

УДК 543.257

Е.А. Лейтес, И.А. Тимофеева

Определение серебра (I) методом катодной вольтамперометрии

E.A. Leytes, I.A. Timofeeva

Silver (I) Determination by Cathodic Voltammetry

В результате исследования подобраны оптимальные условия определения серебра (I) и изучено влияние 8-оксихинолина на его электрохимическое поведение методом катодной вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде. В работе показана возможность определения серебра (I) на уровне концентраций $n \cdot 10^{-6}$.

Ключевые слова: вольтамперометрия, катодная вольтамперометрия, восстановление серебра (I), 8-оксихинолин, стеклоуглеродный (СУ) электрод, буферный раствор Бриттона-Робинсона, ток пика серебра.

В настоящее время актуальность работ в области создания эффективных методов и средств анализа состава веществ определяется растущей потребностью целого ряда областей химической науки.

В качестве объекта исследования выбрано серебро, так как широкое применение этого драгоценного металла и его соединений издавна стимулировало разработку и развитие методов качественного обнаружения и количественного определения данного элемента.

Современные инструментальные методы обнаружения и определения малых количества серебра: рентгено-флуоресцентный, кулонометрический (в сплавах на основе золота), атомной спектрометрии, например с индуктивно связанной плазмой, активно развиваются.

Вольтамперометрический метод обладает рядом преимуществ в ряду названных выше, отличаясь относительной простотой и низкой стоимостью аппаратуры при удовлетворительной чувствительности, разнообразии определяемых веществ в широком диапазоне их содержаний, экспрессностью, возможностью автоматизации процедуры анализа.

В литературе уделено значительное внимание определению серебра методом анодной инверсионной вольтамперометрии [1–4]. Сведений о катодном вольтамперометрическом определении серебра очень мало. Во многих случаях с помощью данного метода в присутствии комплексообразующих веществ удается снизить предел обнаружения металлов [5–9].

Цель данной работы — выбрать оптимальные условия определения серебра (I) в присутствии 8-оксихинолина методом катодной вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде.

As a result of research optimum conditions are picked up and influence 8-oksikhinolin on electrochemical behavior of silver (I) is studied by method of cathodic voltammetry on glassy carbon electrode. The possibility to define silver (I) at a level of concentration of $n \cdot 10^{-6}$ is shown.

Key words: voltamperometry, cathodic voltamperometry, silver (I) restoration, 8-oksikhinolin, glassy carbon electrode, Britton-Robinson's buffer solution, current of peak of silver.

К раствору серебра (I) с концентрацией $4 \cdot 10^{-4}$ М добавляли различные концентрации 8-оксихинолина в интервалах от $8 \cdot 10^{-5}$ до $1,2 \cdot 10^{-4}$ М (рис. 1) и от $4 \cdot 10^{-7}$ до $4 \cdot 10^{-5}$ М (рис. 2). Более высокие концентрации 8-оксихинолина исследовать не удалось из-за низкой растворимости вещества в воде. При увеличении концентрации 8-оксихинолина в растворе происходит небольшое возрастание величины тока пика серебра без смещения потенциала пика. Пик при $E=0,05$ В соответствует восстановлению серебра.

Из рисунков 1 и 2 следует, что наибольшая величина тока пика при концентрации 8-оксихинолина $\approx 10^{-5}$ М. Приготовление раствора большей концентрации ($1 \cdot 10^{-1}$ М) невозможно из-за ограниченной растворимости 8-оксихинолина в воде. Точка, соответствующая нулю, представлена для сравнения величины тока пика при отсутствии 8-оксихинолина.

Зависимость величины тока от концентрации серебра при концентрации 8-оксихинолина $4 \cdot 10^{-5}$ М иллюстрирует рисунок 3.

Зависимость величины тока пика от концентрации серебра линейна в диапазоне концентраций $[4,0 \cdot 10^{-6} - 3,5 \cdot 10^{-5}]$ М, однако проверка правильности методом «введено — найдено» показала, что результаты согласуются только для величин низких концентраций ($10^{-5} - 10^{-6}$) М, поэтому для дальнейших определений возникла необходимость оптимизировать условия.

С целью изучения электрохимического поведения серебра в присутствии 8-оксихинолина во всем диапазоне рН применен универсальный буферный раствор (Бриттона-Робинсона). В состав данного раствора входят 0,04 М растворы фосфорной, уксусной и борной кислот, а также раствор 0,2 М NaOH, от объ-

ема которого зависит реакция среды. Универсальный буфер позволяет получить растворы с диапазоном рН от 1,81 до 11,98.

Зависимость тока восстановления серебра с добавлением 8-оксихинолина от рН фонового раствора представлена на рисунке 4.

Видно, что при $\text{pH} \approx 2$ пик тока серебра наибольший. Поскольку универсальный буфер имеет интервал рН (1,81–11,98), а значение 1,81 наибольшее по току, изучено поведение серебра при $\text{pH} < 1,81$. С этой целью применяли фоновый раствор HNO_3 с $\text{pH} = 0,05$; 0,10 и 0,16.

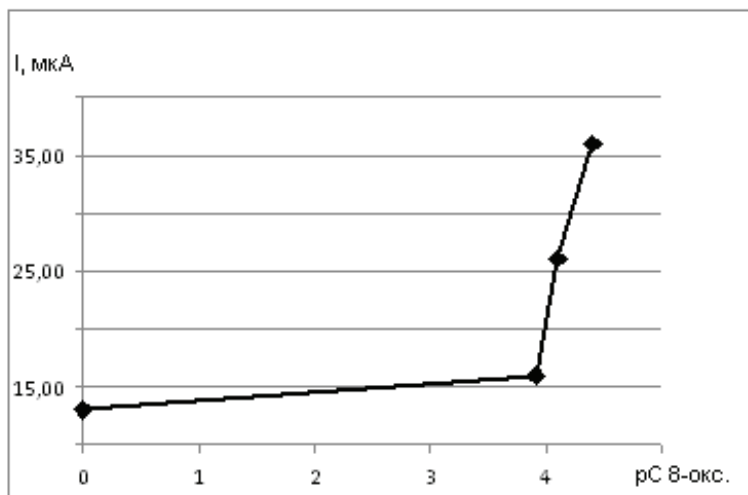


Рис. 1. Зависимость тока восстановления серебра от концентрации 8-оксихинолина. Фон — 1М KNO_3 ; $C_{\text{Ag}} = 4 \cdot 10^{-4}$ М; $t = 30$ с

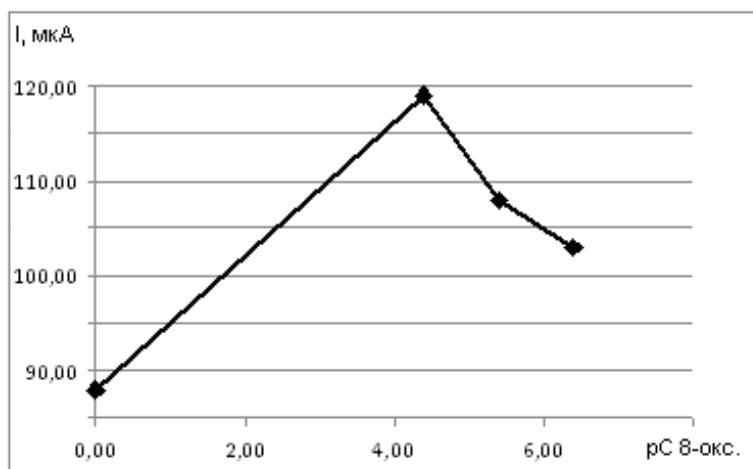


Рис. 2. Зависимость тока восстановления серебра от концентрации 8-оксихинолина. Фон — 1 М KNO_3 ; $C_{\text{Ag}} = 4 \cdot 10^{-4}$ М; $\tau = 30$ с

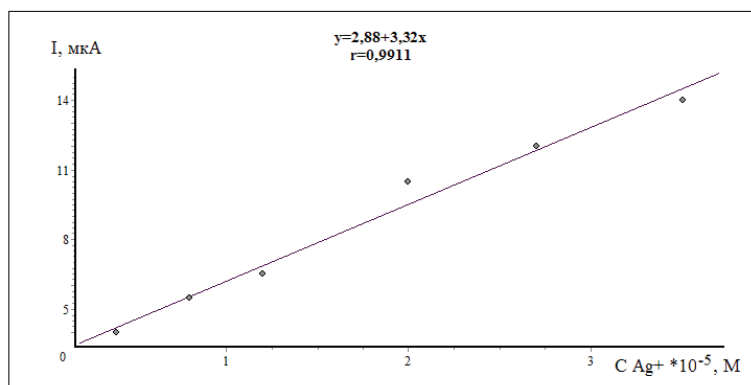


Рис. 3. Величина тока пика при различной концентрации серебра. Фон — 1 М KNO_3 ; $C_{8\text{-окс.}} = 4 \cdot 10^{-5}$ М; $v = 100$ мВ/с; $t = 10$ с

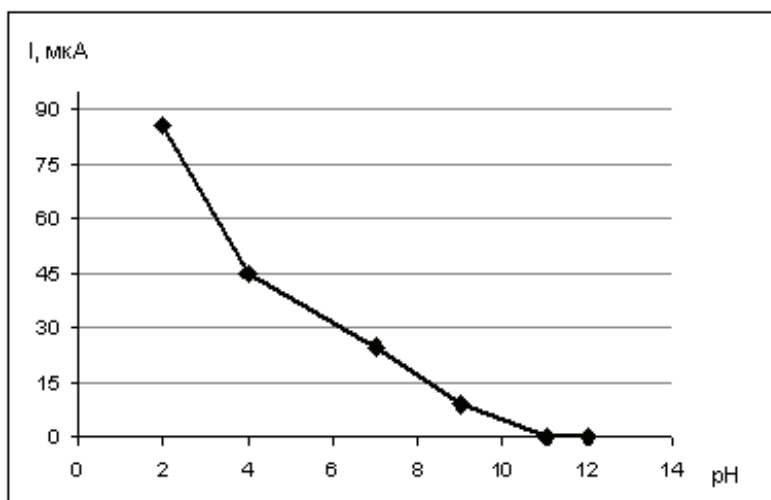


Рис. 4. Зависимость тока восстановления серебра от pH раствора. Фон — раствор Бриттона-Робинсона; $t = 30$ с; $C_{Ag^+} = 1,6 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{8-окс.} = 4 \cdot 10^{-5}$ М

Из рисунка 5 видно, что ток пика с pH=1 меньше, чем при pH≈2. Поэтому оптимальным значением при определении серебра на фоне раствора Бриттона-Робинсона выбрано pH=1,81. Выбор между фоновым раствором 1 М KNO₃ и фоновым раствором Бриттона-Робинсона (pH=1,81) основан на зависимости величины тока от концентрации серебра (рис. 6). Зависимость величины тока от концентрации серебра в диапазоне $[4,0 \cdot 10^{-6} - 3,1 \cdot 10^{-5}]$ М и фоновом растворе Бриттона-Робинсона (pH=1,81) линейна, но проверка правильности методом «введено — найдено» так же, как и при использовании фона 1 М KNO₃, показала, что результаты согласуются только в порядке величин.

На рисунке 7 объединены вольтамперограммы электровосстановления серебра в присутствии 8-оксихинолина различных составов фоновых растворов (1 М KNO₃ и Бриттона-Робинсона, pH=1,81).

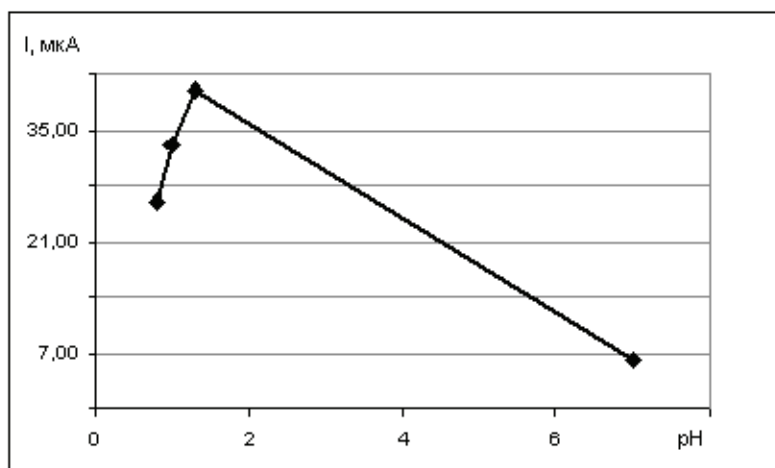


Рис. 5. Зависимость тока восстановления серебра от pH раствора. Фон — HNO₃; $\tau = 30$ с; $C_{Ag^+} = 1,6 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{8-окс.} = 4 \cdot 10^{-5}$ М

При малых концентрациях серебра ($4,0 \cdot 10^{-6}$, $2,7 \cdot 10^{-5}$ М) более выражен сигнал на фоне Бриттона-Робинсона (pH=1,81), чем на фоне 1 М KNO₃, в то время как при концентрации $2,0 \cdot 10^{-4}$ М сигнал в обоих фоновых электролитах соизмерим.

Последний факт позволил в дальнейших экспериментах использовать оба электролита, как 1 М KNO₃, так и Бриттона-Робинсона (pH=1,81), в качестве вольтамперометрического фона.

В 1 М KNO₃ максимальное значение тока пика достигали при $v=60$ мВ/с (рис. 8). Данное значение выбрано как оптимальное в дальнейших экспериментах.

При увеличении времени выдерживания до 40 с величина тока пика повышалась, а при дальнейшем возрастании времени снижалась, соответственно оптимальное время выдерживания составляет 40 с.

В растворе Бриттона-Робинсона максимальное значение тока достигалось при $v=60$ мВ/с.

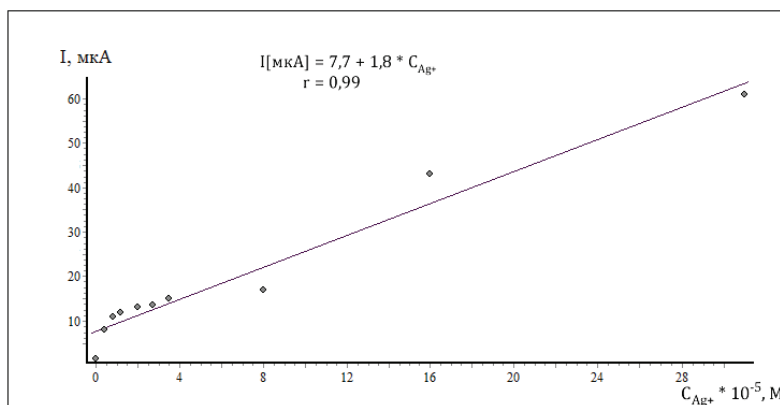


Рис. 6. Величина тока пика при различной концентрации серебра. Фон – раствор Бриттона-Робинсона (pH=1,81); $C_{8-окс.} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $v = 100 \text{ мВ/с}$; $t = 10 \text{ с}$

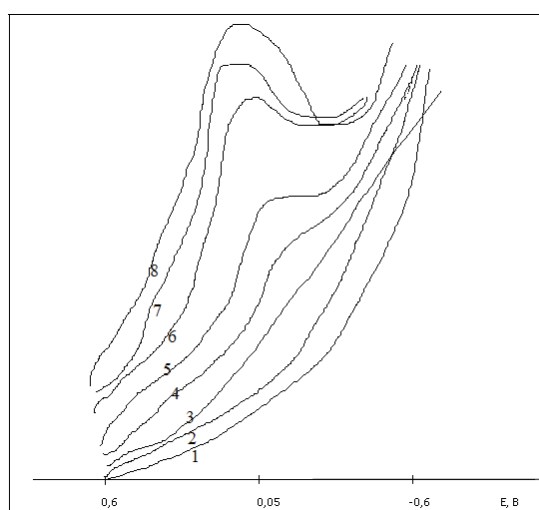


Рис. 7. Вольтамперограммы электровосстановления серебра (I) на поверхности стеклоглеродного электрода с добавлением 8-оксихинолина при разных концентрациях серебра

1 — фон KNO_3 ; 2 — фон Бриттона-Робинсона (pH=1,81); 3 — фон $\text{KNO}_3 + C_{8-окс.} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ M} + C_{\text{Ag}^+} = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; 4 — фон $\text{KNO}_3 + C_{8-окс.} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ M} + C_{\text{Ag}^+} = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 5 — фон $\text{KNO}_3 + C_{8-окс.} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ M} + C_{\text{Ag}^+} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; 6 — фон Бриттона-Робинсона (pH=1,81) + $C_{8-окс.} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ M} + C_{\text{Ag}^+} = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; 7 — фон Бриттона-Робинсона (pH=1,81) + $C_{8-окс.} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ M} + C_{\text{Ag}^+} = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 8 — фон Бриттона-Робинсона (pH=1,81) + $C_{8-окс.} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ M} + C_{\text{Ag}^+} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

При времени выдерживания 10 с величина тока пика наибольшая, а при дальнейшем увеличении времени она снижается. Уменьшение величины тока пика в фоновом растворе 1 M KNO_3 объясняется эффектом заполнения поверхности электрода веществом; скорость реакции восстановления падает вследствие большей устойчивости адатомов серебра в переходном состоянии на электроде, чем в электролите.

Величины тока пика восстановления серебра на фоновых растворах 1 M KNO_3 и Бриттона-Робинсона (pH 1,81) представлены на рисунках 8 и 9.

Градуировочный график (рис. 8) линеен в интервале $[4,0 \cdot 10^{-6} - 2,7 \cdot 10^{-5}] \text{ M}$. При концентрации серебра более $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ аналитический сигнал снижался, что, возможно, связано с образованием комплексного соединения серебра с 8-оксихинолином в объеме раствора.

При использовании раствора Бриттона-Робинсона (рис. 9) пики восстановления серебра выражены более четко, линейность графика сохраняется при всех концентрациях серебра. Правильность определения серебра (I) с добавлением 8-оксихинолина на стеклоглеродном электроде при использовании фона Бриттона-Робинсона проверена на модельных растворах методом «введено — найдено» (табл. 1).

Один из возможных вариантов методики — внесение 8-оксихинолина вместе с каждой добавкой серебра. На рисунке 10 представлен соответствующий график — величина тока пика при различных концентрациях серебра в диапазоне $[1,5 \cdot 10^{-6} - 2,5 \cdot 10^{-4}] \text{ M}$.

Результаты проверки с помощью модельных растворов методом «введено — найдено» для этого случая представлены в таблице 2.

Определение серебра (I) методом катодной вольтамперометрии

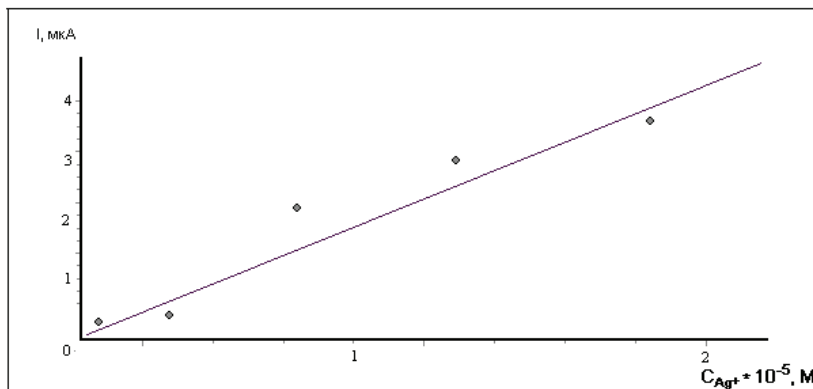


Рис. 8. Величина тока пика при различной концентрации серебра. Фон — 1 М KNO_3 ; $v = 60$ мВ/с; $t = 40$ с; $C_{8\text{-окс.}} = 4 \cdot 10^{-5}$ М

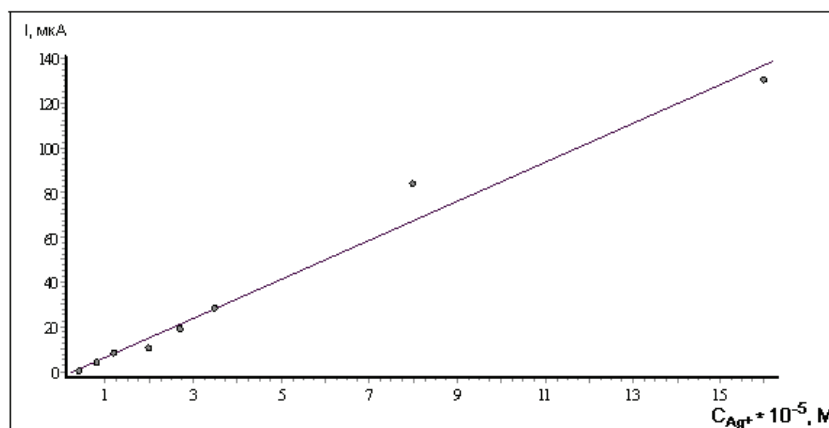


Рис. 9. Величина тока пика при различной концентрации серебра. Фон — раствор Бриттона-Робинсона, $\text{pH}=1,81$; $v = 60$ мВ/с; $t = 10$ с, $C_{8\text{-окс.}} = 4 \cdot 10^{-5}$ М

Таблица 1

Результаты проверки правильности методом «введено — найдено»

Введено $C_{\text{Ag}^+} \cdot 10^{-5}$ М	Найдено $C_{\text{Ag}^+} \cdot 10^{-5}$ М	Sr
0,40	$0,43 \pm 0,15$	0,14
0,80	$0,83 \pm 0,15$	0,07
1,20	$1,2 \pm 0,20$	0,08

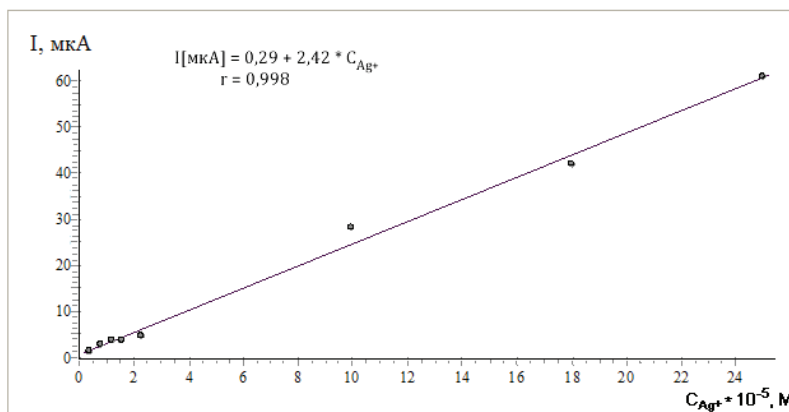


Рис. 10. Величина тока пика при различной концентрации серебра. Фон — раствор Бриттона-Робинсона, $\text{pH}=1,81$; $v = 60$ мВ/с; $t = 10$ с

Результаты проверки правильности методом «введено — найдено»

Введено $C_{Ag^+} \cdot 10^{-5} \text{ M}$	Найдено $C_{Ag^+} \cdot 10^{-5} \text{ M}$	Sr
0,40	0,31±0,07	0,03
1,20	1,4±0,2	0,2
10,00	11,5±1,7	0,06

Библиографический список

- Mohadesi A., Taher M.A. Stripping voltammetric determination of silver (I) at carbon paste electrode modified with 3-amino-2-mercapto quinazolin-4(3H)-one *Talanta*. — 2007. — 71, №2.
- 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.
- Определение следовых количеств серебра методом анодной инверсионной вольтамперометрии с использованием углеродного пастового электрода, модифицированного полимерным соединением urushiol-Al Yingyong *huaxue=Chin. J. Appl. Chem.* — 2003. — 20, №6.
- Svegl Irena Grabec. Vermiculite clay mineral as an effective carbon paste electrode modifier for the preconcentration and voltammetric determination of Hg (II) and Ag (I) ions / Svegl Irena Grabec, Kolar Mitja, Ogorevc Bozidar, Pihlar Boris // *Fresenius' J. Anal. Chem.* [бывш. *Fresenius' Z. Anal. Chem.*]. — 1998. — 361, 4.
- Pickup N.L., Shapiro J.S., Wong D.K. Y. Extraction of silver by polypyrrole films upon a base-acid treatment // *Anal. Chim. Acta.* — 1998. — 364, 1–3.
- Yang Chun-Hai. Определение следовых количеств серебра методом адсорбционной вольтамперометрии с применением углеродного пастового электрода, модифицированного ализириновым фиолетовым. *Xiangtan daxue ziran kexue xuebao // Natur. Sci. J. Xiangtan Univ.* — 2003. — 25, №3.
- Sha-Sheng Hunag, Zhan-Guang Chen, Bi-Fen Li, Hui-Gai Lin and Ru-Qin Yu. Preconcentration and voltammetric measurement of silver (I) with a carbon paste electrode modified with 2,9-dichloro-1,10-phenanthroline-surfactant // *Analyst.* — 1994. — 119, №8.
- Лейтес Е. А., Усова Т. В. Вольтамперометрическое определение меди (II) // *Известия Алтайского государственного университета.* — 2011. — № 3/1(71).
- Лейтес Е. А., Кушникова А. С. Вольтамперометрическое определение ртути (II+) // *Известия Алтайского государственного университета.* — 2011. — № 3/2(71).