

УДК 543.257.5

Е.А. Лейтес, М.Ю. Быкова

Определение серебра вольтамперометрическим методом

E.A. Leytes, M.Yu. Bykova

Silver Determination by Voltammetry

Целью данной работы является определение серебра методом катодной вольтамперометрии. В результате исследования подобраны оптимальные условия определения серебра на стеклоуглеродном электроде методом катодной вольтамперометрии.

Ключевые слова: вольтамперометрия, катодная вольтамперометрия, стеклоуглеродный (СУ) электрод.

Высокая химическая устойчивость, ценные физические и потребительские свойства сделали серебро незаменимым материалом для изготовления украшений, сплавов различного назначения. Бактерицидное действие серебра используют в медицине. Применение серебра и его соединений стимулировало совершенствование методов определения микроколичеств элемента.

Так, в литературе уделено значительное внимание определению серебра методом анодной инверсионной вольтамперометрии [1–3]. Сведений о катодном вольтамперометрическом определении серебра очень мало. В [4] следовые количества серебра накапливали в ацетатном буферном растворе на угольном пастовом электроде, модифицированном ализарин фиолетовым, образующим комплекс с серебром, и затем определяли катодной вольтамперометрией в 0,05 М H_2SO_4 . В [5] предложен способ извлечения малых количеств Ag^+ из водных растворов при помощи полипиррольных пленок, синтезируемых в присутствии п-толуолсульфоната и последовательно обрабатываемых 0,5 М раствором NaOH и 0,5 М HNO_3 . В среде 0,5 М HNO_3 на полипиррольных пленках происходило безэлектродное восстановление ионов Ag^+ ($0,5-25 \cdot 10^{-6}$) М и удерживание металлического серебра структурой полипиррола. Содержание серебра в пленках находили методом дифференциальной импульсной инверсионной вольтамперометрии.

Цели работы – определение серебра методом катодной вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде и изучение влияния комплексона (III), образующего малоустойчивый комплекс с серебром ($pK=7,2$).

Полярографические исследования проводили в постоянноточковом режиме регистрации вольтамперограмм с линейной разверткой потенциала.

The purpose of this investigation is to determine silver by method of cathodic voltammetry. As a result the study picked up the optimal condition to determine silver on glass-carbon electrode by cathodic voltammetry.

Key words: voltammetry, cathodic voltammetry, glass-carbon (GC) electrode.

В двухэлектродной электрохимической ячейке в качестве рабочего использован стеклоуглеродный электрод. Электрод сравнения – хлоридсеребряный, соединенный с ячейкой электролитическим ключом, заполненным KNO_3 .

В качестве фонового электролита для определения серебра применяли KNO_3 .

Для уточнения оптимизации условий определения проводили выбор начального потенциала, времени накопления, скорости развертки. Катодную вольтамперограмму регистрировали от потенциала 0,5 В. Пик серебра (I) регистрировали при потенциале 0,05 В.

Из рисунка 1 видно, что максимальное значение тока пика регистрируется при 0,5 В. При отклонении от $E=0,5$ В величина тока пика снижалась. При потенциалах начала развертки 0,2 В, 0,3 В, 0,6 В и 0,7 В не только уменьшался сигнал, но и ухудшалась форма кривых электровосстановления серебра. При потенциалах начала развертки 0,1 В и 0,8 В сигнал восстановления серебра (I) практически не выражен.

Из рисунка 2 можно заключить, что при времени накопления 20 с накопления величина тока пика максимальна. Данный факт можно объяснить временем установления равновесия в обратимой реакции восстановления-окисления ионов серебра (I). При увеличении времени накопления величина тока пика уменьшается.

В фон KNO_3 величина тока пика линейно возрастала с увеличением скорости развертки. Максимальное значение тока достигается при $V=100$ мВ/с (рис. 3).

Зависимость тока пика восстановления серебра (I) от его концентрации в растворе линейна в интервале $2 \cdot 10^{-6}$ М – $8 \cdot 10^{-5}$ М (рис. 4). Правильность методики определения серебра (I) на стеклоуглеродном электроде проверена на модельных растворах методом «введено – найдено».

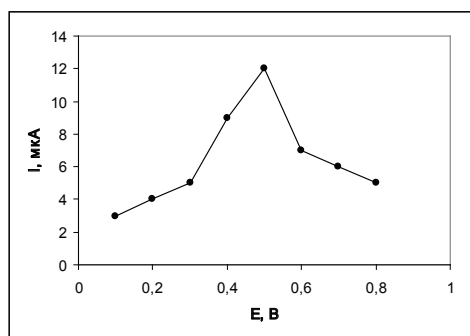


Рис. 1. Величина пика электровосстановления серебра (I) при разных потенциалах начала развертки. Фон – 1 М KNO₃; v = 100 мВ/с; t = 10 с; C_{Ag⁺} = 4·10⁻⁵ М)

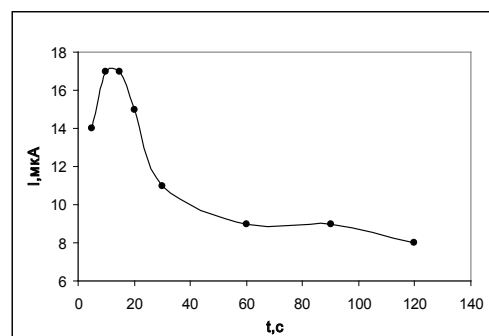


Рис. 2. Величина пика серебра при различном времени накопления. Фон – 1 М KNO₃; E_{нач.разв.} = 0,5 В; v = 100 мВ/с; C_{Ag⁺} = 4·10⁻⁵ М

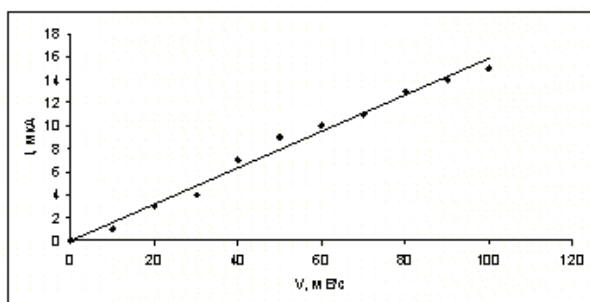


Рис. 3. Величина тока восстановления серебра (I) при различной скорости развертки. Фон – 1 М KNO₃; E_{нач.разв.} = 0,5 В; t = 10 с; v = 100 мВ/с; C_{Ag⁺} = 4·10⁻⁵ М

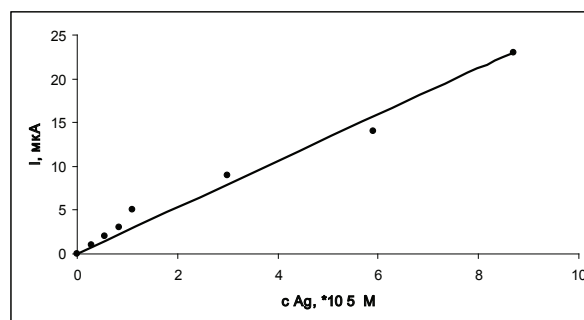


Рис. 4. Величина тока пика при различной концентрации серебра. Фон – 1 М KNO₃; E_{нач.разв.} = 0,5 В; t = 10 с; v = 100 мВ/с

Методика применена для определения содержания серебра в медицинском препарате «Протаргол».

«Протаргол» (Protargolum, Argentum proteinicum) – это коричнево-желтый порошок без запаха, слабогорького и слегка вяжущего вкуса. Легко растворим в воде, нерастворим в спирте, эфире, хлороформе. Содержит 7,8–8,6% серебра. Из порошка «Протаргола» в аптеке готовят растворы с содержанием серебра 4,5·10⁻⁶ М. Ионы серебра (I) в препарате находятся в коллоидном состоянии, стабилизированы белками и различными

аминокислотами. Применяют как вяжущее, антисептическое и противовоспалительное средство для смазывания слизистых оболочек верхних дыхательных путей, в глазных каплях при конъюнктивите.

К 5 мл фонового раствора KNO₃ добавляли исследуемый раствор «Протаргола» по 0,02 мл. Величина тока пика увеличивалась с каждой каплей, максимальный объем добавляемой пробы составлял 0,2 мл. Затем вводили добавку 0,02 мл из раствора серебра с концентрацией 7,1·10⁻⁴ М (см. таблицу).

Результаты исследования медицинского препарата «Протаргол»

№	Δh _x , (мм)	C _{доб} , М	V _{доб} , (мл)	Δh _{доб} , (мм)	ΔC _x , М
1	12	7,1·10 ⁻⁴	0,02	20	4,3·10 ⁻⁶
2	12			20	4,3·10 ⁻⁶
3	14			23	4,4·10 ⁻⁶

Содержание серебра в исследуемом растворе (4,3±0,2)·10⁻⁶ М, что соответствует действитель-

ности (содержание серебра в «Протарголе» – 4,5·10⁻⁶ М).

Библиографический список

1. Xie Hong-qi, Li Yi-heng (Department of Chemistry, Hengyang). Square wave anodic stripping determination of silver using a carbon paste electrode modified with a strong acid ion-exchanger // *Anal. Lett.* – 2003. – 36, №13.
2. Кирюшов В.Н., Вайс А.А., Скворцова Л.И. Определение серебра в питьевых и пресных природных водах методом инверсионной вольтамперометрии с углеродными электродами // *Электрохимические методы анализа (ЭМА-99)* : тез. докл. 5-й Всерос. конф. с участием стран СНГ (Москва, 6–8 дек. 1999 г.). – М., 1999.
3. Колпакова В.А., Коробейников А.Ф. Определение серебра в фиксажных растворах методом инверсионной вольтамперометрии на графитовом обновляемом электроде // *Электрохимические методы анализа (ЭМА-99)* : тез. докл. 5-й Всерос. конф. с участием стран СНГ (Москва, 6–8 дек. 1999 г.). – М., 1999.
4. Yang Chun-Hai. Определение следовых количеств серебра методом адсорбционной вольтамперометрии с применением углеродного пастового электрода, модифицированного ализариновым фиолетовым. *Xiangtan daxue ziran kexue xuebao* // *Natur. Sci. J. Xiangtan Univ.* – 2003. – 25, №3.
5. Pickup N.L., Shapiro J.S., Wong D.K. Extraction of silver by polypyrrole films upon a base – acid treatment // *Anal. Chim. Acta.* – 1998. – 364, 1–3.