

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

---

**Л.А. Алакаева, Р.Д. Ульбашева**

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ  
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Для специальности: 020002 – Аналитическая химия

Рекомендовано Редакционно-издательским советом университета  
в качестве учебного пособия

НАЛЬЧИК 2003

УДК 543: 535.37  
ББК 24.4

*Рецензенты:*

кандидат химических наук, доцент кафедры химии  
Кабардино-Балкарской государственной сельскохозяйственной академии  
**И.Х. Багов**

**Алакаева Л.А., Ульбашева Р.Д.**

Люминесцентные методы исследования комплексных соединений:  
Учебное пособие. – Нальчик: Каб-Балк. ун-т, 2003. – 58 с.

Пособие содержит краткие теоретические сведения по люминесцентным методам исследования комплексных соединений для изучения условий комплексообразования и разработки методик люминесцентного определения редкоземельных элементов в комплексе с фенолами и их замещенными.

Предназначено для студентов специальности "Аналитическая химия".

Рекомендованно РИСом университета

УДК 543: 535.37  
ББК 24.4

© Кабардино-Балкарский государственный  
университет, 2003

## ВВЕДЕНИЕ

Современное развитие аналитической химии характеризуется интенсивным использованием комплексных соединений металла с органическими реагентами в растворах для разделения, концентрирования и количественного определения различных элементов. Успешное решение химико-аналитических задач возможно при достаточно полной информации об оптимальных условиях образования комплексов.

Явление люминесценции можно использовать как для исследования люминесцирующих комплексов металла с органическими реагентами, так и для определения малых концентраций металла. Люминесцентный метод анализа обеспечивает селективное определение отдельных элементов в смеси и с более низкими пределами обнаружения по сравнению с другими методами анализа. Люминесцентные методы исследования комплексных соединений металл – реагент приведены на основе изучения люминесцентных свойств редкоземельных элементов (РЗЭ) с замещенными фенолами.

В пособии описаны люминесцентные свойства ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) и их комплексов с органическими реагентами. Описаны методы поиска новых люминесцентных реакций металлов с органическими реагентами, подбор оптимальных условий комплексообразования, а также пути поиска повышения чувствительности люминесцентных реакций и разработка люминесцентного метода определения металла в комплексе с органическими реагентами.

Данное пособие является составной частью разработанной и внедренной сквозной программы дисциплин специализации по аналитической химии в КБГУ. Каждый студент, специализирующийся по аналитической химии, получает индивидуальную научную тему: «Изучение аналитических свойств элементов с органическими реагентами». Студент, проведя обзор литературы по теме, приступает к изучению люминесцентных свойств этих комплексов или же проводит поиск люминесцентных реакций на свой элемент.

Учебное пособие предназначено для студентов-химиков 4 и 5 курсов, специализирующихся по аналитической химии, а также может быть полезно для студентов-дипломников, аспирантов, соискателей и научных сотрудников, занимающихся в области исследования комплексообразования в растворах.

# І ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КОМПЛЕКСАХ С ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В АНАЛИЗЕ

Научные достижения в технологии получения и очистки соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) обусловили их широкое применение в различных областях науки, техники и промышленности, в том числе в сфере высоких технологий. Редкоземельные элементы применяются в электронной, полупроводниковой, стекольной промышленности, волоконной оптике, медицине, лазерной технике, в оптических квантовых генераторах и др. Соединения лантанидов используются в металлургии, ядерной энергетике и квантовой электронике.

Возрастающая необходимость применения лантанидов ставит перед учеными химиками-аналитиками проблему разработки новых, более совершенных методов их определения. Изыскание методов анализа смеси редкоземельных элементов и способов снижения предела их индивидуального определения представляет собой одну из наиболее трудных задач современной аналитической химии. Схожесть химических свойств редкоземельных элементов осложняет их разделение друг от друга. Химические методы анализа лантанидов используются, в основном, либо для определения их общего содержания, либо для раздельного определения смеси элементов цериевой и иттриевой подгрупп.

Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения индивидуальных РЗЭ отличаются от других физических и физико-химических методов простотой выполнения и низкими пределами обнаружения РЗЭ. РЗЭ в периодической системе Д.И. Менделеева заполняют глубоколежащую 4f-оболочку, экранированную от влияния окружающих полей оболочкой 5s<sup>2</sup>p<sup>6</sup>. Хотя переходы электронов внутри 4f-оболочки запрещены, они становятся возможными под действием световой энергии. Положение и число возбужденных состояний зависит от числа электронов на 4f-оболочке. Ионы РЗЭ простых солей обладают характерными спектрами поглощения и люминесценции, состоящими из ряда узких полос в области 200-1400 нм, вызываемых переходами внутри 4f-оболочки. Эти переходы увеличиваются по своей интенсивности при комплексообразовании с органическими реагентами. Наиболее чувствительные полосы поглощения и люминесценции ионов РЗЭ, которые возрастают под влиянием поля органического лиганда, называются «сверхчувствительными» (СЧП). Нижние пределы обнаружения, достигаемые с помощью спектрофотометрического метода, не отвечают требованиям современной науки и практики (до 5 – 3·10<sup>-6</sup> г/мл) определяемого элемента в растворе.

Наиболее перспективным для определения индивидуальных РЗЭ является люминесцентный метод анализа, который обеспечивает селективное определение отдельных лантанидов в смеси с более низкими пределами обнаружения, чем спектрофотометрический. Люминесцентный метод опреде-

ления индивидуальных РЗЭ развивается по двум направлениям: использование люминесцентных свойств ионов РЗЭ в кристаллофосфорах и растворах комплексных соединений с органическими реагентами. На практике воспроизводимость кристаллофосфоров достигается с трудом, хотя с использованием кристаллофосфоров достигается высокая чувствительность определения индивидуальных РЗЭ. Вместе с тем, область применения этого метода имеет обоснованные ограничения.

Итак, наиболее перспективным и доступным методом определения индивидуальных редкоземельных элементов считается использование люминесценции ионов РЗЭ в растворах комплексов с органическими реагентами. В литературе описаны люминесцентные свойства РЗЭ с  $\beta$ -дикетонами, фенолами и их замещенными, бисфенолами и их замещенными, салициловой кислотой и ее замещенными, сульфосалициловой кислотой и ее замещенными. Причем замещенные салициловой и сульфосалициловой кислот впервые получены нами путем синтеза и внедрены в практику люминесцентного анализа РЗЭ.

### 1.1. Люминесцентные свойства ионов РЗЭ

Ионы трехзарядных лантанидов с частично заполненной 4f-оболочкой способны к люминесценции в растворах солей, комплексных соединений с органическими лигандами и при включении их в кристаллическую решетку неорганических соединений (в кристаллофосфорах). Они имеют характерные дискретные спектры, которые обусловлены 4f-4f переходами между термами внутри оболочки. Эти переходы могут быть вынужденными: электрически-дипольными, магнитно-дипольными и электрически – квадрупольными, при этом подчиняются тем же правилам отбора, что и переходы при поглощении света.

Люминесценция ионов РЗЭ происходит при возбуждении их видимым, ультрафиолетовым, рентгеновским или катодным излучениями.

В водных растворах солей люминесценция наблюдается у элементов от церия до диспрозия. Наиболее яркую люминесценцию в растворах солей и комплексных соединениях имеют в видимой области спектра ионы самария, европия, тербия и диспрозия. Спектры люминесценции лантанидов состоят из ряда узких полос и линий, получаемых за счет энергетических переходов электронов внутри 4f-оболочки, защищенных от внешних влияний оболочками  $5s^25p^6$ . Линии других элементов находятся в УФ- и ИК-областях спектра. Люминесценция лантана, лютеция и иттрия, то есть элементы без 4f-оболочки и элементы с полностью заполненной 4f-оболочкой, в комплексных соединениях обусловлены органической частью молекулы.

При поглощении кванта света ионов РЗЭ электрон переходит на один из более высоко расположенных энергетических уровней. При возвращении электрона на один из подуровней основного мультиплета выделяется квант люминесцентного излучения. Однако высвечивание может происходить не с

каждого возбужденного уровня, а лишь с определенных уровней. Если электрон находится в более высоком энергетическом состоянии, то он переходит на излучающий уровень путем безызлучательных переходов (рис.1). Разность энергии между комбинирующими уровнями определяет длину волны излучаемого света. Узкополосный характер спектра позволяет производить одновременное определение нескольких элементов при использовании спектрофлуориметров с достаточной разрешающей силой. При охлаждении до температуры жидкого азота, т.е. 77 К, линии становятся более узкими и расщепляются на ряд компонентов.

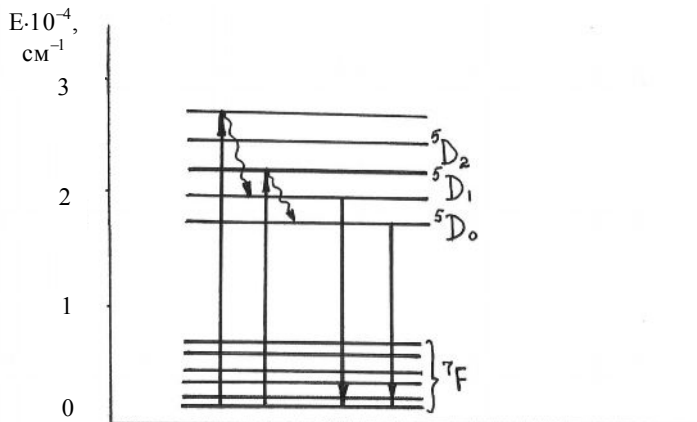


Рис.1. Схема возбуждения иона европия.

Люминесценция ионов лантанидов может быть возбуждена при поглощении света в узких полосах, соответствующих переходам электронов внутри 4f – 4f-оболочки. Хотя переходы внутри 4f – 4f-оболочки согласно правилам отбора являются запрещенными, они возможны и довольно интенсивны при комплексообразовании РЗЭ с органическими реагентами.

Важной характеристикой люминесценции ионов РЗЭ является ее длительность. Согласно теории, величина  $\tau$  обратно пропорциональна вероятности  $A$  перехода ( $\tau = 1/A$ ). Величина  $A$  пропорциональна силе осциллятора  $f$ :

$$A = \frac{8\pi^2 e^2}{c^3 m} \cdot \nu^2 f,$$

где  $e$  и  $m$  - заряд и масса электрона;  $c$  - скорость света;  $\nu$  - частота перехода.

Среднее время жизни ионов РЗЭ в возбужденных состояниях ( $\tau$ ) колеблется от 10 до 500 мк сек. В комплексных соединениях РЗЭ с органическими лигандами  $\tau$  возрастает, например, в случае ионов тербия до 800-1200 мк

сек, что свидетельствует о снижении роли безызлучательной дезактивации возбужденных состояний.

Методы определения РЗЭ с использованием люминесценции растворов простых солей в настоящее время не применяются ввиду малой интенсивности люминесценции. При возбуждении люминесценции наиболее часто используемым источником фотовозбуждения является излучение ртутной лампы. Методы определения РЗЭ в анализе возможно с использованием кристаллофосфоров и комплексных соединений с органическими лигандами. Мы остановимся на методах определения РЗЭ в комплексных соединениях с органическими реагентами в растворах.

В видимой области спектра люминесценции иона самария наблюдаются три полосы с максимумами при длинах волн 560, 595 и 640 нм, соответствующих переходам  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ ,  ${}^6H_{7/2}$  и  ${}^6H_{9/2}$ . Переход  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  является «сверхчувствительным», окраска излучения малинового цвета. В спектре люминесценции иона европия наблюдаются полосы, соответствующие переходам с двух возбужденных уровней  ${}^5D_0$  и  ${}^5D_1$  на  ${}^7F_{0-6}$  уровень основного мультиплета. Наиболее яркой в растворах комплексов европия является полоса с максимумом около 612 нм, соответствующая переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . Окраска излучения красного цвета. В спектре люминесценции иона тербия имеется семь полос, соответствующих переходам с уровня  ${}^5D_4$  на уровни основного мультиплета  ${}^7F$ . Наиболее яркая полоса с максимумом интенсивности свечения при длине волны 545 нм, соответствующая переходу  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  – излучение зеленого цвета. У иона диспрозия наблюдаются полосы люминесценции с максимумами при длинах волн 480, 570 и 670 нм, соответствующие переходам  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ ,  ${}^6H_{13/2}$ ,  ${}^6H_{11/2}$ . «Сверхчувствительному» переходу соответствует полоса с максимумом при длине волны 570 нм, соответствующий переходу  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  – излучение оранжевого цвета.

## 1.2. Механизм взаимодействия ионов РЗЭ с органическими реагентами

В последнее время значительно увеличился интерес к люминесценции комплексных соединений РЗЭ с органическими реагентами в растворах. Показано, что возбуждение ионов Sm, Eu, Tb и Dy во многих соединениях с органическими реагентами происходит при облучении растворов комплекса световой энергией, не поглощаемой ионами РЗЭ, но поглощаемой органической частью молекулы и передачей ее внутримолекулярно к ионам РЗЭ. Представления о механизме передачи энергии от органической части молекулы к ионам РЗЭ в последнее время претерпевают изменения. Установлено, что перенос энергии происходит через триплетное состояние органической части молекулы. При поглощении кванта света молекула органического соединения переходит в возбужденное синглетное состояние (рис.2), из кото-

рого она попадает путем безызлучательных дезактиваций в наинизшее возбужденное синглетное состояние  $S_1$ .

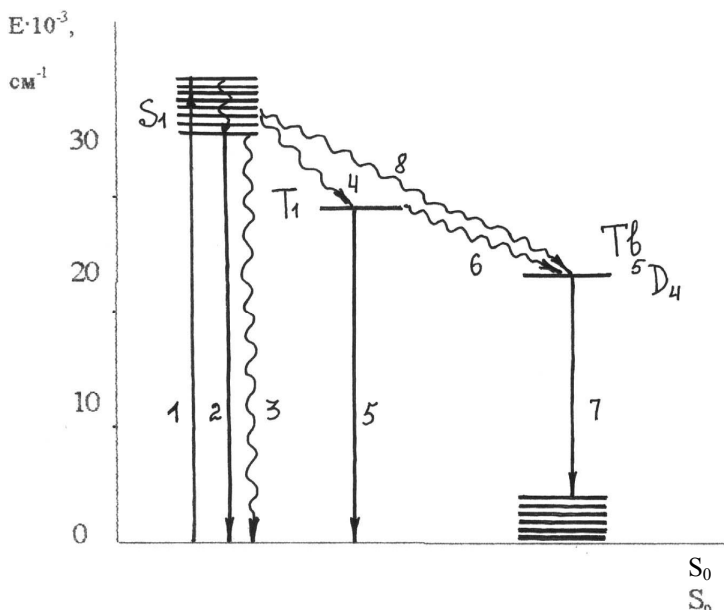


Рис.2. Схема переноса энергии к иону тербия от возбужденного состояния органической части молекулы комплекса:  
 1 – поглощение кванта света; 2 – люминесценция лиганда; 3 – безызлучательная дезактивация органической молекулы; 4 – переход энергии из  $S_1$  на  $T_1$ ;  
 5 – фосфоресценция; 6 – передача энергии с  $T_1$  на резонансный уровень  ${}^5D_4$  Tb;  
 7 – люминесценция ионов тербия; 8) передача энергии с  $S_1$  на резонансный уровень Tb

Из последнего – синглетного – состояния молекула может вернуться в основное состояние несколькими путями, либо путем излучения кванта света, при этом наблюдается люминесценция самой органической молекулы, либо ( $S_1$ ,  $T_1$ - первые синглетный и триплетный уровни органического комплекса) путем безызлучательной дезактивации молекулы. Часть молекул из состояния  $S_1$  может перейти в триплетное состояние  $T_1$ , обладающее наибольшей продолжительностью жизни, так как переход из него в основное состояние запрещен. С триплетного уровня молекула может вернуться в основное состояние в результате запрещенного по спину перехода ( $T_1$ - $S_0$ ) результатом чего становится молекулярная фосфоресценция. Если энергия триплетного состояния равна или больше резонансного уровня РЗЭ, то она может передаваться иону РЗЭ внутримолекулярно, при этом ион РЗЭ переходит в возбуж-

денное состояние, выделяя квант света. Подтверждением высказанной гипотезы послужило то, что характерная люминесценция ионов лантанидов проявлялась лишь в том случае, если триплетное состояние по энергии было равно или оказывалось выше резонансного уровня ионов: Sm, Eu, Tb, Dy.

Если энергия триплетного состояния органической молекулы ниже энергии резонансных уровней ионов РЗЭ, люминесценция не наблюдается. Позднее установлено, что отсутствие люминесценции в комплексе РЗЭ с низкорасположенным триплетным уровнем вызвано безызлучательной дезактивацией резонансного уровня лантанида триплетным состоянием молекулы комплекса.

Возможно возбуждение иона лантанида при прямом переносе энергии с первого возбужденного синглетного состояния (рис.2), однако полагают, что этот механизм не играет большой роли. Таким образом, перенос энергии к иону РЗЭ не всегда требует участия нижнего триплетного уровня комплекса, который, наоборот, может дезактивировать возбужденное состояние иона лантанида. Перенос энергии через

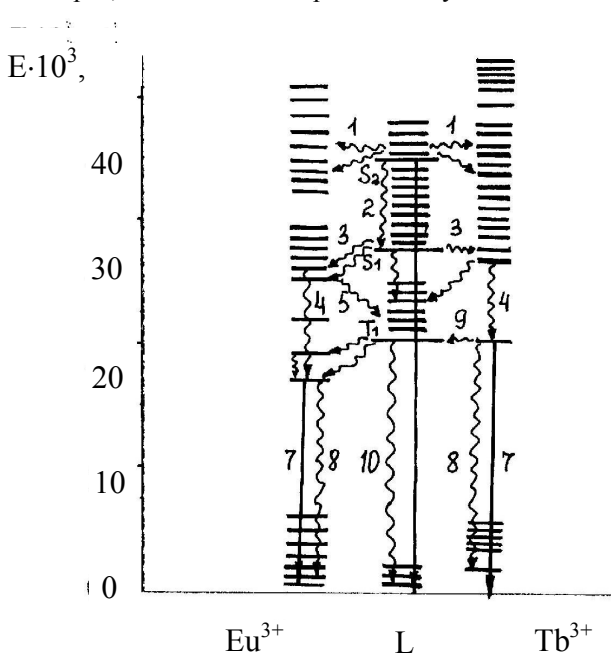


Рис.3. Миграция энергии в комплексах Tb и Eu. Показан только один лиганд (L), имеющий нижний триплетный уровень выше излучательного уровня  $Eu^{3+}$ , но и ниже излучательного уровня  $Tb^{3+}$

нижнее триплетное состояние может преобладать, если скорость переноса с синглетного возбужденного уровня меньше скорости внутренней конверсии до триплетного состояния. О сложности возможных путей миграции энергии в комплексе лантанида дает наиболее полное представление рис.3. Согласно схеме, перенос энергии к иону лантанида возможен и от низшего колебательного уровня синглетного состояния  $S_1$  и от триплетного состояния  $T_1$ . В то же время возможен и обратный переход энергии от уровня иона

РЗЭ к  $T_1$ . С этими процессами конкурируют процессы безызлучательной дезактивации  $S_1$ ,  $T_1$  и резонансных уровней  $Ln^{3+}$ , а также излучательная дезактивация

последних, ведущая к люминесценции. Независимо от механизма передачи энергии внутримолекулярный переход энергии в комплексных соединениях – очень эффективный процесс даже при низком квантовом выходе люминесценции.

Для комплексных соединений ионов лантанидов может быть построена конфигурационно-координатная схема, в которой молекула комплекса рассматривается, как единый центр в противоположность предыдущим схемам, рассматривающим комплексы с точки зрения модели, состоящей из двух центров – лиганда и центрального иона, находящегося в слабом взаимодействии. Согласно рис. 4 потенциальные кривые возбужденных синглетного и триплетного состояний сдвинуты по сравнению с потенциальными кривыми основного и возбужденного состояний ионов лантанидов. Конфигурационно-координатная схема позволяет объяснить различные оптические свойства комплексных соединений. В частности, перенос энергии на уровни иона РЗЭ объясняется пересечением потенциальной кривой иона возбужденного синглетного состояния  $S^*$  с потенциальными кривыми иона лантанида. Процессы переноса энергии в молекуле комплекса лантанида можно представить следующим образом.

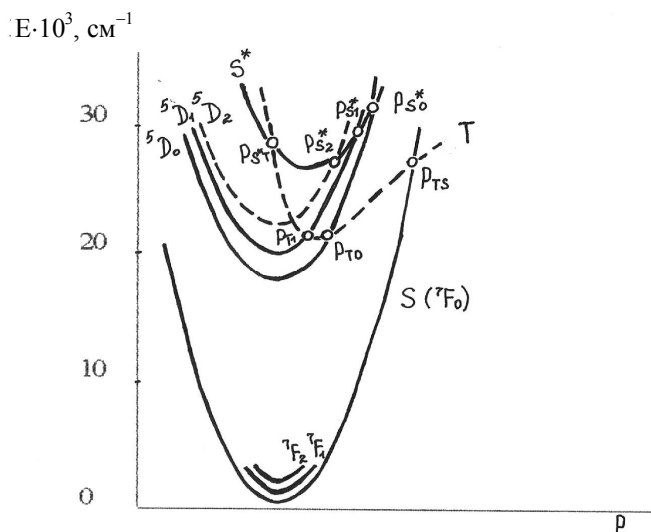


Рис.4. Конфигурационно-координатная диаграмма для дибензоилметанового комплекса европия (EuДБМ<sub>3</sub>).

1. Молекула комплекса при поглощении света переходит в возбужденное состояние  $S^*$ .
2. Вследствие безызлучательной дезактивации уровня  $S^*$  молекула переходит на низшее возбужденное состояние. Во время этого процесса дос-

тигаются точки на потенциальной кривой  $P_{S_0^*}$  и  $P_{S_1^*}$ , где возможен переход энергии на уровни  ${}^5D_0$  и  ${}^5D_1$  в случае иона европия.

3. Постепенная отдача колебательной энергии приводит к минимуму потенциальной кривой резонансного уровня. При этом также находятся точки пересечения  $P_{T_0}$  и  $P_{T_1}$ . Однако переход на кривую  $T$  маловероятен, так как крутизна потенциальной кривой  $T$  здесь мала.

4. С минимума резонансного уровня молекула может перейти в основное состояние или же на один из нижележащих 4f-уровней с выделением кванта света. Однако возможна также и безызлучательная дезактивация посредством термического возбуждения до точек пересечения  $P_{T_0}$  и  $P_{T_1}$ . Обусловленное тепловой энергией многократное достижение точек пересечения способствует возрастанию вероятности перехода с уровня  $T$  на основное состояние.

На основании приведенного механизма переноса энергии можно объяснить некоторые оптические свойства комплексных соединений. Механизму переноса энергии посвящено большое количество исследований. В них обобщены результаты изучения переноса энергии в комплексах редкоземельных элементов с органическими реагентами.

В целом следует заметить, что во многих случаях, независимо от механизма, внутримолекулярный перенос энергии может быть очень эффективным процессом, приводящим к люминесценции ионов лантанидов с высоким квантовым выходом.

### **1.3. Влияние различных факторов на интенсивность люминесценции ионов редкоземельных элементов в комплексе с органическими реагентами**

Интенсивность люминесценции ионов лантанидов в комплексах с органическими реагентами зависит от ряда факторов: температуры, природы растворителя и лиганда, присутствия других РЗЭ и d-элементов в растворах комплексов и т.д.

Изучена температурная зависимость интенсивности люминесценции комплексов самария, европия, диспрозия с  $\beta$ -дикетонами и органическими основаниями. Установлена корреляция между значениями энергии дезактивации  $\Delta E$  и разностью энергий триплетного состояния комплекса и резонансного уровня иона лантанида, что позволяет сделать вывод об участии триплетных состояний молекул в процессе тушения люминесценции. Установлено, что при понижении температуры чаще наблюдается увеличение интенсивности люминесценции и времени жизни ионов РЗЭ в возбужденных состояниях. Эффект увеличения интенсивности люминесценции различен для разных комплексов.

Интенсивность люминесценции растворов комплексов РЗЭ зависит также от природы растворителя, координированные молекулы которого в большей или в меньшей степени могут дезактивировать возбужденное состояние иона металла. Изучена роль растворителя в процессах излучательных и безызлучательных переходов в ионах РЗЭ. Процессу безызлучательного переноса энергии между ионами лантанидов способствует низкое донорное число и небольшая диэлектрическая проницаемость растворителя. Сольватация комплексных соединений в растворе ведет к увеличению интенсивности СЧП.

Интенсивность люминесценции РЗЭ зависит от природы органического реагента. В спектрах люминесценции ионов лантанидов при комплексообразовании наблюдается возрастание интенсивности полос, соответствующих «сверхчувствительным» переходам. Величину соотношения интенсивности полос ( $\xi$ ), соответствующих СЧП и магнитно-дипольным переходам, можно использовать для характеристики изменений, происходящих в спектрах люминесценции при комплексообразовании. В таких случаях интенсивность полос, соответствующих магнитно-дипольным переходам практически не меняется. Величина соотношения интенсивности полос люминесценции характеризует влияние поля лиганда на вероятность излучательного перехода электрона в ионах РЗЭ с возбужденных на нижерасположенные уровни.

Исследованы закономерности между структурой лиганда и положением триплетного уровня. Среднее время жизни возбужденного состояния ионов РЗЭ в комплексах выше по сравнению с таковыми для аква-ионов. Значительный вклад в интенсивность СЧП вносит также природа связи металл – лиганд. Увеличение ковалентности связи способствует передаче энергии от триплетного уровня лиганда к иону РЗЭ.

Взаимодействие иона РЗЭ в комплексах проявляется в ряде явлений – концентрационном тушении, сенсibilизации люминесценции и ее тушении в присутствии посторонних ионов РЗЭ. Степень концентрационного тушения, причиной которого является взаимодействие частиц одного рода в возбужденном состоянии, увеличивается с повышением концентрации люминесцирующих частиц.

Сенсibilизация люминесценции наблюдается в присутствии элементов, у ионов которых имеется большая разница между энергиями возбужденного и основного состояния и у которых энергия возбужденного состояния выше энергии резонансного уровня рассматриваемого иона. Сенсibilизация люминесценции происходит по обменно-резонансному механизму передачи энергии возбуждения на триплетный уровень с последующей внутримолекулярной обменно-резонансной передачей энергии излучающему редкоземельному иону (рис. 5).

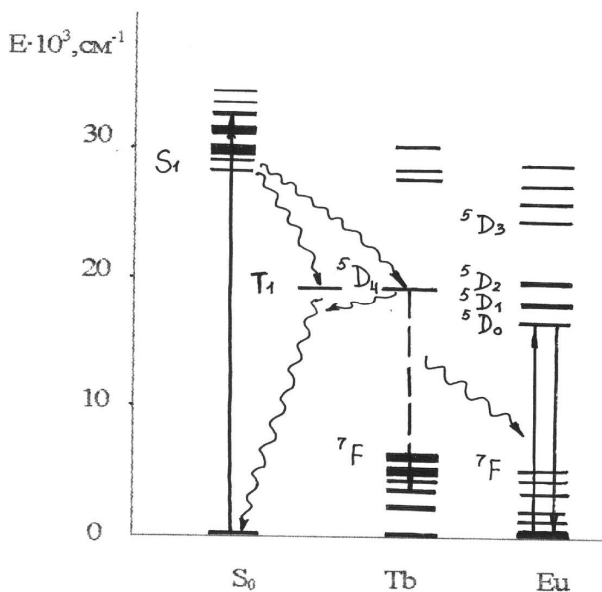


Рис.5. Схема переноса энергии между ионами тербия и европия в комплексах с теноилтрифторацетоном

К числу факторов, влияющих на интенсивность люминесценции иона РЗЭ, следует отнести и тушение люминесценции другими ионами лантанида. Установлено, что степень тушения люминесценции зависит от рода другого элемента и от его концентрации. Элементы, не имеющие электронов на 4f-оболочке (Y, La) или полностью заполненной 4f-оболочкой (Lu), а также с высоким расположением уровня первого возбужденного состояния (Gd) не оказывают тушащего действия. Остальные лантаниды с числом электронов на 4f-оболочке 1-6 и 8-13 снижают интенсивность люминесценции в большей или меньшей степени, т.е. средние элементы каждого полупериода. Наиболее сильными ионами-тушителями являются ионы Pr, Nd, Ho, Eu, Tm. Одновременно со снижением интенсивности люминесценции уменьшается и среднее время жизни иона РЗЭ в возбужденном состоянии. Степень тушения люминесценции возрастает с увеличением концентрации присутствия другого РЗЭ. Исследование влияния других ионов РЗЭ на интенсивность люминесцирующих ионов лантанидов в комплексе с органическими реагентами имеет большое значение в аналитической химии.

#### 1.4. Использование люминесценции РЗЭ в комплексе с органическими реагентами в анализе

Как для качественного, так и количественного определения элементов групп лантанидов в различных объектах в настоящее время широко исполь-

зуются их комплексные соединения с органическими реагентами. Использование внутримолекулярного переноса энергии в комплексных соединениях позволило разработать ряд чувствительных методов определения индивидуальных РЗЭ. Наблюдение люминесценции возможно в твердых препаратах, во взвесах осадков комплексов и в растворах комплексов в воде или в органических растворителях. В табл. 1, 2 даны характеристики описанных в литературе методов определения Tb, Dy, Eu и Sm с использованием их комплексов с органическими реагентами.

Таблица 1

Методы определения тербия и диспрозия  
в комплексе с органическими реагентами

Реагент	Анализируемый объект	Условия определения	Предел обнаружения	
			Tb	Dy
1-фенил-3-метилпиразалон-5 и 1-толил-3-метилпиразалон-5	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Минералы	Водные растворы	5·10 <sup>-3</sup> – 1·10 <sup>-1</sup> %	5·10 <sup>-3</sup> – 1·10 <sup>-1</sup> %
1-фенил-3-метилпиразолон-5, 1-толил-3-метилпиразолон-5 и тетрафенилборат натрия	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Минералы, концентраты	Взвесь осадка	n·10 <sup>-6</sup> %	-
1-(4-сульфофенил)-3-метилпиразолон-5	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Минералы	Водные растворы	(1-4)·10 <sup>-3</sup> %	4·10 <sup>-2</sup> – 1·10 <sup>-1</sup> %
Теноилтрифторацетон и 1-(4-сульфо-фенил)-3-метилпиразолон-5	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Экстракт Масляная кислота	n·10 <sup>-6</sup> %	n·10 <sup>-3</sup> %
Бис-[1(2)-пиридил-3-метил-5-пиразолонил]-4.4'-метан	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Водные растворы	1·10 <sup>-2</sup> %	1·10 <sup>-1</sup> %
Салициловая кислота и 1,10-дифенан-тролин	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Экстракт бензола	1·10 <sup>-3</sup> %	0,2 %
Диантипирилметан и салициловая кислота	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Взвесь Осадка	(1-5)·10 <sup>-6</sup> %	-
Салициловая кислота и антипирин (диантипирилметан)	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Экстракт бензол	5·10 <sup>-6</sup> %	-
Антипирин и тетрафенилборат натрия	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Взвесь осадка	(1-3)·10 <sup>-3</sup> %	-
Фениловый эфир салициловой кислоты	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Взвесь	6·10 <sup>-3</sup> %	-
Желатин	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Взвесь осадка	1·10 <sup>-4</sup> %	-
о-Оксифенилиминодиуксусная кислота	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Водные растворы	2·10 <sup>-3</sup> %	-
Налидиксовая кислота	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Взвесь осадка	1·10 <sup>-6</sup> %	2·10 <sup>-3</sup> %
l-α-метил-β-(3,4-диоксифенил)-аланин	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Взвесь осадка	5·10 <sup>-6</sup> %	-
Ацетилацетон и этилендиамин-тетрауксусная кислота	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Водные растворы	2·10 <sup>-4</sup> %	-
Бис-1-фенилметилпиразолон-5	Минеральные воды	Водные растворы	-	5·10 <sup>-4</sup> г/мл

Таблица 2

Методы определения самария и европия  
в комплексе с органическими реагентами

Реагент	Анализируемый объект	Условия определения	Предел обнаружения	
			Sm	Eu
1	2	3	4	5
1,10-фенантролин	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Осадок	$2 \cdot 10^{-2}\%$	$2 \cdot 10^{-4}\%$ (77К) $1 \cdot 10^{-5}\%$
1,10-фенантролин и теноилтрифторацетон	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Экстракт в масляной кислоте	$5 \cdot 10^{-5}\%$	$5 \cdot 10^{-7}\%$
1,10-фенантролин и салициловая кислота	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Экстракт в бензоле	0,1%	0,2%
1,10-фенантролин и нафтойная кислота	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Экстракт в толуоле	-	$5 \cdot 10^{-10}\text{M}$
Метил-бис-(8-гидроксизин-2-хинолин)-амин	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Водно-этанольные растворы	-	$2 \cdot 10^{-11}$ г/мл
Гексафторацетилацетон и триоксифосфиноксид	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Экстракт в метилциклогексане	$5 \cdot 10^{-8}$ г/мл	$1 \cdot 10^{-4}\%$
Хинолин-2-карбоновая (хинальдиновая) кислота	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Осадок	-	$10^{-6}$ г/мл
Бензоилацетон, дибензоилметан	$\text{Ln}_2\text{O}_3$ моноцит	Этанольный раствор	-	$10^{-8}$ - $10^{-10}$ г/мл
Циклические $\beta$ -ди-кетоны (2-ацетил-, 2-бензоил-, 2-пропионил-, 2-валерилдион-1,3)	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Водно-ацетоновые растворы	-	$1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-5}\%$
Фторированные $\beta$ -дикетоны (теноилтрифторацетон, гексафторацетилацетон, бензоилтрифторацетилацетон)	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Растворы в ацетилнитриле, диметилформамиде, этаноле	До $2 \cdot 10^{-4}\%$	до $2 \cdot 10^{-6}\%$
$\beta$ -дикетоны и диантипирилметан	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Взвесь осадка	$2 \cdot 10^{-6}\%$	$1 \cdot 10^{-8}\%$
Дибензоилметан и 1,10-фенантролин или 2,2'-дипиридил	$\text{Ln}_2\text{O}_3$ моноцит	Растворы водно-ацетоновые	$n \cdot 10^{-3}\%$	$n \cdot 10^{-4}\%$
Пивалоилтрифторацетона и 1,10-фенантролин	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Растворы водно-этанольные	$10^{-6}$ г/мл	$(1-2) \cdot 10^{-3}\%$
Гептафторгептандион и 1,10-фенантролин	$\text{Ln}_2\text{O}_3$ минералы	Растворы водно-этанольные	$1 \cdot 10^{-2}\%$	$1 \cdot 10^{-4}\%$
Хинолиновая кислота и 1,10-фенантролин в присутствии лауриловой кислоты	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Водные растворы	-	$10^{-8}$ г/мл

1	2	3	4	5
$\beta$ -дикетоны и краунэфиры (теноилтрифторацетон и 1,10-диаза-15-краун-5)	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Растворы водно-этанольные	-	$5 \cdot 10^{-6} \%$
Бензоилтрифторацетон и триоктилфосфиноксид	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Экстракт циклогексан	$5 \cdot 10^{-3} \%$	$5 \cdot 10^{-8} \%$
Нафтоилтрифторацетон и триоктилфосфиноксид	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Экстракт бензол	0,1 мкг/мл	$(0,2-1,0) \cdot 10^{-4}$ мкг/мл
1-фенил-3-метил-4-бензоил-пиразолон-5 и трибутилфосфат (триоктилфосфиноксид)	Морская вода, биологические объекты	Экстракт циклогексан	-	0,01 мкг/мл
Доксицилин гидрохлорид	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Водно-этанольные растворы	-	$9 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл
n,n'-диоксидифенилкетон-4,4' и о-фенантролин	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Водно-этанольные растворы	-	$1 \cdot 10^{-2}$ мкг/мл

Большой вклад в изучении люминесцентных свойств редкоземельных элементов в комплексах с органическими реагентами и их использованию в анализе внесла Одесская школа химиков-аналитиков под руководством академика АН Украины Н.С. Полужкова и его учениками.

В КБГУ в последние 30 лет развивается научное направление по исследованию люминесцентных свойств комплексов РЗЭ с фенолами и их замещенными. Впервые нами синтезированы и введены в практику аналитической химии новые замещенные салициловой и сульфосалициловой кислот. Разработаны пути повышения чувствительности люминесцентных реакций (табл. 3, 4).

Таблица 3

Люминесцентные методы определения РЗЭ  
в комплексах с замещенными фенолами

№	Реагент	Анализ объекта	Условия определения	Предел обнаружения, мкг/мл			
				Tb	Dy	Eu	Sm
1	2,3-Диоксинафталин	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Водн. раствор	-	-	-	-
2	Фенол-2,4-дисульфокислота	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Водн. раств.				
3	Пирогаллолсульфоновая кислота	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Водн. раствор	$(2-5) \cdot 10^{-5}$	-	-	-
4	1,2-Диоксибензол-3,5-дисульфокислота (тайрон)	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Водн. раствор	$(2-4) \cdot 10^{-6}$	-	-	-

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8
5	2,2'-Бис-(4-оксифенил)-пропан (диан)	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Водно-спирт. раствор	$2,5 \cdot 10^{-3}$	-	-	-
6	5,5'-Дихлор-2,2'-диоксибензилсульфид	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Водн. раствор	$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	-
7	Бис(4-окси-3-аллилфенил)-сульфон	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Водн. раствор	$1 \cdot 10^{-3}$	-	-	-
8	Фениловый эфир салициловой кислоты	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Вода-спирт	$1 \cdot 10^{-5}$	-	-	-
9	2-карбоксиметилфенилтерефталат	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Спирт	$1 \cdot 10^{-5}$	-	-	-
10	S-Фениламид ССК (ФАСК)	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Водн. спирт. раствор	$1,5 \cdot 10^{-6}$			
11	S-[2-Метоксифениламид] ССК (МФАСК)	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Водн. спирт. раствор	$1,7 \cdot 10^{-5}$			
12	S-Амидметиловый эфир ССК (АМЭСК)	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Водн. спирт. раствор	$3,7 \cdot 10^{-6}$			
13	Метиловый эфир 4-S-фенил-амид ССК (МФАСК)	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Водн. спирт. раствор	$2,0 \cdot 10^{-5}$			
14	Метиловый эфир S-(4-бром-анилид) ССК (МЭБСК)	$\text{Ln}_2\text{O}_3$ концентр.	Водн. спирт. раствор	$6,2 \cdot 10^{-7}$			
15	Метилэтиловый эфир ССК (МЭЭСК)	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Водн. спирт. раствор	$4,8 \cdot 10^{-5}$			
16	Метилциклогексильный эфир ССК	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Водн. спирт. раствор	$1,8 \cdot 10^{-5}$			
17	Дифениловый эфир ССК	$\text{Ln}_2\text{O}_3$ концентр. прир. воды	Водн. спирт. раствор	$3,8 \cdot 10^{-13}$	-	$2,2 \cdot 10^{-6}$	-
18	Хлорангидрид метилового эфира ССК	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Спирт	$1,25 \cdot 10^{-2}$			
19	S,S-(4,4'-Диамидофенил-сульфидо) диметилдисульфосалицилат	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	спирт	$2,3 \cdot 10^{-3}$			

**Люминесцентные методы определения РЗЭ  
в смешанно-лигандных комплексах с замещенными фенолами**

№	Реагент	Анализ объекта	Условия определения	Предел обнаружения мкг/мл			
				Tb	Dy	Eu	Sm
1	Салициловая кислота + этилендиаминтетрауксусная кислота	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Водн. раствор	$7,3 \cdot 10^{-3}$	-	-	-
2	Сульфосалициловая кислота + этилендиаминтетрауксусная кислота	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Водн. раствор	$1 \cdot 10^{-3}$	-	-	-
3	1,2-Диоксинафталин + этилендиаминтетрауксусная кислота	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Водн. раствор	$3,4 \cdot 10^{-5}$		-	-
4	1,2-Диоксibenзол-3,5-дисульфокислота + этилендиаминтетрауксусная кислота	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Водн. раствор	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	-	-
5	1,2-Диоксibenзол-3,5-дисульфокислота+ диэтиламин	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Водн. раствор	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-6}$		
6	Хлорангидрид метилового эфира ССК + цетилпиридиний бромистый	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Водн.-спирт. раствор	$2,25 \cdot 10^{-5}$			
7	Метилловый эфир S-(4-броманилид) ССК + децилпиридиний хлористый	$\text{Ln}_2\text{O}_3$ концентр. воды	Водн.-спирт. раствор	$6,2 \cdot 10^{-7}$	$5,9 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$
8	Дифениловый эфир ССК + ПАВ	$\text{Ln}_2\text{O}_3$ концентр. воды	Водн.-спирт. раствор	$1 \cdot 10^{-8}$		$1 \cdot 10^{-8}$	

Данные методические указания позволяют проводить исследование в учебном процессе по специализации «Аналитическая химия» от поиска до внедрения по индивидуальному плану для каждого студента.

## II ПОИСК ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ РЕАКЦИИ МЕТАЛЛА С ОРГАНИЧЕСКИМ РЕАГЕНТОМ

### Реактивы и аппаратура

1. Стандартные растворы изучаемого элемента готовят по справочной литературе.
2. Набор различных органических реагентов.
3. Раствор HCl 1:1 готовят смешиванием одного объема концентрированной соляной кислоты с таким же объемом дистиллированной воды.
4. Раствор NH<sub>4</sub>OH 1:1 готовят смешиванием одного объема концентрированного раствора аммиака с таким же раствором дистиллированной воды.
5. Спирт этиловый.
6. Пробирки – 10-20 штук.
7. Подставка под пробирки.
8. Капельницы – 4 шт, в которых помещают растворы Me, HCl 1:1, NH<sub>4</sub>OH 1:1 и этиловый спирт.
9. Промывалка с дистиллированной водой.
10. Универсальная индикаторная бумага.
11. Сушильный шкаф с температурой 100-125 °С.
12. Шпатель стеклянный или металлический.
13. Карандаш по стеклу.
14. Весы аналитические.
15. Набор цветных стекол.
16. Люминесцентный осветитель ОИ-18А с ртутной лампой СВД-120А.

### Задача 1. Поиск новой люминесцентной реакции металл-реагент

В данной работе ставится задача поиска новой люминесцентной реакции на изучаемый металл, которая в дальнейшем исследовании представляла бы определенный интерес в анализе.

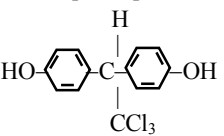
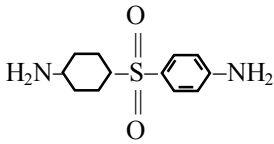
Поиск проводят первоначально визуально с помощью люминесцентного осветителя ОИ-18А с ртутной лампой СВД-120А и светофильтра УФС-1 или 2. Для этого берут органический реагент, отбирают несколько кристалликов шпателем в сухую пробирку, добавляют дистиллированной воды и растворяют. Если в воде не растворяется взятый органический реагент, то следует попробовать растворить при нагревании или добавляют этиловый спирт из капельницы по каплям. Если органический реагент не растворяется в смеси воды и спирта, то отбирают новую порцию его в сухую пробирку и растворяют в этиловом спирте. Так подбирают растворитель для изучаемого органического реагента. Органический реагент может растворяться в кислотах, щелочах, а также и в других органических растворителях. Необходимо пользоваться литературными данными о растворимости исследуемого органического реагента. В процессе растворения органического реагента нужно

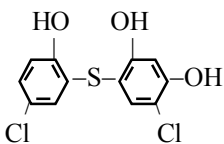
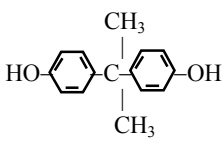
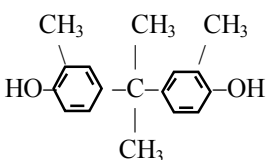
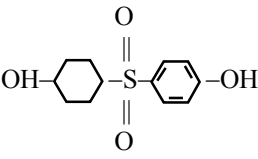
иметь в виду, что, если брать его большие количества, то добавляемый объем растворителя (воды или спирта) может оказаться недостаточным для его полного растворения, поэтому начинать нужно растворить с одного-двух кристалликов, а затем постепенно увеличивать его количество. Для исследования готовят 3-5 мл раствора органического реагента.

Берут три пробирки, нумеруют их карандашом по стеклу 1, 2, 3. В первую пробирку вносят 2-3 капли 0,1 М раствора Me, во вторую – приблизительно такой же объем раствора реагента, в третью пробирку – по 2-3 капли 0,1 М раствора металла и реагента. Во всех опытах необходимо пользоваться чистыми сухими пробирками. Содержимое в пробирках разбавляют водой до объема 3-5 мл, кислотность растворов каждой пробирки контролируют универсальной индикаторной бумагой. Люминесцентные свойства растворов необходимо исследовать при различных значениях pH, создаваемых разбавленными растворами кислот и щелочей. Растворы металла реагента и комплекса рассматривают визуально при облучении ртутной лампой осветителя через светофильтры УФС-1 или УФС-2. Полученные данные заносят в табл. 5. Поиск люминесцентных реакций желательнее проводить при комнатной и при более низких температурах, а также при минимальных концентрациях реагирующих компонентов. В табл. 5 представлены данные по поиску новой люминесцентной реакции тербия с бисфенолами.

Таблица 5

Поиск новой люминесцентной реакции тербия в комплексе с органическим реагентом. (УФС-2, при комнатной температуре)

№ п/п	Наименование реагента	Мол. масса	Растворитель	Поведение в средах					
				Реагента			Комплекса		
				кисл.	нейтр.	щелочн.	кисл.	нейтр.	щелочн.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	4,4-диоксифенилтрихлорэтан 	317,5	спирт	–	–	–	–	–	–
2	4,4-диаминодифенилсульфон 	280	Спирт	–	–	–	–	–	–

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3	5,5-дихлор-2,2-диоксифенилсульфид 	287	Спирт	–	–	–	–	–	зеленое
4	 Диан	214	Спирт	–	–	–	–	–	зеленое
5	 Диметилдиан	244	Спирт	–	–	–	–	–	
6	 Диоксидифенилсульфон	248	Спирт	–	–	–	–	–	зеленое

Как видно из табл. 5, для исследования люминесцентных свойств тербия представляют интерес его комплексы с дианом, диоксифенилсульфоном, 5,5-дихлор-2,2-диоксифенилсульфидом.

### Задача 2. Исследование люминесцентных свойств комплексов металл-реагент

При изучении люминесцентных свойств комплексов Me-R необходимо пользоваться данными, полученными по комплексообразованию спектрофотометрически. Зная область поглощения раствора комплекса, реагента и металла, можно подобрать такие светофильтры, которые максимально пропускают те лучи электромагнитного излучения, которые поглощаются исследуемыми растворами. Для этого имеется набор цветных стекол с паспортом, где даются оп-

тические свойства каждого светофильтра. Нужно облучить источником ртутной лампы исследуемый раствор через такой светофильтр при различных значениях рН и минимальных концентрациях реагирующих компонентов. Люминесцентные свойства чаще проявляются при малых концентрациях металла и реагента. Большие концентрации металла и реагента гасят люминесценцию, поэтому исследование нужно проводить в различных интервалах концентрации реагирующих компонентов и при различных рН. В принципе максимальное свечение должно наблюдаться при максимальном значении рН комплексобразования, установленного спектрофотометрическим методом. Тем не менее нужно проводить исследование люминесцентных свойств и при других значениях рН. Следует также посмотреть возможность свечения при облучении ртутной лампой и через другие светофильтры. Все свои наблюдения нужно занести в лабораторный журнал (табл. 6).

Таблица 6

Исследование люминесцентных свойств растворов комплексов сурьмы с салицилфлуороном.  $C_{Sb} = 1 \text{ мл} \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ,  $C_{сф} = 2,5 \text{ мл} \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ;  $V = 10 \text{ мл}$ ; рН 3,5

№ светофильтра	Наблюдения	
	СФ	Sb – СФ
УФС-5	-	-
УФС-6	-	-
УФС-8	Зеленый	Розовый
ФС-1	Светло-зеленый	Фиолетовый
ФС-6	Светло-зеленый	Фиолетовый
СС-1	зеленый	розово-фиолетовый
СС-2	зеленый	Фиолетовый
СС-4	желто-зеленый	Фиолетово-розовый
СС-5	фиолетово-зеленый	фиолетово-розовый
СС-8	зеленый	фиолетовый
СС-9	зеленый	розовый
СС-15	зеленый	фиолетово-розовый
СЗС-5	желто-зеленый	фиолетово-розовый
СЗС-7	желто-зеленый	фиолетово-розовый
СЗС-8	желто-зеленый	фиолетово-розовый
СЗС-9	желтый	фиолетовый
СЗС-15	желтый	розовый
СЗС-16	желтый	розовый
СЗС-17	зеленый	розовый
СЗС-20	желто-зеленый	фиолетовый
СЗС-21	желтый	розовый

СЗС-22	зеленый	фиолетовый
СЗС-23	зеленый	розовый
СЗС-24	зеленый	розовый
СЗС-25	желтый	розовый
СЗС-26	желтый	розовый
СЗС-27	желтый	розовый
ЗС-1	желтый	зеленый
ЗС-3	зеленый	фиолетовый
ЗС-7	желто-зеленый	розовый
ЗС-8	желто-зеленый	желтый
ЗС-10	зеленый	зелено-розовый
ЗС-11	зеленый	зеленый
ЖЗС-1	зеленый	зеленый
ЖЗС-5	желтый	желтый
ЖЗС-6	желтый	желтый
ЖЗС-9	желтый	желтый

Изучение люминесцентных свойств растворов комплекса следует проводить при более низких температурах (при температуре жидкого азота).

По известным данным растворы комплекса сурьмы с салицилфлуороном максимально поглощают в области 540 нм. По паспортным данным набора цветных стекол – светофильтров в этой области максимально пропускают лучи светофильтры СЗС-15, СЗС-26, ЖС-4, КС-15. Для дальнейших исследований представляет интерес изучение свечения растворов комплекса через эти светофильтры при облучении ртутной лампой.

### III ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛА С РЕАГЕНТОМ

Для разработки люминесцентного метода определения металла необходимо предварительно провести исследование установленной люминесцентной реакции. Нужно изучить спектры поглощения и люминесценции в интервале длин волн 220-800 нм, а также оптимальные условия максимального свечения при комплексообразовании.

#### Реактивы и аппаратура

1. Стандартный 0,1 М раствор металла. В лабораторном журнале пишется полностью методика приготовления 0,1 М раствора металла и методика его разбавления для приготовления растворов металла с меньшей концентрацией согласно литературных данных.

2. Раствор 0,1 М выбранного реагента готовят с использованием литературных данных и опыта в задаче № 2, предварительно согласовав с преподавателем. Растворы меньшей концентрации готовят соответствующим разбавлением.

К процессам разбавления растворов металла и реагента с целью приготовления их растворов с меньшей концентрацией следует относиться внимательно, так как здесь нужно учитывать условия разбавления.

К условиям разбавления относятся растворитель (вода, спирт, смесь спирта и воды, кислота, щелочь и др.), температура, рН и т.д. Разбавление желательнее проводить в 10 раз. Например, взять 5 мл аликвоты концентрированного раствора и перенести в колбу на 50 мл для разбавления в 10 раз или 10 мл на 100 мл и т.д.

Как известно, люминесцентные свойства проявляются при малых концентрациях металла и реагента.

3. Капельница с раствором HCl 1:1.
4. Капельница с раствором NH<sub>4</sub>OH 1:1.
5. Капельница с этиловым спиртом.
6. Пробирки чистые и сухие 10 – 20 шт.
7. Подставка для пробирок 1 шт.
8. Пипетка с делениями: на 10 мл – 1 шт.  
на 5 мл – 1 шт.  
на 2 мл – 2 шт.  
на 1 мл – 2 шт.
9. Мерные колбы: на 100 мл – 2 шт.  
на 50 мл – 5 шт.  
на 25 мл – 3 шт.
10. Коническая колба на 250 мл или 500 мл для воды.
11. Конические колбы: на 100 мл – 2 шт.  
на 50 мл – 2 шт.
12. Промывалка для воды.
13. Весы аналитические (навеску можно брать с помощью часового стекла или кальки).
14. Шпатель стеклянный или металлический.

15. Спектрофотометры СФ-4<sup>а</sup>, СФ-18, СФ-26, СФ-46, «Спекорд-М40». На спектрофотометрах работают согласно их описанию.

16. Люминесцентная установка с использованием спектрометра ФФС-24 с самописцем КСП-4. Исследуемый раствор в кварцевой кювете  $10 \times 10$  помещают в камеру с двумя отверстиями для прохождения возбуждающего и люминесцентного излучения. Возбуждение люминесценции производят ультрафиолетовым светом ртутной лампы СВД-120 А, находящейся в осветителе ОИ-18А, снабженной кварцевым конденсором и светофильтром УФС-1,2 и др. Пучок света падает под углом  $90^\circ$  на фронтальную поверхность кюветы, обращенную к регистрирующему прибору. Свечение раствора в кювете с помощью стеклянного конденсора проектируется на входящую щель спектрометра. Полосы спектра люминесценции записывают при развертке спектра на бумажной ленте самопишущего потенциометра КСП-4. Скорость вращения барабана шкалы длин волн спектрометра 5 оборотов в минуту при записи спектра и 6 оборотов в минуту – рабочая скорость. Скорость движения ленты самописца составляет от 200 мм/ч до 54000 мм/ч. Ширина щелей спектрометра составляет в различных случаях от 0 до 2,20 мм. При дальнейшем исследовании люминесцентной реакции для измерения максимума полосы люминесценции шкалу барабана длин волн устанавливают на 20-30 нм до положения максимума, одновременно открывают затвор перед осветителем и включают развертку длин волн и лентопротяжный механизм самописца. По окончании записи барабан шкалы длин волн возвращают в исходное положение. Относительную интенсивность полос люминесценции измеряют линейкой с миллиметровыми делениями. Основание начала и конца полосы люминесценции соединяют линией и из вершины пика опускают перпендикуляр до пересечения с этой линией. Высоту этого перпендикуляра в мм принимают за относительную интенсивность свечения.

17. Универсальный иономер ЭВ-74, или другие марки рН-метров для измерения рН растворов. Перед работой необходимо произвести калибровку по известным значениям рН буферных растворов.

18. Часовые стекла.

19. стакан для слива.

### **Задача № 3. Изучение спектров люминесценции растворов металла, реагента и комплекса**

Для исследования люминесцентной реакции чаще приходится пользоваться  $10^{-3}$  и  $10^{-5}$  М растворами металла и реагента, поэтому исходные их 0,1 М растворы нужно разбавить, соблюдая определенные условия разбавления. Допустим для работы имеют концентрации металла и реагента  $1 \cdot 10^{-4}$  М. Берут три сухие пробирки, нумеруют их карандашом по стеклу 1, 2, 3. В 1-ую пробирку наливают 1 мл  $10^{-4}$  М металла, во 2-ую – 1 мл  $10^{-4}$  М реагента, а в третью – 1мл  $10^{-4}$  М металла и 1 мл  $10^{-4}$  М реагента. Разбавляют их до 10 мл водой. В первой пробирке нельзя менять рН, т.к. может произойти гидролиз, а

во второй и третьей пробирках визуально создают различные значения pH разбавленными растворами соляной кислоты и аммиака от кислой до щелочной области. Сперва в кювету  $10 \times 10$  наливают раствор металла до метки, ставят в кюветодержатель люминесцентной установки, запускают прибор и записывают спектр люминесценции в интервале длин волн 400-800 нм на средней скорости. Затем также поочередно записывают в этом же интервале длин волн растворы реагента и комплекса при облучении источником ртутной лампы СВД-120А через светофильтр УФС-1 или УФС-2 в разных кислотных условиях. В области максимумов люминесценции заново заливаем соответствующие растворы и записывают спектр люминесценции на медленной скорости (4-5 скорость).

По ходу записи отмечают карандашом на диаграммной ленте длины волн на пиках и в промежутках между максимумами люминесценции. Затем на ленте к основаниям максимума проводят касательную линию и далее измеряют от этой линии до точек максимума линейкой в мм. Интенсивность люминесценции ( $I_{\text{люм}}$ ), таким образом, измеряем в относительных единицах. Полученные данные по изучению спектра люминесценции растворов тербия с бис-(4-окси-3-аллилфенил)-сульфоном (БОАФС) представлены на рис. 6.

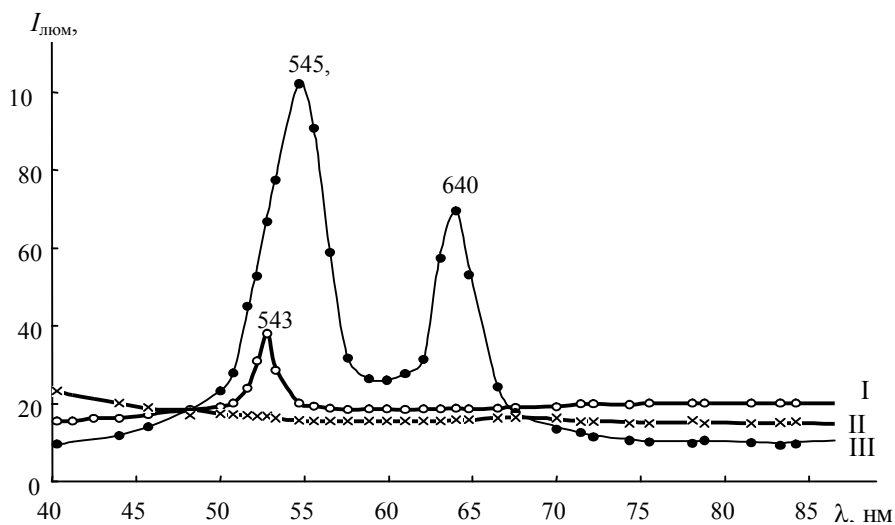


Рис. 6. Спектры люминесценции растворов тербия (I), БОАФС (II) и комплекса Тб с БОАФС (III) в интервале 400-800 нм.  $C_{\text{Тб}} = C_{\text{БОАФС}} = 0,5 \text{ мл} \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ;  $V = 10 \text{ мл}$ ; pH 9,68

Как видно из рис. 6, растворы реагента не люминесцируют, тербий люминесцирует с максимумом 543 нм, а в спектре растворов комплекса наблюдается два максимума люминесценции при длинах волн 545,9 нм и

640 нм. Наибольшее свечение наблюдается при длине волны 545,9 нм. Дальнейшие исследования нужно проводить при длине волны 545,9 нм.

**Задача № 4. Изучение спектров поглощения растворов металла, реагента и комплекса**

При исследовании люминесцентных свойств растворов комплексов металла с органическими реагентами можно пользоваться данными, полученными по спецкурсу «Спектрофотометрия».

Таблица 7

Изучение спектров поглощения растворов тербия, БОАФС и комплекса тербия с БОАФС  $C_{Tb} = 1 \text{ мл } 0,1 \text{ М}$ ;  $C_{БОАФС} = 1 \text{ мл } 0,1 \text{ М}$ ;  $V = 10 \text{ мл}$ , СФ-26

№/п	Длина волны, $\lambda$ , нм	Оптические плотности растворов		
		Tb	БОАФС	комплекса
1	200	0,06	0,16	0,04
2	210	0,07	0,14	0,05
3	220	0,075	0,12	0,06
4	230	0,11	0,12	0,07
5	240	0,145	0,111	0,06
6	250	0,11	0,10	0,07
7	260	0,10	0,10	0,009
8	270	0,10	0,19	0,07
9	280	0,10	0,094	0,07
10	290	0,09	0,094	0,07
11	300	0,07	0,105	0,09
12	310	0,079	0,22	0,15
13	320	0,073	0,22	0,32
14	330	0,074	0,15	0,425
15	340	0,072	0,075	0,36
16	350	0,074	0,06	0,24
17	360	0,073	0,06	0,13
18	370	0,09	0,054	0,075
19	380	0,08	0,052	0,04
20	390	0,075	0,05	0,020
21	400	0,075	0,052	0,02
22	410	0,073	0,050	0,025
23	420	0,07	0,04	0,019

Если идет речь об изучении люминесцентных свойств растворов новых комплексов, то наряду со спектрами люминесценции необходимо изучить спектры поглощения растворов металла, реагента и комплексов в интервале длин волн 220 – 800 нм. Например, спектры поглощения тербия с БОАФС представлены в табл. 7 и на рис. 7.

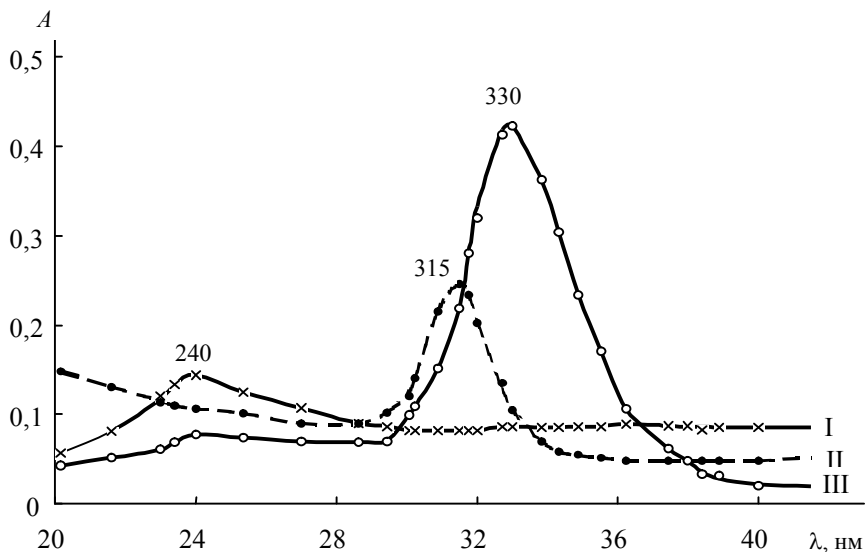


Рис. 7. Спектры поглощения растворов тербия (I), БОАФС (II) и комплекса тербия с БОАФС (III)

В области максимума поглощения растворов измерение нужно повторно производить через 1-2 нм.

Полученные данные используют для построения кривой зависимости оптической плотности  $A$  от длин волн (рис. 7).

Как видно из рис. 7, растворы тербия незначительно поглощают в области 240 нм, максимально поглощают растворы БОАФС при 315 нм и комплекса – при 330 нм. При комплексообразовании наблюдается увеличение интенсивности поглощения и сдвиг максимума в длинноволновую область. Максимально пропускают лучи в области 330 нм светофильтры УФС-1,2 и 5. Поэтому растворы комплекса облучают ртутной лампой через светофильтры УФС-1 или 2.

В случае изучения спектров поглощения люминесцирующих комплексов лучше всего пользоваться автоматическими спектрофотометрами более высокого класса, например, «Спекорд-М40», т.к. высокая чувствительность прибора позволяет проводить исследования с малыми концентрациями реагирующих компонентов.

### Задача № 5. Исследование зависимости интенсивности люминесценции растворов от pH среды

Комплексообразование существенно зависит от pH раствора. Поэтому необходимо исследовать зависимость интенсивности люминесценции растворов комплекса и реагента от pH раствора. Берут 10-15 сухих чистых пробирок. В

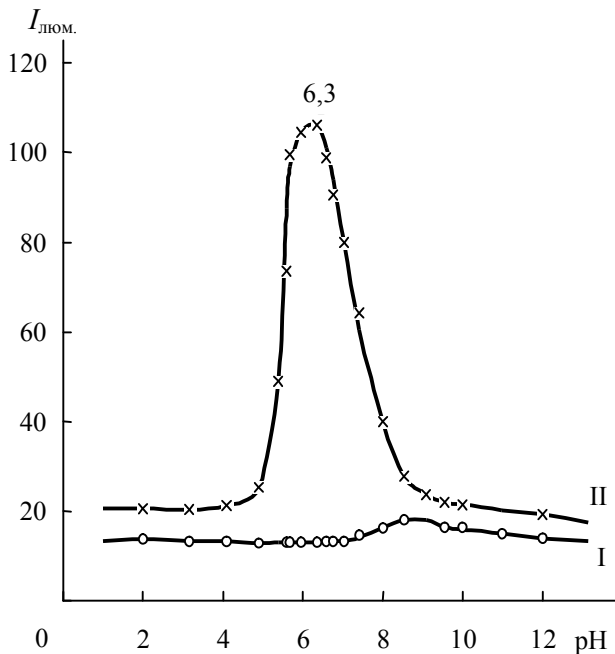


Рис. 8. Зависимость  $I_{\text{люм}}$  растворов ФДСК (I) и комплекса тербия с ФДСК (II) от pH.

$C_{\text{Тб}} = 1 \text{ мл } 10^{-3} \text{ М}$ ,  $C_{\text{ФДСК}} = 1 \text{ мл} \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ,  $\lambda = 546,1 \text{ нм}$ ,  $V = 10 \text{ мл}$

каждую пробирку вносят соотношение  $\text{Me} : \text{R} = 1:1$ . Например, по 1 мл  $10^{-3} \text{ М}$  раствора металла и по 1 мл  $10^{-3} \text{ М}$  реагента. Объем содержащихся растворов в пробирках доводят до 10 мл и перемешивают. Берут одну пробирку с раствором комплекса. Измеряем pH на иономере ЭВ-74 и на пробирке карандашом по стеклу записывают значения pH. Далее в каждой пробирке, добавляя по каплям разбавленные растворы соляной кислоты и аммиака

из капельниц, создают различные значения pH растворов. Таким образом готовят серию растворов с различными значениями pH в интервале 1,00-11,00. После приготовления растворов располагают пробирки с установленными значениями pH в последовательный возрастающий ряд и через 10-15 минут измеряют значение интенсивности люминесценции растворов при оптимальном значении длин волн, установленного в задаче № 3 данных указаний. Параллельно необходимо исследовать поведение реагента от pH раствора. Например, полученные данные по интенсивности люминесценции растворов комплекса тербия с ФДСК от pH представлены в табл. 8 и на рис. 8.

Таблица 8

Изучение зависимости  $I_{\text{люм}}$  от pH раствора комплекса Tb с ФДСК

№ п/п	Tb, $10^{-3}$ М, мл	ФДСК, $10^{-3}$ М, мл	pH	$I_{\text{люм}}$ , мм
1	2	3	4	5
1	1	2	1,21	25
2	1	2	2,55	26
3	1	2	3,34	26
4	1	2	4,14	27
5	1	2	5,29	30
6	1	2	5,41	49
7	1	2	5,62	79
8	1	2	5,94	120
9	1	2	6,35	126
10	1	2	6,60	115
11	1	2	7,05	96
12	1	2	7,19	84
13	1	2	7,44	48
14	1	2	7,77	37
15	1	2	8,15	28
16	1	2	9,8	24
17	1	2	10,12	23
18	1	2	11,05	23

В дальнейших опытах для создания оптимального значения pH растворов комплекса подбирают буферный раствор по справочным данным. Например, для создания pH 9,68 при комплексообразовании Tb с БОАФС используют буферный раствор с pH 9,68, который готовят смешиванием 70 мл 0,05 М раствора буры и 30 мл 0,1 н КОН в объеме 250 мл. При подборе буфера необходимо проверять влияние компонентов буферной смеси на интенсивность люминесценции, а также подобрать количество буферного раствора, которое нужно добавлять в раствор комплекса для создания оптимального значения pH. Для этого готовят серию растворов комплекса, добавляют различные количества буферного раствора 1, 2, 3 и т.д. мл, затем измеряют их pH и  $I_{\text{люм}}$  растворов. По максимальному значению  $I_{\text{люм}}$  подбирают необходимое количество буферного раствора.

#### **Задача № 6. Изучение зависимости интенсивности люминесценции растворов комплекса от концентрации реагента**

Концентрации реагента в растворе комплекса существенно влияют на полноту связывания ионов металла в исследуемый комплекс. Поэтому в вы-

бранных оптимальных значениях  $\lambda_{\max}$  и рН нужно исследовать влияние концентрации реагента. Для этого, например, берут 10 сухих чистых пробирок, нумеруют, в каждую пробирку вносят по 1 мл  $10^{-3}$  М раствора металла и различные концентрации реагента от 0,0 до 1,4 мл  $10^{-3}$  М R. В каждую пробирку добавляют требуемое количество буферного раствора для создания оптимального значения рН, объемы в каждой пробирке доводят до 10 мл водой и через 10-15 минут измеряют  $I_{\text{люм}}$ . Следует проконтролировать значение рН последних растворов серий, т.к. в связи с содержанием больших концентраций реагента рН растворов может сдвинуться в ту или иную сторону. В случае сдвига значения рН необходимо довести рН этих растворов до оптимального значения. Для работы необходимо составить таблицу. По полученным данным строят график зависимости  $I_{\text{люм}}$  от  $C_R$ .

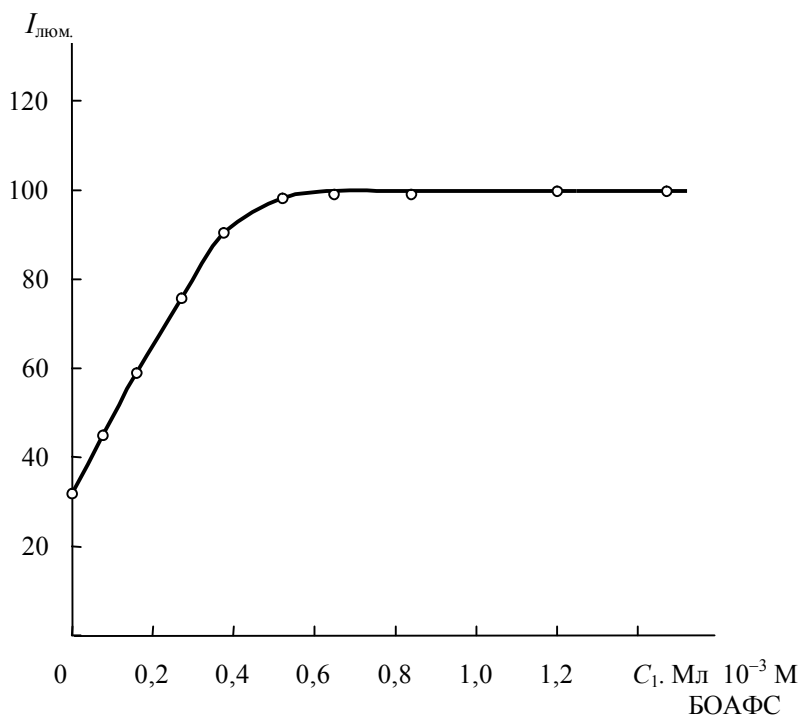


Рис. 9. Зависимость  $I_{\text{люм}}$  раствора комплекса тербия от концентрации БОАФС в растворе  
 $C_{\text{Тб}} = 0,5 \text{ мл} \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ; рН = 9,68;  $V_{\text{буф}} = 2 \text{ мл}$ ;  $V = 10 \text{ мл}$ ;  
 $\lambda = 545,9 \text{ нм}$ ;  $C_{\text{БОАФС}} = 10^{-3} \text{ М}$

Для примера приведены данные по изучению растворов комплекса тербия с БОАФС в табл. 9 и на рис. 9.

Как видно из рис. 9, с увеличением концентрации реагента  $I_{\text{люм}}$  растворов растет до концентрации  $0,5 \text{ мл } 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  раствора реагента в объеме 10 мл и далее остается постоянной. Отсюда следует, что для комплексообразования требуется соотношение  $\text{Me}:\text{R} = 1:1$ . Однако в работе для дальнейших исследований необходимо брать 2-х кратный избыток реагента. Требуемый избыток реагента устанавливают не в точке перегиба кривых, а дальше за точкой перегиба, чтобы небольшие колебания концентрации реагента за счет отбора раствора реагента не вызывали колебание в значении  $I_{\text{люм}}$  раствора.

Таблица 9

Изучение зависимости  $I_{\text{люм}}$  от концентрации БОАФС в растворе комплекса тербия

№	Реактивы и их концентрации	Ед. изм	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	Tb, $10^{-3}\text{М}$	мл	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
2	БОАФС $10^{-3}\text{М}$	мл	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4
3	Буферный раствор pH 9,68	мл	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	$I_{\text{люм}}$ $V = 10 \text{ мл}$ $\lambda = 545,9 \text{ нм}$		30	47	64	87	98	100	102	104	97	97	105

Иногда в практике используют малопрочные комплексные соединения. Вследствие их значительной диссоциации определенное количество металла остается в растворе несвязанным в комплекс. При изучении таких комплексов на кривой зависимости  $I_{\text{люм}}$  от  $C_{\text{R}}$  не наблюдают резкого перегиба. Оптимальное значение  $C_{\text{R}}$  выбирают на участке кривой параллельной оси абсцисс.

В случае разнолигандных комплексов  $\text{Me} - \text{R}_1 - \text{R}_2$  выясняют влияние одного лиганда (R) при постоянной концентрации другого. Например, в комплексе Tb – Сал – ЭДТА готовят серию растворов, в которых соотношение Tb : ЭДТА = 1:1 и меняют концентрацию Сал, затем готовят серию растворов Tb : САЛ = 1:5 и меняют концентрацию ЭДТА. Как видно из рис. 10, для полноты комплексообразования необходимо брать соотношение компонентов Tb : САЛ : ЭДТА = 1:5:2.

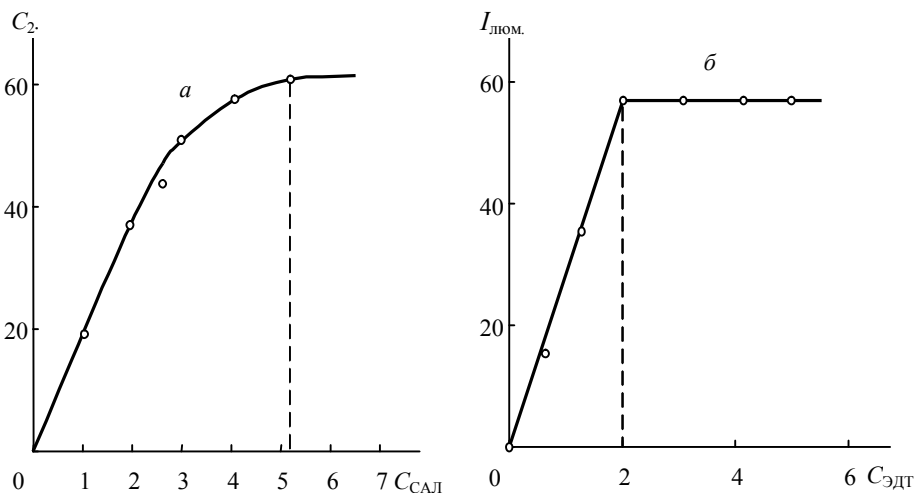


Рис. 10. Зависимость  $I_{\text{люм}}$  комплекса тербия от концентрации САЛ (а) и ЭДТА (б):  $C_{\text{Тб}} = 1 \text{ мл} \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ;  $C_{\text{САЛ}} = C_{\text{ЭДТА}} = 10^{-4} \text{ М}$ ;  $V = 10 \text{ мл}$

### Задача № 7. Изучение зависимости интенсивности люминесценции от времени стояния растворов комплекса

Важным фактором для подбора оптимальных условий проведения люминесцентной реакции является время стояния раствора, т.е. оптимальный промежуток времени, в течение которого растворы комплекса сохраняют постоянными люминесцентные свойства. Для этого берут оптимально подобранные концентрации металла, реагента и буферного раствора в заранее заданном объеме, до которого доводят водой. После добавления всех реактивов сразу измеряют  $I_{\text{люм}}$  раствора и затем продолжают измерение через определенные промежутки времени. В ходе исследования необходим тщательный контроль pH раствора.

Далее измерения проводят через каждый час в течение дня и оставляют до следующего дня, если растворы устойчивы. Таким образом устанавливают устойчивость раствора комплекса во времени после смешивания всех реактивов. Интенсивность люминесценции измеряют при выбранной длине волны. Для измерения  $I_{\text{люм}}$  отбирают раствор в кювету  $10 \times 10$ . Раствор после измерения нельзя снова соединять с основным раствором, т.е. при облучении наблюдается снижение  $I_{\text{люм}}$ . Поэтому раствор комплекса готовят в объеме 50-100 мл, полученные данные представляют в виде табл. 10, 11 и рис. 11. Как видно из рис. 11, комплексы могут сразу образоваться и быть устойчивыми в течение определенного времени (а), а в случае (б) на образование комплексов требуется минут 40 и затем они устойчивы. Измерение  $I_{\text{люм}}$  растворов комплексов (а) можно проводить через 5-10 минут после сливания всех реактивов, а в случае (б) – через 40 минут.

Таблица 10

Исследование зависимости  $I_{\text{люм}}$  от времени стояния растворов  
 комплекса тербия с ФДСК.  $C_{\text{Тб}} = 3 \text{ мл} \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ;  
 $C_{\text{ФДСК}} = 6 \text{ мл} \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ;  $V = 30 \text{ мл}$ ;  $\text{pH} = 6,35$ ;  $\lambda = 546,1 \text{ нм}$

$t, \text{мин}$	0	5	10	30	60	120	180	240	300	360
$I_{\text{люм}}$	80	80	80	82	80	79	78	75	70	60

Таблица 11

Исследование зависимости  $I_{\text{люм}}$  от времени стояния растворов комплекса  
 тербия с БОАСФ.  $C_{\text{Тб}} = 5 \text{ мл} \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ;  $C_{\text{БОАСФ}} = 10 \text{ мл} \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ;  $\text{pH} = 9,68$ ;  
 $V_{\text{буф}} = 10 \text{ мл}$ ,  $V_{\text{общ}} = 50 \text{ мл}$ ;  $\lambda = 545,9 \text{ нм}$

$t, \text{мин}$	0	5	10	20	40	60	120	180	240	300	360
$I_{\text{люм}}$	20	34	48	66	100	100	105	100	103	100	100

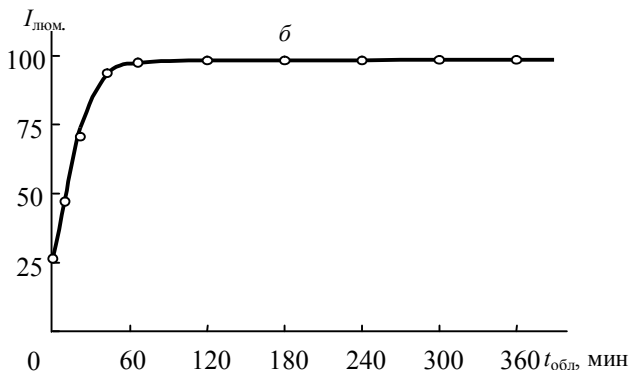
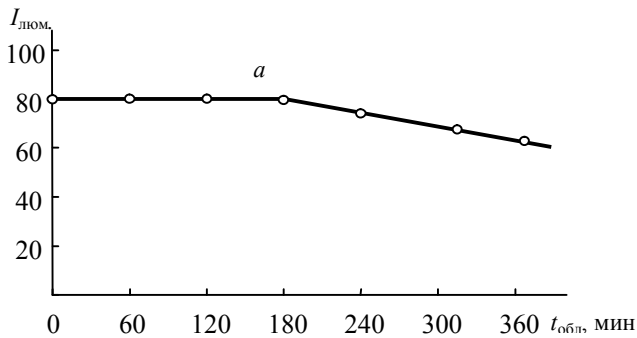


Рис. 11. Зависимость  $I_{\text{люм}}$  от времени стояния растворов:  
 а – Тб с ФДСК (табл. 10); б – Тб с БОАСФ (табл. 11)

### Задача № 8. Исследование зависимости интенсивности люминесценции от времени облучения растворов комплекса УФ-светом

При исследовании люминесцентной реакции необходимо изучить зависимость  $I_{\text{люм}}$  растворов комплекса от времени облучения УФ-светом ртутной лампой через УФС-1 или 2.

Измерение интенсивности люминесценции растворов комплексов при облучении во времени следует проводить дважды:

- 1) сразу после сливания всех реактивов;
- 2) после выдержки оптимального времени стояния растворов комплексов.

В первом случае готовят люминесцентную реакцию в подобранных условиях. Затем наливают в кювету  $10 \times 10$ , ставят в камеру для облучения и через определенные промежутки времени при непрерывном облучении записывают полосу максимального свечения растворов комплекса. Например, полученные данные по изучению влияния времени облучения на  $I_{\text{люм}}$  растворов комплексов тербия и европия с органическими реагентами представлены в табл. 12-15 и на рис. 12.

Таблица 12

Изучение  $I_{\text{люм}}$  от времени облучения комплексов Tb с ДДС.

$C_{\text{Tb}} = 1 \text{ мл} \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ,  $C_{\text{ДДС}} = 1,5 \text{ мл} \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ,  $\text{pH} = 6,2$ ;  $V = 10 \text{ мл}$ ;  $\lambda = 546,1 \text{ нм}$

$t_{\text{вр}}$ , МИН.	0	3	5	10	20	30	40	60
$I_{\text{люм}}$	80	55	35	30	25	20	18	15

Таблица 13

Изучение зависимости  $I_{\text{люм}}$  от  $t_{\text{вр}}$  облучения комплексов Tb с ФДСК.

$C_{\text{Tb}} = 1 \text{ мл} \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ,  $C_{\text{ФДСК}} = 2 \text{ мл} \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ;  $\text{pH} = 6,35$ ;  $V = 10 \text{ мл}$ ;  $\lambda = 546,1 \text{ нм}$

$t_{\text{вр}}$ , МИН.	0	10	20	30	60	90	1200	180	240
$I_{\text{люм}}$	20	20	20	80	60	50	40	30	38

Таблица 14

Изучение зависимости  $I_{\text{люм}}$  от  $t_{\text{вр}}$  облучения комплексов Tb с БОАФС:

$C_{\text{Tb}} = 0,5 \text{ мл} \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ;  $C_{\text{БОАФС}} = 1 \text{ мл} \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ;  $\text{pH} = 9,68$ ;  $V = 10 \text{ мл}$ ;  $\lambda = 545,9 \text{ нм}$

$t_{\text{вр}}$ , МИН	0	5	19	20	30	40	50	60	90	120
$I_{\text{люм}}$	21	60	66	85	10	115	125	130	130	130

Таблица 15

Изучение зависимости  $I_{\text{люм}}$  от  $t_{\text{вр}}$  облучения комплексов Eu с ТГЦ.

$C_{\text{Eu}} = 1 \text{ мл} \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ;  $C_{\text{ТГЦ}} = 1,5 \text{ мл} \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ;  $\text{pH} = 9,1$ ;  $V = 10 \text{ мл}$ ;  $\lambda = 616 \text{ нм}$

$t_{\text{вр}}$ , МИН	0	5	10	15	20	30	40	50	60	90	120	180
$I_{\text{люм}}$	100	108	115	115	109	103	100	84	82	68	65	65

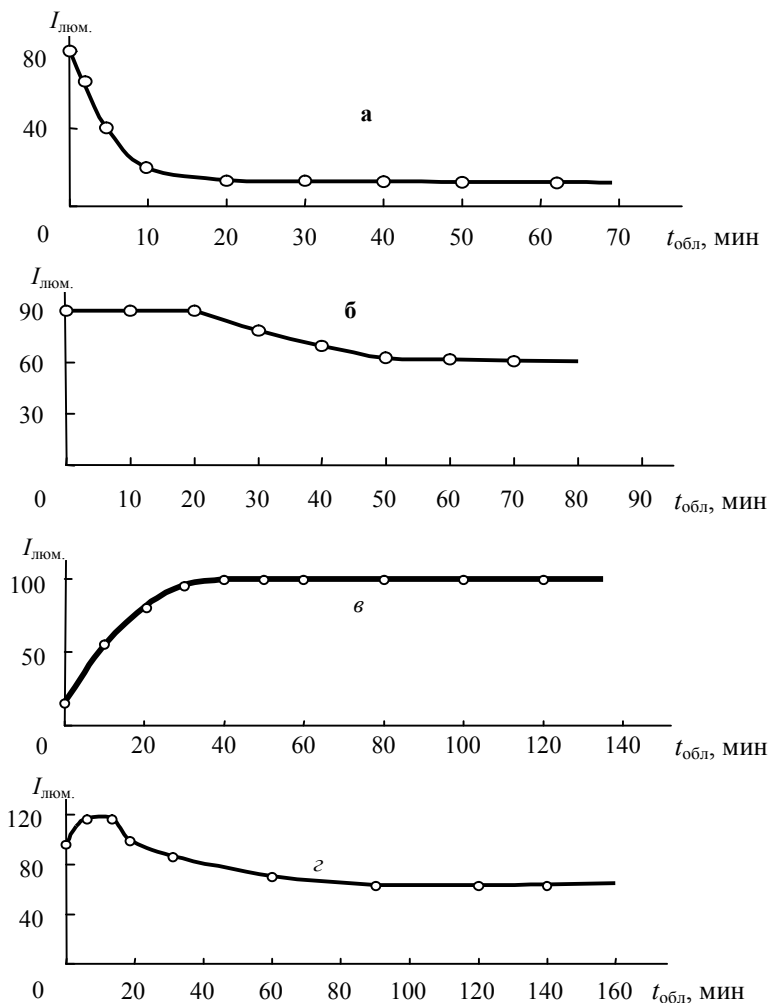


Рис. 12. Зависимость  $I_{люм.}$  от времени облучения растворов комплекса тербия и европия: а – Tb с ДДС; б – Tb с ФДСК; в – Tb с БОАФС; г – Eu с ТТЦ.

Как видно из рис. 12, у растворов комплексов Tb с ДДС (а) при облучении снижается  $I_{люм.}$ , поэтому один и тот же раствор комплекса можно записать только один раз. Растворы комплекса Tb с ФДСК (б) устойчивы к облучению до 20 минут, т.е. при исследовании их спектры можно записать несколько раз в течение 20 минут. Растворы комплексов Tb с БОАФС (в) необ-

ходимо облучать до 30 мин для полного комплексообразования, а затем только можно снимать значение  $I_{\text{люм}}$  раствора.

Растворы комплекса Eu с ТГЦ при облучении набирают интенсивность в течение 10-15 минут (рис. 12,г), которая остается постоянной 20 минут, а затем наблюдается ее снижение.

Во втором случае также готовят люминесцентную реакцию в подобранных условиях, выдерживают оптимальное время стояния растворов комплексов и лишь только после этого наливают в кювету  $10 \times 10$  и помещают в камеру для непрерывного облучения и записывают полосу максимального свечения через определенные промежутки времени. Например, данные полученные при изучении растворов комплекса Eu с ТГЦ представлены в табл. 16 и на рис. 13.

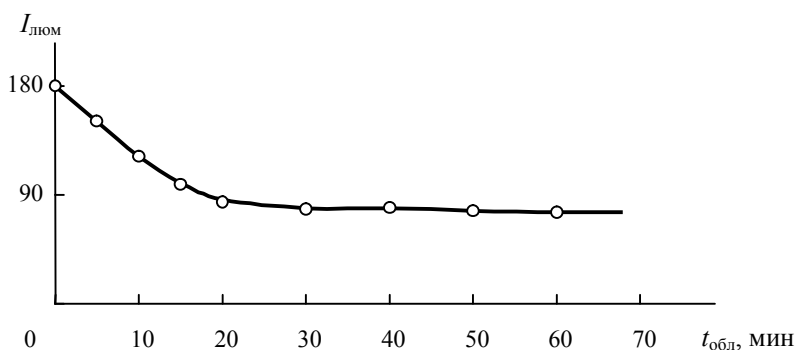


Рис. 13. Зависимость  $I_{\text{люм}}$  комплекса Eu – ТГЦ от времени облучения, после выдержки оптимального времени стояния

Таблица 16

Изучение влияния времени облучения на  $I_{\text{люм}}$  комплекса Eu – ТГЦ после выдержки оптимального времени стояния.  $C_{\text{Eu}} = 1 \text{ мл} \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ;  $C_{\text{ТГЦ}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ; pH – 9,1;  $V = 10 \text{ мл}$ ;  $\lambda = 616 \text{ нм}$ ;  $t_{\text{стояния}} = 60 \text{ мин}$

$t_{\text{вр}}, \text{мин}$	0	5	10	15	20	30	40	50	60	80
$I_{\text{люм}}$	177	120	107	90	85	81	82	81	81	81

Как видно из рис. 13, при непрерывном облучении после оптимального времени стояния наблюдается снижение  $I_{\text{люм}}$  растворов комплексов Eu с ТГЦ.

#### IV ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛ – РЕАГЕНТ

Для полной характеристики люминесцирующего комплексного соединения РЗЭ с органическими реагентами необходимо значение уравнения химической реакции образования, а для этого необходимо установить состав комплекса, т.е. стехиометрические соотношения компонентов в комплексном соединении.

Для определения состава комплекса в литературе описано достаточно методов, но наиболее пригодными в практике являются методы молярных отношений, изомолярных серий и ограниченно-логарифмический.

##### Задача № 9. Определение состава комплекса методом молярных отношений (метод насыщения)

Сущность метода заключается в установлении зависимости  $I_{\text{люм}}$  от концентрации реагента ( $C_R$ ) при постоянной концентрации металла ( $C_{\text{Me}}$ ) или наоборот (табл. 9, рис. 9,10). Зависимость  $I_{\text{люм}}$  от  $C_R/C_{\text{Me}}$  при постоянной концентрации  $C_{\text{Me}}$  (кривая насыщения) изображена на рис. 14.

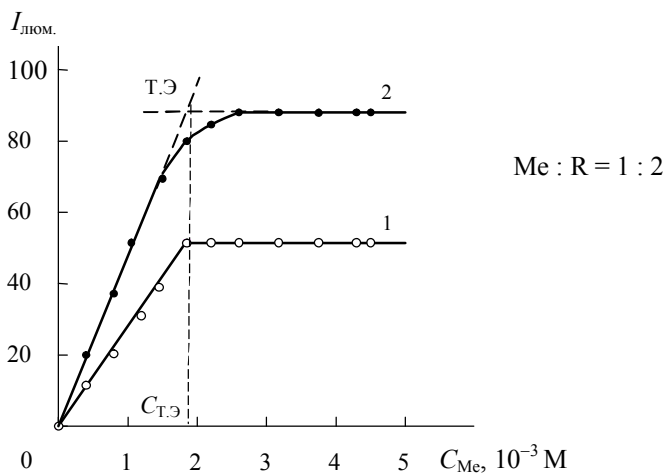
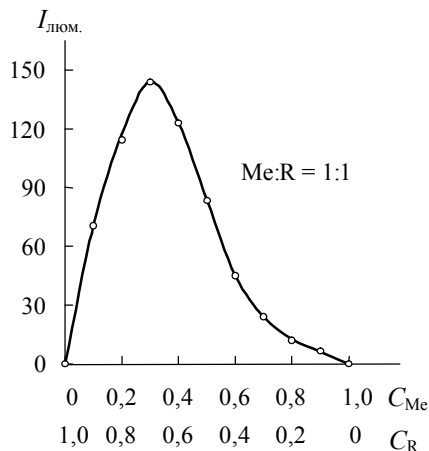


Рис. 14. Метод молярных отношений (кривая насыщения)  
1 – для прочного комплекса; 2 – для малопрочного комплекса, требующего достаточный избыток реагента

##### Задача № 10. Определения состава комплекса методом изомолярных серий (метод непрерывных изменений)

Метод основан на определении отношения изомолярных концентраций реагирующих веществ, отвечающего максимальному выходу образующегося комплексного соединения  $\text{Me}_m\text{R}_n$ . Кривая зависимости выхода комплекса от

состава раствора характеризуется экстремальной точкой (рис. 15). Такая точка отвечает максимально возможной концентрации комплекса  $Me_mR_n$ , образуемого по реакции  $mMe + nR \leftrightarrow Me_mR_n$ , а ее положение (абсцисса) однозначно связано со стехиометрическими коэффициентами  $m$  и  $n$ .



Для выполнения анализа готовят растворы обоих компонентов одинаковой молярной концентрации ( $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$  М) и смешивают их в антибатных соотношениях от 0 : 10 до 10 : 0, сохраняя неизменным общий объем раствора ( $V_{Me} + V_R = V = const$ ) при оптимальных значениях pH. При этом суммарное число молей обоих компонентов в общем объеме смеси всегда остается постоянным  $C_{Me} + C_R = C = const$  (табл. 17).

Рис. 15. Изомолярная серия определения состава комплекса Me-R.

Таблица 17

Изучение состава комплекса Me – R методом изомолярных серий  
( $C_{Me} = 1 \cdot 10^{-3}$  М;  $C_R = 1 \cdot 10^{-3}$  М, pH = 7,6;  $\lambda = 543$  нм)

№	Реагенты	Конц.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Me, $1 \cdot 10^{-3}$ М	мл	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
2	R, $1 \cdot 10^{-3}$ М	мл	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0
pH 7,6 $\lambda = 543$ нм. $I_{люм}$			0	70	110	140	120	80	40	20	10	5	3

### Задача № 11. Определение состава комплекса методом ограничено-логарифмическим (метод Бента-Френча)

Метод применяют для определения состава малопрочных мономерных комплексных соединений. Он основан на установлении логарифмической зависимости интенсивности люминесценции ( $I_{люм}$ ) от концентрации металла ( $C_{Me}$ ). Для этого готовят серию растворов реагирующих компонентов таким образом, чтобы концентрация  $C_{Me}$  была постоянной, концентрация  $C_R$  непрерывно возрастала. Оптимальные условия и общий объем смеси при этом должны оставаться неизменными. Здесь можно использовать полученные данные исследования методом молярных отношений в случае малоустойчивых комплексов.

При постоянной концентрации  $C_{Me}$  зависимость  $\lg I_{\text{люм}}$  от  $\lg C_{Me}$  выражается прямой линией, угловой коэффициент которой равен искомому стехиометрическому коэффициенту  $n$ . Стехиометрический коэффициент  $n$  находят по наклону прямой логарифмической зависимости  $\lg I_{\text{люм}}$  от  $\lg C_{Me}$  (рис. 16).

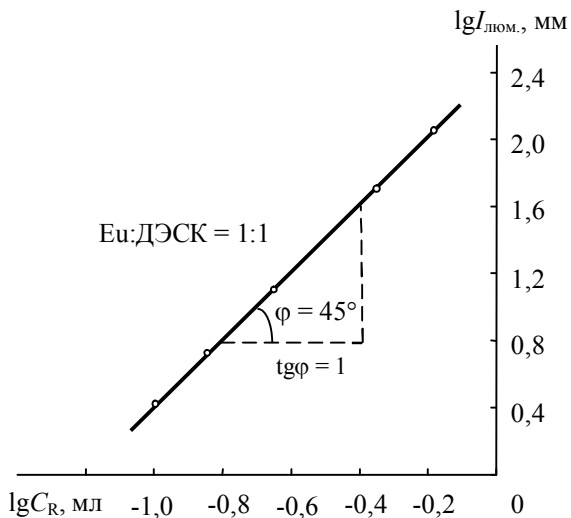


Рис. 16. Определение состава комплекса Eu – ДЭСК методом ограниченно-логарифмическим:

$$C_{\text{Eu}} = C_R = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}; \text{ рН} = 8,5;$$

$$\lambda_{\text{Eu}} = 613 \text{ нм}; V = 10 \text{ мл}$$

## У ИССЛЕДОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ФОРМ СМЕШАННО-ЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ЗАМЕЩЕННЫМИ ФЕНОЛАМИ

В ходе исследования комплексообразования РЗЭ с замещенными фенолов необходимо провести поиски путей улучшения аналитических форм комплексов для снижения пределов обнаружения люминесцирующих ионов РЗЭ в комплексах. К таким поискам относятся исследование влияния третьих компонентов на  $I_{\text{люм}}$  растворов комплекса – аминополикарбоновых кислот, органических оснований и поверхностно-активных веществ, а также необходимо исследовать влияние различных органических растворителей, d-элементов, других РЗЭ и возможность экстрагирования люминесцирующих комплексов РЗЭ.

### Задача № 12. Исследование влияния аминополикарбоновых кислот на интенсивность люминесцирующих комплексов металл-реагент

Для установления характера влияния аминополикарбоновых кислот на  $I_{\text{люм}}$  растворов комплекса Tb с ДБСК поступают следующим образом: готовят серию, в которой концентрации металла и реагента берут в подобранных оптимальных условиях постоянными, а затем добавляют растворы различных аминополикарбоновых кислот, доводят до постоянного  $V = 10$  мл и через  $t_{\text{ст}}$  растворов комплекса измеряют  $I_{\text{люм}}$  каждого раствора (табл. 18).

Как видно из табл. 18, эффективно усиливают  $I_{\text{люм}}$  растворов комплекса Tb с ДБСК этилендиаминтетрауксусная кислота и 2-окси-4,6-диаминотриазин-тетрауксусная кислота.

Таблица 18

Влияние аминополикарбоновых кислот  
на  $I_{\text{люм}}$  растворов комплекса Tb с ДБСК

№ п/п	Аминополикарбоновые кислоты	$I_{\text{люм}}, \%$
1.	Этилендиаминтетрауксусная	100
2.	Фениламинодиуксусная	94
3.	Иминодиуксусная	87
4.	2-Окси-4,6-диаминотриазинтетрауксусная	100
5.	Гексаметилендиаминтетрауксусная	92
6.	Нитрилотриуксусная	46
7.	Оксиэтилендиаминотриуксусная	49

### Задача № 13. Исследование влияния органических оснований на интенсивность люминесцирующих комплексов металл-реагент

Готовим серию растворов, содержащих  $C_{\text{Me}}$  и  $C_{\text{R}}$  постоянными, в оптимальных условиях комплексообразования и добавляют различные органические основания, доводят  $V = 10$  мл и через  $t_{\text{ст}}$  измеряют  $I_{\text{люм}}$  каждого раствора (табл. 19, 20).

Таблица 19

Влияние органических оснований на  $I_{\text{люм}}$  растворов Tb с ДБСК

№	Органическое основание	$I_{\text{люм}}$ , %
1		100
2	Триметиламин	160
3	Диэтиламин	200
4	Дидиниламин	76
5	Коллидин	140
6	$\alpha$ - Аминопиридин	-
7	Дипиридин	-
8	О-Фенантролин	-

Наиболее яркое свечение растворов наблюдается при введении в раствор диэтиламина.

Как видно из табл. 20, наиболее эффективно действует органическое основание – дипиридил.

Таблица 20

Влияние органических оснований на  $I_{\text{люм}}$   
растворов комплекса Eu – ДЭСК

№	Реагенты и их конц.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1	Eu $1 \cdot 10^{-3}$ М, мл	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
2	ДЭСК $1 \cdot 10^{-3}$ М, мл	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
3	Орг.осн. $1 \cdot 10^{-3}$ М, мл		ХНАФ	ДФА	О-Фен	ДП	п-ААБ	п-ДАФ	ЭДТА	ДСК	
$\lambda_{\text{Eu}} = 613$ нм. РН = 8,5 $V = 10$ мл		$I_{\text{люм}}$	30	3	14	90	190	3	1	2	3

#### Задача № 14. Исследование влияния поверхностно-активных веществ на интенсивность люминесцирующих комплексов металл-реагент

Готовят серию растворов, содержащих  $C_{\text{Me}}$  и  $C_{\text{R}}$  постоянными, в оптимальных условия комплексообразования и добавляют различные ПАВ, доводят  $V$  до 10 мл и через  $t_{\text{ст}}$  измеряют  $I_{\text{люм}}$  каждого раствора (табл. 21).

Как видно из табл. 21, растворы комплекса Tb с ДЭСК наиболее ярче начинают светиться при введении в раствор ЦПБ, а Eu с ДЭСК – ДЦПХ.

Влияние различных катионных (анионных) ПАВ на  $I_{\text{люм}}$  растворов комплексов Tb и Eu с ДЭСК

ПАВ	$I_{\text{люм}}$ в %	
	Eu – ДЭСК	Tb – ДЭСК
-	100	100
Цетилпиридиний бромистый (ЦПБ)	38	155
Децилпиридиний хлористый (ДПХ)	738	107
Этоний ЭТ	23	55

**Задача № 15. Исследование влияния концентрации пав на интенсивность люминесцирующих комплексов РЗЭ с замещенными сульфосалициловой кислоты**

Для подбора оптимальной концентрации ПАВ необходимо исследовать зависимость  $I_{\text{люм}}$  от  $C_{\text{ПАВ}}$ . Для этого готовят серию растворов с постоянными концентрациями металла и реагента в оптимальных условиях pH и различными возрастающими концентрациями ПАВ (табл. 22, рис. 17).

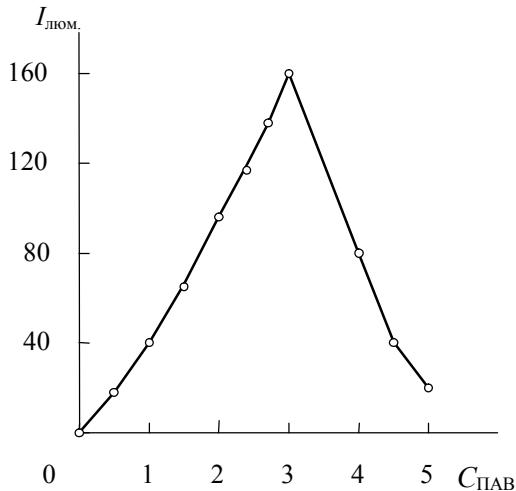


Рис. 17. Зависимость  $I_{\text{люм}}$  раствора комплекса Eu с ДЭСК от  $C_{\text{ДПХ}}$ :  $C_{\text{Eu}} = C_{\text{ДЭСК}} = 1 \cdot 10^{-4}$  М;  $C_{\text{ДПХ}} = 1 \cdot 10^{-2}$  М;  $\lambda_{\text{Eu}} = 612,5$  нм; pH = 8,5

Зависимость  $I_{\text{люм}}$  от  $C_{\text{ПАВ}}$ 

№	Реактивы	Конц.	мл	1	2	3	4	5	6
1	Eu	$1 \cdot 10^{-3} \text{M}$	мл	1	1	1	1	1	1
2	ДЭСК	$1 \cdot 10^{-3} \text{M}$	мл	2	2	2	2	2	2
3	ПАВ	$1 \cdot 10^{-2} \text{M}$	мл	-	1	2	3	4	5
	pH = 8,5; $V = 10$ мл; $\lambda_{\text{Eu}} = 613$ нм; $I_{\text{люм}}$			0	40	90	160	55	10

Как видно из рис. 17, максимальное свечение раствора комплекса Eu с ДЭСК наблюдается при введении в раствор 3 мл  $1 \cdot 10^{-2}$  М ДЭСК, что соответствует концентрации мицеллообразования (ККМ равно  $8,5 \cdot 10^{-2}$  М).

### Задача. № 16. Исследование влияния поля лиганда в люминесцирующих комплексах РЗЭ с замещенными сульфосалициловой кислоты

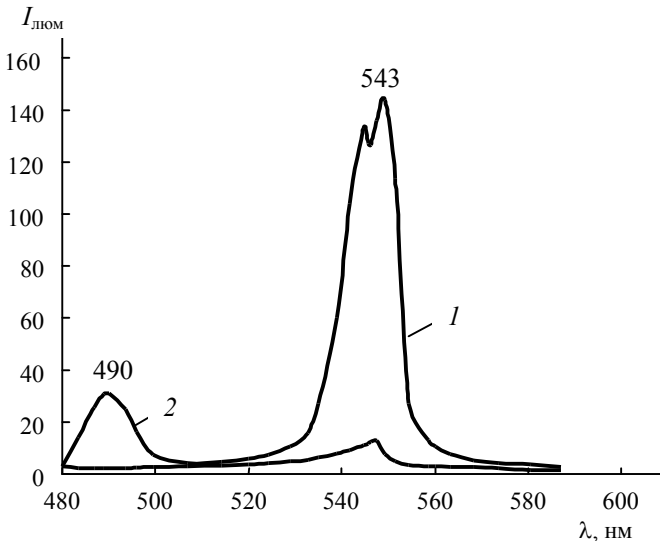


Рис. 18. Спектры люминесценции растворов комплекса тербия с ДЭСК (1) и хлорида тербия (2).  $C_{\text{Тб}} = 1 \text{ мл } 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;

$$C_{\text{ДЭСК}} = 2 \text{ мл } 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}; \text{ pH} = 8,0; V = 10 \text{ мл } \xi_{\text{Тб}} = \frac{I_{s_{D_4 \rightarrow 7F_5}}}{I_{s_{D_4 \rightarrow 7F_6}}}$$

$\lambda = 543$  нм, соответствующий «сверхчувствительному переходу» (СЧП)  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ . Если рассчитать отношение высот этих максимумов, то получим критерии влияния поля лиганда.

Представляет интерес определить величину соотношения ( $\xi$ ) интенсивностей полос, как критерии влияния поля лиганда, соответствующие СЧП и магнитно-дипольному переходу (рис. 18).

Как видно из рис. 18, в полосе спектра люминесценции раствора комплекса тербия с ДЭСК наблюдаются два максимума при длинах волн:  $\lambda 490$  нм, соответствующий магнитно-дипольному переходу  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$  и

Полученные для комплексов тербия данные представлены в табл. 23.

Таблица 23

Соотношение интенсивностей полос ( $\xi$ ) люминесценции тербия в растворе комплексов

Реагенты	$\xi_{Tb} = \frac{I^5_{D_4 \rightarrow ^7F_5}}{I^5_{D_4 \rightarrow ^7F_6}}$
Хлорид	3,02
ХМЭСК	3,44
ФАСК	3,50
МФАСК	3,70
АМЭСК	3,66
ДЭСК	6,30
ДБСК	6,23
ХМЭСК + ПАВ	4,80
ДЭСК + ПАВ	29,1

В табл. 24 представлены полученные данные по соотношению интенсивностей полос ( $\xi$ ) люминесценции диспрозия в комплексах.

Таблица 24

Соотношение интенсивностей полос ( $\xi$ ) люминесценции диспрозия в растворе комплексов

Реагенты	$\xi_{Dy} = \frac{I^4_{F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}}}{I^4_{F_{9/2} \rightarrow ^6H_{12/2}}}$
Хлорид	0,84
ССК	1,10
ДЭСК	1,34
ДЭСК + ЦПБ	8,85

**Задача № 17. Исследование возможности экстрагирования люминесцирующих комплексов РЗЭ в растворах комплексов с замещенными фенолами различными органическими растворителями (экстрагентами)**

Для исследования возможности экстракции люминесцирующих комплексов РЗЭ с замещенными фенолами необходимо подобрать органические растворители, которые не смешиваются с водой. Затем с каждым растворителем необходимо провести процесс экстрагирования при различных рН с помощью пробы для поиска. В случае установления экстрагента необходимо исследовать условия и количественные характеристики процесса экстракции.

## VI РАЗРАБОТКА ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛА В КОМПЛЕКСЕ С ОРГАНИЧЕСКИМ РЕАГЕНТОМ

Для разработки люминесцентного метода определения металла изучают влияние различных растворителей и сопутствующих катионов и анионов на интенсивность свечения растворов комплекса при облучении УФ-светом ртутной лампы через УФС-1, или 2. Если присутствие тех или иных катионов и анионов не влияет на  $I_{\text{люм}}$ , то нужно выяснить до каких концентраций не влияет. Если присутствие каких-либо катионов и анионов оказывает влияние, то здесь нужно решать вопросы маскирования, разделения и отделения от люминесцирующего комплекса. При разработке люминесцентного метода определения металла нужно выяснить интервал концентрации  $C_1 - C_2$  исследуемого металла в подобранных оптимальных условиях, в которой наблюдается прямолинейная зависимость  $I_{\text{люм}}$  от  $C_{\text{Ме}}$  (калибровочный график).

Определение нижнего предела обнаружения (задача № 23) дает представление о возможности данной люминесцентной реакции по обнаружению малых концентраций исследуемого иона металла.

Возможность определения исследуемых ионов металла данной люминесцентной реакцией и об интервале колебаний результатов определения показывают задачи №№ 24 и 25.

### Задача № 18. Исследование влияния растворителей на интенсивность люминесцентной реакции

При проведении исследования влияния растворителей на интенсивность люминесценции растворов комплекса поступают следующим образом. К раствору люминесцирующего комплекса добавляют 3-5 мл органического растворителя, доводят объем до 10 мл водой и через оптимальное время измеряют  $I_{\text{люм}}$  растворов. Полученные данные представляют в виде табл. 25.

Таблица 25

№	Реактивы	Ед. изм.	1	2	3	4	5	6	7
			вода	спирт	метил. спирт	ацетон	изопр-пил. спирт	бутанол	Диметил-формамид
1.	Тб, $10^{-3}$ М ФДСК, $10^{-3}$ М	мл мл	1	1	1	1	1	1	1
			2	2	2	2	2	2	2
2.	$V = 10$ мл $\lambda = 546,1$ нм рН 6,35 $I_{\text{люм}}$	мм	24	110	160	6	55	14	60

Как видно из табл. 25, максимальное свечение наблюдается в присутствии этилового и метилового спиртов. Дальнейшие исследования необходимо проводить в присутствии как этилового, так и метилового спиртов.

### Задача № 19. Исследование влияния других ионов РЗЭ на интенсивность люминесценции раствора комплекса

При исследовании влияния посторонних ионов на интенсивность люминесценции растворов комплекса необходимо изучить влияние как анионов, так и катионов. При этом нужно изучить влияние именно тех ионов, которые сопровождают изучаемый ион металла в различных объектах.

В случае, когда изучают люминесцентную реакцию какого-либо редкоземельного элемента необходимо исследовать влияние других РЗЭ на  $I_{\text{люм}}$  комплекса. Для этой цели берут в подобранных оптимальных условиях проведения люминесцентной реакции концентрации металла и постороннего элемента  $\text{Me} : \text{Э}_\text{л} = 1 : 1$ . Концентрацию реагента увеличивают в два раза, создают необходимое значение pH, объем раствора доводят до 10 мл и через оптимально выбранное время измеряют  $I_{\text{люм}}$  раствора. Параллельно готовят раствор с таким же содержанием исследуемого иона и реагента, но без постороннего иона для сравнения. Так проверяют влияние множества катионов и анионов. Те ионы, которые снижают или повышают  $I_{\text{люм}}$  раствора комплекса, оказывают влияние, а те ионы, в присутствии которых  $I_{\text{люм}}$  раствора комплекса остается постоянной, не оказывают влияния.

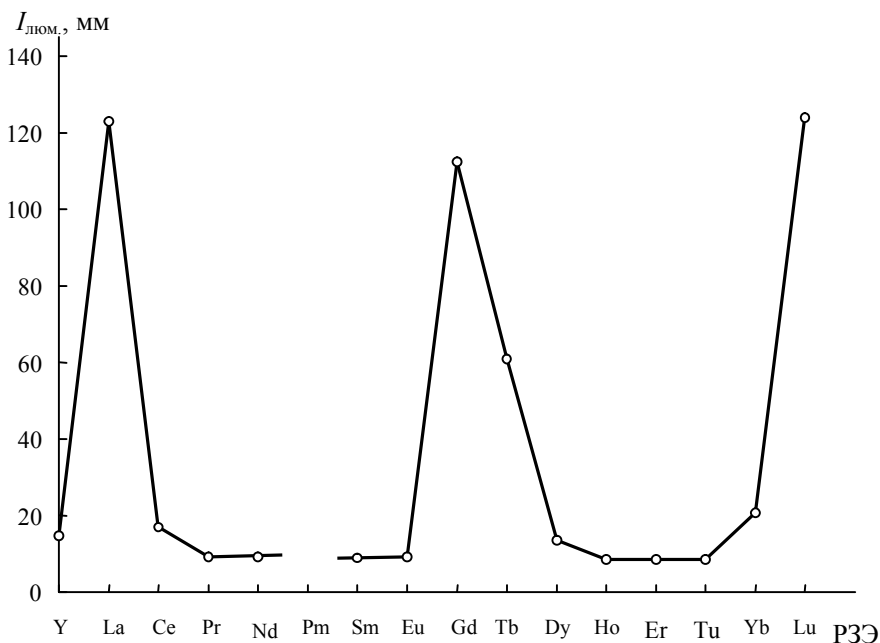


Рис. 19. Влияние посторонних РЗЭ на интенсивность люминесценции комплекса Tb с ФАК.  $C_{\text{Tb}} = C_{\text{РЗЭ}} = 0,5 \text{ мл} \cdot 10^{-2} \text{ М}$ ;  $C_{\text{ФАК}} = 1,6 \text{ мл} \cdot 10^{-2} \text{ М}$ ; pH = 8;  $V = 10 \text{ мл}$ ;  $\lambda = 543,3 \text{ нм}$ ;  $t_{\text{ст}} = 30 \text{ мин}$ .

Следует провести исследование по выяснению характера влияния тех или иных ионов. Для этого представляет интерес изучить вопрос до какого предела концентрации не оказывает влияние данный ион. Для этого в присутствии достаточной концентрации реагента берут различные соотношения  $Me : \Theta_n = 1:1, 1:2, 1:3$  и т.д. до 1:10. В работе мешающее действие тех или других посторонних ионов устраняют методами разделения и маскирования. Например, данные по исследованию влияния посторонних РЗЭ на люминесценцию тербия в комплексе с фенилантраниловой кислотой представлены в табл. 26 и на рис. 19.

Таблица 26

Исследование влияния других РЗЭ на  $I_{\text{люм}}$  комплекса  
Tb с ФАК (рН 8,0;  $\lambda = 543,4$  нм;  $V = 10$  мл)

№	Tb, $10^{-2}$ М, мл	РЗЭ, $10^{-2}$ М,	млРЗЭ	ФАК, $10^{-2}$ М, мл	$I_{\text{люм}}$
1	0,5	-	0,5	0,5	76
2	0,5	Y	0,5	0,5	16
3	0,5	La	0,5	0,5	114
4	0,5	Ce	0,5	0,5	7
5	0,5	Pr	0,5	0,5	8
6	0,5	Nd	0,5	0,5	8
7	0,5	Sm	0,5	0,5	8
8	0,5	Eu	0,5	0,5	8
9	0,5	Gd	0,5	0,5	111
10	0,5	Dy	0,5	0,5	12
11	0,5	Ho	0,5	0,5	8
12	0,5	Er	0,5	0,5	8
13	0,5	Tm	0,5	0,5	8
14	0,5	Yb	0,5	0,5	20
15	0,5	Lu	0,5	0,5	126

#### Задача № 20. Исследование характера взаимодействия редкоземельных элементов в растворах люминесцирующих комплексов

Для получения данных о характере взаимодействия РЗЭ в люминесцирующих комплексах необходимо провести исследование методом изомолярных серий и молярных отношений:

а) методом молярных отношений можно изучить характер взаимодействий РЗЭ в комплексах. Для этого берется постоянной концентрация люминесцирующего иона РЗЭ, добавляется 3-5-кратный избыток реагента, разные количества  $C_{\text{РЗЭ}}$ , последовательно возрастающие, создаются оптимальные условия: рН и др.,  $V$  доводится до 10 мл и через время  $t_{\text{ст}}$  измеряют  $I_{\text{люм}}$ . Строят график зависимости  $I_{\text{люм}}$  от  $C_{\text{РЗЭ}}$ ;

б) методом изоляриной серии можно изучить характер взаимодействия РЗЭ в растворах комплекса. Для этого берутся одинаковые концентрации люминесцирующего иона Tb и другой не люминесцирующий ион РЗЭ. Если нелюминесцирующий ион является тушителем, то необходимо разбавить элементом, не оказывающим на  $I_{\text{люм}}$  (La, Cd, Lu, Y) влияния. Например, взаимодействие РЗЭ в растворах комплексов с ДБСК представлено на рис. 20. Известно, что Tb дает яркое люминесцентное свечение в комплексе с ДБСК, а Sm и Dy – слабое свечение. Поэтому при исследовании ионов Tb, Sm, Dy в антибатных соотношениях в растворах комплексов с La наблюдаем такие зависимости.

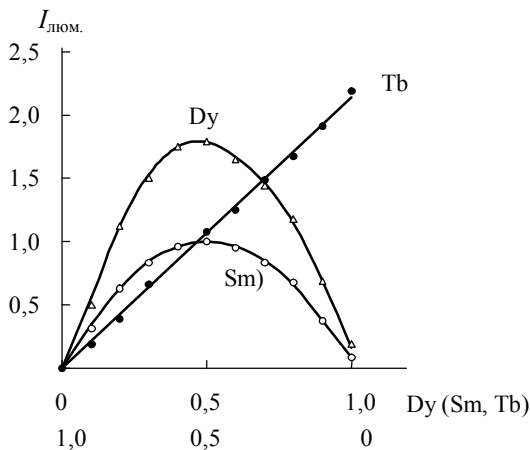


Рис. 20. Зависимость  $I_{\text{люм}}$  Dy (Sm, Tb) от их относительного содержания в бинарной смеси с La в растворах комплексов с ДБСК:  $C_{\text{Dy(Sm, Tb)}} + C_{\text{La}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $\lambda_{\text{Tb}} = 546 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{Dy}} = 577 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{Sm}} = 564 \text{ нм}$ .  
 $I_{\text{люм}} = K[\text{Dy}^{3+}](1 - [\text{Dy}^{3+}]) + K_1[\text{Dy}^{3+}]^2$   $K = 3.9$  и  $K_1 = 0.1$

### Задача № 21. Исследование влияния d-элементов на интенсивность люминесценции РЗЭ

Для проведения данного исследования готовят серию растворов люминесцирующего комплекса РЗЭ с реагентом и в каждую пробирку с раствором комплекса в оптимальных условиях добавляют одинаковые концентрации различных d-элементов. При этом желательно, чтобы соотношение РЗЭ: d-эл. = 1:1, а концентрацию реагента необходимо взять в количестве – 1) подобранном для оптимальных условий и 2) в два раза больше. Таким образом, исследование необходимо провести в двух параллелях с разными концентрациями реагента. Если наблюдаются процессы снижения или увеличения  $I_{\text{люм}}$  раствора, то можно заключить, что d-элементы мешают – одни снижают, а другие увеличивают (перечисляем соответствующие элементы). Можно построить график зависимости  $I_{\text{люм}}$  от d-элементов.

### Задача № 22. Построение калибровочного графика

С использованием подобранных оптимальных условий образования люминесцирующих комплексов необходимо определить интервал концентрации металла в растворе комплекса, в котором наблюдается прямопропорциональная зависимость  $I_{\text{люм}}$  раствора от  $C_{\text{Ме}}$ . Для этого строят калибровочный график зависимости  $I_{\text{люм}}$  от  $C_{\text{Ме}}$  в растворе комплекса. Готовят серию растворов. Берут 10-15 сухих чистых пробирок, нумеруют карандашом по стеклу 1, 2, 3, 4 и т.д. В первой пробирке готовят холостой раствор без металла, начиная со второй пробирки вносят возрастающие концентрации металла при постоянной концентрации раствора реагента и постоянном количестве буферного раствора с оптимальным значением рН и т.д. Конечный объем растворов доводят до 10 мл и через оптимально установленное время измеряют  $I_{\text{люм}}$  растворов при оптимальной длине волны. Иногда, чтобы вместиться в объем 10 мл приходится варьировать концентрацией металла и реагента. Чаше приходится объем регулировать различными концентрациями металла.

Например, раствор, содержащий 8 мл  $10^{-4}$  М Ме, 2 мл  $10^{-3}$  М R и 2 мл раствора буфера, превышает общий объем 10 мл. Если взять 0,8 мл  $10^{-3}$  М Ме, 2 мл  $10^{-3}$  М R и 2 мл раствора буфера, то общий объем можно довести до 10 мл водой.

Данные калибровочного графика заносят в табл. 27.

Таблица 27

Изучение влияния концентрации европия на  $I_{\text{люм}}$  комплекса Eu с ТГЦ

№	Реактивы и их концентрации	1	2	3	4	5	6	7
1	Eu, мг/10 мл	0	0,00175	0,0035	0,0105	0,014	0,0246	0,0282
2	ТГЦ, $10^{-3}$ М мл	4	4	4	4	4	4	4
$I_{\text{люм}}$ , мм		23	29	38	53	60	79	88
рН 9,0; $V = 10$ мл; $\lambda = 616$ , нм; $t_{\text{ст}} = 60$ мин								

С использованием полученных данных строят график зависимости  $I_{\text{люм}}$  от  $C_{\text{Ме}}$  (рис. 21). На графике нужно четко получить отклонение от прямолинейной зависимости в нижней и верхней частях графика.

Нужно четко определить интервалы концентрации  $C_1$  и  $C_2$ , между которыми наблюдается прямолинейная зависимость  $I_{\text{люм}}$  от  $C_{\text{Ме}}$ .

В отдельных случаях, если интервал концентрации прямолинейной зависимости  $I_{\text{люм}}$  от  $C_{\text{Ме}}$  широкий, то строят график зависимости в координатах  $\lg I_{\text{люм}}$  от  $C_{\text{Ме}}$ . (рис. 22).

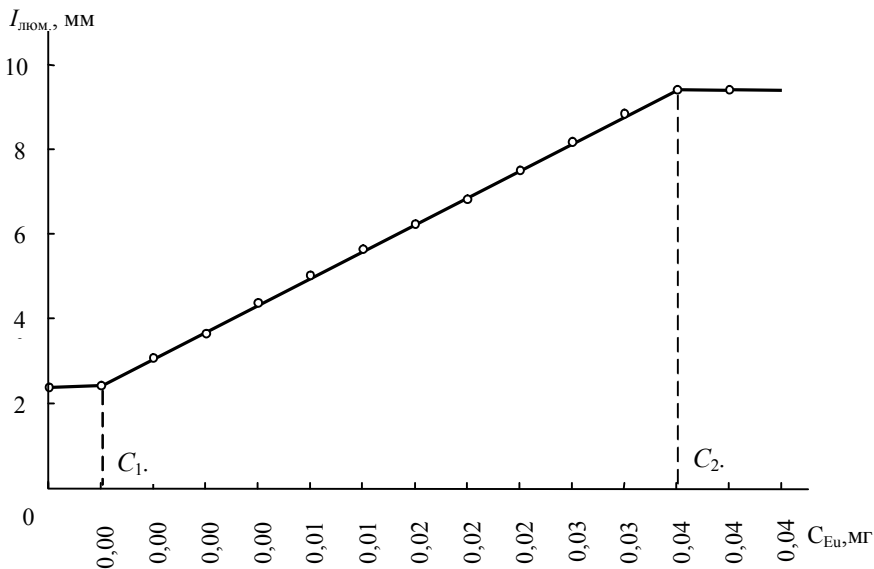


Рис. 21. Зависимость интенсивности люминесценции комплекса Eu – ТТЦ от концентрации Eu.  $C_{\text{ТТЦ}} = 4 \text{ мл} \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ;  $V = 10 \text{ мл}$ ;  $\text{pH} = 9,0$ ;  $\lambda = 616,5 \text{ нм}$ ;  $t_{\text{ст}} = 60 \text{ мин}$ .

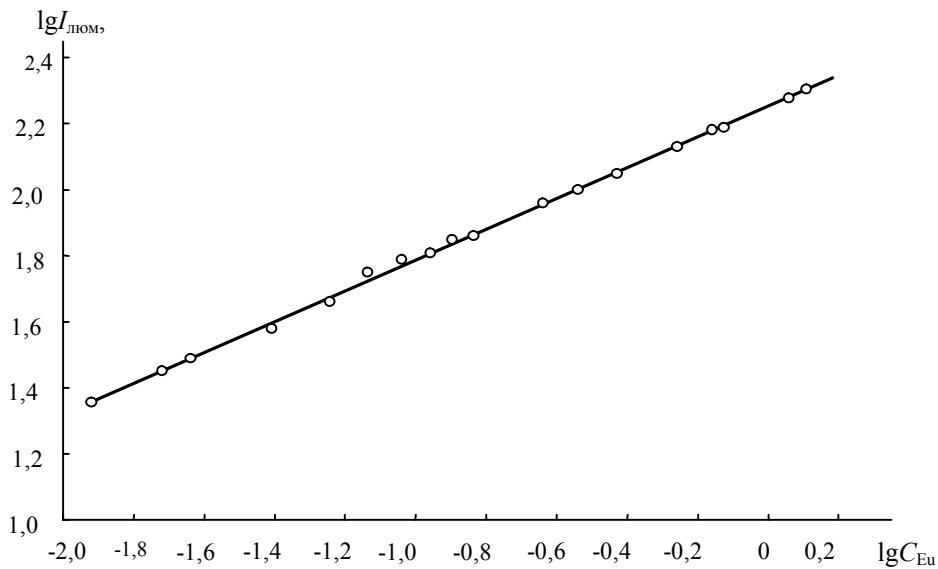


Рис. 22. Логарифмическая зависимость  $I_{\text{люм}}$  комплекса Eu – ТТЦ от концентрации Eu

**Задача № 23. Определение нижнего предела обнаружения металла в комплексе**

Нижний предел обнаружения – минимальная концентрация определяемого иона, которую можно обнаружить данной люминесцентной реакцией. Чтобы определить эту концентрацию металла поступают следующим образом. Готовят серию растворов с постоянной концентрацией реагента и уменьшающейся концентрацией металла до значения  $I_{\text{люм}}$  при оптимальном значении длины волны равном 5 мм. Затем уменьшают концентрацию реагента и далее уменьшают концентрацию металла. Относительные избытки реагента при малых концентрациях металла могут гасить люминесценцию. Такой процесс продолжают до тех пор, пока изменение концентрации металла и реагента не будут давать аналитический сигнал. Для проведения исследования составляют табл. 28.

Таблица 28

Определение нижнего предела обнаружения европия в комплексе с ТТЦ

Eu, мл		ТТЦ, мл		$I_{\text{люм}}$ , мм
$10^{-3}$ М	1,0	$10^{-3}$ М	1,5	200
	0,8		1,5	150
	0,6		1,5	110
	0,4		1,5	75
	0,2		1,5	59
$10^{-4}$ М	1,0	$10^{-3}$ М	1,5	46
	0,8		1,5	34
	0,6		1,5	21
	0,4		1,5	10
	0,2		1,5	5
	0,2		0,75	32
$10^{-5}$ М	1,0	$10^{-3}$ М	0,75	25
	0,8		0,75	21
	0,6		0,75	17
	0,4		0,75	11
	0,2		0,75	8
	0,1		0,75	5
$10^{-6}$ М	1,0	$10^{-3}$ М	0,75	5

Предел обнаружения составляет 0,1 мл  $1 \cdot 10^{-5}$  М Eu в 10 мл раствора и равен  $1,75 \cdot 10^{-8}$  г/мл Eu.

### **Задача № 24. Люминесцентный метод определения металла в комплексе с органическим реагентом в модельных растворах**

Определенный интерес представляет проверка достоверности и возможности определения изучаемого иона металла в растворах с использованием исследованной люминесцентной реакции. Для этого в условиях построения калибровочного графика в интервале концентрации  $C_1 - C_2$ , где наблюдается прямолинейная зависимость  $I_{\text{люм}}$  от  $C_{\text{Ме}}$ , проводят определение данного элемента в комплексе с выбранным реагентом. Готовят серию растворов с известным содержанием определяемого элемента в интервале концентрации  $C_1 - C_2$  на калибровочном графике. Проводят люминесцентную реакцию добавляют подобранное количество реагента, буфера, объем каждого раствора доводят до 10 мл, перемешивают и через подобранное оптимальное время записывают полосу люминесценции раствора комплекса и определяют  $I_{\text{люм}}$ . Концентрацию определяемого металла находят экстраполяцией измеренного значения  $I_{\text{люм}}$  растворов комплекса на ось абсцисс калибровочного графика.

Найденная точка  $C_x$  показывает содержание металла в объеме 10 мл раствора. Полученные данные заносят в таблицу анализов для сравнения взятого и найденного значения содержания определяемого металла. Полученные данные по определению тербия в комплексе с ФДСК представлены в табл. 29.

Как видно из табл. 29, взятые количества находятся с удовлетворительной точностью.

Таблица 29

#### **Определение тербия в комплексе с фенол-2,4-дисульфокислотой в чистых растворах**

№/п	Взято мг	$I_{\text{люм}}$ , мм	Найдено мг	Разница
1.	0,1404	93	0,1366	+0,0038
2.	0,2340	106,5	0,2340	0,000
3.	0,2808	115	0,2598	-0,0150
4.	0,3276	121	0,3426	-0,0150
5.	0,4212	130,5	0,4146	-0,0066
6.	0,4680	139,0	0,4774	+0,0094
7.	0,5146	142,5	0,5054	-0,0094

### **Задача № 25. Статистическая обработка результатов определения металла в комплексе с органическим реагентом**

Для статобработки результатов люминесцентного определения металла в комплексе с выбранным реагентом необходимо провести десять параллельных определений с одной и той же концентрацией металла и далее расчет ведут по предлагаемой ниже схеме с использованием микро-ЭВМ (табл. 30, 31) или калькулятора.

Таблица 31

Статистическая обработка результатов определения тербия  
в комплексе с фенол-2,4-дисульфокислотой

№/№ п/п	Взято, Тб, мг	Найдено Тб, мг	$X - \bar{X}$	$(X - \bar{X})^2$
1.	0,2808	0,2527	-0,0280	0,000078
2.	0,2808	0,2902	+0,0094	0,000008
3.	0,2808	0,2808	0,0000	0,000000
4.	0,2808	0,3117	+0,0309	0,000095
5.	0,2808	0,2527	-0,0280	0,000078
6.	0,2808	0,3052	+0,0244	0,000059
7.	0,2808	0,2743	-0,0065	0,000004
8.	0,2808	0,2743	-0,0065	0,000004
9.	0,2808	0,3052	+0,0244	0,000059
10.	0,2808	0,2808	0,0000	0,000000

п/п – число независимых определений

$\bar{X}$  – среднее арифметическое значение определения Тб

Таблица 32

Статистическая обработка результатов определения тербия  
в комплексе с ФДСК

№ п/п	Название величин	Обозна- чение	Формула расчета	Числовые значения
1	Среднее арифмети- ческое определение	$\bar{X}$	$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{n}$	0,28279
2.	Число названных определений	n		10
3.	Дисперсия	$S^2$	$S^2 = \frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}$	0,0004317
4.	Стандартное откло- нение одного опре- деления	S	$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$	0,0207773
5.	Стандартное откло- нение среднего ре- зультата	$S_{\bar{X}}$	$S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$	0,0065703

6.	Значение	t	0,95 из таблицы	2,262
7.	Точность с надежностью	$\varepsilon_{0,95}$	$\varepsilon_{0,95} = t_{0,95} \cdot S_{\bar{X}}$	0,014862
8.	Доверительный интервал истинного содержания		$\bar{X} \pm \varepsilon_{0,95}$	0,267928
9.	Вероятная относительная погрешность анализа	$\varepsilon$	$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{0,95} \cdot 100\%}{\bar{X}}$	5,2554899
10.	Относительное стандартное отклонение		$S_r = \frac{S}{\bar{X}}$	
11.	Доверительный интервал		$\bar{X} \pm \frac{t_{0,95} \cdot S}{\sqrt{n}}$	

## ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ

М – молярность  
Me – металл  
R – реагент  
мм – миллиметры  
 $I_{\text{люм}}$  – интенсивность люминесценции  
БОАФС – бис(4-окси-3-аллил-фенил)-сульфон  
нм – нанометры  
Н – нормальность  
 $C_R$  – концентрация реагента  
Lg – лиганд  
Сал. – салициловая кислота  
ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота  
А – оптическая плотность  
ФДСК – фенол-2,4-дисульфокислота  
ДДС – 5,5-дихлор-диоксифенил сульфид  
РЗЭ – редкоземельные элементы  
Эл – элемент  
ТТЦ – тетрациклин  
ФАК – фенилантраниловая кислота  
СФ – салицилфлуорон  
ФДСК – фенилдисульфокислота  
ДП – дипиридил  
ПАВ – поверхностно-активные вещества  
СЧП – сверхчувствительные переходы  
 $\xi$  – соотношение  $I_{\text{люм}}$  полос  
ДБСК – диоксибензолдисульфокислота  
ДЭСК – диэтиловый эфир ССК  
ССК – сульфосалициловая кислота  
ХМЭСК – хлорангидрид метилового эфира ССК  
ФАСК – дифениламид ССК  
МФАСК – S-[2-метоксифениламид] ССК.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Булатов М.И., Калинин М.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим методам анализа. – М.: Химия, 1972. – 432 с.
2. Виноградова Е.Н. Методы определения концентрации водородных ионов. – М.: МГУ, 1956. – 155 с.
3. Коростылев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Наука, 1964. – 300 с.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1979. – 283 с.
5. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. – М.: Мир, 1972. – 510 с.
6. Столяров К.П., Григорьев Н.Н. Введение в люминесцентный анализ неорганических веществ. – Л.: Химия, 1967. – 364 с.
7. Головина А.П., Левшин Л.В. Химический люминесцентный анализ неорганических веществ. – М.: Химия, 1978. – 244 с.
8. Практическое руководство по физико-химическим методам анализа. – М.: МГУ, 1987. – 205 с.
9. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И. «Спектрофотометрические методы определения индивидуальных РЗЭ». – Киев: Наукова Думка, 1968. – 170 с.
10. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. – М.: Наука, 1966. – 380 с.
11. Полуэктов Н.С., Ефрюшина Н.П., Гава С.А. Определение микроколичеств лантаноидов по люминесценции кристаллофосфоров. – Киев: Наукова думка, 1976. – 216 с.
12. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. – Киев: Наукова думка, 1989. – 255 с.
13. Ельяшевич М.А. Спектры редких земель. – М.: ГИТТЛ, 1958. – 456 с.
14. Божевольнов Е.А. Люминесцентный анализ неорганических веществ. – М.: Химия, 1966. – 415 с.
15. Люминесцентный анализ / Под ред. М.А. Константиновой-Шлезингер. – М.: Физматгиз, 1961. – 399 с.
16. Основы аналитической химии / Под ред. академика РАН Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 1996. – 384 с.
17. Основы аналитической химии / Под ред. академика РАН Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 1999. – 495 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
I. Люминесцентные свойства редкоземельных элементов в комплекса с органическими реагентами и их использование в анализе	4
1.1. Люминесцентные свойства ионов РЗЭ	5
1.2. Механизм взаимодействия РЗЭ с органическими реагентами	7
1.3. Влияние различных факторов на интенсивность люминесценции ионов РЗЭ с органическими реагентами	11
1.4. Использование люминесценции ионов редкоземельных элементов и в комплексе с органическими реагентами в анализе	13
II. Поиск люминесцентной реакции металла с органическим реагентом	19
III. Исследование оптимальных условий образования люминесцирующих комплексов металла с реагентом	24
IV. Определение состава люминесцирующих комплексов металл-реагент	38
V. Исследование аналитических форм смешанно-лигандных комплексов РЗЭ с замещенными фенолами	41
VI. Разработка люминесцентного метода определения металла в комплексе с органическим реагентом	46
Список сокращенных наименований	56
Литература	57

## УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

Алакаева Лера Аскарбиевна  
Ульбашева Роза Дагировна

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Для специальности: 020002 – Аналитическая химия

Рекомендовано Редакционно-издательским советом университета  
в качестве учебного пособия

Редактор *М.П. Маишуква*  
Компьютерная верстка *Е.Х. Гергоковой*  
Корректор *Е.Г. Скачкова*

Изд. лиц. Серия ИД 06202 от 01.11.2001.

В печать 25.11.2003. Формат 60x84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.

Печать трафаретная. Бумага газетная. 3.25 усл.п.л. 2.5 уч.-изд.л.

Тираж 150 экз. Заказ № \_\_\_\_\_.

Кабардино-Балкарский государственный университет.  
360004, г. Нальчик, ул.Чернышевского, 173.

Полиграфическое подразделение КБГУ.  
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.