# Спектрофотометрическое определение активирующих добавок Pr (III) и Eu (III) с хлорфосфоназо (III) в сцинтилляторах на основе $BaI_2$

**Т.И. Ивкова**

Государственное научное учреждение “Научно-технологический комплекс "Институт монокристаллов" НАНУ; пр. Ленина, 60, г. Харьков, 61001, Украина; e-mail: ivkova@.isc.kharkov.com

Поступила: 23 ноября 2009 г./ Принята к публикации: 12 марта 2010 г.

*Изучены условия для спектрофотометрического определения активирующих добавок празеодима и европия в сцинтилляторах $BaI_2$:Pr / Eu. В качестве аналитической формы выбраны комплексы Pr (III) и Eu (III) с хлорфосфоназо III. Погрешности определения характеризуются значениями относительного стандартного отклонения Sr ≤0,1 (P=0,95).*

***SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF DOPING ADDITIONS PR (III) AND EU (III) WITH CHLORPHOSPHONAZO III IN THE SCINTILLATORS ON THE BASE OF $BAI_2$. T.I.IVKOVA.***

*- The conditions for spectrophotometric determination of praseodymium and europium doping additions contained in the scintillators: $BaI_2$Pr/Eu are established. As an analytic form Pr (III) and Eu (III) complexes with chlorphosphonazo III are chosen. The determination errors are characterized by the values of relative standard deviation Sr ≤ 0,1 (P = 0,95).*

***Ключевые слова:*** *Ключевые слова: спектрофотометрия, хлорфосфоназо III, европий(III), празеодим (III), сцинтилляторы*

***Key words:*** *spectrophotometry, chlorophosphonazo III, europium (III), praseodymium (III), scintillators*

Известно, что некоторые галогениды щелочноземельных элементов (ЩЗЭ), легированные редкоземельными элементами (РЗЭ), например, европием, празеодимом, гадолинием, являются перспективными сцинтилляторами [1].

Среди химических методов определения РЗЭ наибольшее практическое применение получили спектрофотометрические методы, основанные на измерении спектров поглощения комплексных соединений этих элементов с различными органическими реагентами [2]. В данной работе для определения Pr (III) и Eu (III) ионов в качестве комплексообразователя нами был использован хлорфосфоназо III (ХФЗ III) – бисазозамещённое хромотроповой кислоты. Цветные реакции РЗЭ с ХФЗ III отличаются высокой чувствительностью и контрастностью [3-5]. К недостатком этого реагента следует отнести невысокую избирательность, поскольку он даёт хорошо окрашенные прочные комплексы не только с РЗЭ, но и с большим числом других металло-ионов, в том числе и со ЩЗЭ.

Целью данной работы было изучение условий взаимодействия празеодима и европия с ХФЗ III в присутствии бария и разработка на основе полученных результатов чувствительной и селективной спектрофотометрической методики определения примесей Pr (III) и Eu (III) в образцах сцинтилляторов $BaI_2$:Pr / Eu. без отделения основного компонента – бария.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали стандартные растворы хлоридов празеодима (III) и европия (III) (1 мг/мл), которые готовили по точным навескам из соответствующих оксидов высокой чистоты растворением в 1,0 М растворе HCl. Концентрацию полученных растворов контролировали комплексонометрически. Рабочие растворы европия и празеодима готовили



© Т.И. Ивкова

разбавлением исходных растворов 0,1 М HCl. Стандартный раствор бария с концентрацией 1 мг/мл готовили растворением точной навески BaI2·2H2O ос.ч. в воде; концентрацию бария устанавливали гравиметрически. В работе использовали реагент ХФЗ III производства «Chemapol»; все растворы готовили на бидистиллированной воде. Необходимую кислотность растворов создавали 0.1 и 1.0 М растворами HCl; кислотность контролировали на pH-метре pH-150 M, спектры поглощения измеряли на спектрофотометре СФ 2000-02 (ЗАО «ОКБ СПЕКТР» С.- Петербург, Россия) в кюветах с толщиной слоя 1см.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе были измерены спектры поглощения ХФЗ III и его комплексов с Pr (III), Eu (III) и Ba (II) ионами в кислой области (pH £ 3,0). Из рис.1 видно, что спектр поглощения ХФЗ III имеет один широкий максимум при 550…575 нм и второй – при 640-650 нм. Спектры поглощения комплексов Pr (III) и Eu (III) с ХФЗ III состава (1:1) в тех же условиях характеризуются наличием двух максимумов, из которых аналитическое значение имеет второй – при 670 нм.

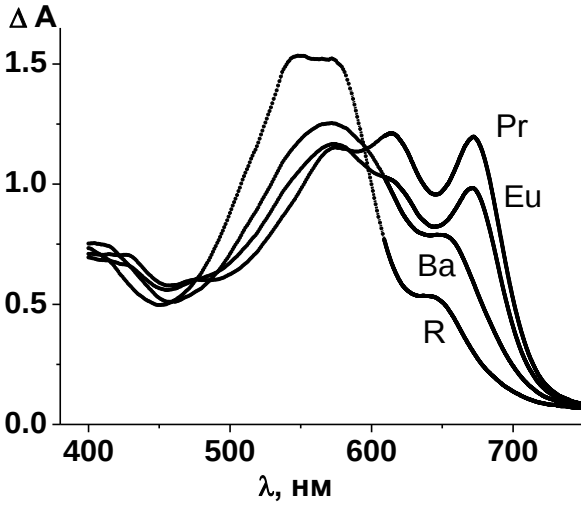


**Рис. 1.** Спектры поглощения ХФЗ III (R) и его комплексов с Pr (III), Eu (III) и Ba (II); с (моль/л): $R = 4{,}5\cdot10^{-5}$; $Pr = 7{,}1\cdot10^{-6}$; $Eu = 6{,}6\cdot10^{-6}$; $Ba = 7{,}3\cdot10^{-5}$; pH=1,0.

При поиске оптимальных условий для спектрофотометрического определения примесей ионов РЗЭ в BaI2 было экспериментально рассмотрено влияние кислотности растворов на реакцию взаимодействия Pr (III), Eu (III) и Ba (II) ионов с ХФЗ Ш. Полученные зависимости изменения светопоглощения растворов от pH (рис.2) показывают, что реакция Pr (III) и Eu (III) ионов с ХФЗ III наиболее чувствительна в области pH от 0,85 до 1,5.

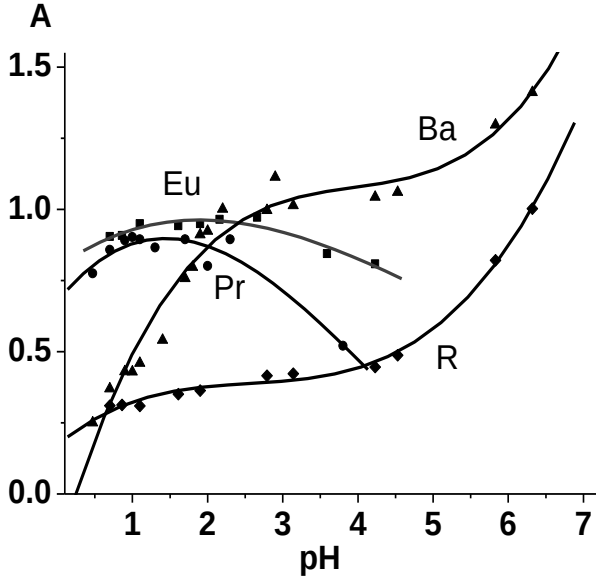


**Рис. 2.** Зависимость светопоглощения ХФЗ III и его комплексов с Pr (III), Eu (III) и Ba (II) от pH; с (моль/л): $R = 4{,}5\cdot10^{-5}$; $Pr = 1{,}4\cdot10^{-5}$; $Eu = 1{,}3\cdot10^{-5}$; $Ba = 7{,}3\cdot10^{-5}$

Найдено, что оптимальные значения кислотности для реакции Pr (III) и Eu (III) с ХФЗ III приходятся на область pH 1,0 ± 0,1. При этих условиях комплексообразование ионов Ba (II) с ХФЗ III протекает слабо, оптимальный выход продукта этого взаимодействия находится в области pH ≥ 5,0. Полученные зависимости подтверждаются литературными данными о константах стойкости комплексов ХФЗ III с $Ba^{2+}$ – $BaH_4R^{2-}$ lg β = 1,82±0,25 [6], $Pr^{3+}$ – $PrH_3R^{2-}$ lg β = 16,9 и $Eu^{3+}$ – $EuH_3R^{2-}$ lg β = 16,32 [7].

При сравнении спектров поглощения ХФЗ III и его комплексов с Pr (III), Eu (III) и Ba (II) ионами, представленных на рис.1, видно, что в кислой среде максимум поглощения бариевого комплекса смещён в коротковолновую область приблизительно на 20 нм относительно максимумов поглощения комплексов празеодима и европия, что даёт возможность в оптимальных условиях (pH = 1,0 и $\lambda_{max}$= 670 нм) проводить спектро фотометрическое определение примеси

РЗЭ в $BaI_2$ без отделения основного компонента – бария.

Проверка выполнения закона Бера показала, что линейные зависимости изменения светопоглощения комплексов празеодима и европия с ХФЗ III от концентрации этих металло-ионов в растворе очень близки между собой и соблюдаются в области $(0,13\text{-}1,4)\cdot10^{-5}$ моль/л Pr (III) и $(0,13\text{-}1,9)\cdot10^{-5}$ моль/л Eu (III).

*Методика определения празеодима и европия.*

Навеску образца $BaI_2$:Pr / Eu массой около 0,05-0,1 г (в зависимости от ожидаемого содержания РЗЭ) растворяют в 0.1 М HCl в мерной колбе вместимостью 50 мл. Отбирают 1 – 2 мл полученного раствора в мерную колбу вместимостью 10 мл, прибавляют 1 мл 1М HCl, 1 мл рабочего раствора ХФЗ III и доводят объём раствора до метки водой. В качестве холостой пробы используют раствор сравнения, содержащий $BaI_2$ без добавок РЗЭ.

Разработанная методика была проверена по методу «введено-найдено» на модельных смесях.

В табл.1 приведены метрологические характеристики методик определения европия и празеодима в присутствии йодида бария.

Результаты определения массовых концентраций празеодима в образцах $BaI_2$:Pr, полученные по представленной спектрофотометрической методике с ХФЗ III, хорошо совпадают с результатами комплексонометрического определения Pr (III) с ксиленоловым оранжевым по известной методике [8]. Сравнительные данные, приведенные в таблице 2, подтверждают правильность разработанной методики и отсутствие систематической погрешности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенных исследований разработана достаточно чувствительная спектрофотометрическая методика определения активирующих добавок празеодима и европия с ХФЗ III в образцах сцинтилляторов $BaI_2$:Pr / Eu без отделения основного компонента – бария. Погрешности определения Pr (III) и Eu (III) характеризуются значениями относительного стандартного отклонения $S_r \le 0,1$ (*P=0,95*).

**Таблица 1**. ***Результаты проверки методики определения европия и празеодима по методу «введено-найдено», (P=0,95).***

| **Введено** | **Найдено** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Eu / Pr, мкг | Eu, мкг | n | $S_r$ | Pr, мкг | n | $S_r$ |
| 5,0 | 4,7 ± 0,2 | 6 | 0,04 | 4,1 ± 0,3 | 5 | 0,09 |
| 10,0 | 9,6 ± 0,2 | 3 | 0,02 | 9,6 ± 0,8 | 3 | 0,07 |
| 20,0 | 19,6 ± 0,5 | 3 | 0,01 | 20,7 ± 0,9 | 3 | 0,01 |

**Таблица 2.** ***Результаты анализа образцов $BaI_2$:Pr, полученные двумя методами (P=0,95)***

| **Образцы $BaI_2$:Pr** | Спектрофотометрический метод | | | Титриметрический метод | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Найдено, масс. % | n | $S_r$ | Найдено, масс. % | n | $S_r$ |
| 1 | 1,79±0,10 | 9 | 0,07 | 1,71±0,15 | 6 | 0,08 |
| 2 | 5,04±0,22 | 6 | 0,04 | 4,88±0,09 | –«– | 0,02 |
| 3 | 4,36±0,41 | 3 | 0,04 | 4,88±0,09 | –«– | 0,02 |


© Т.И. Ивкова

## ЛИТЕРАТУРА


1. *K. Govinda Rajan, A. Jestin Lenus. X-ray excited optical luminescence studies on the system BaXY (X,Y =F, Cl, Br, I) // J. of Physics Indian Academy of Sciences. – 2005. – 65, № 2. – P. 323–338.*

2. *Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. – Київ: Наук. думка. 1989. – 256 с.*

3. *Сиванова О.В., Кожина Л.В. Комплексообразование редкоземельных элементов с хлорфосфоназо III. // Журн. неорг. хим. – 1980. – 25, № 8. – С. 943–951.*

4. *Zhou Zhi-ming, Liu Wen-han, Cheng Li-fei. Recent achievements in the study of complexation of chlorphosphonaso III with REE and its analytical usage // J. Zhejiang Univ. Technol. – 2002. – 30. – P. 117 – 125.*

5. *Бугаевский А.А., Дрозд А.А. Равновесия комплексообразования ионов щелочноземельных металлов с хлорфосфоназо III // Тез. докл. Всеукр. конф. по аналитической химии «KUAC 2000». – Харьков. – 2000. – С. 45.*

6. *Меньков А.А., Непомнящая Н.А. Спектрофотометрическое изучение взаимодействия РЗЭ цериевой подгруппы с хлорфосфоназо III // Журн. неорг. хим. – 1977. – 22, № 4. – С. 2135–2140.*

7. *Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. // Пер. с нем. под. ред. Петрухина О.М. – М.: Мир. 1975. – 531с.*