

СЕЛЕКТИВНОЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА В ОЛОВЯННЫХ И ОЛОВЯННО-СВИНЦОВЫХ ПРИПОЯХ С ИНДИКАТОРНЫМ МОДИФИЦИРОВАННЫМ УГОЛЬНО-ПАСТОВЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

Л.К. Неудачина, Ю.С. Петрова, Д.А. Раков

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
Российская Федерация, 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51
Ludmila.Neudachina@urfu.ru*

Поступила в редакцию 15 мая 2014 г.,
после исправления - 11 июня 2014 г.

Впервые созданы угольно-пастовые электроды (УПЭ), в различной степени модифицированные шитым глутаровым альдегидом N-2-сульфоэтилхитозаном со степенью замещения атомов водорода аминогруппы 0.5 (СЭХ 0.5). Изучены основные электрохимические свойства УПЭ как потенциометрических сенсоров для определения меди (II) и серебра (I) (предел обнаружения, крутизна, диапазон линейности электродной функции). Показано, что все исследуемые УПЭ в аммиачно-ацетатном буферном растворе обладают сверхчернстовской крутизной электродной функции. Установлено, что наименьшим пределом обнаружения меди (II) и серебра (I), равным $3.2 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³ и $6.3 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³, соответственно, обладает ионоселективный электрод с 10 % содержанием модификатора. Для данного сенсора определены время отклика на ионы серебра (I) и коэффициенты потенциометрической селективности. Отрицательные логарифмы коэффициентов селективности, определенных по отношению к ионам никеля (II), кобальта (II), свинца (II), меди (II), кальция, цинка, стронция, натрия и калия, составили 4.64, 4.40, 4.38, 4.11, 3.16, 3.06, 4.41, 3.04 и 3.04 соответственно. Разработана методика измерений массовой доли серебра в припоях оловянных и оловянно-свинцовых методом потенциометрического титрования с использованием в качестве индикаторного УПЭ с 10%-ным содержанием СЭХ 0.5. Определены характеристики погрешности измерений по данной методике, проведена ее аттестация.

Ключевые слова: потенциометрическое титрование, модифицированные угольно-пастовые электроды, серебро, N-2-сульфоэтилхитозан, оловянные и оловянно-свинцовые припои.

Неудачина Людмила Константиновна – к.х.н., профессор, зав. кафедрой аналитической химии ИЕН УрФУ им. Б.Н. Ельцина.

Область научных интересов: свойства и аналитическое применение координационных соединений; физико-химические свойства хелатных сорбентов на органической и неорганической матрицах и их применение для разделения и концентрирования ионов металлов.

Автор более 100 публикаций.

Петрова Юлия Сергеевна – аспирантка, ассистент-исследователь кафедры аналитической химии ИЕН УрФУ им. Б.Н. Ельцина.

Область научных интересов: сорбционное концентрирование элементов.

Автор 6 статей.

Раков Дмитрий Андреевич – магистрант первого года обучения кафедры аналитической химии ИЕН УрФУ им. Б.Н. Ельцина.

Область научных интересов: потенциометрический метод анализа, ионоселективные электроды

ВВЕДЕНИЕ

Серебро – металл, широко применяемый в промышленности для изготовления различных токопроводящих частей электрических установок, кабелей, и используемый в качестве катализатора. Помимо этого, данный элемент используется в медицине, фотографии и для изготовления ювелирных изде-

лий [1]. Необходимо отметить, что серебро является металлом, входящим в состав многих сплавов, в частности оловянных и оловянно-свинцовых припоев. Припои, содержащие серебро, обладают высокой тепло- и электропроводностью, высокой пластичностью, прочностью, коррозионной стойкостью [2]. К оловянным или оловянно-свинцовым припо-

ям, содержащим серебро, относятся припои марок ПСр-1, ПСр-5, ПСрОС 3-58 и другие, марки и химический состав которых приведены в ГОСТ 19738-74 [3], припои марок ISO-Core ELR и ISO-Core EL производства фирмы FELDER GmbH Loettechnik (Германия), некоторые припои производства фирмы Pro'sKit Industries co., LTD (Тайвань) и другие. Физико-механические свойства припоев в значительной степени зависят от содержания в них серебра, что делает актуальной разработку методик определения данного металла в их составе. Кроме того, в процессе лужения и пайки посеребренных или серебряных деталей серебро может накапливаться в припое, существенным образом изменяя его свойства. В частности, накопление серебра в припое способствует образованию интерметаллических соединений в процессе лужения и пайки, которое приводит к уменьшению прочности паяного соединения и его разрушению. По этой причине необходимо контролировать содержание серебра в припоях не только при их выпуске в целях контроля качества, но и в процессе эксплуатации данных материалов. Существуют государственные стандарты, регламентирующие методы определения серебра в серебряно-медно-фосфорных [4] и серебряно-медно-цинковых [5] припоях. Однако стандартизированные методики определения серебра в оловянных и оловянно-свинцовых припоях на настоящий момент отсутствуют.

Наиболее широкое применение для потенциометрического определения серебра (I) нашел выпускаемый промышленностью сульфидсеребряный электрод. В качестве мембраны такого электрода можно использовать монокристаллы сульфида серебра (I) или спрессованный поликристаллический порошок. Рабочий диапазон такого электрода охватывает область концентраций от 10^{-7} до 1 моль/дм³ [6]. Сульфид серебра используется также при изготовлении электрода, селективного по отношению к ионам меди. В этом случае мембрану изготавливают из смеси Ag₂S и CuS [6]. Одним из недостатков электродов с кристаллическими мембранами является повышение нижнего предела электродной функции при длительной эксплуатации. Так, в случае сульфидсеребряного электрода он может повышаться до $1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ вследствие образования смешанных потенциалов при накоплении металлического серебра на мембранной поверхности [7].

Такого недостатка лишен угольно-пастовый электрод (УПЭ), поскольку его поверхность легко обновляется путем выдавливания и срезания небольшого количества пасты. Данный тип сенсоров традиционно применяется в вольтамперметрических методах анализа [8]. Однако УПЭ может применяться и для потенциометрического определения органических [9-12] и неорганических [13-15] соединений и ионов, в том числе ионов серебра (I) [16, 17], потенциометрическим методом. Среди преимуществ

УПЭ можно выделить простоту конструкции, высокую электропроводность, постоянно регенерируемую поверхность с сохранением воспроизводимости между измерениями ЭДС [18, 19]. Высокая селективность данного вида сенсоров по отношению к какому-либо иону или веществу достигается путем введения в угольную пасту модификатора – вещества, избирательно взаимодействующего с аналитом. В качестве модификаторов угольной пасты наиболее часто используются комплекссообразователи, реагенты с каталитическим действием, глины, кремнеземы, а также комплексобразующие сорбенты [20].

Ранее [21] синтезирован новый комплексобразующий сорбент – хитозан со степенью сульфозилирования 0.5, сшитый глутаровым альдегидом (СЭХ 0.5). Данный материал проявил высокую селективность по отношению к ионам серебра (I) в присутствии ряда ионов переходных и щелочноземельных металлов в аммиачно-ацетатном буферном растворе [22]. Предполагается, что введение СЭХ 0.5 в состав угольной пасты позволит улучшить электрохимические свойства УПЭ как потенциометрического сенсора для определения серебра (I). Настоящая работа посвящена созданию и электрохимической аттестации новых серебряно-селективных угольно-пастовых электродов, модифицированных СЭХ 0.5, и разработке методики потенциометрического определения серебра в оловянных и оловянно-свинцовых припоях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и идентификация СЭХ 0.5 описаны ранее [21]. Угольную пасту готовили, смешивая модификатор (сшитый N-2-сульфоэтилхитозан с диаметром зерна < 0.071 мм), графитовый порошок спектральной чистоты, а также связующее пасту низкомолекулярное органическое вещество (парафиновое масло) в соотношениях, приведенных в табл. 1.

Полученную смесь помещали в пластмассовый инертный корпус, который представляет собой длинную узкую трубку (диаметром $d = 6.0$ мм) с поршнем и медным токоотводом. Избыток парафинового масла удалялся путем впитывания его фильтровальной бумагой, приложенной к торцу сенсора. После чего полученные электроды вы-

Таблица 1

Состав угольной пасты исследуемых электродов, содержащих 30 % мас. пластификатора

Электрод	Модификатор, % мас.	Углерод, % мас.
1	0.0	70.0
2	5.0	65.0
3	10.0	60.0
4	20.0	50.0
5	30.0	40.0

мачивали в течение суток в растворе, содержащем $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ нитрата меди (II) или нитрата серебра (I). Перед каждой серией измерений обновляли поверхность электродов путем выдавливания и срезания небольшого количества пасты. Затем тщательно зашлифовывали торец сенсоров фильтровальной бумагой, вымачивали в растворе, содержащем нитрат меди (II) или серебра (I) и отмывали деионизованной водой до постоянного потенциала.

Растворы для исследования электрохимических свойств изготовленных электродов готовили на деионизованной воде, полученной с использованием системы высокой очистки воды Millipore Milli-Q Academic.

Изучение электрохимических свойств УПЭ проводили следующим образом. В химический стакан, содержащий анализируемый ион металла, помещали две пары электродов: индикаторные УПЭ № 1–5 и двухключевой хлоридсеребряный электрод сравнения ЭСр-10101, присоединенные к милливольтметру АВМ-4307. Значение ЭДС измеряли в зависимости от значения pH аммиачно-ацетатного буферного раствора. Калибровку электродов при выбранном значении pH проводили в интервале концентраций нитрата меди (II) и нитрата серебра (I) от 1×10^{-9} до 1×10^{-2} моль/дм³. Затем строили зависимости в координатах $E = f(-\lg C)$ и обрабатывали их согласно методике, рекомендованной ИЮПАК [23].

Для того чтобы оценить возможность использования электродов без обновления поверхности, калибровали УПЭ, содержащий 10.0 % модификатора, в интервале концентраций соли меди (II) от 1×10^{-8} до 1×10^{-2} моль/дм³ в аммиачно-ацетатном буферном растворе с pH = 6.0 без возобновления поверхности электрода. Проводили три серии измерений, перед каждой серией электрод отмывали в дистиллированной воде до постоянного значения ЭДС.

Для определения коэффициентов селективности использовали метод непрерывных растворов (изопотенциальной точки) [24]. В качестве индикаторного выступал УПЭ № 3. Для установления коэффициентов селективности по методу непрерывных растворов готовили серию растворов, в которых концентрации ионов серебра (I) и мешающего иона металла изменялись навстречу друг другу от 1×10^{-7} до 1×10^{-2} моль/дм³. Поддерживали pH равным 6.0 при помощи аммиачно-ацетатного буферного раствора. Расчет коэффициентов селективности проводили по формуле: $K_{Ag/Me} = a_{Ag} / (a_{Me})^{1/z_B}$, где z_B – заряд мешающего иона металла, a_{Ag} и a_{Me} – активности ионов серебра (I) и мешающего иона в точке, в которой наблюдается заметное отклонение потенциала электрода от линейной функции. Определение времени отклика электрода № 3 проводили согласно [23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение основных электрохимических характеристик модифицированных УПЭ

Помимо электрохимических свойств УПЭ по отношению к ионам серебра (I) в настоящей работе изучены также свойства данных сенсоров по отношению к ионам меди (II), поскольку немодифицированный УПЭ обладает откликом на оба рассматриваемых иона металла [16].

Электрохимические свойства электродов, в различной степени модифицированных СЭХ 0.5, исследовали в аммиачно-ацетатном буферном растворе. На рис. 1 в качестве примера приведены зависимости потенциала электрода с 10 % содержанием модификатора (УПЭ № 3) от pH в растворах, содержащих 1×10^{-3} моль/дм³ ионов меди (II) (крив. 2) и серебра (I) (крив. 1), соответственно.

Зависимости, полученные для ионов меди (II) (рис. 1, крив. 2), имеют сложный характер и состоят из нескольких участков, на которых потенциал системы увеличивается или уменьшается. При исследовании влияния pH на потенциал немодифицированного УПЭ на основе парафинового масла в диапазоне pH = 2–12 наблюдалось линейное уменьшение потенциала с увеличением pH [25]. При этом значение pH раствора в исследовании [25] создавалось при помощи ацетатного буферного раствора. По-видимому, полученная в настоящей работе зависимость объясняется сложным составом аммиачно-ацетатного буферного раствора, в котором ионы меди (II) могут находиться в виде различных комплексных соединений. В частности, в [26] построены диаграммы распределения аммиачных комплексов меди (II) в зависимости от pH. Установлено, что в интервале pH = 3–5 уменьшается мольная доля частиц Cu^{2+} , чем можно объяснить уменьшение потенциала в исследуемой нами системе (рис. 1, крив. 2). В интервале pH = 5.0–7.5, где наблюдается плавное увеличение потенциала, преобладают комплексные частицы состава $CuNH_3^{2+}$, $Cu(NH_3)_2^{2+}$, $Cu(NH_3)_3^{2+}$. В [26] также установлено, что при pH > 7.5 возрастает мольная

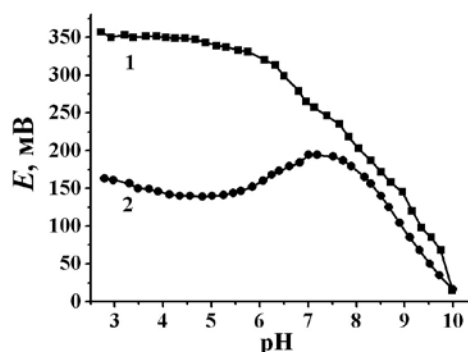


Рис. 1. Зависимости ЭДС ячейки с индикаторным УПЭ № 3 от pH (аммиачно-ацетатный буферный раствор). Концентрация ионов серебра (I) (крив. 1) и меди (II) (крив. 2) в растворе $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. $T = 293 \pm 2$ К

доля частиц $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, что объясняет резкое падение потенциала при данном значении pH.

Несколько иной вид имеют зависимости потенциала изготовленных УПЭ от значения pH, полученные для растворов серебра (I) (рис. 1, крив. 1): увеличение pH приводит к уменьшению потенциала, которое является наиболее резким при $\text{pH} > 6.5$. Зависимости потенциала от pH, получаемые для различных модифицированных УПЭ [17, 27, 28] в растворах ионов серебра (I), имеют схожий вид. В тех случаях, когда pH раствора создается при помощи минеральных кислот и гидроксида натрия, на кривых $E = f(\text{pH})$ присутствуют три участка: 1) небольшое уменьшение потенциала при увеличении pH в сильноокислых средах; 2) участок, на котором значение потенциала является постоянным и не зависит от pH; 3) участок уменьшения потенциала с увеличением pH (в слабо- и умеренно щелочных средах), связанный с образованием гидроксида серебра (I). В [29] исследовано влияние pH аммиачного буферного раствора на потенциал УПЭ, модифицированного силикагелем с дипиридилными группами. Описанные зависимости имеют вид, аналогичный полученным в настоящем исследовании (рис. 1, крив. 1). Это позволяет сделать заключение о том, что вид зависимости $E = f(\text{pH})$ определяется нахождением серебра (I) в растворе в виде аммиачных комплексов.

На полученных кривых $E = f(\text{pH})$ (рис. 1) сложно выделить участок, на котором значения потен-

циала являются постоянными. Ранее [22] установлено, что ионы серебра (I) в максимальной степени извлекаются СЭХ 0.5 при $\text{pH} = 6.0$. Принимая во внимание это обстоятельство, а также то, что при данном pH наблюдается наименьшее мешающее влияние ионов меди (II) (рис. 1, крив. 2), значение кислотности среды, равное 6.0, выбрано нами для дальнейших исследований свойств УПЭ.

Калибровку изготовленных сенсоров проводили в растворах нитрата меди (II) и нитрата серебра (I) в интервале концентраций $1 \times 10^{-9} - 1 \times 10^{-2}$ моль/дм³. Кислотность среды поддерживали равной 6.0 при помощи аммиачно-ацетатного буферного раствора. Результаты исследований для УПЭ № 3 (электрод с 10 %-ным содержанием модификатора) представлены на рис. 2 и 3. Из полученных градуировочных зависимостей определены области линейности, значения крутизны электродных функций, а также пределы обнаружения. Предел обнаружения определяли экстраполяцией точки пересечения двух прямолинейных участков зависимости $E = f(-\lg C_{\text{Me}})$ на ось абсцисс согласно рекомендациям ИЮПАК [23]. Полученные при обработке зависимостей $E = f(-\lg C_{\text{Me}})$ параметры приведены в табл. 2 и 3.

Приведенные данные указывают на то, что введение модификатора в угольную пасту приводит к уменьшению пределов обнаружения меди (II) и серебра (I). Наименьшие пределы обнаружения получены для УПЭ с 10 % содержанием СЭХ 0.5. Дальнейшее увеличение содержания модификатора в составе угольной пасты приводит к ухудшению электрохимических характеристик сенсоров: уменьшению диапазонов линейности электродной функции, увеличению пределов обнаружения.

Необходимо отметить, что диапазоны линейности электродной функции немодифицированного УПЭ, полученные в растворах меди (II) (табл. 2) и серебра (I) (табл. 3), совпадают с описанными в литературе для электрода на основе парафинового масла [16, 25].

Обращает на себя внимание сверхнормальная крутизна электродных функций исследуемых сенсоров (табл. 2 и 3). Такое явление описано в литературе для различных УПЭ. В работе [25] показано, что отклик немодифицированного УПЭ на ионы меди (II) в значительной степени зависит от используемого пластификатора. Установлено, что крутизна электродной функции является максимальной для электрода на основе парафинового масла и составляет 61 мВ/рCu. В то время как аналогичная величина для сенсоров на основе диизооктилфталата, дибутилфталата и трибутилфталата составляет 54, 32 и 24 мВ/рCu соответственно.

Немодифицированный УПЭ обладает сверхнормальным значением угла наклона электродной функции для ионов ртути (II). Его значение, определенное в исследовании [30], составило 41.3 мВ/рHg ($\text{pH} = 6.0$, создаваемый пиперазин-1,4-бис(2-

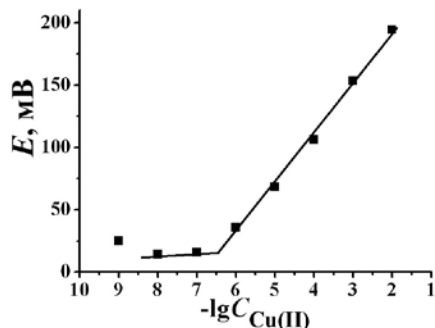


Рис. 2. Зависимость ЭДС измерительной ячейки от концентрации ионов меди (II). Индикаторный УПЭ № 3. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, $\text{pH} = 6.0$. $T = 293 \pm 2 \text{ K}$

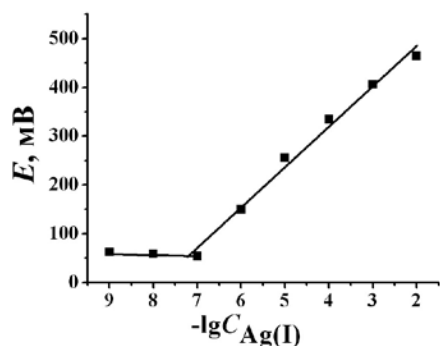


Рис. 3. Зависимость ЭДС измерительной ячейки от концентрации ионов серебра (I). Индикаторный УПЭ № 3. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, $\text{pH} = 6.0$. $T = 293 \pm 2 \text{ K}$

Таблица 2

Основные характеристики исследуемых модифицированных УПЭ по отношению к ионам меди (II). Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH = 6.0. $T = 293 \pm 2$ К

Электрод	Содержание модификатора, % мас.	Область линейности электродной функции, моль/дм ³	Крутизна электродной функции, мВ/рCu	Предел обнаружения, моль/дм ³
1	0.0	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$	40.2	$1 \cdot 10^{-6}$
2	5.0	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$	36.3	$5.7 \cdot 10^{-7}$
3	10.0	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$	40.2	$3.2 \cdot 10^{-7}$
4	20.0	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$	37.2	$7.9 \cdot 10^{-7}$
5	30.0	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$	37.0	$5.0 \cdot 10^{-6}$

Таблица 3

Основные характеристики исследуемых модифицированных УПЭ по отношению к ионам серебра (I). Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH = 6.0. $T = 293 \pm 2$ К

Электрод	Содержание модификатора, % мас.	Область линейности электродной функции, моль/дм ³	Крутизна электродной функции, мВ/рAg	Предел обнаружения, моль/дм ³
1	0.0	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$	96.8	$3.2 \cdot 10^{-7}$
2	5.0	$1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-3}$	86.6	$1.0 \cdot 10^{-7}$
3	10.0	$1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-2}$	82.9	$6.3 \cdot 10^{-8}$
4	20.0	$1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-2}$	83.9	$1.0 \cdot 10^{-7}$
5	30.0	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$	106.4	$7.1 \cdot 10^{-7}$

этансульфоновой кислотой)), в работе [16] – более 200 мВ/рHg.

Необходимо отметить, что исследование свойств изготовленных УПЭ в настоящей работе проводили в аммиачно-ацетатном буферном растворе, в котором медь (II) и серебро (I) могут присутствовать в виде различных комплексных соединений. По-видимому, это также может приводить к повышению угла наклона электродной функции. Так, крутизна электродной функции немодифицированного УПЭ для ионов меди (II), определенная в работе [16], составила 29.1 мВ/рCu, что очень близко к теоретическому значению. В работе [25] при исследовании отклика УПЭ на ионы меди (II) использовался ацетатный буферный раствор с pH 5.00.

Крутизна наклона электродной функции составила при этом 61 мВ/рCu.

В табл. 4 для сравнения приведены характеристики некоторых выпускаемых промышленностью электродов с кристаллическими мембранами для определения ионов меди (II) и серебра (I). Из данных табл. 4 видно, что в случае промышленно выпускаемых сульфидсеребряных электродов не всегда достигается диапазон линейности от 10^{-7} до 1 моль/дм³. Таким образом, УПЭ с 10 % содержанием СЭХ 0.5 сопоставим по диапазону измерения с выпускаемыми промышленно серебро- и медьселективными электродами, а также выгодно отличается от них возможностью легкой регенерации поверхности. Кроме того, данный электрод по диапазону

Таблица 4

Характеристики некоторых промышленно выпускаемых электродов с кристаллическими мембранами для потенциометрического определения ионов меди (II) и серебра (I)

Ион металла	Марка электрода	Фирма-изготовитель	Диапазон измерения, моль/дм ³	Источник
Ag(I)	ЭЛИС-131Ag	ООО «Измерительная техника», г. Москва	$5 \cdot 10^{-7} - 10^{-1}$	[31]
	ЭСС-01	ОАО Гомельский завод измерительных приборов, Республика Беларусь	$1 \cdot 10^{-5} - 0.4$	[32]
		НТФ «Вольта», г. Санкт-Петербург	$1 \cdot 10^{-6} - 10^{-1}$	[33]
Cu(II)	ЭЛИС-131Cu	ООО «Измерительная техника», г. Москва	$1 \cdot 10^{-6} - 10^{-1}$	[34]
		НТФ «Вольта», г. Санкт-Петербург	$1 \cdot 10^{-6} - 10^{-1}$	[33]

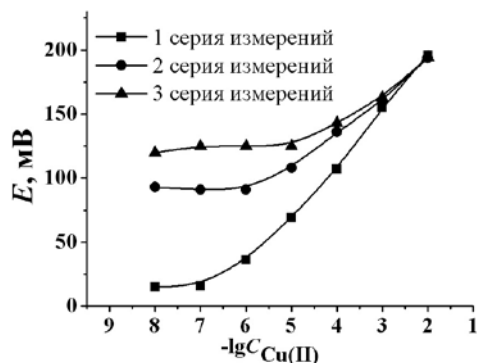


Рис. 4. Зависимости ЭДС измерительной ячейки от $-\lg C_{Cu(II)}$ без регенерации поверхности индикаторного электрода № 3. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, $pH = 6.0$. $T = 293 \pm 2$ К

линейности электродной функции и пределу обнаружения не уступает, а в ряде случаев и превосходит многие модифицированные УПЭ для определения меди (II) [30, 35-37] и серебра (I) [17, 27-29].

Одним из основных свойств сенсоров, обуславливающих их применение на практике в качестве индикаторных при потенциометрическом титровании, является обратимость к тому или иному сорту ионов. Превышение теоретических значений крутизны электродной функции исследуемых УПЭ может свидетельствовать о неполной обратимости потенциала в растворах с меняющимися концентрациями потенциалопределяющего иона. При отсутствии обратимости происходит деградация поверхности УПЭ, поэтому в настоящей работе проведена проверка соответствия разработанных электродов данному условию. На рис. 4 приведены зависимости ЭДС измерительной ячейки от $-\lg C_{Cu(II)}$, полученные без регенерации поверхности индикаторного УПЭ № 3.

Как видно из рис. 4, при невозобновляемой поверхности у электрода значительно повышается нижний предел обнаружения уже при второй серии измерений. С увеличением количества серий измерений происходит дальнейшая деградация поверхности электрода, что, по-видимому, связано с необратимой сорбцией ионов меди (II) на графите. Таким образом, можно заключить, что разработанные сенсоры обладают ограниченным числом измерений и неравновесным характером сигнала, что согласуется со сверхнернстовской крутизной

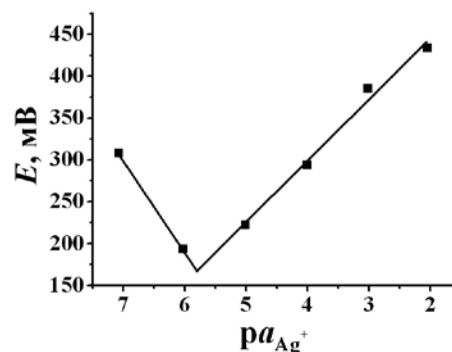


Рис. 5. Зависимости ЭДС УПЭ № 3 от активности ионов серебра (I) в присутствии мешающих ионов меди (II). Аммиачно-ацетатный буферный раствор, $pH = 6.0$. $T = 293 \pm 3$ К

их электродной функции. Но, однако, возможность возобновления поверхности позволяет использовать УПЭ многократно.

Поскольку сенсор с 10 % содержанием модификатора обладает наилучшими электрохимическими характеристиками, данный электрод выбран нами для дальнейших исследований.

Динамическое время отклика УПЭ № 3 определяли как промежуток времени с момента добавления аликвоты нитрата серебра (I), увеличивающей концентрацию ионов серебра (I) в растворе примерно в 10 раз, до установления стабильного потенциала измерительной ячейки (± 1 мВ) при активном перемешивании раствора. Концентрацию ионов серебра (I) в растворе последовательно увеличивали в интервале $1.0 \times 10^{-6} - 1.0 \times 10^{-2}$ моль/дм³. Полученные данные представлены в табл. 5.

Из полученных данных видно, что время отклика исследуемого электрода является приемлемым для использования его в потенциометрическом анализе. С увеличением концентрации серебра (I) в растворе время отклика УПЭ значительно уменьшается. Время отклика менее одной минуты в диапазоне концентраций $10^{-3} - 10^{-2}$ моль/дм³ делает перспективным использование данного сенсора в потенциометрическом титровании.

Для определения коэффициентов потенциометрической селективности исследуемого модифицированного УПЭ использовали метод смешанных растворов, в частности, такую его разновидность

Таблица 5

Время отклика УПЭ № 3 на ионы серебра (I). Аммиачно-ацетатный буферный раствор, $pH = 6.0$

ΔC , моль/дм ³	$0 \rightarrow 10^{-6}$	$10^{-6} \rightarrow 10^{-5}$	$10^{-5} \rightarrow 10^{-4}$	$10^{-4} \rightarrow 10^{-3}$	$10^{-3} \rightarrow 10^{-2}$
t , с	300	200	90	60	30

Таблица 6

Коэффициенты потенциометрической селективности УПЭ № 3, определенные методом непрерывных растворов. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, $pH = 6.0$

Коэффициенты	Ион металла								
	Ni^{2+}	Co^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Ca^{2+}	Zn^{2+}	Sr^{2+}	Na^{+}	K^{+}
$-\lg K_{Ag/Me}$	4.64	4.40	4.38	4.11	3.16	3.06	4.41	3.04	3.04

как метод непрерывных растворов [24]. На рис. 5 в качестве примера приведены зависимости, полученные в присутствии ионов меди (II).

Рассчитанные значения коэффициентов потенциометрической селективности УПЭ № 3 приведены в табл. 6. Из данных табл. 6 видно, что наибольшим мешающим влиянием из исследованных ионов металлов обладают ионы кальция, цинка, калия и натрия. Однако даже 1000-кратный избыток данных металлов не мешает определению серебра (I). Определению серебра с исследуемым электродом в меньшей степени, по сравнению с немодифицированным [16] мешают ионы никеля (II), кобальта (II), свинца (II) и меди (II): соответствующие значения логарифмов коэффициентов селективности отличаются не менее чем на 0.4, а в случае ионов меди (II) – более чем на 1.

Таким образом, исследуемый в настоящей работе модифицированный УПЭ с 10 % содержанием модификатора обладает относительно низким пределом обнаружения, широким диапазоном линейности электродной функции и высокой селективностью по отношению к ионам серебра (I). Невысокое время отклика электрода на ионы серебра (I) делает перспективным его использование в потенциометрическом анализе.

Разработка методики определения серебра в оловянных и оловянно-свинцовых припоях

Для разработки методики в работе выбраны припой с относительно невысоким содержанием серебра: от 1 до 7 %. Содержание олова и свинца в таких материалах может варьироваться в очень широких пределах [3].

Для растворения металлов и сплавов обычно используются растворы минеральных кислот и их смеси. Растворению свинца в минеральных кислотах во многих случаях препятствует образование труднорастворимых солей. Лучше всего свинец растворяется в азотной кислоте [38]. Однако при взаимодействии с оловом азотная кислота образует нерастворимую β -оловянную кислоту [39].

Таким образом, при использовании для растворения припоя азотной кислоты необходимо использовать комплексообразователь, препятствующий образованию β -оловянной кислоты. В [40] для вскрытия оловянно-свинцовых припоев в целях определения в них меди используют смесь кислот, которую готовят следующим образом: к 75 см³ раствора с массовой долей винной кислоты, равной 20 %, приливают 45 см³ концентрированной азотной кислоты и 5 см³ концентрированной соляной кислоты. При этом олово и свинец переходят в раствор в виде тартратных комплексов.

Такой способ пробоподготовки опробован нами для растворения оловянных и оловянно-свинцовых припоев, содержащих серебро. В этом случае образец припоя растворяется с образованием небольшого количества белого осадка, который за-

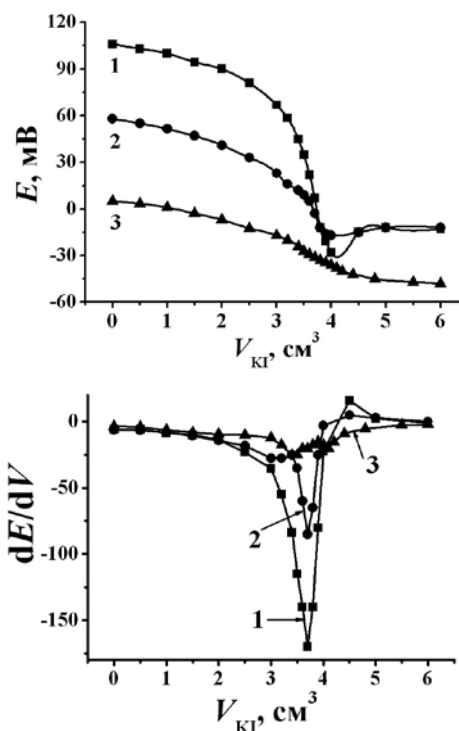


Рис. 6. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые титрования аликвотной части раствора, полученного при растворении навески припоя, при исходных значениях pH, равных 8.0 (1), 8.5 (2) и 9.3 (3), 0.0100 моль/дм³ раствором йодида калия. Индикаторный электрод № 3

тем растворяется под действием концентрированного раствора аммиака. Данное обстоятельство позволяет сделать вывод о том, что качественный состав осадка соответствует формуле AgCl. Растворение осадка при добавлении аммиака достигается в интервале pH от 7.5 до 9.0 в зависимости от содержания серебра в припое.

В полученном таком образом растворе нельзя определять серебро (I) путем его осаждения хлоридами или бромидами в силу растворимости соответствующих галогенидов серебра в растворе аммиака [1]. Подходящим титрантом в данных условиях является йодид калия. Поэтому нами опробован УПЭ № 3 в качестве индикаторного электрода при титровании раствора нитрата серебра (I) раствором йодида калия при различных значениях pH.

Для исследования влияния pH на форму кривых титрования навеску 0.4523 г припоя ПСрОС 3-58 растворяли в 25 см³ смеси кислот для растворения припоев [40]. Добавляли концентрированный раствор аммиака до растворения осадка, доводили объем раствора до 50.0 см³. Отбирали аликвотную часть 15.0 см³ полученного раствора, разбавляли водой и концентрированным раствором аммиака доводили pH с помощью иономера до определенного значения. Титровали полученный раствор 0.0100 моль/дм³ раствором йодида калия. Использовали в качестве индикаторного электрода УПЭ № 3, в качестве электрода сравнения – двухключевой хлоридсеребряный электрод ЭСр-10101. В процессе титрования фиксировали значе-

ния ЭДС при помощи милливольтметра АВМ-4307. Полученные зависимости приведены на рис. 6, а. Интегральные кривые титрования дифференцировали с помощью программного пакета OriginPro 8.0. Дифференциальные кривые титрования представлены на рис. 6, б.

Из рис. 6 видно, что с увеличением содержания аммиака в системе (увеличением значения pH) скачок на кривой титрования значительно уменьшается. Наблюдаемая закономерность объясняется связыванием серебра в аммиачный комплекс. Полученные зависимости согласуются с зависимостью потенциала от pH аммиачно-ацетатного буферного раствора для исследуемого УПЭ (рис. 1, крив. 1): с увеличением pH потенциал уменьшается, причем наиболее резко – при pH > 6.5. Таким образом, при переводе образующегося в процессе растворения припоя хлорида серебра в раствор с помощью концентрированного раствора аммиака следует создавать в растворе как можно меньшее значение pH.

На основании полученных данных предложена следующая методика определения серебра в припоях оловянных и оловянно-свинцовых.

Подготовку припоев к анализу проводят по ГОСТ [41]. В стеклянный стакан вместимостью 50 см³ помещают точную навеску припоя массой около 0.25 г, взвешенную на весах лабораторных I (специального) класса точности, приливают 25 см³ смеси винной, азотной и соляной кислот для растворения припоев [40] и растворяют при умеренном нагревании в вытяжном шкафу на плитке. После полного растворения припоя и появления на дне стакана

белого нерастворимого осадка хлорида серебра (I) содержимое стакана охлаждают. Помещают стакан на магнитную мешалку и при постоянном перемешивании постепенно добавляют концентрированный раствор аммиака в стакан при помощи пипетки. Осадок хлорида серебра (I) при этом растворяется. С помощью иономера лабораторного следят за тем, чтобы pH раствора не превышал 9.00 ± 0.05 ед (pH раствора, при котором происходит растворение хлорида серебра, зависит от содержания серебра в растворе. Предпочтительно как можно меньшее значение pH.). Количественно переносят содержимое стакана в стакан вместимостью 150 см³, разбавляют дистиллированной водой.

Помещают полученный таким образом раствор на магнитную мешалку, опускают в стакан модифицированный угольно-пастовый электрод и электрод сравнения, подсоединенные к иономеру или вольтметру. Титруют содержимое стакана 0.0100 моль/дм³ раствором йодида калия при непрерывном перемешивании, добавляя титрант порциями по 0.1 см³. После достижения скачка потенциала (наибольшей разницы значений потенциала между двумя последовательными добавлениями равных объемов титранта) добавляют еще не менее 2 см³ титранта.

Массовую долю серебра в пробе X (%) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \cdot V \cdot M}{g \cdot 10},$$

где C – концентрация раствора йодида калия, моль/дм³; V – объем раствора йодида калия в ко-

Таблица 7

Результаты определения серебра в припоях различных марок методом осадительного потенциометрического титрования

Марка припоя	Массовые доли элементов в припое, %				Найдено серебра, % мас.
	Sn	Pb	Ag	Sb	
ПСрОС 3-58, Россия	57.8 ± 1.0	38.7 ± 1.7	3.0 ± 0.4	0.5 ± 0.3	3.04 ± 0.13
ISO-Core производства FELDER GmbH Loettechnik, Германия	96	0	4	0	3.23 ± 0.11
Pro'sKit Industries Co., Ltd, Тайвань	62	36	2	0	1.85 ± 0.05

Таблица 8

Диапазон измерений, значения показателей правильности, повторяемости, внутрिलाбораторной прецизионности и точности результатов измерений

Диапазон измерений массовой доли серебра, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель внутри-лабораторной прецизионности (относительное среднеквадратическое отклонение внутри-лабораторной прецизионности), σ_R , %	Показатель правильности (границы, в которых находится относительная неисключенная систематическая погрешность измерения с вероятностью P = 0.95), ± δ_c , %	Показатель точности (границы, в которых находится относительная погрешность измерения с вероятностью P = 0.95), ± δ , %
От 1.0 до 7.0 вкл.	3.0	4.0	2.2	9.0

нечной точке титрования, см³; M – молярная масса серебра, 107.8682 г/моль; g – масса анализируемого образца припоя, г.

Результаты определения серебра в припоях различных марок по изложенной выше методике осуществлены в четырех параллелях, средние значения приведены в табл. 7.

Для припоя ПСрОС 3-58 полученные значения попадают в интервал, приведенный в ГОСТ 19738–74 «Припои серебряные. Марки» [3]. Для остальных коммерческих образцов такой вывод сделать сложно, поскольку отсутствуют их паспорта.

Нами проведена аттестация разработанной методики. Для оценки показателей качества, в том числе для оценки правильности методики использовался метод добавок [42]. Свидетельство об аттестации методики измерений выдано Уральским научно-исследовательским институтом метрологии г. Екатеринбург (№ 251.0328/01.00258/2013 от 12.11.2013 г). В результате аттестации установлено, что выполнение измерений по настоящей методике обеспечивает получение результатов измерений массовой доли серебра в припоях оловянных и оловянно-свинцовых в диапазоне измерений с характеристиками погрешности измерений при доверительной вероятности $P = 0.95$, приведенными в табл. 8.

Предлагаемая методика определения серебра в оловянных и оловянно-свинцовых припоях с использованием УПЭ, модифицированного сшитым N-2-сульфоэтилхитозаном, обладает рядом преимуществ:

- 1) высокая селективность: возможность определения серебра на фоне сопутствующих компонентов без их предварительного отделения;
- 2) экспрессность;
- 3) низкая стоимость используемого оборудования и реактивов;
- 4) отсутствие необходимости работы с токсичными растворителями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые исследовано влияние содержания сорбента на основе N-2-сульфоэтилхитозана в угольной пасте на электрохимические свойства УПЭ как потенциометрических сенсоров для определения ионов серебра (I). Для созданных сенсоров определены крутизна и диапазон линейности электродной функции, пределы обнаружения ионов серебра (I). Показано, что наилучшими электрохимическими характеристиками обладает сенсор с 10 %-ным содержанием модификатора. Для данного электрода определены коэффициенты потенциометрической селективности и время отклика.

Разработана методика потенциометрического определения содержания серебра в оловянных и оловянно-свинцовых припоях с использованием в качестве индикаторного электрода одного из скон-

струированных УПЭ. Определены характеристики погрешности измерений по данной методике, проведена ее аттестация. Предложенная методика обладает экспрессностью, селективностью и относительно низкой стоимостью определения серебра.

Работа выполнена при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. М.: Наука, 1975. 264 с.
2. Справочник по пайке / [Под ред. И.Е. Петрунина]. М.: Машиностроение, 2003. 480 с.
3. ГОСТ 19738–74. Припои серебряные. Марки. М., 1986. 7 с.
4. ГОСТ 16882.1–71. Серебряно-медно-фосфорные припои. Метод определения содержания серебра. М., 1986. 3 с.
5. ГОСТ 16883.1-71. Серебряно-медно-цинковые припои. Метод определения содержания серебра. М., 1986. 2 с.
6. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. М.: Мир, 1980. 283 с.
7. Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды. М.: Мир, 1989. 272 с.
8. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2010. 416 с.
9. Ibrahim H. Chemically modified carbon paste electrode for the potentiometric flow injection analysis of piribedil in pharmaceutical preparation and urine // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2005. V. 38, № 4. P. 624–632.
10. Improved determination of tramadol hydrochloride in biological fluids and pharmaceutical preparations utilizing a modified carbon paste electrode / H.M. Abu-Shawish [et al.] // Biochemical Engineering Journal. 2010. V. 48, № 2. P. 237–245.
11. Abbaspour A., Ghaffarinejad A., Safaei E. Determination of L-histidine by modified carbon paste electrode using tetra-3,4-pyridinoporphyrazinatocopper(II) // Talanta. 2004. V. 64, № 4. P. 1036–1040.
12. Kumar K.G., Augustine P., John S. Novel potentiometric sensors for the selective determination of domperidone // Journal of Applied Electrochemistry. 2010. V. 40, № 1. P. 65–71.
13. Lead (II) carbon paste electrode based on derivatized multi-walled carbon nanotubes: Application to lead content determination in environmental samples / J. Guo [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. 2011. V. 155, № 2. P. 639–645.
14. Preparation of a new chromium(III) selective electrode based on 1-[(2-hydroxy ethyl) amino]-4-methyl-9H-thioxanthene-9-one as a neutral carrier / M. Ghaedi [et al.] // Journal of Hazardous Materials. 2010. V. 178, № 1–3. P. 157–163.
15. Abbas M.N., Mostafa G.A.E. New triiodomercurate-modified carbon paste electrode for the potentiometric determination of mercury // Analytica Chimica Acta. 2003. V. 478, № 2. P. 329–335.
16. Application of artificial neural network to simultaneous potentiometric determination of silver(I), mercury(II) and copper(II) ions by an unmodified carbon paste electrode / M. Shamsipur [et al.] // Talanta. 2004. V. 64, № 3. P. 590–596.
17. New Schiff base modified carbon paste and coated wire PVC membrane electrode for silver ion / M.H. Mashhadizadeh [et al.] // Sensor. Actuat. B–Chem. 2006. V. 113. P. 930–936.
18. Vytras K., Svancara I., Metelka R. Carbon paste electrodes in electroanalytical chemistry // Journal of the Serbian Chemical Society. 2009. V. 47, № 10. P. 1021–1035.

19. Carbon Paste Electrodes in Facts, Numbers, and Notes: A Review on the Occasion of the 50-Years Jubilee of Carbon Paste in Electrochemistry and Electroanalysis / I. Svancara [et al.] // *Electroanalysis*. 2009. V. 21, № 1. P. 7-28.
20. Carbon paste electrodes in modern electroanalysis / I. Svancara [et al.] // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2001. V. 31, № 4. P. 311-345.
21. Синтез в геле и сорбционные свойства N-2-сульфоэтилхитозана / А.В. Пестов [и др.] // *Журн. прикл. химии*. 2013. Т. 86, № 2. С. 290-293.
22. Петрова Ю.С., Пестов А.В., Неудачина Л.К. Сорбционные свойства шитых сульфотилованных хитозанов в аммиачно-ацетатном буферном растворе // «Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте '2012»: Сб. трудов по материалам международной научно-практической конференции. Одесса, 2012. Вып. 2, Т. 9. С. 64-67.
23. Buck P.R., Lindner E. Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes // *J. Pure Appl. Chem.* 1994. V. 66, № 12. P. 2527-2536.
24. Окунев М.С., Хитрова Н.В., Корниенко О.И. Оценка селективности ионоселективных электродов // *Журн. аналит. химии*. 1982. Т. 37, № 1. С. 5-13.
25. Hu X., Leng Z. Highly selective and super-Nernstian potentiometry for determination of Cu²⁺ using carbon paste electrode // *Anal. Lett.* 1995. V. 28, № 6. P. 979-989.
26. Неудачина Л.К., Лакиза Н.В. Комплексообразование ионов переходных металлов на поверхности карбоксиэтилированных аминополисилоксанов // *Журн. неорган. химии*. 2014. Т. 59, № 6. С. 814-819.
27. Modified carbon paste electrode for potentiometric determination of silver(I) ions in burning cream and radiological films / H.M. Abu-Shawish [et al.] // *Sensor. Actuat. B-Chem.* 2013. V. 182. P. 374-381.
28. Potentiometric detection of silver (I) ion based on carbon paste electrode modified with diazo-thiophenol-functionalized nanoporous silica gel / T. Zhang [et al.] // *Mater. Sci. Eng.* 2012. V. 32. P. 1179-1183.
29. Carbon paste electrode modified with functionalized nanoporous silica gel as a new sensor for determination of silver ion / M. Javanbakht [et al.] // *Electroanal.* 2007. V. 19, № 12. P. 1307 – 1314.
30. Ion-selective carbon paste electrode based on tetraethyl thiuram disulfide for copper(II) and mercury(II) / J. Gismera [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* 2004. V. 524, № 1-2. P. 347-353.
31. Электрод серебро-селективный ЭЛИС-131Ag (ООО «Измерительная техника») // Сайт фирмы «Измерительная техника». [Электронный ресурс]: http://www.izmteh.ru/catalog/it_dev/el/elis/131ag.php (дата обращения 03.03.2014 г.)
32. ЭСС-01 Электрод сульфидсеребряный лабораторно-промышленный для измерения величины рAg и концентрации ионов серы S(-2) // Сайт фирмы «Гомельский завод измерительных приборов». [Электронный ресурс]: <http://zipgomei.by/ESS-01> (дата обращения 03.03.2014 г.)
33. Ионоселективные электроды (НТФ «Вольта») // Сайт Научно-технической фирмы «Вольта». [Электронный ресурс]: <http://volta.spb.ru/content/view/82/78/> (дата обращения 03.03.2014 г.)
34. Электрод мель-селективный ЭЛИС131Cu (ООО «Измерительная техника») // Сайт фирмы «Измерительная техника». [Электронный ресурс]: http://www.izmteh.ru/catalog/it_dev/el/elis/131cu.php (дата обращения 03.03.2014 г.)
35. Abbaspour A., Moosavi S.M.M. Chemically modified carbon paste electrode for determination of copper(II) by potentiometric method // *Talanta*. 2002. V. 56. P. 91-96.
36. Abu-Shawish H.M., Saadeh S.M., Hussien A.R. Enhanced sensitivity for Cu(II) by a salicylidine-functionalized polysiloxane carbon paste electrode // *Talanta*. 2008. V. 76. P. 941-948.
37. Issa Y.M., Ibrahim H., Shehab O.R. New copper(II)-selective chemically modified carbon paste electrode based on etioporphyrin I dihydrobromide // *J. Electroanal. Chem.* 2012. V. 666. P. 11-18.
38. Полянский Н.Г. Аналитическая химия элементов. Свинец. М.: Наука, 1986. 357 с.
39. Спиваковский В.Б. Аналитическая химия олова. М.: Наука, 1975. 252 с.
40. ГОСТ 1429.4-77. Припои оловянно-свинцовые. Методы определения меди. М., 1983. 6 с.
41. ГОСТ 21931-76. Припои оловянно-свинцовые в изделиях. Технические условия. М., 1998. 9 с.
42. РМГ 76-2004. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М., 2004. 99 с.

SELECTIVE POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF SILVER IN TIN AND TIN-LEAD SOLDERS WITH INDICATOR MODIFIED CARBON PASTE ELECTRODE

L.K. Neudachina, Iu.S. Petrova, D.A. Rakov

*Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Professional Education «Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin»
ul. Lenina, 51, Ekaterinburg, 620083, Russian Federation
Ludmila.Neudachina@urfu.ru*

The carbon paste electrodes (CPE) in various degree modified by crosslinked N-2-sulfoethylchitosan with substitution degree of 0.5 are for the first time created. The CPE main electrochemical properties as potentiometric sensors for silver (I) determination (slope, detection limit, linear range of electrode function) are studied. It is shown that all studied CPE in ammonium acetate buffer solution have the super-Nernstian slopes. It is established that ion-selective electrode with a 10 % content of modifier has the lowest detection limit of copper (II) and silver (I), equal $3.2 \cdot 10^{-7}$ mol/dm³ and $6.3 \cdot 10^{-8}$ mol/dm³, respectively. For this sensor a response time and potentiometric selectivity coefficients are defined. Negative logarithms of the selectivity coefficients defined with respect to nickel (II), cobalt (II), lead (II),

copper (II), calcium, zinc, strontium, sodium and potassium ions, are equal 4.64, 4.40, 4.38, 4.11, 3.16, 3.06, 4.41, 3.04 and 3.04, respectively. The measurement technique of a silver mass content in solders tin and tin-lead by a potentiometric titration method with use as indicator CPE with the 10 % modifier content is developed. The characteristics of the measurement error are determined, certification is carried out.

Keywords: potentiometric titration, modified carbon paste electrodes, silver, N-2-sulfoethylchitosan, tin and tin-lead solders.

References

- Piatnitskii I.V., Sukhan V.V. *Analiticheskaya khimiya serebra* [Analytical chemistry of silver]. Moscow, Nauka Publ., 1975. 264 p. (in Russian)
- Spravochnik po paika* [Reference book on the soldering] / [Under edition I.E. Petrunin]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2003. 480 p. (in Russian)
- GOST 19738–74. *Pripoi serebrianye. Marki*. [State Standard 19738–74. Silver solders. Brands.] Moscow, Standartinform Publ., 1986. 7 p. (in Russian)
- GOST 16882.1–71. *Serebriano-medno-fosfornye pripoi. Metod opredeleniia sodержaniia serebra*. [State Standard 16882.1–71. Silver-copper-phosphorus solders. Method of silver determination.] Moscow, Standartinform Publ., 1986. 3 p. (in Russian)
- GOST 16883.1-71. *Serebriano-medno-tsinkovye pripoi. Metod opredeleniia sodержaniia serebra*. [State Standard 16883.1-71. Silver-copper-zinc solders. Method of silver determination.] Moscow, Standartinform Publ., 1986. 2 p. (in Russian)
- Kamman K. *Rabota s ionoselektivnymi elektrodami* [Working with ion-selective electrodes]. Moscow, Mir Publ., 1980. 283 p. (in Russian)
- Koryta I., Shtulik K. *Ionoselektivnye elektrody* [Ion-selective electrodes]. Moscow, Mir Publ., 1989. 272 p. (in Russian)
- Budnikov G.K., Evtiugin G.A., Maistrenko V.N. *Modifitsirovannye elektrody dlia vol'tamperometrii v khimii, biologii i meditsine* [Modified electrodes for voltammetry in chemistry, biology and medicine]. M.: Binom. Laboratoriia znanii Publ., 2010. 416 p. (in Russian)
- Ibrahim H. Chemically modified carbon paste electrode for the potentiometric flow injection analysis of piribedil in pharmaceutical preparation and urine. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2005, vol. 38, no. 4, pp. 624–632.
- Abu-Shawish H.M., Ghalwa N.A., Zaggout F.R., Saadeh S.M., Al-Dalou A.R., Abou Assi A.A. Improved determination of tramadol hydrochloride in biological fluids and pharmaceutical preparations utilizing a modified carbon paste electrode. *Biochemical Engineering Journal*, 2010, vol. 48, no. 2, pp. 237–245.
- Abbaspour A., Ghaffarinejad A., Safaei E. Determination of L-histidine by modified carbon paste electrode using tetra-3,4-pyridinoporphyrazinatocopper(II). *Talanta*, 2004, vol. 64, no. 4, pp. 1036–1040.
- Kumar K.G., Augustine P., John S. Novel potentiometric sensors for the selective determination of domperidone. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2010, vol. 40, no 1, pp. 65–71.
- Guo J., Chai Y., Yuan R., Song Z., Zou Z. Lead (II) carbon paste electrode based on derivatized multi-walled carbon nanotubes: Application to lead content determination in environmental samples. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, vol. 155, no. 2, pp. 639–645.
- Ghaedi M., Shokrollahi A., Salimibeni A.R., Noshadi S., Joybar S. Preparation of a new chromium(III) selective electrode based on 1-[(2-hydroxy ethyl) amino]-4-methyl-9H-thioxanthen-9-one as a neutral carrier. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, vol. 178, no. 1-3, pp. 157–163.
- Abbas M.N., Mostafa G.A.E. New triiodomercurate-modified carbon paste electrode for the potentiometric determination of mercury. *Analytica Chimica Acta*, 2003, vol. 478, no. 2, pp. 329–335.
- Shamsipur M., Tashkhourian J., Hemmateenejad B., Sharghi H. Application of artificial neural network to simultaneous potentiometric determination of silver(I), mercury(II) and copper(II) ions by an unmodified carbon paste electrode. *Talanta*, 2004, vol. 64, no. 3, pp. 590–596.
- Mashhadizadeh. M. H., Mostafavi A., Allah-Abadi H., Sheikhsheoi I. New Schiff base modified carbon paste and coated wire PVC membrane electrode for silver ion. *Sensor. Actuat. B–Chem*, 2006, vol. 113, pp. 930–936.
- Vytras K., Svancara I., Metelka R. Carbon paste electrodes in electroanalytical chemistry. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2009, vol. 47, no. 10, pp. 1021–1035.
- Svancara I., Vytras K., Kalcher K., Walcarus A., Wang J. Carbon Paste Electrodes in Facts, Numbers, and Notes: A Review on the Occasion of the 50-Years Jubilee of Carbon Paste in Electrochemistry and Electroanalysis. *Electroanalysis*, 2009, vol. 21, no. 1, pp. 7–28.
- Svancara I., Vytras K., Berek J., Zima J. Carbon paste electrodes in modern electroanalysis. *Crit. Rev. Anal. Chem*, 2001, vol. 31, no. 4, pp. 311–345.
- Pestov A.V., Petrova Yu.S., Bukharova A.V., Neudachina L.K., Koryakova O.V., Matochkina E.G., Kodess M.I., Yatluk Yu.G. Synthesis in a gel and sorption properties of N-2-sulfoethyl chitosan. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2013, vol. 86, no. 2, pp. 269–272. (Russ. ed.: Pestov A.V., Petrova Yu.S., Bukharova A.V., Neudachina L.K., Koryakova O.V., Matochkina E.G., Kodess M.I., Yatluk Yu.G. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 2013, vol. 86, no. 2, pp. 290–293)
- Petrova Yu.S., Pestov A.V., Neudachina L.K. «Perspektivnye innovatsii v nauke, obrazovanii, proizvodstve i transporte '2012»: Sb. trudov po materialam mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii [Perspective innovations in science, education, production and transport '2012: The collection of works on materials of the international scientific and practical conference]. Odessa, 2012, Iss. 2, vol. 9, pp. 64–67.
- Buck P.R., Lindner E. Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes. *J. Pure Appl. Chem*, 1994, vol. 66, no. 12, pp. 2527–2536.
- Okunev M.S., Khitrova N.V., Kornienko O.I. [Evaluation of selectivity of ion-selective electrodes]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 1982, vol. 37, no. 1, pp. 5–13 (in Russian)
- Hu X., Leng Z. Highly selective and super-Nernstian potentiometry for determination of Cu²⁺ using carbon paste electrode. *Anal. Let.*, 1995, vol. 28, no. 6, pp. 979–989.
- Neudachina L.K., Lakiza N.V. [Complexation of transition metal ions on the surface of carboxyethylaminopolysiloxanes]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii* [Journal of Inorganic Chemistry], 2014, vol. 59, no. 6, pp. 814–819 (in Russian)
- Abu-Shawish H.M., Saadeh S.M., Dalloul H.M., Najri B., Al Athamna H. Modified carbon paste electrode for potentiometric determination of silver(I) ions in burning cream and radiological films. *Sensor. Actuat. B–Chem*, 2013, vol. 182, pp. 374–381.

28. Zhang T., Chai Y., Yuan R., Guo J. Potentiometric detection of silver (I) ion based on carbon paste electrode modified with diazo-thiophenol-functionalized nanoporous silica gel. *Mater. Sci. Eng.*, 2012, vol. 32, pp. 1179–1183.
29. Javanbakht M., Ganjali M.R., Norouzi P., Badiei A., Hasheminasab A., Abdouss M. Carbon paste electrode modified with functionalized nanoporous silica gel as a new sensor for determination of silver ion. *Electroanal.*, 2007, vol. 19, no. 12, pp. 1307 – 1314.
30. Gismera J., Hueso D., Procopio J.R., Sevilla M.T. Ion-selective carbon paste electrode based on tetraethyl thiuram disulfide for copper(II) and mercury(II). *Anal. Chim. Acta*, 2004, vol. 524, no. 1–2, pp. 347–353.
31. *Elektrod serebro-selektivnyi ELIS-131Ag (OOO «Izmeritel'naia tekhnika»)* [Silver-selective electrode ELIS-131Ag (JSC Izmeritel'naya tekhnika)]. Available at: http://www.izmteh.ru/catalog/it_dev/el/elis/131ag.php (accessed 03 March 2014 г.) (in Russian)
32. *ESS-01 Elektrod sul'fidsebrebrianyi laboratorno-promyshlennyi dlia izmereniia velichiny rAg i kontsentratsii ionov sery S(-2)* [ESS-01 The laboratory and industrial electrode for measurement of the pAg and concentration of S(-2) ions]. Available at: <http://zipgomel.by/ESS-01> (accessed 03 March 2014 г.) (in Russian)
33. *Ionoselektivnye elektrody (NTF «Vol'ta»)* [Ion-selective electrodes (STF "Volta")]. Available at: <http://volta.spb.ru/content/view/82/78/> (accessed 03 March 2014 г.) (in Russian)
34. *Elektrod med'-selektivnyi ELIS131Cu (OOO «Izmeritel'naia tekhnika»)* [Copper-selective electrode ELIS-131Cu (JSC Izmeritel'naya tekhnika)]. Available at: http://www.izmteh.ru/catalog/it_dev/el/elis/131cu.php (accessed 03 March 2014 г.) (in Russian)
35. Abbaspour A., Moosavi S.M.M. Chemically modified carbon paste electrode for determination of copper(II) by potentiometric method. *Talanta*, 2002, vol. 56, pp. 91–96.
36. Abu-Shawish H.M., Saadeh S.M., Hussien A.R. Enhanced sensitivity for Cu(II) by a salicylidine-functionalized polysiloxane carbon paste electrode. *Talanta*, 2008, vol. 76, pp. 941–948.
37. Issa Y.M., Ibrahim H., Shehab O.R. New copper(II)-selective chemically modified carbon paste electrode based on etioporphyrin I dihydrobromide. *J. Electroanal. Chem.*, 2012, vol. 666, pp. 11–18.
38. Polianskii N.G. *Analiticheskaia khimiia elementov. Svi-nets*. [Analytical chemistry of elements. Lead]. Moscow, Nauka Publ., 1986. 357 p. (in Russian)
39. Spivakovskii V.B. *Analiticheskaia khimiia olova* [Analytical chemistry of tin]. Moscow, Nauka Publ., 1975. 252 p. (in Russian)
40. GOST 1429.4-77. *Pripoi olovianno-svintsovye. Metody opredeleniia medi* [State Standard 1429.4-77. Tin-lead solders. Methods of determination of copper]. Moscow, Standartinform Publ., 1983. 6 p. (in Russian)
41. GOST 21931-76. *Pripoi olovianno-svintsovye v izdeli-akh. Tekhnicheskie usloviia* [State Standard 21931-76. Tin-lead solders in the products. Specifications]. Moscow, Standartinform Publ., 1998. 9 p. (in Russian)
42. RMG 76-2004. *Gosudarstvennaia sistema obespecheniia edinstva izmerenii. Pokazateli tochnosti, pravil'nosti, pret-sizionnosti metodik kolichestvennogo khimicheskogo analiza. Metody otsenki* [Recommendations about interstate standard-ization 76-2004. State system for ensuring the uniformity of measurements. Measures of accuracy, correctness, precision methods of quantitative chemical analysis. Methods of evaluation]. Moscow, Standartinform Publ., 2004. 99 p. (in Russian)