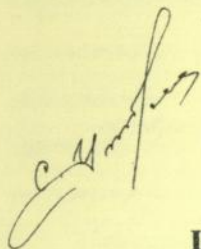


Національна академія наук України
Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського



На правах рукопису

Циганкова Світлана Валентинівна

УДК 546.65; 541.49; 535.372; 541.183

**Визначення ітрію за допомогою методу
твердофазної люмінесценції**

02.00.02 - аналітична хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Одеса - 1997

Робота виконана в лабораторії аналітичної хімії і фізико-хімії координаційних сполук у Фізико-хімічному інституті ім. О.В.Богатського НАН України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Бельтюкова С.В.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Сейфулліна І.Й.
кандидат хімічних наук, доцент
Герасименко Г.І.

Провідна установа: Дніпропетровський державний університет

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00751242 (L)

Зміст дисертації відомий з "10" травня 1997 р. о 11⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої ради Д 05.14.01 у Фізико-хімічному інституті ім. О.В. Богатського НАН України за адресою: 270080, Одеса, Люстдорфська дорога, 86.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Фізико-хімічного інституту ім. О.В.Богатського НАН України.

Автореферат розісланий "5" вересня 1997 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради,
кандидат хімічних наук

Назар

Н.О. Назаренко

Загальна характеристика роботи

Актуальність теми. Рідкоземельні елементи (РЗЕ), у тому числі і ітрії, широко застосовуються у різних галузях науки і техніки. Тому проблема визначення індивідуальних РЗЕ і ітрію у їх суміші вельми актуальна. Хімічні методи аналізу мають при цьому досить обмежене використання завдяки близькості властивостей елементів цієї групи.

Більш універсальними являються фізичні та фізико-хімічні методи аналізу. Емісійний спектральний, атомно-абсорбційний, рентгено-флуоресцентний методи дозволяють визначати ітрії у широкому інтервалі концентрацій і мають достатню для багатьох цілей чутливість ($1 \cdot 10^{-1}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ %). Однак, використання цих методів потребує градуїровки з використанням відповідних стандартних зразків складу, достатньо складної апаратури. Спектрофотометричні та люмінесцентні методи визначення ітрію відрізняються від інших простотою виконання, однак, вони не завжди мають високу чутливість ($1 \cdot 10^{-2}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ %). Чутливість визначення ітрію може бути підвищена шляхом використання попереднього виділення та концентрування на сорбенті. Застосування сорбційно-люмінесцентного методу з реєстрацією аналітичного сигналу безпосередньо на сорбенті відкриває можливість більш ефективного використання вже відомих органічних реагентів і являється вельми актуальною задачею.

Відомо, що при люмінесцентному визначенні ітрію знайшли використання 8-оксихінолін та його дигалогідпохідні, які дають найбільший люмінесцентний вихід у порівнянні з іншими реагентами. Однак, чутливість реакцій з ними всеж недостатньо висока. У зв'язку з цим постає доцільним провести попереднє концентрування комплексів ітрію з 8-оксихіноліном (8-Ох), 5,7-дибром- (ДБО), 5,7-дихлор- (ДХО), 5-хлор-7-йод-8-оксихіноліном (ХІО) та хінозолом (Хін) на сорбенті з послідуною реєстрацією інтенсивності люмінесценції сорбату.

Мета роботи полягає у підвищенні чутливості люмінесцентного визначення ітрію з використанням сорбції його комплексних сполук з органічними

лігандами на полімерному сорбенті.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

1. Встановити оптимальні умови сорбції комплексів ітрію на пінополіуретані.
2. Дослідити кінетику та механізм сорбції комплексів ітрію на полімерну матрицю. Визначити сорбційні характеристики комплексів ітрію на пінополіуретані.
3. Вивчити люмінесцентні властивості комплексів ітрію на полімерному сорбенті. Визначити перспективність їх використання у аналізі.
4. На основі одержаних результатів розробити методики сорбційно-люмінесцентного визначення ітрію в оксидах рідкоземельних елементів та природних об'єктах.

Наукова новизна. Вперше досліджена сорбція комплексів ітрію з 8-оксихіноліном та його похідними полімерним сорбентом - пінополіуретаном, встановлені їх сорбційні характеристики та застосовано метод твердофазної спектрометрії для визначення ітрію.

Визначено, що уз збільшенням стійкості комплексів на сорбенті зростає ступінь сорбції оксихінолінатів ітрію.

Встановлено, що інтенсивність люмінесценції сорбатів ітрію, яка зумовлена органічною частиною молекул комплексу, також як і інтенсивність люмінесценції сорбатів європію, що викликана переходами усереднені 4f-оболонки, визначається ефективною довжиною активного шару сорбату: із збільшенням довжини активного шару інтенсивність люмінесценції сорбатів зростає.

Розглянуто механізм та кінетику процесу сорбції оксихінолінатів ітрію на пінополіуретан. Встановлено хімічний механізм сорбції, який підтверджено даними ПЧ-спектроскопії. Доведено, що зв'язок комплексу ітрію із полімерною матрицею здійснюється по карбонільній і амідній групах пінополіуретану.

Практична цінність: показана перспективність застосування сорбатів оксихінолінатів ітрію для аналітичних цілей. Розроблені:

1) методика сорбційно-люмінесцентного визначення мікроількостей ітрію у природних водах різного сольового складу з межею визначення $5 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл з можливим експресним визначенням по тест-системі;

2) експресна методика сорбційно-люмінесцентного визначення ітрію у гірських породах без попереднього виділення суми РЗЕ з нижньою межею визначення до $1 \cdot 10^{-3} \% Y$;

3) проста та експресна методика визначення ітрію у оксиді лантану та сумі оксидів рідкоземельних елементів без попереднього розділення елементів з межею визначення 0,01 % (La_2O_3) та 1 % ($\Sigma PЗЕ$);

4) високочутлива методика визначення мікродомішки ітрію у високочистому оксиді скандію з межею визначення $1 \cdot 10^{-4} \%.$

На захист вносяться наступні положення:

1. Пінополіуретан - перспективна матриця для виділення та сорбційного концентрування комплексів ітрію. .

2. Зв'язок люмінесцентних характеристик комплексів ітрію з похідними 8-оксихіноліна, сорбованих на пінополіуретан, із кислотністю середовища, часом сорбції, природою ліганду, розчинника, стійкістю комплексів.

3. Високочутливі методики сорбційно-люмінесцентного визначення ітрію в оксидах рідкоземельних елементів, природних водах та гірських породах.

Апробація роботи. Матеріали дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на XIII Українській конференції по неорганічній хімії (Ужгород, 21 - 25 вересня 1992 р.), VII Всесоюзній - I Міжнародній нараді "Фізика, хімія і технологія люмінофорів. Люмінофор - 92" (Ставрополь, 29 вересня - 1 жовтня 1992 р.), Міжнародній конференції по люмінесценції (Москва, 22 - 24 листопада 1994 р.), Всеукраїнській конференції з аналітичної хімії, присвяченій 90-річчю від дня народження академіка А.К. Бабка (Київ, 18 - 21 вересня 1995 р.), III Ук-

раїнській науково-технічній конференції “Сучасне становище аналітичного контролю в промисловості” (Дніпропетровськ, 12 - 14 листопада 1996 р.).

Публікації та особистий внесок автора. Матеріали дисертаційної роботи опубліковані у 5 статтях та 5 тезах доповідій. Одержано 2 патенти. Автор виконав весь експеримент, встановив механізм та кінетику процесу сорбції ітрію, а також розробив методики визначення мікродомішок ітрію.

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається із вступу, чотирьох глав, висновків та списку цитованої літератури, який включає 175 джерел.

I розділ включає огляд літератури по використанню методу твердофазної спектрометрії при визначенні рідкоземельних елементів, де розглянуто використання різноманітних сорбентів для розділення, концентрування, визначення РЗЕ та використання відомих органічних реагентів для люмінесцентного визначення ітрію. У другому розділі описана техніка експерименту і представлені результати дослідження оптимальних умов сорбції комплексів ітрію на пінополіуретані. III розділ присвячено вивченню властивостей сорбатів ітрію та механізму сорбції, IV розділ - розробці високочутливих методик сорбційно-люмінесцентного визначення ітрію у природних об'єктах та речовинах високої чистоти. Робота викладена на 124 сторінках друкованого тексту, містить 27 малюнків та 19 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Вивчення оптимальних умов сорбції комплексів ітрію з 8-оксихіноліном та його похідними на пінополіуретані

Попередньо були вивчені спектрально-люмінесцентні характеристики 8-оксихіноліну та його похідних, а також комплексів ітрію з цими реагентами у розчині та на пінополіуретані (табл. 1).

Таблиця 1

Положення максимумів смуг поглинання та збудження реагентів і комплексів

Сполука	Умови	Поглинання		Збудження	
		λ , нм	λ , нм	розчин	сорбент
		$\pi \rightarrow \pi^*$ перехід	$n \rightarrow \pi^*$ перехід		
Ох	6 % ет. розчин, рН 8,0	235,3	300,0	←	
Хін	вод. розчин, рН 8,0	235,0	300,0		
Ох	40 % ет. розчин, рН 8,0	230,0	305,0		
ДХО	20 % ет. розчин, рН 6,0	241,0	309,0 330,0		
ДБО	40 % ет. розчин, рН 6,0	241,6	310,0 330,0		
ХИО	40 % ет. розчин, рН 6,0	246,0	310,0 335,0		
Ох -У(III)	6 % ет. розчин, рН 8,0	236,0 256,0	380,0	275,0 390,0	397,0
Хін-У(III)	вод. розчин, рН 8,0	236,2 256,0	380,0	274,0 390,0	383,0
ДХО-У(III)	20 % ет. розчин, рН 6,0	244,0 256,0	335,0 400,0	274,0 398,0	398,0
ДБО-У(III)	40 % ет. розчин, рН 6,0	244,0 256,0	340,0 400,0	270,0 396,0	398,0
ХИО-У(III)	40 % ет. розчин, рН 6,0	244,0 262,4	350,0 400,0	270,0 382,0	398,0

Спектри поглинання розчинів хінозолу, 8-оксихіноліну та його похідних характеризуються наявністю смуг $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу хінолінового кільця у області 220 - 280 нм та $n \rightarrow \pi^*$ переходу, зумовленого групою C=N у області 290 - 360 нм з різними положеннями максимумів для окремих реагентів.

У таблиці 1 наведені положення максимумів смуг поглинання розчинів усіх реагентів та комплексів, а також смуг збудження комплексів у розчинах та на сорбенті в умовах утворення комплексів.

Зміни в УФ-спектрах поглинання ДХО, ДБО та ХІО у порівнянні з Ох зумовлені індукційним ефектом електроноакцепторних замісників (хлор, бром, йод). При комплексоутворенні у розчинах усі смуги зменшуються по інтенсивності, смуги $\pi \rightarrow \pi^*$ переходів розщеплюються на дві компоненти з батохромними зсувами від 0,7 до 21,0 нм (крім комплексу Y(III)-ХІО). Значно більші батохромні зсуви зазнають малоінтенсивні смуги $n \rightarrow \pi^*$ переходу - від 26 до 80 нм.

У спектрах збудження розчинів комплексів наявні дві смуги з максимумами при 270 - 275 нм та 382 - 398 нм, причому друга смуга більш широка та інтенсивна. Спектри збудження комплексів на сорбенті характеризуються однією інтенсивною смугою з максимумами при 383 - 398 нм та ледь помітною смугою при ~ 270 нм. Із одержаних даних слідує, що найбільшу енергію збудження на сорбенті молекули комплексів одержують у малоінтенсивній смузі поглинання $n \rightarrow \pi^*$ переходу групи $C=N$ у хіноліновому кільці ліганду. У розчинах комплексів присутньо також помітне збудження від смуги $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу.

Спектри люмінесценції всіх вивчених сорбатів комплексів подібні і представляють собою безструктурні смуги в області довжин хвиль 420 - 550 нм з максимумами при 512 - 514 нм. Висока інтенсивність люмінесценції сорбатів оксихінолінатів ітрію та незначна інтенсивність люмінесценції реагентів на сорбенті дозволили припустити, що вказані системи можуть бути придатні для аналітичних цілей.

Вивчена сорбція комплексів ітрію з 8-оксихіноліном та його похідними на полімерній матриці - пінополіуретані в статичних умовах. Встановлено, що сорбція комплексів ітрію здійснюється в основному із нейтральних та слаболужних розчинів при значеннях рН оптимального комплексоутворення у розчині.

Найбільша інтенсивність люмінесценції сорбатів ітрію на ППУ спостерігається при рН 9 (з 8-оксихіноліном та із хінозолом) і при рН 6,0 - 6,2 (з дигаллід-похідними оксихіноліну), що узгоджується з величинами pK_a реагентів.

Вивчено вплив кількості ліганду, сорбенту, часу контакту фаз на інтенсивність люмінесценції сорбатів ітрію.

Вивчення кінетики сорбції ітрію із розчинів оксихінолінатів показує, що практично повне вилучення комплексів відбувається із об'єму 10 мл за 10 - 15 хвилин. Оптимальна кількість пінополіуретану, необхідна для досягнення максимальної інтенсивності люмінесценції сорбату при вилученні ітрію ($C_Y = 1 \cdot 10^{-5}$ М) із 10 мл розчину складає 10 мг (Хін, ДБО та ХІО) і 15 мг (Ох і ДХО). Визначено відношення маси ППУ до об'єму розчину (м/В): 1,5 мг/мл для комплексів ітрію з Ох і ДХО та 1,0 мг/мл для комплексів з Хін, ДБО і ХІО, що дозволяє коректувати масу сорбенту при зміні об'єму розчину, не збільшуючи час контакту фаз. Показано, що сорбати ітрію стійкі до опромінення УФ-світлом, їх інтенсивність не змінюється при 20 хвилинному опроміненні.

Знайдено, що інтенсивність люмінесценції сорбатів залежить від роду розчинника, із якого проводилась сорбція. Інтенсивність люмінесценції сорбатів з оксихіноліном та хінозолом максимальна при сорбції із водних розчинів, для інших сорбатів - це водно-етанольні розчини. Для сорбатів ітрію не спостерігається залежність інтенсивності люмінесценції від різних параметрів, що характеризують донорно-акцепторну здатність розчинника, таких як енергія сольватації, діелектрична проникність, акцепторна здатність, відносна координаційна сила, загальна основність, як це мало місце для розчинів комплексів РЗЕ.

Можно було чекати, що так же як і у випадку сорбатів європію, при збудженні сорбату ітрію люмінесцює поверхневий шар сорбату і меншою мірою - більш глибоко лежачі шари, а інтенсивність люмінесценції визначається ефективною довжиною активного шару (ЕДАШ) сорбату.

Величина ЕДАШ може бути визначена із співвідношення площ під контурами смуг поглинання розчину солі лантаніду відомої концентрації та спектру дифузного відбивання взірця.

Для прикладу розраховані величини ЕДАШ для комплексів із 5,7-дибром-8-оксихіноліном. Із лантанідів, що мають власний спектр поглинання, вибрані іони гольмію, так як смуги поглинання у ітрію відсутні. Гольмій відноситься до елементів ітрієвої підгрупи і оптимальні умови сорбції його комплексу такі ж як і для комплексу ітрію. Сорбат гольмію на пінополіуретані одержували в оптимальних умовах сорбції ітрію з використанням водно-органічної суміші. Ступінь сорбції Ho(ДБО)_3 аналогічна ступеню сорбції комплексу ітрія і складає 93,5 %. У зв'язку з цим ми вважали правомірним прийняти величину ЕДАШ, одержану для гольмію, адекватною для ітрію.

Спектри поглинання та дифузного відбивання реєстрували у області поглинання іонів гольмію 620 - 670 нм (перехід $^5I_8 \rightarrow ^5F_5$).

Розраховані величини ЕДАШ приведені у табл. 2.

Таблиця 2

Величини $I_{\text{дом}}$ сорбату дибромоксихінолінату ітрію на ПШУ та ЕДАШ ($C_{p-ка} = 40 \text{ \%об.}$)

Розчинник	$I_{\text{дом}} Y, \%$	ЕДАШ, мм
Етанол	100,0	0,280
Ацетон	96,6	0,248
Диметилформаїд	91,9	0,245
Метанол	71,0	0,235
Пропанол	61,0	0,215
Диметилсульфоксид	39,2	0,162

Як видно із таблиці, найбільше значення ЕДАШ сорбату одержано при сорбції із водно-етанольних розчинів. Для цієї суміші розчинників характерна і

найбільша $I_{\text{лом}}$ сорбату ітрію. Із зменшенням ефективної довжини активного шару сорбату знижується і інтенсивність люмінесценції дибромоксикхінолінатного комплексу ітрію на ППУ.

На основі одержаних результатів можна зробити висновок про те, що інтенсивність люмінесценції сорбатів, зумовлена органічною частиною молекули комплексу (у випадку ітрію), також як і інтенсивність люмінесценції сорбатів, що викликана переходами всередині 4f-оболонки лантаніду (у випадку європію), визначається ефективною довжиною активного шару сорбату: із збільшенням довжини активного шару інтенсивність люмінесценції сорбатів зростає.

Дослідження властивостей сорбатів ітрію

З використанням методу обмеженого логарифмування знайдено, що співвідношення компонентів ($Y : \text{Lig}$) у сорбатах ітрію з 8-оксикхіноліном та його похідними складає 1 : 3, що відповідає складу комплексів у розчині.

Для оцінки стійкості одержаних комплексів на пінополіуретані використали математичну модель, згідно якої, зворотня величина концентрації металу на сорбенті (y) та зворотня величина його рівноважної концентрації у розчині (x) зв'язані між собою прямолінійною залежністю:

$$1/y = A_1 \cdot 1/x + A_0$$

де A_1 та A_0 - коефіцієнти рівняння.

Константа стійкості комплексу ітрію на сорбенті:

$$K_{\text{уст}} = A_0/A_1.$$

Величини x та y у розраховували із залежності $I_{\text{лом}}$ комплексів на сорбенті від концентрації доданого металу при постійній концентрації реагентів в оптимальних умовах сорбції.

Одержані наступні рівняння сорбції (коефіцієнти кореляції лінійних рівнянь знаходяться у межах 0,97 - 0,99):

Для Y(III) - Ох	$1/y = 8,58 \cdot 10^{-1} \cdot 1/x + 1,63 \cdot 10^4$
Для Y(III) - ДБО	$1/y = 2,90 \cdot 10^{-1} \cdot 1/x + 9,14 \cdot 10^5$
Для Y(III) - ДХО	$1/y = 1,07 \cdot 10^{-1} \cdot 1/x + 1,35 \cdot 10^5$
Для Y(III) - ХИО	$1/y = 2,38 \cdot 10^{-1} \cdot 1/x + 8,42 \cdot 10^4$
Для Y(III) - Хін - Трит	$1/y = 7,23 \cdot 10^{-1} \cdot 1/x + 7,38 \cdot 10^4$

Розраховані значення логарифмів констант стійкості комплексів ітрію на сорбенті представлені у табл. 3. Оскільки реакція з хінозолом проводилась у присутності тритона X-100 (Трит), то дані у таблиці приведені для сорбатів, одержаних із мицелярних розчинів.

Таблиця 3

Константи стійкості комплексів ітрію на пінополіуретані

Комплекс	$\lg K_{ст}$
Y(III) - Ох	4,29
Y(III) - ДБО	6,50
Y(III) - ДХО	6,10
Y(III) - ХИО	4,54
Y(III) - Хін - Трит	5,00

Як видно із таблиці, величини $K_{ст}$ комплексів ітрію на пінополіуретані залежать від природи ліганду. Зміна стійкості комплексів ітрію з Ох, ДХО та ДБО на сорбенті узгоджується із зміною молекулярної рефракції лігандів.

Для комплексів ітрію з 8-оксихіноліном та його похідними були визначені ступінь сорбції (R) та статична обмінна ємкість (СОЄ) сорбенту. Найбільшою ступеню сорбції та СОЄ володіють комплекси ітрію з ДХО та з ДБО (95 % і 9,5 ммоль/г, 93,5 % і 9,35 ммоль/г). Більш висока ступінь вилучення із розчинів та ємкість сорбенту у цих системах пояснюється, очевидно, більшою стійкістю комплексів на ППУ, що підтверджується відповідними константами стійкості на

сорбенті. У меншій мірі сорбуються комплекси Y(III) з Ох та ХІО (73 % і 70 % відповідно), статична обмінна ємкість пінополіуретану при цьому складає 7,3 ммоль/г і 7,0 ммоль/г. Сама низька ступінь сорбції спостерігається для комплексів Y (III) з хінозолем у мицелярних розчинах ($R = 65 \%$, $COE = 6,5$ ммоль/г).

Порівняння ступеня сорбції з величинами констант стійкості комплексів на сорбенті (табл. 3) дозволяють зробити висновок про те, що із ростом стійкості комплексів на сорбенті збільшується і ступінь сорбції.

Для встановлення лімітуючої стадії сорбційного процесу була визначена залежність швидкості перемішування сорбенту у розчині. Виявлено, що при зростанні швидкості перемішування швидкість сорбції залишається незмінною. Це дозволяє зробити висновок, що встановлення сорбційної рівноваги лімітують процеси у фазі сорбенту.

При встановленні кінетичного механізму сорбції був використаний також метод переривання. Процес сорбції переривали на 30 хвилин через 10, 20 та 30 хвилин від початку досліду. На прикладі комплексу Y з ДБО визначено, що кількість ітрію, сорбованого пінополіуретаном, на момент переривання сорбції менше, ніж після подальшого стояння розчину із сорбентом, тобто спостерігається концентраційний стрибок сорбуємої речовини після переривання процесу сорбції. Із одержаних даних розраховували ступінь досягнення рівноваги по формулі:

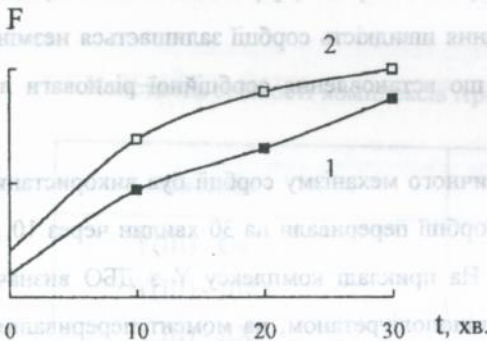
$$F = \frac{Q_t}{Q_\infty}$$

де Q_∞ - кількість ітрію, сорбованого при рівновазі у даній системі;

Q_t - кількість ітрію, сорбованого за час t , хв.

Побудована кінетична залежність $F = f(t)$ (мал. 1). Як видно із малюнка, величини F на момент переривання процесу сорбції та після подальшого стояння розчину із сорбентом суттєво відрізняються один від одного. Це свідчить, що

лімітуючою стадією процесу являється дифузія усереднені зерна сорбенту (друга стадія). Однак, однозначний висновок про переважання гелевої дифузії зробити не можна, внаслідок відсутності інформації про можливі кінетичні обмеження на третій стадії (взаємодія іонів або молекул з функціональними групами сорбенту). Необхідні додаткові дослідження для з'ясування перевагання вкладу другої чи третьої стадії у процесі встановлення сорбційної рівноваги. Тому можна тільки зробити висновок про те, що уповільненість швидкості встановлення сорбційної рівноваги визначається процесами у фазі сорбенту.

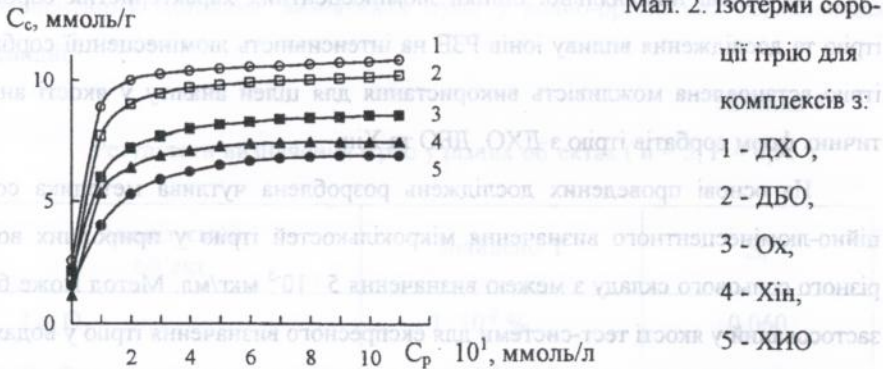


Мал.1. Кінетичні залежності сорбції комплексів ітрію з ДБО на сорбенті: 1 - на момент переривання процесу сорбції, 2 - після подальшого стояння розчину із сорбентом.

Дослідження механізму сорбції було проведено шляхом вивчення ізотерм сорбції ітрію з усіма розглянутими лігандами. Ізотерми сорбції комплексів ітрію (мал. 2) відносяться до класу Н по класифікації Гільса. Характер ізотерм (випуклі) цього класу свідчить про ефективне вилучення комплексу. Належність ізотерм сорбції комплексів ітрію до ізотерм типу Н вказує на достатню міцність зв'язку сорбована речовина - поверхня, тобто сорбція комплексу ітрію пінополіуретаном супроводжується утворенням хімічної сполуки.

Для з'ясування способу взаємодії комплексу ітрію з пінополіуретаном проведено ІЧ-спектроскопічне дослідження на прикладі сорбатів ітрію з хінозолом (концентрація ітрію на ППУ складала $5 \cdot 10^{-4}$ М).

Мал. 2. Ізотерми сорбції ітрію для



Встановлено, що спектр пінополіуретану містить смуги, характерні для сполук цього класу. Найбільш інтенсивна смуга валентних коливань групи $C=O$ знаходиться при 1724 cm^{-1} , менш інтенсивні смуги ν_{C-N} , δ_{NH} та ν_{C-O-C} - при 1527 cm^{-1} , 1622 cm^{-1} та 1125 cm^{-1} відповідно. Сорбент, що містить комплекс ітрію має по дві компоненти у смугах $\nu_{C=O}$, ν_{C-N} та δ_{NH} , перші із яких співпадають із максимумами вільного пінополіуретану, а другі, мабуть, зумовлені взаємодією відповідних груп ППУ із комплексом ітрію. При цьому смуга валентних коливань ефірного кисню не змінюється. Смуги $\nu_{C=O}$ та ν_{C-N} сорбенту із комплексом ітрію зсуваються по відношенню до вільного ППУ у короткохвильову область на 16 cm^{-1} та 13 cm^{-1} відповідно, а смуга деформаційних коливань NH групи зміщена у довгохвильову область на 4 cm^{-1} .

Із одержаних даних можна зробити висновок, що сорбція комплексів ітрію супроводжується хімічною взаємодією із донорними групами пінополіуретану. Зв'язок комплексу ітрію із полімерною матрицею здійснюється по карбонільній та амідній групам без участі ефірного кисню. На основі одержаних результатів можна припустити, що сорбція комплексу ітрію відбувається по механізму приєднання ліганду, де роль додаткового ліганду виконує фрагмент пінополіуретану $-CO-NH-$.

На основі порівняльної оцінки люмінесцентних характеристик сорбатів ітрію та дослідження впливу іонів РЗЕ на інтенсивність люмінесценції сорбатів ітрію встановлена можливість використання для цілей аналізу у якості аналітичних форм сорбатів ітрію з ДХО, ДБО та Хін.

На основі проведених досліджень розроблена чутлива методика сорбційно-люмінесцентного визначення мікрокількостей ітрію у природних водах різного сольового складу з межею визначення $5 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл. Метод може бути застосований у якості тест-системи для експресного визначення ітрію у водах.

Запропонована експресна методика визначення ітрію у гірських породах без попереднього виділення суми рідкоземельних елементів із нижньою межею визначення до $1 \cdot 10^{-3}$ % Y. Спосіб захищено патентом Росії.

Розроблений високочутливий метод визначення мікродомішок ітрію у високочистому оксиді скандію з межею визначення $1 \cdot 10^{-4}$ %, що значно краще відомих методів. Спосіб захищено патентом України.

Запропоновані також прості та експресні методики сорбційно-люмінесцентного визначення ітрію у оксиді лантану та сумі оксидів РЗЕ без попереднього розділення елементів з межею визначення 0,01 % (La_2O_3) і 1 % (Σ РЗЕ).

У таблиці 5 приведені результати визначення ітрію у оксидах лантану та скандію, сумі оксидів РЗЕ, водах та стандартному зразку складу породи габбро-ефекситове СГД-2 (із атестованим складом $3 \cdot 10^{-3}$ % Y).

Показано, що сорбція комплексів ітрію із 8-оксихіноліном та його похідними на 1 - 2 порядки знижує межу його визначення у порівнянні з відомими методами за рахунок попереднього концентрування на сорбенті, утворення більш жорстких структур сорбатів та збільшення при цьому інтенсивності люмінесценції. У ряді випадків (наприклад, із хінозолом) підвищується і селективність визначення ітрію у присутності РЗЕ. Таким чином, переваги запропонованого комбінованого методу - твердофазної люмінесценції перед відомими лю-

мінесцентними методами визначення ітрію у водно-органічних середовищах очевидні.

Таблиця 5

Результати визначення ітрію у різних об'єктах ($n = 5$, $P = 0,95$)

Аналізуемий об'єкт	Знайдено Y	S_r
La_2O_3	$1 \cdot 10^{-2} \%$	0,060
Sc_2O_3	$1 \cdot 10^{-4} \%$	0,058
ЄРЗЕ (стандартні зразки складу)	2,3 %	0,036
Вода (питна, мінеральна)	$5 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл	0,060
Гірська порода СГД-2	$3 \cdot 10^{-3} \%$	0,040

Висновки

1. Вивчені спектрально-люмінесцентні характеристики 8-оксихіноліну та його похідних, а також комплексів ітрію з цими реагентами у розчинах та на пінополіуретані. Показано, що найбільшу енергію збудження сорбати одержують у смузї поглинання $n \rightarrow \pi^*$ переходу групи $C=N$ у хіноліновому кільці ліганду.

2. Вивчена сорбція оксихінолінатів ітрію на полімерній матриці (ППУ).

Показано, що на інтенсивність люмінесценції сорбатів ітрію впливають кислотність середовища, час сорбції, концентрації реагентів та маса сорбенту.

3. Встановлено, що інтенсивність люмінесценції сорбатів ітрію, зумовлена органічною частиною молекули, також як і інтенсивність люмінесценції сорбатів європію, що викликана переходами всередені 4f-оболонки, визначається

ефективною довжиною активного шару сорбату. Із збільшенням довжини активного шару зростає інтенсивність люмінесценції комплексів ітрію на сорбенті.

4. Для розглянутих систем встановлено, що співвідношення компонентів у розчинах та у сорбатах однаково. Показано, що стійкість комплексів ітрію на пінополіуретані залежить від будови ліганду. Встановлено, що ступінь сорбції пропорціональна стійкості комплексів на сорбенті.

5. Дослідження кінетики сорбції комплексів ітрію на пінополіуретані дозволило зробити висновок, що лімітують встановлення сорбційної рівноваги процеси у фазі сорбенту.

6. Проведена класифікація ізотерм сорбції комплексів ітрію дозволила зробити висновок про можливість утворення хімічної сполуки між сорбатом та пінополіуретаном. Наявність хімічної взаємодії між сорбатом та пінополіуретаном підтверджено ІЧ-спектроскопією. Встановлено, що зв'язок комплексу з полімерною матрицею здійснюється по карбонільній та амідній групам пінополіуретану.

7. Розроблені методики сорбційно-люмінесцентного визначення мікрокількостей ітрію у гірських породах з нижньою межею визначення до $1 \cdot 10^{-3} \%$, у оксидах РЗЕ з межею визначення $1 \cdot 10^{-4} \%$ Y у Sc_2O_3 , 0,01 % Y у La_2O_3 , 1 % Y у сумі оксидів РЗЕ, у природних водах різного сольового складу з межею визначення $5 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл з можливим експресним визначенням по тест-системі.

Основний зміст дисертації викладено у наступних публікаціях:

1. Назаренко Н.А., Грабовская Ж.Н., Цыганкова С.В., Бельтюкова С.В.

Сорбционно-люминесцентное определение иттрия (III), иммобилизованного на пенополиуретане // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 1. С. 61 - 64.

2. Бельтюкова С.В., Цыганкова С.В. Сорбционно-люминесцентное определение иттрия в оксиде скандия // Высокочистые вещества. 1994. № 5. С. 129 - 132.
3. Цыганкова С.В., Бельтюкова С.В., Егорова А.В. Сорбционно-люминесцентное определение микроколичеств иттрия в воде // Химия и технология воды. 1994. Т. 16. № 3. С. 277 - 281.
4. Бельтюкова С.В., Цыганкова С.В. Люминесцентное определение иттрия в горных породах // Зав. лаборатория. 1995. № 4. С. 5 - 7.
5. Beltyukova S.V., Nazarenko N.A., Tsygankova S.V. Sorption of yttrium hydroxyquinolinates by polyurethane foam and its use in rock analysis // Analyst. 1995. V. 120. P. 1693 - 1698.
6. Бельтюкова С.В., Цыганкова С.В. Способ количественного определения иттрия в горной породе. Патент России № 2054654. Б.И. 1996. № 5.
7. Цыганкова С.В., Бельтюкова С.В. Спосіб кількісного визначення ітрію в оксиді скандію. Патент України № 10507А. Б.И. 1996. № 4.

Результати дисертаційної роботи опубліковані також як тези 5 доповідей на наукових конференціях.

Цыганкова С.В. *Определение иттрия с использованием метода твердофазной люминесценции.*

Диссертация (рукопись) на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия. Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины. Одесса, 1997 г.

Защищается научная работа, в которой исследована сорбция комплексов иттрия с 8-оксихинолином и его галоидопроизводными на пенополиуретан. Изучены сорбционно-люминесцентные характеристики сорбатов иттрия, рассмотрен механизм и кинетика процесса сорбции. Показана перспективность применения сорбатов оксихинолинов иттрия для аналитических целей. Разработаны методики сорбционно-люминесцентного определения микроколичеств иттрия в природных объектах (в горных породах, природных водах), в высокочистых оксидах лантана и скандия, сумме оксидов редкоземельных элементов.

Tsigankova S.V. *Determination of the yttrium using the method of solid phase luminescence.*

The dissertation (manuscript) is submitted on a scientific degree of the Candidate of chemical sciences in a speciality 02.00.02 - analytical chemistry. A.V.Bogatsky Physico-chemical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine. Odessa, 1997.

Scientific work is defended, in which the sorption of yttrium complexes with 8-hydroxyquinoline and its haloid-derivatives by polyurethane foam is studied. Sorption-luminescence features of yttrium sorbates is investigated and mechanism and kinetics of the sorption process are considered. It was shown that the application of the sorbates of yttrium hydroxyquinolines to analytical purposes is the promising. The methods for sorption-luminescence determination of microamounts of yttrium in nature objects (rocks, nature water), highly pure oxides of lanthane and scandium, sum of rare earth oxides were developed.

Ключові слова: ітрій, 8-оксихінолін та його похідні, сорбція, сорбент, пінополіуретан, сорбати, сорбційно-люмінесцентне визначення.

Підприємство
Тираж 100
Формат 60x84 1/16
Замовлення 94
Офіційний друк

Україна, 270026, м. Одеса, вул. Рішельєвська, 28
Відомство: поліграфічний завод ОДНТЕІ

Тезисы доклада на конференции «Химия и физика титана», Киев, 1997.

Титаркова З.В. Определение титана методом жидкой фазы. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Киев, 1997.

Диссертация (автореферат) подготовлена на кафедре химии титана и его соединений, Института химии титана, Национальной академии наук Украины, Одесса, 1997.

Научные работы, в которых описаны методы определения титана в растворах с использованием его комплексов с 8-гидроксикинолином и его производными, изучены свойства комплексов титана с 8-гидроксикинолином и его производными, исследованы механизмы и кинетика реакции комплексообразования титана с 8-гидроксикинолином и его производными. Показано, что в процессе комплексообразования титана с 8-гидроксикинолином и его производными происходит образование комплексов титана с 8-гидроксикинолином и его производными. Исследованы механизмы и кинетика реакции комплексообразования титана с 8-гидроксикинолином и его производными. Показано, что в процессе комплексообразования титана с 8-гидроксикинолином и его производными происходит образование комплексов титана с 8-гидроксикинолином и его производными.

Методы определения титана в растворах с использованием его комплексов с 8-гидроксикинолином и его производными. Исследованы свойства комплексов титана с 8-гидроксикинолином и его производными. Показано, что в процессе комплексообразования титана с 8-гидроксикинолином и его производными происходит образование комплексов титана с 8-гидроксикинолином и его производными.

Ключові слова: титан, 8-оксихінолін та його похідні, комплекси, сорбент, іоннообмінник, сорбційно-комплексувальна хімія.

Підп. до друку 08.09.97р.
Папір типогр.

Формат 60x84 1/16
Тираж 100

Офсетний друк
Замовлення 94

Виробничо-поліграфічний відділ ОЦНТЕІ
Україна, 270026, м.Одеса, вул. Рішельєвська, 28.

433809

AB 38.439