

САНКТ ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

КИРСАНОВ ДМИТРИЙ ОЛЕГОВИЧ

**ЭЛЕКТРОДНОАКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
ФОСФИНОКСИДОВ ДЛЯ МУЛЬТИСЕНСОРНЫХ СИСТЕМ
ТИПА «ЭЛЕКТРОННЫЙ ЯЗЫК»**

Специальность 02.00.02 - Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Санкт-Петербург

2005

Работа выполнена на кафедре радиохимии химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Власов Юрий Георгиевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Калинкин Игорь Петрович
кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Суглобова Елена Дмитриевна


Ведущая организация: Институт аналитического приборостроения
Российской Академии Наук

Защита состоится 9 июня 2005 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Л 212.232.37 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199034. Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9.. Менделеевский центр. Большая химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. А.М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета.

Автореферат разослан _____ мая 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



А. Г. Папсуева

Общая характеристика работы.

Актуальность работы Актуальной задачей аналитической химии является определение концентраций различных переходных металлов как в промышленных растворах, с целью более полного контроля над протеканием технологических процессов, так и в природных водах в целях экологического мониторинга при определении токсичности стоков. Для решения этих задач применяются ионоселективные электроды на основе поликристаллических мембран и мембран из халькогенидных стекол. Однако при использовании таких сенсоров в сложных растворах часто возникают проблемы связанные с недостаточной селективностью в присутствии некоторых мешающих ионов например меди, воздействием на свойства твердой электродной мембраны различных органических веществ и др. В последние годы активно развивается новый аналитический метод, позволяющий избежать этих трудностей. Метод получил название «электронный язык» и заключается в применении массива слабо селективных, перекрестно-чувствительных сенсоров в сочетании с многомерными математическими способами обработки данных для анализа сложных многокомпонентных растворов. Для успешного развития и применения этого метода, однако, необходима разработка новых сенсорных материалов, сочетающих высокую чувствительность, относительно низкую селективность и долговременную стабильность электрохимических характеристик. Перспективность фосфиноксидов в качестве электродноактивных веществ (ЭАВ) определяется их структурным разнообразием, высокой способностью к комплексообразованию с переходными металлами и химической устойчивостью. Хорошо изучена экстракционная способность различных фосфиноксидов по отношению к широкому кругу переходных металлов. Способность фосфиноксидов к неселективному комплексообразованию с различными катионами позволяет сделать обоснованное предположение о перспективности их использования в качестве ЭАВ для разработки сенсоров чувствительных к переходным металлам и подходящих для использования в мультисенсорных системах типа «электронный язык».

Цель работы. Поиск новых электродноактивных материалов на основе фосфиноксидов для сенсоров с высокой перекрестной чувствительностью и разработка мультисенсорной системы с использованием таких сенсоров.

Научная новизна работы. Обоснована возможность использования фосфиноксидов в качестве электродноактивных материалов для сенсоров с высокой перекрестной чувствительностью в мультисенсорных системах. На основе карбамоилфосфин оксидов, дифосфиндиоксидов и хлорированного дикарболлида кобальта разработаны полимерные сенсоры, обладающие высокой чувствительностью к катионам редкоземельных элементов в кислой среде при $\text{pH}=2$.

Практическая ценность. Разработана мультисенсорная система типа «электронный язык» с использованием разработанных полимерных сенсоров на основе фосфиноксидов различной структуры и на модельных растворах показана возможность ее применения для одновременного определения микроконцентраций меди, цинка и свинца в морской воде. Установлена возможность определения с помощью сенсоров на основе карбамоилфосфин оксидов и хлорированного дикарболлида кобальта катионов редкоземельных элементов в кислой среде при pH=2.

Положения, выносимые на защиту.

Результаты исследования электрохимических свойств, в т.ч. перекрестной чувствительности, полимерных сенсоров на основе различных фосфиноксидов и хлорированного дикарболлида кобальта

Корреляции между сенсорными свойствами полимерных материалов и характеристиками фосфиноксидов, как экстрагентов.

Методическая схема одновременного определения микроконцентраций меди, цинка и свинца в морской воде

Чувствительность сенсоров на основе карбамоилфосфин оксидов и хлорированного дикарболлида кобальта к редкоземельным элементам

Апробация работы. Основные результаты работы представлены на международных и российских конференциях. International Conference on Electrochemical Sensors, Matrafured, Hungary 2002; 10th International Symposium on dfaction and Electronic Nose, Riga, Latvia, 2003; Eurosenors XVII, Guimaraes, Portugal. 2003, Восьмая Санкт-Петербургская ассамблея молодых ученых и специалистов, Санкт-Петербург, 2003, PITTCON 2004 (International Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry), Chicago, USA, 2004, Eurosenors XVIII, Rome, Italy, 2004.

Публикации. По материалам работы опубликовано 4 статьи и 6 тезисов докладов на конференциях.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 118 страницах, содержит 38 рисунков и 15 таблиц.

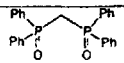
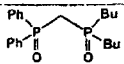
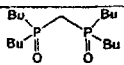
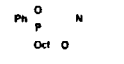
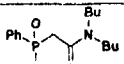
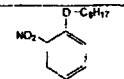
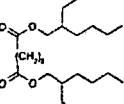
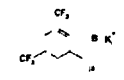
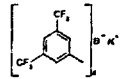
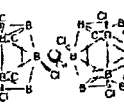
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении рассматривается актуальность создания новых полимерных сенсорных материалов для количественного анализа переходных металлов в различных жидких средах. Здесь же сформулирована цель работы, ее новизна и практическая значимость

1. Обзор литературных данных. Глава состоит из шести частей. Рассмотрены общие сведения о полимерных сенсорных мембранах, компоненты мембран и их роль, приведены основные положения теории функционирования пленочных сенсоров и рассмотрены методы определения коэффициентов селективности. Сделан обзор наиболее интересных полимерных мембранных композиций, проявляющих чувствительность к различным переходным металлам, приведены их подробные характеристики и сравнительный анализ. Рассмотрены полимерные сенсоры, чувствительные к трехзарядным катионам металлов, особое внимание уделено рН диапазону функционирования таких сенсоров. Приведен обзор существующих к настоящему моменту сенсорных систем типа «электронный язык» для определения тяжелых металлов, представлены подробные характеристики систем. Описаны известные к настоящему моменту полимерные сенсоры на основе различных фосфиноксидов, проведен сравнительный анализ мембранных композиций таких сенсоров. На основании обзора литературных данных сформулированы задачи работы.

2. Методика эксперимента Рассмотрены основные характеристики использованных в работе мембранных компонентов. Приведены составы всех изученных мембранных композиций. В таблице 1 представлены структурные формулы веществ, использованных при изготовлении полимерных сенсорных мембран, их названия и соответствующие сокращения. Описана методика изготовления сенсорных мембран и электродов, а также методы и условия проведения электрохимических измерений с разработанными сенсорами.

Таблица 1 Структурные формулы и названия компонентов мембран

Структурная формула	Название соединения	Сокращенное название
$[C_6H_{17}]_3P=O$	триоктилфосфиноксид	ТОФО
$[Ph]_3P=O$	трифенилфосфиноксид	ТФФО
	тетрафенилметиленидифосфин диоксид	ТФДО
	дибутилдифенилметиленидифосфин диоксид	ДБДФ
	тетрабутилметиленидифосфин диоксид	ТБДО
	октилфенил-N,N-диизобутилкарбаомилметилфосфин оксид	ОФКМ
	дифенил-N,N-ди-n-бутилкарбаомилметилфосфин оксид	ДФКМ
	o-нитрофенилоктиловый эфир	НФОЭ
	ди-(2-этилгексил)себацинат	ДОС
	тетра-(4-хлорфенил)борат калия	КТФБ
	тетракис[3,5-бис-(трифторметил)фенил]борат калия	ФКТФБ
	хлорированный дикарболлид кобальта	ХДК

3 Обсуждение результатов

На первом этапе исследования были разработаны и изучены полимерные сенсоры на основе триоктил- (ТОФО) и трифенилфосфиноксидов (ТФФО) - типичных представителей класса фосфиноксидов. Были изготовлены мембраны как содержащие катионообменную добавку КТФБ, так и без нее. Использовались два растворителя-пластификатора ДОС и НФОЭ. Был снят ряд калибровочных зависимостей изготовленных сенсоров в растворах NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} . Для катионов переходных металлов использовались как водные растворы, так и буферные системы. На рис 1 приведены величины чувствительностей (наклонов электродных функций) сенсоров к катионам двухзарядных металлов в ацетатном буфере при $\text{pH}=4.7$

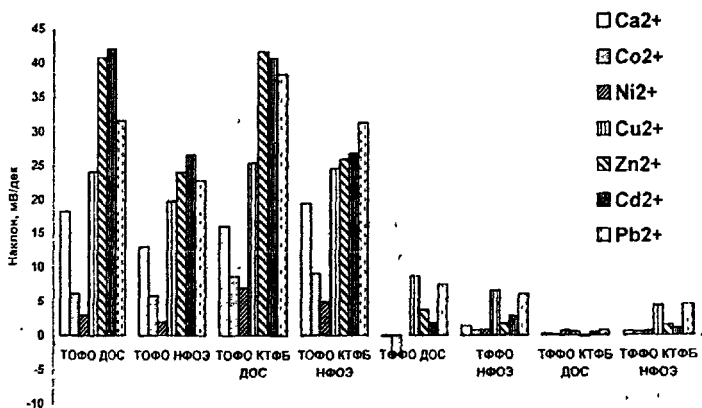


Рисунок 1 Чувствительность сенсоров на основе фосфиноксидов к различным двухзарядным катионам металлов при $\text{pH}=4.7$.

Сенсоры на основе ТФФО не проявляют значительной чувствительности к рассматриваемому ряду металлов в ацетатной буферной системе и в дальнейшем не рассматриваются. Сенсоры, содержащие ТОФО, обладают высокими значениями наклонов электродных функций в растворах меди, цинка, кадмия и свинца. Использование полярного растворителя-пластификатора НФОЭ (составы мембран ТОФО НФОЭ, ТОФО КТФБ НФОЭ) снижает величины электродной чувствительности по сравнению с сенсорами, мембраны которых пластифицированы ДОС (составы ТОФО ДОС, ТОФО КТФБ ДОС). Селективность сенсоров изучалась методом смешанных растворов. В табл 2 приведены величины логарифмов $K_{\text{сел}}$ в указанных парах ионов. На основании полученных данных можно составить следующий ряд селективности сенсоров $\text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$

Таблица 2 Логарифмы коэффициентов селективности сенсоров на основе ТОФО

Пара ионов	ТОФО ДОС	ТОФО НФОЭ	ТОФО КТФБ ДОС	ТОФО КТФБ НФОЭ
Zn^{2+}/Cu^{2+}	-1 4±0 1	-1 4±0 1	-1 1±0 1	-1 2±0 1
Zn^{2+}/Cd^{2+}	-1 4±0 1	-1 7±0 1	-1 5±0 1	-1 5±0 1
Zn^{2+}/Pb^{2+}	-0 4±0 1	-0 5±0 2	-0 8±0 1	-1 0±0 2
Pb^{2+}/Cu^{2+}	-1 1±0 1	-1 2±0 1	-1 1±0 1	-1 1±0 1
Pb^{2+}/Cd^{2+}	-1 5±0 1	-1 6±0 1	-1 6±0 1	-1 6±0 1

Изучена pH-зависимость потенциала сенсоров на основе ТОФО Установлено, что наибольший pH-отклик сенсоры проявляют в кислой области (pH<5) Показано отсутствие редокс-чувствительности у разработанных сенсоров Исследованы нижние границы определяемых концентраций двухзарядных металлов для сенсоров на основе ТОФО они составляют в среднем $6 \cdot 10^{-7}$ моль/л

На следующем этапе мы перешли к разработке и изучению свойств сенсоров на основе дифосфиндиоксидов содержащих две функциональных группы На основании экстракционных данных был выбран ряд дифосфиндиоксидов с закономерно меняющимися заместителями на атомах фосфора (см табл 1, ТБДО, ДБДФ ТФДО) В качестве пластификатора был выбран ДОС поскольку для сенсоров на основе ТОФО было показано, что применение более полярного НФОЭ снижает величины чувствительностей сенсоров Были изготовлены мембраны как без катионообменной добавки КТФБ, так и с КТФБ Чувствительность сенсоров изучалась в растворах NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Rb^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , La^{3+} в диапазоне концентраций 10^{-6} - 10^{-2} моль/л В табл 3 приведены рассчитанные величины наклонов электродных функций Большинство мембранных композиций проявляют высокую чувствительность к катионам калия, кальция, меди и свинца Обращает на себя внимание разница в величинах чувствительности для сенсоров, активные вещества которых имеют различные заместители при атомах фосфора Особенно хорошо влияние структуры дифосфиндиоксидов на потенциометрический отклик сенсоров прослеживается на примере катионов Ca^{2+} и Cd^{2+} для сенсоров составов ТБДО, ДБДФ и ТФДО, содержащих тетрабутил-, дибутылдифенил- и тетрафенилметилendifосфин диоксиды соответственно (рис 2)

Таблица 3 Чувствительность сенсоров на основе дифосфиндиоксидов.

Сенсор	Угловой коэффициент, мВ/рХ										
	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Fe ³⁺
1-ТБДО	8±1	14±3	-	15±1	5±1	-	9±3	10±1	28±3	30±4	-
2-ДБДФ	52±1	55±3	34±2	44±1	9±1	11±3	11±1	8±1	18±1	42±4	-
3-ТФДО	44±3	51±1	26±3	37±2	22±2	9±3	20±2	11±2	24±2	35±3	7±2
4-ТБДО КТФБ	44±1	56±3	34±3	44±1	20±1	15±2	14±2	11±1	23±2	32±2	-
5-ДБДФ КТФБ	43±1	56±1	34±3	45±1	26±1	13±2	15±3	14±3	24±2	35±1	-
6-ТФДО КТФБ	27±1	46±2	22±1	39±2	23±1	-	23±2	18±2	30±3	36±2	15±2

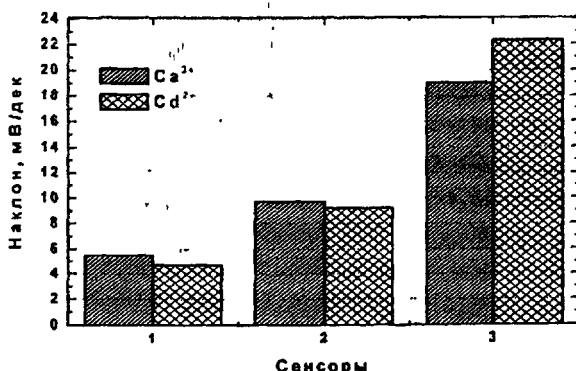


Рисунок 2. Зависимость чувствительности сенсоров от структуры дифосфиндиоксида (1-ТБДО, 2-ДБДФ, 3-ТФДО)

Видно, как по мере увеличения числа фенильных заместителей на атомах фосфора в дифосфиндиоксидах возрастает чувствительность соответствующих сенсоров.

Отдельного рассмотрения заслуживает результат, полученный по чувствительности сенсоров к ионам железа. Измерения с этим катионом проводили в кислой среде при pH 2, чтобы обеспечить присутствие достаточного количества трехзарядного катиона. Пленочные ИСЭ, чувствительные к трехзарядным катионам металлов сравнительно мало распространены и в литературе упоминания о таких сенсорах встречаются довольно редко. Это связано с тем, что трехзарядные катионы существуют в растворах только при низких значениях pH, где работа с пленочными ИСЭ осложнена влиянием высокой

концентрации протонов на электродную функцию. Кроме того, трехзарядные катионы металлов достаточно гидрофильны и не охотно пересекают фазовую границу полимерная мембрана-раствор, что необходимо для проявления сенсорами электрохимического отклика. Сенсоры на основе ТФДО с добавкой КТФБ проявляют чувствительность 15 мВ/дек к катионам железа. Теоретическое значение этой величины 19 мВ/дек. Полученный результат очень перспективен с точки зрения разработки полимерных сенсоров на трехзарядные катионы металлов.

Селективность сенсоров изучалась методом бионных потенциалов в сантимольярных растворах катионов металлов. Результаты представлены на рис. 3, где по оси ординат отложена разность потенциалов сенсоров в растворах меди и соответствующего катиона. Отрицательные значения бионных потенциалов соответствуют селективности в пользу меди, положительные - в пользу мешающего иона.

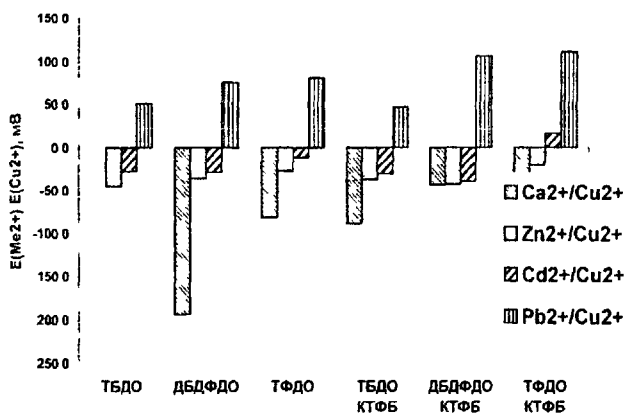


Рисунок 3 Селективность сенсоров на основе дифосфиндиоксидов по методу бионных потенциалов

Ряды селективности для сенсоров различных составов отличаются незначительным образом, во всех случаях наибольшая селективность проявляется к катионам свинца. Введение в мембрану КТФБ не оказывает заметного влияния на величины бионных потенциалов, кроме увеличения селективности к кадмию для состава ДФДО КТФБ. В целом, можно построить следующий ряд селективности: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} \approx Zn^{2+} > Ca^{2+}$.

Поскольку сенсоры на основе тетрафенилметиленидифосфин диоксида обладают хорошей чувствительностью к катионам Fe^{3+} в кислой среде при pH=2, мы предприняли попытку разработки на сенсоров чувствительных к различным трехзарядным катионам металлов. Бифункциональные нейтральные фосфорорганические соединения,

представителем класса которых является и ТФДО, и синергетные смеси этих соединений с хлорированным дикарболлидом кобальта (ХДК) успешно применяются в экстракции для разделения и концентрирования редкоземельных элементов из сильноокислых радиоактивных отходов отработавшего ядерного топлива ХДК представляет собой большой липофильный анион и выступает в экстракционных системах катионообменником аналогично традиционно используемому в ионометрии тетра(л-хлорфенил)борату калия (КТФБ) Однако ХДК по сравнению с КТФБ, представляет собой гораздо более сильную кислоту и устойчив к кислотному гидролизу Следовательно, ХДК более стабилен при работе с кислыми растворами Поскольку о применении карборанов в ионометрии известно очень мало был поставлен эксперимент по сравнению свойств ХДК, КТФБ и фторированного производного КТФБ тетракис[3,5-бис-(трифторметил)фенил]борат калия (ФКТФБ), как липофильных катионообменных добавок для сенсорных мембран

Были изготовлены сенсорные мембраны на основе катионообменников КТФБ, ФКТФБ и ХДК (структуры соединений представлены в табл 1) с пластификаторами ДОС и НФОЭ Была изучена чувствительность изготовленных сенсоров в растворах одно- и двухзарядных катионов металлов Результаты представлены на рис 4 и рис 5 В целом, величины чувствительности сенсоров на основе ХДК к 1-зарядным катионам несколько ниже чем для их аналогов на основе КТФБ и ФКТФБ, особенно четко это прослеживается для сенсоров состава ХДК НФОЭ которые проявляют заметную чувствительность только к катионам калия, рубидия и цезия Очень близки между собой значения наклонов линейных участков калибровочных зависимостей для электродов на основе КТФБ и ФКТФБ

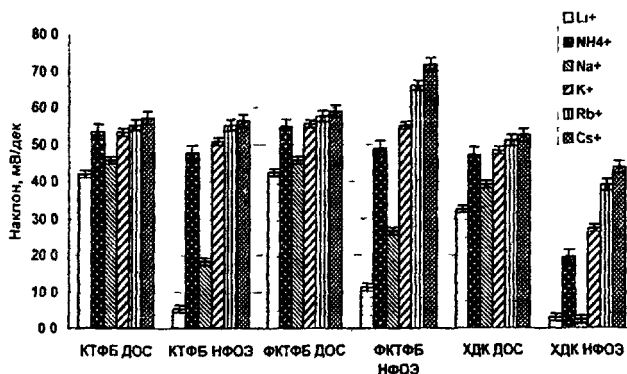


Рисунок 4 Чувствительность сенсоров на основе катионообменников к однозарядным катионам металлов

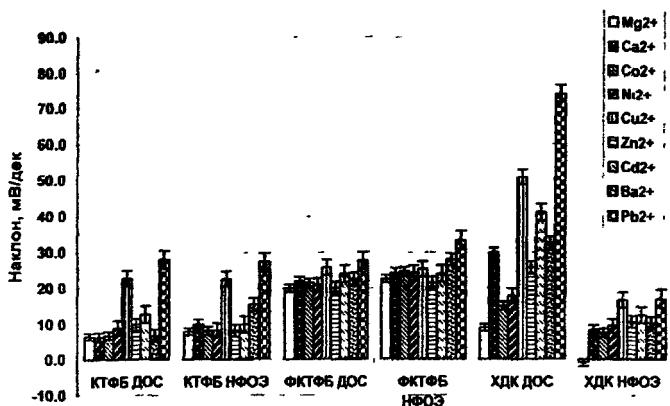


Рисунок 5. Чувствительность сенсоров на основе катионообменников к двухзарядным катионам металлов

В случае двухзарядных катионов металлов сенсоры КТФБ ДОС и КТФБ НФОЭ ведут себя практически одинаково, проявляя электродную чувствительность, превышающую 20 мВ/дек только к катионам меди и свинца. Похожи между собой и сенсоры составов ФКТФБ ДОС и ФКТФБ НФОЭ, однако в случае мембран на основе фторированного производного КТФБ величины чувствительностей заметно выше, чем у мембран на основе тетра(л-хлорфенил)бората калия и для всех Me^{2+} достигают 20 мВ/дек. Сенсоры состава ХДК ДОС обладают супер-нернстовским откликом в растворах ионов меди, кадмия и свинца, причем в случае Pb^{2+} величина наклона линейного участка электродной функции достигает значения 74.1 ± 3.1 мВ/дек. Такая высокая чувствительность связана, возможно, с не ионообменным механизмом отклика сенсоров типа ХДК ДОС. В пользу этого предположения свидетельствует сравнительно низкая сходимости результатов в повторных измерениях (± 5 мВ/дек), указывающая, возможно, на протекание необратимых процессов на поверхности сенсорной мембраны.

В целом по своим электрохимическим характеристикам сенсоры на основе ХДК близки к сенсорам на основе традиционного для ионометрии КТФБ, что позволяет использовать их при разработке полимерных мембран, содержащих нейтральные лиганды - бифункциональные нейтральные фосфорорганические соединения (БНФОС).

Для разработки сенсоров, чувствительных к трехзарядным катионам металлов на основании экстракционных данных в качестве мембраноактивных веществ были выбраны следующие БНФОС: октилфенил-N,N-диизобутилкарбамоилметил(роофин оксид (ОКФО)), дифенил-N,N-дibuтушкарбамоилметилфосфин оксид (ДФКФО) и уже частично изученный в качестве ионофора тетрафенилметиленидифосфин диоксид (ТФДО). В качестве

катионообменной добавки использовался хлорированный дикарболлид кобальта (ХДК). Применялись пластификаторы ДОС и НФОЭ. Часть составов содержала фосфиноксиды и ХДК в мольном соотношении 5/1, часть - в мольном соотношении 1/2. Такие соотношения между концентрациями активных веществ мембраны были выбраны исходя из следующих соображений в ионометрии при разработке состава мембраны традиционным является значительный избыток концентрации нейтрального лиганда над концентрацией ионообменной добавки, конкретное соотношение выбирается исходя из стехиометрии комплекса «лиганд-целевой ион», в экстракции установлено, что максимальной экстрагирующей способностью в отношении редкоземельных элементов обладают смеси БНФОС и ХДК в концентрационном соотношении 1/2 (соответствующие мембранные композиции помечены «экс»). Были проведены измерения в растворах различных одно-, двух- и трехзарядных катионов. В ходе эксперимента было установлено, что сенсоры на основе мембран пластифицированных ДОС не проявляют заметной чувствительности к изученным катионам. Сенсоры на основе мембран, пластифицированных НФОЭ, не проявляют заметной чувствительности к однозарядным катионам металлов. Среди двухзарядных катионов металлов часть сенсоров чувствительна к ионам бария и свинца с наклонами электродных функций 27 ± 3 мВ/дек. Результаты определения чувствительности к катионам Me^{3+} приведены в табл. 4.

Таблица 4 Чувствительность сенсоров на основе карбамоилфосфиноксидов и ТФДО к трехзарядным катионам металлов (рН=2)

Тип сенсора	Fe^{3+}	Y^{3+}	La^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Eu^{3+}
1-ОФКМ	12±1	9±1	26±1	24±3	24±2	22±2
2-ДФКМ	6±2	13±1	11±1	17±2	15±1	11±2
3-ТФДО	17±1	16±1	17±1	20±3	18±1	15±2
4-ОФКМ ХДК	15±2	18±1	22±1	26±1	22±1	21±1
5-ДФКМ ХДК	32±1	25±1	26±3	32±1	23±2	23±2
6-ТФДО ХДК	34±1	16±3	24±2	28±2	18±1	18±2
7-ОФКМ ХДК экс.	11±1	10±2	5±2	6±1	8±2	6±1
8-ДФКМ ХДК экс.	10±1	10±1	5±1	7±1	8±1	7±1
9-ТФДО ХДК экс.	10±2	7±2	2±1	7±2	7±1	5±1

Обращают на себя внимание высокие значения электродной чувствительности большинства сенсоров, в ряде случаев заметно превышающие теоретическое значение 19.7 мВ/рМе^{3+} для трехзарядных катионов. Так сенсоры 5 и 6 на основе дифенил-N,N-ди-н-бутилкарбамоилметилфосфин оксида и тетрафенилметилendifосфин диоксида с добавками ХДК в мольном соотношении БНФОС ХДК 5:1 проявляют супернормальную чувствительность к катионам Fe^{3+} , La^{3+} и Pr^{3+} , величины угловых коэффициентов электродных функций близки при этом к теоретическим величинам для двухзарядных катионов (29.5 мВ/дек). Сенсоры 1 и 4 также обладают супернормальным откликом к некоторым катионам. Близость величин чувствительностей сенсоров в растворах Me^{3+} к теоретическим величинам для Me^{2+} возможно связана с тем, что в фазе сенсорной мембраны в реакцию комплексообразования с БНФОС вступают не катионы Me^{3+} , а соединения типа $\text{Me}(\text{X})_n^{m+}$ (где X - неорганический анион, в данном случае NO_3^-) с формальным зарядом +2. Четко прослеживается влияние концентрации ХДК в сенсорной мембране на чувствительность сенсоров. Мембраны 1-3 на основе БНФОС без добавок ХДК обладают, в целом, более низкими значениями чувствительности ко всем изучаемым катионам по сравнению с мембранами 4-6. Повышение чувствительности при добавлении ХДК наиболее заметно для составов 5 и 6. Дальнейшее увеличение концентрации ХДК в мембране с 10 ммоль/кг до 100 ммоль/кг оказывает обратный эффект и составы 7-9 проявляют лишь незначительную чувствительность к изучаемым трехзарядным катионам. Составы 7-9 исключены из дальнейшего рассмотрения. Нижние границы определяемых концентраций трехзарядных катионов металлов приведены в табл. 5.

Таблица 5. Нижние границы определяемых концентраций трехзарядных катионов металлов (pH=2)

Тип сенсора	Fe^{3+}	Y^{3+}	La^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Eu^{3+}
1-ОФКМ	5.1	4.0	6.3	5.4	5.4	5.0
2-ДФКМ	6.9	5.0	7.0	5.5	5.8	5.2
3-ТФДО	5.5	5.1	6.1	5.6	5.7	5.7
4-ОФКМ ХДК	3.8	5.2	6.4	6.3	5.8	6.2
5-ДФКМ ХДК	4.9	5.1	6.5	5.7	5.9	5.6
6-ТФДО ХДК	4.7	4.9	6.6	6.2	5.2	6.2

Определение La^{3+} возможно с наиболее низкими пределами обнаружения для всех изучаемых сенсоров. По сравнению с данными литературы, разработанные сенсоры открывают гораздо более широкие возможности для практического применения. Величины нижних границ определяемых концентраций у ряда разработанных нами сенсоров для катионов Pr^{3+} и Eu^{3+} также существенно ниже, чем любые известные ранее.

Внесение добавки ХДК в мембраны оказывает положительный эффект и снижает эти величины в случае катионов Pg^{3+} и Eu^{3+}

Возможности реального аналитического применения разработанных сенсоров были продемонстрированы при одновременном определении низких активностей нескольких переходных металлов в морской воде с помощью мультисенсорной системы типа «электронный язык», в состав которой входили разработанные сенсоры. Морская вода представляет собой сложную буферную систему, в которой общая концентрация тяжелых металлов может меняться в несколько раз без изменения активности свободного металла. Токсичными для морской биоты являются именно незакомплексованные металлы в низких активностях. Ионоселективные электроды - единственный аналитический инструмент, позволяющий проводить непосредственные прямые измерения активности, в отличие от других методов (например ААС), определяющих общую концентрацию металла, однако прямые потенциометрические измерения с ИСЭ в таких сложных средах, как морская вода затруднены недостаточной селективностью существующих электродных мембран и рядом других факторов. Избежать этих трудностей позволяет применение мультисенсорных систем типа «электронный язык».

Использовались два варианта модельных растворов морской воды, составы которых различались количеством компонентов. Концентрации металлов варьировались в пределах указанных в табл. 6. Для обеспечения воспроизводимых низких активностей металлов использовались добавки лимонной кислоты. Активности металлов рассчитывались в компьютерной программе Mteqa2. Было приготовлено 17 растворов с различным содержанием меди, цинка и свинца и проведено 5 повторных измерений в каждом. Многомерный отклик массива обрабатывался с помощью метода проекций на латентные структуры, реализованного в программе Unscrambler 7.8 (CAMO, Норвегия). Результаты определения активностей приведены в табл. 7.

Таблица 6 Диапазон изменения концентраций и активностей тяжелых металлов в модельной морской воде.

	Общая концентрация, мкмоль/л			pMe		
	Cu	Zn	Pb	pCu	pZn	pPb
мин.	300	8	1	8.3	8.3	8.4
макс.	3000	200	80	7.0	7.0	7.0
ПДК	76	1400	1000	8.7	7.8	7.9

Таблица 7. Результаты одновременного определения сверхнизких активностей меди, цинка и свинца.

	Введено, нМ	Найдено, нМ	Средняя относительная ошибка, %
Медь	5	6 (1)	17
	15	14 (1)	
	94	81 (6)	
Цинк	43	5 (1)	16
	13	14 (2)	
	86	88 (6)	
Свинец	5.3	6 (1)	32
	13	11 (4)	
	89	100 (30)	

Ошибки определения удовлетворительны с учетом низких определяемых активностей. Особо следует отметить тот факт, что свинец и цинк в морской воде с помощью мультисенсорных систем на основе полимерных сенсоров определялись впервые. Одно из преимуществ разработанных сенсоров - высокая селективность в присутствии щелочных металлов, что позволило, например, определить концентрацию цинка, для которого не существует твердотельных потенциометрических сенсоров.

Выводы

1. Разработаны новые электродноактивные материалы (всего 38) с высокой перекрестной чувствительностью на основе фосфиноксидов - триоктил- и трифенилфосфиноксидов (ТОФО и ТФФО), тетрафенилметилен-, дифенилдибутилметилен-, тетрабутилметилендифосфин диоксидов, (ТФДО, ДБДФ, ТФДО), октилфенил-N,N-диизобутил- и дифенил-N,N-ди-н-бутилкарбамоилметилфосфин оксидов (ДФКМ и ОФКМ). Впервые изготовлены химические сенсоры на основе этих материалов (всего более 120) и исследованы их аналитические характеристики

2. Установлено, что разработанные сенсорные материалы обладают высокой перекрестной чувствительностью к катионам переходных металлов. Так сенсоры на основе ТОФО чувствительны к катионам Zn^{2+} (46-48 мВ/дек), Cd^{2+} (32-38 мВ/дек), Pb^{2+} (49-51 мВ/дек), сенсоры на основе дифосфиндиоксидов чувствительны к Ca^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , с наклонами электродной функции 23-38 мВ/дек. Нижние границы определяемых концентраций переходных металлов в случае большинства сенсорных материалов лежат ниже 10^{-8} моль/л. Установлено, что селективность сенсорных материалов, для сенсоров на основе ТОФО убывает в ряду: $Zn^{2+} \geq Pb^{2+} > Cd^{2+} \geq Cu^{2+}$, а для сенсоров на основе дифосфиндиоксидов в ряду: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} \geq Zn^{2+}$. Разработанные материалы

обладают высокой долговременной стабильностью сенсорных свойств (воспроизводимость стандартного электродного потенциала ± 5 мВ в течение 5 месяцев). Полученные данные свидетельствуют о возможности использования сенсоров в мультисенсорных системах типа «электронный язык» для решения различных аналитических задач.

3. Впервые показано, что полученные сенсорные материалы на основе карбамоилфосфиноксидов позволяют проводить определение катионов редкоземельных металлов La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} и Eu^{3+} на уровне 10^{-6} моль/л Me^{3+} в кислой среде при pH=2. Установлено, что информация о поведении экстракционных систем позволяет прогнозировать электрохимические свойства сенсоров, полученных на основе веществ, используемых в жидкостной экстракции.

4. Показано, что мультисенсорная система типа «электронный язык» на основе разработанных сенсорных материалов позволяет проводить одновременное количественное определение цинка, меди и свинца в наномолярных концентрациях (4.3 - 94 нмоль/л) в искусственной морской воде с относительными ошибками 16 - 32 %.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Andrey Legin, Alisa Rudnitskaya, Dmitriy Kirsanov, Arsen Halatov, Yuri Vlasov, Multicomponent Analysis of Greenhouse Fertilizer Solutions Using the Electronic Tongue System, International Conference on Electrochemical Sensors, Matrafured, Hungary, 13-18 October, 2002.
2. A. Legin, D. Kirsanov, B. Seleznev, A. Rudnitskaya, J. B. Holm-Nielsen, K. Esbensen, Analysis of feedstuff from biogas production plant by the electronic tongue, International Symposium on Olfaction and Electronic Nose. Riga, Latvia, 25-28 June, 2003.
3. Dmitriy Kirsanov, Andrey Legin, Sergey Makarychev-Mikhailov, Alisa Rudnitskaya, Vasiliy Babain, Yuri Vlasov, Cross-sensitive polymeric materials on the basis of phosphine oxides for "electronic tongue" sensor systems, The 17th European Conference on Solid-State Transducers Eurosensors XVII. Guimaraes, Portugal, 21-24 September, 2003.
4. Дмитрий Кирсанов, Экологические приложения химических сенсоров на основе веществ с высокой экстракционной способностью. Восьмая Санкт-Петербургская ассамблея молодых ученых и специалистов, Санкт-Петербург, 20 декабря 2003.
5. Kim Esbensen, Dmitriy Kirsanov, Andrey Legin, Alisa Rudnitskaya, John Mortensen, Joan Pedersen, Lene Vogsen, Sergey Makarychev-Mikhailov, Yuri Vlasov, Fermentation monitoring using multisensor systems feasibility study of the electronic tongue, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004, v.378, pp. 391-395.

- 6 Legin A . Makarychev-Mikhailov S , Kirsanov D , Mortensen J , Vlasov Y , Solvent polymeric membranes based on tridodecylmethylammonium chloride studied by potentsometry and electrochemical impedance spectroscopy, *Analytica Chimica Acta*, 2004 vol 514/1, pp 107-113
- 7 Legin A , Makarychev-Mikhailov S , Kirsanov D, Legin K Rudnitskaya A, Babain V, Mortensen J , Vlasov Yu , Sensing properties and ac conductivity of solvent polymeric materials on the basis of phosphine oxides, *PITTCON 2004 (International Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry)*, Chicago, USA , 7-12 March, 2004
- 8 A Legin, D Kirsanov, A Rudnitskaya, J J L Iversen B Seleznev, K H Esbensen J Mortensen, L P Houmoller, Yu Vlasov, Multicomponent analysis of fermentation growth media using the electronic tongue (ET), *Talanta* 2004, vol 64/3 pp 766-772
- 9 A Legin, D Kirsanov, A Rudnitskaya, B Seleznev, Yu Vlasov. Chemical sensors and arrays for simultaneous activity detection of several heavy metals at ultra low level, *Eurosenors XVIII*, Rome, Italy, 12-15 September 2004
- 10 Кирсанов Д О, Лegin А В, Бабаин В А, Власов Ю Г, Полимерные сенсоры на основе экстракционных систем для определения редкоземельных металлов, *Журнал прикладной химии*, 2005, Т 78, №4, с 575-584

Подписано в печать 26.04.2005.
Отпечатано в издательско-полиграфическом центре «Барс»
Санкт-Петербург, В.О. Съездовская линия д. 11,
тел. 924 89 78, 326 03 56, 326 03 51

978

09 ИЮН 2005