



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014150975/28, 15.12.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.12.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 15.12.2014

(45) Опубликовано: 10.04.2016 Бюл. № 10

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU2330274C1, 27.07.2007. SU1711065A1,
07.02.1992. SU1460657A1, 23.02.1989.
SU1081517A1, 23.03.1983. JP2009025217A,
05.02.2009.

Адрес для переписки:

656049, г. Барнаул, пр. Ленина, 61, Алтайский
государственный университет, отдел охраны
интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

Лейтес Елена Анатольевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования "Алтайский
государственный университет" (RU)

(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА КАТОДНОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЕЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области аналитической химии. Согласно изобретению предложен способ определения серебра катодной вольтамперометрией из фонового раствора, содержащего 4,5 мл 1 М KNO₃ и 0,5 мл 0,1 М этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА), из образующегося комплексного соединения на стеклоуглеродном электроде. При этом на индикаторный электрод подают потенциал предварительного электролиза (+0,5 В), при котором регистрируется максимальное значение

тока пика, и в течение времени накопления от 10 с до 20 с проводят электроконцентрирование определяемого вещества на электроде, регистрируют ток пика при потенциале от +0,04 В до +0,07 В и скорости развертки потенциала 100 мВ/с. Изобретение позволяет на 2-3 порядка снизить нижнюю границу определяемых содержаний до $2,8 \cdot 10^{-8}$ М (Sr=0,20), а также поскольку измерение аналитического сигнала проходит в одну стадию, то это ускоряет процесс определения концентрации серебра. 4 ил, 3 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2014150975/28, 15.12.2014**(24) Effective date for property rights:
15.12.2014

Priority:

(22) Date of filing: **15.12.2014**(45) Date of publication: **10.04.2016** Bull. № 10

Mail address:

**656049, g. Barnaul, pr. Lenina, 61, Altajskij
gosudarstvennyj universitet, otdel okhrany
intellektualnoj sobstvennosti**

(72) Inventor(s):

Lejtes Elena Anatolevna (RU)

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
professionalnogo obrazovaniya "Altajskij
gosudarstvennyj universitet" (RU)**

(54) **METHOD OF DETERMINING SILVER BY CATHODE VOLTAMMETRY**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention discloses a method of determining silver via cathode voltammetry of background solution containing 4.5 ml of 1 M KNO₃ and 0.5 ml of 0.1 M sodium ethylene diamine tetraacetate (EDTA), from formed complex compound on glassy-carbon electrode. On indicator electrode is fed potential preliminary electrolysis (+0.5 V), at which maximum value of peak current is recorded, and during accumulation time from 10 to 20 s electro-concentration of analyte onto electrode current peak at potential of

+0.04 V to +0.07 V and potential sweep rate of 100 mV/s. Invention enables by an order of 2-3 to reduce lower bound of determined content of up to $2.8 \cdot 10^{-8}$ M (Sr=0.20), as well as measurement of analytical signal passes in a single step, it speeds up process of determining concentration of silver.

EFFECT: reducing boundary of determined content and faster process of determining concentration of silver.

1 cl, 4 dwg, 3 tbl

Изобретение относится к области аналитической химии, в частности к определению серебра вольтамперометрическим методом.

Известен вольтамперометрический способ определения серебра в водных средах - патент РФ №2330274 от 27.07.2008, бюл. №21 // Соколов М.А., Алексеева Н.А., Шишкина Е.А. //, заключающийся в электрохимическом осаждении продуктов восстановления серебра на предварительно подготовленном твердом рабочем электроде из инертного материала (например, углесталла) из раствора, который представляет собой анализируемое вещество, растворенное в фоновом электролите, и последующем электрохимическом растворении ранее осажденных продуктов восстановления серебра с регистрацией вольтамперной кривой. Концентрацию серебра определяют по величине анодного пика электрохимического растворения продуктов восстановления серебра. В качестве фонового электролита, в котором предварительно растворяют анализируемое вещество, используется серная кислота концентрации не менее 0,01 моль/дм³ с добавкой ионов меди таким образом, чтобы в анализируемом растворе суммарная концентрация ионов меди была не менее $3 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³. Электрохимическое осаждение продуктов восстановления серебра проводят при отрицательном потенциале твердого рабочего электрода, установленном в диапазоне от -250 до -300 мВ (относительно хлоридсеребряного электрода сравнения). Осажденные продукты восстановления серебра растворяют при скорости изменения потенциала на рабочем электроде не более 500 мВ/с электрохимическим способом и регистрируют вольтамперную кривую. Аналитическим сигналом серебра является высота анодного пика электрохимического растворения серебра на вольтамперной кривой в области потенциалов от +300 до +500 мВ. Изобретение позволяет измерять микроконцентрации серебра до $5 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³ в различных объектах с высокой точностью.

Недостатком вольтамперометрического способа измерения концентрации серебра является двухстадийность процесса, а именно предварительное осаждение продуктов восстановления серебра на рабочем электроде и последующее электрохимическое растворение ранее осажденных продуктов восстановления серебра, что увеличивает длительность процесса.

Из известных технических решений наиболее близким по назначению и технической сущности к заявляемому объекту - прототипом - является статья «Определение серебра вольтамперометрическим методом» (авторы Е.А. Лейтес, М.Ю. Быкова // Известия АГУ, №3/1 (41), (75). С. 177-179. 2012). Исследования проводят в постоянно токовом режиме регистрации вольтамперограмм с линейной разверткой потенциала. В качестве фонового электролита для определения серебра применяют KNO₃. В двухэлектродной электрохимической ячейке в качестве рабочего используют стеклоуглеродный электрод. Электрод сравнения - насыщенный хлоридсеребряный, соединенный с ячейкой электролитическим ключом, заполненный раствором KNO₃. Катодную вольтамперограмму регистрируют от потенциала 0,5 В при скорости развертки V=100 мВ/с. Пик серебра (I) регистрируют при потенциале 0,05 В. Интервал определяемых концентраций составляет от $2 \cdot 10^{-6}$ М до $8 \cdot 10^{-5}$ М. Правильность методики определения серебра (I) на стеклоуглеродном электроде проверена на модельных растворах методом «введено-найдено».

Недостаток прототипа:

недостаточная чувствительность для определения следовых количеств серебра в водных растворах.

Общими для прототипа и заявляемого изобретения является извлечение серебра из фонового раствора, содержащего в качестве одного из компонентов KNO_3 , на стеклоуглеродный электрод.

5 Данное изобретение отличается от прототипа тем, что в фоновый раствор, содержащий 4,5 мл 1 М KNO_3 , добавляют 0,5 мл 0,1 М этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА) и определяют концентрацию серебра на стеклоуглеродном электроде из образующегося комплексного соединения.

Сущность изобретения

10 Способ определения серебра катодной вольтамперометрией, заключающийся в том что, определение концентрации серебра проводят в фоновом растворе, содержащем 4,5 мл 1 М KNO_3 и 0,5 мл 0,1 М этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА), выдерживая потенциал электролиза +0,5 В от 10 с до 20 с. Серебро восстанавливается на поверхности стеклоуглеродного электрода в виде комплексного малорастворимого соединения с ЭДТА ($pK=7,20$). Затем регистрируют вольтамперограмму при линейной развертке потенциала 100 мВ/с. Пик при потенциале +0,05 В соответствует восстановлению серебра и линейно зависит от концентрации серебра в водных растворах. Аналитический сигнал серебра регистрируют и оценивают методом добавок аттестованных растворов относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода.

20 Осуществление изобретения

В двухэлектродную электрохимическую ячейку со стеклоуглеродным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения [в насыщенном хлориде калия (KCl), соединенным с ячейкой электролитическим ключом, заполненным нитратом калия (KNO_3)], емкостью 10 мл, помещают 5 мл фонового раствора - содержащего 0,5 мл 0,1 М этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА) и 4,5 мл 1 М нитрата калия (KNO_3).
25 Содержание в фоновом растворе ЭДТА выбирается в соответствии с максимальным сигналом серебра и простотой измерений (табл. 1, рис. 1). Оптимальным фоновым раствором для определения серебра является фон 0,5 мл 0,1 М ЭДТА и 4,5 мл 1 М KNO_3 , в котором значение тока пика не достигает максимума, как в фоновом растворе 1,0 мл 0,1 М ЭДТА и 4,0 мл 1 М KNO_3 (табл. 2, рис. 2), но полуширина пика меньше, что упрощает измерения.

Отсутствие аналитических сигналов свидетельствует о чистоте фонового электролита. Затем в фон вводят пробу, содержащую серебро или модельный раствор (0,02 мл
35 стандартного раствора серебра от $1 \cdot 10^{-5}$ М до $1 \cdot 10^{-2}$ М, при этом концентрация серебра в ячейке составляет от $4 \cdot 10^{-8}$ М до $4 \cdot 10^{-5}$ М, и перемешивают в течение 10-30 с. На индикаторный электрод подают потенциал предварительного электролиза (+0,5 В), так как при этом потенциале регистрируется максимальное значение тока пика, в течение времени накопления от 10 с до 20 с проводят электроконцентрирование определяемого вещества на электроде при потенциале от +0,04 В до +0,07 В и скорости развертки потенциала 100 мВ/с, регистрируют ток пика (Рис. 3), линейно зависящим от концентрации серебра в водных растворах (табл. 3, Рис. 4). Содержание серебра оценивают методом стандартных добавок. Нижняя граница определяемых концентраций
45 серебра в присутствии ЭДТА $2,8 \cdot 10^{-8}$ М ($Sr=0,20$).

Способ определения серебра позволяет на 2-3 порядка снизить нижнюю границу определяемых содержаний до $2,8 \cdot 10^{-8}$ М ($Sr=0,20$). Измерение аналитического сигнала проходит в одну стадию, что ускоряет процесс определения концентрации серебра.

Таблица 1.

	$C_{ЭДТА}, *10^3 \text{ M}$	$I, \text{ мкА}$
5	7,4	3
	6,4	3
	5,4	3
10	4,4	5
	3,4	15
	2,4	26
15	1,9	76
	1,5	110

Зависимость тока восстановления серебра при различной концентрации комплексона III в растворе (рис. 1.)

20

Таблица 2.

	$C_{ЭДТА}, *10^{-6} \text{ M}$	$I, \text{ мкА}$	$I, \text{ мкА}$	$I, \text{ мкА}$
25	0,56	4	2	1
	1,1	6	3	2
	1,7	9	5	4
30	4,5	15	11	7
	7,3	28	14	12
35	9,8	35	24	14

Зависимость величины тока восстановления серебра при разных значениях концентрации комплексона III в растворе (рис. 2.)

40

45

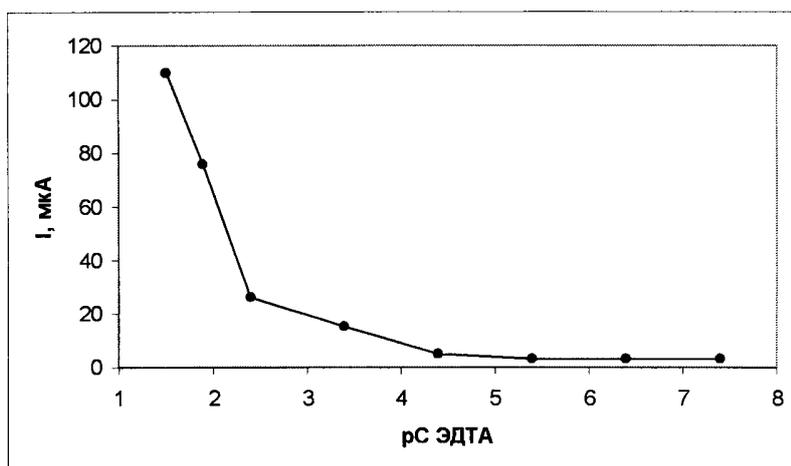
Таблица 3.

$C_{Ag^{2+}}, *10^7 M$	$I, \mu A$
0,28	2
0,56	3
0,84	6
1,4	8
2,1	14
2,7	18
3,3	21
3,9	26
4,5	30
5,1	36
6	41
6,6	45
7,2	54
8,1	68

Величина тока восстановления серебра при различной концентрации серебра (I) (рис. 4.)

Формула изобретения

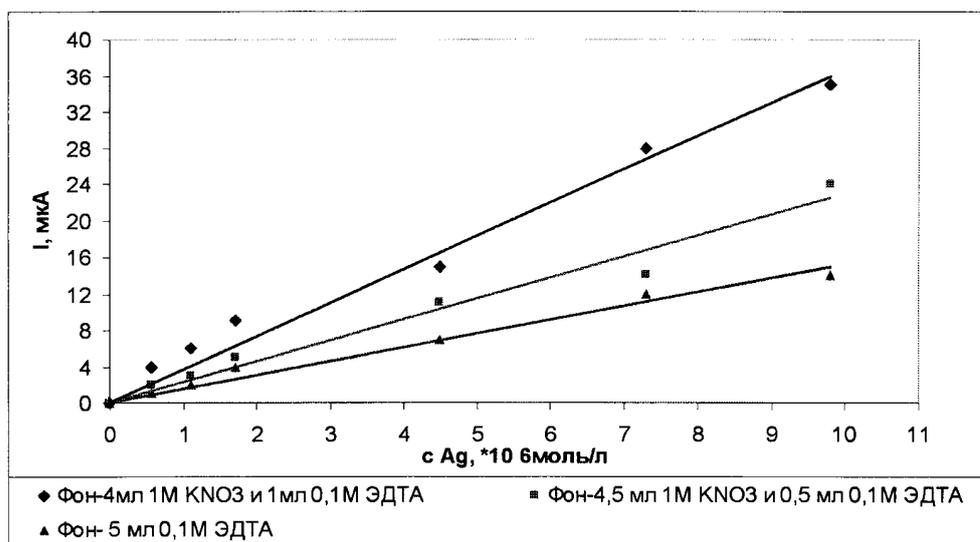
Способ определения серебра катодной вольтамперометрией, включающий в себя определение серебра из фонового раствора, содержащего в качестве одного из компонентов KNO_3 , на стеклоуглеродном электроде, отличающийся тем, что в фоновый раствор, содержащий 4,5 мл 1 М KNO_3 , добавляют 0,5 мл 0,1 М этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА), выдерживают потенциал электролиза +0,5 В от 10 с до 20 с и определяют концентрацию серебра из образующегося комплексного соединения.



Зависимость тока восстановления серебра при различной концентрации ЭДТА в растворе:

$E_{\text{нач.}} = 0.5\text{В}$; $t = 10\text{с}$; $v = 100\text{ мВ/с}$; фон - 1М KNO_3 ;

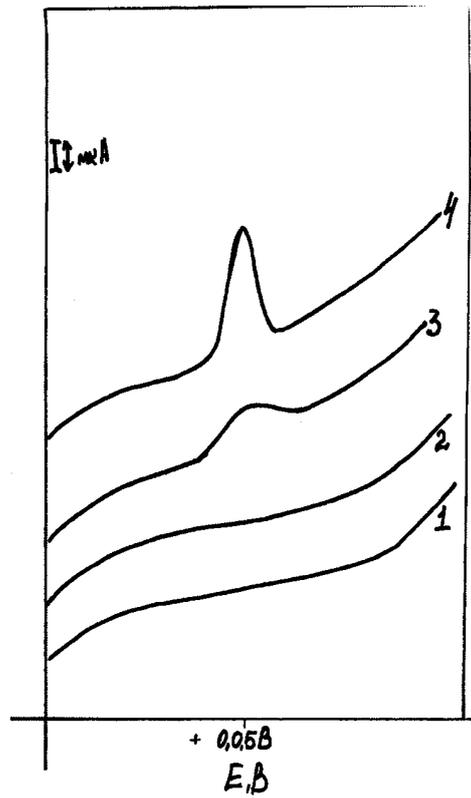
Рис. 1



Зависимость величины пика от концентрации серебра при разных значениях концентрации ЭДТА в растворе.

$E_{\text{нач.}} = 0.5\text{В}$; $t = 10\text{с}$; $v = 100\text{ мВ/с}$;

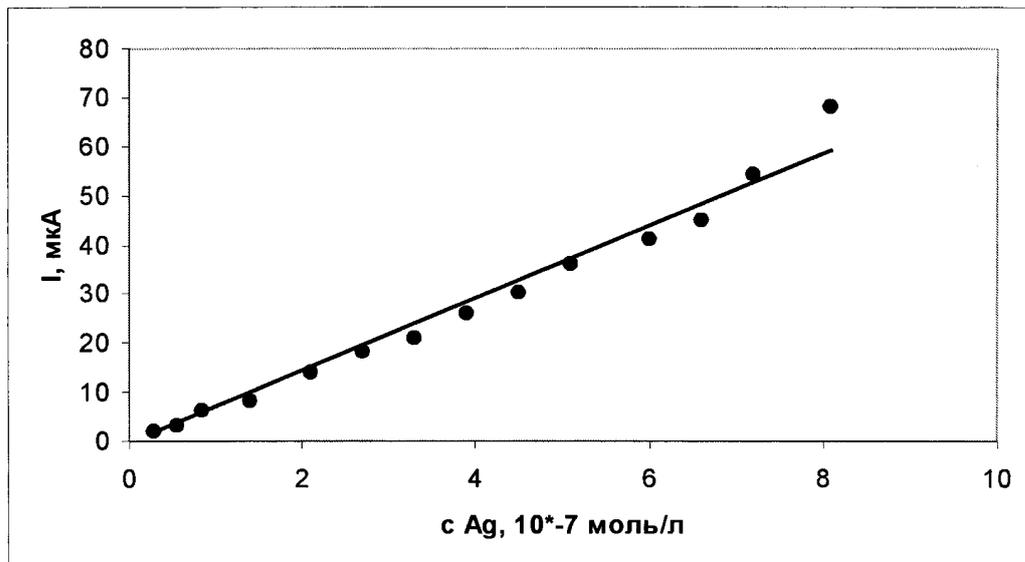
Рис. 2



Вольтамперная кривая электровосстановления серебра

1 – фон; 2 – фон + ЭДТА ($C_{\text{ЭДТА}}=4 \cdot 10^{-5} \text{M}$); 3 – $C_{\text{Ag}^+}=4 \cdot 10^{-5} \text{M}$; 4 – $C_{\text{Ag}^+}=4 \cdot 10^{-5} \text{M} + C_{\text{ЭДТА}}=4 \cdot 10^{-5} \text{M}$;

Рис. 3



Величина тока пика при различной концентрации серебра

$E_{\text{нач.}} = 0.5\text{В}$; $v = 100$ мВ/с; фон - $1\text{М KNO}_3(4.5$ мл) и $0,1$ М ЭДТА (0.5 мл); $t = 10$ с.

Рис. 4