

# Метод инверсионной вольтамперометрии на пленках $\text{TiO}_2$ , допированных иттрием, для определения ионов кадмия в жидкостях

В. С. Воробец<sup>а,\*</sup>, И. А. Медик<sup>а</sup>, Г. Я. Колбасов<sup>а</sup>, С. В. Карпенко<sup>б</sup>, Н. Г. Антонюк<sup>с</sup>

<sup>а</sup> Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, г. Киев, 03142, Украина

<sup>б</sup> Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины, г. Киев, 03142, Украина

<sup>с</sup> Национальный университет «Киево-Могилянская академия», г. Киев, 04655, Украина

\*e-mail: [vorobetsvs@i.ua](mailto:vorobetsvs@i.ua)

Поступила в редакцию 20.10.2025

После доработки 08.04.2026

Принята к публикации 14.04.2026

Показана возможность применения метода анодной инверсионной вольтамперометрии (ИВАМ) с использованием электродов на основе наноструктурированных пленок диоксида титана, допированных иттрием ( $\text{Y-TiO}_2$ ), для определения концентрации ионов кадмия ( $\text{Cd}^{2+}$ ) в жидких средах. Анализ методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии подтвердил образование однородных наноструктурированных пленок  $\text{Y-TiO}_2$  с улучшенными электрохимическими свойствами. Показано, что допирование иттрием увеличивает каталитическую активность электродов  $\text{TiO}_2$  при определении ионов кадмия методом ИВАМ и улучшает чувствительность аналитического сигнала  $\text{Cd}^{2+}$ . Оптимизированы условия электрохимического определения ионов  $\text{Cd}^{2+}$ , включая состав электрода и фонового электролита, время и потенциал предварительного электроконцентрирования, а также изучено влияние ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  на аналитический сигнал (АС) кадмия. Установлена линейная зависимость интенсивности аналитического сигнала от концентрации ионов кадмия в диапазоне 0,003–8  $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$  с пределом обнаружения 0,003  $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$  и относительной погрешностью 5%.

*Ключевые слова:* инверсионная вольтамперометрия, диоксид титана, иттрий, наноструктурированные пленки, кадмий, электрохимический сенсор, токсичные металлы

УДК 543.552.054.1:546.48

<https://doi.org/10.52577/eom.2026.62.2.29>

## ВВЕДЕНИЕ

Методы электрохимического анализа играют важную роль в современной химии, позволяя точно и быстро определять концентрацию различных веществ, в том числе тяжелых металлов, среди которых выделяется кадмий ( $\text{Cd}^{2+}$ ), который признан чрезвычайно опасным тяжелым металлом-загрязнителем, представляющим значительную угрозу как для экологических систем, так и для здоровья человека. Классификация кадмия как особо опасного загрязнителя обусловлена его высокой токсичностью, кумулятивным эффектом и способностью вызывать нарушения функций организма даже при низких концентрациях. Все соединения кадмия считаются высокотоксичными веществами, им присвоен второй класс опасности. Минимальное значение концентрации кадмия в воде, предназначенной для потребления, согласно Директиве Европейского парламента (ЕС) 2020/2184, составляет 0,005  $\text{мг}/\text{л}$  [1]. Кадмий является канцерогеном и способен накапливаться в организме человека. Широкое промышленное использование кадмия в

различных секторах, включая электронику, аккумуляторы, покрытия и гальванизацию, способствует его распространенности в окружающей среде, что требует строгого мониторинга. В связи с этим разработка и совершенствование высокочувствительных, точных и надежных методов контроля его содержания в объектах окружающей среды, включая водные растворы, является чрезвычайно актуальной научно-практической задачей.

Среди электрохимических методов анодная инверсионная вольтамперометрия (ИВАМ) зарекомендовала себя как один из наиболее мощных и перспективных инструментов для определения следов тяжелых металлов [2]. Ее преимущества включают низкий предел обнаружения, высокую чувствительность, селективность и относительную простоту выполнения. Метод состоит из двух основных этапов:

– на этапе предварительного концентрирования присутствующие в растворе ионы металлов (например,  $\text{Cd}^{2+}$ ) электрохимически восстанавливаются на рабочем электроде при контролируемом катодном потенциале. На этом этапе аналит концентрируется из разбавленных

растворов на поверхности электрода или в приэлектродном слое, значительно повышая общую чувствительность обнаружения;

– этап десорбции/обнаружения: после предварительного концентрирования накопленные продукты катодного восстановления ионов металлов окисляются при сканировании потенциала в положительном направлении. Этот процесс генерирует характерный пик тока, величина которого пропорциональна начальной концентрации ионов металла в растворе. Ключевым преимуществом является то, что для каждого иона металла обычно демонстрируется четкий потенциал анодного окисления продуктов катодного восстановления, что позволяет одновременно и количественно определять несколько видов тяжелых металлов в одном анализе.

По сравнению с традиционными спектроскопическими методами, такими как атомно-абсорбционная спектроскопия [3] или масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой [4], вольтамперометрия имеет значительные практические преимущества, включая снижение затрат на разработку, повышенную портативность и возможность проведения экспресс-анализов в полевых условиях в реальном времени, что является критически важным для мониторинга окружающей среды.

Ключевым фактором, определяющим эффективность этого метода, является рабочий электрод, и его модифицирование – это постоянный объект исследований. В последнее время значительное внимание уделяется использованию нанодисперсных материалов для создания новых электродных систем с улучшенными характеристиками. Диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) является перспективным полупроводниковым материалом, который интенсивно используется в таких областях, как фотовольтаика, фотокатализ и сенсорные технологии [5]. Его широкое внедрение объясняется привлекательным набором полезных свойств, включая нетоксичность, химическую стабильность, устойчивость к фотокоррозии и общую экономическую эффективность. При синтезе в виде наноматериалов  $\text{TiO}_2$  демонстрирует высокое соотношение площади поверхности к объему, большое количество поверхностно-активных центров и высокую каталитическую эффективность [5]. Однако использование диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ) в качестве сенсорного материала для электрохимического детектирования ионов тяжелых металлов находится на ранней стадии. Насколько нам известно, в научной литературе представлено лишь ограниченное число работ, посвященных системам на основе оксида титана ( $\text{TiO}_2$ ) [6], функцио-

лизованных нанотрубок  $\text{TiO}_2$  [7, 8] или наностержней  $\text{TiO}_2$  [9].

Каталитическая активность  $\text{TiO}_2$  может возрасти при использовании наночастиц  $\text{TiO}_2$ , допированных некоторыми редкоземельными элементами (РЗЭ) [10, 11]. Допирование  $\text{TiO}_2$  РЗЭ может приводить к созданию кислородных вакансий в кристаллической решетке  $\text{TiO}_2$  и формированию примесных энергетических уровней в его запрещенной зоне, что способствует повышению фотокаталитической активности диоксида титана [12]. Включение РЗЭ в решетку  $\text{TiO}_2$  приводит к деформации решетки и изменению его физико-химических свойств [13, 14]. Также допирование диоксида титана иттрием повышает его каталитическую активность и стабильность в реакции электровосстановления кислорода по сравнению с немодифицированным  $\text{TiO}_2$  [15].

Данные о возможности применения допированных РЗЭ  $\text{TiO}_2$ -материалов в электроаналитической практике для электрохимического обнаружения ионов тяжелых металлов отсутствуют. Поэтому целью данной работы является проведение исследований электрохимического обнаружения ионов кадмия ( $\text{Cd}^{2+}$ ) в водных растворах методом анодной инверсионной вольтамперометрии с использованием нового нетоксичного, химически инертного электродного материала со стабильными свойствами на основе диоксида титана, допированного ионами иттрия (III).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наноструктурированный диоксид титана получали золь-гель методом из тетраизопророксида титана (IV) с использованием методики [15]. Необходимое количество Тритон X-100 растворяли в этаноле ( $\text{EtOH}$ ), после чего к раствору добавляли уксусную кислоту ( $\text{AcOH}$ ). Далее при интенсивном перемешивании к раствору добавляли прекурсор диоксида титана – тетраизопророксид титана (ТТИР). Мольное соотношение компонентов было X100 :  $\text{EtOH}$  :  $\text{AcOH}$  : ТТИР = 1,0 : 69 : 6:1. Для получения  $\text{TiO}_2$ , допированного ионами иттрия  $\text{Y}^{3+}$  (далее  $\text{Y-TiO}_2$ ) (содержание  $\text{Y} = 0,5; 1; 2; 3$  и 5% ат.), в прекурсор вводили ацетат иттрия. Для получения пленок  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Y-TiO}_2$  прозрачный золь наносили на предварительно подготовленные токопроводящие подложки и отжигали при температуре  $T = 500$  °C в течение 30 мин. В качестве токопроводящей подложки использовали пластины из титановой фольги, предварительно обработанной в смеси кислот  $\text{HF}$  и  $\text{HNO}_3$  для удаления оксидного слоя. Нанесение золя на

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

токопроводящую подложку проводили методом окунания. Для этого на подготовленную подложку наносили первый слой золя, после чего электрод высушивали в сушильном шкафу при температуре 120 °С в течение 10 минут. Описанную процедуру повторяли 10 раз. Электроды с нанесенными слоями на основе золя Y–TiO<sub>2</sub> отжигали на воздухе в муфельной печи при  $t = 500$  °С в течение 30 мин и охлаждали при комнатной температуре.

Морфологию поверхности пленок TiO<sub>2</sub> и Y–TiO<sub>2</sub> исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЕМ) MIRA3 TESCAN (ускоряющее напряжение 10 кВ).

Сенсорные свойства электродов TiO<sub>2</sub> и Y–TiO<sub>2</sub> изучали в процессе электрохимического определения ионов Cd<sup>2+</sup> в жидкостях методом анодной инверсионной вольтамперометрии. Метод заключался в предварительном электроконцентрировании продуктов катодной реакции на рабочем электроде и последующем анодном их окислении. Электроконцентрирование проводили в растворах ацетатного буфера (рН 3,8 ÷ 6,0), соляной (0,1 М HCl, рН 1,1) и ортофосфорной (0,1 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, рН 1,5) кислот в диапазоне потенциалов (1000—1600) мВ (относительно хлорсеребряного электрода сравнения) в течение 60—240 с со скоростью развертки потенциала 50 мВ·с<sup>-1</sup>.

Чувствительность Y–TiO<sub>2</sub> электродов при определении ионов Cd<sup>2+</sup> методом ИВАМ изучали в потенциодинамическом режиме с использованием потенциостата PGSTAT 4-16. Исследования проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке, где в качестве индикаторного электрода использовали пленки TiO<sub>2</sub>, модифицированные иттрием, в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный электрод и вспомогательный электрод – платину.

Кадмий определяли при анодном сканировании потенциала, регистрируя ток электродисперсии продуктов реакции, образующихся на индикаторном электроде после предварительного катодного электроконцентрирования, который является аналитическим сигналом кадмия. При исследованных в работе значениях рН и потенциалах таким продуктом, согласно диаграмме Пурбе [16, 17], может быть металлический кадмий.

Определение концентрации Cd<sup>2+</sup> в ячейке проводили методом добавок. Для этого использовали растворы, содержащие определенное количество кадмия, которые были приготовлены на основе стандартных образцов и биди стилированной воды. Пробу каждого образца определяли как среднее значение трех измерений.

Микрофотографии тонких пленок TiO<sub>2</sub> и 1% Y–TiO<sub>2</sub> показаны на рис. 1. Тонкие пленки Y–TiO<sub>2</sub> обычно имеют структуру анатаза [15]. Синтезированные нами пленки соответствуют размерам кристаллитов 8–30 нм (рис. 1).

С целью получения наилучшей чувствительности Y–TiO<sub>2</sub>-электродов при определении Cd<sup>2+</sup> методом ИВАМ было исследовано влияние следующих параметров, а именно: содержания допирующего металла в составе электрода, состава фонового электролита, времени и потенциала электроконцентрирования, а также других ионов (Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup>), присутствующих в растворе.

*Влияние содержания допирующего металла в составе электрода.* На интенсивность аналитического сигнала кадмия существенно влияла концентрация допанта в составе электрода, как показано на рис. 2.

Из рис. 2 следует, что интенсивность аналитического сигнала кадмия для образцов Y–TiO<sub>2</sub> сначала возрастает, а затем уменьшается с увеличением содержания Y, с максимумом для пленок 1% Y–TiO<sub>2</sub> (рис. 2б). Это увеличение аналитического сигнала (АС) можно объяснить увеличением количества адсорбционных центров на поверхности электрода и электрокаталитической ролью металла-допанта. Увеличение значения АС для образцов с содержанием  $Y \leq 1\%$  коррелирует со структурными изменениями, связанными с внедрением Y в кристаллическую решетку анатаза, а именно с увеличением объема решетки и ее деформацией [15]. Иттрий, подобно лантану [18], может образовывать связи с кислородом, благодаря чему при допировании диоксида титана он связывает кислород, что приводит к образованию на поверхности TiO<sub>2</sub> кислородных вакансий и может влиять на его электрокаталитические свойства. Максимальная интенсивность АС кадмия была достигнута при концентрации иттрия 1 ат.%, что указывает на максимальное количество допанта, которое может улучшить перенос заряда на поверхности электрода. Уменьшение АС кадмия при увеличении содержания иттрия в пленках (> 1%) может быть связано с влиянием неактивной аморфной фазы [15].

*Влияние состава фонового электролита на интенсивность АС кадмия.* Результаты показывают, что наилучшая чувствительность Y–TiO<sub>2</sub> электродов к кадмию наблюдается в растворах 0,1М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> с рН 1,5 и ацетатного буфера с рН 5,0, как показано на рис. 3 (прямые 3, 4). Уменьшение интенсивности АС кадмия в растворе 0,1М HCl с рН = 1,1 (рис. 3, прямая 1) возможно

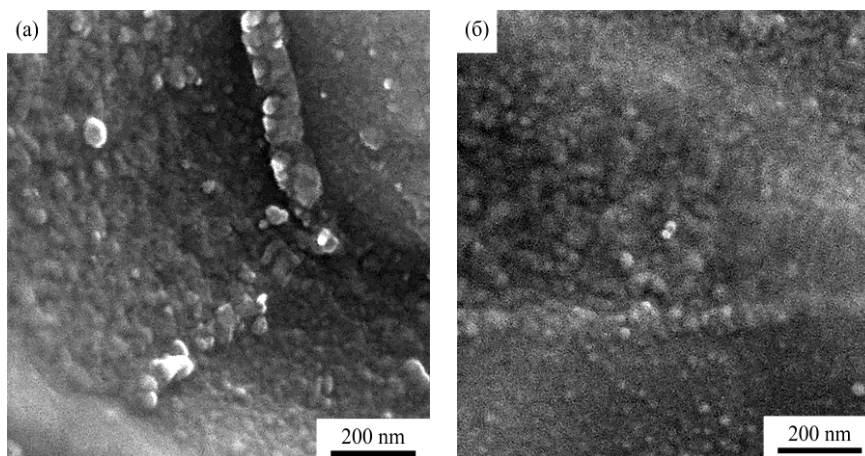


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии тонких пленок  $\text{TiO}_2$  (а) и 1%  $\text{Y-TiO}_2$  (б), кальцинированных при  $500^\circ\text{C}$ .

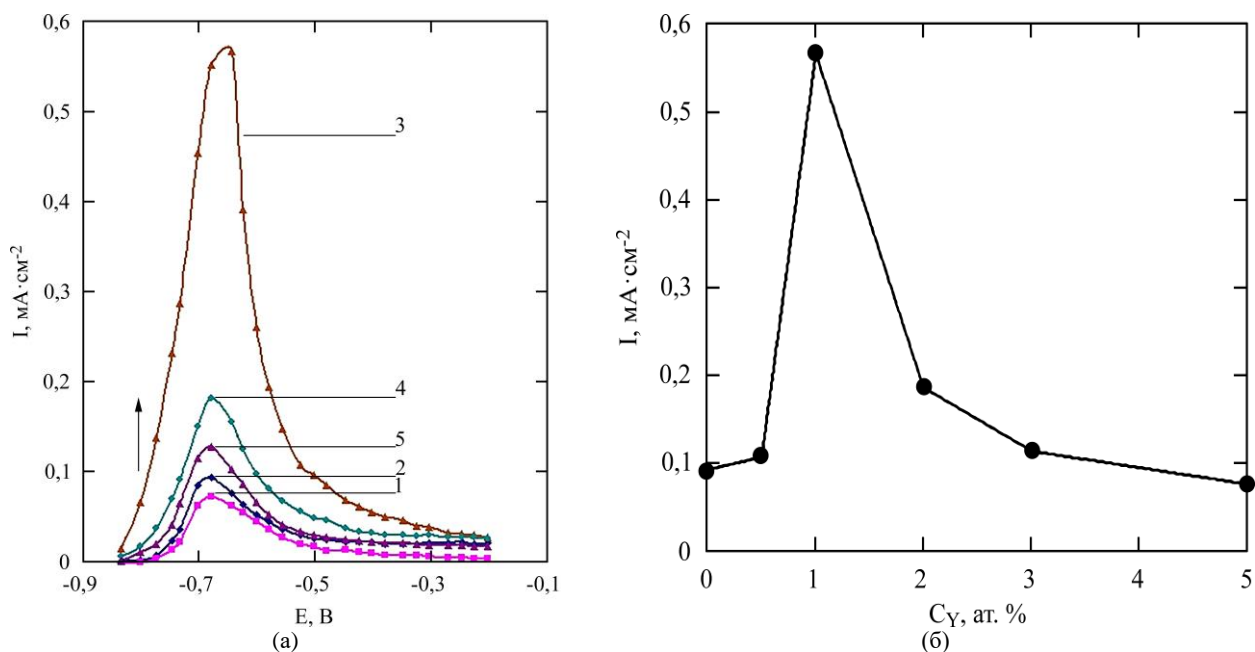


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые в ацетатном буфере ( $\text{pH}=5,5$ ) на  $\text{Y-TiO}_2$ -электродах с содержанием иттрия ат. %: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 2,0; 5 – 3,0;  $C_{\text{Cd}^{2+}}=1 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ ,  $E_e=-1,4\text{В}$ ,  $t_e=180 \text{ с}$  (а) и влияние содержания иттрия в составе  $\text{Y-TiO}_2$  электрода на интенсивность АС кадмия  $\text{Cd}^{2+}$  (б).

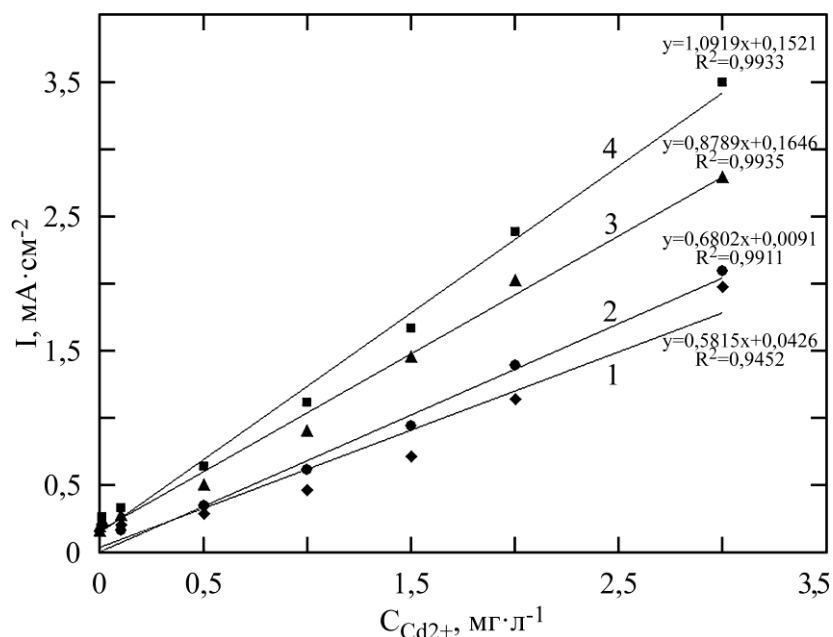
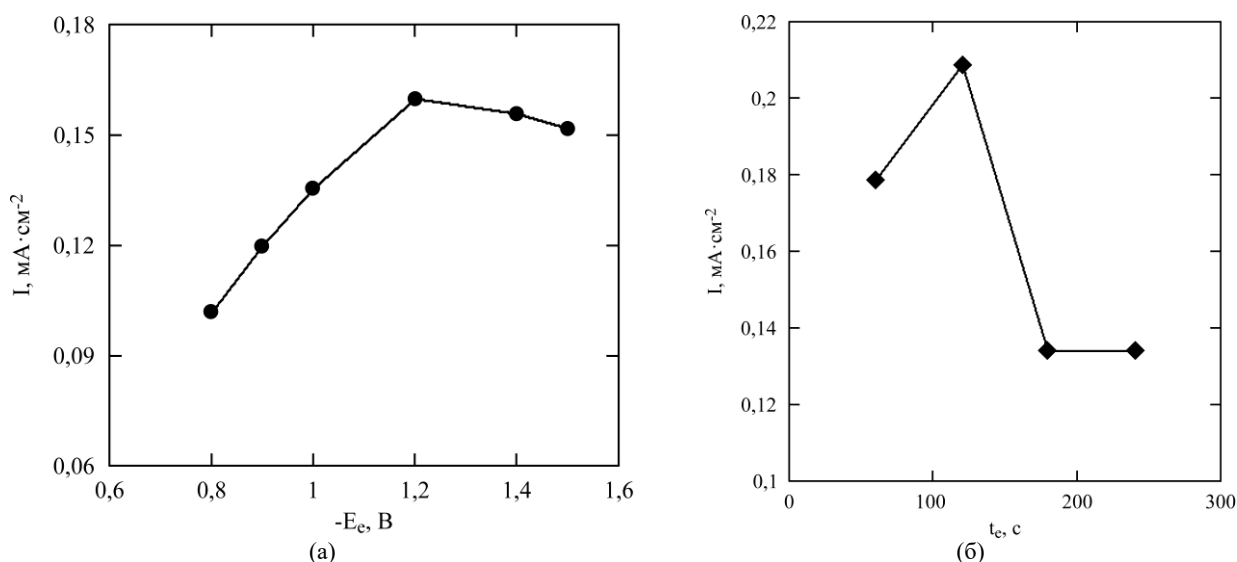


Рис. 3. Влияние состава фонового электролита на концентрационную зависимость  $\text{Cd}^{2+}$ : 1 – 0,1М  $\text{HCl}$  ( $\text{pH}=1,1$ ); 2 – ацетатный буфер с  $\text{pH}=6,0$ ; 3 – ацетатный буфер с  $\text{pH}=5,0$ ; 4 – 0,1М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\text{pH}=1,5$ ).



**Рис. 4.** Зависимость интенсивности аналитического сигнала кадмия на 1%Y-TiO<sub>2</sub>-электроде в растворе ацетатного буфера (pH=5,0) с содержанием  $C_{Cd^{2+}} = 3 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ : от потенциала электронакопления ( $t_e = 120 \text{ с}$ ) (а); от времени электронакопления ( $E_e = -1,5 \text{ В}$  отн. Ag/AgCl) (б).

связано с конкуренцией протонов с ионами кадмия за занятие активных центров на поверхности электрода и чрезмерным выделением водорода при низких значениях pH, что может повлиять на осаждение ионов кадмия. При повышении pH до 6 (рис. 3, прямая 2) интенсивность АС кадмия уменьшается с увеличением щелочности из-за образования нерастворимого неактивного гидроксида кадмия  $Cd(OH)_2$  [19].

*Влияние времени и потенциала электроконцентрирования на интенсивность АС кадмия.* Другие важные параметры, которые необходимо оптимизировать, – это время и потенциал электроконцентрирования. На рис. 4а,б показаны зависимости тока АС кадмия от потенциала ( $E_e$ , В) и времени ( $t_e$ , с) электроконцентрирования. Потенциал электроконцентрирования варьировали в диапазоне от  $-1,0$  до  $-1,5 \text{ В}$ . Время электронакопления изменяли от 0 до 240 с.

Из рис. 4а видно, что максимальная интенсивность АС кадмия регистрируется при потенциале электронакопления  $-1,2 \text{ В}$  (отн. х.с.э.). Время электронакопления ( $t_e$ ) зависит от концентрации кадмия в растворе: чем меньше концентрация, тем больше потребуется  $t_e$  для получения хорошо измеримого аналитического сигнала кадмия. Из рис. 4б видно, что интенсивность АС кадмия при времени электронакопления до 120 с возрастает, а при  $t_e > 120 \text{ с}$  – уменьшается. Возможно, это связано с гидролизом или другими осложнениями, или с истощением раствора. Таким образом, время электронакопления, при котором наблюдается максимальная интенсивность аналитического сигнала кадмия, составляет 120 с. При регистрации аналитического сигнала кадмия рабочая скорость изменения потенциала составляет 50 мВ/с, что позво-

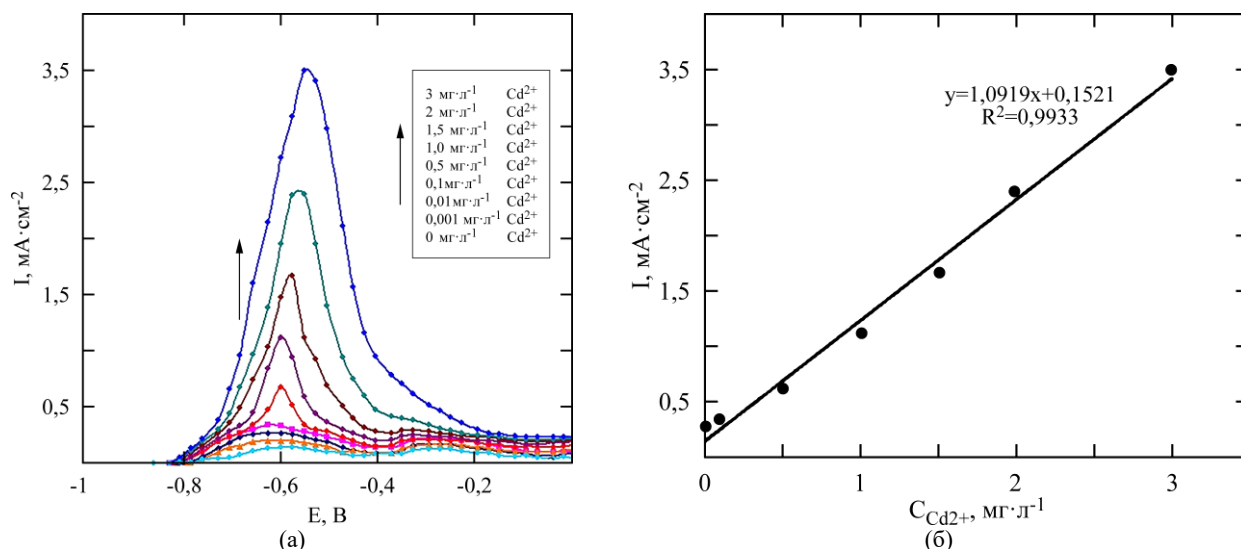
ляет регистрировать хорошо воспроизводимый пик окисления с высоким разрешением (рис. 5).

Итак, оптимальными условиями для определения ионов кадмия в жидкостях методом ИВАМ на электродах Y-TiO<sub>2</sub> являются:

- фоновый электролит – 0,1М Н<sub>3</sub>РO<sub>4</sub> (pH=1,5);
- содержание металла-допанта в пленках Y-TiO<sub>2</sub> – 1 ат.%;
- потенциал предварительного электроконцентрирования –  $-1,2 \text{ В}$  (отн. Ag/AgCl);
- время электроконцентрирования – 120 с.

Анодные вольтамперограммы для определения АС кадмия методом ИВАМ на электродах 1% Y-TiO<sub>2</sub> при различных концентрациях ионов Cd в фоновом электролите 0,1М Н<sub>3</sub>РO<sub>4</sub>, полученные с учетом оптимальных условий, а также калибровочный график для определения кадмия в жидкостях представлены на рис. 5а,б. Пиковый ток АС кадмия линейно возрастал с увеличением концентрации  $Cd^{2+}$  на исследованных электродах. Предел обнаружения (LOD), определенный как  $LOD=3S_d/b$  [20], где  $S_d$  – стандартное отклонение отклика, а  $b$  – наклон калибровочной кривой, составлял  $0,003 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ .

*Влияние мешающих ионов.* Селективность является одним из критических показателей, позволяющих оценить надежность электродов для практического применения. Селективность Y-TiO<sub>2</sub>-электродов при определении  $Cd^{2+}$  оценивали в присутствии ионов некоторых других металлов, которые могут влиять на его аналитический сигнал (а именно:  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Na^+$  и  $K^+$ ). Для этого сравнивали высоту пиков анодного растворения Cd в отсутствие и в присутствии этих ионов, концентрации которых



**Рис. 5.** Анодные вольтамперограммы на 1% Y–TiO<sub>2</sub> электродах в буферном растворе 0,1М Н<sub>3</sub>РO<sub>4</sub> в диапазоне концентраций Cd<sup>2+</sup> от 0 до 3 мг·л<sup>-1</sup>; E<sub>e</sub> = –1,2В, t<sub>e</sub> = 120 с (а), зависимость интенсивности АС кадмия от концентрации ионов Cd<sup>2+</sup>. Потенциал относительно Ag/AgCl электрода.

**Таблица.** Влияние ионов на аналитический сигнал Cd<sup>2+</sup> при их присутствии в растворе 0,1М Н<sub>3</sub>РO<sub>4</sub> при одинаковых концентрациях металлов C<sub>Me<sup>n+</sup></sub> = 1,5 мг·л<sup>-1</sup>

Me	АС Cd <sup>2+</sup> , %
Cd <sup>2+</sup>	100
Zn <sup>2+</sup>	98,5
Pb <sup>2+</sup>	99,6
Cu <sup>2+</sup>	79,3
K <sup>+</sup>	102
Na <sup>+</sup>	100,6

равнялись концентрации ионов кадмия: 1,5 мг·л<sup>-1</sup> Cd<sup>2+</sup>. Эти данные приведены в [таблице](#).

Установлено, что присутствие ионов Zn<sup>2+</sup> и Pb<sup>2+</sup> существенно не влияло на определение Cd<sup>2+</sup> даже при трехкратном превышении их концентраций в растворе. При этом интенсивность АС кадмия почти не изменялась, а потенциал электрорастворения незначительно смещался в анодную область. Также установлено, что присутствие ионов Cu<sup>2+</sup>, даже при невысоких концентрациях, влияет на определение Cd<sup>2+</sup>, уменьшая его анодный пик, возможно, из-за образования интерметаллических соединений при катодном концентрировании. В присутствии ионов K<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> аналитический сигнал Cd<sup>2+</sup> незначительно увеличивался (см. таблицу).

Таким образом, установлено, что электроды на основе наноструктурированных пленок диоксида титана, модифицированных иттрием (Y–TiO<sub>2</sub>), обладают высокой чувствительностью и селективностью при определении ионов кадмия в жидких средах. Такие электроды могут быть использованы в составе электрохимических мультисенсоров для контроля содержания токсичных элементов, включая кадмий, в водных растворах. Высокая стабильность и воспроизводимость характеристик Y–TiO<sub>2</sub>-электродов обеспечили точность определения концентрации

кадмия на уровне 5%, что свидетельствует о перспективности их использования в системах анализа и мониторинга загрязненных жидкостей.

## ВЫВОДЫ

Установлена возможность применения метода анодной инверсионной вольтамперометрии на электродах, изготовленных на основе наноструктурированных пленок диоксида титана, допированных иттрием (Y–TiO<sub>2</sub>), для определения ионов кадмия (Cd<sup>2+</sup>) в жидких средах. Методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии подтверждено формирование однородных наноструктурированных пленок TiO<sub>2</sub> с улучшенными электрохимическими свойствами после допирования иттрием. Показано, что допирование иттрием диоксида титана повышает каталитическую активность Y–TiO<sub>2</sub>-электродов и способствует увеличению интенсивности аналитического сигнала при определении ионов Cd<sup>2+</sup> методом ИВАМ. Оптимизированы экспериментальные параметры электрохимического анализа – состав фонового электролита, потенциал и время электроконцентрирования, а также состав электрода. Изучено влияние ионов Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> на аналитический сигнал кадмия. Установлена линейная зависимость интенсивности аналити-

ческого сигнала от концентрации ионов  $\text{Cd}^{2+}$  в диапазоне 0,003–8 мг·л<sup>-1</sup>. Предел обнаружения составил 0,003 мг·л<sup>-1</sup>, а относительная погрешность измерений – 5%. Полученные результаты подтверждают перспективность использования наноструктурированных Y–TiO<sub>2</sub>-электродов для создания высокочувствительных и селективных электрохимических сенсоров, предназначенных для анализа содержания токсичных металлов, в частности кадмия, в жидких средах.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках конкурсного проекта № 0125U000651 Национальной академии наук Украины.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council.  
<https://www.legislation.gov.uk/eudr/2020/2184/annexes>.
- Brainina, Kh.Z., Stozhko, N.Yu., Belysheva, G.M., Inzhevatoва, O.V., et al., Determination of heavy in untreated dry wines by anodic stripping voltammetry with modified thick-film electrode, *Anal. Chim. Acta*, 2004, vol. 14, no. 2, p. 227.
- Uslu, H., Buyukpinar, C., Unutkan, T., Serbest, H., et al., A novel analytical method for sensitive determination of lead: Hydrogen assisted Tshape slotted quartz tube-atom trap-flame atomic absorption spectrometry, *Microchem. J.*, 2018, vol. 137, p. 155.
- Wang, J., Hansen, E.H., and Miro, M. Sequential injection–bead injection–lab-on-valve schemes for on-line solid phase extraction and preconcentration of ultra-trace levels of heavy metals with determination by electrothermal atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 2003, p. 139.
- Park, H., Park, Y., Kim, W., and Choi, W., Surface modification of TiO<sub>2</sub> photocatalyst for environmental applications, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 2013, vol. 15, p. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.10.001>
- Ma, H., An, R., Chen, L., Fu, Y., et al., A study of the photodeposition over Ti/TiO<sub>2</sub> electrode for electrochemical detection of heavy metal ions, *Electrochem. Commun*, 2015, vol. 57, p. 18.
- Liu, M., Zhao, G., Tang, Y., and Yu, Z., A simple, stable and picomole level lead sensor fabricated on DNA-based carbon hybridized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays, *Environ. Sci. Technol*, 2010, vol. 44, p. 4241.
- Pirvu, C., Prodana, M., Dumitriu, C., Gheboianu A.-G., et al., Heavy Metal Ion Detection Using TiO<sub>2</sub> Nanotubes and Self-Reduced TiO<sub>2</sub> Nanotube Electrodes, *Appl. Sci.*, 2024, vol. 14, art. ID 11879.  
<https://doi.org/10.3390/app142411879>
- Ameen, S., Highly Dense TiO<sub>2</sub> Nanorods as Potential Electrode Material for Electrochemical Detection of Multiple Heavy Metal Ions in Aqueous Medium, *Micromachines*, 2025, vol. 16, no. 3, art. ID 275.  
<https://doi.org/10.3390/mi16030275>
- Hamden, Z., Ferreira, D.P., Vieira Ferreira, L.F., and Bouattour, S., Li–Y doped and codoped TiO<sub>2</sub> thin films: Enhancement of photocatalytic activity under visible light irradiation, *Ceram. Int.*, 2014, vol. 40, no. 2, p. 3227.
- Štengl, V., Bakardjieva, S., and Murafa, N., Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.*, 2009, vol. 114, p. 217.
- Ma, Y.-T., and Li, S.-D., Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Nanofibers with Doped La Prepared by Electrospinning Method, *J. Chin. Chem. Soc.*, 2015, vol. 62, no. 4, p. 380.
- Đorđević, V., Milićević, B., and Dramićanin, M.D., Rare Earth-Doped Anatase TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *Titanium Dioxide* Ed. by M. Janus: InTech, 2017, p. 25.  
[doi: 10.5772/intechopen.68882](https://doi.org/10.5772/intechopen.68882).
- Priyanka, K.P., Revathy, V.R., Rosmin, P., Thrivedu B., et al., Influence of La doping on structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> nanocrystals, *Mater. Charact. Materials Characterization*, 2016, vol. 113, p. 144.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.01.015>.
- Vorobets, V.S., Kolbasov, G.Y., and Medyk, I.A., Harashchenko, A.Yu., et al., Synthesis, Photo- and Electrocatalytic Properties of Nanostructured Y–TiO<sub>2</sub> Films, *Surf. Engin. Appl. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 535.  
[doi: 10.3103/S1068375521050136](https://doi.org/10.3103/S1068375521050136).
- Дремлюженко, С.Г., Захарук, З.І., Фочук, П.М., Савчук, А.Й., Зміна дефектності та складу поверхні CdTe, Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te, Cd<sub>1-kh</sub>Zn<sub>x</sub>Te в залежності від обробки, *Фізика і хімія твердого тіла*, т. 8, № 4, с. 748.
- Волощук, А.Г., Лукіянчук, Е.М. Термодинамічний аналіз взаємодії кадмій телуриду з розчинами системи Na<sub>2</sub>S–NaOH–H<sub>2</sub>O, *Фізика і хімія твердого тіла*, 2004, т. 5, № 4. с. 799.
- Gao, X.-X., Ge, Q.-Q., Xue, D.-J., Ding, J., et al., Tuning the Fermi-level of TiO<sub>2</sub> mesoporous layer by lanthanum doping towards efficient perovskite solar cells, *Nanoscale*, 2016, vol. 8, p. 16881.  
<https://doi.org/10.1039/c6nr05917a>
- Kokkinos, C., Economou, A., Raptis, I., and Efstathiou, C.E., Lithographically fabricated disposable bismuth-film electrodes for the trace determination of Pb(II) and Cd(II) by anodic stripping

voltammetry, *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, no. 16, p. 5294.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.02.079>.

20. Shrivastava, A., and Gupta, V., Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods, *Chron. Young Sci.*, 2011, vol. 2, p. 21.

<https://doi.org/10.4103/2229-5186.79345>.

### Summary

This study demonstrates the applicability of the anodic stripping voltammetry (ASV) method using electrodes based on nanostructured titanium dioxide films modified with yttrium-doped titanium dioxide (Y-TiO<sub>2</sub>) for the detection of cadmium ions (Cd<sup>2+</sup>) in liquid media. X-ray diffraction and scanning electron microscopy analyses confirmed the formation of uniform nanostructured TiO<sub>2</sub> films with improved electrochemical properties. It was shown that yttrium modification enhances the catalytic activity of TiO<sub>2</sub>-based electrodes in the determination of

cadmium ions by the ASV and increases the sensitivity of the Cd<sup>2+</sup> analytical signal. The conditions for the electrochemical determination of Cd<sup>2+</sup> ions were optimized, including the electrode composition, supporting electrolyte composition, preconcentration time, and potential. The effect of interfering ions (Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, and K<sup>+</sup>) on the analytical signal of cadmium was also investigated. A linear dependence of the analytical signal on the cadmium ion concentration was established in the range of 0.003–8 mg·L<sup>-1</sup>, with a detection limit of 0.003 mg·L<sup>-1</sup> and a relative error of 5%. The obtained results indicate the promising potential of nanostructured Y-TiO<sub>2</sub> electrodes for the development of highly sensitive and selective electrochemical sensors for monitoring toxic metal content in liquid media.

*Keywords:* stripping voltammetry, titanium dioxide, yttrium, nanostructured films, cadmium, electrochemical sensor, toxic metals