

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Зыкова Анна Игоревна

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ХИМИЧЕСКИ ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА
ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЁМОВ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ГРУПП НА
СОРБЦИОННО-МОЛЕКУЛЯРНО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

1.4.2. Аналитическая химия

Томск – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский федеральный университет»

Научный руководитель:

Лосев Владимир Николаевич

доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Сибирский федеральный
университет», научная лаборатория №2, ведущий
научный сотрудник

Официальные оппоненты:

Нестеренко Павел Николаевич

доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»,
химический факультет, ведущий научный
сотрудник

Гавриленко Наталия Айратовна

доктор химических наук, доцент, «Национальный
исследовательский Томский государственный
университет, кафедра аналитической химии,
профессор

Защита состоится «25» мая 2026 г. в 12.00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.08 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43а, корпус 2, аудитория 225.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2026 года

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.08

Е. Дорошко

Дорошко Е.В.
к.х.н. доцент

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Для определения низких концентраций ионов металлов достаточно широко используются сорбционно-молекулярно-спектрометрические методы, сочетающие предварительное концентрирование с их последующим определением непосредственно в фазе сорбентов методами твердофазной спектрофотометрии или люминесценции.

Предварительное концентрирование повышает селективность определения ионов металлов за счет их отделения от сопутствующих элементов и снижает предел обнаружения за счет концентрирования определяемых ионов металлов. Кроме того, значительное снижение пределов обнаружения ионов металлов при их определении непосредственно в фазе сорбентов достигается за счет устранения операции десорбции определяемого элемента в раствор.

В качестве сорбентов для сорбционно-фотометрического или сорбционно-люминесцентного определения ионов металлов особого внимания заслуживают сорбенты на основе кремнезёмов, химически или нековалентно модифицированных различными функциональными группами. В настоящее время предлагается широкий перечень кремнезёмов с различными текстурными характеристиками (размер фракций, удельная поверхность, размер и объём пор и т.п.), изменяющимися в широких диапазонах. Матрица данных сорбентов – оксид кремния – характеризуется отсутствием явления набухания, высокой механической прочностью частиц, достаточно высокой гидролитической устойчивостью в слабокислых, нейтральных и слабощелочных растворах. Отсутствие собственной окраски и люминесценции позволяет использовать данные сорбенты не только при разработке методик определения ионов металлов, но и исследовать процессы их взаимодействия с закрепленными функциональными группами методами спектрофотометрии и люминесценции непосредственно на поверхности сорбентов. По мнению химиков-синтетиков, в настоящее время на поверхности кремнезема химически можно закрепить практически любое (органическое, неорганическое, металлоорганическое) соединение. Однако до настоящего времени остается открытым вопрос о распределении функциональных групп по поверхности кремнезема: островковое, равномерное или случайное. При взаимодействии с ионами металлов большее количество координированных лигандов должно наблюдаться у сорбентов с островковым заполнением его поверхности функциональными группами. Количество координированных лигандов и количество комплексов ионов металлов с большим количеством координированных лигандов должно возрастать при увеличении поверхностной концентрации

привитых функциональных групп. Таким образом, при комплексообразовании ионов металлов с функциональными группами химически модифицированных кремнезёмов принципиальное значение приобретает доступность этих групп для координации с ионами металлов, поэтому значительную роль в комплексообразовании будет играть трехмерная развитая структура самой матрицы – кремнезёма. При одинаковой поверхностной концентрации привитых групп большая доступность для их взаимодействия с ионами металлов должна наблюдаться у сорбентов с более узкими пораами. Следует отметить, что практически невозможно полностью воспроизвести синтез и получить сорбент с идентичными физико-химическими свойствами, поскольку различаются кремнезёмы одного типа, но разных партий, внутри одной партии также возможно различие в текстурных характеристиках кремнезёмов, отличающихся качеством и составом используемых модификаторов. Достаточно сложно полностью воспроизвести все условия синтеза. Все это приводит к тому, что метрологические характеристики методик сорбционно-молекулярно-спектрометрического определения ионов металлов будут зависеть от характеристик сорбента и будут варьироваться в широких пределах при замене одного сорбента на другой, аналогичный. Однако до настоящего времени решение данных вопросов не рассмотрено в литературе.

Цель работы – установление влияния концентрации закрепленных на поверхности кремнезёма серосодержащих групп на концентрирование ионов металлов, интенсивность окраски и люминесценции их поверхностных комплексов и метрологические характеристики методик сорбционно-молекулярно-спектрометрического определения элементов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Определение оптимальных условий образования окрашенных поверхностных комплексов Pd(II), Ru(III), Os(VI) и смешаннолигандных поверхностных комплексов Pd(II), Ag(I), Au(III), Cu(II), Pt(II) с серосодержащими группами и дитизоном;

2. Сопоставление условий образования окрашенных комплексов Pd(II), Au(I), Ag(I), Cu(I) и Pt(II) с серосодержащими реагентами в водных растворах с аналогичными серосодержащими реагентами, закрепленными на поверхности кремнезёма;

3. Установление влияния концентрации закрепленных на поверхности серосодержащих функциональных групп и текстурных характеристик кремнезёма на концентрирование и спектроскопические характеристики поверхностных комплексов Pd(II), Ru(III), Os(VI), Au(I), Ag(I), Cu(I) и Pt(II) с привитыми группами и смешаннолигандных комплексов с привитыми группами и дитизоном;

4. Определение влияния количества привитых групп на спектрально-люминесцентное определение Au(I), Ag(I), Cu(I);

5. Демонстрация влияния количества химически закрепленных на поверхности кремнезёма серосодержащих групп на метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического и тест-определения Pd(II), Ag(I), Cu(I), сорбционно-люминесцентного определения Au(I), Ag(I), Pt(II) и Cu(I) в виде поверхностных комплексов с привитыми функциональными группами, Pd(II) и Ag(I) в виде комплексов с привитыми группами и дитизоном.

Научная новизна

Впервые показано влияние количества химически закрепленных на поверхности кремнезёма меркаптопропильных, дитиокарбаматных, N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинных групп и групп производных тиомочевины на интенсивность окраски поверхностных комплексных соединений Pd(II), Ag(I), Cu(I), Au(I), Pt(II), Ru(IV) и Os(VIII) с привитыми функциональными серосодержащими группами и смешаннолигандных комплексов Pd(II), Ag(I), Cu(I), Au(I), Pt(II) с привитыми группами и дитизоном, а также интенсивность люминесценции поверхностных комплексов Ag(I), Cu(I), Au(I), Pt(II) с серосодержащими группами, закрепленными на поверхности кремнезёма.

На основании сопоставления закономерностей образования комплексов Pd(II) с 3-меркапто-1-пропансульфоновой кислотой в водных растворах и комплексов Pd(II) с меркаптопропильными группами, химически закрепленными на поверхности кремнезёма, установлено, что при увеличении концентрации серосодержащего лиганда в растворе или количества аналогичного привитого лиганда увеличивается количество координированных лигандов, что приводит к возрастанию интенсивности окраски комплексов ионов металлов в растворе и поверхности сорбентов.

Показано, что при одинаковом содержании иона металла и одинаковой поверхностной концентрации привитых серосодержащих групп на поверхности узкопористого кремнезёма наблюдается более интенсивная окраска комплексов данного иона металла, чем окраска комплекса на поверхности мезопористого кремнезёма.

Продемонстрировано влияние количества серосодержащих групп, закрепленных на поверхности кремнезёмов, и его текстурных характеристик на метрологические характеристики методик сорбционно-молекулярно-спектрометрического определения ионов металлов непосредственно в фазе сорбента.

Предложен способ «химического дифференцирования», основанный на последовательном реагентном разрушении смешаннолигандных комплексов Pd(II), Ag(I), Au(I) и Cu(II) с привитыми меркаптопропильными группами и дитизоном, с последующим

фотометрическим определением ионов данных металлов непосредственно в фазе сорбента.

Новизна полученных результатов подтверждена патентом РФ: патент № 2015123727 «Способ фотометрического определения платины(II)».

Теоретическая и практическая значимость работы

Предложены методики сорбционно-молекулярно-спектрометрического и тест-определения Pd(II), Au(I), Ag(I), Cu(I) и Pt(II) в виде окрашенных комплексов с привитыми группами, и в виде смешаннолигандных комплексов с привитыми группами и дитизоном с использованием кремнезёмов различных марок, химически модифицированных серосодержащими группами с их различной поверхностной концентрацией, с пределами обнаружения ионов металлов на уровне $n \cdot 10^{-1}$ - $n \cdot 10^{-3}$ мкг на 0,1 г сорбента.

Сформулированы практические рекомендации, положительные и отрицательные стороны методик сорбционно-фотометрического определения ионов металлов в виде окрашенных комплексов с привитыми группами и в виде смешаннолигандных комплексов с привитыми группами и дитизоном при использовании сорбентов на основе различных марок кремнезёмов и различной концентрации привитых групп.

Положения, выносимые на защиту:

Условия образования и спектроскопические характеристики поверхностных комплексов Pd(II), Ru(IV), Os(VIII), Au(I), Ag(I), Cu(I) и Pt(II) с серосодержащими группами, закрепленными на поверхности кремнезёма, в зависимости от природы и количества закрепленных групп, характеристик кремнезёма, и смешаннолигандных комплексов Pd(II), Au(I), Ag(I), Cu(I) и Pt(II) с серосодержащими группами и дитизоном;

Результаты исследования образования комплексов Pd(II) с 3-меркапто-1-пропансульфоновой кислотой при ее различной концентрации в водных растворах и комплексов Pd(II) с меркаптопропильными группами, химически закреплёнными на поверхности кремнезёма, при их различной поверхностной концентрации;

Результаты исследования влияния количества закрепленных на поверхности кремнезёма серосодержащих групп на спектрально-люминесцентные характеристики и интенсивность люминесценции поверхностных комплексов Au(I), Ag(I), Cu(I), Pt(II);

Комплекс методик сорбционно-фотометрического и сорбционно-люминесцентного определения ионов металлов в виде окрашенных комплексов с привитыми группами или в виде смешаннолигандных комплексов с привитыми группами и дитизоном, с использованием сорбентов на основе различных марок кремнезёма и с различным количеством закрепленных серосодержащих функциональных групп.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных в диссертации результатов подтверждается использованием современного аналитического оборудования. Определение содержания металлов в растворах до и после сорбции осуществлялось с применением атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой метода анализа, спектроскопические характеристики комплексов металлов на поверхности сорбентов регистрировались методами спектроскопии диффузного отражения и люминесценции. Метод элементного анализа применяли для определения поверхностной концентрации, ковалентно закрепленных функциональных групп кремнезёма, метод электронной микроскопии с системой микроанализа – для определения морфологии поверхности кремнезёма, ЭПР и ИК-спектроскопии – для определения состава и строения соединений на поверхности сорбентов.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы представлены на XIV и XV Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2014, 2018); Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2015); Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва «Химия и Химическая технология XXI века» (Томск, 2015, 2017); IV Международной научной конференции «Новые функциональные материалы и высокие технологии» (Тиват, 2016). X Всероссийской научной конференции с международным участием «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Барнаул, 2016); X Международной конференции молодых учёных по химии «Менделеев-2017» (Санкт-Петербург, 2017); 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry and 4th Young Conference School «Physicochemical Methods in the Chemistry of Coordination Compounds» (Nizhny Novgorod, 2017); XIV Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2024); XXVII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2024); VII Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2025).

Личный вклад автора

Заключался в сборе, анализе и переработке литературных данных по теме исследования, непосредственном выполнении экспериментов, подготовке публикаций и текста диссертации. Автором лично выполнены эксперименты по сорбции Pd(II), Ru(IV), Os(VIII), Au(I), Ag(I), Cu(I) и Pt(II) кремнезёмами, химически модифицированными серосодержащими группами, установлению влияния концентрации, химически закрепленных

на поверхности кремнезёма функциональных групп, марки кремнезёма на спектроскопические характеристики и интенсивность окраски поверхностных комплексов с привитыми группами и смешаннолигандных комплексов ионов металлов с привитыми группами и дитизоном, а также на спектрально-люминесцентные характеристики и интенсивность люминесценции поверхностных комплексов Au(I), Ag(I), Cu(I) и Pt(II) с серосодержащими группами. Определение элементов методом атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой осуществлялось с участием соавторов публикаций. В обсуждении полученных результатов и подготовке их к публикации принимали участие соавторы статей и научный руководитель.

Публикации

Основное содержание диссертации опубликовано в 4 статьях, рекомендованных ВАК и входящих в базы научного цитирования РИНЦ, Scopus, 3 статьях в сборниках трудов и материалов конференций, 12 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях.

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, пяти глав экспериментальной части, выводов, списка литературы из 144 наименований. Работа изложена на 181 странице машинописного текста, содержит 55 рисунков и 21 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, определена цель работы, сформулированы задачи исследования, отражена научная и практическая значимость исследований.

В первой главе приведены литературные данные о модифицированных кремнезёмах для концентрирования и определения элементов. Описаны закономерности взаимодействия ионов металлов с функциональными группами химически модифицированных кремнезёмов. Показано влияние концентрации функциональных групп, закрепленных на поверхности кремнезёма, на сорбционное концентрирование и спектроскопические характеристики поверхностных комплексов ионов металлов.

Во второй главе приведена экспериментальная часть, описаны исходные вещества и применяемые реактивы, оборудование и основные методы исследования. Приведены текстурные характеристики применяемых матриц кремнезёма.

В качестве основы для синтеза сорбентов использовали коммерческие марки кремнезёмов: Silica gel 60 фирмы «Merck» (Германия), Силохром С-120 и Силохром С-80 фирмы «Люминофор» (Россия). Характеристики исходных сорбентов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Текстурные характеристики матриц сорбента

Матрица	Размер частиц, мкм	Удельная поверхность, м ² /г	Диаметр пор, нм
Silica gel 60	63-200	~270	~5
Силохром С-120	100-200	~120	~45
Силохром С-80	100-200	~80	~50

В качестве сорбентов использовали кремнезёмы, химически модифицированные меркаптопропильными (МПС), одновременно меркаптопропильными и пропильными (МППС), N – аллил-N'-пропилтиомочевинными (АПТМС), N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинными (ТДТС) и дитиокарбаматными (ДТКС) группами с различной поверхностной концентрацией привитых функциональных групп ($C_{ф.гр.}$).

В третьей главе приведены характеристики синтезированных сорбентов на основе различных марок кремнезёма, определенные с использованием сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии. Количество привитых функциональных серосодержащих групп определено методом элементного анализа.

Четвёртая глава посвящена описанию влияния концентрации привитых серосодержащих групп и характеристик исходных кремнезёмов на концентрирование ионов металлов и спектроскопические характеристики их поверхностных комплексов с привитыми лигандами.

Влияние поверхностной концентрации привитых групп исследовали на примере концентрирования палладия(II) и серебра(I) кремнезёмами, химически модифицированными меркаптопропильными группами с их различной поверхностной концентрацией. Установлено, что при увеличении поверхностной концентрации меркаптопропильных групп с 0,18 до 0,76 ммоль/г сорбционная ёмкость сорбентов МПС по Ag(I) увеличивается с 0,18 до 0,73 ммоль/г (рисунок 1 а), что соответствует поверхностной концентрации привитых групп и свидетельствует об образовании на поверхности сорбентов МПС (при максимальной степени заполнения поверхности сорбента серебром(I)) комплексного соединения стехиометрии Ag(I) : L = 1 : 1.

В случае сорбции Pd(II) при увеличении поверхностной концентрации меркаптопропильных групп с 0,18 до 0,76 ммоль/г сорбционная ёмкость по палладию(II) увеличивается с 0,18 ммоль/г до 0,54 ммоль/г. Для сорбентов с низкой концентрацией привитых меркаптопропильных групп сорбционная ёмкость по Pd(II) практически сопоставима с количеством закрепленных групп. При повышении поверхностной концентрации привитых групп сорбционная ёмкость по

Pd(II) становится меньше количества закрепленных групп. Наблюдаемый эффект может быть связан с образованием на поверхности сорбентов МПС с низкой поверхностной концентрацией привитых групп комплексов Pd(II) стехиометрии Pd(II) : L = 1 : 1. При высоких концентрациях привитых групп возрастает доля поверхностных комплексов Pd(II), содержащих во внутренней координационной сфере более одной привитой меркаптопропильной группы.

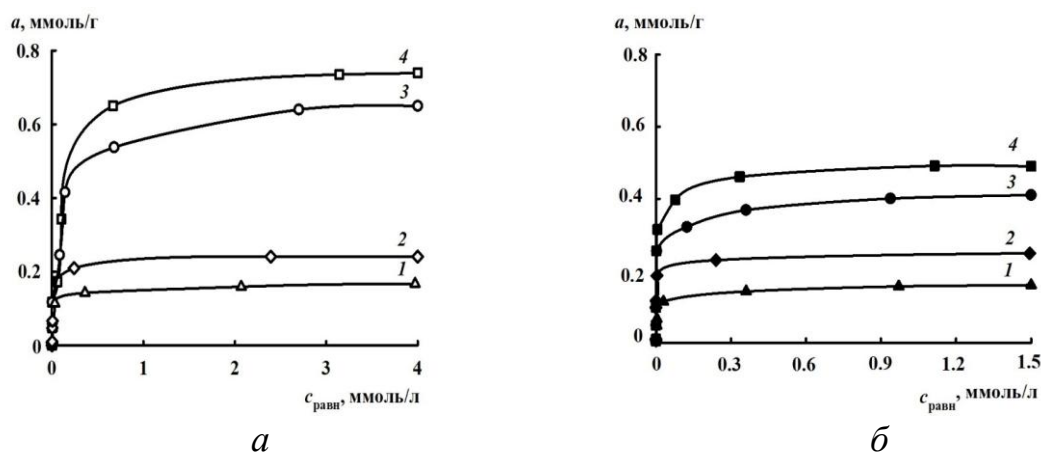


Рисунок 1 – Изотермы сорбции (а) серебра(I) и (б) палладия(II) Silica gel 60 с различной концентрацией привитых меркаптопропильных групп: $C_{\text{МПС}}$, ммоль/г: 0,18 (1), 0,24 (2), 0,65 (3), 0,76 (4); 0,5 М HNO_3 (а), 1 М HCl (б); время контакта фаз 10 мин; 0,1 г сорбента; $T = 20^\circ\text{C}$

Предполагается, что на поверхности кремнезёма функциональные группы могут носить статистическое, островковое и равномерное распределение групп. Для определения возможного распределения функциональных групп на поверхности кремнезёма были синтезированы сорбенты – кремнезёмы, химически модифицированные одновременно меркаптопропильными и пропильными группами с их различным мольным отношением. Пропильные группы в данном случае рассматривались как разделительные группы для меркаптопропильных групп, которые должны способствовать равномерному распределению последних на поверхности кремнезёма. Содержание меркаптопропильных групп на сорбентах, одновременно модифицированных меркаптопропильными и пропильными группами (0,16, 0,24, 0,65, 0,80 ммоль/г) практически соответствовало содержанию меркаптопропильных групп на сорбентах, модифицированных только меркаптопропильными группами (от 0,18 до 0,76 ммоль/г). Изотермы сорбции Pd(II) и Ag(I) кремнезёмами с одновременно закрепленными меркаптопропильными и пропильными группами представлены на рисунке 2.

При увеличении концентрации привитых меркаптопропильных групп с 0,16 до 0,80 ммоль/г сорбционная ёмкость химически

модифицированных кремнезёмов по палладию(II) увеличивается с 0,14 ммоль/г до 0,50 ммоль/г. Форма изотерм сорбции Pd(II) и сорбционная ёмкость кремнезёмов, химически модифицированных меркаптопропильными и пропильными группами с их различным мольным отношением практически идентична формам изотерм сорбции Pd(II) и сорбционной ёмкости кремнезёмов, химически модифицированных только меркаптопропильными группами с их различной поверхностной концентрацией.

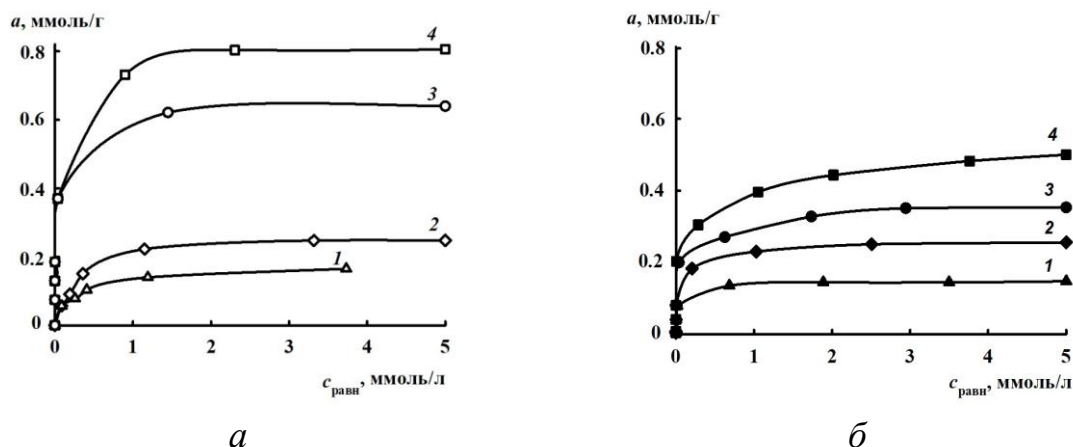


Рисунок 2 – Изотермы сорбции (а) серебра(I) и (б) палладия(II) Silica gel 60, химически модифицированным одновременно меркаптопропильными и пропильными группами: $C_{МПС}$, ммоль/г: 0,16 (1); 0,26 (2); 0,66 (3); 0,80 (4); $V = 10$ мл; 0,5 М HNO_3 (а), 1 М HCl (б); время контакта фаз 10 мин; 0,1 г сорбента; $T = 20$ °C

Рассмотрено влияние концентрации химически закрепленных на поверхности кремнезёмов серосодержащих групп на спектроскопические характеристики поверхностных комплексов ионов Pd(II), Ru(IV) и Os(VIII) с привитыми серосодержащими группами. В процессе взаимодействия с серосодержащими группами сорбентов Ru(IV) и Os(VIII) восстанавливаются до Ru(III) и Os(III) соответственно, что позволяет исследовать их поверхностные комплексы методом ЭПР.

На рисунке 3 приведены спектры ЭПР образующихся поверхностных комплексов рутения(III) на сорбентах МПС с различной поверхностной концентрацией привитых групп. Как видно из рисунка 3, количество характерных пиков одинаковое: первый сигнал относится к комплексу аксиальной симметрии с $g_{\perp} = 2,165$ и $g_{\parallel} \sim 1,968$; второй сигнал относится к комплексу с ромбической анизотропией с параметрами $g_1 = 2,18$, $g_2 = 2,122$, $g_3 = 2,00$, а интенсивность пиков в диапазоне 3000-3200 Гс возрастает с увеличением поверхностной концентрации привитых меркаптопропильных групп, что свидетельствует об идентичности процессов, протекающих на поверхности сорбентов.

В процессе сорбции палладия(II) на поверхности МПС, АПТМС, ТДТС, ДТКС и МППС образуются координационные соединения Pd(II), имеющие жёлто-коричневую окраску.

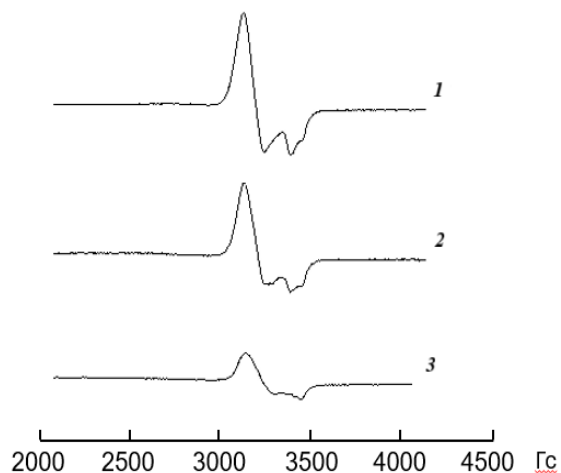
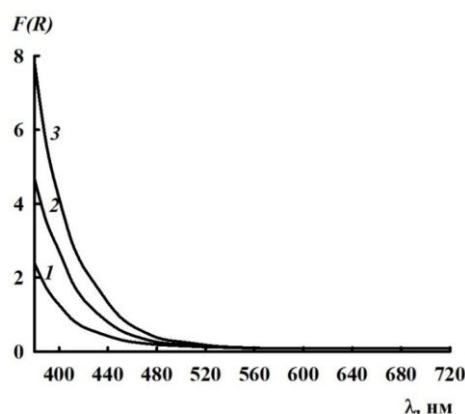


Рисунок 3 – Спектры ЭПР комплексов рутения(III) с меркаптопропильными группами ковалентно закрепленными на поверхности Silica gel 60:

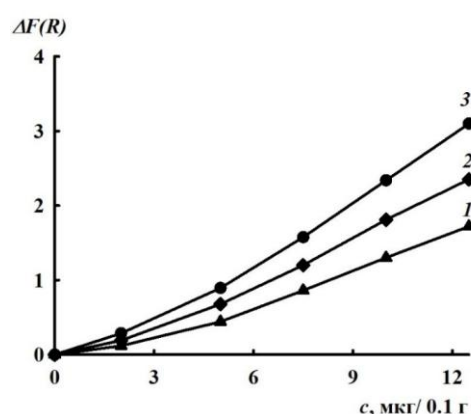
$C_{\text{МПС}}$, ммоль/г = 0,76 (1); 0,35 (2); 0,22 (3);
 $C_{\text{Ru}} = 85$ мкг/0,1 г; $C_{\text{HCl}} = 2$ М, $T = 90-95$ °С

Спектры диффузного отражения поверхностных комплексов Pd(II) представляют собой спадающую кривую без выраженных максимумов и перегибов (рисунок 4 а), расположенную на границе УФ- и видимой области. Интенсивность окраски сорбентов и величина функции Гуревича – Кубелки – Мунка пропорционально возрастают с увеличением количества сорбированного иона металла. Кроме того, с увеличением количества привитых меркаптопропильных групп с 0,18 до 0,50 ммоль/г и далее до 0,76

ммоль/г возрастает интенсивность окраски сорбентов и величина $F(R)$ при одинаковой концентрации палладия(II) на их поверхности (рисунок 4 б).



а



б

Рисунок 4 – Спектры диффузного отражения поверхностных комплексов палладия(II) (а) и зависимость функции Гуревича – Кубелки – Мунка от концентрации палладия(II) на поверхности Silica gel 60 с различной концентрацией привитых меркаптопропильных групп (б):

$C_{\text{МПС}}$, ммоль/г: 0,24 (1), 0,50 (2), 0,70 (3); $V = 10$ мл; $C_{\text{HCl}} = 1$ М; время контакта фаз 10 мин; 0,1 г сорбента; $C_{\text{Pd(II)}} = 10$ мкг/0,1 г (а); $\lambda = 410$ нм (б)

Аналогичные закономерности, как и в случае комплексообразования палладия(II) с привитыми серосодержащими группами, наблюдаются для комплексов рутения(IV) и осмия(III).

При одинаковой концентрации Ru(IV) или Os(III) на поверхности сорбентов, независимо от типа кремнезёмной поверхности, с увеличением поверхностной концентрации N-аллил-N'-пропилтиомочевинных групп от 0,07 ммоль/г до 0,35 ммоль/г и далее до 0,75 ммоль/г увеличивается интенсивность окраски поверхностных комплексов Ru(III) и/или Os(III) с привитыми группами (рисунок 5).

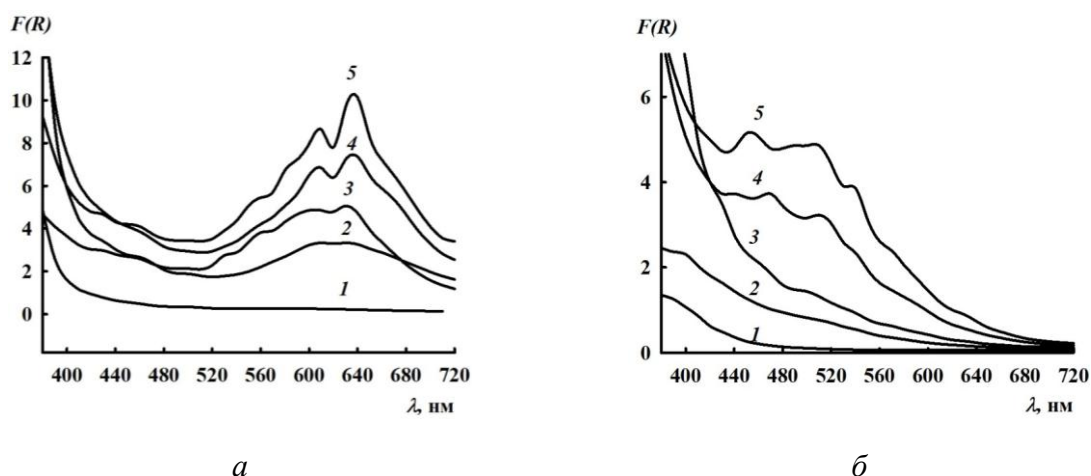


Рисунок 5 – Спектры диффузного отражения поверхностных комплексов рутения(III) (а) и осмия(III) (б) на поверхности Silica gel 60 с различной концентрацией привитых N-аллил-N'-пропилтиомочевинных групп:

а) $C_{\text{Ru(IV)}} = 10$ мкг/мл; $V = 10$ мл; $C_{\text{HCl}} = 2$ М; время контакта фаз 20 мин; 0,1 сорбента; $T = 95^\circ \text{C}$; $C_{\text{АПТМС}}$, ммоль/г: 0 (1), 0,07 (2), 0,12 (3), 0,35 (4), 0,75 (5);

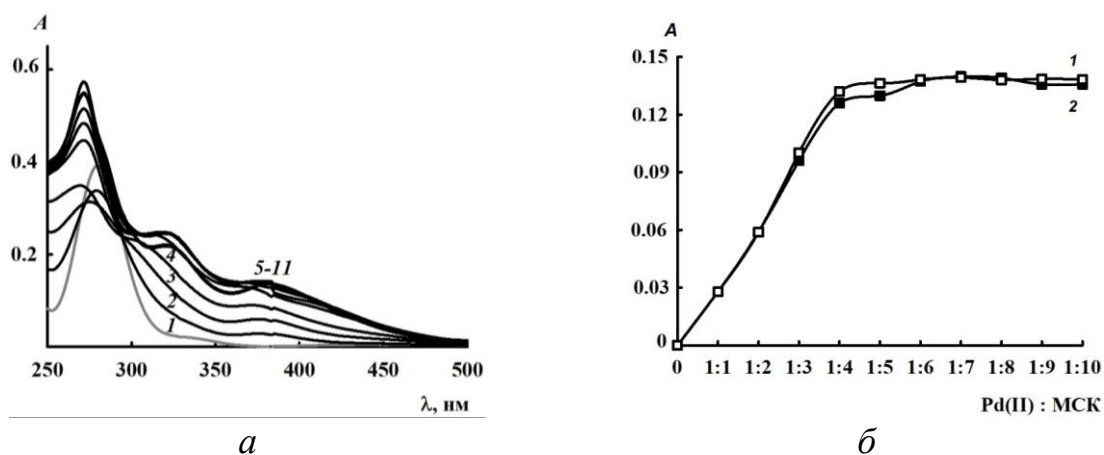
б) $C_{\text{Os(VIII)}} = 80$ мкг; $V = 10$ мл; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1$ М; время контакта фаз 15 мин; 0,1 г сорбента; $T = 20^\circ \text{C}$; $C_{\text{АПТМС}}$, ммоль/г: 0 (1), 0,12 (2), 0,35 (3), 0,50 (4), 0,75 (5)

На состав и интенсивность образующихся поверхностных комплексов ионов палладия(II), рутения(III) и осмия(III) с привитыми серосодержащими группами сорбента оказывает влияние не только количество привитых групп, но и природа матрицы - кремнезёма. Для сорбентов на основе Силохром С-80 интенсивность окраски поверхностных комплексов палладия(II), рутения(III) и осмия(III) меньше, чем на Silica gel 60 и Силохроме С-120. Одним из возможных объяснений наблюдаемого явления может быть то, что в узких порах Silica gel 60 функциональные группы будут находиться на более близком расстоянии, чем в крупных порах Силохрома С-80, вследствие чего реализуется возможность координации ионом металла бóльшего количества лигандов, что приводит к увеличению интенсивности окраски поверхностных комплексов.

Для подтверждения предположения об образовании на поверхности сорбентов с бóльшим количеством лигандов, закрепленных на поверхности кремнезёма и имеющих более интенсивную окраску, исследовано комплексообразование окрашенного комплекса палладия(II) с 3-меркапто-1-пропансульфоновой кислотой (МСК) в водных растворах при рН 6 и в 1 М НСl при мольном соотношении Pd(II) : МСК = 1:1, 1:2, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7, 1:8, 1:9, 1:10. МСК является аналогом закрепленной на поверхности кремнезёма меркаптопропильной группы.

При взаимодействии Pd(II) с МСК в растворе при рН 6 и в 1 М НСl образуются комплексы жёлтого цвета (рисунок 6 а). С увеличением соотношения Pd(II) : МСК интенсивность окраски и оптическая плотность растворов возрастают (рисунок 6 б).

В спектре поглощения комплексов палладия(II) с МСК в растворе при рН 6 и в 1 М НСl (рисунок 28 а), наблюдаются максимумы при 275, 325 и 380 нм. Идентичность спектров поглощения растворов палладия(II) с МСК при рН 6 и в 1 М НСl свидетельствует об образовании в данных растворах при данных соотношениях Pd(II) : МСК комплексов одинакового состава.



$$C_{\text{Pd(II)}} = 0.040 \text{ мМ/л; } 1 \text{ М НСl; } \lambda = 380 \text{ нм}$$

Рисунок 6 – Спектры светопоглощения (а) и зависимость оптической плотности растворов (б) при различных соотношениях Pd(II):МСК: 1:0 (1), 1:1 (2), 1:2 (3), 1:3 (4), 1:4 (5), 1:5 (6), 1:6 (7), 1:7 (8), 1:8 (9), 1:9 (10), 1:10 (11)

На кривых зависимости оптической плотности растворов от соотношения Pd(II) : МСК наблюдается точка перегиба при мольном соотношении Pd(II) : МСК, равном 1 : 4, при котором достигается максимальная окраска комплекса, что свидетельствует об образовании в водных растворах при соотношении Pd(II) : МСК $\geq 1 : 4$ координационно-насыщенных (по лиганду) комплексов $[\text{PdL}_4]^{6-}$, где L – 3-меркапто-1-пропансульфоновая кислота. Идентичность оптических плотностей

растворов при pH 6 и в 1 М HCl при различном соотношении Pd(II) : МСК свидетельствует об образовании комплексов идентичного состава.

Комплексы Au(I), Ag(I), Pt(II) и Cu(I) с меркаптопропильными группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезёма, не имеют окраски, но обладают интенсивной жёлто-оранжевой или оранжево-красной люминесценцией при их облучении ультрафиолетовым светом при 77 К.

На рисунке 7 приведены зависимости интенсивности люминесценции комплексов Au(I) и Cu(I) от концентрации ионов металлов на поверхности кремнезёма с различной концентрацией привитых групп. Наблюдается значительное увеличение интенсивности люминесценции их поверхностных комплексов при увеличении количества закрепленных на поверхности кремнезёма функциональных серосодержащих групп.

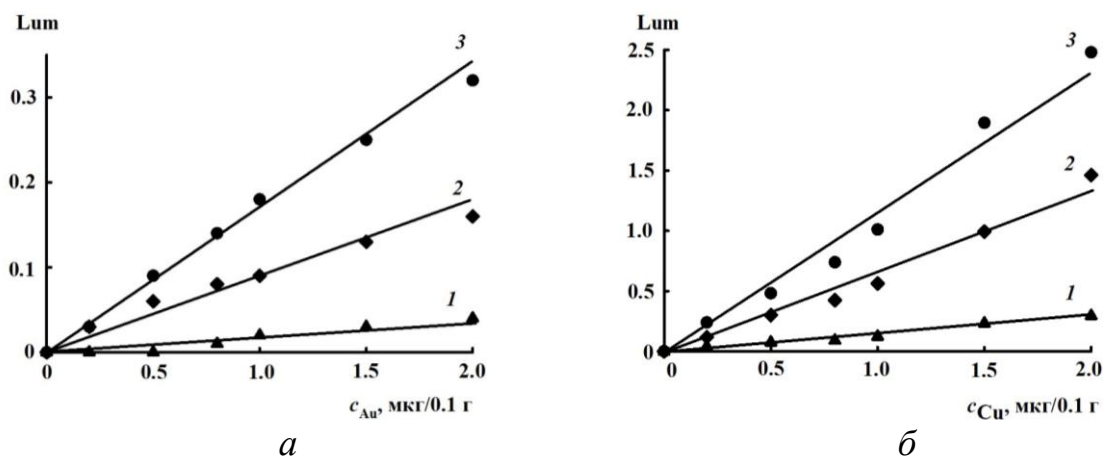


Рисунок 7 – Зависимость интенсивности люминесценции комплексов Au(I) (а), Cu(I) (б) на поверхности Silica gel 60 с различной концентрацией привитых меркаптопропильных групп: $C_{МПС}$, ммоль/г: 0,08 (1); 0,24 (2); 0,50 (3); $V = 10$ мл; время контакта фаз 10 мин; 0,1 г сорбента

Пятая глава посвящена исследованию образования и спектроскопических характеристик поверхностных смешаннолигандных комплексов палладия(II), серебра(I), золота(III), платины(IV) и меди(II) с привитыми серосодержащими группами и дитизоном.

В процессе обработки сорбентов МПС, АПТМС, ТДТС, содержащих Pd(II), водно-этанольными растворами дитизона поверхность сорбентов окрашивается в красный цвет. Спектры диффузного отражения смешаннолигандных комплексов Pd(II) с привитыми серосодержащими группами и дитизоном представляют собой широкую полосу с максимумом при 530 – 540 нм (рисунок 8). При увеличении концентрации

ионов металлов на поверхности химически модифицированных кремнезёмов интенсивность окраски сорбентов возрастает.

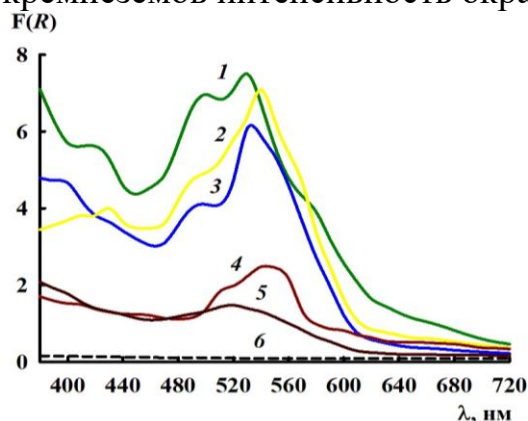


Рисунок 8 – Спектры диффузного отражения смешаннолигандного комплекса палладия(II) на поверхности Silica gel 60 с привитыми серосодержащими группами:

(1) – $C_{\text{ТДТС}} = 0,13$ ммоль/г, (2) – $C_{\text{МПС}} = 0,24$ ммоль/г, (3) – $C_{\text{МППС}} = 0,16$ ммоль/г, (4) – $C_{\text{ДТКС}} = 0,35$ ммоль/г, (5) – $C_{\text{АПТМС}} = 0,12$ ммоль/г; $C_{\text{М}}$, мкг = 5 (2, 3); 10 (1, 4, 5); холостой опыт (6); $V = 10$ мл; $C_{\text{HCl}} = 1$ М; время контакта фаз 10 мин; 0,1 г сорбента; $T = 20$ °С

невозможна. При дальнейшем увеличении содержания палладия(II) на поверхности сорбентов образуются координационно-ненасыщенные (по привитому лиганду) комплексы и появляется возможность координации молекулы дитизона.

Аналогичные зависимости наблюдаются и для смешаннолигандных комплексов Ag(I) с привитыми серосодержащими группами и дитизоном на поверхности сорбентов МПС, ДТКС, ТДКС и Cu(I) на поверхности сорбента МПС.

Для подтверждения предположения о закономерностях образования смешаннолигандных комплексов с привитыми группами и дитизоном на поверхности кремнезёмов исследовано образование смешаннолигандных комплексов палладия(II) с 3-меркапто-1-пропансульфоновой кислотой (МСК) и дитизоном в водных растворах при их различных мольных отношениях.

Увеличение концентрации привитых меркаптопропильных групп приводит к снижению интенсивности окраски смешаннолигандных комплексов палладия(II) на поверхности сорбентов, а в области низких содержаний палладия(II) (0,2 – 2 мкг на 0,1 г сорбента) окраска смешаннолигандных комплексов, отсутствует (рисунок 9 б), и $\Delta F(R)$ практически равен нулю.

Наблюдаемые явления могут быть связаны с образованием при низком содержании палладия(II) на поверхности сорбентов с высокими поверхностными концентрациями привитого лиганда координационно-насыщенных комплексов палладия с привитыми лигандами состава $[\text{PdL}_4]^{2-}$, где L – лиганд, ковалентно закреплённый на поверхности кремнезёма. В этом случае координация внешнего лиганда - дитизона

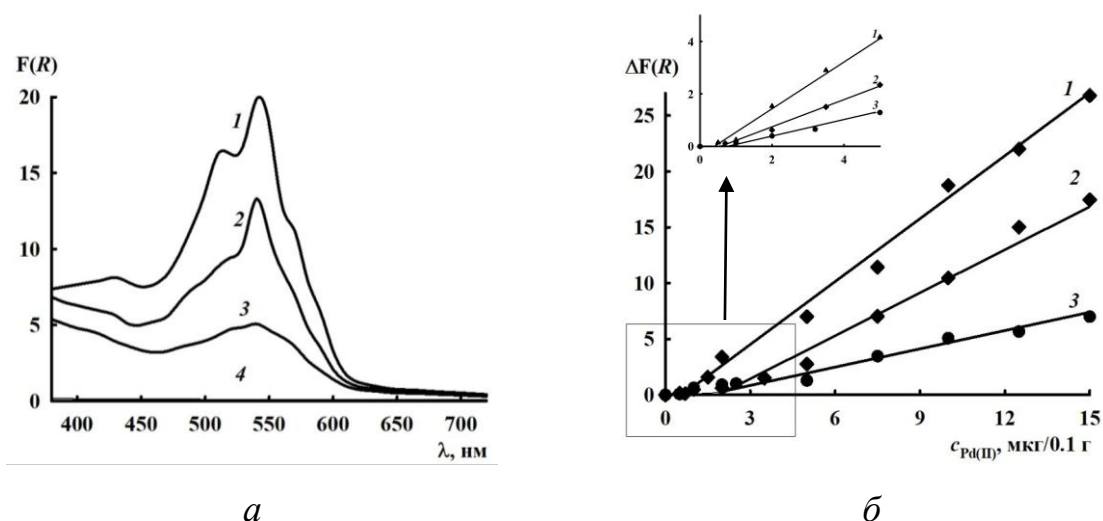


Рисунок 9 – Спектры диффузного отражения смешаннолигандных комплексов палладия(II) (а) и зависимость функции Гуревича – Кубелки – Мунка от концентрации палладия(II) (б) на поверхности Silica gel 60 с различной концентрацией привитых меркаптопропильных групп:

$C_{\text{МПС}}$, ммоль/г: 0,24 (1); 0,50 (2); 0,70 (3); 0 (4); $C_{\text{Pd(II)}}$ = 10 мкг (а); V = 10 мл;

$C_{\text{ДЗ}} = 5 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{\text{HCl}} = 1$ М; время контакта фаз 10 мин; 0,1 г сорбента; $\lambda = 540$ нм (б)

После прибавления к водным растворам, содержащим Pd(II) и МСК при их мольных отношениях от 1 : 1 до 1 : 10, $2 \cdot 10^{-4}$ М раствора дитизона наблюдается окрашивание растворов в красный цвет, но только до соотношения Pd(II) : МСК 1 : 4 (рисунок 10 а). В спектре поглощения данных растворов присутствует полоса поглощения с максимумом при 530 нм, характерная для комплексов палладия(II) с дитизоном. Растворы при мольных отношениях Pd(II) : МСК $\geq$ 1 : 4 имеют зеленоватый цвет, характерный для свободного реагента – дитизона.

Данный эффект связан с тем, что при соотношениях Pd(II) : МСК < 1 : 4 образуются координационно-ненасыщенные по МСК комплексные соединения Pd(II) и появляется возможность координации внешнего лиганда из раствора с образованием смешаннолиганного комплекса Pd(II), окрашенного в красный цвет.

При соотношении Pd(II) : МСК $\geq$ 1 : 4 в растворе образуется координационно-насыщенный по МСК комплекс $[\text{Pd}(\text{МСК})_4]^{6-}$, и координация внешнего лиганда невозможна.

Как видно из рисунка 10 б, оптическая плотность растворов при фиксированной концентрации дитизона и отношении Pd(II) : МСК до 1 : 2 одинакова.

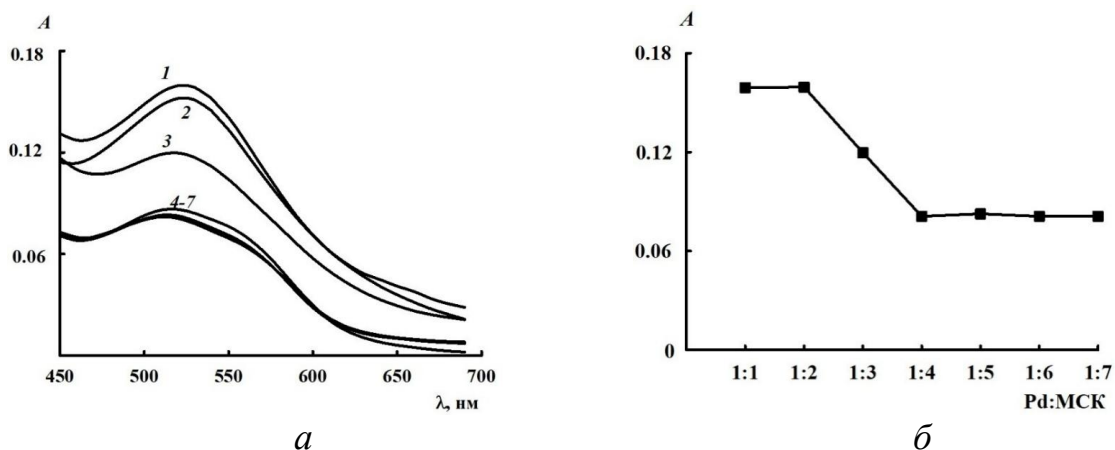


Рисунок 10 – Спектры поглощения (а) и зависимость оптической плотности растворов (б) смешаннолигандных комплексов палладия(II) с 3-меркапто-1-пропансульфоновой кислотой и дитизоном в водном растворе при различных мольных отношениях:

$\text{Pd(II)} : \text{МСК} = 1:1$ (1), $1:2$ (2), $1:3$ (3), $1:4$ (4), $1:5$ (5), $1:6$ (6), $1:7$ (7) (а);

$C_{\text{Pd(II)}} = 0,040 \text{ mM}$; $C_{\text{Dz}} = 0,160 \text{ mM}$; $\lambda = 530 \text{ нм}$ (б); pH 6

При увеличении отношения $\text{Pd(II)} : \text{МСК}$ до $1 : 4$ оптическая плотность растворов при $\lambda = 530 \text{ нм}$ снижается и в диапазоне мольных отношений от $1 : 4$ до $1 : 10$ остается постоянной. Аналогичные зависимости оптической плотности растворов от соотношения $\text{Pd(II)} : \text{МСК}$ и фиксированной концентрации дитизона наблюдаются в растворах в среде 1 M HCl и при pH 6.

Шестая глава посвящена использованию кремнезёмов, химически модифицированных серосодержащими группами при их различной поверхностной концентрации, при разработке методик сорбционно-фотометрического, сорбционно-люминесцентного и тест - определения ионов металлов в виде комплексов с привитыми серосодержащими группами и смешаннолигандных комплексов с привитыми группами и дитизоном.

Влияние поверхностной концентрации привитых серосодержащих групп на метрологические характеристики разработанных методик сорбционно-фотометрического определения Pd(II) приведены в таблице 2. С возрастанием поверхностной концентрации привитых функциональных групп от $0,24$ до $0,70 \text{ ммоль/г}$ при определении палладия(II) в виде окрашенного комплекса с привитыми группами на поверхности МПС, рассчитанный по $3S$ -критерию предел обнаружения снижается с $0,3 \text{ мкг}$ до $0,05 \text{ мкг}$ при использовании $0,1 \text{ г}$ сорбента. Таким образом, для достижения низких пределов обнаружения элементов в виде окрашенных комплексов с привитыми группами их концентрация на поверхности кремнезёмов должна быть максимальной.

Таблица 2 – Метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения Pd(II) с использованием МПС с различным количеством привитых функциональных групп ($n=5$, $P=0,95$)

ХМК	$C_{ф.гр.},$ ммоль/г	Диапазон определяемых содержаний, мкг/0,1 г сорбента	Предел обнаружения, мкг/0,1 г сорбента	Коэффициент чувствительности $S=\Delta y/\Delta x$	S_r
МПС	0,24	1,0-50	0,3	0,13	0,10
	0,50	0,6-40	0,1	0,24	0,07
	0,70	0,2-20	0,05	0,30	0,05

Величина предела обнаружения элементов с использованием кремнезёмов, химически модифицированных серосодержащими группами, также зависит от характеристик кремнезёма, используемого в качестве матрицы для синтеза сорбентов. В качестве примера в таблице 3 приведены метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения палладия(II) кремнезёмами разных марок, химически модифицированными меркаптопропильными группами с примерно одинаковой концентрацией привитых групп. Как видно из таблицы 3, при переходе от Силохрома С-80 к Силохрому С-120 и далее Silica gel 60 предел обнаружения палладия(II) снижается с 0,8 мкг до 0,3 мкг на 0,1 г сорбента.

Таблица 3 – Метрологические характеристики сорбционно-фотометрического определения палладия(II) с применением кремнезёмов различных марок, химически модифицированных меркаптопропильными группами ($n = 5$, $P = 0,95$)

МПС	$C_{ф.гр.},$ ммоль/г	Коэффициент чувствительности $S=\Delta y/\Delta x$	Предел обнаружения, мкг/0,1 г сорбента	Диапазон определяемых содержаний, мкг/0,1г	S_r
Silica gel 60	0,24	0,13	0,3	1-50	0,08
Силохром С-120	0,28	0,07	0,7	2-30	0,10
Силохром С-80	0,28	0,06	0,8	2-30	0,10

Появление окраски смешаннолигандных комплексов иона металла и ее интенсивность зависят от концентрации привитых функциональных групп: чем меньше концентрация привитых групп сорбента, тем при более

низкой концентрации металла образуется окрашенный смешаннолигандный комплекс.

Определены метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения Pd(II), Ag(I) и Cu(I) в виде смешаннолигандных комплексов с привитыми меркаптопропильными группами и дитизоном (таблица 4). Рассчитать пределы обнаружения ионов металлов в виде смешаннолигандных комплексов по 3S-критерию не представляется возможным, поскольку градуировочный график пересекает ось концентраций иона металла на поверхности сорбента (рисунок 9 б). Само понятие предела обнаружения в данном случае не имеет смысла, и можно рассматривать лишь «минимальную определяемую концентрацию (C_{min})» иона металла.

Таблица 4 – Метрологические характеристики сорбционно-фотометрического определения Pd(II), Ag(I) и Cu(I) с использованием МПС с различным количеством привитых функциональных групп ($n = 5$, $P = 0,95$)

Металл	$C_{ф.гр},$ ммоль/г	Коэффициент чувствительности $S = \Delta y / \Delta x$	$C_{min},$ мкг/0,1 г сорбента	Диапазон определяемых содержаний, мкг/0,1 г	S_r
Pd(II)	0,24	1,84	0,2	0,2-20	0,04
	0,50	1,24	0,4	0,4-30	0,09
	0,70	0,05	0,6	0,6-20	0,10
Ag(I)	0,24	1,37	0,1	0,1 - 50	0,06
	0,50	0,62	1	1 - 30	0,08
	0,70	0,29	2,5	2,5 - 50	0,10
Cu(I)	0,22	0,71	1	1-20	0,08
	0,50	0,45	5	5-30	0,10
	0,70	0,21	7	7-50	0,10

Приведенные в таблице 5 результаты сорбционно-фотометрического определения элементов в виде его комплекса с меркаптопропильными группами, палладия(II) и серебра(I) и смешаннолигандных комплексов с ковалентно закрепленными на поверхности Silica gel 60 меркаптопропильными группами и дитизоном в реальных объектах соответствуют результатам, полученным независимым методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Увеличение концентрации привитых меркаптопропильных групп приводит к возрастанию интенсивности люминесценции поверхностных комплексов Ag(I), Au(I) и Cu(I) с привитыми группами и, соответственно,

к снижению пределов обнаружения сорбционно-люминесцентного определения ионов металлов.

Таблица 5 – Результаты определения палладия(II) и серебра(I) с использованием силикагеля, модифицированного меркаптопропильными группами, и дитизона ($n = 3$, $P = 0,95$)

Образец	Сорбционно-фотометрический метод	Атомно-эмиссионный метод с индуктивно связанной плазмой
Палладий(II), г/г		
Шлам № 1	$37 \pm 3^*$	$38,5 \pm 0,7$
	$38 \pm 4^{**}$	
Шлам № 2	$27 \pm 3^*$	$28,2 \pm 0,5$
	$28 \pm 3^{**}$	
Серебро(I), мас. %		
Препарат “Протаргол”	$0,16 \pm 0,05^{**}$	$0,15 \pm 0,03$

*В виде комплекса с привитыми меркаптопропильными группами; **в виде смешанолигандного комплекса с привитыми меркаптопропильными группами и дитизоном.

ВЫВОДЫ

1. На кремнеземах с серосодержащими функциональными группами сорбционная ёмкость по палладию(II) и серебру(I) возрастает с увеличением количества привитых групп. Сорбционная ёмкость по серебру(I) сопоставима с количеством закрепленных меркаптопропильных групп, а сорбционная ёмкость по палладию(II), сопоставимая с количеством закрепленных меркаптопропильных групп наблюдается только для сорбентов с низкой поверхностной концентрацией привитых групп (от 0,18 до 0,30 ммоль/г). При высокой концентрации привитых групп ($> 0,5$ ммоль/г) сорбционная ёмкость по палладию(II) значительно меньше количества закрепленных групп. На основании проведенных исследований сделано заключение об островковом заполнении поверхности кремнезёма серосодержащими функциональными группами.

2. На примере образования окрашенных комплексов Pd(II), Ru(III) и Os(III) с химически закрепленными на поверхности кремнезёма меркаптопропильными и N-аллил-N-пропилтиомочевинными группами и люминесцирующих комплексов Ag(I), Au(I) и Cu(I) с меркаптопропильными группами при их различной поверхностной концентрации показано, что с увеличением концентрации закрепленных групп пропорционально возрастает интенсивность окраски комплексов

Pd(II), Ru(III) и Os(III) и интенсивность люминесценции комплексов Ag(I), Au(I) и Cu(I) с привитыми группами.

3. Обработка бесцветных поверхностных комплексов серебра(I) и меди(I), а также комплексов палладия(II) с химически закрепленными меркаптопропильными группами 5×10^{-5} - 1×10^{-4} М растворами дитизона приводит к окрашиванию сорбентов в оранжево-красный цвет. Появление окраски свидетельствует о координации внешнего лиганда – дитизона из раствора и образовании на поверхности сорбентов смешаннолигандных комплексов серебра(I), меди(I) и палладия(II), содержащих во внутренней координационной сфере меркаптопропильные группы и дитизон. Показано, что уменьшение поверхностной концентрации привитых серосодержащих групп приводит к увеличению интенсивности окраски сорбентов со смешаннолигандными комплексами Pd(II), Ag(I) и Cu(I).

4. При одинаковой концентрации химически закрепленных меркаптопропильных групп на поверхности узкопористого кремнезёма марки Silica gel 60 с диаметром пор порядка 6 – 8 нм наблюдается более интенсивная окраска поверхностных комплексов Pd(II), Ru(III) и Os(III) с привитыми группами, чем на поверхности мезопористого кремнезёма марки Силохром С-120 с диаметром пор 45 нм. В случае образования смешаннолигандных комплексов серебра(I) и меди(I) уменьшение диаметра пор химически модифицированных кремнезёмов приводит к снижению интенсивности окраски сорбентов со смешаннолигандными комплексами с меркаптопропильными группами и дитизоном.

5. Показано влияние концентрации химически закрепленных на поверхности кремнезёмов серосодержащих групп на метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического и тест-определения Pd(II) в виде комплексов с привитыми группами, Pd(II), Au(I), Ag(I) и Cu(I) в виде смешаннолигандных комплексов, сорбционно-люминесцентного определения Au(I), Ag(I) и Cu(I) в виде комплексов с привитыми группами.

На основании анализа проведенных исследований сформулировано правило: для достижения низких пределов обнаружения в методиках сорбционно-фотометрического и сорбционно-люминесцентного определения ионов металлов в виде их комплексов с химически закрепленными на поверхности кремнезёма группами, концентрация привитых групп должна быть максимальной, а для достижения низких пределов обнаружения ионов металлов в виде их смешаннолигандных комплексов концентрация привитых групп должна быть минимальной.

Методики сорбционно-фотометрического и тест-определения ионов металлов опробованы при определении палладия в медно-никелевых шлаках, серебра в медицинском препарате «Протаргол», меди в природных водах и техногенных водах гальванического производства.

6. Показана возможность применения способа «химического дифференцирования» в спектроскопии диффузного отражения поверхностных смешаннолигандных комплексов Pd(II), Au(I), Ag(I) и Cu(I) с ковалентно закрепленными на поверхности кремнезёма меркаптопропильными группами и дитизоном, основанный на последовательном селективном разрушении поверхностных комплексов ионов металлов.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:
Статьи в журналах, рекомендуемых ВАК РФ, и в изданиях, входящих в международную систему Scopus:

1. Лосев В. Н., **Зыкова А. И.** Влияние концентрации химически закрепленных на поверхности силикагеля меркаптопропильных групп на сорбционно-фотометрическое определение палладия(II) и серебра(I) в виде их комплексов с привитыми группами и дитизоном // Журнал аналитической химии. – 2025. – Т. 80, № 9. – С. 960-970.

2. **Зыкова А.И.**, Лосев В.Н. Сорбционно-фотометрическое и тест-определение меди в виде разнолигандного комплекса с химически закрепленными на поверхности силикагеля меркаптопропильными группами и дитизоном // Аналитика и контроль. 2025. Т. 29, № 3. С. 211-218.

3. **Зыкова А. И.**, Буйко О. В. Закономерности разнолигандного комплексообразования серебра(I) на поверхности силикагеля, химически модифицированного меркаптопропильными группами, с серосодержащими реагентами // Международный научно-исследовательский журнал. – 2023. – № 1(127).

4. Лосев В.Н., Метелица С.И., Дидух С.Л., **Кашкевич А.И.**, Трофимчук А.К., Сирык Е.А. Люминесцентное определение меди(I), серебра(I), золота(I) и платины(II) с использованием 2-меркапто-5-бензимидазолсульфокислоты, в том числе закрепленной на поверхности кремнезема // Журнал аналитической химии. – 2018. – Т. 73, № 1. – С. 37-45.

Патенты:

5. В. Н. Лосев, О. В. Буйко, Е. В. Бородина, **А. И. Кашкевич.** Патент № 2593009 С1 Российская Федерация, МПК G01N 31/22. Способ фотометрического определения платины (II): № 2015123727/15: заявл. 18. 06. 2015: опубл. 27. 07. 2016

Иные публикации:

6. **Зыкова А.И., Буйко О.В.** Сорбционно-фотометрическое определение палладия(II) в виде смешанолигандного комплекса с закрепленными на поверхности силикагеля меркаптогруппами и дитизоном / Тез. Докл. Материалы международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии». – Т.1. – Томск. – 21-22 мая 2015. – С. 169-172.

7. **Зыкова А.И., Метелица С.И. Лосев В.Н.** Спектроскопические характеристики комплекса платины(II) с 2-меркапто-5-бензимидазолсульфокислотой / Тез. Докл. XV международной конференций «Спектроскопия координационных соединений». – Туапсе. – 30 сентября-6 октября 2018. – С. 148-149.

8. **Зыкова А.И.** Тест-определение серебра(I) и палладия(II) с использованием кремнезема химически модифицированного меркаптопропильными группами / Тез. Докл. XIV Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. – Москва. – 9-12 апреля 2024. – С. 113.

9. **Зыкова А.И., Буйко О.В., Лосев В.Н.** Химическое дифференцирование в спектроскопии диффузного отражения разнолигандных комплексов Pd (II), Au(I), Ag (I) и Cu(I) с закрепленными на поверхности силикагеля меркаптогруппами и дитизоном / Тез. Докл. XXVII Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием). – Нижний Новгород. – 16-18 апреля 2024. – С. 383.

10. **Зыкова А.И., Лосев В.Н.** Закономерности образования комплексов ионов металлов на поверхности химически модифицированных кремнезёмов в зависимости от концентрации привитых серосодержащих групп / Тез. Докл. VII Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». – Краснодар. – 21 - 27 сентября 2025. – С. 43.