

Wojciech WRÓBLEWSKI¹, Artur DYBKO¹, Zbigniew BRZÓZKA¹

MODYFIKOWANE MEMBRANY POLIMEROWE DLA CELÓW ANALITYCZNYCH

Streszczenie. W poniższym referacie przedstawiono wybrane zastosowania zmodyfikowanych membran polimerowych w kilku dziedzinach chemii analitycznej, ilustrując to na trzech typach sensorów chemicznych jako przykładach urządzeń analitycznych.

MODIFIED POLYMERIC MEMBRANES FOR ANALYTICAL APPLICATIONS

Summary. This paper presented selected applications of modified polymeric membranes in some fields of analytical chemistry, illustrating based on three types of chemical sensors as examples of analytical devices.

1. Wprowadzenie

Polimery jako materiały znalazły tak szerokie zastosowania dzięki swoim unikalnym właściwościom, możliwościom ich fizykochemicznej i mechanicznej modyfikacji. Modyfikacje mogą dotyczyć między innymi:

- chemicznego funkcjonalizowania wyjściowych monomerów,
- sposobu prowadzenia polimeryzacji,
- plastyfikacji wybranych polimerów,
- stosowania różnych dodatków, np. zmieniających polarność materiału polimerowego,
- zmian struktury materiału polimerowego, np. porowatości,
- formy materiału, np. membrana, kapilara.

¹ Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3,
00-664 Warszawa, e-mail: brzozka@ch.pw.edu.pl

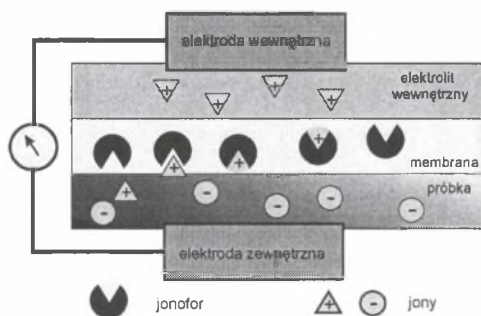
Również w chemii analitycznej materiały polimerowe są szeroko stosowane od dawna, między innymi jako wymiennicze jonowe w technikach rozdzielania, jako fazy stacjonarne w chromatografii gazowej oraz jako membrany półprzepuszczalne w metodach elektrochemicznych. Ostatnich kilkanaście lat przyniosło prawdziwą rewolucję w zastosowaniach polimerów w nowych dziedzinach, w tym i w analityce, głównie dzięki pracom interdyscyplinarnym i przenoszeniu pomysłów czasem z bardzo odległych dziedzin. W poniższym referacie przedstawiono wybrane zastosowania zmodyfikowanych materiałów polimerowych w kilku dziedzinach chemii analitycznej, ilustrując to na trzech typach sensorów chemicznych jako przykładach urządzeń analitycznych.

2. Membranowe sensory potencjometryczne

Polimerowe membrany pozwoliły na dynamiczny rozwój technik membranowych w chemii analitycznej, a przede wszystkim membranowych sensorów chemicznych różnego typu, między innymi elektrod jonoselektywnych. Pierwowzorem polimerowych membranowych elektrod jonoselektywnych jest ciekła elektroda, w której roztwór wymiennicza jonowego w rozpuszczalniku jest oddzielony od oznaczanej próbki szklaną lub ceramiczną diafragmą, lub półprzepuszczalną membraną organiczną. Zastąpienie ciekłej fazy aktywnej i separatora jedną elektroaktywną membraną z plastyfikowanego polichlorku winylu (PCW) w 1967 roku [1] usunęło szereg wad elektrody ciekłej, poprawiając jej parametry.

Najistotniejszym składnikiem elektroaktywnej membrany jest obojętny lub obdarzony ładunkiem lipofilowy związek, zwany jonoforem, zdolny do odwracalnego wiązania jonów i transportu ich poprzez organiczną membranę w wyniku translokacji. Rysunek 1 przedstawia ogólny schemat działania jonoforu w membranie zanurzonej do roztworu elektrolitu.

Dodatkowym składnikiem jonoselektywnych membran jest lipofilowa sól wnosząca szereg korzystnych zmian w parametrach membrany. Te dwa składniki stanowią z reguły kilka procent wagowych materiału membrany. Rolę rozpuszczalnika spełnia plastyfikator dobierany pod kątem własności chemicznych, fizycznych i elektrycznych. Typowa polimerowa membrana zawiera około 65% wagowych plastyfikatora i tylko 30% wagowych PCW.



Rys. 1. Schemat działania jonoforu w membranie zanurzonej do roztworu elektrolitu

Fig. 1. Scheme of ionophore principal in membrane dipped in electrolyte solution

Znane są zastosowania innych plastyfikowanych polimerów i elastomerów jako polimerowych matryc jonoselektywnych membran [1].

Jedną z szeroko badanych i opracowywanych w ostatnim dwudziestolecu grup czujników elektrochemicznych są sensory półprzewodnikowe - wykorzystujące tranzystory polowe typu FET jako przetworniki. Tego typu przetworniki mogą być modyfikowane poprzez fizyczne nałożenie na bramkę jonoczułej membrany, zawierającej cząsteczki jonoforu. Wadą tych prostych opracowań była słaba adhezja polimerycznej membrany do hydrofilowej powierzchni bramki oraz wymywanie elektroaktywnych składników z membrany, efekt wynikający z jedynie fizycznego ich zawieszenia w matrycy lipofilowej.

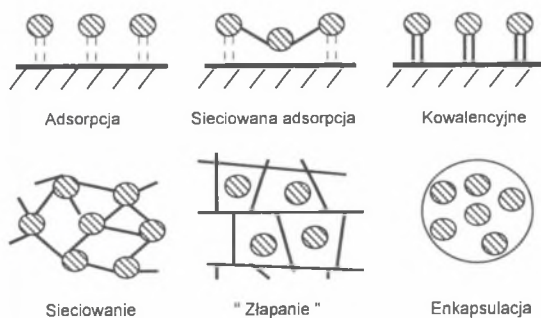
Jako rozwiązanie wyżej wymienionych problemów zaproponowano nową strukturę sensora - chemicznie modyfikowany tranzystor polowy CHEMFET (*j.ang.* Chemically Modified FET). Zastosowano w niej dodatkową pośredniczącą warstwę hydrożelu - poli(2-hydroksyetylometakrylanu) (polyHEMA) pomiędzy bramką a warstwą polimeryczną membrany [2]. W celu chemicznego związania hydrożelu powierzchnia bramki powinna zostać uprzednio zmodyfikowana poprzez doczepienie grup metakrylowych (silanicacja). W ten sposób doczepione grupy metakrylowe mogą następnie reagować chemicznie z metakrylowymi monomerami. Chemiczne związanie warstwy z podłożem następuje poprzez nałożenie roztworu monomeru hydroksyetylometakrylanu (HEMA) i jego spolimeryzowanie światłem UV.

Nakładanie jonoczułych membran polimerycznych na strukturę przetwornika - tranzystora polowego z bramką pokrytą warstwą opisanego hydrożelu pozwoliło na opracowanie wielu czujników CHEMFETów. Wprowadzając do znanych matryc membran polimerycznych cząsteczki receptorów, posiadających zdolność selektywnego kompleksowania określonych

jonów, opracowano sensory do oznaczania jonów, takich jak: K^+ [2, 3], Na^+ [4], NH_4^+ [5] oraz NO_2^- [6]. W celu poprawienia trwałości sensorów stosowano inne polimerowe matryce membran, jak poliuretany, polistyren, poliamidy czy poliakrylany oraz bardziej lipofilowe składniki membrany. Efektywniejszą metodą okazało się związanie chemiczne tychże składników z matrycą membrany. Wykorzystanie polisiloksanów jako polimerowej matrycy membrany i chemicznej immobilizacji elektroaktywnych składników pozwoliło na opracowanie długożyciowych tzw. trwałych czujników do oznaczania kationów sodowych czy potasowych [3].

3. Enzymatyczne biosensory

Biosensory są urządzeniami analitycznymi znajdującymi coraz szersze zastosowania w chemii klinicznej, a przede wszystkim w analitycznej kontroli przemysłowej i ochronie środowiska. Podstawowym elementem urządzenia jest warstwa receptorowa w postaci membrany, zawierająca materiał biologiczny, który determinuje czułość i selektywność biosensora. Najczęściej stosowanym materiałem biologicznym są różnego typu enzymy, które są immobilizowane w warstwie receptorowej. Głównym celem każdej procedury immobilizacyjnej jest utrzymanie wysokiej aktywności biokatalizatora na powierzchni sensora. Dwie podstawowe metody immobilizacji enzymów na końcówce sensora to fizyczne lub chemiczne związanie na powierzchni przetwornika i unieruchomienie w inertej matrycy białkowej. Nowe metody opierają się na kowalencyjnym doczepieniu enzymu do polimerowej membrany, jego zaadsorbowaniu na membranie z PCW, złapaniu w strukturze włóknistego trójoctanu celulozy czy sieciowaniu z syntetycznym prepolimerem (rys. 2).



Rys. 2. Metody immobilizacji enzymów w membranie
Fig. 2. Immobilization methods of enzymes in membrane

Najczęściej stosowane metody immobilizacji enzymów to:

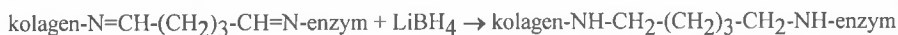
- fizyczne unieruchomienie w membranie do dializy,
- unieruchomienie w materiale żelowym,
- kowalencyjne związanie z matrycą żelową,
- bezpośrednio związanie kowalencyjne z powierzchnią np. sensora.

Wybór metody immobilizacji jest podyktowany konkretnymi zastosowaniami, ale niezmiennym warunkiem jest zachowanie wyjściowej aktywności enzymatycznej końcowej warstwy.

Najprostsza metoda immobilizacji enzymu i najczęściej stosowana to współsieciowanie enzymu z kilkoma obojętnymi białkami, jak kolagen, albumina za pomocą aldehydu glutarowego:



Niekiedy wiązania amidowe (-N=CH-) redukuje się do bardziej trwałych połączeń aminowych (-NH-CH₂-):



Końcowy materiał żelowy musi być elektrycznie obojętny w operacyjnym zakresie pH (4-9) w celu wyeliminowania potencjału jonowymiennego Donnana na granicy faz żel-próbka, zminimalizowania osmotycznego pęcznienia oraz zminimalizowania buforowania przez sam żel. Materiałem spełniającym takie warunki jest elektrycznie obojętny żel na bazie poliakryloamidu. W pierwszym etapie syntezuje się pochodną enzymu z N-sukcymidylometakrylanem. Aktywność pochodnej enzymu (penicylinazy, peroksydazy i oksydazy glukozy) pozostaje niezmienna w porównaniu do wyjściowej postaci. W następnym etapie pochodna enzymu jest kopolimeryzowana. W rezultacie otrzymuje się enzym kowalencyjnie związany do niezmięnionej matrycy żelowej. Ta metoda jest dogodna do produkcji zintegrowanych sensorów półprzewodnikowych z użyciem fotolitografii.

4. Światłowodowe sensory chemiczne

Jedną ze szczególnie intensywnie rozwijanych gałęzi optoelektroniki w ostatnich latach są światłowodowe (optyczne) sensory chemiczne, umożliwiające oznaczanie cząsteczek naładowanych i obojętnych. Światłowodowy sensor chemiczny jest urządzeniem, które przetwarza chemiczną informację o próbce (np. stężenie określonego składnika w próbce) na sygnał użyteczny analitycznie [7]. Badana wielkość podlega przetwarzaniu w membranowej warstwie receptorowej (interfejs chemooptyczny) na zależny od stężenia sygnał optyczny. Czułość chemiczna interfejsu chemooptycznego osiągnana jest poprzez wprowadzanie do jego

warstwy reagenta - związku chemicznego, który w wyniku reakcji chemicznej z analitem zmienia swoje właściwości optyczne. Stosowanymi reagentami są najczęściej absorpcyjne lub fluorescencyjne wskaźniki organiczne (indykatory, barwniki).

4.1. Immobilizacja reagenta w warstwie receptorowej sensora optycznego

Wprowadzenie reagenta do matrycy membrany związane jest z jego immobilizacją - zaawieszeniem fizycznym lub chemicznym i stanowi najważniejszy problem w opracowaniu warstwy receptorowej sensorów optycznych [8]. Niezależnie od stosowanej techniki immobilizacja powinna spełniać następujące wymagania:

- efektywne związanie cząsteczek reagenta,
- aktywne ugrupowanie chromoforowe reagenta,
- łatwy dostęp analitu do cząsteczek reagenta.

W ramach prac własnych dotyczących projektowania membran światłowodowych sensorów chemicznych opracowano i zoptymalizowano metody immobilizacji reagenta w matrycy polimerycznej, zapewniające trwałość warstw sensorowych. Przedstawiono nową metodę immobilizacji (fizycznej i fizykochemicznej) reagenta w polimerycznych membranach filtracyjnych. Zastosowanie takiego podłoża umożliwiło immobilizację cząsteczek wskaźnika zarówno na jego powierzchni, jak i w mikroporach (rozwiniecie aktywnej powierzchni podłoża do immobilizacji). Efektywność immobilizacji wskaźników pH, kompleksometrycznych oraz redoksometrycznych sprawdzono stosując folie filtracyjne wykonane z: poli(tereftalanu etyleny) (PET) [9], octanu celulozy [10] oraz teflonu [11-12]. Opracowano metodę fizycznej immobilizacji klasycznych wskaźników pH, w postaci par jonowych z lipofilowymi przeciwnami, w objętości plastyfikowanego octanu celulozy [10].

Zastosowanie polimerycznych folii mikrofiltracyjnych jako membran umożliwia kombinację technik immobilizacji powierzchniowej i objętościowej, ponieważ reagent związany jest na powierzchni oraz w mikroporach folii filtracyjnej. Ze względu na wysoką porowatość (ok. 70-90%) takich folii uzyskiwane jest znaczne rozwiniecie aktywnej powierzchni do immobilizacji (ponad 200-krotny wzrost aktywnej powierzchni w porównaniu do nieporowatej folii), co umożliwia związanie większej ilości reagenta [12].

Polimeryczne warstwy receptorowe światłowodowych sensorów pH mogą być projektowane w oparciu o spektrofotometryczne wskaźniki pH, wprowadzane do objętości membran polimerycznych. Opracowano i zoptymalizowano metodę trwałej immobilizacji niemodyfikowanych, klasycznych wskaźników pH [10].

Literatura

1. Brzózka Z.: Potentiometric Sensors, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 10, Elsevier Science, London 1996.
2. Brzózka Z., Holterman H.A.J., Honig G.W.N., Verkerk U.H., van den Vlekkert H.H., Engbersen J.F.J., Reinhoudt D.N.: Enhanced lifetime of potassium CHEMFETs by optimization of a polysiloxane membrane *Sensors and Actuators*, 1994, 18-19, 38-41.
3. Reinhoudt D.N., Engbersen J.F.J., Brzózka Z.: van den Vlekkert H.H., Honig G.W.N., Holterman H.A.J., Verkerk U.H.: Development of durable K^+ - selective chemically modified field effect transistors with functionalized polysiloxane membranes, *Anal. Chem.*, 1994, 66, 3618-3623.
4. Brunink J.A.J., Lugtenberg R.J.W., Brzózka Z., Engbersen J.F.J., Reinhoudt D.N.: The design of durable Na^+ - selective CHEMFETs based on polysiloxane membranes, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 378, 185-200.
5. Brzózka Z., Dawgul M., Pijanowska D., Torbicz W.: Durable NH_4^+ - sensitive CHEMFET, *Sensors & Actuators B*, 1997, 44 (1-3), 527-531.
6. Wróblewski W., Brzózka Z.: Ion-selective field effect transistor for nitrite determination in flow-cell, *Chem. Anal.*, 1997, 42 (6), 887-893.
7. Wróblewski W., Dybko A., Brzózka Z.: Design of chemooptical interface for fiber optic chemical sensors, *Chem. Anal.*, 1997, 42 (6), 757-766.
8. Dybko A., Wróblewski W.: Adsorption methods in technology of chemooptical interface for fiber optic chemical sensors, *Adsorption and its application in industry and environmental protection*, Elsevier Science 1999, 951-975.
9. Dybko A., Wróblewski W., Maciejewski J., Romaniuk R., Brzózka Z.: Efficient reagent immobilization procedure for ion-sensitive optomembranes, *Sensors & Actuators B. Chemical*, 1997, 207, 38-39.
10. Wróblewski W., Roźniecka E., Dybko A., Brzózka Z.: Cellulose based bulk pH optomembranes, *Sensors & Actuators: B Chemical*, 1998, 48, 472-476.
11. Dybko A., Maciejewski J., Brzózka Z., Wróblewski W., Romaniuk R.S.: Application of optical fibres in oxidation-reduction titrations, *Sens. & Actuators B*, 1995, 29, 374-377.
12. Dybko A., Wróblewski W., Maciejewski J., Brzózka Z., Romaniuk R.S., Kielkiewicz J.: Polymer track membranes as a trap support for reagent in fibre optic sensors, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, 59, 719-723.

Abstract

Polymers as materials found a great number of applications due to their unique properties, opportunities of their physicochemical and mechanical modifications. Also in analytical chemistry polymeric materials are used widely as ion exchangers in separation methods, as stationary phases in gas chromatography and as semipermeable membranes in electrochemical methods. This paper presented selected applications of modified polymeric membranes in some fields of analytical chemistry, illustrating based on three types of chemical sensors as examples of analytical devices.

Ion-selective electrodes based on modified polymeric membranes as the first type of analytical devices have been described. More efforts were focussed on chemically modified field effect transistors (CHEMFETs), that combine miniaturized devices with advanced modifications of polymeric membranes.

Immobilization of enzymes as biocatalysts in polymeric membranes for biosensors was presented as the example of membrane modification by biological materials. The main applications of such devices are diagnostics in clinical chemistry and toxicology assessment in environmental pollutions.

Several methods of reagent immobilization in chemically sensitive layers of fiber optic chemical sensors as third type of devices were developed. The application of the microfiltration membranes (PET, PTFE, cellulose) as a polymer matrix for the physical or chemical immobilization of the indicators was proposed.