

Елсуфьев Евгений Викторович

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ СОРБЦИОННО-  
ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА, СЕРЕБРА,  
МЕДИ И ПЛАТИНЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИЛИКАГЕЛЕЙ,  
ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ**

02.00.02-аналитическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Томск – 2006

Работа выполнена в лаборатории прикладной химии  
Научно-исследовательского инженерного центра «Кристалл»  
Красноярского государственного университета.

Научный руководитель: кандидат химических наук  
Лосев В.Н.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Колпакова Н.А.

кандидат химических наук, доцент  
Наумова Л.Б.

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

Защита состоится «    » июня 2006 г. в 14 час. 30 мин. на заседании  
диссертационного совета 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 «    » мая 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного  
совета канд. хим. наук

Гиндуллина Т.М.

**Актуальность работы.** Одним из методов определения элементов, характеризующихся высокой чувствительностью, селективностью и универсальностью при простоте выполнения, является люминесцентный метод. Среди люминесцентных методик наибольшей чувствительностью и селективностью обладают методики, основанные на явлении так называемой «собственной люминесценции» – свечении, в формировании излучательного состояния которого, принимают участие ионы металла комплексообразователя. Методики, основанные на определении элементов в растворах по собственной люминесценции, характеризуются низкими пределами обнаружения и высокой селективностью. К «собственной люминесценции» относится  $d-d^*$ -фосфоресценция, возникающая в результате электронных переходов между уровнями иона металла-комплексообразователя.  $d-d^*$ -Фосфоресценцией обладают комплексные соединения золота(I), серебра(I), меди(I) и платины(II) с рядом серосодержащих лигандов. Для повышения чувствительности определения и устранения влияния матричных компонентов используются различные методы концентрирования. Наиболее эффективным является сорбционный метод, позволяющий проводить концентрирование элементов на относительно небольшой массе сорбента из концентрированных по макрокомпонентам растворов. Для сорбционного концентрирования цветных и благородных металлов предложены химически модифицированные силикагели (ХМС). Данные сорбенты характеризуются отсутствием собственной окраски и люминесценции. Возможность закрепления на поверхности практически любой группы позволяет создавать сорбенты с заданными свойствами как для группового, так и для селективного концентрирования, вплоть до создания специфичных сорбентов. В связи с этим представляют интерес силикагели, химически модифицированные серосодержащими функциональными группами, с которыми ионы золота(I), серебра(I), меди(I) и платины(II) образуют комплексные соединения, обладающие собственной люминесценцией ( $d-d^*$ -фосфоресценцией) при температуре жидкого азота (77К).

**Цель работы.** Разработка высокочувствительных и селективных низкотемпературных методик сорбционно-люминесцентного определения золота, серебра, меди и платины с использованием серосодержащих лигандов, ковалентно закрепленных на поверхности силикагелей.

В связи с этим в работе были поставлены следующие задачи:

- выбор оптимальных условий концентрирования золота(III), серебра(I), меди(II) и платины(II,IV) силикагелями, химически модифицированными меркаптопропильными и N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинными группами, платины(II) – с группами производных тиомочевины и дитиокарбаматными группами;
- определение составов и спектрально-люминесцентных характеристик комплексов золота(I), серебра(I) меди(I) и платины(II), образующихся на поверхности химически модифицированных силикагелей;
- определение оптимальных условий образования люминесцирующих комплексов золота(I), серебра(I) меди(I) и платины(II).

**Научная новизна.** Впервые обнаружена низкотемпературная люминесценция комплексов золота(I), серебра(I), платины(II) и меди(I) с меркаптопропильными и N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинными группами, платины(II) и золота(I) с группами производных тиомочевины (N-аллил-N'-пропилтиомочевиной, N-бензоил-N'-пропилтиомочевиной и N-фенил-N'-пропилтиомочевиной) и дитиокарбаматными группами, ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля.

На основании систематических исследований условий сорбции, комплексообразования и спектрально-люминесцентных характеристик комплексов золота(I), серебра(I), меди(I) и платины(II) с серосодержащими группами, ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля, определены оптимальные условия сорбционного концентрирования, оптимальные условия образования и состав люминесцирующих поверхностных комплексов.

Впервые обнаружена низкотемпературная люминесценция комплексов золота(I) с тиомочевиной и ее производными в водных растворах при 77К, в том числе «термохромная» люминесценция комплексов золота(I) с тиомочевиной.

Определены составы люминесцирующих комплексов, образующихся на поверхности химически модифицированных силикагелей и в водных растворах с аналогичными лигандами.

**Практическая значимость.** Разработаны высокочувствительные и селективные методики сорбционно-люминесцентного определения золота(I), серебра(I), меди(I) и платины(II) с меркаптопропильными и N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинными группами, платины(II) с дитиокарбаматными группами и группами производных тиомочевины (N-аллил-N'-пропилтиомочевиной, N-бензоил-N'-пропилтиомочевиной и N-фенил-N'-пропилтиомочевиной) с пределами обнаружения на уровне 0,05 - 0,1 мкг/0,1 г сорбента. Новизна разработанных методик подтверждена патентами на способ определения золота (№ 2157524), серебра (№ 2253618), меди (№ 2201592).

Определены условия применимости серосодержащих органокремнеземов для сорбционно-люминесцентного определения золота, серебра, платины, меди и определены факторы, влияющие на метрологические характеристики сорбционно-люминесцентных методик.

**Апробация работы.** Разработанные низкотемпературные сорбционно-люминесцентные методики использованы при определении золота в образцах золотосодержащих руд и концентратов, серебра в минеральных водах, меди в природных и техногенных водах, платины в образцах алюмоплатиновых и алюмоплатинорениевых катализаторов.

Основные результаты докладывались на VI конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока – 2000» (Новосибирск, 2000 г.), на XII Российской студенческой научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2002 г.), Международной научной конференции «Молодежь и химия» (Красноярск, 2002 г.), Международной конференции «Успехи в химии и химической технологии» (Москва, 2003 г.), VII конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока – 2004»

(Новосибирск, 2004 г.), Международной научной конференции «Молодежь и химия» (Красноярск, 2004 г.), II Международном симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2005 г.).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 18 работ: 10 статей, 5 тезисов докладов и 3 патента РФ.

**На защиту выносятся:**

- Оптимальные условия образования люминесцирующих комплексов золота(I), серебра(I), меди(I), платины(II) с меркаптопропильными, N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинными группами, платины(II) с дитиокарбаматными группами и группами производных тиомочевины, ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля.
- Оптимальные условия сорбционного концентрирования золота(III), серебра(I), меди(II) и платины(II,IV) силикагелями, химически модифицированными N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинными группами, платины(II,IV) силикагелями, химически модифицированными дитиокарбаматными группами и группами производных тиомочевины.
- Спектрально-люминесцентные характеристики поверхностных комплексов.
- Методики низкотемпературного сорбционно-люминесцентного определения золота, серебра и меди с использованием силикагелей, химически модифицированных меркаптопропильными и N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинными группами, платины с использованием силикагелей химически модифицированных дитиокарбаматными группами и группами производных тиомочевины.
- Оптимальные условия образования и составы люминесцирующих комплексов платины(II) и золота(I) с группами производных тиомочевины в водных растворах.
- Методики низкотемпературного люминесцентного определения платины и золота с использованием тиомочевины и ее производных.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав обзора литературы, трех глав экспериментальной части, выводов, списка литературы (145 наименований). Работа изложена на 135 страницах машинописного текста, содержит 46 рисунков и 17 таблиц.

**Обзор литературы.** Рассмотрены опубликованные данные по спектрально-люминесцентным характеристикам комплексов золота(I), серебра(I), меди(I) и платины(II) с неорганическими и органическими лигандами. Обобщены данные по групповому и селективному сорбционному выделению благородных и цветных металлов сорбентами с неорганическими матрицами, содержащими в составе функциональных групп донорные атомы серы и азота. Рассмотрены преимущества люминесцентных и сорбционно-люминесцентных методик определения благородных и цветных металлов в объектах различного вещественного состава.

### Экспериментальная часть

Исходный раствор золота(III), платины(IV) и платины(II) готовили растворением точных навесок коммерческих препаратов  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ ,  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  в 2 М  $\text{HCl}$ . Растворы серебра(I) и меди(II) готовили растворением точных навесок металлического серебра и меди в азотной кислоте.

В качестве сорбентов использовали силикагели, химически модифицированные меркаптопропильными, N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинными, группами производных тиомочевины и дитиокарбаматными группами. Характеристики сорбентов приведены в таблице 1. Сорбенты синтезированы на кафедре неорганической химии Киевского национального университета им. Т.Г. Шевченко.

Таблица 1. Характеристики химически модифицированных силикагелей

Функциональная группа (обозначение сорбента)	Структура функциональных групп	Концентрация привитых групп, ммоль/г
Меркаптопропильная (МПС)	$\text{SiO}_2 \begin{array}{c} \text{   } \\ \text{   } \\ \text{   } \end{array} \text{---} (\text{CH}_2)_3 \text{---} \text{SH}$	0,03
		0,13
		0,51
N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевина (ТДТС)	$\text{SiO}_2 \begin{array}{c} \text{   } \\ \text{   } \\ \text{   } \end{array} \text{---} (\text{CH}_2)_3 \text{---} \text{NH---C(=O)---NH---} \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \quad \text{SH} \end{array}$	0,12
N-аллил-N'-пропилтиомочевина (АТМС)	$\text{SiO}_2 \begin{array}{c} \text{   } \\ \text{   } \\ \text{   } \end{array} \text{---} (\text{CH}_2)_3 \text{---} \text{NH---C(=S)---NH---CH}_2\text{---CH=CH}_2$	0,55
		0,12*
N-бензоил-N'-пропилтиомочевина (БТМС)	$\text{SiO}_2 \begin{array}{c} \text{   } \\ \text{   } \\ \text{   } \end{array} \text{---} (\text{CH}_2)_3 \text{---} \text{NH---C(=S)---NH---C(=O)---} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0,35
N-фенил-N'-пропилтиомочевина (ФТМС)	$\text{SiO}_2 \begin{array}{c} \text{   } \\ \text{   } \\ \text{   } \end{array} \text{---} (\text{CH}_2)_3 \text{---} \text{NH---C(=S)---NH---} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0,39
Дитиокарбаматная (ДТКМС)	$\text{SiO}_2 \begin{array}{c} \text{   } \\ \text{   } \\ \text{   } \end{array} \text{---} (\text{CH}_2)_3 \text{---} \text{NH---C(=S)SH}$	0,32

Основа Silica gel 60 фирмы Merck, фракция 0,06–0,16 мм, удельная поверхность 370 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор ~12 нм.

\* Основа силохром С-80, фракция 0,1-0,2 мм, удельная поверхность ~ 80 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор ~50 нм.

В работе в качестве реагентов использовали тиомочевину (ТМ), N-аллил-N'-пропилтиомочевину (АТМ), N-фенил-N'-пропилтиомочевину (ФТМ),

N-бензол-N'-пропилтиомочевину (БТМ), цистеин (Cys) и диэтилдитиокарбамат натрия (ДЭТК).

Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции, охлажденных до 77К сорбентов и замороженных растворов, регистрировали на спектрофлуориметре СДЛ-2. 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. Конструкции кюветных отделений установок позволяют проводить измерение интенсивности люминесценции при температуре жидкого азота (77К). Контроль температуры осуществляли при помощи термопары медь-константан. Электронные спектры поглощения и оптическую плотность растворов регистрировали на спектрофотометре СФ-46.

### **Спектрально люминесцентные характеристики комплексов золота(I), серебра(I), меди(I) и платины(II) с меркаптопропильными и тиодиазолтиольными группами, ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля.**

В процессе сорбции на поверхности силикагеля, химически модифицированного меркаптопропильными группами (МПС), образуются координационные соединения золота(I), серебра(I), меди(I) и платины(II), люминесцирующие при низких температурах (77К). Спектры люминесценции поверхностных комплексов представляют собой широкие бесструктурные полосы с максимумами при 575 нм, 550 нм, 565 нм и 610 нм соответственно. Интенсивность свечения поверхностных комплексов платины значительно меньше, чем интенсивность свечения поверхностных комплексов остальных

металлов. Спектры возбуждения люминесценции комплексов серебра(I), меди(I) и платины(II) на поверхности МПС представляют собой широкие бесструктурные полосы с максимумами при 320, 350 и 380 нм соответственно. В спектре возбуждения поверхностного комплекса золота наблюдается две полосы при 340 нм и 370 нм (рис.1). При возбуждении люминесценции светом с длиной волны 340 нм максимум спектра люминесценции расположен при 575 нм, а при возбуждении светом с длиной волны 370 нм - при 600 нм. Положение максимума в спектрах люминесценции комплексов серебра зависит от кислотности растворов из которых проводили сорбцию: при pH 5 (590 нм), pH 2 (580 нм), 0,6 М HNO<sub>3</sub> (600-610 нм).

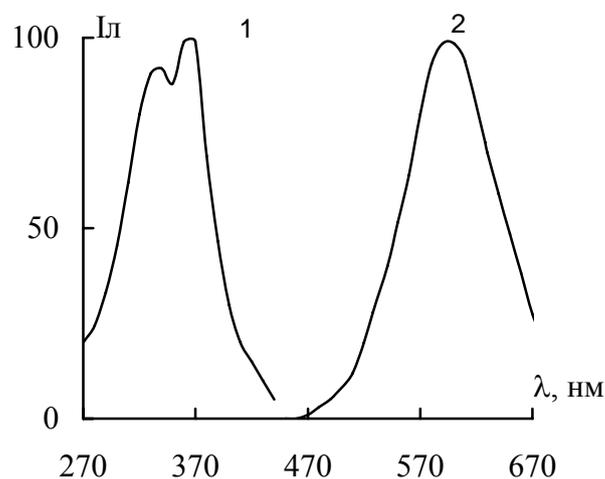


Рис.1. Нормированные спектры возбуждения люминесценции (1) и люминесценции (2) комплексов золота(I) с меркаптопропильными группами, ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля (C<sub>Au</sub>, мкг/0,1 г сорбента=100 (1, 2); C<sub>HCl</sub>=2 М, λ<sub>пер</sub>=565 нм, λ<sub>возб</sub>=350 нм)

Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции золота(I) с тиодиазолтиольными группами, ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля, характеризуются максимумами при 350 и 540 нм. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции, а также интенсивность люминесценции комплексов серебра(I) ( $\lambda_{\text{возб}}=368$  нм,  $\lambda_{\text{люм}}=547$  нм), полученных в процессе сорбции ТДТС из растворов HCl и HNO<sub>3</sub> идентичны, что свидетельствует об образовании на поверхности комплексов одинакового состава.

Форма спектров возбуждения люминесценции и люминесценции комплексов меди(I) на поверхности ТДТС, положение максимумов спектров зависят от концентрации меди на поверхности сорбента и условий регистрации спектра. Спектр возбуждения люминесценции при содержании меди до 50 мкг на 0,1 г сорбента представляет собой широкую полосу с максимумом при 351 нм и плечом при 400 нм. Возбуждая светом с длиной волны 351 нм, максимум спектра люминесценции расположен при 580 нм (рис. 2).

Увеличение содержания меди на поверхности ТДТС до 300 мкг на 0,1 г сорбента приводит к проявлению в спектре возбуждения люминесценции второго максимума ( $\lambda=400$  нм). При возбуждении люминесценции светом с длиной волны 400 нм максимум спектра люминесценции сдвинут в область длинных волн и расположен при 590 нм. Данные различия в спектре возбуждения люминесценции и люминесценции обусловлены

образованием на поверхности двух типов комплексных соединений меди(I). Причем с увеличением концентрации меди на поверхности ТДТС увеличивается содержание второй формы, приводящей к увеличению максимума в спектре возбуждения люминесценции при 400 нм.

Люминесценция, проявляющаяся в низких температурах, форма спектров возбуждения люминесценции и люминесценции, широкий диапазон длин волн между максимумами спектров, время жизни люминесценции ( $n \cdot 10^{-6}$  с) позволяют отнести наблюдаемое свечение к d-d\*-фосфоресценции, возникающей в результате электронных переходов между уровнями ионов металлов-комплексобразователей. Наличие люминесценции свидетельствует о том, что в процессе сорбции происходит восстановление ионов металлов до низших степеней окисления и их координация с серосодержащими группами, ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля.

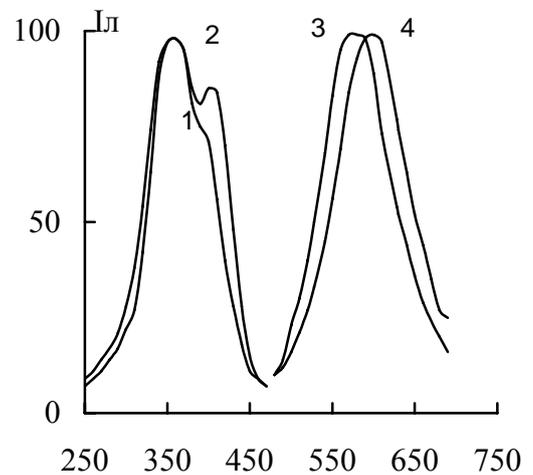


Рис. 2. Нормированные спектры возбуждения люминесценции (1,2) и люминесценции (3,4) комплексов меди(I) с тиодиазолтиольными группами, ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля ( $C_{\text{Cu}}$ , мкг/0,1 г сорбента: 50 (1), 300 (2, 3, 4); pH=4,  $\lambda_{\text{рег}}(1)=590$  нм,  $\lambda_{\text{рег}}(2)=610$  нм,  $\lambda_{\text{возб}}(3)=351$  нм,  $\lambda_{\text{возб}}(4)=406$  нм)

**Оптимальные условия сорбционного концентрирования и образования люминесцирующих комплексов золота(I), серебра(I), меди(I) и платины(II) на поверхности силикагелей, химически модифицированных меркаптопропильными и тиодиазолтиольными группами.**

Силикагель, химически модифицированный меркаптопропильными группами, количественно извлекает золото(III) в области 6 М HCl – pH 8, серебро(I) из хлороводородных растворов с pH 2 – 8 и азотнокислых растворов в диапазоне 4 М HNO<sub>3</sub> – pH 6, медь(II) из хлороводородных и азотнокислых растворов с pH 1 – 9. Интенсивность люминесценции поверхностных комплексов золота(I) зависит от кислотности раствора из которого проводили сорбцию. При сорбции из растворов 1 – 5 М HCl интенсивность свечения сорбатов практически в два раза выше интенсивности люминесценции сорбатов, полученных при сорбции из растворов с pH 1 – 6 (рис. 3), а интенсивность свечения сорбатов, полученных при сорбции из 6 – 8 М HCl в два раза выше, чем при сорбции из 1 – 5 М HCl.

При этом на зависимости интенсивности люминесценции от кислотности раствора имеется два горизонтальных участка при 1 – 5 М и pH 1 – 6. На зависимости интенсивности люминесценции комплексов серебра(I) на МПС имеется два максимума: первый в диапазоне 0,3 – 0,8 М HNO<sub>3</sub> и второй в диапазоне pH 5 – 7, первый по интенсивности в два раза больше второго (рис. 3). При сорбции из хлоридных растворов интенсивность люминесценции комплекса серебра(I) в фазе сорбента достигает максимального значения при pH 4 – 6 и совпадает с областью его максимального извлечения. Зависимость интенсивности люминесценции комплекса меди(I) на поверхности МПС совпадает с зависимостью степени извлечения меди(II) и достигает максимального значения при pH 2 – 7, в области максимальной (99,9%) степени извлечения. Аналогичные зависимости наблюдаются при взаимодействии ионов золота(III), серебра(I) и меди(II) с цистеином в водных растворах. Спектры люминесценции комплексов золота(I), серебра(I) и меди(I) с цистеином в замороженных водных растворах представляют собой полосы с максимумами при 570, 565 и 505 нм соответственно. Максимальная интенсивность люминесценции комплексов: золота(I) с цистеином наблюдается в диапазоне концентраций 0,5 – 1 М HCl; серебра с цистеином в хлоридных растворах при pH 3 – 5, а в нитратных –

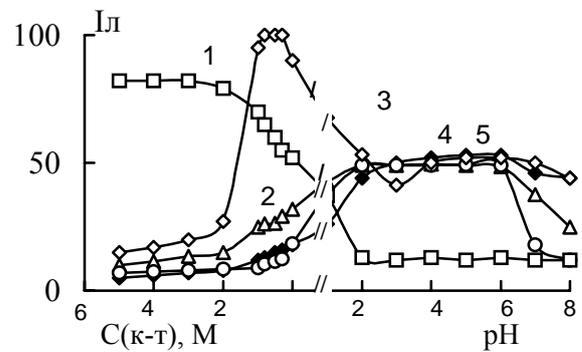


Рис.3. Интенсивность люминесценции комплексов золота(I) (1), серебра(I) (2,3) и меди(I) (4,5) с меркаптопропильными группами, ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля, в зависимости от концентрации хлороводородной (1, 2, 4), азотной (3, 5) кислоты и pH ( $C_{Me}=4$  мкг/мл;  $V=10$  мл; масса сорбента 0,1г; время контакта фаз 5 мин;  $\lambda_{max}(Au)=575$  нм,  $\lambda_{max}(Ag)=550$  нм,  $\lambda_{max}(Cu)=565$  нм)

диапазоне  $C_{\text{HNO}_3}=0,5 - 1 \text{ M}$ ; меди(I) с цистеином из хлоридных растворов – в диапазоне pH 1 – 2.

Силикагель, химически модифицированный N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинными группами, количественно извлекает золото(III) в области 6 M HCl – pH 8, Ag(I) из 1 – 2 M HCl и азотнокислых растворов в диапазоне 6 M HNO<sub>3</sub> – pH 8, Cu(II) из хлоридных и нитратных растворов с pH 4 – 6 (рис. 4).

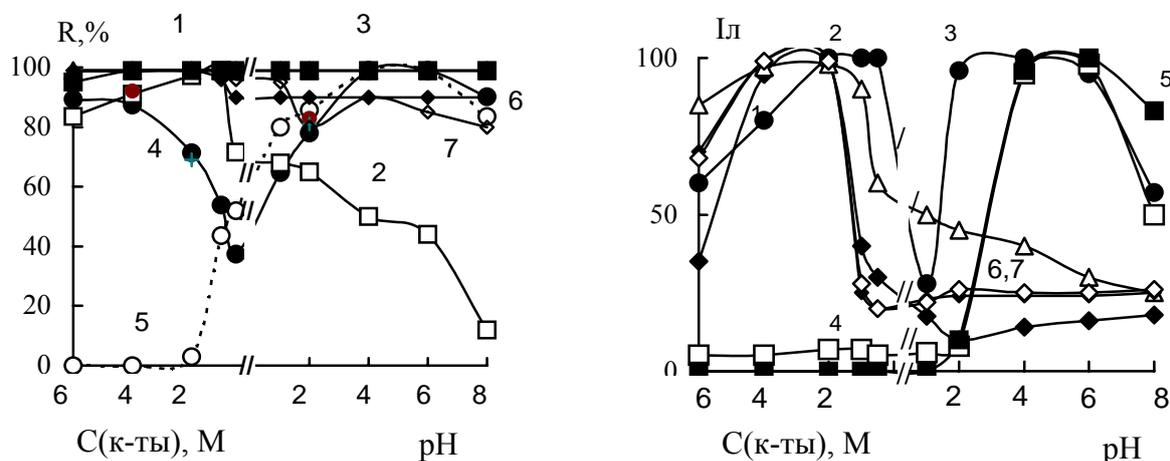


Рис. 4. Зависимость степени извлечения золота(III) (1), серебра(I) (2,3), меди(II) (4,5) и платины(II,IV) (6,7) ТДТС от концентрации хлороводородной (1,2,4,6,7), азотной (3,5) кислоты и pH

( $C_{\text{Me}}=5 \text{ мкг/мл}$  (Me= Au, Ag, Cu),  $C_{\text{Pt}}=15 \text{ мкг/мл}$ ,  $V=10 \text{ мл}$ , масса сорбента 0,1 г,  $t=10 \text{ мин}$ )

Рис. 5. Интенсивность люминесценции комплексов золота(I) (1), серебра(I) (2,3), меди(I) (4,5) и платины(II) (6,7) с тиодиазольными группами, ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля в зависимости от концентрации хлороводородной (1, 2, 4, 6, 7), азотной (3, 5) кислоты и pH

( $C_{\text{Me}}=4 \text{ мкг/мл}$ ;  $V=10 \text{ мл}$ ; масса сорбента 0,1г;  $t=5 \text{ мин}$ ;  $\lambda_{\text{max}}(\text{Au})=575 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{max}}(\text{Ag})=550 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{max}}(\text{Cu})=565 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{max}}(\text{Pt})=580 \text{ нм}$ )

Из горизонтальных участков изотерм сорбции найдены соотношения количества металла к количеству функциональных групп для Au:ТДТС=1:4, Ag:ТДТС=1,5:1, Cu:ТДТС=1:3. Время установления сорбционного равновесия при извлечении платины(II) ТДТС при комнатной температуре составляет 5 мин. Количественное извлечение платины(IV) достигается только при 95°C при времени контакта фаз 30 мин. При оптимальном времени установления сорбционного равновесия степень извлечения составляет 99% в 1 – 6 M HCl. При понижении концентрации хлороводородной кислоты до 0,1 M степень извлечения снижается до 90%. При сорбции платины (II,IV) из 1 – 6 M HCl на поверхности ТДТС образуются соединения, окрашенные в желтый цвет, а при сорбции из растворов с pH 1 – 6 – в красный.

Интенсивность свечения поверхностных комплексов зависит от кислотности растворов, из которых проводили сорбцию. Максимальная интенсивность люминесценции комплексов золота(I) достигается в 1 – 2 M HCl,

меди(II) при pH 4 – 6 (рис. 5), в области максимальной степени извлечения. Сорбаты, полученные при сорбции меди(II) из 2 – 6 М HCl, не люминесцируют.

На зависимости интенсивности люминесценции комплексов серебра на ТДТС (рис. 5) имеется два максимума: первый в диапазоне 0,5 – 0,7 М HNO<sub>3</sub> и второй в диапазоне pH 4 – 6, причем оба максимума характеризуются одинаковой интенсивностью. В случае сорбции серебра(I) из хлороводородных растворов максимальная интенсивность люминесценции сорбатов наблюдается в диапазоне 1 – 2 М HCl.

Максимальная интенсивность люминесценции поверхностного комплекса платины(II) на ТДТС наблюдается в 2 – 4 М HCl. Значительное уменьшение интенсивности люминесценции комплекса платины(II) при переходе к растворам с pH 1 – 6 связано с образованием на поверхности ТДТС окрашенного в красный цвет комплекса, максимум спектра поглощения которого ( $\lambda=560$  нм) практически совпадает с максимумом спектра люминесценции.

Зависимости максимальной степени извлечения и условий образования люминесцирующих комплексов на поверхности ТДТС в определенной степени аналогичны зависимостям, полученным при использовании в качестве сорбента МПС.

### **Оптимальные условия сорбционного концентрирования платины(IV), платины(II) и образования люминесцирующих комплексов платины(II) на поверхности силикагелей, химически модифицированных производными тиомочевина и дитиокарбаматными группами.**

При облучении ультрафиолетовым светом силикагелей, химически модифицированных дитиокарбаматными группами и группами производных тиомочевина с сорбированной платиной (при 77К), в фазе сорбентов появляется оранжево-красное свечение. Спектры люминесценции комплексов платины(II) с производными тиомочевина не зависят от природы заместителя в молекуле тиомочевина и представляют собой широкие полосы с максимумами при 585 нм. Спектры возбуждения люминесценции комплексов платины(II) с группами производных тиомочевина, ковалентно закрепленными на поверхности силикагелей, представляют собой широкие полосы с максимумом 350 нм и двумя слабовыраженными максимумами при 310 и 410 нм (рис. 6а). При одинаковом содержании платины в

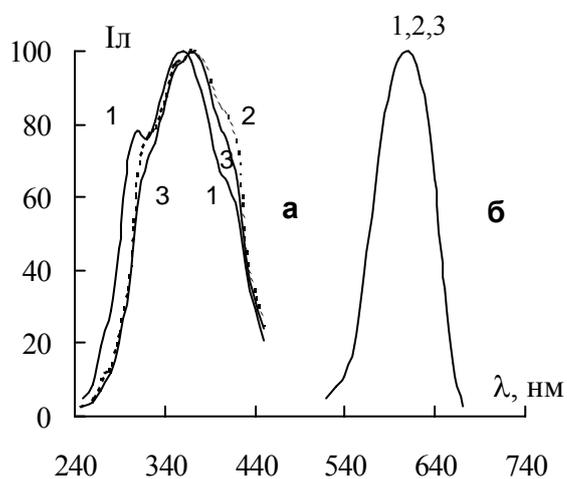


Рис. 6. Нормированные спектры возбуждения люминесценции (а) и люминесценции (б) комплексов платины(II) с АТМ (1), БТМ (2), ФТМ (3), ковалентно закрепленными на поверхности силикагелей ( $C_{Pt}=300$  мкг/0,1г сорбента,  $C_{HCl}=2$  М, время контакта фаз 30 мин)

фазе сорбента интенсивность свечения при использовании ФТМС в 1,5 раза выше, чем при использовании АТМС. Спектры люминесценции и интенсивности люминесценции сорбатов, полученных при сорбции платины(IV) и платины(II) одинаковых концентраций на АТМС и ФТМС, равны, что свидетельствует об образовании на поверхности кремнезема комплексов одинакового состава. Время установления сорбционного равновесия на АТМС платины(IV) и платины (II) составляет 10 и 5 мин соответственно. Степень извлечения в широком диапазоне кислотности (4 М HCl – pH 8) составляет 97,5 – 99,2%. На ФТМС при времени контакта фаз 20 мин количественное извлечение платины(II) наблюдается при комнатной температуре, а платины(IV) – при 50°C. Интенсивность люминесценции сорбатов не зависит от кислотности раствора в широком диапазоне кислотности (4 М HCl – pH 8).

Исследованы условия образования люминесцирующих при 77К комплексов платины(II) с N-аллил-N'-пропилтиомочевинной (АТМ), N-фенил-N'-пропилтиомочевинной (ФТМ), N-бензоил-N'-пропилтиомочевинной (БТМ) в водных растворах. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции замороженных водных растворов комплексов платины(II) с АТМ, БТМ, ФТМ представляют собой широкие бесструктурные полосы с максимумами при 360 нм и 580 нм. Время образования люминесцирующего комплекса платины с АТМ зависит от степени ее окисления. При использовании исходного раствора платины(IV) максимальная интенсивность люминесценции и, соответственно, максимальное количество люминесцирующего комплекса достигается в течение 20 мин. Используя исходный раствор платины(II), максимальная интенсивность люминесценции достигается через 5 мин, что соответствует времени установления сорбционного равновесия и времени достижения максимальной интенсивности люминесценции при использовании исходного раствора платины(IV) и платины(II). Люминесцирующие комплексы платины(II) с БТМ и ФТМ в водных растворах образуются при нагревании растворов (90°C). Максимальная интенсивность люминесценции комплексов платины с АТМ при использовании Pt(IV) достигается в 1 – 3 М HCl, а при использовании Pt(II) – в 2 – 4 М HCl. Люминесцирующие комплексы платины(II) с БТМ образуются при pH 2 – 3, а с ФТМ при pH 4 – 6. Методом изоляричных серий и методом насыщения установлено, что максимальная интенсивность люминесценции достигается при соотношении Pt(II):АТМ=1:4, и свидетельствует об образовании комплекса состава  $[Pt(АТМ)_4]^{2+}$ .

Время установления сорбционного равновесия при извлечении Pt(IV) и Pt(II) силикагелем, химически модифицированным дитиокарбаматными группами, составляет 20 мин и 2 мин соответственно. Степень извлечения при оптимальном времени контакта фаз достигает 99% в широком диапазоне кислотности – от 4 М HCl до pH 5.

Спектр возбуждения люминесценции комплекса платины(II) с дитиокарбаматными группами, ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля, представляет широкую полосу с максимумами при 320, 360 и 410 нм (рис.7). Спектр люминесценции представляет собой широкую полосу с максимумом при 600 нм (рис.7) и не зависит от длины волны возбуждающего света. При использовании исходного раствора платины(IV) максимальная интенсивность люминесценции достигается в течение 20 мин, а платины(II) – 2 мин, что соответствует времени установления сорбционного равновесия. Проведены исследования условий образования люминесцирующего комплекса Pt(II) с диэтилдитиокарбаматом натрия (ДЭТК) в растворе. Спектр люминесценции замороженного раствора комплекса Pt(II) с ДЭТК представляет собой широкую полосу с максимумом при 610 нм. Максимальная интенсивность люминесценции комплекса

Pt(II) с ДЭТК в растворе достигается в течение 2 мин после смешения раствора Pt(II) и ДЭТК и в течение 20 мин – при смешении раствора Pt(IV) и ДЭТК.

Методом сдвига равновесия в люминесцентном варианте определены: соотношение Pt(II):ДЭТК и условная константа устойчивости комплекса ( $lg\beta_2$ ). По графику зависимости  $lg(\Delta I_i / (\Delta I_{max} - \Delta I_i)) - lgC_{ДЭТК}$  найден стехиометрический коэффициент  $n=2,03$ , который определяет мольные соотношения реагирующих компонентов и отвечает образованию в растворе комплекса  $[Pt(ДЭТК)_2]$ , что соответствует соотношению реагирующих компонентов, полученному из изотермы сорбции. Сорбционная емкость по платине(II) составляет 0,15 ммоль/г, что в два раза меньше количества закрепленных на поверхности функциональных групп (табл. 1). Идентичность условий образования и спектрально-люминесцентных свойств комплексов Pt(II) с ДЭТК в растворе и дитиокарбаматными группами, ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля, позволяют сделать вывод об образовании в растворе и на поверхности ДТКС комплексов одинакового состава.

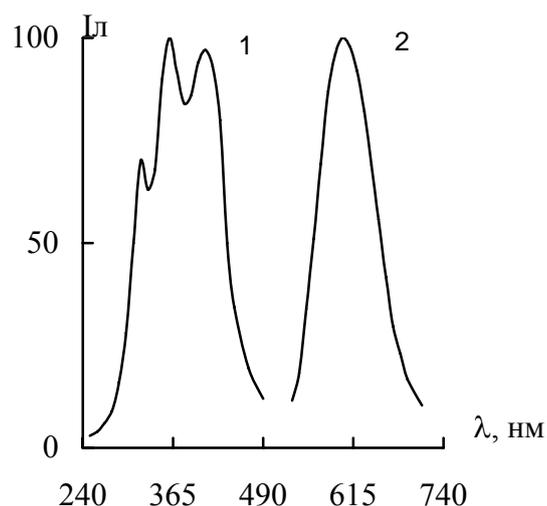


Рис.7. Нормированные спектры возбуждения люминесценции (1) и люминесценции (2) комплексов платины(II) с дитиокарбаматными группами, ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля ( $C_{Pt}=300$  мкг/0,1г сорбента,  $C_{HCl}=2$  М,  $t=20$  мин)

### Люминесценция комплексов золота(I) с тиомочевинной и ее производными, в том числе ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля.

Несмотря на количественное извлечение золота в широком диапазоне кислотности заметное свечение при 77К наблюдается только при высоких содержаниях золота на поверхности до 1мг/0,1 г сорбента.

Проведено исследование образования люминесцирующих комплексов золота с АТМ, ФТМ, БТМ в водных растворах. Максимум спектра люминесценции не зависит от природы заместителя в молекуле тиомочевинной и расположен при 580 нм. Максимальная интенсивность люминесценции достигается в течение 30 мин после смешивания растворов золота(III) и реагента. Оптимальные условия образования люминесцирующих комплексов золота(I) с тиомочевинной и ее производными приведены в таблице 2.

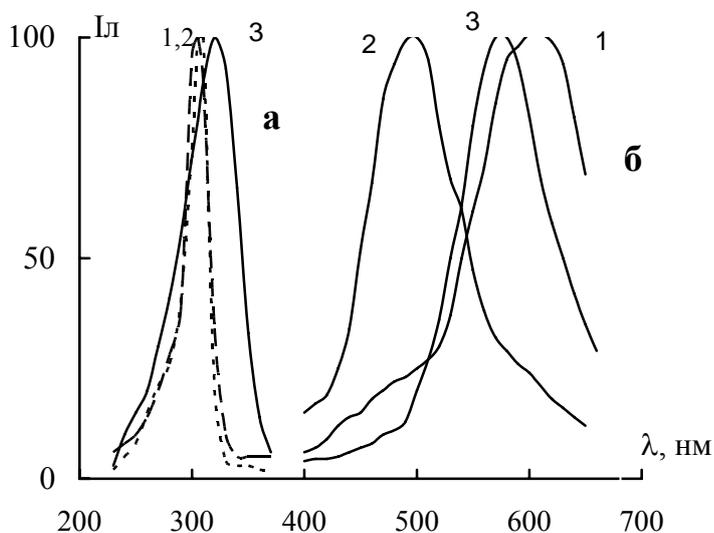


Рис. 8. Нормированные спектры возбуждения люминесценции (а) и люминесценции (б) комплексов золота(I) с тиомочевинной в растворе ( $C_{Au}$ , мкг/мл = 4 (1), 14 (2), 28 (3);  $C_{TM}$ , М =  $2 \cdot 10^{-4}$  (1, 3),  $4 \cdot 10^{-3}$  (2);  $C_{HCl} = 0,1$  М,  $V = 10$  мл,  $t = 30$  мин)

Таблица 2. Оптимальные условия образования люминесцирующих комплексов золота(I) с тиомочевинной и ее производными и предел обнаружения золота

Реагент	Время образования комплекса, мин	Концентрация реагента, М	Концентрация HCl, М	Предел обнаружения мкг/мл
ТМ	30	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$	0,01-0,1	0,05
АТМ	30	$3 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}$	0,2-1,0	0,02
БТМ	30	$8 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-4}$	0,2-1,0	0,005

При одинаковой концентрации золота интенсивность люминесценции растворов при использовании в качестве реагента БТМ практически в 8 раз больше, чем при использовании АТМ и ТМ. При использовании ФТМ интенсивность люминесценции незначительна. Для комплекса золота(I) с ТМ обнаружено явление «термохромной люминесценции» - обратимого изменения спектров люминесценции при изменении температуры.

Повышение температуры с 77К до  $-65^{\circ}\text{C}$  приводит к сдвигу максимума спектра люминесценции с 500 до 580 и 620 нм (рис. 8). Спектры возбуждения

люминесценции для всех трех типов излучения комплекса золота(I) с тиомочевинной представляют собой бесструктурные полосы с максимумами в области 305-315 нм (рис. 8).

Люминесценция с максимумом при  $\lambda_{\max}=620$  нм, возникающая при размораживании растворов, наблюдается в  $1 \cdot 10^{-4}$  -  $5 \cdot 10^{-3}$  М растворах ТМ.

### **Сорбционно-люминесцентное определение золота, серебра и меди с использованием химически модифицированных силикагелей.**

Явление возникновения люминесценции в фазе сорбентов при облучении ультрафиолетовым светом охлажденных до температуры жидкого азота (77К) сорбатов, полученных сорбцией золота, серебра, меди и платины, использовано при разработке методик их сорбционно-люминесцентного определения. На примере люминесценции комплекса платины(II) с N-аллил-N'-пропилтиомочевинной, ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля марки Silica gel 60 (фирмы Merck) и кремнеземов марки КСК, Силохром С-80, показано, что интенсивность люминесценции при 77К матрицы силикагеля фирмы Merck в полтора раза меньше интенсивности люминесценции кремнезема КСК-2 и в два раза - Силохрома С-80. Поэтому при разработке сорбционно-люминесцентных методик использовали ХМС на основе силикагеля Silica gel 60 (фирмы Merck).

Силикагели, химически модифицированные меркаптопропильными и тиодиазолтиольными группами, обладают хорошими кинетическими характеристиками при соотношении  $m:V=10^2$  и  $m:V=10^3$ . Время установления сорбционного равновесия не превышает 5 мин, что позволяет осуществлять сорбционное концентрирование в динамическом режиме и определение непосредственно в фазе сорбента. Так при использовании 0,1 г сорбента и достигаемого предела обнаружения металла 0,1 мкг/0,1 г, относительный предел обнаружения в растворе (мкг/мл), из которого проводилась сорбция, зависит от объема используемого раствора. При сорбции из 10 мл раствора предел обнаружения в растворе составит 0,01 мкг/мл, а при использовании 100 мл раствора предел обнаружения снижается до 0,001 мкг/мл. На примере платины показано, что предел ее обнаружения в фазе сорбента зависит от массы используемой навески. При уменьшении массы навески происходит снижение предела обнаружения (табл. 3).

Таблица 3. Влияние массы сорбента АТМС на предел обнаружения и диапазон линейности градуировочного графика ( $n=5$ ,  $P=0,95$ )

Масса сорбента, г	Предел обнаружения, мкг	Диапазон определяемых содержаний, мкг
0,05	0,07	0,2 – 25
0,1	0,1	0,4 – 50
0,2	0,3	1 – 100

Метрологические характеристики разработанных методик с использованием химически модифицированных силикагелей приведены в таблице 4. В условиях практической реализации использовали навеску сорбента 0,1 г.

Таблица 4. Метрологические характеристики методик низкотемпературного люминесцентного определения золота, серебра, меди и платины (n=5, P=0,95)

Сорбент	Определяемый элемент и дополнительные условия	Диапазон определяемых содержаний, мкг на 0,1 г сорбента	Предел обнаружения		Sr	
			мкг на 0,1 г	мкг/мл		
<b>Низкотемпературный сорбционно-люминесцентный метод</b>						
МПС	<b>Au</b>	-	1 - 100	0,1	0,01*	0,05
		1,5M NaBr	1 - 100	0,05	0,0005*	0,05
	<b>Ag</b>	0,6M HNO <sub>3</sub>	1 - 80	0,2	0,02*	0,06
		3M NaCl	1 - 80	0,1	0,01*	0,06
	<b>Cu</b>		1 - 35	0,08	0,008*	0,06
ТДТС	<b>Au</b>		1 - 50	0,07	0,007*	0,06
	<b>Ag</b>		1 - 50	0,1	0,01*	0,06
	<b>Cu</b>		1 - 50	0,08	0,008*	0,06
	<b>Pt</b>		1 - 50	0,1	0,01*	0,06
ФТМС	<b>Pt</b>		0,5 - 50	0,07	0,007*	0,07
АТМС	<b>Pt</b>		0,4 - 50	0,1	0,01*	0,07
ДТКС	<b>Pt</b>		1 - 25	0,5	0,05* 0,005**	0,07
<b>Низкотемпературный люминесцентный метод</b>						
АТМ	<b>Pt</b>		0,5 - 50	-	0,1	0,07
ТМ	<b>Au</b>		0,1 - 6	-	0,05	0,07
АТМ			0,1 - 6	-	0,02	0,07
БТМ			0,1 - 6	-	0,005	0,07

\* - сорбция из 10 мл раствора, \*\* - сорбция из 100 мл раствора

Разработанные методики использованы при определении золота в золотосодержащей руде, меди в природных и техногенных водах, серебра в минеральных водах, платины в образцах алюмоплатиновых и алюмоплатинорениевых катализаторов. Результаты определения приведены в таблице 5.

Таблица 5. Результаты низкотемпературного сорбционно-люминесцентного определения золота, серебра, меди и платины с использованием химически модифицированных силикагелей ( $n=5$ ,  $P=0,95$ )

Элемент	Образец		Найдено $x \pm t_p S / \sqrt{n}$	
			Низкотемпературным сорбционно-люминесцентным методом	Атомно-абсорбционным методом
<b>МПС</b>				
Au	Руда золотосодержащая Майского месторождения	Проба Ш-4	$72 \pm 4$ (г/т)	$73 \pm 2$ (г/т)
		Проба Ш-8	$34 \pm 2$ (г/т)	$32,4 \pm 0,8$ (г/т)
Ag	Минеральная вода «Хан-Куль»	введено 1 мкг	$0,94 \pm 0,007$ (мкг)	-
		введено 2 мкг	$1,9 \pm 0,1$ (мкг)	-
	Минеральная вода «Серебро Саян»	введено 1 мкг	$0,94 \pm 0,007$ (мкг)	-
		введено 2 мкг	$1,9 \pm 0,1$ (мкг)	-
Cu	Озеро Хадын		$10,3 \pm 0,4$ (мкг/л)	$10,1 \pm 0,2$ (мкг/л)
	Озеро Дус-Холь (Республика Тува)		$20,0 \pm 0,4$ (мкг/л)	$19,5 \pm 0,2$ (мкг/л)
	Озеро Шира (Республика Хакасия)		$10,7 \pm 0,4$ (мкг/л)	$11,1 \pm 0,2$ (мкг/л)
	Вода артезианского источника (Республика Тува)		$14,0 \pm 0,5$ (мкг/л)	$14,0 \pm 0,1$ (мкг/л)
	р. Чулым (Красноярский край)		$26,1 \pm 0,6$ (мкг/л)	$25,5 \pm 0,3$ (мкг/л)
<b>АТМС</b>				
Pt	Катализатор	Ф-34	$0,46 \pm 0,02$ (%масс)	$0,47 \pm 0,01$ (%масс)
		Ф-37	$0,51 \pm 0,02$ (%масс)	$0,50 \pm 0,01$ (%масс)
<b>ДТКС</b>				
Pt	Катализатор	Ф-37	$0,51 \pm 0,02$ (%масс)	$0,50 \pm 0,01$ (%масс)
		С-67	$0,13 \pm 0,01$ (%масс)	$0,12 \pm 0,01$ (%масс)

## ВЫВОДЫ

1. Определены оптимальные условия сорбционного концентрирования золота(III), серебра(I), меди(II), платины(II,IV) силикагелями, химически модифицированными меркаптопропильными и N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинными группами, платины(II) - группами производных тиомочевины (N-аллил-N'-пропилтиомочевиной, N-бензоил-N'-пропилтиомочевиной и N-фенил-N'-пропилтиомочевиной) и дитиокарбаматными группами. Показано, что данные сорбенты количественно извлекают золото(III), серебро(I), медь(II) и платину(II,IV) в широком диапазоне концентраций хлороводородной и азотной кислот. Коэффициенты распределения в оптимальных условиях концентрирования достигают  $1 \cdot 10^5$  см<sup>3</sup>/г. Сорбенты обладают хорошими кинетическими характеристиками и при соотношении  $V:m = 10^2$  и  $V:m = 10^3$  время

установления сорбционного равновесия при извлечении золота, серебра и меди не превышает 5 мин.

2. Определены спектрально-люминесцентные характеристики комплексов золота(I), серебра(I), меди(I) и платины(II) с серосодержащими группами, ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля. Спектры возбуждения люминесценции расположены в области 300-450 нм, а спектры люминесценции в области 500-700 нм. Время жизни люминесценции поверхностных комплексов составляет  $n \cdot 10^{-6}$  с.
3. Определены оптимальные условия образования люминесцирующих при 77К комплексов золота(I), серебра(I), меди(I), платины(II) с меркаптопропильными и тиодиазолтиольными группами, платины(II) с дитиокарбаматными группами и группами производных тиомочевины, ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля. Показано, что оптимальные условия образования люминесцирующих комплексов совпадают с оптимальными условиями концентрирования элементов.
4. На основании сравнения спектрально-люминесцентных характеристик и исследований по определению составов комплексов платины(II) с производными тиомочевины и диэтилдитиокарбаматом в водных растворах показано, что в растворе и на поверхности силикагелей, химически модифицированных аналогичными производными тиомочевины и дитиокарбаматными группами, образуются комплексы одинакового состава.
5. Показано, что использование силикагеля химически модифицированного N-аллил-N'-пропилтиомочевинной позволяет в 10-100 раз повысить селективность определения платины сорбционно-люминесцентным методом по сравнению с люминесцентным определением платины N-аллил-N'-пропилтиомочевинной в растворе и значительно снизить предел обнаружения платины за счет концентрирования.
6. Показано влияние различных факторов (концентрации привитых на поверхности групп, природы силикагеля, объема раствора, концентрации и природы анионов) на предел обнаружения и диапазон определяемых концентраций в варианте сорбционно-люминесцентного определения элементов.
7. С использованием силикагелей, химически модифицированных меркаптопропильными и тиодиазолтиольными группами, разработаны низкотемпературные сорбционно-люминесцентные методики определения золота, серебра и меди с пределами обнаружения на уровне 0,05-0,1 мкг на 0,1 г сорбента или 0,1-1 мкг/л. С использованием силикагелей, химически модифицированных производными тиомочевины и дитиокарбаматными группами, разработаны низкотемпературные сорбционно-люминесцентные методики определения платины с пределами обнаружения 0,1 и 0,5 мкг на 0,1г сорбента, соответственно. Давая общую оценку разработанным низкотемпературным сорбционно-люминесцентным методикам, следует отметить, что по чувствительности и селективности они превосходят известные фотометрические и прямые атомно-спектроскопические методы. К достоинствам методик следует отнести достаточно широкий диапазон

определяемых концентраций золота, серебра, меди и платины и высокую воспроизводимость результатов анализа.

8. Разработанные низкотемпературные сорбционно-люминесцентные методики опробованы при определении золота в образцах золотосодержащих руд и продуктов их переработки, серебра и меди в природных и техногенных водах, платины в образцах алюмоплатиновых и алюмоплатинорениевого катализаторов.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Лосев В.Н., Барцев В.Н., Елсуфьев Е.В., Трофимчук А.К. Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение золота с использованием силикагеля, химически модифицированного меркапто-группами. / VI Международная конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока-2000». – Новосибирск, 2000. – С.189.
2. Лосев В.Н., Барцев В.Н., Елсуфьев Е.В. Пат. №2157524 (РФ) Способ определения золота // Бюл. 2000. №28.
3. Лосев В.Н., Аленникова Ю.В., Елсуфьев Е.В., Трофимчук А.К. Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение меди в природных водах с использованием силикагеля, химически модифицированного меркапто-группами. // Журн. аналит. химии. – 2002. – Т.57, №7. – С.721 – 725.
4. Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В. Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение следов элементов с использованием химически модифицированных силикагелей // Всероссийская конференция «Актуальные проблемы аналитической химии». – Москва, 2002, – Т.2. – С. 223.
5. Буйко Е.В., Елсуфьев Е.В. Закономерности сорбционного выделения золота(III) кремнеземами, содержащими ковалентно закрепленные на поверхности меркапто- и аминогруппы. / Материалы международной научной конференции. «Молодежь и химия». Сборник статей. – Красноярск, 2002. – С.12 – 15.
6. Елсуфьев Е.В. Низкотемпературное люминесцентное определение платины N-аллил-N'-пропилтиомочевинной. / Материалы международной научной конференции. «Молодежь и химия». Сборник статей. – Красноярск, 2002. – С.151 – 153.
7. Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В., Аленникова Ю.В., Трофимчук А.К. Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение золота с использованием силикагеля, химически модифицированного меркапто-группами. // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т.58, № 3. – С.5 – 9.
8. Лосев В.Н., Аленникова Ю.В., Елсуфьев Е.В., Трофимчук А.К. Пат. №2201592 (РФ) Способ определения меди // Бюл. 2003. №9.
9. Елсуфьев Е.В., Буйко Е.В. Закономерности сорбционного выделения золота(III), серебра(I) и меди(II) силикагелями химически модифицированными меркапто- и дисульфидными группами. / «Успехи в

- химии и химической технологии». Сборник научных трудов. – Москва, 2003. – Т.17, №7. – С.85 – 95.
10. Vladimir N. Losev, Eugenie V. Elsufov, Elena V. Buiko, Anatoly K. Trofimchuk, Elena V. Andrianova. Interaction between gold(III) and mercapto and disulfide groups covalently bound to a silica gel surface. // Mendeleev Commun. – 2004. – V.014, №01. – P.24 – 25.
  11. Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В. Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение платины производными тиомочевина, в том числе, ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля. / VII Международная конференция. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока-2004». – Новосибирск, 2004. – С.189.
  12. Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В., Трофимчук А.К. Пат. №2253618 (РФ) Способ определения серебра // Бюл. 2005. №16.
  13. Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В., Трофимчук А.К. Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение серебра с использованием силикагеля, химически модифицированного меркапто-группами. // Журн. аналит. химии. – 2005. – Т.60, №4. – С.390 – 393.
  14. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Елсуфьев Е.В., Белоусов О.В., Трофимчук А.К. Определение платины и рения в катализаторе на основе оксида алюминия с использованием кремнезема, химически модифицированного N-аллил-N'-пропилтиомочевинной. // Зав. лаборатория. – 2005. – Т.71, №2. – С.16 – 18.
  15. Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В. Люминесцентное определение платины N-аллил-N'-пропилтиомочевинной, в том числе ковалентно закрепленной на поверхности силикагеля. // Вестник КрасГУ. – 2005. - №2. – С.47 – 51.
  16. Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В., Трофимчук А.К. Сорбционное выделение и сорбционно-люминесцентное определение платины с использованием силикагеля, химически модифицированного дитиокарбаминатными группами. / II Международный симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». – Краснодар, 2005. – С.206 – 207.
  17. Лосев В.Н., Буйко Е. В., Елсуфьев Е.В., Мазняк Н.В., Трофимчук А.К. Сорбция серебра(I) силикагелями, химически модифицированными меркаптопропильными и дипропилдисульфидными группами. // Журн. неорг. химии. – 2006. – Т.51, №4. – С.565 – 568.
  18. Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В. Люминесценция комплексов золота(I) с производными тиомочевина и ее аналитическое использование. // Вестник КрасГУ. – 2006. - №2. – С.7 – 9.