

СТРОНЦИЙ-СЕЛЕКТИВНЫЕ СЕНСОРЫ С МЕМБРАНАМИ НА ОСНОВЕ ДИ-трет-БУТИЛДИЦИКЛОГЕКСАНО-18-КРАУН-6

© 2023 г. Ю. Е. Ермоленко^а, В. В. Тимошенко^{а, *}, А. А. Бречалов^а,
В. В. Ерёмин^а, Е. О. Калинин^а, Д. С. Калягин^{а, б}, И. В. Смирнов^{а, б}

^а Санкт-Петербургский государственный университет,
193313, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9.

^б Радиевский институт им. В.Г. Хлопина,
194021, Санкт-Петербург, 2-й Мушинский пр., д. 28

* e-mail: v.v.timoshenko@spbu.ru

Поступила в редакцию 27.10.2022, принята к публикации 03.11.2022

Разработаны стронций-селективные потенциометрические сенсоры с полимерными мембранами на основе ди-трет-бутилдициклогексано-18-краун-6 для контроля содержания стронция в технологических растворах радиохимических производств. Показано, что предел обнаружения составляет 2×10^{-6} М, а крутизна электродной функции 29 ± 1 мВ/рSг. Определены коэффициенты селективности стронций-селективного сенсора по отношению к основным мешающим ионам. Установлено, что доза ионизирующего облучения на уровне 10 кГр существенно не влияет на рабочие характеристики разработанных стронций-селективных сенсоров.

Ключевые слова: стронций-селективный сенсор, краун-эфиры, предел обнаружения, селективность, электрохимическая ячейка, потенциометрическое определение, ионизирующее излучение.

DOI: 10.31857/S0033831123010124, **EDN:** OHTSZW

Потенциометрические сенсоры получили большое распространение в аналитической практике, в том числе и в радиохимических исследованиях [1, 2], как эффективный инструмент для экспресс-анализа жидких сред. В научной литературе ежегодно публикуется ряд обзорных работ, посвященных различным аспектам создания и использования химических сенсоров [3, 4]. Одними из важнейших среди мембранных материалов для химических сенсоров являются нейтральные переносчики. Их молекулы имеют пространственную конфигурацию, состоящую из полярных групп, позволяющих удерживать потенциалопределяющий ион, и липофильных групп, которые обеспечивают хорошую растворимость в органических средах. К указанному классу мембранных материалов относится и такая обширная группа соединений, как краун-эфиры. В настоящее время в аналитической практике применяются различные потенциометрические сенсоры на основе целого ряда краун-эфиров, в частности, сен-

соры на катионы щелочных и щелочноземельных металлов [5, 6]. Известны химические сенсоры для определения ионов стронция, где в качестве чувствительного вещества используется стронциевая соль моноизооктилового эфира метилфосфоновой кислоты (содержание в мембране 2.5–20.5 мас%), в качестве растворителя был выбран 1,2-дихлорэтан. Крутизна электродной функции сенсора 28.0 ± 1 мВ/рSг [7]. Также были предложены сенсоры на стронций с чувствительной мембраной на основе 5,11,17,23,29,35-гексакаликс(1,1,3,3-тетраметилбутил)-37,38,39,40,41,42-гексакис(карбоксиметокси)каликс[6]арена с поливинилхлоридной мембраной и пластификатором Дибутиладипинат (ДБА) [8]. Основные рабочие характеристики: предел обнаружения 1.9×10^{-5} М; время отклика 15 мс; селективность к ионам Na 2.5×10^{-2} , K 2.0×10^{-2} , Ca 3.5×10^{-2} . Матрицами для селективных мембранных композиций могут быть не только классические пластифицированные мембраны на основе

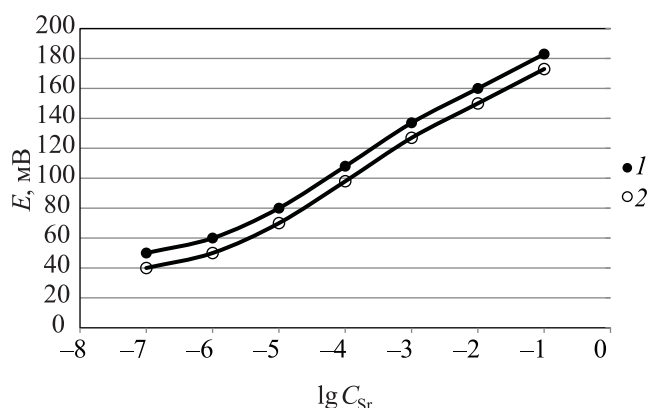


Рис. 1. Электродная функция стронций-селективного сенсора с двумя типами мембран: 1 – макро-мембрана, 2 – микро-мембрана.

поливинилхлорида (ПВХ), но и углеродные нанотрубки, слой графена, полупроводниковые структуры [9, 10]. Целью настоящего исследования была разработка потенциометрического сенсора на ионы стронция, который может быть успешно использован в радиохимической практике.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изготовления стронций-селективного сенсора были синтезированы пленочные пластифицированные мембраны на основе краун-эфира ди-*трет*-бутилдициклогексано-18-краун-6 (ДТБДЦГ18К6). В процессе изготовления мембран к навеске 900 мг порошка поливинилхлорида (ПВХ) добавляли 1350 мг пластификатора – 2-нитрофенилоктилового эфира, 150 мг ДТБДЦГ18К6 и 100 мг липофильного компонента – тетрафенилбората натрия. Приготовленную смесь растворяли в 5.0–7.5 мл тетрагидрофурана (ТГФ). После тщательного перемешивания и частичного испарения растворителя смесь компонентов помещали в чашку Петри и выдерживали в эксикаторе в течение 20–24 ч. Изготовленная таким образом пленка имела толщину 300–400 мкм. Из пленки вырезали мембраны диаметром 12 мм для макросенсоров и 2 мм для микросенсоров и клеивали полученные мембраны с помощью ТГФ в торцы ПВХ-трубок.

Таким образом, были получены стронций-селективные сенсоры с мембраной на основе краун-эфира ДТБДЦГ18К6.

Потенциометрическая измерительная ячейка имела следующий вид (табл.1).

Исследуемые растворы содержали концентрации от 10^{-7} до 10^{-1} М $Sr(NO_3)_2$, а также использовали смешанные растворы нитратов стронция (0.01 М) и нитратов натрия, калия, кальция и магния (0.1 М) для определения коэффициентов селективности стронциевого сенсора. Потенциалы ячеек измеряли с помощью высокоомного иономера-милливольтметра (Mettler Toledo S20). Нитрат стронция имел квалификацию х.ч., а нитраты натрия, калия, кальция и магния – ч.д.а.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тестирование изготовленных потенциометрических сенсоров на ионы стронция с пленочными мембранами на основе краун-эфира ДТБДЦГ18К6 проводили в измерительной ячейке объемом 50 мл. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод с раствором 0.1 М KCl. Для измерения аналитических характеристик микросенсоров использовали ячейку объемом 0.5 мл и хлорсеребряный капиллярный электрод сравнения. Первую серию измерений проводили в чистых растворах нитратов стронция. На рис. 1 и 2 показаны зависимости потенциалов ячеек от логарифма концентрации и активности ионов стронция. На рис. 1 показаны градуировочные кривые для макро- и микросенсоров на ионы стронция. Из полученных данных видно, что мембраны на основе краун-эфира ДТБДЦГ18К6 показывают высокую чувствительность к ионам стронция (рис. 1, кривые 1, 2). На рис. 2 показана электродная функция в координатах $E - \lg(a_{Sr})$ для одного из сенсоров на стронций с мембраной на основе ДТБДЦГ18К6, с крутизной, близкой к теоретической (29 мВ/рSr), и пределом обнаружения 2×10^{-6} М.

Для последующей серии экспериментов нами были выбраны мембраны с лучшими характери-

Таблица 1. Потенциометрическая измерительная ячейка

Ag, AgCl	KCl 0.1 М	$Sr(NO_3)_2 \times 10^{-7} - 10^{-1}$ М	мембрана на основе краун-эфира	0.1 М $SrCl_2$	Ag, AgCl
электрод сравнения		исследуемый раствор	стронций-селективный сенсор		

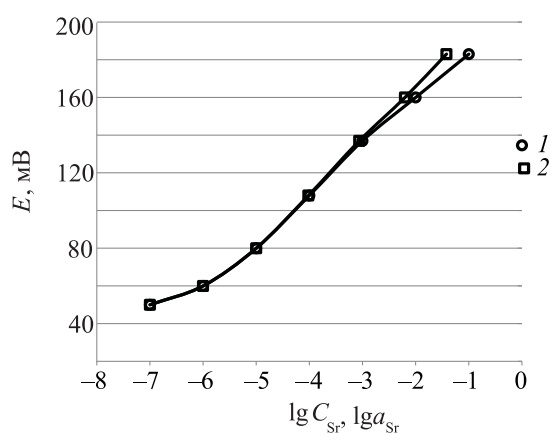


Рис. 2. Зависимость потенциала от логарифма концентрации (1) или активности (2) для стронций-селективного сенсора с макромебраной.

ками по отношению к иону стронция и измерена их селективность по отношению к ионам натрия, калия, кальция, магния в смешанных растворах. На основе полученных данных были рассчитаны коэффициенты селективности для сенсора на стронций (табл. 2).

Важным параметром, влияющим на применение химических сенсоров в аналитической практике, является зависимость потенциалов стронций-селективных мембран от pH измеряемых растворов. Наши опыты по изучению влияния pH на стабильность электродных потенциалов показали, что для сенсоров с мембранами на основе краун-эфира ДТБД-ЦГ18К6 в растворах с содержанием 10^{-1} – 10^{-3} моль/л $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ наиболее стабильной областью является область pH от 2.0 до 6.5. Образцы стронций-селективных сенсоров были периодически тестированы (интервал 3–7 сут) в растворах нитрата стронция (10^{-7} – 10^{-1} М). Было показано, что в течение 6–8 месяцев сохранялся наклон электродной функции в пределах 28 ± 2 мВ/pSr, а предел обнаружения находился в интервале 2×10^{-6} – 4×10^{-6} М. Погрешность определения концентрации стронций-селективным сенсором составляет 3–4% в интервале концентраций 1×10^{-5} – 1×10^{-1} М и 8–10% в интервале концентраций 2×10^{-6} – 1×10^{-5} М.

Поскольку потенциометрические сенсоры на стронций были разработаны для возможности при-

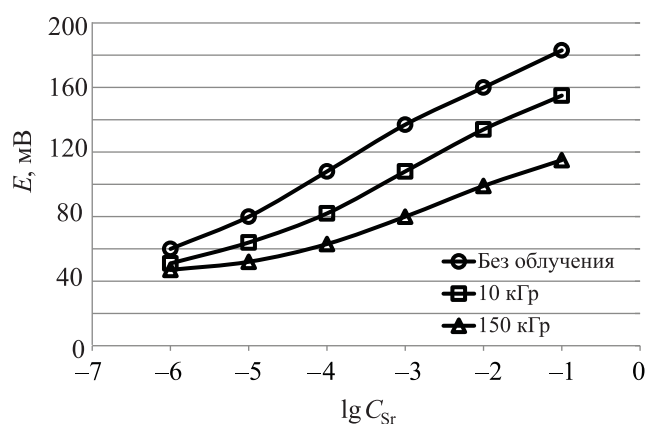


Рис. 3. Электродные функции стронций-селективного сенсора до облучения и после облучения до дозы 10 и 150 кГр.

менения в радиохимических технологиях, их характеристики были изучены как до, так и после воздействия различных доз ионизирующего излучения. В работе был использован источник γ -излучения ^{60}Co (экспериментальная установка К-120000) с интенсивностью 20 кГр/ч. Две серии образцов сенсоров (по 4 образца) в результате эксперимента получили следующие дозы ионизирующего излучения: первая – 10 кГр (облучение 0.5 ч), вторая – 150 кГр (облучение 7.5 ч). После облучения были выполнены две калибровки сенсоров в растворах нитрата стронция 10^{-6} – 10^{-1} моль/л при pH 2.

На рис. 3 показаны электродные функции стронций-селективных сенсоров до облучения и после облучения в зависимости от дозы. На основе полученных данных можно сделать вывод, что сенсоры практически сохраняют свою работоспособность при полученных дозах облучения ≤ 10 кГр. При более высоких дозах облучения (~ 150 кГр) электродная функция стронций-селективных сенсоров существенно ухудшается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изготовлены потенциометрические стронций-селективные сенсоры на основе краун-эфира ди-трет-бутилдициклогексано-18-краун-6 (ДТБД-

Таблица 2. Коэффициенты селективности для сенсора на стронций

Мешающий ион (М)	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Коэффициент селективности $K_{\text{Sr}/\text{M}}$	3.2×10^{-3}	$< 1.0 \times 10^{-3}$	1.2×10^{-2}	8.0×10^{-3}

ЦГ18К6) с пленочными ПВХ мембранами. Показано, что сенсор с мембраной, содержащей краун-эфир ДТБДЦГ18К6, обладает практически теоретической функцией с крутизной 29 мВ/pSr и пределом обнаружения 2×10^{-6} моль/л. Измерены коэффициенты селективности ($K_{Sr/X}$) сенсора к ионам натрия ($<1.0 \times 10^{-3}$), калия (3.2×10^{-3}), кальция (1.2×10^{-2}) и магния (8.0×10^{-3}). Определена область рабочего диапазона сенсоров: pH 2.0–6.5. Таким образом, разработанный стронций-селективный сенсор обладает характеристиками, превосходящими ранее известные [7, 8]. Показано, что сенсоры сохраняют свою работоспособность после воздействия ионизирующего излучения (10 кГр) и могут быть использованы для определения стронция в аналитических и радиохимических лабораториях.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00143).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zidan W.I., Ibrahim H.A., Badr Z.F. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 303. P. 469–477.
2. Kalyagin D.S., Smirnov I.V., Karavan M.D., Eremin V.V., Verkhovskaya E.A., Kalinin E.O., Ermolenko Yu.E. // Russ. J. Appl. Chem. 2021. Vol. 94. P. 1222–1225.
3. Михельсон К.Н., Пешкова М.А. // Успехи химии. 2015. Т. 84, № 6. С. 555–578.
4. Janata J. Principles of Chemical Sensors. Springer, 2009. P. 373.
5. Бречалов А.А., Бабитова Е.С., Тимошенко В.В., Калыгин Д.С., Смирнов И.В., Ермоленко Ю.Е. // ЖАХ. 2023. Т. 78, № 1 (в печати).
6. Ozbek O., Isildak O., Gurdere M.B., Cetin A. // Org. Commun. 2021. Vol. 14, N 3. P. 228–239.
7. Голубев В.Н., Пурин Б.А., Гуцол А.Д., Пантелеев В.И., Соболев И.А., Хомчик Л.М. А.с. СССР № 987499. 1983.
8. Gupta V.K., Ludwig R., Agarwal S. // J. Jpn. Soc. Anal. Chem. 2005. Vol. 21, N 3. P. 293–296.
9. Zhang H.X., Huang Z.X., Zhao P.Y., Hou Y., Guo J.J., Wu Y.C. // Mater. Res. Express. 2019. Vol. 6, N 12. 125095.
10. Negi G., Goswami-Giri A.S. // Anal. Chem. Lett. 2018. Vol. 8, N 1. P. 25–34.