

ТУШЕНИЕ ЭМИТТЕРОВ ЭЛЕКТРОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ  
РАСТВОРОВ  $Tb^{3+}$  И  $Dy^{3+}$  ПРОДУКТАМИ ЭЛЕКТРОЛИЗА  
СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ( $O_3$ ,  $SO_5^{2-}$ ,  $SO_2$ )

В. П. Казаков и Р. Г. Булгаков

Найдено, что среди продуктов электролиза серной кислоты ( $O_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $SO_5^{2-}$ ,  $S_2O_8^{2-}$ ,  $SO_2$ ) ионы кислоты Каро ( $SO_5^{2-}$ ), молекулы  $O_3$  и  $SO_2$  оказывают тушащее действие на фотолюминесценцию  $Tb^{3+}$  и  $Dy^{3+}$ , являющихся эмиттерами электрохемилюминесценции растворов этих ионов в серной кислоте. Тушение во всех случаях описывается законом Штерна—Фольмера. Определены активационные параметры процессов тушения, бимолекулярные константы скорости тушения.

Деактивация ( $Ln^{3+}$ )\*, являющихся эмиттерами электрохемилюминесценции (ЭХЛ) растворов лантаноидов в серной кислоте [1-4], может происходить не только излучательно, но и в результате передачи энергии возбуждения различным ионам и молекулам ( $S_2O_8^{2-}$ ,  $SO_5^{2-}$ ,  $SO_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $SO_2$ ), образующимся в результате электролиза  $H_2SO_4$ . Настоящая работа посвящена выявлению из указанного выше ряда частиц, обладающих способностью тушить ( $Ln^{3+}$ )\*. С этой целью в раствор  $Tb^{3+}$  или  $Dy^{3+}$  в  $H_2SO_4$  вводились возможные тушители и регистрировалось изменение интенсивности фотолюминесценции (ФЛ), обусловленной излучением из возбужденных состояний ( $Tb^{3+}$ )\* и ( $Dy^{3+}$ )\*. При растворении в  $H_2SO_4$ , содержащей  $Tb^{3+}$  или  $Dy^{3+}$ , озонкислородной смеси (до 7%  $O_3$ ) наблюдалось уменьшение яркости ФЛ, которое, как оказалось, целиком обусловлено появлением в растворе  $O_3$ . Так, даже очень длительное барботирование газообразного  $O_2$  (без  $O_3$ ) не меняло яркости ФЛ растворов  $Ln^{3+}$ . Уменьшение яркости ФЛ для раствора  $Tb^{3+}$  при растворении  $O_3$  происходит в значительно большей степени, чем для  $Dy^{3+}$ .

Зависимости интенсивности ФЛ растворов  $Tb^{3+}$  и  $Dy^{3+}$  от концентрации растворенного озона в координатах Штерна—Фольмера представлены на рис. 1. Константы тушения ( $K_T$ ), определенные из наклона этих прямых, равны соответственно  $(1.03 \pm 0.08) \cdot 10^4 M^{-1}$  и  $(2.6 \pm 0.5) \cdot 10^2 M^{-1}$ . При разбавлении серной кислоты закон тушения сохраняется для растворов  $Tb^{3+}$  (рис. 1, прямая Э), но величина  $K_T$  при этом уменьшается.  $K_T$  связана с временем жизни возбужденного состояния ( $\tau$ ) следующим образом:  $K_T = K_{бим} \cdot \tau^0$ , где  $K_{бим}$  — бимолекулярная константа скорости тушения,  $\tau^0$  — время жизни в отсутствие тушителя. Поэтому уменьшение величины  $K_T$  с уменьшением мольной доли  $H_2SO_4$  может быть связано как с уменьшением  $K_{бим}$ , так и с уменьшением  $\tau^0$  ( $Tb^{3+}$ )\*. Как было показано в [5], такое уменьшение  $\tau^0$  для ( $Tb^{3+}$ )\* имеет место. Если уменьшение  $K_T$  определяется только уменьшением  $\tau^0$  с понижением концентрации  $H_2SO_4$ , то должно соблюдаться равенство отношений:  $K_T(98.3\% H_2SO_4)/K_T(66\% H_2SO_4) = \tau^0(98.3\% H_2SO_4)/\tau^0(66\% H_2SO_4)$ . Как оказалось, первое отношение равно 2.4, а второе — 2.6 (величины  $\tau^0$  взяты из [5]). Как видно, эти отношения действительно близки по величине. Вычисленные из уравнения Штерна—Фольмера  $K_{бим}$  равны  $7.5 \cdot 10^6$  и  $6.9 \cdot 10^6 M^{-1} \cdot c^{-1}$  при 25° С для 98.3 и 66% растворов  $H_2SO_4$  соответственно.



При изменении температуры в интервале от 14 до 63° С величина константы тушения  $K_{\text{ш}}$  практически не меняется. При всех температурах она оказалась равной  $(1.03 \pm 0.06) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ . Для вычисления величин  $K_{\text{бим}}$  при разных температурах были использованы данные работы [5], где исследовалось изменение  $\tau$  в широком интервале температур. В координатах  $\lg K_{\text{бим}}, -1/T$  температурная зависимость  $K_{\text{бим}}$  хорошо описывается прямой линией (рис. 2). Энергия активации тушения, полученная из наклона этой прямой, оказалась равной 7.6 ккал/моль, это указывает на то, что процесс тушения не определяется скоростью «доставки» тушителя к  $(\text{Tb}^{3+})^*$ , так как значение энергии активации для процессов, лимити-

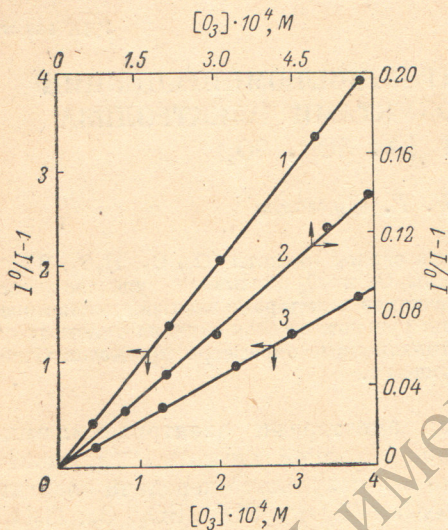


Рис. 1. Зависимость величины тушения люминесценции  $\text{Zn}^{2+}$  от концентрации озона.

Растворы тербия: 1 — 98.3%, 3 — 66%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $[\text{Tb}^{3+}] = 10^{-2} \text{ M}$ . 2 — для растворов  $\text{Dy}^{3+}$  в 98.3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $[\text{Dy}^{3+}] = 10^{-2} \text{ M}$  ( $t = 25^\circ \text{C}$ ,  $\lambda_{\text{возб.}} = 365 \text{ nm}$ ).

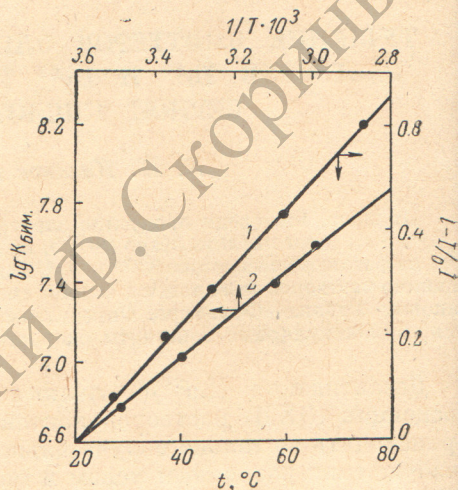


Рис. 2.

1 — зависимость величины тушения люминесценции раствора тербия в 98.3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в присутствии  $\text{SO}_2$  от температуры,  $[\text{Tb}^{3+}] = 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\text{SO}_2] = 4 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ ,  $\lambda_{\text{возб.}} = 365 \text{ nm}$ . 2 — зависимость логарифма бимолекулярной константы скорости тушения люминесценции тербия в 89.3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  озонem от температуры.

рующихся диффузией, в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  не превышает 3 ккал/моль. На это же указывает малая величина бимолекулярной константы тушения  $(\text{Tb}^{3+})^*$  озонem, которая на два порядка меньше диффузионной. Величина предэкспоненциального множителя ( $A$ ), вычисленная из уравнения Аррениуса, оказалась равной  $10^{11.6} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ . Для определения величины  $K_{\text{бим}}$  в случае тушения  $\text{Dy}^{3+}$  озонem необходимо также знать  $\tau^0$ . В литературе нет данных о величине  $\tau^0$  ( $\text{Dy}^{3+})^*$  в концентрированной серной кислоте. Значение  $\tau^0$  в водных растворах равно  $10^{-5} \text{ c}$  [6].

Мы определили  $\tau^0$  для  $\text{Dy}^{3+}$  в растворе концентрированной серной кислоты при возбуждении коротким импульсом азотного лазера ЛГИ-21, фотографируя кривую затухания свечения с экрана осциллографа. При  $25^\circ \text{C}$   $\tau^0$  оказалось равным  $3 \cdot 10^{-5} \text{ c}$ . Поскольку  $K_{\text{т}}$  известна из эксперимента, можно теперь вычислить и  $K_{\text{бим}}$ , она равна  $9.9 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ . Как видно, эта величина близка к значению  $K_{\text{бим}}$  для тушения  $\text{Tb}^{3+}$  озонem. Таким образом, и в этом случае отличия в величинах  $K_{\text{т}}$  для  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$  обусловлены разными временами жизни возбужденных состояний этих ионов. Исследование спектров поглощения и люминесценции растворов  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$  в присутствии озона показало, что никакого смещения оптических полос для  $\text{Ln}^{3+}$  не происходит, что указывает на отсутствие образования комплекса между  $\text{O}_3$  и  $\text{Ln}^{3+}$  в заметных концентрациях. Таким образом, тушение лантаноидов не связано с образованием нелюминесцирующих комплексов. Передача энергии от  $(\text{Tb}^{3+})^*$  к озонem в результате реабсорбции света невозможна, так как в области люминесценции  $\text{Tb}^{3+}$



отсутствует сколько-нибудь заметное поглощение озоном [7]. Маловероятной представляется и передача энергии от  $Tb^{3+}$  к озону в результате индуктивно-резонансного механизма, так как для осуществления этого способа передачи энергии необходимым условием является сильное перекрытие спектров люминесценции  $Tb^{3+}$  и поглощения акцептора [8]. Очевидно, энергия активации процесса тушения ( $Tb^{3+}$ )\* озоном (6.7 ккал/моль) отражает изменение геометрии столкновения, возможно, связанной с температурным сдвигом равновесия, имеющим следствием изменение координационного окружения  $Tb^{3+}$  [9].

Для определения возможного тушащего действия остальных продуктов электролиза в исследуемом растворе  $Tb^{3+}$  проводилось растворение

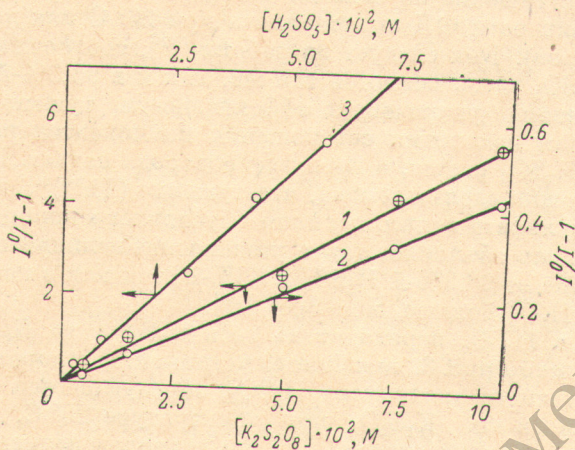


Рис. 3. Зависимость величины тушения люминесценции тербия от концентрации персульфата калия, растворенного в этом растворе.

1 — в 98.3%  $H_2SO_4$ , 2 — в 66%  $H_2SO_4$ , 3 — то же, что и 1, но с пересчетом на концентрацию  $H_2SO_5$ .

$K_2S_2O_8$ , ибо, как следует из [10], вследствие гидролиза  $K_2S_2O_8$  должен получиться весь ряд продуктов, получаемых при электролизе  $H_2SO_4$  ( $S_2O_8^{2-}$ ,  $SO_5^{2-}$ ,  $H_2O_2$ ). На рис. 3 показана зависимость интенсивности ФЛ раствора  $Tb^{3+}$  от концентрации растворенного  $K_2S_2O_8$  в координатах Штерна—Фольмера. Наклон прямой один и тот же как для растворов, исследованных сразу же после растворения  $K_2S_2O_8$ , так и через 20 час. Это говорит о том, что определенное соотношение между  $H_2O_2$ ,  $H_2SO_5$  и  $H_2S_2O_8$  устанавливается быстро и не меняется в течение длительного времени. Можно было предположить, что это тушение вызвано озоном, образование которого возможно в этой системе (так, например, авторы работ [11–13] показали, что  $O_3$  образуется в таких растворах при 74° С). Однако анализ данных по тушению ( $Tb^{3+}$ )\* озоном (рис. 1) показал, что к тушению ( $Tb^{3+}$ )\*, наблюдаемому при растворении  $K_2S_2O_8$ , озон отношения не имеет.

Для оценки возможности  $K_2S_2O_8$  дезактивировать ( $Tb^{3+}$ )\* было изучено изменение интенсивности ФЛ  $Tb^{3+}$  при растворении  $K_2S_2O_8$  в 66%-м растворе серной кислоты, так как, согласно [14], в таком растворе кислоты  $S_2O_8^{2-}$  отсутствует и в растворе находятся лишь  $H_2SO_5$  и  $H_2O_2$ . Однако тушение наблюдается и в этих растворах. В то же время тушение ( $Tb^{3+}$ )\* не происходит в водном растворе  $Tb_2(SO_4)_3$ , где  $K_2S_2O_8$  весь находится в виде  $S_2O_8^{2-}$ . Эти факты говорят о том, что и ион  $S_2O_8^{2-}$  не обуславливает тушение, имеющее место для ( $Tb^{3+}$ )\* при растворении  $K_2S_2O_8$ . В 66%-й  $H_2SO_4$  тушение также подчиняется закону Штерна—Фольмера (рис. 3, прямая 2). При этом уменьшение  $K_T$  не может быть объяснено только уменьшением времени жизни ( $Tb^{3+}$ )\* в результате разбавления растворов по  $H_2SO_4$  [как это имело место в случае тушения ( $Tb^{3+}$ )\* озоном],



так как отношение  $K_T$  в этих растворах равно 11, отношение же времени жизни в 98 и 66 %-й  $H_2SO_4$ , как выше было указано, равно 2.6. Таким образом, уменьшение  $K_T$  связано с тем, что при переходе к 66 %-му раствору происходит уменьшение концентрации тушителя вследствие изменения соотношения концентраций  $H_2O_2$  и  $SO_5^{2-}$ . Согласно данным работы [15], где исследовалось изменение состава раствора ( $H_2S_2O_8$ ,  $H_2O_2$ ,  $H_2SO_5$ ) в 100 %-й серной кислоте от температуры, с увеличением последней происходит увеличение концентрации  $H_2SO_5$  и уменьшение  $H_2O_2$ . Мы нашли, что нагревание исследуемых растворов в условиях, указанных в [15] (до  $50^\circ C$ ), имеет следствием увеличение тушения тербия. Увеличивается эффективность тушения и при нагреве растворов  $Tb^{3+}$  в 66 %-й  $H_2SO_4$  и в этом случае тушение не связано с возможным образованием  $O_3$  (изменение интенсивности ФЛ определялось при  $20^\circ C$  как до, так и после нагрева растворов). Как следует из работы [12], соотношение концентраций  $H_2O_2$  и  $H_2SO_5$  здесь меняется так же, как и в 98.3 %-й  $H_2SO_4$ .

Таким образом, увеличение эффективности тушения происходит всегда при таком изменении соотношения компонентов раствора, когда концентрация  $H_2SO_5$  растет, а перекиси водорода падает. Из всего вышеизложенного можно сделать вывод, что тушение ( $Tb^{3+}$ )\*, вызванное растворением персульфата калия, целиком обусловлено ионом кислоты Каро ( $SO_5^{2-}$ ). Это хорошо объясняет такое уменьшение величины  $K_T$ , наблюдаемое при переходе от 98.3 %-й  $H_2SO_4$  к 66 %-й, так как в последнем случае концентрация  $H_2O_2$  больше, чем  $SO_5^{2-}$  [12].

Поскольку в  $H_2SO_5$  переходит не весь  $K_2S_2O_8$ , то  $K_T$ , определенная из наклона прямой 1 рис. 3, не является истинной. В литературе нет данных относительно точного количества  $H_2SO_5$ , образующегося в 98.3%  $H_2SO_4$  при растворении в ней  $K_2S_2O_8$  при температуре  $20^\circ C$ . Для определения истинного наклона прямой 1 мы воспользовались данными работы [12], где установлен точный количественный состав компонентов ( $H_2O_2$ ,  $H_2SO_5$ ,  $H_2S_2O_8$ ) после растворения  $K_2S_2O_8$  при температуре  $74^\circ C$ . Для этого, используя то обстоятельство, что  $SO_5^{2-}$  является единственным тушителем в этой системе, мы определили отношение  $I^0/I$  экспериментально (здесь  $I^0$  и  $I$  отвечают интенсивности ФЛ растворов  $Tb^{3+}$  без тушителя и с ним) до и после нагрева раствора до  $74^\circ C$  (измерение эффективности тушения также регистрировалось при  $20^\circ C$  как до, так и после нагрева). Зная теперь точное содержание  $H_2SO_5$ , из данных работы [11] для подвергнутого нагреву до  $74^\circ C$  раствора и измеренное нами соответствующее этому количеству отношение  $I^0/I$ , можно рассчитать количество  $H_2SO_5$ , отвечающее отношению  $I^0/I$  для не подвергнутого нагреву раствора. Построенная таким образом прямая 3 (рис. 3) позволила вычислить из ее наклона действительную величину константы тушения, а из нее и бимолекулярную константу скорости тушения при  $29^\circ C$ . Они оказались равны  $94.7 M^{-1}$  и  $6.3 \cdot 10^4 M^{-1} \cdot c^{-1}$  соответственно.

Используя эти данные, легко можно определить концентрацию  $SO_5^{2-}$  в растворах, содержащих  $H_2S_2O_8$ ,  $H_2SO_5$ ,  $H_2O_2$  в  $H_2SO_4$ , без какого-либо изменения исследуемой системы, что имеет место при определении  $SO_5^{2-}$  обычными аналитическими методами [15], и поэтому делают это определение весьма трудоемким.

Из катодных продуктов исследовалась в качестве возможного тушителя  $SO_2$ . Как оказалось, при  $20^\circ C$   $SO_2$  практически не тушит ( $Tb^{3+}$ )\* вплоть до концентрации  $SO_2$ , равной  $4 \cdot 10^{-1} M$ . Однако при повышении температуры исследуемого раствора интенсивность ФЛ  $Tb^{3+}$  уменьшается по сравнению с раствором  $Tb^{3+}$ , не содержащим  $SO_2$ . На рис. 2 показано, как с ростом температуры происходит усиление тушения. Определенные из уравнения Штерна—Фольмера константа тушения и бимолекулярная константа скорости тушения  $K_{бим}$ , равны  $1.5 M^{-1}$  и  $6.2 \cdot 10^3 M^{-1} \cdot c^{-1}$  соответственно при  $75^\circ C$ , а при  $20^\circ C$  —  $1.2 \cdot 10^{-1} M^{-1}$  и  $8.3 \cdot 10^{-1} M^{-1} \cdot c^{-1}$ . Энергия активации тушения оказалась равной 15 ккал/моль, а предэкспоненциальный множитель  $A = 10^{11} M^{-1} \cdot c^{-1}$ . Таким образом, тушение  $Tb^{3+}$  и  $Dy^{3+}$  продуктами электролиза  $H_2SO_4$  для всех тушителей характеризуется



очень малыми по сравнению с диффузионными значениями бимолекулярных констант тушения и большими величинами энергий активации тушения.

Полученные константы тушения позволили надежно определить допустимые значения плотности тока и длительности электролиза, при которых наблюдаемая ЭХЛ не осложняется процессами тушения (до  $10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\sim 2$  часа). Однако следует иметь в виду, что в других условиях (большая плотность тока и время электролиза) процессы тушения вносят свой вклад в дезактивацию ЭХЛ растворов  $\text{Ln}^{3+}$ .

#### Литература

- [1] В. П. Казаков. ЖФХ, 39, 2936, 1965.
- [2] В. П. Казаков, А. И. Лапшин. Теоретич. и эксп. химия, 2, 376, 1966.
- [3] В. П. Казаков, Р. Г. Булгаков, Г. С. Паршин. ДАН СССР, 214, 139, 1974.
- [4] Р. Г. Булгаков, В. П. Казаков, Г. С. Паршин, Е. В. Дмитриева. ХВЭ, 8, 85, 1974.
- [5] Е. В. Кондратьева. Опт. и спектр., 8, 130, 1962.
- [6] G. N. Dieke, L. A. Hall. J. Chem. Phys., 27, 465, 1957.
- [7] Г. С. Паршин, Р. Г. Булгаков, В. П. Казаков, Е. В. Дмитриева. ХВЭ, 6, 498, 1972.
- [8] В. Л. Ермолаев, Б. М. Антипенко, Е. Б. Свешникова, В. С. Тачин, Т. А. Шахвердов. Молекулярная фотохимия. «Наука», 1970.
- [9] В. П. Казаков. Теоретич. и эксп. химия, 4, 424, 1968.
- [10] М. Е. Позин. Перекись водорода и перекисные соединения. Л.—М., «Госхимиздат», 1951.
- [11] Я. Я. Саука, А. Я. Блум. Изв. АН Латв. ССР, № 6, 611, 1966.
- [12] Я. Я. Саука, А. Я. Блум, В. Ж. Морица, В. Л. Берзиня. Изв. АН Латв. ССР, № 4, 392, 1968.
- [13] Я. Я. Блум, Я. Я. Саука. Изв. АН Латв. ССР, № 2, 135, 1968.
- [14] Y. K. Gupta. J. Indian Chem. Soc., 37, 755, 1960.
- [15] E. Schulek, E. Pungor, J. Groszperg. Acta Chim. Hung., 4, 429, 1954.

Поступило в Редакцию 5 июня 1976 г.