

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ

Физико-химический институт им. А. В. Богатского

На правах рукописи

Баламцарашвили Георгий Морисович

СОРБЦИОННО-ЛУМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕВРОПИЯ И САМРИЯ  
НА ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

(02.00.02 - аналитическая химия)

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Одесса - 1993

073



00376275 (U)

Работа выполнена в лаборатории физико-химического института им. А. В. Богатского АН Украины

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор С. В. Вельтикова

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор Н. П. Ефремина

кандидат химических наук, доцент А. Н. Чеботарев

Ведущая организация: Институт коллоидной химии и химии воды АН Украины.

Защита состоится "9" 11 1993 г. в 10 часов на заседании специализированного совета Д.016.58.01 в физико-химическом институте им. А. В. Богатского АН Украины по адресу: 270080, г. Одесса, Черноморская дорога, 86. СХИ АН Украины.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФХИ АН Украины.

Автореферат разослан "1" 10 1993 г.

Ученый секретарь специализированного совета кандидат химических наук

Е. И. Шелихова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Для определения низких содержаний европия(самария) в разнообразных природных и технических объектах широкое применение получили люминесцентные методы анализа с использованием комплексных соединений с органическими лигандами, в которых осуществляется эффективная передача энергии от органической части молекулы к иону лантанида.

Несмотря на то, что для люминесцентного определения европия(самария) предложен большой ассортимент органических реагентов, наиболее часто в аналитической практике применяют фторированные  $\beta$ -дикетоны. Однако, в ряде случаев, даже эти реагенты недостаточно чувствительны и избирательны. Поэтому задачи улучшения избирательности люминесцентного определения европия(самария) путем использования предварительного выделения и концентрирования на сорбентах различной природы можно считать актуальными и практически целесообразными. Применение сорбционно-люминесцентного метода с регистрацией аналитического сигнала непосредственно на сорбенте открывает возможность более эффективного использования широко известных и хорошо зарекомендовавших себя органических реагентов и разнообразных сорбентов на органической или неорганической основе.

Цель работы заключалась в повышении избирательности и чувствительности люминесцентного определения европия(самария) с использованием сорбции их комплексных соединений с органическими лигандами на полимерных сорбентах.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Установить оптимальные условия сорбции европия(самария) на модифицированных и немодифицированных полимерных сорбентах.
2. Исследовать люминесцентные свойства европия(самария), иммобилизованного на полимерных матрицах.
3. Разработать избирательные и чувствительные методики сорбционно-люминесцентного определения европия(самария) в высокочистых оксидах лантанидов и природных объектах.

Научная новизна. Впервые исследована сорбция теноилтрифторацетоната лантанидов органическими полимерными сорбентами с функциональными группировками диаза-18-краун-6, тетразола, триазола, имидазола, а также разнолигандных комплексов лантанидов немодифицированным сорбентом - пенополиуретаном.

Методом релаксационной спектроскопии, а также дериватографии, установлено, что при сорбции теноилтрифторацетоната европия на полимерную матрицу с функциональными группировками диаза-18-краун-6 происходит вытеснение молекул воды из внутренней координационной сферы  $\beta$ -дикетоната, что способствует уменьшению безызлучательных потерь энергии возбуждения и увеличению интенсивности люминесценции европия на сорбенте.

Найдено, что интенсивность люминесценции сорбатов, также как и кристаллофосфоро, определяется эффективной длиной активного слоя сорбата: с увеличением длины активного слоя интенсивность люминесценции теноилтрифторацетоната европия на полимерной матрице возрастает.

Практическая ценность. Разработаны новые высокочувствительные методики определения европия в высокочистых оксидах лантанидов, являющихся гасителями люминесценции - тудия, иттербия и самария, а также в оксиде скандия с нижними границами определяемых содержаний соответственно  $2 \cdot 10^{-3}$ ,  $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$  и  $1 \cdot 10^{-6}\%$ ; а также методика определения самария в оксиде иттербия с нижней границей определяемых содержаний  $1 \cdot 10^{-2}\%$ . Разработана селективная и экспрессная методика сорбционно-люминесцентного определения европия в горных породах без предварительного выделения суммы оксидов РЗЭ с нижней границей определяемых содержаний  $1 \cdot 10^{-4}\%$ .

На защиту выносятся следующие положения:

1. Полимерные сорбенты, модифицированные диазакраун-эфиром или азотсодержащими гетероциклическими группировками, а также пенополуретаны - перспективные матрицы для выделения и сорбционно-люминесцентного определения микросодержаний европия (самария), позволяющие повысить селективность и чувствительность их люминесцентного определения.
2. Люминесцентные характеристики комплексов европия с органическими лигандами, иммобилизованных на полимерные матрицы и их связь с кислотностью среды, временем сорбции, концентрацией реагентов, природой сорбента, растворителя.
3. Высокочувствительные и селективные методики сорбционно-люминесцентного определения европия и самария в оксидах редкоземельных элементов и горных породах.

Апробация работы: материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на XV Международной конференции по химии макроциклов (Одесса, 1990 г.), VI Научной конференции по аналитической химии Прибалтийских республик, БССР и Калининградской области (Рига, 1990 г.),

XXVII Международной конференции по спектроскопии (Норвегия, Гурген, 1991 г.), 33-ем Конгрессе ИПАК (ВНР, Будапешт, 1991 г.), Координационном совещании Украинского отделения Научного совета АН СССР по проблеме "Аналитическая химия" (Одесса, 1991 г.)

Публикации. Материалы диссертационной работы опубликованы в 5 статьях и 4 тезисах докладов. Получены 1 авторское свидетельство и 2 положительных решения по заявкам на изобретения.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 145 страницах машинописного текста, содержит 32 рисунка и 25 таблиц. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, включающего 205 источников.

### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава диссертации посвящена обзору литературных данных о применении метода твердофазной спектрометрии в анализе.

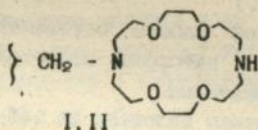
Отмечено, что метод нашел применение в основном при определении элементов - токсикантов, благородных металлов, переходных элементов и некоторых других. Имеется лишь несколько работ по сорбционно-люминесцентному определению отдельных редкоземельных элементов. Сделан вывод о целесообразности изучения сорбции ионов европия(самария) как модифицированными, так и немодифицированными сорбентами с целью использования сорбатов в качестве аналитических форм при определении указанных ионов.

#### Исследование сорбционно-люминесцентных свойств ионов европия(самария) на модифицированных сорбентах

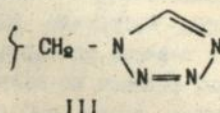
Во второй главе описана техника эксперимента, использованные реагенты и аппаратура.

Представлялось целесообразным получить сорбаты европия(самария), сохраняющие на поверхности люминесцентные свойства.

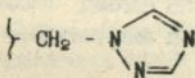
В качестве сорбентов использовали сополимеры стирол-дивинилбензола с иммобилизованными группировками диаза-18-краун-6 (сорбент I), тетразола (сорбент III), триазола (сорбент IV) и имидазола (сорбент V) и сополимер глицидилметакрилата-диметакрилата этиленгликоля, содержащий группировки диаза-18-краун-6 (сорбент II):



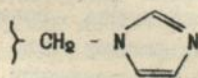
I, II



III



IV



V

Можно было предположить, что указанные группировки на сорбентах также как и в растворе могут проявлять донорные свойства и выступать в качестве органических оснований при образовании разнолигандных комплексов непосредственно на поверхности сорбента.

Из литературных данных известно, что наибольшей интенсивностью люминесценции ( $I_{lum}$ ) в растворах и ввесах осадков обладают комплексы  $\text{Eu}(\text{Sm})$  с фторированными  $\beta$ -дикетонами и органическими основаниями. Поэтому объектом исследования были выбраны  $\beta$ -дикетонаты европия (самария) с целью получения на поверхности сорбента наиболее интенсивно люминесцирующих соединений.

Из немодифицированных сорбентов был выбран пенополиуретан, давший, как видно из обзора литературы, хорошие аналитические результаты.

Для нахождения оптимальных условий сорбции и их влияния на люминесцентные характеристики сорбатов европия(самария) было изучено влияние кислотности среды, времени сорбции, концентрации реагентов, количества сорбентов, природы растворителей и ПАВ.

Поскольку характер рассматриваемых зависимостей для иона самария аналогичен зависимостям для иона европия (лишь  $I_{lum}$   $\text{Sm}$  на порядок величины ниже), то все исследования проводили на примере иона европия.

Предварительные опыты по сорбционному извлечению ионов европия в комплексах с фторированными  $\beta$ -дикетонами (пivalонилтрифторацетон, теноилтрифторацетон, трифторпентадион-2,4, гептафторгептадион-2,4) показали, что наибольшую  $I_{lum}$  на сорбенте обнаруживают соединения с теноилтрифторацетоном.

Оптимальные условия сорбции изучали в статических условиях. Найдено, что равновесие устанавливается за 5-15 мин. Наибольшая  $I_{lum}$  на сорбенте наблюдается при pH 6.5-6.7 (сорбенты I, II, III, V), при pH 6.7-8.0 (сорбент IV), т.е. в области существования теноилтрифторацетоната лантанида. Исходя из массы сорбента, которая необходима для пол-

ного извлечения европия из раствора, и концентрации сорбированного европия рассчитывали статическую обменную емкость (СОЕ) сорбентов по европию.

Наибольшей статической обменной емкостью обладают сорбенты, модифицированные группировками ДА18КБ и тетразола: для сорбента I - это 3.3, II и III - 2.5, IV - 1.0 и V - 1.7 ммоль Еu на 1 г сорбента. Несмотря на то, что число функциональных группировок на сорбенте II (0.18 ммоль/г) значительно меньше, чем на сорбенте I (3.14 ммоль/г), обменная емкость на нем довольно высока. Это обусловлено метилметакрилатной матрицей сорбента II, где взаимодействие с  $\beta$ -дикетонатом лантанида происходит не только через диаза-группировку, но и через функциональные группировки метилметакрилата, что согласуется с литературными данными. Обменная емкость сорбента III значительно выше, чем сорбентов IV и V, хотя число функциональных групп в первом случае намного меньше. Более высокая емкость сорбента III определяется, очевидно, спецификой взаимодействия тетразольной группировки с лантанидом.

Результаты исследования влияния растворителя (20% р-н.) на оптические свойства европия на сорбенте приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Зависимость  $I_{\text{max}}$  Еu на сорбенте от природы растворителя

Растворитель	$\epsilon_{\text{длг}}$	$I_{\text{max}}$ Еu на сорбентах, %				
		I	II	III	IV	V
Вода	80.31	22	-	0	34	0
Диметилсульфоксид	48.90	13	90	17	13	16
Диметилформамид	37.60	39	59	38	16	16
Метанол	33.60	30	100	62	23	32
Этанол	24.50	51	69	72	39	23
Ацетон	21.20	6	98	100	44	100
Пропанол	20.75	100	78	59	00	61

Как видно из таблицы, наибольшая  $I_{\text{max}}$  Еu на сорбенте наблюдается при сорбции из растворов, содержащих пропанол (сорбенты I, IV), метанол (сорбент II), и ацетон (сорбенты III, V). В общем для рассмотренных растворителей прослеживается зависимость  $I_{\text{max}}$  Еu на сорбенте от диэлектрической проницаемости растворителя ( $\epsilon_{\text{длг}}$ ). С ростом этой вели-

чины  $I_{\text{европия}}$  уменьшается. Наиболее четко эта зависимость видна для сорбента IV. Согласно теории неводных растворителей устойчивость комплексов обратно пропорциональна величине  $\epsilon_{\text{дл}}$  растворителя, что позволяет предположить, что с ростом  $\epsilon_{\text{дл}}$  растворителя уменьшается прочность теноилтрифторацетоната европия и, соответственно, сорбция европия. Кроме того, следует отметить, что растворитель влияет на процессы безызлучательного переноса энергии в комплексе, на кето-енольное равновесие  $\beta$ -дикетона, пересольватацию иона металла и его комплексных форм в растворе и ряд других процессов, что будет сказываться на процессах сорбции и люминесцентных свойствах европия (самария) на сорбенте. Кроме того, присоединение к трис-теноилтрифторацетонату европия макроциклического полиэфира усиливает экранирование иона лантанида от молекул растворителя, что и приводит, очевидно, к отсутствию жесткой зависимости оптических характеристик от диэлектрической проницаемости растворителя.

Известно, что поверхностно-активные вещества (ПАВ) в ряде случаев значительно повышают  $I_{\text{европия}}$  Eu в растворах комплексных соединений, в частности, с теноилтрифторацетоном и DA18K6. При этом было показано, что значительное увеличение  $I_{\text{европия}}$  происходит в присутствии катионных ПАВ, анионные тушат люминесценцию, неионогенные практически не изменяют ее. В связи с этим было изучено влияние катионных ПАВ на  $I_{\text{европия}}$  европия, закрепленного на сорбенте. Оказалось, что  $I_{\text{европия}}$  Eu на сорбенте, при извлечении его из растворов, содержащих ПАВ, как правило, снижается. Уменьшение степени сорбции европия и, соответственно, интенсивности люминесценции на сорбенте происходит вследствие сольволиза комплекса в растворе.  $I_{\text{европия}}$  Eu в растворе после сорбции при этом остается довольно высокой. В связи с этим использование ПАВ при проведении сорбции данных комплексов целесообразно.

Как уже отмечалось, интенсивность люминесценции европия на сорбенте возрастает по сравнению с  $I_{\text{европия}}$  Eu в растворе аддукта с теноилтрифторацетоном и DA18K6 в 50-200-раз, что может быть обусловлено более жесткой структурой комплекса, закрепленного на полимерной матрице, и уменьшением за счет этого безызлучательной дезактивации энергии возбуждения в результате изменения теплового движения молекул, а также вытеснением координационной воды из молекулы комплекса.

Комплекс европия с ТТА во внутренней координационной сфере содержит две молекулы воды. При образовании аддукта с DA18K6 происходит вытеснение одной молекулы воды, а в случае алкилпроизводных DA18K6 - вытесняется две молекулы воды из внутренней координационной сферы комп-

лекса. Можно было ожидать, что иммобилизованный на полистирольную матрицу DA18K5 будет вести себя также, как алкилпроизводное DA18K5, и в этом случае обе молекулы воды должны вытесняться при сорбции  $\beta$ -дикетоната.

Для определения числа молекул воды, содержащихся в теноилтрифторацетонате европия, закрепленном на полистирольной матрице, был использован метод релаксационной спектроскопии.

Известно, что константа скорости затухания люминесценции ( $k$ ) иона лантанида определяется суммой констант скоростей излучательной и безызлучательной дезактивации, как не связанной с OH-колебаниями молекул воды, так и обусловленной их присутствием во внутренней координационной сфере иона металла. Замена молекул  $H_2O$  на  $D_2O$  практически полностью исключает потерю энергии возбужденного состояния, вызванную последним процессом, и дает возможность количественно оценить вклад молекул воды в общую безызлучательную дезактивацию излучения. Разность между константами скоростей затухания люминесценции комплексов, различающихся наличием во внутренней координационной сфере молекул  $H_2O$  или  $D_2O$  ( $\Delta k = k_{H_2O} - k_{D_2O}$ ), определяется вкладом только высокочастотной OH-связи воды. По величине  $\Delta k$  можно оценить количество внутрисферной воды. Величина  $k$  для европия пропорциональна содержанию  $H_2O$  в растворе, из которого происходит сорбция. Построив зависимость в координатах  $k - C_{H_2O}$  и экстраполировав прямую в точку  $C_{H_2O} = 0$ , можно получить значение  $k_{D_2O}$ .

При этом найдено, что при проведении сорбции из растворов  $H_2O$  или  $D_2O$  не наблюдается изменение константы скорости затухания люминесценции сорбата европия. Это позволило заключить, что образовавшийся на сорбенте комплекс европия не содержит молекул воды во внутренней координационной сфере. Т.е. при образовании сорбата теноилтрифторацетоната европия с DA18K5, происходит вытеснение двух молекул воды из внутренней координационной сферы  $\beta$ -дикетоната европия.

Полученные результаты подтверждены данными дериватографии.

Для сравнительной оценки характера координации иона европия в растворе и на сорбенте, модифицированном DA18K5, исследована шарковская структура уровней Eu.

Спектр люминесценции сорбата теноилтрифторацетоната европия на сорбентах I и II по шарковской структуре  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  переходов сходен со спектрами аддукта  $Eu(TTA)_3 \cdot DA18K5$  в растворе. В указанных переходах имеются близкие пары шарковских компонент. Данное сходство спектров люминесценции может служить подтверждением аналогич-

ного характера координации лигандов к иону  $\text{Eu}$  в растворе и на сорбенте. При этом сохраняется и распределение интенсивностей в спектре. Сходство спектров  $\text{Eu}$  в растворе и на сорбенте отражает подобие строения координационных полиэдров как в растворе, так и на сорбенте. Соотношение компонентов в сорбатах  $\text{Me}$ : ТТА: ДА18К5, найденное ограничено-логарифмическим методом, составляет 1.3:1, т.е. соответствует соотношению компонентов для аддуктов в растворе.

Сравнивая относительную интенсивность люминесценции европия на изученных сорбентах можно сделать следующие выводы. Наибольшую люминесценцию ионы европия обнаруживают на сорбентах, модифицированных группировками ДА18К5 (табл. 2). Несмотря на то, что число функциональных групп (С.г.) на сорбенте II значительно ниже, чем на сорбенте I, сорбционная емкость его довольно высока, очевидно, за счет взаимодействия  $\text{EuTTA}_3$  не только с активными группами ДА18К5, но и с карбонильным кислородом матрицы. Следует отметить, что время жизни ( $\tau$ ) европия в комплексе с ТТА на сорбентах I и II больше, чем в растворе (371 нс). Увеличение  $\tau$  европия в сорбатах обусловлено, очевидно, образованием более жесткой структуры на полимерной матрице, вытеснением двух молекул  $\text{H}_2\text{O}$  из молекулы  $\beta$ -дикетоната и уменьшением дезактивации возбужденного состояния иона европия при этом.

Среди сорбентов, модифицированных азотсодержащими гетероциклическими группировками, наибольшая  $I_{\text{max}}$  европия наблюдается на сорбенте V. На сорбенте III обнаруживается меньшая интенсивность люминесценции, хотя сорбционная емкость довольно высока, однако число функциональных группировок на нем значительно ниже. Самая низкая  $I_{\text{max}}$  характерна для сорбента IV, сорбционная емкость которого невелика.

$I_{\text{max}}$  теноилтрифторацетоната европия на сорбентах значительно превышает  $I_{\text{max}}$  этого комплекса в растворе. Закрепление комплекса на полимерной матрице обуславливает более жесткую структуру его, меньшую его подвижность и, следовательно, меньшую потерю энергии возбуждения. Кроме того, в процессе сорбции происходит концентрирование определяемого элемента, а также уменьшается безызлучательная дезактивация энергии возбуждения вследствие устранения сольватной оболочки растворителя и молекул координационной воды.

Наибольшая чувствительность определения обнаруживается на сорбентах I, II и V (табл. 2), которая сопоставима с таковой для растворов комплексов с ТТА и 1,10-фенантролином, гептафторгептандионом и 1,10-фенантролином и ниже, чем чувствительность методов с пивалоилтрифторацетонном и 1,10-фенантролином, а также ТТА и диаза-18-краун-6 в мицел-

лярных растворах.

Таким образом, на основании люминесцентных характеристик можно сделать вывод о том, что наиболее пригодны для целей анализа сорбенты I, II и V.

В связи с этим для этих трех сорбентов исследовано влияние на  $I_{\text{люм. Eu}}$  в сорбатах других РЗЭ и определена степень сорбции лантанидов всего ряда. Найдено, что влияние посторонних лантанидов на  $I_{\text{люм. Eu}}$  на изученных сорбентах проявляется в меньшей степени, чем в растворах комплекса европия с ТТА и ДА18КБ (рис. 1). Наблюдаемое явление может быть связано с различной степенью сорбции определяемого элемента (Eu) и примесных компонентов, а также с пространственным разделением определяемого и мешающих веществ при фиксации на поверхности сорбента на такое расстояние, которое препятствует тушению люминесценции.

Таблица 2.

Спектральные характеристики адсорбатов европия и некоторые параметры сорбентов. ( $C_{\text{Eu}} = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л; масса сорбента 50 мг)

Сорбент	$I_{\text{люм.}}$ отн. ед.	Время жизни, τ, мкс	С ф. г., ммоль/г	Сорбционная емкость, ммоль Eu/г сорб.	Наименьшее обнаруживаемое содержание Eu, моль
I	232	461.3	3.14	3.3	$2 \cdot 10^{-10}$
II	273	435.9	0.18	2.5	$1 \cdot 10^{-10}$
III	153	327.9	1.02	2.5	$1 \cdot 10^{-9}$
IV	23	298.5	3.15	1.0	$5 \cdot 10^{-9}$
V	232	275.3	2.34	1.7	$2 \cdot 10^{-10}$

Полученные данные позволили заключить, что изученные сорбенты (I, II, V) могут быть использованы при определении европия в оксидах лантанидов, являющихся гасителями люминесценции, что не представляется возможным с использованием методики с ТТА и ДА18КБ в мицеллярных растворах, где очень сильно проявляется влияние элементов гасителей.

Анализ данных по степени извлечения ионов РЗЭ сорбентом I (рис. 2) показал, что элементы начала (La, Ce, Pr) и конца ряда (Yb, Lu) сорбируются в меньшей степени, чем элементы середины ряда. Наблюдаемое явление может быть связано с изменением энергии экстрастабильности (ЗЭ) в ряду РЗЭ. Для соединений октаэдрической конфигурации, к которым от-

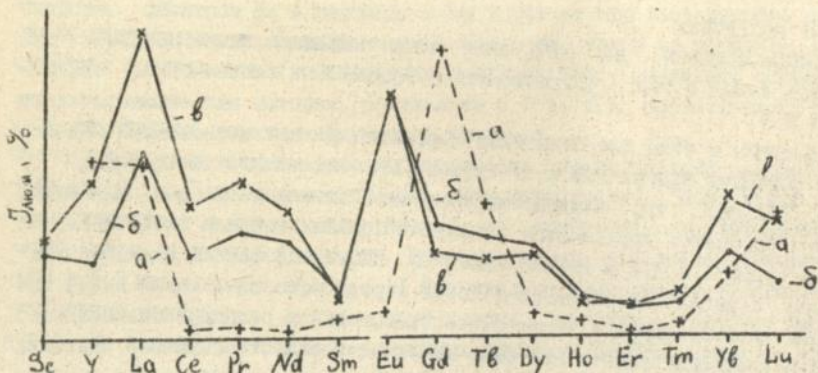


Рис.1.  $^{147}\text{Eu}$  в присутствии 100-кратно избытка РЗЭ в растворе (а), на сорбенте I (б) и на сорбенте Y (в).

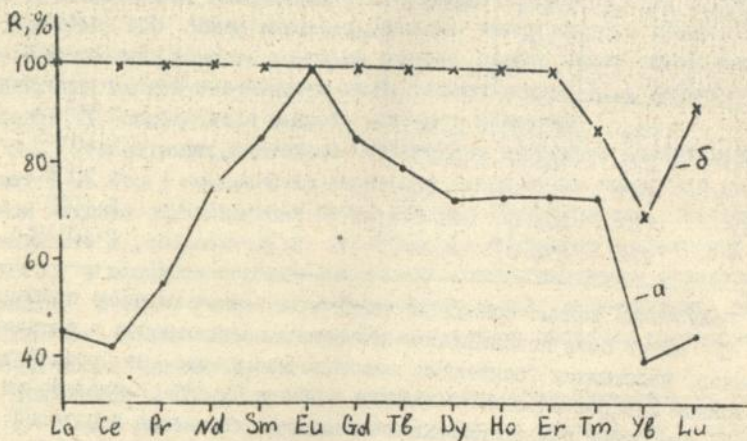


Рис.2. Степень извлечения РЗЭ сорбентом I (а) и сорбентом II (б).

носятся β-дикетонаты лантанидов, максимум ЭЭ приходится на один из средних членов каждой подгруппы, а энергия экстрастабилизации для La и Lu равна нулю.

В случае сорбента II большинство лантанидов (La-Er) сорбируются полностью. Фактор устойчивости комплексов, очевидно, нивелируется на этой матрице взаимодействием основы сорбента - метилметакрилата с β-дикетонатом европия. Для этого сорбента характерно неполное извлечение ионов Tm, Yb, Lu. Полученные результаты сопоставимы с данными для экстракционных систем (Ln-ТТА-Фен), характеризующихся более низкими коэффициентами распределения элементов конца ряда (Tm, Yb, Lu). Величины pH экстракции для этих элементов более чем на единицу величины pH меньше, чем для элементов начала ряда, что согласуется со значениями констант гидролиза трехвалентных лантанидов в их ряду.

В таблице 3 приведены коэффициент сорбции ( $K_{с}$ ) и селективности ( $K_{с}$ ) для всего ряда лантанидов на сорбенте I.

Таблица 3.  
Значения коэффициентов сорбции ( $K_{с}$ ) и селективности ( $K_{с}$ ) на сорбенте I

Элемент	$K_{с}$	$K_{с}(Eu)$	$K_{с}(Sm)$	Элемент	$K_{с}$	$K_{с}(Eu)$	$K_{с}(Sm)$
La	16.7	29.5	1.7	Tb	19.9	24.9	1.5
Ce	3.8	130.3	7.8	Dy	13.5	36.7	2.2
Pr	6.2	79.8	4.7	Ho	13.6	35.4	2.1
Nd	16.2	30.6	1.8	Er	14.0	35.4	2.1
Sm	29.1	17.0	-	Tm	14.2	34.9	2.0
Eu	495.0	-	0.06	Yb	3.2	154.7	0.6
Gd	27.7	17.9	1.1	Lu	4.0	123.5	7.2

Как видно из табл. 3, с наибольшей эффективностью определение Eu и Sm может быть проведено в оксидах Ce и Yb. Кроме того, можно предположить, что использование сорбента I позволит проводить определение Eu в присутствии всех РЗЭ. Для сорбента II наибольшие коэффициенты селективности получены для оксидов тулия ( $K_{с}=20.3$ ) и иттербия ( $K_{с}=30.1$ ), что и было использовано для определения Eu в  $Tm_2O_3$ .

Таким образом, можно заключить, что сорбционно-люминесцентные свойства европия (самария) на изученных сорбентах могут быть использованы при определении Eu в оксидах лантанидов ( $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ) с пределами обнаружения  $n \cdot 10^{-4}$  -  $n \cdot 10^{-5}\%$ , для повышения селективности

определения  $\text{Eu}(\text{Sm})$  в оксидах лантанидов - гасителях люминесценции ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  и др.), а также могут оказаться полезными при определении  $\text{Eu}$  в горных породах, где могут присутствовать все РЗЭ.

### Исследование сорбции ионов европия(III) на пенополиуретане

В третьей главе описана сорбция европия немодифицированным сорбентом - пенополиуретаном (ППУ).

В этом случае использовали способ получения сорбата, предусматривающий образование люминесцирующего комплекса в растворе и его сорбцию на пенополиуретане. Из интенсивно люминесцирующих комплексов европия было выбрано соединение с теноилтрифторацетоном и 1,10-фенантролином (комплекс I), нашедшее широкое применение при определении этого элемента в растворах и взвешях осадков комплексов. Кроме того, рассмотрена сорбция соединения европия с 2-фенилхинолин-4-карбоновой кислотой (а-тофаном) и 1,10-фенантролином (комплекс II), чувствительность определения европия в этом комплексе невысока, но можно было ожидать повышения селективности определения.

Сорбцию изучали также в статических условиях.

Полная сорбция европия из растворов его комплексов происходит за 10 мин. Е наибольшая  $I_{\text{люм}} \text{Eu}$  на ППУ наблюдается при pH 8 (комплекс I) и pH=6,8-7,5 (комплекс II). Исследование зависимости сорбции европия от количества комплексообразующего вещества в растворе показало необходимость использования больших избытков реагентов - 100-120-кратный (соединение с ТТА) и 80-140-кратных (тофан). Большие избытки реагентов, очевидно, обусловлены их сорбцией на ППУ. Статическая обменная емкость ППУ для рассмотренных комплексов составляет 0,25 ммоль  $\text{Eu}/1 \text{ г}$  сорбента.

Так же, как и в случае модифицированных сорбентов при сорбции на пенополиуретане наблюдается зависимость интенсивности люминесценции сорбатов от рода растворителя. Однако, зависимость  $I_{\text{люм}} \text{Eu}$  от различных параметров, характеризующих донорно-акцепторную способность растворителя, таких как диэлектрическая проницаемость, энергия сольватации, акцепторная способность, относительная координационная сила, общая основность, не наблюдается.

Нами было сделано предположение, что одной из причин, влияющих на изменение  $I_{\text{люм}} \text{Eu}$  в сорбатах, полученных из различных растворителей, является изменение эффективной длины активного слоя (ЭДАС). Понятие ЭДАС было введено ранее в работе для характеристики толщины люминесцирующего слоя кристаллофосфора.

Для определения величины ЭДАС могут быть использованы спектры диффузного отражения (СДО) ионов лантанидов в твердой матрице.

Для расчета величины ЭДАС использованы ионы гольмия, т.к. в случае европия происходит наложение спектра люминесценции на СДО, кроме того, интенсивность полос поглощения европия в видимой области спектра мала. Сорбат гольмия на ППУ получали в оптимальных условиях сорбции, используя водно-органические смеси с растворителями, указанными в таблице 4. Степень сорбции гольмия составляет 100%.

Спектры поглощения и диффузного отражения регистрировали в области поглощения ионов гольмия 620-670 нм (переход  $^5I_6 \rightarrow ^5F_5$ ) в координатах  $\lg I_0/I$ . Рассчитывали величины ЭДАС по формуле:

$$\text{ЭДАС} = \frac{1}{2} \frac{S_2 \cdot c_1 \cdot l_1}{S_1 \cdot c_2}$$

где  $S_1$  и  $S_2$  соответственно площади под контурами спектров поглощения и диффузного отражения;  $c_1$  и  $c_2$  - соответственно концентрация лантанида в растворе и на сорбенте, моль/л;  $l_1$  - длина кюветы, см.

Таблица 4.  
Величины  $I_{\text{max}} \text{Eu}$  на ППУ и ЭДАС

Растворитель	$I_{\text{max}} \text{Eu}, \%$	ЭДАС, мм	Растворитель	$I_{\text{max}} \text{Eu}, \%$	ЭДАС, мм
Ln-ТТА-Фен(комплекс I)			Ln-атофан-Фен(комплекс II)		
ДМФА	100	0.125	Этанол	100	0.157
ДМСО	75	0.062	ДМФА	97	0.102
Этанол	46	0.034	ДМСО	47	0.063
Метанол	35	0.026	Пропанол	16	0.038
Вода	29	0.018	Вода	5	0.013
Пропанол	15	0.011			

Как видно из таблицы 4, как для комплекса I, так и для комплекса II, с уменьшением эффективной длины активного слоя сорбата уменьшается  $I_{\text{max}}$  сорбатов европия.

Таким образом, рассматривая влияние растворителя на  $I_{\text{max}}$  сорбатов европия на ППУ, можно сделать вывод о том, что значительный вклад в

эту величину вносит ЭУАС сорбата.

Введение ПАВ в раствор, из которого проводится сорбция, в большей или меньшей степени снижает  $I_{\text{max}} \text{Eu}$  на сорбенте также, как это имело место на модифицированных сорбентах.

С использованием метода ограниченного логарифмирования найдено, что соотношение компонентов для сорбата  $\text{Eu-TTA-Фен}$  составляет 1:3:1, для сорбата комплекса с атофаном и 1,10-фенантролином соотношение компонентов  $\text{Eu:At:Фен}$  составляет 1:3:2. Т.е. состав сорбатов соответствует составу комплексов в растворе.

Расщепление уттарковских компонент термов  $^{7}\text{F}_7$  иона европия как для сорбатов, так и для комплексов в растворе, сходны между собой, что также свидетельствует об одинаковом характере координации иона европия как в растворе, так и на этом типе сорбента.

Для оценки устойчивости полученных комплексов на пенополиуретане использовали математическую модель, описывающую подобные системы. Согласно этой модели, обратная величина концентрации металла на сорбенте (Y) и обратная величина его равновесной концентрации (X) в растворе связаны между собой прямой линейной зависимостью:

$$1/Y = A_1 \cdot 1/X + A_0$$

где  $A_1$  и  $A_0$  коэффициенты уравнения, константа устойчивости комплекса европия на сорбенте рассчитывается из отношения этих величин:

$$K_{\text{сорт}} = A_0/A_1$$

Сравнение констант устойчивости комплексов I и II на сорбенте и в растворе показывает, что устойчивость сорбатов ( $\lg K_{\text{сорт}} = 5.5$  (комплекс I) и  $5.3$  (комплекс II)) на несколько порядков меньше, чем комплексов I и II в растворе ( $\lg K_{\text{сорт}} = 8.4$  и  $11.2$  соответственно). Это может быть связано с тем, что в случае сорбатов в комплексообразовании могут участвовать четыре (комплекс с TTA) или пять (комплекс с атофаном) фиксированных лигандов. Если в растворе все лиганды легко принимают необходимую геометрическую конфигурацию, то в слое сорбента это связано с дополнительной затратой энергии, необходимой для того, чтобы принудить фиксированные группы лиганда занять необходимое геометрическое расположение, т.е. деформировать как естественное состояние фиксированных лигандов, так и саму матрицу. Фиксированный на матрице деформированный комплекс обладает ослабленной устойчивостью.

Исследование влияния посторонних РЗЭ на  $I_{\text{max}} \text{Eu}$  показало, что характер изменения интенсивности люминесценции  $\text{Eu}$  сходен с характером изменения  $I_{\text{max}} \text{Eu}$  во взвесах осадков этих же комплексов в растворе.

С использованием сорбционно-люминесцентных свойств ионов европия

(самария) разработаны высокочувствительные экспрессные методики определения этих элементов в горных породах, оксидах лантанидов - носителях люминесценции и в высокочистом оксиде скандия с регистрацией  $I_{\text{элем}} \text{Eu}$  непосредственно на сорбенте. Массовую долю европия (самария) определяли по методу добавок.

С применением полисиликольного сорбента, модифицированного DA16K, разработана методика определения Eu в горных породах без выделения суммы РЗЭ с нижней границей определяемых содержаний  $1 \cdot 10^{-4}\%$ .

Разработан метод определения Eu в оксидах тулия и иттербия с нижней границей определяемых содержаний  $2 \cdot 10^{-3}$  и  $1 \cdot 10^{-4}\%$  соответственно, что значительно ниже описанных в литературе методов.

С применением сорбции на пенополиуретане разработаны методики определения европия в оксидах скандия (комплекс с ТТА и 1,10-фенантролином) и самария (комплекс с атофаном и 1,10-фенантролином). Нижние границы определяемых содержаний составляют  $1 \cdot 10^{-6}\%$  и  $1 \cdot 10^{-8}\%$  соответственно.

С применением сорбента с группировками имидазола разработана методика определения самария в оксиде эрбия. Нижняя граница определяемых содержаний самария -  $1 \cdot 10^{-2}\%$ .

В таблице 5 приведены результаты определения европия и самария в оксидах лантанидов, скандия и стандартном образце состава породы габбро эссекситовое СГД-2 (ГО-521-88П; аттестованное содержание Eu составляет  $3,9 \cdot 10^{-4}\%$ ).

Таблица 5.

Результаты определения Eu и Sm в оксидах редкоземельных элементов и горной породе СГД-2

Определяемый элемент	Eu					Sm
	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	СГД-2	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Анализируемый оксид или порода						
Найдено Eu, Sm, %	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	0,012
S <sub>r</sub>	0,07	0,06	0,06	0,07	0,06	0,07

ВЫВОДЫ

1. Изучена сорбция теноилтрифторацетонатов европия (самария) на новых полимерных сорбентах, модифицированных макроциклическим полиэфиром диаза-18-краун-6 и гетероциклическими азотсодержащими функциональными группировками тетразола, триазола, имидазола, а также сорбция разнолигандных комплексов  $\text{Eu}(\text{Sm})$  с 1,10-фенантролином и теноилтрифторацетоном либо атофаном на пенополиуретане.

2. Изучена собственная 4f-люминесценция  $\text{Eu}$  и  $\text{Sm}$  в сорбатах комплексов. Найдено, что спектрально-люминесцентные характеристики комплексов зависят от кислотности среды, времени сорбции, концентрации реагентов, природы растворителя и поверхностно-активных веществ в растворе.

3. Найдено, что интенсивность полос люминесценции сорбатов европия на пенополиуретане, полученных из смесей органических растворителей с водой, определяется эффективной длиной активного слоя сорбата, проявляющего люминесцентные свойства. С увеличением эффективной длины активного слоя возрастает  $I_{\text{max}}$  сорбатов европия.

4. Методом релаксационной спектроскопии установлено, что при сорбции теноилтрифторацетоната европия на DA18KB-содержащий сорбент, происходит вытеснение двух молекул  $\text{H}_2\text{O}$  из внутренней координационной сферы  $\beta$ -диксоната европия, что способствует уменьшению безызлучательных потерь энергии возбуждения, тем самым увеличению  $I_{\text{max}}$   $\text{Eu}$  на сорбенте. Полученные результаты подтверждены данными дериватографии.

5. Установлено, что состав сорбатов и характер координации лиганда с иском европия на пенополиуретане и модифицированных сорбентах соответствует таковому в растворе. Показано, что устойчивость комплексов европия иммобилизованных пенополиуретаном значительно ниже, чем тех же комплексов в растворах.

6. Разработаны высокочувствительные и селективные методики сорбционно-люминесцентного определения европия в оксидах лантанидов — гасителях люминесценции, в высокочистом оксиде скандия и в горной породе, а также самария в оксиде эрбия. Нижние границы определяемых содержаний указанных элементов значительно ниже, чем в описанных в литературе методах.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Бельтюкова С. В., Кравченко Т. Б., Цицманис А. X., Баламцарашвили

- Г. М., Роска А. С., Малинка Е. В. Сорбция европия полимерным сорбентом, содержащим диаза-18-краун-6, и использование ее в анализе. // Ж. анал. химии. 1990. Т. 45, № 6. С. 1096-1100.
2. Вельтикова С. В., Кравченко Т. В., Баламцарашвили Г. М., Роска А. С. Сорбция европия(III) полимерными сорбентами с привитыми гетероциклическими азотсодержащими группировками. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1990. № 7. С. 25-28.
3. Вельтикова С. В., Баламцарашвили Г. М., Малинка Е. В., Зидманис А. Х., Роска А. С., Расса Р. Э. Сорбционно-люминесцентные свойства европия(III) на модифицированном полимерном сорбенте. // ДАН УССР, Сер. В. 1990. № 8. С. 31-34.
4. Beltyukova S. V., Zitsmanis A. Kh., Kravchenko T. V., Balamsarashvili G. M., Malinka E. V., Roska A. S. Application of sorbents containing diaza-18-crown-6 in luminescence analysis of lanthanides. // 15th International Symposium on Macrocyclic Chemistry: Abstracts, Sept. 3-8, 1990. Odessa, 1990. P. 162.
5. Вельтикова С. В., Зидманис А. Х., Баламцарашвили Г. М., Кравченко Т. В., Роска А. С. Сорбционно-люминесцентные свойства лантанидов и использование их в анализе. // VI Науч. конф. по аналит. химии Прибалт. респ., ВССР и Калинингр. обл. Тез. докл.: Рига, 29 окт. - 2 нояб., 1990. Рига. 1990. С. 9.
6. Вельтикова С. В., Кравченко Т. В., Малинка Е. В., Баламцарашвили Г. М. Сорбционно-люминесцентное определение самария в оксиде церия. // Высокочистые вещества. 1991. № 6. С. 190-192.
7. Beltyukova S. V., Balamsarashvili G. M., Kravchenko T. V., Spectroscopic properties of lanthanides sorbed by polymeric matrices. // XXVII Colloquium Spectroscopicum Internationale, June 9-11, 1991. Grieg Hall, Bergen, Norway, 1991. P. C-PO-47.
8. Beltyukova S. V., Balamsarashvili G. M., Kravchenko T. V. Luminescent determination of lanthanides sorbed on polymeric matrices // 33 rd IUPAC Congress, Budapest, 17-22 August, 1991, Book of Abstracts, Organised by the Hungarian Academy of Sciences. P. 25.
9. Beltyukova S. V., Balamsarashvili G. M., Kravchenko T. V. Spectroscopic properties of lanthanides sorbed on polymeric matrices. // Analyst. 1992. V. 117, № 4. P. 807-811.
10. Вельтикова С. В., Баламцарашвили Г. М., Зидманис А. У., Кравченко Т. В., Роска А. С. Способ количественного определения самария в оксиде церия. А. с. № 1718059 СССР, Б. И. № 9, 1992.

11. Баламцарашвили Г. М., Бельтикова С. В. Способ количественного определения европия в горной породе. Заявка № 4933552/25. Положит. решение от 4.01.1992 г.
12. Бельтикова С. В., Краченко Т. В., Баламцарашвили Г. М. Способ количественного определения европия в оксиде скандия. Заявка № 4052624/25. Положит. решение от 29.01.1991 г.



---

9.06.93 Заказ I284 Тираж 100

---

Отдел оперативной полиграфии ОЦНГЭИ  
270001, г.Одесса, ул.Тенина, 28





AB 28.146

**AB 28.146**