

В.С. Воробець*¹, С.С. Фоманюк¹, Г.Я. Колбасов¹, Н.П. Смірнова², О.П. Ліннік²

ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ Cu(II) У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ З ВИКОРИСТАННЯМ ІНВЕРСІЙНОГО ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО МЕТОДУ

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. Паладіна 32/34, 03680 Київ-142, Україна

² Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

*e-mail: vorobetsvs@i.ua

Показано можливість використання електродних матеріалів на основі діоксиду титану, модифікованого іонами цинку та наночастинками золота для визначення концентрації Cu(II) у рідинах методом інверсійної вольтамперометрії (ІВАМ) та інверсійним фотоелектрохімічним методом (ІФМ). Чутливість методу до Cu^{2+} — 0.3 мг/л. Показано, що інверсійний фотоелектрохімічний метод перспективний при селективному визначенні концентрації міді в рідинах.

К л ю ч о в і с л о в а : діоксид титану, визначення міді(II), інверсійна вольтамперометрія, інверсійний фотоелектрохімічний метод.

ВСТУП. Мідь відіграє важливу роль у процесі життєдіяльності організмів. В організмі людини іони міді(II) беруть участь в окисно-відновних процесах і нестача їх ускладнює лікування і профілактику різних захворювань (таких як хвороби Менкеса, Вільсона, Альцгеймера, Паркінсона та ін.) [1, 2]. Надлишок міді приводить до ураження шлунково-кишкового тракту, анемії, гепатиту та інших захворювань. Тому визначення концентрації міді як у питній воді, так і в організмі людини з використанням високочутливих методів є актуальною проблемою. Одним із таких є метод інверсійної вольтамперометрії (ІВАМ), сутність якого полягає в концентруванні елементів, що аналізуються, у катодній області потенціалів і подальшому електро-розчиненні продуктів відновлення цих елементів в анодній області [3].

Електроди для ІВАМ зазвичай виготовляють із твердих інертних (золота, платини) чи рідких (ртуть) металів або різних форм вуглецю (скловуглець, піролітичний графіт

або спектральні вуглі, імпрегновані парафіном або полімером, а також вугільні пастові електроди) [3–5]. Однак висока вірогідність протікання на цих електродах побічних реакцій створює перешкоди для аналітичних сигналів елементів, що визначаються, та токсичність парів ртуті вимагає пошуку нових недорогих нетоксичних, хімічно інертних матеріалів із стабільними характеристиками для методу ІВАМ. У попередніх роботах нами було розроблено методи синтезу плівок на основі діоксиду титану та $\text{Zn}^{2+}/\text{TiO}_2$ з наночастинками (НЧ) благородних металів. Визначено режими УФ-опромінення та термообробки синтезованих темплатним золь-гель методом плівок, що дозволяють сформувати НЧ певного розміру [6]. Встановлена залежність між складом електродів, одержаних нанесенням плівок на титанові пластини, та їх активністю в реакції електрокаталітичного відновлення кисню [7]. Метою даної роботи є дослідження придатності синтезованих електродів на основі плівок модифікованого діок-

© В.С. Воробець, С.С. Фоманюк, Г.Я. Колбасов, Н.П. Смірнова, О.П. Ліннік, 2019

сиду титану для визначення концентрацій Cu(II) методом ІВАМ. Крім того, показано, що для цих цілей буде використано новий інверсійний фотоелектрохімічний (ІФЕ) метод визначення елементів, завдяки якому можливо суттєво підвищити чутливість та селективність методу ІВАМ завдяки вимірам спектрів фотоструму в анодній області для накопичених методом ІВАМ продуктів реакцій.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.

Електроди на основі плівок нанодисперсного діоксиду титану, модифікованого іонами цинку та наночастинками золота, одержували за допомогою золь-гель методу [6]. Для модифікування НЧ золота до золь, що містив тетрапропоксид титану, ацетат цинку та нейонний кополімер Pluronic P123, додавали тетрафторауратну кислоту (3 % мол.). Золь наносили на титанові субстрати методом витягування, кожен шар висушували при 60 °C 30 хв, опромінювали УФ-світлом протягом 10 хв, потім прожарювали, поступово підвищуючи температуру (1.5 °C хв⁻¹) до 500 °C та витримували 2 години.

Таким чином, Au^{3+} -іони відновлюються в бінарному золі Zn - та Ti -металорганічних сполук. У золі відбувається часткова кристалізація TiO_2 та часткове відновлення Au^{3+} -іонів, що завершуються при термо- та УФ-обробці. Синтезовані плівки, згідно з даними КР-спектроскопії, мають структуру анатазу, НЧ золота з розмірами 3–10 нм рівномірно розподілені в плівці [6]. Для визначення Cu(II) методом ІВАМ було застосовано 3 % $\text{Au/Ti}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_2$ електроди, які мали високу активність у процесі електрокаталітичного відновлення кисню та розташування енергетичних рівнів [7], термодинамічно вигідне для перебігу процесів відновлення.

Визначення токсичних елементів методом інверсійної вольтамперометрії вимагає вибору складу фонового електроліту, потенціалу і тривалості електролізу, а також швидкості розгортки потенціалу при реєстрації вольтамперної кривої. Визначення Cu(II) на 3 % $\text{Au/Ti}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_2$ -електродах методом ІВАМ

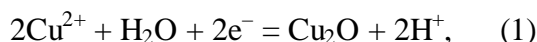
проводили у фонових електролітах на основі 0.4 М мурашиної кислоти та ацетату амонію (рН 7,5) при наступних умовах: електрохімічне очищення індикаторного електрода при потенціалі +(100–200) мВ протягом 20 с, накопичення міді у вигляді оксиду міді на поверхні індикаторного електрода при потенціалі –1400 мВ протягом 120 с та наступне анодне розчинення оксиду при лінійній розгортці потенціалу від –1200 до +200 мВ зі швидкістю 50 мВ/с.

Досліди по визначенню концентрації іонів Cu(II) у розчинах методом ІВАМ проводили в трьохелектродній електрохімічній комірці, де в якості індикаторного електрода використовували плівки TiO_2 , модифікованого Zn^{2+} -іонами та наночастинками Au , в якості електрода порівняння — хлор-срібний електрод і допоміжного електрода — платину. Пробу кожного зразка визначали як середнє значення 3–4 вимірів. Концентрацію Cu(II) у комірці встановлювали методом добавок, для чого використовували розчини, що містять певну кількість міді, які були приготовані на основі стандартних зразків і бідистильованої води.

Фотоелектрохімічні властивості плівок TiO_2 у розчинах з вмістом іонів міді досліджували за допомогою установки, до складу якої входили ксенонова лампа потужністю 0.5 кВт, монохроматор МДР-2 та потенціометр ЕР 21. Вимірювання фотоелектрохімічного струму проводили у трьохелектродній комірці з кварцовим віконцем. Комірку заповнювали розчином, що містив іони міді, до якого додавали оцтовокислий амоній до концентрації 1 моль/л та 1 моль/л хлориду калію для збільшення чутливості методу. Після кожного вимірювання плівки TiO_2 виймали з розчину, промивали та протравлювали протягом 5 хвилин 1М розчином HCl для видалення Cu_2O з поверхні TiO_2 .

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Визначення концентрації Cu(II) . Встановлено, що на анодній вольт-амперній кривій фонового електроліту (0.4 моль·л⁻¹ мурашиної ки-

слоти та/або ацетату амонію) в інтервалі потенціалів $-1100 - +100$ мВ величина електрохімічного струму не перевищувала $1.5 \cdot 10^{-5}$ мА. На анодній кривій модельного розчину на основі мурашиної кислоти після накопичення міді у вигляді оксиду, що протікає за реакцією [8]:



Реєструється максимум струму при потенціалі ~ -50 мВ. Із введенням в аналізований розчин добавки стандартного розчину міді максимум струму окиснення зростає пропорційно збільшенню концентрації іонів міді.

При використанні фонових розчинів на основі ацетату амонію після попереднього катодного накопичення міді за реакцією (1), максимум струму при анодній розгортці потенціалу реєструється при потенціалах $+(100-150)$ мВ (рис. 1). При цьому аналітичний сигнал міді в розчинах ацетату амонію був вищим, ніж у розчинах мурашиної кислоти, вірогідно, за рахунок ацетат-іонів, що сприяють утворенню одновалентної міді та Cu_2O за реакцією (1) [8].

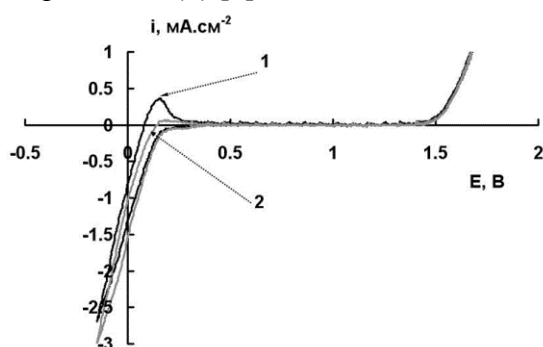


Рис. 1. Вольтамперні залежності електрода 3 % $\text{Au/Ti}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_2$ в 1М розчині ацетату амонію (рН 7.5): 1 — перший цикл; 2 — другий цикл. Концентрація Cu(II) — 1М.

Встановлено, що величина аналітичного сигналу міді у досліджених модельних розчинах на основі ацетату амонію та мурашиної кислоти пропорційна концентрації іонів міді у розчині (рис. 2). Чутливість методу до міді(II) становила $0.3 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$.

Таким чином, електродні матеріали на

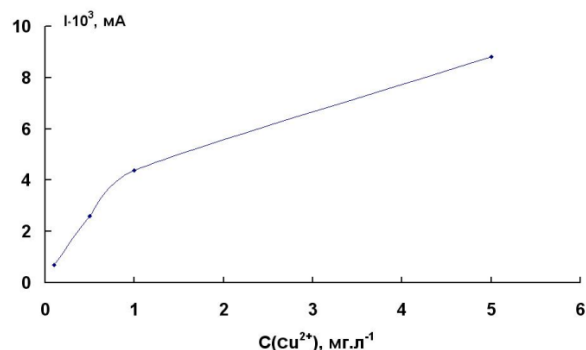


Рис. 2. Залежність величини струму електроокиснення від концентрації іонів Cu(II) у розчині 0.4 М мурашиної кислоти. $E = -0.05$ В.

основі нанодисперсного діоксиду титану, модифікованого оксидом цинку та наночастинками золота, можуть бути використані для визначення вмісту міді(II) в рідинах методом інверсійної вольтамперометрії. Метод дозволяє встановлювати концентрацію міді, яка нижча за рівень ГДК (для Cu(II) ГДК — $1 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ [9]).

Для збільшення селективності методу ІВАМ при визначенні концентрацій міді(II) у розчинах може бути використана фотоелектрохімічна методика, за якою виявляють зміни фотоструму напівпровідникового електрода в області його власного поглинання світла в залежності від концентрації міді у розчині [10–16]. Але за такою методикою неможливо визначати вміст міді(II) у розчині, який містить суміш інших токсичних елементів. Для цього випадку нами запропоновано інверсійний фотоелектрохімічний метод, сутність якого полягає у попередньому електроконцентруванні досліджуваних елементів в катодній області потенціалів, як і в методі ІВАМ, та подальшому вимірюванні спектральних фотоелектрохімічних характеристик продуктів електроконцентрування.

Для виявлення Cu^{2+} використано електрода 3 % $\text{Au/Ti}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_2$. Оксид міді(I), що утворюється в катодній області при потенціалі електроконцентрування, фоточутливий у цій області, оскільки Cu_2O є напівпровідником p -типу. У розчинах 1М оцтовокислого

амонію, що містять іони Cu^{2+} , катодна поляризація фотоелектрода на основі TiO_2 приводить до появи катодного фотоструму, при цьому із збільшенням вмісту іонів міді в розчині значення квантового виходу фотоструму зростають (рис. 3). Спектральна чутливість поверхневого шару відповідає спектру поглинання Cu_2O , ширина забороненої зони якого складає 2.1–2.2 еВ у залежності від умов одержання плівки [16].

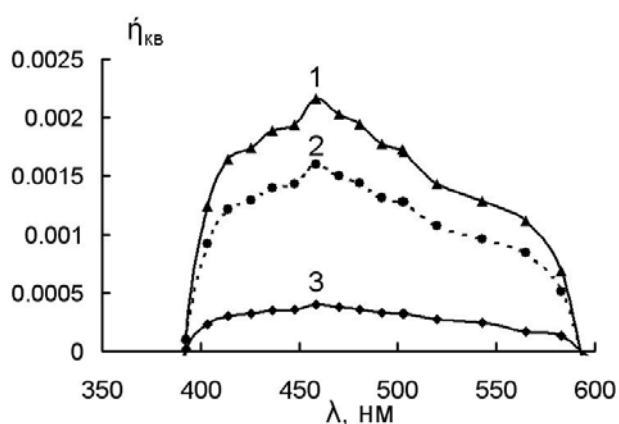


Рис. 3. Спектри квантового виходу катодного фотоструму плівок 3 % $\text{Au/Ti}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_2$ в 1М розчинах $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ з вмістом іонів міді: 1 – 3 $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$, 2 – 2 $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$, 3 – 0.3 $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$. $E = -0.2$ В.

Аналіз спектрів квантового виходу катодного фотоструму Cu_2O (рис. 3) показав, що його максимум залежить від концентрації міді в розчині (рис. 4).

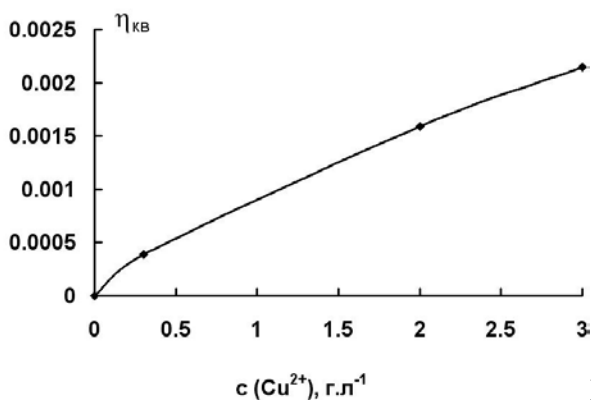


Рис. 4. Квантовий вихід фотоструму в залежності від концентрації іонів міді(II) в 1М розчинах $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. $\lambda = 460$ нм.

Таким чином, застосування фотоелектрохімічних вимірювань дозволяє визначати концентрацію іонів Cu^{2+} у розчинах по величині фотоелектрохімічного струму у видимій ділянці спектру за рахунок поглинання світла поверхневим шаром Cu_2O .

ВИСНОВКИ. Електродні матеріали на основі діоксиду титану, модифікованого іонами цинку та наночастинками золота, придатні для визначення концентрації Cu(II) у рідинах методами інверсійної вольтамперометрії. Чутливість методу ІВАМ до міді(II) при використанні досліджених матеріалів становила 0.3 $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$. Показано, що інверсійний фотоелектрохімічний метод перспективний при селективному визначенні концентрації міді(II) у рідинах.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ Cu(II) В ВОДНОЙ СРЕДЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНВЕРСИОННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА

В.С.Воробец*¹, С.С.Фоманюк¹, Г.Я.Колбасов¹, Н.П.Смирнова², О.П.Линник²

¹ *Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Палладина, 32/34, Киев, 03680, Украина*

² *Институт химии поверхности им. О.О.Чуйко НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

* e-mail: vorobetsvs@i.ua

Показана возможность использования электродных материалов на основе диоксида титана, модифицированного ионами цинка и наночастицами золота для определения концентрации Cu(II) в жидкостях методом инверсионной вольтамперометрии (ИВАМ) и инверсионным фотоэлектрохимическим методом (ИФМ). Чувствительность к меди(II) метода ИВАМ составляет 0.3 $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$. Показано, что инверсионный фотоэлектрохимический метод перспективен при селективном определении концентрации меди(II) в жидкостях.

К л ю ч е в ы е с л о в а: диоксид титана, определение меди Cu(II) , инверсионная вольтамперо-

метрия, инверсионный фотоэлектрохимический метод.

DETERMINATION OF CU(II) CONCENTRATION IN AQUEOUS MEDIUM USING INVERSION ELECTROCHEMICAL METHOD

V.S. Vorobets^{*1}, S.S. Fomanyuk¹, G.Ya.Kolbasov¹, N.P.Smirnova², O.P.Linnik²

¹ V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kiev, 03680, Ukraine

² Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Street, Kiev, 03164, Ukraine

* e-mail: vorobetsvs@i.ua

Electrode materials based on titanium dioxide modified with zinc ions and gold nanoparticles, synthesized by sol-gel method, were used to determine the concentration of Cu(II) in liquids by stripping voltammetry method. Determination of Cu(II) was done using background solutions based on 0.4 M formic acid and ammonium acetate buffer (pH 7.5) using the standard addition method with a potential scanning speed of 50 mV·s⁻¹. The solution was stirred during the preliminary electrolysis at a potential of -1400 mV (vs silver-chloride reference electrode) for 120 seconds and then the potential was scanned from -1200 to +200 mV. It is shown that the background solution based on ammonium acetate buffer provides a higher sensitivity and a good selectivity of peaks for the determination of copper compared to the background solution based on formic acid. Determined that value of the analytical signal of copper in the studied model solutions based on ammonium acetate and formic acid is proportional to the concentration of copper ions in the solution. To increase the selectivity of stripping voltammetry method in determining copper concentrations in solutions, an inversion spectral photoelectrochemical method was proposed, the essence of which is preliminary electroconcentration of the elements under investigation in the cathode potential region and subsequent measurement of the spectral photoelectrochemical characteristics of electroconcentration products. It has been found that in solutions of 1 M ammonium acetate containing Cu²⁺ ions, the cathodic polarization of TiO₂-based

photoelectrode leads to the appearance of a cathode photocurrent and the values of photocurrent quantum yield increase with increasing content of copper ions in the solution. The spectral sensitivity of the surface layer corresponds to the absorption spectrum of Cu₂O. The sensitivity of stripping voltammetry method to copper Cu(II) using the materials studied was 0.3 mg·Γ⁻¹. It is shown that the inversion photoelectrochemical method is promising in the selective determination of copper concentration in liquids.

К е у w o r d s: titanium dioxide, determination of copper(II), stripping voltammetry, inversion spectral photoelectrochemical method.

ЛІТЕРАТУРА

1. Mercer J.F.B. The molecular basis of copper-transport diseases // Trends Mol. Med. -2001. -7. -P. 64–67.
2. Yin. K., Wu Y., Wang S., Chen L. A sensitive fluorescent biosensor for the detection of copper ion inspired by biological recognition element pyoverdine // Sensors and Actuators B: Chemical. -2016. -232. -P. 257–263.
3. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. –М.: Мир, 1980.
4. Х. З. Брайнина, Н. Ю. Стожко, Л. В. Алешина, Г. Н. Лулунова. Безртутный электрод для определения амальгамообразующих элементов методом инверсионной вольтамперометрии // Журн. аналит. химии. -2003. -58, № 10. –С. 1078–1084.
5. Brainina Kh.Z., Stozhko N.Yu., Belysheva G.M. et al. Determination of heavy in untreated dry wines by anodic stripping voltammetry with modified thick-film electrode // Anal. Chim. Acta. -2004. -14, № 2. -P. 227–234.
6. Linnik O., Smirnova N., Korduban O., Eremenko A. Gold nanoparticles into Ti_{1-x}Zn_xO₂ films: Synthesis, structure and application // Materials Chem. Phys. – 2013. -142. -P. 318–324.
7. Smirnova N., Vorobets V., Linnik O., Manuilov E., Kolbasov G., Eremenko A. Photoelectrochemical and photocatalytic properties of mesoporous TiO₂ films modified with silver and gold nanoparticles // Surf. and

- Interface Analysis. -2010. **-6-7**, № 42. -P. 1205–1208.
8. Brandt I.S., Tumelero M.A., Pelegrini S., Zangari G., Pasa A.A. Electrodeposition of Cu_2O : growth, properties, and applications // J. of Solid State Electrochemistry. -2017. **-21**. -P. 1999–2020.
 9. Дорогунцов С.І., Коценко К.Ф., Хвесик М.А. Екологія. — К.: КНЕУ, 2005.
 10. Suhaimi S., Shahimin M.M., Alahmed Z.A. et al. Materials for enhanced dye-sensitized solar cell performance: Electrochemical application // International Journal of Electrochemical Science. -2015. **-10**, № 4. -P. 2859–2871.
 11. Zhao W.-W., Xu J.-J., Chen H.-Y. Photoelectrochemical DNA Biosensors // Chemical Revue. -2014. **-114**, № 15. -P. 7421–7441.
 12. Cooper J. A., Wu M., Compton R.G. Photoelectrochemical analysis of ascorbic acid // Analytical Chemistry. -1998. **-70**. -P. 2922–2927.
 13. Dong D., Zheng D., Wang F.-Q. et al. Quantitative Photoelectrochemical Detection of Biological Affinity Reaction: Biotin–Avidin Interaction // Analytical Chemistry. -2003. **-76**. -P. 499–501.
 14. Sun B., Dong J., Shi W.J., Ai S.Y. A hierarchical charge transport cascade based on $W-Bi_2S_3$ /poly(thiophenyl-3-boronic acid) hybrid for robust photoelectrochemical analysis of subgroup J of avian leukosis virus // Sensors and Actuators B: Chemical. -2016. **-229**. -P. 75–81.
 15. Wen G., Wen X., Choi M.M. F., Shuang S. Photoelectrochemical sensor for detecting Hg^{2+} based on exciton trapping // Sensors and Actuators B: Chemical. -2015. **-221**. -P. 1449–1454.
 16. Hsu Y.-K., Yu C.-H., Chen Y.-C., Lin Y.-G. Hierarchical Cu_2O photocathodes with nano/microspheres for solar hydrogen generation // RSC Advances. -2012. **-2**, № 32. -P. 12455–12459.
 2. Yin K., Wu Y., Wang S., Chen L. A sensitive fluorescent biosensor for the detection of copper ion inspired by biological recognition element pyoverdine. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016. **232**: 257.
 3. Vydra F., Shtulik K., Yulakova E. *Inversion voltammetry*. (Moscow: Mir, 1980). [in Russian].
 4. Brainina Kh.Z., Stozhko N.Yu., Aleshina L.V., Lipunova G.N. Mercury-free electrode for the determination of amalgam-forming elements by stripping voltammetry method. *Journ. Anal. Chem.* 2003. **58** (10): 1078. [in Russian].
 5. Brainina Kh.Z., Stozhko N.Yu., Belysheva G.M., Inzhevatoва O.V., Kolyadina L.I. Determination of heavy in untreated dry wines by anodic stripping voltammetry with modified thick-film electrode. *Anal. Chim. Acta*. 2004. **14** (2): 227.
 6. Linnik O., Smirnova N., Korduban O., Eremenko A. Gold nanoparticles into $Ti_{1-x}Zn_xO_2$ films: Synthesis, structure and application. *Materials Chemistry and Physics*. 2013. **142**: 318.
 7. Smirnova N., Vorobets V., Linnik O., Manuilov E., Kolbasov G., Eremenko A. Photoelectrochemical and photocatalytic properties of mesoporous TiO_2 films modified with silver and gold nanoparticles. *Surf. and Interface Analysis*. 2010. **6-7** (42): 1205.
 8. Brandt I.S., Tumelero M.A., Pelegrini S., Zangari G., Pasa A.A. Electrodeposition of Cu_2O : growth, properties, and applications. *J. Solid State Electr.* 2017. **21**: 1999.
 9. Doroguntsov S.I., Kotsenko K.F., Khvesyk M.A.. *Ecology*.— К.:КНЕУ, 2005.
 10. Suhaimi S., Shahimin M.M., Alahmed Z.A., Chysky J., Reshak A.H. Materials for enhanced dye-sensitized solar cell performance: Electrochemical application. *Int. J. Electrochem. Sci*. 2015. **10** (4): 2859.
 11. Zhao W.-W., Xu J.-J., Chen H.-Y. Photoelectrochemical DNA Biosensors. *Chem. Rev.* 2014. **114** (15): 7421.
 12. Cooper J.A., Wu M., Compton R.G. Photoelectrochemical analysis of ascorbic acid. *Anal. Chem.* 1998. **70**: 2922.

REFERENCES

1. Mercer J.F.B. The molecular basis of copper-transport diseases. *Trends Mol. Med.* 2001. **7**: 64.

13. Dong D., Zheng D., Wang F.-Q., Yang X.-Q., Wang N., Li Y.-G., Guo L.-H., Cheng J. Quantitative Photoelectrochemical Detection of Biological Affinity Reaction: Biotin–Avidin Interaction. *Anal. Chem.* 2003. **76**: 499.
14. Sun B., Dong J., Shi W.J., Ai S. Y. A hierarchical charge transport cascade based on W-Bi₂S₃/poly(thiophenyl-3-boronic acid) hybrid for robust photoelectrochemical analysis of subgroup J of avian leukosis virus. *Sensor Actuat. B-Chem.* 2016. **229**: 75.
15. Wen G., Wen X., Choi M.M.F., Shuang S. Photoelectrochemical sensor for detecting Hg²⁺ based on exciton trapping. *Sensor Actuat. B-Chem.* 2015. **221**: 1449.
16. Hsu Y.-K., Yu C.-H., Chen Y.-C., Lin Y.-G. Hierarchical Cu₂O photocathodes with nano/microspheres for solar hydrogen generation. *RSC Adv.* 2012. **2** (32): 12455.

Надійшла

05.07.2019