

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт Цветных Металлов и Материаловедения
Композиционные Материалы и Физико-Химия Металлургических Процессов

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

_____ А.Ф. Шиманский
« _____ » _____ 20 ____ г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Исследование спектрально-люминесцентных свойств комплексов
редкоземельных элементов с β -дикетонами

22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»

22.03.01.02 «Физико-химия материалов и процессов»

Научный руководитель _____ проф. д-р хим.наук Лосев В.Н.

Выпускник _____ Шалда С.О.

Красноярск 2017

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт Цветных Металлов и Материаловедения
Композиционные Материалы и Физико-Химия Металлургических Процессов

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

_____ А.Ф. Шиманский
« _____ » _____ 20 ____ г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Исследование спектрально-люминесцентных свойств комплексов
редкоземельных элементов с β -дикетонами

22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»

22.03.01.02 «Физико-химия материалов и процессов»

Научный руководитель _____ проф. д-р хим.наук Лосев В.Н.

Выпускник _____ Шалда С.О.

Красноярск 2017

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт Цветных Металлов и Материаловедения
Композиционные Материалы и Физико-Химия Металлургических Процессов

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

_____ А.Ф. Шиманский

« ____ » _____ 20 ____ г

ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ
в форме бакалаврской работы

Студенту Шалда Светлане Олеговне

Группа ЦМ 13-05 Б Направление (специальность) 22.03.01.02 «Физико-химия материалов и процессов»

Тема выпускной квалификационной работы Исследование спектрально люминесцентных свойств редкоземельных элементов с β -дикетонами

Утверждена приказом по университету № _____ от _____

Руководитель ВКР В.Н.Лосев, профессор, доктор химических наук

Исходные данные для ВКР Литературные данные по люминесценции комплексов редкоземельных элементов с кислородсодержащими органическими реагентами

Перечень разделов ВКР 3 раздела (литературная часть, методическая часть, экспериментальная часть)

Перечень графического материала презентация по теме исследования

Руководитель ВКР _____

Лосев В.Н.

Задание принял к исполнению _____

Шалда С.О.

« ____ » _____ 20__ г.

РЕФЕРАТ

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ,
β-ДИКЕТОНЫ, КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ, ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ, САМАРИЙ, ДИСПРОЗИЙ, ТЕРБИЙ.

Выпускная квалификационная работа по теме «Исследование спектрально-люминесцентных характеристик редкоземельных элементов с β-дикетонами» содержит 54 страницы, 25 рисунков, 3 таблицы, 30 использованных источников.

В последние годы возрастает использование редкоземельных элементов в различных областях науки и техники, вследствие их уникальных свойств. Низкие содержания редкоземельных элементов в природных и промышленных объектах ставят задачу разработки высокочувствительных и селективных методик их определения. Перспективным для определения редкоземельных элементов является люминесцентный метод, характеризующийся высокой чувствительностью и селективностью, к тому же не требующий сложного аппаратного оформления.

Целью настоящей работы является исследование спектрально-люминесцентных характеристик комплексов редкоземельных элементов с β-дикетонами и определение оптимальных условий комплексообразования.

Получены пять люминесцирующих комплексов: Sm^{3+} с теноилтрифторацетоном; Tb^{3+} с теноилтрифторацетоном; Dy^{3+} с ацетилацетоном; Tb^{3+} с ацетилацетоном; Sm^{3+} с 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолом-5-он. Определены оптимальные условия образования комплексов, разработаны методики люминесцентного определения самария, диспрозия и тербия и рассчитаны их метрологические характеристики.

Разработанные люминесцентные методики могут использоваться при определении низких содержаний самария, диспрозия и тербия в природных и промышленных объектах.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	7
1 Литературная часть	8
1.1 Общие сведения о редкоземельных элементах	8
1.2 Формирование излучательного состояния соединений редкоземельных элементов	10
1.3 Люминесцентные свойства соединений редкоземельных элементов ...	14
1.4 β -дикетоны как органические реагенты для определения редкоземельных элементов	19
1.5 Люминесцентное определение редкоземельных элементов	22
2 Методическая часть	26
2.1 Реактивы и посуда	26
2.2 Оборудование и методика измерений	27
2.3 Методика эксперимента	28
2.3.1 Приготовление растворов	28
3 Экспериментальная часть	32

3.1	Спектрально люминесцентные характеристики комплексов РЗЭ с β -дикетонами	32
3.2	Время образования люминесцирующих комплексов	39
3.3	Влияние pH раствора на образование люминесцирующих комплексов РЗЭ с β -дикетонами	40
3.4	Влияние концентрации реагентов на интенсивность люминесценции комплексов РЗЭ с β -дикетонами	42
3.5	Время жизни люминесценции	44
3.6	Метрологические характеристики методик люминесцентного определения самария, диспрозия и тербия с использованием β -дикетонов	46
	Выводы	50
	Список используемых источников	51

ВВЕДЕНИЕ

Определение низких концентраций редкоземельных элементов в объектах различного вещественного состава и агрегатного состояния до настоящего времени остается актуальной задачей. Среди методов определения элементов люминесцентный метод характеризуется высокой чувствительностью и селективностью и не требует сложного и дорогостоящего оборудования. Редкоземельные элементы образуют люминесцирующие комплексы преимущественно с кислород- и/или азотсодержащими лигандами. Наличие у комплексов редкоземельных элементов люминесценции и ее интенсивность зависят от природы и строения лиганда. В связи с этим актуальным является поиск лигандов, при взаимодействии с которыми, образуются интенсивно люминесцирующие комплексы редкоземельных элементов и исследование их спектроскопических характеристик. Среди различных органических реагентов наибольший интерес представляют соединения, имеющие в своем составе две кислородсодержащие группы, которые при координации с ионами металлов образуют циклическое (хелатное) соединение, обладающее высокой устойчивостью. Одними из таких типов реагентов являются β -дикетоны.

Целью данной работы является исследование спектрально-люминесцентных характеристик комплексов редкоземельных элементов с β -дикетонами и определение оптимальных условий комплексообразования.

Из поставленной цели вытекают следующие задачи:

1. Определение оптимальных условий образования люминесцирующих соединений Sm, Dy, Tb с β -дикетонами.
2. Исследование спектрально-люминесцентных характеристик комплексов Sm, Dy, Tb с β -дикетонами.
3. Разработка методик люминесцентного определения самария, диспрозия и тербия.

1 Литературная часть

1.1 Общие сведения о редкоземельных элементах

Редкоземельные элементы (РЗЭ) – это 15 элементов III группы периодической системы Менделеева, включающие лантан и лантаноиды: церий, самарий, празеодим, тулий, неодим, прометий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, иттербий и лютеций. Элементы Ce-Eu называют легкими, а Gd-Lu-тяжелыми лантаноидами.

Вследствие кристаллохимического сродства, определяемого близкими величинами ионных радиусов от 1,06 Å у лантана до 0,85 Å у лютеция с закономерным уменьшением вследствие так называемого лантаноидного сжатия в этом ряду элементов существует схожесть поведения РЗЭ.

РЗЭ довольно широко распространены в природе, и в небольших количествах содержатся в различных минералах, горных породах, морской воде, почвах, в минеральных остатках растений и животных, углях. Помимо этого РЗЭ содержатся в небесных телах [1]. Распространенность редкоземельных элементов представлена в таблице 1.

Если сравнить распространенность РЗЭ с распространенностью других элементов, получим, что наиболее редкий элемент - тулий ($8 \cdot 10^{-5}$ %). Его содержание в земной коре сопоставимо с содержанием таких элементов как сурьма и кадмий [1]. Наиболее распространенного среди РЗЭ церия ($4,5 \cdot 10^{-3}$ %) в земной коре почти столько же, сколько цинка, олова или свинца. Однако РЗЭ не образуют собственных месторождений, а скопление их минералов незначительно, что позволяет отнести РЗЭ к рассеянным элементам.

Несмотря на то, что почти все редкоземельные элементы выделены в элементном состоянии, физические свойства до сих пор изучены мало. Более изученными с точки зрения физических свойств являются так называемые легкие РЗЭ, а для некоторых тяжелых редких земель не известны даже температуры плавления [2].

Таблица 1 - Распространенность РЗЭ в земной коре

Элемент	Атомный номер	Содержание в земной коре, вес.% *
La	57	0,00180
Ce	58	0,00450
Pr	59	0,00070
Nd	60	0,00250
Pm	61	-
Sm	62	0,00070
Eu	63	0,00012
Gd	64	0,00100
Tb	65	0,00015
Dy	66	0,00045
Ho	67	0,00013
Er	68	0,00040
Tm	69	0,00008
Yb	70	0,00030
Lu	71	0,00010
Y	39	0,00280

*Данные представленной таблицы не учитывают содержания РЗЭ в гидросфере и атмосфере.

Цвет металлов преимущественно серебристо-белый, различаются только оттенком. Металлы празеодим и неодим обладают желтизной, которая объяснима наличием окисленной пленки на их поверхности, вследствие быстрого окисления на воздухе. В дисперсном состоянии РЗЭ имеют более серые цвета, вплоть до черного.

Твердость редкоземельных элементов и удельный вес растут с увеличением их порядкового номера. Также изучены парамагнитные свойства РЗЭ, которые усиливаются с понижением температуры [3].

Всем редкоземельным элементам присуща большая реакционная способность. Легкие РЗЭ загораются в присутствии кислорода при нагревании, образуя окислы. Горение редких металлов сопровождается большим выделением тепла и света. Из-за достаточно высокого сродства к кислороду, которое понижается с увеличением порядкового номера, РЗЭ являются довольно хорошими восстановителями и восстанавливают различные оксиды до металлов.

1.2 Формирование излучательного состояния соединений редкоземельных элементов

РЗЭ обладают подобными химическими свойствами, что осложняет их внутригрупповое разделение. Химические методы анализа лантаноидов используются для определения их общего содержания, или для отдельного определения смеси элементов цериевой и иттриевой подгрупп. Спектрофотометрические и люминесцентные методы позволяют осуществить индивидуальное определение РЗЭ. Эти методы отличаются от других физико-химических методов простотой выполнения определения и низкими пределами обнаружения лантаноидов. Наличие окраски соединений РЗЭ и/или их люминесценции связано с переходами электронов, заполняющих 4f оболочку, экранированную от влияния окружающих полей $5s^2p^6$ оболочкой. РЗЭ в комплексах с органическими реагентами обладают характерными узкими полосами в спектрах поглощения и люминесценции в области 400-800 нм. Положение спектров поглощения и люминесценции и их максимумов зависит от количества возбужденных состояний, которое, в свою очередь, зависит от числа электронов, находящихся на 4f-оболочке [4].

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). Люминесценция ионов

редкоземельных элементов происходит при возбуждении следующими видами излучений: видимым, ультрафиолетовым, рентгеновским или катодным.

Люминесценция наблюдается в водных растворах солей у элементов от церия до диспрозия. Наиболее интенсивная люминесценция в видимой области спектра в растворах солей и комплексных соединениях наблюдается для ионов самария, европия, тербия и диспрозия. Линии других редкоземельных элементов находятся в УФ- или ИК-области спектра.

Люминесценция ионов РЗЭ может быть возбуждена в узких полосах поглощения, которые соответствуют электронным переходам внутри $4f-4f^*$ -оболочки. Хотя эти переходы запрещены согласно правилам отбора, но они возможны при комплексообразовании РЗЭ с органическими реагентами. Помимо формы спектра и положения его максимума, важной характеристикой люминесценции является ее длительность (время жизни люминесценции). Время жизни люминесценции ионов РЗЭ составляет от 10 до 500 мкс. В комплексных соединениях РЗЭ с органическими лигандами время жизни люминесценции увеличивается и, например, у ионов тербия составляет 800-1200 мкс.

Методики определения РЗЭ основанные на регистрации люминесценции комплексов с неорганическими лигандами не нашли широкого применения ввиду низкой интенсивности люминесценции данных соединений.

В спектре люминесценции иона самария наблюдаются три полосы с максимумами при 565, 600 и 645 нм, которые соответствуют переходам $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, $^6H_{7/2}$ и $^6H_{9/2}$. В спектре люминесценции иона тербия присутствует семь полос, соответствующих переходам с уровня 5D_4 на уровни основного мультиплета 7F . Наиболее яркая полоса зеленого цвета наблюдается при длине волны 545 нм, соответствующая переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. У иона диспрозия наблюдаются полосы люминесценции с максимумами при 480, 576 и 670 нм, которые соответствуют следующим переходам $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$,

${}^6\text{H}_{13/2}$, ${}^6\text{H}_{11/2}$. «Сверхчувствительному» электронному переходу соответствует полоса с максимумом при 576 нм, соответствующая переходу ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ [5].

В последнее время возрос интерес к люминесценции комплексных соединений редкоземельных элементов с органическими реагентами в растворах. На сегодняшний день известно, что возбуждение ионов самария, тербия и диспрозия в комплексах с органическими реагентами происходит при облучении растворов комплекса светом, не поглощаемым непосредственно ионами лантаноидов. В данном случае поглощение света обусловлено электронными переходами внутри органической части комплекса с последующим переходом на электронные уровни металл-комплексобразователя (рис. 1). При поглощении кванта света молекула органического соединения переходит в возбужденное синглетное состояние S_1 .

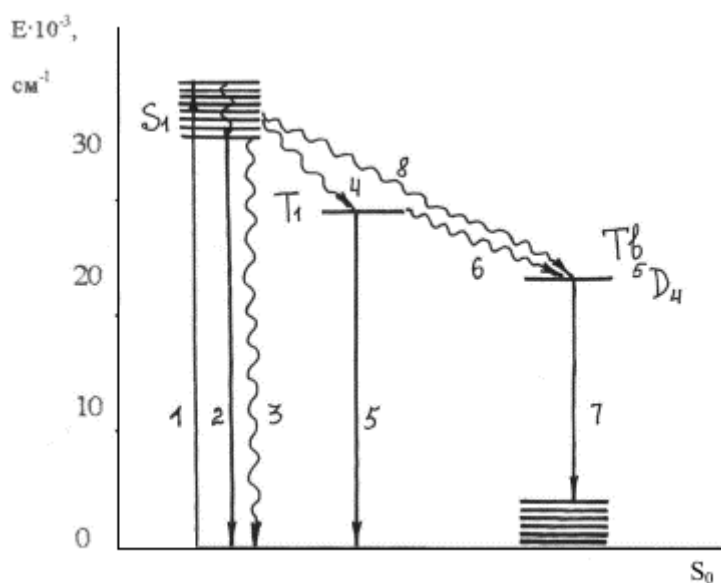


Рисунок 1 - Схема переноса энергии к иону тербия от возбужденного состояния органической части комплекса: 1 – поглощение кванта света; 2 – люминесценция лиганда; 3 – безызлучательная дезактивация органической молекулы; 4 – переход энергии из S_1 на T_1 ; 5 – фосфоресценция; 6 – передача энергии с T_1 на резонансный уровень ${}^5\text{D}_4$ Tb; 7 – люминесценция ионов тербия; 8 - передача энергии с S_1 на резонансный уровень Tb.

Из состояния S_1 молекула может вернуться в свое основное состояние в результате излучательного перехода между уровнями лиганда, или перейти на триплетный уровень T_1 органической части комплекса в результате интеркомбинационной конверсии. Если энергия триплетного уровня больше резонансного уровня редкоземельных элементов, то она может передаваться иону РЗЭ внутримолекулярно, при этом ион РЗЭ переходит в возбужденное состояние и выделяет квант света. Люминесценция ионов лантаноидов проявляется лишь в том случае, когда энергия триплетного состояния равна или выше резонансного уровня ионов Sm^{3+} , Tb^{3+} и Dy^{3+} . В случае, когда энергия триплетного состояния органической молекулы ниже энергии резонансных уровней ионов лантанидов, люминесценции не происходит.

Также возможно возбуждение иона РЗЭ при прямом переносе энергии с первого возбужденного синглетного состояния (рис.1) на уровни иона металла, однако в большинстве случаев данный механизм большой роли не играет. Перенос энергии через нижнее триплетное состояние возможен в том случае, когда скорость переноса энергии с синглетного возбужденного уровня меньше, чем скорость внутренней конверсии в основное состояние. На рис. 2 приведены возможные процессы переноса энергии на примере комплексов тербия и европия [5].

Согласно приведенной на рис. 2 схеме, перенос энергии к иону лантаноида возможен как от низшего колебательного уровня синглетного состояния S_1 , так и от триплетного состояния T_1 . Несмотря на это, возможен также обратный переход энергии, происходящий от уровня иона лантаноида к триплетному уровню T_1 . Одновременно с этими процессами существуют процессы безызлучательной дезактивации уровней S_1 , T_1 и резонансных уровней Ln^{3+} , также возможна излучательная дезактивация резонансных уровней иона лантанида, которая ведет к люминесценции. Большое количество исследований посвящено именно механизму переноса энергии в комплексах РЗЭ. Во многих работах обобщены результаты

изучения переноса энергии в комплексах редкоземельных элементов с органическими реагентами.

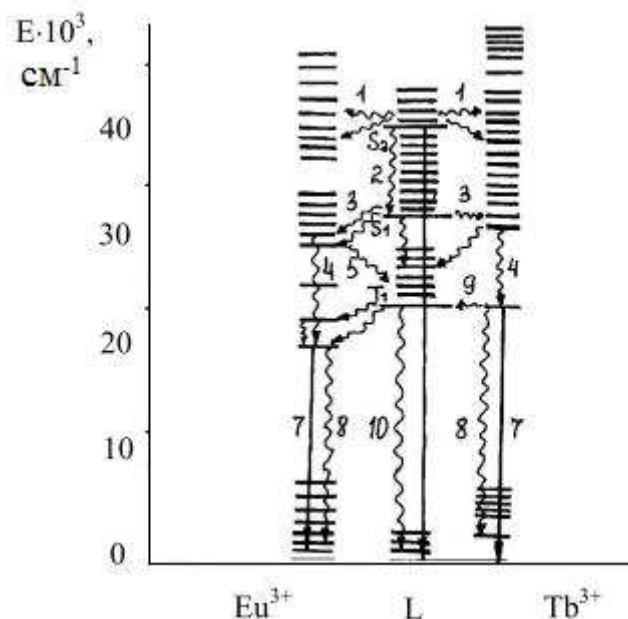


Рисунок 2 - Миграция энергии в комплексах Tb³⁺ и Eu³⁺. Показан только один лиганд (L), имеющий нижний триплетный уровень выше излучательного уровня Eu³⁺, но и ниже излучательного уровня Tb³⁺.

В целом можно отметить, что в большинстве случаев, независимо от механизма, довольно эффективным процессом является внутримолекулярный перенос энергии, который приводит к люминесценции ионов редкоземельных элементов с высокими квантовыми выходами.

1.3 Люминесцентные свойства соединений редкоземельных элементов

Люминесцентные свойства РЗЭ проявляются и в природных минералах. Так в работе [6] исследована люминесценция ионов Pr³⁺, Nd³⁺ и Tm³⁺ в кристалле флюорита, также измерена люминесценция Ce³⁺, Sm²⁺, Eu²⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Er³⁺ и Yb³⁺ и определены электронные переходы между уровнями энергии ионов Ho³⁺ и Er³⁺ для природного кристалла флюорита. Показано, что расхождение между энергиями штарковских уровней ионов

гольмия и эрбия в синтетических и природных кристаллах вызваны различиями в напряженности кристаллического поля природных и синтетических кристаллов.

Люминесценция Ce^{3+} и Eu^{2+} в тернезите описана в работе [7]. Продемонстрировано, что три измеренных излучения полосы ионов Ce^{3+} происходят из трех неэквивалентных катионных местоположений. Эмиссия Eu^{2+} представлена двумя полосами. Высказано предположение, что более интенсивная полоса при 530 нм связана с двумя катионными местоположениями. Длины волн полос излучения Ce^{3+} 407 и 440 нм и Eu^{2+} 530 и 620 нм в тернезите с низким содержанием Р и в синтетическом кристалле силикокарнотите схожи. Показано, что возможно осуществить люминесцентные измерения минералов в виде мелких зерен из петрографического тонкого разреза, даже без использования конфокального микроскопического устройства.

Исследования люминесценции РЗЭ в природных минералах перенесены на исследование люминесцентных свойств различных синтетических материалов. Так в работе [8] получен ряд новых кристаллических люминофоров редкоземельных комплексов на основе полиоксвольфраматов. Ион Ln^{3+} в $[\text{Ln}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$ находится в восьмикоординатной асимметричной среде C_1 точечной группы. Спектры возбуждения кристаллических люминофоров содержат интенсивные линии при 403, 395 и 367 нм соответственно. Спектр излучения кристалла люминофора содержит интенсивные полосы при 614 и 702 нм, соответствующие $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ и $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ переходам Eu^{3+} . Вторым тип люминофора имеет интенсивное оранжево-красное свечение при 598,7 нм, отнесенное к $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ переходам.

Исследованы спектрально-люминесцентные характеристики керамики $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, легированной ионами Tb^{3+} [9]. Широкая полоса возбуждения, вызванная спин-разрешенными ($\lambda_m = 266$ нм) 4f-5d-переходами ионов Tb^{3+} . Кроме того, в спектрах возбуждения люминесценции микрокерамики

наблюдается дополнительная широкая зона возбуждения, вызванная спин-запрещенными ($\lambda_m = 295$ нм) 4f-5d переходами ионов Tb^{3+} . Интенсивные линии, связанные с переходами $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ и $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 6, 5, 4, 3$), наблюдаются в спектрах люминесценции при рентгеновском и УФ-возбуждении люминесценции. В наноразмерной и микрокерамике $Gd_3Ga_5O_{12}$ доминируют люминесценции $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ (зеленая эмиссия при 546 нм) с концентрацией 1 мол.% Tb^{3+} . Усиленные рентгеновские и люминесцентные интенсивности ионов Tb^{3+} для нанокристаллической керамики $Gd_3Ga_5O_{12}$ по сравнению с микрокерамикой обусловлены лучшей стехиометрией и меньшим содержанием дефектов. В итоге получается зеленая эмиссия, поскольку концентрация Tb^{3+} достаточно высока, и между соседними ионами происходит перекрестная релаксация от 5D_3 до 5D_4 . Можно предположить, что фосфоры наночастиц $Gd_3Ga_5O_{12}$, легированные ионами Tb^{3+} являются перспективными материалами в зеленой спектральной области для различных оптических применений.

Люминесценция Eu^{3+} в пленках ниобато-танталатов исследована в работе [10].

Спектры люминесценции ниобато-танталатовой пленки легированной ионами Eu^{3+} демонстрируют широкие и интенсивные полосы излучения около 400 нм и хорошо известные эмиссионные линии $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (595 нм), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (614 нм), $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (654 нм) и $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (710 нм) переходов Eu^{3+} при возбуждении УФ-излучением. Наилучшее время жизни (1,22 мс) и наибольшая интенсивность люминесценции были получены для содержания 1,5% Eu^{3+} .

Высокомодулированные $CaWO_4: Sm^{3+}$ микросферы, полученные при pH 5-7 и их люминесценция описаны в работе [11]. Исследованные образцы показали розово-красное излучение после возбуждения при 240 нм.

Наибольшее практическое значение для аналитических целей имеет люминесценция РЗЭ с органическими лигандами. Так в работе [12] исследована люминесценция европия с новым лигандом бифениламидом.

Комплекс Eu^{3+} проявляет характерную флуоресценцию ионов европия. Время жизни уровня ${}^5\text{D}_0$ иона Eu^{3+} в комплексе составляет 0,68 мс, а квантовый выход люминесценции равен $2,54 \times 10^{-3}$ по отношению к сульфату хинина, использованного в качестве эталона. Показано, что низший электронный уровень триплетного состояния лиганда лучше соответствует резонансному уровню Eu^{3+} , чем Tb^{3+} .

Так в работе [13] синтезированы новые полимеры лантанидов на основе 5-(3,4-бис(тетразол-5-ил)фенокси) изофталевой кислоты и 1,10-фенантролина, интенсивно люминесцирующие в твердом состоянии.

Люминесценция разнолигандных комплексов Eu^{3+} , Sm^{3+} и Tb^{3+} с салициловой кислотой и 1,10-фенантролином описана в работе [14]. В данной работе синтезированы и охарактеризованы шесть новых лантаноидных комплексов с салициловой кислотой и фенантролином. Показано, что Eu^{3+} восьмикратно скоординирован с четырьмя N атомами двух бидентатных фенантролиновых лигандов и четырьмя атомами O из четырех монодентатных карбоксильных групп. Спектры люминесценции показывают, что энергия триплетного состояния салициловой кислоты подходит для сенсбилизации люминесценции Eu^{3+} , Sm^{3+} и Tb^{3+} , особенно для Tb^{3+} . В тройных комплексах, второй лиганд фенантролина значительно влияет на их люминесцентные свойства люминесценции. Координаты цветности и отличные фотолюминесцентные свойства комплексов позволяют использовать их в качестве перспективных материалов для красных, зеленых или желтых светодиодов.

В работе [15] изучен комплекс Pr^{3+} с пиразолом и 1,10-фенантролином. Спектр люминесценции иона Pr^{3+} имеет сложную структуру. Продемонстрировано, что существуют по крайней мере две экспоненциальные компоненты с временами жизни люминесценции 4-5 нс и 77-80 нс. Кратковременная составляющая может быть отнесена к флуоресценции лиганда, а долговременная – к люминесценции Pr^{3+} .

Синтезированы и охарактеризованы шесть производных пиразолона и их комплексы с ионами тербия [16]. Интенсивности люминесценции комплексов тербия достаточно велики, что доказывает нахождение триплетного уровня лигандов на соответствующем уровне по отношению с уровнями иона Tb^{3+} . Введение электронодонорной группы в лигандах увеличивает интенсивность люминесценции. Интенсивность люминесценции комплекса $TbY_4(NO_3)_3$ с EtA наибольшая среди всех исследованных комплексов, а квантовый выход флуоресценции составляет 0,647.

В работе [17] успешно синтезирован новый гибридный материал на основе каликс(4)арен-тетракарбоксилата и ионов тербия. Реакцию между хлоридом лантанида ир-трет-бутилкаликс(4)арен-тетракарбоновой кислотой (каликс-ТА) в молярном соотношении 1:3 проводили при $90^\circ C$ в течение 4 дней. Каликс-ТА-Тб демонстрировал моноэкспоненциальное время жизни распада люминесценции, что указывает только на один тип координационной среды иона лантанида.

Взаимосвязь электронной структуры и люминесцентных свойств тербия (III) с гексаметилфосфорамидом описана в работе [18]. Использование методов DFT, XPS и электронной спектроскопии (УФ-визуальное поглощение и люминесценция), позволило обнаружить, что механизм возбуждения люминесценции в комплексе $Tb(NO_3)_3HMPA_3$ связан с f-f-электронными переходами иона Tb^{3+} $^5D_J \leftarrow ^7F_6$ ($J = 2-4$) и $^5G_J \leftarrow ^7F_6$ ($J = 3, 5, 6$). Лиганды HMPA и NO_3 не участвуют в передаче энергии возбуждения электронов на резонансные уровни Tb^{3+} .

Люминесцентные свойства РЗЭ с органическими реагентами используются в медицине. Лантанидные комплексы с 2-тиофенкарбоновой кислотой и 2-(2-пиридинилметил)-гидразидом, обладающие высокой антибактериальной активностью, описаны в работе [19].

В работе [20] установлен чувствительный метод определения допамина, основанный на совместной люминесценции соединений тербия и

иттербия в присутствии серебра. Пределы обнаружения для допамина были уменьшены до уровня 10^{-10} М.

1.4 β -дикетоны как органические реагенты для определения редкоземельных элементов

Преимущественной степенью окисления РЗЭ является +3, однако в соединениях с различными лигандами они могут существовать в других степенях окисления. Так празеодим, тербий и церий могут образовывать соединения, в которых они имеют степень окисления +4, а европий, иттербий и самарий образуют соединения, в которых находятся в степени окисления +2. По своему поведению в реакциях комплексообразования с различными лигандами РЗЭ подобны поведению алюминия и железа в степени окисления +3, что определяет высокое сродство РЗЭ к кислород- и/или азотсодержащим лигандам.

Высокое сродство к кислородсодержащим соединениям обусловило использование β -дикетонов (1,3,-дикетоны, пентан-2,4,-дионы) в качестве лигандов для получения комплексов РЗЭ обладающих интенсивной окраской и/или люминесценцией [21].

β -дикетоны представляют собой кетоны с двумя карбонильными группами СО в составе молекулы, имеющие общую формулу $R_1-CO-CH_2-CO-R_2$, где R_1 , R_2 – радикалы различной природы. В процессе комплексообразования с РЗЭ образуются хелатные соединения, обладающие высокой устойчивостью

Отличительным признаком β -дикетонов является подвижность водородных атомов при втором углеродном атоме, что обуславливает высокую степень енолизации β -дикетонов (рисунок 3).

β -дикетоны проявляют кислотные свойства, причем за кислотность отвечают две формы – кето- и енольная [22].

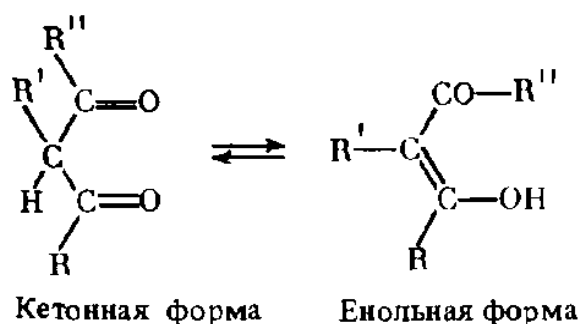


Рисунок 3– Енольная и кетонная форма β-дикетонов

На данный момент синтезировано большое число β-дикетонов, которые различаются природой, расположением и числом радикалов, связанных с их карбонильными группами. Природа самих радикалов влияет на физико-химические свойства как самих реагентов, так и их хелатов с металлами. β-дикетоны с алифатическими радикалами представляют собой в основном жидкие вещества, а с алициклическими и ароматическими – твердые с низкой растворимостью в воде и хорошей растворимостью в органических растворителях.

β-дикетоны применяют для определения целого ряда элементов периодической таблицы. Известно, что реакционной является енольная форма β-дикетонов. Ион металла-комплексообразователя, координируя кислород карбонильных групп β-дикетона, образует шестичленный цикл с отщеплением одного протона, что проявляется во влиянии на кислотность раствора. Поэтому одним из решающих факторов, которые влияют на полноту образования β-дикетонатов, а следовательно, и селективность методов определения различных элементов является значение pH водной фазы, что наиболее сильно проявляется при использовании методик спектрофотометрического и люминесцентного определения элементов. Кроме того, на избирательность определения ионов металла большое влияние оказывает природа радикала β-дикетона [23].

Комплексы РЗЭ обладают люминесценцией, что широко используется при разработке методик их люминесцентного определения.

β -дикетонаты редкоземельных металлов имеют особенные спектрально-люминесцентные свойства, что обуславливает их широкое применение в интегральной оптике, лазерной технике и медицинской диагностике. Европий- и тербий-содержащие комплексы, являющиеся светопреобразующими материалами, применяются в качестве покрытий для фотогальванических ячеек и служат преобразователями ультрафиолетового солнечного излучения в свет видимой области [22].

Ацетилацетон (АА) или пентан-2,4-дион - летучая бесцветная жидкость с температурой кипения 135-137 °С проявляет в водных растворах свойства слабой одноосновной кислоты (рисунок 4).

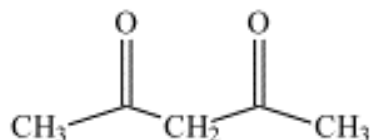


Рисунок 4 – Структурная формула ацетилацетона

АА с ионами металлов образует хелатный цикл, что обусловлено его строением (металлом замещается водородный атом, входящий в состав енольной гидроксильной группы). АА образует хелатные комплексы с ионами более пятидесяти металлов.

Теноилтрифторацетон (далее ТТФА) или 4,4,4-трифтор-1-(тиофен-2-ил) бутан-1,3-дион представляет собой светло-желтые кристаллы, с присущей им растворимостью в воде и органических окислителях (рисунок 5).

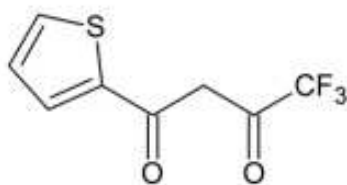


Рисунок 5 – Структурная формула теноилтрифторацетона

1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-он (далее ФМБП), структурная формула представлена на рисунке 6.

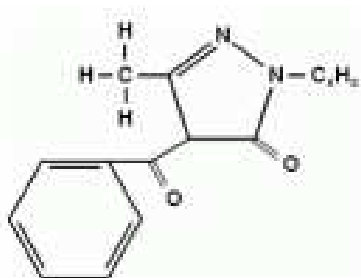


Рисунок 6 – Структурная формула 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-он

1.5 Люминесцентное определение редкоземельных элементов

Среди методик люминесцентного определения элементов наибольшей чувствительностью и селективностью характеризуются методики основанные на явлении так называемой «собственной люминесценции» - свечении, в формировании излучательного состояния которого принимают участие электроны иона металла-комплексобразователя [24].

Различают четыре основных типа формирования излучательного состояния комплексных соединений элементов (рис.7).

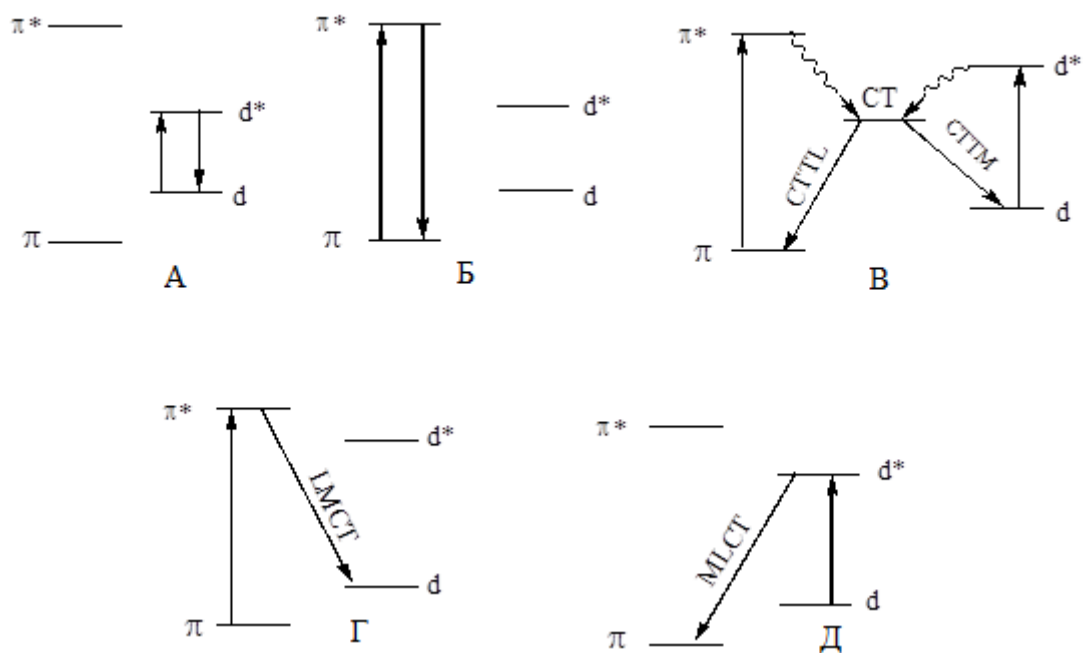


Рисунок 7 - Схема электронных переходов в комплексах ионов металлов с органическими лигандами

Первый тип (А). Возбуждение и люминесценция обусловлены электронными переходами между электронными уровнями иона металла комплексообразователя. Данный тип формирования излучательного состояния характерен для ртутеподобных ионов в растворах хлороводородной кислоты, а также для уранил-иона в водных растворах.

Второй тип (Б). Возбуждение и люминесценция локализованы в органической части комплекса, в этом случае практически невозможно отличить люминесценцию комплекса и свободного лиганда. Для определения элементов в этом случае используют экстракционное отделение комплекса элемента и его определение осуществляют по измерению интенсивности органического экстракта.

Третий тип (В). Возбуждение происходит в результате электронного перехода между уровнями иона металла или уровнями органической части комплекса. В дальнейшем происходит переход на молекулярный уровень комплекса (уровень переноса заряда CT-charge transfer), с которого

происходит переход с излучение света на основной уровень иона металла (СТТМ- charge transfer to metal) или основной уровень лиганда (СТТЛ- charge transfer to ligand). Данное свечение характерно для комплексов платиновых металлов, находящихся в низших степенях окисления, с N-гетероциклическими основаниями.

Четвертый тип (Г). Поглощение и возбуждение происходят между электронными уровнями органической части комплекса. Переход на основной уровень иона металла сопровождается излучением света. Этот тип люминесценции также отнесен к люминесценции с переносом заряда. Данный тип свечения обуславливает люминесценцию комплексов редкоземельных элементов.

Пятый тип (Д). Поглощение и возбуждение происходят между электронными иона металла-комплексобразователя В результате электронного перехода на основной уровень лиганда возникает люминесценция. Данный тип свечения также относится к люминесценции с переносом заряда и характерен для комплексов золота, серебра и меди в низших степенях окисления с серосодержащими лигандами.

В неорганических соединениях редкоземельных элементов поглощение и люминесценция преимущественно происходят по третьему типу. В комплексах редкоземельных элементов с органическими лигандами, поглощение и люминесценция осуществляется по четвертому типу.

Методики, основанные на регистрации люминесценции редкоземельных элементов с использование широкого перечня органических реагентов освещены в ряде монографий и обзорах [25; 26; 27; 28; 29; 30]. Опубликованные методики характеризуются низким пределом обнаружения редкоземельных элементов и достаточно высокой селективностью.

В исследовании, представленном в работе [25] описан интенсивно флуоресцирующий комплекс Tb^{3+} с тиабендазолом. Тиабендазол сенсibiliзирует флуоресцентное излучение иона Tb^{3+} . Определены оптимальные условия определения следов тербия. Оптимальная

концентрация тиабендазола составляет 0,3 Мм в ацетонитриле. Методика опробована при определении следов тербия в реальных образцах.

В работе [26] описана высокоэффективная флуориметрическая методика обнаружения низких концентраций тербия с использованием оптического диска. Принцип определения основан на избирательном тушении флуоресценции комплекса Tb^{3+} с N-2-нафтоил-8-диметиламино-нафталин-2-сульфоногидразидом. Методика использована для определения тербия в образцах фосфатной породы.

Сверхчувствительный флуоресцентный сенсор на основе раствора смеси органических кислот предложен для обнаружения тербия [27]. Достигнут предел обнаружения равный 0,55 мкМ. Предлагаемый датчик в дальнейшем может быть использован для мониторинга содержания тербия в окружающей среде.

В работе [28] исследованы спектрально-люминесцентные свойства комплекса Sm^{3+} с 8-гидроксихинолином, 2-метил-8-гидроксихиналином и 1,10-фенантролином. Комплексы интенсивно люминесцируют зеленым светом, что может быть использовано для определения следов самария.

Люминесцирующие комплексы Eu^{3+} и Tb^{3+} с пестицидом предложены для их определения по тушению люминесценции [29].

Метод люминесценции предложено использовать для определения редкоземельных элементов в золе из печей [30].

Однако влияние природы β -дикетонов на формирование излучательного состояния и интенсивность люминесценции комплексов редкоземельных элементов с ними в литературе отсутствуют.

2 Методическая часть

2.1 Реактивы и посуда

Исходные растворы самария, тербия и диспрозия готовили растворением точных навесок коммерческих препаратов оксидов в 2 М азотной кислоте. Рабочие растворы с меньшими концентрациями готовили разбавлением исходных растворов в деионизованной воде.

В работе использовали:

гидрокарбонат натрия кристаллический;

гидроксид натрия;

вода дистиллированная;

раствор теноилтрифторацетона 0,23%;

раствор 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразола-5-он 0,16%;

раствор ацетилацетона 2%;

раствор тербия, концентрацией 1,7390 г/л;

раствор диспрозия, концентрацией 1,6627 г/л;

раствор самария, концентрацией 1,58 г/л;

дозаторы лабораторные, объемом 100 мкл, 500 мкл, 1000 мкл;

промывалка пластмассовая;

бумага фильтровальная;

мерные колбы, объемом 25 мл, 50 мл, 100 мл;

стаканы, объемом 50 мл;

пипетки, объемом 1 мл, 2 мл, 5мл, 10 мл;

пробирки пластиковые с завинчивающейся крышкой, объемом 50 мл;

кюветы кварцевые.

2.2 Оборудование и методика измерений

Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции, интенсивность и времена жизни люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре LS-55 (Perkin-Elmer, США). Блок-схема спектрофлуориметра представлена на рисунке 8. При регистрации спектров возбуждения люминесценции на монохроматоре излучения выставляли длину волны соответствующую максимуму спектра люминесценции и осуществляли развертку монохроматора возбуждения люминесценции в диапазоне длин волн 250-400 нм. При регистрации спектров люминесценции на монохроматоре возбуждения люминесценции выставляли длину волны соответствующую максимуму спектра возбуждения люминесценции осуществляли развертку монохроматора люминесценции в диапазоне длин волн 400-800 нм. Определение времени жизни люминесценции вели с использованием программного обеспечения к спектрофлуориметру LS-55. Для снятия кривых затухания люминесценции устанавливали спектрофлуориметр в режим регистрации фосфоресценции, продолжительность цикла измерения между двумя стробирующими импульсами возбуждающего света – 20 мс, что достаточно для регистрации фосфоресценции комплексов редкоземельных металлов. Регистрацию кривой затухания люминесценции проводили путем регистрации интенсивности свечения через заданный интервал после строба возбуждающего света в диапазоне 10 – 1000 мкс. Регистрацию интенсивности люминесценции проводили в режиме «Single Read», устанавливая длины волн возбуждения и регистрации, соответствующие максимумам спектров возбуждения люминесценции и люминесценции.

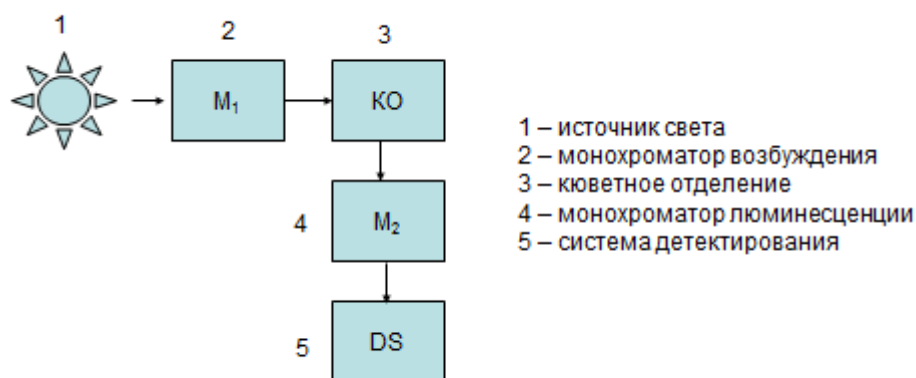


Рисунок 8 - Блок-схема спектрофлуориметра

Для получения кривой затухания люминесценции строили зависимость интенсивности люминесценции I_{lum} как функции от времени (τ) задержки регистрации после возбуждающего строба $I_{lum} = I(\tau)$, убывающей по экспоненциальному закону. Для расчета времени жизни люминесценции строили линейную зависимость $\ln(I_{lum}) = k \cdot \tau + b$. Время жизни (LT) рассчитывали как величину, обратную угловому коэффициенту аппроксимирующей прямой с обратным знаком: $LT = -(1/k)$. Погрешность измерения времени жизни не превышает 5%.

Иономер Seveneasy (Mettler-Toledo, Испания) использовали для измерения pH растворов. Взвешивание реактивов для приготовления растворов с точность до четвертого знака после запятой осуществляли на аналитических весах (Mettler Toledo, Испания).

2.3 Методика эксперимента

2.3.1 Приготовление растворов

Исходный 0,23%-ный раствор теноилтрифторацетона готовили путем растворения 0,115 г реактента в 50 мл дистиллированной воды.

Исходный 0,16%-ный раствор 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразола-5-он готовили путем растворения 0,08 г реагента в 50 мл дистиллированной воды.

Исходный 2%-ный раствор ацетилацетона готовили растворением 0,5 г реагента в 25 мл дистиллированной воды.

Рабочий 0,002 %-ный раствор ацетилацетона готовили смешиванием 50 мкл 2%-ного раствора с дистиллированной водой в колбе объемом 50 мл.

В работе использовали рабочие растворы диспрозия самария и тербия с концентрацией 30 мкг/мл.

Получение комплексных соединений РЗЭ с органическими реагентами проводили в колбе вместимостью 25 мл состоящем из следующих этапов:

- 1) отбор некоторого объема раствора соответствующего металла;
- 2) добавление к раствору металла рассчитанный объем дистиллированной воды;
- 3) смешивание полученного на предыдущих этапах раствора с определенным объемом раствора органического реагента;
- 4) доведение до необходимого значения рН путем добавления нескольких гидроксида натрия с контролем рН на иономере.

Для изучения влияния концентрации органического реагента в ряд колб вместимостью 25 мл вводили 2 мл раствора Sm, 2 мл раствора Tb, 6,4 мл раствора Dy концентрацией 30 мкг/мл, добавляли раствор реагента (объемы растворов реагента и их концентрации приведены в таблице 2), доводили рН до 6 - 7 и добавляли воду до метки.

Для изучения влияния рН раствора ряд колб вместимостью 25 мл вводили 2 мл раствора Sm, 3 мл раствора Tb, 2 мл раствора Dy концентрацией 30 мкг/м; добавляли 220 мкл (комплекс Sm+ТТФА), 35 мкл (комплекс Tb+ТТФА) 0,01М раствора ТТФА, 20 мл (Tb+AA), 5 мл (Dy+AA) 0,0002 М раствора AA, 550 мкл 0,005 М раствора ФМБП. Затем добавляли NaOH для создания кислотности от 4 до 9 и воду до метки.

Таблица 2 – Объемы и концентрации реагентов, используемые при изучении влияния концентрации лигандов на интенсивность люминесценции

Элемент	Реагент	Объемы, мл	Исходная концентрация реагента, М
Sm	ТТФА	110·10 ⁻⁶ 160·10 ⁻⁶ 200·10 ⁻⁶ 220·10 ⁻⁶ 235·10 ⁻⁶ 250·10 ⁻⁶	0,01
Tb	ТТФА	1·10 ⁻⁶ 10·10 ⁻⁶ 15·10 ⁻⁶ 20·10 ⁻⁶ 25·10 ⁻⁶ 30·10 ⁻⁶	0,01
Dy	АА	1,5 3 4 5 6 7,5	0,0002
Tb	АА	1,5 3 4 5 6 7,5	0,0002
Sm	ФМБП	110·10 ⁻⁶ 220·10 ⁻⁶ 440·10 ⁻⁶ 550·10 ⁻⁶	0,005

		$755 \cdot 10^{-6}$	
--	--	---------------------	--

Для построения градуировочных графиков в ряд колб вместимостью 25 мл вводили от 0,4 до 10 мл раствора металла с концентрацией 30 мкг/мл; добавляли 220 мкл (комплекс Sm+ТТФА), 35 мкл (комплекс Tb+ТТФА) 0,01М раствора ТТФА, 20 мл (Tb+АА), 5 мл (Dy+АА) 0,0002 М раствора АА, 550 мкл 0,005 М раствора ФМБП; доводили оптимальное значение рН раствора равное 6 (комплексы Sm+ТТФА, Tb+ТТФА), 7 (комплексы Dy+АА, Tb+АА, Sm+ФМБП) и добавляли воду до метки.

Аликвоту (2 мл) приготовленных растворов переносили в кварцевую кювету, которую помещали в кюветное отделение спектрофлуориметра и регистрировали спектры возбуждения люминесценции, люминесценции, интенсивность люминесценции и времена жизни люминесценции.

3 Экспериментальная часть

3.1 Спектрально люминесцентные характеристики комплексов РЗЭ с β -дикетонами

В спектре возбуждения люминесценции комплекса Sm^{3+} с ТТФА в диапазоне 250 - 400 нм наблюдается две широкие полосы: интенсивная полоса с максимумом при 364 нм и полоса средней интенсивности с максимумом при 272 нм (рис.9). В спектре люминесценции комплекса Sm^{3+} с ТТФА в диапазоне 400 – 750 нм наблюдаются три узкие интенсивные полосы с максимумами при 565 нм, 600 нм и 645 нм, соответствующие электронным переходам ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^6\text{H}_{7/2}$ и ${}^6\text{H}_{9/2}$. Спектры возбуждения люминесценции комплекса Sm^{3+} с ФМБП также состоит из двух полос разной интенсивности в диапазоне 250 – 400 нм с максимумами при 348 нм и 266 нм (рис.10). В спектре люминесценции данного комплекса наблюдаются три интенсивные полосы с максимумами при 565 нм, 600 нм и 645 нм. Полоса в спектре люминесценции в области 470-550 нм обусловлена свечением лиганда. Сдвиг спектра возбуждения люминесценции комплекса самария с ТТФА в коротковолновую область относительно спектра возбуждения люминесценции комплекса самария с ФМБП обусловлен природой органического реагента и наличием ароматических заместителей в молекуле реагента. В результате этого увеличивается энергия возбужденного уровня реагента и возрастает вероятность безызлучательных переходов с возбужденного уровня реагента в основное состояние, что в свою очередь приводит к значительному снижению интенсивности люминесценции комплекса самария с ФМБП по сравнению с интенсивностью люминесценции комплекса самария с ТТФА.

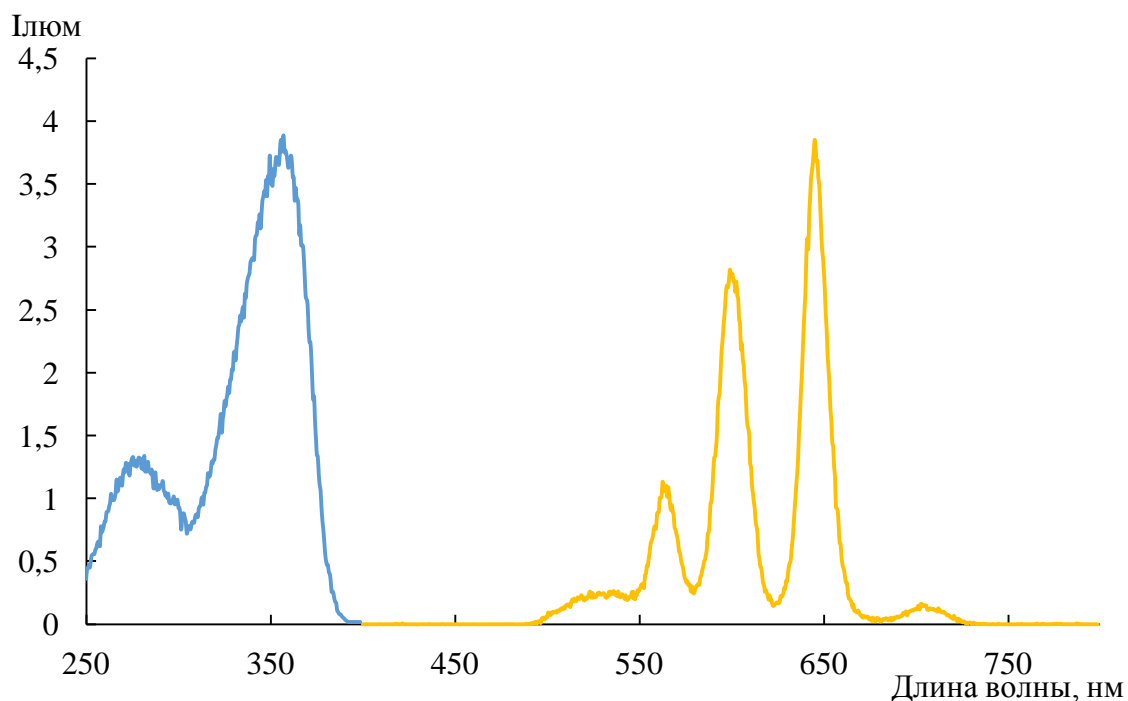


Рисунок 9 – Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции
комплекса Sm³⁺ с ТТФА

$C_{\text{ТТФА}}=9,1 \times 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{Sm}}=2,48$ мкг/мл; pH 7

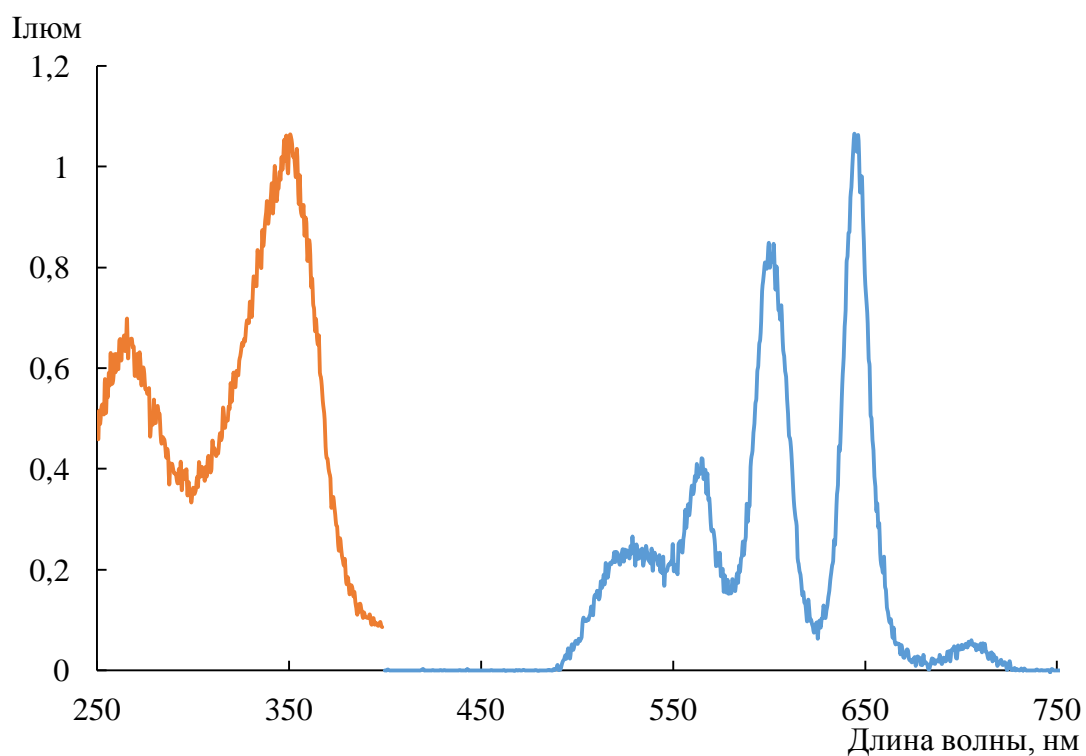


Рисунок 10 - Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции
комплекса Sm³⁺ с ФМБП

$C_{\text{ФМБП}}=1,2 \times 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{Sm}}=2,48$ мкг/мл; pH 7

В спектре возбуждения комплекса самария с АА наблюдается две полосы низкой интенсивности с максимумами при 270 нм и 380 нм. Спектр люминесценции представляет собой широкую бесструктурную полосу, расположенную в области 400-700 нм, соответствующей области спектра люминесценции иона самария. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции комплекса самария с АА идентичны спектрам возбуждения люминесценции и люминесценции свободного лиганда (рис.11). Отсутствие в спектре люминесценции полос соответствующих излучению иона самария обусловлено тем, что первый возбужденный синглетный уровень лиганда расположен на одном уровне, а триплетный уровень лиганда расположен ниже триплетного электронного уровня лиганда, что делает невозможным перенос электрона с триплетного уровня лиганда на триплетный уровень иона самария. Поэтому в спектрах возбуждения люминесценции и люминесценции комплекса присутствует только полоса лиганда и отсутствует полоса люминесценции, принадлежащая иону самария.

Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции комплексов Dy^{3+} с ТТФА и ФМБП идентичны спектрам возбуждения люминесценции и люминесценции свободных лигандов (рис.12, 14 соответственно) и свидетельствуют об отсутствии люминесценции иона Dy^{3+} .

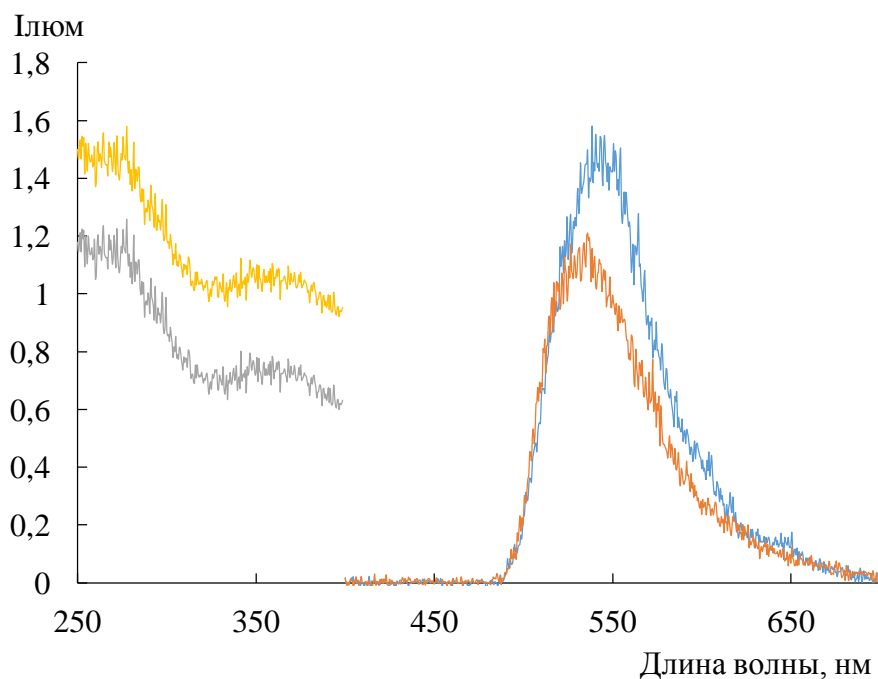


Рисунок 11 -Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции
 комплекса Sm^{3+} с АА и реагента

$C_{\text{AA}}=9,787 \times 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{Sm}}=2,48$ мкг/мл; рН 7

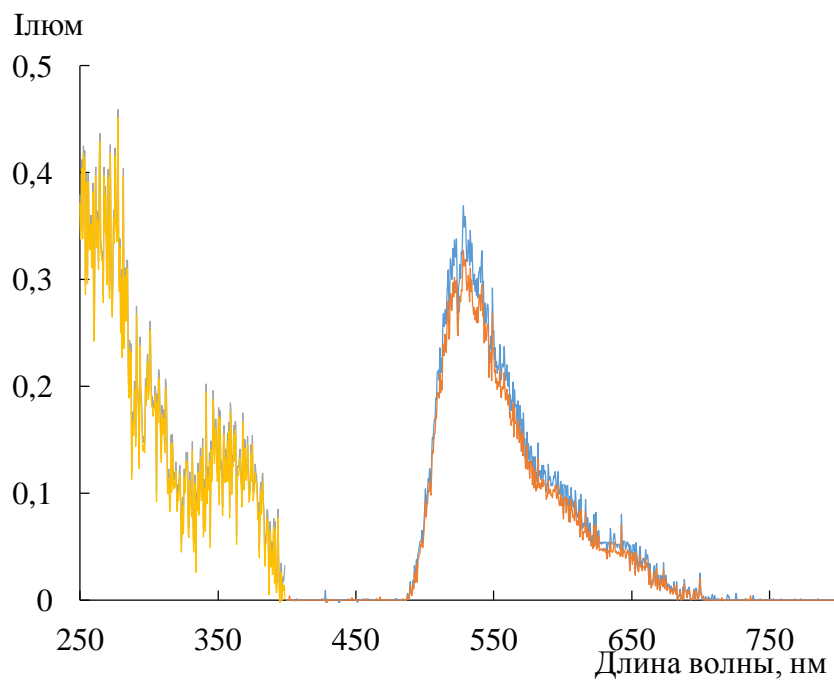


Рисунок 12 - Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции
 комплекса Dy^{3+} с ТТФА и чистого реагента

$C_{\text{ТТФА}}=9,1 \times 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{Dy}}=7,68$ мкг/мл; рН 7

Спектр возбуждения люминесценции комплекса Dy^{3+} с АА представляет собой широкую бесструктурную полосу с максимумом при 291 нм. Спектр люминесценции комплекса Dy^{3+} с АА представляет собой одну узкую интенсивную линию с максимумом при 576 нм (рисунок 13).

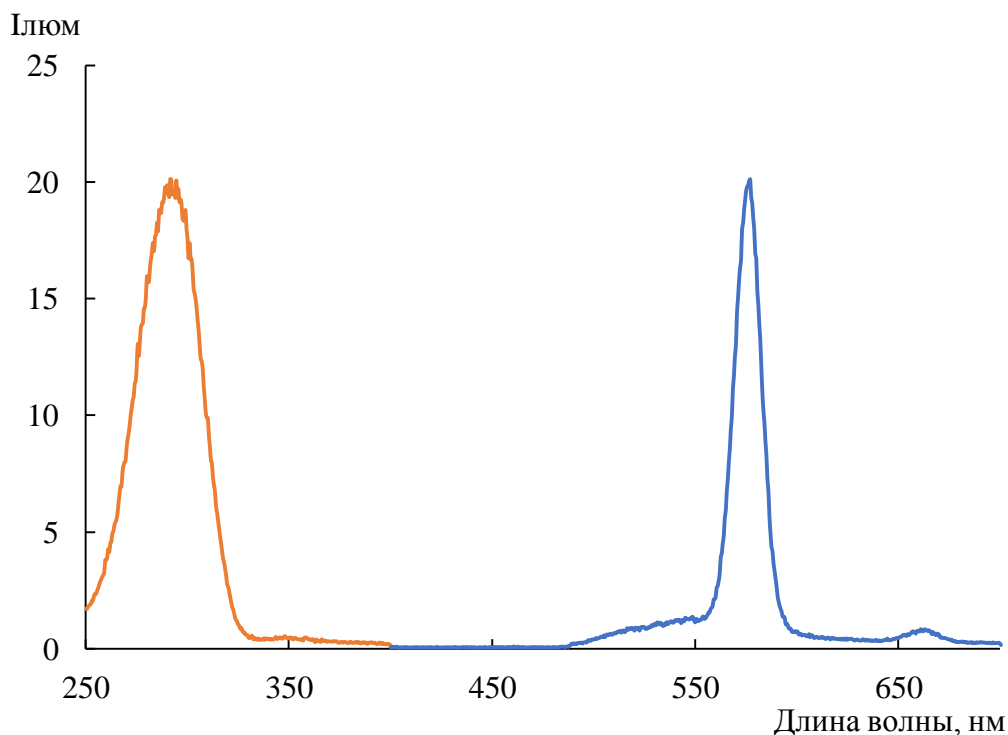


Рисунок 13 - Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции комплекса Dy^{3+} с АА

$$C_{AA}=3,9 \times 10^{-5} \text{ моль/л; } C_{Dy}=7,68 \text{ мкг/мл; pH } 7$$

Согласно литературным данным [9; 14; 20] в спектре люминесценции иона тербия должно присутствовать семь полос, соответствующих переходам с уровня 5D_4 на уровни основного мультиплета 7F . Наиболее яркая полоса зеленого цвета наблюдается при длине волны 545 нм, соответствующая переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. В спектре возбуждения люминесценции комплекса Tb^{3+} с ТТФА, в области 250 – 400 нм наблюдаются две полосы с максимумами при 272 нм и 348 нм. В спектре люминесценции на фоне свечения лиганда наблюдается интенсивная полоса при 545 нм и слабые полосы с максимумами при 585 нм и 620 нм, соответствующие люминесценции иона Tb^{3+} (рисунок 15).

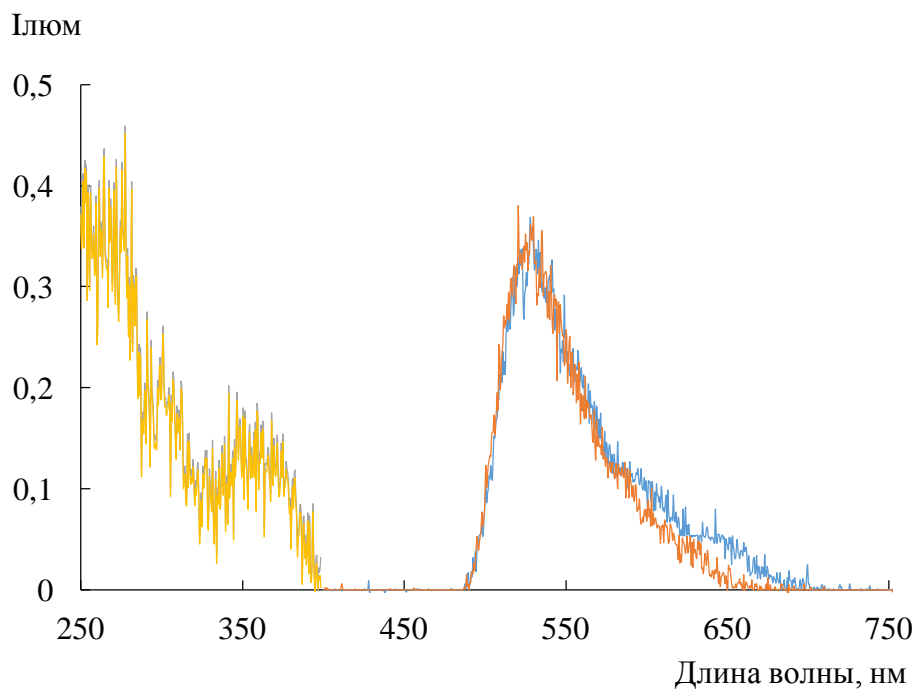


Рисунок 14 - Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции комплекса Dy^{3+} с ФМБП и чистого реагента

$C_{\text{ФМБП}}=4,789 \times 10^{-5}$ моль/л; $C_{Dy}=7,68$ мкг/мл; рН 7

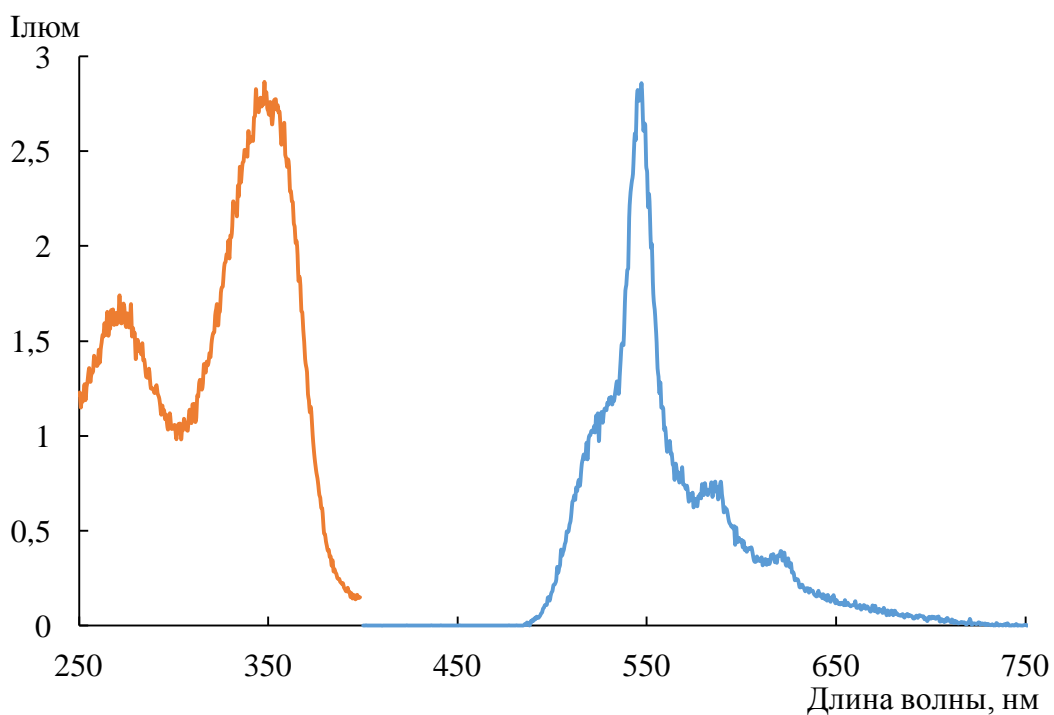


Рисунок 15 - Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции комплекса Tb^{3+} с ТТФА

$C_{\text{ТТФА}}=8,28 \times 10^{-6}$ моль/л; $C_{Tb}=1,252$ мкг/мл; рН 7

В спектре люминесценции комплекса Tb^{3+} с АА наблюдаются три разрешенные полосы: высокоинтенсивная при 545 нм и полосы с меньшей интенсивностью при 585 нм и 620 нм (рис.16). В спектре возбуждения люминесценции наблюдается единственная бесструктурная полоса с максимумом при 292 нм.

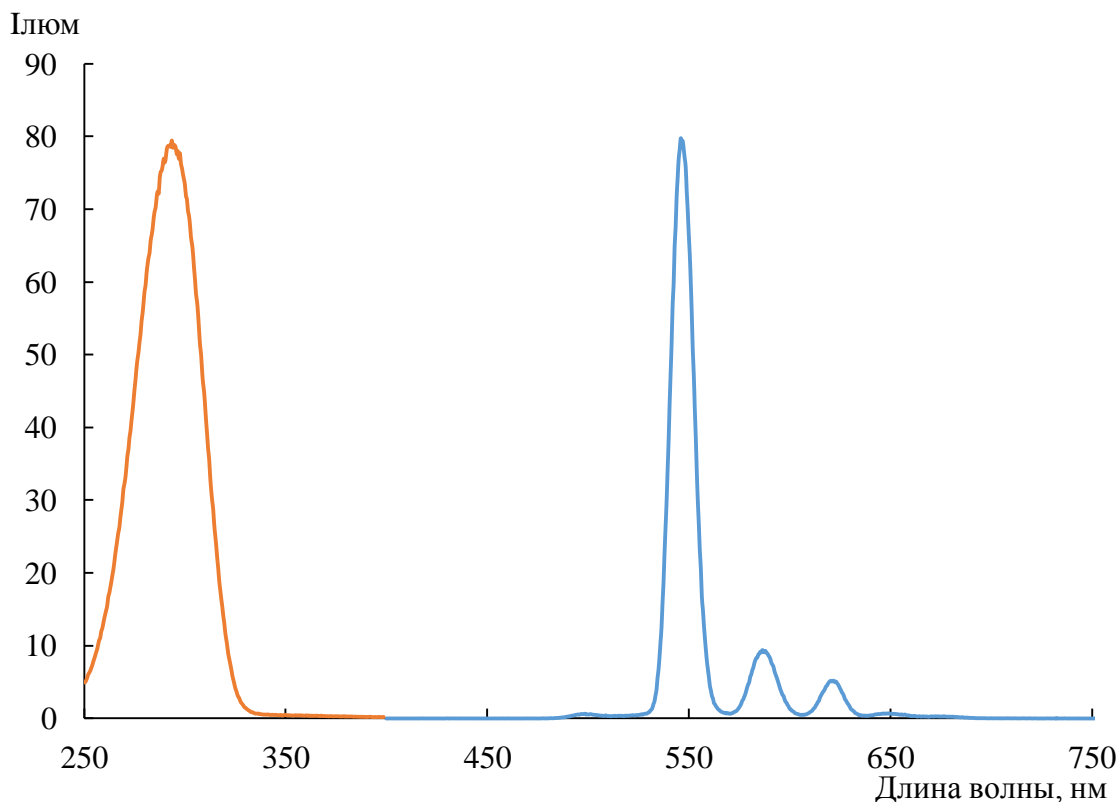


Рисунок 16 - Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции комплекса Tb^{3+} с АА

$$C_{AA}=1,56 \times 10^{-4} \text{ моль/л; } C_{Tb}=3,13 \text{ мкг/мл; pH } 7$$

В спектре возбуждения люминесценции комплекса Tb^{3+} с ФМБП наблюдаются две полосы с максимумами при 272 нм и 348 нм. Интенсивность данных полос значительно выше, чем интенсивность полос в спектре возбуждения люминесценции свободного лиганда. Кроме того, максимумы данных полос сдвинуты в область коротких длин волн по сравнению с положением максимумом спектра возбуждения лиганда. В

спектре люминесценции комплекса Tb^{3+} с ФМБП слабо проявляется при 545 нм на фоне свечения лиганда (рисунок 17).

Таким образом, для практического использования для целей люминесцентного определения самария, диспрозия и тербия наиболее приемлемы системы: Sm-ТТФА, Sm-ФМБП, Dy-АА, Tb-АА. В определенной степени может быть использована система Dy-ТТФА.

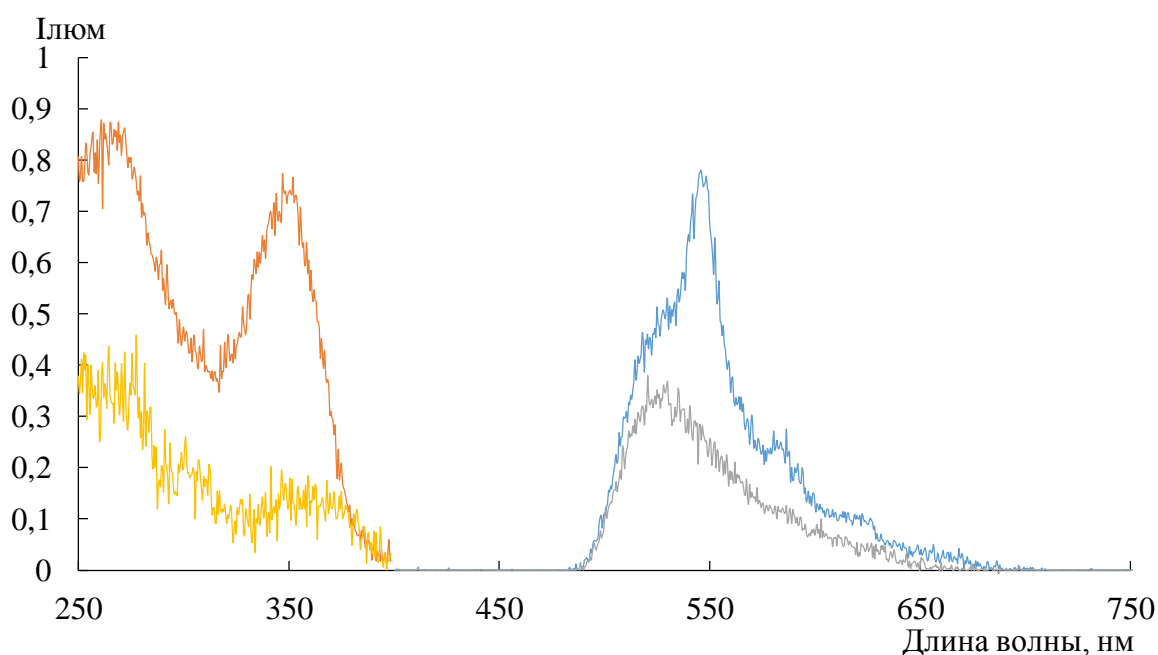


Рисунок 17 - Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции комплекса Tb^{3+} с ФМБП и чистого реагента

$$C_{\text{ФМБП}}=2,39 \times 10^{-5} \text{ моль/л; } C_{\text{Tb}}=3,13 \text{ мкг/мл; pH } 7$$

3.2 Время образования люминесцирующих комплексов

Редкоземельные элементы относятся к лабильным комплексам в реакциях замещения лигандов, поэтому время образования люминесцирующих комплексов с дикетонами не превышает 5 мин после сливания реагентов. Время образования люминесцирующих комплексов не

зависит от природы и концентрации реагентов, природы и концентрации иона металла и не зависит от рН растворов.

3.3 Влияние рН раствора на образование люминесцирующих комплексов РЗЭ с β -дикетонами

Максимальная интенсивность люминесценции комплексов РЗЭ наблюдается в узком диапазоне значений рН 6-7 (рисунок 18, 19), и практически не зависит от природы иона металла и реагента. Узкий диапазон рН обусловлен константами диссоциации енольных форм реагентов (восходящая кривая). С увеличением степени диссоциации енольных форм реагентов возрастает интенсивность люминесценции, дальнейший рост рН приводит к гидролизу ионов редкоземельных элементов, что препятствует образованию их комплексов с β -дикетонами.

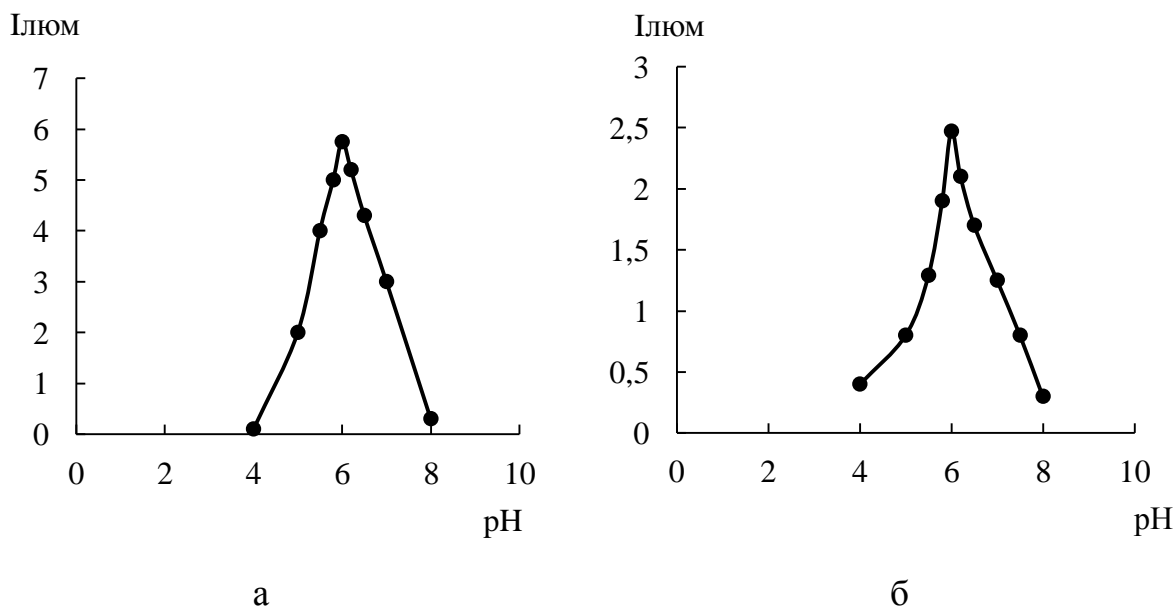


Рисунок 18 - Зависимость интенсивности люминесценции комплексов Sm³⁺ (а), Tb³⁺ (б) с ТТФА (а, б)

а – $C_{\text{ТТФА}}=8,9 \times 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{Sm}}=2,5$ мкг/мл; б – $C_{\text{ТТФА}}=1,42 \times 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{Tb}}=4,38$ мкг/мл;

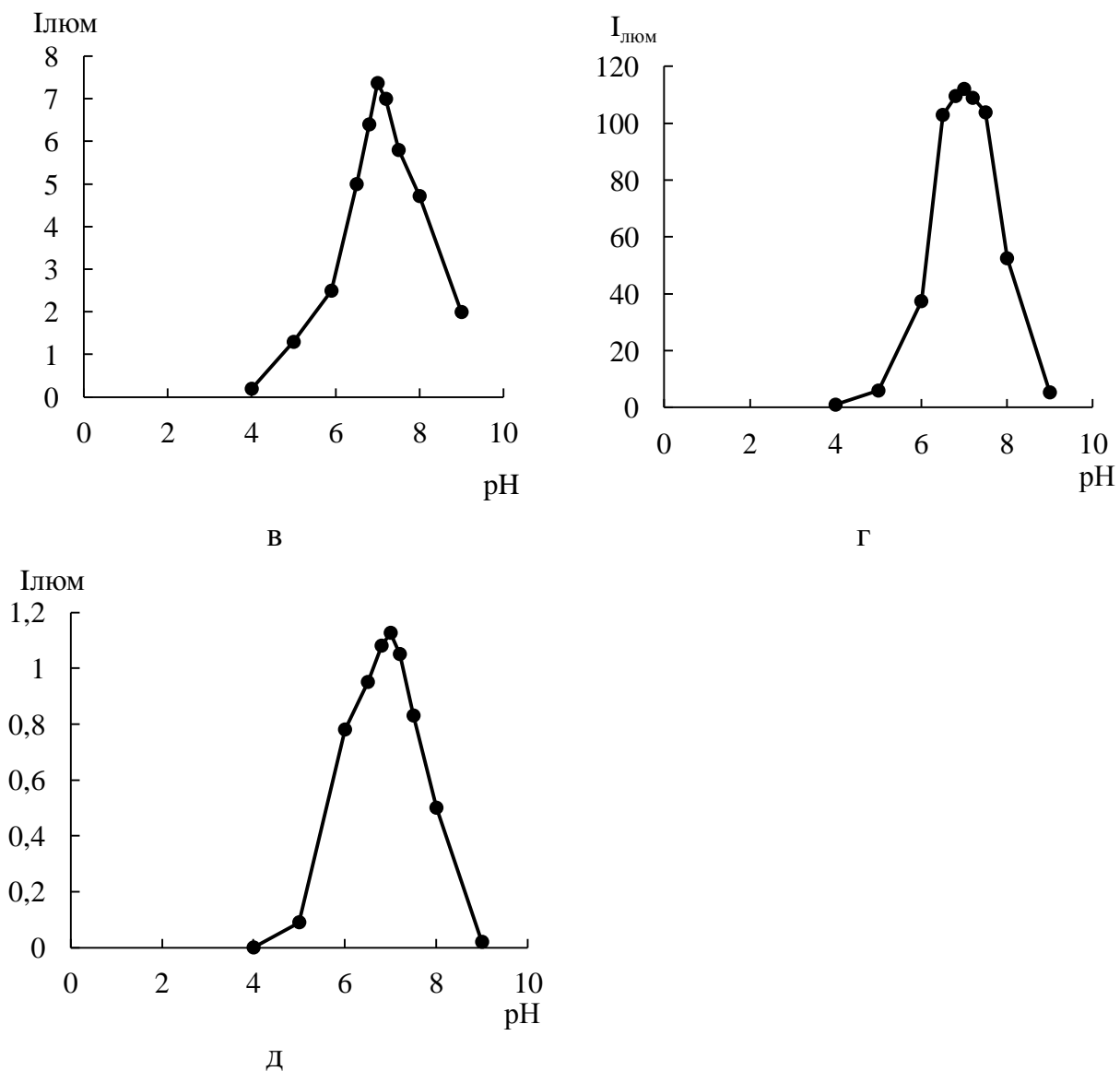


Рисунок 19 - Зависимость интенсивности люминесценции комплексов

Sm^{3+} (д), Dy^{3+} (в), Tb^{3+} (г) с АА (в,г) ФМБП (д) от рН

в – $C_{\text{AA}}=3,9 \times 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{Dy}}=2,4$ мкг/мл; г – $C_{\text{AA}}=1,56 \times 10^{-4}$ моль/л;
 $C_{\text{Tb}}=3,13$ мкг/мл; д - $C_{\text{ФМБП}}=1,2 \times 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{Sm}}=2,48$ мкг/мл

3.4 Влияние концентрации реагентов на интенсивность люминесценции комплексов РЗЭ с дикетонами

На рис.20 и 21 приведены зависимости интенсивности люминесценции от концентрации реагента, как видно из рисунков максимальная интенсивность люминесценции достигается при концентрации реагента больше $5 \cdot 10^{-5}$ М и при дальнейшем увеличении концентрации реагента остается постоянной.

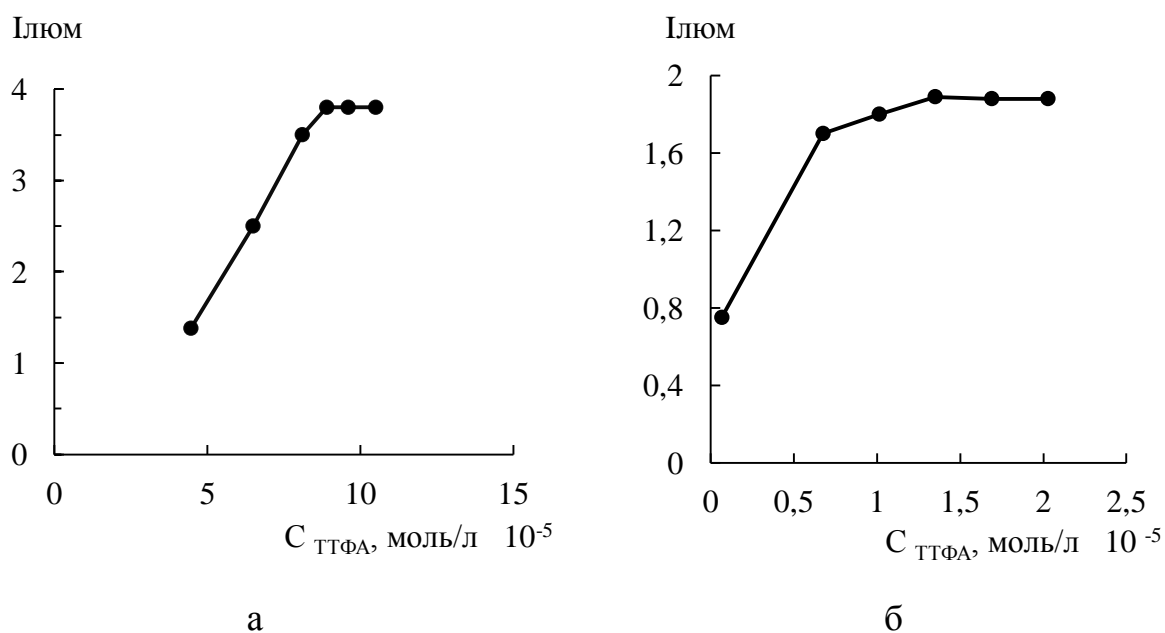
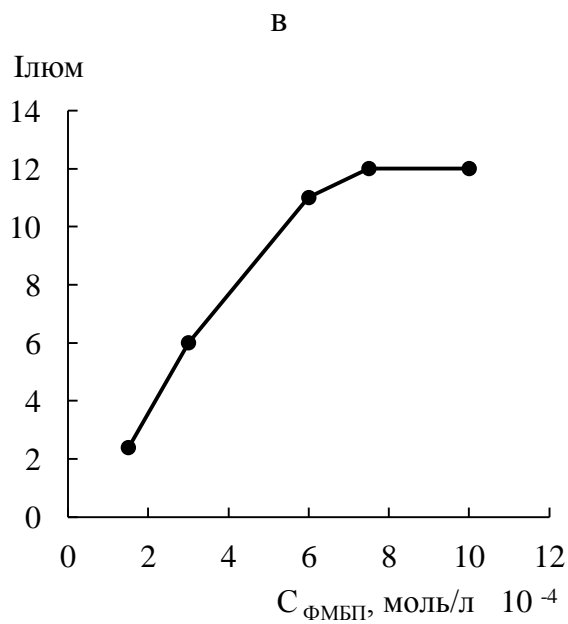
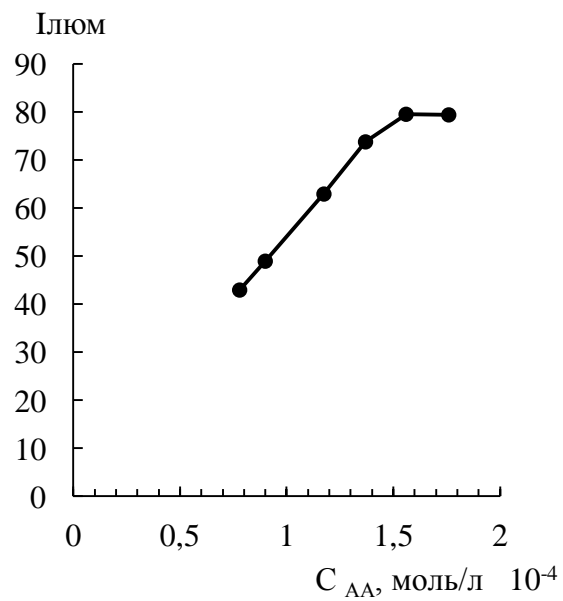
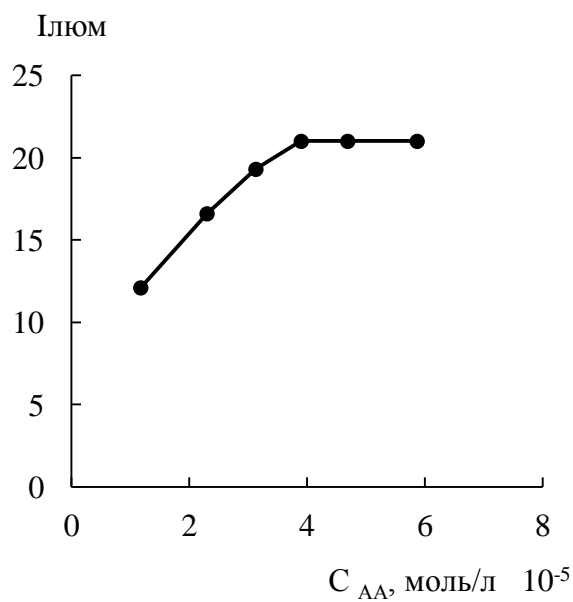


Рисунок 20 - Зависимость интенсивности люминесценции комплексов Sm^{3+} (а), Tb^{3+} (б) с ТФФА (а, б) от концентрации реагента
а - $C_{\text{Sm}}=2,5$ мкг/мл; pH 7; б – $C_{\text{Tb}}=1,968$ мкг/мл; pH 7



Д

Рисунок 21 - Зависимость интенсивности люминесценции комплексов Sm^{3+} (д), Dy^{3+} (в), Tb^{3+} (г) с АА (в, г), ФМБП (д) от концентрации реагента
 в – $C_{Dy}=7,68$ мкг/мл; рН 7; г - $C_{Tb}=3,13$ мкг/мл; рН 7; д - $C_{Sm}=2,48$ мкг/мл; рН

7.

3.5 Время жизни люминесценции

На рис. 22, 23 представлены кривые затухания люминесцирующих комплексов. Рассчитанные времена жизни люминесценции составляют: для комплекса Sm^{3+} с ТТФА при 645 нм - 0,014 мс, для комплекса Tb^{3+} с ТТФА при длине волны 545 нм - 0,057 мс, для комплекса Tb^{3+} с АА при 545 нм - 0,5 мс, для комплекса Sm^{3+} с ТТФА при длине волны 645 нм - 0,027 мс. Наименьшее время жизни люминесценции (7,4 мкс) наблюдается для комплекса Dy^{3+} с АА при 576 нм.

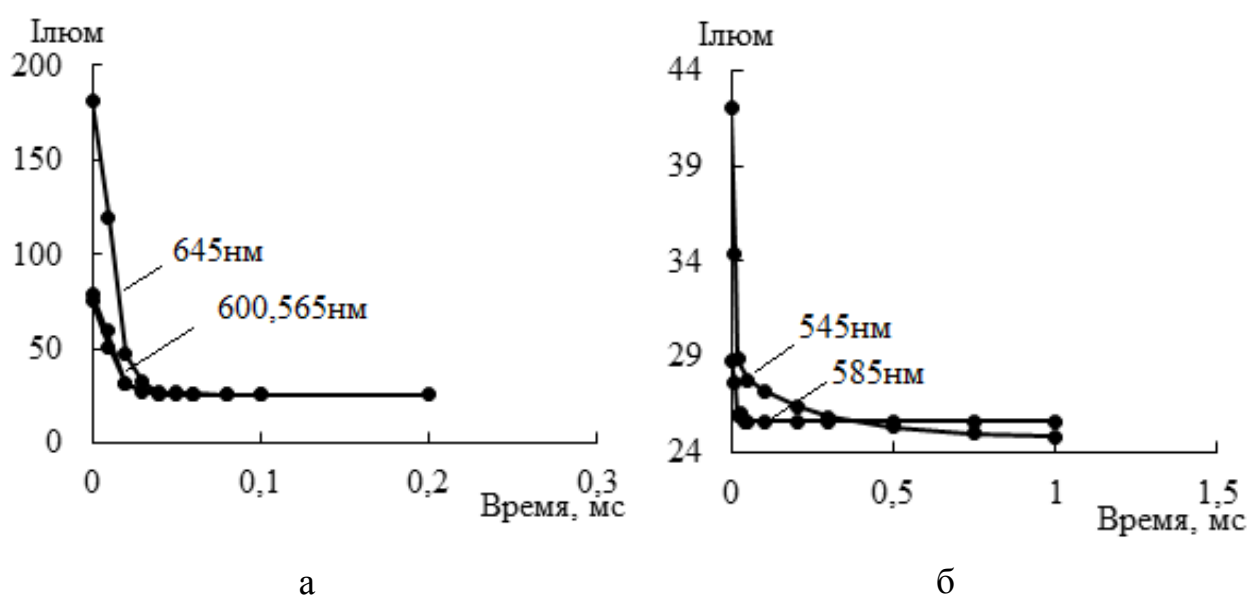
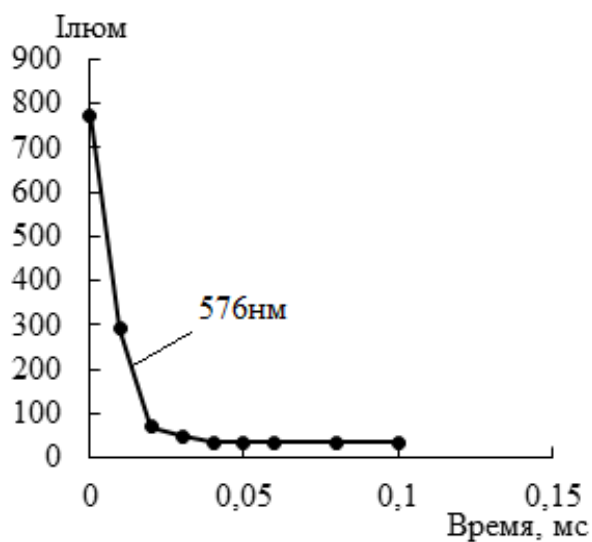
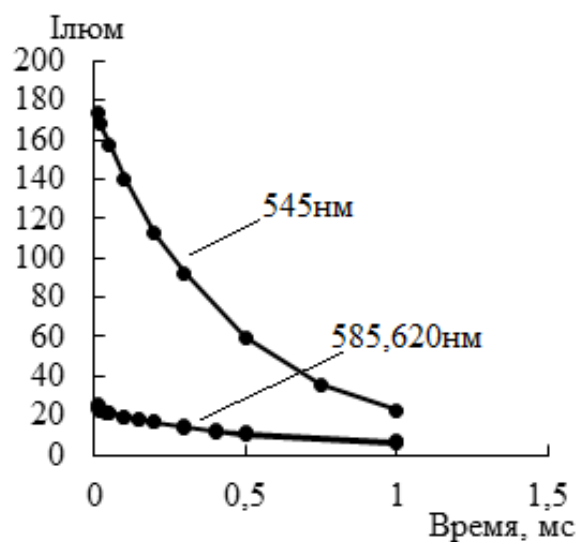


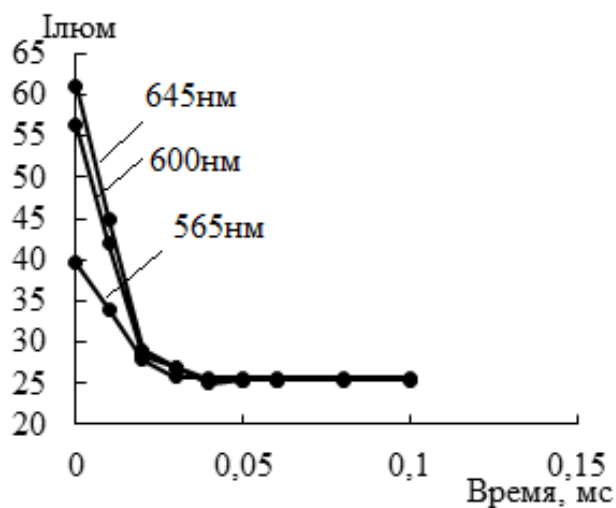
Рисунок 22 – Кривые затухания комплексов Sm^{3+} (а), Tb^{3+} (б) с ТТФА (а, б)
а – $C_{\text{ТТФА}}=8,9 \times 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{Sm}}=3,72$ мкг/мл; рН 6; б – $C_{\text{ТТФА}}=1,42 \times 10^{-5}$ моль/л;
 $C_{\text{Tb}}=2,7$ мкг/мл; рН 6



В



Г



Д

Рисунок 23 – Кривые затухания комплексов Sm^{3+} (д), Dy^{3+} (в), Tb^{3+} (г) с АА (в,г), ФМБП (д).

в – $C_{\text{AA}}=3,9 \times 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{Dy}}=7,68$ мкг/мл; рН 7; г – $C_{\text{AA}}=1,56 \times 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{Tb}}=3,15$ мкг/мл; рН 7; д - $C_{\text{ФМБП}}=1,2 \times 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{Sm}}=2,48$ мкг/мл; рН 7

3.6 Метрологические характеристики методик люминесцентного определения самария, диспрозия и тербия с использованием β -дикетон

На рис. 24, 25 приведены зависимости интенсивности люминесценции комплексов от концентрации металла. Как видно из рисунка в области низких концентраций металла наблюдается прямолинейная зависимость интенсивности люминесценции от концентрации металла.

Эффект образования люминесцирующих комплексов редкоземельных элементов и пропорциональное увеличение интенсивности люминесценции от концентрации металла использовано при разработке методик люминесцентного определения самария, диспрозия и тербия.

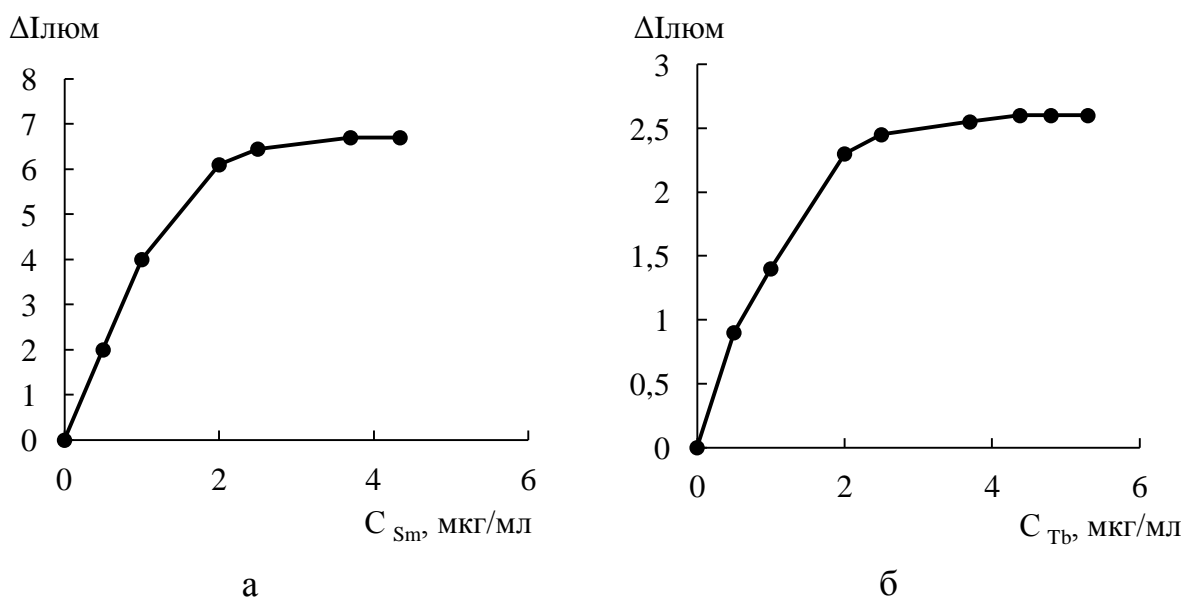
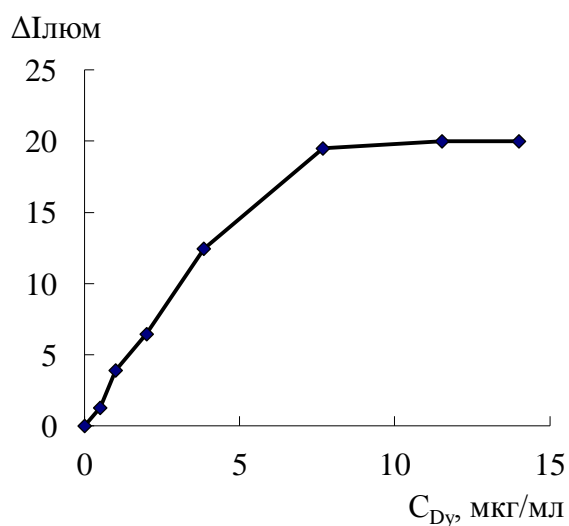
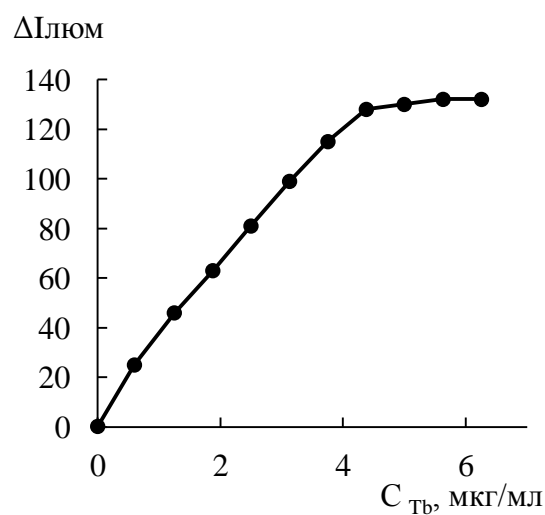


Рисунок 24 - Градуировочные графики для люминесцентного определения Sm^{3+} (а), Tb^{3+} (б) с использованием ТФФА (а, б)

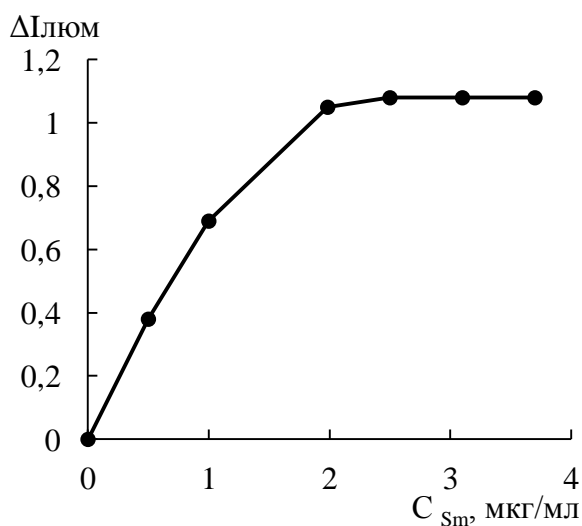
а – $C_{\text{ТТФА}} = 8,9 \times 10^{-5}$ моль/л; pH 6; б – $C_{\text{ТТФА}} = 1,42 \times 10^{-5}$ моль/л; pH 6



В



Г



Д

Рисунок 25 - Градуировочные графики для люминесцентного определения Sm^{3+} (д), Dy^{3+} (в) и Tb^{3+} (г) с использованием АА (в,г) и ФМБП (д)

в – $C_{AA}=3,9 \times 10^{-5}$ моль/л; pH 7; г – $C_{AA}=1,56 \times 10^{-4}$ моль/л; pH 7;

д - $C_{ФМБП}=1,2 \times 10^{-4}$ моль/л; pH 7

На основании полученных данных определены метрологические характеристики методик люминесцентного определения РЗЭ, приведенные в таблице 3, предел обнаружения рассчитывали по $3s$ -критерию. Для этого готовили пять растворов холостого опыта, т.е. растворов, содержащих все

реагенты за исключением иона металла. Измеряли их интенсивность люминесценции и рассчитывали среднее квадратичное отклонение, которое умножали на 3. Нижняя граница определяемых содержаний равна реально определяемому содержанию металла с относительным стандартным отклонением равным 0,33. Верхняя граница определяемых содержаний ограничивалась прямолинейностью градуировочной зависимости.

Таблица 3 - Метрологические характеристики методик люминесцентного определения самария, диспрозия и тербия (n = 5, P = 0.95)

Элемент	Реагент	Предел обнаружения, мкг/мл	Диапазон определяемых содержаний, мкг/мл	s_r^*
Sm	ТТФА	0,01	0,05 - 3	0,06
	ФМБП	0,05	0,1 - 2	0,05
Dy	АА	0,05	0,01 - 10	0,05
Tb	АА	0,0003	0,001 - 4	0,06
	ТТФА	0,07	0,2 - 2	0,07

*при определении содержаний металлов в 10 раз больше предела обнаружения.

Как видно из таблицы 3 методики люминесцентного определения редкоземельных элементов характеризуются низкими пределами обнаружения и достаточно высокой воспроизводимостью. Наименьшим пределом обнаружения и широким диапазоном определяемых содержаний характеризуется методика люминесцентного определения тербия с ацетилацетоном. Разработанные люминесцентные методики могут использоваться при определении низких содержаний самария, диспрозия и тербия в природных и промышленных объектах.

В качестве заключения по работе можно отметить перспективность использования β -дикетонов: ацетилацетона, теноилтрифторацетона и 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразола-5-он в качестве органических реагентов для люминесцентного определения самария, диспрозия и тербия. Разработанные методики люминесцентного определения данных элементов с использованием β -дикетонов характеризуются низкими пределами обнаружения, широким диапазоном определяемых концентраций и достаточно высокой воспроизводимостью. Разработанные методики могут быть рекомендованы для люминесцентного определения самария, диспрозия и тербия в промышленных и природных объектах различного вещественного состава и агрегатного состояния.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы спектрально люминесцентные характеристики комплексов редкоземельных элементов с β -дикетонами. Зарегистрированы спектры возбуждения люминесценции и люминесценции комплексов: Sm^{3+} с ТТФА (266, 348 нм ; 565, 600, 645 нм); Tb^{3+} с ТТФА (272, 348 нм; 545, 585, 620 нм); Dy^{3+} с АА (291 нм; 576 нм); Tb^{3+} с АА (292 нм; 545, 585 и 620 нм); Sm^{3+} с ФМБП (266, 348 нм ; 565, 600, 645 нм) соответственно.

2. Определены оптимальные условия образования люминесцирующих соединений. Показано, что время образования комплексов не превышает 5 мин, при этом максимальная интенсивность люминесценции наблюдается в диапазоне рН 6-7 и концентрации реагента $> 5 \cdot 10^{-5} \text{M}$.

3. Определены времена жизни люминесценции комплексов РЗЭ с β -дикетонами: для комплекса Sm^{3+} с ТТФА - 0,014 мс, для комплекса Tb^{3+} с ТТФА - 0,057 мс, для комплекса Tb^{3+} с АА - 0,5 мс, для комплекса Sm^{3+} с ТТФА - 0,027 мс, для комплекса Dy^{3+} - 7,4 мкс.

4. Разработаны методики люминесцентного определения с пределами обнаружения: Sm^{3+} с ТТФА (0,01 мкг/мл); Sm^{3+} с ФМБП (0,05 мкг/мл); Dy^{3+} с АА (0,05 мкг/мл); Tb^{3+} с АА (0,0003 мкг/мл); Tb^{3+} с ТТФА (0,07 мкг/мл). Линейность градуировочных графиков сохраняются до 2-4 мкг/мл (Sm^{3+} ТТФА, Sm^{3+} с ФМБП, Tb^{3+} с ТТФА, Tb^{3+} с АА) и 10 мкг/мл (Dy^{3+} с АА).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Salazar, K. Mineral Commodity Summaries / K. Salazar, S. M. Kimball. – Washington: United States Government Printing Office, 2009. – 195 p.
2. Вальков, А. А. Техничко-экономические особенности редкоземельного производства / А. А. Вальков // Цветные металлы. – 2012. - № 3. – С. 13-16.
3. Серебренников, В. В. Химия редкоземельных элементов : учебник, в 6 т. / В. В. Серебренников; под. ред. А. А. Алексеенко. – Томск : Издательство Томского Университета, 1959. – Т.1. – С.491.
4. Рябчиков, Д. И. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия : учебник / Д. И. Рябчиков, В.А. Рябухин; под. общ. ред. А. П. Виноградова; Москва: Наука, 1966. – С.328.
- 5 Алакаева, Л. А. люминесцентные методы исследования комплексных соединений : учебное пособие / Алакаева Л.А., Ульбашева Р.Д. – Нальчик: Кабардино-Балканский университет, 2003. – С. 58.
6. Czaja, M. The luminescence properties of rare-earth ions in natural fluorite / M. Czaja, S. Bodyl-Gajowska, R. Lisiecki, A. Meijerink, Z. Mazurak// Phys Chem Minerals. 2012. - № 39: P. 639-648.
7. Czaja, M. Photoluminescence of Ce^{3+} and Eu^{3+} in low-P ternesite from the Negev Desert, Israel / M. Czaja, M. Stasiak, Z. Mazurak // Phys Chem Minerals. 2017. : P. 1 - 7.
8. Wen, H.R. Preparation and luminescence properties of phosphors of rare earth complexes based on polyoxotungstates / H. R. Wen, X. N. Lu, J. S. Liao, C. W. Zhang, H. Y. You, C. M. Liu // Materials Research Bulletin. 2015. - № 68 : P. 16–21.

9. Luchechko, A. Green-Emitting $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} : \text{Tb}^{3+}$ Nanoparticles Phosphor: Synthesis, Structure, and Luminescence / A. Luchechko, L. Kostyk, S. Varvarenko, O. Tsvetkova and O. Kravets // *Nanoscale Research Letters*. 2017. - № 12: P. 263 - 268.
10. Yildirim, S. Production, characterization, and luminescent properties of Eu^{3+} doped yttrium niobate–tantalate films / Serdar Yildirim, Selim Demirci , Kadriye Ertekin, Erdal Celik, Zumre Arican Alicikus // *Journal of Advanced Ceramics*. 2017. - № 6(1): P. 33–42.
11. Ningombam, G. S. Morphology and photoluminescence of self-assembled $\text{CaWO}_4 : \text{Sm}^{3+}$ microspheres: effect of pH and surfactant concentration / G. S. Ningombam, R. S. Nongmaithem / *Nano Lett.* - India, 2017. - № 7: P.133–140.
12. Guo, Y.L. Synthesis, characterization and luminescence properties of rare earth complexes with a new biphenylamide / Y. L. Guo , W. Dou, Y. J. Wang, X. Y. Zhou, W. S. Liu // *Journal of Luminescence*, 2013. – № 135: P. 84–88.
13. Chen, X. Syntheses, crystal structures, and luminescence of two lanthanide coordination polymers based on 5-(3',4'-bis(tetrazol-5-yl)phenoxy)isophthalic acid and 1,10-phenanthroline / X. Chen, C. Li, F. Ai, X. Qu, K. Liu // *Journal of Molecular Structure*, 2017. - № 1: P. 1 - 30.
14. Shen, C. Q. Synthesis, structure and luminescence properties of binary and ternary complexes of lanthanide (Eu^{3+} , Sm^{3+} and Tb^{3+}) with salicylic acid and 1,10-phenanthroline / C. Q. Shen, T. L. Yan, Y. T. Wang, Z. J. Ye, C. J. Xu, W. J. Zhou // *Journal of Luminescence*, 2016. - №112: P. 1 - 35.
15. Metlin, S.A. Luminescence of pyrazolic 1,3-diketone Pr^{3+} complex with 1,10-phenanthroline / M.T. Metlin, S.A. Ambrozevich, D.A. Metlina, A.G. Vitukhovskiy, I.V. Taydakov // *Journal of Luminescence*. 2017. - №34: P. 1 - 19.

16. Dai, M. Synthesis and luminescence properties of terbium complexes based on 4-acyl pyrazolone derivatives / M. Dai, H. Xiao, C. Ye, D. Shu, L. Shi, D. Guo // *Journal of Luminescence*, 2017.- № 188: P. 223–229.
17. Viana, R.S. Structural and spectroscopic investigation of new luminescent hybrid materials based on calix[4]arene-tetracarboxylate and Ln³⁺ ions (Ln = Gd, Tb or Eu) / R.S. Viana, C.A.F. Oliveira, J. Chojnacki, B.S. Barros, S. Alves-Jr, J. Kulesza // *Journal of Solid State Chemistry*, 2017. : P. 1 - 25.
18. Kharchenko, V. I. Electronic structure and spectral properties of terbium(III) nitrate complex with hexamethylphosphoramide / V. I. Kharchenko, I. A. Kurbatov, A. I. Cherednichenko, A. G. Mirochnik, P. A. Zhikhareva // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2016. - № 6: P. 1 - 17.
19. Ajlouni, A. M. Synthesis, characterization, biological activities and luminescent properties of lanthanide complexes with [2-thiophenecarboxylic acid, 2-(2-pyridinylmethylene)hydrazide] Schiff bases ligand / A. M. Ajlouni, Q. Abu-Salem, Z. A. Taha, A. K. Hijazi, W. A. Momani // *Journal of rare earths*, 2016. - № 10. : P. 986.
20. Li, H. Silver nanoparticles-enhanced rare earth co-luminescence effect of Tb(III)–Y(III)–dopamine system / H. Li, X. Wu // *Talanta*, 2015.- № 138: P. 203–208.
21. Burger, K. Organic reagents in metal analysis / K. Burger. – Budapest, Hungary: Akademiai Kiado, 1973. – P. 496.
22. Золотарева, Н. В. β-Дикетоны и их производные в золь-гель процессах / Н. В. Золотарева, В. В. Семенов // *Успехи химии*, 2013. - № 82(10): С. 964-987.

23. Ветрова, Е. В. Молекулярный дизайн молекул β -дикетонов: курсовая работа / Е. В. Ветрова. – Краснодар, 2015. – С. 24.
24. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов / Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко, Н.П. Ефрюшина, С. В. Бельтюкова. – Киев : Наукова Думка, - 1989. – С. 206.
25. Chen, Q. Enhanced fluorescence of terbium with thiabendazole and application in determining trace amounts of terbium and thiabendazole / Q. Chen, J. Zuo, X. He, X. Mo, P. Tong, L. Zhang // *Talanta*, 2016. – № 150: P. 1 – 28.
26. Chen, Q. A label-free fluorescent biosensor for ultratrace detection of terbium (III) based on structural conversion of G-quadruplex DNA mediated by ThT and terbium (III) / Q. Chen, J. Zuo, X. Mo, P. Tong, L. Zhang, J. Li // *Biosensors and Bioelectronics*, 2015. - №72. : P. 326 - 331.
27. Hosseini, M. Determination of terbium in phosphate rock by Tb³⁺ - selective fluorimetric optode based on dansyl derivative as a neutral fluorogenic ionophore / M. Hosseini, M. R. Ganjali, B. Veismohammadi, F. Faridbod, S. D. Abkenar, P. Norouzi // *Analytica Chimica Acta*, 2010. - № 664 : P. 172 – 177.
28. Bezhard, S. K. Yellow-green electroluminescence of samarium complexes of 8-hydroxyquinoline / S. K. Bezhard, E. Najafi, M. M. Amini, M. Janghour, E. Mohajerani, S. W. Ng // *Journal of Luminescence*, 2014. – №47: P. 1 – 46.
29. Azab, H. A. Time-resolved fluorescence sensing of N-acetyl amino acids, Nucleobases, Nucleotides and DNA by the luminescent Tb (III) – 8-alkyl-2-Oxo-2H-chromene-3-carbaldehyde probe / H. A. Azab, G. M. Khairy, N. A. El-Ghany, M. A. Ahmed // *Journal of Luminescence*, 2016. – № 109: P. 1 – 36.
30. Smolinski, A. Determination of rare earth elements in combustion ashes from selected Polish coal mines by wavelength dispersive X-ray fluorescence

spectrometry / A. Smolinski, M. Stempin, N. Howaniec // *Spectrochimica Acta*,
2016.- № 116 : P. 63 – 74.

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт Цветных Металлов и Материаловедения
Композиционные Материалы и Физико-Химия Металлургических Процессов

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой


подпись А. Ф. Шиманский

« ___ » _____ 2017 г


БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Исследование спектрально-люминесцентных свойств комплексов
редкоземельных элементов с β -дикетонами

22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»

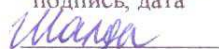
22.03.01.02 «Физико-химия материалов и процессов»

Научный руководитель


подпись, дата

проф. д-р хим. наук Лосев В.Н.

Выпускник


подпись, дата

Шалда С.О.

Красноярск 2017