

Потенциометрический сенсор для определения ионов цинка

С.Д. Татаева, *Р.З. Зейналов, К.Э. Магомедов

*Дагестанский государственный университет,
Российская Федерация, 367000, Республика Дагестан, г. Махачкала,
ул. Гаджиева, д. 43-а*

*Адрес для переписки: Зейналов Руслан Зейналович, e-mail: actron@yandex.ru

Поступила в редакцию 14 июля 2021 г, после доработки – 22 августа 2021 г.

Одним из чувствительных и недорогих методов, применяемых для анализа водных объектов, является ионометрия, развитие которой связано с внедрением новых ионселективных электродов в практику потенциометрического анализа. Предложен оптимизированный состав мембраны для изготовления цинк-селективного электрода на основе поливинилхлорида модифицированного 2-меркаптобензтиазолом (МПВХ), с соотношением ингредиентов (в % мас.): поливинилхлорид – 31.7; диоктилсебацат – 66.3; тетра-п-хлорфенилборат калия – 0.5; МПВХ – 1.5. Установлен рабочий диапазон pH с минимальным дрейфом потенциала, который составил 1.5 - 3. Рассчитана крутизна электродной функции 30.1 ± 0.3 мВ. По зависимости потенциала электрода для выбранного состава мембраны от логарифма концентрации ионов цинка установлено, что предлагаемая модель электрода работает в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, с пределом обнаружения 0.65 мг/л. Время стабилизации потенциала в пределах 1 мВ составило 15-20 с. Определены потенциометрические коэффициенты селективности цинк-селективного электрода по отношению к различным ионам. Предложены условия определения цинка с помощью полученного сенсора в сплавах и сточной воде. Данный электрод с мембраной на основе поливинилхлорида модифицированного 2-меркаптобензтиазолом можно использовать как альтернативный промышленному электроду XC-Zn-001 для определения ионов цинка в различных объектах. Полученные экспериментальные данные близки по точности результатам, полученным методами атомно-абсорбции, а также ионометрии с применением промышленного электрода. Таким образом, электрод с мембраной на основе поливинилхлорида модифицированного 2-меркаптобензтиазолом можно использовать как альтернативный XC-Zn-001.

Ключевые слова: цинк-селективный электрод, модифицированный поливинилхлорид, ионометрия, мембрана, сенсор.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2021, vol. 25, no. 3, pp. 205-211

DOI: 10.15826/analitika.2021.25.3.002

Potentiometric sensor for lead ions determination

S. D. Tataeva, *R.Z. Zeynalov, K.E. Magomedov

Dagestan State University, ul. Gadzhieva, d. 43-a, g. Mahachkala, Respublika Dagestan, Russian Federation

*Corresponding author: Ruslan Z. Zeinalov, e-mail: actron@yandex.ru

Submitted 14 July 2021, received in revised form 22 August 2021

One of the sensitive and inexpensive methods used for the analysis of water bodies is the ionometry, the development of which is associated with the introduction of new ion-selective electrodes into the practice of potentiometric analysis. An optimized composition of the membrane for the manufacturing of a zinc-selective electrode based on polyvinyl chloride modified with 2-mercaptobenzthiazole (MPVC) is proposed with the following ratio of ingredients (in wt. %): Polyvinyl chloride - 31.7; dioctyl sebacate - 66.3; potassium tetra-p-chlorophenylborate - 0.5; MPVH - 1.5. The working range of pH was established with a minimum potential drift, which was 1.5 - 3. The slope of the electrode function was calculated as 30.1 ± 0.3 mV. According to the dependence of the electrode potential for the selected composition of the membrane on the logarithm of the zinc ion concentration, it was found that the proposed model of the electrode operates in

the concentration range of $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ mol / L, with a detection limit of 0.65 mg / l. The stabilization time of the potential within 1 mV was 15 - 20 s. The potentiometric coefficients of the selectivity of the zinc selective electrode with respect to various ions have been determined. The conditions for the determination of zinc using the obtained sensor in alloys and wastewater were proposed. The electrode with the membrane based on polyvinyl chloride modified with 2-mercaptobenzthiazole can be used as an alternative to the industrial electrode XC-Zn-001 for the determination of zinc ions in various objects. The obtained experimental data was close in accuracy to the results obtained by the atomic absorption methods, as well as the ionometry using the industrial electrode. In conclusion, the electrode with the membrane based on polyvinyl chloride modified with 2-mercaptobenzthiazole can be used as an alternative to XC-Zn-001.

Key words: zinc selective electrode, modified polyvinyl chloride, ionometry, membrane, sensor.

ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые металлы по-прежнему входят в перечень приоритетных загрязнителей водных экосистем. Негативное влияние тяжелых металлов в целом связывают с нарушением естественного хода биохимических процессов в организмах. Выраженность нанесенного ущерба в значительной мере зависит от их концентрации и длительности поступления. Среди тяжелых металлов выделяют цинк, как один наиболее распространенных в природных объектах. В связи с этим, актуальной задачей является разработка чувствительных и недорогих методик определения следовых количеств цинка, (ПДК цинка – 5.0 мг/л, согласно СанПиН 1.2.3685-21), которые позволят вести мониторинг природных вод.

Одним из простых и экономичных методов применяемых для анализа водных объектов является ионметрия, развитие которой связано с внедрением новых ионселективных электродов в практику потенциометрического анализа.

Поливинилхлорид продолжает доминировать как полимер матриц ионселективных электродов, однако такие мембраны, вследствие ускоренного вымывания ионофоров, затруднительно применять в водно-органических средах и температурах выше комнатной. Поэтому на протяжении многих лет продолжают исследования, связанные с иммобилизацией ионофоров на полимерную матрицу [1].

Ковалентное модифицирование поливинилхлорида с серо- и азотсодержащими ионофорами селективными к *d*-элементам приводят к неограниченному повышению липофильности и как следствие срока жизни электрода, а также снижения предела обнаружения [2].

Цель данной работы – создание ионселективного электрода с использованием в качестве электродно-активного компонента мембраны поливинилхлорида модифицированного 2–меркаптобензтиазолом и изучение возможности применения в анализе реальных объектов.

РЕАГЕНТЫ И АППАРАТУРА

В работе использовали высокомолекулярный поливинилхлорид (ПВХ) марки Selectophore Grade от Fluka, Швейцария; тетрагидрофуран (хч, Вектон, Россия); диоктилсебацинат (хч, Вектон, Россия); циклогексанон (хч, Вектон, Россия); тетра-п-хлор-

фенилборат калия (хч, Вектон, Россия). Водные растворы солей металлов готовили растворением в азотной и соляной кислотах соответствующих металлических порошков марки хч.

Потенциометрические измерения производили на 8-канальной компьютеризованной системе сбора потенциометрических данных на базе ПК, Экотест-120 и коммутатора КМ-8 (НПП «ЭКОНИКС», Москва, Россия). В качестве внутреннего электрода сравнения использовали одноключевой электрод сравнения ЭСр-10103(3.5 М КCl) (соответствует ГОСТ 22261-94 и ТУ 4215-004-35918409-2009).

Взвешивание производили на электронных весах «VIBRA HTR-220CE» специальный (I) класс точности по ГОСТ 24104-2001, (Shinco Denshi Co. Ltd, Япония).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изготовления мембраны ионселективного электрода **Zn-СЭ** в качестве электродноактивного компонента использовали поливинилхлорид, модифицированный натриевой солью 2–меркаптобензтиазола (**МПВХ**). Увеличение значения диэлектрической проницаемости и придание пластичности мембраны достигалось за счет введения в состав мембраны пластификатора диоктилсебацината (**ДОС**), одновременно являющийся растворителем ионной добавки. В качестве полимерной матрицы использовали поливинилхлорид (ПВХ), ионной добавки – тетра-п-хлорфенилборат калия (**ТХФБ**) и растворитель – тетрагидрофуран (**ТГФ**). Предварительно взвешенные на аналитических весах навески компонентов мембраны добавляли в стеклянный бюкс в определенном порядке: 1) МПВХ; 2) диоктилсебацинат; 3) поливинилхлорид; 4) тетрагидрофуран; 5) тетра-п-хлорфенилборат калия. Содержание «сухого вещества» в мембранных композициях составляло 15 % по массе.

Порцию, полученной таким образом мембранной композиции объемом 1.5 мл заливали в тефлоновые чашки диаметром 30 мм, накрывали фильтровальной бумагой, во избежание быстрого испарения растворителя и оставляли на сутки и более. После испарения растворителей получали мембраны толщиной 0.50 ± 0.05 мм, которые впоследствии использовали для изготовления ИСЭ.

На торцы ПВХ трубок предварительно наносили несколько слоев клея. Клеем служит 13 %

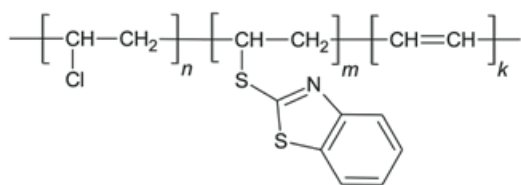


Рис. 1. Предполагаемая структура модифицированного меркаптобензотиазолом ПВХ.

Fig. 1. Proposed structure of PVC modified with mercaptobenzothiazole.

(по массе) раствор ПВХ в циклогексаноне. После этого к торцам приготовленных трубок приклеивали мембранные диски, вырезанные пробочным сверлом из «материнской» мембраны, а стыки «мембрана – трубка» наносили несколько слоев клея и оставляли на сутки до полного испарения циклогексанона. В подготовленные корпуса заливали 0.01 М раствор хлорида цинка и полученные таким способом электроды погружали в раствор хлорида цинка с той же концентрацией и оставляли для кондиционирования на 3-5 дней.

Синтез модифицированного 2-меркаптобензотиазолом поливинилхлорида произведен по известной методике [3] (рис. 1).

Модифицированный поливинилхлорид не растворим в воде и обладает высоким значением липофильности. Высокая липофильность ограничивает его выход в раствор, что способствует полноте электродной функции, а также длительным срокам жизни ионселективного электрода. Меркаптобензотиазольная группа является слабым Льюисовским основанием, в слабокислых, нейтральных и щелочных средах будет находиться в неионизированной форме, поэтому теоретически, МПВХ можно отнести к нейтральным ионофорам.

В качестве внутреннего электрода сравнения в ионселективных электродах (ИСЭ) использовали серебряную проволоку ($\omega(\text{Ag}) = 99.99\%$), покрытую слоем AgCl. Внутренние электроды сравнения с широким разбросом потенциалов приводили к одному значению потенциала, нагревая их в течение двух часов в дистиллированной воде при 50-60 °С согласно [4]. Подготовленные таким образом внутренние электроды сравнения вносили во внутреннюю полость корпуса ИСЭ. Схема электродной ячейки, представлена на рис. 2.

Для определения концентрации ионов цинка в сточной воде использовали метод добавок. Для этого измеряли потенциал до и после добавления

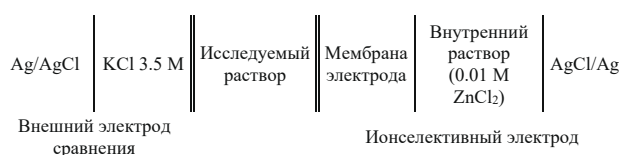


Рис. 2. Схема электродной ячейки.

Fig. 2. Electrode cell scheme.

стандартного раствора. Сточную воду предварительно концентрировали в 10 раз упариванием. Пробоподготовку сточной воды проводили микроволновым способом на установке Topwave [5]. Аликвоту анализируемого раствора объемом 20 мл помещали в стакан, добавляли 1 мл раствора хлорида калия с концентрацией 1 моль/л и измеряли потенциал. Затем вносили 1 мл стандартного раствора соли цинка с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ М и вновь измеряли потенциал.

Результат рассчитывали по формуле:

$$C_x = \frac{C_{\text{std}} V_{\text{std}}}{V_x + V_{\text{std}}} \left(10^{\frac{\Delta E}{S}} - \frac{V_x}{V_x - V_{\text{std}}} \right)^{-1},$$

где ΔE – наблюдаемое изменение потенциала после введения стандарта, мВ; S – крутизна электродной функции; V_{std} – объем введенного стандартного раствора, мл; V_x – объем аликвоты исследуемого раствора, мл; C_{std} – концентрация стандартного раствора.

Коэффициент селективности определяли методом отдельных растворов (бионных потенциалов), который основан на измерении потенциала в растворах электролитов, содержащих определяемый A^+ и посторонний B^+ ионы. Для раствора, содержащего только ионы определяемого элемента A^+ , уравнение Никольского принимает вид:

$$E_{A^+} = E_{A^+}^{\circ} + S \lg a_{A^+},$$

а для раствора, содержащего только мешающие ионы B^+ :

$$E_{B^+} = E_{B^+}^{\circ} + S \lg a_{B^+} = E_{A^+}^{\circ} + S \lg K_{A^+/B^+} + S \lg a_{B^+}.$$

Величина S – экспериментальный угловой коэффициент электродной функции, который может отличаться от идеального нернстовского значения $0.059/n$. Таким образом, если в отдельных растворах $a_A = a_B$, то коэффициент селективности можно рассчитать по формуле:

$$\lg K_{A/B} = \frac{E_B - E_A}{S}.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизация состава мембраны осуществлялась за счет изменения массовых соотношений ее компонентов и в соответствии с литературными данными [6-9]. Состав мембран с различными пропорциями компонентов приведены в табл. 1.

Для выбора иона металла, к которому мембрана проявляет большую селективность, изучены зависимости потенциала исследуемого хемосенсора от активности катионов наиболее распространенных загрязнителей объектов окружающей среды с мембраной № 3, перспективность обоснована ниже.

Крутизна усредненной электродной функции электрода Zn-СЭ для катионов Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II), составила: 15.8; 17.7; 30.1; 12.6 соответственно

Таблица 1

Составы исследуемых мембран, на основе которых изготовлены ионселективные электроды

Table 1

Compositions of the investigated membranes, based on which the ion-selective electrodes were made

№ мем-брани	ω, мас. %			
	МПВХ	ДОС	ПВХ	ТХФБ
1	0.5	66.3	32.7	0.5
2	1.0	66.3	32.2	0.5
3	1.5	66.3	31.7	0.5
4	2.0	66.3	31.2	0.5

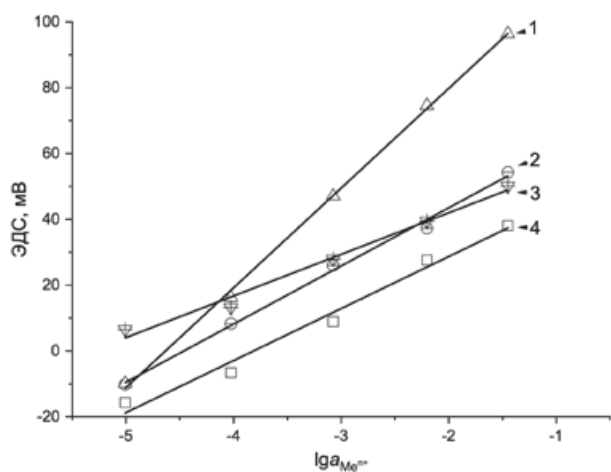


Рис. 3. График зависимости потенциала ИСЭ от активности ионов Zn(II) (прямая 1), Cd(II) (прямая 2), Pb(II) (прямая 3), Cu(II) (прямая 4).

Fig. 3. Graph of the ion-selective electrode potential dependence on the activity of Zn (II) (line 1), Cd (II) (line 2), Pb (II) (line 3), Cu (II) (line 4) ions.

(рис. 3). Наибольшую чувствительность хемосенсор проявляет к ионам цинка, так как тангенс угла наклона близок к теоретическому для двухзарядного иона.

Отклик Zn-СЭ с различным составом мембран на ионы цинка в зависимости от кислотности среды представлен на рис. 4. По рабочему диапазону pH устанавливали ионную форму цинка, на который откликается электрод.

Рабочий диапазон pH с минимальным изменением потенциала является важной характеристикой условия применения электрода. Из рис. 4 видно, что относительно малые изменения потенциала (± 2 мВ) наблюдаются у хемосенсоров с мембраной № 1 в интервале pH 1-3; мембраной № 2 при pH 1-3; № 3 при pH 1.5-3; №4 при pH 5-7. Рабочие интервалы pH указывают, что электроды с мембранами № 1-№ 3 откликаются на катионы Zn^{2+} , а электрод с мембраной №4 на катионы $ZnOH^+$. Предположительно, при pH < 2 возможно протонирование атома азота в меркаптобензотиазольной группе, что может составлять

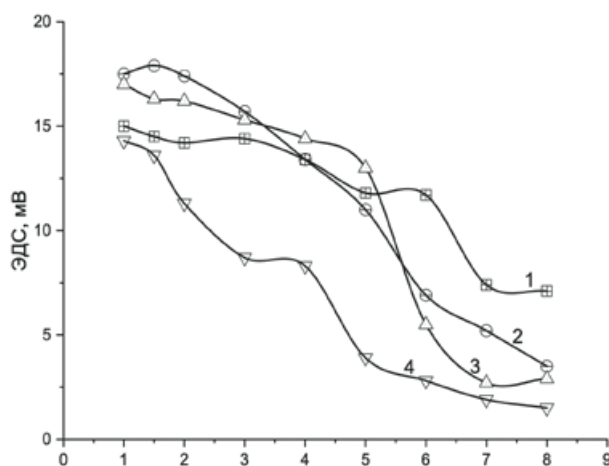


Рис. 4. Зависимость потенциала хемосенсора от кислотности для различных составов мембран. $C_{Zn(II)} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. (номер графика соответствует составу мембраны в табл. 1).

Fig. 4. Dependence of the chemosensor potential on the acidity for various membrane compositions. $C_{Zn(II)} = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/L (the number of the graph corresponds to the composition of the membrane in Table 1).

незначительную конкуренцию катионам цинка, так как зависимость $\Delta E/\Delta pH$ в указанном диапазоне pH значительно меньше 59 мВ (теоретическое значение крутизны электродной функции для H^+).

Градуировочная зависимость потенциала от активности ионов цинка в интервале $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л и при pH 2.0 ± 0.5 для разного состава мембран представлена на рис. 5. Линейный диапазон определяемых концентраций для всех составов мембран наблюдали в интервале $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Сравнение потенциометрических характеристик цинк-селективного электрода с различным составом

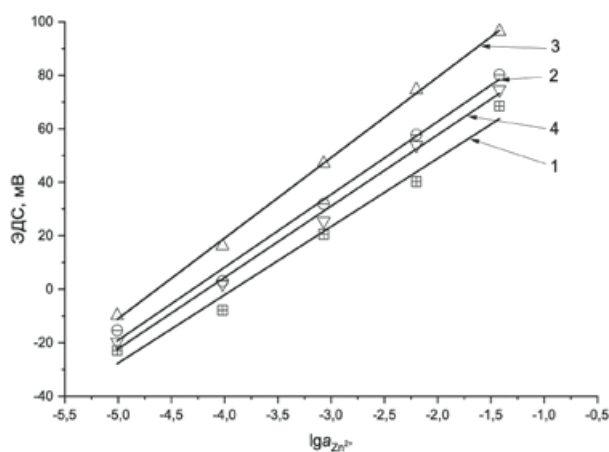


Рис. 5. Градуировочная зависимость потенциала ИСЭ от активности ионов Zn (II) для мембран состава, в соответствии с табл. 1.

Fig. 5. Calibration dependence of the ISE potential on the activity of Zn (II) ions for membranes composition in accordance with Table 1.

Таблица 2

Состав мембран и их потенциометрические характеристики

Table 2

Composition of the membranes and their potentiometric characteristics

№ мем-брани	Крутизна, мВ/декада	Время отклика, с	Диапазон рН
1	25.5 ± 1.9	25 ± 5	1 – 4
2	27.3 ± 1.3	30 ± 5	1 – 3
3	30.1 ± 0.6	20 ± 5	1.5 – 3
4	26.7 ± 1.1	25 ± 5	5 – 7

мембран приведено в табл. 2. Мембрана под № 3 по крутизне электродной функции и времени отклика выгодно отличается от других составов. Так как более важным параметром хемосенсора является его чувствительность, то для дальнейшей работы выбран Zn-СЭ на основе мембраны № 3.

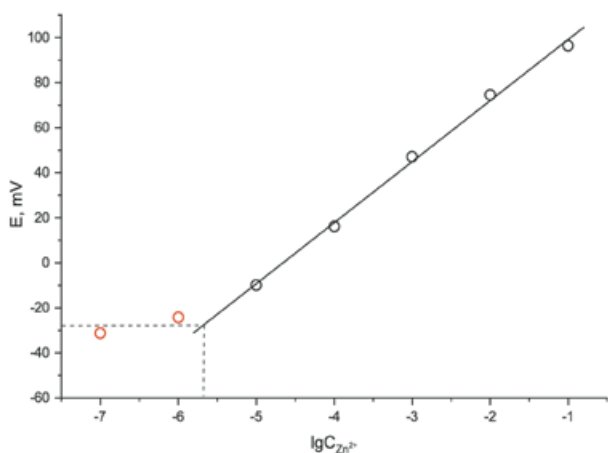


Рис. 6. Градуировочный график для ионов Zn (II) при pH 2.0.

Fig. 6. Calibration graph for Zn (II) ions at pH 2.0.

Сравнение электрохимических характеристик цинк-селективных электродов

Таблица 3

Comparison of the electrochemical characteristics of zinc selective electrodes

Table 3

№	Электродноактивное вещество	Область линейности, моль/л	Рабочая область, рН	Крутизна, мВ/декада	Литература
1	Тетра(2-аминофенил)порфирин	5.0·10 ⁻⁵ – 1.0·10 ⁻¹	3.0 – 7.0	26.5 ± 0.3	[10]
2	4-аминохинолин-β-лактам	1.0·10 ⁻⁷ – 1.0·10 ⁻¹	2.6 – 6.5	28.9	[11]
3	Стеклообразный порошок GeSe ₂ -Sb ₂ Se ₃ -ZnS	1.0·10 ⁻⁴ – 1.0·10 ⁻¹	1.2 – 6.9	28.6	[12]
4	N,N'-бис(ацетилацетон)-этилендиимин	1.0·10 ⁻⁶ – 1.0·10 ⁻¹	3.2 – 7.1	30.0	[13]
5	1-(2-пиридилазо)-2-нафтол	1.0·10 ⁻⁵ – 1.0·10 ⁻¹	3.0 – 9.0	31.4	[14]
6	1,12,14-триаза-5,8-диоксо-3(4),9(10)-добензоилциклопентадека-1,12,14-триен	1.3·10 ⁻⁷ – 1.0·10 ⁻¹	3.5 – 9.2	29.2	[15]
7	ХС-Zn-001	1.0·10 ⁻⁵ – 1.0·10 ⁻¹	5–7.5	50 ± 3	[16]
8	МПВХ	1.0·10 ⁻⁵ – 1.0·10 ⁻¹	1.5 – 3.0	30.1 ± 0.3	*

Примечание: * – предлагаемый электрод.

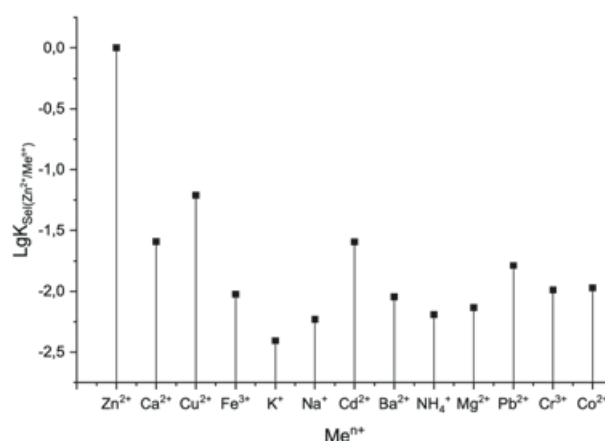


Рис. 7. Потенциометрические коэффициенты селективности электрода на различные ионы металлов ($C(Me^{n+}) = 0.1$ моль/л).

Fig. 7. Potentiometric selectivity coefficients of the electrode for various metal ions ($C(Me^{n+}) = 0.1$ mol/L).

Зависимость потенциала электрода для выбранного состава мембраны от логарифма концентрации ионов цинка представлена на рис. 6. Из данного видно, что предлагаемая модель электрода работает в диапазоне концентраций 1·10⁻⁵-1·10⁻¹ моль/л, с нижним пределом обнаружения 0.65 мг/л.

Конкурентное влияние сопутствующих в реальных объектах ионов представлено на рис. 7. В однократном соотношении все изученные ионы не оказывают заметного влияния.

Для сравнения в табл. 3 представлены потенциометрические характеристики предлагаемого цинк-селективного и электродов, близких по технической сущности. Предлагаемый цинк-селективный электрод имеет низкий предел обнаружения (0.65 мг/л) по сравнению с промышленным ХС-Zn-001 (3.2 мг/л) и функционирует в более кислой области рН, что приводит к повышению селективности.

Таблица 4

Результаты определения цинка в сточной воде и металлическом сплаве марки М143Х ($n = 5$; $P = 0.95$).

Table 4

Results of zinc determination in waste water and metal alloy M143X ($n = 5$; $P = 0.95$).

Метод		Содержание в сточной воде, мг/л	s_r	Содержание в сплаве марки М143Х, %	s_r
Ионометрия*					
Электроды	Zn-СЭ	0.13 ± 0.07	0.06	9.4 ± 0.7	0.06
	ХС-Zn-001	0.16 ± 0.07	0.06	9.9 ± 0.6	0.05
Атомно-абсорбционный		0.10 ± 0.01	0.01	9.7 ± 0.1	0.01

Примечание: * – пробы сточной воды концентрировались в 10 раз.

Апробирована возможность использования разработанного Zn-СЭ в анализе водных объектов и металлических сплавов (табл. 4). Результаты сравнивали с данными, полученными с помощью промышленного пленочного электрода ХС-Zn-001 и независимым атомно-абсорбционным методом (ContraAA-700).

Полученные экспериментальные данные близки по точности к результатам, полученным методами атомно-абсорбции, а также ионометрии с применением промышленного электрода. Таким образом, электрод с мембраной на основе поливинилхлорида модифицированного 2-меркаптобензотиазолом можно использовать как альтернативный ХС-Zn-001.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен состав мембраны для изготовления цинкselectивного электрода на основе ПВХ с электродноактивным компонентом – МПВХ, пластификатором – диоктилсебацатом, ионной добавкой – тетра-п-хлорфенилборат калия. Определены потенциометрические характеристики: линейный диапазон, крутизна электродной функции, рабочий интервал рН, время установления постоянного потенциала. Установлены потенциометрические коэффициенты селективности электрода по отношению к различным ионам. Выбраны условия определения цинка полученным сенсором в сплавах и сточной воде. Таким образом, разработан электрод, не уступающий по диапазону кислотности функционирования и селективности промышленному.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания FZNZ-2020-0002.

ACKNOWLEDGMENTS

Current work was financially supported by State Assignment FZNZ-2020-0002.

ЛИТЕРАТУРА

1. Печенкина И. А., Михельсон К. Н. Материалы мембран ионоселективных электродов на основе ионофо-

ров: проблемы и достижения (обзор) // Электрохимия. 2015. Т. 51, № 2. С. 115-126.

2. Михельсон К. Н. Развитие ионометрии в России в 1991-2010 годах // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67, № 1. С. 4-8.

3. Зейналов Р. З., Татаева С. Д., Магомедов К. Э. Сорбент на основе поливинилхлорида, модифицированный меркаптобензотиазолом для концентрирования меди, кадмия и свинца // Вестник дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки. 2017. Т. 32, № 3. С. 92-96.

4. Сухотин А. М. Справочник по электрохимии Л: Химия, 1981. 488 с.

5. [Электронный ресурс]: <https://www.analytik-jena.ru/ru/analiticheskoe-oborudovanie/produkcija/probopodgotovka.html> / Сайт Analytik Jena GmbH. (дата обращения: 05.07.2021).

6. Мембранный электрод, обратимый по ионам цинка на основе полимерного хелатного сорбента. / С. Д. Татаева [и др.] // Журнал аналитической химии. 2014. Т. 69, № 1. С. 50 – 55.

7. Потенциометрический сенсор обратимый по ионам цинка, меди и кадмия на основе пластифицированного 1-(2-пиридилазо)-2-нафтаола / С. Д. Татаева [и др.] // Заводская лаборатория. 2013. № Т. 79, № 8. С. 16–19.

8. Татаева С. Д., Магомедова В. С., Магомедов К. Э. Определение ионов свинца с помощью электрода на основе диантипирилметана. // Журнал аналитической химии. 2016. Т. 71, № 11. С. 1172–1176.

9. Ионселективные электроды на основе полианилиновых мембран / А. Айтак [и др.] // Электрохимия. 2004. Т. 40, № 7. С. 839–842.

10. Fakhari A. R., Shamsipur M., Ghanbari Kh. Zn(II)-selective membrane electrode based on tetra(2-aminophenyl)porphyrin // Analytica Chimica Acta. 2002. № 460. С. 177–183.

11. Highly Selective Amide-tethered 4-aminoquinoline- β -lactam Based Electrochemical Sensors for Zn (II) ion Recognition / K. Ajar [et al.] // Electrochimica Acta. 2015. № 166. С. 17 – 25.

12. Vassilev V.S., Hadjinikolova S.H., Boycheva S.V. Zn(II)-ion-selective electrodes based on GeSe₂-Sb₂Se₃-ZnSe glasses // Sensors and Actuators B. 2005. № 106. С. 401 – 406.

13. A zinc-selective electrode based on N,N'-bis(acetylaceton) ethylenediimine / V. K. Gupta [et al.] // Sensors and Actuators B. 2006. № 114. С. 812 – 818.

14. Магомедов К.Э., Татаева С.Д., Горячая В.С. Пластифицированная поливинилхлоридная мембрана цинкselectивного электрода // Вестник Дагестанского государственного университета. 2016. № 6. С. 246 – 250.

15. Sulekh C., Dev. R. S. Zinc(II) selective poly(vinyl chloride) membrane ISE using a macrocyclic compound 1,12,14-triazole-5,8-dioxo-3(4),9(10)-dibenzoylcyclopentadeca-1,12,14-

triene as neutral carrier // *Journal of Saudi Chemical Society*. 2010. № 14. С. 55 – 60.

16. [Электронный ресурс]: <http://www.td-anion.ru/catalog/elektrody-dlya-potentsiometrii/xc-zn-001-electrod-cink-selectivni.htm> / Сайт ТД анион. Аналитическое оборудование для физико-химического анализа жидких сред (дата обращения: 05.07.2021).

REFERENCES

1. Pechenkina I. A., Mikhelson K. N. Materials for the ionophore-based membranes for ion-selective electrodes: Problems and achievements (review paper). *Russian Journal of Electrochemistry*. 2015. Vol. 51. no 2. p. 93-102. DOI 10.1134/S1023193515020111.
2. Mikhelson K. N. Development of Ion-selective Electrodes in Russia in 1991–2010. *Journal of Analytical Chemistry*. 2012, Vol. 67, no 1. p. 1–5. DOI 10.1134/S1061934811110104.
3. Zeinalov R. Z., Tataeva S. D., Magomedov K. E. [Sorbent based on polyvinyl chloride modified with mercaptobenzothiazole for concentration of copper, cadmium and lead]. *Vestnik dagestanskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 1: Estestvennye nauki [Bulletin of the Dagestan State University. Series 1: Natural Sciences]*. 2017, Vol. 32, no. 3, pp. 92-96 (in Russian).
4. Sukhotin A. M. *Spravochnik po elektrokhemii [Handbook of Electrochemistry]*. Leningrad: Khimiia, 1981, 488 p (in Russian).
5. System of sample preparation speedwave XPERT.: electronic // Analytik Jena GmbH. Available at: <https://www.analytik-jena.ru/ru/analiticheskoe-oborudovanie/produkcija/probopodgotovka.html> (accessed 05.07.2021) (in Russian).
6. Tataeva S.D., Ramazanov A.Sh., Magomedov K.E., Bakhmudova A.G. A membrane electrode reversible to zinc ions based on a polymer chelating adsorbent. *Journal of Analytical Chemistry*. 2014. vol. 45. no 1. pp. 45-50. DOI: 10.1134/S1061934813110154.
7. Tataeva S.D., Ramazanov A. Sh., Magomedov K.E., Goryachaya V.S. [Potentiometric sensor reversible in zinc, copper, and cadmium ions based on plasticized 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol]. *Zavodskaja Laboratoriia. Diagnostika Materialov. [Factory Laboratory. Diagnostics of Materials]* 2013, vol. 79, no. 8, pp. 16 – 19 (in Russian).
8. Tataeva S. D. Magomedova V. S., Magomedov K. E. Determination of lead ions using an diantipyrylmethane-based electrode. *Journal of Analytical Chemistry*. 2016. vol. 71. no 11. pp. 1115-1119. DOI: 10.7868/S0044450216110189.
9. Aytak A., Kabasakaloglu M., Sari B., Talu M. [Ion selective electrodes based on polyaniline membranes]. *Elektrokhiimiia [Russian Journal of Electrochemistry]*. 2004, vol. 40, no. 7, pp. 839 - 842 (in Russian).
10. Fakhari A. R. Shamsipur M., Ghanbari Kh. Zn(II)-selective membrane electrode based on tetra (2-aminophenyl) porphyrin. *Analytica Chimica Acta*. 2002, no. 460, pp. 177 - 183. DOI: 10.1016/S0003-2670(02)00200-3.
11. Ajar K., Raghu K., Vipani K., Rakesh M. Highly Selective Amide-tethered 4-aminoquinoline- β -lactam Based Electro-chemical Sensors for Zn (II) ion Recognition. *Electrochimica Acta*. 2015, no. 166, pp. 17 - 25. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.03.014.
12. Vassilev V.S., Hadjinikolova S.H., Boycheva S.V. Zn (II)-ion-selective electrodes based on GeSe₂ – Sb₂Se₃ – ZnSe glasses. *Sensors and actuators b: chemical*. 2005, no. 106, pp. 401 - 406. DOI: 10.1016/j.snb.2004.06.038.
13. Gupta V. K., Agarwal S., Jakob A., Lang H. A zinc-selective electrode based on N, N'-bis (acetylaceton) ethylenediamine. *Sensors and actuators b: chemical*. 2006, no. 114, pp. 812 - 818. DOI: 10.1016/j.snb.2005.07.039.
14. Magomedov, K. E., Tataeva S. D. Goriachaia V. S. [Zinc selective electrode plasticized PVC membrane]. *Vestnik dagestanskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 1: Estestvennye nauki. [Bulletin of the Dagestan State University. Series 1: Natural Sciences]*. 2016, no. 6, pp. 246 – 250 (in Russian).
15. Sulekh C. Dev. R.S. Zinc (II) selective poly (vinyl chloride) membrane ISE using a macrocyclic compound 1,12,14-triazole-5,8-dioxo-3 (4), 9 (10) - dibenzoylcyclopentadeca-1, 12,14-triene as neutral carrier. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2010, no. 14, pp. 55 – 60. DOI: 10.1016/j.jscs.2009.12.009.
16. [XC-Zn-001 zinc-selective electrode (5x10⁻⁵ ... 0.1 mol / l). // Td anion. Analytical equipment for physical and chemical analysis of liquid media]. Available at: <http://www.td-anion.ru/catalog/elektrody-dlya-potentsiometrii/xc-zn-001-electrod-cink-selectivni.htm> (accessed 05.07.2021) (in Russian).