

УДК 551.5: 544.653.22

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА С ПОМОЩЬЮ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ОБЪЕКТАХ ТЕХНОГЕННОГО И ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Перевезенцева Дарья Олеговна¹,
dop@tpu.ru

Горчаков Эдуард Владимирович²,
gorchakovvedvard@mail.ru

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050 г. Томск, пр. Ленина, 30.

² Ставропольский государственный аграрный университет, Россия, 355017 г. Ставрополь, пер. Зоотехнический, 12.

Актуальность работы связана с необходимостью определения низких содержаний пероксида водорода в объектах техногенного и геологического происхождения.

Цель: разработать сенсор с повышенной чувствительностью на основе наночастиц серебра для контроля окружающей среды и определить концентрацию пероксида водорода в водных объектах.

Объекты: артезианская и дождевая вода, собранная в черте города и пригорода.

Методы: просвечивающая электронная микроскопия, вольтамперометрия.

Результаты. Форма и размер наночастиц серебра зависят от природы восстановителя. При использовании двух восстановителей боргидрида и цитрата натрия получают частицы сферической формы наименьшего размера – от 0,5 до 17,5 нм. При использовании цитрата натрия получают наночастицы серебра большего диаметра – от 10 до 55 нм, различной формы: сферические, призматические и треугольные. Наночастицы серебра, полученные с использованием боргидрида натрия, агрегированы в цепочки размером до 65 нм. Особенностью электровосстановления нанофаз серебра, полученных в присутствии цитрата натрия, на поверхности графитового электрода в 0,1 М NaOH является восстановление ионов серебра из комплексных соединений $[Ag(OH)_2]^-$. Предложен механизм электрохимических процессов перехода нанофаз серебра, полученных с использованием различных восстановителей. Этот механизм не зависит от природы восстановителя. Установлено, что катодный максимум при $E_k=0,08$ В соответствует процессу восстановления пероксида водорода. Зависимость катодного максимума от концентрации пероксида водорода, полученного с использованием сенсора на основе наночастиц серебра в присутствии цитрата натрия, была линейной в диапазоне от 0,1 до 1 нМ, предел обнаружения составил 0,087 нМ. Определена концентрация пероксида водорода в дождевой и артезианской воде. Предложен простой чувствительный сенсор на основе наночастиц серебра, полученный с использованием восстановителя цитрата натрия. Этот сенсор имеет широкий диапазон концентраций для определения пероксида водорода.

Ключевые слова:

Пероксид водорода, наночастицы серебра, циклическая вольтамперометрия, электрохимический сенсор, объекты техногенного и геологического происхождения, экология.

Введение

Пероксид водорода обладает сильными окислительными и дезинфицирующими свойствами [1]. В небольших количествах пероксид водорода выполняет роль фунгицида [2], бактерицида [1], стимулятора прорастания семян [3], накопления питательных веществ и защиты растений на всех стадиях роста от вредного воздействия бактерий и насекомых [1, 4], повышает аэрационные свойства почвы [5]. Выбросы фармацевтической промышленности [6], косметического производства [7], пищевой промышленности [8], производства бумаги [9], детоксикационной обработки против токсических, канцерогенных и мутагенных веществ (формальдегид, фенол, амин, гербициды) грунтовых водах [9–11], в овощах и фруктах приводит к разрушению белковых и клеточных структур, торможению ключевых метаболических процессов в организме за счет образования гидроксильных свободных радикалов.

В условиях повышенной влажности и перепадов климатических температур, в морской воде, в почве и других объектах бактерии-органотрофы биотрансформируют кислород в пероксид водорода, продуцируют серную кислоту из серы, окисляют ионы аммония до азотистой, а затем в азотную кислоту [12]. В связи с этим необходимо проводить постоянный мониторинг и контролировать содержание пероксида водорода в объектах окружающей среды. Традиционно для определения этого токсиканта используют титриметрию [13], колориметрию [14], спектрофотометрию [15], хемиллюминесценцию [16], флуориметрию [17], хроматографию [18]. Недостатками определения содержания пероксида водорода являются: длительная процедура определения, высокая стоимость реактивов и оборудования, низкая воспроизводимость и чувствительность методик. Вольтамперометрия характеризуется следующими преимуществами по сравнению с другими методами: экспрессность, низ-

кая стоимость оборудования, удовлетворительная воспроизводимость и высокая чувствительность. В то же время применение стандартных графитовых электродов не позволяет определять пероксид водорода с заданной чувствительностью. В настоящее время используют электроды, модифицированные наночасти-

цами различных элементов, полученными при соответствующих условиях для определения пероксида водорода (табл. 1).

Сравнительные характеристики электрохимических сенсоров на основе наночастиц металлов для определения пероксида водорода представлены в табл. 1.

Таблица 1. Эффективность некоторых электродов для определения концентрации пероксида водорода

Table 1. Efficiency of certain electrodes for hydrogen peroxide detection

Электрод Electrode	Модификатор Modifier	pH	Предел обнаружения, (µM), Detection limit, (µM)	Диапазон определяемых концентраций, (µM) Range of detectable concentrations, (µM)	Ссылки References
Стекло-графитовый Glassy carbon	Оксид графена, нафион и наночастицы серебра Graphene oxide, nafion and silver nanoparticles	7,4 фосфатный буфер 7,4 phosphate buffer	0,46	1,72–10,79 10,79–231	[19]
	Наночастицы палладия Palladium nanoparticles		0,33 6,79	1–7 1–14	[20]
Графит-восковый композитный Graphite wax composite	Прусская голубая пленка, модифицированная наночастицами золота Prussian blue film, modified with gold nanoparticles	pH 7,38 фосфатный буфер pH 7,38 phosphate buffer	0,014	$4,8 \cdot 10^{-2}$ – $7,4 \cdot 10^{-2}$	[21]
Золотой/Gold	Наночастицы золота Gold nanoparticles	pH 7,4 фосфатный буфер pH 7,4 phosphate buffer	0,5	1–8	[22]
Угльно-пастовый на основе нанокompозита кремния и серебра Carbon-paste based on silicon-silver nanocomposite	Нанокompозит на основе кремния и серебра Nanocomposite based on silicon and silver	pH 7,38 фосфатный буфер pH 7,38 phosphate buffer	0,45	1,65–5	[23]
Стекло-графитовый Glassy carbon	Многослойные графитовые нанотрубки на основе наночастиц серебра Multiwalled carbon nanotubes based on silver nanoparticles	pH 7,38 фосфорный буфер pH 7,38 phosphate buffer	2	100–10000	[24]

Как видно из табл. 1, применение электрохимических сенсоров на основе наночастиц металлов для определения концентрации пероксида водорода позволяет понизить предел ее обнаружения по сравнению со стандартными графитовыми электродами. Использование вольтамперометрии с сенсорами на основе наночастиц металлов позволяет устранить недостатки таких методов, как спектрофотометрия и хроматография.

Цель исследования – разработать сенсор с повышенной чувствительностью на основе наночастиц серебра для контроля окружающей среды и определения концентрации пероксида водорода в водных объектах.

Методики

Растворы пероксида водорода готовили на бидистиллированной воде непосредственно перед экспериментальными определениями. Его массовую концентрацию определяли с использованием титриметрического метода перманганатометрии по стандартной методике [25]. Получение золь серебра осуществляли согласно [26, 27]. Форму частиц и их размер определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием электронного микроскопа «JSM-5500» (Япония). Для

электрохимических исследований использовали вольтамперометрический анализатор ТА-2 (Томск) с трехэлектродной ячейкой. В качестве индикаторного электрода использовали графитовый электрод (ГЭ), графитовые электроды, модифицированные наночастицами серебра в отсутствие высокомолекулярных стабилизаторов с использованием различных восстановителей: цитрата натрия (ГЭAgNPsCit), боргидрида натрия (ГЭAgNPsBg) и смеси боргидрида и цитрата натрия (ГЭAgNPsCitBg) (сенсоры на основе наночастиц серебра). В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода использовали хлоридсеребряные электроды (Ag/AgCl/KCl). Подготовку поверхности графитового электрода осуществляли по методике [26]. Методика определения концентрации пероксида водорода заключается в следующем. Сначала в электрохимическую ячейку, заполненную 10 мл 0,1 М NaOH, помещали три электрода. Вольтамперную зависимость фонового электролита регистрировали в режиме циклической вольтамперометрии на сенсоре, полученном на основе наночастиц серебра в области развертки потенциалов от –1,0 до +1,5 В при скорости развертки потенциалов 40 мВ·с⁻¹. Затем в электрохимическую ячейку добавляли раствора 50 мкл 10⁻¹⁰ М пероксида водорода (H₂O₂), перемешивали раствор и регистрировали вольтампер-

ную зависимость H_2O_2 в тех же условиях. Далее еще 50 мкл раствора 10^{-10} М H_2O_2 добавляли в электрохимическую ячейку, перемешивали раствор и регистрировали вольтамперную зависимость концентрации H_2O_2 в тех же условиях. По высоте его максимума вычисляли концентрацию H_2O_2 в растворе по методу «введено–найдено». Результаты эксперимента приведены на рис. 2.

Результаты эксперимента

Наночастицы серебра, полученные с использованием цитратной методики (рис. 1, а), имеют различную форму: палочкообразные, призматические, треугольные с размерами частиц в диапазоне 10–55 нм с их средним размером 30–35 нм. Как видно из микрофотографии (рис. 1, б), наночастицы серебра, полученные по боргидридцитратной методике, имеют сферическую форму. Диапазон их распределения по

размерам составляет 0,5–17,5 нм с характерным размером частиц 10,0–12,5 нм. Наночастицы серебра, полученные по боргидридной методике (рис. 1, в), имеют призматическую и палочкообразную форму, соединены в цепочки, т. е. агрегированы. Диапазон их распределения по размерам составляет 5–65 нм с характерным размером 30–45 нм.

При изменении потенциала в диапазоне от –0,8 до 1,4 В на анодных ветвях циклических зависимостей 1'–3' (рис. 2) наночастиц серебра независимо от природы восстановителя наблюдались неразрешенные сигналы (A_1, A_2) и три основных максимума (A_3, A_4, A_5). Потенциал анодного максимума AgNPs-Bg-Citr (A_3) (зависимость 1') смещен на 110 мВ в положительную область по сравнению с потенциалами максимумов (A_3) AgNPs-Citr (зависимость 2') и AgNPs-Bg (зависимость 3') из-за их совместного присутствия [28].

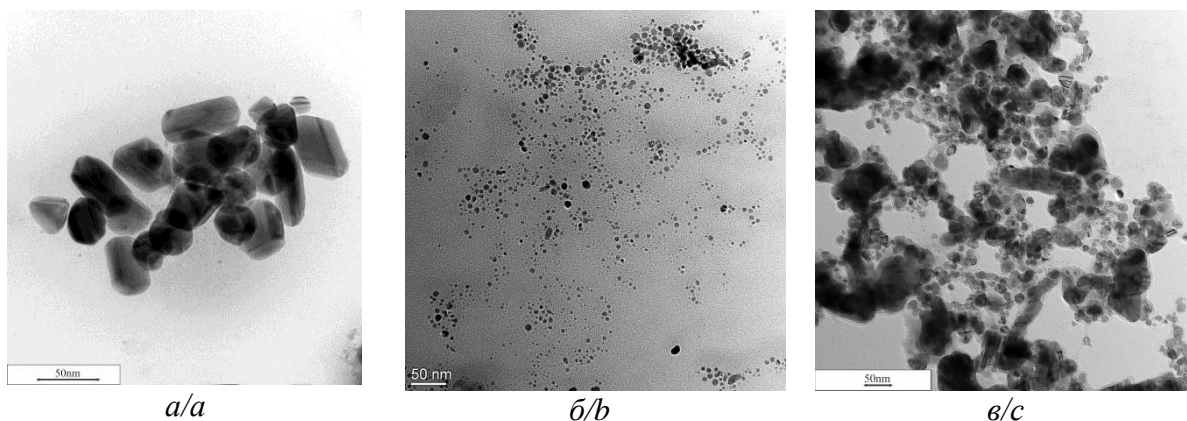


Рис. 1. Микрофотографии наночастиц серебра, полученные с использованием цитрата натрия (а), боргидрида и цитрата натрия (б), боргидрида натрия (в)

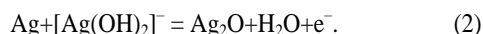
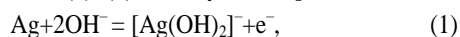
Fig. 1. Micrographs of silver nanoparticles obtained using sodium citrate (a), sodium borohydride and sodium citrate (b), sodium borohydride (c)

Это смещение потенциала максимума AgNPs-Bg-Citr подтверждает образование более мелких частиц и коррелирует с результатами, полученными с помощью ПЭМ, характерный размер которых составляет 10,0–12,5 нм.

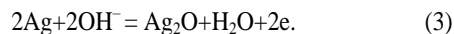
При изменении потенциала в диапазоне от 1,4 до –0,8 В на катодной ветви циклической зависимости 2" AgNPs-Citr присутствуют основная широкая волна (C_1) и два перекрывающихся максимума (C_2, C_3).

На катодных ветвях циклических зависимостей 1" AgNPs-Bg-Citr и 3" AgNPs-Bg наблюдаются две перекрывающиеся волны (C_1, C_2) и максимум (C_3). Потенциалы катодных максимумов и волн AgNPs-Bg-Citr смещены в область отрицательных потенциалов по сравнению с AgNPs-Citr и AgNPs-Bg вследствие улучшения процесса восстановления AgNPs [28].

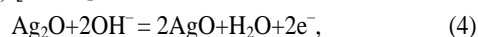
Согласно литературным данным [28, 29], два небольших максимума (A_1, A_2) на анодных ветвях циклических зависимостей 1'–3' соответствуют процессам окисления серебра из состава наночастиц. Схемы реакций их окисления (1), (2) согласуются с [27, 29–31]:



Основной максимум (A_3) на анодных ветвях циклических зависимостей 1'–3' связан с растворением основного количества серебра и соответствует схеме реакции (3) и коррелирует с данными [27, 31]:

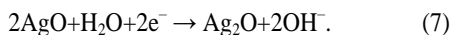


Основные максимумы (A_4, A_5) на анодных ветвях циклических зависимостей 1'–3' обусловлены фазовыми переходами серебра в соответствующих степенях окисления +1, 0, +2, +3. Схемы реакций, описывающие эти переходы, представлены схемами реакций (4), (5) [29–31]:



Основная широкая волна (C_1) наблюдается на катодной ветви циклической зависимости 1" AgNPs-Citr. Уширение волны обусловлено двумя процессами. Реакционные схемы описанных фазовых переходов представлены уравнениями (6), (7), которые согласуются с [29, 30]:





Две перекрывающиеся волны (C₂, C₃) наблюдаются на катодной ветви циклической кривой 1'' AgNPs-Citr. Эти максимумы описываются схемами реакций (8), (9), что согласуется с [29, 31]:

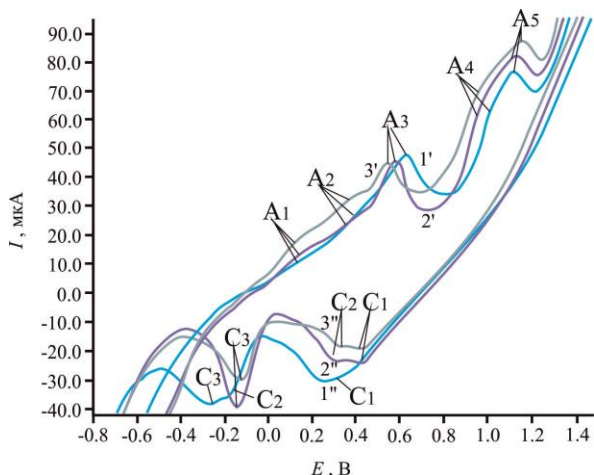
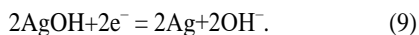
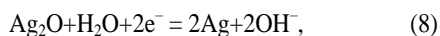


Рис. 2. Вольтамперные зависимости наночастиц серебра в 0,1 М NaOH, $\nu=100 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ на графитовом сенсоре на основе наночастиц серебра, полученных с использованием восстановителей боргидрида и цитрата натрия – 1', 1''; цитрата натрия – 2', 2''; боргидрида натрия – 3', 3''.

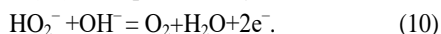
Fig. 2. Current-voltage dependencies of silver nanoparticles obtained in the presence of borohydride and sodium citrate – 1', 1''; sodium citrate – 2', 2''; sodium borohydride – 3', 3'' in 0,1 M NaOH, $\nu=100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Две перекрывающиеся волны (C₁, C₂) наблюдаются на катодных ветвях циклических зависимостей 2'' и 3'' AgNPs-Bg-Citr и AgNPs-Bg, они описываются схемами реакций (6), (7).

Максимум (C₃) соответствует восстановлению оксида серебра (I) до элементного серебра, что описывается схемой реакции (8) и согласуется с [29–31].

Добавление H₂O₂ не приводит к значительным смещениям потенциалов как анодного, так и катодного максимумов AgNPs на циклических зависимостях 1''–3'' (рис. 3). Добавление H₂O₂ приводит к появлению дополнительных максимумов (C₄) при E=0,08 В на катодных ветвях всех зависимостей.

Этот дополнительный максимум описывается схемой реакции (10), которая согласуется с [32]:



При внесении в систему второй добавки высота максимумов H₂O₂ на ГЭ-AgNPs-Citr увеличивается в 2 раза, тогда как высота на ГЭ-AgNPs-Bg-Citr увеличивается в 2,5 раза, а высота максимума H₂O₂ на ГЭ-AgNPs-Bg не увеличивается. Таким образом, AgNPs-Bg-Citr обладают наибольшей электрокаталитической активностью в отношении H₂O₂, высота катодного максимума увеличивается более чем в 2,5 раза.

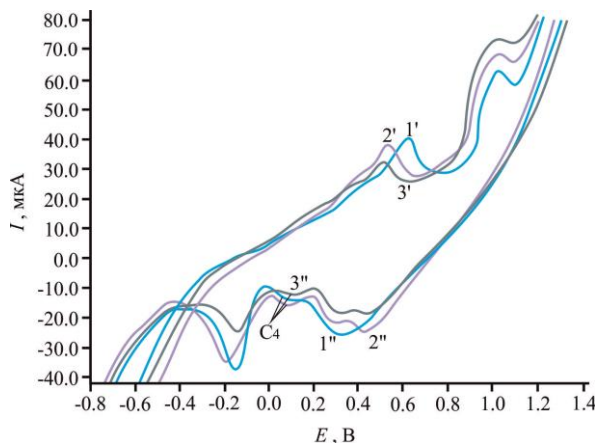


Рис. 3. Вольтамперные зависимости пероксида водорода в 0,1 М NaOH, $\nu=100 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ на графитовом сенсоре на основе наночастиц серебра, полученных с использованием восстановителей боргидрида и цитрата натрия – 1', 1''; цитрата натрия – 2', 2''; боргидрида натрия – 3', 3''

Fig. 3. Current-voltage dependences of hydrogen peroxide in 0,1 M NaOH, $\nu=100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ at a graphite sensor based on silver nanoparticles using sodium borohydride and citrate – 1', 1''; sodium citrate – 2', 2''; sodium borohydride – 3', 3''

Дальнейшее добавление H₂O₂ приводит к увеличению сигнала на ГЭ-AgNPs-Citr и ГЭ-AgNPs-Bg-Citr. Для сравнения аналитических характеристик количественного определения H₂O₂ использовали данные электроды.

На рис. 4 показаны вольтамперные зависимости на сенсоре на основе наночастиц серебра, полученные с использованием восстановителя цитрата натрия: 1 – фоновая; 1 – добавка H₂O₂ с концентрацией $2 \cdot 10^{-10}$ М; 3 – добавка H₂O₂ с концентрацией $4 \cdot 10^{-10}$ М.

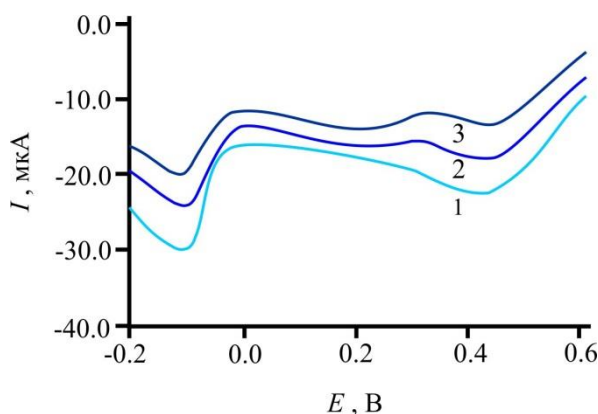


Рис. 4. Вольтамперные зависимости пероксида водорода от его концентрации в 0,1 М NaOH при $\nu=0,04 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$ на сенсоре на основе наночастиц серебра с использованием восстановителя цитрата натрия: 0 М (1), $2 \cdot 10^{-10}$ М (2), $4 \cdot 10^{-10}$ М (3)

Fig. 4. Voltammeter dependences of hydrogen peroxide based on its concentration in 0,1 M NaOH (1) at $\nu=0,04 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ at sensor based on silver nanoparticles obtained using sodium citrate: 0 M (1), $2 \cdot 10^{-10}$ M (2), $4 \cdot 10^{-10}$ M (3)

Установлено, что при $E_k=+0,18$ В наблюдается пропорциональное увеличение высоты максимума в присутствии $2 \cdot 10^{-10}$ М (зависимость 2) и $4 \cdot 10^{-10}$ М H_2O_2 в ГЭ-AgNPs-Citr (зависимость 3). Дальнейшее увеличение концентрации H_2O_2 с $2 \cdot 10^{-10}$ до $1 \cdot 10^{-9}$ М приводит к линейной зависимости высоты максимума от его концентрации на ГЭ-AgNPs-Citr.

Для ГЭ-AgNPs-Bg-Citr установлено, что первая добавка пероксида водорода приводит к увеличению максимума в 2,5 раза. Последующее увеличение концентрации пероксида водорода приводило к пропорциональному росту высоты максимума в интервале половины порядка. В то же время дальнейшее увеличение концентрации не способствовало пропорциональному росту высоты максимума, и концентрационная зависимость быстро достигала предельных значений.

Линейность и предел обнаружения H_2O_2 для ГЭ-AgNPs-Citr и ГЭ-AgNPs-Bg-Citr представлены в табл. 2.

Таблица 2. Пределы обнаружения пероксида водорода на сенсоре, полученном на основе наночастиц серебра в модельных растворах

Table 2. Detection limits of hydrogen peroxide at sensor based on silver nanoparticles in model solutions

Золь Sol	Предел обнаружения, (М), Detection limit, (M)	Интервал концентраций, лежащий в линейной области градуировочного графика, (М) Range of concentrations lying in the linear region of the calibration graph (M)
Цитратный/Citrate	$8,7 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-10} - 10 \cdot 10^{-10}$
Боргидридцитратный Borohydridecitrate	$5,3 \cdot 10^{-11}$	$0,8 \cdot 10^{-10} - 3 \cdot 10^{-10}$

Как видно из табл. 2, предложенный сенсор на основе наночастиц серебра, полученных с использованием восстановителей цитрата и боргидрида натрия, более чувствительный по отношению к H_2O_2 в модельных растворах. Предел ее обнаружения равен $5,3 \cdot 10^{-11}$ М. Вместе с тем недостатком данного сенсора является узкий диапазон определяемых концентраций H_2O_2 , в интервале $0,8 \cdot 10^{-10} - 3 \cdot 10^{-10}$ М. Сенсор на основе наночастиц серебра, полученный с использованием восстановителя цитрата натрия, имеет широкий диапазон определяемых концентраций (концентрация пероксида водорода на графике лежит в пределах $1 \cdot 10^{-10} - 10 \cdot 10^{-10}$ М), но менее чувствителен, предел обнаружения H_2O_2 составляет $8,7 \cdot 10^{-11}$ М. ГЭ-AgNPs-Bg-Citr является более чувствительным, чем ГЭ-AgNPs-Citr, хотя линейный диапазон измеряемых концентраций H_2O_2 в ГЭ-AgNPs-Bg-Citr меньше, чем диапазон в ГЭ-AgNPs-Citr. Он составляет примерно половину порядка определяемой концентрации. Для дальнейшего определения H_2O_2 в водных объектах был использован сенсор на основе наночастиц серебра, полученных с использованием цитрата натрия.

В табл. 3 представлены результаты определения пероксида водорода в водных объектах: вода из артезианской скважины, дождевая вода, собранная в черте города Томска и за его пределами, вдали от населенных пунктов.

Таблица 3. Определение концентрации пероксида водорода в водных объектах

Table 3. Determination of hydrogen peroxide in aqueous objects

Объект исследования Object of investigation	Введено, $C_{H_2O_2}$, моль·л ⁻¹ Introduced $C_{H_2O_2}$, mol·l ⁻¹	Найдено, $C_{H_2O_2}$, моль·л ⁻¹ Found, $C_{H_2O_2}$, mol·l ⁻¹	$S_{r,(t_{0,95})}$ n=6
Питьевая вода из артезианской скважины Drinking water from an artesian hole	$1 \cdot 10^{-10}$	$(0,98 \pm 0,30) \cdot 10^{-10}$	0,306
Дождевая вода (в черте города) Rainwater (within the city)	–	$(2,35 \pm 0,45) \cdot 10^{-6}$	0,191
Дождевая вода (вдали от города) Rainwater (away from the city)	–	$(5,88 \pm 1,57) \cdot 10^{-7}$	0,267

Из представленных табличных данных видно, что в городской черте экологическая обстановка по пероксиду водорода благоприятна и не превышает предельно допустимые значения ($5,9 \cdot 10^{-6}$ М).

Выводы

1. Показано, что форма и размер наночастиц серебра зависят от природы восстановителя. При использовании двух восстановителей – боргидрида и цитрата натрия – получают частицы сферической формы наименьшего размера – от 0,5 до 17,5 нм. Вместе с тем больший размер – от 10 до 55 нм – и различную форму имеют наночастицы серебра, полученные с использованием цитрата натрия. Наночастицы серебра, полученные с использованием боргидрида натрия, агломерированы в цепочки размером до 65 нм.
2. Предложен механизм электрохимического окисления и восстановления нанофаз серебра на поверхности графитового электрода в 0,1 М NaOH. Механизм электроокисления нанофаз серебра не зависит от природы восстановителя. Особенностью электровосстановления нанофаз серебра, полученных в присутствии цитрата натрия, является восстановление ионов серебра из комплексных ионов $[Ag(OH)_2]^-$.
3. Показано, что для наночастиц серебра, полученных в присутствии двух восстановителей, наблюдается сдвиг потенциала на 100 мВ для анодного и катодного максимумов как в положительную, так и в отрицательную область, соответственно, относительно наночастиц серебра, полученных с использованием одного восстановителя. Этот результат подтверждает образование более мелких частиц, полученных в присутствии двух восстановителей, и коррелирует с результатами исследова-

- ний, полученными с использованием просвечивающей электронной микроскопии.
4. Предложен сенсор на основе наночастиц серебра, полученных с использованием цитрата натрия, для определения пероксида водорода в модельных растворах с широким диапазоном определяемых концентраций ($1 \cdot 10^{-10}$ – $10 \cdot 10^{-10}$ М). Данный сенсор обладает следующими преимуществами: увеличением времени эксплуатации, быстротой передачи электрона, пониженным перенапряжением электрохимической реакции, увеличением чувствительности сенсора и снижением предела обнаружения пероксида водорода ($8,7 \cdot 10^{-11}$ М).
5. Вольтамперометрически определено содержание пероксида водорода в водных объектах – дождевой воде в черте города, составило $(2,35 \pm 0,45) \cdot 10^{-6}$ М, дождевой воде за городом $(5,88 \pm 1,57) \cdot 10^{-7}$ М и артезианской воде $(0,98 \pm 0,30) \cdot 10^{-10}$ М. Данный сенсор позволяет определить пероксид водорода в артезианской воде в концентрации, ниже предела обнаружения стандартных спектрофотометрических и хроматографических методик его определения.

Работа выполнена в рамках повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета и при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ №19-03-00160a2019.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hydrogen peroxide and sodium hypochlorite disinfectants are more effective against *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa* biofilms than quaternary ammonium compounds / C.B. Lineback, C.A. Nkemngong, S.T. Wu, P.J. Teska, H.F. Oliver // *Antimicrobial Resistance and Infection Control*. – 2018. – V. 7. – Article number: 154. DOI: doi.org/10.1186/s13756-018-0447-5
2. Cho P., Reyes S., Boost M.V. Microbiocidal characterization of a novel povidone-iodine based rigid contact lens disinfecting solution // *Contact Lens and Anterior Eye*. – 2018. – V. 41. – № 6. – P. 542–546.
3. Cembrowska-Lech D., Koprowski M., Kepczyński J. Germination induction of dormant *Avena fatua* caryopses by KAR1 and GA3 involving the control of reactive oxygen species (H_2O_2 and $O_2^{\cdot -}$) and enzymatic antioxidants (superoxide dismutase and catalase) both in the embryo and the aleurone layers // *Journal of Plant Physiology*. – 2015. – V. 176. – P. 169–179.
4. The commonly used bactericide bismethiazol promotes rice defenses against herbivores / P. Zhou, X. Mo, W. Wang, X. Chen, Y. Lou // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2018. – V. 19. – № 5. – Article number 1271.
5. Advancement in research on soil aeration and oxygation / H. Lei, S. Hu, H. Pan, X. Liu, K. Li // *Acta Pedologica Sinica*. – 2017. – V. 54 (2). – P. 297–308.
6. Wang Y., Lin Y., Chen L. Organic-phase biosensors for monitoring phenol and hydrogen peroxide in pharmaceutical antibacterial products // *Analyst*. – 1993. – V. 118. – P. 277–280.
7. Hydrogen peroxide determination in pharmaceutical formulations and cosmetics using a new catalase biosensor / L. Campanella, R. Roversi, M.P. Sammartino, M. Tomassetti // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. – 1998. – V. 18. – № 1–2. – P. 105–116.
8. A summary on cutting edge advancements in sterilization and cleaning technologies in medical, food, and drug industries, and its applicability to spacecraft hardware / R. Gradini, F. Chen, R. Tan, L. Newlin // *Life Sciences in Space Research*. – 2019. – V. 23. – P. 31–49.
9. Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes / F.J. Benitez, J.B. Heredia, J.L. Acero, F.J. Rubio // *Chemosphere*. – 2000. – V. 41. – № 8. – P. 1271–1277.
10. Chen J., Rulkens W.H., Bruning H. Photochemical elimination of phenols and cod in industrial wastewaters // *Water Science and Technology*. – 1997. – V. 35. – № 4. – P. 231–238.
11. Advanced oxidation of trace organics in water by hydrogen peroxide solar photolysis / M.R. Rojas, C. Leung, D. Whitley, Y. Zhu, R.G. Arnold, A.E. Saez // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2011. – V. 50. – № 22. – P. 12479–12487.
12. Моделирование условий биотрансформации кислорода бактериями-органотрофами в пероксид водорода, стимулирующий коррозию цинка / А.А. Калинина, С.Ю. Радостин, А.С. Македошин, Т.Н. Соколова, В.Ф. Смирнов, В.Р. Карташов // *Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология*. – 2017. – Т. 7. – № 2. – С. 80–88.
13. Liang C.H., He B. A titration method for determining individual oxidant concentration in the dual sodium persulfate and hydrogen peroxide oxidation system // *Chemosphere*. – 2018. – V. 198. – P. 297–302.
14. Determination of hydrogen peroxide and triacetone triperoxide (TATP) with a silver – nanoparticles based turn-on colorimetric sensor / A. Üzer, S. Durmazel, E. Ercag, R. Apak // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2017. – V. 247. – P. 98–107.
15. Pettas I.A., Karayannis M.I. Simultaneous spectra-kinetic determination of peracetic acid and hydrogen peroxide in a brewery cleaning in place disinfection process // *Analytica Chimica Acta*. – 2004. – V. 522. – P. 275–280.
16. Akio Makishima. *Biochemistry for materials science. Catalysts, complexes and proteins. (chapter five topics of bioluminescence and chemoluminescence)*. – England: Elsevier, 2019. – 329 p.
17. Amouroux D., Donard O.F.X. Hydrogen peroxide determination in estuarine and marine waters by flow injection with fluorescence detection // *Oceanologica Acta*. – 1995. – V. 18. – P. 353–361.
18. Optimization of two methods for the analysis of hydrogen peroxide: high performance liquid chromatography with fluorescence detection and high performance liquid chromatography with electrochemical detection in direct current mode / M. Tarvina, B. McCord, K. Mount, K. Sherlachd, M.L. Miller // *Journal of Chromatography A*. – 2010. – V. 1217. – № 48. – P. 7564–7572.
19. Fabrication of a novel electrochemical sensor for determination of hydrogen peroxide in different fruit juice samples / N. Nasirizadeh, Z. Shekari, A. Nazari, M. Tabatabaee // *Journal of food and drug analysis*. – 2016. – V. 24. – № 1. – P. 72–82.
20. Kitte S.A., Assresaahegn B.D., Soreta T.R. Electrochemical determination of hydrogen peroxide at a glassy carbon electrode modified with palladium nanoparticles // *Journal of the Serbian Chemical Society*. – 2013. – V. 78. – № 5. – P. 701–711.
21. Prabhu P., Babu S., Narayanan S.S. Synergetic effect of Prussian blue film with gold nanoparticle graphite-wax composite electrode for the enzyme-free ultrasensitive hydrogen peroxide sensor // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2014. – V. 18. – № 4. – P. 883–891.
22. Xu S., Peng B., Han X. A third-generation H_2O_2 biosensor based on horseradish peroxidase-labeled Au nanoparticles self-assembled to hollow porous polymeric nanospheres // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2007. – V. 22. – P. 1807–1810.
23. Ensafi A.A., Rezaloo F., Rezaei B. Electrochemical sensor based on porous silicon/silver nanocomposite for the determination of hydrogen peroxide // *Sensors and Actuators B*. – 2016. – V. 231. – P. 239–244.
24. Afraz A., Rafati A.A., Hajianet A. Analytical sensing of hydrogen peroxide on Ag nanoparticles–multiwalled carbon nanotube-modified glassy carbon electrode // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2017. – V. 17. – № 7. – P. 2017–2025.
25. Klassen N.V., Marchington D., McGowan H.C.E. H_2O_2 determination by the I_3^- -method and by $KMnO_4$ titration // *Anal Chem*. – 1994. – V. 66. – P. 2921–2925.
26. Influence of silver nanoparticles conditions synthesis on their electrochemical properties / D. Perevezentseva, E. Gorchakov, M. Petrushin, I. Hismutdinov, V. Bimatov // *AIP Conference*

- Proceedings: Prospects of Fundamental Sciences Development (PFSD-2016). – 2016. – V. 1772. – Article number 020005.
27. Electrocatalytic oxidation of hydrogen peroxide on the graphite electrode based on silver nanoparticles / D. Perevezentseva, E. Gorchakov, D. Fedotova, V. Bimatov, E. Triphonova // Key Engineering Materials. – 2017. – V. 743. – P. 287–291.
28. Меретуков М.А. Золото: химия, минералогия, металлургия. – М.: ИД «Руда и металлы», 2008. – 528 с.
29. Giovanni M., Pumera M. Size dependent electrochemical behavior of silver nanoparticles with sizes of 10, 20, 40, 80 and 107 nm // Electroanalysis. – 2012. – V. 24. – № 3. – P. 615–617.
30. Electrochemical behaviour of a silver electrode in NaOH solution / S.S.A. Abdel-Rehim, H.H. Hassan, M.A.M. Ibrahim, M.A. Amin // Monatshefte fur Chemie/Chemical Monthly. – 1998. – V. 129. – № 11. – P. 1103–1117.
31. Droog J.M.M., Huisman F. Electrochemical formation and reduction of silver oxides in alkaline medium // Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. – 1980. – V. 115. – P. 211–224.
32. Electrochemical behaviour of silver in borate buffer solutions / A.M. Zaky, F.H. Assaf, S.A. Sayed, E.L. Rehim, B.M. Mohamed // Applied Surface Science. – 2004. – V. 221. – № 1–4. – P. 349–357.

Поступила 22.02.2020 г.

Информация об авторах

Перевезенцева Д.О., кандидат химических наук, доцент отделения естественных наук Школы инженерной базовой подготовки Национальный исследовательский Томский политехнический университет.

Горчаков Э.В., кандидат химических наук, доцент кафедры терапии и фармакологии Ставропольский государственный аграрный университет.

UDK 551.5: 544.653.22

VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF HYDROGEN PEROXIDE USING SENSORS BASED ON SILVER NANOPARTICLES IN OBJECTS OF TECHNOGENIC AND GEOLOGICAL ORIGIN

Darya O. Perevezentseva¹,
dop@tpu.ru

Eduard V. Gorchakov²,
gorchakovedvard@mail.ru

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

² Stavropol State Agrarian University,
12, Zootechnicheskiy street, Stavropol, 355017, Russia.

The research deals with determination of low levels of hydrogen peroxide in objects of technogenic and geological origins.

The aim of the work was to develop a sensitive sensor based on silver nanoparticles to detect hydrogen peroxide in water objects.

Objects: artesian and rainwater collected in the city and suburbs.

Methods: voltammetry, transmission microscopy.

Results. The shape, size and amount of silver nanoparticles depend on the nature of the reducing agent. When using two reducing agents of borohydride and sodium citrate, the smallest spherical particles – from 0,5 to 17,5 nm, are obtained. When using sodium citrate, larger silver nanoparticles – from 10 to 55 nm, in various shapes are obtained. They are as follows: rod-shaped, prismatic, triangular with a particle size from 10 to 55 nm. AgNPs-Bg have a rod-like and prismatic shapes 5–65 nm in size, connected in chains, i. e. agglomerated. The mechanism of electrochemical processes of silver nanophase transition on the surface of graphite electrode to 0,1 M NaOH in the presence of various reducing agents is proposed. This mechanism does not depend on the nature of the reducing agent. A feature of electroreduction of silver nanophase obtained in the presence of citrate potassium is the reduction of silver ions from the complex ions $[Ag(OH)_2]^-$. The authors have proposed the mechanism of electrochemical transition processes of silver nanophase in the presence of various reducing agents. It was found that the cathode maxima at $E_c=0,08$ V corresponds to hydrogen peroxide reduction. Using a sensor based on the silver nanoparticles obtained in the presence of sodium citrate the dependence of the current of the maximum on hydrogen peroxide concentration was linear – in the range from 0,1–1 nM, and the detection limit was 0,087 nM. The content of hydrogen peroxide in rain and artesian water was determined. The proposed sensor modified by silver nanoparticles obtained in presence of sodium citrate is simple, rapid, and sensitive. This sensor has a wide range of concentrations for determination of hydrogen peroxide.

Key words:

Hydrogen peroxide, silver nanoparticles, cyclic voltammetry, electrochemical sensor, objects of technogenic and geological origin, ecology.

The research was carried out within the improving the competitiveness of Tomsk Polytechnic University and at partial financial support of the grant RFBR no. 19-03-00160a2019.

REFERENCES

- Lineback C.B., Nkemngong C.A., Wu S.T., Teska P.J., Oliver H.F. Hydrogen peroxide and sodium hypochlorite disinfectants are more effective against *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa* biofilms than quaternary ammonium compounds. *Antimicrobial Resistance and Infection Control*, 2018, vol. 7 (1), Article number 154. DOI: doi.org/10.1186/s13756-018-0447-5
- Cho P., Reyes S., Boost M.V. Microbiocidal characterization of a novel povidone-iodine based rigid contact lens disinfecting solution. *Contact Lens and Anterior Eye*, 2018, vol. 41, no. 6, pp. 542–546.
- Cembrowska-Lech D., Koprowski M., Kepczyński J. Germination induction of dormant *Avena fatua* caryopses by KAR1 and GA3 involving the control of reactive oxygen species (H_2O_2 and O_2^-) and enzymatic antioxidants (superoxide dismutase and catalase) both in the embryo and the aleurone layers. *Journal of Plant Physiology*, 2015, vol. 176, pp. 169–179.
- Zhou P., Mo X., Wang W., Chen X., Lou Y. The commonly used bactericide bismethiazol promotes rice defenses against herbivores. *International Journal of Molecular Sciences*, 2018, vol. 19, no. 5, article number 1271.
- Lei H., Hu S., Pan H., Liu X., Li K. Advancement in research on soil aeration and oxygation. *Acta Pedologica Sinica*, 2017, vol. 54 (2), pp. 297–308.
- Wang Y., Lin Y., Chen L. Organic-phase biosensors for monitoring phenol and hydrogen peroxide in pharmaceutical antibacterial products. *Analyst*, 1993, vol. 118, pp. 277–280.
- Campanella L., Roversi R., Sammartino M.P., Tomassetti M. Hydrogen peroxide determination in pharmaceutical formulations and cosmetics using a new catalase biosensor. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 1998, vol. 18, no. 1–2, pp. 105–116.
- Gradini R., Chen F., Tan R., Newlin L.A summary on cutting edge advancements in sterilization and cleaning technologies in medical, food, and drug industries, and its applicability to spacecraft hardware. *Life Sciences in Space Research*, 2019, vol. 23, pp. 31–49.
- Benitez F.J., Heredia J.B., Acero J.L., Rubio F.J. Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 2000, vol. 41, no. 8, pp. 1271–1277.
- Chen J., Rulkens W.H., Bruning H. Photochemical elimination of phenols and cod in industrial wastewaters. *Water Science and Technology*, 1997, vol. 35, no. 4, pp. 231–238.
- Rojas M.R., Leung C., Whitley D., Zhu Y., Arnold R.G., Saez A.E. Advanced oxidation of trace organics in water by hydrogen peroxide solar photolysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2011, vol. 50, no. 22, pp. 12479–12487.
- Kalinina A.A., Radostin S.Yu., Makedoshin A.S., Sokolova T.N., Smimov V.F., Kartashov V.R. Modelirovanie usloviy biotransformatsii kisloroda bakteriyami organotrofami v peroksid vodoroda, stimuliruyushchiy korroziyu tsinka [Modeling the conditions of oxygen biotransformation by organotrophic bacteria into hydrogen peroxide, which stimulates zinc corrosion]. *Izvestiya VUZov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya*, 2017, vol. 7, no. 2, pp. 80–88.

13. Liang C.H., He B. A titration method for determining individual oxidant concentration in the dual sodium persulfate and hydrogen peroxide oxidation system. *Chemosphere*, 2018, vol. 198, pp. 297–302.
14. Üzer A., Durmazel S., Ercag E., Apak R. Determination of hydrogen peroxide and triacetone triperoxide (TATP) with a silver – nanoparticles based turn-on colorimetric sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, vol. 247, pp. 98–107.
15. Pettas I.A., Karayannis M.I. Simultaneous spectra-kinetic determination of peracetic acid and hydrogen peroxide in a brewery cleaning in place disinfection process. *Analytica Chimica Acta*, 2004, vol. 522, pp. 275–280.
16. Akio Makishima. *Biochemistry for materials science. Catalysts, complexes and proteins. (chapter five topics of bioluminescence and chemoluminescence)*. England, Elsevier, 2019. 329 p.
17. Amouroux D., Donard O.F.X. Hydrogen peroxide determination in estuarine and marine waters by flow injection with fluorescence detection. *Oceanologica Acta*, 1995, vol.18, pp. 353–361.
18. Tarvina M., McCord B., Mount K., Sherlachd K., Miller M.L. Optimization of two methods for the analysis of hydrogen peroxide: High performance liquid chromatography with fluorescence detection and high performance liquid chromatography with electrochemical detection in direct current mode. *Journal of Chromatography A*, 2010, vol. 1217, no. 48, pp. 7564–7572.
19. Nasirizadeh N., Shekari Z., Nazari A., Tabatabaee M. Fabrication of a novel electrochemical sensor for determination of hydrogen peroxide in different fruit juice samples. *Journal of food and drug analysis*, 2016, vol. 24, no. 1, pp. 72–82.
20. Kitte S.A., Assresaahegn B.D., Soreta T.R. Electrochemical determination of hydrogen peroxide at a glassy carbon electrode modified with palladium nanoparticles. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2013, vol. 78, no. 5, pp. 701–711.
21. Prabhu P., Babu S., Narayanan S.S. Synergetic effect of Prussian blue film with gold nanoparticle graphite–wax composite electrode for the enzyme-free ultrasensitive hydrogen peroxide sensor. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014, vol. 18, no. 4, pp. 883–891.
22. Xu S., Peng B., Han X. A third-generation H₂O₂ biosensor based on horseradish peroxidase-labeled Au nanoparticles self-assembled to hollow porous polymeric nanospheres. *Biosensors and Bioelectronics*, 2007, vol. 22, pp. 1807–1810.
23. Ensafi A.A., Rezaei F., Rezaei B. Electrochemical sensor based on porous silicon/silver nanocomposite for the determination of hydrogen peroxide. *Sensors and Actuators B*, 2016, vol. 231, pp. 239–244.
24. Afraz A., Rafati A.A., Hajianet A. Analytical sensing of hydrogen peroxide on Ag nanoparticles–multiwalled carbon nanotube-modified glassy carbon electrode. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2017, vol. 17, no. 7, pp. 2017–2025.
25. Klassen N.V., Marchington D., MCGowan H.C.E. H₂O₂ determination by the I₃⁻ method and by KMnO₄ titration. *Anal Chem*, 1994, vol. 66, pp. 2921–2925.
26. Perevezentseva D., Gorchakov E., Petrushin M., Hismutdinov I., Bimatov V. Influence of silver nanoparticles conditions synthesis on their electrochemical properties. *AIP Conference Proceedings: Prospects of Fundamental Sciences Development (PFSD-2016)*, 2016, vol. 1772, article number 020005.
27. Perevezentseva D., Gorchakov E., Fedotova D., Bimatov V., Triphonova E. Electrocatalytic oxidation of hydrogen peroxide on the graphite electrode based on silver nanoparticles. *Key Engineering Materials*, 2017, vol. 743, pp. 287–291.
28. Meretukov M.A. *Zoloto: khimiya, mineralogiya, metallurgiya* [Gold: chemistry, mineralogy, metallurgy]. Moscow, Ruda i metally Publ., 2008. 528 p.
29. Giovanni M., Pumera M. Size dependent electrochemical behavior of silver nanoparticles with sizes of 10, 20, 40, 80 and 107 nm. *Electroanalysis*, 2012, vol. 24, no. 3, pp. 615–617.
30. Sayed S.A., Abdel-Rehim, Hassan H.H., Ibrahim M.A.M., Amin M.A. Electrochemical Behaviour of a Silver Electrode in NaOH Solution. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 1998, vol. 129, no. 11, pp. 1103–1117.
31. Droog J.M.M., Huisman F. Electrochemical formation and reduction of silver oxides in alkaline medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1980, vol. 115, pp. 211–224.
32. Zaky A.M., Assaf F.H., Sayed S.A., Rehim E.L., Mohamed B.M. Electrochemical behaviour of silver in borate buffer solutions. *Applied Surface Science*, 2004, vol. 221, no. 1–4, pp. 349–357.

Received: 22 February 2020.

Information about the authors

Darya O. Perevezentseva, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Eduard V. Gorchakov, Cand. Sc., associate professor, Stavropol State Agrarian University.