

УДК 543.55:546.171.5+544.478-03:549.271.1/678.746.52

**ВПЛИВ КИСЛОТНОСТІ СЕРЕДОВИЩА
НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ФУНКЦІОНУВАННЯ АМПЕРОМЕТРИЧНОГО
СЕНСОРА НА ОСНОВІ ПАЛАДІЙ-ПОЛІАНІЛІНОВОГО НАНОКОМПОЗИТУ
ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ГІДРАЗИНУ**

І. Чернюх, О. Решетняк*, Ю. Семенюк, О. Перевізник, І. Салдан

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: oleksandr.reshetnyak@lnu.edu.ua*

Платинові електроди, модифіковані тонкою поліаніліновою плівкою, декорованою наночастинками паладію (~30 нм), протестовано як платформи амперометричного сенсора для визначення гідрозину. Показано, що оптимальним для функціонування сенсора є рН 8,2. За таких умов час відгуку датчика за робочого потенціалу +0,6 В зменшується з 1 хв до 3–10 с порівняно з сенсором на суто поліанілінової платформі. Лінійність струму відгуку датчика до концентрації гідрозину простежується для двох інтервалів, а саме 0,01–8 та 8–25 мМ, за чутливості датчика 40,8 та 6,07 мкА·см⁻²·М⁻¹, відповідно. Крім того, з'ясовано, що датчик також може ефективно працювати для потенціалів, які відповідають першій хвилі окиснення гідрозину. Зокрема, лінійність залежності струму відклику при E = +0,2 В простежується в діапазоні концентрації 15–350 мкМ за чутливості 35,76 мкА·см⁻²·М⁻¹.

Ключові слова: наночастинки паладію, поліанілін, амперометричний хемосенсор, гідрозин.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6001.336>

1. Вступ

Гідрозин N₂H₄ є важливим реагентом для хімічної промисловості. Водночас, це надзвичайно токсична речовина, яку відносять до першого класу небезпеки. Тому розробка експрес-методів детектування та визначення вмісту цієї речовини є актуальним завданням, над розв'язком якого працюють численні наукові групи по всьому світу. Розрізняють три концентраційні діапазони визначення N₂H₄, а саме вибухо-небезпечний, токсичний та граничний рівні. Важливим є визначення концентрації гідрозину у всіх діапазонах, проте більшість досліджень останніх років зосереджена на детектуванні N₂H₄ саме на граничному рівні. Найперспективнішим у цьому випадку є застосування електрохімічних сенсорів, ефективність яких визначають, головне, застосуванням високоактивного електрокаталізатора окиснення N₂H₄. Проте характеристики навіть дуже чутливого сенсора можна суттєво покращити, виходячи каталізатор нанорозмірного ступеня дисперсності, який буде рівномірно розподілений по добре розвинутій поверхні. Такими поверхнями, зокрема, володіють вуглецеві матеріали, або ж високомолекулярні речовини, тонкими шарами яких можна

досить просто модифікувати поверхню електрода-підкладки. Тому сьогодні активно ведуться пошуки нових електрокаталізаторів окиснення гідразину на основі наночастинок золота [1–3], платини [2], срібла [4] чи паладію [5–7]. З'ясовано, що суттєву роль відіграє не тільки форма, а й розмір наночастинок (НЧ) металу [4, 5].

Порівняння електрокаталітичної активності благородних металів (Au, Pt, Pd), проведене авторами праці [8] щодо реакції окиснення гідразину, показало, що найефективнішим є використання Pd–НЧ. Проте каталітичною активністю щодо цієї реакції також володіє найбільш досліджений представник класу електроактивних полімерів, а саме поліанілін (ПАН) [9]. Тому для композитів ПАН/Pd–НЧ можна очікувати виникнення синергетичного ефекту, що може суттєво підвищити чутливість гідразинних сенсорів на такій платформі. ПАН/Pd композитний електрокаталізатор, одержаний пошаровою адсорбцією компонентів (ПАН та попередньо синтезованих Pd–НЧ), успішно апробовано авторами праці [3]. Проте найвища ефективність металевого компонента досягатиметься тоді, коли його наночастинок знаходитимуться безпосередньо на поверхні полімерної плівки, тобто максимально контактуватимуть з розчином досліджуваного аналіту. Ми розробили методику подібної декорації тонких плівок ПАН наночастинками паладію (середній розмір ~30 нм) з утворенням ПАН/Pd нанокompозита [10]. Тому мета цієї праці – апробація модифікованих таким композитом Pt-електродів як платформ амперметричних сенсорів на гідразин.

2. Матеріали та методика експерименту

Для осадження полімерної плівки використовували анілін марки “SIGMA–ALDRICH” (чистота >95 %). Інші реактиви марки були кваліфікації “х.ч.” та “ч.д.а.”, тож використовувалися без попереднього очищення. Усі робочі розчини готували, використовуючи двічі перегнану воду, з обов'язковим п'ятнадцяти-хвилинним барботуванням приготованих розчинів аргонном безпосередньо перед їхнім використанням для видалення розчиненого кисню.

Осадження поліанілінової плівки проводили в потенціодинамічному режимі з 0,5 М водного розчину аніліну в 0,5 М сульфатній кислоті, десятикратно скануючи потенціал робочого платиного електрода (диск площею 0,25 см²) в межах від –0,1 до +0,9 В (10 циклів сканування за швидкості розгортки потенціалу $s_E=50$ мВ/с; для ініціювання процесу полімеризації розгортку першого циклу проводили до +1,2 В), використовуючи біпотенціостат Model AFCBP1 (Pine Instrument Company), сполучений за допомогою аналого-цифрового перетворювача з персональним комп'ютером. Розгортку зупиняли за потенціалу –0,2 В (на стадії синтезу лейкомеральдину) та поляризували електрод за цього значення потенціалу протягом 30 с. Нанодисперсний паладій осаджували хімічно, шляхом експозиції модифікованого тонким полімерним шаром електрода в $1 \cdot 10^{-3}$ М водному розчині калій тетрахлооропаладату (рН 3,0) протягом 120 с. Після експозиції поверхню модифікованого електрода промивали дистильованою водою та метанолом.

Електрокаталітичні властивості модифікованих композитом електродів та характеристики сконструйованих макетів сенсорів досліджували методами циклічної вольтамперометрії (межі сканування потенціалу (–0,4)–(+0,9) В; $s_E=50$ мВ/с) та хроноамперометрії для серії фосфатних буферних розчинів з рН від 6,7 до 9,3 [11] у присутності визначуваного аналіту – гідразину.

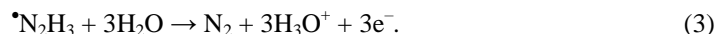
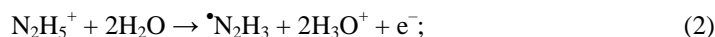
Усі електрохімічні дослідження проводили у стандартній триелектродній чарунці з робочим об'ємом 25 см³. Електродні потенціали у праці наведено стосовно насиченого Ag/AgCl електрода, який використовували як електрод порівняння.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Електрохімічне окиснення гідразину на модифікованих тонкими шарами нанокомпозита ПАН/Pd вивчали методом циклічної вольтамперометрії для серії фосфатних буферних розчинів з рН від 6,7 до 9,3, оскільки, згідно з даними авторів праці [12], найоптимальнішим рН для окиснення гідразину на певних каталізаторах є ~7,0. Окиснення гідразину



є багатостадійним процесом, що підтверджують результати електрохімічних досліджень (рис. 1). Зокрема, на циклічних вольтамперограмах (ЦВА), отриманих у кислому (рН 6,7, рис. 1, а) та лужному (рН 8,2, рис. 1, в та рН 9,3, рис. 1, д) середовищах чітко простежуються дві хвилі окиснення. Для рН 6,7 співвідношення площ, які відповідають послідовним хвилям окиснення, дають підстави стверджувати, що перша стадія (в інтервалі потенціалів +(0–0,3 В), максимум струмів окиснення при +0,15 В) є одноелектронною, тоді як в другій (E>+0,3 В, максимум струмів окиснення при +(0,55–0,70) В), яка призводить до утворення кінцевого продукту – молекулярного азоту, відбувається перенесення трьох електронів, що узгоджується з результатами праці [12]. Ураховуючи основні властивості гідразину, відповідні стадії окиснення в кислому середовищі можна зобразити такими рівняннями:



У слабколужному середовищі (рН 7,5) кислотно-основна рівновага



зміщується в сторону гідразину, а отже адсорбція катіонів гідразинію N_2H_5^+ на позитивно зарядженій поверхні електрода вже не лімітує швидкість електрохімічного процесу. Як наслідок, на ЦВА (рис. 1, б) простежується лише одна чітко виражена хвиля окиснення в інтервалі потенціалів +(0,1–0,7) В. Водночас унаслідок депротонування (дедопування) полімерної плівки за переходу в область “лужних” значень рН ($\geq 7,5$) суттєво зменшується її провідність, наслідком чого є зменшення струмів як окиснення, так і відновлення (рис. 1).

Іншою особливістю окиснення N_2H_4 в лужному середовищі (рН > 8) є зсув першої хвилі окиснення в більш негативну область ((–0,2)–(+0,1) В), що є свідченням легшого відриву першого електрона, та, водночас, зменшення струмів окиснення. Такий результат пов’язаний з електрокаталітичними властивостями модифікуючого ПАН/Pd шару та зменшення провідності полімеру внаслідок депопування, відповідно.

Прискіпливіший аналіз ЦВА, отриманих за рН > 8, показує, що їхній характер є значно складніший ніж здається з першого погляду. Зокрема, за рН 9,3 (рис. 1, д) та, особливо, рН 8,8 (рис. 1, з) на ЦВА можна виділити третю хвилю окиснення в інтервалі +(0,3–0,4) В та хвилю відновлення в околі –(0–0,2) В. Згідно з даними праці [13], у цих інтервалах може відбуватися оборотне окиснення/відновлення наночастинок паладію до паладій(II) оксиду. Тож можна припустити, що в лужному середовищі на ПАН/Pd-модифікованих електродах лише відрив першого електрона є суто електрохімічним процесом, тоді як подальші перетворення інтермедіатів окиснення гідразину можуть відбуватися як електрохімічним шляхом, так і внаслідок взаємодії з оксидом паладію.

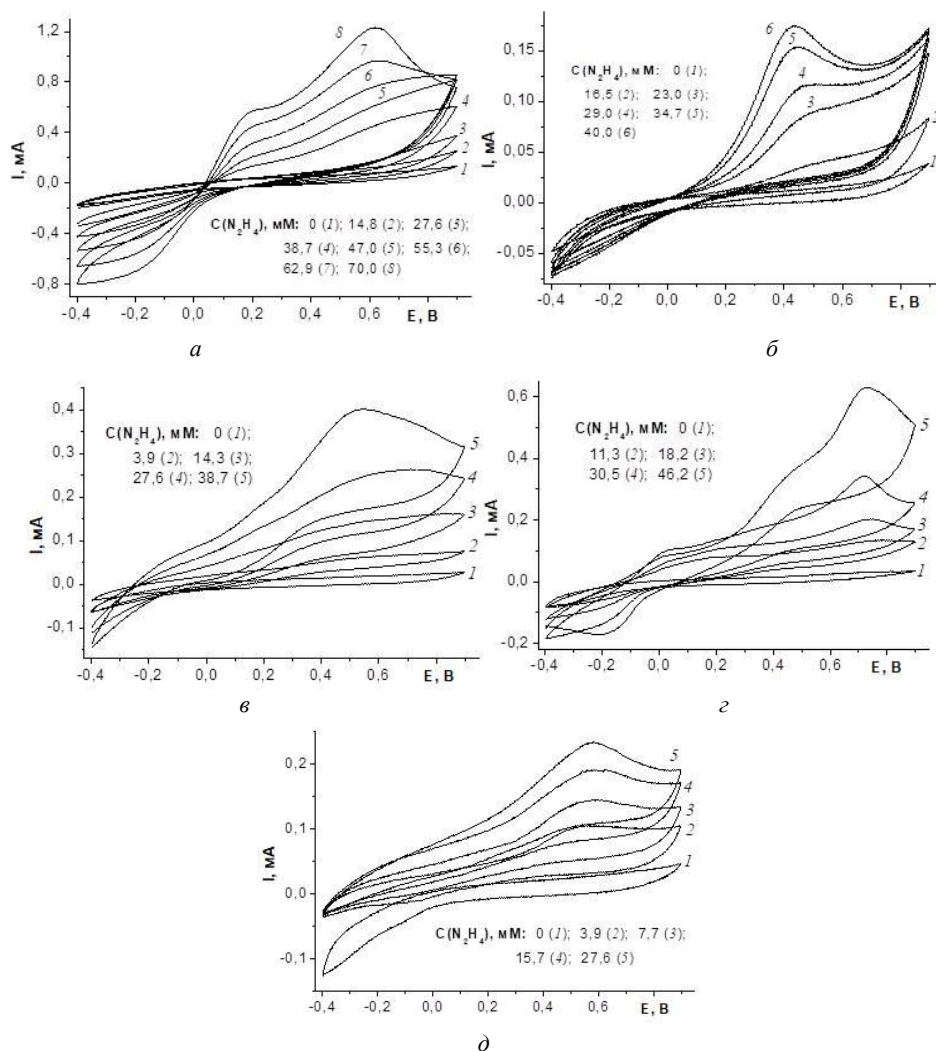


Рис. 1. ЦВА платинових електродів, модифікованих композитом ПАН/Pd, у фосфатних буферних розчинах з рН 6,7 (а); 7,5 (б); 8,2 (в); 8,8 (г); 9,2 (д) у присутності гідразину (концентрації N_2H_4 наведено на рисунку)

Fig. 1. CVA of Pt electrodes, which were modified by PAN/Pd nanocomposite, in the phosphate buffer solution with pH 8.2 (a); 7.5 (b); 8.2 (c); 8.8 (d); 9.2 (e) in the presence of hydrazine (N_2H_4 concentrations are presented on the figure)

Оскільки для всього дослідженого інтервалу рН на ЦВА простежувалися максимуми окиснення гідразину, висота яких зростала зі збільшенням його концентрації, то модифіковані електроди ми протестували як платформи амперметричних сенсорів на гідразин, використовуючи метод хроноамперметрії. Робочий потенціал електрода вибирали, керуючись положенням максимум струму другої хвилі окиснення гідразину, а саме $+ (0,5-0,6)$ В. Отримані результати досліджень наведено на рис. 2–8.

З'ясовано, що в кислому (рН 6,7; рис. 2) та практично нейтральному (рН 7,5; рис. 3) середовищах час відклику сконструйованих сенсорів на додані кількості визначуваного аналіту становив близько 1 хв. Водночас такі сенсори могли працювати лише після певного “холостого” періоду, протягом якого відбувалося окиснення поліанілінової складової модифікуючого поверхню робочого електрода шару. Водночас у лужному середовищі (рН > 8; рис. 4–6) окисно-відновні процеси ПАН пригнічувалися, а час відклику зменшувався до 3–10 с, що дуже важливо для функціонування саме сенсорних пристроїв. Ще однією особливістю використання лужного середовища є наявність двох інтервалів лінійності відклику від концентрації визначуваної речовини – <10 та >10 мМ (рис. 4, 6). При цьому чутливість сенсора (кут нахилу градувального графіка) зі збільшенням концентрації гідразину дещо зменшувалася.

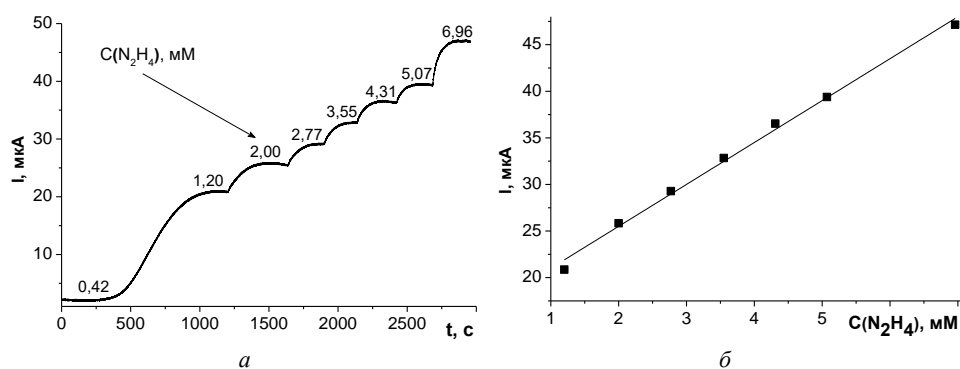


Рис. 2. Амперометричні відклики (за $E = +0.55$ В та рН 6,7) макета гідразинного сенсора на ПАН/Pd-платформі на додавання розчинів визначуваного субстрату (а) та градувальний графік (б) досліджуваного сенсора

Fig. 2. Amperometric responses (under the $E = +0.55$ V and pH 6.7) of the model of hydrazine sensor on the PAn/Pd platform to the introduction of the solutions of determined substrate (a) and the calibration graph (b) of studied sensor

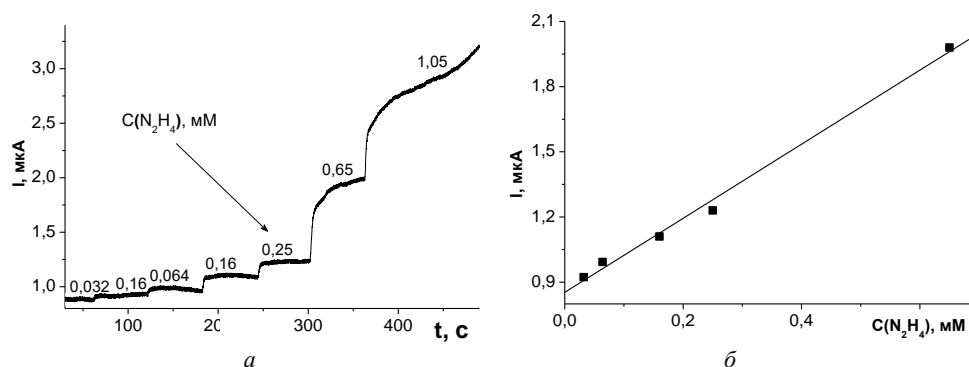


Рис. 3. Амперометричні відклики (за $E = +0.5$ В та рН 7,5) макета гідразинного сенсора на ПАН/Pd-платформі на додавання розчинів визначуваного субстрату (а) та градувальний графік (б) досліджуваного сенсора

Fig. 3. Amperometric responses (under the $E = +0.5$ V and pH 7.5) of the model of hydrazine sensor on the PAn/Pd platform to the introduction of the solutions of determined substrate (a) and the calibration graph (b) of studied sensor

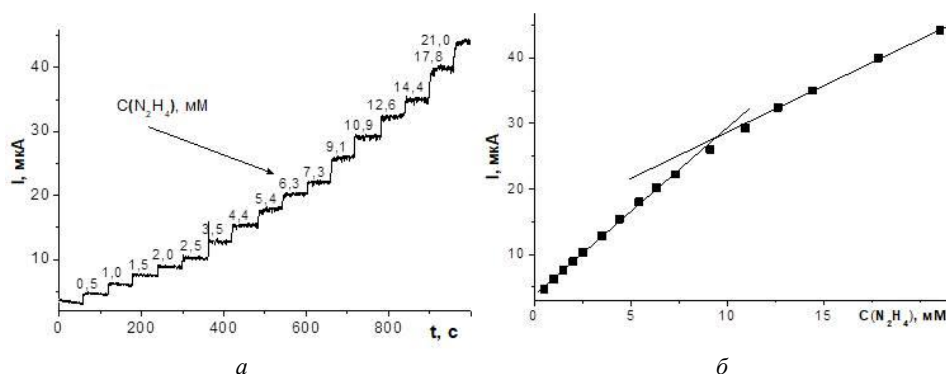


Рис. 4. Амперометричні відклики (за $E=+0,6$ В та $\text{pH } 8,2$) макета гідразинного сенсора на ПАн/Pd-платформі на додавання розчинів визначуваного субстрату (а) та градувальний графік (б) досліджуваного сенсора для мілімолярного концентраційного діапазону
 Fig. 4. Amperometric responses (under the $E = +0.6$ V and $\text{pH } 8.2$) of the model of hydrazine sensor on the PAn/Pd platform to the introduction of the solutions of determined substrate (a) and the calibration graph (b) of studied sensor for the millimolar concentration range

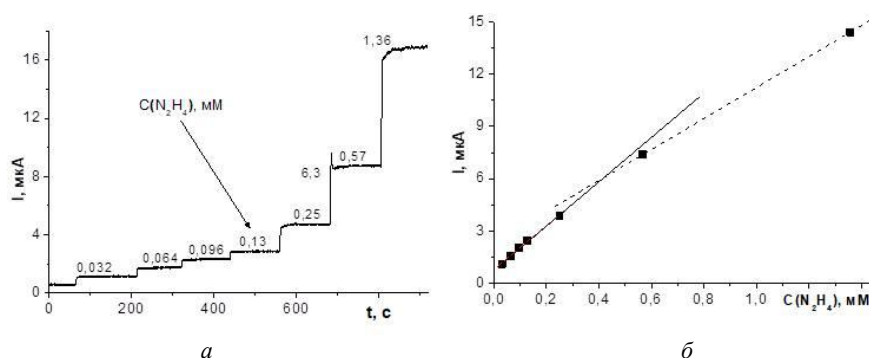


Рис. 5. Амперометричні відклики (за $E=+0,55$ В та $\text{pH } 8,8$) макета гідразинного сенсора на ПАн/Pd-платформі на додавання розчинів визначуваного субстрату (а) та градувальний графік (б) досліджуваного сенсора
 Fig. 5. Amperometric responses (under the $E = +0.55$ V and $\text{pH } 8.8$) of the model of hydrazine sensor on the PAn/Pd platform to the introduction of the solutions of determined substrate (a) and the calibration graph (b) of studied sensor

Аналіз узагальнених результатів досліджень сконструйованих макетів (табл.) показав, що оптимальним для функціонування амперометричних гідразинних сенсорів на платформі електрода, модифікованого нанокомпозитом ПАн/Pd, є $\text{pH } 8,2$. За таких умов лінійність відклику сенсора простежується як в мілі- (рис. 4), так і мікромолярному (рис. 7) діапазонах концентрацій за чутливості 10 та 40 $\mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, відповідно (див. таблицю).

Вищої селективності сенсора можна досягнути, використовуючи нижчий робочий потенціал електрода. Виявлено (рис. 8), що за потенціалу +0,2 В ($\text{pH } 8,2$), який відповідає першій хвилі окиснення гідразину, суттєво (до ~ 100 с) зростає тривалість відклику сенсора, тоді як діапазон лінійності відклику та межа виявлення гідразину (~ 15 μM) практично не змінюються.

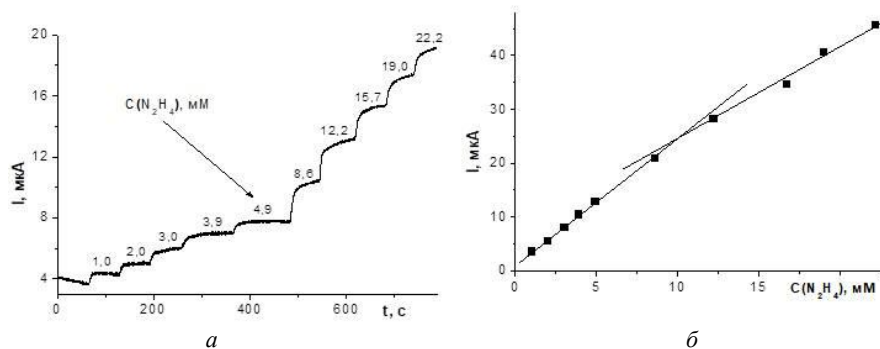


Рис. 6. Амперометричні відклики (за $E=+0,55$ В та $\text{pH } 9,3$) макета гідразинного сенсора на ПАН/Pd-платформі на додавання розчинів визначуваного субстрату (а) та градувальний графік (б) досліджуваного сенсора

Fig. 6. Amperometric responses ($E = +0.55$ V and $\text{pH } 9.3$) of the hydrazine sensor model on the PAn/Pd platform to the addition of the solutions of determined substrate (a) and the calibration graph (b) of studied

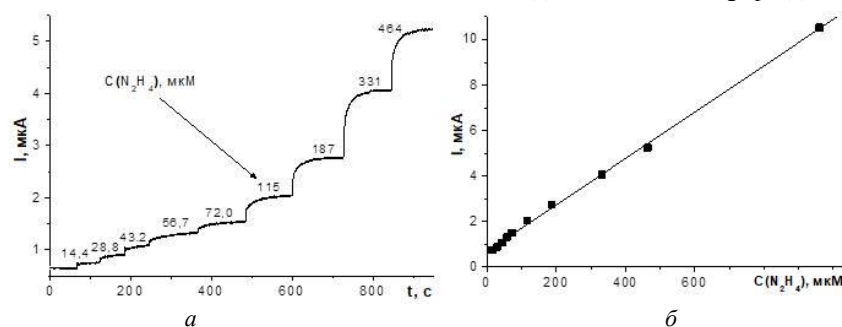


Рис. 7. Амперометричні відклики (за $E=+0,6$ В та $\text{pH } 8,2$) макета гідразинного сенсора на ПАН/Pd-платформі на додавання розчинів визначуваного субстрату (а) та градувальний графік (б) досліджуваного сенсора для мікромолярного концентраційного діапазону

Fig. 7. Amperometric responses (under the $E = +0.6$ V and $\text{pH } 8.2$) of the model of hydrazine sensor on the PAn/Pd platform to the introduction of the solutions of determined substrate (a) and the calibration graph (b) of studied sensor for the micromolar concentration range

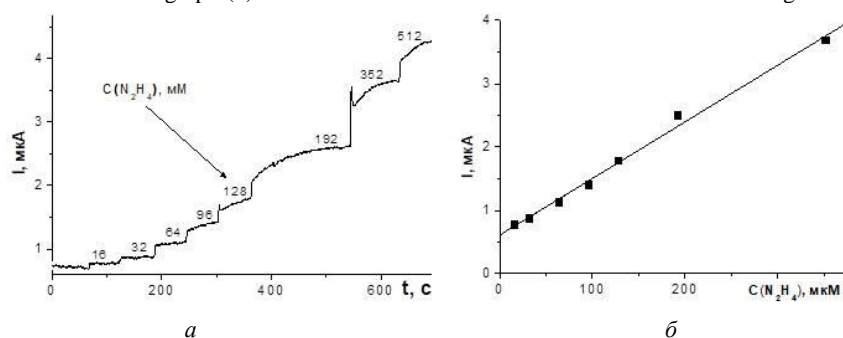


Рис. 8. Амперометричні відклики (за $E=+0,2$ В та $\text{pH } 8,2$) макета гідразинного сенсора на ПАН/Pd-платформі на додавання розчинів визначуваного субстрату (а) та градувальний графік (б) досліджуваного сенсора для мікромолярного концентраційного діапазону

Fig. 8. Amperometric responses (under the $E = +0.2$ V and $\text{pH } 8.2$) of the model of hydrazine sensor on the PAn/Pd platform to the introduction of the solutions of determined substrate (a) and the calibration graph (b) of studied sensor for the micromolar concentration range

Вплив кислотності середовища на характеристики макетів амперометричних гідразинових сенсорів на основі PAn/Pd нанокompозита
The influence of medium acidity on the characteristics of the amperometric hydrazine sensor on the base of PAn/Pd nanocomposite

| pH | Робочий потенціал, В | Діапазон лінійності відклику | R ² | Чутливість сенсора, мкА·мМ ⁻¹ ·см ⁻² |
|-----|----------------------|------------------------------|----------------|--|
| 6,7 | +0,55 | 2–7 мМ | 0,9941 | 17,99 |
| 7,5 | +0,50 | 30–655 мкМ | 0,9925 | 6,817 |
| | | 10–1 000 мкМ | 0,9984 | 40,76 |
| 8,2 | +0,60 | 0,5–8,5 мМ | 0,9964 | 10,06 |
| | | 10,0–45 мМ | 0,9943 | 6,068 |
| 8,8 | +0,20 | 15–350 мкМ | 0,9918 | 35,76 |
| | | 25–300 мкМ | 0,9945 | 50,10 |
| 9,3 | +0,55 | 0,5–1,35 мМ | – | 35,32 |
| | | 1,0–9,5 мМ | 0,9927 | 9,269 |
| | | 10,5–24,0 мМ | 0,9982 | 7,224 |

4. Висновки

Отже, електроди, модифіковані тонкими плівками PAn та декоровані паладієвими наночастинками (середній діаметр ~30 нм), можуть слугувати платформами амперометричних сенсорів для визначення гідразину у лужному (pH 8,2) середовищі. Чутливість таких сенсорів у мікромолярному концентраційному інтервалі становить ~40 мкА·мМ⁻¹·см⁻², проте аналіз літературних даних свідчить, що цю характеристику можна суттєво покращити, зменшивши на порядок розмір осаджуваних на поверхні електропровідного полімеру наночастинок металу (паладію).

Представлені в даній статті результати досліджень отримані за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України в рамках виконання науково-дослідної роботи “Нанокompозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями” (ДР № 0117U001235).

1. Zhao Sh., Wang L., Wang T. et al. A high-performance hydrazine electrochemical sensor based on gold nanoparticles/single-walled carbon nanohorns composite film // *Appl. Surface Sci.* 2016. Vol. 369. P. 36–42. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.013>
2. Koçak S., Altın A., Koçak Ç. C. Electrochemical determination of hydrazine at gold and platinum nanoparticles modified poly(L-serine) glassy carbon electrodes // *Anal. Lett.* 2016. Vol. 49, Is. 7. P. 1015–1031. DOI: <https://doi.org/10.1080/00032719.2015.1045586>
3. Li J., Xie H., Chen L. A sensitive hydrazine electrochemical sensor based on electrodeposition of gold nanoparticles on choline film modified glassy carbon electrode // *Sensor. Actuat. B-Chem.* 2011. Vol. 153, Is. 1. P. 239–245. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.10.040>
4. Wang Y., Yang X., Bai J. et al. High sensitivity hydrogen peroxide and hydrazine sensor based on silver nanocubes with rich {100} facets as an enhanced electrochemical sensing platform // *Biosens. Bioelectron.* 2013. Vol. 43. P. 180–185. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2012.10.099>

5. *Pham X., Bui M., Li C., et al.* Hydrazine detection by shape-controlled palladium nanostructures on carbon nanotube thin films // *BioChip J.* 2013. Vol. 7. P. 156–163. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13206-013-7209-5>
6. *Giroud F., Gross A., Faggion D. Jr. et al.* Hydrazine electrooxidation with PdNPs and its application for a hybrid self-powered sensor and N₂H₄ decontamination // *J. Electrochem. Soc.* 2017. Vol. 163, Is. 3. P. H3052–H3057. DOI: <https://doi.org/doi:10.1149/2.0071703jes>
7. *Ivanov S., Lange U., Tsakova V., Mirsky V.* Electrocatalytically active nanocomposite from palladium nanoparticles and polyaniline: oxidation of hydrazine // *Sensor. Actuat. B-Chem.* 2010. Vol. 150, Is. 1. P. 271–278. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.07.004>
8. *Baron R., Šljukić B., Salter C. et al.* Development of an electrochemical sensor nanoarray for hydrazine detection using a combinatorial approach // *Electroanalysis.* 2007. Vol. 19, Iss. 10. P. 1062–1068. DOI: <https://doi.org/10.1002/elan.200703822>
9. *Ameen S., Akhtar M., Shin H.* Hydrazine chemical sensing by modified electrode based on in situ electrochemically synthesized polyaniline/graphene composite thin film // *Sensor. Actuat. B-Chem.* 2012. Vol. 173. P. 177–183. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.06.065>
10. *Semenyuk Yu., Semenyuk S., Saldan I. et al.* Electrochemically produced polyaniline as a reducing agent during synthesis of the palladium-polyaniline nanocomposites // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2017. Iss. 58, Pt. 2. P. 431–441.
11. *Lur'ie Yu. Yu.* Handbook on analytical chemistry. Moscow: Khimia, 1989. 448 p. (in Russian).
12. *Zhang Y., Huang B., Ye J., Ye J.* A sensitive and selective amperometric hydrazine sensor based on palladium nanoparticles loaded on cobalt-wrapped nitrogen-doped carbon nanotubes // *J. Electroanal. Chem.* 2017. Vol. 801. P. 215–223. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.07.036>
13. *Diculescu V. C., Chiorcea-Paquim A.-M., Corduneanu O., Oliveira-Brett A. M.* Palladium nanoparticles and nanowires deposited electrochemically: AFM and electrochemical characterization // *J. Solid State Electrochem.* 2007. Vol. 11, Iss. 7. P. 887–898. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-007-0275-7>

THE INFLUENCE OF MEDIUM ACIDITY ON THE EFFICIENCY OF THE AMPEROMETRIC SENSOR ON THE BASE OF PALLADIUM-POLYANILINE NANOCOMPOSITE FOR THE HYDRAZINE DETERMINATION

I. Cherniukh, O. Reshetnyak*, Yu. Semenyuk, O. Perviznyk, I. Saldan

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: oleksandr.reshetnyak@lnu.edu.ua*

The electrocatalytic properties of a platinum electrode, modified by a thin polyaniline (PAn) film, decorated with palladium nanoparticles (Pd-NPs) in diameter of ~30 nm, was tested by cyclic voltammetry method in the hydrazine oxidation reaction for series of phosphate buffer solutions with a pH of 6.7 to 9.3. It was determined that hydrazine oxidation is multistep process and two waves of oxidation are observed on the cyclic voltammograms (CVA). Analysis of the results suggests that the

first stage (with maximum of oxidation currents at +0.15 V) is one-electron, while the next (with maximum of oxidation currents at +(0.55–0.70) V) is the three-electron process and leads to the formation of the final product - molecular nitrogen. More meticulous analysis indicated that at pH > 8.8 on the CVA one more third reversible wave (in the +(0.3–0.4) V and –(0–0,2) V intervals, respectively) can be identified, which corresponds to the oxidation/reduction of Pd-NPs to palladium(II) oxide. It has been proposed that in the basic media on the PAn/Pd-NPs modified electrode the transfer of only first electron is exclusively electrochemical process, while a further transformation of produced intermediates can proceed both electrochemically and in the result of their chemical interaction with the palladium(II) oxide.

The PAn/Pd-NPs modified electrode was tested as a platform of the amperometric sensor for the hydrazine determination. It is shown that the optimal pH for the sensor is 8.2. Under these conditions, the response times of the sensor for the working potential +0.6 V (which corresponds to the maximum current of the second wave of N₂H₄ oxidation) are 3–10 s. The linearity of the response current of sensor to the hydrazine concentration is observed for two intervals, namely for the 0.01–8 mM and 8–25 mM. The sensitivity of the sensor for these intervals is 40.8 and 6.07 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{mM}^{-1}$, respectively. Moreover, it has been found that the sensor can also work efficiently for potentials that correspond to the first wave of hydrazine oxidation. In particular, the linear response at E = +0.2 V is observed in the 15–350 μM concentration range at a sensitivity of 35.76 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{mM}^{-1}$.

Keywords: palladium nanoparticles, polyaniline, amperometric chemosensor, hydrazine.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2018

Прийнята до друку 23.01.2019