

УДК 535.37 546.661 546.655

О.І. Теслюк, Н.О. Чівірева, В.Ф. Зінченко, П.Г. Дога

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, відділ хімії функціональних та неорганічних матеріалів, вул. Люстдорфська дорога, 86, 65080, м. Одеса, Україна, e-mail: oigg.teslyuk@gmail.com

ЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЄВРОПІУ І ЦЕРІУ ПРИ СУМІСНІЙ ПРИСУТНОСТІ У РОЗЧИНАХ – РОЗТОПАХ ЕКВІМОЛЯРНОЇ СУМІШІ NaCl-KCl

Близкість хімічних властивостей Церію та Європію робить спільне визначення цих елементів при сумісній присутності складною аналітичною задачею. Ці елементи відносяться до лантанідів змінної валентності, прояв ступеня окиснення яких залежить від аніонного оточення. Для визначення факторів які впливають на люмінесцентні характеристики лантанід-вмісних функціональних матеріалів на основі фторидів Eu(III) та Ce(III) у присутності хлоридів лужних металів необхідна аналітична оцінка вмісту Церію та Європію при сумісній присутності. В роботі запропоновано методику люмінесцентного визначення Європію та Церію в матеріалі $[EuF_3-CeF_3(1:1)]-[NaCl-KCl]$ (2:8). Результати дослідження є важливими для розробки підходів синтезу люмінофорів на основі системи $NaCl-KCl-EuF_3-CeF_3$ та споріднених сполук для детекторів ультрафіолетового сонячного випромінювання.

Ключові слова: Церій, Європій, люмінесценція, розчин-розплав, функціональні матеріали.

Сольові розплави на основі композицій галогенідів лужних металів є перспективними середовищами у високотемпературних процесах синтезу, вирощуванні монокристалів, отриманні високодисперсних систем та інших функціональних матеріалів [1]. Однією з найбільш використовуваних систем сольових розчинів-розплавів, що застосовуються як середовища для проведення хімічних реакцій та синтезу матеріалів (у тому числі нанодисперсних) є система NaCl-KCl [1–7]. Доступність її компонентів, низька гігроскопічність та незначна здатністю до гідролізу, що зумовлює низький вміст у ній оксигенвмісних домішок, зумовлює широке застосування цієї системи. Характерним для систем на основі NaCl-KCl є поєднання високої здатності до обмінних реакцій, властивої для NaCl, зі значною здатністю до комплексоутворення, характерною для KCl. Це має призводити до певної розчинності різних сполук (оксиди, фториди, карбонати, халькогеніди металів тощо) у розплавах еквімолярної системи зазначеного вище складу [4–7]. Розчинність фторидів елементів лантанідного ряду у сольовому розплаві розглянуто у роботах [8,9]. Церій та Європій відносяться до лантанідів змінної валентності, оскільки окрім ступеня окиснення +3, вони у своїх сполуках, зокрема, фторидах за певних умов виявляють також ступені окиснення +4 та +2, відповідно. Прояв того чи іншого ступеня окиснення залежить від аніонного оточення [10].

Продукт взаємодії EuF_3 з NaCl-KCl детально вивчено різними методами та встановлено, що у процесі розчинення відбувається часткове відновлення

Eu^{3+} до Eu^{2+} [11]. З метою пошуку оптимального складу матеріалів для створення детекторів ультрафіолетового сонячного випромінювання було вивчено ряд систем $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$, у яких Церій та Європій можуть знаходитися у різних ступенях окиснення (+3, +4 та +3, +2 відповідно).

Методами рентгенофазового аналізу (РФА) та спектроскопії дифузного відбиття (СДВ) раніше було виявлено окисно-відновну взаємодію у системі $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$ з утворенням складних фаз на основі EuF_2 [12, 13]. Вплив Церію на розчинність $\text{EuF}_3(\text{EuF}_2)$ у NaCl-KCl , а також сама розчинність $\text{CeF}_3(\text{CeF}_4)$ у розчині –розплаві не вивчалися. Оптимізація умов термообробки та синтезу систем $\text{NaCl-KCl-EuF}_3\text{-CeF}_3$ надасть можливість забезпечити високі спектроскопічні характеристики та стабільність у часі розроблених матеріалів для детекторів сонячного ультрафіолетового випромінювання, тому вивчення вмісту Церію та Європію в розплаві, щі використовується, є важливим завданням.

Йонам лантанідів притаманні вузькі характеристичні смуги випромінювання у різних частинах спектру, що дозволяє у деяких випадках визначати лантаніди при спільній присутності. Близкість хімічних властивостей Церію та Європію робить спільне визначення цих елементів при сумісній присутності складною аналітичною задачею. Метою цієї роботи була розробка методик люмінесцентного визначення Європію та Церію в матеріалі $[\text{EuF}_3\text{-CeF}_3(1:1)]\text{-}[\text{NaCl-KCl}](2:8)$, та оцінка розчинності фторидів цих лантанідів у еквімолярному розчині-розплаві NaCl-KCl .

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Зразок, що вивчався, синтезували з механічної суміші EuF_3 та CeF_3 із молярним співвідношенням компонентів 1:1. Масове співвідношення шихти та розплав NaCl-KCl становило 2:8. Синтез проводили за методикою [13, 14] в інертній атмосфері (He) при 750°C протягом 2 годин. Аналізували верхню напівпрозору частину зразку (саме застиглий розчин-розплав). Додавання у матеріал CeF_3 проводили з метою стабілізації у ньому Європію у ступені окиснення +2, який з'являється завдяки окисно-відновній взаємодії між EuF_3 та CeF_3 .

Виявлення компонентів у твердій фазі проводили методом твердофазної люмінесценції (ТФЛ) на спектрофлуориметрі Fluorolog FL3-22 «Horiba Jobine Yvon» (Франція). Спектри люмінесценції розчинів реєстрували за допомогою спектрофлуориметрів: ІСП-51 із ртутно-кварцевою лампою СВД-120А та Fluorolog FL3-22 «Horiba Jobin Yvon» (Франція) з ксеноновою лампою 450 W в області 300–650 нм.

Приготування розчину для аналізу

Наважку проби масою 100 мг вміщували у термостійкий стакан, додавали 20 мл концентрованої нітратної кислоти та 20 мл дистильованої води. Нагрівали пробу до розчинення твердої частини та утворення вологих солей. Потім додавали 10 мл дистильованої води, переносили розчин у мірну колбу, доводили об'єм до мітки і отримували розчин для аналізу.

Кількісний вміст Європію (Церію) в аналізованому розчині розраховували за формулою методу добавок.

$$C_x = \frac{C_{\text{ст}}^0 \cdot V_{\text{ст}}}{V_{\text{ст}} + V_x} \cdot \frac{I_x}{I_{x+\text{ст}} - I_x},$$

I_x – інтенсивність люмінесценції аналізованої проби, в.о.;
 $I_{x+ст}$ – інтенсивність люмінесценції аналізованої проби з добавкою, в.о.;
 $C_{ст}^0$ – вихідна концентрація стандартного розчину, г/мл;
 $V_{ст}$ – об'єм стандартного розчину, доданий до проби, мл;
 V_x – об'єм проби, мл.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Встановлено, що у спектрах власної твердофазної люмінесценції зразка, що вивчався, спостерігається наявність характерних смуг, які свідчать про існування значної кількості Eu(II) ($\lambda_{\text{випр}}=431$ нм), Eu(III) (низка смуг у діапазоні 550–750 нм), а також невеликої кількості Ce(III) ($\lambda_{\text{випр}}=433$ нм). Тому було обрано спосіб розчинення зразка, який дозволяє визначати загальну кількість Європію (який власно відповідає за детектування УФ – сонячного випромінювання) у вигляді Eu(III).

Інтенсивність власної люмінесценції Ln при збудженні у смугах поглинання, що відповідають $f-f$ переходам, є невеликою внаслідок низьких значень молярних коефіцієнтів поглинання ($\epsilon = 1-10$). У зв'язку з цим для визначення йонів Європію у зразку $\text{EuF}_3 \cdot \text{CeF}_3$ (1:1) – NaCl-KCl (2:8) (верхня частина), застосовано сенсibiliзацію люмінесценції Ln в комплексних сполуках з органічними лігандами. Цей метод базується на ефективному переносі енергії збудження від органічної молекули, яка поглинає випромінювання, до йону лантаниду в комплексній сполуці з наступним збудженням характеристичної $f-f$ люмінесценції. У якості органічного ліганду використали 1-етил-1,4-дигідро-7-метил-4-оксо-1,8-нафтиридин-3-карбонову кислоту (налідіксову кислоту), яка утворює комплексну сполуку з йоном Eu^{3+} і має інтенсивну люмінесценцію [15].

Визначення Eu(III) у розчині досліджуваного зразку

Спектри люмінесценції йонів Eu(III) реєстрували в області 560–650 нм з $\lambda_{\text{макс.}} = 580$ нм, 590 нм та 612 нм (переходи ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, відповідно). Найбільш інтенсивною є смуга 612 нм, відповідна електро-дипольному переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, надчуттєвого (СПП) до впливу поля ліганду.

На рис.1. наведені спектри збудження люмінесценції (1) та люмінесценції (2) досліджуваного зразку.

Спектр збудження люмінесценції розчину досліджуваного зразку характеризується наявністю смуги в діапазоні 360–420 нм з максимумом при 351 нм. При збудженні світлом з $\lambda=351$ нм в спектрі люмінесценції спостерігаються смуги, що відповідають переходам з випромінювального рівня ${}^5\text{D}_0$ на підрівні основного рівня ${}^7\text{F}_0$ (580 нм), ${}^7\text{F}_1$ (590 нм) та ${}^7\text{F}_2$ (612 нм) йона Європія. Висока інтенсивність магнітно-дипольного переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ може свідчити на сильне спотворення найближчого оточення йона Європія. Зміна співвідношення штарковських компонент йона свідчить про зміну симетрії комплексу, можливо за рахунок присутності церія.

Для збільшення інтенсивності аналітичного сигналу та квантового виходу люмінесценції визначення Eu(III) у досліджуваному зразку проводили з застосуванням сенсibiliзованої люмінесценції у вигляді комплексної сполуки лантаніда з налідіксовою кислотою, що виступає у якості органічного ліганда.

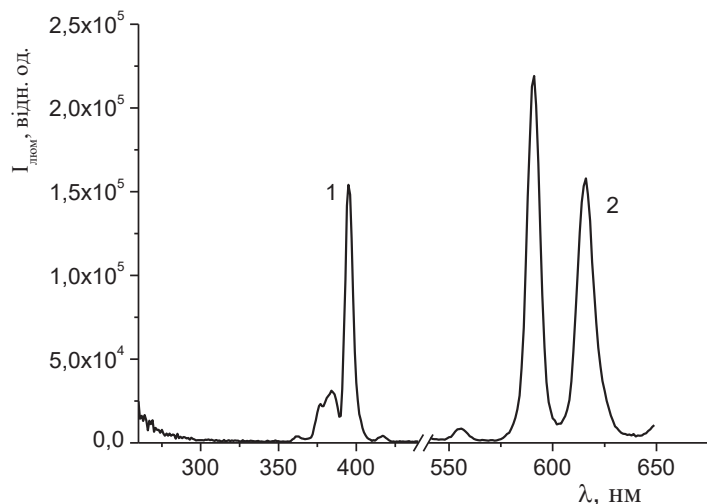


Рис. 1. Спектр збудження люмінесценції (1) та люмінесценції (2) досліджуваного зразку;
 ($\lambda_{\text{зб}}=395$ нм, $\lambda_{\text{емп}}=616$ нм, щілина 4,0–4,0).

Fig. 1. Luminescence excitation (1) and emission (2) spectra of the studied sample;
 ($\lambda_{\text{ex}}=395$ nm, $\lambda_{\text{em}}=616$ nm, slit 4.0–4.0).

Визначення Eu(III) методом сенсibilізованої люмінесценції

Для проведення аналізу досліджуваного зразку методом сенсibilізованої люмінесценції чинили так: в мірну пробірку поміщали 0,5 мл досліджуваного розчину, додавали 1 мл налідіксової кислоти (0,01М) та 0,2 мл уротропіну 40%-ного для отримання оптимального значення рН (6,4). Дистильованою водою доводили об'єм до 10 мл. Розчин перемішували та виміряли інтенсивність люмінесценції ($I_{\text{люм}}$).

Спектр збудження люмінесценції (1) та люмінесценції (2) Eu(III) в комплексі з налідіксовою кислотою наведені на рис.2. Спектр збудження люмінесценції характеризується наявністю смуги в діапазоні 330–400 нм з максимумом при 351 нм. При збудженні світлом з $\lambda=351$ нм в спектрі люмінесценції спостерігаються смуги, характерні для йона Європія, що відповідають переходам з випромінювального рівня 5D_0 на підрівні основного рівня 7F_0 , 7F_1 та 7F_2 .

При утворенні комплексу Eu(III) з налідіксовою кислотою спостерігається стандартне співвідношення штарківських компонент Європію, що свідчить про зміну симетрії комплексу лантаніду в порівнянні з розчином досліджуваного зразку при відсутності органічного ліганда. Слід також зазначити зміну інтенсивності магнітнодипольного переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, що є результатом ротації найближчого оточення йона Європія.

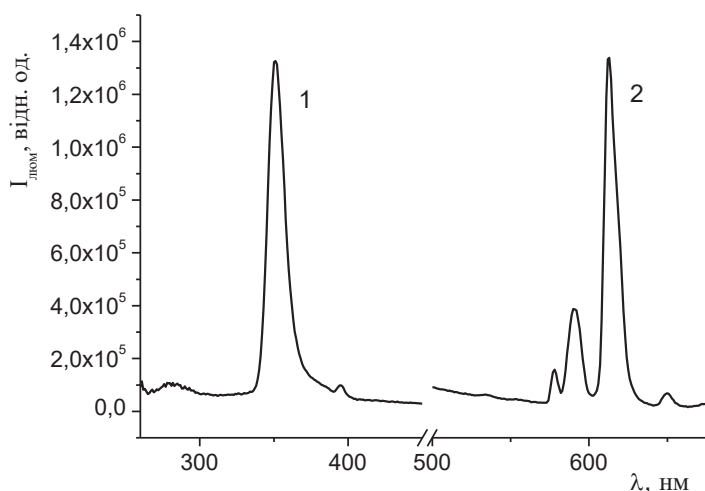


Рис. 2 Спектр збудження люмінесценції (1) та спектр люмінесценції (2) Eu(III) в комплексі з налідіксовою кислотою у досліджуваному зразку; ($\lambda_{\text{зб}}=351$ нм, $\lambda_{\text{випр}}=612$ нм, щілина 4,0–4,0);

Fig. 2. Luminescence excitation (1) and emission (2) spectra of Eu(III) complex with with nalidixic acid in the studied sample; ($\lambda_{\text{ex}}=395$ nm, $\lambda_{\text{em}}=616$ nm, slit 4.0–4.0).

Кількісне визначення Eu(III) методом добавок

Хід аналізу.

У три пробірки вміщують по 0,5 мл розчину для аналізу, по 1 мл розчину налідіксової кислоти (0,01 М), 0,2 мл 40%-го розчину уротропіну та по 0,1 і 0,5 мл стандартного розчину Європію хлориду (1×10^{-3} М). Додають дистильованої води да мітки (10 мл), розчини перемішують та виміряють $I_{\text{люм}}$.

За результатами визначення в пробі міститься $(4,89-5,05) \times 10^{-5}$ г/мл Eu(III) . Точність та достовірність визначення перевірена шляхом статистичної обробки результатів визначення. За $n = 5$, $P = 0.95$ величина відносного стандартного відхилення становить 7,0–9,1%.

У перерахунку на відсотки (маса наважки зразка, що аналізували, становить 100 мг, а загальний об'єм проби становить 50 мл) вміст Eu(III) становить 2,44–2,53% мас., що добре узгоджується із даними, які були одержані раніше при вивченні розчинності однокомпонентної системи $\text{EuF}_3 - \text{NaCl-KCl}$ (1:9) (верхня частина) [11]. Отримані дані свідчать про те, що розчинність систем, які містять Eu(II) , є майже однаковою.

Таким чином, наявність Ce(III) не позначається суттєво на процесі розчинення Eu(III) у розплаві NaCl-KCl .

Визначення Ce(III)

При збудженні короткохвильовим УФ-світлом в області смуг поглинання солі Церію (III) проявляють люмінесценцію. Спектри люмінесценції Ce(III) в розчинах солей складаються з широких смуг в УФ-області спектра що викликаються

переходами з 5d- на 4f-оболонку. Смуги мають максимум при 351 нм та плече при 365 нм. Йон Ce(III) проявляє інтенсивну власну люмінесценцію. Квантовий вихід люмінесценції солей церію в межах похибки експерименту практично дорівнює одиниці [16]. Тому для визначення йонів Ce(III) в досліджуваному зразку був застосований прямий люмінесцентний метод. Заважаючий вплив інших лантанідів виключений медом добавок. На рис. 3 наведений спектр збудження досліджуваного розчину (1) та стандартного розчину Ce(III) (2).

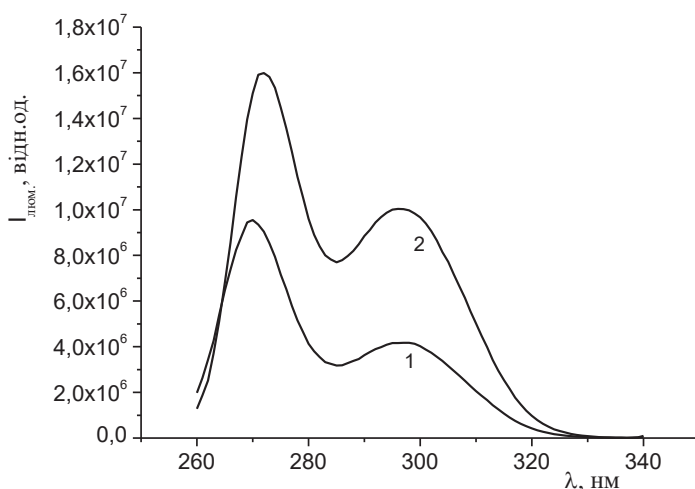


Рис. 3. Спектр збудження люмінесценції досліджуваного розчину (1) та стандартного розчину (2) Ce(III). Щілина 4,0–4,0; ($\lambda_{\text{випр}} = 348$ нм, $C_{\text{стандарту}} = 1,4 \times 10^{-4}$ M);

Fig.3. Luminescence excitation spectra of the studied solution (1) and the standard solution (2) of Ce(III). Slit 4.0–4.0 ($\lambda_{\text{em}} = 348$ нм, $C_{\text{standard}} = 1,4 \times 10^{-4}$ M);

Спектри збудження розчинів характеризуються наявністю широкої смуги в області 260–320 нм з максимумом при $\lambda = 270$ нм та 297 нм. На спектральній кривій, обумовленій 4f-5d-електронними переходами в йоні Ce^{3+} , спостерігається мінімум в області 285 нм. Слід зазначити ідентичність характеру спектрів стандартного та досліджуваного розчинів.

Спектр люмінесценції досліджуваного розчину характеризується наявністю широкої смуги в УФ-області спектра, що визначена 5d→4f переходами з максимум при 351 нм, положення якого (згідно з попередніми дослідженнями) не залежить від довжини хвилі збудження і має максимальну інтенсивність при λ_{365} 270–297 нм (рис. 4 (1)). Спектр відповідає характеру спектра люмінесценції Ce(III) в розчинах його солей.

Кількісне визначення Ce(III) в досліджуваному розчині виконували методом добавок по аналогії визначення вмісту Eu(III).

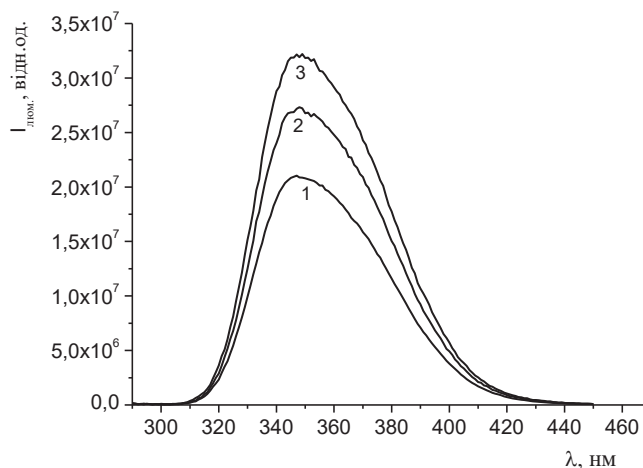


Рис. 4. Спектр люмінесценції Ce(III): 1.-досліджуваній розчин; 2- добавка $2,8 \times 10^{-5}$ моль/л Ce(III); 3-добавка 7×10^{-5} моль/л Ce(III); ($\lambda_{зб\ddot{u}} = 263$ нм. Щілина 4,0–4,0).

Fig.4. The luminescence emission spectra of Ce(III): 1. – studied solution; 2- additive $2,8 \times 10^{-5}$ M/l Ce(III); 3- additive 7×10^{-5} M/l Ce(III); ($\lambda_{ex} = 348$ нм, Slit 4.0–4.0);

Кількісне визначення Ce(III) методом добавок

Хід аналізу.

У три пробірки вміщують по 0,5 мл розчину для аналізу, по 0,2 мл 40%-го розчину уротропіну та по 0,2 і 0,5 мл стандартного розчину Церію хлориду ($1,4 \times 10^{-4}$ М). Додають дистильованої води да мітки (10 мл), розчини перемішують та виміряють $I_{\text{люм}}$.

Кількісний вміст Церію в аналізованому розчині розраховували за формулою методу добавок. За результатами визначення в пробі міститься $(2,55\text{--}2,75) \times 10^{-7}$ г/мл Ce(III), що у перерахунку на відсотки (маса наважки зразка, що аналізували, становить 100 мг, а загальний об'єм проби становить 50 мл) становить 0,028–0,032% мас., Точність та достовірність визначення перевірена шляхом статистичної обробки результатів визначення. За $n = 5$, $P = 0.95$ величина відносного стандартного відхилення становить 7,5–9,2%.

Значно нижча розчинність CeF_3 у порівнянні із EuF_3 була передбачена теоретичними розрахунками [8, 9]. Розбіжність розрахункових та експериментальних результатів може бути зумовлена наявністю деякої кількості Ce(IV), що з'являється у процесі взаємодії CeF_3 та EuF_3 . Слід зазначити, що Ce(IV) не має власної люмінесценції, а його вплив на визначення Ce(III) нівелюється методом добавок.

ВИСНОВКИ

Для визначення Eu(III) та Ce(III) при сумісній присутності у зразку $[\text{EuF}_3 - \text{CeF}_3(1:1)] - [\text{NaCl-KCl}](2:8)$, що є перспективним матеріалом для детектування ультрафіолетового сонячного випромінювання, запропоновано люмінесцентний метод. Отримані данні відсоткового вмісту Eu(III) та Ce(III) узгоджуються з ре-

зультатами, які були одержані раніше при вивченні розчинності однокомпонентних систем $\text{EuF}_3(\text{CeF}_3)\text{-NaCl-KCl}$. Результати свідчать про те, що розчинність систем, які містять Eu(II) , є майже однаковою. Таким чином, наявність Ce(III) не позначається суттєво на процесі розчинення Eu(III) .

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Беляев И. Н., Лупейко Т. Г., Налбандян В. И., Налбандян В. Б.* Солевые расплавы в химии и технологии сложных оксидов. II. Солевые расплавы как среды для синтеза поликристаллических сложных оксидов. В: Ионные расплавы и твердые электролиты. Киев: Наукова думка, 1987, Вып. 2. – С. 1–12.
2. *Волков С. В., Малеваный С. М., Панов Э. В.* Синтез в нитратных расплавах нанодисперсных порошков сложных оксидов титана и циркония. // Журн. неорганической химии.– 2002. – Т. 47, № 11. – С. 1749–1754.
3. *Kotarneni S., Ravella R., Park M.* Swelling mica-type class: synthesis by NaCl melt method, NMR characterization and cation exchange selectivity // J. Mater. Chem. – Vol. 15. – P. 4241–4245. <https://doi.org/10.1039/b509682k>.
4. *Тарасенко С. О., Зінченко В. Ф., Тимухін Є. В., Жихарєва Є. О., Ковалєвська І. П.* Взаємодія та розчинність фторидів металів у сольовому розтопі NaCl-KCl .// Укр. хім. журн.– 2008. – Т. 74, № 2. – С. 71–74.
5. *Зінченко В. Ф., Тимухин Е. В., Павлинчук С. А., Нечипоренко А. В., Садковская Л. В.* Основность-кислотность и растворимость фторидов и оксидов металлов в солевых расплавах. // Электрохимия.– 2012. – Т. 48, № 10. – С. 1100–1104.
6. *Зінченко В. Ф., Павлинчук С. А., Мешкова С. Б., Топилова З. М.* Синтез и люминесценция структур EuX (X-S, Se) в солевых системах. // Расплавы.– 2013.– № 6. – С. 35–41.
7. *Зінченко В. Ф., Нечипоренко А. В., Еремін О. Г., Тимухин Е. В., Мешкова С. Б., Стоянова І. В., Дога П. Г., Дышлева Л. Ф.* Наноструктуры фторидов европия в солевых системах: синтез и спектральные свойства // Нанотехника.– 2014.– № 3. – С. 48–53.
8. *Зінченко В. Ф., Вольчак Г. В., Єрємін О. Г., Стоянова І. В., Чівірева Н. О., Кулешов С. В., Дога П. Г.* Спектральні властивості ультрадисперсних систем LaF_3 та EuF_3 у застиглому плаві NaCl-KCl . // Поверхність.– 2019.– № 11(26). – С. 394–402. <https://doi.org/10.15407/Surface.2019.11.394>.
9. *Зінченко В. Ф., Єрємін О. Г., Вольчак Г. В., Стоянова І. В.* Спектроскопічне дослідження застиглих сольових плавів систем NaCl-KCl-LnF_3 (Ln - La-Lu). // Вісник Львівського університету. Серія хімічна.– 2020.– № 61, Ч. 2. – С. 394–403. <https://doi.org/10.30970/vch.6102.394>.
10. *Brown D.* Halides of the transition elements. Yalides of lanthanides and actinides. London – New York – Sydney. Willey – Interscience Publication, John Willey and Sons Ltd, 1969.– 273 p.
11. *Стоянова І. В., Зінченко В. Ф., Чівірева Н. О., Дога П. Г., Вольчак Г. В.* Виявлення та визначення форм компонентів у продукті взаємодії фториду европію(III) з розплавом NaCl-KCl // Вісник ОНУ. Хімія.– 2022. – Т. 27, № 3 (83). – С. 5–12. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3\(83\).268605](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3(83).268605)
12. *Zinchenko V., Eryomin O., Efruyushina N., Stoyanova I., Markiv V., Belyavina N.* Crystal structure and optical properties of the systems $\text{LnF}_3\text{-CeF}_3$ (Ln - Sm, Eu, Yb) and $\text{EuF}_3\text{-TbF}_3$. // Moldavan J. Phys. Sci.– 2005. – Vol. 4, N1. – P. 45–48.
13. *Зінченко В. Ф., Єрємін О. Г., Стоянова І. В., Вольчак Г. В., Бабенко А. В.* Спектри дифузного відбиття застиглих плавів системи $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ // Вісник ОНУ. Хімія.– 2022. – Т. 27, № 2 (82). – С. 20–34. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2\(82\).264881](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2(82).264881)
14. *Зінченко В. Ф., Єрємін О. Г., Кошкіна Л. Ф., Нечипоренко Г. В., Стоянова І. В., Дога П. Г.* Вивчення деградації наноструктур у сольовому плаві $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ спектроскопічними методами. // Вісник ОНУ. Хімія.– 2018. – Т. 23, № 1 (65). – С. 16–26. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1\(65\).124545](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1(65).124545).
15. *Теслюк О. І.* Комплекси Eu(III) та Tb(III) з похідними хінолонкарбонової кислоти та застосування їх в аналізі.: Дис. канд. хім. наук. – Одеса, 2001. 156 с.
16. *Бусев А. И., Типцова В. Г., Иванов В. М.* Руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия.– 1978, 432 с.

Стаття надійшла до редакції 13.06.2023

O. I. Teslyuk, N. A. Chivireva, V. F. Zinchenko, P. G. Doga

A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, National Academy of Sciences
of Ukraine, Lustdorfskaya road, 86, Odessa, 65080, Ukraine,
e-mail: oigg.teslyuk@gmail.com

LUMINESCENT DETERMINATION OF EUROPIUM AND CERIUM IN THE JOINT PRESENCE IN SOLUTIONS – MELTS OF EQUIMOLAR MIXTURES NaCl-KCl

Europium and Cerium belong to lanthanides of variable valency and have similar chemical properties. Luminescent method was proposed for the analytical determination of Eu(III) and Ce(III) with the simultaneous presence in the sample of $[\text{EuF}_3\text{-CeF}_3(1:1)]\text{-}[\text{NaCl-KCl}](2:8)$, which is a promising material for detecting UV-solar radiation.

Determination of Eu(III) was carried out by the method of sensitized 4f-4f luminescence in a complex with nalidixic acid at an emission wavelength of 613 nm, $\lambda_{\text{ex}}=351$ nm. During complexation, a standard ratio of Stark components to Europium is observed in the luminescence spectra, in contrast to the spectrum of the sample solution without the reagent. This fact indicates that the formation of complexes not only increases the intensity of Eu(III) luminescence, but also reduces the effect of Cerium present in the solution.

To determine Ce(III), its own luminescence caused by 5d-4f electronic transitions was used at an emission wavelength of 351 nm, $\lambda_{\text{ex}}=263$ nm. The presence of Europium ions in the solution does not affect the nature of the luminescence excitation spectra and Ce(III) luminescence spectra.

For the quantitative determination of these lanthanides, the additive method was used, which allows to level the mutual influence of ions, as well as the influence of Ce(IV) on the determination of Ce(III).

It was found that the content of Eu(III) in the melt is 2.44–2.53% weight, which is in good agreement with the data obtained earlier when studying the $\text{EuF}_3\text{-}[\text{NaCl-KCl}](1:9)$ system. Compared to EuF_3 , the solubility of CeF_3 ((0.028–0.032)% weight) is significantly lower than that predicted by previous thermodynamic calculations.

The obtained data allow us to conclude that the solubility of fluoride systems containing Eu in the NaCl-KCl melt is almost the same, and the presence of Ce(III) does not significantly affect the EuF_3 dissolution process, and therefore does not affect the properties of the systems $[\text{EuF}_3\text{-CeF}_3]\text{-}[\text{NaCl-KCl}]$ as detectors of ultraviolet solar radiation.

Key words: Cerium, Europium, luminescence, melt solution, functional materials.

REFERENCES

1. Belyayev I.N., Lupeyko T.G., Nalbandyan V.I., Nalbandyan V.B. *Solevyie rasplavy v khimii i tekhnologii slozhnykh oksidov.II. Solevyie rasplavy kak sredy dlya sinteza polikristallicheskikh slozhnykh oksidov.V: Ionnyye rasplavy i tverdye elektrolity* [Saline melts in chemistry and technology of complex oxides II. Saline melts as media for synthesis of polycrystalline complex oxides. In: Ionnyye rasplavy s tviordyye elektrolity]. Kiev, Naukova dumka, 1987, no 2, pp. 1–12. (in Russian)
2. Volkov S.V., Malevanyy S. M., Panov E. V. *Sintez v nitratnykh rasplavakh nanodispersnykh poroshkov slozhnykh oksidov titana i tsirkoniya*. [Synthesis of nanosized powders of Titanium and Zirconium mixed oxides from nitrate melts]. Zhurnal neorganicheskoy khimii, 2002, vol. 47, no 11, pp. 1749–1754 (in Russian).
3. Komarneni S., Ravella R., Park M. *Swelling mica-type class: synthesis by NaCl melt method, NMR characterization and cation exchange selectivity*. J. Mater. Chem, 2005, vol. 15, pp. 4241–4245. <https://doi.org/10.1039/b509682k>.

4. Tarasenko S.O., Zinchenko V.F., Timukhin YE.V., Zhykharyeva YE.O., Kovalevs'ka I.P. *Vzayemodiya ta rozchymnist' fiorydiv metaliv u sol'ovomu roztopi NaCl-KCl*. [Interaction and solubility of fluorides of metals in saline melt NaCl- KCl]. *Ukrainskyi Khimichnyi Zhurnal*, 2008, vol. 74, no 2, pp. 71–74. (in Ukrainian).
5. Zynchenko V.F., Tymukhyn E.V., Pavlynychuk S.A., Nechyporenko A.V., Sadkovskaya L.V. *Osnovnost'-kyslotnost' y rastvorymost' fiorydov y oksydov metallov v solevykh rasplavakh*. *Élektrokhymyya*. 2012, vol. 48, no 10, pp. 1100–1104. (in Russian).
6. Zinchenko V.F., Pavlinchuk S.A., Meshkova S.B., Topilova Z. M. *Sintez i lyuminesentsiya struktur EuX (X- S, Se) v solevykh sistemakh*. [Synthesis and luminescence of EuX (X – S, Se) structures in saline systems]. *Rasplavy*, 2013, no 6, pp. 35–41. (in Russian).
7. Zinchenko V.F., Nechiporenko A.V., Yerebin O.G., Timukhin Ye.V., Meshkova S.B., Stoyanova I.V., Doga P.G., Dyshleva L.F. *Nanostruktury floriidov yevropiya v solevykh sistemakh: sintez i spektral'nyye svoystva*. [Nanostructures of Europium fluorides in saline systems: synthesis and spectral properties]. *Nanotekhnika*, 2014, no 3, pp. 48–53. (in Russian).
8. Zinchenko V.F., Vol'chak H.V., Yer'omin O.H., Stoyanova I.V., Chivireva N.O., Kuleshov S.V., Doha P.H. *Spektral'ni vlastyivosti ul'tradyspersnykh system LaF₃ ta EuF₃ u zastyhlomu plavi NaCl-KCl*. [Spectral properties of ultra nano-dispersed systems LaF₃ and EuF₃ in frozen melt NaCl- KCl] *Poverkhnost*, 2019, vol. 26, no 11, pp. 394–402. <https://doi.org/10.15407/Surface.2019.11.394> (in Ukrainian).
9. Zinchenko V.F., Yer'omin O.H., Vol'chak H.V., Stoyanova I.V. *Spektroskopychne doslidzhennya zastyhlykh sol'ovykh plaviv system NaCl-KCl-LnF₃ (Ln - La-Lu)*. [Spectroscopic investigation of frozen saline melts of the systems NaCl- KCl- LnF₃ (Ln- La-Lu)]. *Visnyk Lvivskoho universytetu. Seriya khimichna*, 2020, no 61, part 2, pp. 394–403. <https://doi.org/10.30970/vch.6102.394>. (in Ukrainian).
10. Brown D. *Halides of the transition elements/ Yalides of lanthanides and actinides*. London – New York– Sydney. Willey, Interscience Publication, John Willey and Sons Ltd, 1969, 272 p.
11. Stoyanova I. V., Zinchenko V.F., Chivireva N.O., Doha P.H., Vol'chak H.V. *Vyjavlennya ta vyznachennya form komponentiv u produkti vzayemodiyi fiorydu evropiyu(III) z rozplavom NaCl-KCl*. [Revealing and determining the forms of components in the product of interaction of Europium (III) fluoride with melt of NaCl- KCl] *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2022, vol. 27, no 3(83), pp. 5–12. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3\(83\).268605](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3(83).268605) (in Ukrainian).
12. Zinchenko V., Eryomin O., Efyryushina N., Stoyanova I., Markiv V., Belyavina N. *Crystal structure and optical properties of the systems LnF₃-CeF₃ (Ln – Sm, Eu, Yb) and EuF₃-TbF₃*. *Moldavian J. Phys. Sci.*, 2005, vol. 4, no 1, pp. 45–48.
13. Zinchenko V.F., Yer'omin O.H., Stoyanova I.V., Vol'chak H. V., Babenko A. V. *Spektry dyfuznoho vidbyttya zastyhlykh plaviv systemy SeF₃-EuF₃-NaCl-KCl*. [Diffuse reflection spectra of frozen salt melts of the CeF₃-EuF₃-NaCl- KCl systems] *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2022, vol.27, no2 (82), pp. 20–34. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2\(82\).264881](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2(82).264881). (in Ukrainian).
14. Zinchenko V.F., Yer'omin O.H., Koshkina L. F., Nechiporenko H. V., Stoyanova I. V., Doha P.H. *Vyvchennya dehradatsiyi nanostruktur u sol'ovomu plavi EuF₃- NaCl-KCl spektroskopichnymi metodamy*. [Study of degradation of the nano-structures in the saline melt EuF₃-NaCl-KCl by spectroscopic methods] *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2018, vol. 23, no 1(65), pp. 16–26. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1\(65\).124545](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1(65).124545). (in Ukrainian).
15. Teslyuk O.I. *Kompleksy Eu(III) ta Tb(III) z pokhidnyimi khinolonkarbonovoyi kysloty ta zastosuvannya yikh v analiz*: Dys. kand. khim. Nauk [Eu(III) and Tb(III) complexes with quinolone carboxylic acid derivatives and their use in analysis. PhD in Chemistry diss]. Odessa, A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute NASU Publ., 2001. 156 p. (in Russian).
16. Busev A. Y., Typtsova V. H., Yvanov V. M. *Rukovodstvo po analytycheskoy khymyy redkykh élementov* [Guide to the analytical chemistry of rare elements]. Moscow, Khymyya Publ., 1978, 432 p. (in Russian).