

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ, СЕРЕБРА, ЗОЛОТА И  
ПЛАТИНЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 2-МЕРКАПТО-5-  
БЕНЗИМИДАЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ, В ТОМ ЧИСЛЕ ЗАКРЕПЛЕННОЙ НА  
ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА**

© В.Н. Лосев, С.И. Метелица, С.Л. Дидух, А.И. Кашкевич, А.К. Трофимчук\*,

Е.А. Сирык\*

*Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл» Сибирского федерального  
университета, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79.*

*\*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, 01033, Киев,*

*ул. Владимирская, 64*

*Поступила в редакцию \_\_\_\_\_, после доработки*

В качестве реагента для низкотемпературного люминесцентного определения Cu(I), Ag(I), Au(I) и Pt(II) предложена 2–меркапто–5–бензимидазолсульфокислота (**МБИ**), в том числе нековалентно закрепленная на поверхности кремнезема. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции комплексов металлов с МБИ в растворах и на поверхности сорбента представляют собой широкие бесструктурные полосы, расположенные в диапазоне 250–400 нм и 450–700 нм соответственно. Разработанные методики люминесцентного и сорбционно-люминесцентного определения меди, серебра, золота и платины с пределами обнаружения на уровне 0.001 – 0.01 мкг на 0.1 г сорбента использованы при их определении в природных и промышленных объектах.

Ключевые слова: кремнезем, модифицирование, полигексаметиленгуанидин, меркаптобензимидазолсульфокислота, медь, серебро, золото, платина, люминесценция, определение.

Платина, золото и серебро широко используются в электротехнической промышленности и производстве катализаторов. Медь играет важную роль в метаболизме человека, животных и поступает в живые организмы с продуктами питания и водой. Для определения низких концентраций элементов используется люминесцентный метод анализа, характеризующийся простотой аппаратного оформления, достаточно высокой чувствительностью и селективностью. Среди люминесцентных методик определения элементов наибольшей чувствительностью и селективностью характеризуются методики, основанные на использовании явления «собственной» люминесценции – свечения, в формировании излучательного состояния которого участвуют электроны иона металла-комплексообразователя [1]. Данное свечение характерно для комплексов Cu(I), Au(I), Ag(I), Pt(II) с органическими серосодержащими лигандами при 77 К [2–5].

Для отделения металлов от сопутствующих компонентов люминесцентное определение комбинируют с предварительным сорбционным концентрированием. Использование в качестве матрицы сорбентов кремнезёмов, не имеющих собственной окраски и люминесценции, позволяет достигать низких пределов обнаружения. Для сорбционно-люминесцентного определения золота, серебра, меди и платины в фазе сорбентов предложены кремнезёмы, химически модифицированных серосодержащими функциональными группами: производными тиомочевины [6], меркаптопропильными [7–9], дитиокарбаматными [10], тиадиазолтиольными [11] группами или нековалентно модифицированные унитиолом [12]. Меркаптопропильные группы [7–9] или унитиол [12], не обладают поглощением в УФ- и видимой областях спектра и образуют люминесцирующие комплексы с Au(I), Ag(I), Cu(I), в то время как с Pt(II) не образуют. Функциональные группы сорбентов, например N-(1,3,4-тиадиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинные [11], обладающие интенсивным поглощением в УФ-области,

образуют интенсивно люминесцирующие комплексы как с Pt(II), так с Au(I), Ag(I) и Cu(I).

Для использования в сорбционно-люминесцентном методе анализе в качестве реагентов для синтеза сорбентов представляют интерес производные 2-меркаптобензимидазола, образующие с Pt(II) и Au(I) комплексы, интенсивно люминесцирующие при низких температурах [13–14]. Для закрепления 2-меркапто-5-бензимидазолсульфо кислоты (**МБИ**) на поверхности кремнезема использован предложенный нами подход, основанный на предварительном модифицировании поверхности кремнезема полигексаметилянгуанидином [12, 15].

Цель работы – исследование люминесцентных характеристик комплексов Au(I), Ag(I), Cu(I) и Pt(II) с МБИ, образующихся в водных растворах и на поверхности кремнезёмов, последовательно модифицированных полигексаметилянгуанидином и МБИ, и разработка методик низкотемпературного люминесцентного и сорбционно-люминесцентного определения меди, серебра, золота и платины.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реагенты.** Исходные растворы Au(III), Pt(IV) и Pt(II) с концентрации 1 г/л готовили растворением навесок препаратов  $H[AuCl_4]$ ,  $Na_2[PtCl_6]$ ,  $K_2[PtCl_4]$  квалификации х.ч. в 2 М HCl. Исходный раствор Ag(I) (500 мг/л) готовили растворением препарата  $AgNO_3$  квалификации х.ч. в 6 М HCl. Растворы серебра с концентрацией до 100 мг/л в 2 М HCl устойчивы в течение одного месяца, до 1 мг/л в 0.01 М HCl – в течение суток. Исходный раствор Cu(II) с концентрацией 100 мг/л готовили из стандартного образца состава ионов меди (ГСО 7255-96). Рабочие растворы с меньшими концентрациями ионов металлов готовили разбавлением исходных растворов. Растворы щелочных, щелочно-земельных и цветных металлов с концентрацией 1 г/л готовили растворением их хлоридов квалификации х.ч. в 0.1 М HCl. Для создания растворов с необходимым

значением pH использовали HCl и NaOH квалификации ос.ч. Раствор полигексаметиленгуанидина (ПГМГ) готовили из навески коммерческого препарата «БИОПАГ-Д», содержащего более 98% полимера. Раствор 2-меркапто-5-бензимидазолсульфокислоты (МБИ) в виде натриевой соли готовили растворением в дистиллированной воде навески коммерческого препарата фирмы Sigma. В качестве основы для синтеза сорбента использовали кремнезем марки Силохром С-80 (фракция 0.1–0.2 мм, удельная поверхность 80 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор 50 нм).

**Оборудование.** Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции комплексов металлов с МБИ в замороженных водных растворах и на поверхности сорбента регистрировали при 77 К на спектрофлуориметре СДЛ-2 (ЛОМО, Россия). Время жизни люминесценции комплексов металлов с МБИ регистрировали на спектрофлуориметре LS-55 (Perkin-Elmer, США). Интенсивность люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре, собранном на базе монохроматора МДР-4. В качестве источника возбуждения использовали ртутно-кварцевую лампу СВД-120А со светофильтром УФС-2. Кюветные отделения спектрофлуориметров позволяют работать при температуре жидкого азота (77 К). Оптическую плотность растворов регистрировали на спектрофотометре Lambda 35 (Perkin-Elmer, США). Концентрацию металлов в растворах определяли атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре Optima 5300DV (Perkin-Elmer, США). Иономер Seveneasy (Mettler-Toledo, Испания) использовали для измерения pH растворов.

**Методика эксперимента.** При изучении условий образования люминесцирующих комплексов Au(I), Ag(I), Cu(I) и Pt(II) с МБИ в растворах в колбу на 25 мл вводили 25 мкг соответствующего иона металла, от 0.1 до 1 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствора МБИ, добавляли HCl или NaOH для создания необходимой кислотности и воду до метки и выдерживали от 5 до 30 мин. Аликвоту (0.5 мл) раствора помещали в стальную кювету, охлаждали до

температуры жидкого азота и регистрировали интенсивность люминесценции, спектры возбуждения люминесценции и люминесценции.

Модифицирование кремнезема полигексаметиленгуанидином с получением сорбента  $\text{SiO}_2$ –ПГМГ осуществляли по методике [15]. Сорбент  $\text{SiO}_2$ –ПГМГ–МБИ получали обработкой сорбента  $\text{SiO}_2$ –ПГМГ водными растворами МБИ. Определение содержания МБИ в водных растворах до и после сорбции осуществляли спектрофотометрическим методом по характеристической полосе поглощения реагента при 305 нм.

При изучении сорбции металлов в статическом режиме при комнатной температуре в градуированную пробирку с притертой пробкой вместимостью 20 мл вводили раствор соответствующего иона металла ( $\text{Au(III)}$ ,  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Pt(II)}$  или  $\text{Pt(IV)}$ ), добавляли  $\text{HCl}$  или  $\text{NaOH}$  для создания необходимой кислотности и воду до 10 мл. Вносили 0.1 г сорбента  $\text{SiO}_2$ –ПГМГ–МБИ, пробирку закрывали пробкой и перемешивали в течение 1–30 мин. После сорбции раствор отделяли декантацией, сорбент переносили в стальную кювету, охлаждали до температуры жидкого азота и регистрировали интенсивность люминесценции, спектры возбуждения люминесценции и люминесценции. Содержание металлов в растворах до и после сорбции определяли методом АЭС-ИСП.

Сорбцию в динамическом режиме проводили пропусканием растворов ионов металлов через стеклянную миниколонку с внутренним диаметром 3 мм и высотой 5 см, содержащую 0.1 г сорбента  $\text{SiO}_2$ –ПГМГ–МБИ, со скоростью 0.5–5 мл/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### **Люминесценция комплексов $\text{Au(I)}$ , $\text{Ag(I)}$ , $\text{Cu(I)}$ и $\text{Pt(II)}$ с МБИ в водных растворах.**

При взаимодействии  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Au(III)}$ ,  $\text{Pt(II)}$  и  $\text{Pt(IV)}$  с МБИ в водных растворах в диапазоне 4М  $\text{HCl}$  – рН 7 образуются комплексные соединения, люминесцирующие желто-оранжевым ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ) и красным ( $\text{Pt}$ ) светом при 77 К при их облучении

ультрафиолетовым светом. Люминесценция комплексов Ag(I) с МБИ наблюдается в диапазоне pH 4–7. При взаимодействии с МБИ происходит восстановление Au(III) до Au(I), Cu(II) до Cu(I), Pt(IV) до Pt(II), а МБИ окисляется до бис(2-бензимидазол)дисульфида (БИДС).

Рис. 1

Спектры возбуждения люминесценции (рис. 1) комплексов металлов с МБИ представляют собой полосы с максимумами при 310 нм (Pt), 330 нм (Au), 335 нм (Ag). В спектре возбуждения люминесценции комплекса Cu(I) с МБИ наблюдается два максимума при 345 нм и 365 нм. Спектры люминесценции комплексов металлов с МБИ в 1 М HCl представляют собой широкие бесструктурные полосы, расположенные в диапазоне 400 – 750 нм с максимумами при 510 нм (Cu), 490 нм (Au), 610 нм (Pt). Максимум спектра люминесценции комплекса Ag(I) с МБИ при pH 4 расположен при 520 нм (табл. 1). Интенсивность люминесценции комплексов Pt(II) с МБИ в три раза выше интенсивности люминесценции комплексов Au(I) с МБИ (рис. 1). При переходе от 1 М HCl к pH 4 наблюдается незначительное изменение в положении максимумов

Табл. 1

спектров возбуждения люминесценции и люминесценции (табл. 1) без изменения формы спектров. Максимальная интенсивность люминесценции комплексов Au(I), Ag(I), Cu(I) и Pt(II) с МБИ достигается в течение 5 мин после смешения реагентов. Более длительное время (20 мин), необходимое для развития максимальной интенсивности люминесценции комплекса Pt(II) с МБИ при использовании исходного растворов Pt(IV), связано с восстановлением Pt(IV) до Pt(II).

Рис. 2

Максимальная интенсивность люминесценции комплексов Au(I), Cu(I) и Pt(II) с МБИ наблюдается в 1–4 М HCl (рис. 2). В диапазоне pH 2–7 интенсивность люминесценции практически в три раза ниже, чем в 1–4 М HCl. Образование люминесцирующих комплексов Ag(I) в разбавленных растворах HCl не происходит.

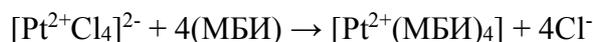
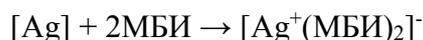
При облучении ультрафиолетовым светом замороженных (77 К) растворов комплексов Au(I) и Pt(II) с МБИ их интенсивность люминесценции остается

постоянной в течение длительного времени. Для комплексов Ag(I) и Cu(I) с МБИ наблюдается снижение интенсивности люминесценции при их облучении ультрафиолетовым светом и полное исчезновение свечения в течение 30 мин.

Форма спектров люминесценции, различие в расположении спектров возбуждения люминесценции и люминесценции, возникновение свечения только при 77 К, времена жизни люминесценции, составляющие 50–80 мкс, позволяют отнести люминесценцию комплексов Au(I), Ag(I), Cu(I) и Pt(II) с МБИ к  $dd^*$ -фосфоресценции, возникающей в результате переходов между электронными уровнями иона металла-комплексообразователя. Поскольку в спектрах поглощения реагента и ионов металлов отсутствуют полосы поглощения, соответствующие полосам в спектрах возбуждения люминесценции комплексов, зарегистрированы спектры поглощения комплексов металлов с МБИ в растворах. На рис. 3 в качестве примера приведены спектры поглощения растворов Cu(I) и Pt(II) с МБИ. Как видно из рисунка, наряду с интенсивными полосами поглощения при 245 нм и 305 нм, принадлежащими реагенту, в спектрах поглощения появляется полоса в области 320–370 нм, которая для комплексов Pt(II) с рядом серосодержащих лигандов отнесена к спин-разрешенным переходам с основного уровня иона металла-комплексообразователя на возбужденный уровень лиганда ( $d \rightarrow \pi^*$  переход, charge-transfer to ligand) [16, 17]. Наличие полос в области 325–370 нм в спектрах поглощения комплексов Cu(I), Au(I), Ag(I) с МБИ, соответствующих спектрам возбуждения люминесценции (рис. 1), позволяет заключить, что в комплексах данных металлов возбуждение происходит в результате  $d \rightarrow \pi^*$  перехода. В дальнейшем происходит интеркомбинационный переход с возбужденного уровня лиганда на возбужденный уровень металла-комплексообразователя ( $S_1 \rightarrow d^*$ ), переход с которого в основное состояние ( $d^* \rightarrow d$  переход) сопровождается люминесценцией.

Рис. 3

Методом сдвига равновесия в люминесцентном варианте определено соотношение реагирующих компонентов Cu(II), Ag(I), Au(III), Pt(II) с МБИ в водном растворе. Максимальная интенсивность наблюдается для растворов с мольным соотношением Cu(II):МБИ = 1:3, Ag(I):МБИ = 1:2, Au(III):МБИ = 1:4, Pt(II):МБИ = 1:4, что находится в соответствии с уравнениями реакций:



При взаимодействии с Au(III) две молекулы МБИ расходуются на восстановление до Au(I) и две молекулы участвуют в образовании комплекса, в случае Cu(II) на восстановление расходуется одна молекула и две участвуют в образовании комплекса. При одинаковом координационном числе для Cu(II) и Pt(II) равном 4 в растворах образуются комплекс Cu(I) с МБИ стехиометрии 1:2. Методом насыщения в фотометрическом варианте по интенсивности полосы поглощения в области 320–370 нм определено соотношение реагирующих компонентов для Cu(I):МБИ и Cu(II):МБИ, которое оказалось равным 1:2 и 1:3 соответственно, что подтверждает образование в растворах комплекса Cu(I) с МБИ стехиометрии 1:2.

**Сорбционное концентрирование Au(III), Ag(I), Cu(II), Pt(II) сорбентом SiO<sub>2</sub>–ПГМГ–МБИ.** Количественное извлечение МБИ на кремнеземе, модифицированном ПГМГ, достигается из водного раствора в диапазоне pH 2–8. Снижение степени извлечения при pH < 2 связано с протонированием сульфогрупп МБИ, а при pH > 8 с конкурирующим влиянием гидроксид-ионов. Максимальная концентрация МБИ на поверхности SiO<sub>2</sub>–ПГМГ, определенная из горизонтального участка изотермы сорбции, составила 45 мкмоль/г. Данный способ позволяет создавать любую контролируемую

концентрацию МБИ на поверхности сорбента  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ в пределах сорбционной емкости по реагенту.

Рис. 4

Сорбент  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-МБИ количественно извлекает  $\text{Ag(I)}$  и  $\text{Cu(II)}$  в диапазоне pH 4–7,  $\text{Au(III)}$  – pH 3–7. В области 0.1–2 М  $\text{HCl}$  отсутствует сорбция  $\text{Ag(I)}$  и  $\text{Cu(II)}$  и наблюдается количественное (99%) извлечение  $\text{Pt(II)}$  (рис. 4). Степень извлечения  $\text{Au(III)}$  из 2 М  $\text{HCl}$  не превышает 20 %. Сорбционное концентрирование  $\text{Ag(I)}$  и  $\text{Cu(II)}$  при pH 4 позволяет отделить их от  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cr(III)}$ , а сорбция  $\text{Pt(II)}$  из 1 М  $\text{HCl}$  позволяет отделить ее также от  $\text{Au(I)}$ ,  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Cu(I)}$ . Сорбированное золото удаляется с поверхности сорбента его промывкой 1 М  $\text{HCl}$ . Щелочные и щелочно-земельные элементы,  $\text{Al(III)}$  не извлекаются в диапазоне pH 2–8. Сорбент обладает хорошими кинетическими характеристиками: количественное извлечение  $\text{Au(III)}$ ,  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Pt(II)}$  при увеличении соотношения  $m:V$  с  $10^2$  до  $10^3$  достигается при времени установления сорбционного равновесия, не превышающем 10 мин. Количественное извлечение  $\text{Pt(II)}$  из 0.1–2 М  $\text{HCl}$ , где отсутствует сорбция реагента, вероятно связано с тем, что в кислых средах происходит десорбция МБИ, его взаимодействие с  $\text{Pt(II)}$  в растворе с образованием комплекса  $[\text{Pt(МБИ)}_4]^{6-}$  с высоким отрицательным зарядом и его последующая сорбция на поверхности сорбента  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ, имеющей положительный заряд.

Сорбционная емкость сорбента  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-МБИ с поверхностной концентрацией реагента 11 мкмоль/г по металлам, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции составила: 2.6 мкмоль/г для  $\text{Au(III)}$ , 5.1 мкмоль/г для  $\text{Ag(I)}$ , 3.1 мкмоль/г для  $\text{Cu(II)}$  и 2.7 мкмоль/г для  $\text{Pt(II)}$ , что соответствует соотношениям  $\text{Au(III)}:\text{МБИ} = 1:4$ ,  $\text{Ag(I)}:\text{МБИ} = 1:2$ ,  $\text{Cu(II)}:\text{МБИ} = 1:3$ ,  $\text{Pt(II)}:\text{МБИ} = 1:4$ . Аналогичные соотношения реагирующих компонентов получены для водных растворов, что свидетельствует об образовании на поверхности сорбента  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-МБИ и в растворах комплексов одинакового состава.

Использование динамического режима позволяет проводить сорбционное концентрирование металлов из 10–100 мл раствора. Скорость потока раствора 0.5–2 мл/мин при пропускании растворов через колонку, содержащую сорбент, не влияет на степень извлечения 5 мкг Au(III), Ag(I), Cu(II) и Pt(II) из 100 мл раствора.

**Люминесценция комплексов Au(I), Ag(I), Cu(I), Pt(II) с МБИ на поверхности SiO<sub>2</sub>–ПГМГ–МБИ.** В процессе сорбции Au(III), Ag(I), Cu(II) и Pt(II) на поверхности SiO<sub>2</sub>–ПГМГ–МБИ образуются комплексные соединения люминесцирующие при 77 К при их облучении УФ–светом. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции комплексов Au(I), Ag(I), Cu(I), Pt(II) на поверхности SiO<sub>2</sub>–ПГМГ–МБИ, расположены в диапазоне 250–400 нм и 400–700 нм соответственно. Форма спектров, положение максимумов спектров возбуждения люминесценции и люминесценции поверхностных комплексов Au(I), Ag(I), Cu(I), Pt(II) с МБИ (табл. 1) подобны спектрально-люминесцентным характеристикам комплексов металлов с МБИ, образующихся в водных растворах.

Максимальная интенсивность люминесценции комплексов Cu(I), Ag(I), на поверхности SiO<sub>2</sub>–ПГМГ–МБИ наблюдается в диапазоне pH 4–7, Au(I) – pH 3–7, соответствующем диапазону их количественного извлечения (рис. 4). На зависимости интенсивности люминесценции поверхностного комплекса Pt(II) от кислотности среды, как и в растворах (рис. 5), наблюдается два плато: в области 1–4 М HCl и pH 2–7.

Рис. 5

Для определения механизма сорбции Pt(II) из кислых растворов исследована сорбция полученного в растворе комплекса Pt(II) с МБИ на сорбенте SiO<sub>2</sub>–ПГМГ и сорбция Pt(II) на сорбенте SiO<sub>2</sub>–ПГМГ–МБИ из растворов с pH 4 и 1 М HCl. Как видно из рис. 6, форма спектров возбуждения люминесценции и люминесценции, положение их максимумов, а также интенсивность люминесценции сорбентов после сорбции комплекса Pt(II) с МБИ из раствора на сорбенте SiO<sub>2</sub>–ПГМГ и сорбции Pt(II) на сорбенте SiO<sub>2</sub>–ПГМГ–МБИ из растворов с pH 4 и 1 М HCl идентичны. Полученные

Рис. 6

результаты подтверждают предположение о десорбции МБИ с поверхности сорбента  $\text{SiO}_2$ –ПГМГ–МБИ в кислых средах, его комплексообразовании с Pt(II) в растворе и последующей сорбцией комплекса Pt(II) с МБИ на поверхности сорбента  $\text{SiO}_2$ –ПГМГ.

Возрастание интенсивности люминесценции сорбента при увеличении содержания золота, серебра, меди и платины на его поверхности использовано при разработке методик их люминесцентного и сорбционно-люминесцентного определения.

*Построение градуировочных графиков для люминесцентного определения металлов.* В градуированные пробирки вместимостью 20 мл вводят от 0.1 до 30 мкг Au(III), Ag(I), Cu(II), или Pt(II) в виде растворов в HCl, 1 мл  $5 \cdot 10^{-4}$  М раствора МБИ, добавляют HCl до 1 М или NaOH до pH 4 и воду до 10 мл. Растворы перемешивают и выдерживают 5 мин. Аликвоту раствора (0.5 мл) помещают в стальную кювету, охлаждают до 77 К, облучают УФ-светом и измеряют интенсивность люминесценции при длине волны соответствующей максимуму в спектре люминесценции (табл. 1).

*Построение градуировочных графиков для сорбционно-люминесцентного определения металлов.* В градуированные пробирки с притертой пробкой вместимостью 20 мл вводят 0.1 – 50 мкг Cu(II), Ag(I), Au(III) или Pt(II) в виде растворов в HCl, добавляют HCl до 1 М при определении платины или NaOH до pH 4 при определении золота, серебра и меди и воду до 10 мл. Вносят 0.1 г сорбента  $\text{SiO}_2$ –ПГМГ–МБИ с поверхностной концентрацией реагента 25 мкмоль/г и перемешивают в течение 10 мин. Растворы декантируют, сорбент переносят в стальную кювету, охлаждают до 77 К и измеряют интенсивность люминесценции при длине волны соответствующей максимуму в спектре люминесценции. Метрологические характеристики методик люминесцентного и сорбционно-люминесцентного определения золота серебра, меди и платины приведены в табл. 2 и 3.

Табл. 2

Табл. 3

Люминесцентному и сорбционно-люминесцентному определению 0.5 мкг Au, Ag, Cu и Pt при pH 4 не мешают (в кратных количествах): Ca(II), Mg(II), Sr(II), Al(III) –  $10^2$ , Zn(II), Pb(II), Cd(II), Mn(II) – 50, Co(II), Ni(II), Fe(II) – 20. Определению мешает Fe(III) при кратных соотношениях. Мешающее влияние Fe(III) устраняли его восстановлением до Fe(II) 0.02 М аскорбиновой кислотой. В присутствии аскорбиновой кислоты люминесцентному определению Au, Ag, Cu и Pt не мешает 20–кратный избыток Fe(III). Сорбционно-люминесцентному определению 0.5 мкг Pt(II) в 1 М HCl не мешают (в кратных количествах): Ca(II), Mg(II), Sr(II), Al(III) –  $10^3$ , Zn(II), Pb(II), Cd(II), Mn(II) –  $10^2$ , Co(II), Ni(II), Fe(II), Re(VII) – 50.

Разработанные сорбционно-люминесцентные методики использованы при определении меди в природных и сточных водах, серебра – в модельных растворах на основе минеральной воды, платины в алюмоплатиновом и алюмоплатинорениевых катализаторах.

**Методика люминесцентного определения меди в сточных водах гальванического производства.** В пробирку с притертой пробкой вводят 2 мл анализируемой воды, 1 мл 0.2 М раствора аскорбиновой кислоты для восстановления Fe(III), добавляют 1 М HCl до 10 мл. Раствор перемешивают и выдерживают 5 мин. Аликвоту раствора (0.5 мл) помещают в стальную кювету, охлаждают до 77 К, облучают светом УФ–светом и регистрируют интенсивность люминесценции при 510 нм. Содержание меди находят по градуировочному графику, построенному в аналогичных условиях. Результаты определения приведены в табл. 4.

**Методика сорбционно-люминесцентного определения меди в природных водах и серебра в модельных растворах.** При определении меди к 100 мл отфильтрованной природной воды добавляют азотную кислоту до pH 1 и кипятят в течение 30 мин для разложения органических соединений. При определении серебра в 100 мл минеральной воды вводят раствор серебра до его концентраций 0.05 и 0.2 мкг/мл. К растворам

добавляют по 10 мл 0.2 М раствора аскорбиновой кислоты, NaOH до pH 4 и пропускают через миниколонку, содержащую 0.1 г сорбента SiO<sub>2</sub>–ПГМГ–МБИ с поверхностной концентрацией реагента 25 мкмоль/г со скоростью 2 мл/мин. Сорбент вынимают из колонки, перемешивают, помещают в стальную кювету, охлаждают до 77 К, облучают УФ–светом и измеряют интенсивность люминесценции при 560 нм (Cu) и 515 нм (Ag). Содержание меди и серебра находят по градуировочным графикам, построенным в аналогичных условиях. Результаты определения приведены в табл. 4.

**Методика сорбционно-люминесцентного определения платины в алюмоплатиновом и алюмоплатинорениевом катализаторах.** Вскрытие 0.5 г катализатора проводят по методике [18]. После вскрытия образцов и перевода в хлориды растворы переносят в колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки 1 М HCl. В градуированные пробирки вводят 0.5 мл раствора катализатора, добавляют 1 М HCl до 10 мл. Вносят 0.1 г сорбента SiO<sub>2</sub>–ПГМГ–МБИ и перемешивают 10 мин. Раствор отделяют от сорбента декантацией, сорбент переносят в стальную кювету, охлаждают до 77 К, облучают УФ–светом и измеряют интенсивность люминесценции при 610 нм. Содержание платины находят по градуировочному графику. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Правильность полученных результатов содержания меди и платины подтверждена сопоставлением с результатами, полученными методом АЭС–ИСП, а серебра методом «введено-найдено» (табл. 4).

Методики люминесцентного и сорбционно-люминесцентного определения меди, серебра, золота, платины характеризуются высокой чувствительностью, правильностью и воспроизводимостью. По достигаемым пределам обнаружения разработанные методики превосходят методики сорбционно-люминесцентного определения меди, золота, серебра и платины с использованием кремнезёмов, химически модифицированных производными тиомочевина, меркаптопропильными,

дитиокарбаматными, тиадиазолтиольными группами, и кремнезема нековалентно модифицированного унитиолом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности» в рамках научного проекта № 16-43-242090 и Министерства образования и науки (грант 4.6343).

Подписи

к рисункам

к статье В.Н. Лосева, С.И. Метелицы, С.Л. Дидух, А.И. Кашкевич, А.К. Трофимчука

«Люминесцентное определение серебра, золота и платины 2-меркапто-5-бензимидазолсульфокислотой, в том числе закрепленной на поверхности кремнезема»

Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции (1–4) и люминесценции (5–8) комплексов Cu(II) (1,5), Au(III) (2,6), Pt(II) (3,7), Ag(I) (4,8) с МБИ в водных растворах при 77 К

$c_m = 2$  мкг/мл,  $c_{\text{МБИ}} = 1 \cdot 10^{-4}$  М, 1 М HCl (1–3,5–7), pH 4 (4,8).

Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции комплексов Pt(II) (1), Au(III) (2), Cu(II) (3), Ag(I) (4) с МБИ при 77 К от концентрации HCl и pH

$c_m = 2$  мкг/мл,  $c_{\text{МБИ}} = 1 \cdot 10^{-4}$  М

Рис. 3. Электронные спектры поглощения МБИ (1) и его комплексов с Pt(II) (2) и Cu(I) (3):  $c_{\text{МБИ}}=0.096$  мМ,  $c_{\text{Pt,Cu}}=0.24$  мМ, 1 М HCl (1, 2), pH 4 (3) от концентрации HCl и pH

Рис. 4. Зависимость степени извлечения Pt(II) (1), Au(III) (2), Cu(II) (3), Ag(I) (4), Cd(II) (5), Pb(II) (6), Zn(II) (7), Cr(III) (8) сорбентом SiO<sub>2</sub>–ПГМГ–МБИ

$c_M = 1$  мкг/мл,  $c_{МБИ} = 25$  мкмоль/г,  $V = 10$  мл, 0,1 г сорбента,  $t = 10$  мин.

Рис. 5. Зависимость интенсивности люминесценции поверхностных комплексов Pt(II) с МБИ от концентрации HCl и pH

$c_{Pt} = 2$  мкг,  $c_{МБИ} = 25$  мкмоль/г, 0,1 г сорбента.

Рис. 6. Спектры возбуждения люминесценции (1–3) и люминесценции (4–6) поверхностных комплексов Pt(II) с МБИ, полученные сорбцией комплекса из раствора (а) и комплекса, образующегося на поверхности сорбента SiO<sub>2</sub>–ПГМГ–МБИ при сорбции Pt(II) (б) из 1 М HCl (1,4) и pH 4 (2,4) и поверхностных комплексов, полученных при pH 4 и обработанных 1 М HCl (3,6)

$c_M = 5$  мкг, 0,1 г сорбента,  $V = 10$  мл,  $t = 10$  мин.

Таблица 1. Максимумы спектров возбуждения люминесценции и люминесценции комплексов Cu(I), Ag(I), Au(I) и Pt(II) с МБИ в водных растворах и на поверхности сорбента SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-МБИ

элемент	В растворе				На поверхности сорбента			
	1 М HCl		pH 4		1 М HCl		pH 4	
	Ex	Em	Ex	Em	Ex	Em	Ex	Em
Cu	345	510	320	560	-	-	330	560
	365		360					
Ag	-	-	335	520	-	-	330	515
Au	330	490	328	595	325	505	330	580
Pt	310	610	330	620	330	610	335	610

Таблица 2. Метрологические характеристики методик люминесцентного определения меди, серебра, золота, платины, (n = 5, P = 0.95)

Элемент	Предел обнаружения, мкг/мл	Диапазон определяемых содержаний, мкг/мл	$s_r^*$
1 М HCl			
Cu	0.01	0.05 – 4	0.07
Au	0.005	0.02 – 5	0.06
Pt	0.001	0.005 – 2	0.06
pH 4			
Cu	0.05	0.2 – 2	0.07
Ag	0.02	0.1 – 4	0.07
Au	0.03	0.1 – 3	0.06
Pt	0.03	0.1 – 2	0.06

\*при определении содержаний металлов в 10 раз больше предела обнаружения

Таблица 3. Метрологические характеристики методик сорбционно-люминесцентного определения меди, серебра, золота, платины (n = 5, P = 0.95)

Ион	Предел обнаружения		Диапазон определяемых концентраций, мкг/0.1 г	S <sub>r</sub> **
	мкг/0.1 г	мкг/мл*		
pH 4				
Cu	0.02	0.002	0.06 – 4	0.07
Ag	0.005	0.0005	0.02 – 30	0.06
Au	0.01	0.001	0.05 – 40	0.06
Pt	0.01	0.001	0.05 – 6	0.06
1 M HCl				
Pt	0.0005	0.00005	0.002 – 6	0.06

\*сорбция из 10 мл раствора

\*\*при определении содержаний металлов в 10 раз больше предела обнаружения

Таблица 4. Результаты определения меди, серебра, платины в реальных образцах (n = 5, P = 0.95).

элемент	Образец		Найдено $x \pm t_p S / \sqrt{n}$	
			сорбционно-люминесцентным методом	АЭС-ИСП
Cu	Сточные воды гальванического производства, мкг/мл		0.51±0.05	0.48±0.01
	р. Енисей, мкг/л		3.6±0.2	3.74±0.02
	р. Курейка, мкг/л		1.4±0.03	1.35±0.05
Ag	мин. вода «Ессентуки»	введено 0.05 мкг/мл	0.051±0.008	-
		введено 0.20 мкг/мл	0.20±0.01	-
Pt	Алюмоплатиновый катализатор, % масс.		0.51±0.02	0.50±0.01
	Алюмоплатинорениевый катализатор, % масс.			
		РБ-44У	0.24±0.02	0.25±0.01
		КР-110	0.33±0.02	0.34±0.01

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Golovina A.P., Runov V.K., Zorov N.B.*/ Chemical luminescence analysis of inorganic substances. Structure and bonding. Springer-Verlag. Berlin. 1981. P. 54-119.
2. *Aslanidis P., Chrissafis K., Lalia-Kantouri M.* Luminescence and thermal behavior of copper (I) complexes with heterocyclic thiones. Part II: Cationic complexes // *J. Thermal Analysis and Calorimetry*. 2011. V. 103. № 3. P. 797-803.
3. *Singh S., Bhattacharya S.* Studies of structural diversity due to inter-/intra-molecular hydrogen bonding and photoluminescent properties in thiocarboxylate Cu(I) and Ag(I) complexes // *RSC Advances*. 2014. V. 4. № 90. P. 49491-49500.
4. *Tzeng Biing-Chiau, Liu Wei-Hsin, Liao Ju-Hsiou, Lee Gene-Hsiang, and Peng Shie-Ming.* Self-assembly of compounds with (Aza-15-crown-5)dithiocarbamate and 2-Mercapto-4-methyl-5-thiazoleacetic acid // *Crystal Growth and Design*. 2004. V. 4. № 3. P. 573-577.
5. *Stillman M.J., Zelazowski A.J., Szymanska L., Gasyna Z.* Luminescent metallothioneins - emission properties of copper, silver, gold and platinum complexes of MT // *J. Inorg. Chim. Acta*. 1989. T. 161. № 2. P. 275-279.
6. *Лосев В.Н., Барцев В.Н., Кравцов И.А., Трофимчук А.К.* Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение платины с применением кремнезёмов, химически модифицированных N-аллил-N'-пропилтилтиомочевинной и N-фенил-N'-пропилтилтиомочевинной // *Журн. аналит. химии*. 2001. Т.56. №5. С.491-495.
6. *Losev V.N., Bartsev V.N., Kravtsov I.A., Trofimchuk A.K.* Low-temperature sorption-luminescence determination of platinum using silica chemically modified with N-allyl-N'-propylthiourea and N-phenyl-N'-propylthiourea // *J. Analyt. Chem*. 2001.V. 56. № 5. P. 433-436.
7. *Лосев В.Н., Алейникова Ю.В., Елсуфьев Е.В., Трофимчук А.К.* Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение меди в природных водах с

- использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптогруппами // Журн. аналит. химии. 2002. Т.57. № 5. С. 721-725.
7. *Losev V.N., Alennikova Yu.V., Elsufov E.V., Trofimchuk A.K.* Low-temperature sorption-luminescence determination of copper in natural water using silica gel chemically modified with mercapto groups // J. Analyt. Chem. 2002. V. 57. № 7. P. 601-605.
8. *Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В., Алейникова Ю.В., Трофимчук А.К.* Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение золота с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптогруппами // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 3. С. 269-272.
8. *Losev V.N., Elsufov E.V., Alennikova Yu.V., Trofimchuk A.K.* Low-Temperature Adsorption-Luminescence Determination of Gold Using Silica Gel Chemically Modified with Mercapto Groups // J. Analyt. Chem. 2003. V. 58. № 3. P. 236-239.
9. *Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В., Трофимчук А.К.* Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение серебра с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптопропильными группами. // Журн. аналит. химии. 2005. Т.60. №4. С. 390-394.
9. *Losev V.N., Elsufov E.V., Trofimchuk A.K.* Low-temperature sorption-luminescence determination of silver using silica gel chemically modified with mercaptopropyl groups // J. Analyt. Chem. 2005. V. 60. № 4. P. 341-344.
10. *Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В., Трофимчук А.К., Легенчук А.В.* Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение платины с использованием силикагеля, химически модифицированного дитиокарбаминатными группами // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 9. С. 860-865.
10. *Losev V.N., Elsufov E.V., Trofimchuk A.K., Legenchuk A.V.* Low-temperature sorption-luminescence determination of platinum using silica chemically modified with

- dithiocarbamate groups // *J. Analyt. Chem.* 2012. V. 67. № 9. P. 772-777.
11. *Лосев В.Н., Метелица С.И., Елсуфьев Е.В., Трофимчук А.К.* Сорбционно-люминесцентное определение золота, серебра и платины с использованием силикагеля, химически модифицированного N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмоневиновыми группами // *Журн. аналит. химии.* 2009. Т. 64. № 9. С. 926-932.
- 11.*Losev V.N., Metelitsa S.I., Elsuif'Ev E.V., Trofimchuk A.K.* Sorption-luminescence determination of gold, silver, and platinum with the use of silica gel chemically modified with n-(1,3,4-thiodiazole-2-thiol)-n-propylurea groups // *J. Analyt. Chem.* 2009. V. 64. № 9. P. 903-909.
12. *Лосев В.Н., Метелица С.И., Трофимчук А.К., Сырык Е.О.* Люминесцентное определение меди, серебра и золота с использованием унитиола, в том числе иммобилизованного на поверхности кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином // *Методы и объекты химического анализа.* 2017. Т. 12. № 1. С. 5-11.
- 12.*Losev V.N., Metelitsa S.I., Trofimchuk A.K., Siryk E.O.* Luminescent determination of copper, silver and gold using unithiol in solution and immobilized on silica surface modified with polyhexamethylene guanidine // *Methods and objects of chemical analysis.* 2017. V. 12. №. 1. P. 5-11.
13. *Schneider J., Lee Y.-A., Pérez J., Brennessel W.W., Flaschenriem C., Eisenberg R.* Strong intra- and intermolecular aurophilic interactions in a new series of brilliantly luminescent dinuclear cationic and neutral Au(I) benzimidazolethiolate complexes // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. № 3. P. 957-968.
14. *Juliá F., Jones P.G., González-Herrero P.* Synthesis and photophysical properties of cyclometalated platinum(II) 1,2-benzenedithiolate complexes and heterometallic

- derivatives obtained from the addition of [Au(PCy 3)] + units // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. № 9. P. 5037-5049.
15. *Kang J.-G., Cho H.-K., Park C., Yun S.-S.* Supramolecular Aggregation of Mononuclear Triorganophosphinegold(I) 2-Mercaptobenzamides: Solution Structures, Thermal Decomposition, and Photoluminescence // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46. P. 8228-8237.
16. *Cîrcu V., Ilie M., Iliş M., Dumitraşcu F., Neagoe I., Păsculescu S.* Luminescent cyclometallated platinum(II) complexes with N-benzoyl thiourea derivatives as ancillary ligands // *Polyhedron.* 2009. V. 28. № 17. P. 3739-3746.
17. *Bevilacqua J.M., Zuleta J.A., Eisenberg R.* Synthesis, Structure, and Emission Spectroscopy of Luminescent Pt (COD) (dithiolate) Complexes // *Inorg. Chem.* 1993. T. 32. № 17. 3689-3693.
18. *Лосев В.Н., Буйко Е.В., Елсуфьев Е.В., Белоусов О.В., Трофимчук А.К.* Определение платины и рения в катализаторе на основе оксида алюминия с использованием кремнезема, химически модифицированного N-аллил-N'-пропилтиомочевинной // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2005. Т. 71. №. 2. С. 16-18.

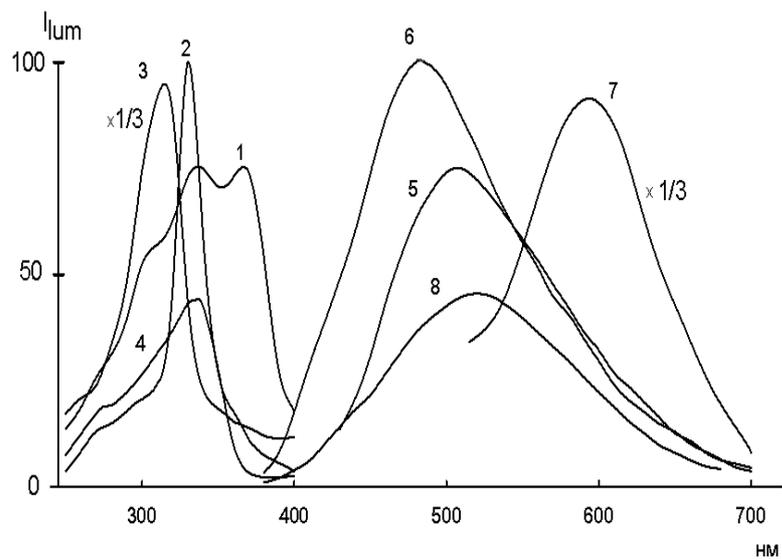


Рис. 1.  
к статье В.Н. Лосева и др.

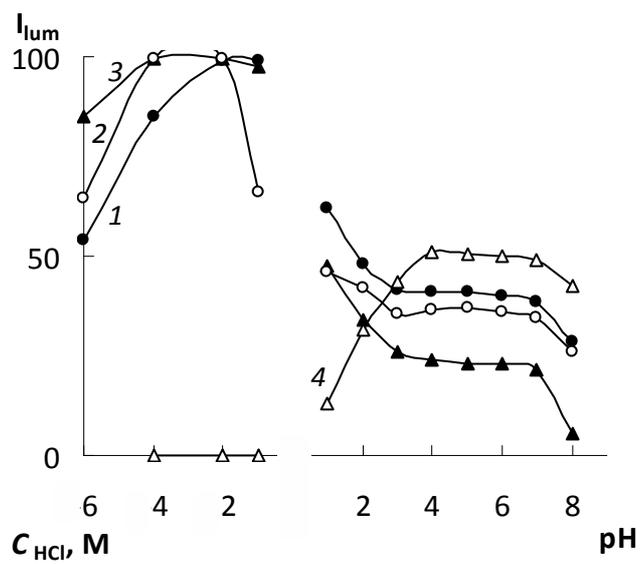


Рис. 2.  
к статье В.Н. Лосева и др.

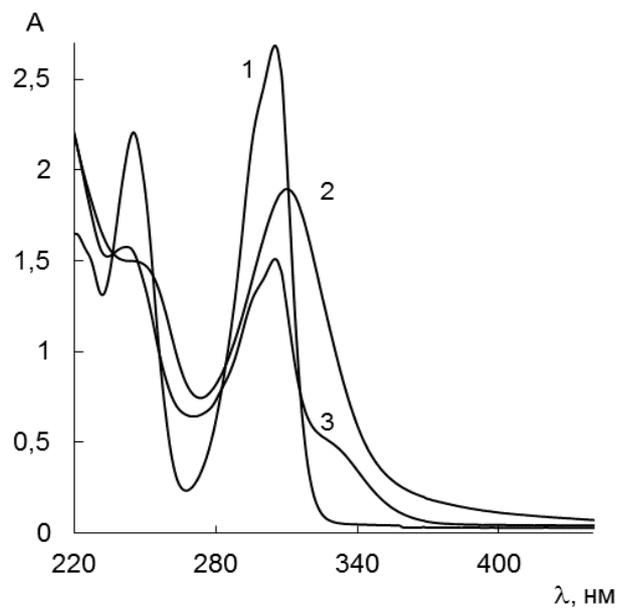


Рис. 3

к статье В.Н. Лосева и др.

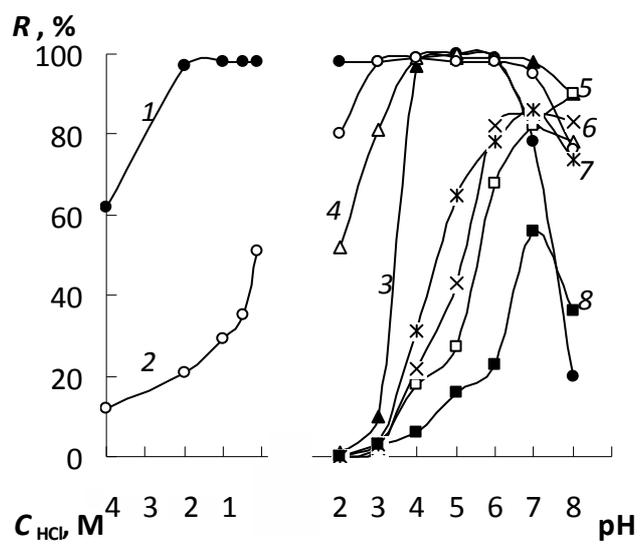


Рис. 4.

к статье В.Н. Лосева и др.

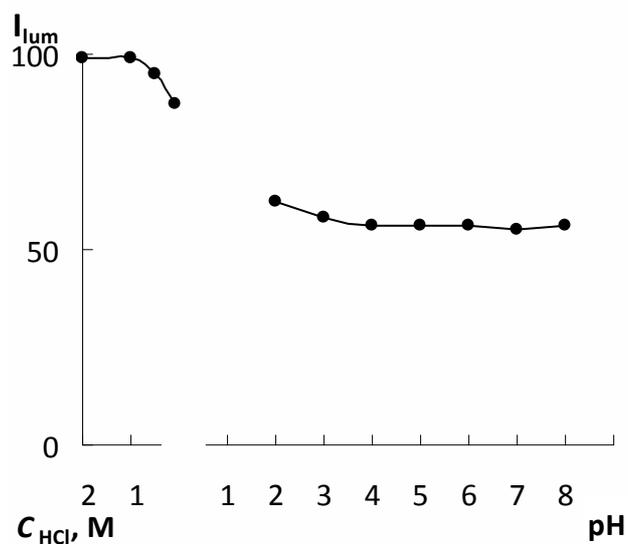


Рис. 5.

к статье В.Н. Лосева и др.

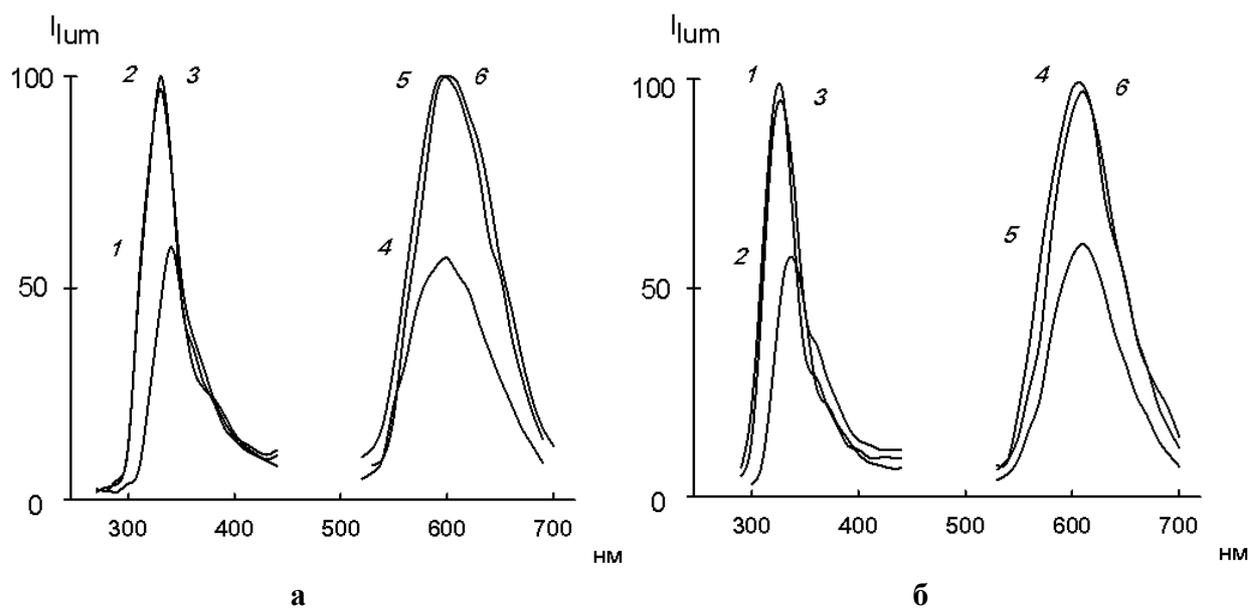


Рис. 6

к статье В.Н. Лосева и др