

Міністерство освіти і науки України

Національний університет «Києво-Могилянська академія»

Факультет природничих наук

Кафедра хімії

Кваліфікаційна робота

освітній ступінь - бакалавр

на тему: «ВИЗНАЧЕННЯ ЦИНКУ НА МОДИФІКОВАНИХ TiO_2
ЕЛЕКТРОДАХ МЕТОДОМ ІНВЕРСІЙНОЇ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЇ»

Виконав: студент 4-го року навчання.

Спеціальності 102-Хімія

Грібінюк Дмитро Вікторович 

Науковий керівник: Антонюк Н.Г.

кандидат хімічних наук, доцент 

Рецензент: Невинна Л.В.

кандидат хімічних наук, с.н.с. 

Кваліфікаційна робота захищена

з оцінкою « 97 балів (відмінно) »

Секретар ЕК: Мурланова Т.В. 

« 11 » серпня 2024 р.

Київ – 2024

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

Кваліфікаційна робота

освітній ступінь - бакалавр

на тему: **«ВИЗНАЧЕННЯ ЦИНКУ НА МОДИФІКОВАНИХ TiO_2
ЕЛЕКТРОДАХ МЕТОДОМ ІНВЕРСІЙНОЇ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЇ»**

Виконав: студент 4-го року навчання,

Спеціальності 102-Хімія

Грібінюк Дмитро Вікторович



Науковий керівник: Антонюк Н.Г.

кандидат хімічних наук, доцент

Рецензент: Невинна Л.В.

кандидат хімічних наук, с.н.с.

Кваліфікаційна робота захищена

з оцінкою «_____»

Секретар ЕК: Мурланова Т.В.

«___» _____ 2024 р.

Київ – 2024

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ 1. Огляд літератури.....	6
1.1. Шляхи потрапляння цинку в навколишнє середовище.....	6
1.2. Методи кількісного визначення цинку.....	11
1.3. Інверсійна вольтамперометрія.....	16
1.4. Електроди інверсійної вольтамперометрії.....	21
РОЗДІЛ 2. Експериментальна частина.....	23
2.1. Матеріали та реактиви.....	23
2.2. Методи і методики досліджень.....	24
2.2.1. Метод визначення Zn.....	24
2.2.2. Методика виготовлення робочого електрода.....	24
2.2.3. Методика визначення впливу % вмісту ітрію в модифікованих плівках діоксиду титану.....	25
2.2.4. Методика дослідження залежності визначення Zn від рН електроліту.....	25
2.2.5. Методика дослідження залежності визначення Zn від потенціалу осадження ф.....	25
2.2.6. Методика дослідження залежності визначення Zn від часу осадження t.....	26
2.2.7. Методика дослідження впливу іонів інших важких металів на визначення цинку.....	26
2.2.8. Рентгеноструктурний аналіз	
РОЗДІЛ 3. Аналіз та узагальнення результатів.....	27
3.1. Залежність від вмісту % ітрію в плівках TiO ₂	28
3.2. Вплив рН електроліту.....	32

3.3. Залежність від потенціалу осадження ф.....	35
3.4. Вплив часу концентрування.....	37
3.5. Відтворюваність результатів.....	39
3.6. Вплив іонів інших важких металів на визначення цинку.....	40
ВИСНОВКИ.....	45
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	47

ВСТУП

Охорона навколишнього середовища залишається однією з головних задач людства. Серед основних забруднювачів об'єктів довкілля є метали. Але майже всі метали, в свою чергу, є мікроелементами необхідними для життєдіяльності живих організмів, тому визначення вмісту металів є дуже важливим. В даній роботі зупинимося на металі, що є другим за кількістю в організмі людини після заліза, 85 % - міститься в кістках та м'язах, 11 % - у печінці та шкірі та 6 % - в інших тканинах організму. Його основна функція полягає в стабілізації структури великої кількості білків, включно із сигнальними ферментами, і цей метал – цинк. Якщо це переводити в масові одиниці, то на все тіло людини припадає приблизно 2-3 г цинку. Однак, надмірне потрапляння Zn в організм викликає поступовий дефіцит Cu, порушення імунної діяльності та анемії. В природі цинк існує у вигляді іону Zn^{2+} та відноситься до категорії кольорових металів.

Для визначення вмісту металів відомо багато інструментальних методів: рентгенівські, атомна спектрометрія, мас-спектрометрія із індуктивно зв'язаною плазмою, лазерна спектроскопія та нейтронно-активаційний аналіз. Серед електрохімічних вольтамперометричні методи, а саме інверсійна вольтамперометрія. Важливим в даному методі є вибір індикаторного електроду. Відомі електроди на основі ртуті, графіту, оксидів металів. Всі вони мають свої переваги та недоліки. Наприклад, ртутний крапельний електрод наразі рідко використовується в першу чергу через його токсичність; графітові – через потребу в обробці поверхні. Останнім часом багато уваги приділяється електродам на основі оксидів металів, особливо оксиду титану та модифікованого лантаноїдами оксиду титану.

Тому відпрацювання та удосконалення нової методики, яка буде чутливою, селективною та недорогою для визначення цинку із використанням,

модифікованих електродів на основі плівок діоксиду титану, є **актуальним** завданням на сьогоднішній день.

Метою роботи є відпрацювання та удосконалення методики визначення цинку на модифікованих TiO_2 -Y електродах методом інверсійної вольтамперометрії:

Відповідно до мети, поставлено такі **завдання**:

- проаналізувати та опрацювати літературні джерела за обраною тематикою для підтвердження актуальності експериментальних досліджень;
- синтезувати золь гелю методом плівки TiO_2 модифіковані Y;
- підтвердити наявність Y в плівках TiO_2 ;
- дослідити вплив відсоткового вмісту ітрію в плівках діоксиду титану на визначення Zn;
- проаналізувати вплив pH електроліту на кількісний аналіз цинку;
- визначити залежність від потенціалу осадження ϕ ;
- дослідити вплив часу осадження t ;
- підтвердити правильність та відтворюваність результатів;
- проаналізувати вплив інших металів;

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.

1.1. Шляхи потрапляння цинку в навколишнє середовище.

Особливо цінним цинк вважають через його економічну й екологічну привабливість так, як 80% його застосовується для вторинного використання при цьому він зберігає свої хімічні та фізичні властивості. Мільйони тонн Zn виробляється щорічно і знаходять своє застосування у різних галузях індустрії і з кожним роком виробництво цього металу зростає на 3,94 %, що в перерахунку складає 0,5 млн тонн [1].

СВІТОВЕ СПОЖИВАННЯ ZN

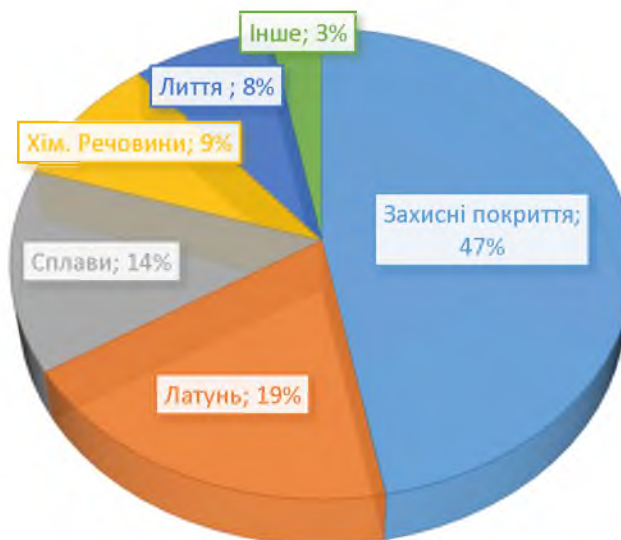


Рис. 1.1. Діаграма світового споживання Zn [1].

З діаграми, наведеної вище, можна помітити, що майже половина видобутого цинку на металургійних підприємствах, використовується в якості захисного покриття для інших металів. Це спричинено тим, що Zn піддається корозії в 10 разів повільніше, ніж, наприклад, залізо [1].

В основному цинк на виробництвах отримують двома способами – пірометалургійним або гідрометалургійним. Сировиною для цього слугують свинцево-цинкові руди, які в більшості містять в своєму складі саме сульфіді цих елементів. І в першому, і в другому методі на першому етапі відбувається випалювання концентрату, а потім вже в пірометалургійному методі – цинк дистилують і конденсують, а в гідрометалургійному, або його ще називають електролітичним, – спочатку вилуговують сульфатною кислотою і проводять електроліз солі ZnSO_4 у водному розчині [2].

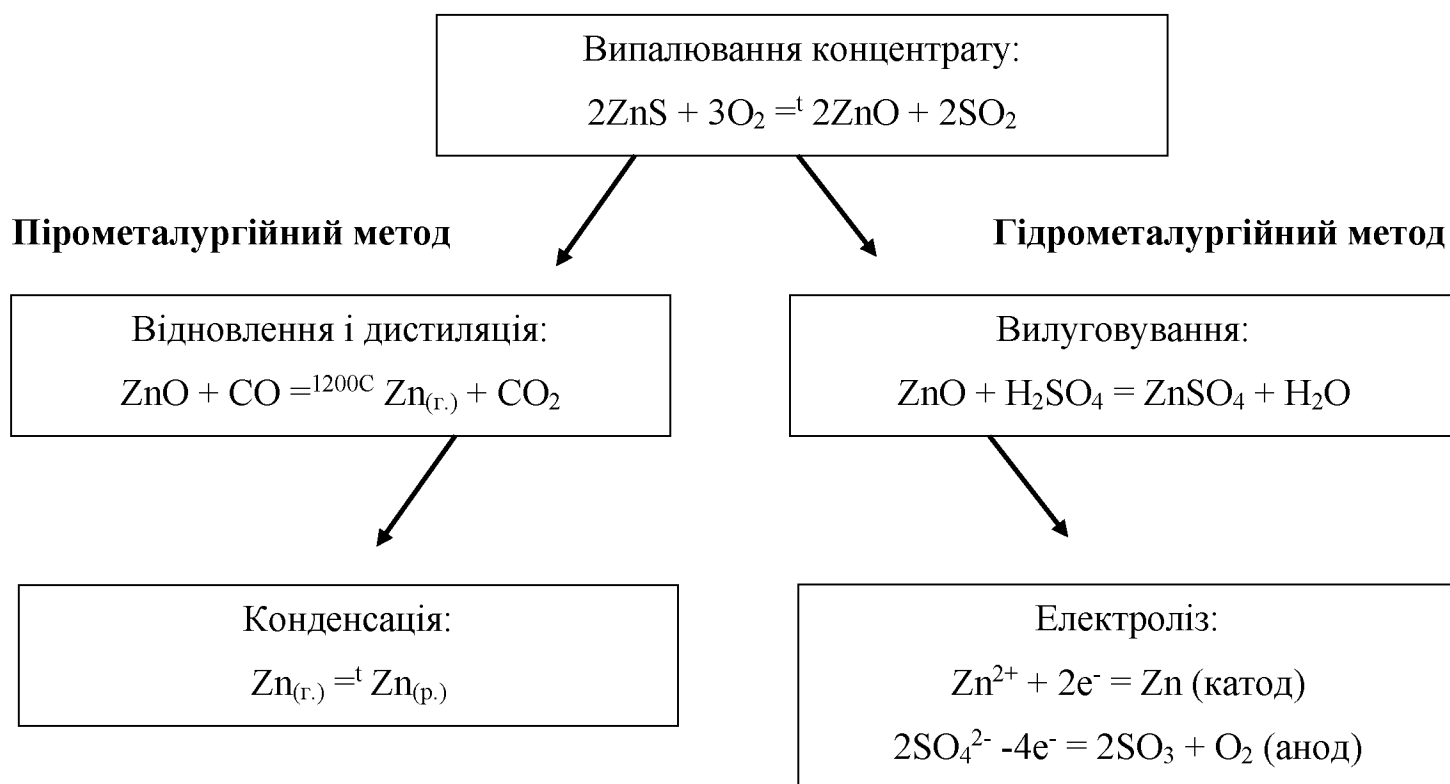


Рис. 1.2. Схема пірометалургійного та гідрометалургійного способів виробництва Zn [2].

Проаналізувавши літературні джерела [3,4], які стосуються саме екологічного аспекту виробництва цинку можна зробити висновок, що металургійні підприємства потребують модернізації технологічних процесів та аналітичного контролю металів, які видобуваються. Спираючись на дані подані

в наведених роботах діапазон викидів важких металів коливається від 200 мг/дм³ до 900 мг/дм³, що не може не лякати.

Сполуки сірки, азоту та металів є основними викидами в атмосферу під час виробництва Zn. Через те, що пірометалургійна технологія виробництва цього металу дещо застаріла, вона супроводжується викидами великих обсягів цинкового пилу та аерозолі в атмосферу звідки Zn осідає в ґрунтах і відповідно потрапляє у стічні води починаючи із етапу зберігання цинкових руд на виробництві [3,5].

На сьогоднішній день актуальність контролю і відповідно очищення стічних вод від важких металів, зокрема і цинку, зростає в Україні через високу їх забрудненість внаслідок відходів із виробництв. Європейська економічна комісія ООН виокремила найбільш небезпечні важкі метали, серед яких присутній і Zn: Hg, Pb, Cd, Cr, Mg, Ni, Co, V, Cu, Fe, Zn, Sn і As. Вочевидь замало контролювати вміст шкідливих елементів в навколишньому середовищі, тому й відповідно постало питання стосовно очищення від них екосистеми. До цього хочуть залучити підприємства, які продукують такий вид забруднення як інвесторів та державні кошти, щоб побудувати комплекси, полігони та технологічні центри для видалення небезпечних речовин із стічних вод [6].

Наразі відомі такі методи очищення стічних вод від важких металів й зокрема цинку, проаналізувавши які можна зробити висновок, який саме спосіб доцільніше використовувати в економічному аспекті та відповідній ефективності:

- Хімічне осадження;
- Коагуляція та флокуляції;
- Електрохімічна обробка;
- Іонний обмін;
- Мембранна фільтрація;

- Електродіаліз;
- Біологічні методи [7].

Найперший і найбільш поширений, через свою простоту виконання, серед всіх методів очищення стічних вод від важких металів – це хімічне осадження. Методика цього способу ґрунтується на принципі утворення нерозчинних сполук металів у розчині із різними осаджувачами. Серед сполук, що утворюються можна виокремити сульфіді, фосфати, карбонати та гідроксиди. Але звичайно, що найбільш поширеними є останні внаслідок низької вартості вапна, який використовують як осаджувач, та легкість в керуванні рН [7].

Наступний спосіб можна використовувати в поєднанні із хімічним осадженням – метод коагуляції-флокуляції. Коагуляція зменшує поверхневий заряд колоїдних частинок, а флокуляція в свою чергу збільшує їх розмір, тому утворенні частинки можна видалити із води фільтруванням [8].

Електрохімічна обробка базується на чотирьох основних типах: електрокоагуляція, електроокиснення, електроосадження та електрофлотація. Серед них найпоширенішим є електрокоагуляція, в процесі якої формуються коагулянти за рахунок електролітичного окиснення та стабілізують забруднювачі для утворення флокул [7].

Також дуже привабливим для очистки води можна назвати метод іонного обміну. Він економічно вигідний, ефективний та гарно вже зарекомендував себе у водопостачальній промисловості через можливість видалення залишкових кількостей важких металів із водних розчинів. Механізм процесу ґрунтується на обміні іонів гідрогену чи натрію із катіонітів на, наприклад, цинк із розчину [7].

Метод, який набирає шаленого попиту як в науковій діяльності так і в промисловості – мембранна фільтрація. В залежності від розміру частинок, які мають бути утримані на мембрані розрізняють три основних види: ультрафільтрація, нанофільтрація і зворотній осмос. Ультрафільтрація

використовується для утримання частинок від 1000 до 100 000 Да, має розміри пор мембрани від 5 до 20 нм і досягає ефективності в очищенні понад 90%. Зворотній осмос в свою чергу використовує тиск для примусового проходження розчину крізь мембрану. Вона утримує розчинену речовину, в нашому випадку метали, по один бік, а чистий розчин по інший. При цьому мембрана в цьому типі фільтрації має густо бар'єрний шар полімерної матриці, в якому і відбувається розділення [7].

Також варто звернути увагу й на електродіаліз, який теж в основі має мембранне розділення компонентів суміші. Але на відмінну від попереднього методу для очищення за допомогою електродіалізу потрібен електричний потенціал та іоннообмінні мембрани. Механізм роботи електродіалізу можна пояснити наступним чином: коли до розчину в комірці прикладається електричний потенціал, іони починають мігрувати до катоду та аноду, проходячи через катіоннообмінні та аніоннообмінні мембрани при цьому в «клітинках» відбувається розподіл – в одній катіони, а в іншій аніони. Однак, одним із суттєвих недоліків цього методу є те, що мембрани час від часу покриваються корозією, що є не дуже економічно вигідним процесом [7].

Серед біологічних методів для видалення Zn зі стічних вод в основному використовують бісорбцію, яка полягає в перенесенні розчинних іонів з рідкої фази до твердої і описує не один процес, а цілу групу, яка містить процеси адсорбції та преципітації [7,9].

На даний момент фізико-хімічні та хімічні методи можна назвати найпідходящими для видалення важких металів і зокрема цинку із стічних вод. Вони мають високу ефективність, простоту у використанні, швидкість та максимальну різноманітність. Однак, має основні недоліки, які перекривають ці переваги – використання хімічних речовин, достатньо великі фінансові витрати, високе енергоспоживання та постає питання утилізації отриманого токсичного

осаду. Тому біологічні методи очищення наразі є перспективними для вивчення та дослідження внаслідок, в першу чергу, екологічної та економічної вигоди. Але водночас вони потребують більшого масштабування [7].

1.2. Методи кількісного визначення цинку

Очищення навколишнього середовища від цинку і загалом від важких металів це процес, якому передуює в першу чергу моніторинг забруднення екосистеми в певному районі або регіоні. Тобто перед тим, як будувати певні очисні споруди, тривалий час потрібно проводити кількісний аналіз металів, щоб зрозуміти, що це дійсно необхідний крок для вирішення цієї проблеми. І в подальшому проводити визначення забруднювачів в паралелі із робочою очисною установкою для постійної перевірки ефективності системи та правильності її роботи. Тому потрібно влучно підібрати методи, які будуть забезпечувати максимальну простоту, селективність, ефективність, швидкість, економічність і водночас чутливість визначення.

На сьогоднішній день найбільш поширеними для визначення цинку є:

- Нейтронно-активаційний аналіз;
- Рентгенівські методи;
- Лазерна спектроскопія;
- Атомна спектрометрія;
- Мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою;
- Потенціометрія;
- Кулонометрія;
- Кондуктометрія;
- Інверсійна вольтамперометрія [10,11].

Нейтронно-активаційний аналіз або скорочено НАА – це метод, який дозволяє робити багатокomпонентний аналіз, включаючи цинк, малих зразків до 100 мг із межою виявлення до 1 мг/кг. Сутність методу ґрунтується на тому, що зразок за допомогою дистанційного керування поміщають у реактор, в якому відбувається опромінювання відомим потоком теплових нейтронів. При цьому стабільні ізотопи захоплюють ці нейтрони і відбувається їх перетворення на радіонукліди, а продукти активації визначаються за допомогою гамма-спектрометрії. Однак цей метод має величезний недолік, тому що він обмежений у використанні через можливість аварії із радіаційним забрудненням, тому його використовують тільки у спеціальних лабораторіях, які мають дозвіл на це, і спеціалістів, які можуть працювати на відповідному обладнанні, дуже мало по всьому світові [10].

Наступний метод, який можна використовувати для скринінгу в польових умовах внаслідок наявності портативних систем, це рентгенофлуоресцентна спектрометрія. Базується на процесі опромінення атомів рентгенівськими променями, які діють на електрони цих елементів. При цьому енергію, що вивільняється, можна спостерігати за допомогою спектрів, в яких певна довжина хвилі відповідає характерному елементу [10].

Також перспективним із точки зору переносних систем і досліджень «на місці» є метод лазерної спектроскопії. Він доволі новий і сучасний, який може аналізувати ґрунти або пил, що є важливим для металургійних підприємств для уникнення забруднення навколишнього середовища прилеглих до виробництва зон. Пульсуючий лазер, проходячи через аналіт, створює мікроплазму високої температури, в якій елементи атомізуються та збуджуються, і в результаті випромінюються світло певних довжин хвиль [10].

Атомна спектрометрія це більш узагальнена назва методів, яку можна розділити на два типи: атомно-абсорбційна та атомно-емісійна спектрометрія.

Цей спосіб кількісного визначення важких металів і зокрема Zn ґрунтується на поглинанні атомами газоподібної проби ультрафіолетового або видимого світла. Для того, щоб перевести зразок в стан газу його вводять у полум'я ацетилену у вигляді аерозолі. Через пальник проходить світло певної довжини, частина якого поглинається, а частина непоглинутого – проходить в монохроматор і потрапляє у фотодетектор, в якому відбувається реєстрація відповідного сигналу і передається на блок керування – зазвичай персональний комп'ютер із програмним забезпеченням. А лампу розжарення з порожнистим катодом вимірюваного металу використовують в якості джерела випромінювання [12].

Відмінність атомної абсорбції та емісії в основному полягає в тому, що в першому типі випромінювання випускається незбудженими атомами, а в другому – збудженими [12].

Основними перевагами запропонованого методу слід зазначити простоту, невеликий вплив домішок проби на результати аналізу, високу селективність, відтворюваність та чутливість. Недоліками можна назвати переведення проб в розчини та неможливість одночасного визначення кількох елементів. Також сюди ж можна віднести матричні перешкоди, які обумовлені впливом природи матриці на зразок, який визначається. Найчастіше для усунення цього ефекту застосовують хімічні модифікатори. Вони утворюють хімічне оточення елементу, яке можна контролювати. До найпоширеніших модифікаторів можна віднести комплексні сполуки паладію із органічними лігандами. Однак вони є достатньо дорогими, тому це не є економічно доцільним кроком для вирішення цієї проблеми [10,12].

Через високу вартість обладнання і необхідність висококваліфікованих спеціалістів цей метод наразі тільки набирає обертів, та застосовується для визначення багатоконпонентного складу в зразках важких металів – мас-спектрометрія із індуктивно зв'язаною плазмою. Він базується на тих самих

процесах, що і атомна спектрометрія, але вимірювання випромінювання світла іонів, які утворюються у плазмі, відбувається в квадрупольному мас-аналізаторі [10].

Із переваг, окрім одночасного визначення декількох іонів та відтворюваності, можна зазначити й чутливість, яка більше, ніж десятки часток на мільйон. Недоліками методу є необхідність у розведенні розчину при визначенні зразків із високою концентрацією металів, що зменшує межу виявлення елементів. Також слід відмітити ізобарні втручання та вплив поліатомних іонів із матриці або плазми проби, які мають однакове співвідношення маси до заряду із цільовими іонами. Наразі ці проблеми вирішуються за допомогою заміни пробопідготовки, наприклад, ґрунтів – заміна «королівської води» на азотну кислоту. Або ще один спосіб – заміна квадрупольного мас-аналізатора на магнітний сектор, який має багато аналітичних переваг, включно із гарним масовим діленням. Однак, цей спосіб усунення недоліків знатно підвищує вартість обладнання [10].

Серед електрохімічних методів відомими для визначення цинку є – кулонометрія, кондуктометрія, потенціометрія та інверсійна вольтамперометрія.

З усіх видів кулонометрії можна виділити два найточніших та найвідтворюваніших – електрогравіметрія та потенціостатична кулонометрія. Принцип роботи першого ґрунтується на зважуванні електроосадженої досліджуваної сполуки. Другого – в поданні точного значення напруги на комірку [11].

В основі цього методу лежить вимірювання кількості електричного струму, який витрачається в процесі окиснення або відновлення компоненту, який аналізується. Також до переваг кулонометрії можна віднести достатньо високу селективність та можливість визначення кількох елементів одночасно. Однак, виникнення побічних реакцій при дослідженні і тривалий час

проходження визначення не робить його найпопулярнішим серед інших вищенаведених [11].

Розрізняють також чотири види кондуктометричного методу аналізу: опосередковані, прямі, методи змінного струму та кондуктометричне титрування. Запропонований метод аналізу цинку базується на визначенні електропровідності розчинів. Пояснюється це тим, що електропровідність пропорційна концентрації досліджуваного компонента [13].

Проаналізувавши роботу [13], можна зазначити, що на особливу увагу заслуговує високоточне кондуктометричне титрування, тому що він дозволяє визначати концентрації невідомих компонентів у суспензіях та емульсіях так, як електроди прикладаються безпосередньо до зовнішньої поверхні комірки. Ще до переваг цього методу відносять недороге обладнання, що є важливим чинником у наш час, простоту використання та чутливість – 10^{-4} мг/дм³. Проте низька селективність є його основним недоліком [13].

О. В. Кислова у своїй роботі [11] зазначає, що потенціометричне визначення важких металів і Zn зокрема – це зручний та ефективний спосіб кількісного аналізу, тому що його перевагами є простота у використанні, економічність, експресність та доволі широкий діапазон вимірювання концентрацій – 10^{-1} – 10^{-5} моль/дм³ [11].

Наведений електрохімічний метод базується на визначенні різниці потенціалів, занурених у розчин, який аналізується, двох електродів – порівняльного та індикаторного. В якості порівняльних електродів зазвичай використовують каломельний або хлорсрібний, а індикаторного – скляний. Розрахунок концентрації відбувається за допомогою рівняння Нернста – залежність електричного потенціала від активності іонів у розчині [14].

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} * \ln \frac{a(\text{окисн.})}{a(\text{відн.})} - \text{формульний запис рівняння Нернста.}$$

E^0 – стандартний електродний потенціал;
 R – універсальна газова стала ($R = 8,314$ Дж/моль*К);
 T – абсолютна температура;
 n – кількість електронів, що приймають участь у реакції;
 F – стала Фарадея ($F = 96\,485$ Кл/моль);
 $a(\text{окисн.})$ – активність окисненої форми;
 $a(\text{відн.})$ – активність відновленої форми [14].

Однак, як зазначає дослідниця, це метод має й ряд недоліків, а саме – низька селективність, важкість в стандартизації вимірювань та потреба у постійному калібруванні приладів [11].

1.3. Інверсійна вольтамперометрія

На противагу вищенаведеним методам, інверсійна вольтамперометрія (в подальшому ІВА) надає можливість використовувати більш дешеве, просте та портативне обладнання, що відкриває перспективу проведення досліджень в польових умовах. Також до переваг цього методу можна віднести найбільшу чутливість серед електрохімічних методів визначення цинку (до 10^{-9} М); одночасне визначення до тридцяти різних елементів; широкий спектр використання матеріалів та досліджуваних речовин, як органічного, так і неорганічного походження [11,15-16].

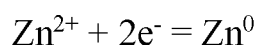
В основному установка складається із таких елементів:

1. Прилад, який задає системі потенціал;
2. Робочий електрод;
3. Електрод порівняння;
4. Допоміжний електрод;

5. Розчин невідомих компонентів в електроліті;
6. Персональний комп'ютер (ПК) із відповідним програмним забезпеченням для обробки даних.

Принцип роботи ІВА ґрунтується на двох етапах. Перший – це попереднє концентрування досліджуваних компонентів на робочому електроді при постійному потенціалі (потенціал осадження). Другий етап – розчинення при потенціалі, який зменшується, внаслідок чого на ПК відображається вольтамперна крива – залежність струму I від потенціалу ϕ [17].

Розрізняють два види інверсійної вольтамперометрії: катодна та анодна. Цинк визначають за допомогою другого методу, а саме анодної ІВА. Перший етап електроосадження відбувається на катоді. Спочатку відбувається катодне відновлення, робочий електрод має негативний потенціал [15].



Після першого етапу відбувається анодне окиснення елементів, які визначаються. В нашому випадку цинк покидає поверхню робочого електрода. Внаслідок чого на вольтамперній кривій спостерігається відгук струму, який залежить від концентрації компонента лінійно [15].

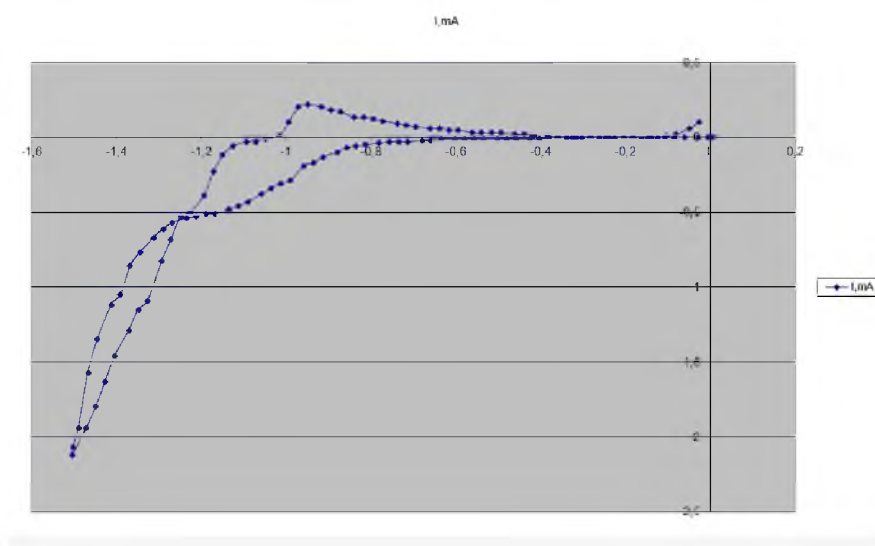
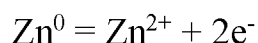


Рис. 1.3. Приклад вольтамперметричної кривої.

Основними факторами, які впливають на визначення Zn, є потенціал осадження, масоперенос та потенціал робочого електрода. Наприклад, щоб покращити межу визначення досліджуваного компонента можна підвищити час осадження аналіту на електрод або швидкість концентрування, внаслідок збільшення ефективності масопереносу, що можна досягти за допомогою магнітної мішалки або обертового дискового електрода [15-16].

Кількісне визначення компонентів із невідомою концентрацією відбувається за допомогою калібрувального графіка. Готується серія стандартних розчинів із відомою концентрацією, визначається відгук струму для кожного зразку і будується калібрувальна крива, за якою в подальшому відбувається кількісне визначення невідомих проб.

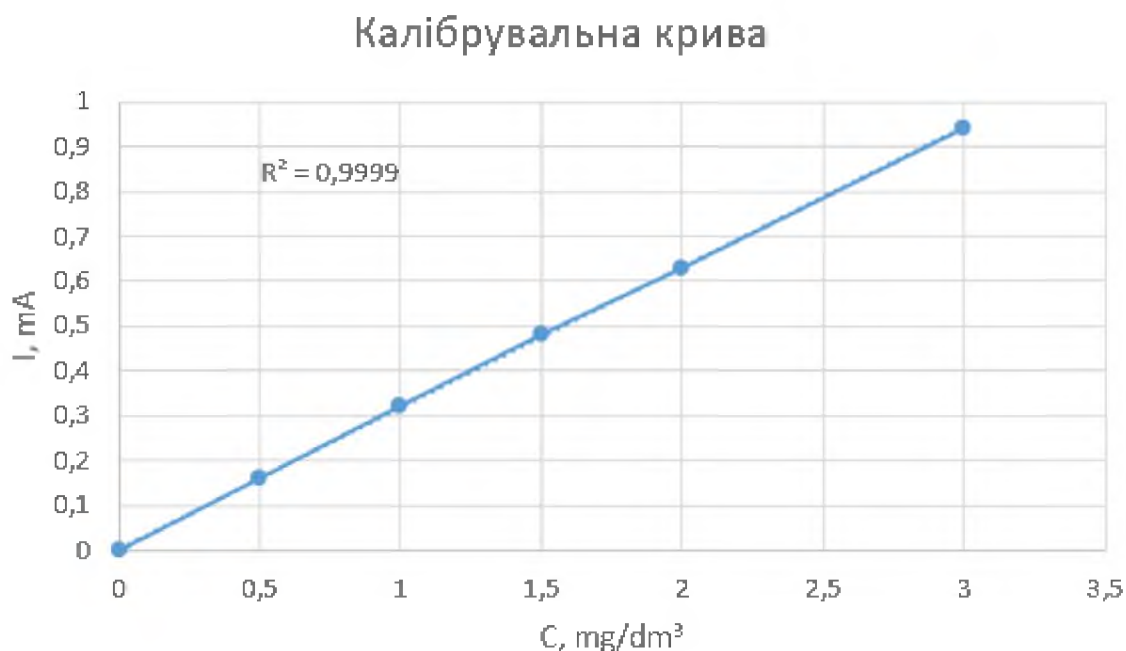


Рис. 1.4. Приклад калібрувальної кривої.

Проаналізувавши та узагальнюючи всі вищенаведені методи визначення Zn можна систематизувати таблицю для зручного підбору оптимального.

Таблиця 1.1. Переваги та недоліки методів кількісного визначення цинку [10-19].

Назва методу	Переваги	Недоліки
Нейтронно-активаційний аналіз	• Багатокомпонентний аналіз; • Межа виявлення 1 мг/кг; • Маленька проба до 100 мг	• Можливість радіаційного викиду; • Висококваліфікований персонал; • Висока вартість
Рентгенівські	• Не відбуваються руйнування зразка; • Швидкість; • Відтворюваність результатів; • Чутливість	• Обмеження визначення легких компонентів; • Висока вартість обладнання; • Радіаційна небезпека
Лазерна спектроскопія	• Можливість аналізу ґрунтів та пилу; • Роздільна здатність; • Портативна установка	• Складність в роботі із обладнанням; • Термін служби лазера
Атомна спектрометрія	• Простота; • Висока чутливість; • Відтворюваність результатів	• Висока вартість; • Складність обладнання ; • Необхідність в пробопідготовці; • Матричний вплив на результати аналізу

Мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою	• Чутливість десятки часток на мільйон; • Одночасне визначення декількох елементів	• Пробопідготовка; • Ізобарний ефект; • Поліатомний вплив.
Кулонометрія	• Висока селективність; • Багатокомпонентний аналіз	• Довготривалість; • Побічні реакції
Кондуктометрія	• Визначення в суспензіях та емульсіях; • Дешеве обладнання; • Чутливість 10^{-4} мг/дм³	• Низька селективність
Потенціометрія	• Широкий діапазон вимірюваних концентрацій $10^{-1} - 10^{-5}$ моль/дм³; • Експресність; • Простота; • Економічність	• Низька селективність; • Важкість стандартизації вимірювань; • Постійне калібрування приладу
Інверсійна вольтамперометрія	• Простота; • Дешеве обладнання; • Можливість польових досліджень; • Висока чутливість 10^{-9} моль/дм³;	• Втрата аналіту або ж внесення додаткових забруднень через етап попереднього концентрування; • Неможливість використання

	• Одночасне визначення до 30 елементів; • Широкий спектр використання матеріалів	безперервного аналізу
--	---	-----------------------

1.4. Електроди інверсійної вольтамперометрії

Також окремої уваги при використанні методу інверсійної вольтамперометрії заслуговують робочі електроди, тому що саме від їх підбору залежить нижня межа визначення важких металів, селективність методу, месоперенос та відтворюваність. В основному використовують такі типи електродів: ртутний крапельний електрод (РКЕ), електроди на основі вуглецю, ртутні плівкові та інертні (золото, платина) [18].

При цьому, в процесі підбору конкретного електроду під певну задачу варто звертати увагу на такі його характеристики:

- Здатність до простого відновлення власної поверхні після тривалої експлуатації;
- Гладка поверхня без пор, щоб аналіт повністю покидав поверхню електрода після концентрування;
- Достатньо низький опір;
- Інертність в широкій області потенціалів;
- Велике перенапруження виділення кисню та водню [11].

При виборі ртутного крапельного електроду потрібно звертати увагу на обмеженість його використання внаслідок токсичної дії на організм людини та екологічного впливу на навколишнє середовище через відходи. Також його використання обмежується тим, що не можливо визначати Hg та метали із більш

додатним потенціалом. Однак, це єдиний вид електроду, який має постійно відновлювану поверхню, в цьому і проявляється його універсальність [19].

Недоліки інертних електродів: золота та платини, зумовлені утворенням оксидної плівки на власній поверхні, що спотворює процеси електроосадження та розчинення цинку під час кількісного аналізу. Це призводить до потреби механічної обробки після кожного визначення. А проходження побічних реакцій на електродах сприяє утворенню або збільшенню шумів на вольтамперограмі.

Найпоширенішими серед вищенаведених електродів є тверді форми вуглецю. Вони себе добре зарекомендували через дешевизну матеріалів для їх виготовлення, відтворюваність результатів, хімічної стійкості та високого перенапруження H_2 та O_2 , що дозволяє застосовувати їх в достатньо широкій області потенціалів. Але перед використанням в ІВА їх поверхню треба обов'язково обробляти, наприклад, ртутною плівкою, задля зменшення пористості матеріалу [16].

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.

2.1. Матеріали і реактиви

Предметом дослідження був вплив зміни параметрів методу інверсійної вольтамперометрії на визначення цинку.

У роботі були використані такі реактиви:

- $\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$ – ізопропоксид титану (для синтезу, MERCK, Німеччина);
- $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{9/10}$ – оксиетилен (для синтезу, Китай);
- CH_3COOH – етанова кислота (ОСЧ, MERCK, Німеччина);
- TiO_2 – титан (IV) оксид (для синтезу, MERCK, Німеччина);
- NaOH – натрій гідроксид (ЧДА, Черкаський завод хімреактивів, Україна)
- $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – гептакідрат сульфату цинку (ЧДА, Китай);
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ – плюмбум (II) нітрат (ЧДА, Китай);
- $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ – кадмій (II) нітрат (ЧДА, Китай);
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ – купрум (II) нітрат (ЧДА, Китай);

Матеріали:

- Титанові підкладки для електродів;
- Хлорсрібний електрод порівняння;
- Допоміжний платиновий електрод;
- Колби об'ємом 100 см^3 ;
- Піпетки об'ємом 1 см^3 , 2 см^3 , 5 см^3 ;
- Мірні циліндри об'ємом 50 см^3 , 100 см^3 .

Обладнання:

- Муфельна піч – СНОЛ 7,2/900;

- Сушильна шафа;
- Персональний комп'ютер;
- Потенціостат;
- Магнітна мішалка;
- Електрохімічна комірка.

2.2. Методи і методики досліджень

2.2.1. Метод визначення Zn

Кількісне дослідження цинку проводилося за допомогою методу анодної інверсійної вольтамперометрії, принцип якої полягає в попередньому концентруванні аналіту на робочому електроді і подальшому розчиненні в розчин. Внаслідок цих двох етапів спостерігається відгук струму I , мА, який прямопропорційний концентрації іонів, які визначаються. За рахунок процесу концентрування обраний метод більш точний за класичну вольтамперометрію.

2.2.2. Методика виготовлення робочого електрода

Для одержання робочого електрода, модифікованого плівкою $\text{TiO}_2\text{-Y}$ використовувалася методика, розроблена відділом електрохімії та фотоелектрохімії неметалічних систем інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України. Детально вона описана у науковій статті [20]: «Synthesis, Photo- and Electrocatalytic Properties of Nanostructured Y-TiO₂ Films».

Плівки діоксиду титану, модифіковані ітрієм, виготовляли золь-гель методом. Для синтезу використовували такі реагенти, як тетраізопропоксид титану (IV) (TTIP), тритон X-100, етанол, оцтову кислоту, діоксид титану та ітрій

ацетат. Для початку в етанолі розчиняли тритон X-100, до цього розчину додавали оцтову кислоту. Далі додавали тетраізопропоксид титану та діоксид титану, паралельно інтенсивно перемішуючи отриманий розчин. Співвідношення молей кожного компонента було $\text{TTIP}:\text{CH}_3\text{COO}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{X-100} = 1:6:69:1$. Для того, щоб отримати плівку TiO_2 , яка буде модифікованою іонами ітрію, в прекурсор вводили ітрій ацетат [20].

Після отримання відповідного гелю, його наносили, методом занурення, на титанові підкладки і висушували протягом 10 хв в сушильній шафі. Процедuru повторювали 10 разів, таким чином отримуючи по 10 слоїв на електроді. Потім відпалювали в муфельній печі протягом 30 хв при температурі 500°C і охолоджували при кімнатній температурі [20].

Кількість реагентів, які використовувалися для виготовлення $\text{TiO}_2\text{-1\%Y}$:

Тритон X-100 – 1 см^3 ;

Тетраізопропоксид титану – $1,5\text{ см}^3$;

Етанол – 20 см^3 ;

Оцтова кислота – $1,8\text{ см}^3$;

Ітрій ацетат – $0,31\text{ см}^3$.

2.2.3. Методика визначення впливу % вмісту ітрію в модифікованих плівках діоксиду титану

Для дослідження залежності кількісного аналізу Zn від вмісту Y в електродах використовували чотири сенсори, яку були виготовлені за попередньою методикою, із 0,5 %, 1 %, 2 %, 3% та 5 % ітрію. Концентрація Zn^{2+} становила 1 мг/дм^3 . Для його приготування використовували розчин ZnSO_4 із концентрацією 100 мг/дм^3 (2), який готували із $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Зважували 1 г кристалічної речовини і розводили дистильованою водою на 100 см^3 (1). Далі для

приготування розчину (2) відібрали 44,05 см³ р-ну (1) і поміщали в колбу на 100 см³. Доводили водою до мітки. Для приготування 1 мг/дм³. Відбирали 1 см³ р-ну (2) і доводили до мітки H₂O у колбі на 100 см³.

Для визначення впливу використовували такі параметри методу ІВА: ацетатний буфер рН 5,0; $\varphi = -1,5$ В; час концентрування 2 хв. Отримані результати проаналізували.

2.2.4. Методика дослідження залежності визначення Zn від рН електроліту

Для цього використовувався ацетатний буферний розчин, найпоширеніший у інверсійній вольтамперометрії. Аналізували 4 точки: рН 4,5; 5; 5,5; 6. Також застосовувався розчин ZnSO₄ із концентрацією 1 мг/дм³. Процес, приготування якого описаний в попередньому пункті.

Для приготування серії ацетатних буферів використовували оцтову кислоту та натрій гідроксид. Спочатку готували 1 н розчин CH₃COOH. Для цього 57 см³ оцтової кислоти із концентрацією 17,4 М додавали в колбу на 1 дм³ і доводили дистильованою водою до мітки. Для приготування 1 н NaOH розчиняли його кристали в 1 дм³ H₂O. Для приготування запропонованих точок 1 н розчин оцтової кислоти і 1 н розчин натрій гідроксиду брали у відповідних співвідношеннях. Наприклад, рН 5,0: 50 см³ NaOH та 73,4 см³ CH₃COOH.

2.2.5. Методика дослідження залежності визначення Zn від потенціалу осадження φ

Також визначали оптимальний параметр потенціалу осадження ϕ . Для цього брали наступні точки: -0,8 В, -1,0 В, -1,2 В, -1,4 В, -1,5 В, -1,6 В, -1,7 В. Концентрація ZnSO_4 1 мг/дм³.

2.2.6. Методика дослідження залежності визначення Zn від часу осадження t

Для підбору цього параметра ми обрали чотири основні точки, від яких відштовхувались – 1 хв, 3 хв, 4 хв та 5 хв. Використовували сульфат цинку із концентрацією 2 мг/дм³. Для приготування цього розчину відбирали мірною піпеткою 2 дм³ р-ну (2), поміщали в колбу 100 см³ і доводили дистильованою водою до мітки. Параметри методу ІВА: ацетатний буфер рН 5,0; ϕ = -1,6 В. Результати були отримані та проаналізовані.

2.2.7. Методика дослідження впливу іонів інших важких металів на визначення цинку

Було вирішено визначити вплив іонів Pb^{2+} , Cd^{2+} та Cu^{2+} на визначення Zn^{2+} . Дослідження проводились наступним чином: готувалися розчини Zn із концентрацією, яка не змінювалася 3 мг/дм³ і одного із металів, вплив якого визначався, із концентраціями 0 мг/дм³; 1,5 мг/дм³; 3 мг/дм³; 6 мг/дм³; 7,5 мг/дм³. І проводилися аналізи із оптимальними параметрами методу, які були попередньо визначенні.

Розчини металів готувалися за схожою схемою до сульфату цинку. Бралася наважка 1 г, розводилася у 100 см³ води і отримували матричний розчин 1. З нього розводили до концентрації ZnSO_4 100 мг/дм³ – розчин (2). І потім відповідно відбирали піпеткою і розводили у колбі на 100 см³:

1,5 мг/дм³ – 1,5 см³

3 мг/дм³ – 3 см³

6 мг/дм³ – 6 см³

7,5 мг/дм³ – 7,5 см³

2.2.8. Рентгеноструктурний аналіз

Рентгеноструктурний аналіз використовувався для того, щоб підтвердити, що плівки діоксиду титану дійсно модифіковані іонами ітрію. Також для вивчення їх властивостей в залежності від % вмісту Y.

Це метод, який застосовують для визначення структури речовини. В принципі цього методу лежить дифракція рентгенівських променів у тривимірних кристалічних ґратках.

РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.

3.1. Залежність від вмісту % ітрію в плівках TiO_2

Після підбору типу допанату, яким модифікували плівку діоксиду титану, ми перейшли до вивчення залежності визначення цинку від відсоткового вмісту Y у плівці модифікованого електроду. Для цього порівнювали отримані результати кількісного аналізу Zn для таких точок: 0,5 %, 1 %, 2 %, 3 %, 5%. Концентрація металу в розчині становила 1 мг/дм^3 .

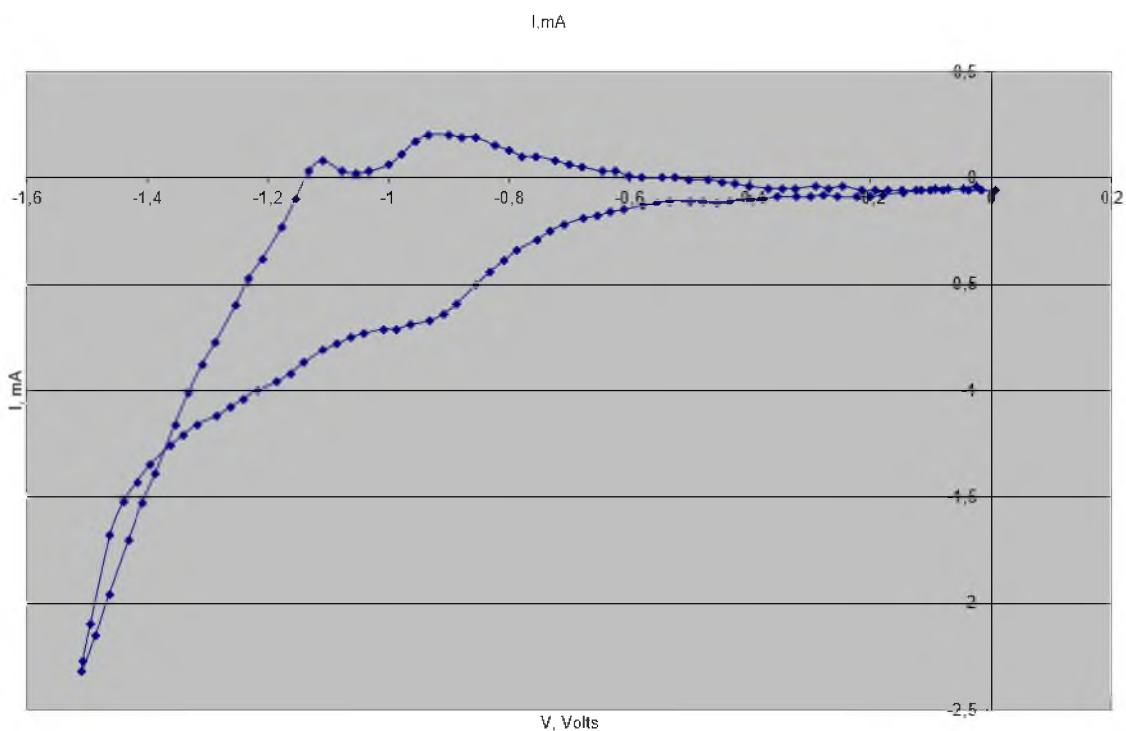


Рис. 3.1. Вольтамперометрична крива $1 \text{ мг/дм}^3 \text{ Zn}$, $\text{TiO}_2\text{-}0,5\%\text{Y}$.

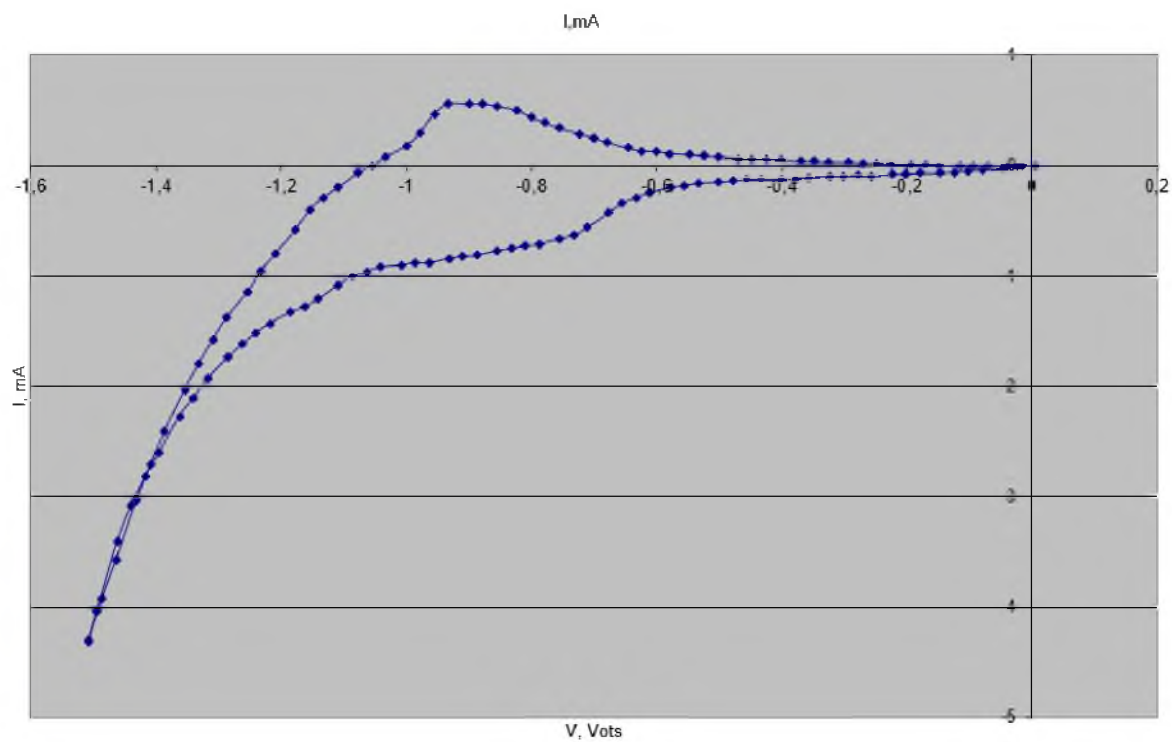


Рис. 3.2. Вольтамперометрична крива 1 мг/дм³ Zn, TiO₂-1%Y.

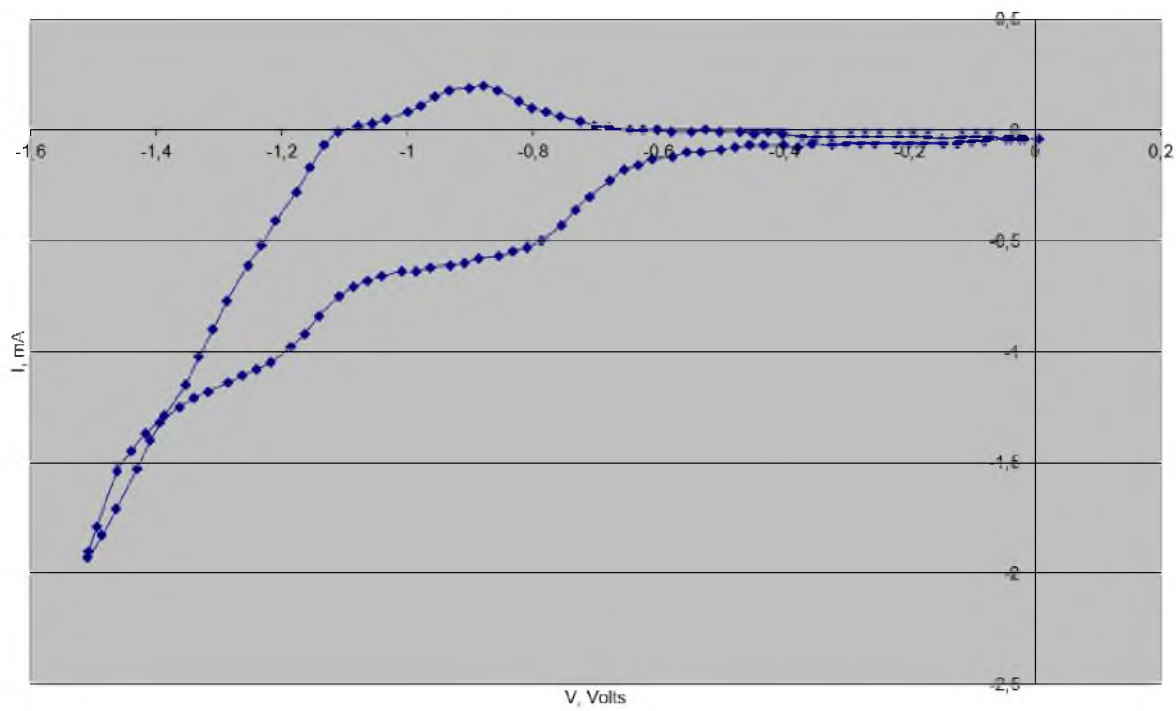


Рис. 3.3. Вольтамперометрична крива 1 мг/дм³ Zn, TiO₂-2%Y.

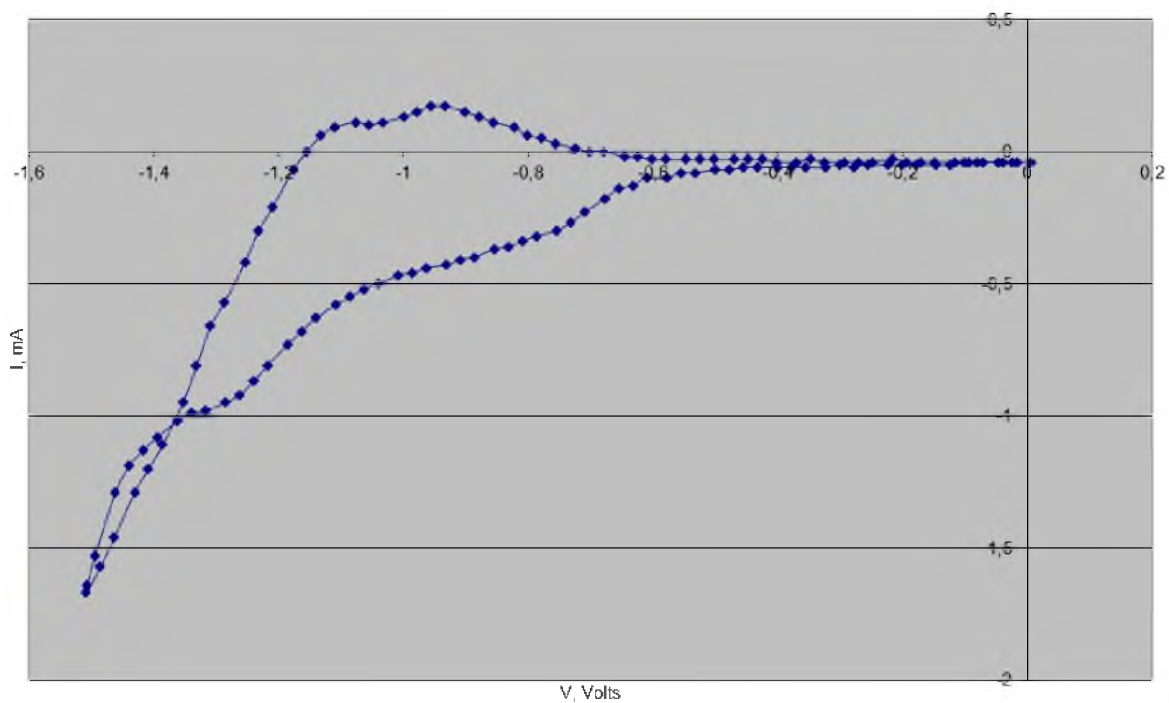


Рис. 3.4. Вольтамперометрична крива 1 мг/дм³ Zn, TiO₂-3%Y.

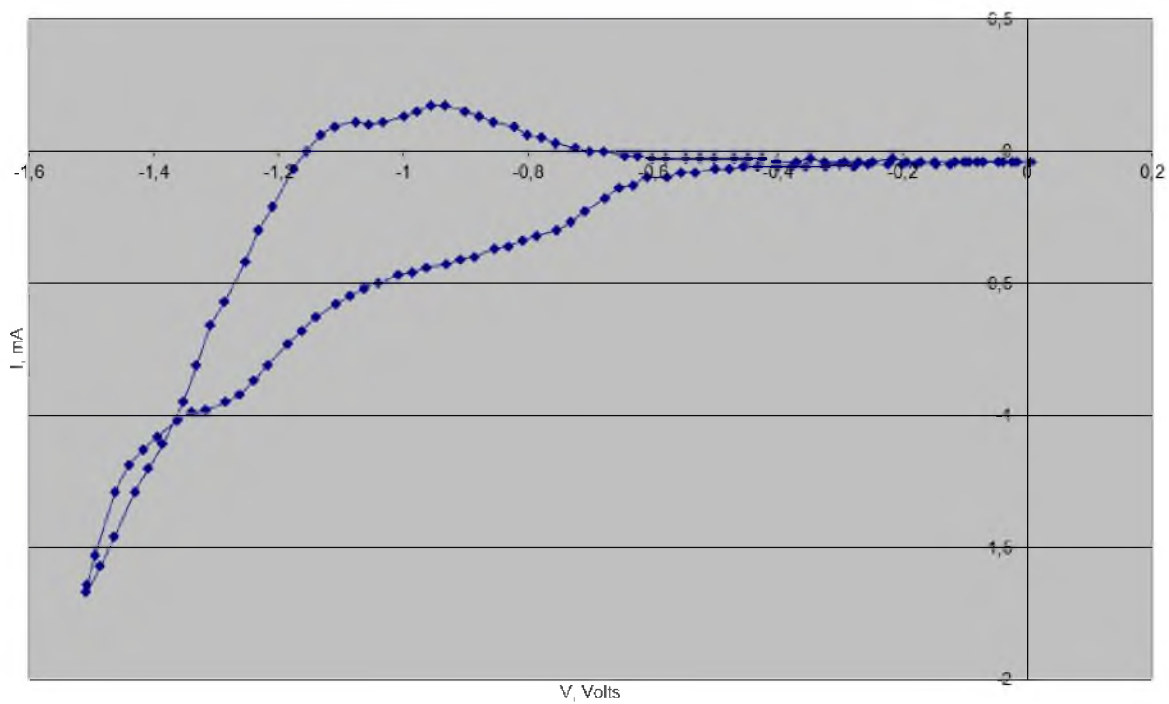


Рис. 3.5. Вольтамперометрична крива 1 мг/дм³ Zn, TiO₂-5%Y.

За наведеними результатами, зображеними на рисунках 3.1.-3.5., можна зробити висновок, що найкраще для визначення важких металів й зокрема цинку у розчині електроліту підходить електрод, модифікований плівкою TiO_2 із вмістом ітрію 1 %.

При застосуванні електродів із вмістом ітрію від 2 % до 5 % можна побачити зменшення чутливості. Це можна пояснити тим, що сенсори із вмістом $>1\%$ мають дещо меншу активність. Попередньо В.С. Воробець та І.А. Медик застосовуючи рентгеноструктурний метод аналізу визначили, що при вмісті $\text{Y} < 2\%$ утворюється кристалічна структура анатазу, в якій іони Ti^{4+} заміщуються Y^{3+} . А при ітрію $>2\%$ спостерігається утворення аморфної фази Y_2O_3 , що призводить до зменшення каталітично активних центрів [21].

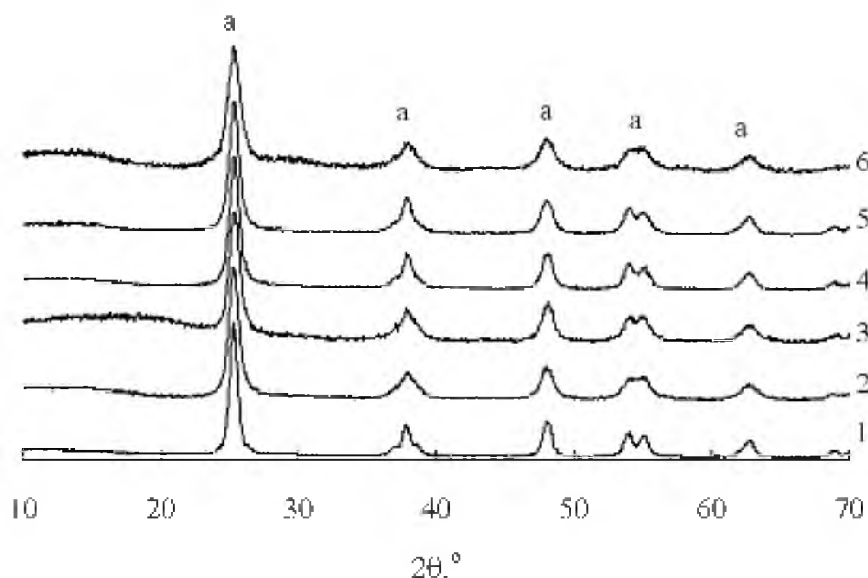


Рис. 3.6. Рентгенограма порошків із вмістом ітрію: 1) 0%; 2) 0,5%; 3) 1%; 4) 2%; 5) 3%; 6) 5% [20].

Також в продовження своєї крусової роботи варто зауважити, що $\text{TiO}_2\text{-}1\%\text{Y}$ має найліпші електрокаталітичні властивості: потенціал напівхвилі $-0,55\text{ В}$ та найбільшого електрохімічного вікна $0,24\text{ В}$, що є характеристиками гарної каталітичної активності [21].

Таблиця 3.1. Порівняння електрокаталітичних властивостей $\text{TiO}_2\text{-Y}$ електродів [21].

Електрод	Ширина електрохімічного вікна	Потенціал напівхвилі
$\text{TiO}_2\text{-0,5\%Y}$	0,18 В	-0,62 В
$\text{TiO}_2\text{-1\%Y}$	0,24 В	-0,55 В
$\text{TiO}_2\text{-2\%Y}$	0,2 В	-0,6 В
$\text{TiO}_2\text{-3\%Y}$	0,2 В	-0,63 В
$\text{TiO}_2\text{-5\%Y}$	0,16 В	-0,65 В

3.2. Вплив рН електроліту

Дослідження впливу рН допоміжного електроліту на визначення цинку є невід'ємною частиною для розробки методики та підбору оптимальних параметрів.

Для цього використовувався найпоширеніший буферний розчин у інверсійній вольтамперометрії – ацетатний. Було проаналізовано 4 точки: рН 4,5; 5; 5,5; 6. Також застосовувався розчин ZnSO_4 із концентрацією 1 мг/дм³.

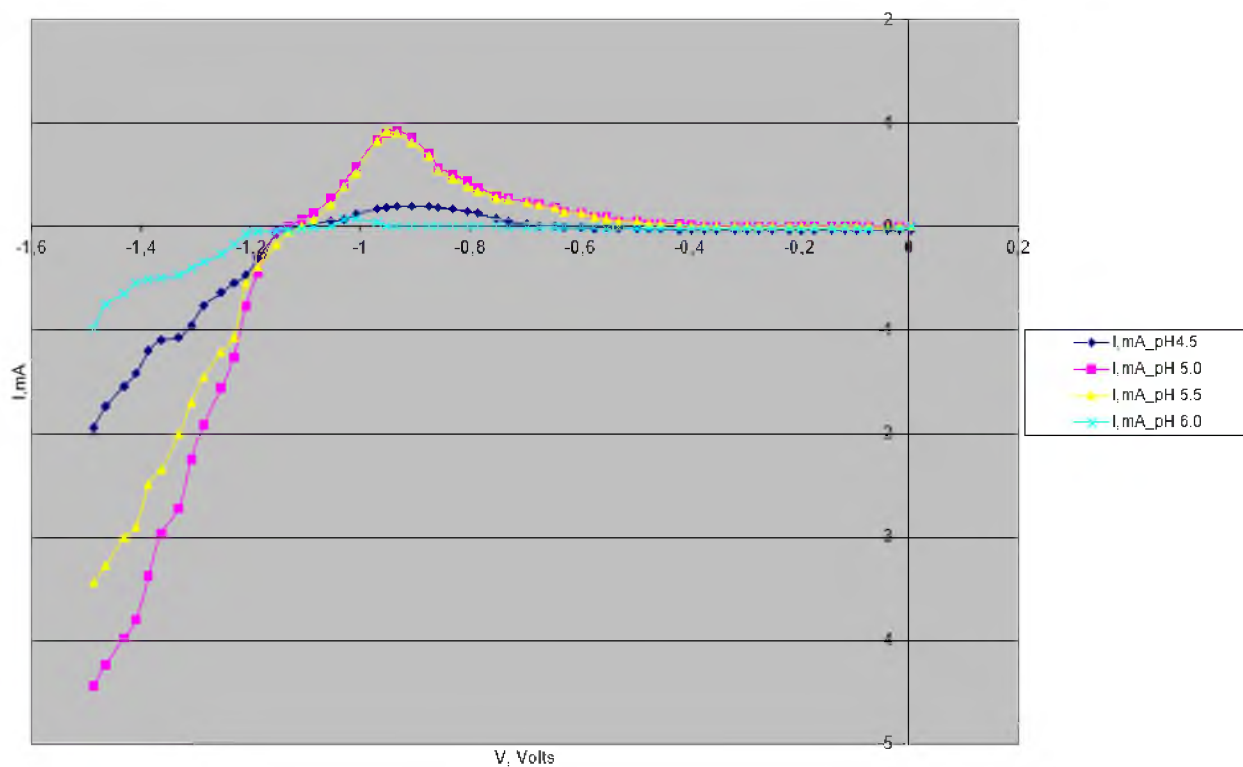


Рис. 3.7. Вольтамперометричні криві для визначення впливу рН 4,5-6,0, 1 мг/дм³ ZnSO₄.

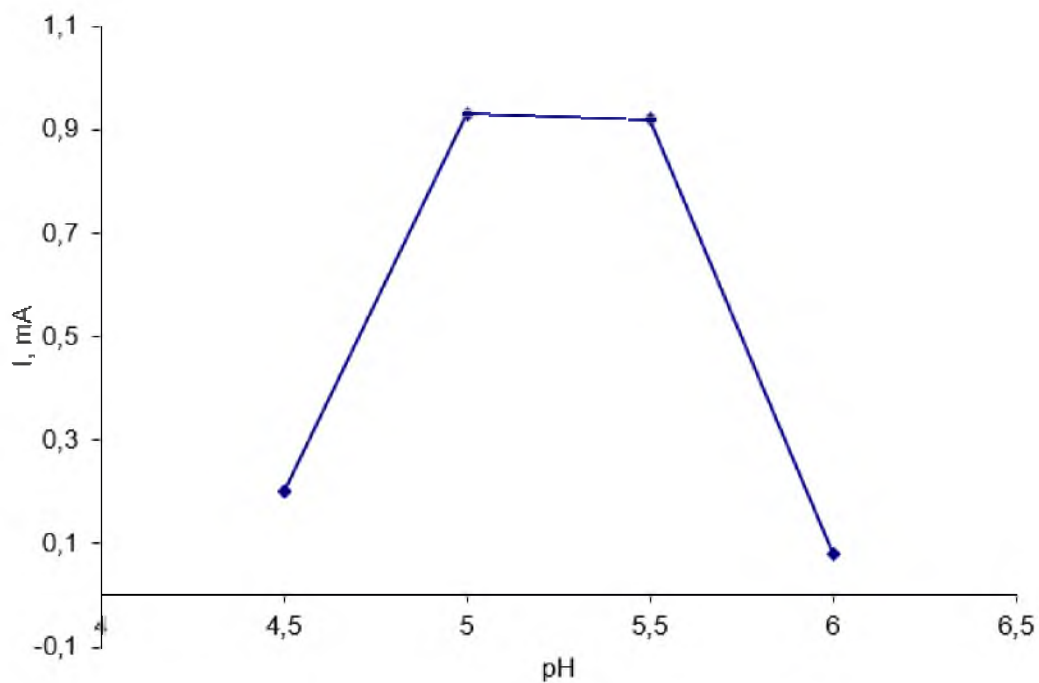
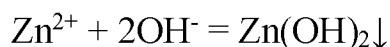


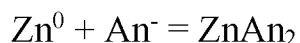
Рис. 3.8. Залежність відгуку I , mA від pH електроліту.

Результати, які продемонстровані на рисунках 3.7.-3.8., дають змогу остаточно зрозуміти, що найчутливіші та найвідтворюваніші результати отримуються при $\text{pH } 5,0$.

Це легко пояснюється хімізмом процесу при різних pH . Наприклад, в лужному середовищі підвищується шанс утворення нерозчинних гідроксидів металів на поверхні електроду, що призводить до зменшення активних центрів та відповідно спотворення результатів, тому що не весь Zn , що концентрується буде розчинятися назад в розчин для отримання відгуку струму:



А в кислому середовищі навпаки, цинк в процесі концентрування буде осідати на електродах, але швидко розчинятися до того, як буде проведено вимірювання відгуку:



де An – це аніон кислотного залишку.

Також варто зауважити, що внаслідок осідання на електродах нерозчинних гідроксидів або їх тривале перебування у кислому середовищі призводить до швидкого відпрацювання цих сенсорів.

3.3. Залежність від потенціалу осадження ϕ

Наступним одним із найбільших важливих факторів при аналізі в інверсійній вольтамперометрії визначали оптимальний параметр потенціалу

осадження. Для цього використовували наступні точки: -0,8 В, -1,0 В, -1,2 В, -1,4 В, -1,5 В, -1,6 В, -1,7 В. Концентрація ZnSO_4 1 мг/дм³.

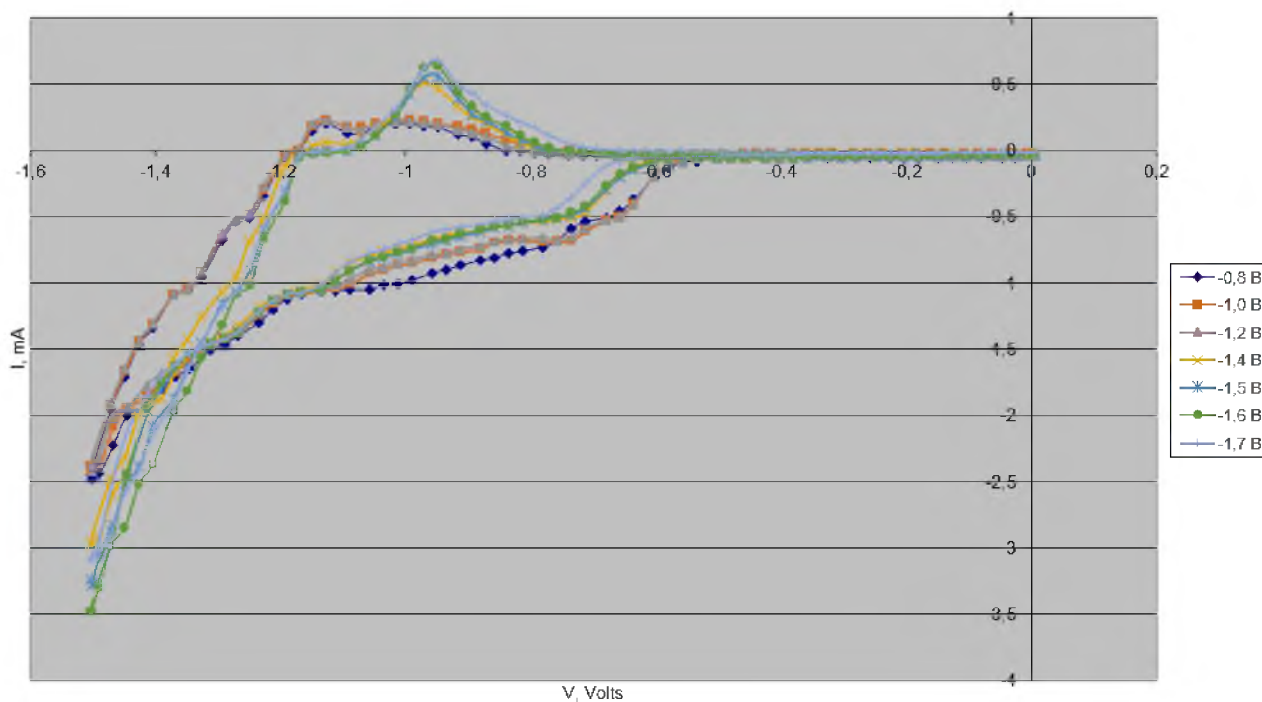


Рис. 3.9. Графік залежності визначення Zn^{2+} від потенціалу осадження ф.

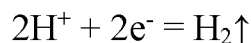
Таблиця 3.2. Залежність дослідження цинку від потенціалу осадження ф.

Потенціал осадження ф, В	Сила струму I, mA
-0,8	0,22
-1,0	0,23
-1,2	0,22
-1,4	0,51
-1,5	0,56
-1,6	0,64
-1,7	0,68

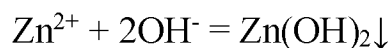
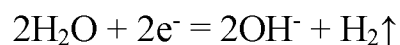
За результатами дослідження наведеними на рисунку 3.9. та в таблиці 3.2. найпідходящим параметром для визначення цинку є -1,6 В. Хоч -1,7 В має більший відгук струму, але при цьому ширина піка більша, що заважатиме визначенню інших металів при комплексному визначенню.

Також потенціал концентрування ϕ має відповідати певному діапазону. У методі інверсійної вольтамперометрії. Він має бути більш негативним, аніж найбільш негативний потенціал осадження серед аналізуючих компонентів [17].

Існують певні обмеження для вікна вибору ϕ . Одне із них – це перенапруга внаслідок максимального наближення до катодного вікна, в якому відбувається утворення H_2 . Це зазвичай призводить до утворення водневих бульбашок, через що ефективна площа поверхні електрода зменшується, а отже Zn може не вистачити місця для концентрування на сенсорі [17].

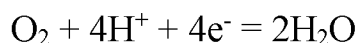


Що більше, це може призводити до підвищення рН, утворення OH^- іонів. Внаслідок чого може утворитися нерозчинний гідроксид цинку [17].

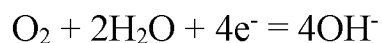


Також в більшості випадках в розчинах ще й знаходиться O_2 , тому можлива реакція відновлення його чотирма електронами. Цей процес каталізується внаслідок перебування металевих осадів на електродах, які активніші за сенсор [17].

$$pH < 7:$$



$$\text{pH} > 7:$$



3.4. Вплив часу концентрування

Час концентрування – це час протягом, якого відбувається перший етап електроосадження невідомого компоненту на поверхню електрода для подальшого його визначення. Для підбору цього параметра ми обрали чотири основні точки, від яких відштовхувались – 1 хв, 3 хв, 4 хв та 5 хв. Використовували сульфат цинку із концентрацією 2 мг/л та попередньо отримані параметри методу.

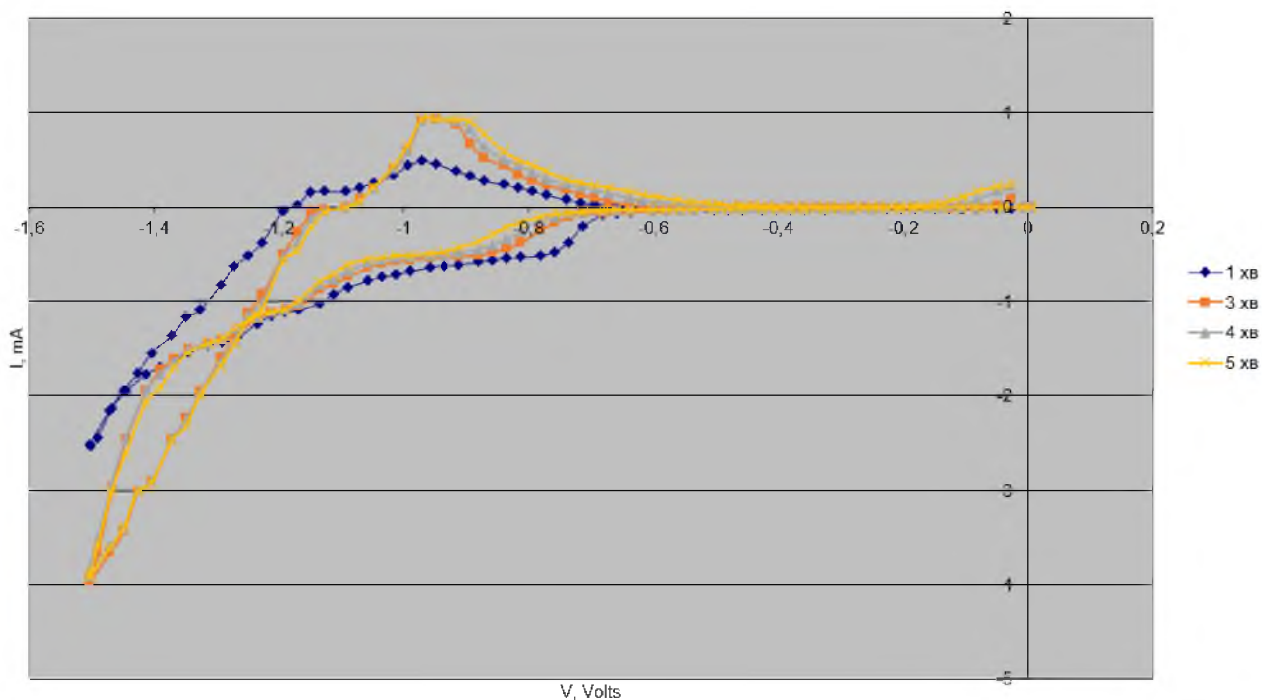


Рис. 3.10. Порівняння вольтамперометричних кривих часу концентрування: 1 хв, 3 хв, 4 хв та 5 хв.

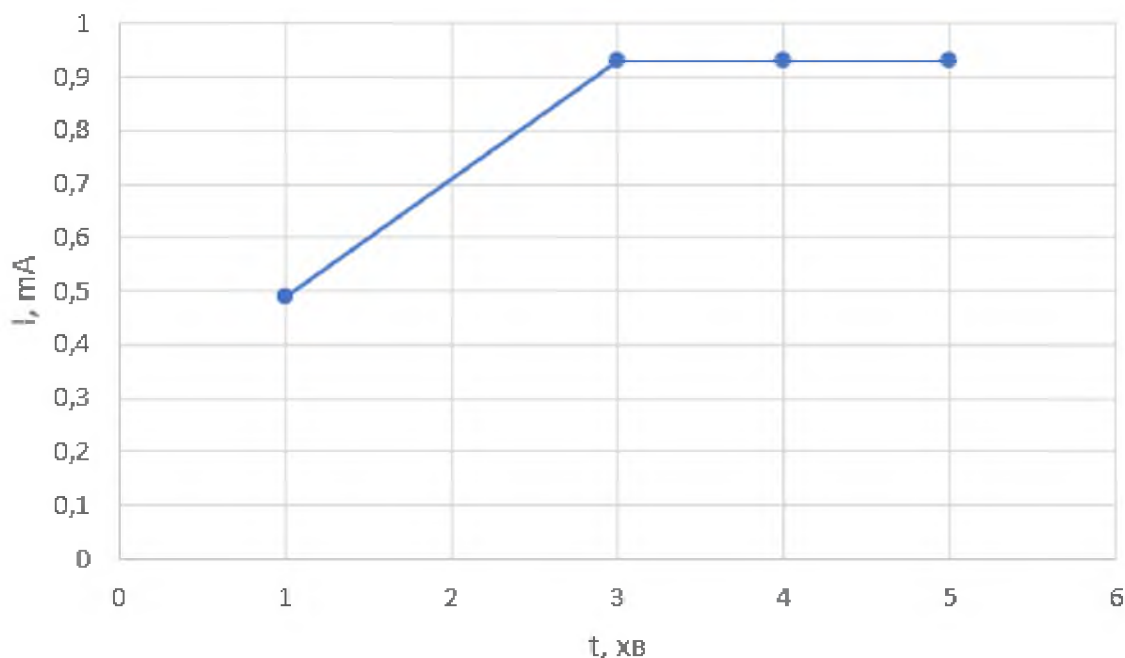


Рис. 3.11. Узагальнений графік для вибору часу концентрування

На рисунку 3.10. наочно зображені вольтамперні криві визначення Zn для дослідження впливу часу концентрування на відгук. А на наступному графіку узагальнено показано через який час зразок більше не осідає на електроді (3 хв). Це дозволяє оптимізувати аналіз і робити його із максимальною швидкістю та відтворюваністю результатів.

Однак на мою думку, це значення не є зовсім оптимальним для будь-якої концентрації. Чим більше його концентрація, тим більше потрібно часу концентрувати аналіт на сенсори і навпаки. У нас було цинку 2 мг/дм^3 і за 1 хв він не встиг осісти повністю на електродах, тому і відгук майже вдвічі менший (0,5 В). Це можна компенсувати за допомогою більшого масопереносу, який можна досягти завдяки використанню магнітної мішалки.

Також при виборі часу концентрування будь-якого компонента потрібно звертати увагу на те, що час теж варто обирати в певному діапазоні як і потенціал. Якщо занадто довго відбувається перший етап і він перевищує

оптимальний, то наприклад, Zn може розчинитися в електроліті раніше ніж потрібно.

3.5. Відтворюваність результатів

Для перевірки наскільки параметри методу, які було визначено експериментальним шляхом, надають нам можливість відтворювано визначати цинк в розчинах ми приготували 5 стандартних зразків для побудови калібрувального графіка із концентраціями: 0,1 мг/дм³, 0,61 мг/дм³, 1,61 мг/дм³, 3,11 мг/дм³, 5,11 мг/дм³. Параметри методу: електрод TiO₂-1%Y; ацетатний буфер рН 5,0; ϕ електроосадження -1,6 В; час концентрування 3 хв. І провели серію аналізів.

Таблиця 3.3. Результати визначення стандартних зразків.

Концентрація С, мг/дм ³	Сила струму I, мА
0,1	0,01
0,61	0,02
1,61	0,03
3,11	0,053
5,11	0,09

За отриманим графіком можна зробити висновок, що визначені нами оптимальні параметри для дослідження Zn, надають можливість аналізувати його відтворювано із мінімальною похибкою. Так, як дисперсія дорівнює 0,9918.

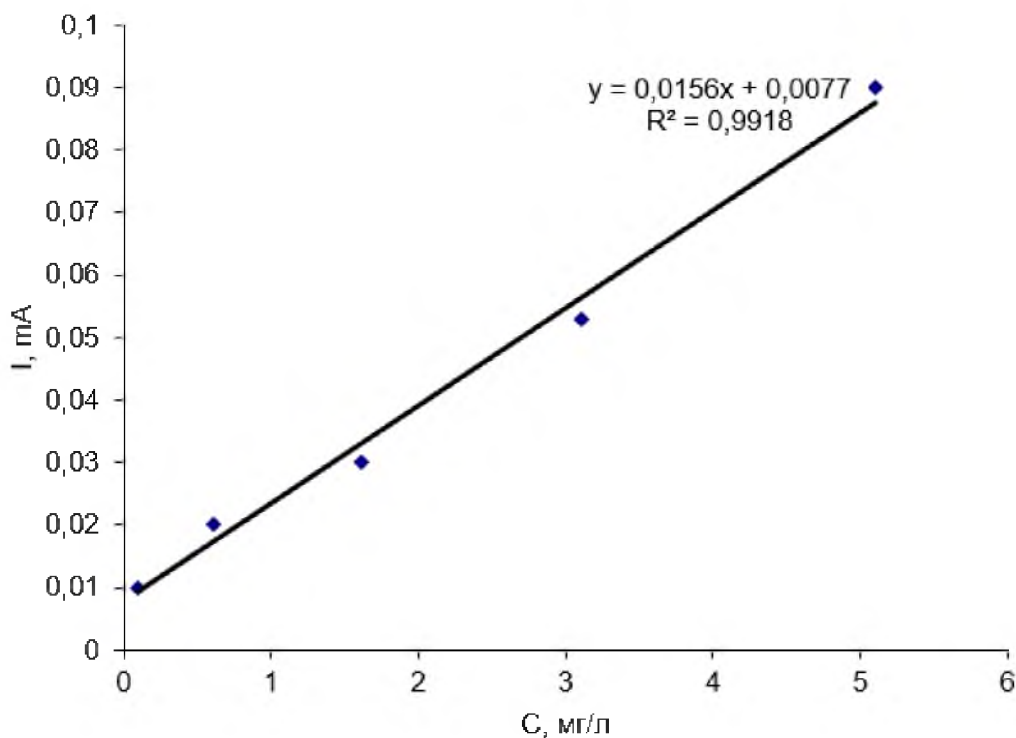


Рис. 3.12. Калібрувальна крива для визначення Zn за оптимально підібраними параметрами методу ІВА.

3.6. Вплив іонів інших важких металів на визначення цинку

Зазвичай метод інверсійної вольтамперометрії використовується для одночасного визначення декількох компонентів сумішей. Тому було вирішено визначити вплив іонів Pb^{2+} , Cd^{2+} та Cu^{2+} на визначення Zn^{2+} .

Вимірювання проводились наступним чином: готувалося розчини Zn із постійною концентрацією 3 мг/л і одного із металів, вплив якого визначався, із концентраціями 0 мг/дм³; 1,5 мг/дм³; 3 мг/дм³; 6 мг/дм³; 7,5 мг/дм³. І проводилися аналізи із оптимальними параметрами методу, які були попередньо визначенні.

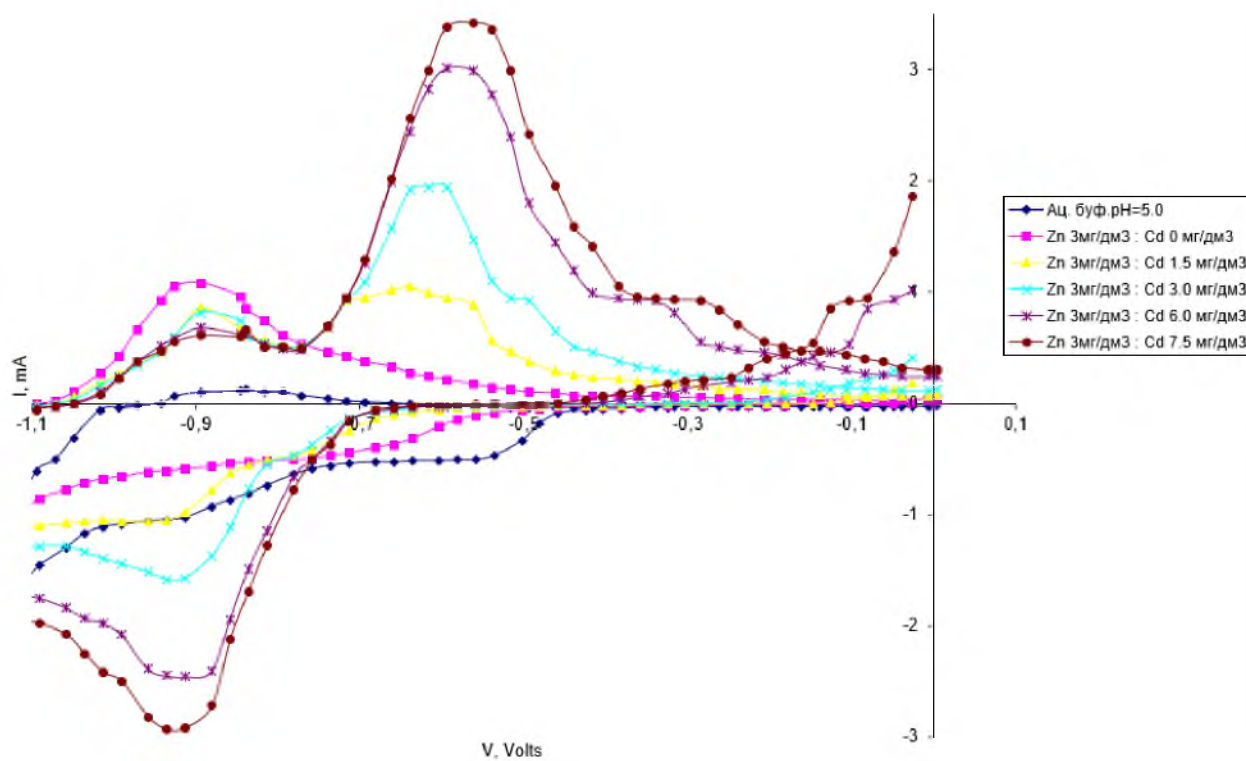


Рис. 3.13. Вольтамперометрична крива впливу іонів Cd на визначення Zn.

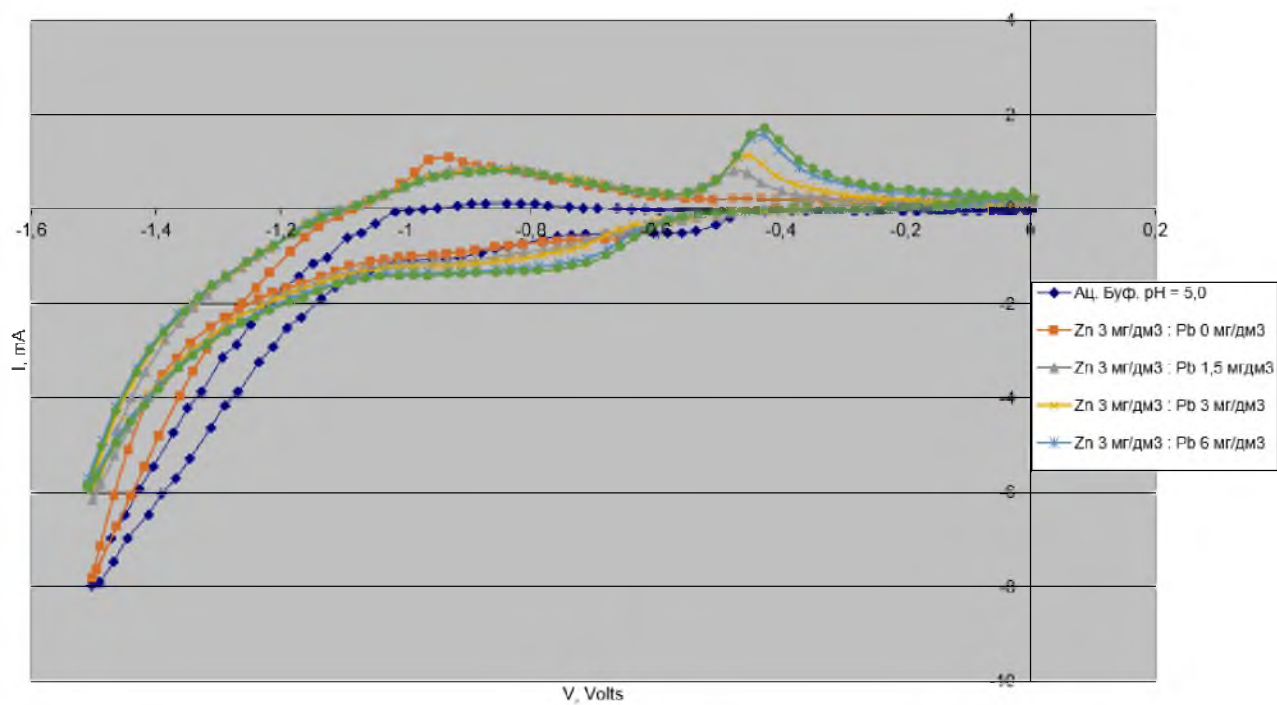


Рис. 3.14. Вольтамперометрична крива впливу іонів Pb на визначення Zn.

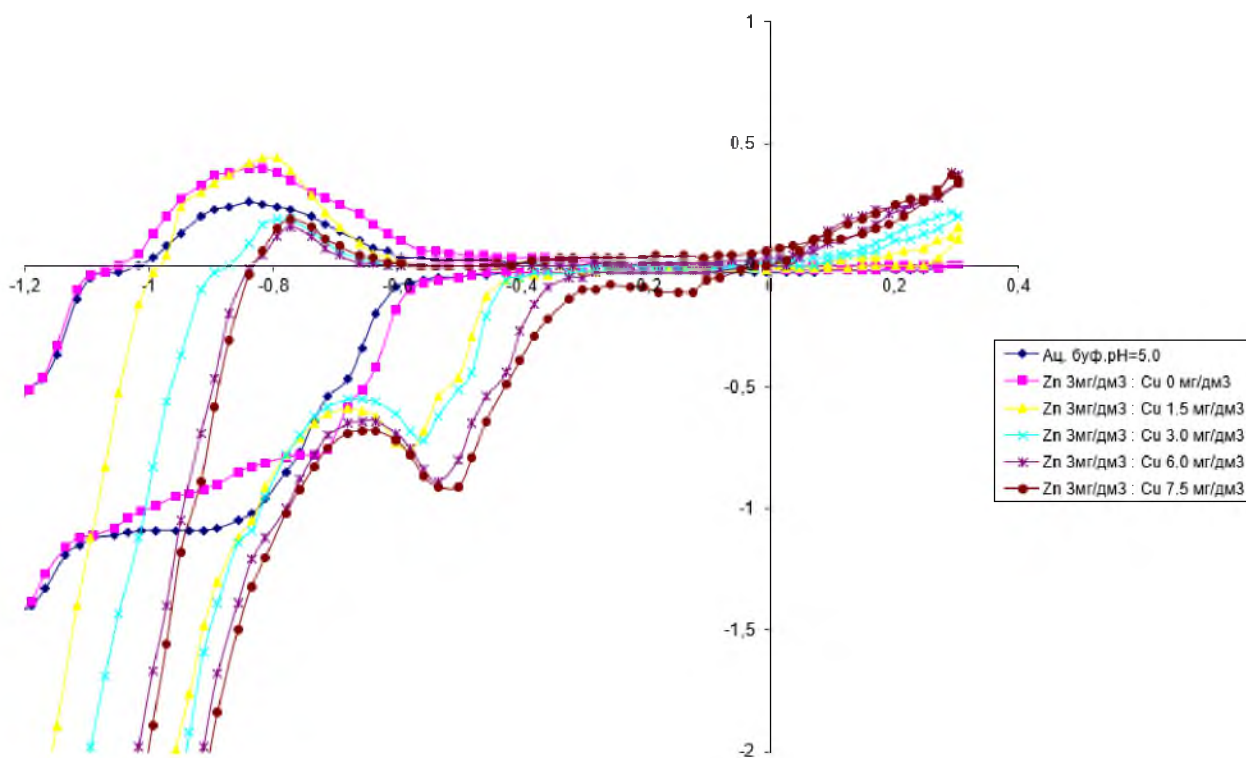


Рис. 3.15. Вольтамперометрична крива впливу іонів Cu на визначення Zn.

За наведеними вище кривими можна скласти таблицю, яка буде відображати реальний вплив іонів деяких важких металів на визначення цинку.

Таблиця 3.4. Вплив на аналітичний сигнал Zn при одночасному визначення декількох компонентів.

Співвідношення іонів які впливають на Zn^{2+}	АС Zn^{2+} в присутності Cu^{2+} , %		АС Zn^{2+} в присутності Pb^{2+}		АС Zn^{2+} в присутності Cd^{2+}	
	%	I, mA	%	I, mA	%	I, mA
Zn^{2+} 3,0 мг/дм ³						
$Zn^{2+}: Me^{2+} = 1:0$	100	0,76	100	0,85	100	0,82
$Zn^{2+}: Me^{2+} = 1:0,5$	100	0,76	100	0,85	100	0,82
$Zn^{2+}: Me^{2+} = 1:1$	45,2	0,35	98,2	0,84	100	0,82
$Zn^{2+}: Me^{2+} = 1:2$	45,2	0,35	97,9	0,83	82,9	0,68
$Zn^{2+}: Me^{2+} = 1:2,5$	38,6	0,28	97,2	0,82	75,5	0,61
$Me^{2+} - Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}$						
АС – аналітичний сигнал						
$Cl^{-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}$ не впливають на аналітичний сигнал Zn^{2+}						

За даними, наведеними в таблиці, можна сказати, що для всіх видів іонів спостерігається однакова закономірність – при підвищенні концентрації компоненту, вплив якого визначають, аналітичний сигнал цинку знижується. Наприклад, для іонів Pb^{2+} це не критично, але для Cd^{2+} та Cu^{2+} спостерігається різке падіння відтворюваності. Для Cd до 75,5%, а Cu до 38,6 %.

Найкритичнішим моментом у визначенні суміші важких металів є Zn і Cu. Це пояснюється тим, що утворюються інтерметалічні сполуки Zn-Cu. Однак, на сьогоднішній день це вже не є великою проблемою, адже дослідники винайшли

способи маскування міді для визначення цинку. Наприклад, додавання Ga у розчин. Галій утворює із Cu стійкіші інтерметалічні сполуки, аніж Zn. Також купрум або цинк можна переводити в комплексні сполуки, які теж будуть стійкішими, ніж Cu-Zn [22].

ВИСНОВКИ

1. Доведено, оптимальними умовами синтезу модифікованої плівки $\text{TiO}_2\text{-Y}$ золь-гель методом є: додавання розчинів Тритону X-100 – 1 cm^3 ; Тетраізопропоксида титану – 1,5 cm^3 ; Етанолу – 20 cm^3 ; Оцтової кислоти – 1,8 cm^3 ; Ітрій ацетату – 0,31 cm^3 для отримання ітрію 1 %; нанесення десяти шарів; висушування в шафі протягом 10 хв при температурі 120 $^{\circ}\text{C}$; відпалювання в печі протягом 30 хв за температури 500 $^{\circ}\text{C}$.
2. Методом рентгеноструктурного аналізу досліджено структуру, отриманих плівок із різним вмістом Y. Кристалічна структура спостерігається при вмісті ітрію від 0,5 % до 2 %.
3. Встановлено, найбільшу чутливість та селективність мають електроди $\text{TiO}_2\text{-Y}$ із вмістом ітрію 1 %.
4. Досліджено, оптимальними умовами для визначення цинку:
 - ацетатний буферний розчин;
 - $\text{pH} = 5,0$;
 - $\varphi = -1,6 \text{ В}$;
 - t осадження 3 хв.
5. Відпрацьовано та удосконалено методику визначення Zn із дисперсією 0,9918.
6. Проаналізовано вплив наявності інших металів на аналітичний сигнал цинку:
 - не спостерігається вплив Pb при надлишку в 2,5 рази;
 - для Cd проявляється вплив при відношенні 1:2;
 - для Cu – 1:1.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Грицай В.П., Бредихін В.М., Червоний І.Ф., Пожуєв В.І., Маняк М.О., Рабинович О.В., Шевелєв О.І., Ігнат'єв В.С. Металургія кольорових металів. Частина 5. Металургія важких металів. Книга 1. Технологія свинцю та цинку: підручник. Запоріжжя: ЗДІА, 2011. 480 с.
2. Верховлюк А.М., Нарівський А.В., Могилатенко В.Г. Технології одержання металів та сплавів для ливарного виробництва: Навч. посібник / За ред. академіка НАН України В.Л. Найдека. К.: Видавничий дім «Вініченко», 2016. 224 с.
3. Berdowski, J., Pieter van der Most, Veldt, Ch., Bloos, J.P., Jozef, M. Pacyna, Rentz, O., Oertel, D., Karl, U., Pulles, T., Appelman, W., Dellaert, S. EMEP/EEA, *Air Pollutant Emission Inventory Guidebook*. Zinc production. European Environment Agency, Technical report, 2023. 26 с.
4. World bank group Environmental, Health, and Safety Guidelines. Lead and Zinc Smelting. *Pollution Prevention and Abatement Handbook*, 1998. С. 332 – 336.
5. Мислива Т.М., Надточій П.П., Герасимчук Л.О., Греков В.О., Трембіцький В.А. Ведення сільськогосподарського виробництва у приватному секторі в умовах посиленого антропогенного впливу на навколишнє середовище. Житомир, 2011. 50 с.
6. Шевченко О. С. Проблеми забруднення навколишнього середовища важкими металами та шляхи їх вирішення // Інновації у сфері поводження з відходами: досвід та практика. Матеріали науково-практичної конференції, 16 квітня 2019 року. Київ: Національний педагогічний університет імені М.П. Драгоманова, 2019. С. 40-41.

7. Gunatilake, S.K. Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies (JMESS)*. Vol. 1, Issue 1, November, 2015. C. 12 – 18.
8. López-Maldonado, E.A., Oropeza-Guzman, M.T., Jurado-Baizaval, J.L., Ochoa-Terán, A. Coagulation–flocculation mechanisms in wastewater treatment plants through zeta potential measurements. *Journal of Hazardous Materials*. Volume 279, 30 August 2014. C. 1-10.
9. Петрушка І.М., Петрушка К. І. Екологічно безпечні методи очищення стічних вод від іонів цинку та нікелю комплексними сорбентами // Problems of Emergency Situations: Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції. Харків: Національний університет цивільного захисту України, 2021. С. 313-314.
10. Davidson, C. M. Methods for the Determination of Heavy Metals and Metalloids in Soils. *Heavy Metals in Soils*, 2012. C. 97–140.
11. Кислова О. В. Порівняльна характеристика ефективності електрохімічних методів дослідження вмісту важких металів у стічних водах // Хімічні та біофармацевтичні технології. Вісник КНУТД № 1 (154), 2021. С. 54 – 59.
12. Приходько М. В., Митропольський І. Є., Поп С. С. Аналіз сучасних методів визначення важких металів і мікроелементів у ґрунтах // Матеріали II-ї Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції «Стан і перспективи природокористування в Україні», м. Ужгород, 2017. С. 88 – 97.
13. Soldatkin, O. O., Kucherenko, I. S., Pyeshkova, V. M., Kukla A. L., JaffrezicRenault, N., El'skaya, A. V, Dzyadevych, S. V., Soldatkin, A. P. Novel conductometric biosensor based on three-enzyme system for selective determination of heavy metal ions. *Biochemistry*. 2012. C. 25–30.

14. Паливода Л. Потенціометрія в аналітичній хімії // Збірник наукових праць студентів, аспірантів і молодих вчених «Молода наука 2014» : у 7 т. Запоріжжя : ЗНУ, 2014. Т.4. С. 91 – 93.
15. Borrill, A., Reily, N. E., & Macpherson, J. V. Addressing the Practicalities of Anodic Stripping Voltammetry for Heavy Metal Detection: A Tutorial Review. *The Analyst. The Royal Society of Chemistry*. 2019. С. 6834 – 6849.
16. Brainina, K. Z., Malakhova, N. A., & Stojko, N. Y. Stripping voltammetry in environmental and food analysis. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 368(4), 2000. С. 307–325.
17. Зінчук В. К., Левицька Г. Д., Дубенська Л. О. Фізико-хімічні методи аналізу: навч. посіб. Львів : ЛНУ ім. Франка, 2008. 361 с.
18. IX-й Український з'їзд з електрохімії (Електрохімія – 2015) : колективна монографія: Україна, Київ: 21-23 верес., 2021. Київ : МПБП «Гордон», 2021. 191 с. : іл., табл.
19. Borril, A. J., Reily, N. E., Macpherson, J. V. *Addressing the practicalities of anodic stripping voltammetry for heavy metal detection: a tutorial review*. 2019. P. 6834–6849.
20. Vorobets V.S. Synthesis, Photo- and Electrocatalytic Properties of Nanostructured Y-TiO₂ Films /V.S.Vorobets, G.Ya.Kolbasov, I.A.Medyk, A.Yu. Harashchenko, S.V.Karpenko, S.Ya.Oblovatna, N.G.Antoniuk // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2021.–Vol. 57, No.5.– P.535–541.
21. Воробец В. С., Колбасов И. Г., Медик И. А., Гаращенко А. Ю., Карпенко, С. В., Обловатная С. Я., Антонюк Н. Г. Синтез, фото- и электрокаталитические свойства наноструктурных пленок Y-TiO₂. Киев, 2020. 58 (1). С. 15–21.
22. Brainina, K., Stozhko, N. Y., Belysheva, G., Inzhevatova, O., Kolyadina, L., Cremisini, C., & Galletti, M. Determination of heavy metals in wines by anodic

stripping voltammetry with thick-film modified electrode. *Analytica Chimica Acta*, 514(2), 2004. C. 227–234.