

Д.Л. Байдаков, О.П. Ковалева, А.В. Шелоумов, А.В. Фельгендлер

**ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ТАЛЛИЯ И РТУТИ
В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ**

Введение. В Санкт-Петербургской государственной Военно-медицинской академии им. С.М. Кирова, Санкт-Петербургском государственном лесотехническом университете им. С.М. Кирова и институте медицинского образования ФГБУ «НМИЦ им. В.А. Алмазова» были проведены совместные исследования по изучению электрохимических свойств халькогенидных тонкопленочных ионоселективных электродов (ИСЭ), чувствительных в водных растворах к катионам Zn^{2+} [Байдаков и др., 2024а] и Cd^{2+} [Байдаков и др., 2024б].

Решение задач по получению перспективных аморфных ИСЭ возможно с привлечением новых материалов с полупроводниковыми свойствами, в частности, халькогенидных пленок сложного состава, содержащих галогениды различных металлов (меди, серебра, свинца, марганца, цинка, кадмия, железа и др.). Получение некристаллических полупроводниковых пленок контролируемого и воспроизводимого состава, идентичных с составом исходных халькогенидных стекол, открывает возможность использования халькогенидных пленок в качестве материалов для оптоэлектроники и мембран ИСЭ [M. Fumar et al., 2006], создания белковых биочипов [Васильева и др., 2014а], а также двумерных матричных структур, чувствительных к белкам, для применения в биочипах [Васильева и др., 2014б].

Известно, что соли таллия и ртути являются ядами для человека. Присутствие таллия приводит к облысению [Осоловская и др., 2013], а ртуть накапливается в организме и вызывает острые хронические отравления [Шинетова, Бекеева, 2017]. Таким образом, непрерывный мониторинг содержания солей таллия и ртути в природных водах, а также других объектах жизнедеятельности человека является крайне актуальной задачей.

Цель работы. Получение, прогнозирование и исследование электродных свойств тонкопленочных халькогенидных ИСЭ на основе мембран $Tl-PbI_2-As_2Se_3$ и $HgI_2-PbI_2-As_2Se_3$ для потенциометрического определения содержания таллия и ртути в водных растворах.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) синтез халькогенидных стекол $\text{TlI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ и $\text{HgI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$;
- 2) нанесение пленок из растворов стекол в *n*-бутиламине;
- 3) исследование электродных характеристик мембран на основе пленок $\text{TlI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$, $\text{HgI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$.

Материалы и методика исследования. Синтез халькогенидных стекол $\text{TlI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ и $\text{HgI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ проводили с использованием реактивов: иодид таллия (х.ч.), иодид свинца (х.ч.), иодид ртути (х.ч.), триселенид мышьяка (о.с.ч.).

Реагенты TlI , PbI_2 , HgI_2 и As_2Se_3 общей массой шихты 10 г взвешивали на аналитических весах, смесь реагентов помещали в кварцевую ампулу, запаивали ампулу и откачивали из нее воздух до давления 10^{-4} Па.

Далее ампулу помещали в печь, доводили температуру печи до 1100°C . По достижении указанной температуры ампулы с расплавом при постоянном перемешивании выдерживали 10–12 ч, затем производили закатку расплава в воду со льдом.

Пленки $\text{TlI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ и $\text{HgI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ наносили из растворов стекол в *n*-бутиламине. Методика нанесения пленок, содержащих иодиды металлов и As_2Se_3 , подробно описана в [Baidakov et al., 2010].

Изготовление ионоселективных электродов (ИСЭ) на основе мембран халькогенидных стекол и пленок рассмотрено в работе [Baidakov, Shkol'nikov, 2019].

Ячейка для измерения ЭДС электрохимического элемента с переносом, включающая ионоселективный электрод, а также хлорсеребряный электрод сравнения, приведена в работе [Vlasov et al., 1984].

Результаты и обсуждение. Типичные электродные отклики при определении коэффициентов селективности методом смешанных растворов приведены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что полученный в работе Hg -ИСЭ на основе мембран халькогенидных пленок превосходит кристаллический аналог [Vlasov, Buchkov, 1987], поскольку селективность пленочных халькогенидных ИСЭ достигает 10^{-7} моль/л, а аналогичное значение Hg -ИСЭ на основе кристаллических мембран не ниже 10^{-5} моль/л. Для кристаллического Hg -ИСЭ в интервале концентраций 10^{-5} – 10^{-7} моль/л $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ отсутствует зависимость селективности электрода от концентрации нитрата ртути. Литературных данных по селективности кристаллической пленочной мембраны к катионам Tl^+ в водных растворах авторами настоящей работы не найдено.

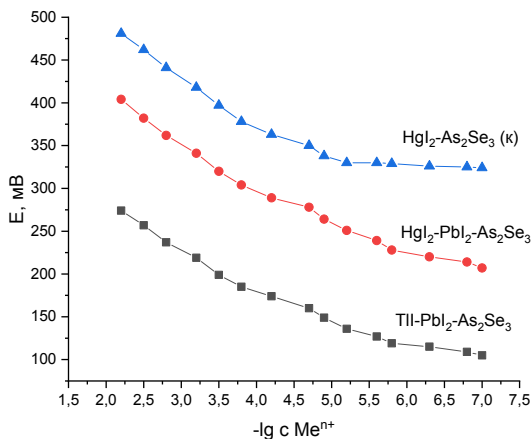


Рис. 1. Селективность Hg и Tl-ИСЭ на основе пленочных мембран TlI-PbI₂-As₂Se₃ и HgI₂-PbI₂-As₂Se₃ и кристаллического Hg-ИСЭ в 1M растворе Mn(NO₃)₂

Fig. 1. The selective function membranes on based of films TlI-PbI₂-As₂Se₃, HgI₂-PbI₂-As₂Se₃ and mercury-selective crystalline electrode in 1M nitrate manganese

Таким образом, полученные в работе пленочные потенциометрические химические сенсоры для определения содержания катионов таллия в водных растворах являются уникальными в своем роде и не уступают по аналитическим характеристикам мембранам, чувствительным к катионам Tl⁺ на основе халькогенидных стекол [Vlasov, 1993], а по миниатюрности и экономичности изготовления превосходят последние.

Коэффициенты селективности к Hg²⁺, Tl⁺ / Meⁿ⁺ халькогенидных пленочных электродов показаны в табл. 1. Из табл. 1 следует, что 10⁴–10⁶-кратные избытки катионов калия, кальция, свинца, железа и марганца в растворе практически не влияют на потенциалы тонкопленочных халькогенидных ИСЭ, чувствительных к катионам Tl⁺ и Hg²⁺. Ранее [Baidakov, Shkol'nikov, 2018] было показано, что аналогичная картина наблюдается для тонкопленочных халькогенидных сенсоров, селективных в водных растворах к катионам Ag⁺, Cu²⁺, Pb²⁺.

Типичные отклики платинового и халькогенидных пленочных электродов для определения содержания катионов Tl⁺ и Hg²⁺ в водных растворах нитратов таллия и ртути, а также солей K₃[Fe(CN)₆]³⁻ и K₃[Fe(CN)₆]²⁻ аналогичной концентрации показаны на рис. 2.

Таблица 1

**Коэффициенты селективности пленочных электродов
с мембранами состава 20TlI-30PbI₂-50As₂Se₃, 20HgI₂-20PbI₂-60As₂Se₃**

**The coefficients of selectivity thin films membranes
of compounds 20TlI-30PbI₂-50As₂Se₃, 20HgI₂-20PbI₂-60As₂Se₃**

Катион	C _M , моль/л	Tl-ИСЭ	Hg-ИСЭ
K ⁺	1,0	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$
Ca ²⁺	1,0	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$
Pb ²⁺	1,0	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$8,4 \cdot 10^{-5}$
Fe ³⁺	10^{-4}	1,6	1,4
Mn ²⁺	1,0	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$

Из рис. 2 видно, что положительные значения потенциалов пленочных электродов, селективных к катионам таллия и ртути, в растворах указанных солей значительно меньше потенциала платинового электрода (на 50–70 мВ). Значительное содержание посторонних катионов K⁺, а также меньшие концентрации катионов Fe²⁺, Fe³⁺, образующихся в ходе вторичной диссоциации комплексных ионов в растворе, не влияют на селективность пленочных мембран.

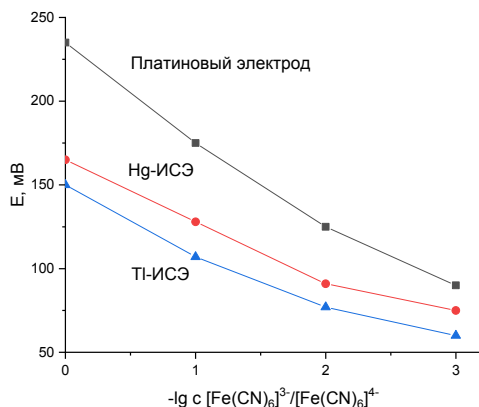


Рис. 2. Электродный отклик халькогенидных тонкопленочных электродов, селективных к катионам Tl⁺ и Hg²⁺ в водных растворах TlNO₃ и Hg(NO₃)₂ в присутствии солей K₃[Fe(CN)₆]³⁻ и K₃[Fe(CN)₆]²⁻

Fig. 2. The electrode function of thin films chalcogenide electrodes, selective on Tl⁺ and Hg²⁺ cations in aquas TlNO₃ and Hg(NO₃)₂ solutions in presents K₃[Fe(CN)₆]³⁻ and K₃[Fe(CN)₆]²⁻ salts

Результаты экспериментов по электродному отклику доказывают возможность использования полученных в работе тонкопленочных халькогенидных мембран в качестве ионоселективных электродов для определения содержания катионов Tl^+ и Hg^{2+} в водных растворах [Vlasov, 1993].

Электродные характеристики мембран на основе пленок $Tl-PbI_2-As_2Se_3$, $HgI_2-PbI_2-As_2Se_3$ в сравнении со стеклянными халькогенидными мембранами приведены в табл. 2 и табл. 3.

Как пленочные, так и стеклянные мембраны $Tl-PbI_2-As_2Se_3$ и $HgI_2-PbI_2-As_2Se_3$ с высоким содержанием иодидов таллия и ртути (30–40 мол. %) показали хорошую чувствительность к катионам Tl^+ и Hg^{2+} . Нернстовская область электродного отклика для таких мембран составляет 10^{-6} – 10^{-1} моль/л, нижний предел обнаружения катионов Tl^+ и Hg^{2+} достигает 10^{-7} моль/л. Угловой коэффициент электродной функции близок к теоретическим значениям (59 мВ/декаду для катионов таллия и 29 мВ/декаду для катионов ртути).

Таблица 2

**Электродные характеристики мембран на основе стекол
и пленок $Tl-PbI_2-As_2Se_3$.**

Electrode parameters $Tl-PbI_2-As_2Se_3$ membranes of films and glasses.

Содержание Tl , мол. %	$R=[PbI_2]/[As_2Se_3]$	Материал	Угловой коэффициент функции, мВ/декаду	Нернстова область функции, моль/л	Нижний предел обнаружения катионов Tl^+ , моль/л
10	1/4	Пленка	37,1±0,3	—	—
		Стекло	37,3±0,3	—	—
20		Пленка	48,0±0,3	—	—
		Стекло	48,3±0,3	—	—
30	1/2	Пленка	58,3±0,3	10^{-6} – 10^{-1}	$5 \cdot 10^{-7}$
		Стекло	58,2±0,3	10^{-6} – 10^{-1}	10^{-7}
40		Пленка	59,8±0,3	10^{-6} – 10^{-1}	10^{-7}
		Стекло	59,5±0,3	10^{-6} – 10^{-1}	10^{-7}
10	1/2	Пленка	32,6±0,3	—	—
		Стекло	32,3±0,3	—	—
20		Пленка	43,5±0,3	—	—
		Стекло	43,3±0,3	—	—
30	1/2	Пленка	56,5±0,3	10^{-6} – 10^{-1}	10^{-7}
		Стекло	56,4±0,3	10^{-6} – 10^{-1}	10^{-7}
40		Пленка	58,2±0,3	10^{-6} – 10^{-1}	10^{-7}
		Стекло	58,4±0,3	10^{-6} – 10^{-1}	10^{-7}

Таблица 3

**Электродные характеристики мембран на основе стекол
и пленок $\text{HgI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$**

Electrode parameters $\text{HgI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ membranes of films and glasses

Содержание HgI_2 , мол. %	$R=[\text{PbI}_2]/[\text{As}_2\text{Se}_3]$	Материал	Угловой коэффициент функции, мВ/декаду	Нернстова область функции, моль/л	Нижний предел обнаружения катионов Hg^{2+} , моль/л
10	1/4	Пленка	17,7±0,3	—	—
		Стекло	17,4±0,3	—	—
20		Пленка	21,0±0,3	—	—
		Стекло	21,2±0,3	—	—
30	1/2	Пленка	28,3±0,3	$10^{-6}\text{--}10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-7}$
		Стекло	28,2±0,3	$10^{-6}\text{--}10^{-1}$	10^{-7}
40		Пленка	29,5±0,3	$10^{-6}\text{--}10^{-1}$	10^{-7}
		Стекло	29,3±0,3	$10^{-6}\text{--}10^{-1}$	10^{-7}
10	1/2	Пленка	14,6±0,3	—	—
		Стекло	14,7±0,3	—	—
20		Пленка	18,1±0,3	—	—
		Стекло	18,3±0,3	—	—
30	1/2	Пленка	28,2±0,3	$10^{-6}\text{--}10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-7}$
		Стекло	28,4±0,3	$10^{-6}\text{--}10^{-1}$	10^{-7}
40		Пленка	29,1±0,3	$10^{-6}\text{--}10^{-1}$	10^{-7}
		Стекло	29,0±0,3	$10^{-6}\text{--}10^{-1}$	10^{-7}

Тl-ИСЭ и Hg-ИСЭ с содержанием иодидов таллия и ртути 30–40 мол. % в мембране проявляют высокую стабильность электродного потенциала. В течение 3 месяцев измерений дрейф стандартного потенциала электродов составлял 6–8 мВ для стеклянных мембран и 8–12 мВ для пленочных мембран. Стандартные потенциалы электродов с одинаковыми составами мембран различались не более, чем на 7–10 мВ. Аналитическое время отклика составляло 15–30 с в разбавленных и 3–5 с в концентрированных растворах TlNO_3 и $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ вне зависимости от способа изготовления мембран (пленка или стекло).

Из табл. 2 и табл. 3 видно, что у пленочных и стеклянных халькогенидных мембран с содержанием Тl и HgI_2 менее 30 мол. % независимо от концентрации иодида свинца в аморфном материале, нернстова область электродной функции и предел обнаружения катионов таллия и ртути отсутствуют, что делает непригодным использование данных мембран в качестве материалов ИСЭ для определения катионов Tl^+ и Hg^{2+} в водных растворах.

Выводы. Впервые получены потенциометрические сенсоры для определения содержания катионов Pb^{2+} и Hg^{2+} в водных растворах на основе пленочных мембран систем $\text{PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$, $\text{HgI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$. Нижний предел обнаружения катионов исследуемых металлов в водных растворах для мембран с высоким содержанием иодидов таллия и ртути (30–40 мол. %) достигает 10^{-7} моль/л, а нернстова область электродной функции для мембран составляет 10^{-6} – 10^{-1} моль/л.

Из полученных экспериментальных результатов следует, что электродные свойства потенциометрических сенсоров на основе пленок $\text{PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$, $\text{HgI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ определяются в основном высоким содержанием иодидов таллия и ртути в халькогенидной мембране As_2Se_3 и в меньшей степени содержанием иодида свинца. При концентрации иодидов таллия и ртути 30–40 мол. % в мембранах содержание PbI_2 практически не влияет на электродные свойства.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

Байдаков Д.Л., Михайлова Н.В., Шелоумов А.В., Виграненко Ю.Т. Химические сенсоры на основе халькогенидных пленок $\text{ZnI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ для определения содержания цинка в водных растворах // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2024а. Вып. 247. С. 315–326.

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. 2024б. Вып. 248. С. 291–303.

Васильева А.С., Белых А.В., Клотченко С.В., Тверьянович А.С., Тверьянович Ю.С. Пленки состава $\text{As}_{39}\text{S}_{61}$ в качестве двумерной матрицы, селективной к белкам, для применения в биочипах // Физ. хим. стекла. 2014б. Т. 40. № 4. С. 619–621.

Васильева А.С., Борисова Е.Н., Клотченко С.В., Тверьянович А.С., Тверьянович Ю.С. Стеклообразные пленки состава $\text{Ga}_6\text{Ge}_{17}\text{S}_{77}$ в качестве подложки для биочипов // Физ. хим. стекла. 2014а. Т. 40. № 4. С. 615–618.

Осоловская Н.А., Сысуев Е.Б., Гаврунова К.С. Токсическое действие таллия на организм // Успехи современного естествознания. 2013. № 9. С. 99.

Шинетова Л.Е., Бекеева С.А. Современные представления о влиянии различных форм ртути на организм // Вестник Казахского Национального медицинского университета. 2017. № 1. С. 370–373.

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. Electrode Properties of Halogenide-Chalcogenide Glasses and Amorphous Thin Films Fabricated by Chemical Deposition // *Glass Physics and Chemistry*. 2018. Vol. 44, no. 4. P. 350–355.

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 Phys. and Chem.* 2010. Vol. 36, no. 5. P. 561–565.

Frumar M., Frumarova B., Nemec P., Wagner T., Jedelsky J., Hrdlicka M. Thin chalcogenide films prepared by pulsed laser deposition – new amorphous materials applicable in optoelectronics and chemical sensors // *J. Non-Cryst. Solids*. 2006. Vol. 352. P. 544–561.

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

Vlasov Yu.G., Bychkov E.A. Ion-selective chalcogenide glass electrodes // *Ion-Selective Electrode Reviews*. 1987. Vol. 9, no. 1. 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., 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, pp. 349–354.

Baidakov D.L., Shkol'nikov 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.

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 Phys. and Chem.*, 2010, vol. 36, no. 5, pp. 561–565.

Baidakov D.L., Sheloumov A.V., Michailova N.V. Ion-selective electrodes on based membranes of chalcogenide films for determination cadmium concentration in aquas solutions. *Izvestiya Sankt-Peterburgskoi Lesotehnikeskoi Akademii*, 2024b, iss. 248, pp. 291–303. (In Russ)

Baidakov D.L., Michailova N.V., Sheloumov A.V., Vigranenko Yu.T. The chemical sensors on based chalcogenide films ZnI₂–PbI₂–As₂Se₃ for determination zink concentration in aquas solutions. *Izvestiya Sankt-Peterburgskoi Lesotehnikeskoi Akademii*, 2024a, iss. 247, pp. 315–326. (In Russ.)

Frumar M., Frumarova B., Nemec P., Wagner T., Jedelsky J., Hrdlicka M. Thin chalcogenide films prepared by pulsed laser deposition – new amorphous materials applicable in optoelectronics and chemical sensors. *J. Non-Cryst. Solids*, 2006, vol. 352, pp. 544–561.

Osolovskaya N.A., Sysuev E.B., Gavrunova K.S. The toxic action of thallium on human body. *Journal of advances in modern natural science*, 2013, no. 9, p. 99. (In Russ.)

Shinetova L.E., Bekeeva S.A. The modern ideas about influence of several forms mercury on human body. *The Vestnik of the Kazakh National Medical University*, 2017, no. 1, pp. 370–373. (In Russ.)

Vasilieva A.S., Belykh A.V., Klotchenko S.V., Tveryanovich A.S., Tveryanovich Yu.S. As_{39}S_6 films as protein-selective two-dimensional arrays for biochips. *Glass Physics and Chemistry*, 20146, vol. 40, pp. 470–471. (In Russ.)

Vasilieva A.S., Borisova E.N., Klotchenko S.V., Tveryanovich A.S., Tveryanovich Yu.S. Vitreous films of $\text{Ga}_6\text{Ge}_{17}\text{S}_{77}$ composition as a biochip substrate. *Glass Physics and Chemistry*, 2014a, vol. 40, pp. 467–469. (In Russ.)

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

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 chalcogenisde glass electrodes// *Ion-Selective Electrodes*. Vol. 4. Ed. By E.Pungor. Budapest: Akademiai Kiado, 1984, pp. 657–677.

Материал поступил в редакцию 21.11.2024

Байдаков Д.Л., Ковалева О.П., Шелоумов А.В., Фельгендлер А.В. Халькогенидные потенциометрические тонкопленочные сенсоры для определения содержания таллия и ртути в природных и сточных водах // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2025. Вып. 253. С. 293–303. DOI: 10.21266/2079-4304.2025.253.293-303

Потенциометрические ионоселективные электроды на основе мембран халькогенидных стекол и пленок обладают важными свойствами. Минимальный предел обнаружения катионов металлов в водных растворах составляет 10^{-7} моль/л, воспроизводимость электродной функции лежит в пределах 10^{-6} – 10^{-1} моль/л. Стекла $\text{TlI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ и $\text{HgI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ синтезировали с использованием следующих реактивов: иодид таллия, иодид ртути (II), иодид свинца квалификации х.ч., триселенид мышьяка квалификации о.с.ч. Синтез стекол осуществляли при максимальной температуре 1100 °С в вакуумированных кварцевых ампулах с остаточным давлением 10^{-4} Па. При достижении 1100 °С ампулы с расплавом шихты при постоянном перемешивании выдерживали 4–6 ч, затем производили закалку расплава в воду со льдом. Пленки указанных составов наносили из растворов стекол в *n*-бутиламине. Впервые получены химические потенциометрические сенсоры на основе халькогенидных пленочных мембран $\text{HgI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$, $\text{TlI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ для определения содержания иодидов таллия (I) и ртути (II) в катионной форме. Установлено, что электродные свойства потенциометрических химических сенсоров на основе пленок $\text{TlI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$, $\text{HgI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ определяются в основном высоким содержанием иодидов таллия (I) и

ртути (II) в халькогенидной мембране As_2Se_3 и в меньшей степени содержанием иодида свинца. При концентрации иодидов таллия (I) и ртути (II) 30–40 мол. % в мембранах содержание PbI_2 практически не влияет на электродные свойства.

Ключевые слова: халькогенидные потенциометрические сенсоры, таллий и ртуть, тонкопленочные ионоселективные электроды.

Baidakov D.L., Kovaleva O.P., Sheloumov A.V., Felgendler A.V. The chalcogenide chemical sensors on based thin films for determination of Tl^+ and Hg^{2+} cations in fabricated and nature waters. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhniceskoj Akademii*, 2025, iss. 253, pp. 293–303 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2025.253.293-303

Potentiometric ion-selective electrodes based on chalcogenide glass membranes and films have important properties. The minimum detection limit of metal cations in aqueous solutions is 10^{-7} mol/l, the reproducibility of the electrode function is within 10^{-6} – 10^{-1} mol/l. Glasses $\text{TlI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ and $\text{HgI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ were synthesized using reagents thallium iodide, mercury (II) iodide, lead iodide of chemically pure grade, arsenic triselenide of special purity grade. Glass synthesis was carried out at a maximum temperature of 1100 °C in evacuated quartz ampoules with a residual pressure of 10^{-4} Pa. Upon reaching 1100 °C, the ampoules with the batch melt were kept under constant stirring for 4–6 hours, then the melt was quenched in water with ice. Films of the specified compositions were applied from glass solutions in n-butylamine. For the first time, chemical potentiometric sensors based on chalcogenide film membranes $\text{HgI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$, $\text{TlI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ were obtained for determining the content of thallium (I) and mercury (II) iodides in cationic form. It has been established that the electrode properties of potentiometric chemical sensors based on $\text{TlI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$, $\text{HgI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ films are determined mainly by the high content of thallium (I) and mercury (II) iodides in the chalcogenide membrane As_2Se_3 , and to a lesser extent by the content of lead iodide. At a concentration of thallium (I) and mercury (II) iodides of 30–40 mol. % in membranes, the content of PbI_2 has virtually no effect on the electrode properties.

Keywords: chalcogenide potentiometric sensors, thallium and mercury thin-film ion-selective electrodes.

БАЙДАКОВ Дмитрий Леонидович – преподаватель кафедры химии Санкт-Петербургской государственной военно-медицинской академии, кандидат химических наук.

194044, Пироговская наб., д. 1, Санкт-Петербург, Россия;

доцент кафедры химии Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова.

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

BAIDAKOV Dmitry L. – PhD (Chemistry), Lecturer at the Department of Chemistry, St. Petersburg Military State Academy.

194044. Pirogovskaya emb. 1. St. Petersburg. Russia;

Associate Professor of the Department of Chemistry, St. Petersburg State Forest Technical University.

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

КОВАЛЕВА Ольга Петровна – доцент кафедры технологии древесных и целлюлозных композиционных материалов Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, кандидат технических наук, доцент.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: olga.kovaleva.cbp@ya.ru

KOVALEVA Olga P. – PhD (Technical), Associate Professor of the Department of Technology of Wood and Cellulose Composite Materials, St. Petersburg State Forest Technical University, Associate Professor.

194021. Institutskiy per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: olga.kovaleva.cbp@ya.ru

ШЕЛОУМОВ Андрей Валентинович – заведующий кафедрой технологии древесных и целлюлозных композиционных материалов Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, доктор технических наук, профессор.

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

SHELOUMOV Andrey V. – DCs (Technical), Head of the Department of Technology of Wood and Cellulose Composite Materials, St. Petersburg State Forest Technical University, Professor.

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

ФЕЛЬГЕНДЛЕР Алина Викторовна – доцент кафедры химии Санкт-Петербургской государственной военно-медицинской академии, кандидат химических наук, доцент.

194044, Пироговская наб., д. 1, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: Avffva@mail.ru

FELGENDLER Alina V. – PhD (Chemistry), Associate Professor of the Department of Chemistry, St. Petersburg Military State Academy, Associate Professor.

194044. Pirogovskaya emb. 1. St. Petersburg. Russia. E-mail: Avffva@mail.ru