

С.О. Тарасенко, В.Ф. Зінченко, Н.О. Чивірева, С.Б. Мешкова
**Модифікування фтороапатитів сорбцією йонів
Eu(II) з розтопу NaCl-KCl**

*Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, 86 Люстдорфська дорога,
Одеса, 65080, Україна, Тел: 380-487-662398; E-mail: vfzinchenko@ukr.net*

Методами рентгенівського фазового аналізу (РФА), спектроскопії дифузного відбиття (СДВ) та люмінесцентного аналізу досліджено механізм модифікування апатитів різного катіонного складу шляхом сорбції Eu (II) у розтопі NaCl-KCl. Встановлено спільний механізм сорбції на фторидах і фтороапатитах стронцію та барію, у той час як сполуки кальцію становлять виняток. Показано, що сорбція зростає у рядах CaF₂-SrF₂-BaF₂ та BaФАП-SrФАП-CaФАП. Обговорюється можливий вплив структурного фактору сполук лужноземельних металів та Eu (II) на процеси сорбції та модифікування фтороапатитів.

Ключові слова: фтороапатити, сольові розтопи, сорбція, люмінесценція, фазовий склад.

Стаття постуила до редакції 16.01.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

До структурного типу апатиту відносяться сполуки із загальною формулою M₁₀(PO₄)₆X₂ (M-Ca, Sr, Ba, Eu, Pb, X-F, OH, Cl). Апатити зазвичай одержують як у водному середовищі так і шляхом твердофазного синтезу [1,2], і, в залежності від методу синтезу, різної стехіометрії та дисперсного складу. Останнім часом розроблено методи синтезу апатитів у сольовому розтопі, зокрема NaCl-KCl еквімолярного складу (700°C) [3].

Відомі роботи, що стосуються заміщення катіонів основи в апатитах на йони двохвалентних лантанідів [1], та гетеровалентного заміщення на одно- і трьохвалентні елементи [1,2,4,5] з подальшим використанням у якості люмінофорів. Нами раніше було показано можливість одержання європей-заміщеного стронцієвого фтороапатиту шляхом твердофазного синтезу у сольовому розтопі та шляхом сорбції стронцієвим фтороапатитом йонів Eu(II) у сольовому розтопі [6].

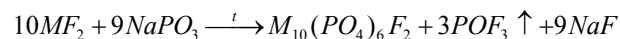
Катіони у структурі апатиту можуть займати нееквівалентні положення I та II. Метою нашої роботи було з'ясування механізму сорбції EuF₂ на апатитах різного катіонного складу у розтопі NaCl-KCl.

I. Методи синтезу та досліджень

Для вивчення процесу модифікування шляхом сорбції було приготовлено сольовий розтоп, який містив фторид європію (II). Для цього сольовий стоп

NaCl-KCl змішували з попередньо синтезованим фторидом європію (II). Фторид європію (II) одержували відновленням EuF₃ силіцієм; фторид європію (III), в свою чергу, синтезували шляхом фторування Eu₂O₃ [7]. Механічну суміш перетерли у агатовій ступці, вміщували до тиглю з кварцевого скла, а потім – у шахтну піч. Сольовий розтоп з EuF₂ витримували в атмосфері He протягом 2-х годин при 700°C, після чого його різко охолоджували. Вміст EuF₂ (3,2 мас.%) у розтопі вибрали виходячи з можливої величини розчинності у сольовому розтопі.

У якості сорбентів взято отримані шляхом синтезу у сольовому розтопі NaCl-KCl кальцієвий [3], стронцієвий та барієвий фтороапатити. Останні синтезовані за схемою:



подібною до способу синтезу свинцевого фтороапатиту [8]. Для порівняння проводили сорбцію й на чистих фторидах відповідних металів.

Для сорбції EuF₂ з розтопу фториди та фтороапатити кальцію, стронцію, барію та отриманий розчин з EuF₂ перетерли в агатовій ступці, помістили до тиглів з алунду, а потім - до печі, створили вакуум з подальшим закачуванням He. Прожарювали протягом 2-х годин при температурі 700°C. Отримані продукти різко охолоджували.

Процес сорбції визначали за допомогою рентгенівського фазового, спектроскопічного та люмінесцентного аналізів. Продукти ідентифікували за фазовим складом методом рентгенівського фазового аналізу (РФА) на рентгенівському апараті ДРОН-3. Дифракційні спектри отримували у мідному фільтрованому випромінюванні [6]. Спектри

дифузного відбиття (СДВ) порошоків знімали за допомогою спектрофотометра "Lambda-9" (Perkin-Elmer) в УФ (200-400нм) та ІЧ (1000-2500нм) діапазонах спектру. Люмінесцентні дослідження проводили за допомогою дифракційного спектрометра СДЛ-1 з фотопомножувачем ФЭУ-79 в спектральній області 380-550 нм. Спектроскопічний та люмінесцентний аналізи проводили за стандартними методиками, детальніше описаними раніше [6].

II. Дані експериментального дослідження

Дані РФА представлені в таблиці. За результатами аналізу, фториди кальцію та стронцію після сорбції не змінюють свого фазового складу. У фториді барію, крім вихідної кубічної фази BaF_2 , куб. ідентифіковано ромбоєдричну фазу сполуки Ba_2ClF_3 , появу якої можна пояснити більшою термічною стійкістю фторохлориду барію порівняно з фторохлоридами кальцію та стронцію [9,10]. Водночас виявлено факт цілковитого руйнування фази кальцієвого фтороapatиту після обробки у сольовому розтопі, що містить EuF_2 .

Спектри дифузного відбиття отриманих продуктів наведені на рис. 1. Крива 1 вихідного

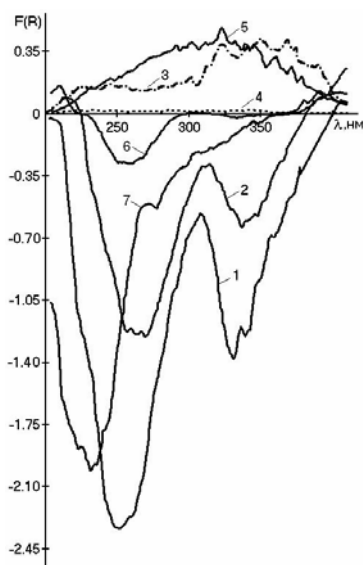


Рис. 1. Спектри дифузного відбиття вихідного стопу $NaCl-KCl+3,2$ мас.% EuF_2 до сорбції (1) й фторидів (а) та фтороapatитів (б) після сорбції: 2 – CaF_2 , 3 – SrF_2 , 4 – BaF_2 , 5 – CaФАП, 6 – SrФАП, 7- BaФАП.

стопу ($NaCl-KCl+3,2$ мас.% EuF_2) цілком лежить у від'ємній частині спектру, що свідчить про інтенсивну люмінесценцію зразка. Відомо, що $Eu(II)$ у матриці EuF_2 сам по собі не люмінесцює, отже, люмінесценція проявляється завдяки сольовому розтопу. Механізм цього явища поки що не з'ясовано. Інтенсивність люмінесценції після додавання сполук лужноземельних металів до розтопу з EuF_2 суттєво змінюється. Подібні результати одержані при

вивченні сорбції на стронцієвому фтороapatиті з сольового розтопу $NaCl-KCl$, що містив 1,9 та 3,8 мас.% EuF_2 [6]. Після додавання сорбента до розтопу інтенсивність люмінесценції зменшилась, що свідчить про зниження концентрації часток EuF_2 у стопі, а після відмивання стопу від $NaCl-KCl$ крива СДВ переходить до області додатних значень $F(R)$. Подібне явище спостерігається й у даному дослідженні: після сорбції фторидами та фтороapatитами EuF_2 з розтопу криві стають менш

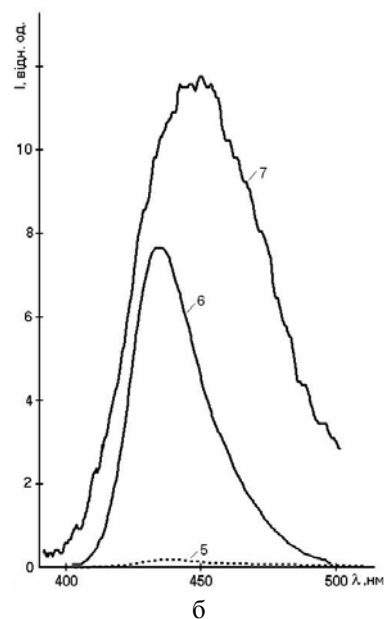
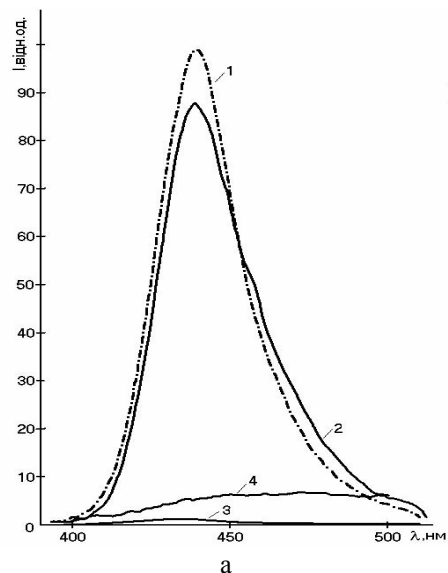


Рис. 2. Спектри люмінесценції вихідного стопу $NaCl-KCl+3,2$ мас.% EuF_2 до сорбції (1) й фторидів (а) та фтороapatитів (б) після сорбції: 2 – CaF_2 , 3 – SrF_2 , 4 – BaF_2 , 5 – CaФАП, 6 – SrФАП, 7- BaФАП.

інтенсивними у від'ємній частині спектру, а у випадку з CaФАП, SrF_2 та BaF_2 лежать у додатній області значень $F(R)$. Виходячи з цього факту, можна стверджувати про здатність досліджуваних фторидів та фтороapatитів до сорбції фториду европію з сольового розтопу.

Люмінесцентний аналіз підтверджує дані,

Таблиця

Результати РФА та спектроскопічних досліджень модифікованих зразків апатитів після сорбції з розчину EuF_2 (3,2мас.%) у розтопі NaCl-KCl (700°C)

Зразок	Фазовий склад		$\lambda_{\text{СДВ}}$, нм (F(R))	$\lambda_{\text{люм.}}$, нм (I, відн. од.)
	до сорбції	після сорбції		
вихідний стоп				
1	NaCl , куб. KCl , куб. EuF_2 , куб. (сліди)	—	262 (-2,28) 313 (-0,55) 340 (-1,18)	436-439 (100)
сорбент				
2	CaF_2 , куб.	NaCl , куб. KCl , куб. CaF_2 , куб.	311 (-0,34) 403 (0,17)	436-439 (<90)
3	SrF_2 , куб.	NaCl , куб. KCl , куб. SrF_2 , куб.	251 (0,17) 326 (0,40) 350 (0,44)	430-433 (<1)
4	BaF_2 , куб.	NaCl , куб. KCl , куб. BaF_2 , куб. Ba_2ClF_3 , ромбоedr.	263 (-3,66) 289 (-3,19) 395 (0,09)	460 (<6)
5	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, гекс.	NaCl , куб. KCl , куб. набір ліній (x-фаза)	326 (0,468)	433-436 (<0,2)
6	$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, гекс.	NaCl , куб. KCl , куб. $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, гекс.	370 (-2,85) 392 (0,13)	435 (<8)
7	$\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, гекс. домішки x-фази	NaCl , куб. KCl , куб. $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, гекс.	233 (-1,86) 274 (-0,50) 396 (0,12)	450 (<12)

отримані методом СДВ. На кривій люмінесценції вихідного сольового стопу (рис. 2) спостерігається широка смуга з максимумом при ~ 440 нм, що відповідає випромінюванню Європію (II). При додаванні фторидів (рис. 2а) та фтороapatитів (рис. 2б) лужноземельних металів спостерігається зменшення інтенсивності люмінесценції розтопу аж до майже цілковитого її зникнення. Після сорбції EuF_2 з сольового розтопу фторидами металів інтенсивність спадає у послідовності CaF_2 - BaF_2 - SrF_2 , у той час як для фтороapatитів інтенсивність зменшується у ряді ВаФАП- Sr ФАП- Ca ФАП. Положення максимуму спектру люмінесценції суттєво не змінюється для кальцієвих та стронцієвих сполук, дещо зсуваючись у короткохвильовий бік (Табл.). У випадку BaF_2 та ВаФАП спостерігається вельми значний батохромний зсув спектрів люмінесценції. Ці дані узгоджуються з даними РФА (Таблиця), оскільки лише у випадку BaF_2 після сорбції знайдено фазу нової сполуки Ba_2ClF_3 .

III. Обговорення результатів

За даними роботи [11], Eu (II) у матрицях фторидів лужноземельних металів не виявляє люмінесценції, і тому її можна цілком віднести до його люмінесценції у застиглому сольовому стопі NaCl-KCl . Проте, положення $\lambda_{\text{люм.}}$ для досліджуваних зразків дещо зміщується порівнянно з $\lambda_{\text{люм.}}$ для EuF_2 в матрицях NaCl або KCl [12]. Це може бути пов'язано як з певним відхиленням властивостей системи NaCl-KCl (як матриці) від таких для компонентів, так і з особливостями поведінки саме дисперсії EuF_2 у цій матриці. У випадку системи з BaF_2 певну роль відіграють фази типу фторохлоридів барію, що, можливо, є причиною помітного батохромного зсуву $\lambda_{\text{люм.}}$ [12].

Що стосується лужноземельних фтороapatитів, для люмінесценції Eu (II) в них, за даними тього ж автора [12], характерним є суттєвий батохромний зсув у ряді ВаФАП- Sr ФАП- Ca ФАП, чого не

спостерігається в нашій роботі (скоріш, навпаки, має місце відчутний гіпсохромний зсув у зазначеному ряді). Можливо, певну роль у цих процесах відіграє вплив довгохвильової "аномальної" люмінесценції, що має місце у сполуках барію, диспергованих у сольовому стопі [12].

Щодо зміни інтенсивності люмінесценції стопів, а отже, й ступеня сорбції Eu (II) з сольового розтопу, отримані експериментальні результати можна достатньо логічно пов'язати зі структурним і розмірним факторами відповідних сполук, що відіграють роль сорбентів. Відомо, що у ряді лужноземельних металів відбувається зростання йонного радіусу (r) від Ca^{2+} до Ba^{2+} , а отже, й параметрів кристалічних решіток. При цьому, $r_{\text{Eu}^{2+}} \approx r_{\text{Sr}^{2+}} \sim 0,13$ нм, та й параметри кубічних решіток (a) EuF_2 та SrF_2 є також достатньо близькими (a становить відповідно, 0,584 та 0,580 нм [13]). Це сприяє входженню йонів Eu^{2+} у решітку SrF_2 та сорбції Eu (II) з сольового розтопу. Оскільки параметри решітки CaF_2 ($a=0,546$ нм) є помітно меншими за такі для EuF_2 , то вкорінення більшого йону Eu^{2+} у CaF_2 є вкрай утруднений, а сорбція – незначною. Аналогічні проблеми виникають у випадку сорбції на BaF_2 ($a=0,620$ нм), але заміщення на менший йон Eu^{2+} у цьому випадку, очевидно, відбувається легше, і тому сорбція є значно більшою. При розгляді поведінки фтороапатитів описані вище пояснення дещо ускладнюються через дві причини: значно знижену (через зв'язаність у сполуку) активність фторидної частини; нижчий, порівняно з

фторидами, тип структури (гексагональна сингонія). Тому сорбція на фтороапатитах (а саме, SrФАП і ВаФАП) є значно нижчою, ніж на фторидах. Суттєвий виняток становить СаФАП, який через невідповідність йонних радіусів й меншу, порівняно з кубічною структурою, толерантність неспроможний до вкорінення у нього йонів Eu^{2+} . Натомість відбувається цілковита руйнація структури сорбента та наступна побудова якихось нових фаз (можливо, за аналогією до сорбції Pb^{2+} на СаГАП [14] – апатитів на основі більших йонів).

Висновки

Виявлено закономірності і аномалії у процесах модифікування СаФАП, SrФАП та ВаФАП шляхом сорбції Eu (II) з сольового розтопу NaCl-KCl. Підтверджено ефективність процесу у випадку SrФАП з позицій структурно-розмірної відповідності йонів Eu^{2+} та Sr^{2+} , що може знайти застосування для вилучення уламків радіоактивного розпаду з розтопів.

Тарасенко С.О. – аспірант, інженер;
Зінченко В.Ф. – доктор хімічних наук, доцент, завідувач відділу;
Чивірева Н.О. – старший науковий співробітник кандидат хімічних наук;
Мешкова С.Б. – доктор хімічних наук, професор.

- [1] Т. Каназава. *Неорганические фосфатные материалы*. Под ред. А.П. Шпака, В.Л. Карбовского. Наукова думка, К. 298 с. (2002).
- [2] А.П. Шпак, В.Л. Карбовский, В.В. Трачевский. *Апатиты*. Академперіодика, К. 414 с. (2002).
- [3] Патент №72729А України МПК⁷С04В35/22. Спосіб одержання фтороапатиту / В.Ф. Зінченко, Н.П. Єфрюшина, О.В. Стамікосто, О.Г. Єрьомін, І.П. Ковалевська. Опубл. 15.03.2005.
- [4] Е.И. Гетьман, Ю.В. Канюка, С.Н. Лобода. Об изоморфном замещении кальция натрием и лантаном в синтетическом гидроксипатите // *Журн. неорган. химии*, **43**(5), сс.768-772 (1998).
- [5] R. El Ouenzerfi, N. Kbir-Arigoib, M. Trabelsi-Ayedi, B. Piriou. Spectroscopic study of Eu^{3+} in strontium hydroxyapatite $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ // *J. Luminescence*, **85**, pp. 71-77. (1999).
- [6] В.Ф. Зінченко, О.В. Стамікосто, С.О. Тарасенко, С.Б. Мешкова, І.В. Березовська, Є.В. Тімухін. Синтез у сольових розтопах та оптичні властивості апатитів складу $\text{Eu}_x\text{Sr}_{10-x}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ // *Фізика і хімія твердого тіла*, **7**(3), сс. 495-500 (2006).
- [7] В.Ф. Зінченко, О.Г. Еремін, Н.П. Ефрюшина, Н.Н. Белявіна, І.В. Стоянова, І.П. Ковалевская, А.В. Кириак. Синтез і термічна стійкість фторидів Європію (II) // *Журнал неорган. химии*. **50**(5), сс.748-753 (2005).
- [8] Патент № 26126 України. Спосіб одержання свинцевого фтороапатиту / Є.В. Тімухін, С.О. Тарасенко, В.Ф. Зінченко. Опубл. 10.09.2007 р.
- [9] Б.Г. Коршунов, В.В. Сафонов, Д.В. Дробот *Фазовые равновесия в галогенидных системах*. [Справочник] Металлургия, М. 182 с (1979).
- [10] Г.А. Бухалова, А.Г. Бергман. Обменное разложение в отсутствие растворителя. Комплексообразование, твердые растворы и обменное разложение в расплавах фторидов и хлоридов стронция и бария. // *Журн. общей химии*. **19**(4), сс. 603-611 (1949).
- [11] Д.Т. Свиридов, Р.К. Свиридова, Ю.Ф. Смирнов. *Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах*. Наука, М. 266 с. (1976).
- [12] P. Dorenbos. Energy of the first $4f^7-4f^65d$ transition of Eu^{2+} in inorganic compounds // *J. of Luminescence.*, **104**, pp. 239-260 (2003).

- [13] Э.Г. Раков, Ю.Н. Туманов, Ю.П. Бутылкин, А.А. Цветков, Н.А. Велешко, Е.П. Поройков. *Основные свойства неорганических фторидов*. [Справочник.] Под.ред. Н.П. Галкина. Атомиздат. М., 400 с. (1975).
- [14] С.А. Тарасенко, В.Ф. Зинченко, И.В. Стоянова, И.П. Ковалевская. Исследование сорбции ионов свинца и меди на образцах синтетических апатитов, полученных методом расплавотермии // *Журн. прикл. химии*, **80**(3), сс.374-377 (2007).

S.O. Tarasenko, V.F. Zinchenko, N.A. Chiviryova, and S.B. Meshkova

Modifying of Fluoroapatites by Eu (II) Ions Sorption from the Melt NaCl-KCl

*A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine,
86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odesa, Ukraine, vfzinchenko@ukr.net*

By methods of the x-ray phase analysis (XRPA), spectroscopy of diffuse reflectance (SDR) and the luminescent analysis the mechanism of modifying of apatites of various cationic composition by sorption of Eu (II) in melt NaCl-KCl is studied. The general mechanism of sorption on strontium and barium fluorides and fluorapatites is defined, while calcium compounds represent an exception. It is shown, that sorption increases in series CaF₂-SrF₂-BaF₂ and BaFap-SrFap-CaFap. Possible influence of the structural factor of alkaline-earth metals and Eu (II) compounds on processes of sorption and modifying of fluorapatites is discussed.