

**БЕЛЯЕВА Е. Н., ОКИНА Е. В., УСКОВА Е. Н.**

**ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА (I) И ЦИНКА (II)  
В ВИДЕ КОМПЛЕКСОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ**

**Аннотация.** В настоящее время широко исследуются производные имидазола и акридина, что связано с высокой избирательностью и эффективностью при количественном определении элементов в результате комплексообразования. Изучена возможность применения новых органических реагентов для флуориметрического определения микроколичеств серебра и цинка в различных объектах.

**Ключевые слова:** 4,5-дифенил-2-(2-гидроксифенол)имидазол, флуориметрический метод, серебро (I), цинк (II), 2,4-дибром-4,5-дифенил-2-(2-гидроксифенол)имидазол, 9-метилакридин.

**BELYEVA E. N., OKINA E. V., USKOVA E. N.**

**FLUORIMETRIC DETERMINATION OF SILVER (I) AND ZINC (II)  
AS COMPLEXES WITH ORGANIC REAGENTS**

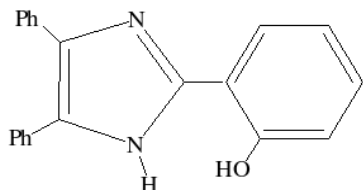
**Abstract.** Currently the derivatives of imidazole and acridine are widely studied because of their high selectivity and efficiency for the quantitative determination of elements in complexes. The study considers the application of new organic reagents for fluorimetric determination of silver and zinc traces in various substances.

**Keywords:** 4,5-diphenyl-2-(2-hydroxyphenyl)imidazole, fluorimetric method, silver (I), zinc (II), 2,4-dibrom-4,5-diphenyl-2-(2-hydroxyphenyl)imidazole, 9-methylacridine.

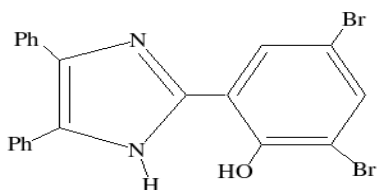
Для определения микроколичеств металлов актуальна проблема получения и исследования новых комплексообразователей и разработки на их основе новых методик анализа. В настоящее время исследуется возможность применения производных имидазола и акридина, что связано с высокой избирательностью и эффективностью их использования в качестве активных комплексообразующих агентов при количественном спектроскопическом определении ионов металлов. Производные имидазола широко используются как органические аналитические реагенты благодаря своим комплексообразующим свойствам, которые обусловлены существованием свободной электронной пары у гетероциклического атома азота, а наличие гидроксильной группы фенильного радикала облегчает образование комплексов. Производные имидазола, акридина и их комплексы с ионами металлов способны к флуоресценции, что может быть использовано для количественного определения [1; 2].

В качестве комплексообразующих реагентов использовали органические вещества, синтезированные на кафедре органической химии Мордовского государственного университета имени Н. П. Огарёва:

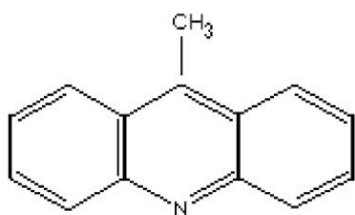
4,5-дифенил-2(2-гидроксифенол)имидазол (*Im*)



2,4-дибром-4,5-дифенил-2(2-гидроксифенол)имидазол (*Br-Im*)



9-метилакридин (*Acr*)



Элементный состав и брутто-формула синтезированных реагентов установлены с помощью CHNSCI-анализатора Vario Micro Cube (Elementar). Измерение оптической плотности растворов и сканирование спектров поглощения комплексов металлов с органическими реагентами было проведено на спектрофотометре UV-1800 (SHIMADZU) в диапазоне длин волн от 200 до 600 нм. Величину рН растворов контролировали с помощью универсального иономера «Анион-4154» с индикаторным стеклянным электродом ЭСЛ-003. Измерение сигнала атомной абсорбции проводилось на атомно-абсорбционном спектрофотометре AA-7000 (SHIMADZU) в непламенном режиме атомизации.

Для установления возможности комплексообразования и определения состава комплексов ионов Ag (I), Zn(II) с изученными реагентами было произведено исследование спектров поглощения растворов ( $C(\text{Me}) = 10^{-5}$  моль/л) с варьируемыми соотношениями «металл-реагент». Спектры поглощения комплексов серебра с изученными реагентами представляют собой широкую полосу с одним максимумом светопоглощения при  $\lambda = 342$  нм (*Ag-Im*),  $\lambda = 340$  нм (*Ag-Br-Im*),  $\lambda = 323$  нм (*Ag-Acr*). Сравнение спектров чистых реагентов и спектров их комплексов с ионами изученных металлов показало, что контрастность аналитической реакции составила 10–25 нм. Зависимость оптической плотности раствора с

оптимальным соотношением металл-реагент от рН показывает, что комплекс *Ag-Acr* образуется в слабощелочной среде при рН 8, а комплексы ионов серебра с замещенными имидазолами в кислой среде при рН 5.

Аналогичным образом была исследована возможность образования комплекса Zn (II) с *Im*, в результате чего было установлено, что образование активно поглощающего комплекса наблюдается в более кислой среде при рН 3,0 при молярных соотношениях *Zn-Im* 1:2. При изучении комплексообразования цинка с 2,4-дибром-4,5-дифенил-2(2-гидроксифенол)имидазолом и 9-метилакридином установлено, что ионы цинка с данными реагентами устойчивых комплексных соединений не образуют.

Наличие в исследуемых органических реагентах сопряжения бензольных колец с гидроксо-группами, а также гетероциклического азота позволяет предположить их способность к флуоресценции. В связи с этим изучены спектры поглощения и эмиссии флуоресценции в интервале длин волн 220–800 нм, а также оптимальные условия образования флуоресцирующих комплексов.

Установлено, что ионы цинка образуют флуоресцирующий комплекс с 4,5-дифенил-2(2-гидроксифенол)имидазолом. Спектр эмиссии флуоресценции представляет собой широкую бесструктурную полосу с максимумом излучения 395 нм ( $\lambda_{\text{возб}} = 317$  нм). При комплексообразовании ионов цинка с *Im* происходит смещение значения длины волны относительно значения максимальной длины волны флуоресценции чистого реагента в сторону больших длин волн, что свидетельствует об образовании комплекса. Оценочное значение квантового выхода флуоресценции для комплекса *Zn-Im* составило 0,65.

Спектры флуоресценции комплекса *Ag-Im* расположены в более длинноволновой области спектра ( $\lambda_{\text{max}} = 430$  нм); при комплексообразовании также наблюдается bathochromное смещение спектров эмиссии флуоресценции по отношению к спектру чистого реагента (квантовый выход флуоресценции 0,83). При исследовании комплексов *Ag-Br-Im* установлено, что stockсовское смещение составило 188 нм, а оценочное значение квантового выхода 0,66. Максимальным значением квантового выхода обладает комплекс серебра с 9-метилакридином (0,94),  $\lambda_{\text{max}} = 691$  нм ( $\lambda_{\text{возб}} = 295$  нм).

На примере флуоресценции комплекса *Zn-Im* в зависимости от рН в растворе (см. рис. 1) можно сделать вывод о том, что положение спектров флуоресценции комплексов существенно зависит от рН раствора.

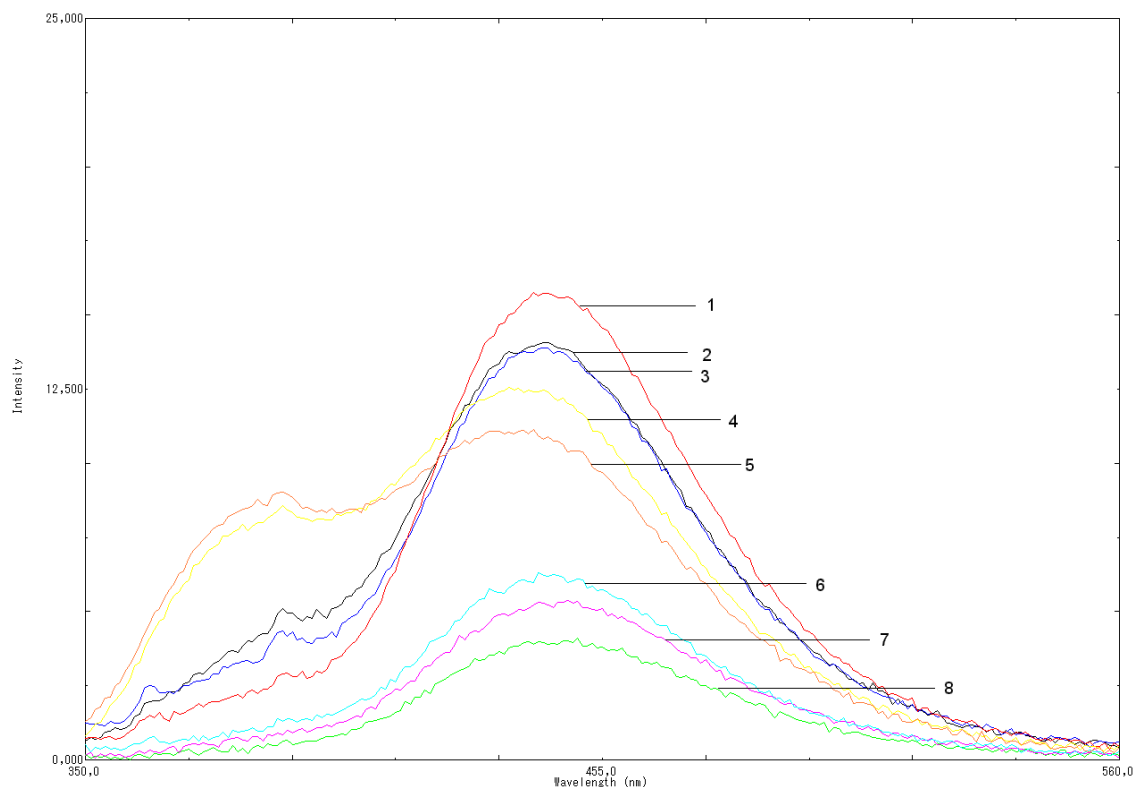


Рис. 1. Зависимость интенсивности флуоресценции комплекса *Zn - Im* от pH в растворе  
 (1 – pH 4; 2 – pH 5; 3 – pH 6; 4 – pH 7; 5 – pH 8; 6 – pH 3; 7 – pH 2; 8 – pH 9,  
 $C_{Zn}=10^{-7}$  моль/л,  $C_{Im}=10^{-7}$  моль/л,  $\lambda_{возб}=250$  нм).

При изучении зависимости величины интенсивности флуоресценции от pH раствора установлено, что pH образования комплекса *Zn-Im* составляет pH 4; для *Ag-Im* при pH 6; для *Ag-Br-Im* pH 2. Образование комплекса *Ag - Acr* наблюдается в щелочной среде при pH 8.

Для полной характеристики флуоресцирующего комплексного соединения с органическими реагентами были установлены составы комплексов, т.е. стехиометрическое соотношение компонентов в комплексном соединении. По спектрам эмиссии флуоресценции комплексов изученных реагентов с ионами серебра можно сделать вывод о том, что флуоресцирующие комплексы образуются при соотношении 1:1, что является доказательством предполагаемой координации ионов серебра у гетероциклического атома азота за счет его донорных свойств. На основе спектра флуоресценции комплекса цинка с замещенным имидазолом в разных количественных соотношениях при оптимальном pH можно сделать вывод, что комплекс *Zn-Im* образуется при соотношении 1:2, что отвечает составу *Zn-Im*<sub>2</sub>.

Изучение 3D-спектров эмиссии флуоресценции комплексов показало, что равновесие в системе «металл-реагент» устанавливается в течение 50 минут для комплекса *Zn-Im*, что, видимо, связано с более сложной координацией молекул реагента с ионами цинка. Показано,

что комплекс *Ag-Acr* достаточно лабилен, время установления равновесия в системе металл-реагент составляет 10 минут; с увеличением времени контакта интенсивность флуоресценции уменьшается, что, возможно, связано с разрушением комплекса. Установлено, что комплекс *Ag-Br-Im* обладает максимальной флуоресценцией только в течение 5 минут после смешивания реагента и ионов серебра. При дальнейшем контакте интенсивность флуоресценции линейно уменьшается.

Интенсивность флуоресценции пропорционально возрастает с увеличением содержания концентрации металла в растворе, что может быть использовано для разработки методики флуориметрического определения микроколичеств металлов. Для построения градуировочных зависимостей в ряд пробирок вводили раствор, содержащий ионы металла и реагента в интервале концентраций  $10^{-5}$  до  $10^{-9}$  моль/л, устанавливая оптимальное значение pH. С использованием подобранных оптимальных условий образования флуоресцирующих комплексов были определены интервалы концентраций металла в растворе комплекса, в котором наблюдается пропорциональная зависимость интенсивности флуоресценции (I) раствора от концентрации металла. Зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации цинка имеет линейный характер в широком интервале концентраций  $10^{-5}$ – $10^{-8}$  моль/л для системы *Zn-Im* (уравнение градуировочного графика  $I = 105,4 \cdot C - 498,6$ ); для комплекса *Ag-Im* линейная зависимость наблюдается в узком диапазоне  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  моль/л (уравнение градуировочного графика  $I = -332,2 \cdot C + 898$ ); градуировочный график зависимости интенсивности флуоресценции комплекса *Ag-Br-Im* линейен в более широком диапазоне концентраций  $10^{-4}$ – $10^{-8}$  моль/л (уравнение градуировочного графика  $I = 174,8 \cdot C - 265,4$ ); для *Ag-Acr* интервал концентраций  $10^{-6}$ – $10^{-8}$  моль/л (уравнение градуировочного графика  $I = -94,12 \cdot C + 698,9$ ).

Изучение условий полученных флуоресцирующих комплексов *Ag-9-метилакридина* позволило подобрать оптимальные параметры флуориметрического определения микроколичеств серебра в природной воде с. Чиндяново Дубенского района. Установлено, что определению серебра при оптимальных условиях образования флуоресцирующего комплекса *Ag - Acr* не мешают ионы Cd (II), Zn (II), Cu (II), Fe (III) и Pb (II). Правильность результатов разработанной методики подтверждена сравнением с результатами, полученными независимым методом атомно-абсорбционной спектроскопии (см. табл. 1).

Таким образом, проверка методики на природной воде показала удовлетворительную воспроизводимость определения микроколичеств серебра. Разработанная методика характеризуется высокой чувствительностью и селективностью, что позволяет использовать количественный флуориметрический анализ для определения микроколичеств ионов металлов в объектах различной природы.

**Результаты определения содержания серебра в природной воде  
методом «введено-найдено» и атомно-абсорбционным методом (n = 3; P = 0,95)**

Введено Ag(I), мкг	Найдено Ag (I), мкг		S <sub>r</sub>
	Флуориметрическим методом	Атомно- абсорбционным методом	
-	0,049	0,046	0,06
0,0214	0,0204	0,0211	0,04
0,2150	0,1990	0,201	0,05
0,0027	0,0030	0,0024	0,06

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Головина А. П., Левшин Л. В. Химический люминесцентный анализ неорганических веществ. – М.: Химия, 1978. – 248 с.
2. Беккер Ю. Спектроскопия. – М.: Техносфера, 2009. – 528 с.