

УДК 541.49:543.064:543.426:546.65(66)

## **СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

**© 2008 С. Б. Мешкова<sup>1</sup>, А. В. Кирияк<sup>1</sup>, З. М. Топилова<sup>1</sup>, С. М. Левшов<sup>1</sup>**

Систематизированы данные по комплексным соединениям лантанидов с органическими лигандами, используемым в качестве аналитических форм при их определении люминесцентным методом. Рассмотрены способы подавления безызлучательных потерь энергии с целью усиления сигнала люминесценции определяемых лантанидов. Показаны возможности и преимущества использования в анализе комплексов лантанидов на твердых матрицах, что обеспечивает увеличение чувствительности их люминесцентного определения.

Неослабевающий интерес к лантанидам (Ln) и их соединениям вызван разнообразием их свойств и расширением сферы их практического использования в науке, медицине и технике, включая получение ферромагнетиков, высокотемпературных сверхпроводников, оптических светодиодов, новых источников света, функциональных материалов различного назначения.

Задачи высокочувствительного определения редкоземельных элементов (РЗЭ), включая лантаниды, в различных объектах в настоящее время решают главным образом физическими методами анализа. Для определения индивидуальных лантанидов в минеральном сырье используют недостаточно чувствительную ( $1 \cdot 10^{-3}$  %) атомно-эмиссионную спектроскопию [1], труднодоступную искровую масс-спектрометрию ( $1 \cdot 10^{-4}$  %) [2]. Радиохимический вариант нейтронно-активационного анализа позволяет определять некоторые лантаниды на уровне ( $1 \cdot 10^{-6}$  %) [3, 4]. В последние годы для высокочувствительного определения лантанидов наиболее широко применяют индуктивно связанную плазму с атомно-эмиссионным (ИСПАЭС) или масс-спектральным детектированием (ИСПМС) [5-7]. Существенно, что практически все перечисленные методы предусматривают использование сложной и дорогостоящей аппаратуры, вскрытие анализируемых образцов, обязательное сочетание предварительного разделения и концентрирования определяемых лантанидов с их конечным инструментальным детектированием. Дополнительным осложнением этих физических методов является проблема эталонирования, связанная с необходимостью градуировки аппаратуры с помощью стандартных образцов, аттестованных по содержанию определяемых РЗЭ и близких по составу матричных компонентов к анализируемым образцам.

Наряду с проблемами определения низких содержаний большого числа лантанидов в природных объектах продолжают сохранять актуальность задачи высокочувствительного определения отдельных лантанидов в различных функциональных материалах (люминесцентных, пленкообразующих) и в исходных для их синтеза особо чистых соединениях РЗЭ. Для таких задач эффективным является люминесцентный метод как в кристаллофосфорном варианте, так и с применением комплексных соединений ионов лантанидов с различными органическими лигандами, способными к сенсбилизации люминесценции центрального иона.

Достаточная простота пробоподготовки и аппаратурного оформления, экспрессность, высокая в ряде случаев чувствительность, удовлетворительные метрологические характеристики позволяют считать люминесцентный метод определения лантанидов конкурентноспособным даже в отношении ИСП-АЭС, ИСП-МС. Кроме того, люминесцентный метод благодаря высокой чувствительности определения лантанидов оказывается одним из немногих альтернативных методов аттестации стандартных образцов состава и системы контроля правильности результатов анализа различных веществ и материалов на содержание следов лантанидов.

Об эффективности и востребованности люминесцентного метода определения лантанидов свидетельствует включение соответствующих методик с использованием кристаллофосфоров в нормативно-аналитическую документацию, в частности в ГОСТ 23862.0-79 – ГОСТ 23862.36-

<sup>1</sup> Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, 65080, Одесса, Люстдорфская дорога, 86; e-mail: s\_meshkova@ukr.net

79 «Редкоземельные металлы и их окиси. Методы анализа» (наряду с прямыми и химико-спектральными эмиссионными методиками анализа).

Тем не менее, до настоящего времени остаются проблемными задачи повышения чувствительности и селективности определения ряда лантанидов, особенно при взаимном присутствии, в частности в парах Eu – Sm, Tb – Dy.

Наибольшие возможности для поиска решений таких трудных задач предоставляет люминесцентный анализ с использованием растворов комплексных соединений ионов лантанидов с органическими лигандами.

### 1. Комплексные соединения лантанидов как аналитические формы для их люминесцентного определения

Лантаниды, благодаря заполнению электронами внутренней 4f-оболочки от La (0) до Lu (14), существенно различаются по своим оптическим свойствам, имея различную способность к поглощению и излучению света. Каждый Ln характеризуется собственным набором излучательных уровней (1 или более) и различными подуровнями основного терма, поэтому их спектры строго индивидуальны.

В водных растворах солей люминесценция наблюдается у лантанидов от Ce до Dy, а в комплексах с органическими реагентами ее проявляют Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Er, Tm и Yb. Из них наиболее интенсивной люминесценцией характеризуются ионы Tb(III), Eu(III), Sm(III), Dy(III) [8-10]. Возбуждение люминесценции ионов Ln, связанных в комплексные соединения с некоторыми органическими лигандами, происходит при поглощении света не только ионом Ln(III), но и органической частью молекулы комплекса. Согласно существующим представлениям [11–13] при поглощении кванта света молекула органического соединения переходит в возбужденное синглетное ( $S_1$ ) состояние, из которого она может дезактивироваться переходом в основное состояние  $S_0$  (люминесценция лиганда), либо безызлучательно перейти в триплетное состояние  $T_1$ , обладающее большей продолжительностью жизни. С  $T_1$ -уровня молекула может перейти в основное состояние ( $T_1 \rightarrow S_0$ , молекулярная фосфоресценция), но если энергия  $T_1$ -уровня лиганда ( $E_{T_1}$ ) больше либо равна энергии резонансного уровня Ln, то она может передаваться ему.

Ион Ln(III) при этом переходит в возбужденное состояние и затем высвечивает, выделяя квант света (Рис. 1).

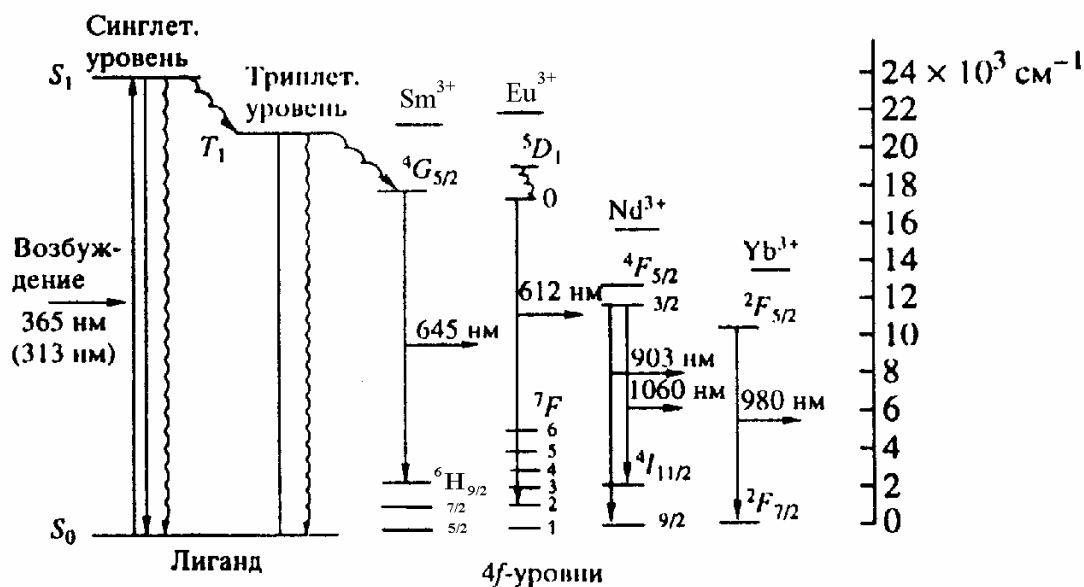


Рис. 1. Схема переноса энергии к ионам Ln(III) от возбужденного состояния органической части молекулы комплекса.  $S_1$  и  $T_1$  – первые синглетный и триплетный уровни комплекса

Таким образом, люминесценция ионов Ln(III) в комплексных соединениях, обусловленная внутримолекулярным переносом энергии от органического лиганда к иону Ln(III), связана со взаимным расположением триплетных  $T_1$ -уровней лигандов и резонансных уровней ионов Ln(III) [14, 15] и наблюдается лишь в том случае, когда  $T_1$ -состояние лиганда по энергии приблизительно равно или выше резонансного уровня Ln [12]. В соответствии с этим перенос энергии от окрашенных реагентов, поглощающих в видимой области спектра ( $E_{T_1} = 14000 - 16000 \text{ см}^{-1}$ ), принципиально возможен только к ионам Nd(III) и Yb(III), в то время

как от  $\beta$ -дикетонов и других лигандов, поглощающих в УФ-области ( $E_{T_1} = 19500 - 24500 \text{ см}^{-1}$ ), –

ко всем лантанидам, за исключением Gd(III), возбужденный уровень которого лежит значительно выше –  $32200 \text{ см}^{-1}$ . Исследования процессов возбуждения, переноса энергии и ее потерь [16–18] показали наличие корреляции константы скорости ее переноса с величиной энергетического зазора между взаимодействующими уровнями иона Yb(III), что позволило осуществить направленный синтез соединений с заданными свойствами. Эти работы способствовали изучению люминесценции Yb(III) и Nd(III) с окрашенными реагентами разных классов [19, 20], из которых лучшие аналитические формы были использованы для определения иттербия и неодима в оксидах лантанидов, горных породах и других объектах.

Наиболее низкий предел обнаружения Yb(III) –  $0.0007 \text{ мкг/мл}$  найден в комплексе с ксиленоловым оранжевым (КО) и бромидом цетилпиридиния (ЦПБ), что было использовано при определении иттербия в оксиде лантана с пределом обнаружения  $5 \cdot 10^{-4}\%$  ( $s_f = 0.067$ ) [21]. В присутствии ЦПБ пределы обнаружения Yb(III) с пиридилазорезорцином –  $0,005 \text{ мкг/мл}$ , а с тиазолилазорезорцином –  $0.04 \text{ мкг/мл}$ , в то время как в отсутствие ПАВ он составляет всего  $0.2 \text{ мкг/мл}$ .

При использовании комплекса Nd(III) с КО и катионным ПАВ – этонием разработана методика селективного определения Nd(III) в оксидах самария, празеодима, лантана и иттрия (Nd:Ln=1:200) с пределом обнаружения  $(2.5-1) \cdot 10^{-3}\%$  [22].

Широко изучена и использована для аналитических целей люминесценция Ln(III) с органическими реагентами, поглощающими в УФ-области спектра:  $\beta$ -дикетонами, карбоновыми кислотами, органическими основаниями, полифенолами и др. [8, 9, 23]. Это двойные и разнолигандные комплексы, люминесценция которых наблюдается в водных, водно-органических средах, в экстрактах и твердом виде, включая их сорбаты. Из перечисленных классов органических реагентов  $\beta$ -дикетоны обеспечивают наиболее интенсивную люминесценцию Sm(III), Eu(III), Nd(III), Tm(III) Yb(III). По сравнению с ними  $\beta$ -дикетонаты Tb(III) и Dy(III) обнаруживают более слабую люминесценцию, их определение проводят в 95% этаноле [8].

Из  $\beta$ -дикарбонильных соединений наиболее изучена люминесценция Sm(III) и Eu(III) с производными ацетилацетона (АА), бензоилацетона (БА) и теноилацетона (ТА), из которых фторированные обуславливают значительно более интенсивную люминесценцию, чем их нефторированные аналоги [24]. В ряду фторпроизводных, включающих заместители от  $\text{CF}_3$  до  $\text{C}_8\text{F}_{17}$ , интенсивность, квантовый выход и время жизни люминесценции для двойных  $\beta$ -дикетонатов в 1.2-1.6 раза выше, чем для разнолигандного комплекса с ТА и 1,10-фенантролином, традиционно используемого в анализе. С применением новых аналитических форм – перфторбетадикетонатов лантанидов – проведено определение Sm(III), Eu(III), Nd(III) и Yb(III) в оксидах лантанидов и иттрия с пределом обнаружения  $n \cdot 10^{-6}\%$  (Sm, Eu) —  $n \cdot 10^{-5}\%$  (Nd, Yb) [24] и определение Tm(III) в люминофорных материалах и оксидах лантанидов-тушителей люминесценции ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) с пределом обнаружения  $1 \cdot 10^{-2}\%$  [25].

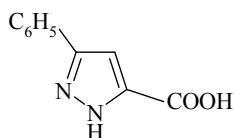
Работы Н.С. Полуэктова [8] положили начало применению новых аналитических форм “Ln –  $\beta$ -дикетон – органическое основание” для высокочувствительного люминесцентного определения элементов лантанидного ряда. При использовании взвеси осадков комплексов с нафтилтрифторацетоном (НТТА) и 1,10-фенантролином предел обнаружения Eu(III) составил  $2 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1} \%$  и  $(1-4) \cdot 10^{-3} - 2\%$  для Sm(III) в зависимости от элемента-основы: в оксидах La(III), Gd(III), Lu(III) и Y(III) он ниже, а в соединениях Ln-тушителей люминесценции (Ce(III), Pr(III), Nd(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III)), находящихся во взвесах осадков с определяемыми элементами, он выше. Для снижения влияния тушителей используют экстракцию комплексов бен-

золом, трибутилфосфатом и др. растворителями, а также разбавление пробы лантаном(III) или иттрием(III).

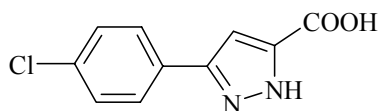
Лишь в последние годы появились публикации, в которых описана люминесценция Pr(III) в растворах комплексов с макроциклическими лигандами [26, 27] и β-дикетонами [28, 29]. Известны две работы по люминесцентному определению Pr(III): в триполифосфатных комплексах ( $\lambda_{\text{возб.}}=220$  нм,  $\lambda_{\text{люм.}}=240$  и 475,2 нм) с пределом определения 1 мкг/мл [30] и в растворах хлоридов лантанидов, выделенных из горных пород, при возбуждении в f-d полосу поглощения ионов Pr(III) (200-230 нм) при регистрации его люминесценции в УФ-области спектра ( $\lambda_{\text{люм.}}=273$  нм). В последнем случае достигнутый предел определения празеодима(III) составляет 0.02 мкг/мл [31].

Отсутствие методик определения празеодима(III) в растворах его комплексных соединений, главным образом, было обусловлено совпадением в спектрах люминесценции интенсивных полос Pr – Eu ( $\lambda_{\text{люм.}}=612$  нм) и Pr – Sm ( $\lambda_{\text{люм.}}=646$  нм). В результате систематического изучения люминесцентных характеристик комплексов празеодима(III) с различными β-дикетонами – производными АА, БА, ТА было установлено, что только в случае комплексов с тиенильными фторпроизводными наблюдается достаточно интенсивная его люминесценция с максимумом при 605 нм. На основании этого авторами [32, 33] с использованием разнолигандного комплекса Pr(III) с теноилтрифторацетоном и пропилдиантипирилметаном (Pr(ТТА)<sub>3</sub>ПДАМ) впервые была разработана методика его люминесцентного определения в растворах комплексных соединений с пределом определения – 0.01 мкг/мл.

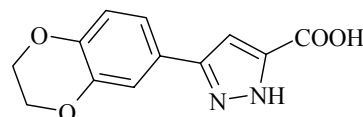
Для люминесцентного определения Tb(III) и Dy(III) наряду с налидиксовой кислотой, салициловой кислотой и пропилдиантипирилметаном [8], фосфорорганическими и другими лигандами [34], находят применение – производные пиразола с различными заместителями в 1-4 положениях. Лиганды этого ряда успешно используются для синтеза соединений Ln(III), которые в последнее десятилетие нашли применение в качестве электролюминесцентных органических диодов, цветовых индикаторов, эффективных источников света [35-37]. Однако люминесценция Ln(III) с пиразолкарбоновыми кислотами длительное время оставалась не изученной. В литературе имеются лишь несколько работ, относящихся к изучению комплексов Ln(III) с пиразолкарбоновыми кислотами. Так, в [38] описан синтез и люминесцентные свойства комплексов Eu(III), Sm(III), Tb(III) и Dy(III) с N,N,N',N''-(2,6-бис(3-(аминометил)пиразолил-1)-4-метоксипиридин)-тетрауксусной кислотой и другими производными пиразола, являющимися метчиками биомолекул. Как найдено в работе [39], усиление люминесценции пиразол-3-карбоксилатов Eu(III) и Tb(III) наблюдается в присутствии циклодекстринов. При этом отмечается, что в разбавленных растворах образуются комплексы состава Ln:Lig = 1:1 ( $\lg \beta = 12.7-13.5$  для La, Eu, Lu) и 1:2 ( $\lg \beta = 22.5-23.8$  для тех же Ln). Комплексообразование и люминесценция ионов Tb(III) и Dy(III) с пиразол-5-карбоновыми кислотами изучены в работе [40]. Авторами установлено, что в ряду этих лигандов, содержащих разные заместители в 3 положении пиразольного кольца, интенсивность люминесценции Tb(III) и Dy(III) возрастает по мере увеличения поляризуемости лиганда и электронной плотности на атомах заместителя в 3-положении. Соотношение компонентов в образующихся комплексах Ln:Lig=1:3. Лучшая из них аналитическая форма – комплекс Tb(БОПК)<sub>3</sub> – использована для определения Tb(III) в люминесцентных материалах.



3-фенилпиразол-5-карбоновая кислота (ФПК)



n-хлорфенилпиразол-5-карбоновая кислота (ХФПК)



3-(6-бензодиоксанил) - пиразол-5-карбоновая кислота (БОПК)

Пиразолоны в химии лантанидов наиболее широкое применение нашли для экстракционного их отделения, при котором используются как двойные, так и разнолигандные комплексы, включающие, кроме пиразолона, также органическое основание – 1,10-фенантролин, триок-

тилфосфиноксид (ТОФО) и др. [41–43]. Для выделения и концентрирования лантанидов использовался, например, нафталин с иммобилизованным 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолоном-5 (ФМБП). В этих условиях метод АЭМС с ИСП обеспечивает пределы определения 160 и 30 нг La(III) и Eu(III), соответственно [44]. Комплекс тербия с *n*-сульфофенил-3-метил-пиразолоном-5 (Tb:СФМП = 1:3) использован для люминесцентного определения Tb(III) в люминофорах на основе ZnS [45].

Авторами [46] изучены условия комплексообразования Dy(III) с бис-1-фенил-метилпиразолоном-5 (бис-ФМП) и возможность использования этой реакции для люминесцентного определения Dy(III) в минеральных водах. Установлено, что соотношение компонентов в образующемся комплексе равно 1:1. Чувствительность определения Dy(III) этим методом составляет  $5 \cdot 10^{-5}$  М. Исследование комплексообразования La(III) с ФМБП методом потенциометрического титрования показало существование комплексов, содержащих 1, 2 и 3 молекулы лиганда на ион La(III). При этом отмечено, что необычно высокое отношение  $K_2/K_3$  свидетельствует о стерических затруднениях, возникающих при образовании комплекса  $LaL_3$  и высоком положительном энтропийном эффекте [47].

На основании потенциометрического исследования взаимодействия ионов Ln(III) с 1-фенил-3-метил-4-капроилпиразолоном-5 (HL), 1-фенил-3-метил-4-бутирилпиразолоном-5 (HQ) и 1,3-дифенил-4-бензоилпиразолоном (HA) установлено образование комплексов состава  $LnL_3 \cdot HL$  (Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho),  $LnQ_3 \cdot HQ$  (Ln=La, Gd),  $LnL_3 \cdot HL + LnL_3$  (Ln=Eu, Dy, Er, Tm, Yb, Lu, Y),  $LnQ_3 \cdot HQ + LnQ_3$  (Ln=Eu, Lu),  $LnA_3 \cdot HA + LnA_3$  (Ln=La, Eu, Gd, Lu) [44]. В [45] описаны комплексы нитратов РЗЭ от La до Lu с антипирином и 4-аминоантипирином (Q) состава 1:3 в воде, этаноле, ацетонитриле, диоксане.

В последние годы в связи с интенсивным развитием работ по созданию фотодиодов на основе соединений Ln(III) проводится синтез ацилпиразолонов, в комплексах с которыми ионы Ln(III) проявляют интенсивную люминесценцию [48, 49]. С использованием ацилпиразолона и ПАВ разработана спектрофлуориметрическая методика определения Tm(III) в присутствии других РЗЭ. Предел обнаружения Tm(III) –  $1 \cdot 10^{-7}$  М [50].

Известно, что высокие значения интенсивности, квантового выхода и времени жизни люминесценции комплексов Ln(III) обеспечивают хелатообразующие и полидентатные лиганды, характеризующиеся, как правило, высокой гидрофобностью. Это комплексы Ln(III) с ди-, три-, пента- и более дентатными лигандами, не содержащие или включающие донорно-активные соединения, экстралиганды, например  $\beta$ -дикетоны, которые характеризуются высокими молярными коэффициентами поглощения и соответственно люминесцентными характеристиками [51–53]. Так, квантовый выход люминесценции Tb(III) в комплексе с N,N,N',N'-тетраakis[(6-карбоксопиридин-2-ил)метил]этилендиамином составляет 45% [51], Eu(III) в комплексе с производными триаминопиколиновой кислоты – 38 % [54], Eu(III) и Tb(III) в трис(6-[(бензиламино)-карбонил]-2'-пиридин)карбоксилатных комплексах – 15 и 34 %, соответственно [55].

Однако даже при наличии хороших аналитических форм, с высокими люминесцентными характеристиками комплексных соединений лантанидов, остается актуальной задача определения одних Ln в присутствии других, особенно в случае таких пар элементов, как Sm – Eu, Tb – Dy, Pr – Eu(Sm), которые широко используются в иммунофлуоресцентном анализе, в качестве допирующих добавок при получении материалов различного назначения. При этом наибольшую сложность представляет определение слабо излучающих лантанидов (Sm, Dy, Pr) в присутствии Ln, обладающих интенсивной люминесценцией (Eu, Tb). В работе [56] разрешенная во времени люминесценция использована для определения Sm(III) и Eu(III) с пределами обнаружения  $3 \cdot 10^{-2}$  и  $4 \cdot 10^{-5}$  мкг/мл соответственно. Спектрофлуориметрия с временным разрешением нашла широкое применение в иммунофлуоресцентном анализе с лантанидной меткой. При этом, однако, во всех случаях использовалось выделение долгоживущей компоненты (200–1000 мкс) люминесцентного сигнала. Аналитические возможности выделения короткоживущей составляющей люминесценции слабо люминесцирующих Dy(III), Sm(III), Pr(III) на фоне долгоживущей интенсивной люминесценции сопутствующих им Tb(III), Eu(III) и других лантанидов не были исследованы. Как видно из рис. 2, определение диспрозия в присутствии тербия невозможно из-за наложения их спектральных полос (490, 585 нм Tb и 480, 575 нм Dy).

Впервые при использовании разрешенной во времени люминесценции с выделением короткоживущей ее составляющей (рис. 3) была показана принципиальная возможность определения Dy(III) в присутствии Tb(III) в растворах их комплексов с 3-(6-бензодиоксанил)пиразол-5-карбоновой кислотой (БОПК) и предложена методика люминесцентного определения диспрозия [57].

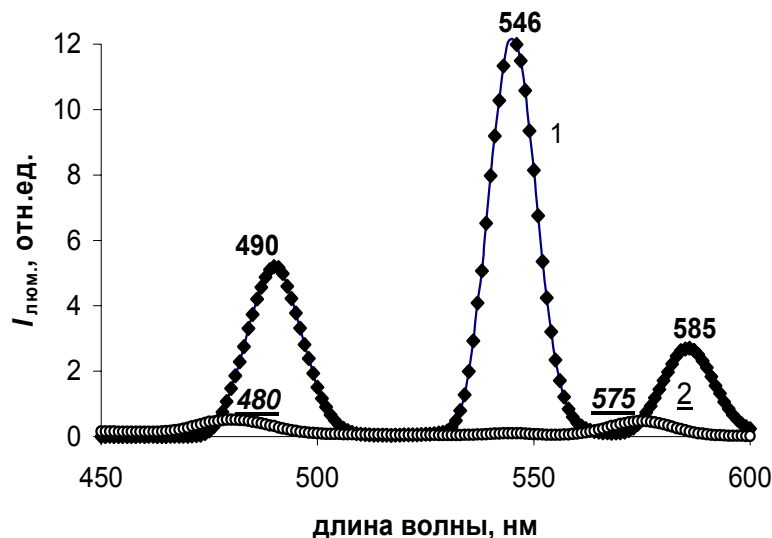


Рис. 2. Спектры люминесценции комплексов Tb(III) (1) и Dy(III) (2) с БОПК. ( $C_{Ln}=1 \cdot 10^{-5}$  М,  $C_{Lig}=5 \cdot 10^{-5}$  М). Условия регистрации спектров одинаковые.

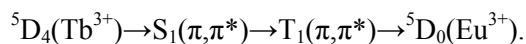
Использованию в анализе люминесценции комплексных соединений ионов Ln(III) в растворах посвящены также обзоры [58, 59].

## 2. Снижение безызлучательной дезактивации энергии с целью повышения чувствительности люминесцентного определения лантанидов

Для наблюдения люминесценции ионов Ln(III) в комплексах с лигандами, содержащими O и N донорные атомы, образование устойчивых соединений является условием необходимым, но недостаточным. Важно, чтобы энергия нижнего триплетного уровня ( $E_{T_1}$ ) лиганда в возбужденном состоянии превышала энергию излучающего уровня Ln(III), что обеспечивает принципиальную возможность внутримолекулярного переноса ее от лиганда к центральному иону (см. рис. 1).

При этом интенсивность получаемой ионом Ln(III) энергии возбуждения от лиганда определяется его поглощательной способностью и степенью безызлучательных потерь энергии в нем. Поэтому для увеличения молярных коэффициентов поглощения проводится синтез лигандов, включающих большое число ароматических заместителей, которые являются хорошими фотоантеннами, а для снижения безызлучательной дезактивации энергии высокочастотными колебаниями OH-, CH-, NH-групп лиганда проводится его дейтерирование, реже – галогенирование ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ) [60, 61].

Что касается безызлучательной дезактивации энергии в ионах Ln(III), то вероятность переноса ее между различными уровнями, как известно, растет с уменьшением разности энергии между этими уровнями [62, 63]. В то же время, при практически одинаковой энергии  $T_1$ -уровня лиганда и излучающего уровня иона Ln(III) возможен обратный перенос энергии от лантанида к лиганду [64, 65]. Авторы [66] с использованием времяз разрешенной люминесценции наблюдали очень интересный случай переноса энергии возбуждения между ионами Ln(III) через S, T – уровни лиганда по схеме:



По этой или иной схеме, когда в смешанных комплексах с одним и тем же лигандом акцептором энергии являются ионы другого лантанида (тушителя), наблюдается весьма эффективный безызлучательный перенос энергии с резким снижением интенсивности люминесценции лантанида-донора. Наибольшую трудность в анализе представляет определение одних Ln(III) в присутствии других, особенно в парах не только соседних элементов (Sm – Eu, Tb – Dy), но и отстоящих друг от друга в ряду лантанидов, когда спектральные линии их налагаются частично (Eu, 612 – Sm 645; Dy, 575 – Tb, 585 нм) или полностью (Pr, Eu – 612 нм, Pr, Sm – 646 нм).

Поскольку ионы Ln (III) характеризуются большими координационными числами (6-12), они легко присоединяют как одноименные, так и разноименные лиганды с образованием в последнем случае разнолигандных комплексов. Свою координационную ненасыщенность они удовлетворяют, присоединяя различное число молекул H<sub>2</sub>O или других растворителей в зависимости от стерических возможностей координационной сферы. Молекулы воды (в меньшей степени OH-содержащие органические растворители), входящие во внутреннюю координационную сферу комплекса, вследствие высокочастотных колебаний OH-групп ( $\nu=3600\text{ см}^{-1}$ ) являются сильными тушителями люминесценции ионов Ln(III) («OH-осцилляторы»). Для подавления тушащего действия молекул воды используют различные приемы, способствующие вытеснению их из ближайшего к иону Ln(III) окружения:

- введение дополнительного (второго) лиганда с образованием разнолигандного комплекса (РЛК);
- добавление к растворам комплексов органических растворителей, ПАВ;
- увеличение гидрофобности основного лиганда путем его направленного синтеза.

Работами В.Л. Ермолаева с сотрудниками было показано, что внутримолекулярный перенос энергии от ароматического лиганда к иону Ln(III) происходит со скоростью  $\geq 10^{-8}$  с. При этом значительно больший по сравнению с ионами Ln(III) коэффициент молярного поглощения ароматического лиганда позволяет осуществлять высокую селективность возбуждения комплексов при концентрации ионов Ln(III) на два порядка большей по сравнению с лигандом [67]. При введении в комплекс второго лиганда (L<sub>2</sub>) в подавляющем большинстве случаев наблюдается увеличение интенсивности, квантового выхода и времени жизни люминесценции Ln(III) как в результате вытеснения молекул воды, так и дополнительного переноса энергии от L<sub>2</sub> к иону Ln(III) [68]. В качестве вторых лигандов наиболее часто используют органические основания, такие как 2,2'-дипиридил, 1,10-фенантролин, диантипирилметан (ДАМ) и его пропил-(ПДАМ) и фенил- (ФДАМ) производные [8]. Широко применяют также фосфиноксиды R<sub>3</sub>PO (R= Me, Bu, Oct, Ph) [69], краун-эфиры [70], другие соединения.

Авторами [71] при изучении люминесценции тройных комплексных соединений лантанидов с ароматическими карбоксилсодержащими кислотами и 1,10-фенантролином, была установлена возможность переноса энергии от 1,10-фенантролина к кислоте и далее – к иону Ln(III). Из этого следует, что направленным выбором вторых лигандов, координируемых ионом Ln(III), можно снизить не только диссипацию энергии возбуждения на OH-осцилляторах, но и значительно увеличить интенсивность люминесценции Ln(III) за счет дополнительного переноса энергии.

Органические растворители, образующие более прочные, чем H<sub>2</sub>O связи с ионом Ln(III), способствуют как вытеснению молекул воды из внутренней координационной сферы комплекса, так и увеличению устойчивости образовавшегося комплекса, в результате чего интенсивность люминесценции возрастает в десятки и более раз [72, 73]. При выполнении определения Ln(III) в водно-органических средах используют метанол, этанол, диоксан (ДО), ацетонитрил (АН), тетрагидрофуран (ТГФ), ацетон (Ац), диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО). При этом в образующихся РЛК связь Ln – Lig (Lig – β-дикетон) существенно не изменяется в сравнении с исходным двойным комплексом [9]. В случае труднорастворимых соединений Ln(III) как с целью отделения определяемых элементов от мешающих, так и подавления тушащего действия OH-осцилляторов, находящихся во внешней координационной сфере комплекса, используется экстракция их неполярными растворителями [8, 74, 75]. Замена H<sub>2</sub>O на D<sub>2</sub>O приводит к усилению люминесценции ионов Ln(III), но в меньшей степени, чем при введении второго лиганда или органического растворителя, способного координироваться центральным ионом [76, 77]. Согласно [78] в процесс безызлучательной дезактивации лантанидов существенный вклад вносит также индуктивно-резонансный перенос энергии от ионов Ln(III) на колебания растворителя.

Как показано на примере комплексов Yb(III), в случае СН-содержащих органических растворителей может наблюдаться деградация энергии возбуждения в результате взаимодействия осциллятора электронного перехода иона Ln(III) с составными частотами СН-деформационного и СН-валентного колебаний растворителя. Переходя от H<sub>2</sub>O к дейтерированным по ОН-группам растворителям, авторы [60] наблюдали увеличение времени жизни Yb(III) до двух порядков величины. Исследование дезактивации энергии электронного возбуждения ионов Ln(III) на колебаниях растворителя, локализованных в различных координационных сферах, показало, что дейтерирование СН-связей мало влияет на время жизни люминесценции Tb(III) и Eu(III), обмен электронной энергии возбуждения которых происходит в основном в результате взаимодействия с ближайшими к ним ОН-группами растворителя (I сфера окружения), хотя высокочастотные колебания их для молекул, находящихся во II сфере окружения также могут оказывать заметное влияние на безызлучательную дезактивацию ионов Tb(III) и Eu(III). При этом на люминесценцию Sm(III) и Dy(III) влияет дейтерирование растворителя, находящегося как в I, так и во II координационной сфере, а в случае Pr(III), Nd(III) и Er(III) наблюдается сильное взаимодействие возбужденных электронов с высокочастотными колебаниями еще более удаленных групп [78].

ПАВ, вводимые в раствор комплекса Ln(III), играют двоякую роль, как входя в качестве второго лиганда [79], либо образуя ионные ассоциаты [80], так и способствуя дезагрегации молекул комплекса при их концентрации близкой или равной ККМ. В последнем случае резко снижается возможность безызлучательных потерь энергии в результате диффузионных столкновений [81-83].

Вопросы безызлучательного переноса энергии, приводящего к снижению люминесцентных характеристик комплексов Ln(III), в подавляющем большинстве работ рассматривается без разграничения их на внутри- и межмолекулярные, по-видимому, вследствие взаимосвязанности их в конечном результате. Тем не менее, в работе S. Yanagida и Y. Hasegawa с соавторами [62, 84] возможность усиления люминесценции Nd(III) рассматривается в двух аспектах: 1 – подавления процессов рассеяния энергии через вибрационное возбуждение в жидкой матрице, включающей лиганд и молекулы растворителя, и 2 – предотвращения переноса энергии через кросс-релаксацию и миграцию возбуждения при диффузионных столкновениях [85]. Тушение люминесценции Ln(III) ОН-осцилляторами можно рассматривать как результат внутримолекулярного безызлучательного переноса энергии, когда центральным ионом одновременно координируются молекулы лиганда и H<sub>2</sub>O или ОН-содержащего растворителя, и как межмолекулярного, когда растворители находятся в I (и II) сфере гидратной (сольватной) оболочки.

Наряду с описанными выше приемами снижения безызлучательных потерь энергии, обусловленных наличием ОН-осцилляторов, прежде всего во внутренней координационной сфере, проводится направленный синтез лигандов с высокой гидрофобностью. В числе их β-дикетоны – лучшие хелатообразующие лиганды для ионов Ln(III), включающие различной длины фторалкильные заместители (R<sub>F</sub>). При этом было найдено [86-88], что с удлинением R<sub>F</sub> увеличивается гидрофобность лигандов, за счет чего снижается количество молекул воды во внутренней координационной сфере комплекса (при R<sub>F</sub> ≥ C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> n(H<sub>2</sub>O)=0) и соответственно возрастают интенсивность, квантовый выход и время жизни люминесценции Ln(III). Это является результатом не только более высокой гидрофобности фторуглеродных заместителей по сравнению с углеводородными, но и образованием в трис-хелате Ln(III) этими R<sub>F</sub> близкой к сферической оболочки, хорошо экранирующей центральный ион от тушащего действия ОН-осцилляторов [89]. Квантовый выход люминесценции комплексов Ln(III) с перфтор-β-дикетонами составляет для Nd(III) 1.2 % [90], а для Yb(III) в комплексе Yb(TTA-D)<sub>3</sub> в ДМСО-d<sub>6</sub> — 6.1 % [91].

Эти факторы определяют и обеспечивают эффективное снижение безызлучательных потерь энергии возбуждения комплекса и усиления люминесценции Ln(III). При использовании в анализе перфтор-β-дикетонатов лантанидов значительно повышена чувствительность определения Sm(III), Eu(III), Nd(III) и Yb(III) в особо чистых оксидах РЗЭ. Пределы обнаружения, рассчитанные по 3s-критерию, составили 1·10<sup>-6</sup> % Sm(III), 1·10<sup>-8</sup> % Eu(III), 3·10<sup>-5</sup> % Nd(III) и 7·10<sup>-5</sup> % Yb(III) [24].

Снижение безызлучательного переноса энергии от молекулы комплекса в возбужденном состоянии к родственным молекулам в основном состоянии (или другим, являющимся тушителями) при их тепловом соударении в растворе [92, 93], не менее существенно для повышения

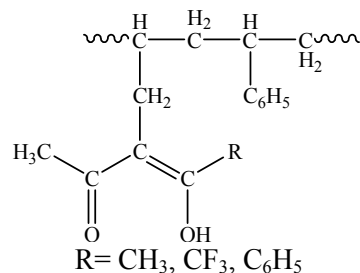


интенсивности свечения ионов Ln(III) и чувствительности их определения. В работах [62, 84, 85] при этом отмечается доминирующая роль безызлучательных процессов переноса энергии в результате диффузионных столкновений.

Как показано в [94] на примере взвеси осадка в водных растворах и экстрактов в органических растворителях комплексов Tb(III) и Dy(III) с различными органическими лигандами, замораживание их до 77 К приводит к усилению люминесценции тербия от 3.6 до 640 раз, а диспрозия – от 1,4 до 750 раз. Наибольшее увеличение свечения наблюдается в тех случаях, когда люминесценция при комнатной температуре наименее интенсивна (комплексы с салицилатом и 1,10-фенантролином). При замораживании растворов комплексов с пиразолонами (1-сульфобензил-3-метилпиразолон-5, 1-фенил-3-метилпиразолон-5, 1-толил-3-метилпиразолон-5) интенсивность люминесценции Tb(III) и Dy(III) возрастает в 3.8-7.6 и 2.3-9.3 раз соответственно. Однако этот метод снижения безызлучательных потерь энергии при диффузионных столкновениях в анализе не применяется.

Эффективным способом понижения пределов определения в результате подавления межмолекулярного переноса энергии, а также эффекта концентрирования, используемым в практике анализа, является закрепление тем или иным способом комплексов определяемого элемента на твердой матрице, в качестве которой могут быть оксиды или соли тяжелых металлов, цеолиты, полимеры, в том числе модифицированные лигандами. Комплексы Ln(III) с сополимерами, содержащими функционально-аналитические группировки, в частности фрагменты β-дикетона с разной частотой их расположения в полимерной цепи, занимают промежуточное положение между растворами β-дикетонатов Ln(III) и их сорбатами на твердых матрицах.

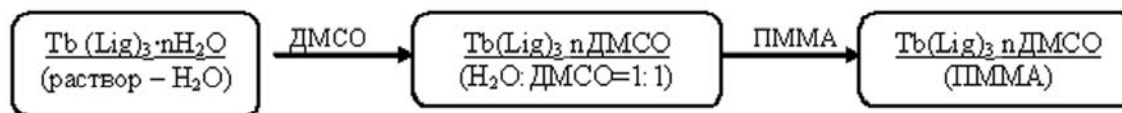
Авторами [95] установлено, что сополимер (метилметакрилат, стирол), содержащий β-дикетонный фрагмент с арильным заместителем (фенил), лучше, чем алкильные (CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>), экранирует ион Ln(III) от ОН-осцилляторов. Плотность расположения в боковых цепях хелатообразующих группировок определяется соотношением β-дикетон: стирол(ММА)=1:1; 1:2 или 1:5.



При этом было найдено, что в результате комплексообразования Eu(III) с сополимером, содержащим бензоилацетоновый фрагмент (соотношение β-дикетон: стирол=1:5), интенсивность люминесценции возрастает в 53 раза по сравнению с интенсивностью раствора комплекса Eu(БА)<sub>3</sub>.

Благодаря «закреплению» ионов Ln(III) в цепи сополимера в местах расположения β-дикетонных фрагментов и отдалению, таким образом, друг от друга определяемого элемента и элемента-основы, оказалось возможным на два порядка величины и более понизить предел обнаружения Eu(III) в оксидах Ln – сильных тушителей люминесценции, таких как Ce(III), Pr(III), Nd(III) и Ho(III) [101]. И это, несмотря на отмеченную в [96] трудность образования трис-хелатов Eu(III) с β-дикетоном, включенным в полимерную цепь, в результате чего доминирующим становится комплекс, в котором соотношение Eu:Lig=1:2.

Из приведенных в литературе данных видно, что используемые приемы для снижения как внутри-, так и межмолекулярного безызлучательного переноса энергии способствуют значительному увеличению интенсивности люминесценции и чувствительности определения индивидуальных лантанидов. Авторами работы [40] впервые предложена схема совместного подавления внутри- и межмолекулярных потерь энергии путем извлечения комплекса Ln(III) из раствора H<sub>2</sub>O – ДМСО (1:1) на твердую матрицу – полиметилметакрилат (ПММА). Найдено, что с ее использованием на примере комплексов Tb(III) с пиразолонами-5 и пиразол-5-карбоновыми кислотами возможно снижение минимально определяемого содержания тербия от одного до трех порядков величины.



Эффективность совместного подавления потерь энергии при решении аналитических задач подтверждена результатами определения Tb(III) в люминесцентных материалах, а также снижением минимально обнаруживаемого содержания Pr(III) до 0.0002 мкг/мл, т.е. в 50 раз по сравнению с водным раствором его комплекса [33].

### 3. Использование в анализе люминесцентных свойств комплексов лантанидов на твердых матрицах

Твердые матрицы, на поверхности которых или в которых распределены ионы Ln(III) либо их соединения, находят все более широкое использование как при изучении процессов комплексообразования, так и в поиске новых систем с максимально возможным квантовым выходом люминесценции.

Способ наблюдения люминесценции комплексов Ln(III) на твердых подложках не нов и в последние 10-20 лет используется в анализе для определения микро- и ультрамикроколичеств индивидуальных лантанидов в оксидах редкоземельных элементов, природных водах, горных породах и других объектах [97, 98].

Используемые матрицы (неорганические, полимерные, другие) разнообразны как по способу получения, так и свойствам. Образование жестких структур, способствующих исключению безызлучательного переноса энергии, достигается в случае комплексообразования с полимерными лигандами [99], включением комплекса в полимерную матрицу [100, 101], полимеризацией комплекса [102], получением пленок из полимерных электролитов на основе, например, пикратов Ln(III) и других соединений, а также гель-полимеров [103, 104]. Пленки Ленгмюра-Блоджетта, содержащие комплекс Tb(III) с тайроном, описаны в [85], а синтез, спектрально-люминесцентные свойства и полимеризация Tb(III) и Eu(III)-содержащих мономеров на основе непредельных кислот – в работах [105, 106].

Преимущества твердофазной люминесценции с предварительным концентрированием аналита на твердой матрице, что обеспечивает значительное увеличение не только чувствительности, но и селективности определения, рассмотрены в [107]. Как показано в [108], полимерный сорбент (ПММА) может быть использован в двух вариантах: I – сорбция иона Ln(III) из водного раствора с дальнейшей обработкой сорбата раствором лиганда и II – извлечение Ln(III) сорбентом, модифицированным лигандом. Сорбционная емкость немодифицированного ПММА по сумме Ln(III) составляет – 8 мг/г сорбента, а модифицированного ТГА – 14.7 мг/г сорбента. Разработанный высокочувствительный сорбционно-люминесцентный метод использован при определении европия (ПММА, модифицированный теноилтрифторацетоном) и тербия (ПММА, модифицированный налидиксовой кислотой) в природных и минеральных водах (табл.). В бидистилляте предел обнаружения европия и тербия, найденный методом «введено-найденно», составляет  $1 \cdot 10^{-12}$  и  $1 \cdot 10^{-11}$  мкг/мл соответственно.

Иммобилизация различных лигандов в метилметакрилатную матрицу описана в [110]. Получению, свойствам и применению реагентов, закрепленных на полимерных носителях, посвящен обзор [111].

Проведенные исследования люминесцентных свойств теноилтрифторацетонатов Ln(III) на полимерных сорбентах, модифицированных диаза-18-краун-6, тетразол, триазол- и имидазол-функциональными группами, показали возможность применения их для определения Sm(III) и Eu(III) в оксидах Ln-тушителей люминесценции:  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  [112]. С использованием предварительного концентрирования ионов РЗЭ на пенополиуретане разработан чувствительный и селективный метод определения Eu(III) в оксиде скандия с нижней границей обнаружения –  $1 \cdot 10^{-5}$  % [113].

Для обеспечения высокой интенсивности люминесценции лантанидов используют включения их соединений в ксерогели, получаемые на основе  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , полиэтиленгликолей, ПММА, пр. [114-117]. Опубликовано большое число работ, в которых описаны способы получения и спектрально-люминесцентные свойства допированных в различные гибридные матри-

цы комплексов Eu(III) и Tb(III) как с неорганическими анионами (Cl<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, др.), так и с карбоновыми кислотами [118, 119], β-дикетонами [120-122], органическими основаниями отдельно или совместно с β-дикетонами [123]. В последнем случае это приводит к дальнейшему, как и для растворов комплексов, усилению люминесценции иона лантанида (III). Сочетание концентрирования и подавления безызлучательных потерь энергии, связанных с диффузией, является предпосылкой к повышению чувствительности и экспрессности анализа [124].

**Таблица.** Результаты сорбционно-люминесцентного определения европия и тербия в водах

Проба воды	Европий		Тербий	
	найдено, мкг/мл	s <sub>r</sub>	найдено, мкг/мл	s <sub>r</sub>
Морская (Одесский залив Черного моря)	$(6,20 \pm 0,05) \cdot 10^{-7}$	0,033	$(5,40 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$	0,025
Питьевая (р. Днестр)	$(1,10 \pm 0,03) \cdot 10^{-7}$	0,041	$(1,85 \pm 0,05) \cdot 10^{-8}$	0,030
Дождевая	$(8,90 \pm 0,07) \cdot 10^{-8}$	0,040	—————	—————
Минеральная «Куяльник»	$(5,05 \pm 0,04) \cdot 10^{-7}$	0,037	$(1,25 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$	0,025
Минеральная «Поляна Квасова»	—————	—————	$(6,50 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$	0,020

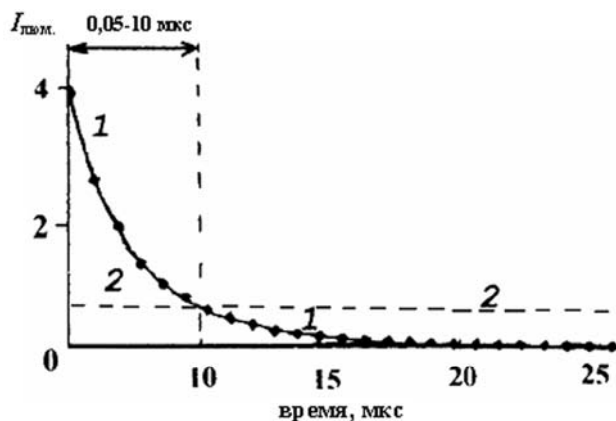
Так, авторами [125, 126] изучена люминесценция β-дикетонатов Eu(III), допированных в золь-гель матрицу. При этом время жизни люминесценции дибензоилметаната Eu(III), который для растворов составляет 467 мкс, в случае ксерогеля, допированного Eu(ДБМ)<sub>3</sub> – увеличивается в 1.4 раза (641 мкс).

Использование различных ксерогелей для наблюдения люминесценции Ln(III) показало, что наличие в них донорных атомов кислорода, с которыми возможна дополнительная координация ионов Ln(III), приводит к значительному усилению люминесценции. Например, при введении комплекса Eu(ТТА)<sub>3</sub>·2Н<sub>2</sub>О в золь-гель матрицу, содержащую полиэфирные звенья (диуреасил), за счет координации Eu(III) с атомами кислорода как лиганда, так и матрицы, достигается квантовый выход его люминесценции 74 % [127]. Однако в практике анализа люминесценция Ln(III) в ксерогелях пока применения не нашла.

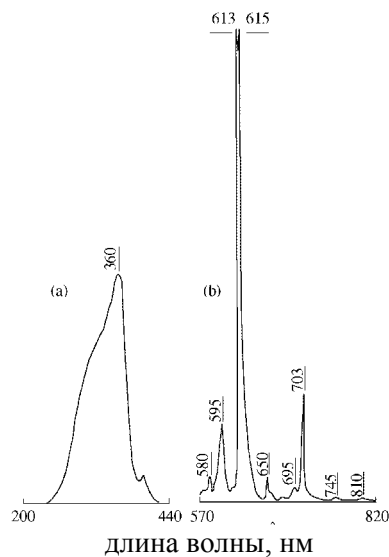
С целью усиления люминесценции Ln(III) в комплексах с различными лигандами используют сорбцию их на разного рода твердых матрицах, к числу которых относятся и фосфаты циркония (ФЦ). Способность их сорбировать ионы Ln(III) известна давно [128, 129]. Наличие кристаллической структуры, а также возможность термической обработки делает пригодными для аналитических целей фосфаты циркония, которые варьированием условий синтеза могут быть получены как с различным соотношением Zr/P в них, так и разной дисперсности [130-134]. Высокая дисперсность их обеспечивает не только большую поверхность сорбции, но и меньшее рассеяние излучения.

Эти сорбенты привлекательны также тем, что легко поддаются химическому активированию [135]. Однако практически отсутствуют работы, в которых для наблюдения люминесценции ионов Ln(III) использованы фосфаты циркония. Известно лишь, что сенсibilизированная люминесценция Eu(III) и Tb(III) в комплексах с 2,2'-дипиридилем на фосфате циркония с привитыми полиэтиленоксо-группировками, в 50 раз более интенсивна, чем на немодифицированном сорбенте [136].

В работе [137] изучена сорбция Eu(III) из раствора его хлорида мелкодисперсным ФЦ, максимум которой наблюдается при рН 3. Для наблюдения люминесценции Eu(III) использован комплекс с налидиксовой кислотой, который получен обработкой сорбата раствором лиганда при оптимальном значении рН комплексобразования (рН 7). При возбуждении УФ-излучением с длиной волны 365 нм наблюдается очень интенсивная люминесценция комплекса Eu(III) с налидиксовой кислотой на ФЦ (рис. 3.), максимум которой при 613-615 нм обусловлен сверхчувствительным переходом <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub>. С использованием разработанного сорбционно-люминесцентного метода. При этом предел обнаружения Eu(III) (5·10<sup>-4</sup>%) в оксиде самария высокой степени чистоты снижен на два порядка величины в сравнении с известным методом его определения в растворе комплекса с ТТА и 1,10-фенантролином [8].



**Рис. 3.** Схема выделения короткоживущей составляющей люминесценции Dy(III) (1) в присутствии Tb(III) (2) в комплексах с БОПК ( $\lambda = 575$  нм).



**Рис. 4.** Спектры возбуждения (a) и люминесценции (b) сорбата на фосфате циркония комплекса Eu(III) с налидиксовой кислотой. a –  $\lambda_{\text{люм.}} = 614$  нм, b –  $\lambda_{\text{возб.}} = 365$  нм. ( $C_{\text{Eu}} = 1 \cdot 10^{-6}$  М,  $C_{\text{Lig}} = 1 \cdot 10^{-4}$  М)

Роль поверхности матриц, влияющих на усиление или подавление люминесценции ионов Ln(III), что имеет важное значение в анализе, обсуждена в обзоре [138]. Новые возможности молекулярной спектроскопии, вопросы миниатюризации аналитических систем, включая «on-line», и др. рассмотрены в [139].

Рассмотренный в обзоре материал демонстрирует реальные пути повышения чувствительности, а в ряде случаев и селективности определения лантанидов с использованием их комплексных соединений с органическими лигандами. Решение аналитических задач определения одних лантанидов в присутствии других, особенно в парах сопутствующих, таких как Sm – Eu, Tb – Dy, Pr – Eu (Sm), обуславливает выбор соответствующих лигандов, способа подавления безызлучательных потерь энергии и условий наблюдения люминесценции – в растворе или на твердой матрице.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Определение редких и радиоактивных элементов в минеральном сырье. / Под ред. Г.В. Остроумова. М., Недра, 1983, 252 с.
2. Mierswa J., Zyrmicki W. // Anal. Lett. – 1988. – V.21, №1. – P. 115-124.
3. Shmanenkova G.I., Shchelkova V.P., Uritskya T.P., Volkova L.V. // J. Radional. and Nucl. Chem. art. – 1991. – V.151, №2. – P. 397-407.
4. Ohde S. // J. Radional. and Nucl. Chem. – 2003. – V.257, №2. – P. 433-435.
5. Yenisoy-Karakas Serpil, Gaga Eftade O., Dogangun Aysun, Tuncel Semra G. // Anal. Lett. – 2004. – V.37, №13. – P. 2701-2709.
6. Raama Lilli, Parnoja E., Pitkanen I., Peramaki P. // ICP Inf. Newslett. – 2003. – V.29, №1. – P.25-28.
7. Петров Л.Л., Мысовская И.Н., Анчутина Е.А., Пахомова Н.Н., Смирнова Е.В. // Всероссийская конф. по аналит. химии, посвящ. 100-летию со дня рожд. академика И.П. Алимарина, «Аналитика России». – Москва. – 2004. – С.37.
8. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. – Киев: Наук. думка, 1989. – 254 с.
9. Спицын В.И. β-Дикетонаты металлов. – М.: Наука, 1978. – 123 с.
10. Hemmila I., Laitala V. // J. Fluor. – 2005. – V.15, №4. – P. 529-542.

11. Кузнецова В.В., Севченко А.Н. // Физические проблемы спектроскопии. – М.: Изд-во АН СССР. – 1962. – Т. 1. – С. 236-239.
12. Crosby G.A., Whan R.E., Alire R.M. // J. Chem. Phys – 1961. – V. 34, N3. – P. 743-748.
13. Ермолаев Е.Л., Саенко Е.А., Домрачев Т.А., Худенский Ю.К., Алешин В.Г. // Опт. и спектр. – 1967. – Т.22, №5. – С. 854-855.
14. Ермолаев В.Л., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. // Успехи химии. – 1976. – Т.45, N10. – P. 1753-1781.
15. Sato S., Wada M. // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1970. – V.43, N7. – P. 1955-1962.
16. Бодунов Е.Н., Цвирко М.П. // Оптика и спектроскопия. – 1992. – Т.72, №4. – С. 884-888.
17. Шахвердов Т.А., Тураева З.Н. // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1975. – Т.39, №10. – С. 1952-1958.
18. Цвирко М.П., Соловьев К.Н., Пискаряк А.С., Пятосин В.Е., Красаускас В.В., Качура Т.Ф. // Докл. АН СССР. – 1984. – Т.279, №5. – С. 1118 - 1122.
19. Полуэктов Н.С., Мешкова С.Б., Коровин Ю.В. // Докл. АН СССР. – 1983. – Т.273, №6. – С. 1422-1424.
20. Русакова Н.В., Мешкова С.Б., Полуэктов Н.С. // Докл. АН СССР. – 1984. – Т.279, №2. – С. 404-407.
21. Коровин Ю.В., Мешкова С.Б., Полуэктов Н.С. // Журн. аналит. химии. – 1984. – Т. 39, №2. – С. 300-3002
22. Meshkova S.B., Rusakova N.V., Bolshoy D.V. // Acta Chim. Hung. – 1992. – V.129, №3-4. – P. 317–323.
23. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Теоретическая и прикладная химия  $\beta$ -дикетонатов металлов. – М.: Наука, 1985. – 271 с.
24. Мешкова С.Б., Топилова З.М., Лозинский М.О., Русакова Н.В., Большой Д.В. // Журн. аналит. химии.–1997. – Т.52, №9. – С. 939-943.
25. Топилова З.М., Мешкова С.Б., Назаренко Н.А., Большой Д.В., Лозинский Н.О.// Укр. хим. журн. – 2001. – Т. 67, №9. – С. 36-40.
26. Quici S., Cavazzini M., Marzanni G., Accorsi G., Armaroli N., Ventura B., Barigelletti F. // Inorg. Chem. – 2005. – V.44, №3. – P. 529-537.
27. Voloshin A.I., Shavaleev N.M., Kazakov V.P. // J. Lumin. – 2000. – V.91, №1. – P. 49-58.
28. Voloshin A.I., Shavaleev N.M., Kazakov V.P. // J. Lumin. – 2001. – V.93, №3. – P. 199-204.
29. Kazakov V.P., Voloshin A.I., Shavaleev N.M. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 1998. – V.119. – P. 177-186.
30. Мищенко В.Т., Демешко Д.В., Перфильев В.А. // Журн. аналит. химии.–1993. – Т.48, №11. – С. 68-74.
31. Светашев А.Г., Цвирко М.П. // Журн. аналит. химии. – 1997. – Т.52, №4. – С. 397-402.
32. Пат. 13011 (Україна), МПК G 01N21/62 № u 2005 08050. Спосіб визначення празеодиму / Кіріяк Г.В., Мешкова С.Б., Топілова З.М., Антонович В.П.; Заявлено 15.03.2005; Опубл. 15.03.2006. Бюл. №3.
33. Мешкова С.Б., Кирияк А.В., Топилова З.М., Антонович В.П. Люминесцентное определение празеодима в растворах его  $\beta$ -дикетонатов // Журн. аналит. химии. – 2007. – Т.62, №4. – С.362-365.
34. Jenkins A.L., Murray G.M. // Anal. Chem. – 1996. – V.68, №17. – С. 2974-2980.
35. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. // Успехи химии. – 2005. – Т.74, №12. – С. 1193-1215.
36. Marchetti F., Pettinari C., Pettinari R. // Coord. Chem. Rev. – 2005. –V. 249. – P. 2909-2945.
37. Bunzli J.-C.G., Piguet C. // Chem. Soc. Rev. – 2005. – V. 34. – P. 1048-1077.
38. Rodriguez-Ubis Y.C., Sedano R., Barroso G., Yuanes O., Brunet E. // Helv. Chim. Acta. – 1997. V.80, № 1. – P. 86-96.
39. Fatin - Rouge N., Toth E., Perret D., Backer R.H., Merbach A.E., Buenzli Y. - C.G. // J. Amer. Chem. Soc. – 2000. – V.122, № 44. – P. 10810-10820.

40. Мешкова С.Б., Кирияк А.В., Тополова З.М., Городнюк В.П. Усиление люминесценции комплексов Tb<sup>3+</sup> с производными пиразола путем устранения внутри- и межмолекулярных потерь энергии // Оптика и спектроскопия. – 2006. – Т.100, №6. – С.916-920.
41. Salen M.I., Ahmad M., Darus H. // Talanta. – 1990. – V.37, №7. – P. 757-759.
42. Reddy M.L.P., Namodaran A.D., Mathur J.N., Murali M.S., Iyer R.H. // J. Radioanal and Nucl. Chem. Art. – 1995. – V.98, №2. – P. 367-371.
43. Dukov I.L., Jordanov V.M., Atanassova M. // Solv. Extr. and Ion Exch. – 2001.- V. – 19, №4. – P. 619-628.
44. Xiong H., Hu B., Peng T., Chen Sh., Jiang Z. // Anal. Sci. (Jpn.) – 1999. – V.15, №8. – P. 737-741.
45. Тищенко М.А., Шендрик В.П., Спирихина М.П., Борисенко Т.Н., Тищенко В.В. // Тез. докл. 16 Всес. Чугаев. совещ. по химии комплекс. соед., 16-18 июня, 1987. Ч.2. – Красноярск, 1987. – С. 650.
46. Кириллов А.И., Рыбакова М.М. // Завод. лаб. – 1977. – Т. 43, №12. – С. 1432-1434.
47. Shukla J.P., Sabnis A.K. Subramanian M.S. // Thermochim. Acta. – 1985. – V.84. – P.207-213.
48. Xue Weixing, Li Jian-yu. // Jingxi huagong=Fine Chem. – 2002. – V. 19, №1. – P. 22-24.
49. Li Jian-yu, Xue Weixing, Zhang Jin-Na, Liu Yu-Ping, Ye Zhi-Yin. // Jingyong huaxueg = Chin. J. Appl. Chem. – 2002. – V. 19, №2. – P. 158-162.
50. Yang Jinghe, Ge Hongmei, Jie Niangin, Ren Xuezheng, Tong Changlun, Wang Jingzun. // Analyst. – 1995. V. 120, №6. P. 1705-1708.
51. Chatterton N., Bretonniere Y., Pecaut J., Mazzanti M. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2005. – V. 44. – P.7595-7598.
52. Pietraszkiewicz M., Klonkowski A., Staniszewski K., Karpiuk J., Bianketti S., Petraszkiewicz O. // J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem. (Polish). – 2004. – V. 49. – P. 61-67.
53. Coppo P., Duati M., Kozhevniko V.N., Hofstraat J.W., De Cola L. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2005. V. 44. – P. 1806-1810.
54. Bejan C.C.C., Rocha G.F., Albuquerque R.Q., Demnitz R.W.J., De Sa G.F., S. Alves Jr. // J. Lumin. – 2004. –
55. Bao-Li An., Meng-Lian Gong, Kok -Wai Cheah, Ji-Ming Zhang, King-Fai Li. // Chem. Phys. Lett. – 2004. V. 385. – P. 345-350.
56. Morin M., Bador R. // Anal. Chim. Acta. – 1989. – V.219, №1. – P. 67-77.
57. Цвирко М.П., Кирияк А.В., Мешкова С.Б. Определение Dy(III) в присутствии Tb(III) с использованием времяразрешенной люминесценции // Журн. прикл. спектр. – 2007. – Т. 74, №3. – С. 327-331.
58. Lis S. // Chem. Anal. – 1993. – V.38, N4. – P. 443-454.
59. Rao T.P., Vijayalakshmi B., Iyer C.S.P. // Rev. Anal. Chem. – 2001. – V. 20, №1. – P. 27-61.
60. Hasegawa Y., Murakoshi K., Wada Y., Yanagida S., Kim J.-H., Nakashima N., Yamanaka T. // Chem. Phys. Lett. – 1996. – V. 248, №2. – P. 8-12.
61. Цвирко М.П., Качура Т.Ф. // Журн. прикл. спектр. – 1975. – Т. 23, №5. – С. 907-909.
62. Yanagida S. Hasegawa Y., Murakoshi K., Wada Y., Nakashima N., Yamanaka T. // Coord. Chem. Rev. – 1998. – V. 171, №3. – P. 461-480.
63. Свешникова Е.Б., Наумов С.П., Шахвердов Т.А. // Опт. и спектр. – 1977. – Т. 42, №5. – С. 748-753.
64. Parker D, Williams J.A.G. // Chem. Commun. – 1998.- №2.-P. 245-246.
65. Jeong-a Yu. // J. Lumin. – 1998. – V. 78, №4. – P. 265-270.
66. Rodriguez-Ubis J.C., Alonso M.T., Juanes O., Brunet E. // J. Lumin. – 2000. – V. 15, №3. – P. 331-340.
67. Ермолаев В.Л. // Журн. прикл. спектр. – 1995. – Т. 62, №2. – С.22-29.
68. Qian G., Wang M. // J. Amer. Chem. Soc. – 2000. – V. 83, №4. – P. 703-708.
69. Benanti S., Brittain H.G. // Synth. and React. Inorg. and Metal-org. Chem. – 1983. – V.13, N4. – P. 501-512.

70. Малинка Е.В., Бельтюкова С.В., Назаренко Н.А. // Журн. аналит. химии. – 1988. – Т. 43, №10. – С. 1782-1786.
71. Yan B., Zhang H., Wang S. Ni Y. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 1998. – V. 116, №2. P 209-214.
72. Comuzzi K., Di Bernardo P., Portanova R., Tolazzi M., Zanonato P. // Polyhedron. – 2002. – V.21. – P. 1385-1391.
73. Fatin - Rouge N., Toth E., Perret D., Backer R.H., Merbach A.E., Buenzli Y. - C.G Lanthanide Podates with Programmed Intermolecular Interactions: Luminescence Enhancement through Association with Cyclodextrins and Unusually Large Relaxivity of the Gadolinium Self-Aggregates // J. Amer. Chem. Soc. – 2000. – V.122, № 44. – P. 10810-10820
74. Литфуллина М.Г., Маликова Т.А., Абдулин Б.Ф. Получение и изучение комплексов нитратов РЗЭ с антипирином в неводных растворителях // Журн. неорганической химии. – 1980. – Т.25, №11. – С. 2974-2976.
75. Harrowfield J. M., Skelton B. W., White A. H., Wilner F.R. // Inorg. Chim. Acta. – 2004. – V.357. – P. 2358-2364.
76. Ermolaev V.L., Sveshnikova E.V. // J. Lumin. – 1979. – V.20, №2. – P.387-395.
77. Тимофеев Н.Т., Свешникова Е.Б. // Опт. и спектр. – 1981. – Т.51, №5. – С. 833-839.
78. Казанская Н.А., Свешникова Е.Б. // Опт. и спектр. – 1970. – Т. 28, №4. – С. 699-704.
79. Витюкова Е.О., Егорова А.В., Бельтюкова С.В., Антонович В.П. // Вісник ОНУ. – 2003. – Т. 8, №7. – С. 102-107.
80. Tong C., Zhu Y., Liu W. // Analyst. – 2001. – V. 126. – P. 1168-1171.
81. Штыков С.Н., Смирнова Т.Д., Молчанова Ю.В. // Журн. аналит. хим. – 2001. – Т.56, №10. – С. 1052-1056.
82. Dwars T., Paetzold E., Oehme G. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2005. – V.44. – P. 7174-7199.
83. Штыков С.Н. // Журн. аналит. химии. – 2002. – Т. 57, №10. – С. 1018-1028.
84. Hasegawa Y., Murakoshi K., Wada Y., Kim J.-H., Nakashima N., Yamanaka T., Yanagida S. // Chem. Phys. Lett. – 1996. – V. 260, №2. – P. 173-177.
85. Haskins-Glusac K., Pinto M.R., Tan C., Schanze K.S. // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – V. 126. – P.14964-14971.
86. Meshkova S.B. // J. Fluor. – 2000. – V.10, N4. – P. 333-337.
87. Мешкова С.Б., Русакова Н.В., Топилова З.М., Лозинский М.О., Кудрявцева Л.С. // Коорд. химия. – 1992. – Т.18, №2. – С. 210-217.
88. Мешкова С.Б., Топилова З.М., Лозинский М.О., Большой Д.В. // Журн. прикл. спектр. – 1997. – Т.64, №2. – С. 217-220.
89. Мешкова С.Б., Шапиро Ю.Е., Кузьмин В.Е., Артеменко А.Г., Русакова Н.В., Пыхтеева Е.Г., Большой Д.В. // Коорд. химия. – 1998. – Т.24, №9. – С. 714-718.
90. Мешкова С.Б., Кузьмин В.Е., Юданова И.В., Топилова З.М., Большой Д.В. // Журн. неорганической химии. – 1999. – Т. 44, №10. – С. 1671-1678.
91. Цвирко М.П., Мешкова С.Б., Венчиков В.Я., Топилова З.М., Большой Д.В. // Опт. и спектр. – 2001. – Т. 90, №5. – С. 748-753.
92. Bae S.Y., Lee I.-J., Park J. // Chem. Phys. – 2000. V.255, №1. – P. 103-107.
93. Kaschke M., Vogler K. // Laser Chem. – 1998. V.8, №1. – P. 19-38.
94. Мешкова С.Б., Кравченко Т.Б., Кононенко Л.И., Полуэктов Н.С. // Журн. аналит. химии. – 1979. – Т.34, №1. – С. 121-125.
95. Мешкова С.Б., Топилова З.М., Назаренко Н.А., Волошановский И.С., Малинка Е.В. // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т.55, №7. – С. 754-759.
96. Ueba Y., Banks E., Okamoto Y. // J. Appl. Polym. Sci. – 1980. – V.25, №11. – P. 2007-2011.
97. Meshkova S.B., Topilova Z.M., Lozinsky M.O., Kudryavtseva L.S., Shapiro Y.E. // Acta Chim. Hung. – Models Chem. – 1992. – V.129, №3-4. – P. 325-332.
98. Beltyukova S.V., Egorova A.V., Tselik E.I., Teslyuk O.I. // Acta Physica Polonica. – 1999. – V. 95, №6. – P. 977-982.

99. Vermonden T., Van Steenberghe M.J., Besseling N.A.M., Marcelis A.T.M., Marcelis A.T.M., Hennink W.E., Sudholter E.J.R., Stuart M.A.C. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. V.126. – P.15802-15808.
100. Hasegawa Y., Sogabe K., Wada Y., Kitamira T., Nakashima N., Yanagida Sh. // *Chem. Lett.* – 1999. – V.29, №1. –P.35-36.
101. Yan B., Wang G.M. // *Optic. Mater.* – 2004. – V.27, №5. –P.533-537.
102. Liu S.-G., Liu W., Zuo J.-L., Li Y.-Z., You X.-Z. // *Inorg. Chem. Commun.* – 2005. – V.8, №3. – P. 328-330.
103. Silva M.M., Smith M.J. // *Electrochim. Acta.* – 2000. – V.45. – P.1463-1466.
104. Chi S. Kim, Seung M.Oh. // *Electrochim. Acta.* – 2000. – V.45. – P. 2101-2109.
105. Петроченкова Н.В., Буквецкий Б.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. // *Корд. химия.* – 2002. – Т.28, №1. – С. 67-73.
106. Петроченкова Н.В., Буквецкий Б.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. // *Корд. химия.* – 2001. – Т.27, №9. – С. 717-720.
107. Hill K.M., Street K.W., Tanner S.P., Philipp W.H. // *Anal. Lett.* – 2000. – V.33, №13. – P. 2779-2792.
108. Meshkova S.B., Topilova Z.M., Lozinsky M.O., Kudryavtseva L.S., Shapiro Yu.E. // *Acta Chim. Hung. – Models in Chem.* – 1992. – V. 129, №3-4. – P. 325-332.
109. Мешкова С.Б., Топилова З.М., Герасименко Г.И. // *Журн. аналит. химии.* – 1993. – Т.48, №1. – С. 65–72.
110. Gavrilenko N.A., Mokhova O.V., Saranchana N.V., Mokrousov G.M. // *Abstr. Intern. Cong. Anal. Scien. ICAS – 2006. 25-30 June, Moscow.* – 2006. – P. 641.
111. Шеррингтон Д. // *Успехи химии.* – 1991. – Т.60, №1. – С. 1494-1512.
112. Beltyukova S.V., Balamtsarashvili G.M., Kravchenko T.B. // *Analyst.* – 1992. – V.117, №4. – P. 803-811.
113. Beltyukova S.V., Balamtsarashvili G.M. // *Talanta.* – 1995. – V.42. – P. 1833-1838.
114. Журавлев И.З., Каниболоцкий В.А., Стрелко В.В. // *Доповіді НАНУ.* – 2000. – №5. – С. 150-155.
115. Qian G. Wang M. C // *Mater. Res. Bull.* – 2001. – V. 36, №13-14. P. 2289-2299.
116. Machida K., Li H., Ueba D., Inoue S., Adachi G. // *J. Lumin.* – 2000. – V. 87-89. – P. 1257-1259.
117. Rahman M.M., Kida T., Nagano M., Khan M.R. // *Polish. J. Chem.* – 2007. – V. 81, №2. – P.249-255.
118. Meng Q.G., Fu L.S., Zhang N.J. // *J. Sol-Gel Science and Technol.* – 2002. – V.24, №2. – P. 131-137.
119. An B.-L., Ye J.-Q., Gong M.-L., Yin X.-H., Yang Y.-S., Zheng X.-G., Deng S.-Z., Xu N.S. // *Mater. Reseach Bull.* – 2001. – V.36, №7,8. – P. 1335-1346.
120. Fana X., Wua X., Wanga M., Qiub J., Kawamotob Y. // *Mater. Lett.* – 2004. – V.58. – P. 2217-2221.
121. Yan B. // *Mater. Lett.* – 2003. – V.57. – P. 2535-2539.
122. Bekiari V., Lianos P., Judeinstein P. // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – V.307, №3. – P. 310-316.
123. Binnemans K., Lenaerts P., Driesen K. and Gorller-Walrand C. // *J. Mater. Chem.* – 2004. – V.14, №2. – P. 191-195.
124. Bermudez V. de Z., Carlos L.D., Duarte M.C., Silvac M.M., Silvac C.J.R., Smith M.J., Assuncao M., Alcacerd L. // *J. Alloys Compounds.* – 1998. – V.275-277, №1. – P. 21-26.
125. Wang F., Fan X., Wang M., Zhang X. // *J. Lumin.* – 2005. – V. 114, № 3-4. – P. 281-287.
126. Fan X., Wu X., Wang M., Qiu J., Kawamoto Y. // *Mater. Lett.* – 2004. – V. 58. – P. 2217-2221.
127. Molina C., Dahmouche K., Messaddeq Y., Ribeiro S.J.L., Silva M.A.P., Bermudez V.Z., Carlos L.D // *J. Lumin.* – 2003. – V. 104, №1. – P. 93-101.
128. Злобин В.С. // *Радиохимия.* – 1962. – Т.4, №1. – С. 54-59.
129. Marei S.A., Botros N. // *Talanta.* – 1980. – V.27, №7. – P. 599-601.
130. Амфлет Ч. Неорганические иониты / Под. ред. Тананаева И.В. М.: Мир, 1966. – 188 с.



131. Чехомова Л.Ф., Чередниченко Н.В. // Журн. аналит. химии. – 1998. – Т.53, №10. – С. 1032–1037.
132. Ciesla U., Schacht S., Stucky D., Uhder K.K., Schuth F. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1996. – V.35, №5. – P. 541-543.
133. Amphlett C.B., McDonald L.A., Redman M.J. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1958. – V.6, №2. – P. 220-235.
134. Thind P.S., Mittal S.K. and Gujral S. // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. – 1988. – V.18, №6. – P. 593-607.
135. Сухарев Ю.И. Синтез неорганических сорбентов типа фосфата циркония. – М.: Энергоиздат, 1983. – 112 с.
136. Brunet E., Jose de la Mata M., Juanes O. and Rodrigues-Ubis J.C. // Chem. Mater. – 2004. – V.16. – P. 1517-1522.
137. Топилова З.М., Мешкова С.Б., Назаренко Н.А., Антонович В.П., Литвиненко А.В. Люминесцентные свойства сорбатов комплексов европия (III) на фосфате циркония // Журн. неорган. химии. – 2003. – Т.48, №10. – С. 1692-1695.
138. Abrams B.L., Holloway P.H. // Chem Rev. – 2004. – V.104, №12. – P. 5783–5801.
139. Snook R.D. // Analyst. – 2000. – V.1125, №1. – P. 45–50.

*Поступила в редакцию 12 мая 2008 г.*

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). S. B. Meshkova, A. V. Kiriyaik, Z. M. Topilova, S. M. Levshov. Ways of increasing the sensitivity of the luminescent determination of lanthanides with the use of their complex compounds.