

ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

*На правах рукопису*

ШЕПЕЛЬ Аліна Юріївна

# МІНІАТЮРНІ СУЛЬФІДНІ ГЕТЕРОГЕННІ ЕЛЕКТРОДИ

Спеціальність 02.00.02 —  
аналітична хімія

**Автореферат**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Дніпропетровськ - 1996

Дисертація є рукописом

АВ 35.942

Робота виконана на кафедрі загальної хімії Херсонського  
індустріального інституту

Науковий керівник – доктор хімічних наук,  
професор Кричмар С.Й.

Офіційні опоненти – доктор хімічних наук,  
професор Тулюпа Ф.М.  
кандидат хімічних наук,  
доцент Ткач В.І.


Провідна установа – Державна металургійна  
академія

Захист відбудеться " 4 " грудня 1996 р. о 13 год. на  
засіданні спеціалізованої ради з хімічних наук К 03.01.13 в  
Дніпропетровському державному університеті за адресою:  
320625, ДСП, м. Дніпропетровськ, пр. Науковий, 13,  
Дніпропетровський державний університет, кор. 16, хімічний  
факультет.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотечі  
Дніпропетровського університету.

Автореферат розісланий "2" листопада 1996р.

Вчений секретар  
спеціалізованої ради,  
кандидат хімічних наук, доцент

 Р.В.Мала

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00739716 (X)

AB - 35.942

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми обумовлена необхідністю подальшого вдосконалення простих та економічних потенціометричних методів, які мають цілий ряд переваг та забезпечують проведення багатьох мільйонів серійних аналізів. Однак промисловістю налагоджено виробництво лише обмеженого асортименту іоноселективних електродів (ІСЕ), а їх самостійне виготовлення недосяжне не тільки для контрольно-аналітичних лабораторій, а й для неспеціалізованих науково-дослідницьких закладів.

Тому актуальним є створення нових потенціометричних сенсорів, в першу чергу з твердою мембраною, які б відрізнялися підвищеною механічною та хімічною стійкістю, тривалим строком служби, стабільністю робочих характеристик.

Мета роботи полягає в пошуку нових полімерних матеріалів для селективних мембран та розробці простої і надійної технології виготовлення мініатюрних твердофазних мембранних іоноселективних електродів та електрохімічних систем, які дозволяють визначати іони важких металів і сульфід-аніони в різних об'єктах, в тому числі-біологічних, з високою селективністю та достатньо низькою межею виявлення.

### Завдання дослідження

- Провести пошук серед лакофарбувальних матеріалів та клеїв і відібрати полімерні композиції для використання в якості інертних зв'язуючих гетерогенних твердофазних електродів.
- Розробити технологію виготовлення сульфідних гетерогенних твердофазних електродів, яка б відрізнялась простотою, надійністю, можливістю одержувати електроди на поверхні мікрометрів та

ІНСТИТУТ НАУКИ І ТЕХНОЛОГІЙ  
АН України

різної геометричної форми, з високими експлуатаційними характеристиками.

- Дослідити виготовлені електроди та для підвищення їх селективності знайти новий принцип вимірювань.

### Наукова новизна

1. Вперше досягнена підвищена селективність електродної системи за рахунок використання в якості електрода порівняння сульфідсрібного електрода з електрохімічною основою із того ж матеріалу, що і матриця індикаторного електрода ( $Ag_2S$ ).
2. Вперше за рахунок нанесення композиту з електродно-активною речовиною на струмопровідну основу із хромопнікелевої сталі досягнена мініатюризація гетерогенних твердофазних електродів при високих експлуатаційних характеристиках.
3. Підвищена чутливість сульфідних електродів внаслідок нової технології одержання електродно-активних речовин (ЕАР).

### Практична цінність роботи

Розроблені електроди не поступають існуючим, а по деяким показникам їх перевершують. Вони мініатюрні, можуть практично без руйнування вводиться в біологічний об'єкт. В області рН від 1 до 5 мають високу чутливість. Дешеві. Прості у виготовленні і використанні, мають високі експлуатаційні характеристики.

Створені іоноселективні електроди та системи на їх основі використовуються в аналітичній лабораторії кафедри хімії Херсонського педінституту при аналізі стічних вод підприємств міста. Наслідки роботи впроваджені в навчальний процес кафедри хімії ХДІІ, ввійшли в курси аналітичної та фізичної хімії.

### На захист винесено:

- технологію виготовлення голкоподібних мініатюрних сульфід-

- них гетерогенних твердофазних електродів на струмовідводі із неіржавіючої сталі для визначення іонів срібла, міді(II), свинцю, кадмію, ртуті(I),  $S^{2-}$ ;
- новий засіб підвищення селективності систем з сульфідними електродами, який полягає у використанні в якості електрода порівняння сульфідного ІСЕ з електродно-активною речовиною того ж складу, що і матриця індикаторного електрода ( $Ag_2S$ );
  - результати експериментально-теоретичного дослідження властивостей розроблених електродів, електрохімічних систем та гетерогенних мембран;
  - аспекти підвищення крутизни електродної функції в залежності від технології одержання електродно-активної речовини;
  - застосування електродних систем з виготовленими сульфідними гетерогенними твердофазними електродами для дослідження біологічних об'єктів;
  - методику регенерації запропонованих сульфідних електродів.

#### А п р о б а ц і я   р о б о т и

Матеріали роботи доповідались та обговорювались на конференціях XII (Херсон, 1991-1994р.р.), на Всеукраїнській конференції з аналітичної хімії (Київ, 1995 р.), на конференціях ХДПІ (Херсон, 1994-1996р.р.).

По темі дисертації опубліковано дві статті, тези двох доповідей, одержано два патенти України на винахід.

#### С т р у к т у р а   д и с е р т а ц і ї

Дисертація складається із вступу, двох розділів, висновків, списку літератури (157 найменувань). Робота викладена на 147 сторінках, вміщує 22 малюнки та 27 таблиць.

Короткий зміст дисертації

У вступі обгрунтовано вибір теми дослідження, її актуальність, розкрито наукову новизну та практичну значимість роботи, основні положення, що їх винесено на захист, а також викладено відомості про апробацію результатів досліджень.

Розділ 1 дисертації присвячений сульфідним електродам та їх застосуванню в аналітичній практиці і складається із семи підрозділів. Головна увага приділена сучасній теорії мембранного потенціалу, теорії сульфідних електродів, найбільш вдалим технологіям виготовлення та результатам експериментального дослідження відомих сульфідних ІСЕ. Зроблено висновок про необхідність створення іоноселективних електродів з більш високими експлуатаційними характеристиками.

Розділ 2 присвячений розробці та дослідженню мініатюрних електродів та електрохімічних систем з підвищеною селективністю та чутливістю.

У підрозділі 2.1 наведена методика експерименту (вимірювання е.р.с., синтез електродно-активних речовин, розділення їх на фракції, виготовлення мембран, визначення їх товщини, електричного опору, складу, приготування стандартних розчинів, дослідження електродних характеристик).

У підрозділах 2.2 - 2.4 описані спроби створити сульфідні електроди на струмозйомниках із скловуглецю, металу матриці електродно-активної речовини та методом пресування останньої в таблетку. Встановлено, що одержані електроди мають ті чи інші недоліки і не відповідають сучасним вимогам.

У підрозділі 2.5 описані дослідження по створенню нових гетерогенних твердофазних сульфідних електродів. При цьому головна увага приділена вирішенню таких задач:

- удосконаленню технології виготовлення електродів;
- пошуку нових полімерних зв'язуючих для гетерогенних мембран;
- покращенню геометричних параметрів та конструкції електродів;
- підвищенню чутливості аналізу.

У підрозділі наведена нова технологія виготовлення сульфідних гетерогенних твердофазних електродів. Як струмовідводячу основу для нанесення ЕАР використовували хромонікелеву сталь. Перевагу надавали медичним голкам, так як канюля дозволяє легко здійснювати контакт з вимірювальним приладом, а виготовлені електроди мініатюрні, можуть вводитись практично в будь-який біологічний об'єкт без його руйнування.

Електродно-активними речовинами у всіх розроблених електродах були сульфідні металів. Як інертні полімерні зв'язуючі досліджені клей БФ-6, перхлорвініловий лак ХВ - 784 та бакелітовий лак ЛВС-І. Названі матеріали дешеві, доступні, дозволяють одержати хімічно стійкі та міцні покриття, мають високу адгезію до сталі та задовільні електричні характеристики.

Технологія виготовлення електродів полягає в наступному. Лаки або клей розчиняли в ацетоні (1:1), добавляли певну кількість сульфиду срібла або його суміші з малорозчинним сульфідом іншого металу потрібної фракції, перемішували композицію та наносили усереднений склад на модифіковану травленням у царській водці голку із неіржавіючої сталі. Полімеризацію мембрани з метою одержання високих механічних та хімічних характеристик проводили у вибраному режимі.

Вибір оптимального вмісту електродно-активної речовини в полімерній матриці здійснено по результатам вимірювання електричного опору мембран. Показано, що при об'ємній частці

ЕАР, меншій ніж 15%, спостерігається різке зростання електричного опору. Якщо ж вона перевищує 20%, суттєво погіршується міцність та хімічна стійкість полімерного покриття. Тому для виготовлення електродів використовували композиції з об'ємною часткою електрохімічно-активної речовини 16 - 20%.

Зміна розмірів частинок дисперсної фази в інтервалі 2 - 20 мкм та товщина мембран суттєво не впливають на властивості електрода, тому з метою економії дефіцитних сполук срібла та часу виготовлення ІСЕ використовували одношарові мембрани товщиною 0,2 - 0,3 мм з розміром частинок дисперсної фази 5 - 10 мкм. Селективність до того чи іншого іону прищеплювали, вводячи в склад електродно-активної речовини 30% сульфідів відповідного металу.

У підрозділі 2.5.1 наведені результати дослідження  $\text{Ag}_2\text{S}$ -,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CuS}$ -,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CdS}$ -,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{PbS}$ -,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Hg}_2\text{S}$ - електродів з полімерним зв'язуючим із клею БФ-6, виготовлених по наведеній вище технології; електродно-активні речовини одержували осадженням сульфідів сірководнем. Показано, що потенціал електрода в залежності від концентрації потенціалутворюючого іона змінюється згідно рівняння Нернста. Лінійна ділянка для одновалентних іонів складає  $10^{-1}$  -  $10^{-6}$  моль/л, для двохвалентних -  $10^{-1}$  -  $10^{-5}$  моль/л, час відгуку не перевищує однієї хвилини. Значення крутизни електродної функції дещо нижчі передбачуваних залежностей Нернста, що співпадає з більшістю результатів, одержаних для відомих сульфідних ІСЕ.

Так як метою роботи є створення електродів з підвищеною чутливістю, спробували збільшити крутизну шляхом зміни методики синтезу електродно-активних речовин. Встановлено, що осадження їх сульфідом натрію приводить до зростання крутизни

майже вдвічі. Це явище пояснено тим, що в лужному середовищі може протікати неелектрохімічне окислення сульфід-аніонів катіонами важких металів до полісульфідів, які включаються в електроодні реакції. Аналізуючи можливі процесу на електроді, одержали загальний емпіричний вираз для потенціала створених гетерогенних сульфідних електродів:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{m\beta}{z} \lg c(\text{Me}^{z+}) - \frac{n\beta}{2} \lg c(\text{S}^{2-}),$$

де  $\beta = 2,303 RT/F$ ,  $m$  та  $n$  - поправочні множники, що враховують підвищення крутизни по катіону та сульфід-аніону.

Таким чином, розроблені ІСЕ по формальним ознакам є електродами першого роду, якщо використовуються для визначення катіонів срібла, та електродами другого роду при аналізі на сульфід-аніони. Якщо ж в електрохімічну матрицю ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) введено малорозчинний сульфід іншого металу, то вони при визначенні іонів цього металу можуть бути віднесені до електродів третього роду.

Дослідження аналітичних характеристик ІСЕ, електродно-активні речовини яких осаджені сульфідом натрію (полімерні зв'язуючі - клей ВФ-6 та ЛЕС - I), показали, що межа чутливості, протяжність лінійної ділянки електродної функції та час відгуку залишаються такими ж, як і для електродів з сульфідами, осадженими сірководнем. Однак крутизна електродної функції у всіх випадках перевищує нернстівську (табл. I). Дані, наведені в таблиці, свідчать, що бакелітовий лак ЛЕС-I має як полімерне зв'язуюче переваги над клеєм ВФ-6.

Визначення сталої часу показало, що її значення практично не залежать від концентрації розчину і складають 30 - 40с. Рівноважний потенціал відтворюється на протязі не менше, ніж 50 діб. Електроду не потребують підготовки до аналізу та щоденної регенерації мембрани. Кількість операцій, що можна виконати без регенерації

електрода, перевищує 50. Це свідчить про їх достатню надійність.

Таблиця I

Деякі аналітичні характеристики сульфідних електродів з полімерним зв'язуєчим із фенолформальдегідної смоли

Іоноселективний електрод	Крутизна електродної функції, мВ/дек:			
	ВР-6	ЛЕС-І	ВР-6	ЛЕС-І
$\text{Ag}_2\text{S}$ , по $\text{Ag}^+$	$62 \pm 2$	$80 \pm 2$	$32 \pm 2$	$30 \pm 2$
$\text{Ag}_2\text{S}$ , $\text{CuS}$ , по $\text{Cu}^{2+}$	$40 \pm 2$	$41 \pm 2$	$38 \pm 2$	$35 \pm 2$
$\text{Ag}_2\text{S}$ , $\text{Hg}_2\text{S}$ , по $\text{Hg}_2^{2+}$	$60 \pm 2$	-	$35 \pm 2$	-
$\text{Ag}_2\text{S}$ , $\text{PbS}$ , по $\text{Pb}^{2+}$	$42 \pm 2$	$44 \pm 2$	$41 \pm 5$	$40 \pm 5$
$\text{Ag}_2\text{S}$ , $\text{CdS}$ , по $\text{Cd}^{2+}$	$38 \pm 2$	$40 \pm 2$	$40 \pm 5$	$38 \pm 4$

При дослідженні залежності електродних характеристик від рН розчину встановлено, що зміна рН від 3,0 до 6,5 практично не впливає на величину потенціалу електрода. Це має суттєве практичне значення, так як у вказаному інтервалі рН не потрібно підтримувати певну кислотність середовища, що значно спрощує аналіз.

Із збільшенням іонної сили і електродний потенціал зменшується, причому, значення його знаходяться в лінійній залежності від  $\sqrt{I}$ . Це може бути зумовлено процесами асоціації, які посилюються із зростанням і та зменшують активність іонів у розчині. Крутизна електродної функції при цьому не змінюється.

Дослідження впливу температури в інтервалі 18 - 50°C показали, що згідно рівняння Нернста крутизна зростає при нагріванні проби. При цьому лінійна ділянка залежності потенціалу від  $\sqrt{I}$  дещо скорочується.

Для вивчення відтворюваності електродної функції вимірювали потенціали декількох електродів в розчині однієї і тієї ж концентрації. Показано, що відхилення від середнього значення не перевищує 4 мВ. Таким чином, виготовлені електроди можна вважати практично ідентичними.

Для оцінки точності визначень знаходили концентрацію іонів в стандартних розчинах, виготовлених з державних стандартних зразків. Встановлено, що похибка аналізу складає 3% для однозарядних та 6% – для двозарядних катіонів. Як приклад в таблиці 2 наведені результати визначення іонів  $Ag^+(Ag_2S - ICE)$  та  $Cu^{2+}(Ag_2S, CuS - ICE)$ .

Таблиця 2

Результати визначення  $Ag^+$  та  $Cu^{2+}$  в стандартних зразках (полімерне зв'язуюче - ЛЕС -I, n = 5, P = 0,95)

Іон, що визначається	Молярна концентрація, моль/л / $S_z$					
	$\cdot 10^1$		$\cdot 10^3$		$\cdot 10^5$	
	уведено	знайдено	уведено	знайдено	уведено	знайдено
$Ag^+$	1,00	$1,01 \pm 0,03$ : 0,024	1,00	$0,99 \pm 0,03$ : 0,024	1,00	$0,99 \pm 0,04$ : 0,034
$Cu^{2+}$	1,00	$1,01 \pm 0,06$ : 0,048	1,00	$1,00 \pm 0,06$ : 0,048	1,00	$0,99 \pm 0,07$ : 0,056

Коефіцієнти селективності виготовлених ICE, знайдені по методу змішаних розчинів, свідчать, що визначення іонів  $Pb^{2+}$  та  $Cd^{2+}$  неможливе в присутності катіонів  $Cu^{2+}$  та  $Ag^+$ . Вплив катіонів  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ , коефіцієнти селективності до яких мають порядок  $10^{-3}$ , незначний. Іони  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ , що входять до складу біологічних об'єктів, практично не заважають виконанню аналізів. Одержані результати свідчать, що ступінь впливу катіонів на електродну функцію, в основному, корелює з послідовністю добуток розчинності сульфідів відповідних металів.

Таким чином, сульфідні гетерогенні твердофазні мембранні електроди з полімерною матрицею із фенолформальдегідної смоли, виготовлені по новій технології, мають пилій ряд переваг над відомими сульфідними електродами. Для них характерні підвищена кру-

тизна електродної функції, швидкий відгук потенціала, висока точність визначень, низька межа виявлення. Вони не потребують контролю за рН середовища в достатньо широкому інтервалі та попередньої підготовки до роботи. Технологія виготовлення електродів проста і може бути відтворена в будь-якій лабораторії, мініатюрні розміри дозволяють використовувати їх при аналізі різних об'єктів. При цьому вирішується проблема економії таких дефіцитних матеріалів, як сполуки срібла.

У підрозділі 2.5.3 узагальнені результати дослідження сульфідних гетерогенних електродів з полімерним зв'язуючим із лаку ХВ - 784. Переваги його полягають в тому, що процес полімеризації мембрани завершується швидко при кімнатній температурі, виготовлення електрода потребує не більше доби. Однак при цьому дещо погіршуються аналітичні характеристики: на порядок знижується протяжність лінійної ділянки електродної функції, передлогарифмічний коефіцієнт в рівнянні Нернста також зменшується, хоча і залишається вищим, ніж теоретичний ( $63 \pm 2$  мВ/дек. для одновалентних та  $32 \pm 4$  мВ/дек. для двовалентних іонів), час відгуку електрода зростає в середньому до однієї хвилини, похибка визначень збільшується на 1%.

Іонна сила та температура розчину виявляють такий же вплив на електродну функцію, як і для електродів з полімерною матрицею із фенолформальдегідної смоли. Вивчення залежності  $\varphi$  - рН показало, що при використанні ХВ-784 горизонтальна ділянка функції має більшу протяжність - від рН=2 до рН=5,5...6,5, в залежності від природи електрода, що має практичне значення.

Дослідження відтворюваності електродної функції показало, що виготовлені електроди практично ідентичні. Значення коефіцієнтів селективності для них мають той же порядок, що і для електродів на основі фенолформальдегідної смоли.

Таким чином, виконані дослідження свідчать, що викопистання в якості полімерного зв'язуючого лака ХВ-784 має певні переваги: процес виготовлення електродів скорочується, полімерне покриття відрізняється високою механічною та хімічною стійкістю, робочий інтервал рН розширюється в кислу зону. Однак при цьому, в порівнянні з електродами на основі бакелітового лаку, дещо погіршуються аналітичні характеристики. Тим не менш дані електроди не поступаються по своїм властивостям більшості відомих сульфідних ІСЕ.

У підрозділі 2.5.4 наведені результати дослідження срібної функції електродів з полімерною матрицею із бакелітового лаку. Встановлено, що всі вони можуть використовуватись для визначення іонів  $\text{Ag}^+$ . Концентраційний градієнт електродної функції мало залежить від природи електродно-активної речовини і складає для всіх типів виготовлених електродів  $80 \pm 7$  мВ/дек.

У підрозділі 2.5.5 узагальнені наслідки дослідження сульфідної функції сульфідсрібного електроду з полімерним зв'язуючим із бакелітового лаку при різних значеннях іонної сили ( $\text{pH}=\text{II}$ ). Лінійна ділянка електродної функції має протяжність від  $10^{-1}$  до  $10^{-6}$  моль/л, крутизна складає  $38 \pm 2$  мВ/дек., тобто перевищує теоретичне для двовалентних іонів значення. Це дозволяє визначати вміст  $\text{S}^{2-}$  з більшою чутливістю, ніж при використанні багатьох відомих сульфідних електродів.

У підрозділі 2.6 наведені рекомендації по регенерації розроблених сульфідних гетерогенних твердофазних електродів, яка досягається кондиціонуванням їх в розчинах нітрату срібла та сульфиду натрію молярною концентрацією 0,1 моль/л.

Підрозділ 2.7 присвячений найбільш суттєвим результатам роботи- дослідженню електрохімічних систем із створених мініатюрних сульфідних електродів. В системах, що пропонуються, елек-

тродно-активна речовина електрода порівняння така ж, як і матриця індикаторного електрода -  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Останній відрізняється тільки тим, що в полімерне зв'язує, крім сульфїду срібла, введено певну кількість малорозчинного сульфїду важкого металу. Це дає можливість прищепити електроду чутливість до того чи іншого іону і застосувати диференціальний метод вимірювань, який дозволяє компенсувати вплив  $\text{pH}$ , іонної сили та сполук, що заважають аналізу. Досліджені дві електродні системи, які відрізняються тільки електродом порівняння:

## Система 1

$\text{Ag}_2\text{S}$ - електрод порівняння	досліджуваний розчин	$\text{Ag}_2\text{S}, \text{Me}_2\text{S}_z$ - індикаторний електрод
	$\text{Me}^{2+}$ , домішки	

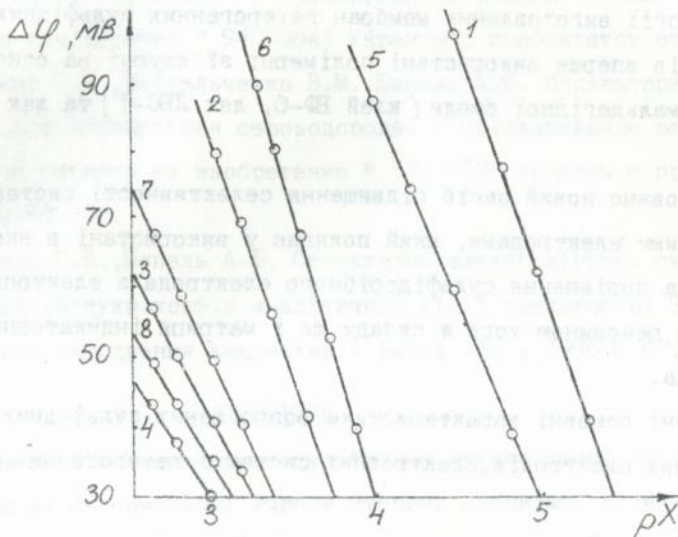
## Система 2

$\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{KCl}$ електрод порівняння	досліджуваний розчин	$\text{Ag}_2\text{S}, \text{Me}_2\text{S}_z$ - індикаторний електрод
	$\text{Me}^{2+}$ , домішки	

На малюнку наведені залежності е.р.с. для електродних систем 1 та 2 від концентрації компонента, що визначається ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ), а також від вмісту сторонніх іонів -  $\text{Ag}^+, \text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ . Індикаторний електрод -  $\text{Ag}_2\text{S}, \text{Hg}_2\text{S}$  - ІСЕ. Показано, що селективність вимірювань за рахунок використання запропонованої системи 1 навіть близько межі виявлення в 1,2 - 1,4 рази вища, ніж для системи 2. При більших концентраціях цей показник зростає в десятки разів.

Як і слід чекати, крутизна електродної функції для системи 1 перевищує теоретичну, що суттєво впливає на чутливість аналізу. Час встановлення різниці потенціалів складає 20-30 с, межа виявлення на порядок нижча, ніж для системи 2.

Таким чином, виготовлені по новій технології голкоподібні сульфідні електроди разом з використанням ідеї диференціального методу дозволяють підвищити селективність та чутливість аналізу.



Малюнок. Залежність різниці потенціалів від рХ для електродних систем з індикаторним  $\text{Ag}_2\text{S}, \text{Hg}_2\text{S}$  - ICE:

система 1 - ЕП сульфідсрібний: 1 -  $\text{Hg}_2^{2+}$ ; 2 -  $\text{Ag}^+$ ;

3 -  $\text{Cd}^{2+}$ ; 4 -  $\text{Pb}^{2+}$

система 2 - ЕП хлоридсрібний: 5 -  $\text{Hg}_2^{2+}$ ; 6 -  $\text{Ag}^+$ ; 7 -  $\text{Cd}^{2+}$

8 -  $\text{Pb}^{2+}$

зменшити розміри об'єкта дослідження - це, на нашу думку, найбільш суттєвий результат роботи.

У підрозділі 2.8 наведені наслідки випробувань біологічних об'єктів (яблуко, м'ясо) системою I. Результати свідчать, що похибка аналізу без видалення сполук, що заважають, становить 9-15% в залежності від природи досліджуваного катіону. На проведення випробувань одного об'єкту на вміст трьох катіонів потрібно близько 15 хвилин, враховуючи і час на заміну індикаторного електроду.

#### В и с н о в к и

I. Запропоновані голкоподібні сульфідні гетерогенні твердофазні електроди на струмовідводі із неіржавіючої сталі для визначен-

ня іонів срібла, міді (II), ртуті (I), свинцю, кадмію,  $S^{2-}$ .

2. В технології виготовлення мембран гетерогенних сульфідних електродів вперше використані полімерні зв'язуючі на основі фенолформальдегідної смоли (клей ВФ-6, лак ЛФС-І) та лак ХВ-784.
3. Запропоновано новий засіб підвищення селективності систем з сульфідними електродами, який полягає у використанні в якості електрода порівняння сульфідсрібного електрода з електродно-активною речовиною того ж складу що і матриця індикаторного електрода.
4. Досліджені основні характеристики розроблених сульфідних гетерогенних електродів, електродних систем і гетерогенних мембран.
5. Розглянуті теоретичні аспекти підвищення крутизни електродної функції в залежності від технології одержання електродно-активної речовини.
6. Проведені випробування біологічних об'єктів за допомогою створених сульфідних електродів.

#### Головні публікації за темою дисертації

1. Кричмар С.И., Шепель А.Ю. Миниатюрные ион-селективные электроды. // Зав.лаб.- 1995.-т.50, в.3- С. 4-6.
2. Кричмар С.И., Шепель А.Ю. Повышенная селективность систем с сульфидными электродами. // Ж.аналит.химии.- 1996.-т.51, в.3.- С. 298-300.
3. Кричмар С.И., Шепель А.Ю. Исследование ионселективных электродных систем на основе сульфида серебра. // Тез.докл.конф. "Вклад Херсонского индустриального института в подготовку кадров и развитие техники и технологии отраслей народного хозяйства".- Херсон, 1991.-С. 62.
4. Кричмар С.И., Шепель А.Ю., Безпальченко В.М. Ионоселективные

- сульфидные электроды. // Положительное решение о выдаче патента на изобретение № 9403084I Украины с приоритетом от 15.04.93г.
5. Кричмар С.И., Безпальченко В.М., Шепель А.Ю. Индикаторный электрод для определения сероводорода. // Положительное решение о выдаче патента на изобретение № 93I01329 Украины с приоритетом от 15.04.93г.
6. Кричмар С.И., Шепель А.Ю. Селективна електрохімічна система. // Тез. доп. Всеукр. конф. з аналітичної хімії, присвяченої 90-річчю від дня народження академіка А.Бабка.-Київ, 1996. С.67.

#### АННОТАЦИЯ

Шепель А.Ю. Миниатюрные сульфидные гетерогенные электроды. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия. Днепропетровский государственный университет, Днепропетровск, 1996.

Защищается 6 научных работ, содержащих технологию изготовления игольчатых гетерогенных сульфидных электродов и результаты изучения их аналитических характеристик. Установлена зависимость повышения крутизны электродной функции от способа получения электродно-активных веществ и природы полимерного связующего. Предложены электрохимические системы с повышенной селективностью с сульфидсеребряным электродом сравнения. Индикаторный электрод отличается от него только тем, что в состав электродно-активного вещества имплантирован сульфид определяемого металла.

## Abstract

Shepel A.Y. The miniature silver sulphide heterogeneous electrodes. The dissertation is submitted to acquire a candidate degree in Chemistry, speciality 02.00.02 - Analytical Chemistry. Dnepropetrovsk State University, Dnepropetrovsk, 1996.

Six scientific publications which contain the heterogeneous sulphide needle electrodes preparation and analytical characteristic studies are being defended. The dependence on the slope increase of electrode function and the way of preparation of electrode-active materials and the nature of polymer matrix has been established. The electrochemical systems including silver sulphide referens electrode with hinger selectivity has been proposed. The indicator electrode differs from the reference electrode only by the implantation of determinated metall sulphide.

### Ключові слова:

голкоподібні іоноселективні електроди, гетерогенні мембрани, технологія виготовлення, аналітичні характеристики

*Shepel*

Підписано до друку 29.10.96. Формат 60x84/16.

Друк різнографія. Папір офсетний.

Наклад 100 пр. Без зам.

Друкарня "Пілотні школи", 325000, м. Херсон, вул. Беліняського, 13.

440982

**AB 35.942**