



УДК 54-161.6

**В. А. Фунтиков, О. В. Бобкова**

## НОВЫЙ ТИП ЭКОСЕНСОРОВ ДЛЯ ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗА ЖИДКИХ ОБЪЕКТОВ

*Предложен принципиально новый тип экосенсоров из халькогенидных стекол для проведения анализа жидких объектов окружающей среды на основе представления о природе ионорезистивного эффекта как оксиданторезистивного эффекта. Благодаря оксиданторезистивному эффекту и первым успешным его применениям для проведения химического анализа создан новый раздел электрохимических методов анализа – резистометрия.*

131

*This article presents a completely new type of ecosensors manufactured from chalcogenide glass and designed to analyse liquid objects based on the interpretation of ion-resistive effect as an oxidant-resistive one. The oxidant-resistive effect and its first successful applications in chemical analysis helped to develop a new area of electrochemical analysis methods – resistometry.*

**Ключевые слова:** экосенсор, ионорезистивный эффект, халькогенидные стекла, химический анализ, электрохимические методы анализа, резистометрия.

**Key words:** ecosensor, ion-resistive effect, chalcogenide glasses, chemical analysis, electrochemical analysis methods, resistometry.

### Введение

В стеклообразных медьсодержащих халькогенидах в растворах солей двухвалентной меди обнаружен ионорезистивный эффект, названный нами позднее «окислительно-резистивный эффект», или «оксиданторезистивный эффект» [1 – 7]. Этот эффект заключается в обратимом логарифмическом снижении поверхностного электрического сопротивления резиста с увеличением концентрации ионов-окислителей (катионов и анионов), а также молекулярных окислителей. На основе представлений о природе ионорезистивного эффекта предложены новые инструментальные методы химического анализа. У открытого резистивного эффекта для анализа жидких сред нет аналогов, и резистометрический метод химического анализа на его основе имеет преимущество по сравнению с потенциометрическим методом благодаря отсутствию необходимости использования элемента сравнения. В потенциометрии роль такого элемента играет электрод сравнения. В резистометрии аналитическим сигналом является электрическое сопротивление поверхности полупроводникового сенсора. Можно использовать измерение этого сигнала для создания экспресс-методов хи-



мического анализа жидких объектов окружающей среды с целью абсолютной оценки содержания катионов-окислителей, анионов-окислителей и молекул окислителей в пределах от  $10^{-7}$  до  $10^{-1}$  моль/л, а также для разработки титриметрических обменных и окислительно-восстановительных методов. Реализовать указанные методы можно в макро-, микро- и ультрамикроразмерных вариантах. Вкупе с простотой измерения электрического сопротивления это позволяет разработать линейку дешевых аналитических приборов.

### Методика и материалы

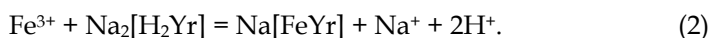
132

В задачи данной работы входило обобщение материалов, полученных при апробации резистометрического метода для анализа содержания в жидких средах окислителей, восстановителей и комплексообразующих веществ.

Резисты представляли собой вклеенные в стеклянные диэлектрические трубки плоскопараллельные пластинки из халькогенидных стекол полупроводниковой проводимости толщиной 2–3 мм; к ним изнутри приклеплялись два контакта, через которые проводилось измерение электрического сопротивления образца. В связи с тем, что при постоянной температуре объемная составляющая электрического сопротивления неизменна, все логарифмическое изменение сопротивления резиста связано с его поверхностным слоем.

Новые представления о природе ионорезистивного эффекта позволяют предположить возможность использования стеклянных халькогенидных резистов для проведения комплексонометрического титрования ионов, окислительный потенциал которых изменяется при замене молекул воды в гидратной оболочке в водных растворах на лиганды титранта в точке эквивалентности, что должно привести к резкому изменению электрического сопротивления резистивного сенсора. Для проверки предположений применена трилонометрия для титрования ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . в качестве сенсора — стеклянный резист состава  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Cu}_{0,6}$ , в качестве титранта использовался 0,1 н раствор трилона Б. При титровании ионов  $\text{Cu}^{2+}$  используется 10 мл 0,1 н раствора  $\text{CuSO}_4$ , а при титровании ионов  $\text{Fe}^{3+}$  — 20 мл 0,1 н раствора  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , для подкисления которого добавляли 4 мл 2Н раствора  $\text{HCl}$ . В качестве фонового электролита применен нитрат калия  $\text{KNO}_3$ . Титрант добавляли по 0,5 мл и фиксировали значение сопротивления. Проводили семь параллельных опытов.

Применение метода трилонометрии для определения ионов меди (II) и железа (III) основано на реакциях:





## Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлена зависимость электрического сопротивления стеклянного резиста состава  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Cu}_{0,6}$  от концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в исследуемом растворе. Наблюдается устойчивая резистивная функция в широком диапазоне концентраций. Для исследований были приготовлены растворы, содержащие  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-1}$  моль/л  $\text{CuSO}_4$ . Во избежание влияния на величину электрического сопротивления различий в электропроводности градуировочных растворов использовались растворы с постоянной ионной силой. Растворы содержали 0,5 моль/л  $\text{KNO}_3$ . Для достижения  $\text{pH} = 1$  в раствор добавляли серную кислоту. Растворы с концентрациями  $10^{-2}$  М,  $10^{-3}$  М,  $10^{-4}$  М,  $10^{-5}$  М,  $10^{-6}$  М ионов меди готовили методом последовательного разбавления.

133

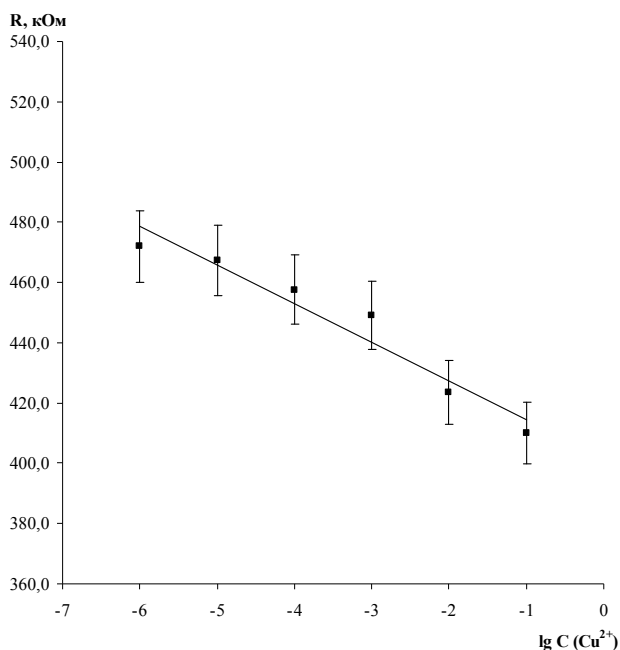


Рис. 1. Зависимость электрического сопротивления стеклянного резиста состава  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Cu}_{0,6}$  от концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в исследуемом растворе

Представленная и аналогичные зависимости дают возможность сконструировать экосенсоры резистивного типа, позволяющие прямым путем определять содержание катионов-окислителей ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и т.д.), анионов-окислителей ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$  и т.д.) и молекул-окислителей ( $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$  и др.) в широком диапазоне концентраций. Проблемы устранения влияния на результаты мешающих компонентов водных сред решаются стандартными химическими методами.

На рисунке 2 приведена кривая титрования 10 мл 0,1 н раствора  $\text{CuSO}_4$ , полученная с помощью стеклянного резиста состава  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Cu}_{0,6}$  при титровании 0,1 н раствором трилона Б ( $\text{pH} = 6,5$ ).

На рисунке 3 приведена кривая титрования 20 мл 0,1 Н раствора  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , полученная с помощью стеклянного резиста состава  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Cu}_{0,6}$  при титровании 0,1 Н раствором трилона Б. Видно, что в точке эквивалентности на резистотитриметрической кривой (рис. 2, 3) наблюдается четко фиксируемый перелом. Резистотитриметрическая кривая титрования отличается от потенциометрической кривой титрования тем, что точка эквивалентности формируется не в точке перегиба с максимумом первой производной, а в точке смены характера зависимости электрического сопротивления, когда происходит резкое снижение окислительного потенциала титруемых ионов.

134

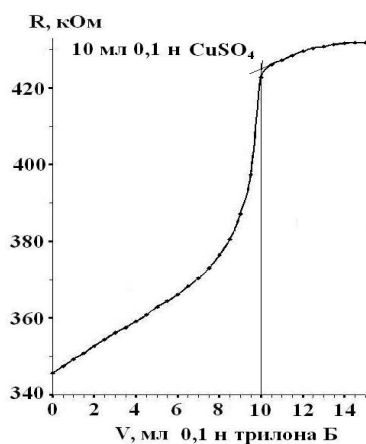


Рис. 2. Кривая титрования 10 мл 0,1 н раствора  $\text{CuSO}_4$ , полученная с помощью стеклянного резиста состава  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Cu}_{0,6}$  при титровании 0,1 н раствором трилона Б ( $\text{pH} = 6,5$ )

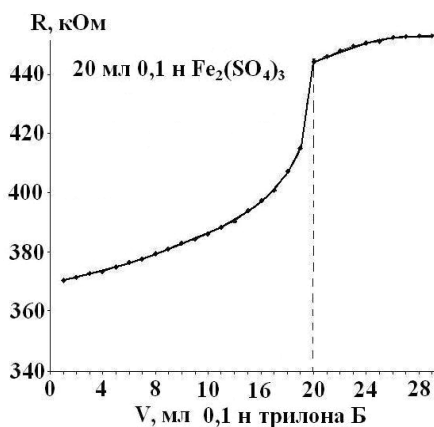


Рис. 3. Кривая титрования 20 мл 0,1 н раствора  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , полученная с помощью стеклянного резиста состава  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Cu}_{0,6}$  при титровании 0,1 Н раствором трилона Б

Поведение экосенсоров на основе стеклообразных халькогенидных полупроводников в процессе титриметрического анализа связано с изменением редокс-потенциалов ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$  и железа  $\text{Fe}^{3+}$  при смене аквалигандов на молекулы трилона Б.

В связи с полученными результатами изучена возможность применения исследованных халькогенидных резистов в качестве сенсоров для окислительно-восстановительного титрования на примере иодометрии, бихроматометрии и перманганатометрии. Проводились иодометрическое титрование раствора йода (0,1 н) раствором тиосульфата натрия (0,1 н), бихроматометрическое титрование йодида калия (0,1 н) раствором бихромата калия (0,1 н), подкисленного 2 н раствором серной кислоты ( $\text{pH} = 1$ ) и перманганатометрическое титрование йодида калия (0,1 н) раствором перманганата калия (0,1н), подкисленного 2н



раствором серной кислоты ( $\text{pH} = 1$ ). На рисунках 4–6 представлены типичные кривые титрования на примере стекла состава  $\text{AsSe}_{1.5}\text{Cu}_{0.4}$  для случая иодометрии (рис. 4), хроматометрии (рис. 5) и перманганатометрии (рис. 6).

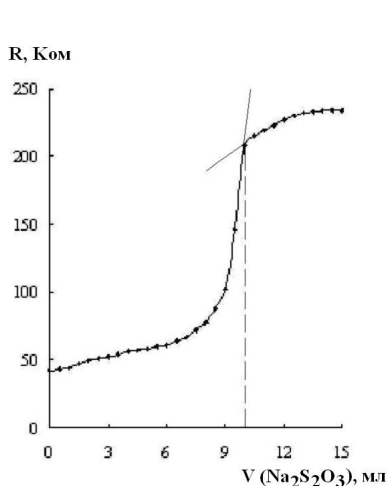


Рис. 4. Кривая титрования 10 мл 0,1 н раствора йода, полученная с помощью стекла состава  $\text{AsSe}_{1.5}\text{Cu}_{0.4}$  при титровании 0,1 н раствором тиосульфата натрия

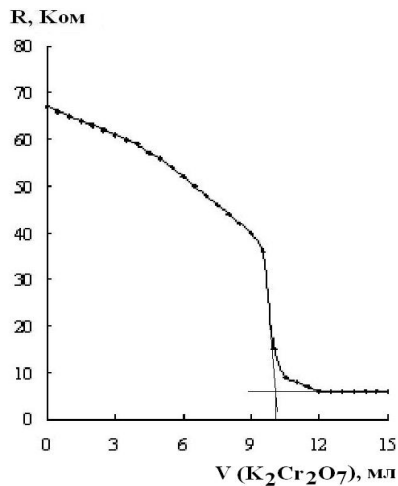


Рис. 5. Кривая титрования 10 мл 0,1 н раствора йодида калия, полученная с помощью стекла состава  $\text{AsSe}_{1.5}\text{Cu}_{0.4}$  при титровании 0,1 н раствором бихромата калия ( $\text{pH} = 1$ )

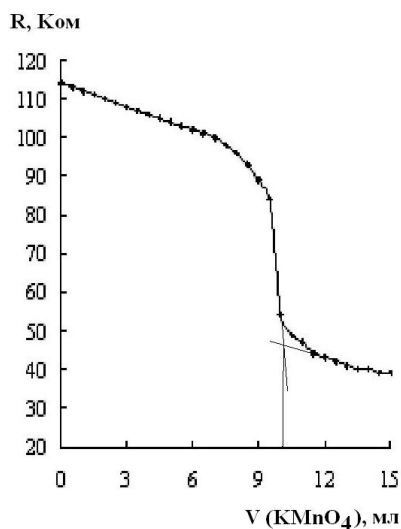


Рис. 6. Кривая титрования 10 мл 0,1 н раствора сульфата железа (II), полученная с помощью стекла состава  $\text{AsSe}_{1.5}\text{Cu}_{0.4}$  при титровании 0,1 н раствором перманганата калия ( $\text{pH} = 1$ )



Из рисунков видно, что формируются несимметричные кривые титрования нового типа, на которых точка эквивалентности соответствует не точке перегиба, а точке окончания резкого изменения величины электрического сопротивления стеклообразных халькогенидов. Это обстоятельство позволяет более точно фиксировать точку эквивалентности с помощью резистивного экосенсора, нежели с помощью ионоселективного электрода.

Явным преимуществом резистивного экосенсора можно назвать отсутствие необходимости использовать элемент сравнения (как в случае потенциометрии) и применение более дешевых измерительных приборов. Экосенсор резистивного типа, кроме того, можно использовать в качестве датчика для ионной хроматографии ионов-окислителей.

### Заключение

На основе установленного представления о природе ионорезистивного эффекта как оксиданторезистивного эффекта на основе халькогенидных стекол создан *резистивный экосенсор* для проведения разных видов анализа водных объектов окружающей среды (прямой метод на основе резистивной функции, комплексонометрическое титрование, окислительно-восстановительное титрование, осадительное титрование и другие виды титрований, в которых прямо или косвенно участвуют частицы-окислители).

Благодаря оксиданторезистивному эффекту и первым успешным его применениям для проведения химического анализа можно утверждать, что появился новый раздел электрохимических методов анализа — *резистометрия*.

### Список литературы

1. Фунтиков В. А., Антонова Н. Е. Ионорезистивный эффект в поверхностных стекол и стеклокристаллов систем Cu-As-Se и Cu-As-Te // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33, №2. С. 117–122.
2. Фунтиков В. А., Антонова Н. Е. Новый тип ионорезистивных датчиков для проведения химического экспресс-анализа растворов солей меди // Заводская лаборатория. 2007. №5. С. 28–29.
3. Фунтиков В. А., Юрченко О. В. Механизм формирования ионорезистивных характеристик у халькогенидных металлосодержащих стекол // Актуальные проблемы неорганической и аналитической химии : межвуз. тематич. сб. науч. тр. / под ред. В. А. Фунтикова. Калининград, 2007. Вып. 3. С. 23–29.
4. Фунтиков В. А., Юрченко О. В. Редоксорезистотитриметрические характеристики халькогенидных стекол системы Cu-As-Se // Известия КГТУ. 2007. №11. С. 88–92.
5. Фунтиков В. А., Юрченко О. В. Ионочувствительные резистивные датчики на основе стекол систем TI-Ge-Te и TI-As-Te // Труды VI юбилейной международной научной конференции «Инновации в науке и образовании — 2008» : в 3 ч. Калининград, 2008. Ч. 1. С. 264–267.
6. Фунтиков В. А., Юрченко О. В. Резистометрический метод окислительно-восстановительного титрования // Заводская лаборатория. 2010. Т. 76, №8. С. 13–14.



7. Фунтиков В.А., Бобкова (Юрченко) О.В. Принципы резистометрического метода регистрации точки эквивалентности в комплексонометрическом титровании // Известия КГТУ. Сер. Естественные и математические науки. 2011. №23. С. 42–49.

#### **Об авторах**

Валерий Алексеевич Фунтиков — д-р хим. наук, проф., Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград.

E-mail: [funtikovva@mail.ru](mailto:funtikovva@mail.ru)

Олеся Владимировна Бобкова — асп., Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград.

E-mail: [urchenkovskaja@mail.ru](mailto:urchenkovskaja@mail.ru)

137

#### **About the authors**

Prof. Valery Funtikov, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad.

E-mail: [funtikovva@mail.ru](mailto:funtikovva@mail.ru)

Olesya Bobkova, PhD Student, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad.

E-mail: [urchenkovskaja@mail.ru](mailto:urchenkovskaja@mail.ru)