

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ СВИНЦЮ (II) ТА КИСНЮ В РІДКИХ СЕРЕДОВИЩАХ НА ЕЛЕКТРОДАХ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ ТИТАНУ, МОДИФІКОВАНОГО ІТРИЄМ

В. С. Воробець^{1}, І. А. Медик¹, Г. Я. Колбасов¹,
С. В. Карпенко², С. Я. Обловатна¹, Н. Г. Антонюк³*

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна;

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Омеляна Пріцака, 3, Київ 03142, Україна;

³Національний університет «Києво-Могилянська академія»,
вул. Григорія Сковороди, 2, Київ, 04655

*e-mail: vorobetsvs@i.ua

У зазначеній роботі показано можливість застосування методу анодної інверсійної вольтамперометрії (ІВАМ) на електродах на основі нанокристалічних тонких плівок модифікованого ітрієм діоксиду титану для виявлення вмісту свинцю (II) та водночас кисню за їхньої спільної присутності в рідинах, що є актуальним завданням при розробленні електрохімічних мультисенсорів токсичних речовин та кисню у рідких середовищах. Сvineць визначали під час сканування анодного потенціалу після попереднього електроконцентрування електроду в розчині електроліту із вмістом іонів Pb(II); кисень – при катодному скануванні потенціалу. Вивчено вплив умов електро накопичення (потенціалу і часу), складу фонового електроліту, а також сторонніх іонів на аналітичний сигнал (АС) свинцю (II). Залежність АС свинцю від концентрації іонів Pb(II) в електроліті була лінійною в діапазоні концентрацій 0,01–8 мг·л⁻¹. Максимальна чутливість електродів до розчиненого кисню мала значення $(3 \div 6) \cdot 10^{-3}$ мг·л⁻¹, до Pb(II) – 0,01 мг·л⁻¹.

Ключові слова: інверсійна вольтамперометрія, діоксид титану, свинець.

ВСТУП. Сvineць – це токсичний метал, широке застосування якого призвело до значного забруднення довкілля й виникнення проблем зі здоров'ям людей у багатьох країнах. Накопичення Pb в організмі люди-

ни шкідливо впливає на нервово-психічний розвиток у дітей, підвищує артеріальний тиск і викликає ураження нирок і анемію [1]. Неврологічні та поведінкові наслідки впливу свинцю вважають незворотними.

В організм людини він проникає головним чином через органи дихання і травлення. Видаляється з організму дуже повільно, внаслідок чого накопичується в кістках, печінці та нирках [1]. Природними джерелами надходження свинцю в поверхневі води є процеси розчинення ендегенних (галеніт) і екзогенних (англезит, церусит та ін.) мінералів. Значне підвищення вмісту свинцю в навколишньому середовищі (у т. ч. і в поверхневих водах) пов'язано зі спалюванням вугілля, застосуванням в моторному паливі, з виносом у водні об'єкти зі стічними водами викидів рудозбагачувальних фабрик, деяких металургійних заводів, хімічних виробництв, шахт і т. д. Суттєвими факторами зниження концентрації свинцю у воді є адсорбція його колоїдними речовинами та суспензіями і осадження з ними в донні відкладення. В числі інших металів свинець виводиться і накопичується водними організмами. Гранична норма свинцю у воді водних об'єктів для задоволення питних, господарсько-побутових та інших потреб населення становить $0,03 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ [2]. Тому розроблення чутливих методів для визначення малих концентрацій свинцю є актуальною темою. Крім визначення вмісту свинцю актуальним завданням у багатьох випадках є також визначення концентрації кисню, який відіграє важливу роль в окислювально-відновних процесах і може служити індикатором стану біологічних об'єктів та живих організмів.

Для визначення важких металів, у тому числі свинцю, найбільш чутливим, селективним і відносно простим методом аналізу є інверсійна вольтамперометрія (ІВАМ) [3].

Надзвичайна чутливість методу ІВАМ пояснюється етапом попереднього кон-

центрування, під час якого метали, які присутні у розчині у своїй катіонній формі (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ...), електровідновлюються до відповідного металу чи інших проміжних сполук і накопичуються на робочому електроді. Процес накопичення елементів на робочому електроді проводять за заданих значень потенціалу та часу електроконцентрування. На наступному етапі застосовують анодне сканування потенціалу, під час якого відбувається окиснення продуктів електроконцентрування. Ця електрохімічна реакція зазвичай супроводжується струмом, пропорційним кількості іонів металу, початково присутніх у розчині, і забезпечує високу чутливість методу. Таким чином електроди, які використовують за методом ІВАМ, являють собою унікальний тип хімічних сенсорів, у яких процеси накопичення і окиснення продуктів реакцій розділені за часом. При цьому кожен продукт катодного відновлення токсичних елементів окиснюється за певного потенціалу, що забезпечує селективність методу.

Як активні електроди за методом інверсійної вольтамперометрії використовують ртутні електроди [4], ртутно-плівкові [5–7], амальгамні [8], також різні види безртутних електродів: плівкові електроди з бісмуту [9–11], вугільні пастові електроди, вугільні електроди з трафаретним друком, модифіковані різними матеріалами, такими як вуглецеві нанотрубки, графен і полімери [12,13], скловуглецеві електроди [14–17], модифіковані наночастинками золота електроди на основі вуглецевих матеріалів [18], тонкі плівки металів та оксидів металів [19, 20], а також композитні тонкоплівкові електроди [21]. Як фонові розчини використовують різні електроліти: розчи-

ни неорганічних (HCl , HClO_4) і органічних кислот (мурашиної, оцтової) [22], а також буферні розчини (аміачний, ацетатний).

Плівкові ртутні електроди з підкладками з благородних металів або вуглецевих матеріалів знайшли широке застосування в аналітичних лабораторіях для одночасного визначення важких металів методом ІВАМ, адже модифікування поверхні електродів ртуттю дозволяє багато в чому зменшити або виключити взаємний вплив водночас осаджуваних металів. Однак недостатньо відтворювані умови формування плівкових покриттів на неоднорідній поверхні підкладки, їхня нестійкість та зміна аналітичних характеристик у процесі вимірювання, недовговічність підкладки, взаємний вплив компонентів ускладнюють проведення аналізу.

У роботі [17] визначення свинцю проводили за аналітичним сигналом свинцю (II), одержаним за анодної розгортки поляризованої напруги з використанням безртутного вуглесталового електроду у фоновому електроліті на основі хлорної кислоти. Однак недоліком способу є додавання розчину іонів Hg(II) до фонового електроліту, хоча європейська директива (European Directive 2008/105/EC) забороняє використання ртуті в аналізах питної води.

Відомий спосіб визначення концентрації свинцю (II) за допомогою інверсійної вольтамперометрії на товстоплівковому графітвмісному електроді, модифікованому формазаном [23], де як електроліт використовували ацетат натрію з додаванням хлориду натрію. Недоліком цього способу є негативний вплив розчиненого кисню на вимірювання та необхідність його видалення з розчину при аналізі.

Відомі також способи застосування інших безртутних електродів для визначення концентрації Pb(II) методом ІВАМ: на основі вугільно-пастового електроду [24], вісмутного електроду [25], золотого [26], платиного електроду [27], електроду на основі срібла [28], а також електродів зі скловуглецю [29, 30]. Ці електроди мають низьку межу виявлення Pb(II) і маленьку похибку, однак є складними і дорогими у виготовленні. Так, наприклад, особливо чутливими електродами є скловуглецевий електрод, модифікований складною плівкою Nafion, бісмутний електрод, покритий нафіоном, електроди, модифіковані плівкою золота з межею визначення – $0,02 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ для Pb^{2+} ; круглий срібний електрод із межею визначення – $0,04 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ для Pb^{2+} ; вісмутний електрод із межею визначення – $0,1 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ для Pb^{2+} .

Недоліком більшості методик вольтамперометричного визначення свинцю з використанням розглянутих електродів є негативний вплив розчиненого кисню на вимірювання та необхідність його видалення з розчину при аналізі, і неможливість їхнього використання для спільного визначення вмісту кисню та свинцю у рідких середовищах, що зумовлено низькою каталітичною активністю електродів та їхньою нестабільністю за спільних вимірів концентрації цих речовин; а також використання токсичних (ртутних) або складних і дорогих у виготовленні електродів.

Для спільного виявлення вмісту свинцю (II) та кисню в рідких середовищах ми використали тверді електроди, активний шар яких містив плівку нанодисперсного діоксиду титану, модифікованого іонами ітрію (III), які проявляли високу каталітичну

активність у процесі електровідновлення кисню [31].

Мета роботи – встановлення можливості спільного виявлення свинцю і кисню методом ІВАМ із використанням синтезованих індикаторних електродів на основі плівок модифікованого ітрієм діоксиду титану. Отримані дані можна застосовувати на санітарно-епідеміологічних, гідрохімічних, екологічних підприємствах і в системах для контролю вмісту свинцю і кисню в технологічних процесах та моніторингу навколишнього середовища.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Електроди на основі плівок нанодисперсного діоксиду титану одержували за допомогою золь-гель-методу з тетраізопропоксиду титану (IV) [31] із використанням як пороутворюючого компонента Тритону Х-100. Для модифікування іонами ітрію в прекурсор вводили YCl_3 . Золь наносили на титанові субстрати методом занурення, кожен шар висушували за $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 10 хв. Описану процедуру повторювали 10 разів. Електроди з нанесеними шарами на основі золю $Y\text{-TiO}_2$ відпалювали на повітрі у муфельній печі «СНОЛ 7,2 /900» за $t = 500^{\circ}\text{C}$ упродовж 30 хв і охолоджували за кімнатної температури. Синтезовані плівки, згідно з даними РФА, мали структуру анатазу з розмірами 8–12 нм [31].

Для визначення $Pb(II)$ методом ІВАМ було застосовано $1\%Y\text{-TiO}_2$ електроди, які мали високу активність у процесі електрокаталітичного відновлення кисню [31]. Свинець методом ІВАМ визначали при анодному скануванні потенціалу, реєструючи струм електророзчинення продуктів реакції, що утворюються на поверхні індикаторного електроду після попереднього

катодного електронакопичення на ньому іонів свинцю з розчину електроліту. Водночас визначали концентрацію кисню за значенням струму електровідновлення кисню, який спостерігали на вольтамперограмі при катодній розгортці потенціалу. Для вимірювання вольтамперограм використовували потенціостат-гальваностат PGSTAT 4-16-3. Потенціал вимірювали відносно хлор-срібного електроду порівняння. Як фонові електроліти використовували розчини ацетатного буфера $pH=5,5$; соляної ($0,1\text{ M HCl}$) та мурашиної ($0,4\text{ M HCOOH}$) кислот. Дослідження проводили в триелектродній електрохімічній комірці, де як індикаторний електрод використовували електрод із видимою площею 1 cm^2 із нанесеною плівкою TiO_2 , модифікованого ітрієм, як електрод порівняння – хлор-срібний електрод, і допоміжний електрод – платину.

Пробу кожного зразка визначали як середнє значення 3-х вимірів. Визначення концентрації Pb^{2+} у комірці проводили методом добавок, для чого використовували розчини, що містять певну кількість свинцю, які було приготовлено на основі стандартних зразків і бідистильованої води.

Визначення вмісту свинцю проводили в три етапи:

1. Електроконцентрування продуктів відновлення Pb^{2+} на поверхні робочого електроду. Електроконцентрування здійснювали за негативних потенціалів робочого електроду в діапазоні $E_c = -(1000\text{--}1600)\text{ mV}$ (відносно хлор-срібного електроду порівняння) протягом часу $t_c = 60\text{--}300\text{ s}$ за присутності іонів Pb^{2+} .

2. Електроокиснення: після електроконцентрування потенціал робочого електроду E_a сканували в анодному напрямку від

–1400 мВ до +200 мВ зі швидкістю $50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Знайдено, що результуючий фарадеївський струм I_a був пропорційний концентрації іонів Pb^{2+} у аналізованому розчині.

3. Аналіз: шляхом вимірювання струму, виробленого під час етапу електророзчинення, кількісно визначали концентрацію свинцю у вихідному зразку за допомогою калібрувальної кривої, створеної зі стан-

дартних розчинів із відомими концентраціями Pb^{2+} .

На поляризаційних кривих електродів Y-TiO_2 у розчинах зі вмістом іонів Pb^{2+} (рис.1) після попереднього електроконцентрування спостерігали хвилю анодного струму, висота якої була пропорційна концентрації іонів Pb^{2+} (рис. 1) у розчинах.

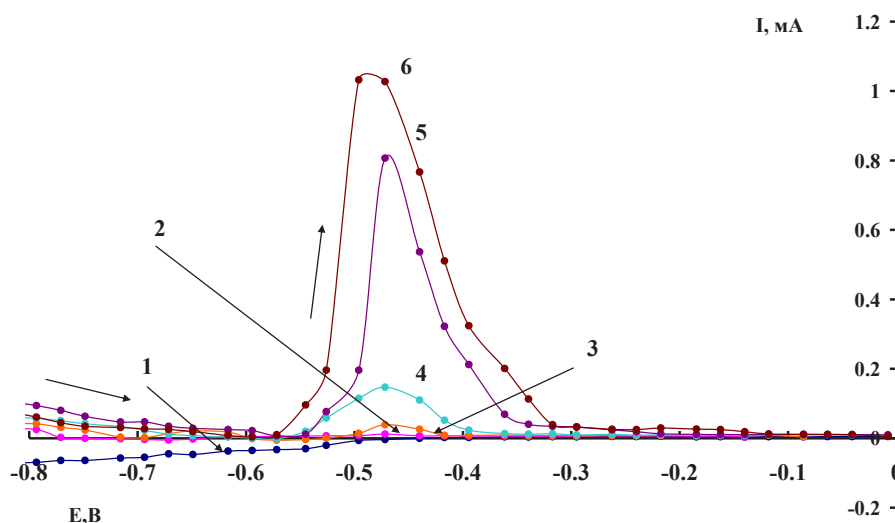


Рис.1 Інверсійні вольтамперограми індикаторного Y-TiO_2 електроду ($S_{\text{ел}} = 1 \text{ см}^2$) в ацетатному буфері ($\text{pH}=5,5$), зі вмістом іонів Pb(II) ($\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$): 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 1,5; 6 – 2 $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$ іонів Pb(II) . $E_c = -1,4 \text{ В}$, $t_c = 120 \text{ с}$

Fig. 1 Stripping voltammograms of the indicator Y-TiO_2 electrode ($S_{\text{el}} = 1 \text{ cm}^2$) in acetate buffer ($\text{pH}=5,5$), with the content of Pb(II) ions ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$): 1 – 0; 2 – 0.1; 3 – 0.5; 4 – 1.0; 5 – 1.5; 6 – 2 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ Pb(II) ions. $E_c = -1.4 \text{ V}$, $t_c = 120 \text{ s}$.

Також було досліджено вплив потенціалу електроконцентрування (E_c , В) і часу електроконцентрування (t_c , с) на величину аналітичного сигналу (I_a , мА) свинцю на Y-TiO_2 електродах. Потенціал електронакопичення варіювали в діапазоні від -1,0 В до -1,6 В. Час електронакопичення змінювали від 0 до 180 секунд (рис. 2а, 2б).

Із рис. 2 а видно, що максимальний аналітичний сигнал свинцю реєструється за потенціалу електронакопичення -1,4 В. Час електронакопичення (t_c) залежить від концентрації свинцю в розчині: що менша концентрація, то більша знадобиться t_c для отримання добре вимірюваного аналітичного сигналу свинцю. Із рис. 2 б видно,

що аналітичний сигнал свинцю (I_a , мА) за часу електронакопичення (t_e , с) до $t_e \leq 120$ с зростає, а за $t_e \geq 120$ с інтенсивність аналітичного сигналу зменшується. Можливо, це пов'язано з гідролізом та іншими ускладненнями, або з виснаженням розчину. Таким чином, було вибрано час електронако-

пичення, що дорівнює 120 с. При реєстрації аналітичного сигналу свинцю робочою швидкістю зміни потенціалу є $50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, яка дозволяє реєструвати добре відтворюваний інверсійний пік із високою роздільною здатністю (рис. 1).

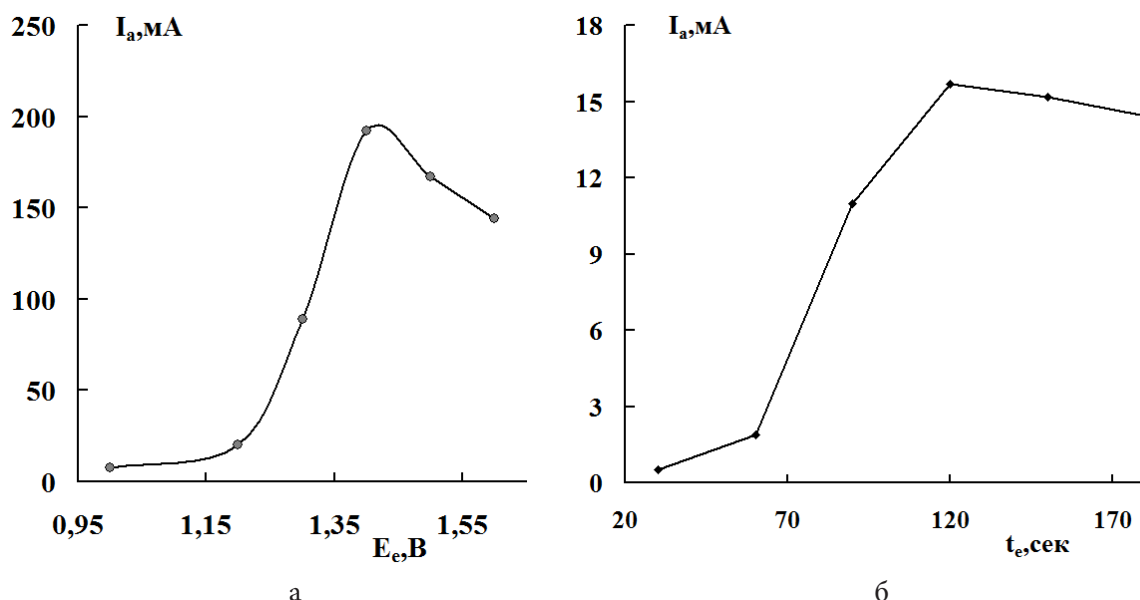


Рис. 2. Залежність інтенсивності аналітичного сигналу свинцю I_a від: (а) – потенціалу електронакопичення E_e , $t_e=120$ с. і (б) – часу електронакопичення t_e на 1%Y-TiO₂-електродах при $C_{\text{Pb(II)}}=1 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ у розчині ацетатного буферу (pH=5,5). $E_e = -1,4 \text{ В}$

Fig. 2. Dependence of lead analytical signal intensity (I_a) on the: (a) – electroaccumulation potential E_e , $t_e=120$ c and (b) – time of electroaccumulation t_e on 1%Y-TiO₂-electrodes at $C_{\text{Pb(II)}}=1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ in acetate buffer solution (pH =5.5). $E_e = -1,4 \text{ V}$.

Як фонові електроліти було досліджено розчини ацетатного буфера pH=5,5; соляної (0,1 М HCl) та мурашиної (0,4 М HCOOH) кислот (рис. 3).

Як слідує з рисунка 3, лінійний діапазон концентрацій і максимальні значення аналітичного сигналу для свинцю спостерігають у розчині 0,1М соляної кислоти,

а мінімальні – у розчині 0,4М мурашиної кислоти (рис. 3). Показано, що величина аналітичного сигналу свинцю у досліджуваних електролітах лінійно залежала від концентрації іонів Pb(II), тому електроди Y-TiO₂ можна використовувати як індикаторні електроди для визначення свинцю методом IBAM.

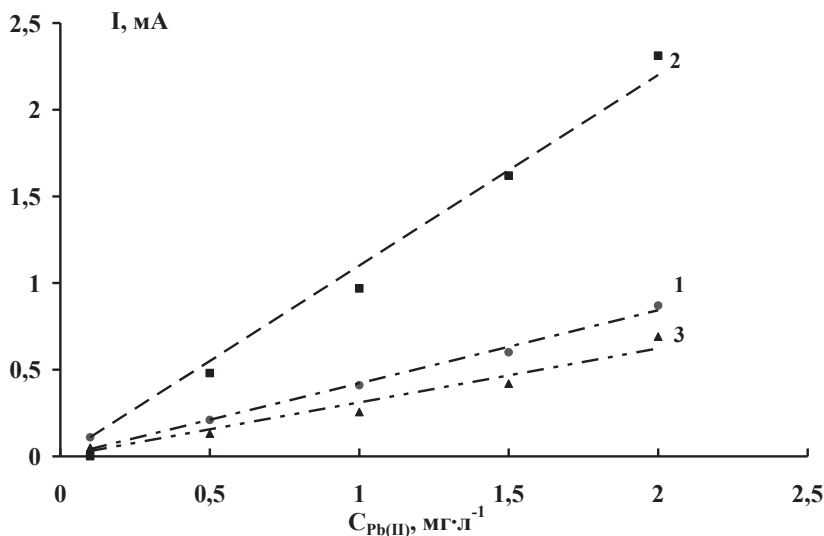


Рис. 3. Залежність аналітичного сигналу свинцю на інверсійних вольтамперограмах від концентрації катіонів Pb^{2+} , ($mg \cdot l^{-1}$) у розчинах різного складу: 1 – ацетатний буфер із $pH = 5,5$; 2 – 0,1 М соляна кислота; 3 – 0,4 М мурашина кислота

Fig. 3. Dependence of the analytical signal of lead on inversion voltammograms on the concentration of Pb^{2+} cations ($mg \cdot l^{-1}$) in solutions of different compositions: 1 – acetate buffer with $pH = 5,5$; 2 – 0.1 M hydrochloric acid; 3 – 0.4 M formic acid.

Отримано підтвердження, що чутливість методу ІВАМ до $Pb(II)$, (мінімальне значення концентрації свинцю у фоновому електроліті на основі 0,1 М розчину соляної кислоти, за якого на вольтамперограмах спостерігали АС свинцю), складала $0,01 \text{ mg} \cdot l^{-1}$ і є нижчою граничної норми, встановленої для свинцю у воді водних об'єктів для задоволення питних, господарсько-побутових та інших потреб населення [2].

Використання індикаторних електродів на основі модифікованого ітрієм TiO_2 також дозволяє водночас визначати концентрацію розчиненого кисню у рідинах. Якщо концентрацію свинцю та інших важких металів визначають після попереднього

електроконцентрування за анодного сканування потенціалу, то кисень визначають за катодної розгортки потенціалу.

На рис. 4 представлено катодні поляризаційні характеристики, одержані на електроді 1%Y- TiO_2 у розчинах ацетатного буфера $pH=5,5$ та соляної кислоти (0,1М HCl) при вмісті $Pb(II)$ – $1,0 \text{ mg} \cdot l^{-1}$. Швидкість розгортки потенціалу – $50 \text{ мВ} \cdot \text{сек}^{-1}$. Хвиля струму на катодних поляризаційних кривих за потенціалів $-0,3 \div -0,5 \text{ В}$ відносно хлор-срібного електроду порівняння (рис. 4) відповідає процесу електровідновлення кисню. Граничний струм за цих потенціалів ($-0,3 \div -0,5 \text{ В}$) пропорційний концентрації кисню, розчиненого в електролітах.

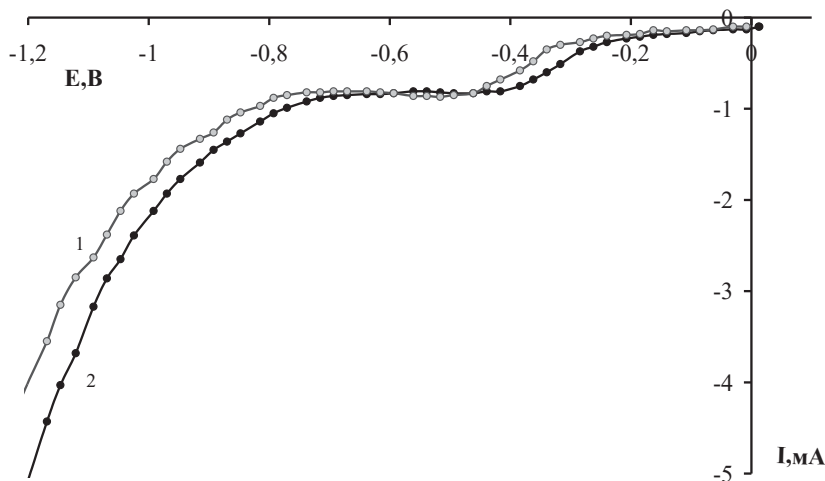


Рис. 4. Катодні поляризаційні характеристики електроду 1%Y-TiO₂ у розчинах:
1 – ацетатного буфера pH=5,5; 2 – соляної кислоти (0,1М HCl) при вмісті Pb(II) – 1,0 мг·л⁻¹.
Швидкість розгортки потенціалу – 50 мВ·с⁻¹

Fig. 4. Cathodic polarisation characteristics of 1%Y-TiO₂ electrode in solutions:
1 – acetate buffer pH=5.5; 2 – hydrochloric acid (0.1M HCl) at Pb(II) content – 1.0 mg·l⁻¹.
The potential sweep rate is 50 mV·s⁻¹.

Як слідує з рис. 4, електроди 1%Y-TiO₂ у фонових розчинах ацетатного буфера (pH=5,5) та соляної кислоти (0,1М HCl) проявляють високу каталітичну активність у процесі електровідновлення кисню (потенціал напівхвилі електровідновлення O₂ E_{1/2} = -0,38 В та -0,34В (відносно х. с. е.); динамічний діапазон потенціалів відновлення кисню ΔE = 0,25 В та 0,30 В відповідно) і дозволяють спільно визначати концентрацію кисню і свинцю в рідинах методом інверсійної вольтамперометрії. Залежність граничного струму електровідновлення кисню від його концентрації у розчині, яку вимірювали за методикою, аналогічною [32], була лінійною в діапазоні концентрацій (2 ÷ 5)·10⁻² мг·л⁻¹. Виходячи з рівня електрохімічного струму системи, ми оцінили чутливість досліджених електро-

дів до кисню, яка становила (3÷6)·10⁻³ мг·л⁻¹.

За багаторазового циклування потенціалу поляризаційні характеристики досліджуваних електродів практично не змінювалися після третього циклу, що свідчить про високу стабільність отриманих електродів і можливість їхнього використання для визначення концентрації розчиненого кисню.

Селективність Y-TiO₂ електродів при визначенні Pb²⁺ було оцінено за присутності іонів деяких інших металів, які, як очікується, можуть впливати на його відгук (а саме, Cu²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Na⁺ і K⁺). Визначаючи вплив сторонніх іонів, порівнювали висоту піків анодного розчинення Pb за відсутності та за присутності цих іонів, концентрації яких дорівнювали концентрації іонів свинцю: 2,0 мг·л⁻¹ Pb²⁺. Ці дані наведено в таблиці.

Присутність у розчинах іонів Zn^{2+} і Cd^{2+} суттєво не впливала на результати вимірювання вмісту Pb^{2+} методом ІВАМ. При цьому інтенсивність АС свинцю майже не змінювалася, а потенціал електророзчинення незначно зсувався в катодну область. За присутності іонів Cu^{2+} чутливість $Y-TiO_2$ електродів до свинцю зменшувалася на 12,9 %, а у присутності іонів K^+ і Na^+ аналітичний сигнал Pb^{2+} збільшувався на 1 % і 4 % відповідно.

Таблиця

Вплив іонів на аналітичний сигнал (АС) Pb^{2+} за їхньої спільної присутності у розчині ацетатного буфера (pH=5,5) при однакових концентраціях металів $C_{Me}^{n+} = 2 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$

Table

Effect of ions on the analytical signal (AS) of Pb^{2+} when they are present together in acetate buffer solution (pH=5.5) at the same metal concentrations $C_{Me}^{n+} = 2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$

Me	АС Pb^{2+} , %
Pb^{2+}	100,0
Zn^{2+}	100,1
Cd^{2+}	97,6
Cu^{2+}	87,1
K^+	101,0
Na^+	104,0

Отже, сторонні катіони, представлені в таблиці (крім катіонів міді), в межах похибки експерименту, яка не перевищує 2,5%, не

впливають на величину АС свинцю і, відповідно, на точність його визначення. Присутність катіонів міді у розчині призводить до зниження точності визначення АС свинцю (похибка 12,9%), що може бути пов'язано з утворенням інтерметалідних сполук за участі Cu і Pb .

Таким чином, електроди на основі нанорозмірних плівок діоксиду титану, модифікованого ітрієм, відрізняються високою електрокаталітичною активністю і стабільністю в процесі електровідновлення кисню, а також чутливістю та селективністю до свинцю (II) і перспективні для використання в електрохімічних мультисенсорах токсичних елементів і кисню.

ВИСНОВКИ. Показано, що електроди на основі нанокристалічних тонких плівок модифікованого ітрієм діоксиду титану дозволяють визначати вміст свинцю (II) та кисню за їхньої спільної присутності в рідинах. Свинець визначали методом ІВАМ під час сканування анодного потенціалу після попереднього електроконцентрування електроду в розчині електроліту зі вмістом іонів $Pb(II)$; кисень – при катодному скануванні потенціалу. Вивчено вплив складу фонового електроліту, потенціалу електронакопичення, часу електронакопичення, а також сторонніх іонів на аналітичний сигнал свинцю (II). Залежність АС свинцю від концентрації іонів $Pb(II)$ в електроліті була лінійною в діапазоні концентрацій $0,01-8 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$. Максимальна чутливість електродів до розчиненого кисню мала значення $(3 \div 6) \cdot 10^{-3} \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$, до $Pb(II)$ – $0,01 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$. Отже, $Y-TiO_2$ електроди перспективні для одночасного виявлення $Pb(II)$ та O_2 в рідинах.



Роботу виконано в рамках держбюджетної теми № 330Е «Синтез та фізико-хімічні властивості гібридних наноконкомпозитів та гетероструктур на основі модифікованих оксидів металів, поліоксометаллатів, барвників та вуглецевих наноструктур для електрохромних, сенсорних і фотоелектрохімічних систем різного призначення», номер державної реєстрації: 0124U000956.

DETERMINATION OF LEAD (II) AND OXYGEN CONTENT IN LIQUID MEDIUM ON TITANIUM DIOXIDE ELECTRODES MODIFIED WITH YTTRIUM.

V.S. Vorobets^{1*}, I.A. Medyk¹, G.Y. Kolbasov¹,
S.V. Karpenko², S.Y. Oblovatna¹, N.G. Antoniuk³

¹Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,

32/34 Akademika Palladina Ave. 03142 Kyiv, Ukraine;

²Frantzevych Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Sciences of Ukraine,

3 Omelyana Pritsaka St., 03142 Kyiv, Ukraine;

³National University of Kyiv-Mohyla Academy, 2 Hryhorii Skovoroda Str., 04655 Kyiv

*e-mail: vorobetsvs@i.ua

This work demonstrates the possibility of using the anodic stripping voltammetry method on electrodes based on nanocrystalline thin films of yttrium-modified titanium dioxide to determine the content of lead (II) and, at

the same time, oxygen in their joint presence in liquids, which is an urgent task in the development of multisensors toxic substances and oxygen in liquid media. Lead was determined by anodic potential scanning after preliminary electroconcentration of the electrode in the electrolyte solution containing Pb(II) ions; oxygen was determined by cathodic potential scanning. The influence of electroaccumulation conditions (potential and time), background electrolyte composition, and ions present on the analytical signal (AS) of lead (II) was studied. The analytical signal of lead exhibited a linear dependence on the concentration of Pb(II) ions in the electrolyte, spanning a concentration range of 0.01 to 8 mg·l⁻¹. The maximum sensitivity of the electrodes to dissolved oxygen was (3÷6)·10⁻³ mg·l⁻¹, to Pb(II) – 0.01 mg·l⁻¹.

Keywords: stripping voltammetry, titanium dioxide, lead.

ЛІТЕРАТУРА

1. Kumar A., Cabral-Pinto M.M.S., Chaturvedi A.K., Shabnam A.A., et al. Lead Toxicity: Health Hazards, Influence on Food Chain, and Sustainable Remediation Approaches. // Int J Environment Res Public Health. 2020. 17(7). 2179 pp. doi: 10.3390/ijerph17072179
2. Наказ МОЗ України № 721 від 02.05.2022 «Про затвердження Гігієнічних нормативів якості водиводних об'єктів для задоволення питних, господарсько-побутових та інших потреб населення».
3. Brainina Kh. Z., Stozhko N. Yu., Belysheva G.M., Inzhevatova 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). P. 227–234.

4. Barbeira Paulo J.S., Stradiotto Nelson R. S. Simultaneous determination of trace amounts of zinc, lead and copper in rum by anodic stripping voltammetry. *Talanta*, 1997; 44(2): P. 185–188.
doi:10.1016/s0039-9140(96)02030-9.
5. Baldo M.A., Bragato C., Daniele S. Determination of Lead and Copper in Wine by Anodic Stripping Voltammetry With Mercury Microelectrodes: Assessment of the Influence of Sample Pretreatment Procedures. // *The Analyst*, 1997. 122(1). P. 1–5.
doi:10.1039/a605370j.
6. Daniele S., Baldo M.-A., Ugo P., Mazzocchin G.-A. Determination of heavy metals in real samples by anodic stripping voltammetry with mercury microelectrodes. *Analytica Chimica Acta*, 1989. 219. P. 19–26.
doi:10.1016/s0003-2670(00)80329-3.
7. Metrohm. Determination of cadmium and lead by anodic stripping voltammetry at a mercury film electrode.–Application Bulletin 241/2e. 14 p.
<https://www.metrohm.com/ru-ru/applications/AB-241>.
8. Mikkelsen Ø., Schrøder K. H. Voltammetry using a dental amalgam electrode for heavy metal monitoring of wines and spirits. *Analytica Chimica Acta*, 2002. 458(1). P. 249–256.
doi:10.1016/s0003-2670(01)01606-3.
9. Hwang J.-H., Wang X., Zhao D., Rex M. M., Cho H. J., Lee W. H. A novel nanoporous bismuth electrode sensor for in situ heavy metal detection. *Electrochimica Acta*, 2019. 298: P. 440–448.
doi:10.1016/j.electacta.2018.12.122.
10. Li. X., Zhou H. Fu C., Wang F., Ding Y., Kuang Y. (2016). A novel design of engineered multi-walled carbon nanotubes material and its improved performance in simultaneous detection of Cd(II) and Pb(II) by square wave anodic stripping voltammetry. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016. 236. P. 144–152.
doi:10.1016/j.snb.2016.05.149.
11. Lu Z., Zhang J., Dai W. et al. A screen-printed carbon electrode modified with a bismuth film and gold nanoparticles for simultaneous stripping voltammetric determination of Zn(II), Pb(II) and Cu(II). *Microchim Acta*. 2017. 184. P. 4731–4740.
doi.org/10.1007/s00604-017-2521-8.
12. Song W., Zhang L., Shi L., Li D.-W., Li Y., Long, Y.-T. Simultaneous determination of cadmium(II), lead(II) and copper(II) by using a screen-printed electrode modified with mercury nano-droplets. *Microchimica Acta*, 2010. 169(3–4). P. 321–326.
doi:10.1007/s00604-010-0354-9.
13. Afkhami A., Ghaedi H., Madrakian T., Rezaeivala M. Highly sensitive simultaneous electrochemical determination of trace amounts of Pb(II) and Cd(II) using a carbon paste electrode modified with multi-walled carbon nanotubes and a newly synthesized Schiff base. *Electrochimica Acta*. 2013. 89. P. 377–386.
14. Lu, Z., Yang, S., Yang Q., Luo S., Liu C., Tang, Y. A glassy carbon electrode modified with graphene, gold nanoparticles and chitosan for ultrasensitive determination of lead(II). *Microchimica Acta*, 2013. 180(7–8). P. 555–562.
doi: 10.1007/s00604-013-0959-x.
15. Baghayeri M., Alinezhad H., Fayazi M., Tarahomi M., Ghanei-Motlagh R., Maleki B. A novel electrochemical sensor based on a glassy carbon electrode modified with dendrimer functionalized magnetic graphene oxide for simultaneous determination of trace Pb(II) and Cd(II). *Electrochimica Acta*. 2019. 312. 8088 pp.
doi:10.1016/j.electacta.2019.04.180.
16. Seifi A., Afkhami A. & Madrakian T. Highly sensitive and simultaneous electrochemical determination of lead and cadmium ions by poly(thionine)/MWCNTs-modified glassy carbon electrode in the presence of bismuth ions. *J. Appl. Electrochem*. 2022. 52. P. 1513–1523.
<https://doi.org/10.1007/s10800-022-01728-4>.

17. Никитина Н. А., Растворова Е. Г., Бойченко А. П. Инверсионное вольтамперометрическое определение меди (II) и свинца (II) с применением углеситаллового электрода. // Вісник Харківського національного університету. 2011. 976. Хімія. Вип. 20(43). С. 208–215.
18. Lu Z., Zhang J., Dai W. et al. A screen-printed carbon electrode modified with a bismuth film and gold nanoparticles for simultaneous stripping voltammetric determination of Zn(II), Pb(II) and Cu(II). *Microchim Acta*. 2017. **184**. P. 4731–4740.
<https://doi.org/10.1007/s00604-017-2521-8/>
19. Sawan, S., Maalouf R., Errachid, A. Jaffrezic-Renault. Metal and Metal Oxide Nanoparticles in the Voltammetric Detection of Heavy Metals: A Review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*.
[doi:10.1016/j.trac.2020.131:116014](https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.131:116014).
20. Hai T., Hung, L. C., Phuong T. T. B., Ha B. T. T., Nguyen B.-S., Hai T. D., Nguyen V.- H. Multi-wall carbon nanotube modified by antimony oxide (Sb₂O₃/MWCNTs) paste electrode for the simultaneous electrochemical detection of cadmium and lead ions. // *Microchemical Journal*. 2020. 153. 104456 pp.
[doi:10.1016/j.microc.2019.104456](https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104456).
21. Memon F., Ameen S., Qambrani N., Buledi J.A., Khand N. H., Solangi, A. R., Taqvi S. I. H., Karaman C., Karimi F., Afsharmanesh E. An improved electrochemical sensor based on triton X-100 functionalized SnO₂ nanoparticles for ultrasensitive determination of cadmium. // *Chemosphere*. 2022. 300. 134634 pp.
22. Fernandez-Bobes C. Anodic stripping of heavy metals using a hanging mercury drop electrode in a flow system/ C. Fernandez-Bobes, M.T. Fernandez-Abedul et. al. // *Electroanalysis*. 1998. 10(10): 701–706.
23. Stozhko N.Y., Lipunova G.N., Maslakova, T.I. et al. A Thick-Film Carbon-Containing Electrode Modified with Formazan for Determining Copper, Lead, Cadmium, and Zinc. *Journal of Analytical Chemistry*. 2004. 59. P. 179–184.
<https://doi.org/10.1023/B:JANC.0000014748.34212.79>
24. Rievaj M., Tomčik, P., M., Čerňanská M. et. al Trace determination of lead in environmental and biological samples by anodic stripping voltammetry on carbon paste electrode. *Chem. anal.* 2008. 53(5). P. 717–723.
25. Armstrong K.C., Tatum C.E., Dansby-Sparks. R.N et. al. Individual and simultaneous determination of lead, cadmium, and zinc by anodic stripping voltammetry at a bismuth bulk electrode. *Talanta*. 2010. 82(2). P. 675–680.
26. Zavarise F., D. Merli D., Profumo A. Determination of Pb(2+) in natural waters with 2-mercaptobenzimidazole-5-sulfonate (MBIS) chemically modified gold electrode *Anal. chim. acta*. 2010. 668(2). P. 17–181.
27. Mhammedi M.A., Achak M., Bakasse M. et. al Electroanalytical method for determination of lead(II) in orange and apple using kaolin modified platinum electrode *Chemosphere*. 2009. 76(8). P. 1130–1134.
28. Bas B., M. Jakubowska M. The renovated silver ring electrode in determination of lead traces by differential pulse anodic stripping voltammetry // *Anal. chim. Acta*. 2008. 615(1). P. 39–46.
29. Qijin W., Fen Y., Lina Z. et. al. Bucky-gel coated glassy carbon electrodes, for voltammetric detection of femtomolar leveled lead ions // *Talanta*. 2010. 82(5). P. 1820–1825.
30. Jing L., Shaojun G., Yueming Z., Erkang W. High-sensitivity determination of lead and cadmium based on the Nafion-graphene composite film / L. Jing, G. *Anal. chim. acta*. 2009. 649(2). P. 196–201.
31. Vorobets V.S., Kolbasov G.Ya., Medyk I.A., Harashchenko A.Yu., Karpenko S.V., Oblovatna S.Ya., Antoniuk N.G. Synthesis, Photo- and Electrocatalytic Properties of Nanostructured Y-TiO₂ Films // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2021. 57(5). P. 535–541.
doi.org/10.3103/S1068375521050136

32. Колбасов Г. Я. Електроди для сенсора розчиненого кисню на основі оксидів Ti, Zr та W / Г. Я. Колбасов, В. С. Воробець // Дослідження у галузі сенсорних систем та технологій: збірник наук. праць з компл. програми фундам. досліджень НАН України. К., 2006. С. 267–276.

REFERENCES

1. Kumar A., Cabral-Pinto M.M.S., Chaturvedi A.K., Shabnam A.A., et al. Lead Toxicity: Health Hazards, Influence on Food Chain, and Sustainable Remediation Approaches. *Int J Environment Res Public Health*. 2020. 17(7): 2179. doi: 10.3390/ijerph17072179
2. Nakaz MOZ Ukrainyini № 721 vid 02.05.2022 «Pro zatverdzhennya Gigiyenichnih normativiv yakosti vodi vodnih ob'ektiv dlya zadovolennya pitnih, gospodarsko-pobutovih ta inshih potreb naselennya». (in Ukrainian).
3. 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): 227–234.
4. Barbeira Paulo J.S., Stradiotto Nelson R. S. Simultaneous determination of trace amounts of zinc, lead and copper in rum by anodic stripping voltammetry. *Talanta*. 1997. 44(2): 185–188. doi:10.1016/s0039-9140(96)02030-9.
5. Baldo M.A., Bragato C., Daniele S. Determination of Lead and Copper in Wine by Anodic Stripping Voltammetry With Mercury Microelectrodes: Assessment of the Influence of Sample Pretreatment Procedures. *The Analyst*. 1997. 122(1): 1–5. doi:10.1039/a605370j.
6. Daniele S., Baldo M.-A., Ugo P., Mazzocchin G.-A. Determination of heavy metals in real samples by anodic stripping voltammetry with mercury microelectrodes. *Analytica Chimica Acta*. 1989. 219: 19–26. doi:10.1016/s0003-2670(00)80329-3.
7. Metrohm. Determination of cadmium and lead by anodic stripping voltammetry at a mercury film electrode.–Application Bulletin 241/2e, 14 p. <https://www.metrohm.com/ru-ru/applications/AB-241>.
8. Mikkelsen Ø., Schröder K. H. Voltammetry using a dental amalgam electrode for heavy metal monitoring of wines and spirits. *Analytica Chimica Acta*. 2002. 458(1): 249–256. doi:10.1016/s0003-2670(01)01606-3.
9. Hwang J.-H., Wang X., Zhao D., Rex M. M., Cho H. J., Lee W. H. A novel nanoporous bismuth electrode sensor for in situ heavy metal detection. *Electrochimica Acta*. 2019. 298: 440–448. doi:10.1016/j.electacta.2018.12.122.
10. Li X., Zhou H. Fu C., Wang F., Ding Y., Kuang Y. A novel design of engineered multi-walled carbon nanotubes material and its improved performance in simultaneous detection of Cd(II) and Pb(II) by square wave anodic stripping voltammetry. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016. 236:144–152. doi:10.1016/j.snb.2016.05.149.
11. Lu Z., Zhang J., Dai W. et al. A screen-printed carbon electrode modified with a bismuth film and gold nanoparticles for simultaneous stripping voltammetric determination of Zn(II), Pb(II) and Cu(II). *Microchim Acta*. 2017. 184: 4731–4740. doi.org/10.1007/s00604-017-2521-8.
12. Song W., Zhang L., Shi L., Li D.-W., Li Y., Long Y.-T. Simultaneous determination of cadmium(II), lead(II) and copper(II) by using a screen-printed electrode modified with mercury nano-droplets. *Microchimica Acta*. 2010. 169(3–4): 321–326. doi:10.1007/s00604-010-0354-9.
13. Afkhami A., Ghaedi H., Madrakian T., Rezaeivala M. Highly sensitive simultaneous electrochemical determination of trace amounts of

- Pb(II) and Cd(II) using a carbon paste electrode modified with multi-walled carbon nanotubes and a newly synthesized Schiff base. *Electrochimica Acta*. 2013. **89**: 377–386.
14. Lu Z., Yang S., Yang Q., Luo S., Liu C., Tang Y. A glassy carbon electrode modified with graphene, gold nanoparticles and chitosan for ultrasensitive determination of lead(II). *Microchimica Acta*. 2013. **180**(7–8): 555–562. doi:10.1007/s00604-013-0959-x.
 15. Baghayeri M., Alinezhad H., Fayazi M., Tarahomi M., Ghanei-Motlagh R., Maleki B. novel electrochemical sensor based on a glassy carbon electrode modified with dendrimer functionalized magnetic graphene oxide for simultaneous determination of trace Pb(II) and Cd(II). *Electrochimica Acta*. 2019. **312**: 8088. doi:10.1016/j.electacta.2019.04.180.
 16. Seifi A., Afkhami A. & Madrakian T. Highly sensitive and simultaneous electrochemical determination of lead and cadmium ions by poly(thionine)/MWCNTs-modified glassy carbon electrode in the presence of bismuth ions. *J. Appl. Electrochem*. 2022. **52**: 1513–1523. <https://doi.org/10.1007/s10800-022-01728-4>.
 17. Nikitina N.A., Rastvorova E.G., Boychenko A.P. Inversion voltammetric determination of copper (II) and lead (II) using a carbon-silicon electrode. Bulletin of Kharkiv National University. 2011; 976; Chemistry. In. 20(43): 208–215.
 18. Lu Z., Zhang J., Dai W. et al. A screen-printed carbon electrode modified with a bismuth film and gold nanoparticles for simultaneous stripping voltammetric determination of Zn(II), Pb(II) and Cu(II). *Microchim Acta*. 2017. **184**: 4731–4740. <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2521-8/>
 19. Sawan S., Maalouf R., Errachid A. Jaffrezic-Renault. Metal and Metal Oxide Nanoparticles in the Voltammetric Detection of Heavy Metals: A Review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2020. **131**: 116014.
 20. Hai T., Hung L. C., Phuong T.T.B., Ha B.T.T., Nguyen B.S., Hai T.D., Nguyen V.H. Multiwall carbon nanotube modified by antimony oxide (Sb₂O₃/MWCNTs) paste electrode for the simultaneous electrochemical detection of cadmium and lead ions. *Microchemical Journal*. 2020. **153**: 104456. doi:10.1016/j.microc.2019.104456.
 21. Memon F., Ameen S., Qambrani N., Buledi J.A., Khand N. H., Solangi, A. R., Taqvi S. I. H, Karaman C Karimi F., Afsharmanesh E. An improved electrochemical sensor based on triton X-100 functionalized SnO₂ nanoparticles for ultrasensitive determination of cadmium. *Chemosphere*. 2022. **300**: 134634.
 22. Fernandez-Bobes C. Anodic stripping of heavy metals using a hanging mercury drop electrode in a flow system / C. Fernandez-Bobes, M.T. Fernandez-Abedul et. al. *Electroanalysis*. 1998. **10**(10): 701–706.
 23. Stozhko N.Y., Lipunova G.N., Maslakova T.I. et al. A Thick-Film Carbon-Containing Electrode Modified with Formazan for Determining Copper, Lead, Cadmium, and Zinc. *Journal of Analytical Chemistry*. 2004. **59**: 179–184. <https://doi.org/10.1023/B:JANC.0000014748.34212.79>
 24. Rievaj M., Tomčík P., M., Čerňanská M. et. al Trace determination of lead in environmental and biological samples by anodic stripping voltammetry on carbon paste electrode. *Chem. anal.* 2008. **53**(5): 717–723.
 25. Armstrong K.C., Tatum C.E., Dansby-Sparks R.N et. al. Individual and simultaneous determination of lead, cadmium, and zinc by anodic stripping voltammetry at a bismuth bulk electrode. *Talanta*. 2010. **82**(2): 675–680.
 26. Zavarise F.D., Merli D., Profumo A. Determination of Pb(2+) in natural waters with 2-mercaptopbenzimidazole-5-sulfonate (MBIS) chemically modified gold electrode. *Anal. chim. acta*. 2010. **668**(2): 17–181.
 27. Mhammedi M.A., Achak M., Bakasse M. et. al Electroanalytical method for determination of lead(II) in orange and apple using kaolin mo-

- dified platinum electrode. *Chemosphere*. 2009. **76**(8): 1130–1134.
28. Bas B., M. Jakubowska M. The renovated silver ring electrode in determination of lead traces by differential pulse anodic stripping voltammetry. *Anal. chim. Acta*. 2008. **615**(1): 39–46.
29. Qijin W., Fen Y., Lina Z. et. al. Bucky-gel coated glassy carbon electrodes, for voltammetric detection of femtomolar leveled lead ions. *Talanta*. 2010. **82**(5): 1820–1825.
30. Jing L. , Shaojun , G, Yueming Z., Erkang W. High-sensitivity determination of lead and cadmium based on the Nafion-graphene composite film L. Jing, G. *Anal. chim. acta*. 2009. **649**(2): 196–201.
31. Vorobets V.S., Kolbasov G.Ya., Medyk I.A, Harashchenko A.Yu., Karpenko S.V, Oblovatna S.Ya, Antoniuk N.G. Synthesis, Photo- and Electrocatalytic Properties of Nanostructured Y-TiO₂ Films. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2021. **57**(5): 535–541. doi.org/10.3103/S1068375521050136.
32. Kolbasov G.Ya. Elektrody dlia sensora rozchy-nenoho kysniu na osnovi oksydiv Ti, Zr ta W. G.Ya.Kolbasov, V.S. Vorobets. "Doslidzhennia u haluzi sensorykh system ta tekhnolohii": zbirnyk naukovykh prats z kompleksnoi prohramy fundamentalnykh doslidzhen NAN Ukrainy. Kyiv. 2006. 267–276.

Стаття надійшла 01.02.2024.