

УДК 546.65 : 543.066

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Л. И. Аникина и А. В. Карякин*

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1337
II. Люминесценция РЗЭ . . . . .	1338
1. Люминесценция чистых солей и их растворов . . . . .	1338
2. Люминесценция кристаллофосфоров, активированных РЗЭ . . . . .	1340
3. Люминесценция внутрикомплексных соединений РЗЭ . . . . .	1344

### I. ВВЕДЕНИЕ

Физические методы анализа нашли широкое применение в аналитической химии. В некоторых случаях они являются практически единственными. в частности, это относится к анализу редкоземельных элементов (РЗЭ). Эти элементы настолько близки по химическим свойствам, что анализ их обычными химическими методами является чрезвычайно трудной задачей. Поэтому для анализа РЗЭ обычно применяют спектроскопические методы, среди которых все большее значение приобретает люминесцентный анализ<sup>1</sup>.

Эмиссионный спектральный анализ<sup>2</sup>, несмотря на его универсальность, в применении к анализу РЗЭ представляет собой также очень трудную задачу, так как оптические спектры всех РЗЭ обладают большим количеством линий (порядка тысяч) и поэтому линии одного элемента могут накладываться на линии другого, если разрешающая сила спектральных приборов не достаточно высока (линейная дисперсия должна быть порядка 1—2 Å).

Более надежным и точным методом анализа РЗЭ следует признать спектральный анализ в рентгеновской области спектра, который и является в настоящее время лучшим методом анализа РЗЭ. Недостаток эмиссионных методов состоит в их невысокой чувствительности; в лучшем случае она может доходить до  $10^{-3}\%$ .

Близость химических свойств РЗЭ, как известно<sup>3</sup>, заключается в особенностях построения электронных оболочек их атомов: в них происходит заполнение внутренней электронной оболочки  $4f$  при наличии уже заполненных внешних оболочек  $5s$ ,  $5p$  и  $6s$ , создающих аналогию химических свойств.

Оптические свойства РЗЭ, поглощение света и люминесценция в основном связаны с  $4f$ -оболочкой, меняющейся при переходе от одного элемента к другому, и поэтому могут быть с успехом использованы для идентификации отдельных элементов. Защищенность внутренней  $4f$ -оболочки внешними электронными оболочками атома обуславливает характерную для них дискретность спектров и, кроме того, уменьшает зависимость оптических свойств РЗЭ от окружающей среды.

## II. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ РЗЭ

### 1. Люминесценция чистых солей и их растворов

Оптические свойства РЗЭ детально изложены в книге Ельяшевича<sup>3</sup>.

Особенностью спектров поглощения РЗЭ в кристаллах чистых солей и растворах является наличие узких полос в ИК, видимой и УФ областях спектра. В далекой УФ области наблюдаются широкие полосы, переходящие в континуум. Дискретные спектры ионов РЗЭ обусловлены квазизапрещенными переходами внутри 4f-оболочки. Об этом свидетельствует и небольшая величина сил осцилляторов ( $f$ ) порядка  $10^{-6}$ — $10^{-8}$ . Сплошное поглощение в УФ области следует отнести к энергетическим переходам электронов из 4f-оболочки на внешние оболочки, подверженные сильному влиянию окружающей среды.

Спектры люминесценции РЗЭ, расположенных в середине группы: Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, также состоят из ряда узких полос, что является, как и в случае спектров поглощения, следствием энергетических переходов внутри 4f-оболочки. Время жизни в возбужденном состоянии ( $\tau$ ) этих элементов велико, порядка  $10^{-2}$ — $10^{-4}$  сек.<sup>4</sup>.

Систематические данные о поглощении ионов РЗЭ в водных растворах давно известны по Прандтлю и Шейнеру<sup>5</sup>. В спектрах поглощения наблюдается определенная закономерность: наличие полос поглощения в длинноволновой области у элементов начала и конца группы РЗЭ, за исключением Ce и Yb, и постепенного смещения полос в коротковолновую область у элементов, стоящих в середине группы. Gd поглощает только в УФ области спектра. Это объясняется тем, что по мере приближения к Gd основной терм, с которого происходят энергетические переходы при поглощении, лежит относительно более глубоко.

В отличие от многих других неорганических веществ, люминесцирующих лишь в твердом состоянии, соли РЗЭ люминесцируют и в растворах, сохраняя при этом характерный для данного элемента спектр.

Спектры флуоресценции и поглощения трехзарядных ионов РЗЭ в растворах и в виде чистых солей систематически изучали Зайдель с сотрудниками<sup>6—9</sup>, а также многие зарубежные исследователи<sup>10—15</sup>.

Спектры люминесценции элементов, расположенных в середине группы: Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, сохраняют линейчатый характер даже в растворах. Элементы, стоящие в начале и в конце группы, имеют более размытые спектры. В кристаллах полосы

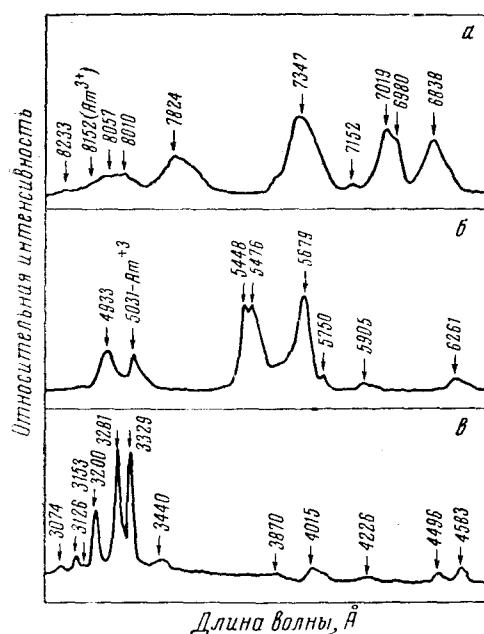


Рис. 1. Спектр поглощения прометия в растворе

становятся более узкими и обычно расщепляются на отдельные линии в зависимости от силы и симметрии электрических полей в кристалле.

Структура полос люминесценции, так же как и поглощения, несколько меняется в зависимости от окружения иона РЗЭ в растворе или кристалле (влияние растворителя в растворе и кристаллической структуры и природы анионов в кристаллах). Большое влияние на лю-

минесценцию оказывает рН среды. Для каждого случая существует оптимальное значение рН, при котором свечение максимальное.

При увеличении взаимодействия иона с окружающей средой смещаются как верхние, так и нижние энергетические уровни. Так как смещение верхних уровней обычно больше, то спектр смещается, как правило, в длинноволновую сторону. Структура полос лучше выявляется при низких температурах. При этом обычно возрастает как дискретность спектра, так и интенсивность полос, что объясняется уменьшением энергетических флуктуаций.

Возбуждение люминесценции РЗЭ может происходить как при поглощении в узких полосах спектра, так и при поглощении в широких полосах, переходящих в континuum УФ области спектра. Положение полос люминесценции не зависит от способа возбуждения (как при фотовозбуждении, так и при других видах возбуждения: катодном, рентгеновском и др.). Однако интенсивность полос может резко меняться, что обусловлено различной вероятностью тушения для разных состояний иона, а также различной величиной коэффициента поглощения ионов в зависимости от длины волны возбуждающего света.

Работы в области люминесценции РЗЭ, выполненные за последние годы, посвящены главным образом интерпретации спектров поглощения и люминесценции РЗЭ в чистых солях и растворах, а также изучению влияния электрических и магнитных полей на энергетическое состояние ионов<sup>16-30</sup>.

В ряде работ приведены новые экспериментальные данные о люминесцентных свойствах РЗЭ. В работе<sup>31</sup> сообщается о спектре поглощения Рт в растворе (98% D<sub>2</sub>O). Приводится спектр поглощения (рис. 1) в области 3000—8300 Å, состоящий из ряда групп линий, из которых

ТАБЛИЦА

РЗЭ	Источник возбуждения люминесценции	Минимальная концентрация РЗЭ, %	$\lambda$ , аналит., Å	Примечание
Ce	Fe искра	10 <sup>-7</sup>	3130—4070	В водных растворах <sup>6</sup>
Pr	Ni искра	5·10 <sup>-3</sup>	6400	В кристаллофосфорах <sup>64</sup>
Pr	катодн. лучи	5·10 <sup>-5</sup>		В кристаллофосфорах <sup>88</sup>
Nd	катодн. лучи	5·10 <sup>-4</sup>	10800	То же
Sm	W искра	10 <sup>-5</sup>	5680 6100	В кристаллофосфорах <sup>91</sup>
Eu	Fe искра	10 <sup>-2</sup>	5930 6160	В водных растворах <sup>35</sup>
Eu	катодн. лучи	10 <sup>-4</sup>		В кристаллофосфорах <sup>88</sup>
Eu	ртутн. лампа	10 <sup>-4</sup>	6130	В органических комплексах <sup>107</sup>
Eu	W искра	10 <sup>-5</sup>	5930	В кристаллофосфорах <sup>91</sup>
Gd	катодн. лучи	10 <sup>-4</sup>	3110	В кристаллофосфорах <sup>88</sup>
Gd	W искра	10 <sup>-6</sup>	3130	В кристаллофосфорах <sup>91, 92</sup>
Tb	Ni искра	10 <sup>-6</sup>	5450	В водных растворах <sup>7</sup>
Tb	ртутн. лампа	10 <sup>-3</sup>	5450	В органических комплексах <sup>107</sup>
Tb	катодн. лучи	5·10 <sup>-4</sup>		В кристаллофосфорах <sup>88</sup>
Tb	Ni искра	10 <sup>-5</sup>	5430	В кристаллофосфорах <sup>69</sup>
Dy	катодн. лучи	5·10 <sup>-4</sup>		В кристаллофосфорах <sup>88</sup>
Dy	Ni искра	10 <sup>-4</sup>	5760	В кристаллофосфорах <sup>69</sup>
Ho	Ni искра	10 <sup>-4</sup>	5500	То же
Er	катодн. лучи	10 <sup>-3</sup>	5200—5500	В кристаллофосфорах <sup>88</sup>
Tu	Ni искра	5·10 <sup>-3</sup>	6540	В кристаллофосфорах <sup>69</sup>
Tu	катодн. лучи	10 <sup>-3</sup>		В кристаллофосфорах <sup>88</sup>
Yb		10 <sup>-4</sup>		В кристаллофосфорах <sup>125</sup>

наибольшую интенсивность имеют линии с длиной волны 7347, 7019, 6838, 5679, 3281 Å. В другой работе тех же авторов<sup>32</sup> сообщается о спектре люминесценции  $\text{PmCl}_3$ . Высокая  $\beta$ -активность  $\text{Pm}$  вызывает самосвечение  $\text{PmCl}_3$ . Под действием УФ света флуоресценция возвращается в зависимости от интенсивности возбуждающего света. В спектре флуоресценции  $\text{PmCl}_3$  наблюдаются группы линий около 4610, 4980, 5410, 5900, 6600, 7420, 8300 Å. Несколько работ посвящено изучению люминесцентных свойств  $\text{Gd}^{33-35}$  и  $\text{Tb}^{36-38}$ .

Флуоресценцию некоторых РЗЭ можно наблюдать в растворах очень малой концентрации при условии коротковолнового возбуждения (2000—3000 Å)<sup>39-42</sup>.

В таблице приведены длины волн наиболее интенсивных полос флуоресценции, минимальные концентрации элемента и наиболее эффективный источник возбуждающего света для ряда ионов РЗЭ в растворах ( $\text{Ce}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Tb}$ ).

Следует отметить, что хорошие результаты можно получить лишь в случае очень чистых солей и растворителя (воды, спирта). Исключением является, например, ион  $\text{Eu}^{3+}$ , который не флуоресцирует в чистом растворе (для появления флуоресценции  $\text{Eu}^{3+}$  необходимо присутствие ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ ).

Интенсивность флуоресценции при малых концентрациях РЗЭ (меньше 10<sup>-1</sup>%) пропорциональна содержанию флуоресцирующего элемента в растворе. Это может быть использовано для количественного определения РЗЭ в растворе.

Как видно из таблицы, для  $\text{Ce}$ ,  $\text{Gd}$  и  $\text{Tb}$  люминесцентный анализ по чувствительности может считаться непревзойденным методом. Точность метода во многом зависит от способа регистрации спектров и может достигать 1—2%<sup>41</sup>.

## 2. Люминесценция кристаллофосфоров, активированных РЗЭ

Переход к кристаллофосфорам<sup>43-44</sup> дает возможность получать интенсивную флуоресценцию с характерным линейчатым спектром и для ряда других РЗЭ:  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Pm}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Tb}$ . В этом случае РЗЭ выполняют роль активатора — небольшой примеси, входящей в состав основного вещества и определяющей характер свечения фосфора. Фотoluminesценция кристаллофосфоров может возбуждаться как при поглощении света самим активатором, так и при передаче ему световой энергии, поглощенной основным веществом. Необходимым условием свечения таких систем является кристаллическое состояние вещества основы, для чего фосфор подвергают термической обработке. Основным веществом для РЗЭ кристаллофосфоров могут служить окислы, сульфиды, фториды, сульфаты, силикаты, фосфаты, вольфраматы и молибдаты металлов II, III и IV групп периодической системы элементов. РЗЭ-фосфоры с хорошо выраженным линейчатым спектром можно получить с основами, катионы которых имеют ионные радиусы, соизмеримые с радиусом активатора. При этом ионы активатора могут изоморфно входить в кристалл основного вещества. Опыт показывает, что для РЗЭ наиболее эффективными основами являются вольфрамат или фторид кальция.

Свойства кристаллофосфоров, активированных РЗЭ, особенности их свечения и природа центров люминесценции систематически изучал и изучает Феофиллов<sup>45-54</sup> на примере фторидов  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$  а также ряд других авторов<sup>55-87</sup>.

Исследования, проведенные Феофилловым с применением поляризационных методов, приводят к выводу о множественности центров свечения и позволяют связать тот или иной тип образующихся центров с условиями синтеза (в частности, в зависимости от условий синтеза мо-

жет изменяться заряд активирующего иона) <sup>52,53</sup>. Спектр люминесценции и величина  $\tau$  зависят от заряда иона активатора. Для двухзарядных ионов РЗЭ (в отличие от трехзарядных) характерны широкие полосы и малое  $\tau \approx 10^{-6}$  сек. <sup>49, 51, 53</sup>.

В обзорной статье Феофилова <sup>52</sup> приводится схематическое изображение областей спектра, в которых наблюдаются полосы люминесценции отдельных ионов РЗЭ в кристаллах флюорита  $\text{CaF}_2$  (рис. 2), напо-

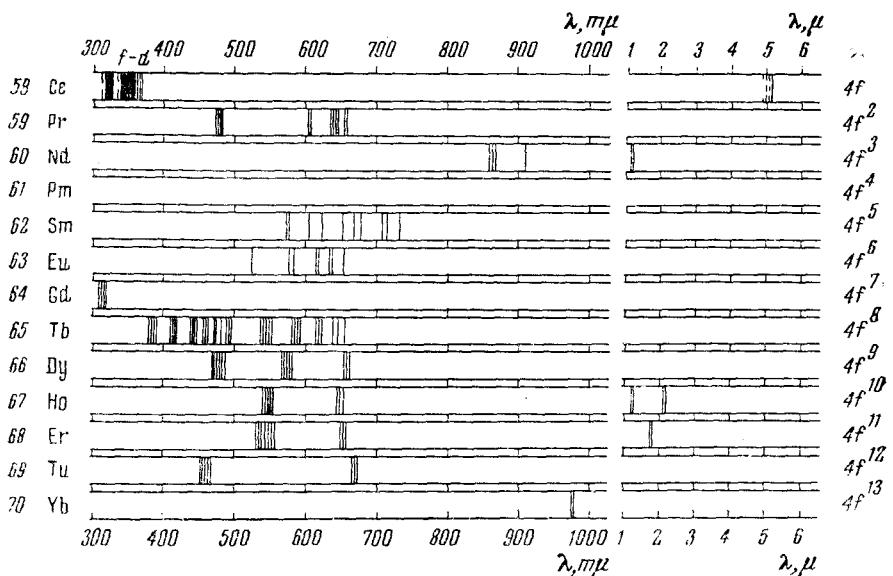


Рис. 2. Схематическое изображение спектров люминесценции ионов РЗЭ в кристаллах  $\text{CaF}_2$

минающее схематическое изображение спектров поглощения РЗЭ по Прандтлю. В случае спектров люминесценции также наблюдается некоторая закономерность, может быть, несколько менее заметная, в расположении полос в зависимости от иона РЗЭ. Для ионов, расположенных в начале и в конце группы, спектры люминесценции смещаются в сторону длинных волн, а Gd люминесцирует лишь в далекой УФ области.

Ряд отмеченных выше работ <sup>55,58,60</sup> посвящен изучению свойств фосфоров на основе сульфидов и окислов щелочно-земельных металлов, активированных РЗЭ. Несколько работ относятся к катодо-люминесценции кристаллофосфоров, активированных РЗЭ <sup>61,66,67</sup>.

Очень интересные с точки зрения аналитической химии данные содержит работа Трофимова <sup>62</sup> по диффузии РЗЭ активаторов в различных кристаллах. Автор приводит схему (рис. 3), показывающую направление диффузии РЗЭ от одного кристалла к другому — «акцептору» при высокой температуре. Наилучшими акцепторами для РЗЭ, по данным автора, являются  $\text{ThO}_2$  и  $\text{CaMoO}_4$ ; превращающиеся в присутствии РЗЭ в различные кристаллофосфоры. На рис. 4 представлен спектр люминесценции одного из кристаллофосфоров на основе  $\text{ThO}_2$ .

Спектры и интенсивность люминесценции зависят как от вида и концентрации активатора, так и от природы основы. Большое значение имеет и термическая обработка (температура и время прокаливания). Положение полос в спектре люминесценции фосфора с одним и тем же РЗЭ активатором практически не зависит от указанных выше факторов, однако структура полос меняется.

Характер расщепления уровней, обусловливающих тот или иной вид спектра, связан с кристаллической решеткой, ее симметрией, определяющей симметрию электрических полей, в которых находится люминесцирующий центр.

Влияние кристаллической решетки на спектры поглощения и излучения проявляется в следующем: 1) в смещении отдельных линий и групп линий, связанном с изменением параметров решетки; 2) в рас-

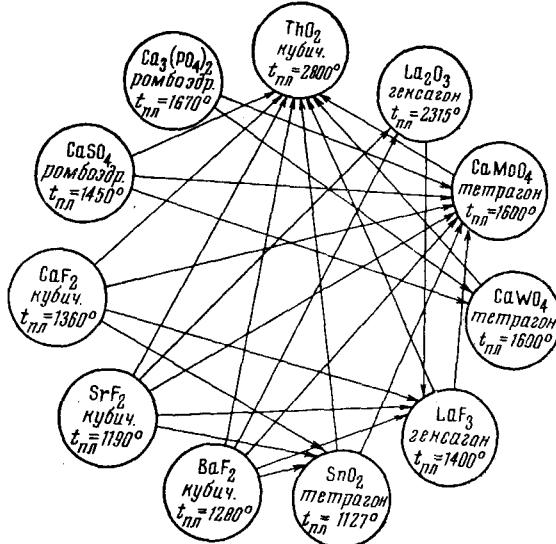


Рис. 3. Схема направленной диффузии активатора в механической смеси двух кристаллических веществ при прокаливании

щеплении отдельных линий, определяемом симметрией электрического поля окружения, т. е. симметрией кристаллической решетки основного вещества фосфора (число компонент расщепления тем больше, чем ниже симметрия поля); 3) в изменении интенсивности линий для различных кристаллических структур; 4) в появлении новых линий, вызванных наложением на основные электронные переходы колебательных уровней самой кристаллической решетки основы; 5) в расширении линий, обусловленном возможным нерегулярным расположением атомов в кристалле около излучающего иона, что приводит к статистическому характеру электрических полей для центров свечения (случаи неизоморфного внедрения активатора в решетку).

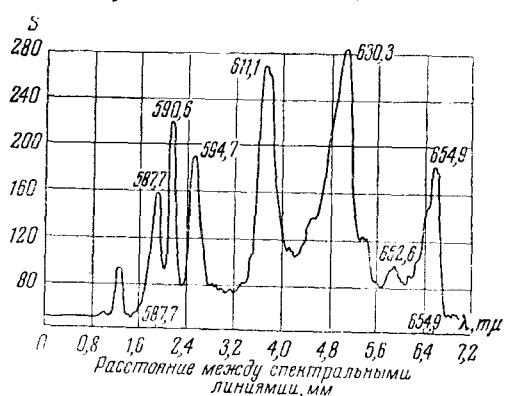


Рис. 4. Спектр люминесценции  $\text{ThO}_2-\text{Eu}$

можно рассматривать как фосфоры с высокой концентрацией активатора. Зависимость спектров люминесценции от окружающей среды, служащая помехой в случае применения люминесцентного анализа в аналитической химии, может быть использована для решения многих

Эти эффекты, как было указано, наблюдаются и в случае чистых солей, которые

кристаллохимических задач, как например: 1) определения момента возникновения и распада твердых растворов; 2) установления типа кристаллической решетки; 3) констатации полиморфных превращений; 4) выявления деталей микроструктуры кристаллов; 5) обнаружения и выяснения природы микродефектов в кристалле; 6) контроля образования смещенных кристаллов; 7) выявления аморфного и кристаллического состояния вещества; 8) изучения диффузии в твердой фазе.

Трофимову<sup>69</sup> удалось успешно решить ряд кристаллохимических задач, используя спектры люминесценции РЗЭ.

Однако спектры люминесценции РЗЭ, находящихся в одной и той же внешней среде, т. е. вводимых в основу одного и того же состава при одинаковых условиях, можно использовать для анализа этих элементов.

Сервиль опубликовал серию работ<sup>88</sup>, посвященных люминесцентному анализу, и показал, что, беря за основу вольфрамат или молибдат кальция, можно наблюдать люминесценцию РЗЭ при очень малых концентрациях. В таблице приведены данные из его работ о минимальных концентрациях РЗЭ активаторов (Pr, Eu, Gd, Tb, Dy). При концентрациях, не превышающих 10<sup>-1</sup>%, интенсивность люминесценции обычно пропорциональна содержанию активатора при прочих равных условиях. Поэтому люминесценция РЗЭ как в жидких, так и в твердых растворах (кристаллофосфорах) может быть использована как количественный метод анализа.

При этом не следует забывать о влиянии примесей, а также о взаимодействии двух или нескольких активаторов<sup>70,84-87</sup> в случае определения смеси элементов. Трудности учета влияния многих факторов на интенсивность люминесценции пока еще не позволяют широко использовать люминесценцию кристаллофосфоров для количественного анализа.

Опубликовано пока очень мало работ в этом направлении<sup>89-96</sup>, но их большое значение неоспоримо.

В работах<sup>91, 92</sup> описан случай определения Gd, Eu и Sm в тории и Gd в бериллии. Исключительно большая яркость люминесценции РЗЭ-фосфоров на основе ThO<sub>2</sub> позволяет определять содержание Gd, Eu и Sm в тории до 10<sup>-5</sup>% с точностью 20—50%. Высокая чувствительность (10<sup>-6</sup>%) люминесцентного метода определения Gd в бериллии<sup>92</sup> была получена также при помощи ThO<sub>2</sub> путем использования явления термодиффузии РЗЭ-активаторов в кристаллах, о чем уже упоминалось выше.

Неблагоприятное влияние примесей можно исключить, как показано в работах<sup>89-92</sup>, применяя метод малых добавок. Этот метод состоит в изготовлении ряда фосфоров на одной и той же основе, но с разными по весу добавками анализируемого элемента-активатора. Значения интенсивности аналитической линии спектра флуоресценции используются для построения графика, который и дает ответ об искомом содержании элемента. Добавки должны быть соизмеримы с искомым содержанием (предполагается очень малое количество) для того, чтобы не нарушить пропорциональной зависимости интенсивности флуоресценции от концентрации активатора.

Качественное определение РЗЭ в минералах можно проводить путем сравнения спектров поглощения или люминесценции исследуемых минералов и искусственно приготовленных соединений того же состава с добавлением РЗЭ.

Подобные исследования описаны в работах Феофилова<sup>53</sup>, Пшибрама<sup>97</sup> и Трофимова<sup>98</sup>.

В работах<sup>53, 97</sup> изучалась природа окраски и люминесценции флюорита. В работе<sup>98</sup> исследовалась природа люминесценции цирконов. Автор сумел доказать, что линейчатая люминесценция цирконов в ви-

димой области спектра обусловлена присутствием в них Dy, а в УФ области — присутствием Gd.

Приведенные работы<sup>53, 88–98</sup> служат наглядным примером того, как можно использовать люминесценцию кристаллофосфоров в аналитической химии. В принципе этот метод можно использовать для анализа всех РЗЭ при соответствующем подборе основы кристаллофосфора, создающей условия максимального свечения РЗЭ-активатора с тем, чтобы получить наибольшую чувствительность.

Недостатком метода является его большая трудоемкость, возникающая, главным образом, вследствие необходимости исключать влияние примесей, что связано со сложной химической подготовкой.

Кроме того, как и в случае люминесценции чистых солей и растворов, наиболее эффективным при возбуждении люминесценции РЗЭ-фосфоров оказывается коротковолновый УФ свет, следовательно необходимо применять в качестве источника возбуждения искру с различными электродами, что также осложняет анализ.

Ряд авторов использует экспрессный метод приготовления РЗЭ-кристаллофосфоров — метод перлов на основе буры или  $\text{NaF}$ <sup>93, 95, 99, 100</sup>. Однако метод перлов дает сравнительно меньшую точность определения содержания искомого элемента.

### 3. Люминесценция внутрикомплексных соединений РЗЭ

Большой интерес представляют органические внутрикомплексные соединения РЗЭ, исследованию которых за последнее время посвящен ряд работ<sup>101–123</sup>. Основной задачей этих исследований является, главным образом, изучение условий переноса энергии возбуждающего света от органической составляющей комплекса к ионам РЗЭ.

Органические соединения, являющиеся основой внутрикомплексных соединений РЗЭ, интенсивно поглощают свет в области 200–400  $\text{m}\mu$ . При образовании комплекса спектр поглощения еще несколько смещается в длинноволновую сторону. При облучении комплексных соединений некоторых РЗЭ (Eu, Sm, Tb и Dy) длинноволновым УФ светом (напр.,  $\lambda = 365 \text{ m}\mu$ ) наблюдается интенсивная люминесценция РЗЭ. Это объясняется тем, что возбуждение люминесценции происходит за счет световой энергии, поглощенной органической частью комплекса и переданной затем РЗЭ. В работе Кузнецовой<sup>107</sup> показано, что эффективность передачи энергии велика в условиях низкой температуры, так как при этом уменьшается вероятность безызлучательных переходов.

Спектры фотолюминесценции внутрикомплексных соединений РЗЭ (рис. 5) сохраняют дискретность и в основе своей не отличаются от спектров простых солей этих элементов в кристаллическом состоянии. Распределение энергии в спектре и характер расщепления зависят от природы органического лиганда.

Люминесцируют внутрикомплексные соединения как в кристаллическом состоянии, так и в растворе при условии, если резонансный уровень иона РЗЭ является самым нижним из возбужденных уровней всей системы (рис. 6), так как только в этом случае может происходить передача энергии от органического лиганда к иону РЗЭ. Резонансный уровень иона  $\text{Eu}^{3+}$  расположен ниже всех возможных энергетических состояний комплекса и поэтому его спектр наблюдается в излучении почти всех исследованных комплексов как в растворе, так и в кристаллическом состоянии, а ион  $\text{Gd}^{3+}$  не возбуждается ни в одном из комплексных соединений, так как его резонансный уровень расположен слишком высоко.

Так как энергетическое состояние иона несколько меняется в зависимости от окружающей среды, то в некоторых случаях ионы флуоресцируют лишь при определенных условиях. Так, например, Sm, Tb

и Dy обнаруживают свечение лишь в некоторых комплексах. Sm хорошо люминесцирует в комплексе с этилендиаминсалицилальдегидом. Для наблюдения свечения Tb используется комплекс с фениловым эфиром салициловой кислоты (салол), причем этот комплекс люминесцирует только в растворе. Для Dy можно использовать комплексы с *o*-фенантролином и  $\alpha, \alpha'$ -дипиридилем. Комплексы с *o*-фенантролином и  $\alpha, \alpha'$ -

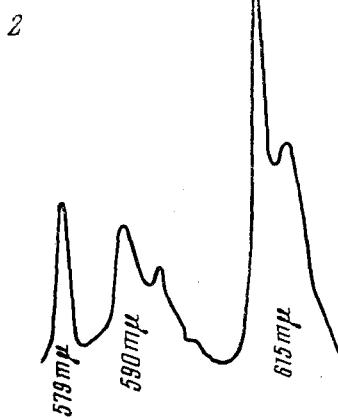
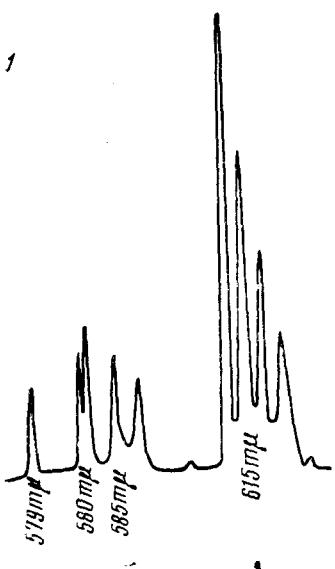


Рис. 5

Рис. 5. Спектры люминесценции комплексных соединений европия с этилендиамин-2-оксинафтальдегидом (1) и этилендиамин-5-нитросалицилальдегидом (2) в кристаллическом состоянии

Рис. 6. Энергетическая схема, иллюстрирующая условие передачи энергии возбуждающего света от органического лиганда к иону РЭ (волнистой чертой условно обозначен переход энергии с нижнего уровня возбужденного состояния органического лиганда  $T$  на возбужденный уровень ионов РЭ). В случае 1 — энергия передается всем указанным ионам, кроме  $Gd^{3+}$ , 2 — энергия передается только  $Eu_2^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  и  $Yb^{3+}$ , 3 — энергия передается только  $Sm^{3+}$  и  $Eu_1^{3+}$ , 4 — энергия передается только  $Eu_1^{3+}$ .

дипиридилем можно использовать для одновременного анализа всех четырех указанных выше элементов, включая и Sm, Pr, Nd, Er, Ho, Tm, Yb в комплексных соединениях излучают в ИК области.

В большинстве случаев люминесценция комплексных соединений наблюдается только при низкой температуре и только Eu хорошо люминесцирует при комнатной температуре. Работы Полуэктова с сотруд-

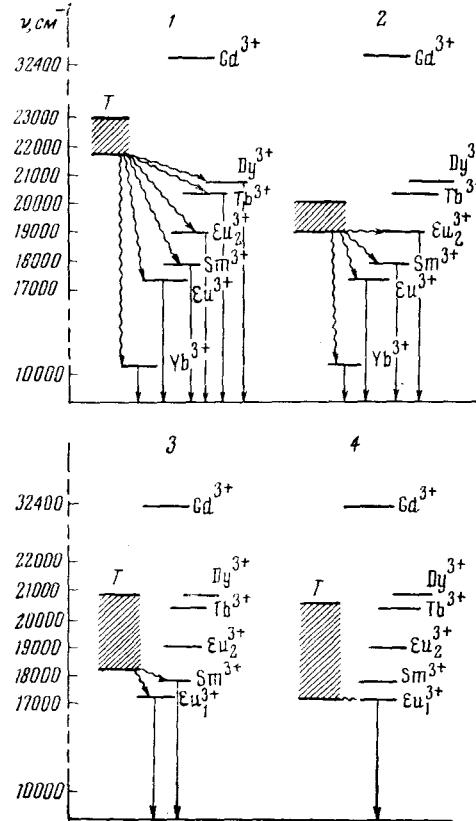


Рис. 6

никами<sup>120, 121</sup> показали, что интенсивность свечения РЗЭ можно увеличить, используя тройные комплексы с двумя различными аддентами, способными передавать энергию иону РЗЭ. Получение внутрикомплексных соединений РЗЭ несложно, и поэтому использование их позволяет в ряде случаев упростить люминесцентный анализ РЗЭ, если учсть к тому же, что возбуждение люминесценции можно производить длинноволновым УФ светом от ртутной лампы.

Чувствительность метода довольно высока и позволяет определять, например, Еу до  $10^{-4}\%$ , Тб до  $10^{-3}\%$ .

По использованию люминесценции комплексных соединений РЗЭ для анализа работ очень мало<sup>119-123</sup>, но они могут служить хорошим примером.

Принципиально иной способ наблюдения люминесценции РЗЭ описан в работе<sup>124</sup>. Анализируемый элемент вводят в окись кальция и полученную смесь помещают в водородное пламя. Под действием медленных электронов в водородном пламени возбуждается интенсивная люминесценция. При этом можно наблюдать люминесценцию таких элементов, как У и La, которые обычно не люминесцируют. Метод очень чувствителен, если судить по приведенной автором минимальной концентрации У, еще позволяющей видеть свечение. Она равна  $10^{-6}\%$ .

В заключение можно сделать вывод о важной роли люминесцентного анализа РЗЭ. Несмотря на некоторые неприятные особенности метода (как, например, необходимость избавления от мешающих примесей) люминесцентный анализ РЗЭ заслуживает большого внимания. Для ряда элементов (Еу, Sm, Gd, Tb, Dy), люминесценцию которых наблюдать особенно легко почти в любом из описанных случаев, методика уже достаточно ясна, остается только ввести ее в повседневную практику. Для других элементов следует продолжить поиски наиболее простых и эффективных способов наблюдения люминесценции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Люминесцентный анализ, под ред. М. А. Константиновой-Шлезингер, Гос. изд. физ.-мат. лит., Москва, 1961.
2. Т. Ф. Боровик-Романова, Ю. И. Беляев, Ю. И. Купенко, Л. И. Павленко, Е. Н. Савинова, М. М. Фарахонов, Спектральное определение редких и рассеянных элементов, Изд. АН СССР, 1962.
3. М. А. Ельяшевич, Спектры редких земель, Гос. изд. тех.-теор. лит., М., 1953.
4. G. H. Dieke, L. A. Hall, J. Chem. Phys., 27, 465 (1957).
5. W. Prandtl, K. Scheiner, Ztschr. allg. anorg. Chem., 220, 107 (1934); 232, 267 (1937).
6. А. Н. Зайдель, Я. И. Ларионов, ДАН, 12, 115 (1936); 16, 449 (1937); 19, 683 (1938); Изв. АН СССР, сер. физ., 4, 25 (1940).
7. А. Н. Зайдель, Я. И. Ларионов, А. Н. Филиппов, ДАН, 10, 253 (1936); 20, 351 (1938); ЖЭТФ, 9, 17 (1939).
8. А. Н. Зайдель, Изв. АН СССР, сер. физ. 9, 329 (1945).
9. А. Н. Зайдель, Л. В. Липис, Научный бюлл. Ленингр. ун-та, 1946, № 7, стр. 13.
10. R. Tomaschek, O. Deutschbein, Ann. Phys., 29, 310 (1937).
11. P. Mukherji, Ind. J. Phys., 10, 319 (1936).
12. G. Parker, P. Lantz, J. Am. Chem. Soc., 72, 2834 (1950).
13. S. Freed, S. Katcoff, Physica, 14, 17 (1948).
14. K. Przibram, Acta Phys. Austriaca, 3, 126 (1949).
15. J. L. Kropf, M. W. Windsor, J. Chem. Phys., 39, 2769 (1963).
16. R. A. Satten, J. Chem. Phys., 21, 637 (1953).
17. G. H. Dieke, S. Singh, J. Opt. Soc. Am., 46, 495 (1956).
18. E. V. Sayre, D. G. Miller, S. Freed, J. Chem. Phys., 26, 109 (1957).
19. G. H. Dieke, L. Leopold, J. Opt. Soc. Am., 47, 944 (1957).
20. E. Carlson, G. H. Dieke, J. Chem. Phys., 29, 229 (1958).
21. G. H. Dieke, R. Satten, Там же, 29, 741 (1958).
22. G. H. Dieke, S. Singh, Там же, 35, 555 (1961).
23. I. Grohmann, K. H. Hellwege, H. G. Kahle, Ztschr. Phys., 164, 243 (1961).
24. E. G. Wong, J. Chem. Phys., 34, 1989 (1961).
25. H. G. Kahle, H. Kalbfleisch, Ztschr. Phys., 166, 184 (1962).

26. K. B. Keating, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **34**, 143 (1961).
27. M. S. Magno, G. H. Diecke, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2354 (1962).
28. R. E. Mac Donald, M. J. Vogel, J. W. Brookman, *I. B. M. J. Res. and Developm.*, **6**, 363 (1962).
29. S. Hüfner, *Ztschr. Phys.*, **168**, 74 (1962).
30. Д. С. Горбенко-Германов, Сб. Физ. пробл. спектроскопии, **1**, 242 (1962).
31. J. B. Gruber, J. G. Conway, *J. Inorg. a. Nucl. Chem.*, **14**, 303 (1960).
32. J. G. Conway, J. B. Gruber, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1586 (1960).
33. Е. В. Кондратьева, *Оптика и спектроск.*, **5**, 214 (1958).
34. А. Н. Зайдель, Г. С. Лазеева, *Там же*, **11**, 636 (1961).
35. А. Н. Зайдель, Г. С. Лазеева, Г. В. Островская, П. П. Якимова, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **26**, 74 (1962).
36. Е. В. Кондратьева, *Оптика и спектроск.*, **6**, 427 (1959).
37. L. G. Uitert, R. R. Soden, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1161 (1960).
38. H. Bongath, H. Heber, S. Hüfner, H. Lammermann, K. H. Hellwedge, *Naturwiss.*, **48**, 713 (1961).
39. А. Н. Зайдель, Я. И. Ларионов, А. Н. Филиппов, *ЖОХ*, **8**, 943 (1938).
40. А. Н. Зайдель, Я. И. Ларионов, Тр. Всесоюзной конф. по аналит. химии, Изд. АН СССР, М.-Л., 1943, т. II, стр. 615.
41. V. A. Fassel, R. H. Heidel, *Anal. Chem.*, **26**, 1134 (1954).
42. W. A. Armstrong, D. W. Grant, W. G. A. Humphreys, *Anal. Chem.*, **35**, 1300 (1963).
43. П. Прингстейм, *Флуоресценция и фосфоресценция*, ИЛ, М., 1951.
44. В. Л. Левшин, *Фотолюминесценция жидких и твердых веществ*, Госизд. тех.-теор. лит., М.-Л., 1951.
45. И. В. Степанов, П. П. Феофилов, *ДАН*, **108**, 615 (1956).
46. П. П. Феофилов, *Усп. физ. наук*, **58**, 69 (1956).
47. П. П. Феофилов, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **21**, 779 (1957).
48. П. П. Феофилов, *Оптика и спектроск.*, **5**, 216 (1958); **6**, 234 (1959); **10**, 142 (1961).
49. П. П. Феофилов, А. А. Каплянский, *Там же*, **12**, 493 (1962); **13**, 235 (1962).
50. П. П. Феофилов, *Там же*, **12**, 531 (1962).
51. П. П. Феофилов, М. Н. Толстой, *Там же*, **13**, 294 (1962).
52. П. П. Феофилов, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **26**, 435 (1962).
53. П. П. Феофилов, *Оптика и спектроск.*, **1**, 992 (1956).
54. А. А. Каплянский, В. Н. Медведев, П. П. Феофилов, *Там же*, **14**, 664 (1963).
55. P. Brauer, *Naturforsch.*, **6a**, 561 (1951); **12a**, 233 (1957).
56. F. Carlson, G. H. Diecke, *J. Chem. Phys.*, **29**, 225 (1958).
57. S. P. Keller, *Там же*, **29**, 180 (1958); **30**, 556 (1959).
58. S. P. Keller, G. D. Péttiet, *Там же*, **30**, 434 (1959).
59. S. P. Keller, G. D. Péttiet, *Phys. Rev.*, **121**, 1639 (1961).
60. З. Л. Моргенштерн, *ЖЭТФ*, **25**, 491 (1953).
61. З. А. Трапезникова, Материалы V совещания по люминесценции, Тарту, 1957, стр. 17.
62. А. К. Трофимов, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **21**, 757 (1957).
63. L. G. Van Uitert, R. R. Soden, *J. Chem. Phys.*, **33**, 567 (1960).
64. L. G. Van Uitert, *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 803 (1960).
65. М. В. Фок, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **21**, 505 (1957).
66. С. А. Фридман, В. В. Шаенко, Материалы VII совещания по люминесценции, Тарту, 1959, стр. 288.
67. В. П. Назарова, *Там же*, стр. 298.
68. В. П. Назарова, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **25**, 332 (1961).
69. А. К. Трофимов, Кандид. диссертация, ГОИ, 1959.
70. L. G. Van Uitert, R. R. Soden, *J. Chem. Phys.*, **36**, 1289 (1962).
71. А. А. Каплянский, Н. А. Москвин, А. К. Пржевуский, *Оптика и спектроск.*, **10**, 368 (1961).
72. А. А. Каплянский, А. К. Пржевуский, *Там же*, **13**, 882 (1962).
73. Я. Я. Кирс, А. И. Нийлиск, Труды Ин-та физ. и астр. АН ЭстССР, **1962**, № 18, 36.
74. H. J. Borchardt, *J. Chem. Phys.*, **38**, 1251 (1963).
75. W. Low, *Там же*, **37**, 30 (1962).
76. K. Recker, J. Liebertz, *Naturwiss.*, **49**, 391 (1962).
77. W. A. Runciman, C. V. Stager, *J. Chem. Phys.*, **37**, 196 (1962).
78. D. L. Wood, W. Kaiser, *Phys. Rev.*, **126**, 2079 (1962).
79. K. Zoltan, *Там же*, **127**, 718 (1962).
80. Makishima Shioi, Hasegawa Katsue, Shionogoya Shigco, *J. Phys. a. Chem. Solids*, **23**, 749 (1962).
81. L. G. Van Uitert, R. R. Soden, *J. Chem. Phys.*, **36**, 517 (1962).
82. L. G. Van Uitert, *Там же*, **37**, 981 (1962).
83. K. Zoltan, *Там же*, **38**, 1476 (1963).
84. L. G. Van Uitert, S. Iida, *Там же*, **37**, 986 (1962).

85. G. E. Peterson, P. M. Bridenbaugh, J. Opt. Soc. Am., **53**, 301 (1963).  
 86. J. S. Margolis, O. Stafudd, E. J. Wong, J. Chem. Phys., **38**, 2045 (1963).  
 87. W. W. Holloway, M. Kestigian, R. Newman, Phys. Rev. Letters., **11**, 458 (1963).  
 88. M. Servigne, C. r., **207**, 905 (1938); **209**, 210 (1939); Bull. Soc. Chim. France, **7**, 121 (1940).  
 89. H. Haberlandt, Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta, **36—37**, 1075 (1951).  
 90. А. К. Трофимов, Матер. III Уральского совещания по спектроскопии, 1960, Металлургиздат, Свердловск, 1962, стр. 192.  
 91. В. Л. Левшин, Э. Я. Арапова, Е. Т. Баранова, Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, **12**, 393 (1960).  
 92. Э. Я. Арапова, Е. Т. Баранова, В. Л. Левшин, Т. В. Тимофеева, А. К. Трофимов, П. П. Феофилов, Там же, стр. 344.  
 93. C. G. Peattie, L. B. Rogers, Anal. Chem., **25**, 518 (1953); Spectrochim. Acta, **7**, 321 (1956); **9**, 307 (1957).  
 94. N. Belegisanin, Glasnik Khem. Drushtva, **21**, 271 (1956).  
 95. Н. С. Полуэктов, М. Н. Никонова, Сб. Трудов ГИРЕДМЕТА, Металлургиздат, **2**, 136 (1959).  
 96. А. М. Ушакова, Ж. анал. химии, **18**, 79 (1963).  
 97. К. Пшибрам, Окраска и люминесценция минералов, ИЛ, М., 1959. .  
 98. А. К. Трофимов, Геохимия, **1962**, 972.  
 99. M. Hantinger, Die Fluoreszenzanalyse in der Mikrochemie, Wien — Leipzig, 1937.  
 100. А. Н. Зайдель, П. П. Малахова, ДАН, **85**, 591 (1952).  
 101. А. Н. Севченко, В. В. Кузнецова, сб. Физические проблемы спектроскопии, Изд. АН СССР, 1962, т. 1, 236.  
 102. В. В. Кузнецова, А. Н. Севченко, Изв. АН СССР, сер. физ., **23**, 2 (1959).  
 103. P. Krumholz, J. Phys. Chem., **63**, 1313 (1959).  
 104. G. A. Crosby, R. E. Whan, Naturwiss., **47**, 276 (1960).  
 105. G. A. Crosby, R. E. Whan, J. Chem. Phys., **32**, 614 (1960).  
 106. G. A. Crosby, R. E. Whan, R. M. Aire, Там же, **34**, 743 (1961).  
 107. В. В. Кузнецова, Кандид. диссертация, БГУ, 1961.  
 108. R. R. Soden, J. Appl. Phys., **32**, 750 (1961).  
 109. R. E. F. Whan, Univ. Microfilms Order No 61—5277, 1961, стр. 182.  
 110. D. C. Freeman, Ch. E. White, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2678 (1956).  
 111. G. A. Crosby, R. E. Whan, J. J. Freeman, J. Phys. Chem., **66**, 2493 (1962).  
 112. E. Nardy, S. Yatsiv, J. Chem. Phys., **37**, 2333 (1962).  
 113. N. Filipescu, M. R. Kagan, N. McAvoy, F. A. Serarin, Nature, **196**, 467 (1962).  
 114. K. Matovich, C. K. Suzuki, J. Chem. Phys., **39**, 1442 (1963).  
 115. G. E. Peterson, P. M. Bridenbaugh, J. Opt. Soc. Am., **53**, 494 (1963).  
 116. H. Samelson, A. Lempecki, J. Chem. Phys., **39**, 110 (1963).  
 117. Ch. Brecher, A. Lempecki, H. Samelson, J. Opt. Soc. Am., **53**, 1346 (1963).  
 118. M. L. Bhaumik, Там же, стр. 1346.  
 119. Z. Holzbecher, Chem. Listy, **47**, 680 (1953); Luminiscenční analýza CSAV, Praha, 1957; Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **25**, 977 (1960); Chem. Listy, **56**, 249 (1962).  
 120. Л. И. Кононенко, Н. С. Полуэктов, Ж. неорг. химии, **7**, 1869 (1962).  
 121. Л. И. Кононенко, Р. С. Лауэр, Н. С. Полуэктов, Ж. анал. химии, **18**, 1468 (1963).  
 122. K. Kallistratos, A. Pfau, B. Ossowsky, Anal. Chim. Acta, **22**, 195 (1960).  
 123. Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко, Р. А. Виткун, М. П. Никонова, Оптика и спектроск., **17**, 73 (1964).  
 124. O. N. Neuhoeffer, Ztschr. Anal. Chem., **132**, 91 (1951).  
 125. K. Przibram, Mikrochim. Acta, **3**, 68 (1938).

Ин-т геохимии и аналит. химии  
им. В. И. Вернадского АН СССР