

УДК 543.554.6

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ИОНЫ ЦЕЗИЯ С ПЛЕНОЧНОЙ МЕМБРАНОЙ НА ОСНОВЕ ДИБЕНЗО-21-КРАУН-7

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

^аСанкт-Петербургский государственный университет
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^бАО “Радиовый институт им. В.Г. Хлопина”
2-й Муринский просп., 28, Санкт-Петербург, 194021 Россия

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

Поступила в редакцию 02.12.2021 г.

После доработки 04.02.2022 г.

Принята к публикации 08.02.2022 г.

Предложен потенциометрический сенсор нового типа на ион цезия на основе краун-эфира (дибензо-21-краун-7), представлены его аналитические характеристики: предел обнаружения, крутизна электродной функции, селективность к ряду мешающих ионов, рабочий диапазон рН растворов.

Ключевые слова: сенсор на ионы цезия, краун-эфир, предел обнаружения, селективность, электрохимическая ячейка, потенциометрическое определение.

DOI: 10.31857/S0044450222110032, **EDN:** KKLKPA

Химические сенсоры получили широкое распространение в аналитической практике как удобный инструмент для экспресс-анализа жидких сред. Ежегодно публикуется ряд обзорных работ, посвященных всем аспектам создания и применения потенциометрических сенсоров [1, 2]. Важное место среди мембранных материалов для химических сенсоров занимают нейтральные переносчики, молекулы которых имеют пространственную конфигурацию, состоящую из полярных группировок и позволяющую удерживать потенциалоопределяющий ион, а также липофильных группировок, которые необходимы для хорошей растворимости в органических средах. К данному классу мембранных материалов относится и такая обширная группа соединений, как краун-эфир. Разработаны десятки потенциометрических сенсоров на основе различных типов краун-эфиров, в частности сенсоры на катионы щелочных и щелочноземельных металлов [3, 4], сенсоры на ионы железа [5], свинца [6], кадмия [7]. Матрицами или носителями мембранных композиций могут быть не только классические пластифицированные мембраны на основе поливинилхлорида (ПВХ), но и углеродные нанотрубки, слои графена, полупроводниковые структуры [3, 6, 8].

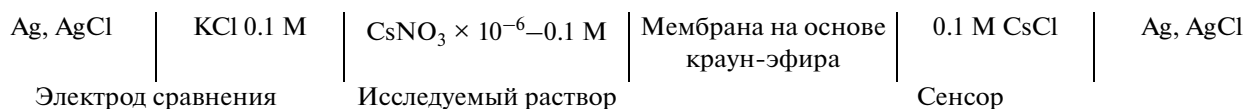
Цель настоящей работы – создание нового химического сенсора на ионы цезия с мембраной на основе краун-эфира, обладающей высокой селективностью к ионам щелочных и щелочнозе-

мельных металлов, и определение его аналитических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для создания цезийселективного сенсора были изготовлены пленочные пластифицированные мембраны на основе двух краун-эфиров: дибензо-21-краун-7 (ДБ21К7) и ди-*трет*-бутилдициклогексил-18-краун-6 (ДТБДЦГ18К6). В процессе изготовления мембран к навеске порошка ПВХ массой 500 мг добавляли 1000 мг пластификатора 2-нитрофенилоктилового эфира, 75 мг ДБ21К7 или 75 мг ДТБДЦГ18К6 и липофильный компонент – тетрафенилборат натрия (75 мг). Полученную смесь растворяли в 3.0–3.5 мл тетрагидрофурана (ТГФ). После тщательного перемешивания и частичного испарения растворителя смесь компонентов выливали в чашку Петри и помещали в эксикатор на 20–24 ч. Полученная таким образом пленка имела толщину 200–250 мкм, из нее вырезали мембраны диаметром 12 мм и клеивали с помощью ТГФ в торцы ПВХ-трубок. Таким образом получили две серии мембран с указанными выше краун-эфирами.

Электрохимическая измерительная ячейка имела следующий вид:



Исследуемые растворы содержали 10⁻⁶–0.1 М CsNO₃. Кроме того, использовали смешанные растворы нитрата цезия (10⁻⁶–10⁻¹ М) и нитратов натрия, калия, стронция и рубидия (10⁻³–1 М) для определения коэффициентов селективности цезиевого сенсора. Потенциалы ячеек измеряли с помощью высокоомного иономер-милливольтметра (Mettler Toledo S20). Соли нитрата цезия имели квалификацию х. ч., а нитраты натрия, калия, рубидия и стронция – ч. д. а.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изготовленные сенсоры с пленочными мембранами на основе краун-эфиров ДБ21К7 и ДТБДЦГ18К6 тестировали в измерительной ячейке объемом 50 мл с хлоридсеребряным электродом сравнения, заполненным 0.1 М раствором KCl. Первую серию измерений проводили в чистых растворах нитратов цезия. На рис. 1 и 2 показаны зависимости потенциалов ячеек от логарифма концентрации и активности ионов цезия. Как видно, мембраны на основе краун-эфира ДБ21К7 демонстрируют высокую чувствительность к ионам цезия (рис. 1, кривые 1, 2). Для мембран на основе ДТБДЦГ18К6 потенциал электродной ячейки практически не зависит от концентрации ионов цезия (рис. 1, кривые 3, 4). На рис. 2 показана электродная функция в коор-

динатах $E-\lg(a_{Cs})$ для одного из сенсоров на цезий с мембраной на основе ДБ21К7 с крутизной, близкой к теоретической 58 мВ/рCs, и пределом обнаружения 4×10^{-6} М.

В последующей серии экспериментов отобрали мембраны с лучшими характеристиками по отношению к иону цезия и измерили их селективность по отношению к ионам Sr, Na, K, Rb. На рис. 3 и 4 показано изменение потенциалов ячейки в растворах с изменяющейся концентрацией цезия (10⁻⁶–0.1 М) в присутствии постоянной концентрации 0.1 М ионов калия и рубидия на уровне 0.01 М.

На основе полученных данных рассчитали коэффициенты селективности для сенсора на цезий по отношению к ионам калия и рубидия ($K_{Cs/K} = 2 \times 10^{-3}$, $K_{Cs/Rb} = 3 \times 10^{-2}$). Измерили также коэффициенты селективности для ионов натрия и стронция, при этом оказалось, что они не превышают следующие значения: $K_{Cs/Na} < 10^{-3}$, $K_{Cs/Sr} \leq 10^{-4}$. Серию экспериментов выполнили в смешанных растворах, где помимо потенциалопределяющего иона цезия присутствовали мешающие ионы Na, K, Rb в концентрации, в 10–100 раз превышающей концентрацию основного иона. Ниже представлены результаты определения цезия в растворах с высокими концентрациями мешающих

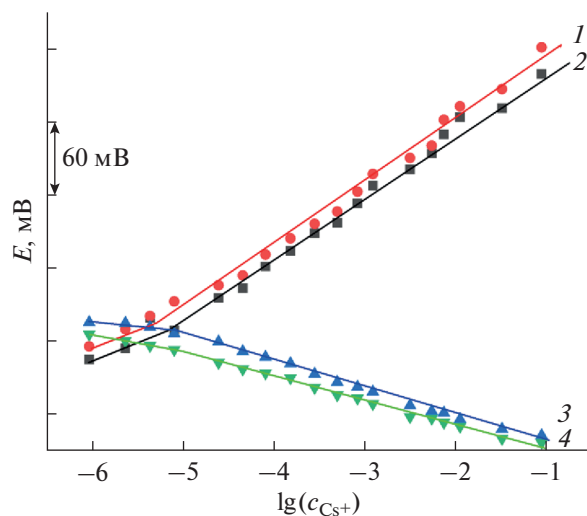


Рис. 1. Зависимость потенциалов химических сенсоров с мембранами на основе краун-эфиров ДБ21К7 (1, 2) и ДТБДЦГ18К6 (3, 4) от логарифма концентрации ионов цезия.

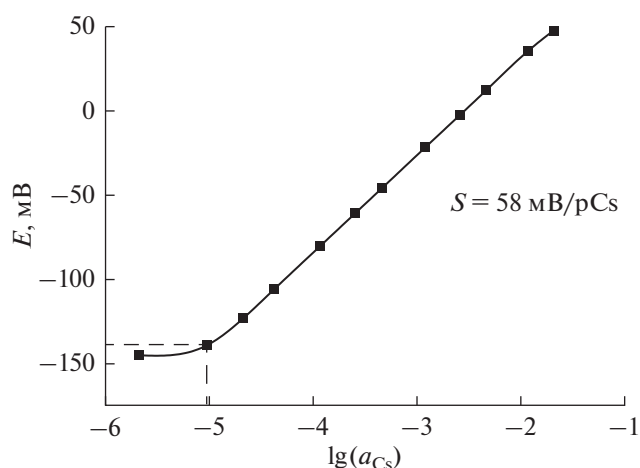


Рис. 2. Зависимость потенциала химического сенсора с мембраной на основе краун-эфира ДБ21К7 от активности ионов цезия.

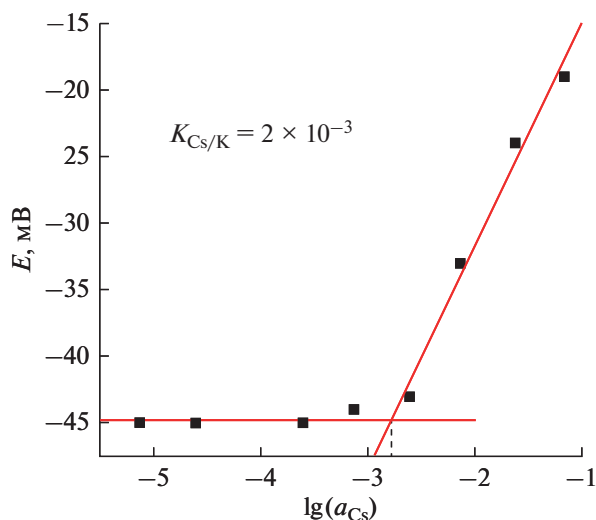


Рис. 3. Определение коэффициента селективности сенсора на цезий по отношению к ионам калия в смешанных растворах. $c_{\text{KNO}_3} = 1 \text{ M}$.

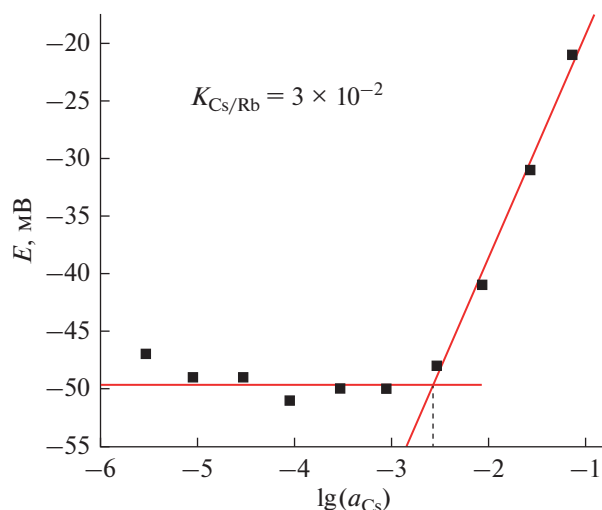


Рис. 4. Определение коэффициента селективности сенсора на цезий по отношению к ионам рубидия в смешанных растворах. $c_{\text{RbNO}_3} = 0.1 \text{ M}$.

ионов ($c_{\text{NaNO}_3} = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$, $c_{\text{KNO}_3} = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$, $c_{\text{RbNO}_3} = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$, $n = 5$, $P = 0.95$):

Введено CsNO_3 , M 1×10^{-5} 1×10^{-4}
 Найдено CsNO_3 , M $(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-5}$ $(1.17 \pm 0.20) \times 10^{-4}$

Следует отметить, что концентрация иона цезия в смешанных растворах была близка к пределу определения (10^{-5} – 10^{-4} M). Несмотря на высокую концентрацию мешающих ионов и предельно низкую концентрацию ионов цезия точность определения его концентрации вполне удовлетворительна (20–30%) для метода прямой потенциометрии в сложных по составу растворах.

Важным параметром, от которого зависит успех применения химических сенсоров в аналитической практике, является pH измеряемых растворов. Эксперименты по изучению влияния pH на стабильность электродных потенциалов цезийселективных мембран показали, что для мембран на основе краун-эфира ДБ21К7 в 10^{-3} – 0.1 M растворах CsNO_3 оптимальной является область pH от 4.5 до 6.5 (рис. 5). В тестируемых растворах с $\text{pH} < 4.5$, возможно, происходит интенсивное проникновение ионов водорода в поверхностный слой чувствительной мембраны. Однако после вымачивания сенсоров в 0.01 – 0.1 M растворах CsNO_3 электродная функция полностью восстанавливается.

Таким образом, впервые изготовлены потенциометрические сенсоры, чувствительные к

ионам цезия, на основе краун-эфиров дибензо-21-краун-7 и ди-*трет*-бутилдициклогексил-18-краун-6 с пленочными ПВХ-мембранами. Сенсор с мембраной, содержащей краун-эфир ДБ21К7, характеризуется крутизной электродной функции, близкой к теоретической 58 мВ/рСs, и пределом обнаружения $4 \times 10^{-6} \text{ M}$. Измерены коэффициенты селективности ($K_{\text{Cs}/X}$) сенсора к ионам Na ($< 10^{-3}$), K (2×10^{-3}), Rb (3×10^{-2}) и Sr ($\leq 10^{-4}$). Рабочий диапазон pH составил 4.5–6.5. Показана возможность определения ионов цезия вблизи предела обнаружения (10^{-5} – 10^{-4} M) на фоне высоких концентраций мешающих ионов

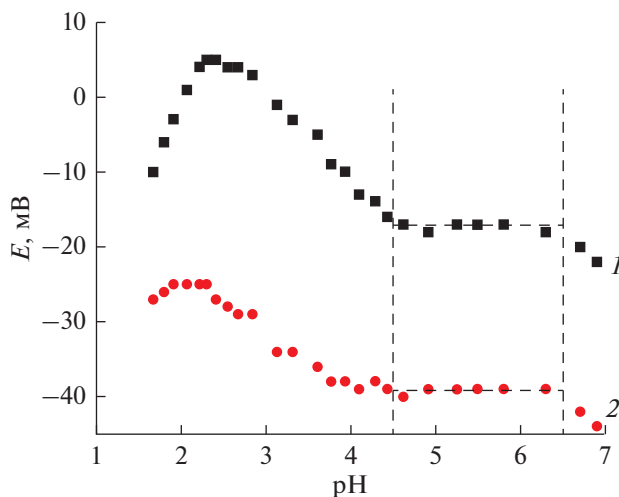


Рис. 5. Зависимость потенциала электродной ячейки с мембраной на основе краун-эфира ДБ21К7 от pH раствора. c_{CsNO_3} , M: 1 – 0.1, 2 – 0.001.

(Na, K, Rb), превышающих концентрацию потенциалоопределяющего иона цезия в десять и сто раз.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zdrachek E., Bakker E.* Potentiometric sensing // *Anal. Chem.* 2019. V. 91. P. 2.
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b04681>
2. *Ding R., Cheong Y.H., Ashiq A., Lisak G.* Heavy metals detection with paper-based electrochemical sensors // *Anal. Chem.* 2021. 93. P. 1880.
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c04247>
3. *Zhang H.X., Huang Z.X., Zhao P.Y., Hou Y., Guo J.J., Wu Y.C.* Crown ether functionalized graphene oxide as ultrasensitive electrochemical sensor for detection of potassium ions // *Mater. Res. Express.* 2019. V. 6. № 12. Article 125095.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab5d65>
4. *Ozbek O., Isildak O., Gurdere M.B., Cetin A.* The use of crown ethers as sensor material in potentiometry technique // *Org. Commun.* 2021. V. 14. № 3. P. 228.
<https://doi.org/10.25135/acg.oc.110.2106.2114>
5. *Ekmekci G., Uzun D., Somer G., Kalayci S.* A novel iron(III) selective membrane electrode based on benzo-18-crown-6 crown ether and its applications // *J. Membr. Sci.* 2007. V. 288. P. 36.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.10.044>
6. *Khaled E., Kamel M.S., Hassan H.N.A.* Novel multi walled carbon nanotubes /crown ether based disposable sensors for determination of lead in water samples // *Anal. Chem. Lett.* 2015. V. 6. № 5. P. 329.
<https://doi.org/10.1080/22297928.2016.1143393>
7. *Gupta V.K., Pankaj K., Rajni M.* PVC based monoaza-18-crown-6 membrane potentiometric sensors for cadmium // *Electroanalysis.* 2000. V.12. № 10. P. 752.
[https://doi.org/10.1002/1521-4109\(200006\)12:10<752::AID-ELAN752>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/1521-4109(200006)12:10<752::AID-ELAN752>3.0.CO;2-V)
8. *Bouazizi A., Maaref H., Nyamsi-Hendji. A.M., Jaffrezic-Renault N., Chevalier Y.* Chemically modified ISFETs with thin polymeric membranes working in a differential mode // *Sens. Mater.* 1997. V. 9. № 3. P. 149.
https://myukk.org/SM2017/sm_pdf/SM281.pdf