

4. ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ. БИОТЕХНОЛОГИЯ

УДК 539.213.2:543.257.2

Д.Л. Байдаков, Н.В. Михайлова, А.В. Шелоумов, Ю.Т. Виграненко

ХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПЛЕНОК ZnI_2 - PbI_2 - As_2Se_3 ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ЦИНКА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Введение. Халькогенидные стекла и пленки, содержащие галогениды металлов, имеют уникальные свойства и большое практическое применение. Они прозрачны в ИК-диапазоне спектра, имеют низкую чувствительность к примесям, высокую химическую и радиационную устойчивость в агрессивных средах. Халькогенидные стеклообразные полупроводники используются в качестве материалов мембран ионоселективных электродов [Vlasov et al., 1987; Vlasov, 1993], в оптической промышленности [Богословский и др., 2012], при производстве биочипов [Vasilieva et al., 2014].

В последние годы на базе Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета им. С.М. Кирова и лечебного факультета института медицинского образования ФГБУ «НМИЦ им. В.А. Алмазова» ведутся перспективные разработки по получению и комплексному исследованию свойств новой группы химических сенсоров на основе мембран тонких пленок аморфных халькогенидов. Получены химические сенсоры, чувствительные в водных растворах к катионам металлов Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} [Байдаков и др., 2020; Baidakov et al., 2019; Байдаков, 2013]. Данные сенсоры характеризуются низкими пределами обнаружения катионов серебра, меди, свинца и марганца в водных растворах (до 10^{-7} моль/л), а также химической стойкостью при их использовании в агрессивных средах.

В настоящее время до конца не решена проблема прямого определения содержания цинка в катионной форме в сточных водах промышленных

предприятий и природных водах. Для определения концентрации цинка в указанных объектах обычно используются косвенные методики, в основе которых лежат аналитические измерения с участием нескольких ионоселективных электродов, что в итоге увеличивает время и стоимость анализа [Легин и др., 1995].

Цель и задачи. Цель работы – получение химических сенсоров на основе халькогенидных пленок $ZnI_2-PbI_2-As_2Se_3$ для прямого определения содержания цинка в водных растворах.

Задачи работы: нанесение халькогенидных пленок $ZnI_2-PbI_2-As_2Se_3$ из растворов стекол в н-бутиламине; изучение электропроводности пленок и стекол аналогичного состава; исследование сенсорных характеристик мембран халькогенидных ионоселективных электродов.

Материалы и методика исследования. Для синтеза стекол $ZnI_2-PbI_2-As_2Se_3$ были использованы реактивы: иодид цинка (х.ч), иодид свинца (х.ч), триселенид мышьяка (о.с.ч.).

Навески шихты массой 5–10 г взвешивали на аналитических весах, затем помещали в кварцевые ампулы, из которых перед запайкой с помощью вакуумного насоса откачивали воздух. Стекла синтезировали во вращающейся печи. По достижении температуры 900 °С ампулы с расплавом при постоянном перемешивании выдерживали 12 ч, затем производили закалку расплава в воде со льдом.

Пленки $ZnI_2-PbI_2-As_2Se_3$ наносили из растворов стекол в н-бутиламине. Методика нанесения халькогенидных пленок, содержащих As_2Se_3 , а также методика измерения их удельной электропроводности подробно описаны в [Байдаков и др., 2018].

Методика изготовления мембран стеклянных и пленочных ионоселективных электродов приведена в работе [Baidakov et al., 2019].

Электрохимическая ячейка для измерения активности катионов Zn^{2+} имела следующий вид:



Измерение ЭДС ячеек низкоомных образцов проводили с помощью цифрового вольтметра В7-23 с входным сопротивлением 10^9 Ом. Точность измерения ЭДС составляла 0,1 мВ. При измерении ЭДС высокоомных образцов использовали иономер И-130 с входным сопротивлением 10^{12} Ом, точность измерения ЭДС составляла 0,5 мВ.

Стандартные растворы для калибровки электродов готовили методом последовательных разбавлений 1М раствора нитрата цинка. Растворы с

низкой концентрацией 10^{-5} и 10^{-6} моль/л готовили ежедневно перед проведением измерений путем добавления известных количеств концентрированного раствора $Zn(NO_3)_2$ в известный объем воды.

Коэффициенты селективности $K_{Zn, M}$ рассчитывали по уравнению:

$$K_{Zn, M} = C_{Zn}^{2+} / (C_M)^{2/Z}, \quad (1)$$

где C_{Zn}^{2+} – концентрация катионов цинка в растворе, соответствующая точке пересечения функции мешающего иона M^{Z+} с электродной функцией иона цинка, C_M – концентрация мешающего иона.

Измерение удельной электропроводности пленок и стекол проводили на воздухе в планарной конфигурации. Подробное описание методики измерения электропроводности стекол и пленок на их основе приведено в [Baidakov, 2013].

Результаты и обсуждение. Сенсорные свойства халькогенидных стекол и пленок зависят от величины электропроводности и наличия ионной проводимости в аморфном материале. Начальным этапом исследования являлось изучение параметров электропроводности стекол и пленок ZnI_2 - PbI_2 - As_2Se_3 .

Энергия активации переноса заряда E_a и логарифм предэкспоненциального множителя σ_0 для пленок и стекол ZnI_2 - PbI_2 - As_2Se_3 приведены в табл. 1, изотермы удельной электропроводности при 298 К на рис. 1.

Для пленок и стекол по всем изученным разрезам R значения энергии активации E_a и предэкспоненциального множителя σ_0 в пределах ошибок эксперимента одинаковы, что согласуется с экспериментальными результатами по параметрам электропроводности для стекол и пленок CuI - AgI - As_2Se_3 , PbI_2 - AgI - As_2Se_3 [Байдаков, 2013], CuI - AsI_3 - As_2Se_3 , CuI - SbI_3 - As_2Se_3 [Байдаков и др., 2010].

Аналогия параметров удельной электропроводности литых стекол и пленок одного и того же состава объясняется моделью растворения стеклообразных полупроводников в аминах [Slang et al., 2015].

Из рис. 1 видно, что для всех исследованных разрезов R стекла и пленки с низким содержанием ZnI_2 имеют низкую электропроводность, возрастающую почти на 4 порядка при увеличении содержания иодида цинка с 10 до 40 мол. %.

У стекол и пленок, не содержащих иодид цинка (PbI_2 - As_2Se_3), проводимость электронная, а у содержащих (ZnI_2 - PbI_2 - As_2Se_3) – преимущественно ионная. Числа переноса ионов Zn^{2+} , в зависимости от содержания ZnI_2 в аморфном материале, лежат в пределах от 0,92 до 0,97. Таким образом, пленки с высоким содержанием иодида цинка имеют достаточный уровень электропроводности и необходимый тип проводимости для их использования в качестве материалов мембран химических сенсоров [Vlasov et al., 1984].

Таблица 1

**Состав и параметры удельной электропроводности пленок и стекол
ZnI₂-PbI₂-As₂Se₃**

**Composition and parameters of specific electroconductivity of ZnI₂-PbI₂-As₂Se₃
films and glasses**

Содержание ZnI ₂ , мол. %	R=[PbI ₂]/[As ₂ Se ₃]	Материал	E _a , эВ	lg σ ₀	
10	0	Пленка	1,02±0,06	3,3±0,2	
		Стекло	1,08±0,03	3,2 ±0,2	
20		Пленка	0,87±0,05	2,4±0,3	
		Стекло	0,84±0,04	2,3±0,3	
30		Пленка	0,78±0,04	2,2±0,2	
		Стекло	0,79±0,02	2,3±0,2	
40		Пленка	0,65±0,04	1,4±0,2	
		Стекло	0,67±0,02	1,5±0,2	
0		1/4	Пленка	0,52±0,04	1,3±0,7
			Стекло	0,53±0,03	1,3±0,6
10			Пленка	0,56±0,03	1,3±0,5
			Стекло	0,57±0,03	1,4±0,5
20			Пленка	0,61±0,03	1,2±0,5
			Стекло	0,65±0,03	1,3±0,5
30			Пленка	0,67±0,03	1,8±0,5
			Стекло	0,70±0,03	2,1±0,5
40	Пленка		0,72±0,03	2,4±0,5	
	Стекло		0,74±0,04	2,5±0,5	
0	½	Пленка	0,36±0,03	2,0±0,5	
		Стекло	0,35±0,04	1,9±0,5	
10		Пленка	0,45±0,04	2,1±0,3	
		Стекло	0,43±0,03	2,0±0,3	
20		Пленка	0,54±0,04	2,7±0,3	
		Стекло	0,54±0,03	2,6±0,3	
30		Пленка	0,61±0,02	2,9±0,3	
		Стекло	0,62±0,03	2,9±0,3	
40		Пленка	0,68±0,03	3,5±0,3	
		Стекло	0,67±0,04	3,4±0,4	

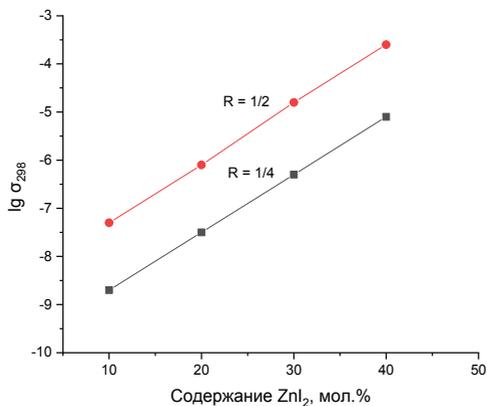


Рис. 1. Изотермы удельной электропроводности пленок и стекол ZnI₂-PbI₂-As₂Se₃ при 298 К

Fig. 1. Isotherms of specific electroconductivity of films and glasses with ZnI₂-PbI₂-As₂Se₃ composition at 298 K

Электроды с пленочными мембранами состава ZnI₂-PbI₂-As₂Se₃ показали хорошую чувствительность к катионам Zn²⁺ (табл. 2).

Нернстова область функции составляет 10⁻⁶–10⁻¹ моль/л. Нижний предел обнаружения катионов Zn²⁺ для большинства исследованных мембран равен 10⁻⁷ моль/л.

Из табл. 2 видно, что наклон калибровочного графика в нернстовой области для пленок с содержанием иодида цинка 40 мол. % для всех концентраций иодида свинца составляет близкое к теоретическому значение 29 мВ/декаду. Для электродов с содержанием иодида цинка в мембране менее 30 мол.% наклон калибровочного графика значительно меньше теоретического, что увеличивает погрешность определения концентрации ионов Zn²⁺ в растворе с 4 до 6–8% и приводит к заметному (в 5 раз) увеличению нижнего предела обнаружения ионов.

Электродная функция пленочных и стеклянных Zn-ИСЭ в растворах Zn(NO₃)₂ с постоянной ионной силой раствора J = 0.3 представлена на рис. 2.

Пленочные электроды с содержанием ZnI₂ от 20 мол. % и более проявляют стабильность электродного потенциала до 30 дней. Дрейф электродного потенциала в течение рабочего дня составлял ±0,04 мВ/час, а в течение двух месяцев не превышал ±6 мВ.

Таблица 2

Электродные характеристики стекол и пленок $\text{ZnI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ Electrode parameters of $\text{ZnI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ films and glasses

Содержание ZnI_2 , мол. %	$R=[\text{PbI}_2]/[\text{As}_2\text{Se}_3]$	Материал	Угловой коэффициент функции, мВ/декаду	Нернстова область функции, моль/л	Предел обнаружения, моль/л	
10	0	Пленка	8,7±0,3	$10^{-2}\text{--}10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-7}$	
		Стекло	8,3±0,3			
20		Пленка	14,0±0,3	$10^{-3}\text{--}10^{-1}$		
		Стекло	14,6±0,3			
30	Пленка	28,3±0,3	$10^{-4}\text{--}10^{-1}$			
	Стекло	28,2±0,3				
40	Пленка	28,8±0,3	$10^{-6}\text{--}10^{-1}$			
	Стекло	28,7±0,3				
0	1/4	Пленка	16,5±0,3	$10^{-4}\text{--}10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-7}$	
		Стекло	16,7±0,3			
10		Пленка	21,6±0,3	$10^{-5}\text{--}10^{-1}$		10^{-7}
		Стекло	20,7±0,3			
20		Пленка	24,8±0,3	$10^{-6}\text{--}10^{-1}$		
	Стекло	24,7±0,3				
30	Пленка	29,2±0,3	$10^{-6}\text{--}10^{-1}$			
	Стекло	29,4±0,3				
40	Пленка	29,5±0,3	$10^{-6}\text{--}10^{-1}$			
	Стекло	29,4±0,3				
0	1/2	Пленка	14,8±0,3	$10^{-5}\text{--}10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-7}$	
		Стекло	14,5±0,3			
10		Пленка	23,9±0,3	$10^{-6}\text{--}10^{-1}$		10^{-7}
		Стекло	23,6±0,3			
20		Пленка	29,2±0,3	$10^{-6}\text{--}10^{-1}$		
	Стекло	29,3±0,3				
30	Пленка	29,1±0,3	$10^{-6}\text{--}10^{-1}$			
	Стекло	29,3±0,3				
40	Пленка	29,2±0,3	$10^{-6}\text{--}10^{-1}$			
	Стекло	29,5±0,3				

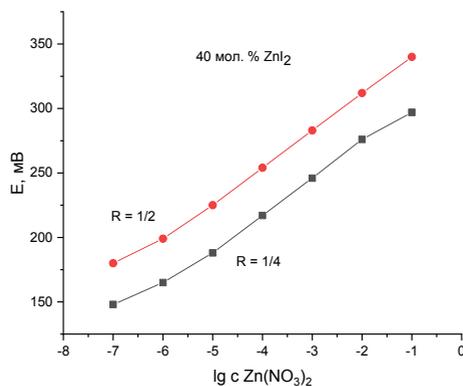


Рис. 2. Электродная функция пленочных и стеклянных мембран $ZnI_2-PbI_2-As_2Se_3$

Fig. 2. Electrode function of $ZnI_2-PbI_2-As_2Se_3$ films and glasses membranes

Стандартные потенциалы электродов с мембранами одинакового состава различались не более чем на 5 мВ. Различие стандартных потенциалов у мембран разных составов в интервале от 0 до 40 мол. % иодида цинка не превышало 20 мВ. Аналитическое время отклика лучших мембран составляло 30-40 секунд в разбавленных и 5-10 секунд в 0.01-0.1 М перемешиваемых растворах $Zn(NO_3)_2$.

Коэффициенты селективности халькогенидных пленочных и стеклянных электродов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Коэффициенты селективности мембран состава $40ZnI_2-20PbI_2-40As_2Se_3$ для определения содержания катионов цинка в водных растворах

The selectivity coefficients of membranes composition $40ZnI_2-20PbI_2-40As_2Se_3$ for determination of zinc cations concentration in aqua solutions

Мешающий катион	C_m , моль/л	Пленка и стекло
Ca^{2+}	1,0	$7,4 \cdot 10^{-6}$
Si^{2+}	1,0	$4,4 \cdot 10^{-7}$
Ba^{2+}	1,0	$6,2 \cdot 10^{-7}$
Ni^{2+}	1,0	$2,4 \cdot 10^{-5}$
Co^{2+}	1,0	$2,4 \cdot 10^{-6}$
Cd^{2+}	1,0	$1,1 \cdot 10^{-5}$
Mn^{2+}	1,0	$2,8 \cdot 10^{-6}$

Видно, что 10^4 – 10^6 кратные избытки щелочноземельных катионов металлов, а также двухвалентных катионов марганца, кобальта, никеля, кадмия не влияют на потенциал пленочных электродов. Полученный результат хорошо согласуется с экспериментальными данными работ, полученными для стеклянных электродов для определения содержания катионов Cu^{2+} в водных растворах [Vlasov et al., 1984; Медведев, 1989].

Выводы. Впервые получены химические сенсоры на основе халькогенидных пленок ZnI_2 - PbI_2 - As_2Se_3 для прямого определения содержания цинка в водных растворах. Установлено, что нижний предел обнаружения катионов Zn^{2+} для большинства исследованных мембран равен 10^{-7} моль/л, а нернстова область электродной функции составляет 10^{-6} – 10^{-1} моль/л.

Характер электродного отклика полученных химических сенсоров (ионоселективных электродов) в водных растворах показывает, что пленочные электроды практически не уступают халькогенидным стеклянным электродам в избирательности.

Независимо от способа получения аморфного материала (халькогенидное стекло или пленка, осажденная из раствора стекла), удельная электропроводность и энергия активации переноса заряда практически не отличаются.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

Байдаков Д.Л. Электропроводность халькогенидных пленок $\text{CuI-AgI-As}_2\text{Se}_3$, $\text{PbI}_2\text{-AgI-As}_2\text{Se}_3$, полученных методом химического нанесения // Физ. и хим. стекла. 2013. Т. 39. № 5. С. 35–40.

Байдаков Д.Л., Колужникова Е.В., Михайлова Н.В. Масс-спектрометрическое исследование и электродные свойства халькогенидных пленок $\text{MnCl}_2\text{-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ и $\text{MnS-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$, полученных методом химического нанесения // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2020. Вып. 230. С. 173–185.

Байдаков Д.Л., Школьников Е.В. Электродные свойства галогенидхалькогенидных стекол и аморфных пленок, полученных методом химического нанесения // Физ. и хим. стекла. 2018. Т. 44. № 4. С. 422–427.

Байдаков Д.Л., Школьников Е.В., Рысева В.А. Электропроводность халькогенидных пленок $\text{CuI-AsI}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$, $\text{CuI-SbI}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$, полученных методом химического нанесения // Физ. и хим. стекла. 2010. Т.36. № 6. С. 705–710.

Богословский И.А., Цендин К.Д. Физика эффектов переключения и памяти в халькогенидных стеклообразных полупроводниках // ФТП. 2012. Т. 46. № 5. С. 577–607.

Легин А.В., Власов Ю. Г., Байдаков Д. Л. Получение халькогенидных пленок методом химического нанесения и их электропроводность // Физ. и хим. стекла. 1995. Т. 21. № 5. С. 488–495.

Медведев А.М. Транспортные характеристики, особенности структуры и электродные свойства селенидных стекол, содержащих медь, серебро и свинец. Канд. дисс. Л.. 1989. 183 с.

Baidakov D.L., Shkol'nikov E.V. Electroconductivity and Electrode Properties of Amorphous PbS-Ag₂S-As₂S₃ and PbS-AgI-As₂S₃ Films Deposited From Solutions of Glass in n-Butylamine // Glass Physics and Chemistry. 2019. Vol. 45, no. 5. P. 349–354.

Baydakov D.L. Synthesis, electrical properties and structural features of copper containing chalcogenide films produced by chemical deposition method // Russian Journal of Applied Chemistry. 2013. Vol. 86, no. 9. P. 1351–1358.

Slang S., Palka K., Loghina L., Kovalskiy A., Jain H., Vlchek M. Mechanism of the dissolution of As–S chalcogenide glass in n-butylamine and its influence on the structure of spin coated layers // J. Non-Cryst. Solids. 2015. Vol. 426. P. 125–131.

Vasilieva A.S., Borisova E.N., Klotchenko S.V., Tveryanovich A.S., Tveryanovich Yu.S. Vitreous films of Ga₆Ge₁₇S₇₇ composition as a biochip substrate // Glass Physics and Chemistry. 2014. Vol. 40. no. 4. P. 467–469.

Vlasov Yu.G. Sensor R and D in the former Soviet Union // Sensors and Actuators B: Chemical. 1993. Vol. 15–16. P. 6–15.

Vlasov Yu.G., Bychkov E.A. Ionic and electronic conductivity in the copper-silver-arsenic-selenium glasses // Solid State Ionics. 1984. Vol. 14. P. 329–335.

Vlasov Yu.G., Bychkov E.A. Ion-selective chalcogenide glass electrodes // Ion Selective Electrode Reviews. 1987. Vol. 9. N1. P. 5-93.

Vlasov Yu.G., Bychkov E.A., Legin A.V. New lead ion-selective chalcogenide glass electrodes // Ion-Selective Electrodes. Vol.4. Ed. By E. Pungor. Budapest: Akademiai Kiado, 1984. P. 657–677.

References

Baidakov D.L., Koluznikova E.V., Michailova N.V. Mass spectrometric study and electrode properties of MnCl₂-GeS₂-Ga₂S₃ and MnS-GeS₂-Ga₂S₃ chalcogenide films obtained by chemical deposition. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhnicheskoy Akademii*, 2020, iss. 230, pp. 173–185. (In Russ.)

Baidakov D.L., Shkol'nikov E.V. Electroconductivity and Electrode Properties of Amorphous PbS-Ag₂S-As₂S₃ and PbS-AgI-As₂S₃ Films Deposited From Solutions of Glasses in n-Butylamine. *Glass Physics and Chemistry*, 2019, vol. 45, no 5, pp. 349–354.

Baidakov D.L., Shkol'nikov E.V., Ryseva V.A. Electrical conductivity of CuI-AsI₃-As₂Se₃ and CuI-SbI₃-As₂Se₃ chalcogenide films prepared by chemical deposition. *Glass Physics and Chemistry*, 2010, vol. 36, no 5, pp. 561–565. (In Russ.)

Baidakov D.L., Shkolnikov E.V. Electrode Properties of Halogenide-Chalcogenide Glasses and Amorphous Thin Films Fabricated by Chemical Deposition. *Glass Physics and Chemistry*, 2018, vol. 44, no 4, pp. 350–355. (In Russ.)

Baydakov D.L. Synthesis, electrical properties and structural features of copper containing chalcogenide films produced by chemical deposition method. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2013, vol. 86, no.9, pp. 1351–1358.

Bogoslovsky I.A., Zcendin K.D. Physics of switching and memory effects in chalcogenide glassy semiconductors. *Semiconductors*, 2012, vol. 46, no. 1, pp. 577–607. (In Russ.)

Legin A.V., Vlasov Yu.G., Baidakov D.L. Spin-coated chalcogenide films and electroconductivity. *Glass Physics and Chemistry*, 1995, vol. 21, no 5, pp. 488–495. (In Russ.)

Medvedev A.M. Transport characteristics, structural features and electrode properties of selenide glasses containing copper, silver and lead. Kand. diss., Leningrad, 1989, 183 p. (In Russ.)

Slang S., Palka K., Loghina L., Kovalskiy A., Jain H., Vlchek M. Mechanism of the dissolution of As–S chalcogenide glass in n-butylamine and its influence on the structure of spin coated layers. *J. Non-Cryst. Solids*, 2015, vol. 426, pp. 125–131.

Vasilieva A.S., Borisova E.N., Klotchenko S.V., Tveryanovich A.S., Tveryanovich Yu.S. Vitreous films of Ga₆Ge₁₇S₇₇ composition as a biochip substrate. *Glass Physics and Chemistry*, 2014, vol. 40, no 4, pp. 467–469.

Vlasov Yu.G. Sensor R and D in the former Soviet Union. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1993, vol. 15–16. pp. 6–15.

Vlasov Yu.G., Bychkov E.A. Ionic and electronic conductivity in the copper-silver-arsenic-selenium glasses. *Solid State Ionics*, 1984, vol. 14, pp. 329–335.

Vlasov Yu.G., Bychkov E.A. Ion-selective chalcogenide glass electrodes. *Ion-Selective Electrode Reviews*, 1987, vol. 9, no 1, pp. 5–93.

Vlasov Yu.G., Bychkov E.A., Legin A.V. New lead ion-selective chalcogenide glass electrodes. *Ion-Selective Electrodes*, vol. 4, ed. by E. Pungor, Budapest, Akademiai Kiado, 1984, pp. 657–677.

Материал поступил в редакцию 16.05.2023

Байдаков Д.Л., Михайлова Н.В., Шелоумов А.В., Виграненко Ю.Т. Химические сенсоры на основе халькогенидных пленок ZnI₂-PbI₂-As₂Se₃ для определения содержания цинка в водных растворах // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2024. Вып. 247. С. 215–326. DOI: 10.21266/2079-4304.2024.247.315-326

Халькогенидные стекла и пленки на основе селенидов мышьяка, содержащие иодиды металлов, имеют уникальные свойства и большое практическое применение. Они прозрачны в ИК-диапазоне спектра, имеют низкую чувствительность к примесям и высокую химическую устойчивость в агрессивных средах. Стеклообразные полупроводники используются при производстве оборудования и приборов в оптической промышленности, как составляющие биочипов, а также в качестве материалов мембран ионоселективных электродов. Для синтеза стекол ZnI₂-

$\text{PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ использовались иодид цинка (х.ч.), иодид свинца (х.ч.), триселенид мышьяка (о.с.ч.). Стекла синтезировали при максимальной температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ в вакуумированных кварцевых ампулах. При достижении максимальной температуры синтеза ампулы с расплавом при постоянном перемешивании выдерживали 12 ч, затем производили закалку расплава в воде со льдом. Пленки $\text{ZnI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ наносили из растворов стекол в *n*-бутиламине. Установлено, что для халькогенидных стекол и пленок одного и того же состава удельная электропроводность и энергия активации переноса заряда в пределах погрешности измерений не отличаются. Впервые получены химические сенсоры на основе пленочных мембран $\text{ZnI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ для прямого определения содержания цинка в водных растворах. Нижний предел обнаружения катионов Zn^{2+} для большинства исследованных мембран равен 10^{-7} моль/л, а нернстова область электродной функции составляет $10^{-6}\text{--}10^{-1}$ моль/л. Пленочные электроды практически не уступают халькогенидным стеклянным электродам в избирательности.

Ключевые слова: халькогенидные пленки, химические сенсоры, определение содержания цинка.

Baidakov D.L., Michailova N.V., Sheloumov A.V., Vigranenko Yu.T. Chemical sensors based on $\text{ZnI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ chalcogenide films for determining of zinc content in aquas solutions. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehnicoskoj Akademii*, 2024, iss. 247, pp. 315–326 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2024.247.315-326

Chalcogenide glasses and films based on arsenic selenides containing metal iodides have unique properties and great practical application. They are transparent in the IR range of the spectrum, have low sensitivity to impurities and high chemical resistance in aggressive environments. Glassy semiconductors are used in the production of equipment and devices in the optical industry, as components of biochips, as well as materials for membranes of ion-selective electrodes. To synthesize $\text{ZnI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ glasses, zinc iodide (reagent grade), lead iodide (reagent grade), and arsenic triselenide (high grade) were used. Glasses were synthesized at a maximum temperature of $900\text{ }^\circ\text{C}$ in evacuated quartz ampoules. When the maximum synthesis temperature was reached, the ampoules with the melt were kept for 12 hours with constant stirring, then the melt was quenched in water with ice. Chalcogenide films $\text{ZnI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ were synthesized from the solutions of chalcogenide glasses in *n*-butylamine and also the specific electroconductivity of films has been investigated. It was founded, that electroconductivity of chalcogenide glasses and films of a similar composition practically do not differ. For the first time, chemical sensors based on $\text{ZnI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ film membranes have been obtained for the direct determination of zinc content in aqueous solutions. The lower limit of detection of Zn^{2+} cations for most of the studied membranes is 10^{-7} mol/l, and the Nernst region of the electrode function is $10^{-6}\text{--}10^{-1}$ mol/l. Film electrodes are practically not inferior to chalcogenide glass electrodes in selectivity.

Key words: chalcogenide films, chemical sensors, determination of zink concentration.

БАЙДАКОВ Дмитрий Леонидович – доцент Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, кандидат химических наук, доцент.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: chemwood@rambler.ru

BAIDAKOV Dmitry L. – DSc (Chemistry), Assistant professor, St.Petersburg State Forest University.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: chemwood@rambler.ru

МИХАЙЛОВА Нинель Вадимовна – доцент лечебного факультета Института медицинского образования ФГБУ «НМИЦ им. В.А. Алмазова», кандидат химических наук, доцент.

197341, Коломяжский пр., д. 21, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: ninel3971@mail.ru

MICHAILOVA Ninel V. – DSc (Chemistry), Assistant professor, Faculty of Medicine, Institute of Medical Education, Federal State Budgetary Institution Scientific Research Center named after V.A. Almazov.

197341. Kolomyazhsky av. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: ninel3971@mail.ru

ШЕЛОУМОВ АНДРЕЙ ВАЛЕНТИНОВИЧ – профессор Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, доктор технических наук.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: wood-plast@mail.ru

SHELOUMOV Andrey V. – DSc (Technical), Professor, St.Petersburg State Forest University.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: wood-plast@mail.ru

ВИГРАНЕНКО ЮРИЙ ТРОФИМОВИЧ – профессор Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, доктор химических наук.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: larisavigranenko@mail.ru

VIGRANENKO Yury T. – DSc (Chemical), Professor, St.Petersburg State Forest University.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: larisavigranenko@mail.ru