

СИНТЕЗ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НОВЫХ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ НА ТАЛЛИЙ

© Д. С. Калягин^{1,2}, И. В. Смирнов^{1,2}, М. Д. Караван^{1,2}, В. В. Еремин¹,
Е. А. Верховская^{1,2}, Е. О. Калинин¹, Ю. Е. Ермоленко^{1,*}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
193313, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9

² Радиевый институт им. В. Г. Хлопина,
94021, г. Санкт-Петербург, 2-й Мушинский пр., д. 28

* E-mail: y.ermolenko@spbu.ru

Поступила в Редакцию 3 декабря 2020 г.
После доработки 17 сентября 2021 г.
Принята к публикации 17 сентября 2021 г.

Выполнен синтез, тестирование и выбор наиболее оптимальных образцов мембран, а также проведено комплексное исследование транспортных и аналитических характеристик мембранных материалов для потенциометрических сенсоров на основе халькогенидных стекол в системе $\text{TlI}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$. Установлено, что образцы таллий-селективных сенсоров с мембранами состава 20 мол% $\text{TlI}-30$ мол% $\text{Ag}_2\text{Se}-50$ мол% As_2Se_3 и 25 мол% $\text{TlI}-25$ мол% $\text{Ag}_2\text{Se}-50$ мол% As_2Se_3 характеризуются лучшими параметрами электродной функции (57–58 мВ/рТл), пределом обнаружения $3 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹ и лучшими характеристиками селективности по отношению к ряду катионов тяжелых металлов.

Ключевые слова: сенсоры на ионы таллия; предел обнаружения; селективность; экспресс-метод; электрохимическая ячейка; потенциометрическое определение

DOI: 10.31857/S0044461821090048

Метод химического анализа с использованием потенциометрических сенсоров (ионоселективных электродов) нашел широкое распространение в аналитической практике, так как позволяет решать основные задачи анализа смесей или индивидуальных веществ на содержание как макрокомпонентов, так и микроколичеств примесей с достаточной быстротой и надежностью [1], в частности, задачу экспресс-определения токсичных металлов, например таких, как ртуть, свинец, кадмий, медь, цинк, в технологических жидкостях [2, 3].

Потенциометрические сенсоры на ионы тяжелых металлов представляют собой обширный класс датчиков с мембранами на основе органических ионообменников, халькогенидных стекол и кристаллических ионных проводников. Важным требованием, предъявляемым к материалу мембраны высокоселективного потенциометрического сенсора, является высокая величина ионной проводимости потенциалопределяющего или химически связанного с ним иона в мем-

бранной матрице. Такими характеристиками обладают некоторые из применяемых в сенсорах материалы, в частности ряд халькогенидных стекол различного состава [4, 5], величина ионной проводимости которых составляет $10^{-5}-10^{-3}$ Ом⁻¹·см⁻¹ при комнатной температуре. Халькогенидные стекла также имеют хорошую механическую прочность и химическую стойкость в сильноокислых средах.

Цель работы — изготовление и выбор оптимальных составов образцов мембран для таллий-селективных сенсоров на основе комплексного исследования электропроводности и аналитических характеристик образцов халькогенидных стекол в системе $\text{TlI}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$.

Экспериментальная часть

Стекла системы $\text{TlI}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$ были синтезированы из исходных реактивов Ag_2Se и TlI квалификации х.ч. и полученного нами As_2Se_3 , чистота

мышьяка и селена, используемых для синтеза, — квалификации х.ч., все реактивы производства АО «ЛенРеактив».

Синтез As_2Se_3 выполнен по разработанной нами методике. Ампулу с навесками мышьяка и селена в стехиометрическом соотношении общей массой 10–35 г медленно нагревали до 400–450°C. При этой температуре расплав выдерживали не менее 1 сут для прохождения гетерогенной реакции взаимодействия мышьяка с селеном. Затем температуру повышали до 850–900°C, при этой температуре расплав выдерживали в течение 10–12 ч. Охлаждение расплава проводили на воздухе.

Все стекла шести составов (навески по 3–5 г смесей TlI , Ag_2Se , As_2Se_3) в заданных соотношениях (10, 15, 20, 25, 30, 40 мол% TlI –40, 35, 30, 25, 20, 10 мол% Ag_2Se –50 мол% As_2Se_3) помещали в кварцевые ампулы при остаточном давлении воздуха ~0.1 Па. Синтез образцов стекол проводили в следующем режиме: температуру печи с образцами медленно поднимали до 450°C, ампулы выдерживали 6–8 ч, после чего температуру повышали до 950°C, при которой расплав выдерживали около 1 сут и перемешивали через каждые 2 ч; далее температуру снижали до 600°C и расплав выдерживали в ампулах в течение 4–5 ч. Затем расплав охлаждали до 50°C со скоростью 80–100 град·с⁻¹. Контроль стеклообразного состояния осуществляли с помощью рентгенофазового анализа

(ДРОН-6, НПО «Буревестник»). Таким образом были получены как образцы стекла As_2Se_3 (в дальнейшем они использовались как стеклообразователь), так и многокомпонентные таллийсодержащие халькогенидные стекла шести составов со следующим содержанием TlI , Ag_2Se и As_2Se_3 (мол%) соответственно: 10–40–50, 15–35–50, 20–30–50, 25–25–50, 30–20–50, 40–10–50.

Исследование температурных зависимостей электропроводности образцов выполнено методом импедансной спектроскопии на установке Novocontrol Concept 40 (Novocontrol Technologies) в диапазоне частот 20 МГц–10 Гц в интервале температур 18–115°C.

В работе были изготовлены три потенциометрические ячейки, каждая из которых состояла из шести мембран на основе халькогенидных стекол различных составов, что позволяло тестировать одновременно все образцы в режиме реального времени для определения их чувствительности, селективности, быстродействия, стабильности электродной функции. Конструкция ячеек представляла собой общий пластиковый корпус с шестью отверстиями под мембраны диаметром 6 мм и толщиной от 1.5 до 2.0 мм с твердым серебряным контактом, халькогенидные стеклянные мембраны были вклеены в пластиковый корпус с помощью эпоксидного клея ЭДП (ООО «НПК Синтек»). В работе была использована следующая гальваническая схема измерительной цепи:



Потенциалы ячейки измеряли с помощью иономера Mettler Toledo S40 (Mettler Toledo) с входным сопротивлением 10^{11} Ом. В качестве растворов для построения градуировочных графиков применяли: растворы 10^{-1} – 10^{-6} моль·л⁻¹ $TlNO_3$ и растворы 10^{-1} – 10^{-6} моль·л⁻¹ $TlNO_3$ с постоянной ионной силой (использовался раствор 0.1 моль·л⁻¹ KNO_3). Реактивы и кислоту HCl (все марки ч.д.а. производства АО «ЛенРеактив») применяли без дополнительной очистки.

Сенсоры присоединяли к иономеру через специальный коммутатор, что позволяло последовательно снимать показания значений потенциалов с шести сенсоров. Измерения проводили до установления постоянного значения потенциала, когда его изменения не превышали ± 0.2 мВ·мин⁻¹. Контроль за изменением поверхности мембран после влияния агрессивных сред проводился на рентгенофлуоресцентном спектрометре полного отражения Rigaku Nanohunter II (Rigaku Corp.).

Для подтверждения отсутствия травления поверхности материала образцы стекол были исследованы с помощью электронного микроскопа Evex Mini-SEM

SX-3000 (Carl Zeiss). В качестве образцов мембран для таллий-селективных сенсоров были исследованы все шесть составов халькогенидных стекол 10, 15, 20, 25, 30, 40 мол% TlI –40, 35, 30, 25, 20, 10 мол% Ag_2Se –50 мол% As_2Se_3 . Определение коэффициентов селективности для таллий-селективных сенсоров было выполнено методом смешанных растворов. Для этого использовались растворы 10^{-5} – 10^{-2} М $TlNO_3$ и 0.1–0.01 М растворы, содержащие мешающие ионы тяжелых металлов: $Cd(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$ (все реактивы марки ч.д.а. АО «ЛенРеактив» использовались без дополнительной очистки). Потенциометрические измерения селективности проводили в электродных ячейках с мембранами трех составов, содержащих 15, 25, 40 мол% TlI (см. таблицу).

Обсуждение результатов

При комнатной температуре величина общей проводимости стекол, содержащих 10 мол%

Коэффициенты селективности сенсоров на ионы таллия с халькогенидными стеклянными мембранами на основе ТII–Ag₂Se–As₂Se₃ с различным содержанием ТII

Коэффициент селективности $K_{A/B}$	15 мол% ТII	25 мол% ТII	40 мол% ТII
$K_{Tl^+/Cu^{2+}}$	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$5.4 \cdot 10^{-4}$	$5.7 \cdot 10^{-4}$
$K_{Tl^+/Ni^{2+}}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$6.8 \cdot 10^{-4}$	$6.2 \cdot 10^{-4}$
$K_{Tl^+/Cd^{2+}}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$
$K_{Tl^+/Pb^{2+}}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$3.3 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$

ТII–40 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃, составляет $3.2 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·см⁻¹, а энергия активации проводимости $E_{акт} = 0.60$ эВ; для стекол с содержанием 40 мол% ТII–10 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃ общая проводимость составляет $9.6 \cdot 10^{-6}$ Ом⁻¹·см⁻¹, $E_{акт} = 0.62$ эВ. Существенное увеличение проводимости стекол (приблизительно в 30 раз) с увеличением содержания селенида серебра от 10 до 40 мол% в области температур 0–115°C можно объяснить не только увеличением концентрации ионов серебра или их подвижности. Такая существенная зависимость, на наш взгляд, связана со значительными изменениями зонной структуры образцов стекла и возрастающим влиянием вклада электронной составляющей проводимости. Из полученных данных по электропроводности образцов стекол различного состава можно предположить, что лучшими составами для использования в качестве мембран таллий-селективных сенсоров будут образцы с содержанием 10–25 мол% ТII–40–25 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃, которые характеризуются максимальной электропроводностью (рис. 1).

Принципиально важной характеристикой мембранных материалов химических сенсоров является

их химическая устойчивость в сильноокислых средах. Исследование состава поверхности всех мембранных материалов было осуществлено с целью контроля влияния агрессивных сред на рабочие характеристики химических сенсоров. Состав поверхности трех типов образцов стекла исследовали на примере двух мембранных композиций 15 мол% ТII–35 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃ и 30 мол% ТII–20 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃ (новые полированные образцы стекла; образцы после длительного выдерживания в 10⁻¹ М растворе HCl; образцы после длительного взаимодействия с 10⁻¹ М раствором TiNO₃).

Анализ полученных спектральных характеристик позволяет заключить, что состав поверхности исследуемых образцов не изменяется при взаимодействии с растворами соляной кислоты (отсутствуют и следы травления), также не было обнаружено и адсорбции потенциалоопределяющего иона таллия. Образцы с мембранами состава 20 мол% ТII–30 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃ и 25 мол% ТII–25 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃ характеризуются лучшими параметрами электродной функции (57–58 мВ/рТl) и пределом обнаружения ионов таллия $3 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹ (рис. 2).

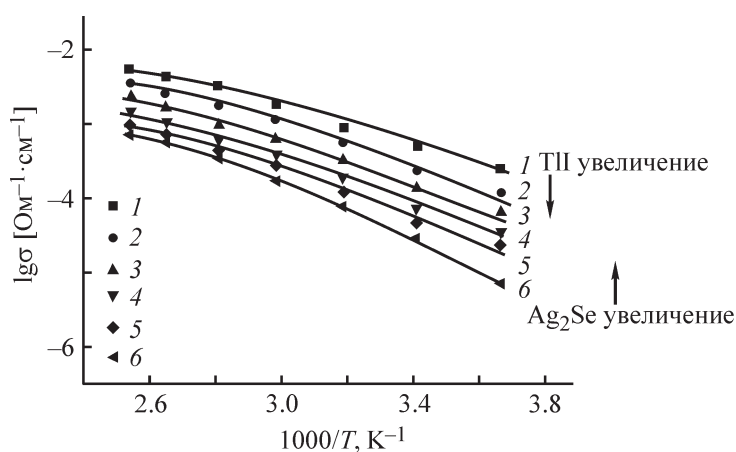


Рис. 1. Общая удельная электропроводность мембран химических сенсоров в системе ТII–Ag₂Se–As₂Se₃.

1 — 10 мол% ТII–40 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃, 2 — 15 мол% ТII–35 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃, 3 — 20 мол% ТII–30 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃, 4 — 25 мол% ТII–25 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃, 5 — 30 мол% ТII–20 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃, 6 — 40 мол% ТII–10 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃.

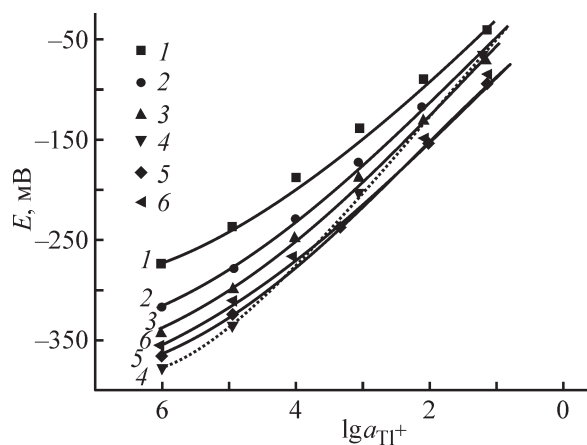


Рис. 2. Электродные функции таллий-селективных сенсоров с различным составом халькогенидных стеклянных мембран.

- 1 — 10 мол% ТlI–40 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃,
 2 — 15 мол% ТlI–35 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃,
 3 — 20 мол% ТlI–30 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃,
 4 — 25 мол% ТlI–25 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃,
 5 — 30 мол% ТlI–20 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃,
 6 — 40 мол% ТlI–10 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃.

Выводы

На основе изученных параметров проводимости и аналитических характеристик мембранных материалов в системе ТlI–Ag₂Se–As₂Se₃ установлено, что образцы таллий-селективных сенсоров с мембранами состава 20 мол% ТlI–30 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃ и 25 мол% ТlI–25 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃ характеризуются лучшими параметрами электродной функции (57–58 мВ/рТl), пределом обнаружения по ионам таллия 3·10⁻⁶ моль·л⁻¹ и лучшими характеристиками селективности по отношению к ряду катионов тяжелых металлов.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Ю. Е. Ермоленко, И. В. Смирнов предложили цель работы и методику эксперимента; Д. С. Калягин и М. Д. Караван синтезировали образцы и провели потенциометрические исследования; Е.А. Верховская и В. В. Еремин провели исследования методом им-

педанской спектроскопии на установке Novoscontrol Concept 40; Д. С. Калягин и Е. О. Калинин проводили эксперименты по рентгенофазовому анализу и электронной микроскопии.

Информация об авторах

- Калягин Дмитрий Сергеевич,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9749-1445>
 Смирнов Игорь Валентинович, д.х.н., проф.,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0082-8524>
 Караван Мария Дмитриевна, к.х.н., доцент,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0290-4324>
 Еремин Вячеслав Валентинович, к.х.н.,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0511-3173>
 Верховская Екатерина Андреевна,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2668-117X>
 Калинин Евгений Олегович,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7894-3055>
 Ермоленко Юрий Евгеньевич, д.х.н., проф.,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6478-2214>

Список литературы

- [1] Zdrachek E., Bakker E. Potentiometric Sensing // *Anal. Chem.* 2019. V. 91. P. 2–26. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b04681>
- [2] Faridan A., Bahmaei M., Sharif A. M. Simultaneous determination of Hg(II), Cd(II), Pb(II) and Zn(II) by anodic stripping voltammetry using modified carbon paste ionic liquid electrode // *Anal. Biochem. Electrochem.* 2020. V. 12. N 6. P. 810–827. http://www.abechem.com/article_43204.html
- [3] Wang N., Zhao W., Shen Z., Sun S., Dai H., Ma H., Lin M. Sensitive and selective detection of Pb (II) and Cu (II) using a metal-organic framework/polypyrrole nanocomposite functionalized electrode // *Sens. Actuators B.* 2020. V. 304. P. 1342–1348. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127286>
- [4] Privett B. J., Shin J. H., Schoenfisch M. H. Electrochemical sensors // *Anal. Chem.* 2010. V. 82. P. 4723–4741. <https://doi.org/10.1021/ac101075n>
- [5] Калягин Д. С., Ермоленко Ю. Е., Алексеев И. Е., Бычков Е. А., Кротов С. А., Мельникова Н. А., Мурин И. В., Власов Ю. Г. Халькогенидные стекла на основе Ag₂S–As₂S₃–ТlI как перспективный материал для твердофазных химических сенсоров // *ЖПХ.* 2014. Т. 87. № 8. С. 1059–1063. [Kalyagin D. S., Ermolenko Yu. E., Alekseev I. E., Bychkov E. A., Krotov S. A., Mel'nikova N. A., Murin I. V., Vlasov Yu. G. Ag₂S–As₂S₃–TlI chalcogenide glasses as perspective material for solid-state chemical sensors // *Russ. J. Appl. Chem.* 2014. V. 87. N 8. P. 1044–1048. <https://doi.org/10.1134/S1070427214080060>].