УДК 546.662'668'18'33'77:543.257.5:543.42.062

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЛОЖНЫХ МОЛИБДАТО-ФОСФАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СОЧЕТАНИИ С НАТРИЕМ

М.А. Рюмин*, А.В. Невидимов, Н.В. Шведене, Г.Я. Пушкина, М.Н. Бубенцова, Л.Н. Комиссарова

(кафедра неорганической химии, кафедра аналитической химии; e-mail: Ryumin@newmail.ru)

Методом твердофазного синтеза получены молибдато-фосфаты гадолиния и иттербия в сочетании с натрием состава $Na_2Gd(PO_4)(MoO_4)$ и $Na_2Yb(PO_4)(MoO_4)$. Разработаны методики определения R^{3+} , Na^+ , PO_4^{3-} и MoO_4^{2-} в полученных соединениях. Установлено, что количественное определение данных ионов возможно без предварительного разделения при их совместном присутствии. Проведен анализ синтезированных соединений и двойного молибдата гадолиния – натрия. Предложенный состав соединений подтвержден результатами эксперимента.

В последнее время все большее внимание исследователей привлекают сложные неорганические фосфаты переходных и редкоземельных элементов (РЗЭ). Обширные сведения накоплены о двойных фосфатах трехвалентных элементов разных составов в сочетании с щелочными металлами [1]. У них были обнаружены ионная проводимость и оптические свойства. Их можно использовать в качестве сорбентов, катализаторов и материалов для квантовой электроники. Благодаря перечисленным свойствам эти соединения могут найти широкое применение в современной технике.

В настоящее время для синтеза новых перспективных материалов используют комбинации различных по природе анионов и катионов. В этом плане безусловный интерес представляет тип сложных соединений, в состав которых входят фосфат- и молибдат-ионы, а также катионы трехвалентных и щелочных металлов. В литературе имеются сведения только о получении фосфато-молибдатов РЗЭ и щелочных металлов, а также о строении соединения Na₂Y(PO₄)(MoO₄). Несмотря на то, что соединение синтезировано методом из расвора в расплаве, количественный анализ на составляющие его компоненты не проводили [2].

Для определения РЗЭ существуют многочисленные методы, которые характеризуются различной точностью и пределом обнаружения. Сравнение этих методов показало, что наиболее простым и удобным является спектрофотометрический метод с использованием органических реагентов. Максимальной чувствительностью отличается арсеназо III, образующий с РЗЭ высоко устойчивые комплексы, что позволяет использовать его для анализа объектов, содержащих молибдат и фосфат ионы [3].

Среди методов определения фосфора в присутствии посторонних элементов наибольшей селективностью обладает спектрофотометрический метод, основанный на образовании в кислой среде (pH ~0) фосфорованадомолибденового комплекса. В этих условиях он имеет следующий состав [4]:

$P_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot 22MoO_3 \cdot nH_2O.$

Наиболее удобным и экспрессным методом определения молибдена является метод амперометрического титрования с применением органических производных гидроксиламина, из которых чаще всего используют бензоилфенилгидроксиламин (БФГА) [5].

Определение натрия выполняли широко распространенным методом фотометрии пламени [6]. Были разработаны методы синтеза сложных молибдатофосфатов щелочных и редкоземельных элементов на примере гадолиния, иттербия и натрия, а также отработаны методы химического анализа полученных соединений. К анализу синтезированных нами соединений Na₂Gd(PO₄)(MoO₄) и Na₂Yb(PO₄)(MoO₄), а также двойного молибдата натрия-гадолиния NaGd(MoO₄)₂ были применены описанные выше методики определения.

Экспериментальная часть

Аппаратура. Оптическую плотность растворов измеряли с помощью спектрофотометра СФ-26 (толщина кюветы l = 1 см). Взвешивание проводили на весах марки "Mettler" точностью до $2 \cdot 10^{-4}$ г (Швейцария). Концентрацию натрия определяли с помощью пламенного автоматического фотометра ФПА-2 (Poccuя). Амперометрическое титрование проводили на установке ПАТ (Poccuя). В качестве индикаторного электрода использовали графитовый стержень, импрегнированный парафином. Электродом сравнения служил насыщенный хлорид-серебряный электрод марки ЭВП-1МЗ.

Приготовление растворов. Универсальную буферную смесь готовили согласно методике [7].

Стандартный раствор арсеназо III (0,01%) готовили по точной навеске 0,0250 г. Навеску переносили в колбу емкостью 250 мл, растворяли, а объем раствора доводили водой до метки.

Раствор гадолиния с концентрацией 1 мг/мл готовили растворением точной навески прокаленного оксида гадолиния с массой 0,1153 г в концентрированной HNO₃. Затем полученный раствор количественно переносили в колбу емкостью 100,0 мл, доводили водой до метки и тщательно перемешивали. Растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением исходного.

Раствор иттербия с концентрацией 1 мг/мл готовили аналогичным образом по точной навеске оксида иттербия массой 0,1139 г.

Ванадатомолибдатный реактив (ВМР) получали следующим образом. 4 г (NH_4)₆ Mo_7O_{24} растворяли в 40 мл горячей (50°С) воды с добавлением 0,8 мл концентрированной HNO₃. Отдельно растворяли 0,16 г NaVO₃ в 20 мл горячей (50 – 60°С) воды и приливали 20 мл HNO₃ (1:1). После охлаждения растворы сливали в колбу на 100,0 мл, добавляя 10 мл концентрированной HNO₃ и объем раствора доводили до метки.

Для приготовления раствора KH_2PO_4 с концентрацией PO_4^{3-} 20,0 мкг/мл брали навеску массой 0,0143 г, которую помещали в колбу емкостью 50,0 мл и доводили водой до метки. Из полученного раствора отбирали аликвоту 5,00 мл, помещали ее в колбу на 50,0 мл и доводили водой до метки.

Стандартный раствор бензоилфенилгидроксиламина (БФГА) 0,0010 М готовили растворением точной навески БФГА массой 0,0533 г в 5М HCl. Полученный раствор количественно переносили в колбу на 25,0 мл, доводили до метки 5М раствором HCl и разбавляли им же в 10 раз. Стандартный раствор натрия с концентрацией 50,0 мкг/мл готовили растворением навески NaCl массой 0,0127 г в колбе емкостью 100 мл.

Все используемые реактивы имели квалификацию не ниже "ч.д.а."

Синтез. Исследуемые образцы получали твердофазным методом. Для синтеза использовали тройные смеси заданного состава. Исходные вещества высушивали, затем смешивали в стехиометрических количествах, отвечающих следующим реакциям:

$$\begin{split} & \operatorname{Gd}_2\operatorname{O}_3 + 2\operatorname{NH}_4\operatorname{H}_2\operatorname{PO}_4 + 2\operatorname{Na}_2\operatorname{MoO}_4 \rightarrow \\ & 2\operatorname{Na}_2\operatorname{Gd}(\operatorname{PO}_4)(\operatorname{MoO}_4), \\ & \operatorname{Yb}_2\operatorname{O}_3 + 2\operatorname{NH}_4\operatorname{H}_2\operatorname{PO}_4 + 2\operatorname{Na}_2\operatorname{MoO}_4 \rightarrow \\ & 2\operatorname{Na}_2\operatorname{Yb}(\operatorname{PO}_4)(\operatorname{MoO}_4), \\ & \operatorname{Gd}_2\operatorname{O}_3 + \operatorname{Na}_2\operatorname{MoO}_4 + 3\operatorname{MoO}_3 \rightarrow 2\operatorname{NaGd}(\operatorname{MoO}_4)_2. \end{split}$$

Отжиг смесей проводили на воздухе в сложном температурно-временном режиме: 24 ч – 300°С; 24 ч – 500°С; 50 ч – 600°С; 50 ч – 750°С. После каждого этапа отжига образцы перетирали с ацетоном для гомогенизации смеси. Контроль за протеканием процесса синтеза осуществляли методом рентгенофазового анализа. В результате установлено, что во всех трех случаях образуются однофазные образцы.

Построение градуировочных графиков. Для определения РЗЭ, натрия и фосфора применялось определение по методу градуировочной кривой. Уравнения графиков рассчитаны по методу наименьших квадратов [8]:

РЗЭ $A_{650} = 0,012c + 0,0521$ (Gd); $A_{650} = 0,01c + 0,0227$ (Yb)($C_{Gd,Yb} = 10-60$); фосфор $A_{380} = 0,0017c - 0,0112$ ($C_{PO4} = 20 - 100$); натрий I = 0,0926c + 0,2504 ($C_{Na} = 5 - 25$),

где *А* – оптическая плотность, *с* – концентрация мкг/ 25 мл, *I* – величина аналитического сигнала.

Определение РЗЭ. Предварительно были изучены условия комплексообразования гадолиния и иттербия с выбранным реагентом. С этой целью были сняты спектры поглощения реагента и комплексов в области $\lambda = 500 - 700$ нм (рис. 1). Максимумы поглощения комплексов наблюдаются при значениях λ , равных 550 и 650 нм.

Однако поглощение реагента при $\lambda = 550$ нм очень велико, а при $\lambda = 650$ нм реагент почти не поглощает, поэтому при этой длине волны и проводили определение.

Для выявления оптимального соотношения РЗЭ:арсеназо III были построены графики зависимос-



Рис. 1. Спектры поглощения арсеназо III (1) и его комплексов с гадолинием (2) и иттербием (3) (C_{P33} = 30 мкг/25 мл, $C_{apceha30~III}$ = 0,01%, pH 3)

ти оптической плотности растворов комплексов от объема добавленного реагента. Растворы готовили в колбах емкостью 25 мл, вводя по 30 мкг Yb и Gd, 4 мл универсального буферного раствора и от 4 до 9 мл 0,01%-го раствора реагента с шагом 1 мл. Доводили водой до метки и фиксировали оптическую плотность при $\lambda = 650$ нм. По полученным данным были построены кривые насыщения комплексов гадолиния и иттербия (рис. 2.). Оптическая плотность становится постоянной при пятикратном избытке реагента.

С целью определения оптимального значения pH образования комплексов гадолиния и иттербия с арсеназо III измеряли оптические плотности растворов с постоянной концентрацией P3Э при разных значениях pH. Для этого в колбы емкостью 25,0 мл вводили по 30 мкг Gd и Yb, 9 мл реагента, 4 мл универсального буферного раствора и различное количество NaOH и H_2SO_4 . Измерения оптической плотности растворов проводили при $\lambda = 650$ нм. Аналогичным образом определяли оптические плотности реагента при различных значениях pH. Полученные зависимости представлены на рис. 3. Оптимальное значение pH комплексообразования соответствует 3, где интенсивность поглощения комплексов приближается к максимальной, а реагент поглощает незначительно.

Анализ объектов. Для определения гадолиния и иттербия были взяты по три навески каждого образца. Навески растворяли в 5 мл концентрированной азотной кислоты при нагревании, переносили в колбу емкостью 100 мл, доводили водой до метки и разбавляли в 10 раз. Из полученных растворов отбирали пипеткой по три аликвоты объемом по 1,5 мл и помещали их в колбы емкостью 25 мл. Добавляли 9 мл 0,01%-го раствора арсеназо III, 4 мл универсального буферного раствора, с помощью 0,1 М растворов NaOH и H₂SO₄ создавали pH ~3 и объем раствора доводили водой до метки. Оптические плотности полученных растворов измеряли при $\lambda = 650$ нм. Результаты представлены в табл. 1.

Определение фосфора. Содержание PO₄³⁻-иона определяли спектрофотометрически. В качестве фотометрируемого соединения был выбран желтый молибденованадиевофосфорный комплекс (МВФК). Спектры поглощения желтого МВФК и ВМР в области от 380 до 500 нм представлены на рис. 4. Максимум поглощения МВФК соответствует длине волны 330 нм. Однако поглощение реагента в этой области очень велико, что затрудняет определение. В области длин волн ~400 нм поглощение комплекса еще велико, а реактив почти не поглощает. Для выбора длины волны, наиболее подходящей для определения фосфора, находили разность между значениями оптический плотностей в диапазоне от 380 до 420 нм. Наибольшее ее значение наблюдается при длине волны 380 нм. Эта величина была подтверждена ранее проведенным определением фосфора в соединениях



Рис. 2. Кривая насыщения по арсеназо III (C_{P33} = 30 мкг /25 мл): 1 – Yb, 2 – Gd

Результаты	определения	гадолиния и	иттербия ((p = 0.95, n = 3)
•		1.1		

Номер образца	Соединение (масса навески, г)	А	Массовая доля РЗЭ (%)	Среднее значение
1		0,393	32,53	
2	Na ₂ Gd(PO ₄)(MoO ₄) (0,0583)	0,385	31,74	32,2±0,8
3		0,392	32,41	
4		0,398	32,98	
5	Na ₂ Gd(PO ₄)(MoO ₄) (0,0583)	0,387	31,93	32±1
6		0,402	33,36	
7		0,387	31,93	
8	Na ₂ Gd(PO ₄)(MoO ₄) (0,0583)	0,339	27,35	29±5
9		0,343	27,74	
10		0,310	34,97	
11	Na ₂ Yb(PO ₄)(MoO ₄) (0,0548)	0,333	37,77	38±5
12		0,352	40,08	
13		0,347	39,47	
14	Na ₂ Yb(PO ₄)(MoO ₄) (0,0548)	0,342	38,86	38±2
15		0,327	37,04	
16		0,350	39,83	
17	Na ₂ Yb(PO ₄)(MoO ₄) (0,0548)	0,319	36,06	38±3
18		0,337	38,25	
19		0,365	27,33	
20	NaGd(MoO ₄) ₂ (0,0636)	0,395	29,95	28±2
21		0,380	28,64	
22		0,378	28,46	
23	NaGd(MoO ₄) ₂ (0,0636)	0,382	28,81	29±2
24		0,398	30,21	
25		0,385	29,08	
26	NaGd(MoO ₄) ₂ (0,0636)	0,387	29,25	29,4±0,8
27		0,395	29,95	



Рис. 3. Зависимость оптической плотности раствора арсеназо III(1) и комплексов гадолиния (2) и иттербия (3) от рН ($C_{\rm P33}$ = 30мкг/25 мл, $C_{\rm арсеназо III}$ = 0,01%)

 $NaErFPO_4$ и $Na_3Er_2F_3(PO_4)_2$ [9]. При этой длине волны и проводили определение.

Анализ объектов. Для определения фосфора были взяты по три навески каждого образца. Навески растворяли в 5 мл концентрированной азотной кислоты при нагревании, переносили в колбу емкостью 100 мл, объем раствора доводили водой до метки и разбавляли в 10 раз. Из полученных растворов отбирали по три аликвоты объемом по 1,5 мл и помещали их в колбы емкостью 25 мл. Добавляли 2,5 мл ВМР и объем растворов доводили водой до метки. Оптические плотности полученных растворов измеряли при $\lambda = 380$ нм. Результаты представлены в табл. 2.

Определение молибдена. Для определения молибдена был выбран метод амперометрического титрования с использованием N-бензоилфенилгидроксиламина (БФГА). Титрование проводили на фоне 5 М соляной кислоты по току окисления БФГА на графитовом электроде при потенциале предельного тока окисления 1,2 В.

Предварительно была проведена проверка выполнения линейной зависимости тока окисления БФГА от его концентрации при потенциале титрования 1,2 В. Перед титрованием поверхность графитового электрода зачищали фильтровальной бумагой. Затем включали мотор, вращающий стакан, из бюретки добавляли по каплям раствор БФГА и через 1 мин фиксировали показания гальванометра.

Анализ объектов. Для количественного определения молибдена в исследуемых образцах было взято по одной навеске каждого образца. Их растворяли в 10 мл 5 М соляной кислоты, раствор количественно переносили в мерную колбу емкостью 50 мл и доводили его объем соляной кислотой до метки 5 М. Из полученного раствора отбирали аликвоты объемом по 2 мл в стакан для титрования, добавляли 20 мл 5 М HCl и титровали раствором БФГА, прибавляя его по 0,5 мл из микробюретки. Через 1 мин после прибавления очередной порции титранта фиксировали значение тока окисления БФГА.

По полученным значениям строили кривые титрования молибдена и по ним находили объем титранта в конечной точке титрования. Кривая титрования для определения молибдена в $Na_2Gd(PO_4)(MoO_4)$ представлена на рис. 5, результаты амперометрического титрования молибдена в табл. 3.

Определение натрия. Натрий определяли методом фотометрии пламени. При фотометрировании использовали наиболее интенсивную полосу натрия 589 нм. Предварительно по образцу сравнения с наибольшей концентрацией натрия был выбран коэффициент усиления (33,3), который использовали при определении.



Рис. 4. Спектры поглощения ванадомолибдатного раектива (1) и молибденованадиевофосфорного комплекса (2)

Номер ячейки	Соединение (масса навески, г)	А	Массовая доля PO ₄ ³⁻ (%)	Среднее значение
1		0,068	19,32	
2	Na2Gd(PO4)(MoO4) (0,1608)	0,069	19,56	19,2±0,7
3		0,066	18,83	
4		0,064	18,34	
5	Na ₂ Gd(PO ₄)(MoO ₄) (0,1608)	0,061	17,61	17,8±0,9
6		0,06	17,36	
7		0,06	18,36	
8	Na ₂ Gd(PO ₄)(MoO ₄) (0,1608)	0,061	18,91	19,0±0,9
9		0,064	19,34	
10		0,067	18,94	
11	Na ₂ Yb(PO ₄)(MoO ₄) (0,1663)	0,082	22,02	21±3
12		0,077	20,79	
13		0,085	22,63	
14	Na ₂ Yb(PO ₄)(MoO ₄) (0,1663)	0,065	17,92	20±4
15		0,071	19,15	
16		0,068	18,74	
17	Na ₂ Yb(PO ₄)(MoO ₄) (0,1663)	0,072	19,63	20±2
18	1	0,078	21,06	

Результаты определения фосфора

Анализ объектов. При определении содержания натрия навески образцов растворяли в 5 мл концентрированной азотной кислоты при нагревании, переносили их в колбу вместимостью 50 мл, доводили раствор водой до метки и затем разбавляли его в 10 раз. В полученном растворе фотометрировали линии натрия. Результаты определения натрия представлены в табл. 4.

Обсуждение результатов

Результаты, полученные при определении гадолиния, иттербия, фосфора, молибдена и натрия обрабатывали статистически [8]. Для этого значения, измеренные для каждой навески, сравнивали при помощи *F*- и *t*-критериев, предварительно проверяя наличие промахов. Установлено, что полученные данные можно отнести к единой выборочной сово-

Таблица З

Номер образца	Соединение (масса навески, г)	Объем БФГА (мл)	Массовая доля Мо (%)	Среднее значение
1		3,94	20,63	
2	Na2Gd(PO4)(MoO4) (0,0229)	3,86	20,21	20,7±0,8
3		3,95	20,68	
4		4,06	21,26	
5	NaGd(MoO4)2 (0,0125)	1,92	36,83	
6		1,85	35,49	36+2
7		1,93	37,02	5012
8		1,84	35,30	
9	No. Yb/PO.)(MoO.) (0.0227)	3,89	19,69	
10		3,98	20,14	20+1
11	14210(104)(14004)(0,0237)	3,91	19,79	2011
12		3,88	19,64	

Результаты определения молибдена



Рис. 5. Кривая амперометрического титрования Mo $1{\cdot}10^5$ M раствором БФГА при анализе Na₂Gd(PO₄)(MoO₄) ($C_{\rm HCl}$ = 5 M, E = 1,2 B)

Номер образца	Соединение (масса навески, г)	А	Массовая доля Na (%)	Среднее значение
1		1,35	9,93	
2		1,38	10,20	
3		1,35	9,93	
4	Na2Gd(PO4)(MoO4) (0,0598)	1,341	9,85	10,0±0,2
5		1,348	9,91	
6		1,359	10,01	
7		1,368	10,09	
8		1,312	4,46	
9		1,35	4,33	
10		1,346	4,47	
11	NaGd(MoO ₄₎₂ (0,1305)	1,303	4,46	4,4±0,1
12		1,326	4,33	
13		1,327	4,42	
14		1,337	4,41	
15		1,329	9,27	
16		1,298	9,60	
17		1,331	9,57	
18	Na ₂ Yb(PO ₄)(MoO ₄) (0,0618)	1,328	9,19	9,4±0,3
19		1,296	9,39	
20		1,319	9,40	
21		1,316	9,49	

Результаты определения натрия (р = 0,95, n = 7)

Содержание определяемых компонентов в исследуемых объектах

Показатель	Соединение			
	Na ₂ Gd(PO ₄)(MoO ₄)	Na ₂ Yb(PO ₄)(MoO ₄)	NaGd(MoO ₄) ₂	
ω(R), %	31±2 (34,3)	38,0±0,9 (36,5)	29±1 (31,4)	
ω(Na), %	9,99±0,18 (10,04)	9,42±0,09 (9,70)	4,4±0,2 (4,6)	
ω(Mo), %	20,7±0,6 (20,9)	20±1 (20,4)	36,1±0,9 (38,4)	
ω(PO ₄), %	18,6±0,8 (20,7)	20±2 (20,0)	_	
Молярные соотношения R:Na:Mo:P04	1,00:2,18:1,09:0,98	1,00:1,89:0,95:1,00	1,00:1,03:2,03	

купности (P = 0,99). В результате были рассчитаны средние значения и доверительные интервалы массовых долей определяемых компонентов в исследуемых образцах. Результаты представлены в табл. 5. Они хорошо согласуются с расчетными

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Комиссарова Л. Н., Жижин М. Г., Филаретов А. А. // Усп. хим. 2002. **71**. С. 707.
- 2. Ben Amara M., Dabbabi M. // Acta Cryst. 1987. C43. P. 616
- 3. *Рябчиков Д.И., Рябухин В.А.* Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М., 1966.
- 4. Алимарин И.П., Бусев А.И., Виноградов А.П. и др. Аналитическая химия фосфора. М., 1974.
- 5. Боровая Н.С., Куделина Н.Э., Церковницкая И.А. // Вестн. ЛГУ. Сер. Химия. 1978. №10. С. 138.

данными, которые представлены в скобках. Таким образом, определение редкоземельных элементов, (Gd, Yb) фосфора, молибдена и щелочных металлов можно проводить без предварительного разделения компонентов.

- Основы аналитической химии. Практическое руководство / Под ред. Ю.А. Золотова. М., 2001.
- Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., 2001. М., 1962. С. 176.
- Основы аналитической химии / Под ред. Ю.А. Золотова М., 1999. С. 351, 494.
- Стрелков М.А., Ермакова Н.В., Иванов В.М. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2002. 43. С. 162.

Поступила в редакцию 22.01.04

CHEMICAL ANALYSIS OF COMPLEX MOLYBDATO-PHOSPHATES OF RARE EARTH ELEMENTS WITH SODIUM

M.A. Ryumin, A.V. Nevidimov, N.V. Shvedene, G.Ya. Pushkina, M.N. Bubenzova, L.N. Komissarova

(Division of Inorganic Chemistry)

The molybdato-phosphates of gadolinium and itterbium with sodium Na₂Gd(PO₄)(MoO₄) and Na₂Yb(PO₄)(MoO₄) were obtained using solid state reactions. Methods for estimation of \mathbb{R}^{3+} , Na⁺, PO₄³⁻ and MoO₄²⁻ in synthesized compounds were investigated. It was established, that quantitative analysis for these ions is possible without theirs separations. Analysis of obtained compounds and double gadolinium-sodium molybdate was carried out. Calculated composition was confirmed.