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. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

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

* e-mail: vorobetsvs@i.ua

Показано перспективність застосування інверсійного фотоелектрохімічного методу (ІФМ) для селективного визначення концентрації міді(II) в рідинах. Електродні матеріали на основі діоксиду титану, модифікованого йонами цинку та наночастинками золота, використано для визначення концентрації Cu(II) у рідинах методом інверсійної вольтамперометрії (ІВАМ) та інверсійним фотоелектрохімічним методом.

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 (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 на електроді у катодній області потенціалів і подальшому електророзчиненні 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 гра-

фіт або спектральні вуглі, імпрегновані парафіном або полімером, а також вугільні пастові електроди) [3–5]. Однак висока вірогідність протікання на цих електродах побічних реакцій, що створюють перешкоди для аналітичних сигналів елементів, які визначаються, та токсичність парів ртуті вимагають пошуку нових недорогих нетоксичних, хімічно інертних матеріалів із стабільними характеристиками для методу ІВАМ. У попередніх роботах нами були розроблені 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 при-

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

датності синтезованих електродів на основі плівок модифікованого діоксиду титану для визначення концентрацій Cu(II) методом ІВАМ. Крім того, показано, що для цих цілей буде використано новий інверсійний фотоелектрохімічний (ІФЕ) метод визначення елементів, за допомогою якого можна 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 йонами цинку та наночастинками золота, одержували за допомогою золь-гель методу [6]. Для модифікування НЧ золота до золю, що містив тетраізопропоксид титану, ацетат цинку та нейонний кополімер Pluronic P123, додавали тетрахлорауратну 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+} -йони 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 Cu(II) на 3 % $\text{Au/Ti}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_2$ -електродах методом ІВАМ проводили у фонових електролітах на основі 0.4М мураши-

ної 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, і наступне анодне розчинення оксиду при лінійній розгортці потенціалу від –1200 до +200 мВ зі швидкістю 50 мВ/с.

Досліди по виявленню іонів Cu(II) у розчинах методом ІВАМ проводили в трьохелектродній електрохімічній комірці, де в якості індикаторного електрода використовували плівки TiO_2 , модифікованого Zn^{2+} -йонами та наночастинками Au , в якості електрода порівняння — хлорсрібний 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 в 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. Фотоелектрохімічний струм вимірювали в трьохелектродній комірці з кварцевим 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. Встановлено, що на анодній вольт-амперній кривій фонового електроліту (0.4 моль·л⁻¹ мурашиної кислоти 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 відбувається за реакцією [8]:

реєструється максимум струму при потенціалі ~ -50 мВ. При введенні 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).

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

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 формуванню Cu_2O за реакцією (1) [8].

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). При цьому чутливість методу до міді(II) становила $0.3 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$.

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

Таким чином, електродні матеріали на 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 виявляти мідь у концентрації, яка нижча за рівень ГДК (для $\text{Cu}(\text{II})$ ГДК становить $1 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ [9]).

Для збільшення селективності методу ІВАМ при визначенні концентрацій міді(II) у розчинах може бути використана фотоелектрохімічна методика, за якою визначаються зміни фотоструму напівпровідникового електрода в області його власного поглинання світла в залежності від концентрації міді у розчині [10–16], але при цьому неможливо встановити вміст міді у розчині, що має інші токсичні елементи. Для цього випадку нами запропоновано інверсійний фотоелектрохімічний метод, сутність якого полягає у попередньому електроконцентруванні досліджуваних елементів у катодній області потенціалів, як і в методі ІВАМ, та подальшому вимірюванні спектральних фотоелектрохімічних характеристик продуктів електроконцентрування.

Для виявлення Cu^{2+} використано електроди 3 % $\text{Au}/\text{Ti}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_2$. Оксид міді(I), що утворюється в катодній області потенціалів при потенціалі електроконцентрування, фоточут-

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; 2 – 2; 3 – 0.3 $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$. $E = -0.2 \text{ В}$.

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

ливий у цій області, оскільки Cu_2O є напівпровідником p -типу. У розчинах 1М оцтовикислого амонію, що містять іони Cu^{2+} , катодна поляризація фотоелектрода на основі TiO_2 приводить до появи катодного фотоструму; 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 eV у залежності від умов одержання плівки [16].

Аналіз спектрів квантового виходу катодного фотоструму Cu_2O (рис. 3) показав, що

його максимум залежить від концентрації міді в розчині (рис. 4).

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 йонами 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. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина*

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

^{*} *e-mail: vorobetsvs@i.ua*

Показана перспективность применения инверсионного фотоэлектрохимического метода (ИФМ) для селективного определения концентрации меди(II) в жидкостях. Электродные материалы на основе диоксида титана, модифицированного ионами цинка и наночастицами золота, использованы для определения концентрации Cu(II) в жидкостях методом инверсионной вольт-амперометрии (ИВАМ) и инверсионным фотоэлектрохимическим методом.

К л ю ч е в ы е с л о в а: диоксид титана, определение меди(II), инверсионная вольтамперометрия, инверсионный фотоэлектрохимический метод.

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

V.S. Vorobets, S.S. Fomanyuk, G.Ya. Kolbasov, N.P. Smirnova, O.P. Linnik

¹ *V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kiev, 03142, Ukraine*

² *Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Str., 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 pro-

ducts. It has been found that in solutions of 1M 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·l⁻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. -Москва: Мир, 1980.
4. Брайнина Х.З., Стожко Н.Ю., Алешина Л.В., Липунова Г.Н. 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. and Phys. -2013. -142. -P. 318-324.
7. Smirnova N., Vorobets V., Linnik O. et al. Photoelectrochemical and photocatalytic properties

- of mesoporous TiO_2 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. et al. Electrodeposition of Cu_2O : growth, properties, and applications // *J. Solid State Electrochem.* —2017. -**21**. - P. -C. 1999–2020.
 9. Дорогунцов С.І., Коценко К.Ф., Хвесик М.А. Екологія. - Київ: 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 // *Chem. Rev.* - 2014. -**114**, № 15. -P. 7421–7441.
 12. Cooper J.A., Wu M., Compton R.G. Photoelectrochemical analysis of ascorbic acid // *Analyt. 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 // *Analyt. Chemistry*. -2003. -**76**. -P. 499–501.
 14. Sun B., Dong J., Shi W.J., Ai S.Y. A hierarchical charge transport cascade based on $\text{W-Bi}_2\text{S}_3/\text{poly}(\text{thiophenyl-3-boronic acid})$ 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.
 - ion inspired by biological recognition element pyoverdine. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016. **232**: 257.
 2. Vydra F., Shtulik K., Yulakova E. *Inversion voltammetry*. (Moscow : Mir, 1980). [in Russian].
 3. Brainina Kh.Z., Stozhko N.Yu., Aleshina L.V., Lipunova G.N. Mercury-free electrode for the de-termination of amalgam-forming elements by strip-ping voltammetry method. *Journ. Anal. Chem.* 2003. **58**(10): 1078. [in Russian].
 4. Brainina Kh.Z., Stozhko N.Yu., Belysheva G.M., Inzhevatoва O.V., Kolyadina L.I. Determination of heavy in untreated dry wines by anodic strip-ping voltammetry with modified thick-film electrode. *Anal. Chim. Acta*. 2004. **14**(2): 227.
 5. Linnik O., Smirnova N., Korduban O., Eremenko A. Gold nanoparticles into $\text{Ti}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_2$ films: Synthesis, structure and application. *Materials Chemistry and Physics*. 2013. **142**: 318.
 6. 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.
 7. 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.
 8. Doroguntsov S.I., Kotsenko K.F., Khvesyk M.A. *Ecology*. (Kyiv: KNEU, 2005).
 9. 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.
 10. Zhao W.-W., Xu J.-J., Chen H.-Y. Photoelectrochemical DNA Biosensors. *Chem. Rev.* 2014. **114**(15): 7421.
 11. Cooper J.A., Wu M., Compton R.G. Photoelectrochemical analysis of ascorbic acid. *Anal. Chem.* 1998. **70**: 2922.
 12. Dong D., Zheng D., Wang F.-Q., Yang X.-Q.,

REFERENCES

1. Mercer J.F.B. The molecular basis of copper-transport diseases. *Trends Mol. Med.* 2001. **7**: 64.
- Yin K., Wu Y., ang S., Chen L. A sensitive fluorescent biosensor for the detection of copper

- 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.
13. 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.
14. *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 15.07.2019