

УДК 543.554;546.271-386

НОВАЯ ГИБРИДНАЯ ПОЛИМЕРНАЯ МЕМБРАНА ДЛЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО УРАНИЛ-СЕЛЕКТИВНОГО СЕНСОРА

© 2020 г. А. В. Копытин¹, А. С. Кубасов^{1,*}, член-корреспондент РАН К. Ю. Жижин¹,
К. Э. Герман², Л. К. Шпигун¹, академик РАН Н. Т. Кузнецов¹

Поступило 05.09.2019 г.

После доработки 21.04.2020 г.

Принято к публикации 22.04.2020 г.

В работе представлены результаты исследований по использованию сульфониевого производного *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_9S(C_{18}H_{37})_2]^-$ как активного компонента гибридной полимерной мембраны, предназначенной для создания потенциометрического уранил-селективного сенсора. Описан метод синтеза этого соединения и установлен оптимальный состав предложенной мембранной композиции. Определены электроаналитические характеристики изготовленного потенциометрического сенсора, для которого предел обнаружения уранил-ионов составил 4.5×10^{-7} М. Новый сенсор рекомендован для количественного определения уранил-ионов, образующихся при растворении различных урансодержащих продуктов.

Ключевые слова: уранил-ион, потенциометрический сенсор, мембранная композиция, *клозо*-боратные анионы

DOI: 10.31857/S2686953520020144

Уран является одним из основных элементов для атомной промышленности. Анализ на содержание урана важен во многих химических и физических процессах переработки урановых руд, при получении и переработке ядерного топлива [1]. Количественное определение урана проводится различными методами, среди которых электрохимический анализ растворов урансодержащих продуктов с применением потенциометрических сенсоров, относящийся к методам неразрушающего контроля, в ряде случаев имеет преимущества в простоте, избирательности, экономичности и экспрессности проведения анализа [2, 3].

Органические соединения фосфора для изготовления мембран потенциометрических ионных сенсоров исследуются достаточно давно, в том числе для сенсоров, избирательных к иону уранила (UO_2^{2+}). При этом были использованы различ-

ные соединения: фосфорсодержащие эфиры [4], фосфиты [5], окиси фосфина [6], диоксид дифосфина [7], нециклические олигоэфиры [8] и другие вещества. Предложена полимерная мембранная композиция, содержащая в качестве электродно-активного вещества и одновременно пластификатора (2-этилгексил)фосфат с добавлением тетрафенилбората натрия в качестве липофильной добавки [9]. Имеются лишь единичные исследования по использованию *клозо*-боратов в качестве компонентов полимерных мембран потенциометрических ионоселективных сенсоров [10, 11]. В настоящей работе предложен новый состав гибридной полимерной мембраны для уранил-селективного сенсора – композиции на основе поливинилхлоридной матрицы (ПВХ), импрегнированной сульфанил-производным *клозо*-декабората, $CsB_{10}H_9S(C_{18}H_{37})_2$, в комбинации с пластификатором трис(2-этилгексил)фосфатом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сульфанил-*клозо*-декабората $CsB_{10}H_9S(C_{18}H_{37})_2$. Сульфанил-*клозо*-декаборат получали реакцией $Cs_2B_{10}H_9SH$ [12] с 1-октадецилбромидом по схеме, представленной на рис. 1.

В отличие от синтеза тетрабутиламмониевых солей [12], синтез цезиевых солей сульфанил-*клозо*-декаборатов удобнее проводить в растворах

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

* E-mail: fobosax@mail.ru

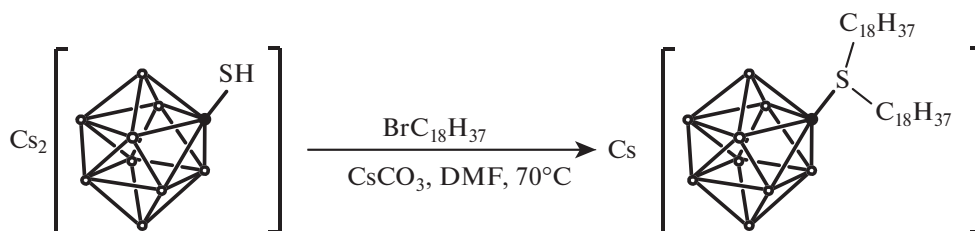


Рис. 1. Схема синтеза сульфанил-клозо-декабората цезия $\text{CsB}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2$.

ДМФА с добавлением карбоната цезия в качестве основания. Ход реакции контролировали с использованием ^{11}B ЯМР и ^1H ЯМР спектроскопии (рис. 2).

Сигнал от *inco*-атома бора в анионе $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]^-$, который смещается на две миллионные доли в слабое поле с -17.0 до -15.2 м.д., а сигналы от неэквивалентных апикальных вершин В1 и В10 в ди-*S,S*-замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона расходятся примерно на 7 м.д. и расположены при 4.2 м.д. и -2.6 м.д. соответственно. Сигнал от тех же атомов в анионе $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$ расположен при 1.1 м.д.

В ^1H ЯМР спектре сигнал от α -метиленовой группы образует дублет триплетов с константами спин-спинового взаимодействия $J_1 = 7.89$ и $J_2 = 2.02$ при 2.72 м.д. Сигнал от β - и γ -метиленовых групп образуют мультиплеты при 1.62 и 1.45 м.д. соответственно. Сигналы от остальных метиленовых групп сливаются и образуют мультиплет при 1.25 м.д. Сигнал от метильной группы *экзо*-полиэдрического заместителя находится при 1.25 м.д. Сигнал от α -метиленовой группы на ^{13}C ЯМР спектре находится при 41.5 м.д.

Полученное производное *клозо*-декаборатного аниона обладает высокой гидролитической стабильностью и рядом других важных свойств [13, 14]. Наличие в составе $\text{CsB}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2$ полярного фрагмента (кластера бора) и длинноцепного алкильного заместителя при атоме серы обеспечивает необходимую растворимость синтезированного соединения в пластификаторе трис(2-

этилгексил)фосфате и позволяет получить мембрану на основе полимерной композиции с высокой ионной избирательностью по отношению к уранил-иону.

Изготовление полимерной мембраны. Для изготовления уранил-селективных мембран, точные навески $\text{CsB}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2$ растворяли в 1.0 г трис(2-этилгексил)фосфата. Этот раствор смешивали с раствором, содержащим 0.446 г поливинилхлорида в 5.0 г циклогексаноне. Полученную смесь тщательно перемешивали и, после удаления пузырьков воздуха, заливали в стеклянное кольцо с внутренним диаметром 28 мм, помещенное на гладкую стеклянную поверхность. После испарения циклогексанона при контролируемой температуре $30-35^\circ\text{C}$ в течение приблизительно 48 ч получали прозрачную полимерную пленку со средней толщиной 0.3 мм. Затем пленку отделяли от стеклянной пластины и вырезали из нее диски диаметром 6 мм, которые помещали в стандартный корпус потенциометрического сенсора (Fluka 45137, Швейцария). Перед измерением сенсор выдерживали в 0.01 М водном растворе нитрата уранила в течение 4 суток, а затем промывали дистиллированной водой.

Составы изготовленных мембран указаны в табл. 1.

Методика потенциометрических измерений. Исследование электроаналитических характеристик изготовленных мембран проводили в растворах азотнокислого уранила. При этом использовали следующую гальваническую цепь:

Ag, AgCl	3 М KCl, AgCl (насыщ.)	Исследуемый раствор	Мембрана	0.1 М KCl, 1×10^{-3} М $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	AgCl, Ag
----------	------------------------------	------------------------	----------	--	----------

Коэффициенты потенциометрической селективности оценивали по методу отдельных растворов, согласно рекомендациям IUPAC [15].

Все измерения проводили с помощью рН-ионного анализатора ОР-300 (“Раделкис”, Венгрия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Элементарными актами химического взаимодействия, лежащими в основе функционирования полимерных пластифицированных мембран потенциометрических сенсоров, являются про-

Таблица 1. Электроаналитические характеристики потенциометрического отклика изготовленных мембранных композиций разного состава по отношению к уранил-ионам

№	Содержание Cs B ₁₀ H ₉ S(C ₁₈ H ₃₇) ₂ , масс. %	Предел обнаружения, М	Наклон электродной функции, мВ/рС
1	–	1.2×10^{-5}	26.6
2	0.5	2.0×10^{-6}	29.5
3	1.0	6.5×10^{-7}	29.5
4	2.0	5.0×10^{-7}	29.5
5	3.0	4.5×10^{-7}	29.0

цессы ионного обмена и комплексообразования. Как показали наши экспериментальные исследования, характеристики потенциометрического отклика изготовленных мембран по отношению к

уранил-иону в слабокислых растворах существенно зависят от их состава (табл. 1).

Типичные электродные функции, полученные для мембран трех разных составов в водных рас-

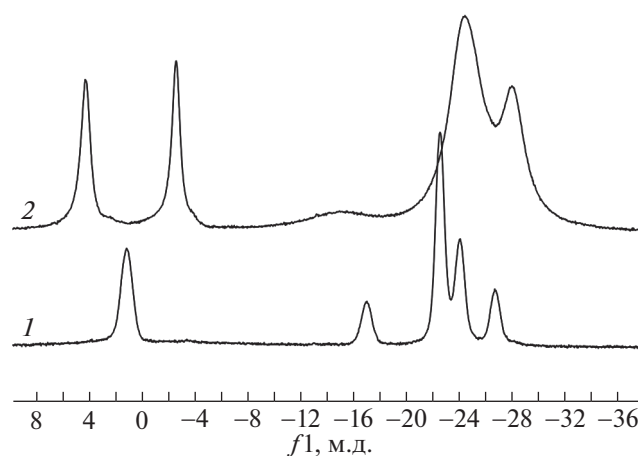
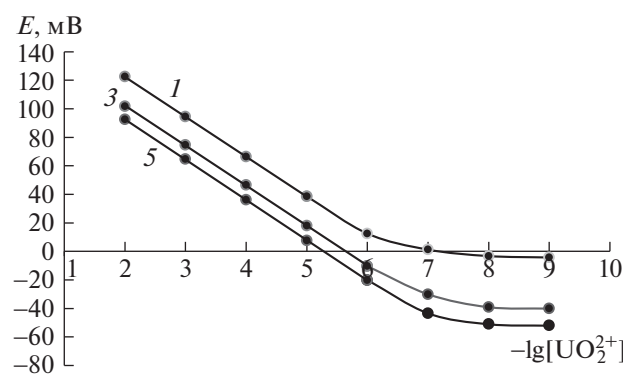
**Рис 2.** ¹¹B-¹H} ЯМР спектры анионов [2-B₁₀H₉SH]²⁻ (1) и [2-B₁₀H₉SR₂]⁻ (2).**Рис. 3.** Типичные электродные функции для мембран разного состава (на кривых указаны номера изготовленных мембран из табл. 1).

Таблица 2. Коэффициенты потенциометрической селективности сенсора, изготовленного на основе мембраны № 5, к уранил-ионам

Ион	Cs ⁺	Rb ⁺	K ⁺	Na ⁺	Si ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
k ^{пот}	8.0 × 10 ⁻⁵	8.2 × 10 ⁻⁵	9.0 × 10 ⁻⁵	1.1 × 10 ⁻⁴	3.0 × 10 ⁻⁵	1.0 × 10 ⁻⁴	2.2 × 10 ⁻⁵

творях уранил-ионов, приведены на рис. 3. Видно, что наилучшей электродной функцией с теоретическим нернстовским наклоном характеризуется мембранная композиция состава № 5, для которой предел обнаружения аниона UO₂²⁺ составляет 4.5 × 10⁻⁷ М (табл. 1). При этом изменение величины рН исследуемых растворов в пределах 2.5–3.5 не влияло на величину электродного потенциала.

Предел обнаружения для мембран состава № 1 близок по значению к потенциометрическим сенсорам, описанным в работе [9], где в составе мембраны использован тетрафенилборат натрия. Таким образом, введение в мембрану CsB₁₀H₉S(C₁₈H₃₇)₂ до 3 масс. % приводит к заметному снижению предела обнаружения уранил-иона.

Содержание в мембране матричных компонентов ПВХ в пределах 27–32 масс.% и 65–72% масс. % трис(2-этилгексил)фосфата не оказывает заметного влияния на электроаналитические характеристики изготовленных мембран. При выходе за указанные пределы наблюдается ухудшение рабочих характеристик мембраны, таких как крутизна электродной функции и стабильность потенциала.

Рассчитанные значения коэффициентов потенциометрической селективности сенсора с мембраной № 5 оптимального состава приведены в табл. 2. Как видно из табл. 2, все найденные значения не больше 10⁻⁴, что свидетельствует о высокой селективности нового сенсора по отношению к уранил-иону в присутствии катионов щелочных и щелочноземельных металлов.

В целом, можно заключить, что предложенный в работе потенциометрический сенсор на основе предложенной новой гибридной мембранной композиции, включающей сульфанил-клозодекаборат анион, отличается низким пределом обнаружения и высокой селективностью. Он может быть рекомендован для количественного определения уранил-ионов, образующихся при растворении различных урансодержащих продуктов, как в лабораторных, так и во внелабораторных условиях.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-73-00251.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kessler G.* Proliferation-proof uranium/plutonium fuel cycles: safeguards and non-proliferation. KIT Scientific Publishing, Germany. 2011. 416 p.
2. *Kakhki R.M.Z., Rounaghi G.* // Mater. Sci. Eng., C. 2011. V. 31. P. 1642.
3. *Saleh M.B., Soliman E.M., Abdel Gaber A.A., Ahmed S.A.* // Sens. Actuators, B. 2006. V. 114. P. 199.
4. *Duncan D.M., Cockayne J.S.* // Sens Actuators B. 2001. V. 73. P. 228.
5. *Moody G.J., Slater J.M., Thomas J.D.R.* // Analyst. 1988. V. 113. P. 699.
6. *Goldberg I., Meyerstein D.* // Anal. Chem. 1980. V. 52. P. 2105.
7. *Luo C.S., Chang F.C., Yeh Y.C.* // Anal. Chem. 1982. V. 54. P. 2333.
8. *Saleh M.B.* // Indian J. Chem. 1992. V. 31A. P. 12.
9. *S.S.M. Hassan, M.M. Ali, A.M.Y. Attawiya.* // Talanta. 2001. V. 54 P. 1153.
10. *Копытин А.В., Жижин К.Ю., Урусов Ю.И., Мустяца В.Н., Кокунов Ю. В., Кузнецов. Н.Т.* // Журн. Аналит. Хим. 2011. Т. 66. № 7. С. 779.
11. *Копытин А.В., Жижин К.Ю., Урусов Ю.И., Мустяца В.Н., Кокунов Ю.В., Кузнецов Н.Т.* // Журн. Аналит. Хим. 2012. Т. 67. № 2. С. 203–206.
12. *Кубасов А.С., Матвеев Е.Ю., Полякова И.Н., Разго-няева Г.А., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.* // Журн. не-орг. хим. 2015. Т. 60. № 2. С. 238.
13. *Kubasov A.S., Turishev E.S., Polyakova I.N., Matveev E.Yu., Zhizhin K.Yu. and Kuznetsov N.T.* // J. Organomet. Chem. 2017. V. 828. P. 106.
14. *Kubasov A.S., Matveev E.Yu., Turyshev E.S., Polyakova I.N., Nichugovskiy A.I., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 477. P. 277–283.
15. *IUPAC, Recommendation for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes, J. Pure Appl. Chem. 1995. V. 67. P. 507.*

NEW HYBRID POLYMER MEMBRANE FOR POTENTIOMETRIC URANIUM-SELECTIVE SENSOR

**A. V. Kopytin^a, A. S. Kubasov^{a,#}, Corresponding Member of the RAS K. Yu. Zhizhin^a, K. E. German^b,
L. K. Shpigun^a, and Academician of the RAS N. T. Kuznetsov^a**

^a *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

^b *Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

[#] *E-mail: fobosax@mail.ru*

The paper presents studies on the use of the sulfonium *closo*-decaborate derivative $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]^-$ as an active component of a hybrid polymer membrane designed to create a potentiometric uranyl-selective sensor. The synthesis method of this compound is described and the optimal composition of the proposed membrane is established. The electroanalytical characteristics of the fabricated potentiometric sensor were determined, for which the detection limit of uranyl ions was 4.5×10^{-7} M. The new sensor is recommended for the quantitative determination of uranyl ions formed during the dissolution of various uranium-containing products.

Keywords: uranyl ion, potentiometric sensor, membrane composition, *closo*-borate anions