

## Méthode électro-analytique pour la détection du cuivre à l'aide d'une électrode à pâte de carbone modifiée par l'acide éthylène diamine tétra-acétique

### [ Electro-analytical method for the detection of copper using a carbon paste electrode modified by ethylene diamine tetraacetic acid ]

*Bernadette EHUI AVO BILE<sup>1</sup>, De Serifou MATYLA<sup>1</sup>, Olivier François Aristide Bertrand KOFFI<sup>1</sup>, Sakina TOUZARA<sup>2</sup>, Abdelilah CHTAINI<sup>2</sup>, Teadouanka Luciano LOUA<sup>1</sup>, and Koffi Jules N'DA<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière, Université Félix HOUPOUËT-BOIGNY de Cocody, Côte d'Ivoire

<sup>2</sup>Équipe d'Electrochimie Moléculaire et Matériaux Inorganiques, Faculté des Sciences et Technologies de Beni Mellal, Université Sultan Moulay Slimane, Morocco

Copyright © 2024 ISSR Journals. This is an open access article distributed under the *Creative Commons Attribution License*, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

**ABSTRACT:** Copper is one of the essential trace elements because it has metabolic importance for humans. However, copper and cupric compounds can be toxic at high concentrations. Indeed, too high a concentration of copper in the human body can cause damage to the kidneys, the brain and even death. Given that this product represents a health risk of dependence, it is therefore important to develop analysis methods capable of detecting it. Indeed, an electrochemical sensor has been synthesized. This electrochemical sensor is a carbon paste electrode modified with ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA). It was characterized by electrochemical methods such as cyclic voltammetry and square wave voltammetry in the presence of copper. Certain electrochemical parameters such as the influence of the copper concentration, the detection limit, the influence of pH, the reproducibility of the results was studied.

**KEYWORDS:** synthesis, modified electrode, SWV, CV, copper, electrochemical sensor, EDTA.

**RESUME:** Le cuivre fait partie des éléments traces essentielles, car il a une importance métabolique pour l'homme. Cependant, le cuivre et les composés cupriques peuvent s'avérer toxique à des concentrations élevées. En effet, une trop grande concentration du cuivre dans l'organisme humain peut causer des dommages aux reins, au cerveau et même la mort. Vu que ce produit représente un risque de toxicité pour la santé, Il est donc important de développer des méthodes d'analyse capable de le détecter. A cet effet, un capteur électrochimique a été synthétisé. Ce capteur électrochimique est une électrode à pâte de carbone modifiée par l'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA). Il a été caractérisé par des méthodes électrochimiques comme la voltammétrie cyclique et la voltammétrie à ondes carrées en présence du cuivre. Certains paramètres électrochimiques comme l'influence de la concentration du cuivre, la limite de détection, l'influence du pH, la reproductibilité des résultats ont été étudiés.

**MOTS-CLEFS:** synthèse, électrode modifiée, SWV, VC, cuivre, capteur électrochimique, EDTA.

## 1 INTRODUCTION

Le cuivre est une substance très commune qui est naturellement présente dans l'environnement et se diffuse dans l'environnement par des phénomènes naturels. Les hommes utilisent énormément le cuivre, il est utilisé par exemple dans l'industrie et dans l'agriculture. Il est surtout présent dans la croûte terrestre sous forme de sulfure de cuivre (la chalcocite,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ), de sulfure de cuivre-fer (la chalcopyrite,  $\text{CuFeS}_2$ ), de bonite ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), et aussi comme des minéraux oxydés tels que les carbonates, sulfates et le cuivre des hydroxyle-silicates [1]. Le cuivre se retrouve dans l'eau de surface, l'eau souterraine, l'eau potable et l'eau de mer, mais il est initialement présent sous forme de complexes ou de matière particulaire [2].

C'est un oligoélément essentiel à la vie humaine, mais une grande quantité est toxique pour les organismes vivants. Les effets toxiques du cuivre sur la santé humaine sont connus en altérant le cerveau, le pancréas, le foie, la peau et le cœur [3]. L'exposition chronique (à long terme) au cuivre peut endommager le foie et les reins<sup>1</sup> [4]. Des niveaux élevés de cuivre libre existent dans la maladie d'Alzheimer [5], qui a été supposée être liée à la consommation de cuivre inorganique [6]. Le cuivre et le zinc sont connus pour se lier aux protéines bêta-amyloïdes dans la maladie d'Alzheimer [7]. On pense que cette forme liée assure la médiation de la production d'espèces réactives de l'oxygène dans le cerveau [8].

Un excès de cuivre dans l'eau peut endommager les organismes marins et d'eau douce tels que les poissons et les mollusques [9].

Vu que ce produit représente un risque de toxicité pour la santé, Il est donc important de développer des méthodes d'analyse capable de le détecter. L'objectif de ce travail est donc d'élaborer un capteur électrochimique capable de détecter le cuivre. Pour atteindre cet objectif, nous avons utilisé l'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA) comme modifiant de la surface de notre électrode, faite à base de pâte de carbone graphite. Les méthodes électrochimiques utilisées dans cette étude sont la voltammétrie cyclique et la voltammétrie à ondes carrées.

## 2 MATÉRIELS ET MÉTHODES

### 2.1 RÉACTIFS ET SOLUTIONS

Nos électrodes ont été élaborées à base de la pâte de carbone graphite. La poudre ayant servi à obtenir la pâte a été obtenue auprès de SIGMA-ALDRICH.

L'eau distillée a été utilisée pour préparer toutes les solutions.

L'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA) est un acide organique fort (environ 1000 fois plus puissant que l'acide acétique), il n'existe pas à l'état naturel. L'EDTA est un chélateur qui peut être combiné avec pratiquement tous les métaux du tableau périodique. Dans le domaine médical, l'EDTA est utilisé dans les intoxications aux métaux tels que le plomb. L'EDTA est utilisé comme agent chélateur dans le saturnisme [10]. Selon la littérature [11], l'EDTA pourrait réduire la toxicité du Cu dans les algues en empêchant son absorption par la paroi cellulaire de l'algue et dans les sols. Ces propriétés de ce produit nous ont amenés à l'utiliser comme modificateur de la surface de notre électrode.

L'EDTA disponible en laboratoire est sous sa forme disodique, de formule  $C_{10}H_{14}N_2O_8 \cdot 2Na \cdot 2H_2O$  et de masse molaire 372,24 g/mol. La forme disodique de l'EDTA OU TITRIPLEX se présente sous la forme de poudre blanche et est soluble dans l'eau. Sa pureté est de 99% et a été fourni par les laboratoires MERCK.

L'électrolyte support utilisé est l'acide perchlorique de formule  $HClO_4$  à 0,1M avec une pureté de 72 % et une masse molaire de 100,46 g/mol. Ce produit a été obtenu auprès de Merck, Darmstadt. C'est une poudre blanche.

Le sulfate de cuivre, de formule  $CuSO_4$  se caractérise par une pureté de 98%, avec une masse molaire de 159,6 g/mol. Il a été fourni par les laboratoires Sigma-Aldrich. C'est une poudre bleue.

### 2.2 INSTRUMENT

Les méthodes électrochimiques, à savoir la voltamétrie cyclique (VC) et la voltamétrie à ondes carrées (SWV) ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat MiniEC2 type plug and play. Cet appareil a été fourni par « information sciences département de East China University of Science and Technology (Shanghai, chine) ». Il est piloté par un logiciel (Dorado 2019) permettant une acquisition des données. Dans cette étude, on a utilisé une cellule électrochimique à trois électrodes, à savoir l'électrode de travail, la contre électrode et l'électrode de référence. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé. Elle est mise dans un luggin capillaire dont l'extrémité est placée très proche de l'électrode de travail afin de réduire la chute ohmique [12]. La contre-électrode est une électrode de fil de platine et l'électrode de travail est l'électrode à pâte de carbone modifiée par l'EDTA (EPC/EDTA).

### 2.3 ÉLECTRODE DE TRAVAIL

Pour l'élaboration de l'électrode de travail (EPC/EDTA), nous avons ajouté le modifiant (EDTA) à une proportion de 5% de la masse de la poudre de carbone graphite. La pâte obtenue est insérée dans la cavité d'un embout de pâte à glace (diamètre: 7 mm) au fond

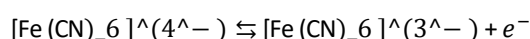
---

<sup>1</sup> [https://fr.wikipedia.org/wiki/Intoxication\\_par\\_le\\_cuivre](https://fr.wikipedia.org/wiki/Intoxication_par_le_cuivre) - cite\_note-CopperHealth-2

duquel une tige en carbone assure le contact électrique entre la pâte et le reste du montage électrique. L'électrode fabriquée est ensuite rincée à l'eau distillée, nettoyée et dégraissée à l'acétone avant d'être conservée à la température ambiante dans la salle avec soin pendant 24 heures. Ensuite, un papier lisse (papier filtre) est utilisé pour polir la surface de l'électrode avant son usage. L'électrode obtenue est une électrode à pâte de carbone modifiée par l'EDTA (EPC/EDTA).

## 2.4 PROCÉDURE ANALYTIQUE

Pour le choix du pourcentage du modifiant, différentes électrodes à pâte de carbone graphite ont été élaborées à différents pourcentages du modifiant, soit 5%, 7%, 10%, 15%. Une fois les électrodes élaborées, elles ont été caractérisées dans une solution de ferri-ferrocyanure. Les voltammogrammes cycliques ont été réalisés dans une solution de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> KCl contenant 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> de ferri-ferrocyanure. Le couple ferri-ferrocyanure a pour avantage l'échange d'un électron lors de la réaction redox. Ce transfert électronique se fait sans adsorption de l'espèce électroactive. La réaction du transfert électronique se produisant à l'interface électrode/solution est décrite par la réaction chimique suivante [13-14]:



Où:

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  est l'ion ferrocyanure et

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  est l'ion ferricyanure.

L'EDTA (5% de la masse de la poudre de carbone graphite) ajoutée à la poudre de carbone graphite a permis d'élaborer l'électrode modifiée (EPC/EDTA). L'électrode modifiée a été caractérisée dans la solution électrolytique de HClO<sub>4</sub> à une concentration de 0,1M. Le voltammogramme obtenu a été superposé à celui de l'électrode non modifiée (EPC). L'électrode modifiée (EPC/EDTA) a été ensuite caractérisée en présence du cuivre. L'influence de la concentration du cuivre a été étudiée pour exprimer la variation de la densité de courant en fonction de la concentration du cuivre. Cette variation nous permettrait donc de calculer la limite de détection (LD) qui traduit la plus petite quantité de cuivre que notre électrode de travail est capable de détecter.

La limite de détection (LD) et la limite de quantification (LQ) ont été calculées en utilisant les formules issues des travaux de Miller et Miller [15]. Dans ces travaux, il a été montré que la déviation standard du courant moyen (SD) mesuré lors de la mesure voltamétrique peut être déterminée par l'équation (1). A partir de SD, la limite de détection (LD) et la limite de quantification (LQ) peuvent être respectivement calculées à partir des équations (2) et (3).

$$SD = \frac{1}{(n-2)} \sum_{j=1}^n (i_j - I_j)^2 \quad (1)$$

$$LD = 3 \times \frac{SD}{\text{Pente}} \quad (2)$$

$$LQ = 10 \times \frac{SD}{\text{Pente}} \quad (3)$$

Où  $i_j$  est la valeur expérimentale du courant identifié à la manipulation  $I$  et  $I_j$  est la valeur correspondante calculée à la même concentration en utilisant l'équation de calibration:  $n$  est le nombre de mesure effectué; « Pente » est la pente de l'équation de calibration.

Une étude de l'influence du pH a été faite pour identifier le milieu dans lequel le capteur électrochimique élaboré serait efficace. Ainsi, toujours en présence du cuivre, notre capteur a été caractérisé dans différents milieux, à savoir le milieu acide, neutre et basique. La reproductibilité de nos résultats a été aussi étudiée.

## 3 RESULTATS ET DISCUSSIONS

### 3.1 CHOIX DE LA QUANTITE DU MODIFICATEUR

Afin de déterminer la quantité optimale de l'EDTA pour la modification de la surface de notre électrode, nous avons fait varier la quantité du modifiant. La poudre de l'EDTA a été ajoutée à celle de la poudre de carbone graphite à différents pourcentages. Les pourcentages sont 5%, 7%, 10%, 15%. Les électrodes obtenues ont été caractérisées dans le ferri-ferrocyanure. La figure 1 montre les différents voltammogrammes cycliques enregistrés pour chaque quantité du modificateur.

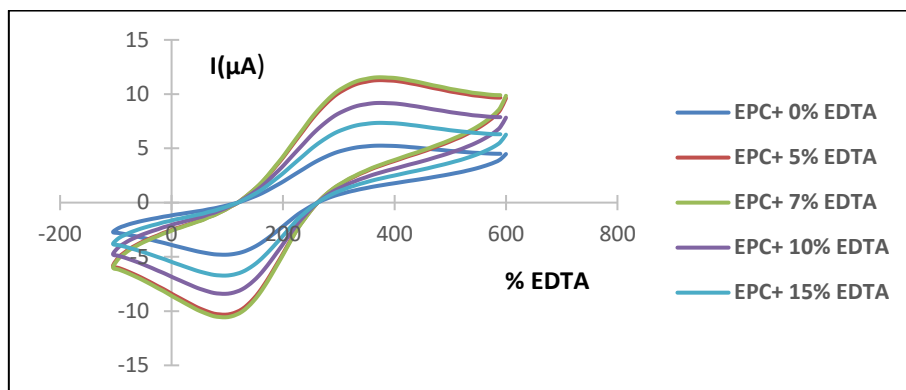


Fig. 1. Voltammogrammes cycliques des EPC/EDTA à différents pourcentages d'EDTA dans le ferri-ferrocyanure

L'étude du comportement électrochimique de ces électrodes modifiées aux différents pourcentages de l'EDTA permet de déterminer la quantité optimale du modifiant. Cette quantité optimale se traduit par le pic de courant le plus élevé. L'exploitation des densités de courant émanant des voltammogrammes de la figure 1 a permis de tracer la courbe de la figure 2.

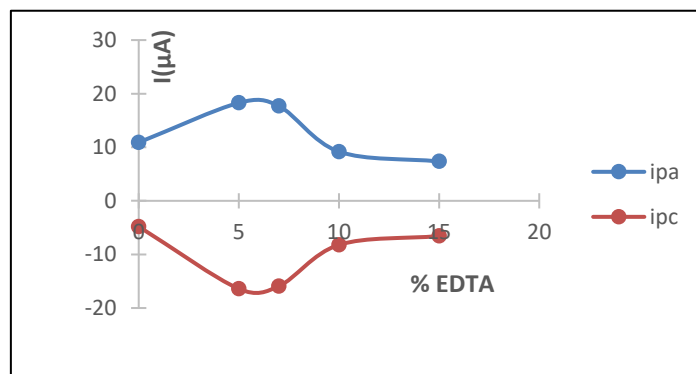


Fig. 2. Représentation des pics anodique et cathodique en fonction des pourcentages de l'EDTA

L'ajout de 5% de l'EDTA dans la poudre de carbone graphite entraîne une hausse de la densité de courant et atteint un maximum de 18,2861  $\mu\text{A}$ . Au-delà des 5%, la densité du courant diminue. Le pic de courant le plus élevé est donc enregistré pour un pourcentage de 5%.

La figure 3 met en évidence les voltammogrammes cycliques de l'électrode avant et après modification. Les deux voltammogrammes ne sont pas superposables, ce qui traduit que la surface de notre électrode a été bien modifiée.

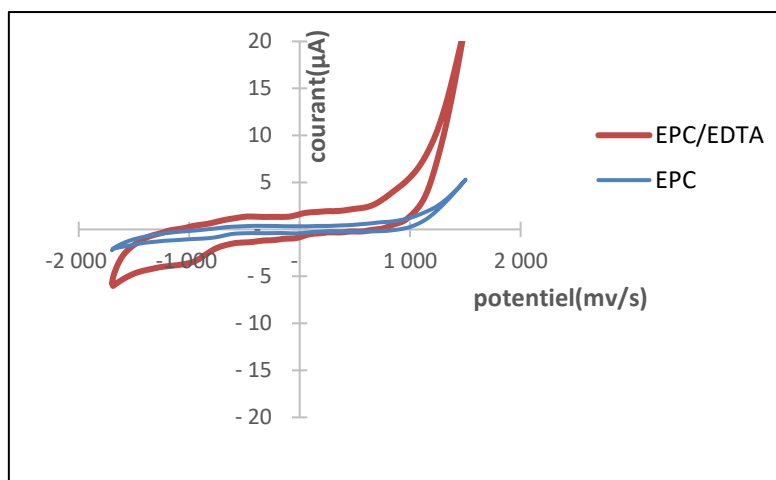
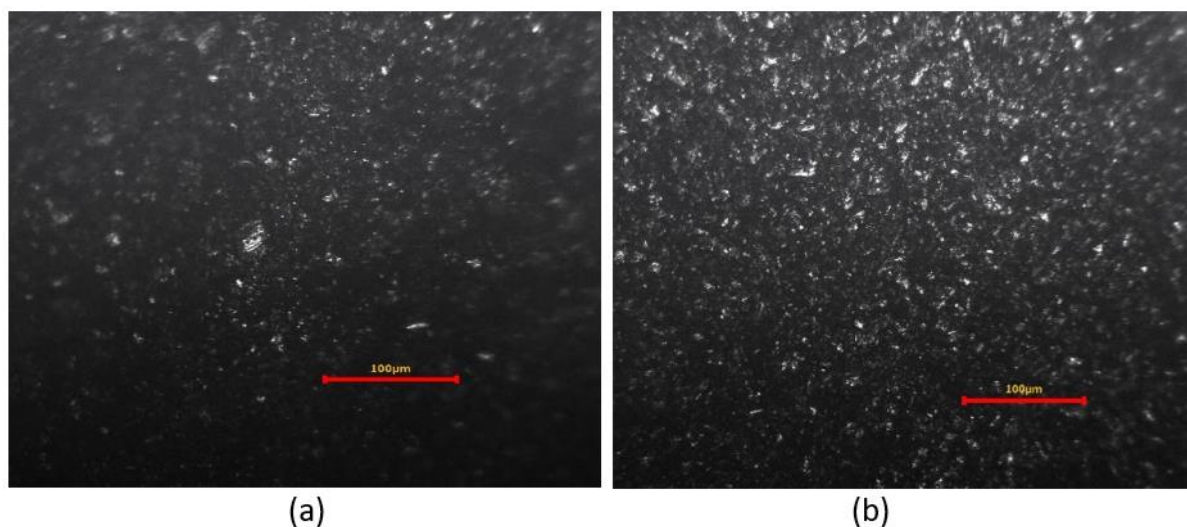


Fig. 3. Superposition des voltammogrammes cycliques de EPC et EPC/EDTA dans une solution de  $\text{HClO}_4$  à 0,1 M;  $v = 100 \text{ mV/s}$ , de -2V à 2V;  $\text{pH} = 3,75$

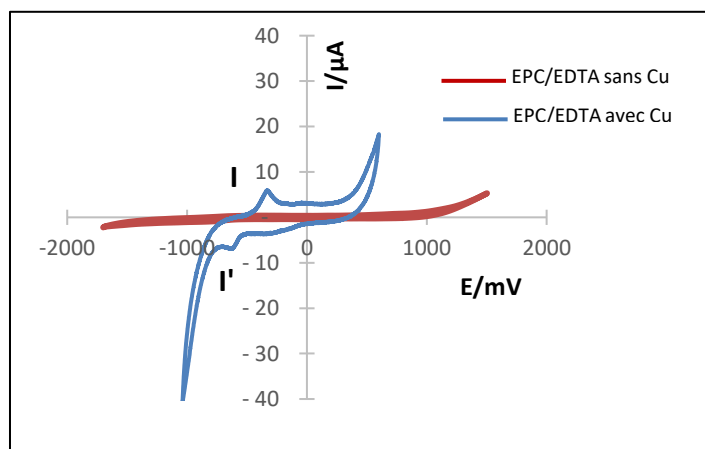
Les surfaces de l'électrode avant et après modification ont été photographiées à l'aide un microscope optique LEICA EZ4HD piloté par un logiciel LAS EZ (figure 4)



**Fig. 4. Microscopie optique (grossissement 10/0.25)**  
**(a) Electrode à pâte de carbone avant modification (EPC<sub>mère</sub>) (b) après modification par l'EDTA (EPC/EDTA)**

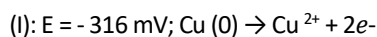
La surface de l'EPC/EDTA est caractérisée par la présence de points de coloration blanche.

L'électrode modifiée a été ensuite caractérisée en présence du cuivre afin d'étudier son comportement électrochimique quant à la détection de ce produit. La figure 5 montre la superposition des voltammogrammes de EPC/EDTA en absence et en présence de 2µm de cuivre.

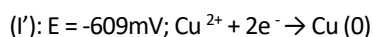


**Fig. 5. Superposition des voltammogrammes cycliques de EPC/EDTA en présence et en absence du cuivre dans une solution de HClO<sub>4</sub> à 0,1 M; v = 100mV/s, pH = 3,7**

Le voltammogramme présente deux pics significatifs dont un pic au balayage aller (I) au potentiel de E = -316 mV/s et un autre pic (I') au balayage retour au potentiel de E = -609 mV/S. Ces pics correspondraient respectivement à l'oxydation et à la réduction du cuivre à la surface de notre électrode EPC/EDTA.



Cette valeur se rapproche de celle de la littérature [16].



### 3.2 INFLUENCE DE LA VARIATION DE LA CONCENTRATION DU CUIVRE

#### 3.2.1 LA VOLTAMMÉTRIE CYCLIQUE

Ce capteur (EPC/EDTA) a fait l'objet d'une caractérisation électrochimique par la voltammétrie cyclique (figure 6) et la voltammétrie à ondes carrées (figure 7) en présence du cuivre. Cette étude a été réalisée en vue d'étudier l'influence de la variation de la concentration du cuivre sur l'électrode.

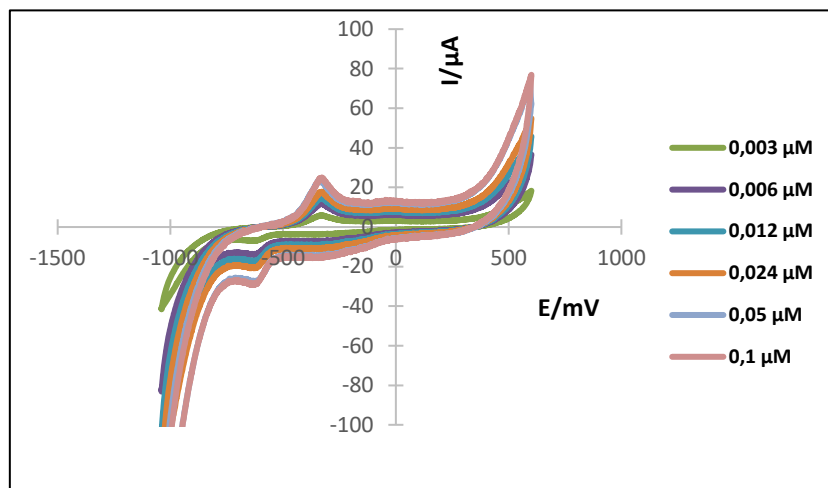


Fig. 6. Voltammogrammes cycliques de EPC/EDTA en présence du cuivre à différentes concentrations dans  $\text{HClO}_4$  à 0,1 M,  $v=100\text{mV/s}$ ,  $\text{pH}=3,7$

Ces voltammogrammes ont été réalisés dans un domaine de concentration allant de 0,003  $\mu\text{M}$  à 0,1  $\mu\text{M}$  de cuivre. Sur chaque voltammogramme, il est observé deux pics dont un pic anodique et un pic cathodique. Ces pics correspondent à l'oxydation et à la réduction du cuivre à la surface de notre électrode.

#### 3.2.2 LA VOLTAMMÉTRIE À ONDES CARRÉES

Dans les conditions expérimentales optimisées, la courbe d'étalonnage pour la détermination du Cu (II) dans la solution de  $\text{HClO}_4$  à 0,1 M a été réalisée par la voltammétrie à ondes carrées avec des concentrations du cuivre allant de 1 à 7nM (figure 7).

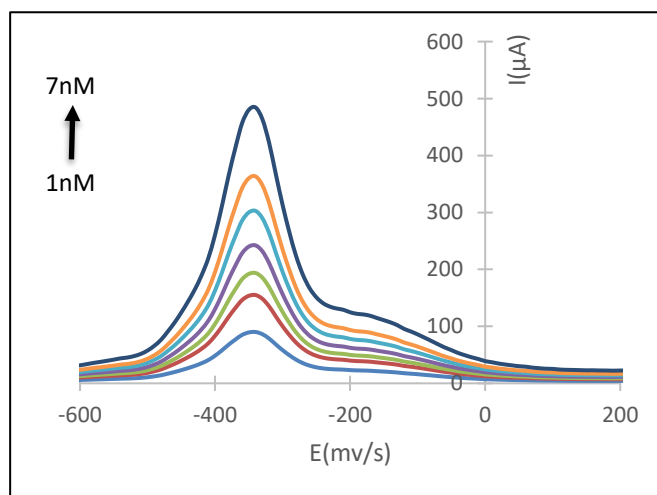


Fig. 7. Voltammogrammes à ondes carrées de EPC/EDTA en présence du cuivre à différentes concentrations dans  $\text{HClO}_4$  à 0,1 M.  $v=100\text{mV/s}$ ,  $\text{pH}=3,7$ ; pas de potentiel ( $E_p$ ) = 5mV;  $f=25\text{Hz}$ ;  $A_m=50\text{mV}$

Le tracé de la courbe d'étalonnage des courants de pics anodiques en fonction de la concentration de Cu (II) est une droite de coefficient de corrélation  $R^2=0.9987$  (figure 8). La courbe d'étalonnage trouve son importance dans la détermination de la concentration du polluant lors des analyses d'échantillons dans des matrices réels. Cela à travers la limite de détection.

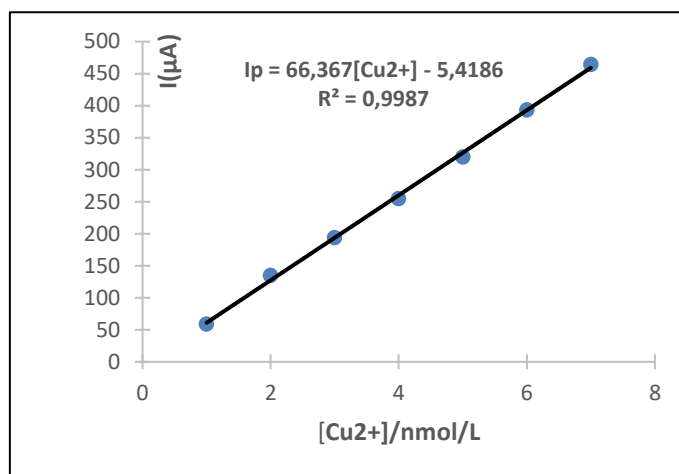


Fig. 8. La courbe d'étalonnage de EPC/EDTA en fonction de la concentration du cuivre

Les limites de détection et de quantification sont respectivement 0,73nM et 2,46nM. Cette limite de détection a été comparée à celles d'autres travaux. Les résultats sont consignés dans le tableau 1.

Tableau 1. Comparaison de limites de détection du présent travail et d'autres travaux réalisés

Electrodes-mère	Electrode modifiée	Domaine de linéarité	Limite de détection	Référence
Électrode en carbone vitreux	Film d'antimoine	0,031–0,78 µM	7,8nM	[17]
Pencil graphite electrode	Graphene quantum dot	0,05–4 nM	12pM	[18]
EPC	EDTA	1-7nM	0,73nM	Présent travail

### 3.3 INFLUENCE DU PH

L'influence du pH a été étudiée dans la gamme de pH allant de 1,7 à 7,89. Cette étude a été faite en vue d'identifier le milieu dans lequel notre électrode développe une bonne électroactivité. La figure 9 présente la superposition des voltammogrammes issus de la caractérisation électrochimique de l'EPC/EDTA dans notre électrolyte support contenant 2µM de cuivre à différentes valeurs de pH. Les pics d'oxydation et de réduction du cuivre sont bien définis et augmentent avec le pH.

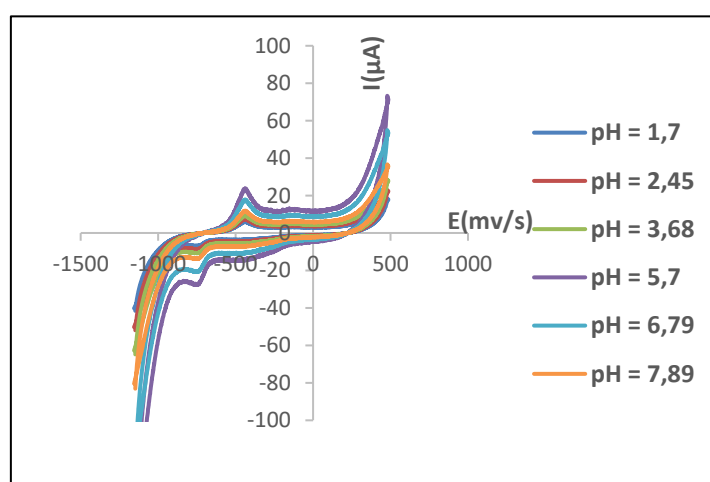


Fig. 9. Courbes voltammétriques de EPC/EDTA en présence de 2µM de cuivre à différentes valeurs de pH dans HClO<sub>4</sub> à 0,1 M,  $v = 100 \text{ mV/s}$

A partir de ces voltammogrammes, l'évolution du pic de courant anodique a été représentée en fonction du pH. La figure 10 présente l'évolution des courants anodique en fonction de l'évolution du pH.

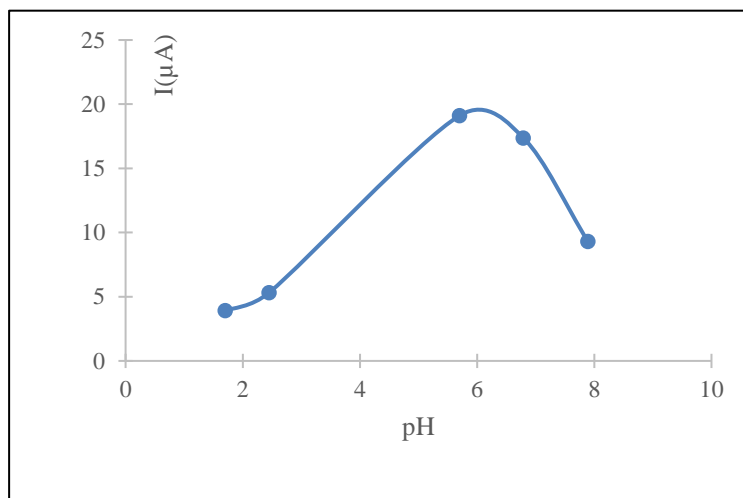


Fig. 10. Evolution du pic en oxydation en fonction du pH

Il est observé une augmentation du courant de pic pour des valeurs de pH allant de 1,7 à 5,7. Au-delà de cette valeur on observe une décroissance des courants anodique. De ce fait la valeur 5,7 est conservée comme le pH idéal pour la détection du cuivre par EPC/EDTA. Cette valeur est proche celle utilisé dans la littérature [19].

### 3.4 LA REPRODUCTIBILITÉ DES RÉSULTATS

La reproductibilité du capteur élaboré pour la détection du cuivre a été étudiée pour cinq électrodes préparées dans de les mêmes conditions, dans l'électrolyte support contenant 2nM de  $\text{Cu}^{2+}$ . La figure 11 présente les résultats obtenus.

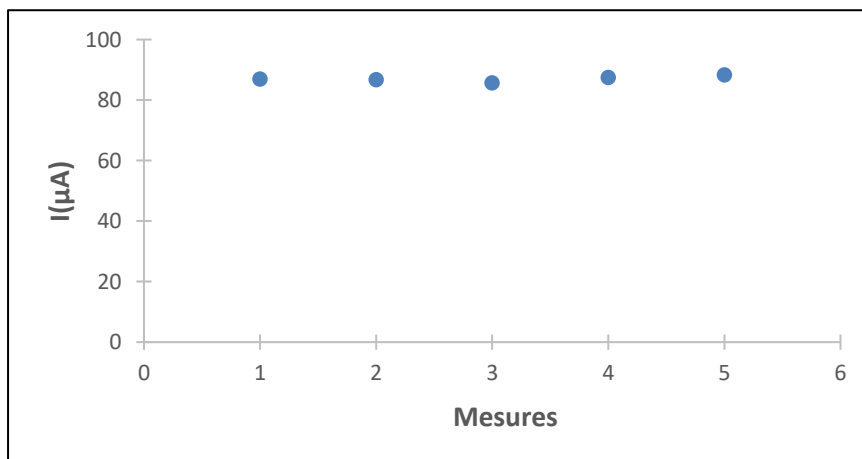


Fig. 11. Variation de la densité de courant des pics obtenus sur l'électrode EPC/EDTA

On note une faible variation du courant pour les cinq mesures effectuées. Au vu de ces résultats, nous pouvons conclure que les résultats sont reproductibles.

## 4 CONCLUSION

Il ressort de notre étude que le capteur élaboré c'est-à-dire EPC/EDTA est capable de détecter le cuivre avec une limite de détection de 0,73 nM et une limite de quantification de 2,46nM. L'étude de l'influence du pH a montré que ce capteur électrochimique est efficace en milieu acide. L'étude de l'influence de la concentration du cuivre sur l'électrode de travail a montré que la densité de courant augmente linéairement avec les concentrations du cuivre. Les résultats sont reproductibles.



En perspective, nous comptons faire une application analytique de cette électrode dans le jus d'orange. Cette application analytique va consister à ajouter le cuivre à différentes concentrations dans le jus d'orange préparé et faire la caractérisation électrochimique de l'électrode. Ceci a pour objectif de tester la capacité de notre électrode à détecter le cuivre dans un aliment. Nous comptons aussi modifier notre électrode par des plantes, en vue d'améliorer la limite de détection de notre électrode.

## REMERCIEMENTS

Nous remercions le Directeur du Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière de l'Université Félix HOUPOUËT-BOIGNY, le Professeur OUATTARA Lanciné, pour avoir facilité nos différentes manipulations. Nous adressons nos remerciements au Professeur Abdelilah CHTAINI pour son encadrement qui nous a permis de mieux cerner les électrodes à pâte de carbone en ce qui concerne leur étude électrochimique.

## REFERENCES

- [1] Kiaune, L. et Singhasemanon, N. Pesticidal copper (I) oxide: environmental fate and aquatic toxicity. *Reviews of environmental contamination and toxicology*, 213; 1-26, 2011.
- [2] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for copper. U.S. department of health and human services, 247-259, 2002.
- [3] Davis, J. A., Volesky, B. et Vierra, R. Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals, *Water Research*, 34, 17, 4270-4278, 2000.
- [4] « Copper: Health Information Summary [archive] », *Environmental Fact Sheet*, New Hampshire Department of Environmental Services, 2005.
- [5] Brewer GJ, « Copper toxicity in the general population », *Clin Neurophysiol*, 121 (4); 459–60, 2010.
- [6] Brewer GJ, « The risk of copper toxicity contributing to cognitive decline in the aging population and to Alzheimer's disease », *J. Am. Coll. Nutr.*, 28 (3); 238–42, 2009.
- [7] Faller P, « Copper and zinc binding to amyloid-beta: coordination, dynamics, aggregation, reactivity and metal-ion transfer », *ChemBioChem*, 10 (18); 2837–45, 2009.
- [8] « Abeta-mediated ROS production by Cu ions: structural insights, mechanisms and relevance to Alzheimer's disease », *Biochimie*, 91 (10); 1212–7, 2009.
- [9] « Evaluation of acute copper toxicity to larval fathead minnows (*Pimephales promelas*) in soft surface waters », *Environ. Toxicol. Chem.*, 24 (2); 408-14, 2005.
- [10] M Klein, P Kaminsky, ML Duc, M Duc *Diagnostic et traitements actuels du saturnisme*. 15, Paris: Elsevier, Vol. 101-109; 1994.
- [11] D. Baize, N. Saby et C. Walter. Le cuivre extrait à l'EDTA dans les sols de France. *Rennes: Etude et Gestion des Sol (INRA)*, 13 (4); 259-268, 2006.
- [12] Pohan Aliou Lemeyonouin Guillaume, Ouattara Lassiné, Kondro Konan Honoré, Kambiré Ollou, Trokourey Albert, *Electrochemical Treatment of the Wastewaters of Abidjan on Thermally Prepared Platinum Modified Metal Oxides Electrodes*, *European Journal of Scientific Research*, 94 (1); 96-10, 2013.
- [13] C. A. McDermott, K. R. Kneten, and R. L. McCreery, «Electron Transfer Kinetics of Aquated Fe + 3 / + 2, Eu + 3 / + 2, and V + 3 / + 2 at Carbon Electrodes Inner Sphere Catalysis by Surface Oxides», s.l.: *J. Electrochem. Soc* 140 (9); 2593–2599, 1993.
- [14] McCreery, K. R. Kneten and R. L. «Effects of redox system structure on electron-transfer kinetics at ordered graphite and glassy carbon electrodes», s.l.: *Anal. Chem* 64 (21); 2518–2524, 1992.
- [15] J.C. Miller, J.N. Miller, « Basic statistical methods for analytical chemistry. Part I. Statistics of repeated measurements », *Analyst*, 113; 1351–1356, 1988.
- [16] Doblhofer, Karl, Doblhofer, Karl; Wasle, Sabine; Soares, David M.; Weil, Konrad G; Ertl, Gerhard An EQCM Study of the Electrochemical Copper (II) /Copper (I) /Copper System in the Presence of PEG and Chloride Ions. 150 (10), Berlin: *Journal of The Electrochemical Society*, 657- 664. 0013-4651, 2003.
- [17] Xiaoxia Xu, Guotao Duan, Yue Li, Guangqiang Liu, Jingjing Wang, Hongwen Zhang, Zhengfei Dai, and Weiping Cai, *American Chemical Society*, 6; 65–71, 2014.
- [18] F. Ahour, M. Taheri, Anodic stripping voltammetric determination of copper (II) ions at a graphene quantum dot-modified pencil graphite electrode, *Journal of the Iranian Chemical Society*; 15; 343-350, 2018.
- [19] Inderpreet Kaur, Manish Sharma, Sarbjeet Kaur, Amanpreet Kaur; Ultra-sensitive electrochemical sensors based on self-assembled chelating dithiol on gold electrode for trace level detection of copper (II) ions. 312, Amritsar, Punjab: *Sensors and Actuators: B. Chemica*, 0925-4005, 2020.