

УДК 543.62:543.054:546.81:535.346

И.В.Стойнова, Н.А.Чивирева, О.Г.Еремин, В.Ф.Зинченко, В.П.Антонович

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ОКСИДНЫХ ПРИМЕСЕЙ ВО ФТОРИДЕ СВИНЦА (II) МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ

Изучены спектры диффузного отражения (СДО) промышленных образцов PbF_2 и модельных систем на основе прокаленных в среде гелия смесей PbF_2 и PbO с разным соотношением компонентов. Установлена возможность оценки содержания кислородных примесей в пересчете на Pb_2OF_2 (% мас.) в материалах на основе фторида свинца (II) неразрушающим методом СДО. Уравнение зависимости величины $F(R)$ (функции Кубелки–Мунка) от логарифма содержания Pb_2OF_2 при 250 нм имеет линейный характер $F(R) = 0.5389 \cdot \ln C - 0.2322$. Установлено, что в особо чистом PbF_2 содержится до 1.8 % мас. Pb_2OF_2 . Для подтверждения наличия кислородсодержащих примесей в материалах на основе PbF_2 использован метод установления стехиометрии по основным компонентам.

Ключевые слова: фторид свинца, оксофторид свинца, спектроскопия диффузного отражения.

ВВЕДЕНИЕ. Фторид свинца (II) применяется в различных областях техники. Возможностям использования его в качестве основы для создания новых функциональных материалов посвящен обстоятельный обзор [1]. Наиболее перспективно применение PbF_2 в качестве пленкообразующего материала для создания интерференционных просветляющих покрытий, полученных резистивным или электронно-лучевым напылением на детали оптических приборов, работающих в ИК-диапазоне [2]. Пленки из фторида свинца характеризуются широкой областью прозрачности (от 0.2 до 20.0 мкм) и относительно невысокими показателями преломления (n 1.98 и 1.61 соответственно) [2].

Один из факторов, препятствующих широкому применению материалов на основе PbF_2 , — наличие в нем кислородсодержащих примесей (оксидов, гидроксидов, карбонатов, сульфатов) [3–6]. Это связано с гигроскопичностью фторида свинца и гидрометаллургическими (преимущественно) способами его получения [1]. Также необходимо учесть, что растворимость в воде (г/100 г раствора) фторида свинца (II) достаточно высока (0.066) по сравнению с его сульфидом (галенитом) — 0.000068; некоторыми кислородсодержащими соединениями свинца (II): $Pb(OH)_2$ — 0.0155; PbO (глет) — 0.0068; $PbSO_4$ — 0.0045; PbC_2O_4 — 0.0025; $PbCO_3$ (церуссит) — 0.000011 [7]. Несмотря на некоторые расхождения данных литературы [7, 8] относительно энтальпий образования (кДж/моль) PbO ($\Delta H_{298}^0 = -219.3$

[7]; -195.2 [8]) и PbF_2 ($\Delta H_{298}^0 = -677$ [7]; -653.4 [8]), из приведенных значений однозначно следует большее сродство свинца к фтору, чем к кислороду. Тем не менее известно эффективное использование PbF_2 для очистки от примесей кислорода расплавов тугоплавких фторидов (CaF_2 , LaF_3 и др.) [1]. К сожалению, содержание оксидных примесей не нормируется в выпускаемых современной промышленностью фторидах, в том числе в пленкообразующем материале (ПОМ) PbF_2 , хотя оно в них достигает от десятых долей до десятков массовых процентов, что негативно сказывается на функциональных свойствах ПОМ.

Поэтому актуальной является задача разработки методов обнаружения и определения кислородсодержащих примесей в материалах на основе фторида свинца (II).

Методы химического вещественного анализа, как правило, эмпирически разрабатываются под конкретные объекты, чаще всего с использованием приема селективного растворения определяемой химической формы компонента. Поскольку отношение PbF_2 и основных примесных компонентов (PbO , $Pb(OH)_2$ и др.) к химическим реагентам во многом схоже, вещественный анализ рассматриваемых материалов, основанный на селективном извлечении отдельных фаз дифференцирующими растворителями, представляется затруднительным.

Следует отметить, что широко применяемый метод рентгеновского фазового анализа (РФА) не всегда позволяет обнаружить их наличие —

© И.В.Стойнова, Н.А.Чивирева, О.Г.Еремин, В.Ф.Зинченко, В.П.Антонович, 2016

как в силу недостаточной чувствительности, так и из-за "связанности" примеси в составе другой основной фазы.

Для решения идентификационных задач и количественной оценки концентраций кислородсодержащих компонентов перспективны неразрушающие методы анализа, в частности, спектроскопия диффузного отражения (СДО).

Ранее нами было показано, что СДО позволяет судить об изменении лигандного окружения центрального иона лантанида. В частности, изменение параметров характерных полос отражения в ИК-спектрах ДО материалов на основе EuF_3 означает, что в образцах, кроме Eu(III) и F^- , есть другие катионы и (или) анионы. В УФ-области спектра о наличии оксофторидных фаз в материалах на основе LnF_3 свидетельствует широкая полоса переноса заряда с лиганда (O^{2-}) на Ln(III) [9–11].

Цель работы — изучение возможности применения метода СДО для обнаружения и оценки содержания кислородных примесей во фториде свинца (II) с привлечением методов химического анализа для подтверждения правильности получаемых результатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Спектры диффузного отражения записывали на спектрофотометре Lambda 9 (Perkin Elmer) относительно образца сравнения (MgO). Все материалы растирали в агатовой ступке непосредственно перед записью спектров ДО. Использовали реагенты квалификации не ниже ч.д.а.

Стандартный 0.1 М раствор фторид-ионов получали из точной навески (2.0994 г предварительно высушенного при 150 °С в течение 3 ч NaF ос.ч. в 0.5 л воды). 0.1 М раствор FeCl_3 готовили из точной навески железа карбонильного ос.ч. растворением в смеси $\text{HCl}_{\text{конц}} : \text{HNO}_3_{\text{конц}} = 3:1$ согласно [12].

Буферный раствор БРУИС содержал в объеме 0.5 л 31.2 г ЭДТА, 19.5 г NaCl ; 34 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (либо 20.5 г CH_3COONa б.в.); 2.4 мл $\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{конц}}$; $\text{pH} = 5.4 \pm 0.2$, ионная сила такого раствора равнялась 1.7.

Общее содержание свинца находили методом комплексонометрического титрования [13]. Ранее нами было показано [12], что при комплексонометрическом определении металлов в их фторидах целесообразно применять для растворения образцов смеси азотной (или серной) и

борной кислот для максимального удаления фторид-ионов, так как их присутствие искажает результаты. Для вскрытия образцов фторида свинца серная и борная кислоты непригодны, поскольку свинец образует труднорастворимые сульфаты и бораты. Поэтому при разложении PbF_2 использовали азотную кислоту. Для максимального удаления фторид-ионов получаемые азотнокислые растворы трижды упаривали досуха.

Затем сухой остаток растворяли в воде с добавлением 2 капель концентрированной HNO_3 при нагревании и разбавляли водой до 250 мл. К аликвотной части раствора (25 мл) доливали 10 мл ацетатно-аммиачного буферного раствора ($\text{pH} 5$) и титровали 0.01 М раствором ЭДТА в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого до перехода окраски из фиолетовой в желтую.

Фторид-ионы определяли прямым потенциометрическим методом с индикаторным фторид-селективным электродом ИСЭ-Ф-01 и хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1МЗ. Потенциалы измеряли с помощью рН-метра — милливольтметра рН-121. Содержание фторид-ионов рассчитывали по градуировочному графику, проведенному через ход анализа, который аппроксимирован линейным уравнением вида $y = ax + b$, где y — значение потенциала E , мВ; x — pF ; a и b — эмпирические коэффициенты, найденные в день проведения измерения. Диапазон значений pF для градуировочного графика установлен исходя из особенностей эксперимента и расчетных содержаний фтора в пробах.

Для растворения образцов использовали прием вскрытия солями Fe(III) в кислой среде с последующим вытеснением ионов фтора из его комплексов состава FeF^{2+} буферным раствором БРУИС, содержащим ЭДТА (он связывает ионы Fe(III) в более прочные комплексы, чем фторидные) и фоновые электролиты [14].

Сопоставление показателей констант устойчивости комплексов Pb(II) и Fe(III) с фторид-ионами и ЭДТА (значения pK PbF^+ , FeF^{2+} , PbЭДТА и FeЭДТА равны, соответственно, 1.48, 6.04, 18.04 и 14.20) позволило предположить, что при добавлении к растворам проб БРУИСа с высокими содержаниями ЭДТА, хлорида и ацетата натрия ионы железа (III) и свинца (II) будут связаны в трилонатные комплексы, и малорастворимые соединения свинца — PbF_2 ($\text{pPP}=7.52$); PbCl_2 ($\text{pPP}=4.79$); PbClF ($\text{pPP}=8.55$) — образо-

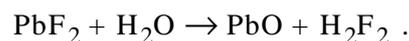
вываться не должны, что и было подтверждено экспериментально.

Для вскрытия в конические колбы объемом 50 мл вносили 0.025—0.050 г образца, прибавляли по 7.5 мл ~0.1 М раствора FeCl₃ и по 10 мл HNO₃ (1:3), накрывали воронками и нагревали на плитке при 60—80 °С. После растворения проб охлажденные растворы количественно переносили в мерные колбы на 100 мл и разбавляли водой до метки. Аликвотные части проб (10—20 мл) вносили в мерные колбы на 100 мл, содержащие 40 мл раствора БРУИС, разбавляли до метки водой и измеряли потенциалы растворов.

Растворы для построения градуировочного графика готовили следующим образом. В 3 конические колбы на 50 мл вносили по 7.5 мл ~0.1 М FeCl₃, добавляли 10, 5 и 3 мл 0.1 М раствора F⁻ и по 5, 5 и 10 мл HNO₃ (1:3) соответственно. Колбы накрывали воронками и прогревали вместе с растворами проб. После охлаждения содержимое количественно переносили в мерные колбы на 50, 50 и 100 мл соответственно и разбавляли водой до метки. По 10 мл каждого полученного раствора вносили в мерные колбы на 100 мл, содержащие по 40 мл БРУИС, и разбавляли до метки водой. Содержание фторид-ионов в полученных растворах составляло: 2·10⁻³ М (рF=2.70); 1·10⁻³ М (рF=3.00) и 3·10⁻⁴ М (рF=3.52).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. С целью изучения возможности использования СДО для идентификации и оценки содержания кислородных примесей во фториде свинца нами изучены спектры ДО различных образцов. Были использованы промышленный образец PbF₂ (плавленный), реактивный образец PbF₂ (ос.ч. 7-3) и две серии образцов фторида свинца, содержащие примеси кислорода. Первая серия образцов, содержащих кислородные примеси, получена прокаливанием на воздухе фторида свинца следующим образом: фарфоровые чашки с PbF₂ ос.ч. помещали в холодный сушильный шкаф, поднимали температуру до 100 °С (в течение 20 мин) и выдерживали 10 мин при этой температуре. Продолжали нагрев с шагом 50 °С (20 мин — нагрев, 10 мин — удерживание). При достижении соответствующей температуры чашку с образцом вынимали и помещали в эксикатор, предполагая, что различная температура и время нагревания должны приводить к образованию различных количеств кислородсодержащих примесей за счет

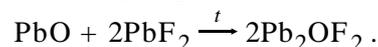
гидролиза по схеме:



Нумерация образцов PbF₂, подвергнутых обработке при различных температурах, приведена ниже:

Образец	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
<i>t</i> , °С	100	150	200	250

Поскольку реакция гидролиза является, как известно, эндотермическим процессом, повышение температуры должно способствовать ее протеканию (то есть увеличивать содержание кислородных примесей). Пирогидролит происходит с заметной скоростью, начиная с 400 °С. Промежуточным продуктом реакции является оксофторид свинца Pb₂O₂F₂:



На рисунке, *a* представлены спектры ДО PbF₂ (ос.ч.), PbO и образца № 4, прокаленного на воздухе при 250 °С. Спектр PbF₂ содержит 2 узкие полосы с λ_{max} при 210 и 230 нм, а спектр PbO, помимо этого, характеризуется наличием широкой полосы переноса заряда (O²⁻ → Pb²⁺) с размытым максимумом в области 300—400 нм.

Как видно из приведенного рисунка, *a* в спектре образца, прокаленного на воздухе, в отличие от спектра исходного фторида свинца, наблюдается уширение полосы в интервале длин волн 240—270 нм, что, вероятно, связано с образованием кислородсодержащих примесей, в частности, оксофторида свинца. Аналогичные спектры получены для других образцов фторида свинца, прокаленных на воздухе. С увеличением температуры нагрева наблюдается увеличение интенсивности длинноволновой полосы в УФ-спектрах ДО образцов, что может служить аналитическим сигналом для обнаружения кислородсодержащих примесей в материалах на основе PbF₂.

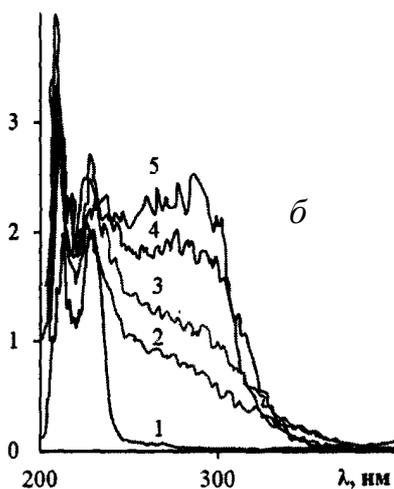
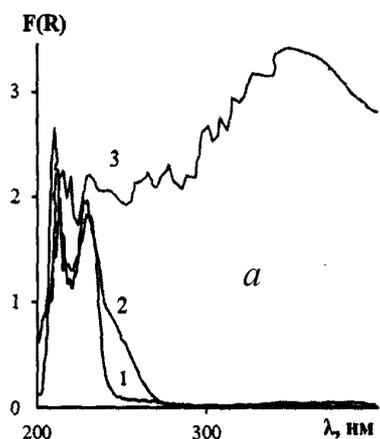
Для получения количественных характеристик спектров ДО и построения градуировочных графиков нами была получена серия образцов с различным содержанием PbO (в форме оксофторида свинца). Для этого PbF₂ (ос.ч. 7-3) смешивали с добавками PbO в различных мольных соотношениях, тщательно перемешивали, прессовали и прокаливали в атмосфере гелия.

Спектры диффузного отражения образцов модельных систем PbF₂—PbO с различным соотношением компонентов приведены на рисун-

ке, б. При введении примеси PbO в PbF₂ характер спектра ДО последнего существенно изменяется: в интервале 250–350 нм появляется широкая, слабо структурированная полоса, интенсивность которой возрастает по мере увеличения содержания добавки.

В табл. 1 представлены результаты измерения интенсивности полос изучаемых систем в спектрах ДО при выбранных значениях длин волн. При построении градуировочных зависимостей и количественном определении использовали среднее арифметическое из трех измерений величины $F(R)$.

На основании полученных данных построили градуировочные зависимости для различных длин волн (табл. 2). По градуировочному



Спектры ДО образцов фторидов и оксида свинца: 1 — PbF₂; 2 — образец № 4; 3 — PbO (а) и образцов PbF₂ с различным содержанием PbO (% мол.): 1 — 0 (чистый PbF₂); 2 — 5; 3 — 15; 4 — 25; 5 — 50 (Pb₂Ox). (б).

Т а б л и ц а 1

Результаты измерения интенсивности полос систем PbF₂—PbO в спектрах ДО при выбранных значениях длин волн ($n=3$)

Введено PbO, % мол.	Рассчитано Pb ₂ Ox, % мас.	$F(R)$		
		250 нм	260 нм	280 нм
5	9.0	1.01	0.96	0.80
15	27.687	1.41	1.34	1.12
25	46.566	1.90	1.82	1.91
50	95.303	2.27	2.14	2.30

Т а б л и ц а 2

Уравнения градуировочных графиков для определения содержания Pb₂Ox по спектрам диффузного отражения

λ , нм	Уравнение	R^2
250	$F(R) = 0.5389 \ln C^* - 0.2322$	0.9666
260	$F(R) = 0.5144 \ln C - 0.2246$	0.9646
280	$F(R) = 0.6647 \ln C - 0.7799$	0.9096

* C — содержание Pb₂Ox, % мас.

графику ($\lambda = 250$ нм) рассчитывали содержание Pb₂Ox в изучаемых образцах.

Для подтверждения наличия кислородсодержащих примесей в материалах на основе PbF₂ был использован метод установления стехиометрии по основным компонентам.

Общее содержание свинца и фтора определяли по описанным выше методикам. В образцах, полученных прокаливанием PbF₂ на воздухе, наблюдалось отклонение от стехиометрии (соотношение Pb:F колеблется от 1:1.87 до 1:1.94), что подтверждает наличие в них кислородсодержащих примесей.

Методом СДО находили содержания Pb₂Ox в образцах PbF₂ (плавленый), PbF₂ (ос.ч.) и образце № 4. На основании данных СДО рассчитывали содержание фтора и свинца, входящих в Pb₂Ox. Используя результаты определения общего содержания свинца и данные СДО, вычисляли содержание фторида свинца, который не прореагировал с PbO (табл. 3). Расчетные содержания суммарного количества фторид-иона попадают в доверительный интервал содержания, найденных химическим путем.

Т а б л и ц а 3

Результаты определения содержания свинца и фтора (в % мас.) в образцах фторидов свинца ($n=5$; $P=0.95$)

Образец	Pb ²⁺ (S_p)	F ⁻ (S_p)	Pb ₂ OF ₂ *	F ⁻ _{сумм} *
PbF ₂ (ос.ч.)	83.73 ± 0.20 (0.002)	14.81 ± 0.49 (0.03)	1.81	15.22
PbF ₂ (плавлен.)	83.69 ± 0.25 (0.003)	14.32 ± 0.72 (0.04)	4.84	14.96
№ 4	83.68 ± 0.33 (0.003)	14.63 ± 0.45 (0.03)	6.13	14.35
PbF ₂ +25 % PbO	81.76 ± 0.60 (0.005)	10.93 ± 0.50 (0.03)	46.25	11.22

* Расчет по методу СДО.

Полученные данные показывают, что спектроскопия диффузного отражения может быть использована для экспрессной оценки содержания кислородных примесей в пересчете на Pb₂OF₂ в материалах на основе фторида свинца.

В заключение целесообразно отметить, что недавно предложенный метод [15] отделения PbO от PbF₂ смесью ацетона, ацетилацетона и тритона X-100 применим только для анализа механических смесей этих соединений, но не материалов на основе фторида свинца (II). Это является дополнительным подтверждением того, что в оптическом материале на основе PbF₂ кислородсодержащие примеси существуют в форме оксофторидов.

РЕЗЮМЕ. Вивчено спектри дифузного відбиття (СДВ) промислових зразків PbF₂ і модельних систем на основі прожарених у середовищі гелю сумішей PbF₂ і PbO з різним співвідношенням компонентів. Встановлено можливість оцінки концентрацій оксигенвмісних домішок у перерахунку на Pb₂OF₂ (% мас.) у матеріалах на основі фториду свинцю (II) неруйнівним методом СДВ. Рівняння залежності величини $F(R)$ (функції Кубелки–Мунка) від логарифму вміста Pb₂OF₂ при 250 нм має лінійний характер: $F(R) = 0.5389 \ln C - 0.2322$. Встановлено, що в особливо чистому PbF₂ міститься до 1.8 % мас. Pb₂OF₂. Для підтвердження наявності оксигенвмісних домішок у матеріалах на основі PbF₂ використано метод встановлення стехіометрії за основними компонентами.

Ключові слова: фторид свинцю, оксофторид свинцю, спектроскопія дифузного відбиття.

SUMMARY. Diffuse reflectance spectra (DRS) of industrially produced specimens of PbF₂ and model systems based on PbF₂ and PbO mixtures annealed in helium medium with the various ratio of components are studied.

Possibility of estimation of oxygen-containing admixtures contents calculated relating on Pb₂OF₂ (wt. %) in materials based on lead (II) fluoride using nondestructive DRS method is established. The equation of the dependence of the magnitude of $F(R)$ (Kubelka–Munk function) from the contents logarithm of Pb₂OF₂ at 250 nm has a linear character. It is established that especially purified PbF₂ contains Pb₂OF₂ up to 1.8 wt. %. For confirming presence of oxygen-containing admixtures in PbF₂ based materials method of establishing stoichiometry for basic components is used.

Keywords: lead fluoride, lead oxofluoride, diffuse reflectance spectroscopy.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бучинская И.И., Федоров П.П. // Успехи химии. -2004. -73, № 4. -С. 404—434.
2. Котликов Е.Н., Кузнецов Ю.А., Лавровская Н.П. и др. // Науч. приборостроение. -2008. -18, № 3. -С. 32—37.
3. Бреховских М.Н., Федоров В.А. // Сб. тр. ежегод. конф.-конкурса ИОНХ РАН. -2010. -М., 2010. -С. 6—9.
4. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. -М.: ГНТИХЛ, 1956.
5. Zinchenko V. // J. Fluor. Chem. -2010. -131, № 2. -P. 159—164.
6. Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Соболев В.П. и др. // Опт. журн. -2012. -79, № 7. -С. 75—83.
7. Кутер Р.А. Физико-химические свойства веществ. Справочник по химии. -Хабаровск, 2013.
8. Binnewies M., Milke E. Thermochemical Data of Elements and Compounds. -Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
9. Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Тимухин Е.В. и др. // Вестн. Харьков. национ. ун-та. Химия. -2008. -Вып.16 (39), № 820. -С. 131—135.
10. Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Стоянов А.О. и др. // Методы и объекты хим.анализа. -2011. -6, № 3. -С. 149—158.
11. Стоянова И.В., Стоянов А.О., Чивирева Н.А. и др. // Там же. -2014. -9, № 3. -С. 105—108.
12. Антонович В.П., Чивирева Н.А., Стоянова И.В. и др. // Журн. аналит. химии. -2003. -58, № 11. -С. 1165—1171.
13. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. -М.: Химия, 1970.
14. Чивирева Н.А., Сахарова О.А., Антонович В.П. и др. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 7–8. -С. 59—64.
15. Гайдук О.В. // Методы и объекты хим. анализа. -2014. -9, № 3. -С. 118—120.