Методы и объекты химического анализа, 2006, т. 1, № 2, С. 123–126.

Спектрофотометрическое определение общего содержания активирующей добавки европия во фтороалюминате лития-стронция

Т.И. Ивкова, Р.П. Панталер, А.Б. Бланк

Государственное научное учреждение "Научно-технологический комплекс "Институт монокристаллов" пр. Ленина, 60, 61001, Харьков, Украина; тел. +38(057) 3410106; e-mail: ivkova@isc.kharkov.com

Разработана спектрофотометрическая методика определения общего содержания активирующей добавки европия во фтороалюминате лития-стронция – $LiSrAlF_6$:Eu. В качестве аналитической формы выбран комплекс Eu(III) с хлорфосфоназо III (ХФЗ III). Найдены оптимальные условия, позволяющие определять от 0,05 до 1,0 мас.% европия в образцах $LiSrAlF_6$:Eu без отделения стронция и алюминия. Погрешность определения характеризуется значениями S_r = 0,15-0,18.

Proposed analysis method for determination from 0.05 to 1.0 mas.% of europium addition agent in the $LiSrAlF_6$:Eu crystals using as thermoluminescence dosimeter and laser. The method enables to determine the europium in this material without preliminary separation the base elements namely strontium and aluminium. The error of determination is characterized by $S_r \leq 0,15$.

Ключевые слова: *спектрофотометрия, хлорфосфоназо III, европий, фтороалюминат лития-стронция*
Keywords: *spectrophotometry, chlorophosphonazo III, europium, fluoroaluminate lithium-strontium*

При активировании европием широкозонные кристаллы с гексагональной решеткой $LiSrAlF_6$:Eu приобретают новые оптические свойства. Это определяет многообразие возможностей их применения в качестве термолюминесцентных дозиметров и лазеров [1]. Достоинством кристаллов $LiSrAlF_6$:Eu является то, что в отличие от других литийсодержащих материалов, они не гигроскопичны и, следовательно, более технологичны в приборостроении.

Обычно содержание активирующей добавки в кристаллах фтороалюмината лития-стронция находится в пределах от 0,05 до 1,0 мас.% европия. Для определения общего содержания европия в этих материалах нами в качестве аналитической формы выбран комплекс Eu(III) с хлорфосфоназо III (ХФЗ III) – бисазозамещённым производным хромотроповой кислоты [2,7-бис-(4-хлор-2-фосфиновая кислота фенил-азо) 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота]. Реагент мало селективен и даёт интенсивно окрашенные комплексы с большим числом металлоионов [2–4].

Основная трудность данной задачи заключалась в том, что анализ низких содержаний европия необходимо было проводить на фоне основных компонентов – стронция и алюминия, содержание которых в образце во много раз выше, чем добавка европия. Однако, благодаря тому, что комплексообразование ХФЗ III с алюминием (III), стронцием (II) и РЗЭ имеют различные зависимости от pH, а их комплексы поглощают в разных участках спектра, становится возможным проведение раздельного их определения.

Целью работы был поиск оптимальных условий для определения общего содержания добавки европия в $LiSrAlF_6$:Eu без отделения элементов основы.

Материалы и методика исследований

В работе использованы реагенты квалификации не ниже "ч.д.а."; ХФЗ III производства "Chemapol"; необходимую кислотность создавали 0,1 и 1,0 М растворами HCl; контролировали кислотность на pH-метре pH-150M.

Для разложения анализируемых образцов $LiSrAlF_6$:Eu использовали хлорную кислоту. Фтор, мешающий проведению анализа, удаляли осторожным упариванием растворов досуха; сухой остаток растворяли в 0,1М растворе HCl. После добавления растворов реактивов регистрировали спектры поглощения на спектрофотометре СФ-2000-02 ("ОКБ СПЕКТР", С.-Петербург, Россия) в кюветах с толщиной слоя 1 см.

В работе приняты следующие обозначения: оптическая плотность, измеренная относительно воздуха – A, относительно раствора сравнения – ΔA.

© Т.И. Ивкова, Р.П. Панталер, А.Б. Бланк

Результаты исследований и их обсуждение

В кислой области (pH ≤3,0) спектр поглощения комплекса ХФЗ III с европием (III) состава (1:1), как и с другими РЗЭ цериевой подгруппы, характеризуется наличием двух максимумов, из которых аналитическое значение имеет второй – в интервале 670–680 нм (рис. 1).

Из представленных на рис. 1 спектров поглощения при λ=670 нм нижняя кривая (1) соответствует реактиву – ХФЗ III, кривые (2–7) относятся к комплексу европия с ХФЗ III при начальной концентрации европия от 0,5 до 5,0 мкг/мл соответственно.

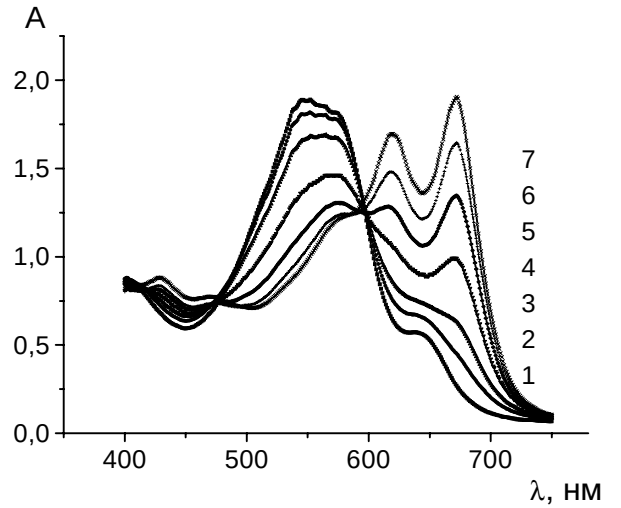

Рис. 1. Спектры поглощения ХФЗ III (кривая 1) и его комплекса с европием (кривые 2–7): $C_{ХФЗ\ III}$ = 4,5·10^{-5} моль/л; C_{Eu} = 0,5–5,0 мкг/мл; pH 1,0

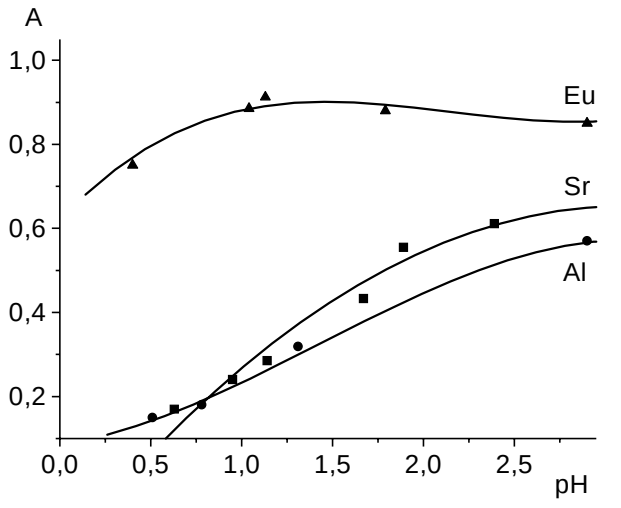

Рис. 2. Зависимость светопоглощения комплексов Eu(III), Al(III) и Sr(II) с ХФЗ III от pH раствора: C_{Eu}= 1·10^{-5} моль/л; C_{Al} =2·10^{-4} моль/л, C_{Sr}=1·10^{-4} моль/л; $C_{ХФЗ\ III}$=4·10^{-5} моль/л; λ=670 нм

Оптимальная область образования комплекса европия с ХФЗ III находится при pH от 0,85 до 1,5. При увеличении кислотности среды ниже pH 0,7 выход продукта комплексообразования уменьшается (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что светопоглощение соединений Al(III) и Sr(II) с ХФЗ III незначительно при pH, близком к 1,0, а оптимальная кислотность для определения этих металло-ионов с ХФЗ III находится в менее кислой области (pH ~ 2,5–5,0). Данные рис. 3 показывают, что более слабые полосы поглощения комплексов алюминия и стронция с ХФЗ III при pH=1,0 приблизительно на 20 нм смещены в коротковолновую область относительно максимума поглощения комплекса европия (λ = 670 нм). Маскирование Al(III)-ионов сульфосалициловой кислотой (H_2SSal), даёт возможность дополнительно снизить светопоглощение его комплекса с ХФЗ III. Это позволяет проводить определение европия в $LiSrAlF_6$:Eu без отделения указанных ионов металлов.

Закон Бугера-Ламберта-Бера соблюдается в области концентраций европия (III) 0,1–3,5 мкг/мл, или (0,07–2,3)·10^{-5} моль/л (рис. 4, кривая 1). В присутствии Al(III) и Sr(II) в концентрациях, получаемых при анализе $LiSrAlF_6$:Eu, интервал соблюдения линейности несколько сужается и составляет 0,2–2,7 мкг/мл, или (0,13–1,8)·10^{-5} моль/л Eu(III) (рис. 4, кривая 2).

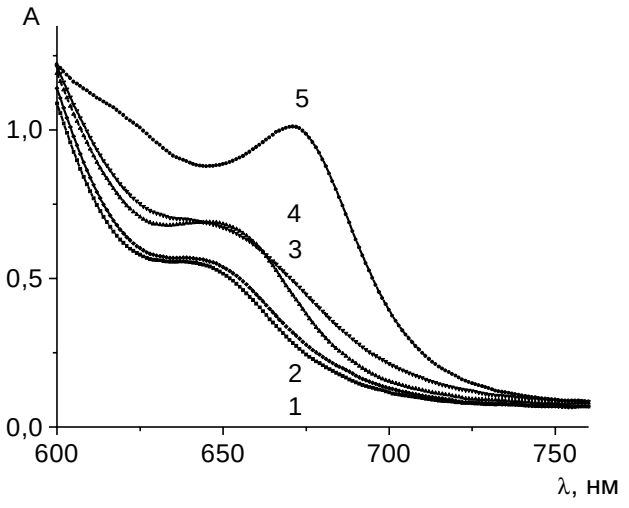

Рис. 3. Спектры поглощения реагента (1) и его комплексов с Al(III) в присутствии H_2SSal (2) и в её отсутствие (3); со Sr(II) (4) и Eu(III) (5).
C_{Eu}=1·10^{-5} моль/л; C_{Al}=2·10^{-4} моль/л, C_{Sr}=1·10^{-4} моль/л; C_R= 4·10^{-5} моль/л; C_{H_2SSal} = 0,2 моль/л; pH = 1,0

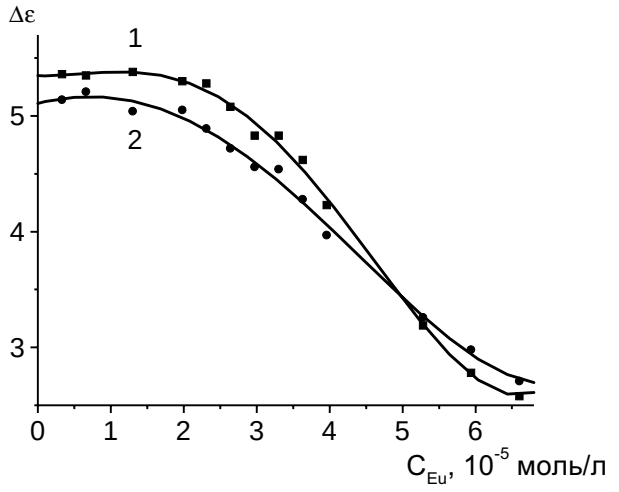

Рис. 4. Проверка области соблюдения закона Бугера-Ламберта-Бера для комплекса Eu(III) с ХФЗ III на чистых растворах (1), а также в присутствии Al(III) и Sr(II) (2). C_{Al} =2·10^{-4} моль/л; C_{Sr}=1·10^{-4} моль/л; $C_{ХФЗ\ III}$=4·10^{-5} моль/л; C_{H_2SSal} = 0,2 моль/л; pH=1,0; λ= 670 нм

В выбранных условиях: pH=1,0±0,1 и λ_{max}=670 нм – эффективный молярный коэффициент поглощения ($\Delta\varepsilon = \varepsilon_{комплекса} - \varepsilon_R$) комплекса европия с ХФЗ III равен (5,33±0,05)·10^4.

Для полного элиминирования влияния алюминия и стронция, как при построении градуировочного графика, так и при проведении анализа, элементы основы вводили в растворы сравнения в концентрациях, близких тем, которые содержатся в анализируемых образцах.

Таким образом, предложенные методические приёмы позволили проводить определение европия без отделения элементов основы – алюминия и стронция.

Разработанная методика определения европия заключается в следующем.

Навеску образца $LiSrAlF_6$:Eu массой около 0,05 г помещают в кварцевый тигель или стакан вместимостью 10–20 мл, прибавляют 2 мл 70%-ной $HClO_4$, и после растворения пробы осторожно, не допуская перегрева образца, выпаривают полученный раствор под инфракрасной лампой. Затем приливают 5 мл 0,1 М HCl и выпаривают полученный раствор ещё раз. Операцию прибавления 2 мл 0,1 М HCl и выпаривания раствора повторяют ещё 2 раза. Полученный остаток растворяют в 0,1 М растворе HCl, переносят в мерную колбу на 25 мл и доводят этой кислотой до метки. В мерную колбу вместимостью 10 мл отбирают 1 или 2 мл раствора, полученного при растворении пробы, прибавляют 1 мл 1 М HCl, 1 мл 2 М раствора H_2SSal, 1 мл 4,5·10^{-4} М раствора ХФЗ III и доводят объём раствора до метки водой.

В качестве холостой пробы используют раствор, полученный из образца $LiSrAlF_6$:Eu, не содержащего европия. При отсутствии такового можно использовать модельный раствор сравнения, содержащий элементы основы – Sr(II) и Al(III) – в концентрациях, соответствующих их содержанию в анализируемом образце.

Из представленных в таблице данных анализа образца $LiSrAlF_6$:Eu видно, что варьирование фона, на котором проводится определение европия с ХФЗ III в довольно широких пределах (от 300 до 600 мкг Sr(II) и от 50 до 100 мкг Al(III) существенного влияния на результаты определения Eu(III) не оказывает.

Заключение

Разработанная методика анализа позволяет определять от 0,05 до 1,0 мас.% добавки европия в кристаллах $LiSrAlF_6$:Eu – материале для термолюминесцентных дозиметров и лазеров – без предварительного отделения элементов основы – стронция и алюминия. Погрешность определения характеризуется значениями S_r = 0,15-0,18.

Литература

1. *Bayramian A., Marshall C., Wu J., Speth J., Payne S., Quarles G., Castillo V.* Ce:$LiSrAlF_6$ laser performance

Таблица. Результаты анализа образца $LiSrAlF_6$:Eu (P=0.95)

№ образца	$LiSrAlF_6$:Eu, г *	Состав раствора сравнения, мкг		n	S_r	Найдено Eu, мас.%
		Sr(II)	Al(III)			
1	1·10^{-3}	300	50	6	0,15	0,92±0,14
2	1·10^{-3}	400	100	3	0,14	1,1±0,2
3	2·10^{-3}	600	100	4	0,18	1,0±0,2

Примечание: * – масса пробы $LiSrAlF_6$:Eu, г в аликвотной части раствора

with antisolarant pump beam // J. Luminescence. – 1996. – 69. – P. 85–94.
2. *Меньков А.А., Непомнящая Н.А.* Спектрофотометрическое изучение взаимодействия РЗЭ цериевой подгруппы с хлорфосфоназо III // Журн. неорг. химии. – 1977. – 22, № 4. – С. 2135–2140.
3. *Сиванова О.В., Кожина Л.В.* Комплексообразование редкоземельных элементов с хлорфосфоназо III // Журн. неорг. химии. – 1980. – 25, № 8. – С. 943–951.
4. *Zhou Zhi-ming, Liu Wen-han, Cheng Li-fei.* Последние достижения в изучении комплексообразования ХФЗ III с РЗЭ и его аналитическое применение // J. Zhejiang Univ. Technol. – 2002. – 30. – P. 117–125. (цит. по РЖХим. – 2002. – 21. – 19Г.37).