

## Методы определения разновалентных форм церия и европия (Обзор)

А.О. Стоянов, И.В. Стоянова, Н.А. Чивирева, В.П. Антонович

Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,  
65080 Одесса, Люстдорфская дорога, 86, Украина; [antonovichvp@ukr.net](mailto:antonovichvp@ukr.net)

Поступила: 30 октября 2012 г / Принята к публикации: 27 марта 2013 г.

---

*Систематизированы литературные данные о гидратации, гидролизе, комплексообразовании ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) и методов их определения в различных объектах. Акцентируется внимание на свойствах разновалентных форм лантанидов, в частности, церия(III, IV) и европия(II, III). Констатируется, что современный уровень аналитической химии позволяет решать разнообразные задачи определения валовых содержаний РЗЭ. Сформулированы нерешенные и актуальные задачи вещественного анализа неорганических материалов, содержащих РЗЭ в качестве основных или примесных компонентов. Рассмотрены некоторые новые возможности редоксметрического, спектрофотометрического и люминесцентного обнаружения и количественного определения Eu(II, III) и Ce(III, IV) при совместном присутствии разновалентных форм.*

**A.O. STOYANOV, I.V. STOYANOVA, N.A.CHIVIREVA, V.P. ANTONOVICH. METHODS FOR DETERMINING THE DIFFERENT VALENCE FORMS OF CERIUM AND EUROPIUM (REVIEW).** Literature data on hydration, hydrolysis, complexation of rare-earth elements (REE) and the methods for their determination in various objects were systematized. The attention was focused on the properties of different valence forms of the lanthanides, in particular, cerium (III, IV) and europium (II, III). It was stated that different tasks for the determination of the REE total contents can be solved thanks to the current level of analytical chemistry. Unsolved and top issues of the speciation analysis of inorganic materials containing REE either as major or impurity components were formulated. Some new possibilities of redox, spectrophotometric and luminescence detection and quantity determination of Eu (II, III) and Ce (III, IV) at the simultaneous presence of different-valence forms were considered.

---

**Ключевые слова:** вещественный анализ, лантаниды, церий(III, IV), европий(II, III)

**Key words:** speciation analysis, lanthanides, cerium(III, IV), europium(II, III)

В последние годы к функциональным материалам (ФМ) на основе неорганических соединений редкоземельных элементов (РЗЭ), прежде всего лантанидов (Ln), в частности, европия и церия, используемых в электронике и оптическом приборостроении, предъявляются повышенные требования как в части их качества, так и его контроля. Свойства ФМ (оптические, электрические, магнитные и др.) существенно зависят не только от общего содержания и кристаллической структуры основных и примесных компонентов, но и от соотношения их химических форм, в частности, образованных элементами в разных степенях окисления. Задачи определения разновалентных форм элементов решают в рамках вещественного анализа, который относится к актуальному направлению современной аналитической химии. Основные проблемы химического вещественного анализа труднорастворимых неорганических ФМ, прошедших, как правило, высокотемпературную обработку, связаны с процедурой переведения анализируемых веществ в раствор и сохранением при этом исходных степеней окисления аналитов. Остаются достаточно

сложными вопросы выбора конечного метода определения сосуществующих химических форм (желательно абсолютного, не требующего измерения градуировки с помощью стандартных образцов состава).

Для обнаружения (а в ряде случаев и определения) разновалентных форм переходных металлов, в т.ч. лантанидов, в их неорганических соединениях используют различные неразрушающие физические методы: электронный парамагнитный резонанс для ионов с неспаренными электронами в диамагнитных твердых матрицах и замороженных растворах [1-6], мессбауэровскую спектроскопию [7]; различные виды рентгеноспектрального анализа, включая абсорбционные [5,6,8,9] и эмиссионные [5,6,10] варианты рентгеноэлектронной спектроскопии [5,8,11-13]. Используется также электронная спектроскопия в следующих вариантах: эмиссионном, абсорбционном, диффузного отражения, магнитного кругового дихроизма с различными способами возбуждения и регистрации спектров [14].

Для определения валентного состояния элементов в неорганических соединениях использу-

ется также величина магнитной восприимчивости. В работе [15] приводятся данные об измерении магнитной восприимчивости образцов  $\text{EuF}_3$  и  $\text{EuF}_2$ , прошедших различную температурную обработку, в том числе резистивное испарение в глубоком вакууме. Показана зависимость магнитной восприимчивости от содержания  $\text{Eu(II)}$  в  $\text{EuF}_3$ . Для обнаружения и количественного определения переходных металлов в различных степенях окисления может быть использован метод ядерного магнитного резонанса [6].

Следует отметить, что при определении степени окисления примесных ионов  $d$ - и  $f$ -элементов в активированных кристаллах физические методы позволяют, в основном, фиксировать, обнаруживать разновалентные формы элементов и полуколичественно оценивать их содержание.

Практически все перечисленные методы предусматривают использование сложной и дорогостоящей аппаратуры, необходимость ее градуировки с помощью эталонов (стандартных образцов состава, близких по химическому составу анализируемым образцам как в плане матричных компонентов, так и по содержанию определяемых форм элементов). Перечень трудностей использования физических методов в количественном вещественном анализе нужно дополнить практическим отсутствием стандартных образцов состава (СО), в которых абсолютными методами установлены массовые доли разновалентных форм элементов.

В подавляющем большинстве случаев методы определения химических форм компонентов неорганических ФМ реализуют в водных растворах после полного вскрытия анализируемых образцов (с обязательным сохранением исходных степеней окисления определяемых компонентов), либо после селективного выщелачивания химической формы аналита. Поэтому перед непосредственным обзором методов определения разновалентных форм европия и церия целесообразно рассмотреть состояние ионов  $\text{Eu(II, III)}$  и  $\text{Ce(III, IV)}$  в водных растворах.

### Состояние ионов $\text{Eu(II, III)}$ и $\text{Ce(III, IV)}$ в водных растворах

В табл.1 приведены экспериментально установленные и «оценочные» (в скобках) значения редокс-потенциалов для всех лантанидов и иттрия [16,17]. Из представленных данных следует, что в отличных от обычной для лантанидов степени окисления (+3), достаточно легко получить и застабилизировать в водных растворах ионы  $\text{Eu(II)}$  ( $E=-0,34\text{В}$ ) и  $\text{Ce(IV)}$  ( $E=1,7\text{ В}$ ). Редокс-потенциалы реакции  $\text{Ln}^{3+} + e \rightarrow \text{Ln}^{2+}$  для  $\text{Yb}$ ,  $\text{Sm}$  и  $\text{Tm}$  много ниже, а  $\text{Ln}^{4+} + e \rightarrow \text{Ln}^{3+}$  для  $\text{Tb}$  и  $\text{Pr}$  много выше, что указывает на трудности получения и стабилизации в водных растворах иттербия, самария, тулия, празеодима и тербия в необычных степенях окисления. К этому следует добавить, что химия водных растворов соединений  $\text{Eu(II)}$  осложнена возможным окислением этого иона молекулами воды и ионами водорода.

В обстоятельном обзоре [18] приведены количественные характеристики (длина связи  $\text{M-O}$ , радиус иона, числа гидратации, конфигурация) многих гидратированных ионов металлов, в том числе лантанидов. Для ионов  $\text{Eu(H}_2\text{O)}_8^{2+}$ ,  $\text{Eu(H}_2\text{O)}_9^{3+}$  и  $\text{Ce(H}_2\text{O)}_9^{3+}$  радиусы ионов (нм) равны 0,124; 0,1085 и 0,120, а длины связи  $\text{M-O}$  (нм), соответственно: 0,2584; 0,2425 и 0,2540. Для всех ионов лантанидов  $\text{Ln(H}_2\text{O)}_9^{3+}$  характерна конфигурация тригональной призмы (tricapped trigonal prisma).

По непонятным причинам соответствующие данные для  $\text{Ce(IV)}$  не приведены, как, впрочем, и в обзоре, посвященном реакциям (в том числе в водных растворах) разнообразных соединений церия (IV) [19].

Справедливости ради необходимо отметить, что в Химической энциклопедии [20] приведены ионные радиусы  $\text{Ce(IV)}$  для различных координационных чисел: 0,101 (6); 0,111 (8); 0,121 (10); 0,128 (12).

**Таблица 1.** Значения окислительно-восстановительных потенциалов ионов лантанидов, (В)

	<i>La</i>	<i>Ce</i>	<i>Pr</i>	<i>Nd</i>	<i>Pm</i>	<i>Sm</i>	<i>Eu</i>	<i>Gd</i>
$\text{Ln}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Ln}$	-2.37	-2.34	-2.35	-2.32	-2.29	-2.30	-1.99	-2.29
$\text{Ln}^{3+} + e \rightarrow \text{Ln}^{2+}$	(-3.1)	(-3.2)	(-2.7)	-2.6 <sup>a)</sup>	(-2.6)	-1.55	-0.34	(-3.9)
$\text{Ln}^{4+} + e \rightarrow \text{Ln}^{3+}$		1.70	(3.4)	(4.6)	(4.9)	(5.2)	(6.4)	(7.9)
	<i>Tb</i>	<i>Dy</i>	<i>Ho</i>	<i>Er</i>	<i>Tm</i>	<i>Yb</i>	<i>Lu</i>	<i>Y</i>
$\text{Ln}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Ln}$	-2.30	-2.29	-2.33	-2.31	-2.31	-2.22	-2.30	-2.37
$\text{Ln}^{3+} + e \rightarrow \text{Ln}^{2+}$	(-3.7)	-2.5 <sup>a)</sup>	(-2.9)	(-3.1)	-2.3 <sup>a)</sup>	-1.05		
$\text{Ln}^{4+} + e \rightarrow \text{Ln}^{3+}$	(3.3)	(5.0)	(6.2)	(6.1)	(6.1)	(7.1)	(5.5)	

a) в тетрагидрофуране, в скобках – рассчитанные значения

### Гидролиз и комплексные соединения разновалентных ионов церия и европия.

Вопросы мономерного и полиядерного гидролиза ионов лантанидов систематизированы в монографиях [21,22], обзоре [23] и статьях последних лет [24,25]. Определены практически для всех ионов лантанидов значения первых констант гидролиза [21-25] и произведения растворимости гидроксидов  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  [23,24]. Известны единичные работы по изучению гидролиза Ce (IV) [22,23], в которых, как и следовало ожидать, установлена намного порядков более высокая склонность к образованию гидроксокомплексов у иона Ce (IV) по сравнению с Ce(III). Можно констатировать отсутствие работ, в которых рассмотрены вопросы гидролиза ионов Eu(II), что связано, очевидно, с невозможностью использования хорошо растворимых в воде солей этого иона, неизбежным сосуществованием в водных растворах форм Eu(II) и Eu(III). Можно лишь предположить, что двухзарядный катион  $\text{Eu}^{2+}$  по своему гидролитическому поведению должен походить на  $\text{Sr}^{2+}$  и гидролизироваться в незначительной степени (лишь при высоких значениях  $\text{pH} > 10$ ).

Фторидные комплексы лантанидов и растворимость их фторидов постоянно привлекает внимание исследователей [26-29]. Значения произведений растворимости  $\text{LnF}_3$  определены в работах [26,29], а константы образования моно- и дифторидных комплексов лантанидов в статьях [27-29].

Особого внимания заслуживает работа [29], в которой установлены константы устойчивости хлоридных и фторидных комплексов Ln(III) в широком температурном интервале, что позволило авторам рассчитать различные термодинамические характеристики (свободные энергии, энтальпии) соответствующих равновесий.

Хотя известны соединения  $\text{EuF}_2$  и  $\text{CeF}_4$ , полученные в твердом виде, константы устойчивости фторидных комплексов Eu (II) и Ce (IV) экспериментально не определены. В работе [28], посвященной специально получению фторидных комплексов Ce(III) и Ce(IV), этот необычный факт объясняется высокой окислительной способностью церия (IV).

В справочном плане полезны обзорные статьи (технические доклады, Technical Report), опубликованные под эгидой IUPAC, о константах устойчивости комплексов металлов, в том числе РЗЭ [30-42]. В ряде этих обзоров приведены данные о константах устойчивости комплексов только Ln(III) с различными аминокислотами [31-33], о-гидроксикарбоновыми кислотами [34], тетразамакроциклами [42]. Константы образования комплексов Ln (II, III, IV) с краун-эфирами не установлены [41].

Для некоторых роданидных комплексов [30], карбоксилатов [35,36], различных комплексона-

тов [37-39], фосфонатов [40] приведены единичные (ориентировочные) значения констант образования комплексов Ce (IV), которые, как и следовало ожидать, более устойчивые, чем соответствующие комплексы иона Ce (III). Комплексы  $\text{Eu}^{2+}$  с иминодиуксусной [38], нитрилотриуксусной [37], этилендиаминтетрауксусной [39] кислотами менее устойчивые, чем соответствующие комплексонаты Eu(III). В работе [36] установлены кинетические параметры окислительно-восстановительных реакций с участием различных криптагов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$ .

Таким образом, нужно констатировать, что вопросы состояния ионов Eu (II) и Ce (IV) в водных растворах (гидратации, гидролиза, комплексообразования) требуют дальнейшего систематического изучения. Известные в этом плане данные недостаточны для обоснования схем количественного определения разновалентных форм европия и церия в неорганических материалах.

### Некоторые вопросы аналитической химии РЗЭ

Вещественный анализ ФМ на содержание химических форм лантанидов (включая разновалентные) долгие годы опирался на возможности и достижения аналитической химии РЗЭ. Огромное число работ в этой области систематизировано в обзорах [43-53] и монографиях [54-57]. Ряд статей посвящен развитию, усовершенствованию, новым возможностям отдельных методов определения лантанидов, анализа конкретных объектов.

Для определения лантанидов (практически только их валового содержания) используют широкий арсенал методов анализа: гравиметрию [45, 54], титриметрию (преимущественно комплексонометрию) [45, 54], спектрофотометрию [43-45, 54-56], люминесценцию [43-46, 54, 55, 57], полярографию [45, 54], ААС (атомную абсорбцию) с пламенной и электротермической атомизацией [43, 44, 46], АЭС (атомно-эмиссионную спектроскопию) с возбуждением спектров в пламени (пламенную спектроскопию), дуге, высоковольтной искре, ИСП (индуктивно связанной плазме) [43-47], РФА (рентгенофлуоресцентный анализ) [43,44,46], ВЭЖХ (высокоэффективную жидкостную хроматографию) [43], ионную хроматографию [43], МС (масс-спектрометрию) с искровым и ИСП-возбуждением, включая масс-спектрометрию вторичных ионов и изотопным разбавлением [43], НАА (нейтронно-активационный анализ) [43,44].

В настоящее время подавляющее большинство задач высокочувствительного и селективного определения микроколичеств лантанидов в оксидах РЗЭ высокой чистоты, объектах геохимии и окружающей среды решают атомно-эмиссионным методом с ИСП (ИСП-АЭС) и ИСП-МС. Ограничениями этих многоэлементных, автоматизированных и экспрессных методов являются: необ-

ходимость перевода анализируемых образцов в раствор (желательно с небольшой минерализацией) и высокая стоимость соответствующих приборов.

При использовании ИСП-АЭС достигнуты следующие пределы обнаружения (мкг/л): 1-2 (Lu, Yb), 3-5 (Eu, Tm), 6-10 (Ho, La, Dy), 14-20 (Gd, Tb), 40 (Pr, Sm), 50 (Ce, Nd). Чувствительность ИСП-МС на 2-3 порядка лучше. Для моно- или малоизотопных лантанидов (La, Pr, Tb, Ho, Tm), а также для Ce и Lu пределы детектирования составляют 0,01 мкг/л и только для Nd и Gd они равны 0,05 мкг/л [47].

Анализ публикаций, посвященных аналитической химии РЗЭ, позволяет сделать некоторые промежуточные выводы:

- в настоящее время принципиальные вопросы методов определения валового содержания лантанидов (как макро-, так и микроколичеств) в различных объектах в основном решены;
- в аналитических целях практически не используют специфические свойства разновалентных форм лантанидов. В частности, известно, что способность Ce(III) к переходу в Ce(IV) используют для экстракционной очистки церия от других РЗЭ. Восстановление Eu(III) до Eu(II) в растворах хлоридов лантанидов амальгамами металлов с последующим осаждением труднорастворимого  $\text{EuSO}_4$  применяют для выделения европия из суммы РЗЭ. Однако в обзорах о методах разделения лантанидов для целей анализа [52,53] вопросы возможностей применения соединений Eu(II) и Ce(IV) не обсуждены;
- для определения разновалентных форм лантанидов, в частности, церия и европия, наиболее перспективны редокс-методы, спектрофотометрия и люминесценция, возможности которых ниже рассмотрены более подробно.

### Спектрофотометрические методы определения церия и европия

Для спектрофотометрического определения лантанидов используют характеристические узкополосные спектры поглощения в УФ-, видимой и ближней ИК-области растворов их солей или комплексных соединений [55]. Кроме этих полос, обусловленных  $f-f$ -переходами, аналитический интерес представляют переходы  $4f-5d$ , ответственные за широкополосные спектры поглощения соединений Ce(III), Pr(III), Tb(III), Eu(II), Sm(II), Yb(II).

При всей специфичности спектров  $f-f$ -переходов, соответствующие молярные коэффициенты поглощения ( $\epsilon$ ) невелики даже в случае комплексных соединений, в которых силы осцилляторов, особенно для сверхчувствительных переходов, существенно увеличиваются, что не

позволяет использовать спектрофотометрию для определения микроколичеств лантанидов.

Существенно более высокочувствительными аналитическими формами являются хелаты ионов лантанидов с хромофорными органическими реагентами ( $\epsilon$  достигает десятков тысяч). Основным недостатком таких комплексов является низкая селективность как в ряду лантанидов, так и в отношении других сопутствующих элементов (особенно высокозарядных ионов). Спектры поглощения аква-ионов Ce(III) в УФ-области имеют полосы при 221 нм ( $\epsilon = 340$ ), 238 нм ( $\epsilon = 605$ ), 253 нм ( $\epsilon \sim 750$ ). Ионы Ce(IV) в растворах простых солей характеризуются широкой полосой при 300-320 нм ( $\epsilon = 5920$ ). В литературе не описаны спектры поглощения водных растворов соединений Eu(II).

**Церий.** Благодаря наличию двух устойчивых в водных растворах степеней окисления церия (3+; 4+), спектрофотометрические методы его определения достаточно разнообразны. Обстоятельно и подробно они описаны в монографиях [54,55]. Широкие полосы поглощения в УФ-области спектра, соответствующие  $4f-5d$ -переходам, с достаточно высокими значениями коэффициента молярного поглощения ( $\epsilon_{\text{аква}} \sim 750$ ) применяют для фотометрического определения церия с невысокой избирательностью (сильно сказываются помехи посторонних ионов).

Для определения церия (III) характерно использование большого числа чувствительных групповых реагентов, дающих аналогичные реакции с другими ионами лантанидов. Следует отметить, что за последние годы ассортимент органических реагентов, используемых для определения Ce(III), существенно не изменился. Повышения чувствительности определения добиваются путем синтеза новых производных уже известных реагентов, образующих комплексы с Ce(III) с высокими  $\epsilon$  (до  $1,6 \cdot 10^5$ ) [58-61].

Чувствительность и селективность определения церия в присутствии других РЗЭ улучшается при использовании производной спектрофотометрии. При этом для определения применяют как  $4f-5d$ -переходы [62,63], так и полосы поглощения комплексов церия с различными органическими реагентами [64,65].

Одним из способов повышения чувствительности и избирательности спектрофотометрического определения церия является предварительное его отделение и концентрирование с помощью модифицированных сорбентов с последующим спектрофотометрическим определением с одним из известных реагентов [66-70].

Эффективным является использование тройных комплексов. Для индивидуального определения церия (III) используют комплекс с окрезолфталексоном S и метиленовым синим ( $\lambda_{\text{max}} = 580$  нм) [71], смесь ализаринкомплексона и фтор-иона [72]. Для определения Ce в интервале 0,04-1,25 мкг/мл с достаточно высоким  $\epsilon = 3,9 \cdot 10^4$  предложен реагент МААН-2С (сочетание

диазотированного  $\alpha'$ -амино-N-метиланабазина с кислотой К-солью 2,4-дисульфокислотой-1-амино-8-оксинафталина) [73].

Для фотометрического определения церия(IV) находят широкое применение методы, основанные на сильных окислительных свойствах этой валентной формы. Продолжают разрабатывать методики, основанные на увеличении (уменьшении) оптической плотности растворов органических соединений вследствие их окисления или разложения [74-81].

При экстракции хлороформом комплексов Ce(IV) с производными гидроксамовых кислот с молярными коэффициентами поглощения  $5 \cdot 7 \cdot 10^3$  возможно определять 2–20 мкг/мл Ce(IV) [82-86]. Экстрагирование хлороформом комплекса церия (IV) с о-иодобензоил-о-толуолгидроксиамином ( $\lambda = 450$  нм;  $\epsilon = 5.7 \cdot 10^3$ ) из аммиачной среды позволяет определять церий на уровне  $(1,5-30) \cdot 10^{-4}\%$  с невысокой относительной погрешностью (2,8%) [87].

**Европий.** Спектры поглощения ионов лантанидов как в растворах, так и в кристаллах изучены многими авторами и систематизированы в ряде монографий [54-57,88-90]. Для определения европия известно достаточное число чувствительных групповых реагентов на РЗЭ: неорганические и органические кислоты,  $\beta$ -дикетоны, ЭДТА и разнолигандные комплексы, содержащие комплексон и другие лиганды.

Спектры поглощения ионов  $\text{Ln}^{2+}$  в ближней УФ-области представляют собой интенсивные полосы, соответствующие 4f-5d-переходам.

В работе [91] авторами показана большая устойчивость комплексов Eu (II) с о-фенантролином, дипиридиллом и трипиридилтриазином (ТПТА), чем для комплексов Eu (III) с этими реагентами. Прочность комплексов Eu(II) увеличивается в ряду: ТПТА – о-фенантролин – дипиридил.

Разработанная авторами [92] косвенная спектрофотометрическая методика позволяет определять европий от 0,5–10 мкг/мл с высоким коэффициентом молярного поглощения ( $3,3 \cdot 10^4$ ,  $\lambda = 684$  нм). Методика основана на восстановлении Eu в редукторе Джонса и окислительно-восстановительной реакции Eu (II) с 2,2'-дихиноксалилом с образованием комплекса интенсивно-красного цвета. Определению не мешают Cr (VI), Mo (VI), Mn (VII) и 1000-кратный избыток Sm и Yb.

### Спектроскопия диффузного отражения

Одним из неразрушающих методов исследования твердых образцов является спектроскопия диффузного отражения (СДО). В обзорах [93,94] рассмотрены основные теоретические и методические вопросы количественных измерений в СДО светорассеивающих материалов. Изучены основные факторы, которые могут влиять на получение правильных и воспроизводи-

мых результатов при измерении диффузного отражения сорбатов.

$$F \cong (1 - R_{\infty})^2 / 2 R_{\infty} = 2.3 \epsilon c / s \quad (1)$$

где функция Кубелки-Мунка(F) при постоянных внешних условиях (величина зерна, длина волны, температура и т.д.) пропорциональна молярной концентрации сорбата. Поэтому уравнение (1) можно применять для количественного фотометрического определения малых концентраций не только сорбатов, но и соединений, входящих в состав твердого образца.

Практика показала, что использование СДО в количественном анализе порошковых проб характеризуется хорошей воспроизводимостью результатов. При разработке конкретных методик определения ряда соединений минимальное значение относительного стандартного отклонения не превышает 0,05.

По пределу обнаружения СДО не уступает одному из наиболее чувствительных методов анализа светорассеивающих образцов – фотоакустической спектроскопии, выгодно отличаясь простотой и меньшей стоимостью аппаратуры.

В последнее время СДО очень широко используют при изучении сорбционного концентрирования ионов элементов, органических веществ [95-98] и создания на этой основе различных тест-методов [99].

Появление широкой полосы 4f–5d-переходов, наблюдаемой в спектрах поглощения Ln(II) в растворах, характерно и для спектров поглощения и люминесценции твердых веществ – кристаллов и стекол [5,55,57]. Для изучения ряда твердых материалов, содержащих Ln(II), в последнее время все большее применение находят люминесцентные методы [100,101]. Для подтверждения наличия неустойчивых степеней окисления лантанидов может быть использована СДО [102].

Использование СДО как неразрушающего метода идентификации форм неорганических соединений лантанидов описано в работах [103-107]. В статье [103] на основании изучения спектров диффузного отражения различных неорганических соединений Ln в интервале длин волн 200-2500 нм показана возможность различать и идентифицировать оксиды и фториды, сульфиды и сульфогториды лантанидов без разложения образцов. Установлено, что для решения идентификационных задач наиболее характеристическими признаками нужно признать расщепление полос отражения, соответствующих 4f-4f-переходам, и их интенсивности, а наиболее информативным диапазоном спектра – ближнюю ИК-область. Для идентификации сульфидов и сульфогторидов характеристическим признаком является также ширина полосы переноса заряда с  $S^{2-}$  на  $\text{Ln}^{3+}$  в УФ- и видимой области спектров.

Показана принципиальная возможность использования СДО в качестве экспрессного неразрушающего метода количественного опреде-

ления некоторых лантанидов в интервале (n-10-n) % мас. в материалах на основе их сложнооксидных и фторидных систем. В качестве аналитических целесообразно выбирать такие полосы в спектрах диффузного отражения определяемых химических форм Ln, которые в минимальной степени расщеплены под влиянием лигандного окружения иона лантанида и свободны от наложения других полос определяемого и сопутствующих РЗЭ [108].

Показано, что появление широких диффузных (4f-5d-переходы) полос в УФ-области спектров ДО фторидов лантанидов (Eu, Yb) позволяет обнаруживать Ln<sup>2+</sup> в этих объектах. Наличие разновалентных форм лантанидов подтверждено рентгенофазовым анализом. Отмечено, что появление в анализируемых образцах Eu<sup>2+</sup> приводит к уменьшению характерных полос отражения Eu<sup>3+</sup> в ИК-диапазоне без существенного изменения характера спектра.

### Люминесцентные методы определения церия и европия

Большинство трехзарядных ионов лантанидов с частично замещенной 4f-оболочкой при возбуждении видимым, УФ-, рентгеновским или катодным излучением имеют характерные дискретные спектры, обусловленные f-f-переходами между термами внутри оболочки.

Люминесцентный метод обеспечивает селективное определение отдельных лантанидов в их смеси с более низкими пределами обнаружения, чем спектрофотометрический. В кристаллогидратах солей и их растворах люминесценция наблюдается у элементов от иттрия до диспрозия, однако интенсивность их люминесценции, за исключением церия, невелика из-за слабого поглощения света в УФ-области спектра, в которой находится интенсивное излучение используемых источников возбуждения.

Различные варианты твердофазной люминесценции кристаллофосфоров в качестве метода неразрушающего контроля находят широкое применение при анализе лазерных материалов, люминофоров, особоочистых оксидов РЗЭ [57]. Методы пригодны для определения микроколичеств лантанидов, так как при их высоких содержаниях наблюдается концентрационное тушение люминесценции.

**Церий.** Соли церия (III) люминесцируют при возбуждении коротковолновым УФ-светом в области полосы поглощения. Спектры люминесценции церия в растворах солей состоят из широких полос в УФ-области спектра, вызываемых переходами с 5d- на 4f-оболочку. Полосы имеют максимум при 351 нм и плечо при 365 нм. Квантовый выход люминесценции солей церия в пределах погрешности эксперимента практически равен единице.

Известно, что собственной люминесценцией обладает ион Ce. (III). При определении содер-

жания церия (III) применяют, в основном, люминесценцию водных растворов его солей [55,109-110]. Метод обладает достаточно высокой чувствительностью. Ограничивает его широкое применение тот факт, что фосфорная и азотная, а в некоторой степени и соляная кислоты тушат люминесценцию. Так же сильно снижает интенсивность свечения растворов ионов Ce (III) присутствие ионов Ce (IV).

Присутствие серной кислоты, ионов неодима и самария практически не влияет на интенсивность люминесценции ионов церия. Мешающее влияние практически всех РЗЭ можно исключить проведением анализа методом добавок.

Определять церий (III) можно по люминесценции органической части комплекса, например, в соединениях с сульфонафтолазорезорцином [111], морином или кверцетином [112]. Описаны люминесцентные методы определения церия, основанные на окислительной реакции между Ce(IV) и 8-оксихинолин-5-сульфо кислотой [113] и другими органическими реагентами. Образующиеся при этом продукты реакции люминесцируют при возбуждении УФ-светом, либо наблюдается тушение собственной флуоресценции реагентов, пропорциональное содержанию церия. Подобные реакции могут быть использованы для люминесцентного определения церия (IV) [114,115]. При окислении Ce(III) 1-амино-4-оксиантрахиноном появляется желтая флуоресценция восстановленной формы реагента ( $\lambda_{\text{возб}} = 480 \text{ нм}$ ;  $\lambda_{\text{флуор}} = 575 \text{ нм}$ ), позволяющая определить 0,1-0,9 мкг/мл Ce [116]. Реакция Ce (III) с метилфосфоновой кислотой приводит к значительному увеличению флуоресценции органического лиганда. Градуировочный график линеен в диапазоне  $10^{-8}$ - $10^{-4}$  моль/л [117].

Авторы работы [118] люминесцентным методом исследовали формирование нестехиометричного оксида церия в нанокристаллах CeO<sub>2</sub>, прокаленных (1000°C) в окислительной (воздух), восстановительной (водород) и нейтральной (аргон) атмосферах. В восстановительной атмосфере наблюдается люминесценция ( $\lambda_{\text{люм}} = 390 \text{ нм}$ ) только Ce<sup>3+</sup>. У образцов, полученных в инертной и окислительной атмосферах, при 77 К авторы фиксируют полосу люминесценции ( $\lambda = 625 \text{ нм}$ ), которую, вероятно, дает комплекс с переносом заряда, сформированный ионами Ce<sup>4+</sup> и O<sup>2-</sup>. При образовании нанокристаллов особенно подчеркивается роль реагирующей поверхности CeO<sub>2</sub>, которая способна увеличивать рост кислородных вакансий даже при отсутствии восстановительной атмосферы.

**Европий.** Широкое применение для люминесцентного определения европия получили его комплексные соединения с β-дикарбонильными соединениями – ацетилацетоном, бензоилацетоном, фторированными и циклическими β-дикетонами, с карбоновыми кислотами. Используемые реагенты дают нерастворимые в воде и

растворимые в органических растворителях комплексы, поэтому возможны варианты метода при наблюдении люминесценции взвесей осадков, растворов в смеси воды с органическими растворителями и в экстрактах [55].

В подробном и обстоятельном обзоре [119] систематизированы данные по комплексным соединениям лантанидов с органическими лигандами, используемыми в качестве аналитических форм, а также рассмотрены способы подавления безызлучательных потерь энергии с целью усиления сигнала люминесценции определяемых лантанидов.

В литературе описаны твердофазно-люминесцентные методики определения валового содержания (но не форм) лантанидов (до  $10^{-5}$  %) с использованием сорбции их комплексов различными полимерными сорбентами [120-122].

Спектры люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  изучены в самых разнообразных кристаллических основах: галогенидах, оксидах, сульфидах, оксигалогенидах и оксисульфидах, сложных оксидах (ванадатах, алюминатах, боратах и др.) элементов 1-3 групп Периодической системы, а также в ряде других классов соединений [54,57,90,123-125]. Исследователи отмечают, что характер спектров люминесценции ионов  $\text{Ln}^{2+}$  и  $\text{Ln}^{3+}$  зависит от природы кристаллической основы и способа получения образцов. Установлены области спектров, в которых находятся основные полосы излучения  $\text{Ln}^{3+}$ , соответствующие 4f-4f-переходам. Так, по характерным спектрам  $\text{Eu}^{2+}$  судили об их наличии (вместе с  $\text{Eu}^{3+}$ ) в кристаллических матрицах  $\text{CaF}_2$ , активированных  $\text{Eu}^{3+}$  и синтезированных в восстановительной атмосфере [126,127].

Данные о твердофазной люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  систематизированы в работе [128]. Литературные данные о люминесцентных свойствах  $\text{Eu}^{2+}$  в различных матрицах обстоятельно рассмотрены в статье [129].

#### Методы определения $\text{Eu}(\text{II,III})$ и $\text{Ce}(\text{III,IV})$ при совместном присутствии

**Определение  $\text{Eu}(\text{II,III})$ .** Авторами [8] предложено использовать рентгеновскую абсорбционную спектроскопию (РАС) для изучения валентного состояния европия. При изменении числа  $f$ -электронов на один атом максимум поглощения смещается на 7-8 эВ при точности измерения его положения 0,2-0,3 эВ. Из соотношения интенсивностей максимумов поглощения, соответствующих разновалентным ионам, можно получить количественную оценку их содержаний. Для этого сложный спектр поглощения раскладывают на два простых с учетом их частичного перекрытия.

Предложенный подход успешно применен [130] для сравнительной оценки содержания разновалентных форм европия в композиционных магнитных материалах монооксид европия-железо (кобальт). Расхождение между результа-

тами расчета валентного состояния европия в  $\text{EuO}$  методом РАС и данными химического анализа составляет ~ 5 %.

Мессбауэрскую спектроскопию [131] предложено использовать для определения количественного соотношения  $\text{Eu}(\text{II})/\text{Eu}(\text{III})$  в силикатах щелочноземельных элементов, активированных европием ( $\text{Ca}_{1,9}\text{Eu}_{0,1}\text{SiO}_{4+\delta}$ ). В то же время четко подтвердить оптическими измерениями наличие  $\text{Eu}^{3+}$  представляется затруднительным, даже при его содержании более 60%, потому что абсорбционный коэффициент  $\text{Eu}^{2+}$  (d-f переход) значительно выше соответствующего коэффициента для  $\text{Eu}^{3+}$  (f-f переход).

Для неразрушающего вещественного анализа лантанидсодержащих соединений, в частности, для обнаружения и определения разновалентных форм лантанидов могут применяться как СДО, так и твердофазная люминесценция.

**СДО** эффективна для обнаружения форм  $\text{Eu}(\text{II,III})$  при их содержании от  $n$  до  $n \cdot 10$  мас % и может быть использована для количественного определения  $\text{Eu}^{2+}$  в присутствии  $\text{Eu}^{3+}$ . На основании изучения спектров ДО образцов  $\text{EuF}_{3-x}$  в УФ-диапазоне установлена возможность неразрушающего количественного определения  $\text{Eu}^{2+}$  в присутствии  $\text{Eu}^{3+}$  [103]. По уравнению вида  $\lg F(R) = a + b \lg c$  ( $\lambda_{\text{max}} = 310$  нм) можно определить содержание  $\text{Eu}^{2+}$  в интервале 1-30 мас %. Результаты анализа образцов, полученные с помощью СДО и химического анализа, хорошо согласуются между собой. Для решения обратной задачи – экспрессного определения  $\text{Eu}^{3+}$  в присутствии  $\text{Eu}^{2+}$  в труднорастворимых фторидах европия авторами [108] предложено использовать группу полос в СДО  $\text{EuF}_3$  в ИК-диапазоне, соответствующих  ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_6$  и  ${}^7F_1 \rightarrow {}^7F_6$ -переходам, с характерным для фторидов расщеплением. В качестве аналитической выбрана наиболее интенсивная полоса с  $\lambda_{\text{max}} = (2037.5 \pm 1.4)$  нм. При содержании  $\text{Eu}$  ниже  $n \cdot 10^{-1}$  % мас. чувствительность СДО недостаточна.

**Твердофазная люминесценция** отличается большей чувствительностью, чем СДО и может быть использована для обнаружения  $\text{Ln}^{2+}/\text{Ln}^{3+}$  при их совместном присутствии от одного до нескольких тысячных процента. В работе японских авторов описано сорбционное твердофазно-люминесцентное обнаружение форм лантанидов [132]. Сложная аналитическая задача – обнаружение  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в различных горных породах в присутствии других лантанидов, люминесцирующих в тех же областях спектра, что и европий, была решена с использованием лазерновозбужденной времяразрешенной люминесценции [133]. Авторами показано, что варьирование длины волны возбуждения (266, 337, 355 нм) и временного интервала регистрации люминесценции позволяет обнаружить до  $0.1 \cdot 10^{-4}$  %  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в апатитах, флюоритах и других минералах, а также судить о природе центров излучения.

О наличии  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  судили, соответственно, по полосам 4f-5d-переходов (385 – 450 нм) и полосам 4f-4f-переходов в области 540-720 нм.

Для определения содержаний  $\text{Eu}(\text{II})$  и  $\text{Eu}(\text{III})$  в его фторидах, получаемых в разных технологических условиях, авторами [134] была выбрана длина волны поглощаемого образцом излучения ( $\lambda=365$  нм), практически одинаково возбуждающего люминесценцию европия в разных валентных состояниях. Регистрацию люминесценции  $\text{Eu}(\text{II})$  проводили в участке спектра 400-500 нм, а  $\text{Eu}(\text{III})$  – в области 570-670 нм. На основании полученных спектров находили значения интегральной интенсивности люминесценции полос: одной диффузной  $\text{Eu}(\text{II})$  и всех полос в спектре  $\text{Eu}(\text{III})$ , а затем их отношение, отражающее массовое соотношение форм  $\text{Eu}(\text{II})$  и  $\text{Eu}(\text{III})$  при их совместном присутствии. Исходя из общего содержания европия (как по условиям синтеза, так и найденного комплексонометрически) по этому отношению можно рассчитать массовые доли форм  $\text{Eu}(\text{II})$  и  $\text{Eu}(\text{III})$ . Методика позволяет оценить содержание  $\text{Eu}(\text{II})$  и  $\text{Eu}(\text{III})$  во фториде европия с чувствительностью на уровне сотых долей процента.

Однако, при использовании как метода СДО, так и метода твердофазной люминесценции, на спектроскопические характеристики существенно влияет кристаллическая структура изучаемых соединений, что в некоторых случаях затрудняет интерпретацию получаемых данных. Оба метода в варианте количественного определения требуют наличия соответствующих стандартных образцов, которые в настоящее время отсутствуют.

На основании изучения возможностей разных методов автором [5] сделан вывод о том, что наиболее достоверную информацию о степенях окисления металлов можно получить при сочетании различных физических и химических методов анализа.

В ряде работ [103, 135-137] предложен единый методологический подход - использование СДО для обнаружения и идентификации разновалентных форм лантанидов и редоксметрического титрования для их количественного определения.

Для определения макроколичеств европия (II) авторы [137, 138] совместили процесс разложения различных люминесцентных материалов, содержащих  $\text{Eu}(\text{II}, \text{III})$ , с процессом окисления  $\text{Eu}(\text{II})$ , т.е. растворяли образцы в присутствии титрованного раствора окислителя и кислоты, не склонной к окислительно-восстановительным реакциям. В таком комбинированном процессе высвобождение иона  $\text{Ln}(\text{II})$  из его труднорастворимого соединения приводит к взаимодействию появившегося сильного восстановителя с доминирующим в растворе сильным окислителем.

Воспроизводимые результаты были получены при использовании раствора ванадия (V), избыток которого оттитровывали раствором соли железа (II) в присутствии фенилантраниловой ки-

слоты в качестве индикатора. Таким образом, можно установить концентрацию  $\text{Eu}(\text{II})$ , единственного восстановителя в данной системе. Общее содержание европия находили комплексонометрически после переведения всех форм в  $\text{Eu}(\text{III})$ . Массовую долю  $\text{Eu}(\text{III})$  устанавливали по разности между содержаниями общего европия и  $\text{Eu}(\text{II})$ . Метод применим для концентраций  $\text{Eu}(\text{II})$  более 1% мас.

При содержании в системе двух восстановителей (сульфиды европия) авторами [139] предложен критерий оценки содержаний различных химических форм компонентов, основанный на сопоставлении результатов иодометрического определения суммы восстановителей и гравиметрического определения общей серы, что позволяет оценить соотношение разновалентных форм лантанидов.

В работе [135] предложена методика косвенного фотометрического определения микроколичеств европия(II) в малорастворимых функциональных материалах. Для переведения в раствор образцов фторида европия, содержащих  $\text{Eu}(\text{II}, \text{III})$ , использовали конц.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в присутствии избытка фосфорнокислого раствора ванадия (V). По количеству образовавшегося ванадия (IV) судили о содержании европия (II).

Для определения ванадия (IV) в присутствии больших избытков ванадия (V) использовано уменьшение светопоглощения перманганат-ионов (в результате окисления ванадия (IV) ионами  $\text{MnO}_4^-$ ). По количеству найденного ванадия (IV) рассчитывают количество  $\text{Eu}(\text{II})$ , исходя из того, что моль ванадия (IV) эквивалентен молю европия (II).

Массовую долю  $\text{Eu}(\text{III})$  находили по разности содержания общего европия и  $\text{Eu}(\text{II})$ . Общее содержание европия определяли либо комплексонометрическим титрованием с ксиленоловым оранжевым в качестве индикатора, либо спектрофотометрически с арсеназо III (при содержании общего европия менее 5%) после растворения образцов в  $\text{HNO}_3$  и переведения всех форм европия в европий (III).

**Определение церия.** Работ, посвященных определению разновалентных форм церия при совместном присутствии, крайне мало. Как правило, авторы применяют стандартную схему проведения анализа: определение церия(IV), используя его окислительные свойства, определение общего церия после переведения его в одну из валентных форм, определение церия (III) по разности  $\text{Ce}_{\text{общ}} - \text{Ce}(\text{IV})$  [80, 140, 141].

Интерес представляет работа [142], в которой авторы проводят определение микрограммовых количеств  $\text{Ce}(\text{III})$  в присутствии большого избытка  $\text{Ce}(\text{IV})$ .

Метод основан на окислении  $\text{Ce}(\text{III})$  до  $\text{Ce}(\text{IV})$  действием 1,10-фенантролина железа (III) при pH 8.5 с последующим фотометрированием образовавшегося комплекса  $\text{Fe}(\text{II})$ -фенантролин.



Метод применен для определения церия(III) в солях церия (IV).

Авторами [143,144] для исследования соотношения церия в природных твердых образцах использован метод рентгеновской флуоресценции XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Определена степень окисления церия в биогенном апатите. Соотношение Ce(IV)/Ce(III) установлено по спектрам оксалата Ce(III) и сульфата Ce(IV).

На основании математического моделирования авторами [145] предложено использовать окислительно-восстановительный потенциал системы для определения соотношения Ce(IV)/Ce(III). Методика испытана на модельных растворах. Недостатком является существенное отклонение экспериментальных данных от рассчитанных при большом времени электролиза.

Авторами разработаны [136] различные подходы к определению разновалентных форм церия при их различном соотношении в труднорастворимых неорганических материалах. Для перевода в раствор образцов фторидов церия использована не обладающая окислительно-восстановительными свойствами фосфорная кислота, в среде которой сосуществуют устойчивые фторидно-фосфатные комплексы Ce(III) и Ce(IV).

При соизмеримых количествах разновалентных форм для определения Ce (IV) использовано различие в спектрах поглощения фосфатных комплексов Ce(III) и Ce(IV). В области 320-400 нм у фосфатного комплекса Ce (III), в отличие от комплекса Ce(IV), полностью отсутствует светопоглощение, что дает возможность спектрофотометрически определять Ce(IV) в присутствии Ce(III) в широком интервале концентраций. Содержание Ce(III) находили по разности между  $Ce_{\text{общ}}$  и Ce(IV). Для определения  $Ce_{\text{общ}}$  весь церий переводили в Ce (III) и устанавливали его концентрацию по светопоглощению фосфатного комплекса при  $\lambda = 242$  нм.

Для спектрофотометрического определения церия(III) в присутствии большого избытка Ce(IV)

в фосфорнокислой среде использована окислительно-восстановительная реакция между перманганат-ионом и Ce(III). Содержание последнего устанавливали по ослаблению окраски  $KMnO_4$ . Для связывания Ce(IV) и Mn(II) в растворимые комплексы использован раствор пиррофосфата натрия. Присутствие Ce(IV) и F-иона не мешают определению Ce(III).

Для определения Ce(IV) в присутствии большого избытка Ce(III) разработана методика, основанная на окислении церием(IV) метанилового желтого. Оптимальный интервал кислотности – 3-6 М  $H_3PO_4$ . Интервал линейности градуировочного графика 0.3-5.0 мкг/мл Ce(IV). Установлено, что на определение церия (IV) не влияют фторид-ионы, Ce(III), Fe(II, III), но мешают Cr(VI), Mn(VII), V(V), которые в этих условиях разрушают окраску красителя.

Анализ литературных данных показывает, что, несмотря на многообразие спектрофотометрических и люминесцентных методик определения церия и европия, задача определения валентных форм этих лантанидов при совместном присутствии продолжает оставаться актуальной.

## ВЫВОДЫ

На основании анализа литературных данных показан ограниченный характер количественной информации о гидратации, константах устойчивости и произведениях растворимости соединений лантанидов в необычных степенях окисления.

Констатируются широкие возможности современных методов определения валового содержания макро- и микроколичеств редкоземельных элементов в различных объектах. Показана актуальность проблемы определения при совместном присутствии разновалентных форм церия (III,IV) и европия (II,III).

Обсуждены некоторые возможности решения таких задач с помощью методов редоксметрии, спектрофотометрии и люминесценции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Abi-aad E., Bechara R., Grimblot J., Aboukais A. Preparation and Characterization of  $CeO_2$  under an Oxidizing Atmosphere. *Chem. Mater.* 1993, 5 (6), 793-797.
2. Sergent N., Lamonier J-F., Aboukais A. Electron Paramagnetic Resonance in Combination with the Thermal Analysis, X-ray Diffraction, and Raman Spectroscopy to Follow the Structural Properties of  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  Solid systems and Precursors. *Chem. Mater.* 2000, 12 (12), 3830-3835.
3. Sin A., Dubitsky Yu., Zaopo A., Arico A.S., Gullo L., La Rosa D., Siracusano S., Antonucci V., Oliva C., Ballabio O. Preparation and sintezing of  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$  nanopowders and their electrochemical and EPR characterization. *Solid State Ionics.* 2006, 175, 361-366.
4. Dutta P., Pal S., Seehra M.S. Concentration of  $Ce^{3+}$  and Oxygen Vacancies in Cerium Oxide Nanoparticles. *Chem. Mater.* 2006, 18 (21), 5144-5146.

5. Киселёв Ю.М. Методы определения состояния окисления ионов переходных металлов в соединениях. *Журн. неорган. химии*. 1998, 43(12), 2010-2019.
6. Кулагин И.А., Свиридов Д.Т. Введение в физику активированных кристаллов. Харьков: Вища школа, 1990. С.324.
7. Banks E., Nakajima S., Shone M. New Complex Fluorides EuMgF<sub>4</sub>, SmMgF<sub>4</sub>, SrMgF<sub>4</sub> and Their Solid Solutions: Photoluminescence and Energy Transfer. *J. Electrochem. Society*. 1980, 127(10), 2234-2239.
8. Ефремова Н.Н., Финкельштейн Л.Д., Самсонова Н.Д., Немнонов С.А. Определение концентрации ионов с различным числом f-электронов в сульфидах Ce, Sm, Eu и Yb методом L-абсорбционной спектроскопии. *Изв. АН СССР, Сер. физич.* 1976, 40(2), 420-426.
9. Базуев Г.В., Финкельштейн Л.Д., Самсонова Н.Д., Швейкин Г.П. Фазовый состав и рентгеновские абсорбционные LIII-спектры европия в продуктах взаимодействия между промежуточными оксидами европия и ниобия. *Журн. неорган. химии*. 1987, 32(2), 287-290.
10. Сумбаев О.И. Смещение рентгеновских Клиний при изменении валентности и изоморфных фазовых переходах в редких землях. *Успехи физ. наук*. 1978, 124(2), 281-306.
11. Тетерин Ю.А., Тетерин А.Ю. Структура рентгеноэлектронных спектров соединения лантанидов. *Успехи химии*. 2002, 71 (5), 403-441.
12. Фарков П.М., Ильичева Л.И., Финкельштейн А.Л. Определение степени окисления металлов в тонких оксидных плёнках методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. *Журн. аналит. химии*. 2005. 60 (5), 490-494.
13. Хомский Д.И. Редкоземельные соединения с промежуточной валентностью: спектроскопические исследования (В сб. Спектроскопия кристаллов). Л.: Наука, 1985. С.118-149.
14. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. Т. 1,2. Пер. под ред. А.Ю. Цивадзе. М.: Мир, 1987. С 935.
15. Zinchenko V., Zakharenko M., Belyavina N., Stoyanova I., Timukhin Ye. Structure and magnetic properties of some binary and ternary lanthanide fluorides. *Mold. J. Phys. Sciences*. 2006. 5 (4), 3–8.
16. Cotton S. Lanthanide and Actinide Chemistry. John Willey&Sons, Ltd, London, UK, 2006. P. 263.
17. Турьян Я.И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. М.: Химия, 1989. С. 243.
18. Persson I. Hydrated metal ions in aqueous solution: How regular are their structures? *Pure Appl. Chem*. 2010, 82 (10), 1901-1917.
19. Binnemans K. Applications of tetravalent cerium compound. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. 2006, 36 (229), 281-392.
20. Химическая энциклопедия. Т. 5. М.: Большая российская энциклопедия, 1998, 351-352.
21. Baes C.F., Mesmer R.E. The Hydrolysis of Cations. John Willey&Sons, Ltd, NY, USA, 1976.
22. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. С. 192.
23. Rizkalla E.N., Choppin G.R. Hydration and Hydrolysis of Lanthanides. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. 1991, 15 (103), 393-442.
24. Ramirez-Garcia J.J., Solache-Rios M., Jimenez-Reyes M., Rojas-Hernandez A. Solubility and Hydrolysis of La, Pr, Eu, Er and Lu in 1M NaCl Ionic Strength at 303 K. *J. Solut. Chem*. 2003, 32 (10), 879-896.
25. Якубович Ю.А., Алексеев В.Г. Константы гидролиза трехвалентных ионов лантана и лантанидов в 0,1 М растворе KNO<sub>3</sub>. *Журн. неорган. химии*, 2012, 57(6), 984-988.
26. Itoh H., Hachiya H., Tsuchig M., Suziki Y., Asano Y. Determination of Solubility Products of Rare Earth Fluorides by Fluoride Ion-selective Electrode. *Bull. Chem. Soc. Jpn*. 1984, 57, 1689-1690.
27. Monon M.P., James J. Stability of Constant for the Lanthanide Fluoride Complexes in Aqueous Solution at 25°C. *J. Solut. Chem*. 1989. 18(8). 735-742.
28. Sawant R.M., Chaudhuri N.K., Ramakumar K.L. Ensuring complete absence of Ce(IV) and measurement of the stability constant of the fluoride complex of Ce(III). *Talanta*. 2001. 53 (4), 707-713.
29. Migdison A.A., Willims-Jones A.E., Wogner T. An experimental study of the solubility and speciation of the Rare Earth Elements (III) in fluoride- and chloride-bearing aqueous solutions at temperature up to 300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2009, 73, 7087-7109.
30. Bahta A., Parker G.A., Tuck D.G. Critical survey of stability constants of complexes of thiocyanate ion. *Pure Appl. Chem*. 1997, 69(7), 1489-1548.
31. Sovago I., Kiss T., Gergely A. Critical survey of the stability constants of complexes of aliphatic amino acids. *Pure Appl. Chem*. 1993, 65(5), 1029-1080.

32. Berthon G. The stability constants of metal complexes of amino acids with polar side chains. *Pure Appl. Chem.* 1995, 67(7), 1117-1240.
33. Yamauchi O., Odani A. Stability constants of metal complexes of amino acids with charged side chains – Part 1: Positively charged side chains. *Pure Appl. Chem.* 1996, 68(2), 469-496.
34. Lajunen L.H., Portanova R., Piispanen J., Talazzi M. Stability constants for alpha-hydroxycarboxylic acid complexes with protons and metal ions and the accompanying enthalpy changes – Part 1: aromatic ortho- hydroxycarboxylic acid. *Pure Appl. Chem.* 1997, 69(2), 329-381.
35. Portanova R., Lajunen L.H., Talazzi M., Piispanen J. Critical evaluation of stability constants for  $\alpha$ -hydroxycarboxylic acid complexes with protons and metal ions and the accompanying enthalpy changes – Part 2. Aliphatic 2-hydroxycarboxylic acid. *Pure Appl. Chem.* 2003, 75(4), 495-540.
36. Nash K.L., Sullivan J.C. Kinetics of Complexation and Redox Reaction of the Lanthanides in Aqueous Solutions. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* 1991, 15 (102), 347-391.
37. Anderegg G. Critical Survey of Stability Constants of NTA complexes. *Pure Appl. Chem.* 1982, 54(12), 2693-2758.
38. Anderegg G., Arnaud-Neu F., Delgado R., Felcman J., Popov K. Critical Evaluation of Stability Constants of Metal Complexes of Complexones for Biomedical and Environmental Applications. *Pure Appl. Chem.* 2005, 77(8), 1445-1495.
39. Anderegg G. Critical Survey of Stability Constants of EDTA complexes. IUPAC Chemical Data Serium. 1977, 14. P. 42.
40. Popov K., Ronkkomaki H., Lajunen L.H.J. Critical Evaluation of Stability Constants of Phosphoric acid. *Pure Appl. Chem.* 2001, 73(10), 1641-1677.
41. Arnaud-Neu F., Delgado R., Chaves S. Critical evaluation of stability constants and thermodynamic functions of metal complexes of crown ethers. *Pure Appl. Chem.* 2003, 75(1), 71-102.
42. Delgado R., Costa J., Guerra K.P., Lima L.M.P. Lanthanide complexes of macrocyclic derivatives useful for medical applications. *Pure Appl. Chem.* 2005, 77(3), 569-579.
43. Rao T.P., Biju V.M. Trace Determination of Lanthanides in Metallurgical, Environmental, and Geological Samples. *Critic. Rev. Analyt. chem.* 2000, 30(2&3), 179-220.
44. Bhagavathy V., Rao T.P., Damodaran A.D. Trace Determination of Lanthanides in High-Purity Rare-Earth Oxides. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* 1995, 21 (146), 367-383.
45. O'Laughlin J.W. Chemical spectrophotometric and polarographic methods. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* 1979, 4(37A), 341-358.
46. DeKalb E.L., Fassel V.A. Optical atomic emission and absorption methods. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* 1979, 4(37D), 405-440.
47. Houk R.S. Elemental analysis by atomic emission and mass spectrometry with inductively coupled plasmas. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* 1990, 13(91), 385-421.
48. Taylor S.R. Trace element analysis of Rare Earth elements by spark source mass spectrometry. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* 1979, 4(37B), 359-376.
49. Schuhmann S., Philpotts J.A. Mass-spectrometric stable-isotope-dilution analysis for lanthanides in geochemical materials. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* 1979, 4(37G), 471-481.
50. D'Silvia A.P., Fassel V.A. X-ray excited optical luminescence of the Rare Earths. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* 1979, 4(37E), 441-456.
51. Boynton W. Neutron activation analysis. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* 1979, 4(37F), 457-470.
52. Nash K.L. Separation chemistry for lanthanides and trivalent actinides. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* 1994, 18(121), 197-238.
53. Nash K.L., Jensen M.P. Analytical separations of the Lanthanides: basic chemistry and methods. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* 2000, 28(180), 311-371.
54. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М: Наука, 1966. С. 380.
55. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. К.: Наукова думка, 1989. С. 256.
56. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И. Спектрофотометрические методы определения индивидуальных редкоземельных элементов. К.: Наукова Думка, 1968. С. 170.
57. Полуэктов Н.С., Ефрюшина Н.П., Гава С.А. Определение микроколичеств лантанидов по люминесценции кристаллофосфоров. К.: Наукова думка, 1976. С. 215.
58. Li Zaijun, Yang Yuling, Liu Junkang, Pan Jiaomai, Tang Jian. Novel sensitive and selective method for spectrofotometric determination of cerium

(III) in biological samples using 2,6-dibromo-4-chlorocarboxyarsenazo. *Anal. Lett.* 2002, 35 (12), 1959-1975.

59. Tian Yu-Gui. Синтез нового хромогенного реагента дибром-п-хлорсульфосурьфазо и его реакция с Ce (3+). *Guangpu shiyanshi.* 2004, 21 (1), 153-156.

60. Garg A., Kakkar L.R. Microdetermination of cerium(III) using 6-chloro-3-hydroxy-2-(2'-thienyl)-4H-chromen-4-one. *Proc. Nat. Acad. Sci.* 2004, 74 (1), 9-14.

61. Garg A., Kakkar L.R. 3-Hydroxy-2(2'-thienyl)-4H-chromen-4-one as an analytical reagent for the trace determination of cerium. *J. Indian Chem. Soc.* 2000, 81(1), 87-89.

62. Мищенко В. Т., Перфильев В.А., Полуэтов Н. С. Определение церия и тербия по полосам поглощения 4f - 5d – переходов путем регистрации производных спектров. *Журн. аналит. химии.* 1987, 42(7), 1264-1269.

63. Ren Y., Yan Y. Studies on higher-derivative absorption spectra of cerium and gadolinium and their analytical applications. *J. Less – Common Metals.* 1989, 148, 421-427.

64. Michenko V. T., Aleksandrova N. N., Ulyanova T. M., Perfilyev V. A., Kononenko L. I. Derivative spectrophotometry in analytical chemistry of rare-earth elements and uranium. *Pol. Spectroanal. Conf. and 10 CANAS (Conf. Anal. Atom. Spectrosc), Torun.* 1988, PM 12.

65. Шпигун Л. К., Цунцаева М. Н. Проточно-инжекционное определение редкоземельных элементов цериевой группы методом производной спектрофотометрии. *Проточ. хим. анализ.: Тез. докл. 2-го Всерос. симп., Москва.* 1999, С. 69.

66. Басаргин Н. Н., Кичигин О. В., Салихов В.Д., Розовский Ю. Г. Новый сорбционно-спектрофотометрический способ определения U, Th и Ce в объектах окружающей среды. *Анализ объектов окружающей среды, Москва.* 2000, С. 264.

67. Moustafa M. E., Shama S. A. Metal chelates of cerium (III), thorium (IV) and dioxouranium(VI) with some heterocyclic azo dyes; potentiometric and spectrophotometric studies. *Anal. Lett.* 2000, 33(8), 1635-1644.

68. Shamsipur M., Yousefi M., Ghasemi Z., Hagiagha-Babaei L., Reza Ganjali M. Separation and pre-concentration of trace amounts of cerium(III) on octadecyl silica membrane discs modified with 1,3,5-trithiacyclohexane and its spectrophotometric determination by arsenazo(III). *Separ. Sci. and Technol.* 2002, 37(15), 3525-3534

69. Sawant R.M., Chaudhuri N.K., Ramakumar K.L. Ensuring complete absence of Ce(IV) and measurement of the stability constant of the fluoride complex of Ce(III). *Talanta.* 2001, 53(4), 707-713

70. Singh A. K., Singh P. Determination of cerium ion by polymeric membrane and coated graphite electrode based on novel pendant armed macrocycle. *Analyt. Chim. Acta.* 2010, 675, 170–180.

71. Глинина А. Г., Безуглова Т. В., Айтуганова Г. Ю., Полухина Т. С., Джигола Л. А. Применение разнолигандных комплексов для определения редкоземельных элементов в природных и промышленных объектах. *Эколого-биологические проблемы Волжского региона и Северного Прикаспия.* 2002, С.73-74.

72. Туркина Л.А., Аскарлова О. Б. Использование ализаринкомплексона для индивидуального определения церия (III). *Орган. реагенты в анал. химии.* 1991, 108–114

73. Исламова Ш., Исамутдинова Я.Х. Фотометрическое определение церия (III) с реагентом МААН-2С. *Сб. науч. тр. Ташкент. ун-та,* 1979, 595, 27–28

74. Chakrabarti A. K. Spectrometric Determination of Cerium (IV) in Aqueous Medium with 4-Sulpho-2-aminobenzenethiol and Its Studies. *J. Indian Chem. Soc.* 1985, 62 (7), 541-543.

75. Глинина А. Г., Безуглова Т.В. Спектрофотометрическое определение ионов церия (4+) с некоторыми лекарственными препаратами. *Эколого-биологические проблемы бассейна Каспийского моря.* 2003, С. 78-80

76. Rathore D. P. S., Tarafder P.K. Detection and determination of cerium with p-aminophenylmercaptoacetic acid. *J. Indian Chem. Soc.* 1991, 8 (3), 179-180.

77. Revanasiddappa H.D., Kiran K.T.N. Spectrophotometric determination of cerium with leuco xylene cyanol FF. *Anal. Sci.* 2002, 18(11), 1275-1278.

78. Реванасиддаппа Г.Д., Киран К.Т.Н. Новый спектрофотометрический метод определения церия с помощью лейкоформы дисульфинового синего. *Журн. аналит. химии.* 2003. 58(10), 1033-1036.

79. Vijayalekshmy B., Biju V.M., Prasada Rao T. Selective spectrophotometric determination of cerium (IV). *Indian J. Chem. A.* 2001, 40 (12), 1365-1366.

80. Gayduk O., Pantaler R., Blank A. Spectrophotometric determination of Ce(III) and Ce (IV) in functional materials. *International Conference "Analytical Chemistry and Chemical Analysis*

(AC&CA-05)" devoted to 100 Anniversary of Anatoly Babko, Kyev. 2005, P.198.

81. Гайдук О.В., Панталер Р.П., Бланк А.Б. Фотометрическое определение микрограммовых количеств Се (IV) Тропеолином 00. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2006, 72 (5), 12-14.

82. Agrawal Y.K. Extraction and spectrophotometry determination of cerium in tracer levels. *Bull. Acad. pol. sci. Ser. sci. chim.* 1980, 27 (9), 681-687.

83. Agrawal Y.K., John K.T. New substituted hydroxamic acids: for spectrophotometric determination of cerium (IV). *Bunseki kagaku*. 1984, 33(5), E137-E142.

84. Abbasi S.A. Heterocyclic hydroxamic acids. VI. Microdetermination of cerium(IV) with N-p-chlorophenyl-2-furohydroxamic acid. *Sear. Sci. and Technol*, 1980, 15 (10), 1789-1791.

85. Chandravanshi B.S., Gupta V.K. Extraction and spectrophotometric determination of cerium (IV) with N-p-chlorophenylcinnamohydroxamic acid *Croat. chem. acta*. 1984, 57 (2), 243-249.

86. Chandravanshi B.S., Gupta V.K. N-arylhydroxamic acids as reagents for Ce(IV); spectrophotometric determination of Ce(IV) with N-p-chlorophenyl-p-methoxybenzohydroxamic acid. *Indian J. Chem.* 1978, A16 (6), 548-549.

87. Pal B.K., Mita B.K., Thakur S.P. A Rapid, Selective and Sensitive Spectrometric Method for Determination of Cerium (IV). *J. Indian Chem. Soc.* 1988, 65, 862-863

88. Свиридов Д.Г., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: Наука, 1976. С. 265..

89. Ельяшевич М.А. Спектры редких земель. М.: Гос. изд-во технико-теорет. лит-ры., 1953. С. 456.

90. Герлих П., Каррас Х., Кётиту Г., Леман Р. Спектроскопические свойства активированных лазерных кристаллов. М.: Наука, 1966. С. 207.

91. Михеев Н.Б., Каменская А.Н. Комплексообразование лантаноидов и актиноидов в низших степенях окисления. *Радиохимия*, 1989, 31(1), 95-112

92. Baranowska I., Barszczweska K. Spectrophotometric method for the determination of europium with 2,2'-biquinoxalin. *Fresenius' J. Anal. Chem.* 1994, 350 (7-9), 368-369

93. Кортюм Г., Браун В., Герцог Г.. Принципы и методика измерения диффузного отражения. *Успехи физических наук*. 1965, 85 (2), 365-380.

94. Рунов В.К., Тропинина В.В. Оптические сорбционно-молекулярно-спектроскопические методы анализа. Методические вопросы количе-

ственных измерений в спектроскопии диффузного отражения. *Журн. аналит. химии*. 1996, 51(1), 71-77.

95. Швоева О.П., Трутнева Л.М., Саввин С.Б. Иммуобилизованный арсеназо I в качестве чувствительного элемента оптического сенсора для урана (VI). *Журн. аналит. химии*. 1989, 44 (11), 2084-2089.

96. Алыков Н.М., Гламозда А.В., Соболева Е.Н. Определение иода в водных растворах с использованием спектроскопии диффузного отражения. *Анализ объектов окружающей среды. Тез. Докл. 3 Всероссийск. конф. «Экоаналитика-98»*, Краснодар. 1998, С.171-174.

97. Сивалов Е.Г. Применение электронной спектроскопии диффузного отражения для идентификации ароматических соединений, адсорбированных на тонком слое гидроксированного силикагеля. *5 Всесоюз. конф. по аналит. химии орг. соедин.*, Москва. 1984, С.161-162.

98. Попов А.А., Рунов В.К. Сорбционно-фотометрическое и сорбционно-люминесцентное определение микрокомпонентов в газах. В сб. Концентрирование следов органических соединений. – М.: Наука, 1990. С.143-155

99. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС, 2002. С. 304.

100. Dotsenko V.P., Radionov V.N., Voloshinovskii A.S. Luminescence of Sm<sup>2+</sup> in strontium haloborates. *Mater. Chem. Phys.* 1998, 57 (2), 134-137.

101. Galf M., Reisfeld R., Pancre G., Ioffe O., Sigal I. Laser-induced time-resolved luminescence of oxidation states of Eu in minerals. *J. Alloys Compounds*. 2001, 323, 842 – 846.

102. Зінченко В.Ф., Єфрюшина Н.П., Кочерба Г.І., Єрьомін О.Г., Соболев В.П., Мозкова О.В., Марків В.Я., Білявіна Н.М. Оптичні та експлуатаційні властивості тонкоплівкових покриттів, отриманих методом вакуумного випаровування фторидів РЗМ. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2001, 2 (3), 351-360.

103. Антонович В.П., Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Тимухин Е.В., Зинченко В.Ф., Ефрюшина Н.П. Идентификация и количественное определение некоторых неорганических соединений лантанидов с помощью спектроскопии диффузного отражения. *Журн. аналит. химии*. 2007, 62 (3), 263-269.

104. Рыбакевич В.А., Стоянов А.О. Обнаружение и определение различных форм церия. *IX Конф. молодых ученых та студентів-хіміків південного регіону України*. Одеса. 2006, С. 45.

105. Зінченко В.Ф., Єфрюшина Н.П., Єрьомін О.Г. Марків В.Я., Стоянова І.В., Антонович В.П., Мозкова О.В., Білявіна Н.М. Структура і оптичні властивості фаз у системі  $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$ . *Фізика і хімія твердого тіла*. 2004, 5 (3), 525-532.
106. Зінченко В.Ф., Єфрюшина Н.П., Марків В.Я., Єрьомін О.Г., Стоянова І.В., Білявіна Н.М., Ткач В.М., Мозкова О.В., Захарченко М.І. Структура, оптичні та магнітні властивості фаз у системі  $\text{YbF}_3\text{-CeF}_3$ . *Укр. хім. журн.* 2006, 72 (3), 26-30.
107. Чивирева Н.А., Антонович В.П., Тимухин Е.В., Зінченко В.Ф., Мешкова С.Б. Стоянова И.В. Приведенная поляризуемость анионов как фактор, характеризующий смещение полос в 4f-спектрах диффузного отражения неорганических соединений лантанидов. *Укр. хім. журн.* 2007, 73 (6), 67-71.
108. Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Антонович В.П., Тимухин Е.В., Левшов С.М., Стоянов А.О. Возможности спектроскопии диффузного отражения для количественного определения некоторых лантанидов в оксидных и фторидных материалах. *Вісн. Харьк. нац. ун-ту. Хімія*. 2008, 820 (16), 131-135.
109. Светашев А. Г., Цвирко М. П. Люминесцентное определение церия и празеодима в геологических образцах. *Журн. аналит. химии*. 1997, 52 (4), 397-402.
110. Бельтюкова С. В., Целик Е. И., Перфильев В. А. Определение церия, празеодима и неодима в растворах лантановых концентратов. *Завод. лаб.* 1997, 63 (9), 10-11.
111. Чан Ты Хэу, Гетьман Т. Э., Волкова А. И. Флуоресцентное определение Ce(III) при помощи сульфонафтолазорезорцина. *Журн. аналит. химии*. 1969, 36 (1), 688-692.
112. Чан Ты Хэу, Гетьман Т. Э., Волкова А. И. Изучение флуоресцирующих комплексных соединений церия (III) с морином и кверцетином. *Укр. хім. журн.* 1970, 36 (1), 89-91.
113. Pal V.K., Toneguzzo F., Corsini A. Fluoremetric determination of cerium with oxine-5-sulphonic. *Anal. chim. acta*. 1977, 88 (2), 353-361.
114. Osman A. M., Hilhorst R., Laane C. Chemiluminescent determination of Ce (IV) using Cypridina luciferin analog. *Anal. chim. acta*. 2000, 422 (1), 81-87.
115. Yang C., Yang Z., Zhang C. Синтез и аналитическое применение нового основания Шиффа - о-ДАББП - для определения церия методом тушения люминесценции. *Huaxue shiji = Chem. Reagents*. 1994, 16(1), 46-48
116. Salinas F., Genestar C., Grases F. Kinetic-fluorimetric determination of cerium with l-amino-4-hydroxyanthraquinone. *Microchem. J.* 1982, 27(1), 32-36.
117. Wu Hejun, Meng Jianxin, Feng Dexiong. Спектрофлуориметрическое определение следовых количеств трехвалентного церия с помощью реагента этилендиаминтетраакис (метилфосфоновая кислота). *Guangpuxue yu guangpu fenxi*. 2000, 20(3), 434-436
118. Maksimchuk P.O., Masalov A.A., Seminko V.V., Malyukin Yu. V. Formation of Luminescence Centers in Oxygen-Deficient Cerium Oxide Nanocrystals. *Proc. Intern. Conf. Nanomaterials: Applications and Properties*. 2012, 1(4), 04RES06
119. Мешкова С.Б., Кирияк А.В., Топилова З.М., Левшов С.М. Способы повышения чувствительности люминесцентного определения лантанидов с использованием их комплексных соединений/ *Вісник Харківського національного університету*. 2008. 820 (16), 59-75.
120. Мешкова С.Б., Топилова З.М., Кирияк А.В., Чеботарская И.И. Способы повышения чувствительности определения лантанидов люминесцентным методом. *Укр. хім. журн.* 2005, 71 (9), 12-17.
121. Мешкова С.Б., Топилова З.М., Герасименко Г.И. Полиметилметакрилат-сорбент для эффективного извлечения лантанидов из растворов и высокочувствительного люминесцентного определения европия и тербия в водах. *Журн. аналит. химии*. 1993, 48 (1), 65-72.
122. Мешкова С.Б., Топилова З.М., Назаренко Н.А., Литвиненко А.В., Єфрюшина Н.П. Повышение селективности люминесцентного определения европия (III) при использовании твердой подложки – фосфата циркония. *Журн. аналит. химии*. 2004, 59 (3), 280-284.
123. Deike G.H. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals. *New-York-London-Sydney-Toronto: J.Wiley 8 Sons*, 1968. P. 401.
124. Гайдук М.И., Золин В.Ф., Гайгерова Л.С. Спектры люминесценции европия. М.: Наука, 1974. С. 195.
125. Каплянский А.А., Рыскин А.И., Феофилов П.П. Спектроскопия активированных кристаллов. В сб. Спектроскопия кристаллов. Л.: Наука, 1983. С.15-18.
126. Степанов И.В., Феофилов П.П. О двух типах спектров люминесценции редких земель в искусственных кристаллах флюорита. *Докл. АН СССР*. 1956, 108, 615-618.
127. Феофилов П.П. Об ориентации ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в кристаллической решетке  $\text{CaF}_2$ . *Докл. АН СССР*. 1954, 99 (5), 731-733.

128. Dorenbos P. The  $\text{Eu}^{3+}$  charge transfer energy and the relation with the band gap of compounds. *J. Luminescence*. 2005, 111 (1-2), 89-104.
129. Dorenbos P. Energy of the first 4f7-4f65d transition of  $\text{Eu}^{2+}$  in inorganic compounds. *J. Luminescence*. 2003, 104, 239-260.
130. Игнатъева Н.И., Шкварин А.С., Осотов В.И., Финкельштейн Л.Д. Валентное состояние европия в композиционных магнитных материалах монооксид европия-железо (кобальт). *Журн. неорган. химии*. 2009, 54 (10), 1591-1595
131. Takayuki Nakanishi, Setsuhisa Tanabe. Quantitative analysis of  $\text{Eu(II)/Eu(III)}$  ratio in alkaline-earth silicate phosphors by  $^{151}\text{Eu}$  Mossbauer spectroscopy. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2009, 1 012027
132. Takahashi Y., Kumura T., Kato Y., Minai Y. Speciation of europium(III) sorbed on nonmorrillonite surface in the presence of polycarboxylic acid by laser-induced fluorescence spectroscopy. *Environ. Sci. and Technol.* 1999, 33 (22), 4016-4021.
133. Gaft M., Reinfeld R., Panczer G., Ioffe O., Sigal I. Laser-induced time-resolved luminescence as a means for discrimination of oxidation states of Eu in minerals. *J. of Alloys and Compounds*. 2001, 323, 842-846.
134. Мешкова С.Б., Антонович В.П., Тарасенко С.А., Топилова З.М., Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Чивирева Н.А., Девярых Н.Н. Определение содержания  $\text{Eu(II)}$  и  $\text{Eu(III)}$  во фторидах  $\text{EuF}_3$ -х. *Методы и объекты химического анализа*. 2009, 4(2), 153-158.
135. Стоянов А. О., Чивирева Н. А., Стоянова И. В., Тимухин Е. В., Антонович В. П.. Косвенное фотометрическое определение европия(II) в некоторых неорганических материалах, содержащих разновалентные формы европия. *Журн. аналит. химии*. 2011, 66 (5), 484–489.
136. Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Антонович В.П. Некоторые возможности вещественного анализа функциональных материалов на основе фторидов редкоземельных элементов. *Методы и объекты химического анализа*. 2011, 6 (3), 149-158
137. Антонович В.П., Чивирева Н.А., Стоянова И.В., Зинченко В.Ф., Ефрюшина Н.П., Ласовская О.Н., Голик Н.Н. Рациональное сочетание растворения некоторых неорганических соединений РЗЭ и определения в них химических форм основных компонентов. *Журн. аналит. химии*. 2003, 58 (11), 1165-1171
138. Stoyanova I.V., Antonovich V.P., Efrushina N.P. Titrimetric determination of  $\text{Eu(II,III)}$  in some luminescent materials. *Functional Materials*. 2001, 8 (2), 404-406.
139. Чивирева Н.А., Голик Н.Н., Антонович В.П., Зинченко В.Ф., Стоянова И.В. Определение разновалентных форм компонентов в сульфидах и сульфоторидах лантанидов по соотношению содержания общей серы и суммы восстановителей
140. Чеснокова С. М., Андреев П. А. Фотометрическое определение разновалентных форм церия в стеклах. *Стекло и керамика*. 1988, 11, 29-30.
141. Watanabe K., Yokoiva N., Itagaki M., Kouza N. Спектрофотометрическое определение средней валентности церия в смешанных оксидах Nb-Ce-Cu с помощью о-толидина. *Bunseki kagaku*. 1998, 47(3), 171-177.
142. Novak J., Vyhlička P., Kohout V., Hajek B. Spectrophotometric determination of trivalent cerium with ferriin in the presence of tetravalent cerium. *Collect. Czechosl. Chem. Commun.* 1984, 49(11), 2458-2462.
143. Takahashi Y., Yuita K., Kihou N., Shimizu H. and Nomura M. Determination of the  $\text{Ce(IV)/Ce(III)}$  Ratio by XANES in Soil Horizons and its Comparison with the Degree of Ce Anomaly. *Physica Scripta*. 2005, 115, 936–939.
144. Takahashi Y., Sakami H., Nomura M. Determination of the oxidation state of cerium in rocks by Ce L[III]-edge X-ray absorption near-edge structure spectroscopy. *Anal. chim. acta*. 2002, 468(2), 345-354.
145. Trinidad P., Ponce de Leon C., Walsh F.C. The use of electrolyte redox potential to monitor the  $\text{Ce(IV)/Ce(III)}$  couple. *J. Environmental Management*. 2008, 88, 1417–1425.