

УДК 543.424.4+543.62+546.66

## **ВОЗМОЖНОСТИ СПЕКТРОСКОПИИ ДИФFUЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЛАНТАНИДОВ В ОКСИДНЫХ И ФТОРИДНЫХ МАТЕРИАЛАХ**

**© 2008 Стоянова И. В.<sup>1</sup>, Чивирева Н. А.<sup>1</sup>, Антонович В. П.<sup>1</sup>, Тимухин Е. В.<sup>1</sup>, Левшов С. М.<sup>1</sup>, Стоянов А. О.<sup>1</sup>**

Показаны возможности использования спектроскопии диффузного отражения в качестве экспресс-ного неразрушающего метода количественного определения некоторых лантанидов в материалах на основе неорганических соединений РЗЭ. Разработаны методики СДО-определения диспрозия и эрбия в сложнооксидных системах и европия во фторидах общей формулы  $\text{EuF}_{3-x}$ . Предложенные способы применимы для аналитического контроля технологий получения соответствующих пленкообразующих материалов.

Спектроскопию диффузного отражения (СДО) порошкообразных проб соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) или неорганических материалов, легированных ионами лантанидов (Ln), применяют, главным образом, для установления спектральных характеристик (полос поглощения, длин волн возбуждения люминесценции) исследуемых веществ и неразрушающей идентификации некоторых химических форм Ln [1-8].

Показана возможность с помощью 4f-спектров ДО соединений ряда лантанидов обнаруживать и различать  $\text{LnF}_3$  и  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LnSF}$  и  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ , а по спектрам отражения, соответствующим 4f-4f- и 4f-5d-переходам, идентифицировать разновалентные формы Eu(II) и Eu(III) [6]. По нефелоксетическим сдвигам максимумов полос 4f-переходов в спектрах ДО разных неорганических соединений Ln предложено обнаруживать новые необычные химические формы лантанидов [8]. Для целей количественного анализа порошковых проб неорганических соединений РЗЭ метод СДО применяют достаточно редко, например, для определения от 1 до 15 % мас. Eu(II) в пленкообразующих материалах на основе  $\text{EuF}_{3-x}$  и  $\text{MgF}_2 \cdot \text{EuF}_{3-x}$  [6].

Данная работа выполнена с целью выяснения новых возможностей СДО для количественного определения содержаний некоторых лантанидов в материалах на основе оксидных (Dy, Er) и фторидных (Eu) систем.

### **Аппаратура и техника эксперимента**

В работе использованы реактивы квалификации не ниже чда и высокочистые  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  с содержанием основного вещества не менее 99.9%. Фториды европия  $\text{EuF}_3$  и  $\text{EuF}_{3-x}$  синтезировали по известным методикам [9,10]. Индивидуальность и фазовую чистоту изученных соединений контролировали рентгенофазовым анализом на дифрактометре «ДРОН-3М» с использованием  $\text{Cu K}\alpha$ -излучения.

Запись спектров диффузного отражения в координатах  $F(R) = f(\lambda, \text{нм})$ , где  $F(R)$  – функция Кубелки-Мунка, проводили на спектрофотометре Lambda-9 (Perkin-Elmer) со специальной приставкой в кюветах с толщиной слоя исследуемого порошкообразного материала 3 мм относительно образца сравнения ( $\text{MgO}$ ). Все материалы растирали в агатовой ступке непосредственно перед записью спектров ДО до получения постоянных оптических характеристик.

Точность калибровки оси длин волн:  $\pm 0.2$  нм для УФ- и видимого диапазона,  $\pm 0.8$  нм для ближнего ИК-диапазона; воспроизводимость измерений значений длин волн:  $\pm 0.05$  нм для УФ- и видимого диапазона,  $\pm 0.2$  нм для ближнего ИК-диапазона. Погрешности измерения по шкале поглощения (функции Кубелки-Мунка,  $F(R)$  или оптической плотности,  $A$ ), связанные с рассеянным светом, составляют 0.0001% для УФ-диапазона и 0.002 при 1690 нм, точность фотометрирования  $\pm 0.003A$ .

Содержание Ln в изученных образцах после их кислотного вскрытия контролировали спектрофотометрически (Dy, Er) и комплексонометрически (Eu) по известным методикам [11-13].

<sup>1</sup> Физико-химический институт им А.В. Богатского НАН Украины

## Результаты и их обсуждение

### Определение Dy(III) и Er(III) в оксидных системах

Для определения  $Dy_2O_3$  и  $Er_2O_3$  методом СДО в качестве аналитических выбраны наиболее интенсивные полосы отражения с максимумами при 1260 нм и 522 нм, соответствующие 4f-электронным переходам  ${}^6H_{13/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}, {}^6F_{11/2}$  (Dy) и  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$  (Er). Соответствующие спектры ДО представлены на рис.1.

Существенно, что выбранные полосы отражения наименее подвержены наложению спектров ДО оксидов других лантанидов. Нами установлено, что определение оксида эрбия методом СДО в видимой области возможно в присутствии соизмеримых количеств оксидов диспрозия, европия, иттербия, лютеция. Мешают оксиды неодима и гольмия, которые обладают интенсивными полосами отражения в этой области спектра.

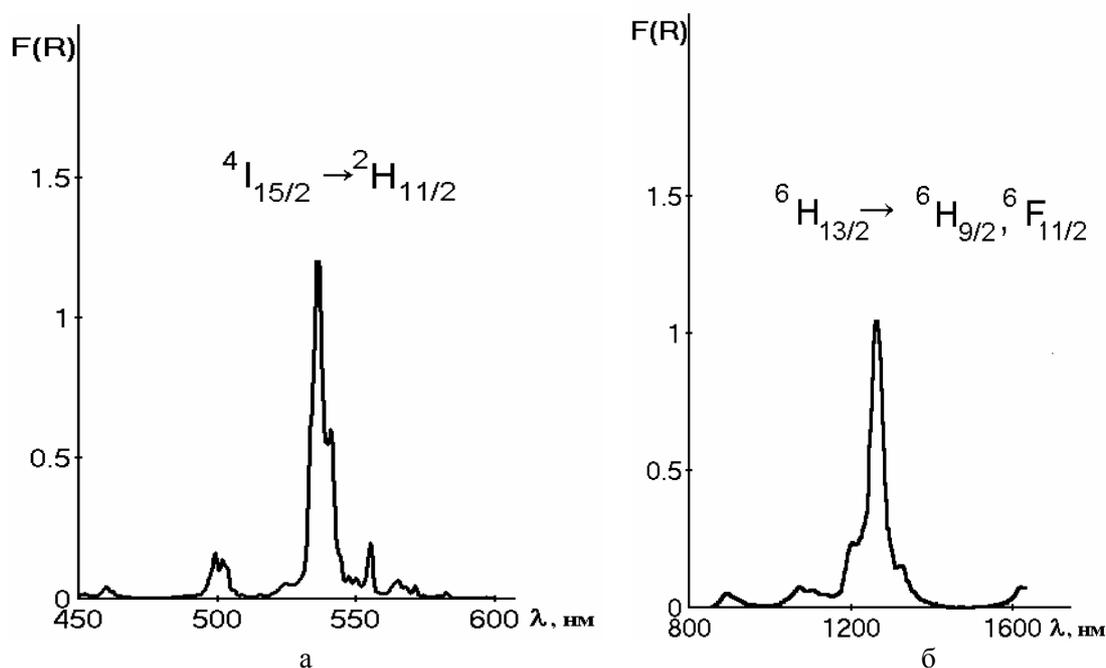


Рис. 1. Спектры диффузного отражения  $Er_2O_3$  (а) и  $Dy_2O_3$  (б) в видимом и ближнем ИК-диапазонах спектра

Количественное определение оксида диспрозия в ближней ИК-области возможно в присутствии соизмеримых количеств оксидов иттербия, эрбия, европия, неодима, лютеция. Оксиды самария и тулия оказывают мешающее влияние.

Количественное определение  $Dy_2O_3$  и  $Er_2O_3$  проводили с помощью градуировочных графиков, для построения которых готовили смеси оксидов гадолиния (не имеет полос отражения в выбранных диапазонах спектра) и диспрозия (эрбия) с различным соотношением их массовых долей (от 1:10 до 10:1).

Методика приготовления образцов, содержащих однородные смеси оксидов, заключалась в следующем. Точные навески  $Gd_2O_3$  и  $Dy_2O_3$  ( $Er_2O_3$ ), прокаленных при  $900^\circ C$ , растворяли в  $HNO_3$  (1:1), упаривали до влажных солей, растворяли в воде и осаждали оксалаты гадолиния и диспрозия (эрбия) раствором щавелевой кислоты. Полученные осадки прокаливали до оксидов при  $900^\circ C$  в течение 4-х часов. Соответствующие смеси оксидов тщательно перетирали в агатовой ступке и записывали их спектры ДО.

На основании полученных данных построены градуировочные графики, которые аппроксимированы уравнениями прямых:

$$\blacksquare F(R) = 0.0091C + 0.0027 \quad (R^2 = 0.9997; SD = 0.0037),$$

где  $C$  – массовая доля оксида диспрозия, %;

$$\blacksquare F(R) = 0.0066C - 0.0052 \quad (R^2 = 0.9983; SD = 0.0071),$$

где  $C$  – массовая доля оксида эрбия, %.

С помощью этих графиков возможно определять содержание  $Dy_2O_3$  ( $Er_2O_3$ ) от 1 до 50 мас. %.

Проведено определение этих оксидов в двух модельных образцах смеси оксидов РЗЭ: №1 ( $Eu_2O_3$  – 25.30 %,  $Yb_2O_3$  – 25.00 %,  $Er_2O_3$  – 25.02 %,  $Dy_2O_3$  -24.68 %) и №2 ( $Dy_2O_3$  -20.00 %,  $Gd_2O_3$  -80.00 %), в материалах на основе танталатов РЗЭ. Для контроля правильности получаемых результатов проанализирован также стандартный образец предприятия (СОП) ФХИ НАН Украины, аттестованный по процедуре приготовления и атомно-эмиссионным методом ( $Y_2O_3$  – 50.0 %,  $Dy_2O_3$ ,  $Tb_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Eu_2O_3$  по 12.5%). Полученные результаты приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Результаты определения методом спектроскопии диффузного отражения массовых долей  $Dy_2O_3$  и  $Er_2O_3$  в сложных оксидных системах (n=3, P=0.95)

Образец	Введено, мас.%		Найдено, мас.%	
	$Dy_2O_3$	$Er_2O_3$	$Dy_2O_3$	$Er_2O_3$
СОП	12.50	-	12.3±0.2	-
№1	24.68	25.02	24.9±0.4	25.2±0.4
№2	20.00	-	20.8±0.4	-
$DyTaO_4$	45.78	-	43.2±1.4	-
$ErTaO_4$	-	46.40	-	44.4±1.4

Следует отметить, что в случае танталатов РЗЭ наблюдаются существенные сдвиги полос СДО диспрозия (до 1294 нм) и эрбия (до 519 нм) по сравнению со спектрами ДО их оксидов (1260 нм и 522 нм соответственно), что учтено в методике анализа. Дополнительно проведено определение массовой доли  $Dy_2O_3$  в материале на основе его танталата спектрофотометрическим методом после переведения пробы этого материала в раствор. Навески образца (0.100-0.200 г) разлагали смесью  $(NH_4)_2SO_4$  и  $H_2SO_4$  при сильном нагревании, аммиаком осаждали гидроксиды тантала и диспрозия. Осадок гидроксидов обрабатывали  $HNO_3$  и в полученном растворе (после его отделения от гидроксида тантала) измеряли светопоглощение аква-иона  $Dy(III)$  при 908 нм (переход  ${}^6H_{13/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$ ) [11]. Найденное содержание  $Dy_2O_3$  (44.6±1.5)% (n=3, P=0.95) удовлетворительно согласуется с результатами определения методом СДО (43.2±1.4) %.

На основании полученных данных можно заключить, что по метрологическим характеристикам метод СДО пригоден для экспрессного неразрушающего аналитического контроля материалов на основе сложнооксидных лантанидсодержащих систем, хотя прецизионность этого метода недостаточна для установления стехиометрии соответствующих соединений.

### **Определение $Eu(III)$ во фторидных системах методом спектроскопии диффузного отражения**

Количественное определение  $Eu(III)$  в оксидных системах методом СДО нецелесообразно из-за низких значений  $F(R)$  наблюдаемых полос отражения в УФ-, видимом и ближнем ИК-диапазонах спектра. Однако, как было показано ранее [6], в спектрах ДО  $LnF_3$  (в том числе европия) проявляется существенная гиперхромия и значения  $F(R)$  полос отражения возрастают в 3-10 раз по сравнению со спектрами оксидов. Этот эффект четко виден на рис. 2.

В аналитическом плане для определения  $Eu(III)$  наибольший интерес представляет группа полос в СДО  $EuF_3$  в ИК-диапазоне, соответствующих  ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_6$  и  ${}^7F_1 \rightarrow {}^7F_6$ -переходам, с характерным для фторидов расщеплением. В качестве аналитической выбрана наиболее интенсивная полоса с  $\lambda_{max} = (2037.5 \pm 1.4)$  нм (n=3, P=0.95). Для сравнения отметим, что спектрофотометрическое определение  $Eu(III)$  в растворах его солей рекомендовано проводить при 394 нм или 1089 нм [11].

Определение  $Eu(III)$  проводили по градуировочному графику, для построения которого готовили серию образцов – механических смесей  $EuF_3$  и растертого в агатовой ступке плава эквимольной смеси  $KCl-NaCl$  (в таком расплаве осуществляется синтез оптических материалов на основе фторидов лантанидов). Массовые доли  $Eu(III)$  в градуировочных образцах варьировали от 2% до 73 масс.% и дополнительно контролировали комплексонометрически по методике, описанной в литературе [13]. Полученные результаты приведены в табл. 2.

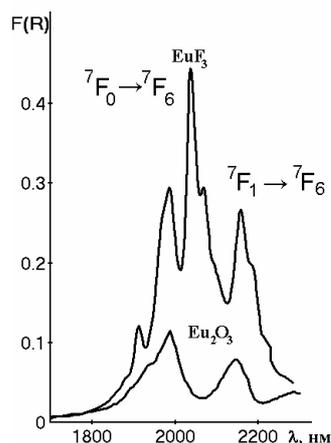


Рис. 2. Спектры диффузного отражения оксида и фторида европия (III)

Таблица 2. Результаты титриметрического определения массовых долей европия в градуировочных образцах (навески 0.050-0.300 г; n=3-4; S<sub>r</sub>=0.004-0.009)

Образец	Массовая доля Eu(III), %		Содержание Eu(III), в % от расчетного
	Расчетная	Найденная	
1 (EuF <sub>3</sub> исх.)	72.72	72.71±0.46	99.99
2	54.54	54.18±0.62	99.34
3	36.36	36.22±0.57	99.61
4	18.18	17.77±0.23	97.08
5	9.09	8.84±0.19	97.25
6	4.55	4.44±0.10	97.69

Из приведенных данных следует, что в исходном EuF<sub>3</sub> массовая доля основного вещества близка к 100%, а в градуировочных образцах найденные содержания европия отклоняются от заданных не более, чем на 3%. После приготовления образцы дополнительно высушивали при 110 °С, тщательно растирали в агатовой ступке и записывали спектры ДО. Зависимость F(R) (при 2037.5 нм) от концентрации европия (в интервале 4-73 мас.%) описывается уравнением прямой вида

$$\ln F(R) = 1.5763 \ln C_{Eu} - 7.51532 \quad (R^2 = 0.9972; SD=0.1440)$$

Логарифмический вид уравнения градуировочного графика связан с нелинейным ростом F(R) (аналитического сигнала) использованной полосы отражения EuF<sub>3</sub> с увеличением концентрации Eu(III).

Для аналитического контроля технологии получения фторида европия наибольший интерес представляет определение содержаний его разновалентных форм Eu(II, III), присутствующих, как правило, в конечном продукте. Ранее было установлено [6], что появление Eu(II) в образцах фторида европия сопровождается лишь уменьшением интенсивности полос спектров ДО ионов Eu(III) в ИК-области, но не отражается на общем характере спектра. Поэтому можно полагать, что наличие Eu(II) в образцах EuF<sub>3-x</sub> не должно мешать определению Eu(III) методом СДО.

Предлагаемым методом проанализирован ряд образцов общей формулы EuF<sub>3-x</sub> [10]. Полученные результаты приведены в табл.3.

Таблица 3. Результаты определения содержаний Eu(III) в EuF<sub>3-x</sub> методом спектроскопии диффузного отражения (n=3-5; P=0.95)

Анализируемый образец	Массовая доля Eu(III), %		Содержание Eu(III), в % от расчетного
	Расчетная	Найденная	
1	4.40	4.2±1.0; S <sub>r</sub> =0.19	94.3
2	8.79	8.5±1.6; S <sub>r</sub> =0.15	96.6
3	17.58	14.7±1.9; S <sub>r</sub> =0.10	83.8
4	67.98	71.6±2.9; S <sub>r</sub> =0.017	105.4
5	62.99	70.0±2.3; S <sub>r</sub> =0.013	111.2

Анализируемые образцы 1-3 получены аналогично градуировочным разбавлением плавом KCl-NaCl пробы  $\text{EuF}_{3-x}$ , в которой найдено  $(1.75 \pm 0.26)\%$  Eu(II) (установлено редоксометрическим титрованием по методике [13]) и  $(70.33 \pm 0.03)\%$  Eu(III) (установлено по разности между общим содержанием европия и массовой долей Eu(II)). Образцы 4 и 5 представляли собой продукты разных синтезов  $\text{EuF}_{3-x}$ , в которых определены массовые доли, соответственно:

$$C_{\text{Eu(II)}}: (4.72 \pm 0.23)\% \text{ и } (10.72 \pm 0.33)\%$$

$$C_{\text{Eu(III)}}: (72.70 \pm 0.64)\% \text{ и } (73.71 \pm 0.54)\%$$

Приведенные результаты показывают, что методом СДО возможно экспрессное полуколичественное определение Eu(III) в материалах на основе фторида европия.

Показана принципиальная возможность использования спектроскопии диффузного отражения в качестве экспрессного неразрушающего метода количественного определения некоторых лантанидов в материалах на основе их сложноокисных и фторидных систем в интервале  $(n-10-n)\%$  мас. В качестве аналитических целесообразно выбирать такие полосы в спектрах диффузного отражения определяемых химических форм Ln, которые в минимальной степени расщеплены под влиянием лигандного окружения иона лантанида и свободны от наложения других полос определяемого и сопутствующих РЗЭ.

### Литература

1. Полуэктов Н.С., Ефрюшина Н.П., Гава С.А. Определение микроколичеств лантанидов по люминесценции кристаллофосфоров.-К.:Наукова думка.1976.-215 с.
2. Jassie L.B. Spectochim.acta.-1964.-V.20, -P.169-177.
3. White W.B. Appl.Spectrosc.-1967.-V.21, №3.-P.167-171.
4. Ropp R.C. J.Electrochem. Soc. Solid State Science.-1969.-V.116, №5.-P.623-629.
5. Малинка Е.В., Зинченко В.Ф., Садковская Л.В., Стоянова И.В. Наук. праці. Одеська національна академія харчових технологій.-2003.-Вип.25.-С.197-200.
6. Антонович В.П., Стоянова И.В., Чивирева Н.А. и др. Журн. аналит. химии.-2007.-Т.62, №3.-С.263-269.
7. Рыбакевич В.А., Стоянов А.О. IX Конф. молодых ученых та студентів-хіміків південного регіону України. Одеса -2006. Тез. доп.- С. 63.
8. Чивирева Н.А., Антонович В.П., Тимухин Е.В., Зинченко В.Ф., Мешкова С.Б., Стоянова И.В. Укр. хим. журн.-2007.-Т.73, №6.-С.67-71.
9. Зинченко В.Ф., Ефрюшина Н.П., Кочерба Г.І. та ін. Фізика і хімія твердого тіла.2001.-Т.2, №3.- С.351-360.
10. Зинченко В.Ф., Ефрюшина Н.П., Стоянова И.В. та інші. Фізика і хімія твердого тіла.-2003.-Т.4, №2.-С.305-311.
11. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантанидов.-К.:Наукова думка.-1989.-256 с.
12. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия.-М.:Наука.-1966.-390 с.
13. Антонович В.П., Чивирева Н.А., Стоянова И.В., Зинченко В.Ф., Ефрюшина Н.П., Ласовская О.Н., Голик Н.Н. Журн. аналит. химии.-2003.-Т.38, №11.-С.1165-1171.

*Поступила в редакцию 17 июня 2008 г.*

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). I. V. Stoyanova, N. A. Chivireva, V. P. Antonovich, E. V. Timuhin, S. M. Levsov, A. O. Stoyanov. Capabilities of diffuse-reflectance spectroscopy for qualitative determination of some lanthanides in oxide and fluoride materials.

The possibilities of Diffuse-Reflectance Spectroscopy for the express non-destructive quantitative determination of some lanthanides in materials based on inorganic compounds of rare-earth elements have been shown. The methodologies of DRS-determination of dysprosium, erbium in complex-oxide systems and europium (III) in fluorides of general formula  $\text{EuF}_{3-x}$  have been developed. The proposed methodologies could be applied for the analytical control of the technologies of the mentioned above oxide and fluoride film-forming materials production.