

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.127.143>

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗНОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СЕРЕБРА(I) НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕРКАПТОПРОПИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ, С СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ РЕАГЕНТАМИ**

Научная статья

**Зыкова А.И.<sup>1,\*</sup>, Буйко О.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> ORCID : 0000-0001-9178-7221;

<sup>2</sup> ORCID : 0000-0003-4671-4909;

<sup>1,2</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск, Российская Федерация

\* Корреспондирующий автор (a-n-n07[at]mail.ru)

**Аннотация**

Степень извлечения Ag(I) силикагелем, химически модифицированным меркаптопропильными группами, из водных растворов в диапазоне 5M HNO<sub>3</sub> - pH 8 составляет 99%, при времени установления сорбционного равновесия, не превышающем 5 мин. На поверхности МПС образуются координационно-ненасыщенные (по внешнему лиганду) комплексы серебра(I), образование которых зависит от количества закрепленных на поверхности силикагеля функциональных групп. Поверхностные комплексы серебра(I), способны координировать молекулы тиокетона Михлера или дитизона из водно-этанольных растворов с образованием на поверхности силикагеля разнолигандных комплексов серебра(I). Спектры диффузного отражения поверхностных разнолигандных комплексов Ag(I) с поверхностными меркаптопропильными группами и ТКМ или дитизоном представляют широкие полосы с максимумами поглощения при 540 нм и 450 нм соответственно.

**Ключевые слова:** сорбция, серебро, дитизон, тиокетон Михлера, меркаптопропильные группы.

**THE REGULARITIES OF MIXED-LIGAND COMPLEXATION OF SILVER(I) ON THE SURFACE OF SILICA GEL CHEMICALLY MODIFIED WITH MERCAPTOPROPYL GROUPS WITH SULFUR-CONTAINING REAGENTS**

Research article

**Zykova A.I.<sup>1,\*</sup>, Buiko O.V.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> ORCID : 0000-0001-9178-7221;

<sup>2</sup> ORCID : 0000-0003-4671-4909;

<sup>1,2</sup> Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russian Federation

\* Corresponding author (a-n-n07[at]mail.ru)

**Abstract**

The degree of extraction of Ag(I) by silica gel chemically modified with mercaptopropyl groups from aqueous solutions in the range of 5M HNO<sub>3</sub> - pH 8 is 99%, with the time of establishment of sorption equilibrium not exceeding 5 min. On the surface of MPS coordination-unsaturated (by external ligand) complexes of silver(I) are formed, whose formation depends on the number of functional groups attached to the surface of silica gel. Surface silver(I) complexes can coordinate Michler thioctone or dithizone molecules from water-ethanol solutions to form silver(I) mixed-ligand complexes on the surface of silica gel. Diffuse reflectance spectra of surface miscellaneous Ag(I) complexes with surface mercaptopropyl groups and TKM or dithizone represent broad bands with absorption maxima at 540 nm and 450 nm, respectively.

**Keywords:** sorption, silver, dithizone, Michler thioketon, mercaptopropyl groups.

**Введение**

Проблема определения следовых количеств благородных металлов в различных природных образцах остается актуальной задачей. Для повышения чувствительности спектроскопических методов анализа применяют их комбинирование с предварительным концентрированием микрокомпонентов [1]. Сочетание концентрирования и определения в фазе, как правило, повышает избирательность и чувствительность определения. Среди большого перечня разнообразных сорбентов особого внимания заслуживают кремнеземы, химически модифицированные функциональными группами. Выбор в качестве сорбентов химически модифицированных кремнезёмов (ХМК) обусловлен бесцветностью матрицы и отсутствием люминесценции [2]. ХМК являются весьма удобным, механически и химически стойким материалом в качестве твердой фазы в сорбционно-фотометрическом определении. Эффективность сорбента при концентрировании элементов в наибольшей степени зависит от природы, закрепленной на поверхности группы. Вследствие высокого сродства ионов серебра(I) к сере, для эффективного их отделения и концентрирования наилучшим образом подходят силикагели, химически модифицированные серосодержащими группами, например меркаптопропильными (МПС). Поверхностный комплекс серебра(I) с меркаптопропильными группами не имеет собственной окраски, что не позволяет проводить его определение в фазе сорбента методом спектроскопии диффузного отражения [3]. Короткая пропильная ножка и невысокая концентрация закрепленных групп способствуют образованию на поверхности МПС координационно-ненасыщенных комплексов, по привитому лиганду, что в дальнейшем приводит к преобразованию их в поверхностные разнолигандные комплексы [4], обладающие интенсивной окраской, за счет координации из раствора другого «внешнего» лиганда. Состав

образующихся разнолигандных комплексов, в первую очередь, будет зависеть от поверхностной концентрации закрепленных групп.

В качестве внешнего лиганда выбраны серосодержащие реагенты: тиокетон Михлера (ТКМ) и дитизон, образующие устойчивые комплексы с серебром(I) [5], [6]. Для дитизона характерно тион-тиольное таутомерное равновесие, он интенсивно образует окрашенные комплексы с гораздо большим числом металлов, чем ТКМ, поскольку тиольная группа взаимодействует со всем катионами металлов, образующими труднорастворимые сульфиды. Состав образующихся на поверхности комплексных соединений зависит от плотности заполнения поверхности кремнезема функциональными группами, т.к. группы закреплены неравномерно, в результате чего при взаимодействии Ag(I) с меркаптопропильными группами могут образовываться как координационно-насыщенные, так и координационно-ненасыщенные комплексы.

Цель работы: исследование образования разнолигандных комплексов серебра(I) с меркаптопропильными группами, ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля, при их различной поверхностной концентрации, тиокетоном Михлера или дитизином.

### Методы и принципы исследования

Исходный раствор серебра(I) (0.5 мг/мл) готовили растворением навески AgNO<sub>3</sub> квалификации х.ч. в 6 М HNO<sub>3</sub>. Рабочие растворы, готовили разбавлением исходных раствором азотной кислоты соответствующей концентрации.

В работе использовали кремнезем, марки Silica gel 60 фирмы Merck, фракция 63–200 мкм, S<sub>уд</sub>»550 м<sup>2</sup>/г, d<sub>пор</sub>»60 Å, химически модифицированный меркаптопропильными группами. Количество групп на поверхности составляет 0.22 ммоль/г (МПС 1), 0.7 ммоль/г (МПС 2), 1.0 ммоль/г (МПС 3).

Исходный 1·10<sup>-3</sup> М раствор тиокетона Михлера готовили растворением навески препарата в диметилформамиде (ДМФА), а 4·10<sup>-3</sup> М, а раствор дитизона в хлороформе. Рабочие растворы реагентов готовили разбавлением исходных 50%-ным этиловым спиртом.

Сорбцию серебра проводили в статическом режиме. В пробирку вливали раствор серебра(I) в азотной кислоте, добавляли HNO<sub>3</sub> или NaOH для создания необходимой кислотности, воду – до общего объема 10 мл, далее добавляли 0.1 г сорбента, тщательно перемешивали в течение 10 минут. Добавляли к промытому водой (рН 4–5) ХМС с сорбированным металлом 1·10<sup>-6</sup>–1·10<sup>-4</sup> М раствора ТКМ или дитизона в 50 %-ном растворе этанола в воде с перемешиванием в течение 2 минут. Силикагель переносили во фторопластовую кювету, снимали спектры диффузного отражения на спектрофотокориметре «Пульсар».

### Основные результаты и их обсуждение

Силикагель, с привитыми меркаптопропильными группами, количественно (степень извлечения ~ 99%) извлекает Ag(I) из растворов, в диапазоне кислотности от 5 М HNO<sub>3</sub> до рН 8 [7]. Время установления сорбционного равновесия не зависит от природы и концентрации кислот и во всех случаях составляет 5 минут. Оптимальные условия для образования разнолигандных комплексов Ag(I) с меркаптопропильными группами и ТКМ – рН 2–7 и концентрации реагента 1·10<sup>-5</sup>–1·10<sup>-4</sup> М, для поверхностных комплексов Ag(I) с дитизином – рН 2–6 и концентрация внешнего лиганда 5·10<sup>-5</sup>–1·10<sup>-4</sup> М. Необходимое время для образования разнолигандных комплексов, составляет примерно около 2 мин. СДО поверхностных комплексов Ag(I) с ТКМ или дитизином представляют широкие полосы с максимумами поглощения при 540 нм и 450 нм соответственно (Рисунок 1). Форма спектров диффузного отражения и положение их максимумов соответствуют спектрам поглощения комплексов Ag(I) с ТКМ и дитизином, образующимся в водных растворах [8], [9], что свидетельствует об образовании на поверхности МПС разнолигандных комплексов Ag(I).

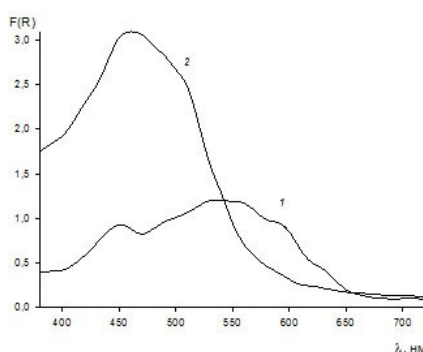


Рисунок 1 - Спектры диффузного отражения поверхностных комплексов Ag(I) с тиокетоном Михлера (1) и дитизином (2)

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.127.143.1>

Примечание: C<sub>Ag</sub> = 20 мкг (1); 5 мкг (2); C<sub>SH</sub> = 0.22 ммоль/г, C<sub>ТКМ</sub> = 3·10<sup>-5</sup> М, C<sub>дитизон</sub> = 5·10<sup>-5</sup> М

Представлены (рисунок 2) спектры диффузного отражения разнолигандных комплексов Ag(I) с поверхностными меркаптопропильными группами и ТКМ или дитизином при различной поверхностной концентрации меркаптопропильных групп.

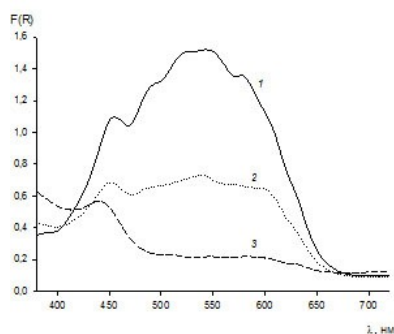


Рисунок 2 - Спектры диффузного отражения поверхностных комплексов Ag(I) с ТКМ при различной концентрации привитых на поверхности групп

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.127.143.2>

Примечание:  $C_{SH}$ : 0.22 ммоль/г (1), 0.7 ммоль/г (2), 1.0 ммоль/г (3);  $C_{Ag} = 2$  мкг/мл;  $pH = 2$ ;  $C_{ТКМ} = 3 \times 10^{-5}$  М,  $C_{дитизон} = 5 \times 10^{-5}$  М

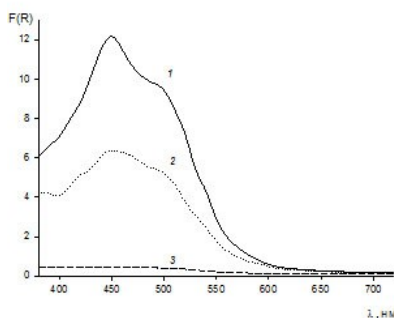


Рисунок 3 - Спектры диффузного отражения поверхностных комплексов Ag(I) с дитизионом при различной концентрации привитых на поверхности групп

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.127.143.3>

Примечание:  $C_{SH}$ : 0.22 ммоль/г (1), 0.7 ммоль/г (2), 1.0 ммоль/г (3);  $C_{Ag} = 2$  мкг/мл;  $pH = 2$ ;  $C_{ТКМ} = 3 \times 10^{-5}$  М,  $C_{дитизон} = 5 \times 10^{-5}$  М

Как видно из рисунка 2, увеличение концентрации меркаптопропильных групп на поверхности сорбента приводит к уменьшению интенсивности спектров диффузного отражения. Эта закономерность связана с тем, что при большой концентрации функциональных групп на поверхности, образуются координационно-насыщенные комплексы Ag(I) с привитыми лигандами и отсутствует возможность координации внешнего лиганда тиокетона Михлера или дитизона:

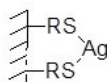


Рисунок 4 - Схема строения комплекса серебра (I) с дитизионом

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.127.143.4>

При низкой концентрации привитого лиганда на поверхности сорбента образуются координационно-ненасыщенные комплексы Ag(I) и появляется возможность координации внешнего лиганда, что способствует появлению окраски и увеличению интенсивности максимумов в спектрах диффузного отражения (рис.2):

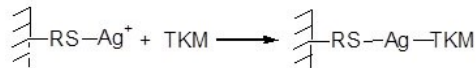


Рисунок 5 - Схема строения комплекса серебра (I) с тиокетоном Михлера  
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.127.143.5>

Данную закономерность можно учитывать при разработке сорбционно-фотометрических методик определения Ag(I) с ТКМ или дитизоном.

С целью оценки пределов обнаружения Ag(I), сорбированного МПС, с ТКМ или дитизоном строили градуировочные графики. С этой целью в ряд мерных пробирок приливали 10 мл раствора Ag(I) с концентрациями от 0.5 до 3 мкг/мл и добавляли 0.1 г силикагеля, модифицированного различным количеством меркаптопропильных групп, и перемешивали в течение 10 минут. Добавляли к МПС с сорбированным металлом  $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-4}$  М раствора ТКМ или дитизона в 50 %-ном растворе этанола в воде с перемешиванием в течение 2 мин. Сорбент отделяли от раствора декантацией, переносили во фторопластовую кювету и регистрировали коэффициент диффузного отражения при 540 нм (ТКМ) или 450 нм (дитизон).

По полученным данным строили градуировочные зависимости (рисунок 5).

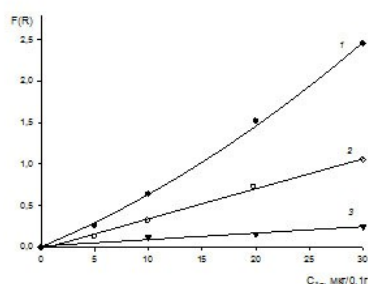


Рисунок 6 - Градуировочные зависимости для сорбционно-спектроскопического определения Ag(I) с тиокетоном Михлера  
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.127.143.6>

Примечание:  $C_{SH}$ : 0.22 ммоль/г (1), 0.7 ммоль/г (2), 1.0 ммоль/г (3);  $pH = 2$ ;  $C_{TKM} = 3 \times 10^{-5}$  М,  $C_{дитизон} = 5 \times 10^{-5}$  М

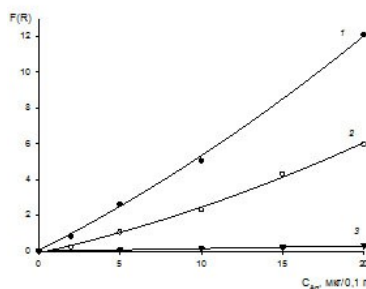


Рисунок 7 - Градуировочные зависимости для сорбционно-спектроскопического определения Ag(I) с дитизоном  
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.127.143.7>

Примечание:  $C_{SH}$ : 0.22 ммоль/г (1), 0.7 ммоль/г (2), 1.0 ммоль/г (3);  $pH = 2$ ;  $C_{TKM} = 3 \times 10^{-5}$  М,  $C_{дитизон} = 5 \times 10^{-5}$  М

Метрологические характеристики сорбционно-фотометрического определения Ag(I) с тиокетоном Михлера и дитизоном приведены в таблицах 1–2.

Таблица 1 - Метрологические характеристики методики определения Ag(I) с использованием МПС, с различным количеством привитых групп, и ТКМ

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.127.143.8>

Сорбент	Предел обнаружения, мкг/0,1г	Диапазон определяемых содержаний, мкг/0,1г	S <sub>r</sub>
МПС 1	0,19	2–40	0,05
МПС 2	0,36	5–60	0,04
МПС 3	5	10–100	0,05

Таблица 2 - Метрологические характеристики методики определения Ag(I) с использованием МПС, с различным количеством закрепленных групп, и дитизона

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.127.143.9>

Сорбент	Предел обнаружения, мкг/0,1г	Диапазон определяемых содержаний, мкг/0,1г	S <sub>r</sub>
МПС 1	0,03	0,5–10	0,05
МПС 2	0,04	2–20	0,04
МПС 3	0,7	5–50	0,05

**Заключение**

Таким образом, эффект образования интенсивно окрашенного разнолигандного комплекса Ag(I) с меркаптопропильными группами, закрепленными на поверхности силикагеля, и дитизоном использован при разработке методики сорбционно-фотометрического определения серебра. Полученные закономерности подтверждают предположение о том, что для достижения низких пределов обнаружения элементов и серебра, в частности, серебра в виде разнолигандных комплексов необходимо использовать сорбенты с минимальной поверхностной концентрацией привитых групп [10]. Уменьшение концентрации поверхностных меркаптопропильных групп приводит к возрастанию максимумов в спектрах диффузного отражения разнолигандных комплексов, что в свою очередь связано с образованием большого количества координационно-ненасыщенных комплексов и возможностью координации внешнего лиганда из раствора.

**Конфликт интересов**

Не указан.

**Conflict of Interest**

None declared.

**Рецензия**

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

**Review**

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

**Список литературы / References**

1. Гурьева Р.Ф. Концентрирование благородных металлов в виде комплексов с органическими реагентами на полимерном носителе и последующее определение их в твердой фазе / Р.Ф. Гурьева, С.Б. Савин // Журнал аналитической химии. — 2000. — Т. 55. — 3. — с. 280-285.
2. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений / Г.В. Лисичкин — М.: Физматлит, 2003. — 592 с.
3. Лосев В.Н. Сорбция серебра(I) силикагелями, химически модифицированными меркаптопропильными и дипропилдисульфидными группами / В.Н. Лосев, Е.В. Буйко, Е.В. Елсуфьев и др. // Журнал неорганической химии. — 2006. — Т. 51. — 4. — с. 565-568.
4. Пилипенко А.Т. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии / А.Т. Пилипенко, М.М. Тананайко — М.: Химия, 1983. — 224 с.
5. Иванчев Г. Дитизон и его применение / Г. Иванчев. — М.: Издательство иностранной литературы, 1961. — 450 с.
6. Коренман И.М. Органические реагенты в неорганическом анализе / И.М. Коренман — М.: Химия, 1980. — 448 с.
7. Лосев В.Н. Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение серебра с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптопропильными группами / В.Н. Лосев // Журнал аналитической химии. — 2005. — Т. 60. — 4. — с. 390-394.

8. Умланд Ф. Комплексные соединения а аналитической химии. Теория и практика применения / Ф. Умланд — М.: Мир, 1975. — 531 с.
9. Марченко М. Фотометрическое определение элементов / М. Марченко — М.: Мир, 1971. — 482 с.
10. Лосев В.Н. Кремнеземы, химически модифицированные серосодержащими группами, для концентрирования, разделения и определения благородных и цветных металлов дис. ...д-ра null: 02.00.02 : защищена 2007-05-30 : утв. 2007-04-06 / В.Н. Лосев — 2007: 2007. — 334 с.

### Список литературы на английском языке / References in English

1. Gureva R.F. Kontsentrirovanie blagorodnykh metallov v vide kompleksov s organicheskimi reagentami na polimernom nositele i posleduyushchee opredelenie ikh v tverdoi faze [Concentration of Noble Metals in the Form of Complexes with Organic Reagents on a Polymeric Media and Their Determination in the Solid Phase] / R.F. Gureva, S.B. Savin // Zhurnal analiticheskoi khimii [Journal of Analytical Chemistry]. — 2000. — Vol. 55. — 3. — p. 280-285. [in Russian]
2. Lisichkin G.V. Khimiya privity'x poverkhnostny'x soedinenij [Chemistry of Grafted Surface Compounds] / G.V. Lisichkin — М.: Fizmatlit, 2003. — 592 p. [in Russian]
3. Losev V.N. Sorbtziya serebra(I) silikagelyami, khimicheskii modifitsirovannymi merkaptopropilnimi i dipropildisulfidnimi gruppami [Sorption of Silver(I) by Silica Gels Chemically Modified with Mercaptopropyl and Dipropyl Disulfide Groups] / V.N. Losev, Ye.V. Buiko, Ye.V. Yelsufev et al. // Zhurnal neorganicheskoi khimii [Journal of Inorganic Chemistry]. — 2006. — Vol. 51. — 4. — p. 565-568. [in Russian]
4. Pilipenko A.T. Raznoligandny'e i raznometall'ny'e komplekсы' i ix primeneniye v analiticheskoi khimii [Divergent Ligand and Divergent Metallic Complexes and Their Applications in Analytical Chemistry] / A.T. Pilipenko, M.M. Tananajko — М.: Khimiya, 1983. — 224 p. [in Russian]
5. Ivanchev G. Ditzon i yego primeneniye [Dithizone and its Application] / G. Ivanchev. — М.: Publishing House of Foreign literature, 1961. — 450 p. [in Russian]
6. Korenman I.M. Organicheskie reagenty' v neorganicheskom analize [Organic Reagents in Inorganic Analysis] / I.M. Korenman — М.: Khimiya, 1980. — 448 p. [in Russian]
7. Losev V.N. Nizkotemperaturnoe sorbtzionno-lyuminescentnoe opredeleniye serebra s ispolzovaniem silikagelya, khimicheskii modifitsirovannogo merkaptopropilnimi gruppami [Low Temperature Sorption-Luminescence Determination of Silver Using Silica Gel Chemically Modified with Mercaptopropyl Groups] / V.N. Losev // Zhurnal analiticheskoi khimii [Journal of Analytical Chemistry]. — 2005. — Vol. 60. — 4. — p. 390-394. [in Russian]
8. Umland F. Kompleksny'e soedineniya a analiticheskoi khimii. Teoriya i praktika primeneniya [Complex Compounds in Analytical Chemistry. Theory and Practice of Application] / F. Umland — М.: Mir, 1975. — 531 p. [in Russian]
9. Marchenko M. Fotometricheskoe opredeleniye e'lementov [Photometric Determination of Elements] / M. Marchenko — М.: Mir, 1971. — 482 p. [in Russian]
10. Losev V.N. Kremnezemy', khimicheskii modifitsirovanny'e serosoderzhashchimi gruppami, dlya koncentrirvaniya, razdeleniya i opredeleniya blagorodny'x i czvetny'x metallov [Silica Chemically Modified with Sulfur Groups for Concentration, Separation and Determination of Noble and Non-Ferrous Metals] dis....of PhD in Natural sciences: 02.00.02 : defense of the thesis 2007-05-30 : approved 2007-04-06 / В.Н. Лосев — 2007: 2007. — 334 p. [in Russian]