

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

С.А. Эльчепарова, А.А. Кокоева

ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова»

360004, Россия, Кабардино-Балкарская Республика, Нальчик, ул. Чернышевского, 173
al-aneta@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.254

Аннотация: Представляло интерес провести поиски люминесцентных реакций на тербий в комплексах с производными сульфосалициловой кислоты и по их усилению путем исследования влияния третьих компонентов (аминополикарбоновые кислоты, органические основания и поверхностно-активные вещества). Как показали результаты проведенных исследований, поверхностно-активные вещества увеличивают интенсивность свечения ионов тербия в комплексах с производными сульфосалициловой кислоты. Установлено существование яркой люминесцентной реакции зеленого цвета тербия в комплексе с метиловым эфиром S-(4-броманилидом) сульфосалициловой кислоты. Подобраны оптимальные условия комплексообразования тербия и разработаны высокочувствительные люминесцентные методы определения тербия в различных объектах. Тербий переводят в люминесцирующее комплексное соединение с органическим реагентом – метиловым эфиром S-(4-броманилидом) сульфосалициловой кислоты в присутствии катионного поверхностно-активного вещества хлорида децилпиридиния в соотношении 1: 2: 13, $pH = 7,9 \pm 0,08$. Получаемое комплексное соединение тербия при облучении ультрафиолетовым светом ртутной лампы дает интенсивную люминесценцию зеленого цвета, устойчивую во времени стояния и облучения. Предложенный способ позволяет определить тербий в оксидах редкоземельных элементов, являющихся тушителями люминесценции с чувствительностью $10^{-6} - 10^{-8}\%$, минуя стадию экстракции.

Ключевые слова: наноразмерные частицы, редкоземельные элементы, лантаниды, органический реагент, комплексное соединение, тербий, люминесценция, предел обнаружения.

1. Введение

Научные достижения в технологии получения и очистки соединений лантанидов обусловили их широкое применение в различных областях науки, техники и промышленности, в том числе в сфере высоких технологий. Наноразмерные частицы лантанидов широко применяются в технологиях OLED-диодов в электронной, полупроводниковой, стекольной промышленности, волоконной оптике, медицине, лазерной технике, в оптических квантовых генераторах, в качестве добавок для получения конструкционных материалов и др. [1-3]. Более современная область применения – это органические светоизлучающие диоды, фотовольтаические ячейки солнечных батарей и лазерные устройства. В этих сложных устройствах используют разнообразные комплексы лантанидов, в частности европия, самария, тербия, диспрозия и тулия. Эти

соединения используются для создания центрального, светоизлучающего слоя.

Близость химических свойств лантанидов осложняет их разделение друг от друга. Химические методы анализа лантанидов используются, в основном, либо для определения их общего содержания, либо для отдельного определения смеси элементов цериевой и иттриевой подгрупп. Подбор методов анализа смеси лантанидов и способов снижения предела их индивидуального определения представляет собой одну из наиболее трудных и актуальных проблем.

Для определения индивидуальных лантанидов общепризнаны универсальными спектрофотометрические и люминесцентные методы анализа, которые отличаются от других физических и физико-химических методов простотой выполнения и низкими пределами обнаружения редкоземельных элементов (РЗЭ) [4-10].

Как известно, на базе Кабардино-Балкарского государственного университета были изучены люминесцентные свойства РЗЭ в комплексах с фенолами и их замещенными [11-14]. В дальнейшем эти исследования продолжаются на фоне снижения предела обнаружения РЗЭ в комплексах с производными салициловой (СК) и сульфосалициловой (ССК) кислот. Для этой цели было синтезировано большое количество производных СК и ССК.

Как показали экспериментальные данные, со всеми фенолами и их замещенными и с производными СК и ССК тербий дает яркие люминесцентные реакции зеленого цвета (переход $pH = 7,9 \pm 0,08$ ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) при $\lambda = 543$ нм в нейтральных или слабощелочных средах.

Обнаружена яркая высокочувствительная люминесцентная реакция зеленого цвета тербия в комплексе с метиловым эфиром S-(4-броманилидом) сульфосалициловой кислоты (МБАСК).

2. Метод исследования

Реагенты. Растворы хлоридов РЗЭ, использованные в настоящей работе, готовили из соответствующих химически чистых оксидов РЗЭ, чистотой не ниже 99,5-99,9%. Предварительно оксиды прокаливали в течение одного часа в муфельной печи при температуре 650-700°C и охлаждали в эксикаторе. Навеску оксидов обрабатывали соляной кислотой и раствор затем выпаривали. Сухой остаток растворяли в дистиллированной воде для получения концентрации R_2O_3 1 мг/мл или 1,1 М. Растворы с меньшей концентрацией РЗЭ готовили их разбавлением.

Концентрацию растворов хлоридов РЗЭ контролировали трилонометрическим методом. Титрование проводили в присутствии уротропина, в качестве индикатора применяли арсеназо-1.

Перед использованием органические реагенты подвергали трехкратной перекристаллизации. Далее из них готовили растворы реагентов $1 \cdot 10^{-3}$ М, а растворы с меньшей концентрацией – соответствующим разбавлением. Для замещенных сульфосалициловой кислоты в качестве растворителя использовался только этиловый спирт.

Использованные в работе растворы ПАВ-хлорид децилпиридиния (ДЦПХ), готовили растворением точной навески в дистиллированной воде. Водные растворы ПАВ имели $1 \cdot 10^{-2}$ М, $1 \cdot 10^{-3}$ М концентрацию.

Для создания различных значений pH использовали растворы аммиака, хлористоводородной кислоты, уротропина, гидроксида калия и натрия квалификации «х.ч.».

Растворы МЭБАСК готовили из точной навески 0,386 г, растворяли в этиловом спирте в объеме 100 мл (структурная схема соединения представлена на рис. 1).

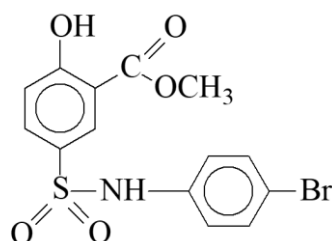


Рис. 1. $C_{14}H_{12}O_5NSBr$ (МЭБАСК), $M_r = 306$ г/моль.

Аппаратура и техника измерений. Измерение pH растворов комплексов, реактивов, хлоридов РЗЭ производили с помощью иономера ЭВ-74 со стеклянными электродами, прокалиброванными по стандартным буферным растворам. Спектры поглощения растворов комплексов РЗЭ в интервале длин волн 220-880 нм регистрировали с помощью спектрофотометра СФ-26. Спектры люминесценции регистрировали с помощью прибора Perkinelmer LS-55.

Методика работы. В пробирки вместимостью 20 мл помещали раствор хлорида РЗЭ, нужные количества реагентов, создавали необходимые значения pH растворов, объем доводили до 10 мл и измеряли оптическую плотность A в кювете с $l=1$ см относительно раствора холостого опыта. Для измерения I_{lum} растворы комплексов готовили таким же образом. Для измерения интенсивности полос спектра люминесценции ионов РЗЭ в комплексах шкалу барабана длин волн устанавливали на 20-30 нм до положения максимума полосы люминесценции, открывали затвор перед осветителем и одновременно включали развертку длин волн и лентопротяжный механизм самописца. По окончании записи барабан шкалы длин волн возвращали в исходное положение и, таким образом, записывали спектры люминесценции растворов. Относительная

интенсивность полос измерялась линейкой с миллиметровыми делениями. Основание начала и конца полосы люминесценции соединяли линией и из вершины пика опускали перпендикуляр до пересечения с этой линией.

3. Результаты и их обсуждение

При добавлении к раствору тербия раствора МЭБАСК, установлении $pH = 7,5$ и облучении УФ-светом наблюдается интенсивная люминесценция зеленого цвета, характерная для ионов тербия.

На рис. 2 представлена запись спектра люминесценции хлорида тербия, реагента и комплекса Tb с МЭБАСК в интервале от 450 до 650 нм, где наблюдаются два максимума люминесценции комплекса при $\lambda = 489$ нм (переход ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$) и при $\lambda = 547$ нм (переход ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) с максимумом при $\lambda = 547$ нм. В условиях проведения исследования люминесцентной реакции Tb с МЭБАСК отсутствует люминесценция реагента.

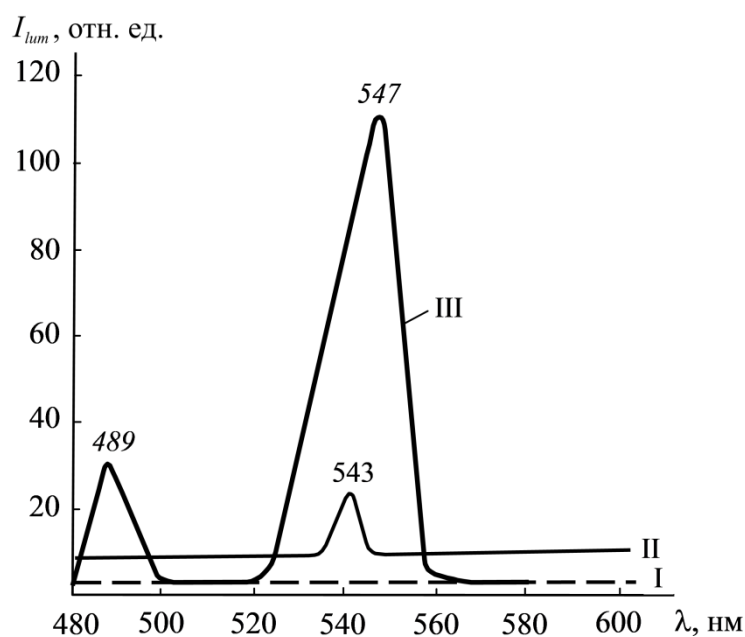


Рис. 2. Спектры люминесценции растворов хлорида тербия (I), МЭБАСК (II) и комплекса Tb с МЭБАСК (III) в интервале 480-600 нм, $C_{Tb} = C_{MЭБАСК} = 1 \cdot 10^{-3}$ М, $pH = 7,5$, $l = 1$ см, $V = 10$ мл.

Важным параметром, характеризующим влияние окружения на 4*f*-оболочку иона лантанида является соотношение интенсивностей двух полос ξ спектра люминесценции иона лантанида – одной, соответствующей «сверхчувствительному» переходу, и другой, соответствующей магнитно-дипольному переходу. На основании записи интенсивности люминесценции растворов комплексов тербия с МЭБАСК при длинах волн 489 нм и 547 нм нами было определено значение ξ

$$\xi = \frac{I_{5D_4 \rightarrow 7F_6}}{I_{5D_4 \rightarrow 7F_5}} = 3,64.$$

Сравнивая значение $\xi = 3,64$ с раствором аква-иона тербия ($\xi = 3,02$), можно сделать вывод о влиянии поля лиганда в данном комплексе.

Далее было изучено соотношение компонентов в комплексе методом изомолярных серий. Для этого брали растворы тербия и МЭБАСК в антибатных соотношениях, сохраняя неизменным общий объем растворов. Полученные данные свидетельствуют о том, что соотношение компонентов в комплексе *Tb* с МЭБАСК составляет 1:2. Данное соотношение компонентов в комплексе подтверждается и методом молярных отношений, которая заключается в установлении зависимости концентрации реагента от концентрации металла, при постоянной концентрации раствора металла.

Была получена зависимость I_{lum} тербия от *pH* раствора, создаваемого добавлением разбавленных растворов *HCl* (1:10) и *NH₄OH* (1:10). Максимальная I_{lum} раствора комплекса тербия с МЭБАСК наблюдается в интервале *pH* = 6,5–8,5 с максимумом *pH* = 7,2 (см. рис. 3).

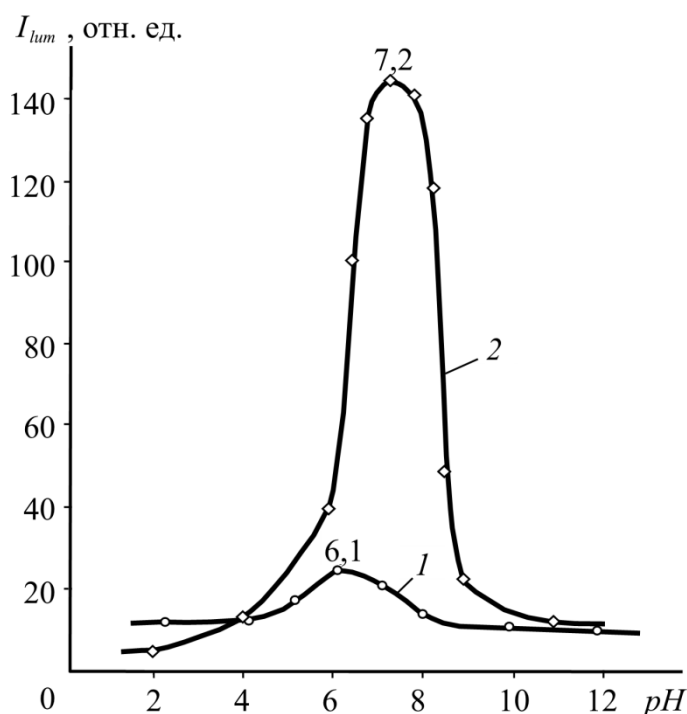


Рис. 3. Зависимости I_{lum} раствора комплекса *Tb*–МЭБАСК от *pH* среды, $C_{Tb} = C_{МЭБАСК} = 1 \cdot 10^{-3}$ М, $l = 547$ нм, $V = 10$ мл, $l = 1$ см. 1 – реагент; 2 – комплекс.

Для раствора, содержащего 0,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М *Tb*, добавление 1,3 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора МЭБАСК способствует образованию комплекса. Согласно результатам исследования комплекс *Tb* с МЭБАСК в растворе

созревает за 15 мин после сливания всех реагентов и далее остается стабильным более 4-х часов. При облучении раствора комплекса УФ-светом I_{lum} Tb с МЭБАСК снижается за 30 мин на 60%.

Кроме того, было изучено влияние различных растворителей на I_{lum} комплекса Tb с МЭБАСК: воды, этилового спирта, ацетона, толуола, четыреххлористого углерода, изопропилового спирта, хлороформа и др. Как показали опыты, все растворители тушат люминесценцию Tb в комплексе с МЭБАСК, что можно объяснить безызлучательной дезактивацией энергии возбужденных состояний комплекса молекулами растворителя. Наибольшая интенсивность люминесценции растворов комплекса Tb с МЭБАСК наблюдается в водно-спиртовых растворах.

Интерес представляет изучение влияния посторонних лантанидов на интенсивность люминесценции раствора образующегося комплексного соединения Tb с МЭБАСК. Для этого брали 0,5 мл 10^{-3} М раствора тербия, 3 мл 10^{-3} М раствора МЭБАСК, создавали $pH = 7,2$. Через 20 минут измеряли I_{lum} растворов комплекса Tb с МЭБАСК при $\lambda = 547$ нм. Результаты исследования влияния индивидуальных РЗЭ на интенсивность свечения раствора комплекса тербия с МЭБАСК представлены на рис. 4. Как видно из рисунка, кривая зависимости I_{lum} от номера РЗЭ имеет характерный вид с резким подъемом в начале, середине и конце. Сильное гасящее действие оказывают ионы Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} . Ионы лютетия, по данным эксперимента, увеличивают I_{lum} , что является предметом дополнительного исследования. Нижний предел обнаружения Tb в комплексе с МЭБАСК равен $2,3 \cdot 10^{-6}$ г/мл Tb.

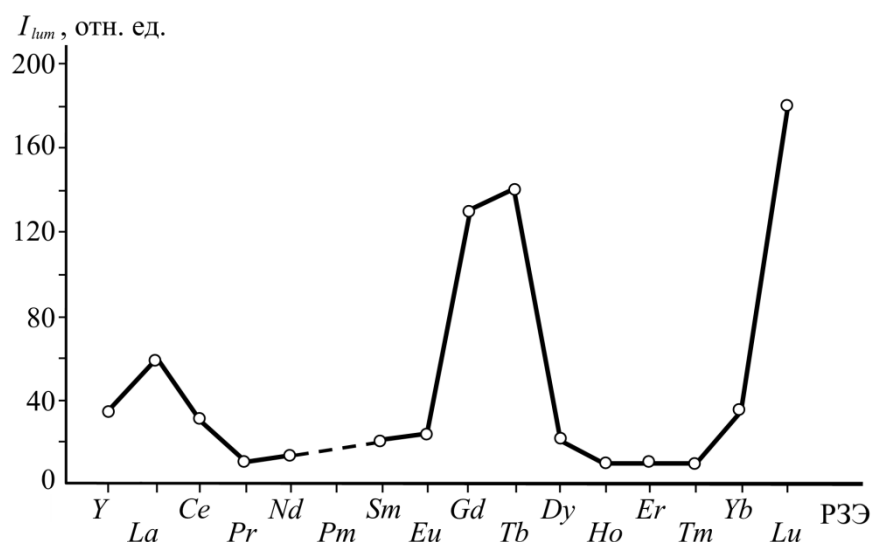


Рис. 4. Зависимость интенсивности люминесценции комплекса Tb с МЭБАСК от влияния других РЗЭ, $C_{Tb} = 0,5$ мл $1 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{РЗЭ} = 0,5$ мл $1 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{МЭБАСК} = 3$ мл $1 \cdot 10^{-3}$ М, $pH = 7,5$, $\lambda = 547$ нм, $V = 10$ мл, $l = 1$ см.

Также была исследована возможность образования смешанно-лигандных комплексов Tb с МЭБАСК и органическими реагентами (этилендиаминтетрауксусная кислота, о-фенантролин, дипиридил и др.). Установлено, что при введении в раствор комплекса Tb с МЭБАСК органических оснований или аминополикарбоновых кислот происходит тушение I_{lum} раствора комплекса Tb с МЭБАСК.

Влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ). В результате проведенного эксперимента по исследованию влияния ПАВ на интенсивность люминесцентного свечения ионов Tb в растворах комплексов с МЭБАСК установлено увеличение интенсивности квантового выхода люминесценции ионов тербия при введении в раствор децилпиридиния хлористого (ДЦПХ). Соотношение компонентов в комплексе в мицеллярной среде равно $Tb : МЭБАСК : ДЦПХ = 1 : 2 : 13$

Максимальное значение I_{lum} раствора комплекса Tb с МЭБАСК в мицеллярной среде проявляется в интервале $pH = 7,6 - 8,1$. Максимум свечения раствора комплекса достигается через 15 минут после сливания всех реагентов и далее остается постоянным более суток. При облучении УФ-светом раствора комплекса Tb с МЭБАСК в присутствии ДЦПХ I_{lum} снижается за 30 мин на 35%. Нижний предел обнаружения Tb в комплексе с МЭБАСК снижается на три порядка в мицеллярной среде и составляет $2,2 \cdot 10^{-8}$ г/мл Tb .

4. Заключение

В развитии науки и техники использование люминесцентного метода анализа имеет существенный потенциал, направленный на обеспечение высокой конкурентоспособности. Он заключается в том, что имеется возможность совершенствования метода и оптимизации процесса, повышения производительности и снижения затрат за счет совершенствования оборудования. Изучены и введены в практику способы определения наноразмерных частиц редкоземельных элементов, а именно люминесцирующие комплексы тербия с производными сульфосалициловой кислоты–МЭБАСК. Обнаружено существование ярких люминесцентных реакций тербия зеленого цвета. Установлено существование индивидуальных оптимальных условий комплексообразования тербия в люминесцирующих растворах комплексов с МЭБАСК как новый люминесцентный реагент на тербий с нижним пределом обнаружения в природных объектах $2,3 \cdot 10^{-6}$ г/мл.

Важна и практическая значимость полученных результатов, которая заключается в подборе индивидуального реагента при обнаружении редкоземельных элементов. Полученные комплексы могут найти широкое

применение в качестве материалов для создания эффективных электролюминесцентных устройств. Так же разработанные методы могут быть использованы для анализа питьевых, сточных и природных вод. В медицине могут применяться для определения редкоземельных элементов в биологических средах (кровь, моча) и для определения концентрации различных лекарственных препаратов, а том числе и антибиотиков в крови.

Библиографический список:

1. **Каткова, М.А.** Применение 8-оксихинолилатных комплексов редкоземельных элементов в качестве материалов для органических светодиодов / М.А. Каткова, В.А. Ильичев, А.Н. Конев, М.Н. Бочкарев // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2008. – № 11. – С. 2238-2241.
2. **Ларионов, В.П.** Применение редких и редкоземельных элементов для получения хладостойких конструкционных материалов / В.П. Ларионов, Е.Е. Зорин // Сварочное производство. – 2003. – № 10. – С. 42-44.
3. **Эркинбаева, Н.А.** Физико-химические свойства и применение редкоземельных элементов / Н.А. Эркинбаева, Э.М. Ысманов, Ы. Ташполотов // Тенденции развития науки и образования. – 2021. – № 76-1. – С. 56-60. DOI: 10.18411/lj-08-2021-13.
4. **Dagnall, R.M.** A specific spectrofluorimetric determination of terbium as its EDTA – sulfosalicylic acid complex / R.M. Dagnall, R. Smith, F.S. West // Analyst. – 1967. – V. 92. – I. 1092. – P. 358-363. DOI: 10.1039/AN9679200358.
5. **Charles, R.G.** A fluorescent terbium chelate system in water solution / R.G. Charles, E.P. Riedel // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1966. – V. 28. – I. 2. – P. 527-536. DOI: 10.1016/0022-1902(66)80334-2.
6. **Полуэктов, П.С.** Взаимодействие ионов редкоземельных элементов с 2,3-диоксифталлином и этилендиаминтетрауксусной кислотой / П.С. Полуэктов, Л.А. Алакаева, М.А. Тищенко // Журнал неорганической химии. – 1973. – Т. 18. – № 1. – С. 81-84.
7. **Саввин, С.Б.** Органические реагенты в спектрофотометрическом анализе / С.Б. Саввин // Успехи химии. – 1985. – Т. 54. – Вып. 11. – С. 1814-1840. DOI: 10.1070/RC1985v054n11ABEH003158.
8. **Стеблевская, Н.И.** Экстракционно-пиролитический синтез и люминесцентные свойства политанталатов европия и тербия / Н.И. Стеблевская, М.В. Белобелецкая, М.А. Медков, В.С. Руднев // Журнал неорганической химии. – 2017. – Т. 62. – № 3. – С. 269-274. DOI: 10.7868/S0044457X17030175.
9. **Pichev, V.A.** Photophysical properties of IR luminescent lanthanide complexes with polyfluorinated ligands / V.A. Pichev, L.I. Silantyeva, A.A. Kukinov, M.N. Bochkarev // Journal of Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences. – 2019. – V. 2. – I. 3. – С. 78-83. DOI: 10.32931/io1912r.
10. **Перетертов, В.А.** Синтез и люминесцентные свойства наночастиц фторидов тербия(III) и европия(III), модифицированных ароматическими карбоновыми кислотами / В.А. Перетертов, Ф.А. Колоколов // Журнал неорганической химии. – 2018. – Т. 63. – № 5. – С. 631-634. DOI: 10.7868/S0044457X1805015X.
11. **Пат. 2747594 Российская Федерация, МПК G01N 21/63.** Люминесцентный способ определения тербия с метилэтиловым эфиром сульфосалициловой кислоты / Кокоева А.А., Эльчепарова С.А., Татрокова И.А., Татрокова А.А.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова». – № 2020132451; заявл. 01.10.2020; опубл. 11.05.2021, Бюл. № 14. – 5 с.
12. **Алакаева, Л.А.** Эфиры производных сульфосалициловой кислоты как новые люминесцентные реагента на тербий / Л.А. Алакаева, А.К. Тхамоков // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56. – Вып. 6. – С. 16-19.
13. **Алакаева, Л.А.** Люминесцентные свойства тербия в комплексе с s-бутиловым эфиром сульфосалициловой кислоты / Л.А. Алакаева, А.З. Бахова // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2013. – Т.56. – Вып. 8. – С. 22-25.
14. **Tatrokova, S.A.** The use of luminescent properties of lanthanide complexes with replaced of sulphosalicyl in miscelar media / S.A. Tatrokova, L.A. Alakaeva, Kh.Kh. Gurdaliev // International congress on analytical sciences ICAS-2006, 25-30 June 2006, Moscow: proceedings. – M.: Russian Academy of Sciences, 2006.

References:

1. Katkova M.A., Ilichev V.A., Konev A.N., Bochkarev M.N. Rare-earth metal 8-hydroxyquinolate complexes as materials for organic light-emitting diodes, *Russian Chemical Bulletin*, 2008, vol. 57, issue 11. pp. 2281-2284. DOI: 10.1007/s11172-008-0321-3.
2. Larionov V.P., Zorin E.E. Primenenie redkikh i redkozemel'nykh elementov dlya polucheniya khladostojkikh konstruktsionnykh materialov [The use of rare and rare earth elements to obtain cold-resistant structural materials], *Svarochnoe proizvodstvo [Welding production]*, 2003, no. 10, pp. 42-44. (In Russian).
3. Erkinbayeva N.A., Ysmanov E.M., Tashpolotov Y. Fiziko-khimicheskie svoystva i primenenie redkozemel'nykh elementov [Physico-chemical properties and application of rare earth elements], *Tendentsii razvitiya nauki i obrazovaniya [Trends in the Development of Science and Education]*, 2021, no. 76-1, pp. 56-60. DOI: 10.18411/lj-08-2021-13. (In Russian).
4. Dagnall R.M., Smith R., West F.S. A specific spectrofluorimetric determination of terbium as its EDTA – sulfosalicylic acid complex, *Analyst*, 1967, vol. 92, issue 1092, pp. 358-363. DOI: 10.1039/AN9679200358.
5. Charles R.G., Riedel E.P. A fluorescent terbium chelate system in water solution, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1966, vol. 28, issue 2, pp. 527-536. DOI: 10.1016/0022-1902(66)80334-2.
6. Poluektov P.S., Alakaeva L.A., Tishchenko M.A. Vzaimodejstvie ionov redkozemel'nykh elementov s 2,3-dioksifthalinom i etilendiamintetrauksosnoj kislotoj [Interaction of ions of rare earth elements with 2,3-dioxylophthalene and ethylenediaminetetraacetic acid], *Zhurnal neorganicheskoy khimii [Russian Journal of Inorganic Chemistry]*, 1973, vol. 18, no. 1, pp. 81-84. (In Russian).
7. Savvin S.B. Organic reagents in spectrophotometric analysis, *Russian Chemical Reviews*, 1985, vol. 54, issue 11, pp. 1074-1090. DOI: 10.1070/RC1985v054n11ABEH003158.
8. Steblevskaya N.I., Belobeletskaya M.V., Medkov M.A., Rudnev V.S. Extraction-pyrolytic synthesis and luminescent properties of europium and terbium polytantalates, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, vol. 62, issue 3, pp. 275-280. DOI: 10.1134/S0036023617030160.
9. Ilichev V.A., Silantyeva L.I., Kukinov A.A., Bochkarev M.N. Photophysical properties of IR luminescent lanthanide complexes with polyfluorinated ligands, *Journal of Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences*, 2019, vol. 2, issue 3, pp. 78-83. DOI: 10.32931/io1912r.
10. Peretertov V.A., Kolokolov F.A. Synthesis and luminescent properties of terbium(iii) and europium(iii) fluoride nanoparticles modified with aromatic carboxylic acids, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2018, vol. 63, issue 5, pp. 661-664. DOI: 10.1134/S0036023618050169.
11. Kokoeva A.A., Elcheparova S.A., Tatrokova I.A., Tatrakova A.A. *Lyuminestsentnyj sposob opredeleniya terbiya s metiletilovym efirom sul'fosalitsilovoj kisloty* [Luminescent method for the determination of terbium with methyl ethyl ether of sulfosalicylic acid]. Patent RF, no. 2747594, 2021. (In Russian). (In Russian).
12. Alakayeva L.A., Thamokov A.K. Efiry proizvodnykh sul'fosalitsilovoj kisloty kak novye lyuminestsentnye reagenta na terbij [Esters of sulfosalicylic acid derivatives as new luminescent reagents for terbium], *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya [The Journal ChemChemTech]*, 2013, vol. 56, no. 6, pp. 16-19. (In Russian).
13. Alakayeva L.A., Bakhova A.Z. Lyuminestsentnye svoystva terbiya v komplekse s s-butilovym efirom sul'fosalitsilovoj kisloty [Luminescent properties of terbium in complex with S-butyl ether of sulfosalicylic acid], *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya [The Journal ChemChemTech]*, 2013, vol. 56, no. 8, pp. 22-25. (In Russian).
14. Tatrokova S.A., Alakaeva L.A., Gurdaliev Kh.Kh. The use of luminescent properties of lanthanide complexes with replaced of sulphosalicyl in miscelar media, International congress on analytical sciences ICAS-2006, 25-30 June 2006, Moscow, proceedings. Moscow, Russian Academy of Sciences, 2006, vol. 2, pp. 533-534.

Original paper

**LUMINESCENT METHOD FOR DETERMINATION OF NANOSCALE PARTICLES OF
RARE EARTH ELEMENTS WITH SULFOSALICYLIC ACID DERIVATIVES**

S.A. Elcheparova, A.A. Kokoeva

Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov», Nalchik, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.254

Abstract: It was of interest to search for luminescent reactions to terbium in complexes with sulfosalicylic acid derivatives and to enhance them by studying the effect of third components (aminopolycarboxylic acids, organic bases and surfactants). As the results of the conducted studies

have shown, surfactants increase the intensity of the glow of terbium ions in complexes with sulfosalicylic acid derivatives. The existence of a bright luminescent reaction of green terbium in complex with the methyl ester of S-(4-bromanilide) sulfosalicylic acid has been established. Optimal conditions for the complexation of terbium have been selected and highly sensitive luminescent methods for the determination of terbium in various objects have been developed. Terbium is converted into a luminescent complex compound with an organic reagent – methyl ether S-(4-bromanilide) sulfosalicylic acid in the presence of a cationic surfactant decylpyridinium chloride in a ratio of 1: 2: 13, $pH = 7,9 \pm 0,08$. The resulting complex compound of terbium, when irradiated with ultraviolet light from a mercury lamp, gives intense green luminescence, stable during standing and irradiation. The proposed method makes it possible to determine terbium in oxides of rare earth elements, which are luminescence quenchers with a sensitivity of $10^{-6} - 10^{-8}\%$, bypassing the extraction stage.

Keywords: nanoscale particles, rare earth elements, lanthanides, organic reagent, complex compound, terbium, luminescence, detection limit.

Эльчепарова Светлана Анатольевна – к.х.н., инженер кафедры неорганической и физической химии, ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Кокоева Анета Ахмедовна – к.х.н., старший научный сотрудник управления научно-исследовательской и инновационной деятельности, ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Svetlana A. Elcheparova – Ph. D., Engineer, Department of Inorganic and Physical Chemistry, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

Aneta A. Kokoeva – Ph. D., Senior Researcher, Research and Innovation Management Employee, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

Поступила в редакцию/received: 10.08.2022; после рецензирования/ revised: 10.09.2022; принята/accepted 12.09.2022.