

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

BELOV Vladimir Vladimirovich – Adviser of the Russian Academy of Architecture and Building Sciences, Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Building Materials and Structures, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: vladim-bel@yandex.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Belov V.V. Determination of rheological properties of solid dispersed systems used in the production of building materials applying cone penetration technique. Part 2. Instrumentation // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2024. No. 3 (23), pp. 70–78.

УДК 546.57:543

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ СЕРЕБРА
ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ
РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ИМИДАЗОЛОМ**

С.Л. Горцевич¹, А.Е. Соболев^{1,2}, А.И. Пичугина¹, М.А. Эсауленко^{1,3}

¹*Тверской государственный технический университет (г. Тверь)*

²*Тверской государственный медицинский университет (г. Тверь)*

³*Тверское суворовское военное училище (г. Тверь)*

© Горцевич С.Л., Соболев А.Е.,
Пичугина А.И., Эсауленко М.А., 2024

Аннотация. В статье исследована возможность применения 2-(2-гидроксифенил)-4,5-дифенил-1Н-имидазола (имидазола, Im) для флуориметрического определения микроколичеств серебра в различных объектах. Разработана методика количественного и качественного анализа окислительного растворения серебра при образовании разнолигандных комплексов с применением флуориметрического метода с имидазолом. Данный метод был использован при изучении кинетики окисления серебра кислородом в присутствии тиомочевины и тиоцианата с комплексом железа(II) и этилендиаминтетрауксусной кислоты в качестве катализатора.

Ключевые слова: серебро, аналитическая химия, имидазол, флуориметрический метод, спектры флуоресценции, кинетика растворения, комплексообразование, разнолигандные комплексы.

DOI: 10.46573/2658-7459-2024-3-78-84

ВВЕДЕНИЕ

Проблемы анализа микроколичеств серебра в геологических материалах, продуктах металлургии, вторичном сырье являются актуальной темой в области аналитической химии [1]. Многие методы либо недостаточно чувствительны, либо малоселективны и требуют предварительного выделения и концентрирования [2].

Совершенствование и интенсификация гидрометаллургических процессов извлечения серебра из руд и вторичного сырья базируются на изучении кинетики его растворения. Продолжаются поиски эффективных реагентов-растворителей, которые представляют собой водные растворы окислителя и лигандов. В таких системах могут образовываться прочные комплексы серебра, в результате происходит окисление металла, а также переход его в раствор. Применение кислорода в качестве окислителя исключает проблему регенерации реагентов.

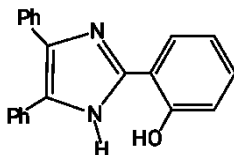
Для изучения кинетики растворения серебра к методике определения содержания серебра в растворах предъявляются следующие требования: высокая чувствительность, селективность, минимальная трудоемкость и высокая скорость анализа [3]. Выполнение этих условий возможно после модификации известных методик путем, например, использования флуориметрического метода определения серебра с имидазолом.

Цель данного исследования – определение возможности использования флуориметрического метода количественного анализа ионов серебра с имидазолом при изучении кинетики растворения серебра в системе «комплексант – окислитель».

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования являются методика флуориметрического определения серебра с имидазолом и кинетика растворения серебра в системе «тиомочевина – тиоцианат калия» путем окисления кислородом в присутствии комплекса железа(II) с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА).

В качестве комплексообразующих реагентов использовали 2-(2-гидроксифенил)-4,5-дифенил-1H-имидазол (имидазол, Im) [4, 5]:



Имидазол – это высокочувствительный реагент для флуориметрического определения микроколичеств серебра в различных объектах. Образующиеся комплексные соединения характеризуются большой прочностью и высокими значениями молярных коэффициентов поглощения.

Измерение оптической плотности растворов при фотометрическом и экстракционно-фотометрическом анализе проводили на спектрофотометре ПЭ-53008, а измерение рН растворов – на иономере И-160МИ. Инфракрасные спектры образцов получали на Фурье-спектрометре ФСМ 1201 (диапазон: 400–4 000 см⁻¹; разрешение: 4 см⁻¹; интерферометр с самокомпенсацией, детектор LiTaO₃) и приставкой диффузного отражения.

Кинетика растворения серебра изучалась на установке с вращающимся диском, состоящей из штатива с синхронным двигателем, позволяющим регулировать частоту вращения диска в диапазоне от 1,6 до 25 с⁻¹. Вращающийся вал с закрепленным образцом

металла погружают в раствор, находящийся в термостатированном реакторе емкостью 250 см³, снабженном системой для барботажа газов через реакционный раствор.

Для флуориметрического определения серебра с имидазолом аликвоту раствора объемом не более 10 см³, содержащую 2...20 мкг Ag(I), помещали в мерную колбу на 25 см³. Затем приливали 2,5 см³ ацетатного буфера с pH = 3,0, а также 10 см³ изопропилового спирта, 1,00 мл раствора имидазола в изопропанолу и доводили дистиллированной водой до 25 см³. Через 5 мин измеряли оптическую плотность раствора при $\lambda = 430$ нм в кювете толщиной 1 см относительно раствора холостого опыта.

Скорость растворения рассчитывали по результатам анализа проб растворов, полученных через определенные промежутки времени при взаимодействии металлического серебра с водным раствором реагентов в установке с вращающимся диском. Перед началом опыта образец готовили полированием на шлифовальной бумаге под слоем дистиллированной воды, добиваясь полной смачиваемости поверхности. Образец закрепляли на валу установки, в реактор заливали подготовленный раствор реагентов и устанавливали температурный режим термостата. После запуска двигателя и включения секундомера образец помещали в раствор. Через заданные промежутки времени пипеткой отбирали аликвоты раствора и направляли их на анализ для определения содержания серебра.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для установления возможности комплексообразования и определения состава комплексов ионов Ag (I) с имидазолом было произведено исследование спектров поглощения растворов ($C_{Me} = 10^{-5}$ моль/л) с варьируемыми соотношениями «металл – реагент». Спектры поглощения комплексов серебра с изученными реагентами представляли собой широкую полосу с одним максимумом светопоглощения при $\lambda = 342$ нм в системе «серебро – имидазол» (Ag – Im) и $\lambda = 340$ нм в системе «серебро – тиоцианат – имидазол» (Ag – SCN⁻ – Im). 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 pH показывает, что комплексы ионов серебра с замещенными имидазолами в кислой среде образуются при pH = 5. В дальнейших анализах использовали 0,001 М раствора имидазола в количестве 3,00 см³ в 25 см³, что соответствует концентрации имидазола $12 \cdot 10^{-2}$ ммоль/л.

Градуировочная зависимость имеет следующий вид:

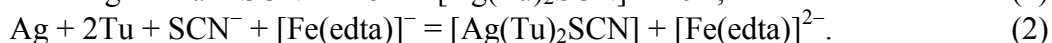
$$D = (0,62 \pm 0,02) \times C_{Ag} + (0,03 \pm 0,02).$$

Среднее значение молярного коэффициента поглощения $\epsilon = 1,52 \times 10^5$ л · моль⁻¹ · см⁻¹.

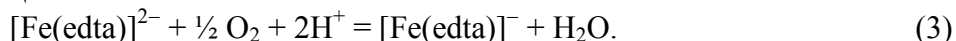
Экстракционно-флуориметрическое определение с имидазолом позволяет проводить анализ в растворах после разложения проб азотной кислотой без удаления следов оксидов азота. Многие ионы не мешают определению в связи с низким коэффициентом распределения при экстракции. Влияние меди удается устранить промывкой экстракта. При использовании данной методики время анализа сокращается в 2–3 раза.

Для изучения кинетики растворения серебра была выбрана методика с экстракцией серебра раствором имидазола. Преимуществом методики является одновременное выделение и определение серебра в сложных по составу системах, что существенно сокращает продолжительность анализа.

В настоящей работе изучен процесс окисления серебра в присутствии тиомочевинны и тиоцианата калия, образующих смешаннолигандный комплекс Ag(I) $[\text{Ag}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2(\text{SCN})]$. В качестве окислителя использовали сульфат железа(III), комплекс железа(III) с ЭДТА $[\text{Fe}(\text{edta})]^-$ и комплекс железа(II) с ЭДТА $[\text{Fe}(\text{edta})]^{2-}$ при пропускании газообразного кислорода:



Продувка раствора кислородом приводит к быстрому окислению железа, которое вновь участвует в реакции с золотом:



Таким образом, железо может быть реагентом-окислителем (выражения (1) и (2)) и катализатором в присутствии молекулярного кислорода (выражение (3)).

Кинетика окислительного растворения серебра изучена методом вращающегося диска. Значения скоростей растворения серебра в присутствии комплекса Fe(III) с ЭДТА и Fe(II) с ЭДТА при продувке кислородом практически совпадают. В отсутствие ЭДТА ионы Fe(II) окисляются кислородом с низкой скоростью, что приводит к уменьшению скорости растворения в 8 раз.

С целью расчета кинетических характеристик процесса растворения серебра с образованием смешаннолигандных комплексов тиомочевинны и тиоцианата в присутствии комплекса Fe(II) с ЭДТА и кислорода реализована серия кинетических опытов по методике планирования эксперимента. Область изменения параметров процесса: суммарная концентрация лигандов $[\text{Tu}] + [\text{Tcy}]$ 0,5–1,0 М; концентрация комплекса $[\text{Fe}(\text{edta})]^{2-}$ 0,01–0,02 М; частота вращения диска 1,6–10 с^{-1} ; температура 298–308 К. Во всех опытах через раствор пропускали увлажненный кислород. План эксперимента (полный факторный эксперимент (ПФЭ), равный 2^4) и результаты определения скоростей приведены в таблице.

Получена математическая модель процесса:

$$W = 32,04 \times e^{-46018/RT} \times [\text{Tu} + \text{Tcy}]^{1,1} \times [\text{Fe}(\text{edta})]^{0,3} \times n^{0,5}.$$

План полного факторного эксперимента построения регрессионной модели
процесса растворения серебра ($p(\text{O}_2) = 1$ атм)

№	$[\text{Tu} + \text{Tcy}]$, моль/л	$[\text{Fe}(\text{edta})]^{2-}$, моль/л	n , с^{-1}	T , К	$W \cdot 10^7$, моль \cdot $\text{дм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ (экспериментальное значение)	$W \cdot 10^7$, моль \cdot $\text{дм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ (расчетное значение)
1	1,0	0,02	10	308	5,160	4,579
2	1,0	0,02	10	298	2,430	2,505
3	1,0	0,02	1,6	308	1,680	1,963
4	1,0	0,02	1,6	298	0,840	1,074
5	1,0	0,01	10	308	3,232	3,730
6	1,0	0,01	10	298	2,320	2,041
7	1,0	0,01	1,6	308	1,600	1,600
8	1,0	0,01	1,6	298	1,215	0,875

Окончание таблицы

№	[Tu + Tcy], моль/л	[Fe(edta)] ²⁻ , моль/л	n, с ⁻¹	T, К	W · 10 ⁷ , моль · дм ⁻³ · с ⁻¹ (экспериментальное значение)	W · 10 ⁷ , моль · дм ⁻³ · с ⁻¹ (расчетное значение)
9	1,0	0,02	10	308	2,580	2,203
10	0,5	0,02	10	298	1,290	1,205
11	0,5	0,02	1,6	308	1,032	0,945
12	0,5	0,02	1,6	298	0,516	0,517
13	0,5	0,01	10	308	1,616	1,795
14	0,5	0,01	10	298	0,808	0,982
15	0,5	0,01	1,6	308	0,800	0,770
16	0,5	0,01	1,6	298	0,400	0,421

Константа скорости реакции составляла $2,75 \times 10^{-7}$ моль^{1,4} · дм^{-0,3} · с⁻¹, энергия активации – 46,0 кДж/моль. Процесс лимитирован диффузией комплексных соединений золота от реакционной поверхности в объем раствора.

Модель показывает зависимость скорости растворения от суммарной концентрации Tu и Tcy при [Tu] / [Tcy] = 1 по первому порядку. Зависимость от концентрации комплекса Fe(II) с ЭДТА равна 0,3. Это свидетельствует об избытке окислителя относительно содержания лиганда. Такие зависимости характерны для двух реагентов, участвующих в гетерогенной реакции. Влияние интенсивности перемешивания на скорость и показатель степени при частоте вращения диска 0,5 говорит о лимитировании суммарного процесса диффузионной стадией. Энергия активации, равная 46,0 кДж/моль, более характерна для реакций с замедленной химической стадией. Наиболее вероятное объяснение связано с тормозящим действием диффузии продукта реакции от поверхности диска в раствор. Скорость пропорциональна концентрации комплексов серебра в диффузионном слое на реакционной поверхности. В этом слое реализуется динамическое равновесие, концентрация продуктов в нем определяется высокой энергией активации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что флуоресцирующие комплексы серебра с имидазолом образуются в соотношении 1 : 1. Спектры флуоресценции расположены в длинноволновой области спектра ($\lambda_{\max} = 430$ нм); при комплексообразовании наблюдается bathochromное смещение спектров эмиссии флуоресценции по отношению к спектру чистого реагента. В комплексах Ag–SCN–Im стоковское смещение составило 190 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. М.: Наука, 1975. 260 с.
2. Золотов Ю. А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982. 288 с.
3. Луцик В.И., Соболев А.Е., Чурсанов Ю.В. Физико-химические методы анализа. Тверь: ТвГТУ, 2021. 212 с.
4. Бургер К. Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Мир, 1975. 272 с.

5. Хольцбехер З., Дивиш Л., Крал М., Шуха Л., Влчил Ф. Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Мир, 1979. 620 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ГОРЦЕВИЧ Светлана Леонидовна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: svetagor_70@mail.ru

СОБОЛЕВ Александр Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии полимеров ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22; доцент кафедры химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный медицинский университет» Минздрава России, 170000, г. Тверь, ул. Советская, д. 4. E-mail: also@live.ru

ПИЧУГИНА Анна Игоревна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: idpo-chem-pichugina@bk.ru

ЭСАУЛЕНКО Мария Александровна – магистрант, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22; преподаватель химии ФГКОУ «Тверское суворовское военное ордена Почета училище Министерства обороны Российской Федерации», 170009, г. Тверь, ул. Игоря Баталова, д. 3. E-mail: xt-337@mail.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Горцевич С.Л., Соболев А.Е., Пичугина А.И., Эсауленко М.А. Исследование окислительного растворения серебра флуориметрическим методом при образовании разнолигандных комплексов с имидазолом // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2024. № 3 (23). С. 78–84.

INVESTIGATION OF THE OXIDATIVE DISSOLUTION OF SILVER BY THE FLUORIMETRIC METHOD IN THE FORMATION OF MULTI-LIGAND COMPLEXES WITH IMIDAZOLE

S.L. Gortsevich¹, A.E. Sobolev^{1,2}, A.I. Pichugina¹, M.A. Yesaulenko^{1,3}

¹*Tver State Technical University (Tver)*

²*Tver State Medical University (Tver)*

³*Tver Suvarov Military College (Tver)*

Abstract. In the article the possibility of using 2-(2-hydroxyphenyl)-4,5-diphenyl-1H-imidazole (imidazole, Im) for fluorimetric determination of silver microquantities in various objects is investigated. A technique for quantitative and qualitative analysis of the oxidative dissolution of silver during the formation of dissimilar ligand complexes using the fluorimetric method with imidazole was developed. This method was used to study the kinetics of silver oxidation by oxygen in the presence of thiourea and thiocyanate with a complex of iron(II) and ethylenediaminetetraacetic acid as a catalyst.

Keywords: silver, analytical chemistry, imidazole, fluorimetry method, fluorescence spectra, dissolution kinetics, complexation, multi-ligand complexes.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

GORTSEVICH Svetlana Leonidovna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: svetagor_70@mail.ru

SOBOLEV Alexander Evgenievich – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia; Associate Professor of the Department of Chemistry, Tver State Medical University, Ministry of Health of the Russian Federation, 4, Sovetskaya Str., 170000, Tver. E-mail: also@live.ru

PICHUGINA Anna Igorevna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: idpo-chem-pichugina@bk.ru

YESAULENKO Maria Alexandrovna – Undergraduate student, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia; Chemistry Teacher, Tver Suvarov Military College of the Ministry of Defense of the Russian Federation, 3, Igor Batalov's Str., Tver, 170009, Russia. E-mail: xt-337@mail.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Gortsevich S.L., Sobolev A.E., Pichugina A.I., Yesaulenko M.A. Investigation of the oxidative dissolution of silver by the fluorimetric method in the formation of multi-ligand complexes with imidazole // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2024. No. 3 (23), pp. 78–84.

УДК 544.773.2

ОЦЕНКА ПРОЧНОСТИ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА ПО ВЕЛИЧИНЕ ПОТЕНЦИАЛА ЗОЛОТОГО ЭЛЕКТРОДА

А.В. Старовойтов, С.Л. Горцевич, А.Е. Соболев, В.Ю. Долуда
Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

© Старовойтов А.В., Горцевич С.Л.,
Соболев А.Е., Долуда В.Ю., 2024

Аннотация. Проведена качественная оценка прочности гетеролигандных комплексов золота относительно гомолигандных, которые образованы теми же лигандообразующими соединениями. Показана принципиальная возможность осуществления такой оценки путем измерения величины потенциала золотого электрода в растворах парных разнородных лигандообразующих реагентов. Сопоставление экспериментальных сведений с литературными данными показало их согласованность, что подтверждает достоверность полученных результатов.