

4. ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ. БИОТЕХНОЛОГИЯ

УДК 539.213.2:543.257.2

Д.Л. Байдаков, А.В. Шелоумов, Н.В. Михайлова

ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ МЕМБРАН ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ КАДМИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Введение. В СПбГЛТУ имени С.М. Кирова и лечебном факультете института медицинского образования ФГБУ «НМИЦ имени В.А. Алмазова» в 2018–2023 гг. были синтезированы и исследованы свойства новых химических сенсоров на основе халькогенидных тонкопленочных мембран, селективных в водных растворах к катионам металлов Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} [Байдаков и др., 2018; Baidakov et al., 2019; Байдаков и др., 2020].

Ионоселективные электроды на основе мембран халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) характеризуются такими важными характеристиками, как низкий предел обнаружения катионов металлов в водных растворах (до 10^{-7} моль/л), а также миниатюрность сенсоров, возможность автоматизации и малое время отклика аналитического сигнала. Поэтому химические сенсоры на основе ХСП широко применяются в экологии для анализа сточных и природных вод, содержащих катионы тяжелых металлов [Vlasov et al., 1987; Школьников, 2000].

Даже небольшое содержание солей кадмия в организме человека приводит к хроническим заболеваниям почек, печени и других органов [Куликова и др., 2016; Chen et al., 2016]. В силу этого актуальной задачей является контроль за содержанием кадмия в сточных, природных и водопроводных водах, которые могут быть источниками поступления кадмия в организм человека [Фазлыева и др., 2022].

Цель и задачи. Цель работы – получение и исследование электрохимических свойств тонкопленочных электродов на основе мембран $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2$

As_2Se_3 , селективных к катионам Cd^{2+} для прямого определения содержания кадмия в водных растворах.

Задачи работы: синтез стекол $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ и нанесение пленок из растворов стекол в н-бутиламине; исследование зависимости электропроводности пленок от содержания иодидов кадмия и свинца в стеклообразной матрице; изучение электродных характеристик пленок $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$.

Материалы и методика исследования. Для синтеза стекол $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ были использованы реактивы: иодид кадмия (х.ч.), иодид свинца (х.ч.), триселенид мышьяка (о.с.ч.).

Смесь иодидов кадмия, свинца и триселенида мышьяка массой 10 г взвешивали на аналитических весах, затем навеску помещали в кварцевую ампулу, из которой перед запайкой с помощью вакуумного насоса откачивали воздух до давления 10^{-4} Па. Стекла синтезировали во вращающейся печи. По достижении температуры 1000°C ампулы с расплавом при постоянном перемешивании выдерживали 8 часов, затем производили закалку расплава в воду со льдом.

Пленки $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ наносили из растворов стекол в н-бутиламине. Методика нанесения пленок, содержащих иодиды металлов и триселенид мышьяка, а также методика измерения их удельной электропроводности, описаны в работе [Baidakov et al., 2010].

Методика изготовления пленочных, а также халькогенидных литых мембран, подробно описана в работе [Baidakov et al., 2019].

Электрохимическая ячейка для измерения активности двухзарядных катионов металлов в водных растворах и методика расчета коэффициента селективности ИСЭ приведены в автореферате [Легин, 1985].

Методика измерения удельной электропроводности халькогенидных пленок, полученных методом химического нанесения, и расчета ее параметров, описана в автореферате [Байдаков, 1997].

Результаты и обсуждение. Поскольку величина электропроводности в некристаллическом твердом теле играет важную роль для определения возможности халькогенидного полупроводника быть материалом для изготовления мембраны ИСЭ, предварительным этапом являлось исследование значений электропроводности стекол и пленок $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$.

Значения энергии активации удельной электропроводности и предэкспоненциального множителя пленок и стекол $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ в зависимости от их состава при 298 К приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры удельной электропроводности пленок и стекол $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ **Parameters of specific electroconductivity of $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ films and glasses**

Содержание CdI_2 , мол. %	$R=[\text{PbI}_2]/[\text{As}_2\text{Se}_3]$	Материал	E_a , эВ	$\lg \sigma_0$
10	1/4	Пленка	$1,23 \pm 0,04$	$2,8 \pm 0,2$
		Стекло	$1,29 \pm 0,03$	$2,8 \pm 0,2$
20		Пленка	$1,17 \pm 0,05$	$2,7 \pm 0,3$
		Стекло	$1,15 \pm 0,04$	$2,5 \pm 0,3$
30	1/2	Пленка	$1,11 \pm 0,04$	$2,6 \pm 0,2$
		Стекло	$1,09 \pm 0,02$	$2,7 \pm 0,2$
40		Пленка	$1,03 \pm 0,04$	$2,4 \pm 0,2$
		Стекло	$1,05 \pm 0,02$	$2,5 \pm 0,2$
0	1/2	Пленка	$0,95 \pm 0,04$	$2,3 \pm 0,7$
		Стекло	$0,94 \pm 0,03$	$2,3 \pm 0,6$
10		Пленка	$0,87 \pm 0,03$	$2,3 \pm 0,5$
		Стекло	$0,86 \pm 0,03$	$2,4 \pm 0,5$
20		Пленка	$0,80 \pm 0,03$	$2,6 \pm 0,5$
		Стекло	$0,79 \pm 0,03$	$2,4 \pm 0,5$
30	1	Пленка	$0,74 \pm 0,03$	$2,3 \pm 0,5$
		Стекло	$0,75 \pm 0,03$	$2,1 \pm 0,5$
40		Пленка	$0,68 \pm 0,03$	$2,4 \pm 0,5$
		Стекло	$0,68 \pm 0,04$	$2,2 \pm 0,5$
0		Пленка	$0,62 \pm 0,03$	$2,3 \pm 0,5$
		Стекло	$0,63 \pm 0,04$	$2,2 \pm 0,5$
10	1	Пленка	$0,55 \pm 0,04$	$2,2 \pm 0,3$
		Стекло	$0,54 \pm 0,03$	$2,2 \pm 0,3$
20		Пленка	$0,48 \pm 0,04$	$2,3 \pm 0,3$
		Стекло	$0,46 \pm 0,03$	$2,4 \pm 0,3$
30		Пленка	$0,40 \pm 0,02$	$2,4 \pm 0,3$
		Стекло	$0,41 \pm 0,03$	$2,5 \pm 0,3$
40	1	Пленка	$0,35 \pm 0,03$	$2,5 \pm 0,3$
		Стекло	$0,34 \pm 0,04$	$2,3 \pm 0,4$

Из табл. 1 видно, что для пленок и стекол $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ в независимости от их состава значения энергии активации переноса заряда E_a и предэкспоненциального множителя σ_0 в пределах погрешности измерений

одинаковы, что подтверждается результатами, полученными в работе [Baidakov, 2013], в которой исследовались параметры электропроводности халькогенидных пленок и стекол сложного состава, содержащих иодиды металлов и As_2Se_3 . С увеличением содержания иодида кадмия в пленке или стекле с 0 до 40 мол. % значения энергии активации монотонно уменьшаются на 0,20–0,30 эВ., что означает облегчение переноса электрического заряда в аморфном материале, причем величина $\lg \sigma_0$ в пределах ошибки измерений остается практически постоянной. Поскольку величина $\lg \sigma_0$ показывает степень аморфности материала [Fouad et al., 2017], то одинаковые в пределах погрешности значения $\lg \sigma_0$ указывают, что пленки системы $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ являются аморфными полупроводниками наряду с халькогенидными стеклами.

Аналогичные значения энергии активации переноса заряда и величин $\lg \sigma_0$ в халькогенидных стеклах и пленках одинакового состава можно объяснить механизмом растворения халькогенидных стекол в аминах [Khouitek et al., 2005]. Было установлено, что при растворении халькогенидных стекол в алифатических и ароматических аминах (метиламин, диэтиламин, пропиламин, н-бутиламин, анилин и др.) и последующем нанесении раствора стекол на подложку, полимерная структура стекол сохраняется [Singh et al., 2017].

Температурная зависимость удельной электропроводности пленок и стекол $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ изображена на рис. 1.

Данная зависимость описывается активационным уравнением аррениусовского типа:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a/kT), \quad (1)$$

где k – константа Больцмана, σ_0 – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации электропроводности.

Из рис. 1 видно, что в исследуемом температурном интервале зависимости практически линейны. При измерениях электропроводности гистерезисных явлений не наблюдалось.

С увеличением содержания иодида кадмия в пленке или стекле с 10 до 40 мол. % удельная электропроводность материала возрастает в среднем на 2 порядка, вне зависимости от соотношения содержания иодида свинца и селенида мышьяка. Указанное соотношение влияет лишь на общий уровень электропроводности в стекле или пленке. Такая закономерность является типичной для халькогенидных пленок сложного состава, содержащих иодиды металлов и селенид мышьяка [Baidakov, 2013].

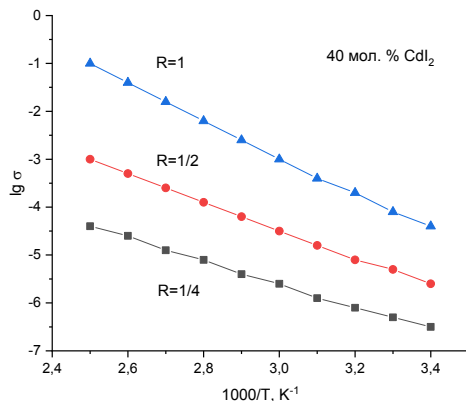


Рис. 1. Температурная зависимость удельной электропроводности пленок и стекол $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$

Fig. 1. The temperature dependence of specific electroconductivity films and glasses $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$

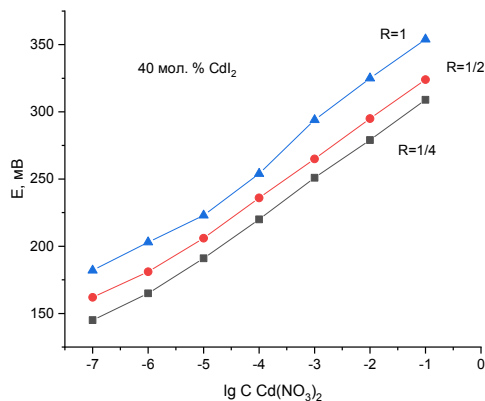


Рис. 2. Электродная функция пленочных и стеклянных электродов $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$

Fig. 2. The electrode function membranes of films and glasses $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$

Электродные характеристики и функции пленочных и стеклянных Cd-ИСЭ в растворах $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ с постоянной ионной силой раствора $J = 0,3$ представлены на рис. 2 и в табл. 2. Для большинства полученных мембран

Нернстова область электродного отклика лежит в интервале концентраций 10^{-6} – 10^{-1} моль/л нитрата кадмия, а предел обнаружения достигает 10^{-7} моль/л. Наклон калибровочного графика в Нернстовой области составляет близкое к теоретическому значение 29 мВ/декаду (табл. 2). Мембраны с низким содержанием иодида кадмия (менее 20 мол. %) не проявили ионной чувствительности к катионам Cd^{2+} .

Таблица 2

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

Содержание CdI_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 катионов Cd^{2+} , моль/л
10	1/4	Пленка Стекло	12,3±0,3 12,1±0,3	–	–
20		Пленка Стекло	23,0±0,3 23,4±0,3	10^{-2} – 10^{-1}	10^{-6}
30		Пленка Стекло	28,3±0,3 28,2±0,3	10^{-5} – 10^{-1}	$5 \cdot 10^{-7}$
40		Пленка Стекло	29,2±0,3 28,9±0,3	10^{-6} – 10^{-1}	10^{-7}
10	1/2	Пленка Стекло	21,6±0,3 21,7±0,3	10^{-2} – 10^{-1}	10^{-6}
20		Пленка Стекло	28,1±0,3 28,3±0,3	10^{-5} – 10^{-1}	$5 \cdot 10^{-7}$
30		Пленка Стекло	29,5±0,3 29,4±0,3	10^{-6} – 10^{-1}	10^{-7}
40		Пленка Стекло	29,5±0,3 29,3±0,3	10^{-6} – 10^{-1}	10^{-7}
10	1	Пленка Стекло	23,1±0,3 23,2±0,3	10^{-3} – 10^{-1}	$5 \cdot 10^{-7}$
20		Пленка Стекло	28,6±0,3 28,6±0,3	10^{-5} – 10^{-1}	$3 \cdot 10^{-7}$
30		Пленка Стекло	29,1±0,3 29,4±0,3	10^{-6} – 10^{-1}	10^{-7}
40		Пленка Стекло	29,2±0,3 29,3±0,3	10^{-6} – 10^{-1}	10^{-7}

Пленочные и стеклянные мембраны с содержанием CdI_2 более 20 мол.% характеризуются высокой стабильностью потенциала в течение длительного периода измерений (до 8 мес.). Стабильность потенциала электродов в течение суток составлял 0,3–0,5 мВ/ч. Стандартные потенциалы электродов одинакового состава мембран различались не более, чем на 5–8 мВ. Различие в стандартных потенциалах мембран от $R=1/4$ до $R=1$ не превышало 30–40 мВ.

Электродные характеристики и электродные функции Cd -ИСЭ на основе пленок $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ имеют качественно аналогичный характер, характерный для тонкопленочных мембран, чувствительных в водных растворах к катионам Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} [Байдаков и др., 2018; Baidakov et al., 2019; Байдаков и др., 2020]. Можно сделать вывод, что электродная чувствительность тонкопленочных халькогенидных мембран зависит главным образом от содержания иодида определяемого катиона в мембране. Соотношение R халькогенидной матрицы влияет главным образом на величину электродного потенциала мембраны.

Зависимость стандартного потенциала Cd -ИСЭ от содержания иодида кадмия в мембране на примере $R = 1$ показана на рис. 3.

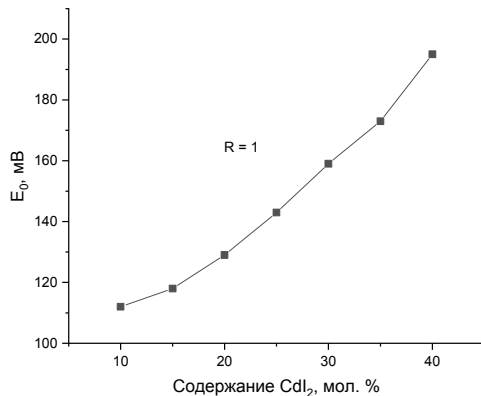


Рис. 3. Зависимость стандартного потенциала пленочных и стеклянных электродов $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ от содержания иодида кадмия в мембране

Fig. 3. Standard electrode potential of films and glasses $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ electrodes depending on the content of cadmium iodide in membrane

Значения крутизны электродной функции большинства исследованных датчиков находятся в пределах от 25 до 29 мВ/декаду, воспроизводимость

потенциалов в 0,001 М растворе нитрата кадмия изменяется от 1,2 до 2,7 мВ. От состава мембраны зависит стандартный потенциал E_0 , который монотонно возрастает с ростом содержания иодида кадмия от 112 до 195 мВ (рис. 3). Следует также отметить зависимость электродных параметров от температуры отжига пленок, использовавшихся для изготовления мембран Cd-ИСЭ, однако для установления достоверных корреляций требуются дальнейшие исследования.

Таким образом, из полученных в работе экспериментальных данных следует, что электродные характеристики изготовленных пленочных Cd-ИСЭ удовлетворяют необходимым требованиям, предъявляемым к потенциометрическим сенсорам для определения содержания тяжелых металлов в сточных и природных водах [Belikova et al., 2019].

Выводы. Впервые получены ионоселективные электроды (ИСЭ) на основе пленочных мембран $CdI_2-PbI_2-As_2Se$ для прямого определения молярной концентрации катионов кадмия в водных растворах. Предел обнаружения катионов Cd^{2+} для большинства исследованных мембран достигает 10^{-7} моль/л, нернстова область электродной функции составляет $10^{-6}-10^{-1}$ моль/л.

Установлено, что электродные свойства полученных Cd-ИСЭ определяются главным образом содержанием иодида кадмия в мембранах, а соотношение компонентов в халькогенидной матрице (иодида свинца и селенида мышьяка) влияет в основном на электродные функции пленочных сенсоров.

Параметры электропроводности, зависимость электропроводности от температуры и электродные свойства в системе $CdI_2-PbI_2-As_2Se$ определяются составом аморфного материала и не зависят от способа получения (стекло или химически осажденная пленка из раствора стекла).

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

Байдаков Д.Л. Халькогенидные пленки, полученные методом химического нанесения : автореф. канд. дис. Санкт-Петербург. 1997. 16 с.

Байдаков Д.Л., Колужникова Е.В., Михайлова Н.В. Масс-спектрометрическое исследование и электродные свойства халькогенидных пленок $MnCl_2-GeS_2-Ga_2S_3$ и $MnS-GeS_2-Ga_2S_3$, 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.

Куликова О.И., Федорова Т.Н., Стволинский С.Л. Карнозин предотвращает развитие окислительного стресса в условиях токсического действия кадмия // Вестник МГУ. Сер. 16. Биология. 2016. № 4. С. 66–71.

Легин А.В. Халькогенидные стеклянные электроды, селективные к ионам свинца // Автореф. канд. дис., Ленинград. 1985. 16 с.

Фазлыева А.С., Даукаев Р.А., Каримов Д.О. Влияние кадмия на здоровье населения и способы профилактики его токсических эффектов // Медицина труда и экология человека. 2022. № 1. С.220 -235.

Школьников Е.В. Кинетика кислотно-окислительного растворения стеклообразных (окси)халькогенидных Ag^+ (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Tl^+) – сенсорных материалов // Физ. и хим. стекла. 2000. Т. 26. № 6. С. 861–869.

Baidakov D.L., Shkol'nikov E.V. Electroconductivity and Electrode Properties of Amorphous $\text{PbS-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ and $\text{PbS-AgI-As}_2\text{S}_3$ Films Deposited From Solutions of Glass in n-Butylamine // Glass Physics and Chemistry. 2019. Vol.45. no. 5. P. 349–354.

Baidakov D.L., Shkol'nikov E.V. and Ryseva V.A. Electrical Conductivity of $\text{CuI-AsI}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$ and $\text{CuI-SbI}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$ Chalcogenide Films Prepared by Chemical Deposition // Glass Phys. and Chem. 2010. Vol. 36, no. 5. P. 561–565.

Baidakov D.L. Electrical Conduction of Chalcogenide $\text{CuI-AgI-As}_2\text{Se}_3$ and $\text{PbI}_2\text{-AgI-As}_2\text{Se}_3$ Films Obtained by the Chemical Deposition Method // Glass Phys. Chem. 2013. Vol. 39, no. 6. P. 634–638.

Belikova V., Panchuk V.V., Legin E., Melenteva A., Kirsanov D.O., Legin A.V. Continuous monitoring of water quality at aeration plant with potentiometric sensor array // Sensors and Actuators, B, Chemical. 2019. Vol. 282. P. 854–860.

Chen Y., Hu Y., Liu S. Whole-body aerosol exposure of cadmium chloride (CdCl_2) and tetrabromobisphenol A (TBBPA) induced hepatic changes in CD-1 male mice // Journal of hazardous materials. 2016. Vol. 318. P. 109–116.

Fouad S.S., Amin G.A.M., El-Bana M.S. Physical and optical characterizations of $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90-x}\text{Te}_x$ thin films in view of their spectroscopic ellipsometry data // J. Non-Cryst. Solids. 2017. Vol. 459. P. 325–332.

Kohoutek T., Wagner T., Vlcek Mir, Vlcek Mil., Frumar M. Physico-chemical properties of spin-coated Ag-As-Sb-S films // J. Non-Cryst. Solids. 2005. Vol. 351, no. 27–29. P. 2205–2209.

Singh P.R., Zulfeqar M., Kumar A., Dwivedi P.K. Electrical and optical properties of solution phase deposited As_2S_3 and As_2Se_3 chalcogenide thin films: A comparative study with thermally deposited films // J. Non-Cryst. Solids. 2017. Vol. 476. P. 46–51.

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

References

Baidakov D.L. and Shkol'nikov E.V. Electroconductivity and Electrode Properties of Amorphous $\text{PbS-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ and $\text{PbS-AgI-As}_2\text{S}_3$ Films Deposited From Solutions of Glasses in n-Butylamine. *Glass Physics and Chemistry*, 2019, vol. 45, no. 5, pp. 349–354.

Baidakov D.L. Electrical Conduction of Chalcogenide $\text{CuI-AgI-As}_2\text{Se}_3$ and $\text{PbI}_2\text{-AgI-As}_2\text{Se}_3$ Films Obtained by the Chemical Deposition Method. *Glass Phys. Chem.*, 2013, vol. 39, no. 6, pp. 634–638.

Baidakov D.L. Spin-coated chalcogenide glasses. The abstract of PhD, St. Petersburg, 1997. 16 p. (In Russ.)

Baidakov D.L., Koluznikova E.V., Michailova N.V.. Mass spectrometric study and electrode properties of $\text{MnCl}_2\text{-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ and $\text{MnS-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ chalcogenide films obtained by chemical deposition. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhniceskoj Akademii*, 2020, iss. 230, pp. 173–185. (In Russ.)

Baidakov D.L., Shkol'nikov E.V., Ryseva V.A. Electrical Conductivity of $\text{CuI-AsI}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$ and $\text{CuI-SbI}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$ Chalcogenide Films Prepared by Chemical Deposition. *Glass Phys. and Chem.*, 2010, vol. 36, no. 5, pp. 561–565.

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.)

Belikova V., Panchuk V.V., Legin E., Melenteva A., Kirsanov D.O., Legin A.V. Continuous monitoring of water quality at aeration plant with potentiometric sensor array. *Sensors and Actuators, B, Chemical*, 2019, vol. 282, pp. 854–860.

Chen Y., Hu Y., Liu S. Whole-body aerosol exposure of cadmium chloride (CdCl_2) and tetrabromobisphenol A (TBBPA) induced hepatic changes in CD-1 male mice. *Journal of hazardous materials*, 2016, vol. 318, pp. 109–116.

Fouad S.S., Amin G.A.M., El-Bana M.S. Physical and optical characterizations of $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90-x}\text{Te}_x$ thin films in view of their spectroscopic ellipsometry data. *J. Non-Cryst. Solids*, 2017, vol. 459, pp. 325–332.

Kohoutek T., Wagner T., Vlcek Mir, Vlcek Mil., Frumar M. Physico-chemical properties of spin-coated Ag-As-Sb-S films. *J. Non-Cryst. Solids*, 2005, vol. 351, no. 2729, pp. 2205–2209.

Kulikova O.I., Phedorova T.N., Stvolinsky S.L. Carnosine prevents the development of oxidative stress under conditions of cadmium toxicity. *Bulletin of MSU. Ser. 16. Biology*, 2016, no. 4, pp. 66–71. (In Russ.)

Legin A.V. Lead – selective chalcogenide glass electrodes. The abstract of PhD, L., 1985. 16 p. (In Russ.)

Phazlieva A.S., Daukaev R.A., Karimov D.O. The impact of cadmium on public health and ways to prevent its toxic effects. *Occupational medicine and human ecology*, 2022, no. 1, pp. 220–235. (In Russ.)

Shkol'nikov E.V. Kinetics of Acidic Oxidative Dissolution of Vitreous (Oxy)chalcogenide Materials Sensitive to Ag^+ (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Tl^+). *Glass Physics and Chemistry*, 2000, vol. 26, pp. 594–601. (In Russ.)

Singh P.R., Zulfequar M., Kumar A., Dwivedi P.K. Electrical and optical properties of solution phase deposited As_2S_3 and As_2Se_3 chalcogenide thin films: A comparative study with thermally deposited films. *J. Non-Cryst. Solids*, 2017, vol. 476, pp. 46–51.

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

Материал поступил в редакцию 03.12.2023

Байдаков Д.Л., Шелоумов А.В., Михайлова Н.В. Ионоселективные электроды на основе мембран халькогенидных пленок для определения содержания кадмия в водных растворах // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2024. Вып. 248. С. 291–303. DOI: 10.21266/2079-4304.2024.248.291-303

Мембраны ионоселективных электродов, изготовленные из халькогенидных стеклообразных полупроводников, обладают ценными аналитическими и практическими характеристиками, такими как низкий предел обнаружения катионов металлов в водных растворах, воспроизводимость электродной функции, малое время отклика аналитического сигнала, миниатюрность сенсоров и возможность автоматизации измерений. Стекла $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ синтезировали с использованием реактивов иодид кадмия, иодид свинца квалификации х.ч., триселенид мышьяка квалификации о.с.ч. Стекла синтезировали при максимальной температуре 1000°C в вакуумированных кварцевых ампулах с остаточным давлением 10^{-4} Па. При достижении 1000°C ампулы с расплавом шихты при постоянном перемешивании выдерживали 4–6 ч, затем производили закалку расплава в воде со льдом. Пленки $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ наносили из растворов стекол в *n*-бутиламине. Впервые получены потенциометрические химические сенсоры на основе халькогенидных мембран $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}$, содержащие иодиды металлов, для прямого определения молярной концентрации катионов кадмия в водных растворах. Установлено, что электродные свойства полученных пленочных и стеклянных Cd-ИСЭ зависят в основном от содержания иодида кадмия в мембранах, а соотношение компонентов в халькогенидной матрице (иодида свинца и селенида мышьяка) влияет главным образом на электродные функции сенсоров. Параметры и зависимость электропроводности от температуры, а также электродные свойства в системе $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}$ определяются составом аморфного материала и не зависят от способа получения (стекло или химически осажденная пленка из раствора стекла).

Ключевые слова: халькогенидные стекла и пленки, кадмий ионоселективные электроды.

Baidakov D.L., Sheloumov A.V., Michailova N.V. Ion-selective electrodes based on chalcogenide film membranes for determining the cadmium content in aquas solutions. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehniceskoy Akademii*, 2024, iss. 248, pp. 291–303 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2024.248.291-303

Ion-selective electrode membranes made from chalcogenide glassy semiconductors have valuable analytical and practical characteristics, such as a low detection limit of metal cations in aqueous solutions, reproducibility of electrode function, short response time of the analytical signal, miniaturization of sensors, and the ability to automate measurements. $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ glasses were synthesized using the reagents cadmium iodide, chemically pure lead iodide, and special purity arsenic triselenide. Glasses were synthesized at a maximum temperature of $1000\text{ }^\circ\text{C}$ in evacuated quartz ampoules with a residual pressure of 10^{-4} Pa. When the temperature reached $1000\text{ }^\circ\text{C}$, the ampoules with the charge melt were kept for 4–6 hours with constant stirring, then the melt was quenched in water with ice. $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ films were deposited from solutions of glasses in *n*-butylamine. For the first time, potentiometric chemical sensors based on $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ chalcogenide membranes containing metal iodides have been obtained for direct determination of the molar concentration of cadmium cations in aqueous solutions. It has been established that the electrode properties of the resulting film and glass Cd-ISEs depend mainly on the content of cadmium iodide in the membranes, and the ratio of components in the chalcogenide matrix (lead iodide and arsenic selenide) affects mainly the electrode functions of the sensors. The parameters and dependence of electrical conductivity on temperature, as well as electrode properties in the $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ system are determined by the composition of the amorphous material and do not depend on the production method (glass or chemically deposited film from a glass solution).

Key words: chalcogenide glasses and films, cadmium ion-selective electrodes.

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. – DSs (Chemistry), Assistant professor, St.Petersburg State Forest Technical University.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: chemwood@rambler.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. – DCs (Thecnical), Professor, St.Petersburg State Forest University.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: wood-plast@mail.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. – DCs (Chemistry), Assistant professor, Faculty of Medicine, Institute of Medical Education, Federal State Budgetary Institution Scientific Research Center named after V.A. Almazova.

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