

На правах рукописи

Метелица Сергей Игоревич

**СОРБЦИОННО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
БЛАГОРОДНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАГЕНТОВ,
КОВАЛЕНТНО И НЕКОВАЛЕНТНО ЗАКРЕПЛЕННЫХ
НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ**

02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2009

Работа выполнена на кафедре аналитической и органической химии Сибирского федерального университета и в лаборатории прикладной химии Государственного учреждения «Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор
Лосев Владимир Николаевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
Дмитриенко Станислава Григорьевна

доктор физико-математических наук,
профессор
Соколова Ирина Владимировна

Ведущая организация: Институт химии и химической технологии
СО РАН (г. Красноярск)

Защита состоится 25 декабря 2009 г. в 14 час. 30 мин. на заседании Совета по защите кандидатских и докторских диссертаций Д 212.269.04 при Томском политехническом университете по адресу: 634050 г. Томск, пр. Ленина, 30, ТПУ, 2 корпус, химико-технологический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке Томского политехнического университета по адресу:
г. Томск, ул. Белинского, 53.

Автореферат разослан 24 ноября 2009 г.

Ученый секретарь Совета,
кандидат химических наук,
доцент

Гиндуллина Т. М.

Актуальность работы. Люминесцентный метод анализа, характеризующийся как один из наиболее чувствительных и селективных, получил достаточно широкое распространение при определении низких концентраций металлов. Наибольшей чувствительностью и селективностью характеризуются методики люминесцентного определения, основанные на использовании так называемой «собственной люминесценции» - свечении, в формировании излучательного состояния которого принимают участие ионы металла-комплексообразователя. «Собственной люминесценцией» – d-d^{*}-фосфоресценцией – обладают комплексные соединения меди(I), серебра(I), золота(I), платины(II) с рядом серосодержащих лигандов. Предварительное сорбционное концентрирование и последующее люминесцентное определение ионов металлов в фазе сорбента позволяет устранить мешающее влияние матричных компонентов, повысить селективность определения и снизить относительный предел обнаружения. С этой точки зрения наиболее предпочтительно использование в качестве сорбентов модифицированных силикагелей с химически и нековалентно закрепленными на поверхности органическими реагентами. Матрица сорбентов характеризуется механической прочностью частиц, отсутствием собственной окраски и люминесценции. Химическое модифицирование, в отличие от физической адсорбции, позволяет прочно закрепить молекулы реагента на поверхности силикагеля, но такой синтез чрезвычайно сложен. Физическая адсорбция реагентов, при простоте выполнения, не всегда обеспечивает достаточно прочного их удерживания на поверхности твердых веществ. Для развития сорбционно-люминесцентного метода анализа актуальным направлением является разработка подходов, обеспечивающих получение надежных и воспроизводимых по свойствам сорбентов, в частности, на основе силикагелей с функциональными группами, способными к образованию люминесцирующих комплексов с выделяемыми ионами металлов.

Цель работы. Разработка высокочувствительных и селективных методик сорбционно-люминесцентного определения меди, серебра, золота, платины, алюминия, цинка, кадмия с использованием органических реагентов, ковалентно и нековалентно закрепленных на поверхности силикагелей.

В связи с этим были поставлены следующие задачи:

- выбор оптимальных условий сорбционного концентрирования меди(II), серебра(I), золота(III), платины(II), алюминия(III), цинка(II), кадмия(II) силикагелями, химически модифицированными п-меркаптофенольными (МФС), 1,3-бензотиазол-2-аминными (БТС) и N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинными (ТДТС) группами, и силикагелями, нековалентно модифицированными 2-меркапто-5-бензимидазолсульфокислотой (SiO₂-ПГМГ-МБИ), 2,3-димеркаптопропан-1-сульфоновой кислотой - унитиолом (SiO₂-ПГМГ-Un) и 8-оксихинолин-5-сульфокислотой (SiO₂-ПГМГ-Oxin);
- исследование спектрально-люминесцентных характеристик и оптимальных условий образования люминесцирующих комплексов меди(I), серебра(I), золота(I), платины(II), алюминия(III), цинка(II), кадмия(II) в растворе и на поверхности модифицированных силикагелей;

- разработка методик сорбционно-люминесцентного определения меди(I), серебра(I), золота(I), платины(II), алюминия(III), цинка(II), кадмия(II) с использованием силикагелей, химически и нековалентно модифицированных органическими реагентами.

Научная новизна. Предложен способ получения сорбентов методом последовательного закрепления на поверхности силикагелей полигексаметиленгуанидина (ПГМГ) и органических реагентов: унитиола, МБИ и 8-оксихинолин-5-сульфокислоты.

Исследованы закономерности сорбционного концентрирования Cu(II), Ag(I), Au(III), Pt(II) силикагелями, химически модифицированными п-меркаптофенольными, 1,3-бензотиазол-2-аминными и N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинными группами, силикагелями, нековалентно модифицированными органическими реагентами: SiO₂-ПГМГ-Un, SiO₂-ПГМГ-МБИ, а также закономерности концентрирования Al(III), Zn(II), Cd(II) на SiO₂-ПГМГ-Oxin и оптимальные условия образования люминесцирующих комплексов металлов на поверхности модифицированных силикагелей.

Впервые обнаружена низкотемпературная люминесценция комплексов золота(I), серебра(I), меди(I), платины(II) с 2,3-димеркаптопропан-1-сульфоновой кислотой, 2-меркапто-5-бензимидазолсульфокислотой в растворах и на поверхности модифицированных ими силикагелей, определены оптимальные условия образования, составы и спектрально-люминесцентные характеристики комплексов меди(I), серебра(I), золота(I), платины(II) с унитиолом и МБИ в растворе и на поверхности модифицированных ими силикагелей.

Установлено влияние природы и концентрации органического реагента, нековалентно закрепленного на поверхности силикагеля, на метрологические характеристики сорбционно-люминесцентных методик. Новизна разработанных методик подтверждена решениями о выдаче патентов РФ на «Способ определения алюминия(III)» и «Комплексообразующий сорбент и способ его получения».

Практическая значимость. Разработаны высокочувствительные и селективные методики сорбционно-люминесцентного определения меди(II), серебра(I), золота(III), платины(II) с использованием сорбентов SiO₂-ПГМГ-Un и SiO₂-ПГМГ-МБИ, алюминия(III), цинка(II), кадмия(II) с использованием SiO₂-ПГМГ-Oxin, меди(II), серебра(I), золота(III), платины(II) с использованием силикагеля, химически модифицированного тиодиазолтиольными группами с пределами обнаружения на уровне 0,01-1 мкг/0,1 г сорбента.

Определены факторы, влияющие на метрологические характеристики методик сорбционно-люминесцентного определения благородных и цветных металлов.

Апробация работы. Разработанные методики сорбционно-люминесцентного определения использованы при определении содержания меди, цинка, кадмия – в поверхностных природных водах, серебра и золота – в геологических материалах и продуктах их технологической переработки.

Основные результаты диссертационной работы обсуждались на XVIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Москва, 2006), Международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2006), XVII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2007), VIII научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Томск, 2008), III Всероссийской конференции «Аналитика России» с международным участием (Краснодар, 2009), VII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2009» (Йошкар-Ола, 2009).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 12 работ: 3 статьи, 7 тезисов докладов, получено 2 решения о выдаче патентов РФ.

На защиту выносятся:

- закономерности модифицирования силикагелей полигексаметиленгуанидином и сульфопроизводными органических реагентов;
- закономерности сорбционного концентрирования меди(II), серебра(I), золота(III), платины(II) сорбентами SiO_2 -ПГМГ-Un и SiO_2 -ПГМГ-МБИ, а также силикагелями, химически модифицированными п-меркаптофенольными, 1,3-бензотиазол-2-аминными и N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинными группами;
- оптимальные условия образования и спектрально-люминесцентные характеристики комплексных соединений меди(I), серебра(I), золота(I), платины(II) с 2,3-димеркаптопропан-1-сульфоновой кислотой и 2-меркапто-5-бензимидазолсульфокислотой в растворе и на поверхности модифицированных ими силикагелей;
- закономерности сорбционного концентрирования алюминия(III), цинка(II), кадмия(II) сорбентом SiO_2 -ПГМГ-Oxin;
- оптимальные условия образования и спектрально-люминесцентные характеристики комплексов алюминия(III), цинка(II), кадмия(II) с 8-оксихинолин-5-сульфокислотой на поверхности модифицированного им силикагеля;
- методики сорбционно-люминесцентного определения меди, серебра, золота, платины, алюминия, цинка, кадмия с использованием модифицированных силикагелей.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав обзора литературы, 4 глав экспериментальной части, выводов и списка литературы, включающего 128 литературных источников. Работа изложена на 160 страницах машинописного текста, содержит 53 рисунка, 24 таблицы.

Обзор литературы. Рассмотрены методики, включающие концентрирование благородных и цветных металлов сорбентами, с последующим их определением спектроскопическими методами. Рассмотрены спектрально-люминесцентные характеристики комплексов золота(I), серебра(I), меди(I), платины(II) с неорганическими и органическими реагентами, алюминия(III), цинка(II), кадмия(II) – с 8-оксихинолином и его производными.

Экспериментальная часть

Исходные растворы меди(II), серебра(I) готовили растворением точных навесок металлических меди и серебра в хлороводородной и азотной кислоте. Растворы золота(III) и платины(II) готовили растворением точных навесок $H[AuCl_4]$, $Na_2[PtCl_4]$ квалификации «х.ч.» в 2 М HCl. Растворы алюминия(III), цинка(II), кадмия(II) готовили растворением точных навесок металлов в 6 М HCl. Растворы других металлов готовили растворением точных навесок их хлоридов в 2 М HCl.

Растворы 2-меркапто-5-бензимидазолсульфокислоты и 8-оксихинолин-5-сульфокислоты готовили растворением точных навесок препаратов фирмы SIGMA (CAS.№ 207511-11-3 и CAS.№ 207386-92-3), а растворы унитиола – разведением фармацевтического препарата «Унитиол-Ферейн» (5%-ный раствор 2,3-димеркаптопропан-1-сульфоновой кислоты, Na-соли) в деионизированной воде.

Раствор ПГМГ готовили растворением навески коммерческого препарата «БИОПАГ-Д» (производство Института эколого-технологических проблем, г. Москва) в деионизированной воде.

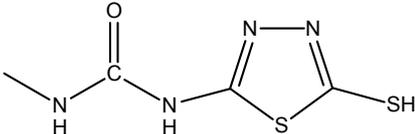
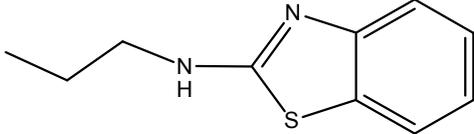
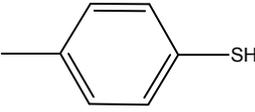
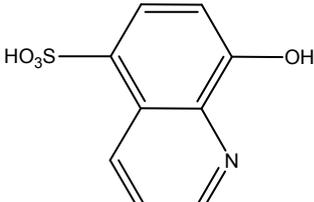
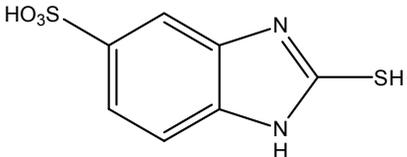
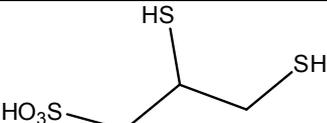
В качестве сорбентов использовали силикагели, последовательно модифицированные полигексаметиленгуанидином и 2-меркапто-5-бензимидазолсульфокислотой, 2,3-димеркаптопропан-1-сульфокислотой, 8-оксихинолин-5-сульфокислотой, и силикагели, химически модифицированные п-меркаптофенольными, 1,3-бензотиазол-2-аминными и N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинными группами, синтезированные на кафедре неорганической химии Киевского национального университета им. Тараса Шевченко. Характеристики сорбентов приведены в таблице 1. В качестве основы для синтеза сорбентов использовали силикагели марки Силохром С-120 (фракция 0,1-0,2 мм, удельная поверхность $120 \text{ м}^2/\text{г}$, средний диаметр пор 45 нм), Силохром С-80 (фракция 0,1-0,2 мм, удельная поверхность $80 \text{ м}^2/\text{г}$, средний диаметр пор 50 нм), Silica gel 60 фирмы Merck (фракция 0,06-0,16 мм, удельная поверхность $270 \text{ м}^2/\text{г}$, средний диаметр пор 12 нм).

Контроль за распределением металлов осуществляли по анализу водной фазы атомно-абсорбционным методом на спектрофотометрах Сатурн–2М с пламенным атомизатором (ацетилен-воздух) и Квант-Z.ЭТА (КОРТЭК, Россия) с электротермическим атомизатором.

Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции сорбентов и водных растворов при комнатной температуре и при 77К регистрировали на спектрофлуориметре LS-55 (Perkin Elmer, Великобритания). Интенсивность люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре, собранном на базе монохроматора МДР-4. В качестве источника возбуждения люминесценции использовали ртутно-кварцевую лампу СВД-120А со светофильтром УФС-2. Кюветные отделения спектрофлуориметров позволяют работать при температуре жидкого азота.

Электрофореграммы регистрировали с использованием прибора капиллярного электрофореза Капель-105 с фотометрическим детектором (Люмэкс, Россия).

Характеристики модифицированных силикагелей

Функциональная группа сорбента и его обозначение	Структура функциональной группы	Концентрация привитых групп, мкмоль/г
Химически модифицированные силикагели		
N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинная ТДТС (3)		130
1,3-бензотиазол-2-аминная БТС (3)		43
п-меркаптофенольная МФС (3)		44
Нековалентно модифицированные силикагели		
8-гидроксихинолин-5-сульфоная кислота SiO ₂ (1)-ПГМГ-Oxin SiO ₂ (2)-ПГМГ-Oxin SiO ₂ (3)-ПГМГ-Oxin		0,5 – 20
2-меркапто-5-бенз-имидазолсульфо кислота SiO ₂ (1)-ПГМГ-МБИ		1 – 25
2,3-димеркаптопропан-1-сульфоная кислота SiO ₂ (1)-ПГМГ-Un		5 – 20

(1) – Силохром С-80, (2) – Силохром С-120, (3) – Silica gel 60

Закономерности закрепления сульфосодержащих органических реагентов на поверхности силикагелей

Для закрепления сульфопроизводных органических реагентов на поверхности силикагелей использовали их обработку растворами полигексаметиленгуанидина, эффективное закрепление которого на поверхности силикагеля достигается в диапазоне рН 2-9. Предварительная обработка силикагеля растворами гидроксида натрия (0,01 – 0,1 М) позволяет увеличить степень извлечения ПГМГ в два раза. Исследование методом капиллярного электрофореза фракционного состава ПГМГ, представляющего

собой смесь исходных мономеров и олигомеров с различным числом звеньев, до и после сорбции показало, что на поверхности силикагеля преимущественно сорбируются олигомеры с наибольшей молекулярной массой. Эффективное закрепление ПГМГ, вероятно, связано с образованием многоцентровых водородных связей между силанольными группами силикагеля и протонированными аминогруппами ПГМГ. Показано, что при многократной обработке раствора ПГМГ силикагелем в растворе остаются мономеры и олигомеры ПГМГ с низкой молекулярной массой.

Для закрепления на поверхности модифицированного ПГМГ силикагеля использовали сульфопроизводные органических реагентов, способные образовывать люминесцирующие комплексные соединения с ионами металлов. Наличие сульфогруппы в данном случае является необходимым условием для закрепления реагента на поверхности модифицированного ПГМГ силикагеля. Одним из вероятных механизмов удерживания реагентов является электростатическое взаимодействие между положительно заряженными протонированными аминогруппами ПГМГ ($pK_a \sim 13$) и отрицательно заряженными сульфогруппами реагентов. Как видно из рис. 1, закрепление реагентов на поверхности SiO_2 -ПГМГ достигается в диапазоне pH 2-8. Сорбционная емкость SiO_2 -ПГМГ по реагентам составляет порядка 20 – 30 мкмоль/г и снижается при увеличении геометрических размеров молекулы органического реагента (рис. 2). Обработка сорбентов раствором 1 М HCl приводит к десорбции реагентов, при этом не происходит десорбции ПГМГ с поверхности силикагеля и сорбционная емкость SiO_2 -ПГМГ по реагенту в цикле «сорбция-десорбция» не изменяется.

Для оценки характера заполнения поверхности силикагеля молекулами ПГМГ использованы квантово-химические расчеты площадей молекул органических реагентов, располагающихся на поверхности SiO_2 -ПГМГ. Эффективная площадь, занимаемая молекулами исследованных органических реагентов, составляет 4-6 нм², что с учетом сорбционной емкости по реагенту дает эффективную площадь SiO_2 -ПГМГ на уровне 50 м²/г, доступную для закрепления реагента.

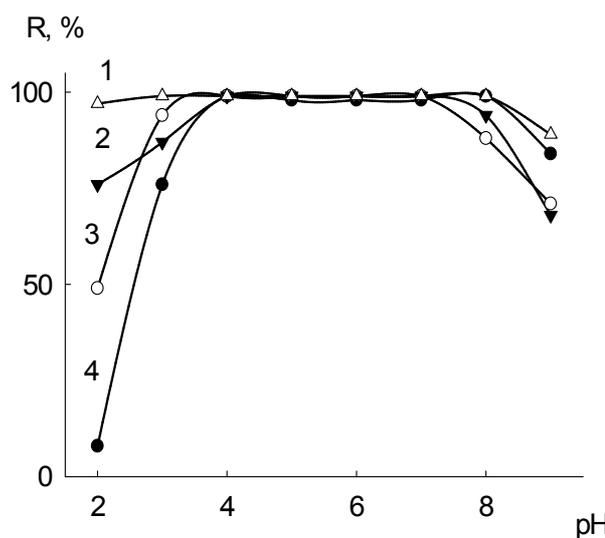


Рис.1. Зависимость степени извлечения унитиола (1), люмогаллиона ИРЕА (2), МБИ (3), Оxin (4) силикагелем, модифицированным ПГМГ. $C_R = 100$ мкмоль/л, $V = 10$ мл, силикагель Силохром С-80, $m_c = 0,1$ г, $t = 10$ мин.

Данное значение меньше удельной поверхности исходного силикагеля, но значительно превышает значение, полученное при расчете удельной поверхности ($\sim 0,05 \text{ м}^2/\text{г}$) с использованием приближения, что частицы сорбента имеют форму идеальной сферы. Это позволяет сделать вывод о том, что при закреплении ПГМГ на поверхности силикагеля происходит перекрывание молекулами ПГМГ только части пор, вероятно микропор.

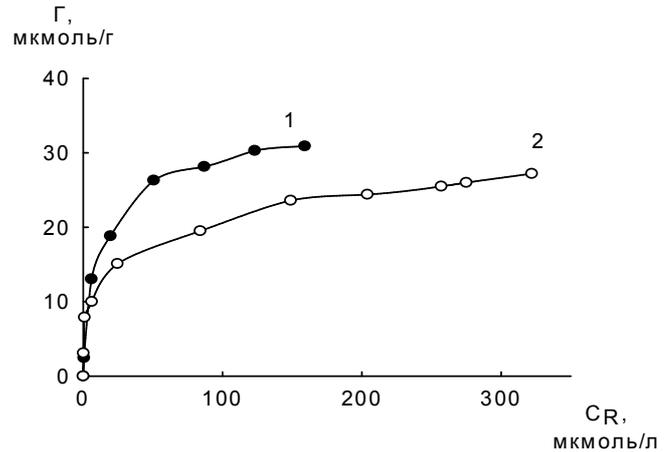


Рис.2. Изотермы сорбции унитиола (1) и МБИ (2) на сорбенте $\text{SiO}_2(1)\text{-ПГМГ}$ 0,1 г сорбента, $t = 10$ мин

Сорбционное концентрирование меди(II), серебра(I), золота(III), платины(II) сорбентами $\text{SiO}_2\text{-ПГМГ-Un}$ и $\text{SiO}_2\text{-ПГМГ-МБИ}$

Силикагель, модифицированный ПГМГ и 2-меркапто-5-бензимидазолсульфокислотой, количественно (степень извлечения $\geq 99\%$) извлекает медь(II) из растворов при $\text{pH } 5,0 \div 7,0$, серебро(I) – при $\text{pH } 4,5 \div 6,5$, золото(III) – при $\text{pH } 4,5 \div 7,0$, платину(II) – при $\text{pH } 4,0 \div 6,5$ (рис. 3а). Сорбент $\text{SiO}_2\text{-ПГМГ-Un}$ количественно извлекает медь(II) из растворов при $\text{pH } 4,5\text{--}7,0$, серебро(I) – $\text{pH } 6,0\text{--}7,5$, золото(III) – $\text{pH } 4,5\text{--}7,0$, платину(II) – $4,5\text{--}6,5$ (рис. 3б). Время установления сорбционного равновесия при извлечении Cu(II) , Ag(I) , Au(III) составляет 5 мин, Pt(II) – 10 мин.

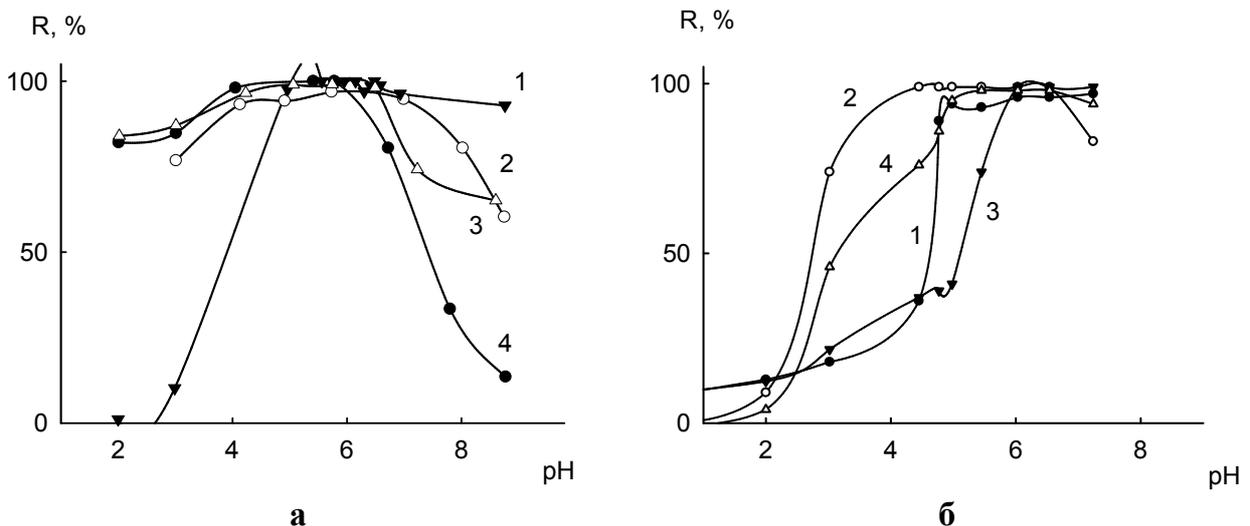


Рис.3. Зависимость степени извлечения (R) меди(II) (1), золота(III) (2), серебра(I) (3), и платины(II) (4) сорбентами $\text{SiO}_2\text{-ПГМГ-МБИ}$ (а), $\text{SiO}_2\text{-ПГМГ-Un}$ (б) $C_{\text{Me}} = 1 \text{ мкг/мл}$, 0,1 г сорбента, $C_{\text{Re}} = 20 \text{ мкмоль/г}$, $V = 10 \text{ мл}$, $t = 10 \text{ мин}$, 25°C

Оптимальные условия сорбционного концентрирования меди(II), серебра(I), золота(III), платины(II) силикагелями, химически модифицированными п-меркаптофенольными, 1,3-бензотиазол-2-аминными и N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинными группами

Зависимости степени извлечения меди(II), серебра(I), золота(III) и платины(II) из хлоридных растворов силикагелями, химически модифицированными 1,3-бензотиазол-2-аминопропилмолчевиной или п-меркаптофенолом, приведены на рис. 4. БТС количественно ($R > 99\%$) извлекает медь(II) из растворов с pH 6 ÷ 8, золото(III) – в диапазоне 0,5 М HCl – pH 4, Pt(II) – 1 М HCl – pH 6 (рис. 4а). МФС количественно извлекает золото(III) – в диапазоне 1 М HCl – pH 6, серебро(I) – pH 2 ÷ 8, платину(II) – 1 М HCl – pH 8, медь(II) – pH 4 ÷ 8 (рис. 4б). Время установления сорбционного равновесия при сорбции меди(II), серебра(I), золота(III) не превышает 5 минут при 25°C, а платины(II) – 20 мин при 95°C.

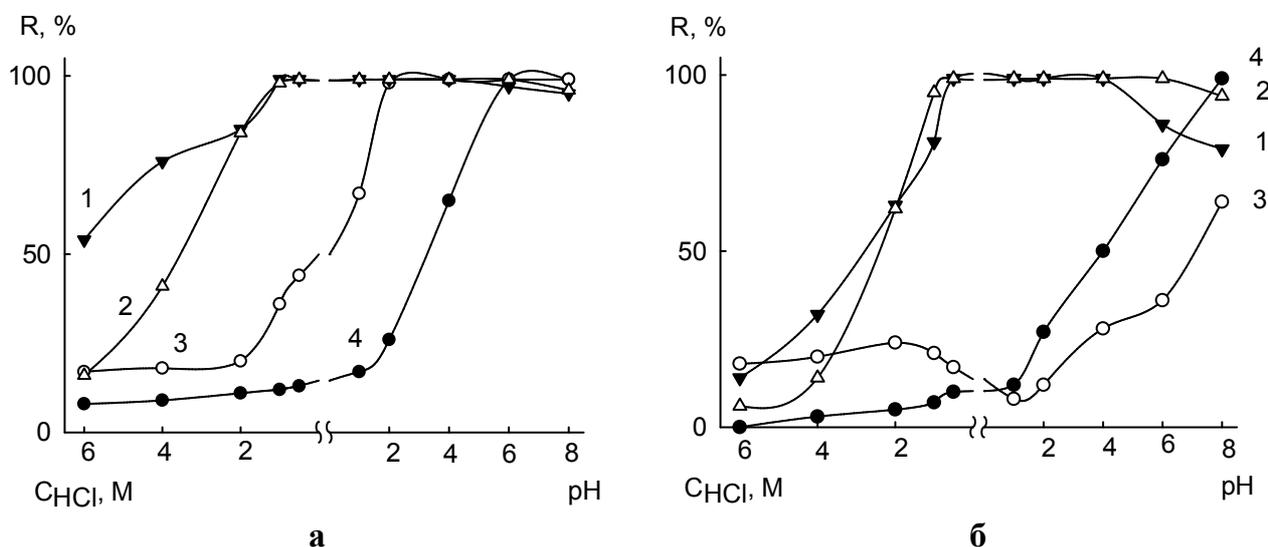


Рис.4. Зависимость степени сорбционного извлечения (R) золота(III) (1), платины(II) (2), серебра(I) (3), меди(II) (4) МФС (а) и БТС (б)
 $C_{Me} = 1$ мкг/мл, 0.1 г сорбента, V = 10 мл, t = 5 – 40 мин, T, °C: 25 (1,3,4) 95 (2)

Силикагель, химически модифицированный N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинными группами, количественно извлекает медь(II) из азотнокислых и хлоридных растворов в диапазоне pH 4 ÷ 6, серебро(I) – из 1 – 2 М HCl и диапазоне 6 М HNO₃ – pH 8, Au(III) – из растворов в диапазоне 6 М HCl – pH 8. Время установления сорбционного равновесия при комнатной температуре не превышает 5 мин. Платина(II) количественно ($R > 99\%$) извлекается из растворов в диапазоне 4 М HCl – pH 8 в течение 20 минут при комнатной температуре, а платина(IV) – при 95°C и времени контакта фаз 30 мин.

В отличие от силикагелей с нековалентно закрепленными серосодержащими органическими реагентами, извлекающими ионы металлов в диапазоне pH 3-8, химически модифицированные силикагели позволяют проводить сорбционное концентрирование в более широком диапазоне

кислотности растворов, в том числе и из разбавленных растворов минеральных кислот (вплоть до 6 М HCl).

Из горизонтальных участков изотерм сорбции (рис. 5-6) определены сорбционные емкости сорбентов и найдены соотношения, в которых ионы металлов взаимодействуют с функциональными группами сорбентов.

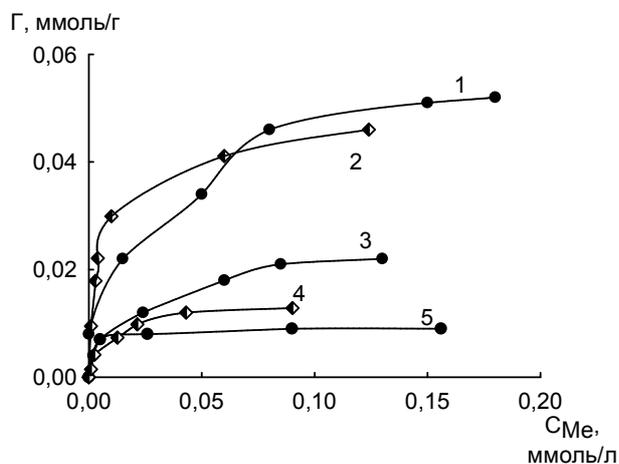


Рис.5. Изотермы сорбции золота(III) (1), серебра(I) (2), меди(I) (3), платины(II) (4), меди(II) (5) на МФС
 $C_{МФ} = 44$ мкмоль/г

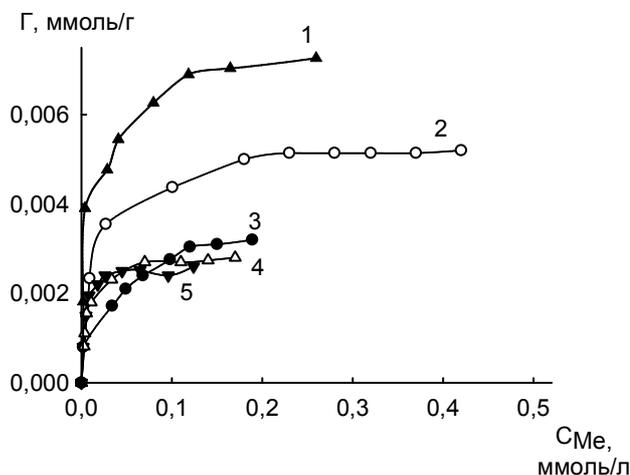


Рис. 6. Изотермы сорбции меди(II) (1,3), серебра(I) (2), платины(II) (4) и золота(III) (5) на SiO₂-ПГМГ-МБИ
 $C_{МБИ}$, мкмоль/г: 11 (2-5), 25 (1)

Сопоставление сорбционной емкости сорбентов SiO₂-ПГМГ-МБИ, SiO₂-ПГМГ-Un по меди(II) и золоту(III) с поверхностной концентрацией реагента свидетельствует о том, что в процессе сорбции золота(III) две функциональные группы затрачиваются на восстановление до Au(I), а две другие участвуют в образовании координационно-насыщенного соединения. Аналогичные зависимости наблюдаются при сорбции меди(II). Методом насыщения показано, что в водном растворе наблюдаются аналогичные соотношения реагирующих компонентов: Au(III):МБИ = 1:4.

Спектрально-люминесцентные характеристики комплексов меди(I), серебра(I), золота(I), платины(II) на поверхности химически и нековалентно модифицированных силикагелей

В процессе сорбции меди(II), серебра(I), золота(III), платины(II) сорбентами SiO₂-ПГМГ-Un, SiO₂-ПГМГ-МБИ, ТДТС на поверхности силикагелей образуются комплексные соединения, люминесцирующие при 77К при облучении их УФ-светом, что свидетельствует о нахождении данных металлов в составе комплексов в низших степенях окисления.

Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции комплексов меди(I), серебра(I), золота(I), платины(II) с МБИ и унитиолом как в растворах, так и на поверхности сорбентов представляют собой широкие полосы, расположенные в диапазоне 250-400 нм и 450-700 нм, соответственно (рис. 7-8).

Различие в максимумах спектров возбуждения люминесценции и люминесценции поверхностных комплексов металлов с МБИ и унитиолом позволяет изменением условий возбуждения и регистрации свечения повышать селективность определения элементов при их совместном присутствии. В частности возбуждение люминесценции при 370 нм и регистрация люминесценции при 600 нм (рис. 7) позволяет осуществлять селективное возбуждение поверхностных комплексов платины(II) с МБИ и ее люминесцентное определение в присутствии серебра(I).

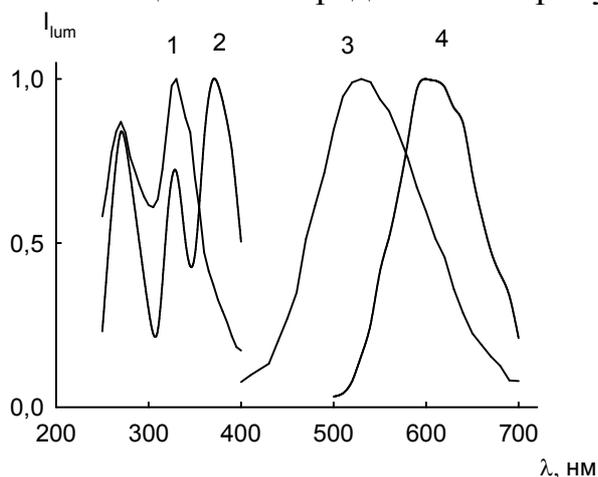


Рис.7. Нормированные спектры возбуждения люминесценции (1-2) и люминесценции (3-4) комплексов серебра(I) (1,3) и платины(I) (2,4) с МБИ, закрепленными на SiO₂-ПГМГ
C_{Me} = 10 мкг/0,1 г

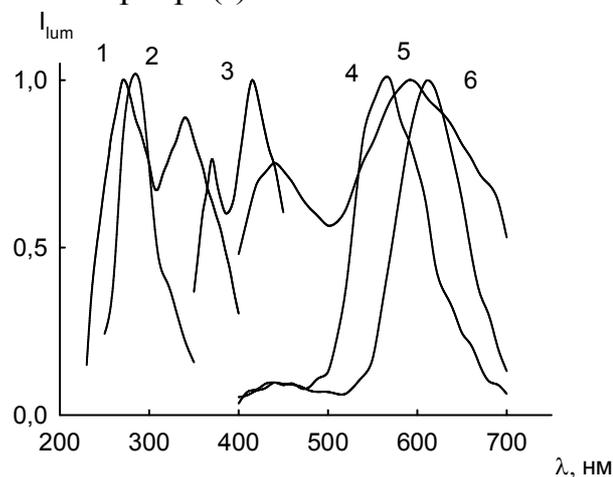


Рис.8. Нормированные спектры возбуждения люминесценции (1-3) и люминесценции (4-6) комплексов серебра(I) (1,4), золота(I) (2,6) и платины(II) (3,5) с унитиолом, закрепленным на SiO₂-ПГМГ
C_{Ag,Au,Cu} = 10 мкг/0,1 г, C_{Pt(II)} = 100 мкг/0,1 г

Аналогичные различия спектрально-люминесцентных характеристик комплексов Cu(I), Ag(I) и Au(I) с МБИ и унитиолом могут использоваться для повышения селективности определения одного элемента в присутствии других.

Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции комплексов меди(I), серебра(I), золота(I), платины(II), образующихся на поверхности ТДТС, представляют собой широкие бесструктурные полосы, расположенные при 250-400 нм и 400-650 нм (рис. 9).

Комплексы Cu(I), Ag(I), Au(I), Pt(II), образующиеся на поверхности МФС и ИМС характеризуются люминесценцией низкой интенсивности практически не пригодной для использования ее в аналитических целях.

Люминесценция, проявляющаяся при низких температурах, форма спектров возбуждения люминесценции и люминесценции, широкий диапазон длин волн между максимумами спектров возбуждения люминесценции и люминесценции, время жизни люминесценции ($\geq 10^{-6}$ с) позволяют отнести наблюдаемое свечение к d-d*-фосфоресценции, возникающей в результате электронных переходов между энергетическими уровнями металлов-комплексобразователей.

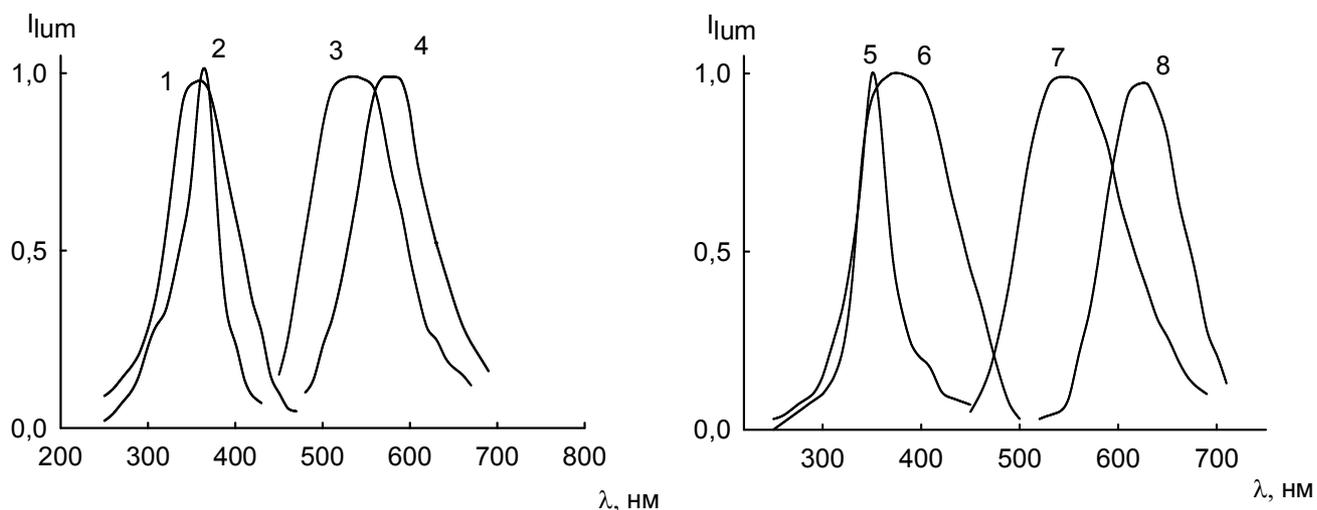


Рис.9. Нормированные спектры возбуждения люминесценции (1-2,5-6) и люминесценции (3-4,7-8) комплексов меди(I) (1,4), серебра(I) (2,3), золота(I) (5,7) и платины(II) (6,8) с функциональными группами на поверхности ТДТС. $C_{Me} = 20 \text{ мкг/0,1 г}$

Оптимальные условия образования люминесцирующих комплексов меди(I), серебра(I), золота(I), платины(II) на SiO_2 -ПГМГ-Un и SiO_2 -ПГМГ-МБИ

Зависимости и интенсивности люминесценции поверхностных комплексов меди(I), серебра(I), золота(I) от pH растворов, приведенные на рис. 10, практически совпадают с зависимостями степени извлечения данных металлов от pH. При $\text{pH} < 1$ и $\text{pH} > 8$ люминесцирующие комплексы на поверхности сорбента не образуются.

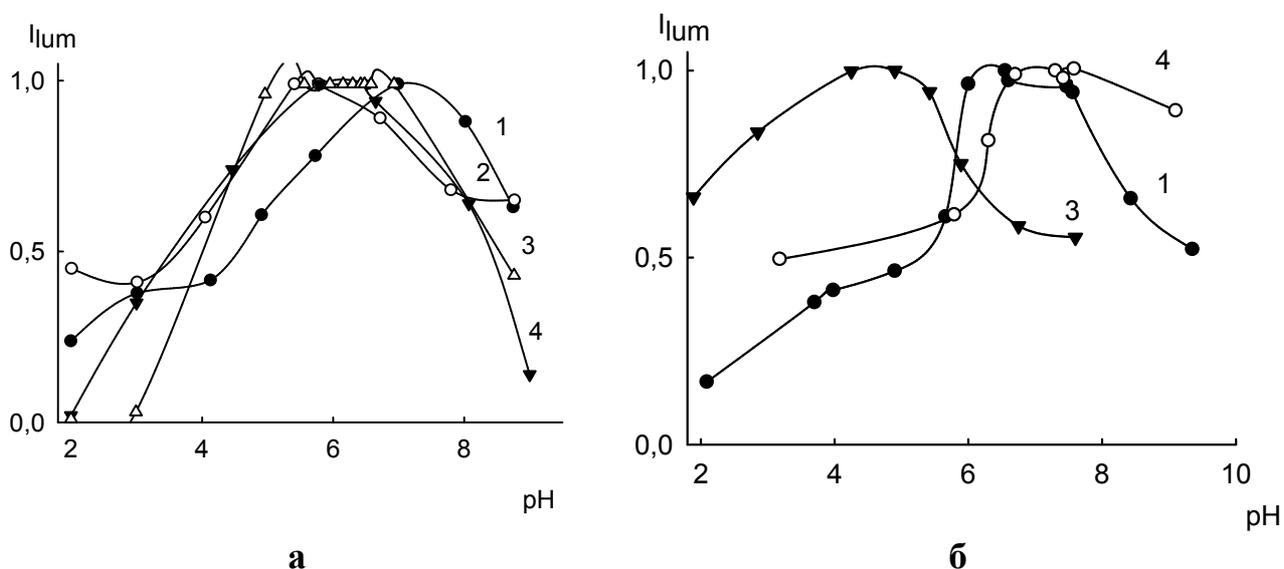


Рис.10. Зависимость интенсивности люминесценции комплексов золота(I) (1), платины(II) (2), меди(I) (3), серебра(I) (4) с МБИ (а) и унитиолом (б) на поверхности SiO_2 -ПГМГ

Наибольшей интенсивностью на поверхности SiO_2 -ПГМГ-МБИ обладают комплексные соединения, полученные при извлечении меди(II) из растворов при $\text{pH } 5,5 \div 7,0$, серебра(I) – $\text{pH } 5,5 \div 6,5$, золота(III) – $\text{pH } 6,5 \div 7,5$, платины(II) – $\text{pH } 5,5 \div 6,5$ (рис. 10а).

Сорбционное концентрирование Al(III) , Zn(II) , Cd(II) на SiO_2 -ПГМГ-Oxin и спектрально-люминесцентные характеристики их поверхностных комплексов

Сорбент SiO_2 -ПГМГ-Oxin количественно (степень извлечения 98,0 – 99,5%) извлекает Al(III) , Zn(II) , Cd(II) из растворов в диапазоне $\text{pH } 3-8$ с временем установления сорбционного равновесия, не превышающем 10 мин. При совместном присутствии в растворе происходит их групповое извлечение.

При сорбции на поверхности сорбентов образуются оксихинолинаты металлов, обладающие интенсивной люминесценцией при комнатной температуре при $\text{pH } 4$ (Al(III)), $\text{pH } 5$ (Zn(II) , Cd(II)). Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции поверхностных комплексов алюминия(III), цинка(II), кадмия(II) представляют собой широкие бесструктурные полосы, расположенные в диапазоне 250 – 400 нм и 400 – 600 нм с максимумами при 350-360 нм и 480-520 нм соответственно. Максимум спектра люминесценции поверхностных комплексов алюминия(III) сдвинут относительно максимума люминесценции комплекса в растворе в коротковолновую область на 15 нм (рис. 11, спектр 6). Аналогичные сдвиги наблюдаются и для комплексов цинка(II) и кадмия(II).

Близость максимумов спектров возбуждения люминесценции и люминесценции комплексов алюминия(III), цинка(II) и кадмия(II) не позволяет использовать спектральную селективность, однако интенсивность люминесценции поверхностных комплексов алюминия(III) в 5 раз выше интенсивности люминесценции поверхностных комплексов цинка(II) и кадмия(II) при одинаковом содержании металла в фазе сорбента.

Повышение селективности определения Zn(II) и Cd(II) в присутствии Al(III) достигается изменением значений pH растворов, в которых происходит образование люминесцирующих комплексов на поверхности SiO_2 -ПГМГ-Oxin.

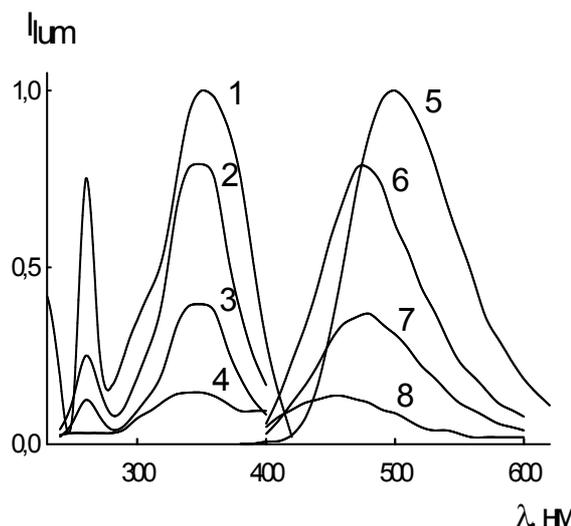


Рис.11. Нормированные спектры возбуждения люминесценции (1-4) и люминесценции (5-8) комплексов алюминия(III) с 8-оксихинолин-5-сульфокислотой в растворе (1,5) и на поверхности SiO_2 -ПГМГ (2-3,6-7) ($C_{\text{Al(III)}} = 1$ мкг/мл (1,5), $C_{\text{Al(III)}}$, мкг/0,1 г: 0 (4,8), 0,5 (3,7), 1,0 (2,6), $V=10$ мл, $t_{\text{сорб}}=10$ мин, 25°C , 0,1 г сорбента,

Сорбционное концентрирование Zn(II) и Cd(II) при pH 7 позволяет определять Zn(II) или Cd(II) в присутствии кратных количеств Al(III).

Сорбционно-люминесцентное и люминесцентное определение элементов с использованием органических реагентов, в том числе нековалентно закрепленных на поверхности силикагеля

Образование люминесцирующих комплексов меди(I), серебра(I), золота(I), платины(II), алюминия(III), цинка(II), кадмия(II) на поверхности модифицированных силикагелей использовано при разработках методик их сорбционно-люминесцентного определения. Показано, что относительный

предел обнаружения металла (мкг/мл) зависит от объема, из которого осуществлялось концентрирование, пропорционально снижаясь с увеличением объема раствора. Уменьшение массы сорбента приводит к снижению предела обнаружения элемента. На примере силикагеля, нековалентно модифицированного группами 8-оксихинолина (рис. 12), показано, что увеличение поверхностной концентрации реагента приводит к увеличению коэффициента чувствительности и к снижению предела обнаружения алюминия(III). Так, увеличение поверхностной концентрации групп 8-оксихинолина с 0,5 до 2 мкмоль/г приводит к снижению его предела обнаружения с 0,3 мкг/0,1 г до до 0,06 мкг/0,1 г сорбента. Аналогичные зависимости наблюдаются и при использовании химически модифицированных силикагелей. При сорбционно-люминесцентном определении меди, серебра и золота с использованием ТДТС уменьшение массы сорбента приводит к снижению предела обнаружения (табл.2).

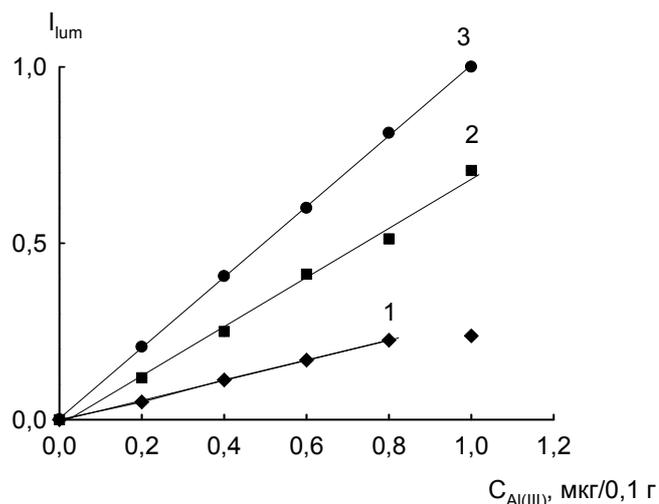


Рис.12. Начальные участки градуировочных зависимостей определения алюминия с использованием сорбента SiO₂-ПГМГ-Oxin с различной поверхностной концентрацией реагента C_{Oxin}, мкмоль/г: 0,5 (1), 1,0 (2), 2,0 (3), V = 10 мл, 0,1 г сорбента.

Таблица 2.

Влияние массы навески сорбента на предел обнаружения меди(II), серебра(I), золота(III) сорбционно-люминесцентным методом с использованием ТДТС

Масса навески, г	Предел обнаружения, мкг/0,1 г		
	Cu(II)	Ag(I)	Au(III)
0,05	0,12	0,2	0,08
0,1	0,3	0,5	0,2
0,2	0,7	0,8	0,35

Метрологические характеристики сорбционно-люминесцентных методик с использованием модифицированных силикагелей приведены в табл. 3.

Таблица 3.

Метрологические характеристики методик сорбционно-люминесцентного определения меди, серебра, золота, платины, алюминия, цинка, кадмия ($n = 4, P = 0,95$)

Сорбент	Ион	Предел обнаружения		Диапазон определяемых концентраций, мкг/0,1 г	S_r
		мкг/0,1 г	мкг/мл* (10 мл)		
SiO ₂ -ПГМГ-Oxin	Al	0,02	0,002	0,1-2	0,05
	Zn	0,17	0,017	0,5-5	0,07
	Cd	0,26	0,026	0,5-4	0,06
SiO ₂ -ПГМГ-МБИ	Cu	0,15	0,015	0,5-4	0,07
	Ag	0,3	0,03	3-30	0,06
	Au	0,35	0,035	1-40	0,06
	Pt	0,04	0,004	0,1-6	0,06
SiO ₂ -ПГМГ-Un	Cu	0,1	0,01	0,5-5	0,07
	Ag	1	0,1	3-30	0,06
	Au	0,2	0,02	1-40	0,07
ТДТС	Cu	0,3	0,03	1 – 50	0,07
	Ag	0,5	0,05	2 – 50	0,07
	Au	0,2	0,02	1 – 50	0,06
	Pt	0,05	0,005	0,5 – 80	0,05

Показано, что МБИ и унитиол не сорбируются на модифицированном ПГМГ силикагеле при $pH < 1$, но образуют в растворах 1-4 М HCl люминесцирующие при 77 К комплексы, что было использовано при разработке методик низкотемпературного люминесцентного определения меди, серебра, золота, платины. Метрологические характеристики методик приведены в табл. 4.

Таблица 4.

Метрологические характеристики методик люминесцентного определения меди, серебра, золота и платины с использованием 2-меркапто-5-бензимидазолсульфокислоты и 2,3-димеркаптопропан-1-сульфокислоты в растворах при 77К ($n = 4, P = 0,95$)

Элемент	Предел обнаружения, мкг/мл	Диапазон определяемых концентраций, мкг/мл	S_r
2-меркапто-5-бензимидазолсульфокислота			
Cu	0,3	1-5	0,06
Ag	1	3-30	0,05
Au	0,3	1 – 20	0,06
Pt	0,003	0,01 – 0,5	0,05
2,3-димеркаптопропан-1-сульфокислота			
Cu	0,3	1-8	0,07
Ag	0,3	1-10	0,05
Au	0,13	0,5-8	0,05

Разработанные сорбционно-люминесцентные и люминесцентные методики

использованы при определении меди в природных и техногенных водах, серебра - в минеральных водах, золота - в золотосодержащей руде, платины - в образцах алюмоплатиновых катализаторов, алюминия, цинка и кадмия – в природных и питьевых водах. Результаты определения приведены в табл. 5.

Таблица 5.

Результаты люминесцентного и сорбционно-люминесцентного определения цветных и благородных металлов с использованием органических реагентов, в том числе закрепленных на поверхности силикагеля ($n = 4$, $P = 0,95$)

Me	Образец		Найдено $x \pm t_p S / \sqrt{n}$		
			люминесцентным методом	сорбционно-люминесцентным методом	Атомно-абсорбционным методом
			МБИ	SiO₂-ПГМГ-МБИ	
Pt	Катализатор	АП-56	0,56±0,03 (% масс)	0,57±0,03 (% масс)	0,56±0,03 (% масс)
		С-67	0,16±0,03 (% масс)	0,14±0,01 (% масс)	0,15±0,01 (% масс)
			Un	SiO₂-ПГМГ-Un	
Cu	р. Таз (Ямало-Ненецкий АО)		3,6±0,2 (мкг/л)	3,4±0,2 (мкг/л)	3,4±0,2 (мкг/л)
	техн. вода	до очистки	12,8±0,7 (мкг/мл)	12,2±0,7 (мкг/мл)	14,4±0,5 (мкг/мл)
		после очистки	0,14±0,01 (мкг/мл)	0,15±0,01 (мкг/мл)	0,13±0,02 (мкг/мл)
	р. Енисей		-	3,9±0,2 (мкг/л)	3,7±0,1 (мкг/л)
родниковая вода, г. Красноярск		9,8±0,4 (мкг/мл)	9,8±0,5 (мкг/л)	9,4±0,3 (мкг/л)	
Ag	мин. вода «Ессентуки № 1»	введено 0,5 мкг/мл	0,48±0,03 (мкг/мл)	0,49±0,03 (мкг/мл)	-
		введено 2,0 мкг/мл	1,9±0,2 (мкг/мл)	2,1±0,2 (мкг/мл)	-
Au	руда		32±3 (г/т)	-	32,4±0,8 (г/т)
				SiO₂-ПГМГ-Oxin	
Al	питьевая вода	введено 0,1 мкг/мл	-	0,11±0,01 (мкг/мл)	-
		введено 0,5 мкг/мл	-	0,49±0,2 (мкг/мл)	-
	арж. Кундустуг (Тыва)		-	2,6±0,1 (мкг/л)	2,64±0,08 (мкг/л)
Zn	р. Лодочная (Красноярский край)		-	18,3±0,8 (мкг/л)	17,4±0,5 (мкг/л)
Cd	р. Бол. Хета (Красноярский край)		-	7,1±0,4 (мкг/л)	7,6±0,3 (мкг/л)
				ТДТС	
Cu	р. Авасейдопур		-	4,2±0,3	4,15±0,06
Ag	м/в «Нанжуль»	введено 4 мкг	-	4,05±0,08 (мкг)	-
Au	руда		-	33±2 (г/т)	32,4±0,8 (г/т)
Pt	Катализатор С-67		-	0,16±0,02(% масс)	0,15±0,01(% масс)

Разработанные методики характеризуются высокой чувствительностью, правильностью и воспроизводимостью. Достигаемые пределы обнаружения металлов по разработанным сорбционно-люминесцентным методикам сопоставимы с пределами обнаружения, достигаемыми прямыми атомно-абсорбционными и атомно-эмиссионными методами.

ВЫВОДЫ

1. Определены оптимальные условия сорбционного концентрирования меди(II), серебра(I), золота(III), платины(II) силикагелями, химически модифицированными N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинными, п-меркаптофенольными и 1,3-бензотиазол-2-аминными группами. Установлено, что количественное извлечение ионов металлов (коэффициенты распределения - 10^4 - 10^5 см³/г) достигается в широком диапазоне кислотности (1-2 М HCl - pH 8) с временами установления сорбционного равновесия, не превышающими 10 мин.
2. Предложен способ получения сорбентов на основе силикагелей методом их последовательного модифицирования полигексаметиленгуанидином и сульфопроизводными органических реагентов. Показано, что эффективное закрепление полигексаметиленгуанидина и органических реагентов достигается при pH 3-8.
3. В оптимальных условиях (pH 3-8) сорбционного концентрирования меди(II), серебра(I), золота(III), платины(II) силикагелями, модифицированными 2-меркапто-5-бензимидазолсульфокислотой, 2,3-димеркаптопропан-1-сульфоновой кислотой и алюминия(III), цинка(II), кадмия(II) силикагелями, модифицированными 8-гидроксихинолин-5-сульфокислотой, достигается количественное (степень извлечения ~ 99%) извлечение ионов металлов с временем установления сорбционного равновесия, не превышающем 5 мин.
4. Показано, что в процессе сорбции на поверхности модифицированных серосодержащими группами силикагелей образуются интенсивно люминесцирующие при 77К при их облучении УФ-светом комплексы меди(I), серебра(I), золота(I), платины(II). На поверхности силикагелей, модифицированных 8-гидроксихинолин-5-сульфокислотой, образуются интенсивно люминесцирующие при комнатной температуре комплексы алюминия(III), цинка(II), кадмия(II). Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции представляют собой широкие полосы, расположенные в диапазоне 250-400 нм и 400-700 нм, соответственно.
5. Определено соотношение реагирующих компонентов при взаимодействии меди(II), серебра(I), золота(III), платины(II) с 2-меркапто-5-бензимидазолсульфокислотой и 2,3-димеркаптопропан-1-сульфокислотой и составы образующихся комплексов металлов в растворах и на поверхности модифицированных силикагелей.
6. Установлено влияние различных факторов (массы сорбента, поверхностной концентрации реагента, природы силикагеля, объема раствора) на предел обнаружения и диапазон определяемых содержаний элементов при их сорбционно-люминесцентном определении. Показано, что уменьшение

массы сорбента, увеличение количества функциональных групп и объема раствора приводит к снижению предела обнаружения.

7. Разработаны методики сорбционно-люминесцентного и люминесцентного определения меди, серебра, золота, платины с использованием силикагеля, химически модифицированного N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинными группами и силикагелей, модифицированных полигексаметиленгуанидином и 2-меркапто-5-бензимидазолсульфокислотой или 2,3-димеркаптопропан-1-сульфоновой кислотой, с пределами обнаружения на уровне 0,01-1 мкг металла на 0,1 г сорбента. С использованием силикагелей, модифицированных полигексаметиленгуанидином и 8-гидроксихинолин-5-сульфокислотой, разработаны методики сорбционно-люминесцентного определения алюминия, цинка и кадмия с пределами обнаружения на уровне 0,01-0,3 мкг металла на 0,1 г сорбента или 1-30 мкг/л (при V = 10 мл).
8. Разработанные сорбционно-люминесцентные методики опробованы при определении золота в золотосодержащем концентрате, серебра и меди - в природных и техногенных водах, платины - в образцах алюмоплатиновых катализаторов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Лосев В. Н., Елсуфьев Е. В., Метелица С. И., Трофимчук А. К., Бойченко И. Н. Сорбционно-люминесцентное определение меди с использованием силикагеля, химически модифицированного N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинными группами // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64, № 4. – С. 360 – 364.
2. 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'-пропилмочевинными группами / В. Н. Лосев, С. И. Метелица, Е. В. Елсуфьев, А. К. Трофимчук // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64, № 9. – С. 926 – 932.
3. Лосев В. Н., Метелица С. И., Елсуфьев Е. В. Люминесцентный и сорбционно-люминесцентный метод определения концентраций металлов в природных и техногенных водах // Сборник материалов регионального научного семинара "Экология и этноэкологические традиции народов Центральной Азии", г. Кызыл, 29 июня – 3 июля 2009 г. С. 101 – 104.
4. Лосев В. Н., Елсуфьев Е. В., Метелица С. И. Влияние различных факторов на метрологические характеристики методик сорбционно-люминесцентного определения элементов с использованием химически модифицированных кремнеземов // Сборник материалов VIII научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». – Томск, 13-18 октября 2008 г, С. 43 - 44.
5. Лосев В. Н., Метелица С. И., Елсуфьев Е. В., Лещенко В. Н. Сорбционно-люминесцентное определение алюминия с использованием супрамолекулярного сорбента с функциональными группами 8-оксихинолина // Сборник материалов VIII научной конференции

- «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». – Томск, 13-18 октября 2008 г, С. 44.
6. Метелица С. И., Елсуфьев Е. В., Лосев В. Н., Волкова Г. В., Мазняк Н. В. Сорбционно-люминесцентное определение меди с использованием кремнезема, модифицированного тиодиазолтиольными группами // Сборник тезисов докладов XVII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург, 17 – 20 апреля 2007 г, С. 109 – 110.
 7. Лосев В. Н., Елсуфьев Е. В., Метелица С. И., Трофимчук А. К., Бойченко И. Н. Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение платины с использованием силикагеля, химически модифицированного 1,3,4-тиодиазол-2-тиольными группами // Сборник материалов XVIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. – Москва, 9 – 13 октября 2006 г. С. 61 – 62.
 8. Лосев В. Н., Метелица С. И., Елсуфьев Е. В., Трофимчук А. К. Сорбционно-люминесцентное определение меди с использованием силикагеля, модифицированного полигексаметиленгуанидином и унитиолом // Сборник материалов VII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-2009". – Йошкар-Ола, 21 – 27 июня 2009 г. – С. 135 – 137.
 9. Метелица С. И. Сорбционно-люминесцентное определение цинка и кадмия с использованием силикагеля, модифицированного полигексаметиленгуанидином и 8-оксихинолин-5-сульфо кислотой // Сборник материалов X Юбилейной всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов "Химия и химическая технология в XXI веке". – Томск, 13 – 15 мая 2009 г. – С. 179.
 10. Лосев В. Н., Дидух С. Л., Метелица С. И., Трофимчук А. К. Применение силикагеля, последовательно модифицированного полигексаметиленгуанидином и 2-меркаптобензимидазол-5-сульфо кислотой, для концентрирования, разделения и определения благородных и цветных металлов // Сборник материалов III Всероссийской конференции с международным участием "Аналитика России". – Краснодар, 27 сентября – 2 октября 2009 г. – С. 186.
 11. Способ определения алюминия(III) / В. Н. Лосев, Е. В. Елсуфьев, С. И. Метелица, Г. В. Волкова, А. К. Трофимчук // Решение о выдаче патента РФ по заявке № 2008140257/04(052102) от 09.10.2008 г.
 12. Комплексообразующий сорбент и способ его получения / Лосев В. Н., Елсуфьев Е. В., Буйко Е. В., Метелица С. И., Дидух С. Л., Трофимчук А. К. // Решение о выдаче патента РФ по заявке № 2008140256/15(052101) от 09.10.2008 г.