

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ

*Ф.Н. Карачевцев, ассистент, В.А. Кутвицкий, профессор,*

*\*О.В. Сорокина, доцент*

*кафедра Стандартизации и сертификации*

*\*кафедра Неорганической химии МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

e-mail: [kara4ev@mail.ru](mailto:kara4ev@mail.ru)

**П** оказана возможность определения  $Re(IV)$ ,  $Mo(VI)$  и  $W(VI)$  по эффекту тушения люминесценции  $Tb(III)$  и  $Sm(III)$ . Наличие нескольких линий в спектре люминесценции редкоземельных элементов дает возможность совместного определения редкоземельных и переходных элементов в составе сложной оксидной системы. Относительная погрешность методики не превышает 0.08.

**Ключевые слова:** сложные оксиды, переходные металлы, редкоземельные элементы, люминесцентный анализ, тушение люминесценции.

Анализ образцов сложного состава, содержащих редкоземельные элементы и переходные металлы, обычно сопутствующие РЗЭ в рудах и продуктах их переработки, имеет большое практическое значение. При использовании для этой цели люминесцентного метода необходимо иметь в виду, что переходные элементы – Fe, Co, Ni, Cu, Re, Mo и др., имеющие в видимой области спектра поглощения широкие полосы переноса заряда, являются тушителями люминесценции РЗЭ. Этот эффект ранее использовали для количественного определения элементов – тушителей в составе сложных оксидных соединений. Так, в работах А.А. Лебедева [1] и В.В. Борисовой [2] описано определение меди и платины в присутствии  $Dy^{3+}$  люминесцентным методом.

Цель настоящей работы – выявление возможности определения  $Re(IV)$ ,  $Mo(VI)$ ,  $W(VI)$  в сложных оксидных системах, содержащих  $Tb^{3+}$  и  $Sm^{3+}$ .

### Методическая часть

В качестве материалов для получения стекловидных образцов использовали:  $Bi_2O_3$  (ТУ 6-09-3558-78);  $B_2O_3$  (ТУ 6-09-3558-76),  $GeO_2$  (ТУ 6-09-1418-76),  $Sm_2O_3$  (ТУ 48-4-523-90),  $Tb_4O_7$  (ТУ 48-4-524-90), все – квалификации «осч»;  $WO_3$  (ТУ 6-09-17-250-88),  $MoO_3$  (ТУ 6-09-4471-77),  $ReO_2$  (ТУ 6-09-17-338-89) – препараты квалификации «ч».

Образцы для инструментальных методов анализа получали методом стеклования. В качестве стеклообразующей матрицы брали смесь  $Bi_2O_3$  и  $B_2O_3$ , соотношение которых в исходной смеси составляло по массе 70% и

30%, соответственно. На первом этапе для обеспечения полноты растворения и распределения РЗЭ в объеме образца проводили высокотемпературный синтез оксидного соединения РЗЭ с оксидом висмута. Затем полученное соединение перетирали в нужной пропорции с оксидами висмута, бора и переходного элемента и переносили в корундовый тигель. Смесь плавил и выдерживали в муфельной печи в течение 60 мин при 1000 °С с перемешиванием через каждые 20 мин. Стекловидный образец получали путем закалки в нагретую до 85 °С фарфоровую чашку. На стадии послезакалочного отжига стекла помещали на 9 ч в муфельную печь при 400 °С. Плавку проводили в муфельной печи СНОЛ-1,6,2,5.1 фирмы «ТерМЙКС», отжиг – в печи SNOL 6,7/1300 – АО «Умега», Литва.

Для взвешивания использовали аналитические весы GR-200 фирмы AND.

Определение металлов в образцах оксидов выполняли люминесцентным методом на установке для люминесцентного анализа, описанной в [3], основными узлами которой являются: источник возбуждения ( $\lambda = 330$  нм), монохроматор, фотоэлектронный умножитель, персональный компьютер.

Рентгенофлуоресцентный анализ осуществляли на рентгенофлуоресцентном спектрометре последовательного действия Philips PW2400 фирмы Philips Analytical B.V. (Нидерланды).

Проверку правильности определения содержания оксидов РЗЭ в висмутатноборатных стеклах выполняли путем внутрилабораторного эксперимента с исполь-

зованием гравиметрического метода анализа по ГОСТу 24104-01.

**Результаты и их обсуждение**

Первоначально готовили стекловидные образцы сравнения, содержащие в своем составе от 0.05 до 4% масс. оксида Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> и от 0.01 до 2% масс. Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые использовали для построения градуировочных зависимостей интенсивности люминесценции от концентрации РЗЭ в образце.

Зависимости интенсивности люминесценции от концентрации оксидов лантаноидов в составе висмутатноборатных стекол описываются уравнением [1, 3, 4]:

$$I_{\text{люм.}} = D \cdot C_x \exp(-C_x/C_{\text{max}}), \quad (1)$$

где  $C_x$  – концентрация оксида РЗЭ, % масс.;  $D$  – коэффициент, определяемый вероятностью люминесценции излучательного уровня иона

РЗЭ;  $C_{\text{max}}$  – концентрация оксида РЗЭ, при которой достигается максимальная интенсивность люминесценции.

В координатах  $\ln I = f[(\ln C_x) - C_x/C_{\text{max}}]$  указанные зависимости прямолинейны, что позволяет производить определение тербия и самария в интервале содержаний до  $C_{\text{max}}$ .

Стекловидные образцы, содержащие Tb<sup>3+</sup> и Sm<sup>3+</sup>, имеют линии излучения при 490, 545, 590, 620 нм и 565, 600, 600 нм, соответственно (подтверждено результатами, полученными для содержащих ионы РЗЭ растворов). Критерий Стьюдента  $t_{\text{табл}}$  для  $f = 2$ ,  $P = 0.95$  равен 4.60. Результаты проведенных экспериментов и расчетов, приведенные в табл. 1, свидетельствовали об отсутствии систематических погрешностей (табл. 1).

Таблица 1. Результаты определения тербия и самария в стекловидных образцах.

Элемент	Линия, нм	Введено, % масс.	Получено, % масс.	$\sigma_R$	$t_{\text{эсп.}}$
Tb	490	1.00	1.02±0.04	0.04	2.19
	545	1.00	0.99±0.05	0.05	0.91
	590	1.00	0.97±0.04	0.04	3.46
	620	1.00	1.03±0.06	0.06	2.17
Sm	565	1.00	1.01±0.04	0.04	1.85
	600	1.00	0.98±0.05	0.05	2.19
	650	1.00	1.03±0.05	0.05	2.56

Показатель воспроизводимости результатов определения  $\sigma_R$  (1.00 % масс.) не превышал 0.03.

Предел воспроизводимости  $R = 0.06$ .

Предел определения  $C_{\text{min}} = 0.006$  % масс.

Следовательно, висмутатноборатные стекла, приготовленные по схеме, приведенной в [1, 3], могут быть использованы в качестве образцов сравнения при определении РЗЭ в составе оксидных соединений и систем.

С целью количественного определения Re(IV), Mo(VI), W(VI) в исследуемых объектах мы синтезировали образцы, содержащие постоянное количество оксида РЗЭ и оксид одного из переходных элементов, концентрацию которого варьировали в пределах от 0.005 до 1.28 % масс.

Показано, что увеличение содержания Re(IV), Mo(VI), W(VI) в образцах приводит к уменьшению интенсивности люминесценции РЗЭ по гиперболическому закону. Соответствующие зависимости представлены на рис. 1 и могут быть описаны уравнением Штерна-Фольмера, описывающем концентрационное тушение в растворах:

$$I/I_0 = 1/(1+a C_x^b), \quad (2)$$

где  $I$  – интенсивность люминесценции лантаноида с добавлением тушителя люминесценции;  $I_0$  – интенсивность люминесценции лантаноида в отсутствие тушителя;  $C_x$  – содержание ReO<sub>2</sub> в

стекловидном образце (% масс.);  $a$  и  $b$  – константы тушения.

В качестве градуировочных зависимостей для определения Re(IV), Mo(VI), W(VI) в сложных оксидных системах использовали уравнение (2) в логарифмическом виде:

$$\ln(I_0/I - 1) = f(\ln C_x) \quad (3)$$

По полученным экспериментальным данным строили зависимости интенсивности от содержания тушителя в образцах. Коэффициенты, входящие в уравнение (2), определяли по углу наклона полученных прямых, изображенных на рис. 2, и отрезку, отсекаемому на оси ординат.

Построенные зависимости позволили определить содержание одного переходного металла в стекловидных образцах, содержащих определенное количество тербия. Предел обнаружения люминесцентным методом в случае рения составляет  $1 \cdot 10^{-4}$  % масс., а  $\sigma_R$  (1.00% масс.) не превышает 0.04.

Однако уравнение (1) не позволяет проводить измерения содержания тушителя люминесценции при различном содержании активатора, и активатора люминесценции при различном содержании тушителя. Если

объединить уравнения (1) и (2), то зависимость интенсивности люминесцентного излучения при наличии активатора и тушителя от их содержания в исследуемом образце будет описываться выражением:

$$I = \frac{D \cdot C_A \cdot \exp(-C_A/C_{\max})}{1 + a \cdot C_T^b} \quad (4)$$

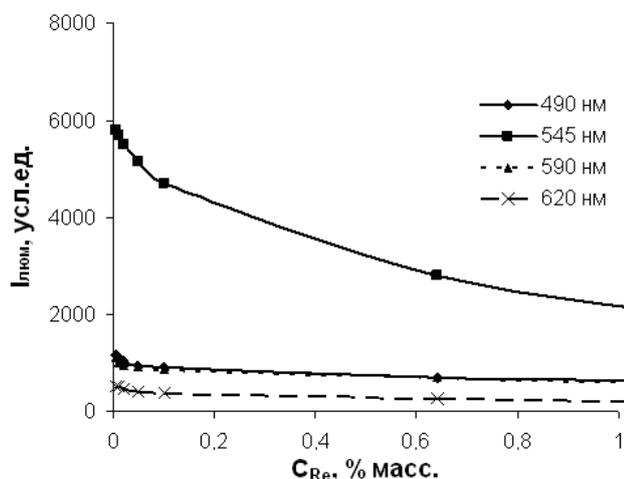


Рис. 1. Зависимость интенсивности люминесценции тербия от содержания рения.

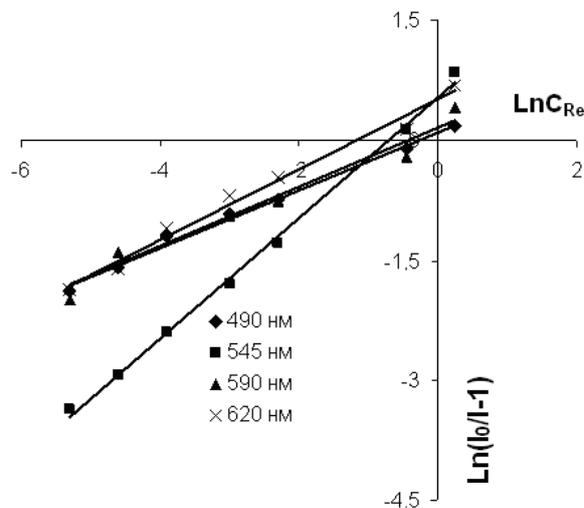


Рис. 2. Градуировочные зависимости для определения рения в составе боратновисмутатных стекол, содержащих тербий.

Для образцов, содержащих одновременно два или три тушителя и один активатор, были составлены системы уравнений (5) для совместного определения двух тушителей при известном содержании Tb<sup>3+</sup> или Sm<sup>3+</sup> в качестве активатора люминесценции.

$$\begin{cases} I_{490} = \frac{D_{490} C_{Tb} \exp(-C_{Tb}/C_{\max}^{Tb})}{1 + a_{490} C_{Re}^{b_{490}}} \\ I_{545} = \frac{D_{545} C_{Tb} \exp(-C_{Tb}/C_{\max}^{Tb})}{1 + a_{545} C_{Mo}^{b_{545}}} \end{cases} \quad (5)$$

Правильность результатов определения

переходных металлов люминесцентным методом подтверждали, как отмечено выше, гравиметрическим методом, а также с использованием альтернативного метода рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА). Полученные данные сведены в табл. 2 и 3.

Нами исследована система, содержащая два излучателя люминесценции – Tb<sup>3+</sup> и Sm<sup>3+</sup>. Как оказалось, в этом случае имеет место взаимное тушение вторичного излучения лантаноидов друг другом (рис. 3, 4).

Таблица 2. Результаты определения Re(IV), Mo(VI) в стекловидных образцах, содержащих 2% масс. Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.

Номер образца	Определяемый компонент	Введено, % масс. · 10 <sup>2</sup>	Найдено, % масс. · 10 <sup>2</sup>	σ <sub>R</sub>
1	Re	1.00	1.02±0.04	0.04
	Mo	3.00	2.98±0.03	0.03
2	Re	3.00	2.99±0.05	0.04
	Mo	5.00	4.97±0.04	0.04
3	Re	5.00	5.03±0.04	0.04
	Mo	10.00	10.02±0.05	0.04
4	Re	1.00	1.03±0.06	0.04
	Mo	10.00	9.97±0.05	0.03

Таблица 3. Результаты анализа образца, содержащего Re(IV), Mo(VI), W(VI), 2% масс. Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>

W	Введено, % масс 10 <sup>2</sup>	Найдено, % масс · 10 <sup>2</sup>	
		Рентгенофлуоресцентный анализ	Люминесцентный анализ
W	1.00	1.01±0.02	0.92±0.04

Re	1.00	0.99±0.02	1.02±0.04
Mo	0.50	0.51±0.01	0.50±0.03

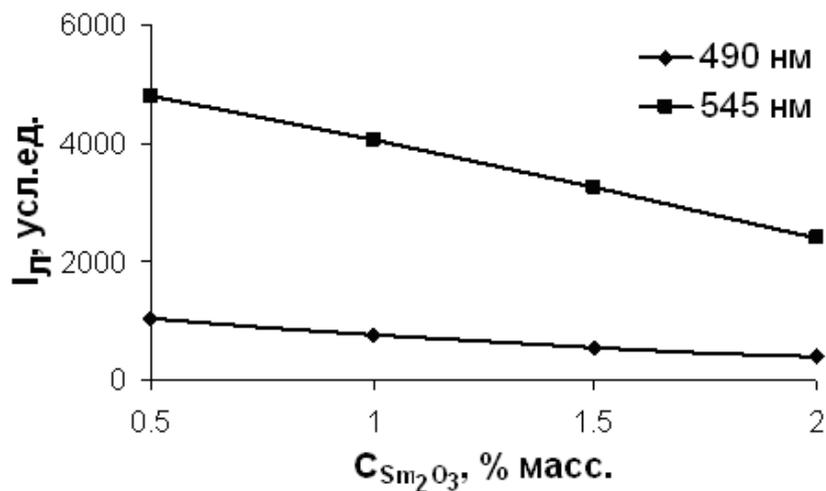


Рис. 3. Зависимость люминесценции тербия (2%) от содержания оксида самария.

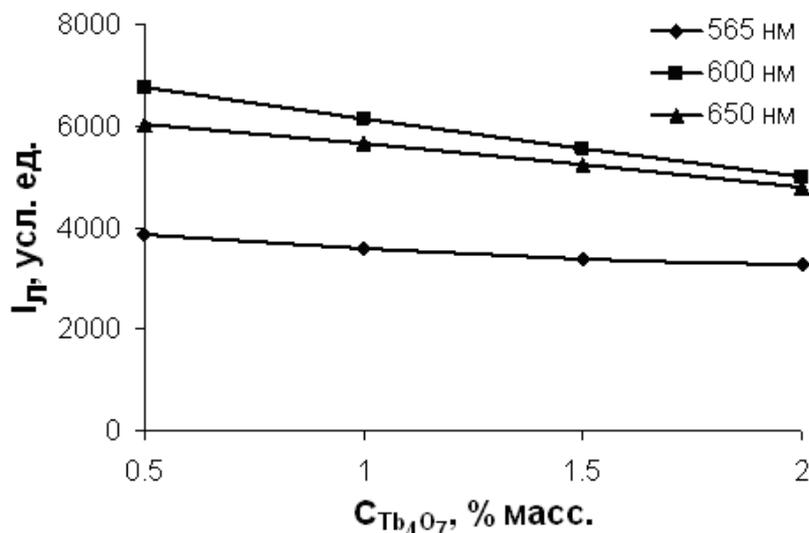


Рис.4. Зависимость люминесценции самария (0.5 %) от содержания оксида тербия.

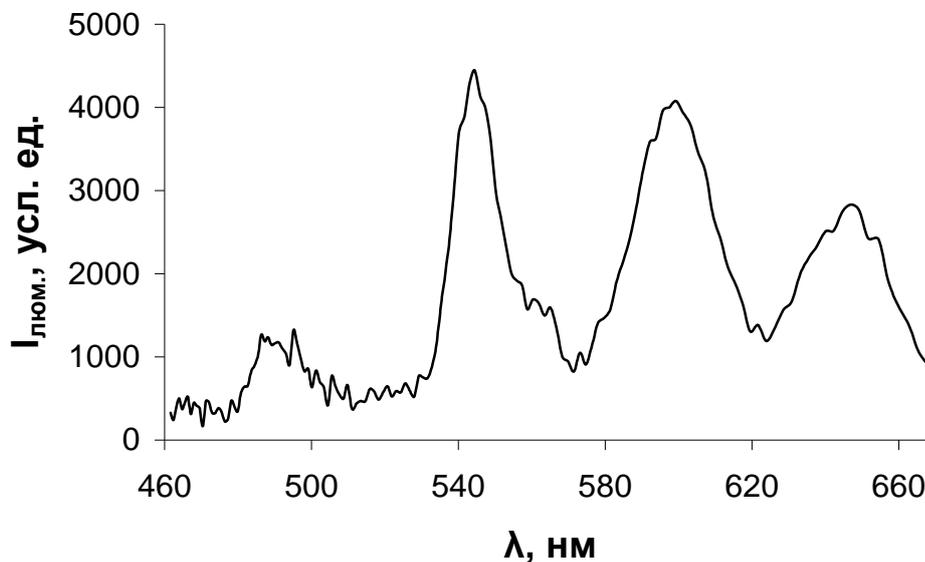


Рис.5. Спектр люминесценции боратновисмутатных стекол, содержащих 2% Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> и 0.5% Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Система, содержащая 2% Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> и 0.5% Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, имеет, как видно из рис. 5, три ярко выраженных пика люминесценции: 600, 650 нм для самария и 545 нм – для тербия.

Это дает возможность получить различные

по величине коэффициенты тушения Re(IV), Mo(VI), W(VI), составить систему уравнений (6) и путем её решения определить содержание переходных элементов при их совместном присутствии в образце:

$$\left\{ \begin{array}{l} I^{545} = D^{545} C_{Tb} \exp\left(\frac{C_{Tb}}{C_{max}^{Tb}}\right) \left( \frac{1}{1 + a_{545} C_{Re}^{b_{545}}} + \frac{1}{1 + a_{545} C_{Mo}^{b_{545}}} + \frac{1}{1 + a_{545} C_{W}^{b_{545}}} - 1 \right) \\ I^{600} = D^{600} C_{Sm} \exp\left(\frac{C_{Sm}}{C_{max}^{Sm}}\right) \left( \frac{1}{1 + a_{600} C_{Re}^{b_{600}}} + \frac{1}{1 + a_{600} C_{Mo}^{b_{600}}} + \frac{1}{1 + a_{600} C_{W}^{b_{600}}} - 1 \right) \\ I^{650} = D^{650} C_{Sm} \exp\left(\frac{C_{Sm}}{C_{max}^{Sm}}\right) \left( \frac{1}{1 + a_{650} C_{Re}^{b_{650}}} + \frac{1}{1 + a_{650} C_{Mo}^{b_{650}}} + \frac{1}{1 + a_{650} C_{W}^{b_{650}}} - 1 \right) \end{array} \right. \quad (6)$$

В табл. 4 даны результаты анализа образца, содержащего одновременно W, Re, Mo, Tb, Sm.

Таблица 4. Результаты анализа образца, содержащего элементы W, Re, Mo, Tb, Sm. Масса шихты 7 г, число параллельных определений 5.

	Введено % масс · 10 <sup>2</sup>	Найдено % масс · 10 <sup>2</sup>	
		Рентгенофлуоресцентный анализ	Люминесцентный анализ
W	0.50	0.51±0.01	0.49±0.02
Re	1.00	0.98±0.02	1.03±0.04
Mo	1.50	1.47±0.03	1.54±0.06

Очевидно, что результаты люминесцентного определения переходных элементов совпадают с результатами рентгенофлуоресцентного определения и соответствуют данным гравиметрии, что подтверждает их правильность.

### Выводы

1. Синтезированы образцы сравнения для люминесцентного определения одного элемента-тушителя (Re(IV), Mo(VI), W(VI)) по эффекту тушения люминесценции Tb<sup>3+</sup> или Sm<sup>3+</sup>. Интервал определяемых содержаний от 1·10<sup>-4</sup> до 1% масс., σ<sub>R</sub> = 0.03 (при значении определяемой величины 1.00% масс.).

2. Разработана методика люминесцентного

определения двух переходных элементов при их совместном присутствии в составе стекла по тушению люминесценции Tb<sup>3+</sup> или Sm<sup>3+</sup>. Интервал определяемых содержаний от 1·10<sup>-4</sup> до 1% масс., σ<sub>R</sub> = 0.04 (при значении определяемой величины 1.00% масс.).

3. Выполнено люминесцентное определение Re(IV), Mo(VI), W(VI) при их совместном присутствии в составе стекла по тушению линий люминесценции Tb<sup>3+</sup> и Sm<sup>3+</sup>, присутствующих в одном образце сравнения. Интервал определяемых содержаний от 1·10<sup>-4</sup> до 1% масс., σ<sub>R</sub> = 0.06 (при значении определяемой величины 1.00% масс.).

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Лебедев, А. А. Люминесценция боратно-висмутатных стекол, содержащих оксиды редкоземельных элементов, и ее использование в целях анализа : автореф. дис... канд. хим. наук : 02.00.02 / Лебедев Александр Александрович. - М., 1999. – 24 с.

2. Belogorokhov, A. I. Synthesis and FTIR investigations of bismuth bearing glasses used for composition analysis of superconductors / A. I. Belogorokhov, V. V. Borisova, V. A. Kutvitsky, W. A. Manasreh // J. of molecular structure. – 1995. – Vol. 349. – P. 455–460.

3. Анализ возможностей использования висмутатноборатных стекол в целях контроля технологии получения оксидных материалов на основе редких и рассеянных элементов / В. А. Кутвицкий, Д. В. Дробот, А. А. Лебедев, Ф. Н. Карачевцев, Л. И. Быстрова, А. Н. Панин, М. Маруф // Химическая технология. – 2006. – № 6. – С. 43–46.

4. Кутвицкий, В. А. Синтез, исследование и использование стекловидных висмутсодержащих материалов / В. А. Кутвицкий // Изв. РАН. Сер. физическая. – 2001. – Т. 65, № 10. – С. 1515–1520.