

Luminescent Determination of Copper, Silver and Gold Using Unithiol in Solution and Immobilized on Silica Surface Modified with Polyhexamethylene Guanidine

V.N. Losev*†, S.I. Metelitsa†, A.K. Trofimchuk**‡, O.O. Siryk§

†Kristall Research and Engineering Center, Siberian Federal University, Svobodnyi pr. 79, Krasnoyarsk, 660041, Russia; *e-mail: losevvn@gmail.com

‡Taras Shevchenko National University of Kyiv, Lva Tolstogo str, 12, Kyiv, 01033 Ukraine; **e-mail: aktrof@ernv.biz

§ F.D. Ovcharenko Institute of Bio-Colloid Chemistry of NAS of Ukraine, Vernadsky Ave, 42, Kyiv, 03142, Ukraine;

Received: November 16, 2016; Accepted: December 22, 2016

DOI: 10.17721/moca.2017.5-11

Sodium 2,3-dimercapto-1-propanesulfonate (unithiol) which forms complexes with copper(I), silver(I) and gold(I) with intense luminescence at 77 K was used for low-temperature luminescent determination of copper, silver and gold. Sorbent obtained by consecutively modification of silica with polyhexamethylene guanidine and unithiol quantitatively extracts copper(II), silver(I) and gold(III) in the pH range of 1–8. The luminescence-excitation and luminescence-emission spectra of copper(I), silver(I) and gold (I) complexes with unithiol, including the last bounded to the silica surface, are located in the range 200–350 nm and 500–700 nm, respectively. The methods of luminescent determination in solutions and sorption-luminescent determination of copper, silver and gold were developed. Sorption preconcentration and subsequent luminescent determination of components in the solid sorbent phase allow to reduce their limits of detection tenfold. Luminescent determination in solutions and sorption-luminescent determination techniques were used to determine copper in natural and technogenic waters and gold in gold-containing flotation concentrate.

Keywords: modified silica, polyhexamethylene guanidine, unithiol, luminescence, copper, silver, gold

Люминесцентное определение меди, серебра и золота с использованием унитиола, в том числе иммобилизованного на поверхности кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином

В.Н. Лосев*†, С.И. Метелица†, А.К. Трофимчук**‡, Е.О. Сирьк§

† Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл» Сибирского федерального университета, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041; *e-mail: losevvn@gmail.com

‡ Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64, Киев, Украина, 01033; **e-mail: aktrof@ernv.biz

§ Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины, бульв. В.И. Вернадского, 42, Киев, 03132;

Поступила: 16 ноября 2016 г; Принята: 22 декабря 2016 г

DOI: 10.17721/moca.2017.5-11

Для низкотемпературного люминесцентного определения меди, серебра и золота в качестве реагента использован 2,3-димеркаптопропансульфонат натрия (унитиол), образующий с медью(I), серебром(I) и золотом(I) комплексы, интенсивно люминесцирующие при 77 К. Сорбент, полученный последовательным модифицированием кремнезема полигексаметиленгуанидином и унитиолом, количественно извлекает медь(II), серебро(I), золото(III) из растворов в диапазоне pH 1–8. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции комплексов меди(I), серебра(I) и золота(I) с унитиолом, в том числе закрепленным на поверхности кремнезема, расположены в диапазоне 200–350 нм и 500–700 нм, соответственно. Разработаны методики люминесцентного и сорбционно-люминесцентного определения меди, серебра и золота. Сорбционное концентрирование и последующее люминесцентное определение элементов в фазе сорбента позволило в 10 раз снизить относительные пределы их обнаружения. Люминесцентные и сорбционно-люминесцентные методики использованы при определении меди в природных и техногенных водах, золота в золотосодержащем флотоконцентрате.

Ключевые слова: модифицированный силикагель, полигексаметиленгуанидин, унитиол, люминесценция, медь, серебро, золото

Ионы Cu(I), Ag(I) и Au(I) (так называемые благородные ионы) имеют электронную конфигурацию $1s^2 \dots np^6 nd^{10}$, аналогичную электронной конфигурации атома палладия и люминесцируют при температуре жидкого азота (77 К) в виде галогенидных и смешаннолигандных комплексов с различными органическими реагентами [1]. Поглощение и излучение обусловлены переходами между электронными уровнями иона металла [2]. Люминесцируют комплексы Cu(I), Ag(I) и Au(I) с рядом серосодержащих лигандов, имеющих в своем составе тиольную серу, при температуре жидкого азота (77 К) [3,4]. Интенсивная люминесценция при 77 К комплексов золота(I), серебра(I) и меди(I) с серосодержащими реагентами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезёмов, использована при разработке чувствительных и селективных методик их низкотемпературного сорбционно-люминесцентного определения в различных объектах [5–9]. Сорбционное концентрирование позволяет снизить относительные пределы люминесцентного обнаружения элементов и увеличить селективность их определения.

Несмотря на достоинства серосодержащих химически модифицированных кремнезёмов (ХМК) (отсутствие собственной окраски и люминесценции, поверхностное расположение функциональных групп, устойчивость в слабокислых и слабощелочных средах), их синтез отличается сложностью и трудоемкостью, что делает данные сорбенты малодоступными. В этой связи актуальным является поиск способов получения сорбентов нековалентным закреплением на поверхности кремнезёмов серосодержащих реагентов, не уступающих по своим аналитическим характеристикам ХМК, отличающихся простотой получения и использованием доступных реагентов.

Унитиол известен своими комплексообразующими свойствами по отношению к ионам цветных и благородных металлов, имеет в своем составе две тиольные группы, выпускается промышленностью и используется в качестве фармацевтического препарата.

Закрепить унитиол непосредственно на поверхности кремнезёма затруднительно из-за взаимного отталкивания сульфогруппы реагента и депротонированных силанольных групп. Для закрепления сульфопроизводных органических реагентов, в частности 1-нитрозо-2-нафтола [10] и 1,10-фенантролина [11], нами предложен прием предварительного модифицирования поверхности кремнезёма полигексаметиленгуанидином (ПГМГ), использованный для закрепления унитиола на поверхности кремнезёма.

Цель данной работы – разработка методик низкотемпературного люминесцентного и

сорбционно-люминесцентного определения меди, серебра и золота с использованием унитиола, в том числе нековалентно закрепленного на поверхности силикагеля, модифицированного полигексаметиленгуанидином.

Экспериментальная часть

Исходные растворы золота(III) и серебра(I) (1 мг/мл) готовили растворением точных навесок коммерческих препаратов $H[AuCl_4]$ и $AgNO_3$ квалификации х.ч. в 2 М и 6 М HCl, соответственно. Исходный раствор меди(II) в 2 М HCl готовили из раствора ГСО ионов меди(II). Растворы Al(III), Zn(II), Cd(II), Mg(II), Ca(II), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Pb(II) с концентрацией 1 г/л готовили растворением соответствующий хлоридных солей квалификации х.ч. в 0.1 М HCl. Растворы с меньшими концентрациями ионов металлов готовили разбавлением исходных растворов.

В работе использовали HCl и NaOH квалификации ос.ч.

В качестве основы для синтеза сорбентов использовали кремнезём марки Силохром С-80 (фракция 0.1–0.2 мм, удельная поверхность 80 м²/г, средний диаметр пор 50 нм).

Раствор ПГМГ готовили растворением точной навески коммерческого препарата «БИОПАГ-Д», содержащего более 98% полимера, в дистиллированной воде.

Раствор 2,3-димеркаптопропансульфоната натрия готовили разбавлением 5%-ного фармацевтического препарата УНИТИОЛ (ОАО «Мосхимфармпрепараты», Россия) в дистиллированной воде.

Модифицирование кремнезёма ПГМГ с получением сорбента SiO₂-ПГМГ осуществляли по методике, описанной в [10,11]. Сорбент SiO₂-ПГМГ-Ун получали обработкой сорбента SiO₂-ПГМГ водными растворами реагента. Эффективное закрепление унитиола на поверхности кремнезёма, модифицированного ПГМГ, достигается в диапазоне pH 2–8. Снижение степени извлечения унитиола при pH < 2 связано с протонизацией сульфогруппы унитиола ($pK_a = 1.3$) [12], а при pH > 8 с конкурирующим влиянием гидроксид-ионов. Сорбционная ёмкость по унитиолу SiO₂-ПГМГ составила 32 мкмоль/г.

Унитиол не имеет характерных полос поглощения в УФ и видимой области спектра, поэтому его концентрацию в растворе до и после сорбции контролировали атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой методом на спектрометре iCAP 6500 (Thermo Scientific, США) по эмиссионным линиям серы (180.731 нм и 182.034 нм).

При изучении сорбции ионов металлов в статическом режиме в градуированную пробирку с притертой пробкой емк. 20 мл вводили раствор иона металла, добавляли HCl и NaOH для

создания необходимой кислотности и воду до 10 мл. Вносили 0.1 г сорбента, пробирку закрывали пробкой и перемешивали в течение 1–20 мин.

Контроль за распределением металлов осуществляли по анализу водной фазы атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре Analyst 800 (Perkin-Elmer, США) с пламенным (ацетилен-воздух) и электротермическим атомизаторами.

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

Иономер И-130 использовали для контроля pH растворов.

Результаты и их обсуждение

Люминесценция комплексов золота(I), серебра(I) и меди(I) с унитиолом в водных растворах. При взаимодействии меди(II), серебра(I) и золота(III) с унитиолом в водных растворах образуются люминесцирующие при 77 К комплексные соединения, максимальная интенсивность люминесценции которых достигается в течение 30 мин после смешения растворов реагентов. Наличие свечения свидетельствует о нахождении металлов в поверхностных комплексах в низших степенях окисления (+1) и их координации с донорными атомами серы унитиола. При взаимодействии с унитиолом происходит восстановление Au(III) до Au(I) и Cu(II) до Cu(I).

Спектры люминесценции комплексов металлов с унитиолом представляют собой широкие бесструктурные полосы, расположенные в диапазоне 500–700 нм (рис. 1) с максимумами при 585 нм (Cu), 580 нм (Ag), 630 нм (Au). Максимумы спектров возбуждения люминесценции (рис. 1) расположены при 335 нм (Cu), 325 нм (Ag) и 300 нм (Au). В спектре возбуждения золота наблюдается плечо при 325 нм.

Расположение полос в спектрах возбуждения люминесценции и люминесценции, возникновение свечения при 77 К, времена жизни люминесценции, составляющие порядка 30 мкс для комплексов золота(I) и 80 мкс для комплексов меди(I) и серебра(I), позволяют отнести данное свечение к фосфоресценции, возникающей в результате переходов между электронными уровнями иона металла-комплексобразователя.

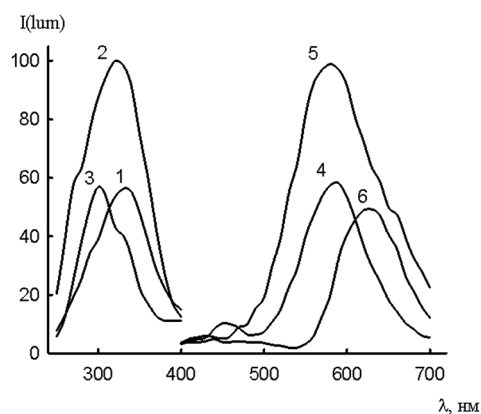


Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции (1-3) и люминесценции (4-6) комплексов меди(I) (1, 4), серебра(I) (2, 5), золота(I) (3, 6) с унитиолом в растворе при 77 К. $c_{Me} = 1 \text{ мкг/мл}$, $c_{Un} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, pH 6.

Максимальная интенсивность люминесценции комплексов меди(I), серебра(I) и золота(I) сохраняется в диапазоне pH 5–7 (рис. 2) и концентрации унитиола - в диапазоне $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$. При длительном выдерживании растворов после смешения реагентов интенсивность свечения комплекса меди(I) с унитиолом уменьшается и через 8-10 часов исчезает, а интенсивность люминесценции комплексов золота(I) и серебра(I) остается без изменений в течение 24 часов. Данный эффект может использоваться для определения меди и серебра при совместном присутствии, поскольку комплексы меди(I) и серебра(I) имеют спектры люминесценции расположенные в одной области длин волн. При измерении через 30 мин после смешения реагентов интенсивность люминесценции определяется суммой концентраций меди и серебра в анализируемом растворе. Через 10 часов выдерживания растворов определяется содержание серебра, а по уменьшению интенсивности люминесценции - содержание меди.

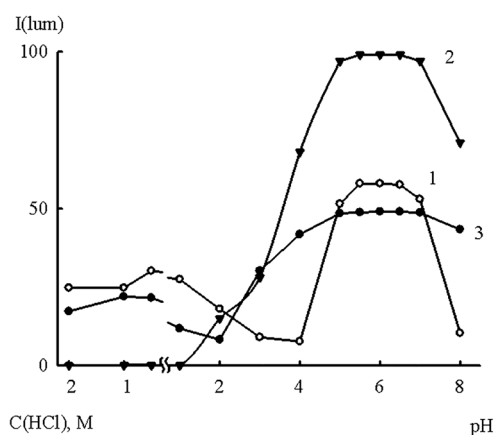


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции комплексов меди(I) (1), серебра(I) (2) и золота(I) (3) с унитиолом при 77 К от концентрации HCl и pH. $c_{Me} = 1 \text{ мкг/мл}$, $c_{Un} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$.

В 0.1–2 М HCl также происходит образование люминесцирующих комплексов меди(I) и золота(I) с унитиолом, однако интенсивность люминесценции примерно в два раза ниже, чем при pH 5–7 (рис. 2). В 0.1–2 М HCl люминесцирующий комплекс серебра(I) не образуется.

Сорбционное концентрирование золота(I), серебра(I) и меди(I) сорбентом SiO₂-ПГМГ-Un. Медь(II), серебро(I) и золото(III) количественно (98–99%) извлекаются сорбентом SiO₂-ПГМГ-Un при 25 °С в диапазоне pH 1–8 (рис. 3) с временем установления сорбционного равновесия, не превышающем 10 мин. Сорбент обладает хорошими кинетическими свойствами: количественное извлечение золота(III), серебра(I) и меди(I) при соотношении V:m равном 10² и 10³ достигается при времени установления сорбционного равновесия, не превышающем 10 мин.

При увеличении кислотности раствора до 2 М HCl степень извлечения золота снижается до 20%, серебра – до 60%. Цветные металлы количественно извлекаются при pH > 5 (рис. 3). Ca(II), Mg(II), Sr(II), Mn(II) и щелочные металлы при pH 1–8 сорбентом SiO₂-ПГМГ-Un не извлекаются.

Сорбция ионов металлов сорбентом SiO₂-ПГМГ-Un в диапазоне 0.1–2 М HCl, в котором отсутствует количественная сорбция унитиола, вероятно, связана с десорбцией реагента с поверхности сорбента, образованием унитиолатов металлов в растворе и их сорбцией на кремнеземе, модифицированном ПГМГ, по анионообменному механизму. Сорбционная емкость SiO₂-ПГМГ-Un по металлам, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, составляет 10 мкмоль/г для меди, 30 мкмоль/г для серебра и 8 мкмоль/г для золота.

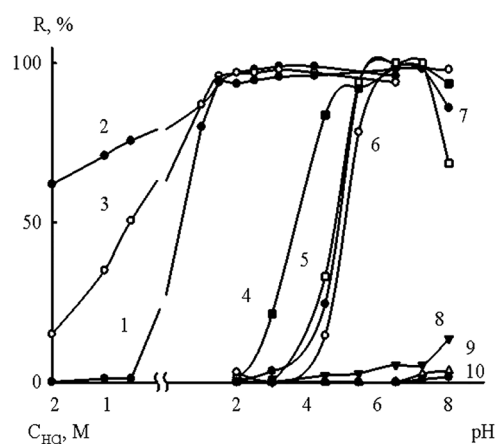


Рис. 3. Зависимость степени извлечения меди(II) (1), серебра(I) (2), золота(III) (3), кадмия(II) (4), цинка(II) (5), кобальта(II) (6), никеля(II) (7), марганца(II) (8), кальция(II) (9) и магния(II) (10) сорбентом SiO₂-ПГМГ-Un. $c_{Me} = 1$ мкг/мл, 0.1 г сорбента, V = 10 мл, время контакта фаз 10 мин, 25 °С.

Люминесценция комплексов золота(I), серебра(I) и меди(I) на поверхности SiO₂-ПГМГ-Un. При сорбции на поверхности SiO₂-ПГМГ-Un образуются люминесцирующие при 77 K комплексы металлов.

Спектры люминесценции поверхностных комплексов серебра(I) и золота(I) представляют собой широкие полосы с максимумами при 575 нм и 615 нм, соответственно (рис. 4). Максимумы спектров возбуждения люминесценции поверхностных комплексов металлов расположены при 290 нм (Au), 290 и 340 нм (Ag).

В спектре возбуждения поверхностного комплекса меди(I) имеется интенсивный максимум при 335 нм и два мало интенсивных максимума при 290 и 370 нм (рис. 4). Независимо от длины волны возбуждающего света (290, 340 или 370 нм) в спектре люминесценции комплекса меди(I) наблюдаются два максимума при 455 нм и 630 нм. Для аналитического использования наиболее целесообразно использование более интенсивной полосы люминесценции с максимумом при 630 нм, поскольку в области расположения полосы 400–500 нм наблюдается полоса свечения матрицы.

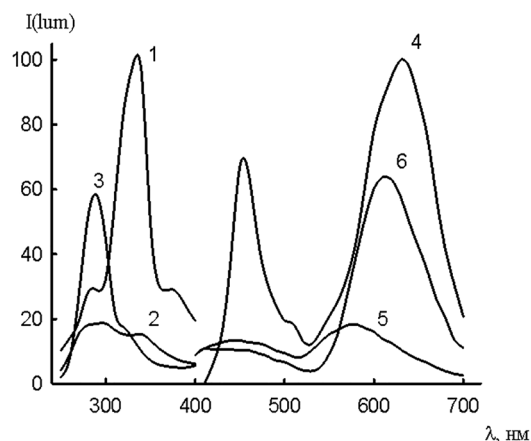


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции (1-3) и люминесценции (4-6) комплексов меди(I) (1, 4), серебра(I) (2, 5) и золота(I) (3, 6) при 77 K на поверхности SiO₂-ПГМГ-Un. $c_{Me} = 10$ мкг, 0.1 г сорбента, pH 6.

Максимальная интенсивность люминесценции поверхностных комплексов серебра(I), золота(I) с унитиолом на поверхности SiO₂-ПГМГ-Un достигается при pH 4–8 (рис. 5). В области 0.1–1 М HCl наблюдается люминесценция комплексов серебра(I) и золота(I), что в сочетании с их количественной сорбцией при pH 1, позволяет эффективно отделять серебро и золото от преобладающих количеств цветных и других сопутствующих металлов. Люминесценция поверхностных комплексов меди(I) уменьшается с течением времени и исчезает через 8 часов после проведения сорбции, а люминесценция поверхностных комплексов золота(I) и серебра(I)

остаётся без изменений. Данный эффект может быть использован при сорбционно-люминесцентном определении золота и серебра в присутствии меди.

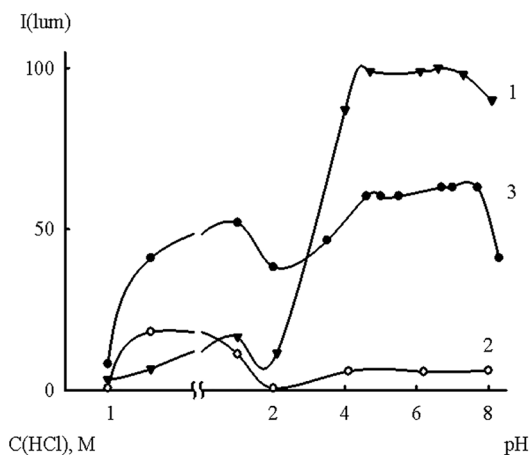


Рис. 5. Зависимость интенсивности люминесценции комплексов меди(I) (1), серебра(I) (2) и золота(I) (3) при 77 К на поверхности SiO_2 -ПГМГ-Un от концентрации HCl и pH. $c_{Me} = 1$ мкг, 0.1 г сорбента.

Зависимость интенсивности люминесценции от концентрации комплексов меди(I), серебра(I) и золота(I) с унитиолом использована при разработке методик их низкотемпературного люминесцентного и сорбционно-люминесцентного определения.

Люминесцентное и сорбционно-люминесцентное определение меди, серебра и золота с унитиолом. Спектры люминесценции комплексов меди(I), серебра(I) и золота(I) с унитиолом в растворах расположены близко

друг к другу, области максимального извлечения и интенсивности люминесценции комплексов находятся в одном диапазоне pH, что затрудняет определение одного элемента в присутствии другого. Поэтому люминесцентные методики могут использоваться только при определении одного элемента в отсутствии других, образующих люминесцентные комплексы с унитиолом.

Построение градуировочных графиков. Для люминесцентного определения в градуированную пробирку емк. 20 мл вводят раствор, содержащий от 0.1 до 15 мкг меди(II), серебра(I) или золота(III), добавляют 1 мл $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора унитиола, NaOH до pH 6 и воду до 10 мл. Смесь перемешивают. Через 30 минут отбирают аликвоту (0.5 мл), помещают в стальную кювету, охлаждают до 77 К и измеряют интенсивность люминесценции при длине волны, соответствующей максимуму спектра люминесценции соответствующего комплекса металла.

Для сорбционно-люминесцентного определения в градуированные пробирки емк. 20 мл вводят от 0.5 до 30 мкг соответствующего иона металла (меди, золота, серебра), добавляют HCl или NaOH до pH 6, и воду до 10 мл. Вносят 0.1 г SiO_2 -ПГМГ-Un и перемешивают 10 мин. Растворы сливают, сорбент промывают дистиллированной водой, переносят в стальную кювету, охлаждают до 77 К и измеряют интенсивность люминесценции.

Пределы обнаружения, рассчитанные по 3s-критерию, диапазоны линейности градуировочных графиков и относительные стандартные отклонения приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Метрологические характеристики методик люминесцентного определения меди, серебра и золота в растворах при 77 К ($n=4$, $P=0.95$).

Элемент	Предел обнаружения, мкг/мл	Диапазон определяемых концентраций, мкг/мл	s_r^*
Cu	0.3	1–10	0.07
Ag	0.15	0.5–10	0.05
Au	0.3	1–10	0.05

*- при определении концентраций в 10 раз больше предела обнаружения.

Таблица 2. Метрологические характеристики методик сорбционно-люминесцентного определения меди, серебра, золота при 77 К ($n=4$, $P=0.95$).

Me	Предел обнаружения		Диапазон определяемых концентраций, мкг/0.1 г	s_r^{**}
	мкг/0.1 г	мкг/мл*		
Cu	0.01	0.001	0.1–20	0.07
Ag	0.1	0.01	0.5–30	0.06
Au	0.05	0.005	0.3–15	0.05

*- при использовании 10 мл раствора; ** - при определении концентраций в 10 раз больше предела обнаружения.

Сорбционно-люминесцентному определению 1 мкг меди, серебра и золота не мешают (в кратных количествах): Ca(II), Mg(II), Sr(II) – 10^3 , Zn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) – 10^2 . Железо(III) мешает в 5-кратном избытке. Для устранения мешающего влияния железа(III) его восстанавливали до железа(II) гидроксиламином. Железо(II) не мешает определению золота и серебра в 100-кратных избытках.

Разработанные сорбционно-люминесцентные методики использованы при определении меди в природных и техногенных водах, серебра в модельном растворе на основе минеральной воды и золота в золотосодержащем флотоконцентрате.

Методика люминесцентного определения меди в промывных водах гальванического производств. Высокие пределы обнаружения меди и серебра (табл. 1) не позволяют определять их содержание в природных водах. Люминесцентная методика использована при определении меди в промывных водах гальванического производства. В градуированную пробирку емк. 20 мл вводят 5 мл промывной воды, добавляют NaOH до pH 6 и деионизованную воду до 10 мл. Смесь перемешивают, через 30 мин отбирают аликвоту 0.5 мл, помещают в стальную кювету, охлаждают до 77 К и измеряют интенсивность люминесценции при 585 нм. Содержание металлов определяют по градуировочному графику. Найдено меди 14.0 ± 0.3 мкг/мл.

Методика сорбционно-люминесцентного определения меди в природных и промывных водах гальванического производства и серебра в модельных растворах. При определении меди в природных водах и серебра в минеральных водах

в сосуд для встряхивания емк. 150 мл вводят 100 мл воды, при определении серебра добавляют 0.5 и 2 мкг серебра(I) в виде раствора в 0.1 HNO₃, добавляют NaOH до pH 6. Вносят 0.1 г сорбента, перемешивают 10 мин, раствор декантируют, сорбент переносят в стальную кювету, охлаждают до 77К и измеряют интенсивность люминесценции при 630 нм при определении меди и 575 нм при определении серебра. Содержание металлов, находят по градуировочным графикам, построенным в аналогичных условиях.

При определении меди в растворах гальванического производства в градуированную пробирку емк. 20 мл вводят 1 мл промывной воды до очистки или 5 мл воды после очистки, добавляют NaOH до pH 6 и воду до 10 мл. Вносят 0.1 г сорбента и далее поступают как описано выше.

Методика определения золота в стандартном образце золотосодержащего флотоконцентрата. Подготовку концентрата проводят по методике [13]. После разложения 1 г флотоконцентрата и перевода в хлориды раствор переносят в колбу емк. 100 мл и доводят до метки 1 М HCl. Аликвоту раствора (1 мл) вводят в сосуд для встряхивания емк. 20 мл, добавляют 0.1 М HCl до 10 мл. Вносят 0.1 г сорбента и перемешивают 10 мин. Раствор декантируют, сорбент промывают дистиллированной водой, переносят в стальную кювету, охлаждают до 77 К и измеряют интенсивность люминесценции при 615 нм. Содержание золота находят по градуировочному графику, построенному в аналогичных условиях. Результаты определения приведены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты сорбционно-люминесцентного определения меди, серебра и золота в различных объектах при 77 К (n=4, P=0.95).

Элемент	Образец	Найдено металла	
		Сорбционно-люминесцентным методом	Атомно-абсорбционным методом
Cu	р. Таз (Ямало-Ненецкий АО)	3.4 ± 0.2 (мкг/л)	3.4 ± 0.2 (мкг/л)
	Промывная вода гальванического производства	до очистки 14.2 ± 0.7 (мкг/мл)	после очистки 14.4 ± 0.5 (мкг/мл)
	р. Енисей (в районе г. Красноярск)	3.9 ± 0.2 (мкг/л)	3.7 ± 0.1 (мкг/л)
	родниковая вода, г. Красноярск	9.8 ± 0.5 (мкг/л)	9.4 ± 0.3 (мкг/л)
Ag	мин. вода «Ессентуки № 1»	введено 0.5 мкг 0.49 ± 0.03 (мкг)	введено 2.0 мкг 0.48 ± 0.03 (мкг)
		2.1 ± 0.2 (мкг)	2.0 ± 0.2 (мкг)
Au	Концентрат флотационный золотосодержащий СОП ЗСК-3-99	106 ± 6 г/т	103 ± 6 г/т*

* паспортные данные

Интенсивность люминесценции поверхностного комплекса серебра(I) минимальна при pH 1–2 (рис.5), однако при данных значениях pH наблюдается количественное извлечение серебра(I), что делает методику сорбционно-люминесцентного определения золота пригодной для образцов с незначительным содержанием серебра. В золотосодержащих рудах и концентратах Олимпиадинского месторождения (Красноярский край) содержание золота значительно превышает содержание серебра. Результаты сорбционно-люминесцентного определения меди, серебра и золота приведены в табл. 3. Правильность методик проверяли атомно-абсорбционным методом.

Литература

1. Головина А.П., Рунов В.К., Садвакасова С.К., Трещалова И.М. Определение малых концентраций элементов. М.: Наука, 1986. С. 205.
2. Fleischauer P.D., Fleischauer P. *Chem. Rev.* 1970. V. 70. P. 199.
3. Stillman M.J., Zelazowski A.J., Szymanska J., Gasyna Z. *Inorg. Chim. Acta*, 1989. V. 161. P. 275.
4. Yam V.W.-W., Wong K.M.-C. *Chemical Comm.* 2011. V. 47. P. 11579.
5. Лосев В. Н., Елсуфьев Е. В., Трофимчук А. К. *Журн. аналит. химии.* 2005. Т. 60. № 4. С. 390.
6. Лосев В. Н., Елсуфьев Е. В., Аленникова Ю. В., Трофимчук А. К. *Журн. аналит. химии.* 2003. Т. 58. № 3. С. 269.
7. Лосев В. Н., Аленникова Ю. В., Елсуфьев Е. В., Трофимчук А. К. *Журн. аналит. химии.* 2002. Т. 57. № 7. С. 721.
8. Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В., Метелица С.И., Трофимчук А.К., Бойченко И.Н. *Журн. аналит. химии.* 2009. Т.64. № 4. С.360-364.
9. Лосев В. Н., Метелица С. И., Елсуфьев Е. В., Трофимчук А. К. *Журн. аналит. химии.* 2009. Т. 64. № 9. С. 926.
10. Losev V.N., Didukh S.L., Trofimchuk A.K., Leshchenko V.N. *Mendeleev Commun.* 2009. V.19. №5. P. 167.
11. Лосев В.Н., Дидух С.Л., Трофимчук А.К. *Известия ВУЗов. Химия и хим.технология.* 2009. Т.52. №7. С. 32-36.
12. Оспанов Х.К., Васильев В.П., Гаравин В.Ю. *Коорд. химия.* 1989. Т. 15. С. 1619.
13. Лосев В.Н., Волкова Г.В., Мазняк Н.В., Трофимчук А.К., Яновская Э.Я. *Журн. аналит. химии.* 1999. Т. 54. № 12. С.1254.

Методики люминесцентного и сорбционно-люминесцентного определения меди, серебра и золота характеризуются достаточно высокой чувствительностью и воспроизводимостью. Сорбент с функциональными группами унитиола отличается простотой получения с использованием доступных реагентов. Сочетание сорбционного концентрирования и последующего люминесцентного определения металлов в фазе сорбента позволяет в 10 раз снизить относительные пределы их обнаружения по сравнению с методиками люминесцентного определения элементов в растворе.