Методи та об'єкти хімічного аналізу, 2009, т. 4, № 2, С. 153–158.

Определение содержания Eu^{2+} и Eu^{3+} во фторидах EuF_{3-x}

С.Б. Мешкова, В.П. Антонович, С.А. Тарасенко, З.М. Топилова,
В.Ф. Зинченко, Е.В. Тимухин, Н.А. Чивирева, Н.Н. Девятых

Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины
Люстдорфская дорога, 86, 65080 Одесса, Украина; e-mail:s_meshkova@ukr.net

Поступила: 23 января 2009 / Принята к опубликованию: 18 ноября 2009

Показана возможность неразрушающего контроля содержания форм европия в разных степенях окисления при совместном присутствии в EuF_{3-x}. Установлены оптимальные условия одновременного возбуждения Eu^{2+} и Eu^{3+} в твердых образцах и количественного их определения на основании значений интегральной интенсивности их полос в спектрах люминесценции и общего содержания европия.

Meshkova S.B., Antonovich V.P., Tarasenko S.A., Topilova Z.M., Zinchenko V.F., Timukhin E.V., Chivireva N.A., Devyatykh N.N. The determination of Eu^{2+} and Eu^{3+} contents in fluorides EuF_{3-x} *– The possibility of nondestructive control of Europium forms content in the different oxidation degrees at their both presence in EuF_{3-x} was showed. The optimal conditions of simultaneous Eu^{2+} and Eu^{3+} excitation in solids and quantitative their determination on the base calculated integral intensities of all bands in luminescence spectrum and general quantity of europium in fluoride were found established.*

Ключевые слова: *люминесценция, фториды европия, Eu^{2+}, Eu^{3+}*
Keywords: *luminescence, europium fluorides, Eu^{2+}, Eu^{3+}*

Спектроскопические свойства ионов лантанидов (Ln) делают их практически незаменимыми в качестве активаторов люминесценции при получении материалов, успешно применяемых в различных областях науки, техники, медицины. В зависимости от условий синтеза и компонентов матрицы лантаниды с достаточно низкими потенциалами восстановления, такие как европий, самарий, иттербий, могут частично или полностью переходить в низшее валентное состояние (Ln^{2+}). В качестве примесных они могут существенно улучшать характеристики оптических материалов: механические, электрические и магнитные. Европий характеризуется наиболее высоким потенциалом восстановления в водных растворах (–0,47 В) по сравнению с самарием (–2,0 В) и иттербием (–1,15 В) [1], что и определило преимущественное его практическое использование.

Трудность определения Eu^{2+} связана с его быстрым окислением в растворах до Eu^{3+}. В связи с этим Eu^{2+} и Eu^{3+} совместно могут находиться только в твердых соединениях – фторидах, сульфофторидах, сульфидах. Известен косвенный метод титриметрического определения Eu^{2+} в присутствии Eu^{3+} во фторидах европия, основанный на растворении пробы в H_3PO_4 в присутствии титрованного раствора окислителя – ванадия (V), избыток которого оттитровывают солью Fe (II). По количеству восстановленного ванадия судят о содержании в пробе Eu^{2+} – единственного восстановителя в исследуемой системе. При этом, однако, достоверно можно определять от нескольких до десятков процентов Eu^{2+} [2]. Авторами [3] разработан неразрушающий метод определения Eu^{2+} с использованием спектроскопии диффузного отражения (ДО), в котором проводят регистрацию спектров ДО Eu^{2+} в УФ области спектра (200–400 нм), а Eu^{3+}- в ближней ИК-области (1600–2400 нм), и на основании зависимости между интенсивностью полос спектра отражения и содержанием Eu^{2+} (1–15%) находят количество его в анализируемом образце. Однако и этот метод непригоден для определения низких содержаний Eu^{2+} – $n\cdot10^{-1}$– $n\cdot10^{-3}$% и ниже.

Люминесцентный метод определения лантанидов отличается высокой чувствительностью, а в ряде случаев – и селективностью [4]. В [5–7] приведены спектроскопические характеристики Eu^{2+} в различных матрицах. Авторы [8] при УФ-возбуждении (λ = 325 нм) наблюдали голубую люминесценцию Eu^{2+} ($\lambda_{макс}$ = 422 нм) и красную Eu^{3+} (590–620 нм) в KCl. Однако в литературе отсутствуют сведения об определении по спектрам люминесценции твердых образцов присутствующих совместно разных валентных форм европия.

В данной работе изучена возможность неразрушающего люминесцентного контроля содержания

© С.Б. Мешкова, В.П. Антонович, С.А. Тарасенко, З.М. Топилова, В.Ф. Зинченко, Е.В. Тимухин, Н.А. Чивирева, Н.Н. Девятых

форм Eu^{2+} и Eu^{3+} при их совместном присутствии в EuF_{3-x}.

Материалы и методика исследований

Фторид Eu^{2+}, полученный восстановлением EuF_3 элементным кремнием, вводили в расплав NaCl-KCl, который выдерживали в атмосфере гелия в течение 2-х часов при 700°С, после чего резко охлаждали. Содержание Eu^{2+} в нем оценено 3,2%. Фторид Eu^{3+} получали путем фторирования Eu_2O_3 или осаждением EuF_3 из растворов хлорида европия (III) фтороводородной кислотой квалификации "ч.д.а." [9].

Частичное восстановление Eu^{3+} до Eu^{2+} проводили спеканием EuF_3 с элементным кремнием при разных его добавках:

$6\ EuF_3+Si \rightarrow\ 2\ Eu_2EuF_7+SiF_4\uparrow$

$8\ EuF_3+Si \rightarrow 4\ EuEuF_5+SiF_4{}^{\circledR}\uparrow$

Искусственные смеси фторидов с различным содержанием в них Eu^{2+} и Eu^{3+} готовили смешиванием в разных пропорциях EuF_2 (в эквимолярной смеси KCl-NaCl) и EuF_3. Необходимость использования не EuF_2, а его "раствора" в NaCl-KCl обусловлена практически полным отсутствием люминесценции первого.

Разложение твердых образцов фторидов европия проводили смесью кислот HNO_3 ($HClO_4$) и H_3BO_3. Общее содержание европия в подготовленных пробах находили титрованием раствором трилона Б с индикатором ксиленоловым оранжевым [10].

Все использованные реагенты были квалификации не ниже ч.д.а., 0,05 М раствор трилона Б готовили из фиксанала, 0,1 М раствор H_3BO_3 – из навески кислоты квалификации х.ч. Использовали разбавленные растворы HNO_3 и $HClO_4$ (1:3). 10%-ный раствор NaOH для нейтрализации проб после кислотного вскрытия готовили разбавлением 40%-го раствора NaOH, не содержащего карбонатов, бидистиллятом без CO_2. В работе был использован также ацетатный буферный раствор с pH 5,2 ± 0,2. Водный $1\cdot10^{-3}$ М раствор ксиленолового оранжевого (индикатор) готовили из точной навески препарата.

Спектры люминесценции регистрировали на дифракционном спектрометре СДЛ-1 в специальных кюветах для твердых образцов с толщиной слоя исследуемого порошкообразного материала 1мм. Люминесценцию твердых образцов возбуждали ртутной лампой ДРШ-250, выделяя УФ-излучение светофильтром УФС-2.

Для монохроматического возбуждения люминесценции при снятии спектров возбуждения европия в разных валентных состояниях (Eu^{2+} и Eu^{3+}) использовали Хе-лампу ДКСШ-150 и монохроматор МСД-1.

Индивидуальность и фазовую чистоту используемых фторидов европия контролировали рентгенофазовым методом на спектрометре ДРОН-3М с использованием CuK_α–излучения.

Результаты исследований и их обсуждение

При количественном определении содержания форм европия в разных степенях окисления необходима регистрация их спектров люминесценции в одинаковых условиях. Возбуждение Eu^{2+} и Eu^{3+} в одной и той же или разных матрицах иногда проводят светом с разными длинами волн, что обеспечивает максимальное возбуждение каждой валентной формы европия. Однако, зная оптимальные условия возбуждения Eu^{2+} и Eu^{3+} в том или ином соединении, можно найти "среднюю" длину волны возбуждающего излучения, что обеспечит возможность эффективного возбуждения обеих форм в практически равной степени.

Как видно из спектров возбуждения и люминесценции, представленных на рис. 1, максимум возбуждения Eu^{2+} в образце EuF_2 в NaCl-KCl наблюдается в области 350–380 нм, а максимум 4f–5d люминесценции его – при 432нм. Наличие нескольких

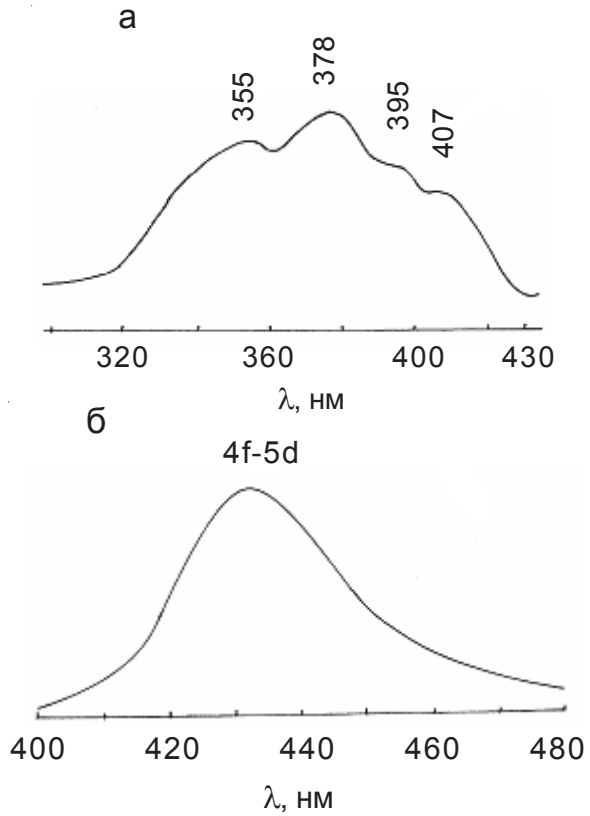

Рис. 1. Спектры возбуждения ($\lambda_{люм}$ = 432 нм) – а и люминесценции ($\lambda_{возб}$ = 347 нм) – б Eu^{2+}в образце EuF_2 в NaCl – KCl.

максимумов в спектре возбуждения люминесценции свидетельствует о существовании нескольких центров свечения Eu^{2+} в образце. Это обусловлено тем, что условия термообработки влияют как на валентное состояние европия в образцах, так и фазовый состав. При этом кубическая фаза EuF_2 может включать в себя иные фазы Eu^{2+}, имеющие собственные полосы возбуждения [5].

В спектре возбуждения Eu^{3+} в образце EuF_3 ($\lambda_{люм}$ = 591 нм) наблюдаются два максимума при 317 и 396 нм, а также континуум в области 360–390 нм с интенсивностью возбуждения, сравнимой с таковой при λ = 317 нм (рис. 2,а). Спектр люминесценции Eu^{3+} в EuF_3 ($\lambda_{возб}$ = 395 нм), представленный на рис. 2,б, содержит полосы, соответствующие переходам $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2,3,4}$.

Возбуждение люминесценции европия, как и других Ln, светом ртутной лампы имеет как преимущества – интенсивные узкие линии в спектре испускания ртути, так и недостатки – немонохроматический свет за счет использования светофильтров, пропускающих не одну, а несколько линий ртути (но в разной степени). Так, светофильтр УФС-2 пропускает наиболее интенсивную линию ртути 365 нм (относительная квантовая интенсивность – 1,0) на 100% (условно), а менее интенсивную линию 313 нм (относительная квантовая интенсивность – 0,5) на ~ 60%. В этом случае важно знать "участие" каждой Hg-линии в возбуждении люминесценции иона лантанида.

Поскольку из спектров возбуждения EuF_2 (в эквимолярной смеси NaCl-KCl) и EuF_3 (рис. 1 и 2) следует, что излучение с длиной волны 313 нм не участвует в возбуждении Eu^{2+} и Eu^{3+}, а 365 нм эффективно возбуждает европий и в двух-, и в трехвалентном состояниях, возможно использование ртутной лампы ДРШ-250 и светофильтров УФС-2 или Hg-365 для выделения самой интенсивной линии ртути в ее спектре с λ = 365 нм. Преимущества использования ее видны из сравнения спектров люминесценции образца искусственной смеси EuF_3 и EuF_2 (в NaCl-KCl) при возбуждении люминесценции Eu^{2+} и Eu^{3+} светом с λ =365нм, выделенным монохроматором МСД-1 из излучения Хе-лампы (рис. 3,а) и светофильтром УФС-2 из излучения Hg-лампы (рис. 3, б).Следует отметить также "чистоту" спектра Eu^{2+}, который в случае возбуждения Хе-лампой осложнен суперпозицией ее линий.

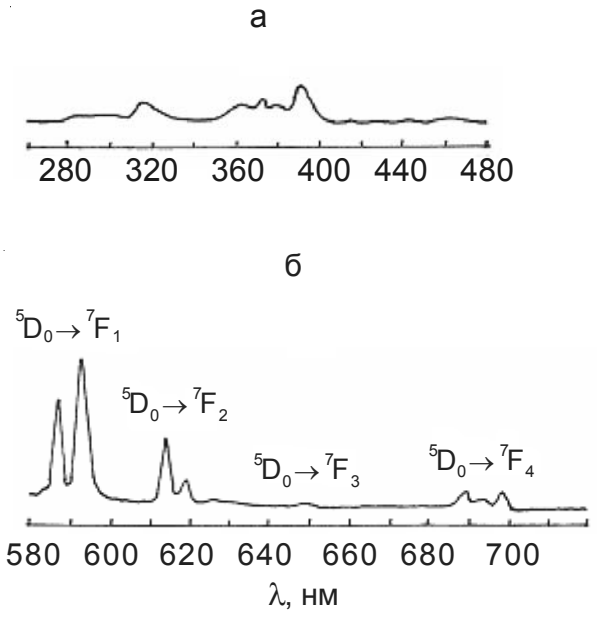

Рис. 2. Спектры возбуждения ($\lambda_{люм}$ = 591 нм) – а и люминесценции ($\lambda_{возб}$ = 395 нм) – б Eu^{3+} в образце EuF_3.

В выбранных условиях возбуждения люминесценции европия светом Hg-лампы проводили регистрацию спектров всех анализируемых образцов фторидов. На основании полученных данных находили значения интегральной интенсивности люминесценции полос (Σ_I): одной диффузной в случае Eu^{2+} и всех полос в спектре Eu^{3+}, а затем их отношение $\{\Sigma_I(Eu^{3+}) / \Sigma_I(Eu^{2+})\}$, отражающее соотношение форм Eu^{3+}/ Eu^{2+} при их совместном присутствии.

Методика определения содержания Eu^{2+} и Eu^{3+} в их фторидах состоит из двух этапов.

1. *Определение соотношения Eu^{3+}/Eu^{2+} в твердых образцах фторидов.*

Образец тщательно растирают в агатовой ступке, помещают в углубление кюветы для твердых образцов и регистрируют спектр люминесценции Eu^{2+} в области 400–500 нм, а Eu^{3+} – в участке 580–720 нм, возбуждая ее излучением Hg-лампы с λ = 365 нм. После этого находят значения интегральной интенсивности (Σ_I) 4f-5d полосы Eu^{2+} (λ = 420–500 нм), всех f–f полос Eu^{3+} (λ = 580–700 нм)и их отношение $\Sigma_I(Eu^{3+})/\Sigma_I(Eu^{2+})$, соответствующее соотношению этих форм европия в образце. Программное обеспечение к СДЛ-1 обеспечивает получение значений интегральной интенсивности люминесценции Eu^{2+} с общей погрешностью 2%, а в случае Eu^{3+}–5%, что связано с многополосностью его спектра.

2. *Определение общего содержания европия в образце и каждой его формы – Eu^{3+} и Eu^{2+}.*

Для определения общего содержания европия навеску фторида (0,1±0,0002) г растворяют в тефлоновом стакане смесью кислот HNO_3 ($HClO_4$) и H_3BO_3, избыток их удаляют. При этом борная кисло-

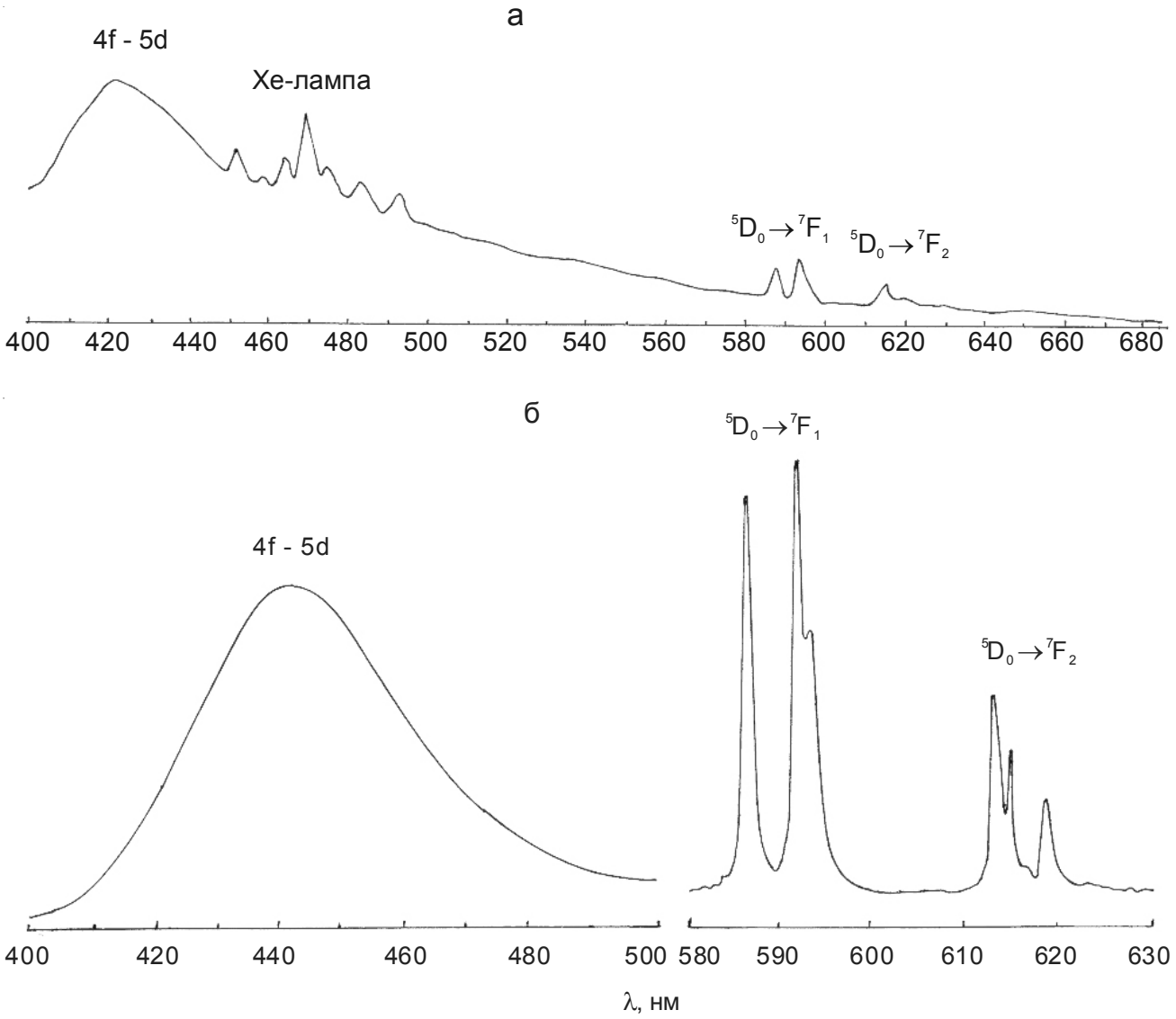

Рис. 3. Спектр люминесценции искусственной смеси EuF_2 (в NaCl-KCl) и EuF_3 (2:8) при возбуждении светом с λ = 365 нм Хе-лампы (а) и Hg-лампы (б).

та улетучивается в форме фторида бора, а избыток её дальнейшему определению не мешает. Сухой остаток растворяют в бидистиллированной воде и количественно переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, получая исходный раствор пробы.

Комплексонометрическое определение общего содержания европия проводят титрованием аликвотной части исходного раствора пробы раствором трилона Б в присутствии ксиленолового оранжевого в качестве индикатора.

Из общего содержания европия в образце и соотношения Eu^{3+}/Eu^{2+} в нем находят содержание каждой валентной формы.

В табл. 1 приведены результаты титриметрического определения суммарного содержания европия во фторидах EuF_3, EuF_2 (в NaCl-KCl), а также в образцах Eu_2EuF_7 и $EuEuF_5$, полученных твердофазным синтезом из EuF_3 с добавлением элементного кремния в мольном соотношении EuF_3:Si = 6:1 и 8:1, соответственно. Как видно из приведенных данных, результаты титриметрического определения содержания европия в исследуемых фторидах удовлетворительно совпадают с введенным его количеством по условиям синтеза.

Зная общее содержание европия в образце (ΣEu, мас. %) и соотношение форм (Eu^{3+}/Eu^{2+}), найденное из значений интегральной интенсивности люминесценции их полос, мы попытались рассчитать содержание каждой формы в образце. При сопоставлении полученных результатов с данными рентгенофазового анализа (РФА) оказалось, что такая схема анализа может быть использована для фторидов евро-

Таблица 1. Результаты определения общего содержания европия (ΣEu, мас. %) во фторидах (n = 5, P = 0,95)

№ п/п	Образец	Массовая доля Eu, %		
		по условиям синтеза	установлено титриметрически	S_r, %
1	EuF_2 (в NaCl-KCl)	3,20	3,2 ± 0,3	0,7
2	EuF_3	72,72	72,6 ± 0,5	0,6
3	Eu_2EuF_7	77,42	73,2 ± 0,7	0,5
4	$EuEuF_5$	76,12	74,7 ± 0,4	0,8

пия, полученных без введения восстановителя, каким является элементный кремний. Если в случае модельных смесей EuF_{3-x} (0,03–17,58 мас. % Eu^{3+} и $2{,}8\cdot10^{-2}$–0,44 мас. % Eu^{2+}) графики зависимости интенсивности люминесценции от содержания Eu^{3+} (EuF_3) и Eu^{2+} (EuF_2) в образце прямолинейны в области низких их концентраций (рис. 4, а, б), то в случае фторидов европия, полученных с разной степенью восстановления его элементным кремнием (EuF_3:Si = 10:1; 5:1; 1:1; 1:2) на графике $I_{люм} - C_{Eu2+}$ наблюдается излом для соотношения EuF_3 : Si = 1:1 (рис. 5,а). При этом, по-видимому, вследствие образования промежуточных соединений с преобладанием кубической формы, характерной для EuF_2, сильно подавляется люминесценция EuF_3, в результате чего резко изменяется соотношение интегральных интенсивностей люминесценции Eu^{3+} и Eu^{2+} в пользу Eu^{2+}, что на порядок величины и более отличается от данных РФА.

Результаты определения разных валентных форм европия в EuF_3 и EuF_2 (в эквимолярной смеси NaCl – KCl) представлены в таблице 2.

Как видно из приведенных данных, люминесцентным методом возможно определение сотых долей процента одной валентной формы европия в присутствии другой в его фторидах, что значительно

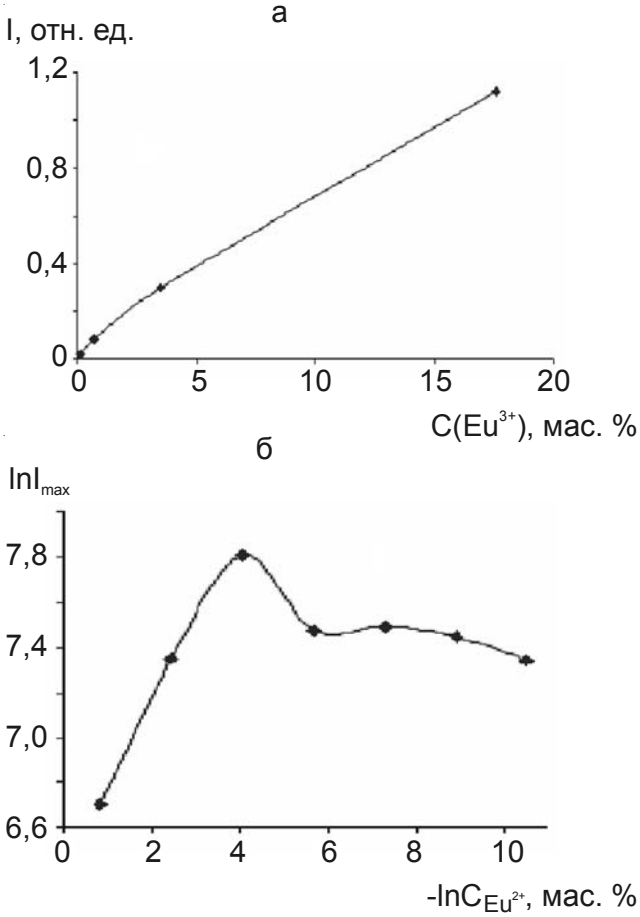

Рис. 4. Зависимость интенсивности люминесценции Eu^{3+} (а) и Eu^{2+}(б) от содержания их в модельных смесях EuF_{3-x}. ($\lambda_{люм}$: Eu^{2+} – 432 нм; Eu^{3+} – 591 нм).

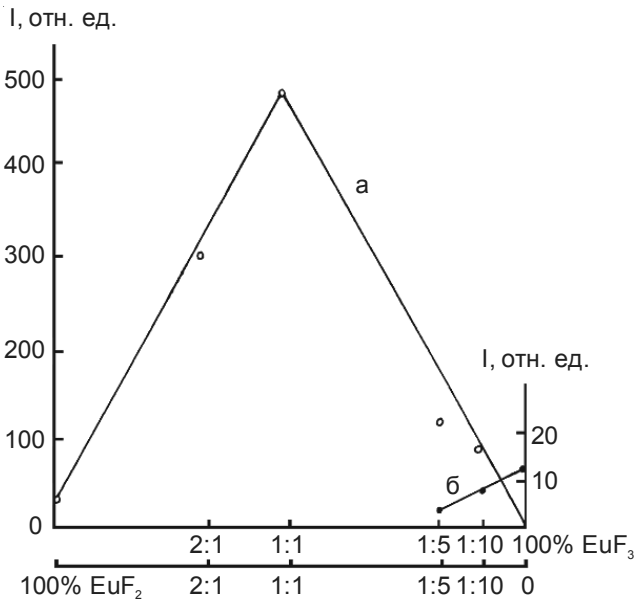

Рис. 5. Изменение интенсивности люминесценции Eu^{2+} (а) и Eu^{3+} (б) во фторидах, полученных восстановлением EuF_3 элементным кремнием при разных их соотношениях EuF_3:Si=1:2; 1:1; 5:1; 10:1. ($\lambda_{люм}$: Eu^{2+} – 432 нм; Eu^{3+} – 591 нм).

Таблица 2. Результаты люминесцентного определения форм Eu^{2+} и Eu^{3+} во фторидах европия, исходя из общего его содержания (табл. 1)

№	Образец	$\frac{\Sigma_I Eu^{3+}}{\Sigma_I Eu^{2+}}$	Массовые доли Eu^{3+}и Eu^{2+}, %			
			по условиям синтеза		по результатам титриметрии	
			Eu^{3+}	Eu^{2+}	Eu^{3+}	Eu^{2+}
1	EuF_2 (в NaCl-KCl)	1:340	0,01	3,20	0,01	3,24
2	EuF_3	8,33: 1	64,92	7,79	64,89	7,79

ниже минимально определяемых содержаний их титриметрическим и спектрофотометрическим методами.

Из проведенного изучения следует, что матрица как самого фторида европия, так и допированная ним, оказывает существенное влияние на образование промежуточных соединений разной кристаллической формы, что в конечном счете изменяет и характер спектра, и соотношение интенсивностей люминесценции разных валентных форм европия. В случае других соединений европия, содержащих его разновалентные формы, других методов получения EuF_{3-x} для неразрушающего люминесцентного определения Eu^{2+} : Eu^{3+} необходимо использовать предложенную здесь схему поиска оптимальных условий анализа.

Авторы выражают благодарность д.х.н. Доценко Владимиру Павловичу за оказание помощи в проведении экспериментов и их обсуждении.

Литература

1. *Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А., Давиденко Н.К., Крисс Е.Е., Ермоленко В.И.* Химия комплексных соединений редкоземельных элементов.– Киев: Наук. думка, 1966. – 493 с.
2. *Stoyanova I.V., Antonovich V.P., Efryushina N.P.* Titrimetric determination of Eu (II, III) in some luminescent materials // Functional Materials. – 2001. – 8. – P. 404–406.
3. *Антонович В.П., Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Тимухин Е.В., Зинченко В.Ф., Ефрюшина Н.П.* Идентификация и количественное определение некоторых органических соединений лантанидов спектроскопией диффузного отражения // Журн. аналит. химии. – 2007. – 62. – С. 263–269.
4. *Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В.* Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. – Киев: Наук. думка, 1989. – 256 с.
5. *Dorenbos P.* Energy of the Eu^{2+} 5d-state relative to the conduction band in compounds // J. Luminesc. – 2008. – 128. – P. 578–582.
6. *Blasse G.* Special cases of divalent lanthanide emission // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. – 1961. – 33. – P. 175–180.
7. *Dorenbos P.* Energy of the first $4f^7$-$4f^6$5d transition of Eu^{2+} in inorganic compounds // J. Luminesc. – 2003. – 104. – P. 239–260.
8. *Kang Yun-Gill, Nah Min-Kook, Sohn Youngku.* Luminescence from KCl co-doped with Eu^{2+} and Eu^{3+} ions // J. Phys.: Condensed Mater. – 2000. – 12. – P.199–203.
9. *Тимухин Е.В., Зинченко В.Ф., Еремин О.Г., Ковалевская И.П., Топилова З.М.* Взаимодействие, состав и оптические свойства фаз системы $MgF_2(MgO)$-EuF_3 // Журн. неорган. химии. – 2007. – 52. – С. 99–1004.
10. *Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г.* Комплексные соединения в аналитической химии. – М.: Мир, 1965. – С. 249.