Некоторые возможности вещественного анализа функциональных материалов на основе фторидов редкоземельных элементов

И.В. Стоянова, Н.А. Чивирева, А.О. Стоянов, В.Ф. Зинченко, Е.В. Тимухин, В.П. Антонович

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

Поступила: 20 март, 2011 г. / Принята к публикации: 8 июнь, 2011 г.

Рассмотрены подходы к вещественному анализу труднорастворимых неорганических материалов на основе фторидов лантанидов. Предложены методики неразрушающей идентификации и определения разновалентных форм лантанидов с помощью спектроскопии диффузного отражения. Обобщены результаты титриметрического, ионометрического и спектрофотометрического определения Eu (II, III), Ce (III, IV), F^- – ионов.

I.V. STOYANOVA, N.A.CHIVIREVA, A.O. STOYANOV, V.F. ZINCHENKO, E.V.TIMUKHIN, V.P. ANTONOVICH, *SOME POSSIBILITIES OF THE SPECIATION ANALYSIS OF FUNCTIONAL MATERIALS ON THE BASIS OF RARE-EARTH FLUORIDES. - Approaches to the speciation analysis of poorly soluble inorganic materials based on lanthanide fluorides are considered. As techniques of non - destructive identification and detection of the aliovalent forms of lanthanides the diffuse reflectance spectroscopy is offered. The results of titrimetric, ionometric and spectrophotometric determination of Eu (II, III), Ce (III, IV), F^- ions are generalized.*

Ключевые слова: труднорастворимые фториды, вещественный анализ, разновалентные формы лантанидов

Keywords: poorly soluble fluorides, speciation analysis, aliovalent forms of lanthanides

Функциональные материалы (ФМ) на основе фторидов редкоземельных элементов (РЗЭ, Ln) широко используют в оптическом приборостроении, электронике, лазерной технике [1–5].

Свойства ФМ на основе LnF_x зависят от их стехиометрии, наличия примесных компонентов (например, оксофаз), степеней окисления РЗЭ. Поэтому аналитический контроль таких ФМ требует установления не только общего содержания компонентов, но и обнаружения, идентификации и определения их химических форм ($Ln^{n+}/Ln^{(n\pm1)+}$, F^-–ионов, оксофторидов).

Для решения таких задач наиболее эффективны неразрушающие инструментальные методы, однако их использование сопряжено с обязательной градуировкой измерительной аппаратуры с помощью стандартных образцов состава (СО). Концентрации аналитов в этих СО должны быть установлены абсолютными химическими методами анализа, что связано с обязательным переведением анализируемых образцов в раствор без потерь или изменения химических форм аттестуемых компонентов.

Основные трудности вещественного анализа ФМ на основе фторидов РЗЭ связаны с их низкой растворимостью (особенно у материалов, прошедших высокотемпературную обработку), высокой летучестью соединений фтора и неустойчивостью некоторых валентных форм лантанидов в водных растворах. Эти особенности рассматриваемых ФМ могут приводить к потерям фтора, изменению степеней окисления лантанидов в процессе растворения образцов.

В статье предпринята попытка обобщить результаты наших исследований в области вещественного анализа ФМ на основе неорганических соединений лантанидов, дополнив их данными, полученными в последнее время и ранее не опубликованными.

Техника эксперимента, применяемые реактивы и аппаратура подробно описаны в наших публикациях, приведенных в списке использованной литературы.

Обнаружение и определение форм компонентов в LnF_x методом спектроскопии диффузного отражения (СДО)

Для идентификации и определения (в ряде случаев) разновалентных форм лантанидов в их неорганических соединениях в кристаллической форме используют различные неразрушающие физические методы: магнетохимию [6], электронный парамагнитный резонанс для парамагнитных ионов в диамагнитных матрицах [6,7], мессбауэровскую спектроскопию [6], рентгеноспектральный анализ (абсорбционный [6–9] и эмиссионный [6,7,10] варианты), рентгеноэлек-

тронную спектроскопию [6,7, 11–13] и ряд других. Эффективны для решения таких задач различные варианты электронной спектроскопии: эмиссионный, абсорбционный, диффузного отражения, которые различаются способами возбуждения и регистрации спектров, агрегатным состоянием анализируемого материала [14].

Метод СДО достаточно прост в аппаратурном оформлении, информативен, позволяет фиксировать наличие лантанидов в различных степенях окисления, а также судить о лигандном окружении, оказывающем существенное влияние на положение, интенсивность, расщепление полос отражения центрального иона [15, 16].

Обнаружение и идентификацию ионов Ln(III) проводят по характерным полосам отражения, соответствующим 4*f*–4*f*–электронным переходам, причем для большинства Ln(III) наиболее информативными являются видимый и ближний ИК–диапазоны спектра [16]. Ce (III) идентифицируют по полосам, соответствующим 4*f*–5*d*–переходам в УФ–диапазоне.

Как видно из рис.1, на котором в качестве примера приведены спектры ДО фторидов некоторых лантанидов, полосы отражения Ln (III) в LnF_3 достаточно интенсивны и в ряде случаев специфически расщеплены. Ранее установлено, что полосы отражения EuF_2 и CeF_4 более интенсивны, что позволяет обнаружить эти формы при их низком содержании [16].

Установлено [16], что наличие во фторидах лантанидов LnF_{3-x} разновалентных форм (до 15 масс % Ln (II)) при совместном присутствии не меняет характер спектров ДО в УФ– и ИК–областях, а приводит к изменению интенсивности соответствующих полос отражения в зависимости от содержания этих форм (рис.2).

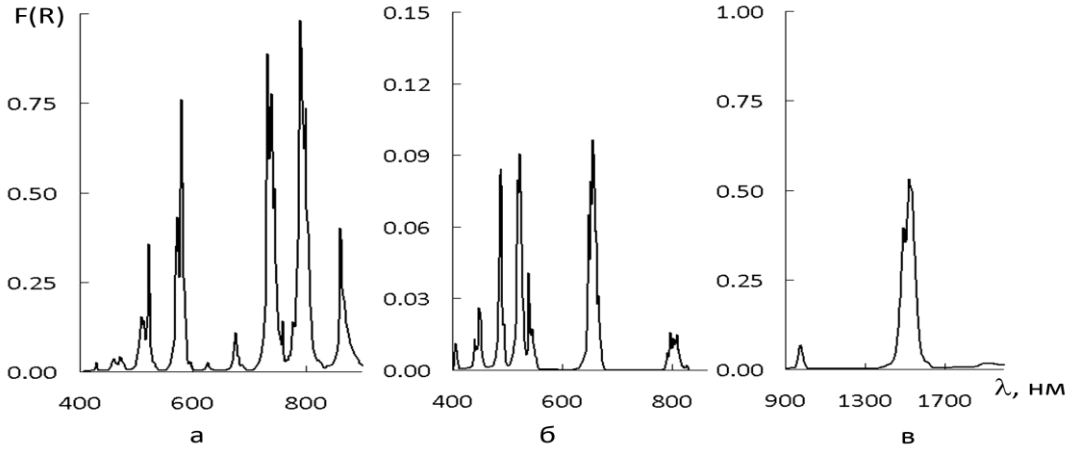

Рис.1 Спектры ДО фторидов неодима (а) и эрбия (б,в) в видимой и ИК-областях спектра.

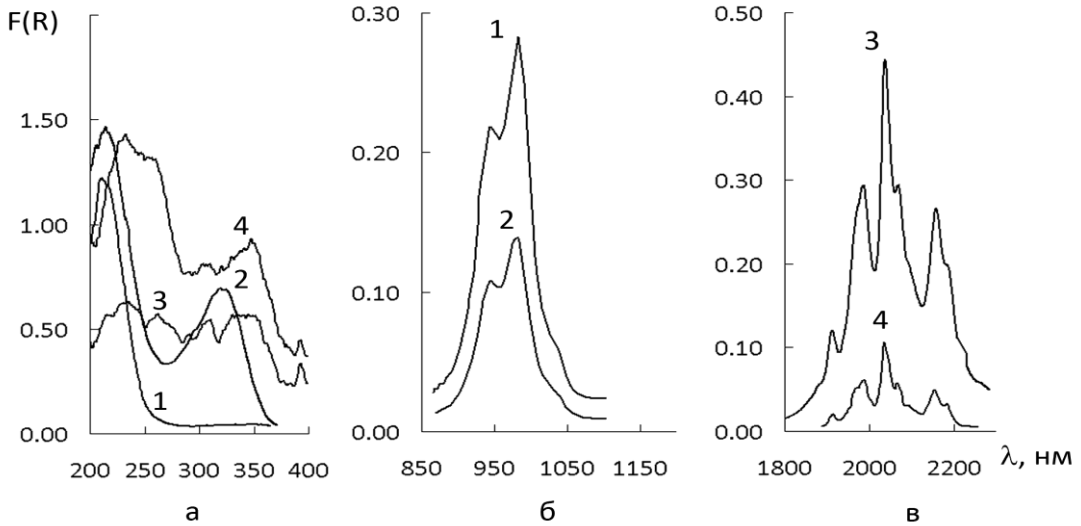

Рис.2 Спектры ДО YbF_3 (1), YbF_{3-x} (2), EuF_{3-x} (3) и EuF_{2+x} (4) в УФ– (а) и ИК– (б, в)–областях.

Для материалов на основе EuF_{3-x} изучены возможности обнаружения Eu (II)/Eu (III) (соотношения валентных форм могут колебаться в широких пределах в зависимости от условий синтеза и последующей обработки образцов) с помощью СДО.

На основе образца высокостехиометричного EuF_3 (химическим путем установлены содержания основных компонентов, практически совпадающие с расчетными) и образца EuF_{3-x} с содержанием Eu (II) 1,75% масс. (установлено химическим путем по методике [17]), приготовлены модельные смеси с содержаниями Eu (III)

 © И.В. Стоянова, Н.А. Чивирева, А.О. Стоянов, В.Ф. Зинченко, Е.В. Тимухин, В.П. Антонович

72,72–2,25 масс. (100–3,17% масс. EuF_3) и Eu (II) 1,75-0,25% масс. В качестве основы-разбавителя использовали плав эквимолярной смеси KCl-NaCl, оптически прозрачный во всем рассматриваемом диапазоне длин волн и не оказывающий влияния на характер спектров Ln(III).

Eu (III) (EuF_3) идентифицировали по интегральному спектру и спектру первой производной в диапазоне длин волн 1800–2300 нм (рис.3, табл.1).

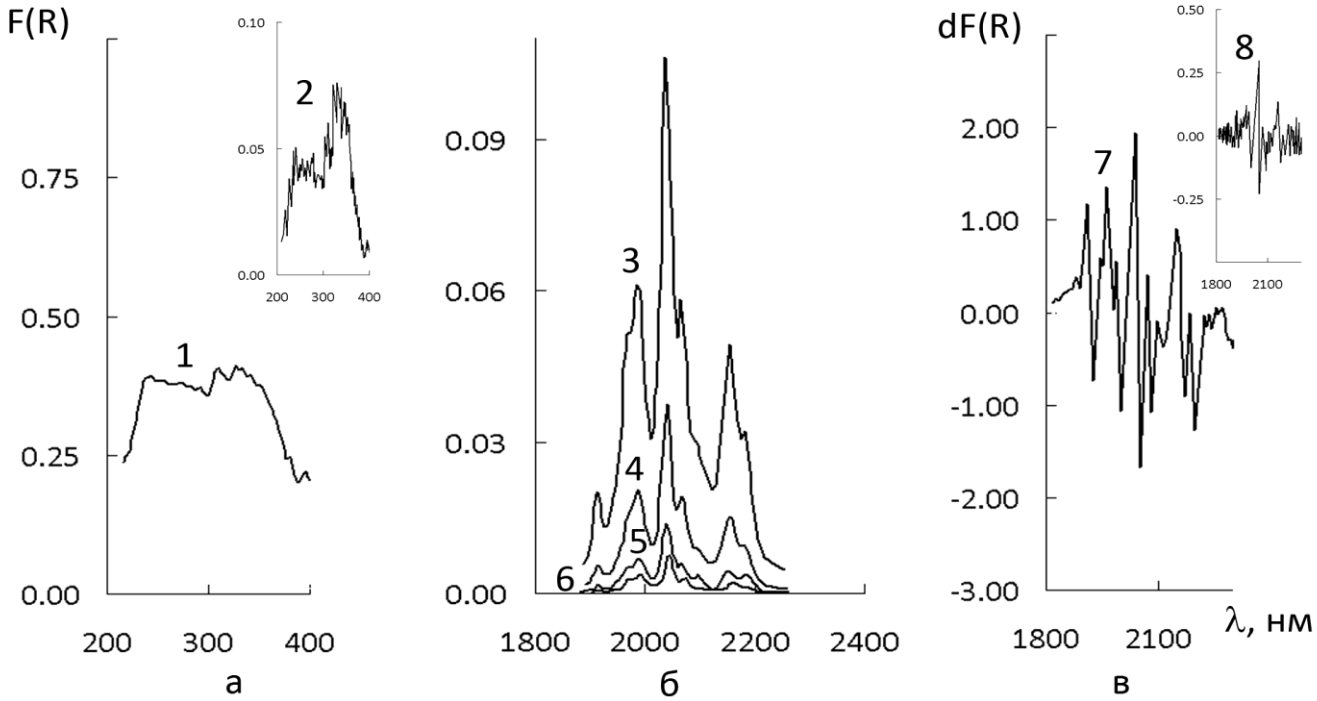

Рис.3 Интегральные (а, б) и первые производные (в) спектров ДО механических смесей EuF_{3-x} (1, 2) и EuF_3 (3-8) с плавом эквимолярной смеси KCl-NaCl с различным содержанием разновалентных форм европия: 1-1,75 % масс. Eu (II); 2- 0,25 % масс. Eu (II); 3 – 36,36 % масс. Eu (III); 4 – 18,18 % масс. Eu (III); 5 – 9,09 % масс. Eu (III); 6 – 4,45 % масс. Eu (III); 7 – 72,72 % масс. Eu (III); 8 – 2,25 % масс. Eu (III).

Таблица 1 Экстремумы спектров диффузного отражения EuF_3 в ближнем ИК–диапазоне (n = 5, P = 0.95, $S_r \le 0.002$)

Интегральный спектр		Спектр 1–ой производной	
Электронный переход	λ_{max}, нм	λ_{max}, нм	λ_{min}, нм
$^7F_0 \rightarrow {}^7F_6$	1983,4 ± 1,6	1951,2 ± 2,1 2025,4 ± 0,7	1991,1 ± 1,9 2042,7 ± 1,5
	2037,0 ± 1,4	2056,2 ± 2,2	2070,8 ± 1,3
$^7F_1 \rightarrow {}^7F_6$	2154,9 ± 1,1	2139,6 ± 3,1	2189,9 ± 5,0

Таблица 2 Экстремумы спектров диффузного отражения систем EuF_3–MF_x в ближнем ИК–диапазоне

Система	Электронный переход (λ_{max}, нм)		
	$^7F_0 \rightarrow {}^7F_6$		$^7F_1 \rightarrow {}^7F_6$
EuF_3- MgF_2	2154,2	2038,4	1986,6
EuF_3- AlF_3	2154,4	2038,4	1983,8
EuF_3- ScF_3	2154,2	2038,4	1985,4
EuF_3- HfF_4	2191,2	2060,2	2027,7

Установлено, что в материалах на основе EuF_{3-x} по интегральным спектрам можно достоверно обнаружить 4,55% масс. Eu (III) (6,75% масс. EuF_3), а по спектрам первой производной – до 2,25 % масс. Eu (III) (3,13% масс. EuF_3).

Показана возможность идентификации Eu (II) при содержании < 1% масс. по интегральному спектру в интервале длин волн 200-400 нм (рис.3.) с пределом обнаружения Eu (II) 0,25% масс.

Изменение параметров характерных полос отражения в ИК–спектрах ДО материалов на основе EuF_3 свидетельствует о наличии в образцах, кроме Eu(III) и F^-, других катионов и (или) анионов. Для фторидов общей бруттоформулы $Eu_xM_yF_z$ (M = Mg, Sr, Al, Sc) характерна гипохромия полос отражения без существенного изменения их характера в случае систем, где отсутствует химическое взаимодействие между EuF_3 и MF_x (табл.2), и с изменением характера расщепления при наличии такого взаимодействия (рис. 4). Наличие или отсутствие в материалах на основе разнометалльных фторидов новых химических соединений подтверждается рентгенофазовым анализом. В спектрах ДО плавов KCl-NaCl, содержащих продукты растворения EuF_{2+x}, расщепленность полос, соответствующих $^7F_0 \rightarrow {}^7F_6$ и $^7F_1 \rightarrow {}^7F_6$ электронным переходам, существенно изменяется (рис. 4), что, вероятно, связано с образованием более сложных соединений (фторо-хлоридов, комплексных фторидов) [18,19].

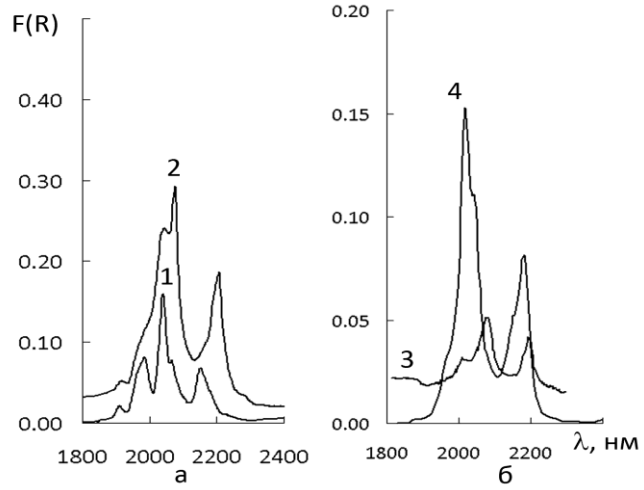

Рис.4 Спектры ДО систем EuF_3-MeF_x (а) и EuF_3 + Na(K)Cl(F) (б): 1 - EuF_3-ScF_3 , 2 - EuF_3-HfF_4, 3 - EuF_{2+x} + KCl-NaCl, 4 - EuF_3-NaF.

Спектроскопия диффузного отражения позволяет различать фториды и оксиды некоторых лантанидов. Для последних характерна гипохромия характеристических полос отражения и их смещение [16]. В качестве примера на рис.5 приведены спектры оксидов и фторидов диспрозия (а) и самария (б). О наличии оксофторидных фаз в материалах на основе LnF_3 свидетельствует широкая полоса переноса заряда с лиганда (O^{-2}) на Ln(III) в УФ–области спектра [20].

В то же время нами установлено, что положение и интенсивность полос отражения для оксофторидов европия в ближнем ИК-диапазоне уменьшается по сравнению со спектром EuF_3 и зависит от соотношения EuOF:EuF_3 в материале (рис. 6).

СДО пригодна не только для решения разнообразных идентификационных задач при исследовании функциональных материалов на основе фторидов лантанидов, но и для количественного анализа. Сопоставление спектров ДО образцов фторидов европия EuF_{3-x}, полученных в одинаковых условиях, и спектров ДО механических смесей EuF_{3-x}–KCl–NaCl (рис.3) с данными химического анализа этих образцов позволило установить зависимость между интенсивностью полос отражения и содержаниями разновалентных форм европия.

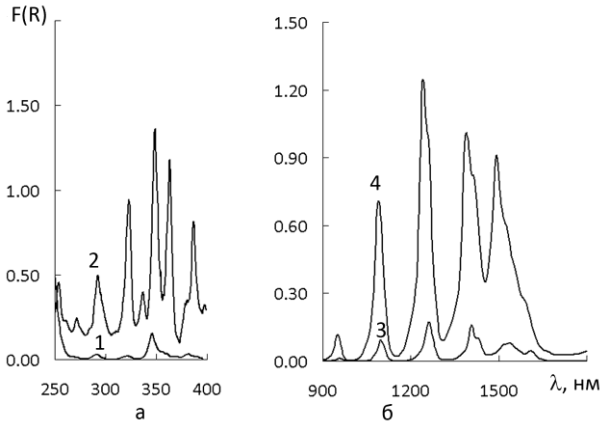

Рис. 5 Спектры ДО оксидов (1, 3) и фторидов (2, 4) диспрозия (а) и самария (б).

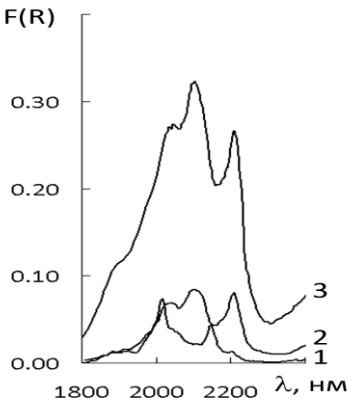

Рис. 6 ИК-спектры ДО оксофторидов европия различного состава: 1 – EuOF; 2 – $Eu_6O_5F_8$; 3 – $Eu(OF)_{2,33}$.

В случае Eu (II) зависимость описывается уравнением прямой $lgF(R)=0{,}6327 \cdot lgC_{Eu(II)} - 0{,}4247$ ($R^2=0{,}9914$; λ=310 нм) в интервале определяемых содержаний 1–15 % масс. Eu (II). В случае Eu (III) подобная зависимость аппроксимируется уравнением $lnF(R)=1{,}5765 \cdot lnC_{Eu(III)} - 7{,}5153$ ($R^2=0{,}9941$; λ=2037 нм) в интервале определяемых содержаний 4,5 – 72,7 масс. % Eu (III). Данные об установленных методом СДО содержаниях Eu (II) и Eu (III) в исследованных образцах приведены в табл.3.

Образцы 6-8 получены разбавлением плавом KCl-NaCl пробы EuF_{3-x} (2), в которой найдено (1,8±0,3) % масс. Eu (II) и (70,33±0,03) % масс. Eu (III) (рассчитано по разности между общим содержанием европия и массовой долей Eu (II)).

 © И.В. Стоянова, Н.А. Чивирева, А.О. Стоянов, В.Ф. Зинченко, Е.В. Тимухин, В.П. Антонович

Таблица 3 Результаты определения содержаний Eu (II) и Eu (III) во фторидах европия (n=3–5; P=0,95)

Образец	Массовая доля европия, % (S_r)				
	Найдено $Eu_{общ}$	Массовая доля Eu(II), %		Массовая доля Eu(III), %	
		Найдено титриметрически	Найдено СДО	Расчетная	Найдено СДО
1) EuF_{3-x}	*	3,45	3,40	*	*
2)EuF_{3-x} плавл.	72,08±0,03 (0,004)	1,8±0,3 (0,120)	1,78	70,33	*
3) EuF_{3-x}	72,7±0,6 (0,014)	4,7±0,2 (0,063)	4,36	67,98	71,6±2,9
4) EuF_{3-x}	73,7±0,5 (0,004)	10,7±0,3 (0,029)	12,30	62,99	70,0±2,3
5) EuF_{3-x} плавл.	73,6±0,2 (0,002)	12,5±0,5 (0,031)	14,90	61,16	*
6) EuF_{3-x} мех. смесь	*	*	*	4,40	4,2±1,0
7) EuF_{3-x} мех. смесь	*	*	*	8,79	8,5±1,6
8) EuF_{3-x} мех. смесь	*	*	*	17,58	14,7±1,9
MgF_2-EuF_{3-x}	*	1,55	1,48	*	*

* – измерения не проводили.

В образцах EuF_{3-x} (3) и EuF_{3-x} (4) содержание Eu (III) рассчитано по разности между общим содержанием европия (72,7±0,6) % масс. и (73,7±0,5) % масс., соответственно, и массовыми долями Eu (II). Приведенные данные показывают, что метод СДО может быть использован для экспрессной неразрушающей оценки содержания Eu (II, III) в материалах на основе фторидов европия.

Определение форм компонентов в LnF_{3-x} с использованием комплексообразующих реагентов

Для вскрытия труднорастворимых фторидов лантанидов необходимо подбирать такие реагенты для разложения образцов, взаимодействие которых с химическими формами определяемых компонентов позволяет избежать их неконтролируемых потерь или изменения степеней окисления.

Определение разновалентных форм европия (II, III)

При анализе различных функциональных материалов, содержащих разновалентные формы европия, реализован единый подход: использование СДО для обнаружения и идентификации валентных форм лантанидов и химического анализа для их количественного определения.

Для химического определения разновалентных форм европия в труднорастворимых неорганических функциональных материалах использовали стандартную схему анализа: определение европия (II); определение общего европия после переведения всех форм в Eu (III); определение европия (III) по разности $Eu_{общ}$– Eu(II).

Ранее было показано, что для конечного титриметрического определения макроколичеств Eu (II) в труднорастворимых материалах эффективно совмещение процедуры разложения с аналитической реакцией окисления европия (II), т.е. растворение образцов в присутствии стандартного раствора окислителя и кислоты, не склонной к окислительно-восстановительным реакциям [17]. В таком комбинированном процессе высвобождение иона Eu (II) из его малорастворимого соединения приводит к взаимодействию появившегося сильного восстановителя с доминирующим в растворе сильным окислителем. Фосфорная кислота является хорошим растворителем для данных систем [17], так как не изменяет степени окисления элементов и в результате комплексообразования стабилизирует ионы европия (II, III).

Для переведения в раствор образцов фторида европия, содержащих Eu (II, III), использовали конц. H_3PO_4 в присутствии избытка фосфорнокислого раствора ванадия (V), который является сильным окислителем и в кислых растворах взаимодействует с большинством восстановителей, переходя в V (IV):

$$Eu\ (II) + V\ (V) \rightarrow Eu\ (III) + V\ (IV).$$

Формы V (V) и V (IV) устойчивы при обычных условиях. Известно, что в конц. H_3PO_4 возрастает устойчивость V (IV) к действию кислорода воздуха, что связано с резким увеличением оки-

слительно-восстановительного потенциала системы [21,22].

В изучаемых нами объектах косвенное определение европия (II) возможно по содержанию образовавшегося ванадия (IV), либо непрореагировавшего ванадия (V).

Определение макроколичеств Eu (II) проводили по количеству непрореагировавшего ванадия (V), который титровали раствором соли железа (II) в присутствии фенилантраниловой кислоты как индикатора.

Определение низких содержаний европия (II) проводили по эквивалентному ему количеству образовавшегося ванадия (IV). Для определения ванадия (IV) в присутствии более чем 200-кратного избытка ванадия (V) нами разработана спектрофотометрическая методика, основанная на окислении ванадия (IV) раствором перманганата калия с последующим измерением оптической плотности избытка MnO_4^{--}.

Известна неустойчивость растворов $KMnO_4$ в кислой среде. Несмотря на то, что оптическая плотность раствора, как содержащего ванадий (IV), так и без него, с течением времени монотонно снижается, разница $\Delta A = A_{KMnO_4} - A_{KMnO_4+V}$ после 15 мин стояния растворов остается практически неизменной.

Зависимость уменьшения оптической плотности раствора перманганата калия ΔA от содержания ванадия (IV), эквивалентного содержанию европия(II), описывается уравнением прямой $\Delta A=0.0002+0.0622c$ (r^2=0.9973), где c – концентрация ванадия(IV)(мкг/мл). Градуировочный график линеен в интервале 0,5-10 мкг ванадия (IV), (λ = 525 нм, l = 5.0 см). Присутствие фторид-ионов до $1\cdot10^{-2}$ М не влияет на спектры поглощения растворов. Отдельными опытами подтверждена неизменность разновалентных форм ванадия (IV, V) при нагревании в среде конц. H_3PO_4.

Определение содержания общего европия проводили либо комплексонометрическим методом с ксиленоловым оранжевым в качестве индикатора [23], либо спектрофотометрически с арсеназо III [24] (при содержании европия менее 5% мас.) после жесткого кислотного вскрытия образцов и переведения всех форм европия в Eu (III). Правильность полученных результатов определения европия (II, III) контролировали методом варьирования навесок. Разработанная методика косвенного фотометрического определения европия (II) применена к анализу EuF_{3-x} с низким содержанием европия (II); изучению продуктов растворимости фторидов европия в солевых расплавах и продуктов сорбции европия (II) стронциевым фторапатитом (SrФАП) из солевых расплавов.

Результаты определения разновалентных форм европия в различных материалах на основе EuF_x приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 4 Результаты определения Eu (II) и Eu (III) в простых и сложных фторидах европия спектрофотометрическим методом (n = 5, P = 0.95)

Образец	Массовая доля Eu, % (S_r)			Eu(II): Eu(III)
	Найдено Eu(II)	Найдено $Eu_{общ.}$	Рассчитано Eu(III)	
9) EuF_{3-x}	3.7 ± 0.2 (0.039);	72,9 ± 0.3* (0.008)	69.25	1:18,9
EuF_{2+x}+KCl-NaCl 2.0% EuF_2 в исходной шихте	1.9±0.2 (0.081)	2.21±0.05 (0.009)	0.29	1:0,15 (6,6:1)
EuF_{2+x}+KCl-NaCl 5% EuF_2 в исходной шихте	2,5±0.1 (0.024)	3.6±0.2 (0.021)	1.09	1:0,44 (2,3:1)
EuF_{2+x}+KCl-NaCl 10% EuF_2 в исходной шихте	2.3±0.1 (0.023)	4.38±0.08 (0.007)	2.04	1:0,87 (1,1:1)
EuF_{2+x}+KCl-NaCl 20% EuF_2 в исходной шихте	2.08±0.31 (0.060)	4.6±0.2 (0.013)	2.53	1:1,2
Стронциевый фторапатит	1.8 ± 0.2 (0.081)	1.9 ± 0.1 (0.036)	0,14	1:0,08 (12,7:1)

*– содержание установлено комплексонометрическим титрованием.

Определение разновалентных форм церия (III, IV)

Проблема сохранения исходных степеней окисления существует и при переведении в раствор труднорастворимых соединений церия, несмотря на то, что обе формы Ce (III,IV) устойчивы в растворах. Для переведения соединений церия в раствор чаще всего используют серную кислоту. Однако установлено [25], что нагревание растворов Ce (IV) в серной кислоте сопровождается изменением степени окисления церия вследствие взаимодействия его с присутствующими в H_2SO_4 органическими восстановителями или диоксидом серы.

Поэтому для переведения в раствор образцов фторидов церия использована не обладающая окислительно-восстановительными

 © И.В. Стоянова, Н.А. Чивирева, А.О. Стоянов, В.Ф. Зинченко, Е.В. Тимухин, В.П. Антонович

свойствами фосфорная кислота, в среде которой сосуществуют устойчивые фторидно-фосфатные комплексы Ce (III) и Ce (IV).

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 Ce (III) устанавливали по ослаблению окраски $KMnO_4$. Для связывания Ce (IV) и Mn (II) в растворимые комплексы использован раствор пирофосфата натрия. Присутствие Ce (IV) и F-иона не мешают определению Ce (III). Зависимость уменьшения оптической плотности раствора перманганата калия ∆A от содержания церия (III) описывается уравнением прямой $\Delta A = 4{,}0312c - 0{,}0047$ ($R^2 = 0{,}9988$), где c– концентрация церия (III), мг/мл.

В образцах фторидов CeF_{4-x} для определения Ce (IV) нами 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.

Предлагаемые методики были использованы для анализа образца CeF_{4-x}.

Получены следующие результаты:

Ce (III) – (6,10 ± 0,34) %; $S_r = 0{,}045$;
Ce (IV) – (57,7 ± 0,9) % ; $S_r = 0{,}013$.

Для определения Ce (IV) в присутствии большого избытка Ce (III) разработана методика, основанная на окислении церием (IV) окрашенных органических соединений. Для определения Ce (IV) рекомендованы родамин 6Ж, бромкрезоловый пурпурный, галлоцианин, метаниловый желтый и тропеолин 0, для которых с увеличением концентрации Ce (IV) наблюдается уменьшение оптической плотности без изменения характера спектра. Оптимальный интервал кислотности – 3-6 М H_3PO_4. Наибольшей чувствительностью обладает реакция с метаниловым желтым: ($\Delta A = 0{,}1752C - 0{,}0335$, ($R^2$=0,9986), где С – содержание церия (IV), мкг/мл). 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.

В образцах CeF_{3+x}, в которых Ce (III) является основой, его содержание находили по разности между $Ce_{общ.}$ и Ce (IV). Для определения $Ce_{общ.}$ весь церий переводили в Ce (III) и устанавливали его концентрацию по светопоглощению фосфатного комплекса при λ = 242 нм.

Предлагаемая методика применена к анализу образца CeF_{3+x}, полученного твердофазным синтезом, в котором найдено содержание Ce (IV), равное (1,19 ± 0,17) %; $S_r = 0{,}14$ при n = 6.

Все приведенные данные показывают, что предлагаемые методики титриметрического и спектрофотометрического определения разновалентных форм лантанидов отличаются экспрессностью и простотой исполнения, обладают удовлетворительными метрологическими характеристиками и могут быть использованы для контроля качества оптических материалов на основе неорганических соединений редкоземельных элементов.

Определение фторид-ионов

Сложность полного вскрытия труднорастворимых фторидов лантанидов, высокая реакционная способность газообразных соединений фтора (HF) делают стадию пробоподготовки наиболее сложной и вносящей существенный вклад в общую погрешность определения F^-–ионов.

Из традиционно используемых при определении фторидов методов вскрытия фторсодержащих материалов [26-30] наиболее распространенными являются пирогидролиз и щелочное сплавление. Оба эти метода требуют посуды и оборудования из специальных материалов, подбора условий вскрытия для каждого типа образцов (температуры, времени, скорости отгонки и катализаторов при пирогидролизе; температуры, состава плавня и выщелачивающего раствора при сплавлении) и не исключают потерь фтора. При щелочном сплавлении не всегда возможно определять F^- непосредственно в растворе после выщелачивания [31-33]. Так, карбонатное сплавление оказалось неэффективным при определении фтора во фторидах $M(SbF_6)_x$ (M = Mn, Pr, La, Ce) [31], а при анализе бинарных фторидов РЗЭ LnF_3–MF_x (M = Mg, Bi) после окислительного сплавления с $KNaCO_3$ и $K_2S_2O_8$ образцы необходимо было обработать ЭДТА и отделять нерастворившиеся компоненты [32, 33].

Предложенный ранее способ [23, 34], основанный на растворении проб неорганических фторидов в 1М HNO_3 (HCl) в присутствии избытка титрованного 0,1 М раствора борной кислоты, отгонке BF_3, переведении непрореагировавшей H_3BO_3 в сильную маннитоборную кислоту и ее потенциометрическом титровании 0,1 и 0,01 М растворами NaOH оказался применим только для образцов LnF_3, не прошедших высокотемпературную обработку.

Поэтому для определения n–n·10% масс. F^- опробован подход, основанный на вскрытии труднорастворимых материалов на основе фторидов лантанидов растворами соединений, составляющие которых образуют устойчивые комплексы как с F^-, так и с ионами РЗЭ. После вскрытия ионы лантанидов и других металлов связывали в комплексы с ЭДТА, а F^- определя-

ли прямым потенциометрическим методом с фторид–селективным электродом.

Испытаны две схемы определения фтора:

1. Вскрытие LnF_3 карбонатами щелочных металлов (40% растворы) с последующей нейтрализацией пробы до pH 5–6 [35]. Из образовавшихся разнолигандных комплексов фтор высвобождают раствором БРУИС с высоким содержанием ЭДТА, хлорид– и ацетат–ионов, препятствующих связыванию F^- в разнолигандные комплексы, а затем определяют ионометрически:

$$LnF_3 + K_2CO_3 \text{ (раствор)} \xrightarrow{t^0C} LnCO_3F + 2KF$$

$$LnCO_3F + \text{ЭДТА} \xrightarrow{CH_3COO^-,Cl^-} Ln\text{ЭДТА}^- + F^-$$

2. Вскрытие LnF_3 солями металлов, образующих прочные фторидные комплексы и существенно более прочные комплексы с ЭДТА [36] , что позволяет определять F^- ионометрически в присутствии раствора БРУИС:

$$LnF_3 + M^{n+} \xrightarrow{t^0C} MF_x^{n-x} + Ln^{3+}$$

$$MF_x^{n-x} + Ln^{3+} + \text{ЭДТА} \xrightarrow{CH_3COO^-,Cl^-} M\text{ЭДТА} + Ln\text{ЭДТА} + xF^-$$

Первый подход оказался малоэффективным из-за длительности процедуры вскрытия и неудовлетворительной сходимости. Кроме того, для ряда материалов, прошедших высокотемпературную обработку, найденные содержания F^-–ионов оказались существенно заниженными по сравнению с результатами, полученными по методике, рекомендованной для анализа этих образцов [26].

Определение по второй схеме проводили с использованием растворов солей Fe (III), т.к. из всех испытанных солей металлов (Al (III), Fe (III), Zr (IV)), железо (III) образует наименее прочные комплексы с F^- (pK_1=6,04; 5,28) и очень устойчивые комплексы с ЭДТА (pK_1=24,23; 25,10) [37,38].

Определение F^- проводили по градуировочному графику, который аппроксимирован уравнением прямой: $E = a * pF + b$ (a и b – коэффициенты пропорциональности), проведенному через ход анализа в день выполнения определения. При этом нет необходимости использовать посуду из специальных материалов. Результаты определения фторид-ионов в материалах на основе фторидов РЗЭ приведены в таблице 5.

Таблица 5 Результаты определения F^- в материалах на основе простых и сложных фторидов европия ионометрическим методом (n = 4–6, P = 0.95, m = 0,025–0,250 г.)

Образец	Массовая доля F^-,% (S_r)		
	Рассчитано	Найдено	Найдено альтернативным методом
EuF_3стехиометричный	27,28	27,23±0,51 (0,015)	*
BaY_2F_8 нестехиометричный	32,54	31,25±0,61 (0,016)	31,8±0,2 (0,006)
EuF_{2+x} +KCl-NaCl 5% EuF_2 в исходной шихте	1,04	0,84±0,04 (0,041)	*
EuF_{2+x} +KCl-NaCl 10% EuF_2 в исходной шихте	1,36	0,94±0,03 (0,023)	*
EuF_{2+x} +KCl-NaCl 20% EuF_2 в исходной шихте	1,47	0,95±0,06 (0,043)	*
EuF_{2+x} неоднородный	24,27	22,7±0,8 (0,026)	*
EuO_xF_y	13,64	13,5±0,4 (0,026)	*

* – измерения не проводили.

Правильность контролировали методом варьирования навесок и методом добавок. Расчетные значения содержания F^- в образцах EuF_{2+x} + KCl–NaCl выведены из данных о содержаниях разновалентных форм (табл.3), которые пересчитаны на EuF_2 и EuF_3. Заниженные экспериментальные значения (по сравнению с расчетными) содержания F^- подтверждают представления о том, что при растворении фторидов РЗЭ в солевых расплавах могут протекать обменные реакции, сопровождающиеся образованием различных фторохлоридов [18,19]. Расчетное содержание F^- в EuF_{2+x} получено из данных о содержании общего европия: (75,7 ± 1,1) % масс., (n = 6, S_r = 0,013), по которому последовательно рассчитывали содержания EuF_3 (58,65 %) и EuF_2 (41,35 %), а затем содержание F^-. Расчетное содержание F^- в EuO_xF_y находили по процедуре приготовления.

Приведенные данные показывают, что предложенная методика характеризуется удовлетворительной правильностью и сходимостью. Содержания фтора, найденные в EuF_3, EuO_xF_y и BaY_2F_8, хорошо согласуются с расчетными и

 © И.В. Стоянова, Н.А. Чивирева, А.О. Стоянов, В.Ф. Зинченко, Е.В. Тимухин, В.П. Антонович

определенными альтернативным методом (косвенное комплексонометрическое определение после сплавления со смесью SiO_2 и $KNaCO_3$, осаждения F^- из раствора после выщелачивания плава в виде BaFCl с последующим комплексонометрическим титрованием непрореагировавшего избытка ионов свинца) [26].

Методика может быть использована при отработке методов синтеза материалов на основе простых и сложных фторидов РЗЭ; при изучении их растворимости в различных расплавах.

ВЫВОДЫ

Показана эффективность спектроскопии диффузного отражения для идентификации различных фторидов, оксидов и оксофторидов лантанидов, обнаружения разновалентных форм европия и церия, а также для экспрессной неразрушающей оценки содержания европия (II, III) во фторидах с различным содержанием разновалентных форм.

Обоснована необходимость и найдены условия совмещения операций растворения труднорастворимых материалов и аналитических реакций химических форм компонентов для:

а) безэталонного титриметрического определения Eu (II, III) и F^-–ионов;

б) прямого спектрофотометрического определения Ce (III) и Ce (IV) по светопоглощению фосфатных комплексов этих ионов и косвенного определения европия (II) и церия (III) по окраске перманганат–ионов;

в) ионометрического определения F^-–ионов после разложения образцов фторидов лантанидов солями железа (III) и связывания Ln (III) и Fe (III) в прочные комплексы с ЭДТА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новое в технологии соединений фтора / Под. ред. Исакавы Н. – М.: Мир, 1984 – 592 с.

2. Бубис И.Я., Вейденбах В.А., Духопел И.И., Зубаков В.Г. Справочник технолога-оптика / Под ред. Кузнецова С.М. и Окатова М.А. – Л.: Машиностроение, 1983. – 414 с.

3. Федоров В.Д., Сахаров В.В., Басков П.Б, Проворова А. М., Чурбанов М. Ф., Плотниченко В. Г., Иоахим П. Х., Марсель П., Кирхоф И., Кобелка И. Разработка высокочистых фторидных стекол и световодов для приборостроения // Рос. хим. журн. (Журнал российского химического общества им. Д.И. Менделеева). – 2001. – 45, №5–6. – С. 51–57.

4. Zinchenko V.F., Efryushina N.P., Eryomin O.G., Markiv V.Ya., Belyavina N.M., Mozkova O.N., Zakharenko M.I. Synthesis, structure and optical properties of EuF_3 film-forming material // J.Alloys and Compounds. – 2002. V. 347.– P.L1–L3.

5. Потанин А.А. Твердотельный химический источник тока на основе ионного проводника типа трифторида лантана // Рос. хим. журн. (Журнал российского химического общества им. Д.И. Менделеева). – 2001. – 45, №5–6. С.58–63.

6. Киселев Ю.М. Методы определения состояния окисления ионов переходных металлов в соединениях // Журн. неорган. химии. – 1998. – 43, №12. – С. 2010–2019.

7. Кулагин И.А., Свиридов Д.Т. Введение в физику активированных кристаллов. – Харьков: Вища школа. 1990. – 324 с.

8. Ефремова Н.Н., Финкельштейн Л.Д., Самсонова Н.Д., Немнов 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. – С.420–426.

9. Базуев Г.В., Финкельштейн Л.Д., Самсонова Н.Д., Швейкин Г.П. Фазовый состав и рентгеновские абсорбционные L_{III}-спекры европия в продуктах взаимодействия между промежуточными оксидами европия и ниобия // Журн. неорган. химии. – 1987. – 32, №2. – С. 287–290.

10. Сумбаев О.И. Смещение рентгеновских К-линий при изменении валентности и изоморфных фазовых переходах в редких землях // Успехи физич. наук. – 1978. – 124, №2. – С. 281–306.

11. Тетерин Ю.А., Тетерин А.Ю. Структура рентгеноэлектронных спектров соединений лантанидов // Успехи химии. – 2002. – 71, №5. – С. 403–441.

12. Фарнов П.М., Ильичева Л.И., Финкельштейн А.Л. Определение степени окисления металлов в тонких оксидных пленках методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Журн. аналит. химии. – 2005. – 60, №5 – С. 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. // Пер. под ред. А.Ю. Чивадзе. М.: Мир. – 1987. – Т. 1, 2. – 935 с.

15. Чивирева Н.А., Антонович В.П., Тимухин Е.В. и др. Приведенная поляризуемость анионов как фактор, характеризующий смещение полос в 4f-спектрах диффузного отражения неорганических соединений лантанидов.// Укр.хим.журн. – 2007. – 73, №6.– С.67–71.

16. 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. – С. 263–269.

17. Stoyanova I.V., Antonovich V.P., Efryushina N.P. Titrimetric determination of Eu (II, III) in some luminescent materials. // Functional Materials. – 2001. – 8, №2. – P.404–406.

18. Lambrecht V.G., Robbins Jr.M., Sherwood R.C. EuFCl-A new mixed-halide rare-earth compound //J.Solid State Chem. – 1974. – 10**,** №1- 4.- P.1–4.

19. Новоселова А.В., Хохлов В.А., Шишкин В.Ю. Окислительно-восстановительный потенциал самария и европия в расплавленном хлориде цезия // Журн.прикладн.химии. – 2001. – 74, №10. – С.1622–1627.

20. Бацанов С.С., Дербенева С.С., Бацанова Л.Р. Электронные спектры фторидов, оксифторидов и окислов редкоземельных металлов. // Журн. прикладн. спектроскопии. – 1969. – 10, №2. – С. 332-336.

21. Дятел С.Г., Вассерман Л.И. А. с. СССР №710940 //Б.И. 1980, №3.

22. Дятел С.Г., Вассерман Л.И. А. с. СССР №899479 //Б.И. 1982, №3.

23. 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. – С. 1165–1171.

24. Саввин С.Б. Арсеназо III. – М.: Атомиздат, 1966. – 256 с.

25. Gaiduk O. V., Pantaler R. P., Blank A. B. Determination of cerium valence state in alkali and alkali-earth borates // Functional Materials. – 2005. – 12, №1. – P.69–71.

26. Николаев Н.С., Суворова С.Н., Гурович Е.И., Пека И., Корчемная Е.К.. Аналитическая химия фтора. – М.: Наука, 1970 – 190 с.

27. Уильямс У.Дж. Определение анионов. – М.: Химия, 1982 – 624 с.

28. Киселева Е.К. Анализ фторсодержащих соединений.– М.–Л.: Химия, 1966.

29. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. Пер. с англ. /Под ред. А.И. Бусева и Н.В. Трофимова.– М.: Химия, 1984.

30. Campbell A.D. Determination of fluoride in various matrices //Pure and Appl. Chem. -1987. – 59, №5. – P.695-702.

31. Ponikvar M., Pihlar B., Zemva B. Determination of fluoride in $M(SbF_6)_x$ compounds //Analyt. Chim. Acta. – 2000.– 48, №1– P.113–118.

32. Мищенко В.Т., Целик Е.И., Шилова Л.П., Мукомель В.Л., Полуэктов Н.С. Определение фтора в бинарных фторидах металлов II – V групп периодической системы элементов с применением ионселективного электрода // Завод. лаборатория. – 1984. – 51, № 7. – С. 4–7.

33. Мищенко В.Т., Шилова Л.П., Целик Е.И., Полуэктов Н.С., Мукомель В.Л. Применение ионселективного электрода для определения фтора в бинарных фторидах скандия и иттрия //Укр. хим. журнал. – 1986. – 52, № 6. – С. 638 – 640.

34. Chiviryova N.A., Lasovskaya O.N., Antonovich V.P., Zinchenko V.F., Golik N.N. Titrimetric determination of main components in rare–earth sulfides, fluorides and sulfoflurides // Functional Materials – 2001. – V. 8, № 3. – P. 555–559.

35. Киселев Ю.М., Мартыненко Л.И. Определение фтора во фторидах иттрия (III) и церия (III, IV) карбонатным способом // Завод. лаборатория. – 1973. – 39, № 6. – С. 662–663.

36. Чивирева Н.А., Сахарова О.А., Антонович В.П., Стоянова И.В., Стоянов А.О., Зинченко В.Ф., Топоров С.В.. Ионометрическое определение фтора в труднорастворимых функциональных материалах на основе фторидов редкоземельных элементов после вскрытия комплексообразующими реагентами // Укр. хим. журнал. – 2010, Т.76, №7–8, С. 59–64.

37. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. – 1979. – 480с.

38. Critical Survey of Stability Constants of EDTA Complexes. IUPAC Chemical Data Series – No.14.-Oxford: Pergamon Press.– 1977.–42 p.

 © И.В. Стоянова, Н.А. Чивирева, А.О. Стоянов, В.Ф. Зинченко, Е.В. Тимухин, В.П. Антонович