



Дилсора АХМАДОВА,

Базовый докторант кафедры химии Национального университета Узбекистана

E-mail: dilsoraahmadova@gmail.com

Нигора КУТЛИМУРОТОВА,

Профессор кафедры аналитической химии Национального университета Узбекистана, д.х.н

Дилноза ИСМАИЛОВА,

Докторант Института химии растительных веществ Республики Узбекистан, PhD

Наргиза АТАКУЛОВА,

И.о. доцента Алмалыкского филиала Ташкентского политехнического университета, PhD

Азиза АБДРАХМОНОВА,

Студентка 3 курса факультета химии Национального университета Узбекистана

На основе отзыва профессора ДжГПУ, д.х.н. З.Яхшиевой

VOLTAMMETRIC STUDY OF THE REDOX ACTIVITY OF CU(II) IONS

Annotation

This article investigates the electrochemical behavior of Cu(II) ions using a graphite electrode modified with 4-amino-5-(4-aminophenyl)-1,2,4-triazole-3-thione (D378). The main aim of the study is to evaluate the kinetic characteristics of the process by means of cyclic voltammetry. Experimental data obtained at different scan rates provided anodic and cathodic peak currents, diffusion coefficients, and a half-wave potential ($E_{1/2} = 0.3$ V), which indicates stable complex formation between Cu(II) and the modifier on the electrode surface. The results confirm that the process is diffusion-controlled and demonstrate that the modified electrode exhibits high sensitivity and stability. Hence, this electrode can serve as a reliable and sensitive tool for detecting Cu(II) ions in industrial wastes.

Keywords: Copper, cyclic voltammetry, modified graphite electrode, formal potential, background electrolyte.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕДОКС-АКТИВНОСТИ ИОНОВ СУ(II)

Аннотация

В данной статье исследуются электрохимические процессы с участием ионов Cu(II) с применением графитового электрода, модифицированного 4-амино-5-(4-аминофенил)-1,2,4-триазол-3-тионом (D378). Основной целью работы является оценка кинетических характеристик процесса с помощью метода циклической вольтамперометрии. По результатам экспериментов при различных скоростях сканирования получены значения анодных и катодных пиковых токов, коэффициентов диффузии, а также полуволнового потенциала ($E_{1/2} = 0,28$ В), что указывает на устойчивое формирование комплекса Cu(II) с модификатором на поверхности электрода. Полученные данные подтверждают, что процесс ограничен диффузией, а разработанный электрод обладает высокой чувствительностью и стабильностью.

Ключевые слова: Медь, циклическая вольтамперометрия, модифицированный графитовый электрод, формальный потенциал, фоновый электролит.

CU(II) IONLARINING REDOKS FAOLLIGINI VOLTAMPEROMETRIK USULDA O'RGANISH

Annotatsiya

Mazkur maqolada Cu(II) ionlari ishtirokidagi elektrokimyoiy jarayonlar 4-amino-5-(4-aminofenil)-1,2,4-triazol-3-tion (D378) bilan modifikatsiyalangan grafit elektrod yordamida o'rganilgan. Tadqiqotning asosiy maqsadi siklik voltammetriya usuli orqali jarayonning kinetik xususiyatlarini baholashdan iborat. Turli skan tezliklarida o'tkazilgan tajribalar natijasida anod va katod cho'qqi tok qiymatlari, diffuziya ko'effitsientlari hamda yarim to'lqin potentsiali ($E_{1/2} = 0,28$ V) aniqlangan bo'lib, bu Cu(II) ionlarining elektrod yuzasidagi modifikator bilan barqaror kompleks hosil qilayotganini ko'rsatadi. Olingan ma'lumotlar jarayonning diffuziya bilan cheklanishini isbotlaydi hamda ishlab chiqilgan elektrod yuqori sezuvchanlik va barqarorlikka ega ekanligini tasdiqlaydi.

Kalit so'zlar: Mis, siklik voltammetriya, modifikatsiyalangan grafit elektrod, formal potentsial, fon elektrolit.

Введение. В настоящее время электрохимические методы анализа являются эффективным инструментом для определения ионов металлов в растворах при их содержании на уровне следовых количеств. В частности, метод циклической вольтамперометрии основан на последовательном изменении потенциала электрода с последующим сканированием в обратном направлении. Этот метод позволяет исследовать кинетические и термодинамические характеристики электрохимических реакций путём анализа вольтамперограмм [1].

Были изучены свойства хелатов, образованных ионами Cu(II) и Ni(II) с гафтом - сополимерами, а также проведён их циклический вольтамперометрический анализ [2]. В исследовании редокс-поведение иона Cu(II) изучалось в смеси буфера БР и KCl. Процессы ограничены диффузией [3]. В исследовании с использованием вольтамперометрических методов установлено, что цефалоспориновые антибиотики образуют комплексы с ионами Cd(II), Cu(II) и Zn(II). Некоторые комплексы обладают адсорбционными свойствами, что позволило достичь предела обнаружения до 7×10^{-10} М [4]. Электрод, модифицированный RGO - CS/PLL, был разработан для определения ионов Cd(II), Pb(II) и Cu(II). Предел

обнаружения составил 0,01–0,02 мкг/л [5]. Комплексообразование ионов Cu(II) с органическим лигандом было проанализировано методом вольтамперометрии [6]. В исследовании с использованием модифицированного арилдиазониевыми солями золотого-графитового электрода было проведено одновременное определение ионов Cu и Hg в волосах человека. Измерения были надёжными в диапазоне концентраций от 0,1 до 12 мкг/г, при этом погрешность определения не превышала 25% [7].

Электрохимические характеристики ионов Ag(I), Hg(II), Cu(II), Pb(II) и Cd(II) были исследованы в системах, содержащих полимеры PEI и PVP [8]. В другом исследовании был предложен новый плёночный электрод, состоящий из алмазно-графитовых нанопластин, для определения ионов Zn(II), Cd(II), Pb(II) и Cu(II) [9]. С использованием графитового электрода, модифицированного треополином, с помощью метода анодной стриппинг-вольтамметрии были определены низкие концентрации ионов Co(II) в пищевых продуктах [10].

На основе вышеуказанных данных можно заключить, что электрохимическое определение ионов меди(II) в растворе является высокочувствительным, удобным и эффективным методом. В связи с этим, цель настоящего исследования заключается в разработке модифицированного электрода с высокой селективностью и возможностью повторного использования для определения ионов меди(II), содержащихся в техногенных отходах, с использованием метода циклической вольтамперометрии.

С целью усовершенствования метода определения меди графитовый электрод был модифицирован с использованием реагента 4-амино-5-(4-аминофенил)-1,2,4-триазол-3-тиона (D378). Для оценки кинетических и термодинамических характеристик химических реакций, происходящих на поверхности модифицированного электрода, первоначально был проведён циклический вольтамперометрический анализ.

Данный метод служит для глубокого изучения процессов, происходящих на поверхности модифицированного электрода, а также для повышения точности анализа. С целью усовершенствования метода определения меди графитовый электрод был модифицирован с использованием реагента 44-амино-5-(4-аминофенил)-1,2,4-триазол-3-тиона (D378). В целях изучения кинетических и термодинамических свойств реакций на поверхности модифицированного электрода изначально был выполнен анализ методом циклической вольтамперометрии. Этот метод способствует углублённому изучению процессов, протекающих на поверхности модифицированного электрода, и повышению точности анализа.

Экспериментальная часть. Стандартный раствор ионов Cu(II) с концентрацией 0,0001 моль/л готовили путём разведения: 0,5 мл 0,01 М раствора сульфата меди (II) переносили в мерную колбу объёмом 50 мл и разбавляли до метки двойной дистиллированной водой.

Изготовление модифицированного графитового электрода. Электрод был изготовлен с использованием органического реагента 4-амино-5-(4-аминофенил)-1,2,4-триазол-3-тиона (D378), применённого для его модификации. Диаметр электрода составлял 6 мм, площадь поверхности — 28,27 мм², длина — 60 мм. Компоненты смешивались в различных массовых соотношениях и подвергались испытаниям. Оптимальную проводимость показал электрод, приготовленный в соотношении 0,5:1,5:0,1 г (полистирол : графит : реагент D378). Для его получения 0,5 г полистирола (по ГОСТ 20282-86) растворяли в ацетоне, затем добавляли 1,5 г спектрально чистого графита и 0,1 г органического реагента. Полученную массу помещали в специальную трубку с заранее введённой медной проволокой, обработанной концентрированной азотной кислотой (HNO₃). Электрод очищали в ультразвуковой ванне (Biobase UC-30A), сушили и подготавливали к использованию.

Для проведения вольтамперометрического анализа в электрохимическую ячейку объёмом 50,0 мл вносили 0,05 мл стандартного раствора ионов меди(II) с молярной концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ М, 2,0 мл фонового электролита — 0,2 н раствора серной кислоты, а также 20 мл бидистиллированной воды. В ячейку устанавливали графитовый рабочий электрод, модифицированный органическим реагентом 4-амино-5-(4-аминофенил)-1,2,4-триазол-3-тиона (D378), электрод сравнения Ag|AgCl и вспомогательный электрод из стеклоуглерода. Снятие аналитических сигналов осуществлялось методом циклической вольтамперометрии при скорости сканирования, варьируемой в диапазоне от 30 до 100 В/с. В результате оптимизации экспериментальных условий были выбраны следующие параметры потенциала: $E_{\text{step}1} = -0,5$ В; $E_{\text{step}2} = 1,0$ В; $E_{\text{final}} = 0,5$ В.

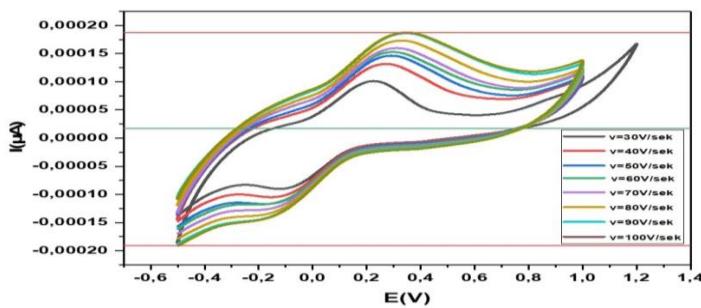


Рис.1. Циклическая вольтамперограмма иона Cu(II). W-МГЭ (D378)

Анализ вольтамперограмм показал следующие электродные параметры: анодный пик (E_{pa}) — 0,35 В, катодный пик (E_{pk}) — 0,20 В, полу волновой потенциал ($E_{1/2}$) — 0,28 В, что указывает на устойчивое формирование комплекса Cu(II) с модификатором на поверхности электрода.

Разность потенциалов между анодным и катодным пиками ($\Delta E = 0,05$ В) превышает теоретическое значение для полностью обратимого процесса (59 мВ), что указывает на реверсивный характер электрохимической реакции. При увеличении скорости сканирования наблюдается рост токов окисления и восстановления, что подтверждает адсорбционную природу взаимодействия ионов меди(II) с поверхностью модифицированного электрода. Таким образом, модифицированный W-D378 графитовый электрод демонстрирует высокую чувствительность и надёжность в определении ионов меди(II), что делает его перспективным для использования в аналитических целях, в том числе при контроле загрязнений в экологических и техногенных пробах.

Таблица 1.

Значения циклической вольтамперограммы Cu(II) при скорости сканирования потенциала от 30 до 100 мВ/с

CV Рис.1	v мВ/с	Ep _a В	Ep _c В	ΔEp В	E _{1/2} В	Ip _a А	Ip _c А
	30	0.23	0.1	0.13	0.2	1.01×10 ⁻⁴	8.95×10 ⁻⁵
	40	0.27	0.14	0.13	0.2	1.32×10 ⁻⁴	1.04×10 ⁻⁴
	50	0.28	0.15	0.13	0.2	1.46×10 ⁻⁴	1.16×10 ⁻⁴
	60	0.29	0.16	0.13	0.2	1.53×10 ⁻⁴	1.17×10 ⁻⁴
	70	0.31	0.18	0.13	0.2	1.6×10 ⁻⁴	1.26×10 ⁻⁴
	80	0.32	0.19	0.13	0.2	1.73×10 ⁻⁴	1.37×10 ⁻⁴
	90	0.35	0.2	0.15	0.3	1.87×10 ⁻⁴	1.46×10 ⁻⁴
	100	0.35	0.2	0.15	0.3	1.87×10 ⁻⁴	1.46×10 ⁻⁴

Результаты циклической вольтамперометрии, представленные в таблице, показывают, что с увеличением скорости сканирования возрастают анодный и катодный пиковые токи, при этом разница между потенциалами практически не меняется, что свидетельствует об обратимости процесса. На основе этих экспериментальных данных, используя уравнение Рэндлса–Севчика, можно вычислить коэффициент диффузии через зависимость пикового тока от квадратного корня скорости сканирования. Это способствует более точному пониманию механизмов диффузии и кинетических характеристик процессов, происходящих на границе раздела электрод–раствор.

Уравнение Рэндлса–Щевчика описывает количественную зависимость пикового анодного или катодного тока (I_p) от корня квадратного из скорости сканирования (v) в условиях обратимого, диффузионно ограниченного электрохимического процесса. Это уравнение широко применяется в циклической вольтамперометрии для оценки кинетических и диффузионных характеристик редокс-систем.

Таблица 2.

Анодный коэффициент диффузии ионов Cu(II) при циклической вольтамперометрии

ЦВ график	Ip _a (μ А)	C (моль/см ³)	T (К)	A (см ²)	v мВ/сек	n (e)	D (см ² /с)
1	1.01×10 ⁻⁴	2,37×10 ⁻¹⁰	293.15	0.2826	30	2	0.0001432
2	1.32×10 ⁻⁴	2,37×10 ⁻¹⁰	293.15	0.2826	40	2	0.0003257
3	1.46×10 ⁻⁴	2,37×10 ⁻¹⁰	293.15	0.2826	50	2	0.0004324
4	1.53×10 ⁻⁴	2,37×10 ⁻¹⁰	293.15	0.2826	60	2	0.0004914
5	1.6×10 ⁻⁴	2,37×10 ⁻¹⁰	293.15	0.2826	70	2	0.0005541
6	1.73×10 ⁻⁴	2,37×10 ⁻¹⁰	293.15	0.2826	80	2	0.0006807
7	1.87×10 ⁻⁴	2,37×10 ⁻¹⁰	293.15	0.2826	90	2	0.0008315
8	1.87×10 ⁻⁴	2,37×10 ⁻¹⁰	293.15	0.2826	100	2	0.0008315

Результаты циклической вольтамперометрии, представленные в таблице, получены на основе значений катодного пикового тока и использованы для расчёта коэффициента диффузии с применением уравнения Рэндлса–Щевчика. При увеличении скорости сканирования катодный пиковый ток возрастает, при этом рассчитанные значения коэффициента диффузии остаются практически неизменными в пределах 0,00038–0,00048 см²/с. Это свидетельствует о том, что процесс лимитируется диффузией, а сам коэффициент диффузии не зависит от скорости сканирования. Таким образом, полученные по катодному току результаты подтверждают стабильность диффузионных свойств электроактивного вещества.

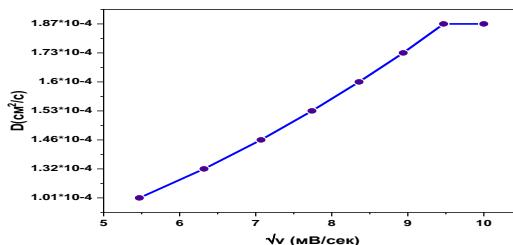


Рис.2. Связь между значениями коэффициента диффузии, определёнными на основе анодного пикового тока, и \sqrt{v} — корнем квадратным из скорости сканирования.

При увеличении скорости сканирования наблюдается рост анодного пикового тока, тогда как рассчитанные значения коэффициента диффузии остаются стабильными. Это свидетельствует о том, что перенос вещества осуществляется преимущественно за счёт диффузии, при этом значение коэффициента диффузии остаётся постоянным независимо от скорости сканирования. Таким образом, график подтверждает стабильность диффузионных свойств электроактивного вещества при различных режимах сканирования и указывает на обратимый характер анодной реакции.

Таблица 3.

Результаты определения переменного количества ионов Cu(II) методом циклической вольтамперометрии с использованием модифицированного электрода

№	введено Cu(II), мкг/мл	Найдено Cu(II), мкг/мл — ($\bar{X} \pm \Delta X$; R=0,95)	N	S	Sr

1	0.0150	0,0171±0,0036	5	0,0029	0,169
2	0.0160	0,019±0,004	5	0,0033	0,173
3	0.0170	0,022±0,0096	5	0,0078	0,354
4	0.0180	0,027±0,016	5	0,0130	0,482
5	0.0190	0,025±0,012	5	0,010	0,4

Заключение. Результаты исследования показали, что графитовый электрод, модифицированный органическим реагентом 4-амино-5-(4-аминофенил)-1,2,4-триазол-3-тиона (D378), обладает высокой чувствительностью и стабильностью при определении ионов меди(II). При проведении циклической вольтамперометрии зарегистрированная разность между анодным и катодным пиками ($\Delta E = 0,15$ В) указывает на практически полностью обратимый характер редокс-процесса. Наблюдаемый рост токов окисления и восстановления с увеличением скорости сканирования подтверждает адсорбционную природу взаимодействия ионов Cu(II) с поверхностью модифицированного электрода.

Анализ диффузионных коэффициентов, выполненный по уравнению Рэндлса–Щевчика, выявил их стабильность, что свидетельствует о преобладании диффузионного контроля в электрохимическом процессе. Полученные данные подтверждают эффективность применения модифицированного электрода для надёжного и чувствительного выявления ионов меди(II) в различных типах проб техногенного и экологического происхождения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yamada H., Okamoto T., Shibusaki Y., Takemura K. Cyclic voltammetry part 1: fundamentals. *Electrochemistry*, 2022, Vol. 90, No. 10, Article 102005.
2. Azmeera V. et al. Synthesis, characterization and cyclic voltammetric study of copper (II) and nickel (II) polymer chelates //Carbohydrate polymers. – 2014. – Т. 110. – С. 388-395.
3. Shaikh A. A. et al. A cyclic voltammetric study of the influence of supporting electrolytes on the redox behaviour of Cu (II) in aqueous medium //Journal of the Bangladesh Chemical Society. – 2011. – Т. 24. – №. 2. – С. 158-164.
4. El-Maali N. A. et al. Voltammetric analysis of Cu (II), Cd (II) and Zn (II) complexes and their cyclic voltammetry with several cephalosporin antibiotics //Bioelectrochemistry. – 2005. – Т. 65. – №. 2. – С. 95-104.
5. Guo Z. et al. Simultaneous determination of trace Cd (II), Pb (II) and Cu (II) by differential pulse anodic stripping voltammetry using a reduced graphene oxide-chitosan/poly-l-lysine nanocomposite modified glassy carbon electrode //Journal of colloid and interface science. – 2017. – Т. 490. – С. 11-22.
6. Abdelraheem W. H. M., Komy Z. R., Ismail N. M. Electrochemical determination of Cu²⁺ complexation in the extract of *E. crassipes* by anodic stripping voltammetry //Arabian Journal of Chemistry. – 2017. – Т. 10. – С. S1105-S1110.
7. Слепченко Г. Б., и др. Электрохимические сенсоры, модифицированные золотом и солями арендзиония для определения меди и ртути в волосах человека. *Аналитика и контроль*, 2022, Т. 26, № 2, С. 150–158.
8. Osipova E. A. et al. Determination of Ag (I), Hg (II), Cu (II), Pb (II), Cd (II) by stripping voltammetry in aqueous solutions using complexing polymers in conjunction with membrane filtration //Analytica chimica acta. – 2000. – Т. 404. – №. 2. – С. 231-240.
9. Zhai Z. et al. A diamond/graphite nanoplatelets electrode for anodic stripping voltammetric trace determination of Zn (II), Cd (II), Pb (II) and Cu (II) //Applied Surface Science. – 2018. – Т. 457. – С. 1192-1201.
10. Карабаева Г.Б. и др. Инверсионно вольтамперометрическое обнаружение иона кобальта (II) модифицированным графитовым электродом //Uzbek Chemical Journal/O'zbekiston Kimyo Jurnalı. – 2024. – №. 6.