Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, 620002, г. Екатеринбург, Россия

Активное развитие мировой промышленности приводит ко все большему загрязнению окружающей среды тяжелыми металлами, в связи с чем актуален контроль их содержания в воде. Использование современных портативных устройств позволяет проводить детектирование в полевых условиях. Важным вопросом является увеличение чувствительности и селективности используемых датчиков. В настоящее время широко применяются полиэтилентерефталатные трековые мембраны для гибких электрохимических датчиков анализа катионов металлов в водных растворах.

Цель работы — разработать методику формирования и изучить физико-механические свойства чувствительных пленок Ленгмюра – Блоджетт на основе перфтороктадекановой кислоты для электрохимических датчиков анализа катионов металлов в водных растворах.

Разработаны гибкие датчики анализа катионов свинца в воде на основе полиэтилентерефталатных трековых мембран, модифицированных методом Ленгмюра – Блоджетт: монослоем перфтороктадекановой кислоты с последующим формированием ксиленолового оранжевого и диметилглиоксима. Методом атомно-силовой микроскопии изучены структура и локальные механические свойства модифицированных поверхностей мембран. На основании изменения значений нанощероховатости и механических свойств показано наличие модификатора на поверхности подложек. Методом лежащей капли оценено изменение смачиваемости трековых мембран. Показано, что модифицирование Ленгмюра – Блоджетт пленками перфтороктадекановой кислоты увеличивает значения краевого угла смачивания поверхности мембран от 50° до 62,9° и 70,0° для мембран с диаметром пор 50 нм и 100 нм соответственно. Для образцов, модифицированных слоем ксиленолового оранжевого, значения краевого угла смачивания составляют от 56,6° и 73,8° для мембран с диаметром пор 50 нм и 100 нм соответственно.

На основании данных вольт-амперометрии установлено, что мембраны, модифицированные Ленгмюра – Блоджетт монослоем перфтороктадекановой кислоты, могут быть использованы для анализа катионов свинца в области предельно допустимой концентрации (минимальная определяемая концентрация составила 30 мкг/л), полиэтилентерефталатная трековая мембрана/перфтороктадекановая кислота/диметилглиоксим — в линейном диапазоне концентраций от 2,26 мкг/л до 15 мкг/л. Гибкие электрохимические датчики не изменяют характеристики в течение 5 измерений.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, полиэтилентерефталатные трековые мембраны, селективные покрытия, метод Ленгмюра – Блоджетт, смачиваемость.

⁺Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: galachka@gmail.com

NANOSTRUCTURED COATINGS BASED ON LANGMUIR – BLODGETT FILMS OF PERFLUOROCTADECANOIC ACID FOR FLEXIBLE SENSORS FOR THE ANALYSIS OF LEAD IONS IN WATER

G. B. MELNIKOVA¹⁺, D. V. SAPSALIOU¹, T. N. TOLSTAYA¹, I. V. KOROLKOV^{2,3}, S. A. CHIZHIK¹, N. N. ZHUMANAZAR², A. S. BARANOVA¹, M. V. ZDOROVETS^{2,3,4}

¹A. V. Lykov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Sciences of Belarus, P. Brovka St., 15, 220072, Minsk, Belarus

²The Institute of Nuclear Physics, Ibragimov St., 1, 050032, Almaty, Kazakhstan Company, University etc.

³L. N. Gumilyov Eurasian National University, Satpaev St., 5, 010008, Nur-Sultan, Kazakhstan

⁴Ural Federal University, Mira St., 19, 620002, Ekaterinburg, Russia.

The active development of global industry leads to increasing pollution of the environment with heavy metals, and therefore control of their content in water is relevant. The use of modern portable devices allows detection in the field. An important issue is to increase the sensitivity and selectivity of the sensors used. Currently, polyethylene terephthalate track-etched membranes are widely used for flexible electro-chemical sensors for the analysis of metal cations in aqueous solutions.

Aim of the work is to develop a method for the formation and research the physical and mechanical properties of sensitive Langmuir – Blodgett films based on perfluorooctadecanoic acid for electrochemical sensors for the analysis of metal cations in aqueous solutions.

Flexible sensors for the analysis of lead cations in water have been developed based on polyethylene terephthalate track-etched membranes modified by the Langmuir – Blodgett technology by a monolayer of perfluorooctadecanoic acid with deposition of xylenol orange and dimethylglyoxime layers. The structure and local mechanical properties of modified membrane surfaces were studied using atomic force microscopy. Based on changes in the values of nanoroughness and mechanical properties, the presence of a modifier on the surface of the substrates is shown. The change in wettability of track-etched membranes was assessed by sessile drop method. It has been established that modification of perfluorooctadecanoic acid with Langmuir–Blodgett films increases the contact angle of the membrane surface from 50° to 62.9° and 70.0° of polyethylene terephthalate track-etched membranes with pore diameters 50 and 100 nm consequently. For samples modified with xylenol orange values of contact angle are changed from 56.6° and 73.8° of polyethylene terephthalate track-etched membranes with pore diameters 50 and 100 nm consequently.

Based on voltammetry data, it was established that membranes modified with a Langmuir – Blodgett monolayer of perfluorooctadecanoic acid can be used for the analysis of lead cations in the maximum permissible concentration region (LOD = 30 µg/l), polyethylene terephthalate track-etched membrane / perfluorooctadecanoic acid / dimethylglyoxime in a linear concentration range from 2.26 to 15 µg/l. Flexible electrochemical sensors do not change characteristics within 5 measurements.

Keywords: atomic force microscopy, polyethylene terephthalate track-etched membranes, sensitive coatings, Langmuir – Blodgett method, wettability.

Поступила в редакцию 05.02.2024

© Г. Б. Мельникова, Д. В. Сапсалёв, Т. Н. Толстая, И. В. Корольков, С. А. Чижик, Н. Н. Жуманазар, А. С. Баранова, М. В. Здоровец, 2024

Для приобретения полного текста статьи, обращайтесь в [редакцию журнала](#)
Full text of articles can be purchased from the editorial office

Адрес редакции: ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь
Телефон/факс: +375 (232) 34 06 36 / 34 17 11

Address: Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus
Phone: +375 (232) 34 06 36. Fax: +375 (232) 34 17 11

E-mail: polmattex@gmail.com

Web: <http://mpri.org.by/izdaniya/pmt/>

Образец цитирования:

Мельникова Г. Б., Сапсалёв Д. В., Толстая Т. Н., Корольков И. В., Чижик С. А., Жуманазар Н. Н., Баранова А. С., Здоровец М. В. Наноструктурированные покрытия на основе Ленгмюра – Блоджетт пленок перфтороктадекановой кислоты для гибких датчиков анализа ионов свинца в воде // Полимерные материалы и технологии. 2024. Т. 10, № 1. С. 36–44. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2024-10-1-36-44>

Citation sample:

Mel'nikova G. B., Sapsalev D. V., Tolstaya T. N., Korol'kov I. V., Chizhik S. A., Zhumanazar N. N., Baranova A. S., Zdorovets M. V. Nanostrukturirovannye pokrytiya na osnove Lengmyura – Blodzhett plenok perftoroktadekanovoy kisloty dlya gibkikh datchikov analiza ionov svintsa v vode [Nanostructured coatings based on Langmuir – Blodgett films of perfluorooctadecanoic acid for flexible sensors for the analysis of lead ions in water]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2024, vol. 10, no. 1, pp. 36–44. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2024-10-1-36-44>

Литература

1. Ashraf S., Ali Q., Zahir Z. A., Ashraf S., Asghar H. N. Phytoremediation: Environmentally sustainable way for reclamation of heavy metal polluted soils // *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, vol. 174, pp. 714–727. doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.02.068
2. Zhu C., Yang G., Li H., Du D., Lin Y. Electrochemical sensors and biosensors based on nanomaterials and nanostructures // *Anal. Chem.*, 2014, vol. 87, pp. 230–249. doi: 10.1021/ac5039863
3. Kimmel D. W., LeBlanc G., Meschievitz M. E., Cliffel D. E. Electrochemical sensors and biosensors // *Anal. Chem.*, 2012, vol. 84, no. 2, pp. 685–707. doi: 10.1021/ac202878q
4. El-Said W. A., Abdelshakour M., Choi Jin-Ha, Choi Jeong-Woo Application of conducting polymer nanostructures to electrochemical biosensors // *Molecules*, 2020, vol. 25, no. 2. doi: 10.3390/molecules25020307
5. Zhang W., Liu Q. X., Guo Z. H., Lin J. S. Practical Application of aptamer-based biosensors in detection of low molecular weight pollutants in water sources // *Molecules*, 2018, vol. 23, is. 2. doi: 10.3390/molecules23020344
6. Puy-Llovera J., Pérez-Ràfols C., Serrano N., Díaz-Cruz J. M., Ariño C., Esteban M. Selenocystine modified screen-printed electrode as an alternative sensor for the voltammetric determination of metal ions // *Talanta*, 2017, vol. 175, pp. 501–506. doi: 10.1016/j.talanta.2017.07.089
7. Tesarova E., Baldrianova L., Hocevar S. B., Svancara I., Vytras K., Ogorevc B. Anodic stripping voltammetric measurement of trace heavy metals at antimony film carbon paste electrode // *Electrochimica Acta*, 2009, vol. 54, is. 5, pp. 1506–1510. doi: 10.1016/j.electacta.2008.09.030
8. Pinaeva U., Dietz T. C., Al Sheikhly M., Balanzat E., Castellino M., Wade, T. L., Clochard M. C. Bis[2-(methacryloyloxy)ethyl] phosphate radio-grafted into track-etched PVDF for uranium (VI) determination by means of cathodic stripping voltammetry // *Reactive and Functional Polymers*, 2019, vol. 142, pp. 77–86. doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2019.06.006
9. Korolkov I. V., Mashentseva A. A., Güven O., Zdorovets M. V., Taltenov A. A. Enhancing hydrophilicity and water permeability of PET track-etched membranes by advanced oxidation process // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2015, vol. 365, pp. 651–655. doi: 10.1016/j.nimb.2015.10.031
10. Жуманазар Н. Н., Корольков И. В., Есжанов А. Б., Шакаева А. Х., Ташенов А. К., Здоровец М. В. Сенсоры на основе трековых мембран для электрохимического детектирования ионов кадмия // *Вестник НЯЦ РК*. 2021. № 1. С. 4–8. doi: 10.52676/1729-7885-2021-1-5-8
11. Kalinina M. A., Arslanov V. V., Vatsadze S. Z. Ion-sensitive monolayers and Langmuir–Blodgett films of amphiphilic cyclen: selectivity and regeneration // *Colloid Journal*, 2003, vol. 65, no. 2, pp. 177–185. doi: 10.1023/A:1023365108235
12. Kalinina M. A., Raitman O. A., Selektor S., Turygin D. S., Arslanov V. V. Conformational tuning of sensing Langmuir–Blodgett membranes for selective determination of metal ions, anions, and molecular fragments // *IEEE Sensors journal*, 2006, vol. 6, no. 2, pp. 450–457. doi: 10.1109/JSEN.2006.870165
13. Hadjichristov G. B., Marinov Y., Vlachov T. E., Scaramuzza N. Phospholipid Langmuir–Blodgett nano-thin monolayers: Electrical response to cadmium ions and harmful volatile organic compounds // *Advances in Biomembranes and Lipid Self-Assembly*, 2021, vol. 34, p. 129–172. doi: 10.1016/bs.abl.2021.11.005
14. Erbach R., Hoffmann B., Schaub M., Wegner G. Application of rod-like polymers with ionophores as Langmuir–Blodgett membranes for Si-based ion sensors // *Sensors and Actuators B*, 1992, vol. 6, pp. 211–218.
15. Mashentseva A. A., Barsbay M., Aimanova N. A., Zdorovets M. V. Application of Silver-Loaded Composite Track-Etched Membranes for Photocatalytic Decomposition of Methylene Blue under Visible Light // *Membranes*, 2021, vol. 11, is. 1. doi: 10.3390/membranes11010060
16. Alizadehyegani A., Özbolat G., Tuli A. Removal of heavy metals from wastewater by using dimethylglyoxime ligand // *Acta Biologica Turcica*, 2018, vol. 30, no 1. pp. 22–26.

References

1. Ashraf S., Ali Q., Zahir Z. A., Ashraf S., Asghar H. N. Phytoremediation: Environmentally sustainable way for reclamation of heavy metal polluted soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, vol. 174, pp. 714–727. doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.02.068
2. Zhu C., Yang G., Li H., Du D., Lin Y. Electrochemical sensors and biosensors based on nanomaterials and nanostructures. *Anal. Chem.*, 2014, vol. 87, pp. 230–249. doi: 10.1021/ac5039863
3. Kimmel D. W., LeBlanc G., Meschievitz M. E., Cliffel D. E. Electrochemical sensors and biosensors. *Anal. Chem.*, 2012, vol. 84, no. 2, pp. 685–707. doi: 10.1021/ac202878q
4. El-Said W. A., Abdelshakour M., Choi Jin-Ha, Choi Jeong-Woo Application of conducting polymer nanostructures to electrochemical biosensors. *Molecules*, 2020, vol. 25, no. 2. doi: 10.3390/molecules25020307
5. Zhang W., Liu Q. X., Guo Z. H., Lin J. S. Practical Application of aptamer-based biosensors in detection of low molecular weight pollutants

- in water sources. *Molecules*, 2018, vol. 23, is. 2. doi: 10.3390/molecules23020344
6. Puy-Llovera J., Pérez-Ràfols C., Serrano N., Díaz-Cruz J. M., Ariño C., Esteban M. Selenocystine modified screen-printed electrode as an alternative sensor for the voltammetric determination of metal ions. *Talanta*, 2017, vol. 175, pp. 501–506. doi: 10.1016/j.talanta.2017.07.089
 7. Tesarova E., Baldrianova L., Hocevar S. B., Svancara I., Vytras K., Ogorevc B. Anodic stripping voltammetric measurement of trace heavy metals at antimony film carbon paste electrode. *Electrochimica Acta*, 2009, vol. 54, is. 5, pp. 1506–1510. doi: 10.1016/j.electacta.2008.09.030
 8. Pinaeva U., Dietz T. C., Al Sheikhly M., Balanzat E., Castellino M., Wade, T. L., Clochard M. C. Bis[2-(methacryloyloxy)ethyl] phosphate radiografted into track-etched PVDF for uranium (VI) determination by means of cathodic stripping voltammetry. *Reactive and Functional Polymers*, 2019, vol. 142, pp. 77–86. doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2019.06.006
 9. Korolkov I. V., Mashentseva A. A., Güven O., Zdorovets M. V., Taltenov A. A. Enhancing hydrophilicity and water permeability of PET track-etched membranes by advanced oxidation process. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2015, vol. 365, pp. 651–655. doi: 10.1016/j.nimb.2015.10.031
 10. Zhumanazar N. N., Korol'kov I. V., Eszhanov A. B., Shakaeva A. Kh., Tashenov A. K., Zdorovets M. V. Sensory na osnove trekovykh membran dlya elektrokhimicheskogo detektirovaniya ionov kadmiya [Sensors based on track-etched membranes for electrochemical detection of cadmium ions]. *Vestnik NYaTs RK* [NNC RK Bulletin], 2021, no. 1, pp. 4–8. doi: 10.52676/1729-7885-2021-1-5-8.
 11. Kalinina M. A., Arslanov V. V., Vatsadze S. Z. Ion-sensitive monolayers and Langmuir–Blodgett films of amphiphilic cyclen: selectivity and regeneration. *Colloid Journal*, 2003, vol. 65, no. 2, pp. 177–185. doi: 10.1023/A:1023365108235
 12. Kalinina M. A., Raitman O. A., Selektor S., Turygin D. S., Arslanov V. V. Conformational tuning of sensing Langmuir–Blodgett membranes for selective determination of metal ions, anions, and molecular fragments. *IEEE Sensors journal*, 2006, vol. 6, no. 2, pp. 450–457. doi: 10.1109/JSEN.2006.870165
 13. Hadjichristov G. B., Marinov Y., Vlahov T. E., Scaramuzza N. Phospholipid Langmuir–Blodgett nano-thin monolayers: Electrical response to cadmium ions and harmful volatile organic compounds. *Advances in Biomembranes and Lipid Self-Assembly*, 2021, vol. 34, p. 129–172. doi: 10.1016/bs.abl.2021.11.005
 14. Erbach R., Hoffmann B., Schaub M., Wegner G. Application of rod-like polymers with ionophores as Langmuir–Blodgett membranes for Si-based ion sensors. *Sensors and Actuators B*, 1992, vol. 6, pp. 211–218.
 15. Mashentseva A. A., Barsbay M., Aimanova N. A., Zdorovets M. V. Application of Silver-Loaded Composite Track-Etched Membranes for Photocatalytic Decomposition of Methylene Blue under Visible Light. *Membranes*, 2021, vol. 11, is. 1. doi: 10.3390/membranes11010060
 16. Alizadehyegani A., Özbolat G., Tuli A. Removal of heavy metals from wastewater by using dimethylglyoxime ligand. *Acta Biologica Turcica*, 2018, vol. 30, no 1. pp. 22–26.
-