

М. Стругацкая, студ.,  
И. Олишевец, асп., olishevetsirina@gmail.com,  
В. Овчинников, канд. хим. наук,  
В. Амирханов, д-р хим. наук  
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев

### СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ С НОВЫМ ТРИПОДАЛЬНЫМ ТРИСХЕЛАТИРУЮЩИМ КАФ ЛИГАНДОМ

Синтезирован новый триподальный трисхелатирующий лиганд карбациламидофосфатного типа ( $H_3L = N(CH_2CH_2N(H)C(O)N(H)P(O)(OCH_3)_2)_3$ ) и на его основе получен и выделен в кристаллическом состоянии ряд координационных соединений состава  $LnL$ , где  $Ln = La, Nd, Eu, Tb$ . Полученные соединения были исследованы с помощью  $^1H$  ЯМР, ИК и электронной спектроскопии. Исследована термическая устойчивость синтезированных координационных соединений и установлено наличие координированных молекул воды в составе синтезированных комплексов. Установлено, что лиганд координируется к центральному иону через атомы кислорода карбонильной и фосфорильной групп. По данным электронной спектроскопии комплекса  $NdL$  для центрального иона определено КЧ 8 и предложено координационную формулу синтезированных соединений  $[LnL(H_2O)_2]$ .

Ключевые слова: карбациламидофосфаты, лантаноиды, координационные соединения.

M. Strugatska, stud.,  
I. Olyshevets, PhD stud., olishevetsirina@gmail.com,  
V. Ovchinnikov, PhD,  
V. Amirkhanov, Dr. Sci.  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

### SYNTHESIS AND SPECTRAL PROPERTIES OF LANTANIDE COMPLEXES WITH A NEW TRIPODAL TRIS-CHELATING CAPH LIGAND

A new tripodal tris-chelating carbacylamidophosphate (CAPH) ligand ( $H_3L = N(CH_2CH_2N(H)C(O)N(H)P(O)(OCH_3)_2)_3$ ) has been synthesized and a series of coordination compounds of general formula  $LnL$  (where  $Ln = La, Nd, Eu, Tb$ ) based on this ligand has been obtained and isolated in the crystalline state. The resulting compounds have been investigated by the means of thermal gravimetric analysis,  $^1H$  NMR, IR and UV-Vis absorption spectroscopy. The ligand and all complexes are soluble in water, poorly soluble in methanol and isopropanol, insoluble in nonpolar solvents. It was found, that each  $Ln(III)$  ion of the complexes under consideration is bonded with oxygen atoms belonging to the phosphoryl and carboxyl groups of three bidentate chelated coordinating arms of the ligand (six lanthanide-oxygen bonds totally). In the  $^1H$  NMR spectrum of lanthanum coordination compound ( $LaL$ ) all signals are shifted in the region of a strong field compared to analogous signals in the respective  $H_3L$  spectrum, which can be explained by the redistribution of electronic density in the ligand due to deprotonation. The fine structure of the supersensitive transitions in the electronic spectrum of the synthesized neodymium complex proves in favor of the coordination number 8. In the region of  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$  transition (425–435 nm) a single absorption band is observed, indicating the presence of only one absorption center. The thermal stability of  $NdL$  complex has been investigated and the presence of two coordinated water molecules in the synthesized complexes has been established. Thus, coordination number of lanthanide ions is equal to eight (coordination formula  $[LnL(H_2O)_2]$ ) which is in agreement with electronic spectroscopy results. Based on the data of the TGA for the coordination compound  $[NdL(H_2O)_2]$  one can conclude that significant mass loss occurs in one step. The complex compound begins to decompose above 200°C. Considerable mass loss continues to a temperature of 380–400°C. The DTA curve shows an exothermic effect at a temperature of 287°C, which can be connected with the oxidation processes.

Keywords: carbacylamidophosphates, lanthanides, coordination compounds.

УДК 543.552:543.62

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).9](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).9)

А. Ковалик, асп., anastasiakovalyk@ukr.net  
О. Тананайко, канд. хим. наук, доц.  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

### ЕЛЕКТРОДИ НА ОСНОВІ ОКСИДІВ ІНДІЮ ТА СТАНУМУ, ЩО МОДИФІКОВАНІ $MnO_2$ , ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ГІДРОГЕН ПЕРОКСИДУ

Розроблено чутливий елемент вольт-амперометричного сенсора для визначення гідроген пероксиду на основі ІТО (оксид індію та стануму) електрода, модифікованого частинками  $MnO_2$  та плівкою  $SiO_2$ . Поєднання частинок  $MnO_2$  з плівкою  $SiO_2$  як модифікатора ІТО електрода, дозволяє детектувати  $H_2O_2$  за струмом його окиснення в діапазоні концентрацій 0,1–1,0 ммоль/дм<sup>3</sup> з межею виявлення 0,09 ммоль/дм<sup>3</sup>. Це на порядок нижче, ніж на немодифікованому ІТО. Визначенню  $H_2O_2$  на ІТО/ $MnO_2$ / $SiO_2$  електроді не заважають еквімолярні кількості аскорбінової кислоти, сечовини та тіосечовини.

Ключові слова: вольт-амперометрія, частинки  $MnO_2$ , гідроген пероксид, електрохімічне осадження, плівки на основі  $SiO_2$ , електроди на основі оксидів індію та стануму.

**Вступ.** Визначення біологічно активних речовин у біологічних рідинах і продуктах харчування – важливе завдання сучасної аналітичної хімії. Амперометричні біосенсори є гарною альтернативою складним та високовартісним методам спектроскопії та хроматографії [1]. Як чутливий елемент біосенсора використовують покриття з іммобілізованими ферментами класу оксидаз. Фермент забезпечує вибірковість реакції, зокрема вилучення аналіту зі складної матриці. Продуктом ферментативної реакції є  $H_2O_2$ , струм окиснення–відновлення якого є аналітичним сигналом [2, 3]. Серед проблем вже створених ферментативних сенсорів, у яких індикаторною реакцією є струм окиснення  $H_2O_2$ , можна назвати заважаючий вплив органічних відновників: аскорбінової кислоти, сечовини та тіосечовини, присутніх у досліджуваних об'єктах. Такі відновники окиснюються при тому самому або близькому потенціалі до гідроген пероксиду [4]. З метою покращення вибірковості індикаторної реакції

для визначення гідроген пероксиду перспективним є модифікація поверхні електрода наночастинками оксидів перехідних металів. Відомо, що оксид мангану (VI) проявляє електрокаталітичні властивості при окисненні гідрогенпероксиду. Модифікування електрода частинками  $MnO_2$  дозволить знизити потенціал окиснення  $H_2O_2$ , що покращить селективність і чутливість його визначення [5]. Водночас важливим питанням залишається міцне та рівномірне закріплення частинок  $MnO_2$  на поверхні електрода. Метод електроосадження дозволяє рівномірно та швидко нанести часточки на поверхню електрода [6, 7]. Проте, недоліком такого закріплення модифікатора є часткове вимивання оксиду металу з поверхні робочого електрода та її забруднення продуктами окиснення–відновлення. Одним з перспективних способів стабілізації частинок є нанесення тонкої плівки  $SiO_2$  на поверхню електрода за золь-гель технологією [8, 9].

Плівки на основі суміші оксидів індію-стануму (ІТО), є новим і перспективним матеріалом. Головною особливістю таких плівок є висока електропровідність і прозорість у видимому діапазоні довжин хвиль [10, 11]. Можна очікувати, що ІТО електроди матимуть спорідненість до оксидних матеріалів. Окрім того, електроди на основі ІТО не мають власних піків окиснення/відновлення в діапазоні потенціалів 0–1,0 В.

**Мета роботи** – розробити чутливий елемент амперометричного сенсора для визначення мікрокількостей гідроген пероксиду з використанням пліткових електродів на основі оксидів індію та стануму, модифікованих частинками  $MnO_2$  та плівкою  $SiO_2$ .

**Методи та об'єкти дослідження.** В роботі використовували тетраетоксисилан (ТЕОС, 98 %). Фосфатні буферні розчини готували з солей  $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$  і  $KH_2PO_4$ . Усі розчини готували на бідистильованій воді розчиненням точної наважки і подальшим розведенням концентрованих розчинів. Використовували потенціостат PalmSens EmStat 2 (Голандія) з такими характеристиками: діапазон потенціалів:  $-2,000 \div +2,000$  В; роздільна здатність – 1 мВ; точність  $\leq 0,2$  %, діапазон струму: 1 нА – 10 мА. Для дослідження використовували триелектродну комірку, яка складалася зі скляного електроду, вкритого плівкою ІТО фірми Sigma Aldrich, хлорсрібного електроду порівняння, допоміжного платинового електроду.

**Методика експерименту.** Синтез частинок діоксиду мангану проводили методом електрохімічного осадження згідно з [12]. Для цього ІТО електрод занурювали у розчин  $0,05$  моль/дм<sup>3</sup>  $MnSO_4$  та  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup>  $CH_3COOK$ , накладали на робочий електрод потенціал у діапазоні від 0,6 до 1,0 В протягом певного часу. Далі електрод виймали та просушували у сушильній шафі при температурі 100°C упродовж 5 год, а потім при кімнатній температурі впродовж 12 год. Для дослідження

електрохімічних характеристик електродів використовували метод циклічної вольтамперометрії (ЦВА).

Золь силіцій діоксиду одержували кислотним гідролізом ТЕОС згідно методики [11]. Для отримання плівки діоксиду силіцію на поверхні ІТО використовували метод з електрогенерацією каталізатора, описаний раніше [12].

**Результати та їх обговорення.** Циклічні вольтамперограми  $H_2O_2$  на ІТО електродах до та після модифікування частинками  $MnO_2$  наведено на рис. 1. На немодифікованому електроді потенціал окиснення гідроген пероксиду становить 0,65 В. На ІТО, модифікованому частинками  $MnO_2$ , у буферному розчині спостерігається анодна та катодна хвилі при потенціалах 0,65 та 0,3 В відповідно (рис. 1б, крива 1). Такі піки можна віднести до струмів окиснення-відновлення  $Mn^{4+}/Mn^{3+}/Mn^{2+}$  у складі його оксидів, що було описано раніше для скловуглецевих електродів, модифікованих  $MnO_2$  [13]. Отже, на ІТО/ $MnO_2$  електроді анодна та катодна хвилі відповідають циклу окиснення-відновлення частинок  $MnO_2$ . При додаванні гідроген пероксиду спостерігається підвищення анодного струму при  $E = 0,65$  В і незначне зменшення катодного струму при  $E=0,3$  В на ІТО/ $MnO_2$  електроді. Такий ефект можна пояснити електрокаталітичними властивостями частинок  $MnO_2$ . Згідно з даними літератури [5], можна припустити, що на поверхні електрода відбувається спочатку хімічна реакція (1) окиснення гідроген пероксиду та відновлення марганцю до нижчих ступенів окиснення ( $Mn(II, III)$ ), а далі електрохімічна реакція (2) окиснення відновленого марганцю до його діоксиду, згідно рівнянь:

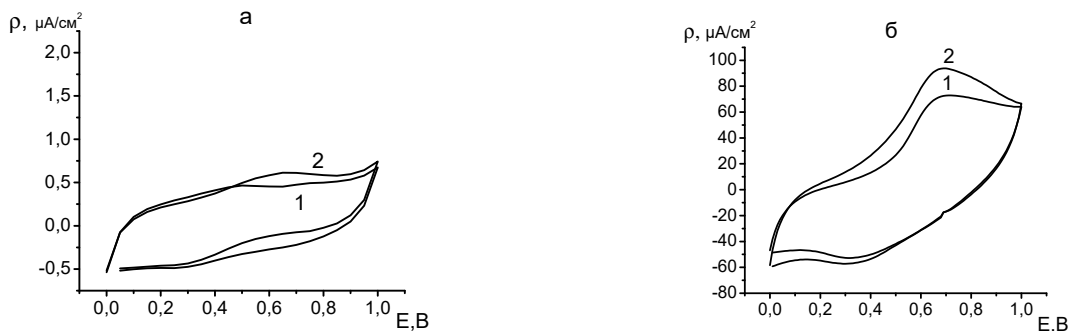
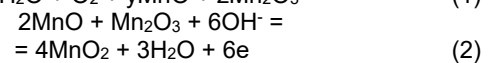
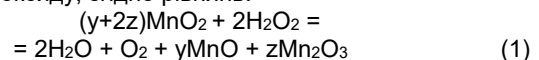


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми фосфатного буфера на ІТО (а) та ІТО- $MnO_2$  (б) електродах за відсутності (1) і присутності (2)  $1,0$  ммоль/дм<sup>3</sup>  $H_2O_2$ ; рН= 8,0; швидкість сканування 100 мВ/с

Для кількісної оцінки аналітичного сигналу використовували густину струму, оскільки електроди мали різну площу робочої поверхні. Надалі як аналітичний сигнал гідроген пероксиду використовували різницю густин анодних струмів при  $E = 0,65$  В у буферному розчині за присутності  $H_2O_2$  та його відсутності.

**Оптимізація умов осадження частинок  $MnO_2$ .** Згідно даних, наведених у [14], на роботу електрода впливає потенціал осадження частинок оксиду металу, час осадження, та концентрація розчину модифікатора. Саме ці критерії було оптимізовано для покращення величини аналітичного сигналу гідроген пероксиду на ІТО/ $MnO_2$ . Спочатку варіювали потенціал осадження частинок  $MnO_2$ , з розчину сульфату мангану. Для цього на робочий електрод накладали такі потенціали, В: 0,6; 0,8; 1,0. Вибір діапазону потенціалів обумовлений значенням формального потенціалу системи  $E_{Mn(IV)/Mn(II)} = 0,72$  В за рН водного розчину 8,7 ( $0,05$  моль/дм<sup>3</sup> ацетат калію).

При потенціалі вищому, ніж 1,0 В, починає відновлюватись водень, що погіршує результати визначення. Оптимальним потенціалом електроосадження оксиду мангану на поверхні ІТО було обрано 0,8 В. За цих умов спостерігається найбільша величина аналітичного сигналу модифікованого електроду. Час електроосадження  $MnO_2$  впливає як на інтенсивність аналітичного сигналу  $H_2O_2$ , так і на потенціал окиснення аналіту. Зі збільшенням часу електроосадження від 10 до 60 с потенціал окиснення  $H_2O_2$  зсувається від 0,6 до 0,85 В. Оптимальним було обрано час осадження  $MnO_2$  10 с, за якого потенціал окиснення  $H_2O_2$  найменший (0,65 В). Концентрацію розчину  $MnSO_4$ , з якого проводили модифікування ІТО варіювали в діапазоні  $0,05$ – $0,5$  моль/дм<sup>3</sup>. Потенціал окиснення  $H_2O_2$  залежить від концентрації розчину  $MnSO_4$ , і змінюється від 0,65 в до 0,8 В. Надалі для модифікування електроду використовували  $0,05$  моль/дм<sup>3</sup> розчин сульфату мангану(II), за якого потенціал окиснення

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> був мінімальний. Перевірено стабільність аналітичного сигналу 0,5 мМ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на ІТО/МnO<sub>2</sub>. Протягом трьох днів аналітичний сигнал зменшується на 9,5 %, а потенціал зсувається на 0,17 В у більш позитивну ділянку, що негативно впливає на відтворюваність результатів визначення H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Це, очевидно, пов'язано з частковим вимиванням MnO<sub>2</sub> з поверхні модифікованого електроду під час контакту з водним розчином.

**Модифікація ІТО/МnO<sub>2</sub> електрода плівкою SiO<sub>2</sub>.** Для покращення відтворюваності та стабільності роботи електрода, ІТО-МnO<sub>2</sub> електрод додатково модифікували

композитною плівкою SiO<sub>2</sub>, за методом електрогенерованого каталізатора, розробленим раніше [15].

Після модифікації потенціал окиснення H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на ІТО/МnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> електроді залишився аналогічним попередньому значенню (E = 0,65 В), сила анодного струму окиснення H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> дещо зменшилася. Отримано калібрувальні графіки для визначення H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> за допомогою ІТО, ІТО/МnO<sub>2</sub>, та ІТО/МnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> електродів. Порівняння аналітичних характеристик ІТО, ІТО/МnO<sub>2</sub> та ІТО/МnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Характеристика калібрувальних залежностей для визначення гідроген пероксиду на ІТО електродах

Параметр	Електрод	ІТО	ІТО /MnO <sub>2</sub>	ІТО /MnO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>
a±Δa		0,15±0,02	43±4	0,2±0,3
b±Δb		0,060±0,003	9,0±0,9	0,83±0,04
МВ*, ммоль/дм <sup>3</sup> (3s-критерій)		1,8	0,14	0,09
Лінійний діапазон, ммоль/дм <sup>3</sup>		2–11	0,2–1	0,1–1
R <sup>2</sup>		0,99	0,96	0,99

\*МВ – межа виявлення

Найбільший тангенс кута нахилу калібрувального графіка (b±Δb), що відповідає найбільшій чутливості, отримано для ІТО/МnO<sub>2</sub> електрода, водночас для цього електрода простежується найвище значення фону (a±Δa). Межа виявлення гідроген пероксиду на ІТО/МnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> удвічі нижча, ніж на ІТО/МnO<sub>2</sub>. Порівняно з немодифікованим ІТО електродом межа виявлення H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на ІТО/МnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> електроді знизилася на порядок. Окрім того, на ІТО/МnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> спостерігається ширший діапазон лінійності калібрувального графіка порівняно з ІТО/МnO<sub>2</sub> та ІТО.

На модифікованих електродах покращилася відтворюваність аналітичного сигналу гідроген пероксиду. При

визначенні 0,5 ммоль/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> відносна похибка становить 2,5 %, для ІТО/МnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> і 8,5 % для ІТО/МnO<sub>2</sub>.

Отримані дані підтверджують факт, що плівка SiO<sub>2</sub> покращує стабільність роботи електрода, запобігаючи вимиванню частинок MnO<sub>2</sub> з поверхні, при цьому потенціал окиснення не змінюється, що свідчить про доступність частинок MnO<sub>2</sub>, вкритих плівкою SiO<sub>2</sub>, для молекул аналіту.

**Заважаючий вплив відновників при визначенні гідроген пероксиду.** Визначенню гідроген пероксиду в біологічних об'єктах та харчових продуктах можуть заважати відновники, які присутні в досить високій концентрації в розчині. Зокрема аскорбінова кислота, сечовина та тіосечовина [16].

Таблиця 2

Заважаючий вплив відновників на аналітичний сигнал гідроген пероксиду в модельних розчинах

Електрод	C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> , ммоль/дм <sup>3</sup>	Речовина(Х)	Молярне співвідношення концентрацій (C <sub>x</sub> :C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> )	Вплив на аналітичний сигнал
Немодифікований	5,0	Аскорбінова кислота	1:1	збільшення у 100 раз
			1:10	збільшення у 20 разів
		Суміш (аскорбінова кислота, сечовина, тіосечовина)	1:1	зменшення на 52,6 %
			1:10	зменшення на 8,2 %
ІТО /MnO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	0,5	Аскорбінова кислота	1:1	не заважає
		Суміш (аскорбінова кислота, сечовина, тіосечовина)	1:1	не заважає

Результати, наведені у табл. 2, свідчать, що на ІТО/МnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> гідроген пероксид можна визначити в присутності еквімолярних кількостей аскорбінової кислоти, сечовини та тіосечовини. У той час як на немодифікованому ІТО H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> можна визначити в присутності досліджених заважаючих речовин лише за умови, коли їх концентрація у 10 разів менша, ніж концентрація гідроген пероксиду.

**Висновки.** Планарні електроди на основі ІТО, модифіковані частинками MnO<sub>2</sub>, та плівкою SiO<sub>2</sub> – перспективні елементи вольтамперометричних сенсорів на H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Метод електрофоретичного осадження є простим та перспективним способом отримання частинок MnO<sub>2</sub> на поверхні електрода. Регулюючи умови електроосадження можна отримувати частинки різного розміру. Використання частинки MnO<sub>2</sub> як модифікаторів поверхні ІТО дозволяє на порядок зменшити межу виявлення гідроген пероксиду порівняно з немодифікованим електродом. Основною перевагою ІТО/МnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> електродів є мож-

ливість детектування пероксиду водню в присутності аскорбінової кислоти, сечовини, або тіосечовини без попередньої пробопідготовки. Розроблений метод модифікації є перспективним для отримання чутливих елементів амперометричних біосенсорів.

#### Список використаних джерел

1. Ракс В.А. Сучасна Хроматографія на Гребні Хвилі Прогресу / В.А. Ракс, А.М. Есауленко : навч. посіб. – К. : Аванпост, 2014. – 168 с. Rax V.A., Esaulenko A.M. Modern Chromatography on the Crust of the Waves of Progress. Tutorial. Kyiv: Avanpost, 2014, 168 p. (In Ukrainian).
2. Жеребцов Н.А. Биохимия / Н.А. Жеребцов, Т.Н. Попова, В.Г. Артюхов. – Воронеж : изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2002. – С. 265–285. Zherebtsov N.A., Popova T.N., Artyukhov V.G. Biochemistry. Voronezh: Publishing house of Voronezh State University, 2002, 265-285 p. (In Russian).
3. Катралл Р.В. Химические сенсоры / Р.В. Катралл. – М. : Науч. мир, 2000. – 144 с. Katral R.V., Chemical sensors. Moscow: Nauchnyj mir, 2000, 144 p. (In Russian).
4. Биосенсоры: основы и приложения : пер. с англ. ; под ред. Э. Тёрнера, И. Карубе, Дж. Уилсона. – М. : Мир, 1992. – 614 с. Biosensors: basics and applications. Ed. Turner E., Karube I., Wilson J., Moscow: Mir, 1992, 614 p. (In Russian).

5. Beyene W., Kotzian P., Schachla K., Alemu H., Turkuš E., Coprad A., Moderegger H., Švancarab I., Vyt'rasb K., Kalcher K., Talanta, 2004, 64, 1151–1159.
6. Chunyan Guo, Hua Li, Xuan Zhang, Huanhuan Huo, Cailing Xu., Sens. Actuators B, 2015, 206, 407–414.
7. Liqiang Luo, Fang Li, Limei Zhu, Zhao Zhang, Yaping Ding, Dongmei Deng, Electrochim. Acta, 2012, 77, 179–183.
8. Sibottier E., Sayen S., Gaboriaud F., Walcarius A., Langmuir, 2006, 20, 8366–8373.
9. Nadzhafova O., Etienne M., Walcarius A., Electrochem. Commun., 2007, 9, 1189–1195.
10. Троян П.Е., Сахаров Ю.В., Жидик Ю.С. // Докл. Томск. гос. ун-та систем управления и радиоэлектроники, 2014. – С. 99–101.  
Trojan P.E., Sakharov Yu.V., Zhydyk Yu.S. Doklady Tomskogo gosudarstvennogo universiteta sistem upravleniya i radioelektroniki. 2014, 99–101 p. (In Russian).

11. Sung-Jei Hong, Jong-Woong Kim, Jae-Won Lim, Good-Sun Choi, Minoru Isshiki, Mater. Trans., 2010, 51, 1905–1908.
12. Mazurenko I., Tananaiko O., Biloivan O., Zhybak M., Pelyak I., Zaitsev V., Etienne M., Walcarius A., Electroanalysis, 2015, 27, 1685–1692.
13. Liu S., Li L., Hao Q., Yin X., Zhang M., Li Q., Chen L., Wang T., Talanta, 2010, 81, 727–731.
14. Yu-Hui Bai, Ying Du, Jing-Juan Xu, Hong-Yuan Chen, Electrochem. Commun., 2007, 9, 2611–2616.
15. Mazurenko I., Tananaiko O., Zaitsev V., Etienne M., Walcarius A., Electrochim. Acta, 2012, 83, 359–366.
16. Колб В. Справочник по клинической химии / В. Колб, В. Камышников. – Минск: Беларусь, 1982. – 366 с.  
Kolb V., Kamyshnikov V. The reference book of clinical chemistry. Minsk: Belarus, 1982, 366 p. (In Russian).

Надійшла до редколегії 14.05.18

А. Ковалик, асп., anastasiakovalyk@ukr.net

О. Тананайко, канд. хим. наук

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев

## ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ИНДИЯ И ОЛОВА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ $MnO_2$ , ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

*Разработан чувствительный элемент вольт-амперометрического сенсора для определения пероксида водорода на основе ИТО (оксид индия и олова) электродов, модифицированных частицами  $MnO_2$  и пленкой  $SiO_2$ . Сочетание частиц  $MnO_2$  с пленкой  $SiO_2$  в качестве модификатора ИТО электрода позволяет детектировать  $H_2O_2$  по току его окисления в диапазоне концентраций 0,1–1,0 ммоль/дм<sup>3</sup> с пределом обнаружения 0,09 ммоль/дм<sup>3</sup>. Это на порядок ниже, чем на немодифицированном ИТО. Определению  $H_2O_2$  на ИТО /  $MnO_2$  /  $SiO_2$  электроде не мешают эквимольного количества аскорбиновой кислоты, мочевины и тиомочевин.*

*Ключевые слова:* вольт-амперометрия, частицы  $MnO_2$ , пероксид водорода, электрохимическое осаждение, пленки на основе  $SiO_2$ , электроды на основе оксидов индия и олова.

A. Kovalyk, PhD Stud., anastasiakovalyk@ukr.net

O. Tananaiko, PhD

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

## ITO ELECTRODES MODIFIED WITH $MnO_2/SiO_2$ FOR THE DETERMINATION OF HYDROGEN PEROXIDE

*Nanostructured transition metal oxide nanoparticles possess a catalytic activity to hydrogen peroxide. Manganese dioxide particles are one of the promising and available modifiers of the electrode surface. Nanostructured  $MnO_2$  deposited onto the surface of the electrode enhances the electron transport from the  $H_2O_2$  molecule to the surface. Thus selectivity and sensitivity of  $H_2O_2$  detection can be improved. There are a lot of different methods of the impregnation of manganese dioxide particles onto electrode surface. An electrophoretic deposition is one of the most simple and rapid. By adjusting the electrodeposition parameters, particles of different sizes or films can be obtained.*

*A simple and novel hydrogen peroxide sensor based on layer-by-layer assembly of  $MnO_2$  nanoparticles and  $SiO_2$  film on the ITO electrode was developed. For this purpose  $MnO_2$  nanoparticles were electrodeposited on the surface of ITO electrode from  $MnSO_4/CH_3COOK$  solution. The electrochemical characteristics of the modified electrodes were investigated by cyclic voltammetry. The presence of  $MnO_2$  on the surface of modified electrode was indicated by the appearance of clear oxidation-reduction peaks of Mn(IV)/Mn(III,II) at  $E=0,65$  V in the electrolyte solution in contrast to unmodified electrode.*

*Optimization of measurement parameters such as the amount of  $MnO_2$ , applied potential and pH value were studied in details. Under the optimum conditions, the calibration curve for  $H_2O_2$  determination using modified electrode was linear in the range from  $1 \times 10^{-4}$  to  $1 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> with a detection limit of  $0,09 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> (S/N = 3). The linear rang for non-modified electrode was from  $1 \times 10^{-3}$  to  $1 \times 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup> with a detection limit of  $1,8 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> (S/N = 3). The modified ITO electrode was characterized by higher current than non modified ITO as a result of increasing of electroactive surface area and catalytic effect of electrodeposited  $MnO_2$ . For the stabilization of  $MnO_2$  particles and protection of the electrode surface from impurities, the ITO/ $MnO_2$  was covered by thin silica film. The selectivity of  $H_2O_2$  determination at ITO modified with  $MnO_2/SiO_2$  was better than at ITO especially in the presence of ascorbic acid which is oxidized at the same potential as  $H_2O_2$ . The oxidation current of ascorbic acid was much higher than  $H_2O_2$  at non-modified ITO in contrast to ITO modified with  $MnO_2/SiO_2$ . The developed ITO electrode modified with  $MnO_2/SiO_2$  is a perspective element of amperometric sensor for the detection of hydrogen peroxide.*

*Keywords:* ITO electrodes,  $MnO_2$ , voltametric, hydrogen peroxide, electrochemical deposition,  $SiO_2$  films, electrodes based on indium and tin oxides.

УДК 543.426

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).10](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).10)

В. Кловак, асп., vikaklovak@ukr.net,

С. Лелюшок, канд. хим. наук,

С. Куліченко, канд. хим. наук,

О. Запорожець, д-р хим. наук

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

## ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА ФЛЮОРЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЛЮОРЕСЦЕЇНУ

*Досліджено вплив поверхнево-активних речовин різних типів на флюоресцентні властивості флюоресцеїну. Найбільший вплив досягається при додаванні в досліджуваній розчин катіонних ПАР. Зокрема, у системі флюоресцеїн-ЦПХ спостерігається різке зменшення інтенсивності флюоресценції барвника з подальшим виходом на "плато". КПАР етоній діє аналогічно, що покладено в основу розробки методики визначення етонію в однойменних лікарських препаратах.*

*Ключові слова:* флюоресценція, поверхнево-активні речовини, флюоресцеїн, цетилпіридинію хлорид, натрію додецилсульфат, етоній.

**Вступ.** Флюоресценція знайшла широке застосування при вирішенні багатьох наукових та прикладних задач в галузі хімії, фізики, біології, екологічного моніторингу та медичної діагностики. Використання флюоресценції як аналітичного сигналу дає можливість значною мірою знизити межі виявлення аналітів [1]. Вивчення

спектральних властивостей люмінофорів має велике значення для розробки нових методик аналізу різноманітних об'єктів. Поверхнево-активні речовини (ПАР) є чисельною і різноманітною групою хімічних сполук із специфічними, а, іноді, і унікальними властивостями. З одного боку ПАР є аналітичними реагентами, а з іншого –

© Кловак В., Лелюшок С., Куліченко С., Запорожець О., 2018