

УДК:543.427.4:546[32:42:226:657]

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ, НЕОДИМА И СТРОНЦИЯ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ В СИСТЕМЕ $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

© 2024 г. Н. Н. Бушуев^{а, *}, Д. С. Зинин^а, Г. К. Татосян^а, Н. В. Свириденкова^а

^аРоссийский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Миусская площадь, 9, Москва, 125047, Россия

*E-mail: bushuev.n.n@muctr.ru

Поступила в редакцию 22.11.2023 г.

После доработки 17.05.2024 г.

Принята к публикации 13.06.2024 г.

Методом рентгенофлуоресцентного анализа исследован состав твердых растворов в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, синтезированных из водных растворов KCl , NdCl_3 , SrCl_2 и H_2SO_4 . Методом наименьших квадратов рассчитаны коэффициенты градуировочных зависимостей интенсивности от концентрации определяемых элементов Nd, Sr, K. При определении калия применена линейная функция аппроксимации, при определении неодима и стронция рекомендована параболическая функция аппроксимации. Полученные зависимости характеризуются низкой (<1%) относительной погрешностью аппроксимации. В диапазоне определяемых концентраций (мас. %) K 0.863–8.892, Sr 8.41–38.03 и Nd 5.296–29.30 стандартное отклонение составило 0.012–0.028, 0.008–0.098 и 0.05–0.27 соответственно.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, рентгенографический анализ, твердые растворы, калий, стронций, неодим, сульфаты.

DOI: 10.31857/S0044450224110077, EDN: swqfyv

Взаимодействие сульфатов редкоземельных, щелочных и щелочноземельных элементов в процессе их осаждения из водного раствора является достаточно перспективным способом извлечения, концентрирования и очистки данных химических соединений. В работах [1, 2] установлено, что эффективность соосаждения лантаноидов с сульфатами щелочноземельных элементов многократно возрастает в присутствии ионов щелочных металлов в соответствии с их диагональным расположением в Периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева: $2\text{Ca}^{2+} / \text{Ln}^{3+} + \text{Na}^+$, $2\text{Sr}^{2+} / \text{Ln}^{3+} + \text{K}^+$ и $2\text{Ba}^{2+} / \text{Ln}^{3+} + \text{Rb}^+$. Представленные в работах [1, 2] результаты основаны на фотометрическом определении остаточной концентрации лантаноида в жидкой фазе с реагентом арсеназо III, однако рентгенографический и химический анализы полученных осадков не проводили.

Работы [3–7] посвящены изучению взаимного влияния элементов при соосаждении. Ключевое направление этих исследований — соосаждение ионов редкоземельных элементов с сульфатом стронция в присутствии

и в отсутствии катионов калия. В данных работах химический состав осадков не исследовали, но полученные фильтраты подвергали радиометрическому анализу. В работе [6] сделано предположение о существовании полугидрата сульфата стронция $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, стабилизированного катионом натрия. Высказана гипотеза, что данная кристаллогидратная форма обладает низкой способностью к захвату катионов редкоземельных элементов из водного раствора в твердую фазу по схеме $2\text{Sr}^{2+} / \text{Ln}^{3+} + \text{Na}^+$. В работе [7] отмечено, что растворимость сульфатов лантаноидов в присутствии HNO_3 или HCl влияет на соосаждение редкоземельных элементов с сульфатом стронция.

Стабилизация структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ возможна в результате изовалентного замещения $\text{Sr}^{2+} / \text{Ca}^{2+}$. Методом рентгенографического анализа в работе [8] исследована система $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4$ и установлены пределы существования твердых растворов на основе тригональной структуры $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Количественный анализ образцов, содержащих сульфаты Ca и Sr, осуществляли по изменению

параметров элементарных ячеек твердых растворов в системе $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ – SrSO_4 . В представленной методике точность определения химического состава составила 1–2 мол. % SrSO_4 и CaSO_4 при соответствующей погрешности определения параметров ячеек $\pm 0.003 \text{ \AA}$. Дифрактограмма $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ JCPDS 24-1068 впервые представлена в работе [9], где отмечена неустойчивость индивидуального соединения $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, время жизни которого составляет 10 мин, а время полного разложения – 120 мин с образованием стабильного безводного соединения SrSO_4 . Установлено, что относительная стабилизация структуры полугидрата сульфата стронция достигается при образовании твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, где $0 \leq x \leq 1$. Время жизни твердого раствора, где $x = 0.4$, составляет 6 ч.

Альтернативный механизм стабилизации структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ предложен в работах [10–13]. Он основан на гетеровалентном замещении $2\text{Sr}^{2+} / \text{La}^{3+} + \text{K}^+$. В данных работах методом прецизионного рентгенофазового анализа исследована система $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и определены пределы существования двух типов твердых растворов: 10–70 мол. % $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ для тригональной структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и 85–100 мол. % SrSO_4 для ромбической структуры SrSO_4 . Полученные твердые растворы могут существовать неограниченное время при комнатной температуре.

Рентгеноспектральный анализ систем $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CePO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ описан в работах [14, 15]. Точность рентгеноспектрального определения кальция и церия составила ± 1.4 и $\pm 2.2\%$ соответственно. С целью разрешения наложений характеристических линий La, Ce, Pr, Nd, Sm в работе [16] предложено использовать линейный регрессионный анализ спектров рентгеновской флуоресценции промышленных осадков $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, содержащих примеси редкоземельных элементов и выделенных из экстракционной фосфорной кислоты, и образцов соответствующих чистых соединений $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; в диапазоне определяемых концентраций (мас. %) La 0.082–0.812, Ce 0.11–2.14, Pr 0.018–0.263, Nd 0.053–0.954 и Sm 0.0045–0.1517 относительное стандартное отклонение составило 0.18–0.27, 0.094–0.184, 0.20–0.31, 0.17–0.26 и 0.19–0.31% соответственно.

В работе [17] исследована система $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и установлена широкая область существования твердых растворов в интервале 0–80 мол. % $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ на основе изоструктурных тригональных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Однофазность образцов твердых растворов различного состава в указанном интервале подтверждена индексированием дифракционных линий. Установлено

закономерное изменение параметров элементарных ячеек в зависимости от предполагаемого состава образцов. В работе [18] определен примерный предварительный состав образцов твердых растворов в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Результаты данной работы указывают на необходимость построения градуировочных зависимостей для определения каждого элемента и расчета соответствующих метрологических характеристик.

Цель настоящей работы – рентгенофлуоресцентное определение неодима, стронция и калия в твердых растворах системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, полученных в результате соосаждения из хлоридных растворов и серной кислоты. В отличие от аналитических работ [1–7], в настоящей работе впервые исследован химический и фазовый состав осадков твердых растворов в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Определение точного химического состава осадков позволило охарактеризовать структуру и свойства полученных твердых растворов, а также исследовать процессы кристаллизации в системе KCl – NdCl_3 – SrCl_2 – H_2SO_4 – H_2O .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры рентгеновской флуоресценции исследованных образцов регистрировали с помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра EDX-7000 (Shimadzu, Япония), оборудованного полупроводниковым дрейфовым детектором и специальными фильтрами, которые позволяют увеличивать соотношение сигнал/шум для некоторых элементов и, соответственно, улучшать их пределы обнаружения. Технические характеристики данного спектрометра и условия экспозиции образцов представлены в табл. 1. Выбор аналитических линий неодима NdL_α и NdL_β обусловлен их обособленностью в рентгеновском спектре $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ по сравнению с линиями NdL_β и NdL_γ , представляющими собой суперпозицию нескольких линий. Определяемые элементы идентифицировали с помощью программы автоматического анализа PCEDX-Pro, номер версии Ver.2.00. Встроенные фильтры позволили автоматически удалить фон от непрерывного рентгеновского излучения и характеристического излучения рентгеновской трубки (линии RhL и RhK).

Рентгенографический анализ образцов выполняли с помощью фокусирующей камеры Гинье G670 (HUBER Diffractionstechnik GmbH & Co., Германия), обладающей следующими характеристиками: рентгеновское излучение $\text{CuK}\alpha_1$ с длиной волны $\lambda = 1.5405981 \text{ \AA}$, монохроматор германий $\text{Ge}(111)$, система регистрации рентгеновского излучения (детектор) Image

Таблица 1. Установленные характеристики рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-7000, использованного для определения калия, стронция и неодима

Характеристика	Значение
Перечень определяемых элементов	Na—U
Максимальное количество образцов в режиме непрерывного анализа	12 образцов
Диапазон энергий каналов, кэВ	0–40
Материал анода рентгеновской трубки	Rh
Напряжение на аноде, кВ	50
Диаметр сканируемой области (коллиматор), мм	10
Детектор характеристического излучения	SDD
Время экспозиции, с	100
Температура измерений, °C	20–25
Атмосфера в спектрометре	Воздух, 1 атм
Выбранные аналитические линии и их энергии, кэВ:	
калий: $K\alpha$ и $K\beta$	3.32 и 3.60
неодим: NdL_1 и NdL_2	4.64 и 5.24
стронций: $SrK\alpha$ и $SrK\beta$	14.16 и 15.84

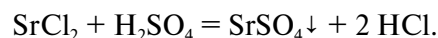
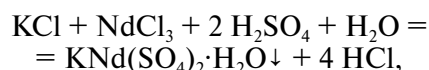
Plate, диапазон углов рассеивания 2θ 0–100°, размер шага угла рассеивания 0.005°. Данные о межплоскостных расстояниях обрабатывали с помощью программного пакета STOE WinXPOW, version 2.20 (STOE & Cie GmbH, Германия).

Дополнительную математическую обработку рентгеновских спектров, рентгенографических данных и данных о химическом составе исследованных образцов осуществляли в программном пакете LibreOffice 7.3 Calc (The Document Foundation, Германия). На базе этого программного пакета выполняли метрологическую обработку полученных результатов.

В качестве исходных реагентов для синтеза образцов использовали химически чистые вещества: хлорид калия KCl (ГОСТ 4234-69), гексагидрат хлорида стронция $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ (ТУ 6-09-01-299-85), гексагидрат хлорида неодима $NdCl_3 \cdot 6H_2O$ (ТУ 6-09-4773-79), серная кислота H_2SO_4 93.6–95.6 мас. % (ГОСТ 4204-77) и соляная кислота 35–38 мас. % HCl (ГОСТ 3118-77). Дистиллированную воду с удельной электрической проводимостью 0.35 мСм/м использовали

для приготовления базовых растворов KCl, $NdCl_3$, $SrCl_2$, H_2SO_4 с концентрацией 2 М. Раствор хлорида неодима подкисляли конц. HCl с целью предотвращения гидролиза соли. Стандартизацию базовых растворов проводили различными титриметрическими методами: KCl – argentометрическим в присутствии хромата калия в качестве индикатора в нейтральной среде; $SrCl_2$ – комплексонометрическим с метилтимоловым синим в щелочной среде ($pH > 11$); $NdCl_3$ – комплексонометрическим с ксиленоловым оранжевым в присутствии уротропина; H_2SO_4 – кислотно-основным титрованием с метиловым оранжевым.

Синтез индивидуальных малорастворимых соединений: тригональной модификации моногидрата двойного сульфата калия-неодима $KNd(SO_4)_2 \cdot H_2O$ и ромбической безводной модификации сульфата стронция $SrSO_4$ осуществляли смешиванием расчетных объемов базовых растворов с последующим перемешиванием гетерогенной системы в течение 3 ч при 20–25°C. Протекающие обменные реакции можно представить в виде:



Полученные осадки отделяли от жидкой фазы с помощью фильтров Шотта № 4 под вакуумом, промывали этиловым спиртом х. ч. (ТУ 6-09-1710-77) с целью удаления возможных примесей и сушили на воздухе. Однофазный состав синтезированных соединений подтверждали рентгенографическим анализом [17].

Для оценки зависимости интенсивности аналитических линий K, Nd, Sr от состава образцов готовили механические смеси чистых кристаллических соединений $KNd(SO_4)_2 \cdot H_2O$ и $SrSO_4$ в широком диапазоне изменения концентрации каждого компонента (от 0 до 100%). Требуемые навески сульфата стронция и моногидрата сульфата калия-неодима помещали в стеклянные бюксы и взвешивали на электронных аналитических весах со стандартным отклонением $\sigma(g) = 0.1$ мг. Взятые навески тщательно перемешивали в агатовой ступке со спиртом и высушивали на воздухе. В табл. 2 приведены опорные данные для расчета содержания стронция, калия и неодима в механических смесях и синтезированных образцах.

Стандартное отклонение массовой доли элементов в механических смесях зависит от следующих параметров: стандартного отклонения показаний использованных аналитических весов, стандартного отклонения значений атомных масс элементов и молярных масс компонентов, рекомендованных ИЮПАК в 2021 г. [19]. В табл. 3 приведены данные о химическом

Таблица 2. Опорные данные для расчета состава образцов

№	Навеска компонента, г		Атомные и молярные массы элементов и веществ и их стандартное отклонение, г/моль				
	SrSO ₄	KNd(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	элемент или вещество	среднее значение	нижняя граница	верхняя граница	стандартное отклонение
1	0.5000	0.0000	H	1.00798	1.00784	1.00811	0.00008
2	0.4039	0.0961	O	15.9994	15.9990	15.9998	0.0002
3	0.3256	0.1744	S	32.068	32.059	32.077	0.005
4	0.2607	0.2393	K	39.0984	39.0982	39.0985	0.0001
5	0.2414	0.2586	Sr	87.63	87.61	87.64	0.01
6	0.2059	0.2941	Nd	144.243	144.239	144.246	0.002
7	0.1591	0.3409	H ₂ O	18.0154	18.0147	18.0163	0.0003
8	0.1187	0.3813	K ₂ SO ₄	174.26	174.25	174.27	0.01
9	0.0834	0.4166	SrSO ₄	183.69	183.66	183.72	0.01
10	0.0523	0.4477	SrSO ₄ ·0.5H ₂ O	192.69	192.67	192.72	0.01
11	0.0247	0.4753	Nd ₂ (SO ₄) ₃	576.68	576.64	576.72	0.02
12	0.0000	0.5000	KNd(SO ₄) ₂	375.47	375.45	375.54	0.01
			KNd(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	393.49	393.46	393.51	0.01

Таблица 3. Химический состав механических смесей

№	Молярная доля компонента, %		Массовая доля элементов и ее стандартное отклонение, мас. %					
	SrSO ₄	KNd(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	ω(Sr)	σ(ω(Sr))	ω(K)	σ(ω(K))	ω(Nd)	σ(ω(Nd))
1	100.00%	0.00%	47.7027	0.0110	0.0000	0.0020	0.0000	0.0073
2	90.00%	10.00%	38.5316	0.0090	1.9103	0.0017	7.0476	0.0061
3	80.00%	20.00%	31.0659	0.0079	3.4654	0.0015	12.7847	0.0054
4	70.00%	30.00%	24.8704	0.0073	4.7559	0.0014	17.5457	0.0052
5	66.67%	33.33%	23.0329	0.0072	5.1387	0.0014	18.9577	0.0052
6	60.00%	40.00%	19.6462	0.0072	5.8441	0.0014	21.5602	0.0053
7	50.00%	50.00%	15.1817	0.0074	6.7741	0.0015	24.9911	0.0056
8	40.00%	60.00%	11.3222	0.0077	7.5780	0.0016	27.9569	0.0059
9	30.00%	70.00%	7.9527	0.0082	8.2799	0.0017	30.5462	0.0063
10	20.00%	80.00%	4.9854	0.0086	8.8979	0.0018	32.8265	0.0067
11	10.00%	90.00%	2.3523	0.0091	9.4464	0.0019	34.8499	0.0071
12	0.00%	100.00%	0.0000	0.0095	9.9364	0.0020	36.6575	0.0074

составе механических смесей с указанием молярных долей SrSO₄ и KNd(SO₄)₂·H₂O, массовых долей Sr, K, Nd и величин их стандартного отклонения.

Подготовленные механические смеси прессовали в таблетки под давлением 4 т/см² на подложке из борной кислоты Н₃ВО₃ х. ч. (ГОСТ 9656-75). В табл. 4 приведены измеренные интенсивности аналитических линий стронция, калия и неодима в подготовленных образцах при заявленных условиях экспозиции.

Поскольку в условиях эксперимента интенсивность аналитических линий определяемых элементов не превышала 10⁴ имп/(с·мкА) (за исключением линии SrKα в образце чистого SrSO₄) и время съемки образцов составило менее 2 мин, стандартное отклонение интенсивности можно рассчитать в соответствии с распределением Пуассона [20, 21]:

$$\sigma(n) = \sqrt{\frac{n}{t \cdot I}},$$

где n — интенсивность аналитической линии элемента (скорость счета, имп/(с·мкА)), t — время съемки образца ($t = 100$ с для каждого образца), I — сила тока на аноде в процессе съемки образца. Встроенное программное обеспечение EDX-7000 в автоматическом режиме оптимизировало силу тока для каждого образца.

В работах [15, 22] гиперболические функции аппроксимации рентгеноспектральных данных изначально подобраны таким образом, что они точно проходят через начало координат ($n = 0$, $\omega = 0$). Следовательно, данная точка вводится искусственно в выборку данных и должна быть исключена из расчетов. В настоящей работе реализован схожий прием. Зависимость интенсивности n аналитических линий K, Nd, Sr от массовой доли этих элементов ω предложено аппроксимировать полиномами первой и второй степени, проходящими через начало координат. Коэффициенты функций аппроксимации и соответствующие метрологические

характеристики рассчитывали методом наименьших квадратов.

В табл. 5 представлены рассчитанные параметры линейной и параболической функций аппроксимации для аналитических линий калия, неодима и стронция. Полученные результаты позволили отобрать аналитические линии элементов и выбрать подходящую функцию аппроксимации экспериментальных данных в качестве градуировочной зависимости. Массовая доля калия в образцах сравнительно низкая (<10 мас. %), поэтому рентгенофлуоресцентное определение калия осуществляли по аналитической линии $KK\alpha$ с использованием линейной градуировочной зависимости $n = k \cdot \omega$. Содержание неодима и стронция в образцах достаточно велико и достигает 30–40 мас. %, поэтому концентрацию Nd и Sr в образцах определяли по аналитическим линиям $NdL\alpha$ и $SrK\alpha$, применяя параболическую градуировочную зависимость $n = a \cdot \omega^2 + b \cdot \omega$. Выбранные функции

Таблица 4. Результаты измерения интенсивности аналитических линий Sr, K, Nd в искусственных образцах

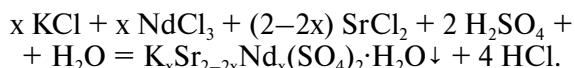
№	Сила тока на аноде I , мкА	Интенсивность аналитических линий и ее стандартное отклонение, имп/(с·мкА)											
		KK α		KK β		NdL α		NdL α		SrK α		SrK β	
		n	$\sigma(n)$	n	$\sigma(n)$	n	$\sigma(n)$	n	$\sigma(n)$	n	$\sigma(n)$	n	$\sigma(n)$
1	7	0.00	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	12000.1	4.1	2144.2	1.8
2	7	14.91	0.15	2.306	0.057	4.014	0.076	129.18	0.43	9168.1	3.6	1659.6	1.5
3	7	27.94	0.20	4.324	0.079	6.921	0.099	225.86	0.57	7080.9	3.2	1285.8	1.4
4	8	38.54	0.22	5.952	0.086	9.506	0.109	302.15	0.61	5464.8	2.6	992.4	1.1
5	8	40.40	0.22	6.208	0.088	10.084	0.112	318.32	0.63	4918.9	2.5	894.8	1.1
6	9	46.98	0.23	7.269	0.090	10.816	0.110	359.97	0.63	4214.9	2.2	766.76	0.92
7	11	54.43	0.22	8.273	0.087	12.801	0.108	408.76	0.61	3188.3	1.7	580.05	0.73
8	14	60.03	0.21	9.289	0.082	13.857	0.100	442.32	0.56	2252.2	1.3	409.80	0.54
9	17	66.98	0.2	10.267	0.078	15.421	0.095	483.41	0.53	1585.05	0.97	288.56	0.41
10	20	71.67	0.19	10.886	0.074	16.260	0.090	509.93	0.50	987.05	0.70	179.94	0.30
11	24	75.85	0.18	11.442	0.069	16.915	0.084	535.16	0.47	443.08	0.43	80.86	0.18
12	32	79.98	0.16	12.111	0.062	17.694	0.074	554.84	0.41	0.00	0.00	0.00	0.00

Таблица 5. Результаты аппроксимации экспериментальных данных

Линия	Линейная функция $n = k \cdot \omega$			Параболическая функция $n = a \cdot \omega^2 + b \cdot \omega$				
	k	$\sigma(k)$	$\bar{A}$, %	a	$\sigma(a)$	b	$\sigma(b)$	$\bar{A}$, %
KK α	8.0279	0.0084	0.844	0.0111	0.0048	7.938	0.041	0.840
KK β	1.2249	0.0033	1.061	-0.0032	0.0019	1.251	0.016	0.998
NdL α	0.4997	0.0011	4.163	-0.00246	0.00017	0.5728	0.0054	1.243
NdL α	15.8424	0.0063	5.079	-0.10193	0.00098	18.872	0.031	0.499
SrK α	233.913	0.049	11.364	1.3790	0.0043	185.324	0.135	0.959
SrK β	42.213	0.018	10.535	0.2237	0.0015	34.331	0.047	0.898

характеризуются низкой величиной относительной погрешности аппроксимации $\bar{A}$ ($<1\%$).

Образцы твердых растворов в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ получали смешиванием базовых растворов, объемы которых указаны в табл. 6. При перемешивания соответствующих гетерогенных систем в течение 30 мин получали осадки в результате протекания обменной реакции:



Синтезированные образцы твердых растворов $\text{K}_x\text{Sr}_{2-2x}\text{Nd}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где $0 < x < 1$, подвергали аналогичной пробоподготовке перед проведением рентгенофлуоресцентного анализа. Ожидаемый состав приготовленных осадков представлен в табл. 6.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения точного химического состава синтезированных твердых растворов выполняли рентгенофлуоресцентный анализ образцов с применением градуировочных зависимостей, полученных в настоящей работе. На рис. 1 приведен спектр рентгеновской флуоресценции образца № 10, в котором видны характеристические линии S, K, Nd, Sr и линии некогерентного рассеянного рентгеновского излучения (пик Комптона). Массовые доли калия, неодима и стронция в синтезированных образцах, рассчитанные по интенсивностям соответствующих аналитических линий, представлены в табл. 7. Полученные данные о содержании элементов K, Nd, Sr пересчитывали в массовые доли простых безводных сульфатов SrSO_4 , K_2SO_4 , $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ согласно стехиометрии.

Содержание кристаллогидратной воды H_2O оценивали по разности. Результаты вычислений представлены в табл. 8.

Данные рис. 2 позволяют сравнить ожидаемый и установленный химический состав полученных осадков. Содержание сульфата стронция в синтезированных образцах отклоняется в большую сторону по сравнению с ожидаемым составом (на рис. 2а кривая имеет выпуклую форму относительно диагональной линии). Это обусловлено достаточно низкой растворимостью SrSO_4 в соляной кислоте, которая образуется в результате обменной реакции. В работе [23] установлено, что в 2 М HCl наблюдается максимальная растворимость SrSO_4 при 25°C , которая составляет 2.34 г/л. В полученных осадках массовая доля сульфатов калия и неодима оказалась меньше, чем ожидалось (на рис. 2б и в кривые вогнуты относительно диагональной линии). Соли K_2SO_4 и $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ в составе твердого раствора $\text{K}_x\text{Sr}_{2-2x}\text{Nd}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ обладают более высокой растворимостью в жидкой фазе, содержащей около 2 моль/л HCl , по сравнению со SrSO_4 .

Стехиометрический состав полученных образцов незначительно отклоняется от химической формулы твердого раствора $\text{K}_x\text{Sr}_{2-2x}\text{Nd}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, отклонение мольного отношения от величины $\text{K} : \text{Nd} = 1 : 1$ обусловлено наличием вакансий в катионной подрешетке. Образцы № 1–7 содержат 0.5–4.7 мас. % избыточного $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$, а образцы № 8–10 содержат 0.5–2.1 мас. % избыточного K_2SO_4 . Данные отклонения можно объяснить различием в растворимости K_2SO_4 и $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ в солянокислых растворах, которое наблюдается при частичном растворении осадков твердых растворов $\text{K}_x\text{Sr}_{2-2x}\text{Nd}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в присутствии HCl .

Методом рентгенографического анализа исследовали фазовый состав полученных осадков.

Таблица 6. Подготовительные расчеты для синтеза твердых растворов

№	Объемы базовых растворов с концентрацией 2 М, мл				Ожидаемые массовые доли компонентов в осадках (без учета растворимости), мас. %			
	$V(\text{KCl})$	$V(\text{NdCl}_3)$	$V(\text{SrCl}_2)$	$V(\text{H}_2\text{SO}_4)$	$\omega(\text{SrSO}_4)$	$\omega(\text{K}_2\text{SO}_4)$	$\omega(\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3)$	$\omega(\text{H}_2\text{O})$
1	1.80	1.80	16.40	20.00	77.873	4.054	13.416	4.657
2	3.30	3.30	13.30	20.00	63.255	7.445	24.636	4.664
3	4.60	4.60	10.80	20.00	50.983	10.300	34.086	4.630
4	5.00	5.00	10.00	20.00	47.168	11.187	37.020	4.626
5	5.70	5.70	8.60	20.00	40.505	12.734	42.141	4.619
6	6.67	6.67	6.67	20.00	31.337	14.864	49.190	4.608
7	7.50	7.50	5.00	20.00	23.462	16.693	55.243	4.602
8	8.20	8.20	3.50	20.00	16.477	18.311	60.595	4.617
9	8.90	8.90	2.20	20.00	10.293	19.752	65.366	4.589
10	9.47	9.47	1.05	20.00	4.909	21.002	69.503	4.586

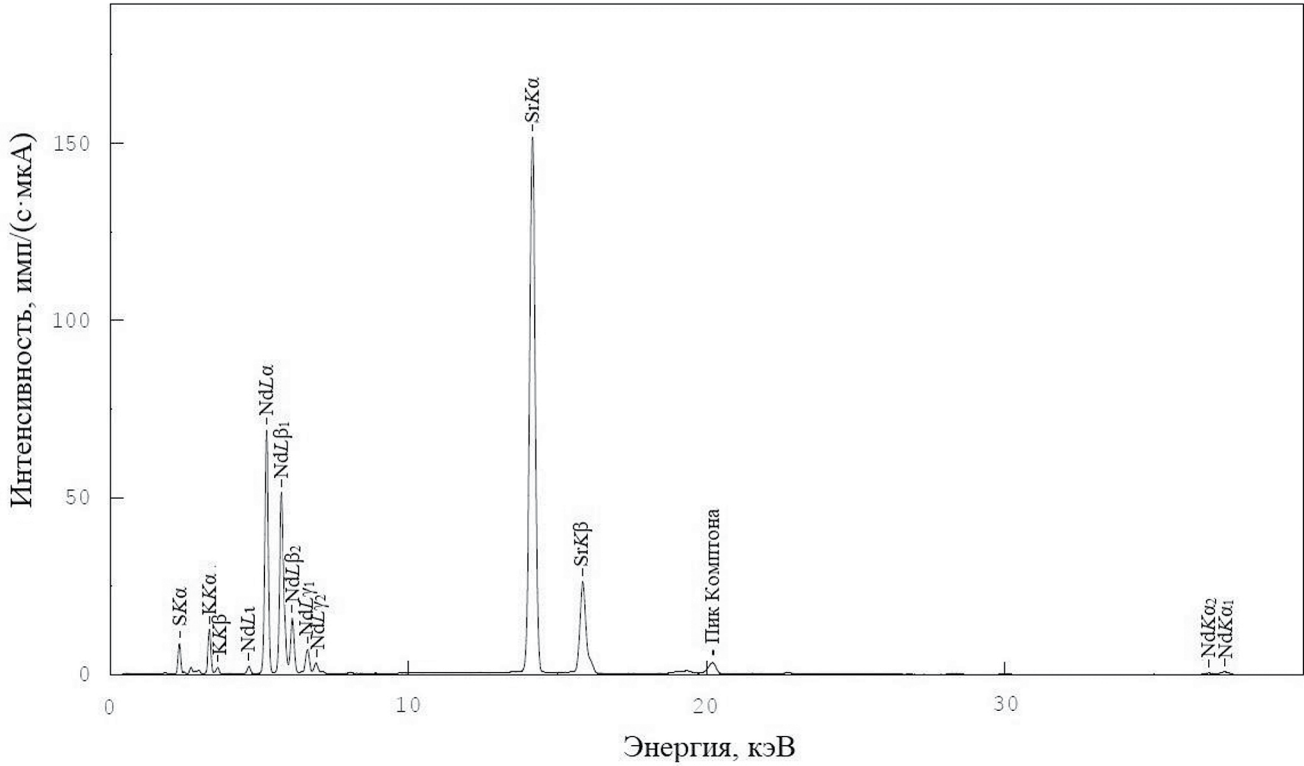


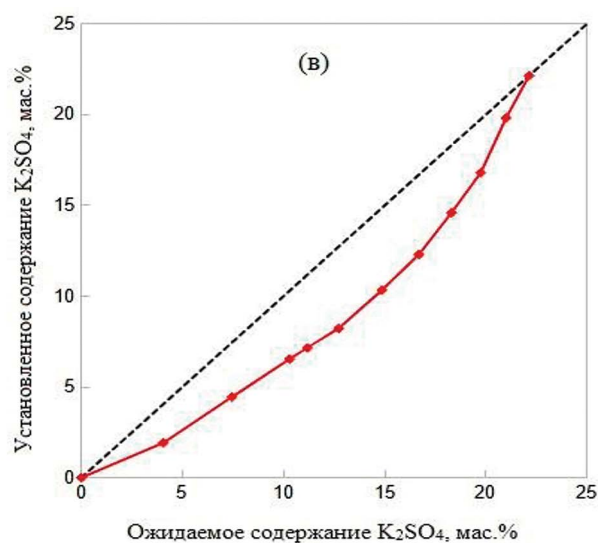
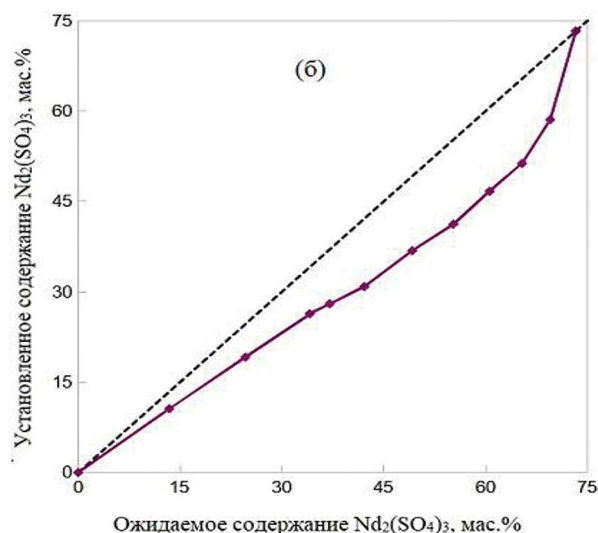
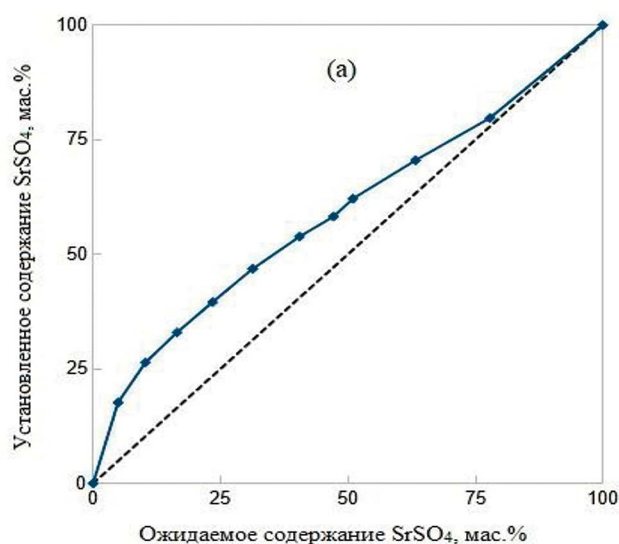
Рис. 1. Рентгеновский спектр твердого раствора $K_xSr_{2-2x}Nd_x(SO_4)_2 \cdot H_2O$, образец № 10.

Таблица 7. Результаты рентгенофлуоресцентного определения K, Nd, Sr в синтезированных твердых растворах

№	Сила тока на аноде I, мкА	Интенсивность аналитической линии, имп/(с·мкА)						Массовая доля элемента, мас. %					
		KKα		NdLα		SrKα		K		Nd		Sr	
		n	σ(n)	n	σ(n)	n	σ(n)	ω	σ(ω)	ω	σ(ω)	ω	σ(ω)
1	7	6.92	0.10	97.08	0.37	9042.2	3.6	0.863	0.012	5.296	0.050	38.030	0.098
2	7	16.00	0.15	171.48	0.49	7787.9	3.3	1.993	0.019	9.582	0.085	33.615	0.084
3	7	23.56	0.18	231.16	0.57	6700.8	3.1	2.935	0.023	13.19	0.12	29.627	0.072
4	7	25.75	0.19	244.44	0.59	6210.4	3.0	3.208	0.024	14.01	0.12	27.772	0.067
5	7	29.64	0.21	266.96	0.62	5668.8	2.8	3.692	0.026	15.43	0.14	25.681	0.060
6	8	37.24	0.22	313.09	0.63	4829.9	2.5	4.638	0.027	18.42	0.16	22.346	0.049
7	10	44.29	0.21	345.74	0.59	3988.6	2.0	5.516	0.027	20.62	0.18	18.872	0.038
8	11	52.59	0.22	385.11	0.59	3252.0	1.7	6.551	0.028	23.35	0.21	15.711	0.027
9	15	60.52	0.20	417.19	0.53	2552.6	1.3	7.538	0.026	25.66	0.23	12.594	0.016
10	16	71.38	0.21	465.49	0.54	1656.1	1.0	8.892	0.028	29.30	0.27	8.410	0.008

Таблица 8. Состав синтезированных осадков (мас. %)

№	$\omega(\text{SrSO}_4)$	$\omega(\text{K}_2\text{SO}_4)$	$\omega(\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3)$	$\omega(\text{H}_2\text{O})$
1	79.723	1.922	10.586	7.769
2	70.468	4.441	19.155	5.936
3	62.107	6.541	26.363	4.989
4	58.220	7.148	28.012	6.621
5	53.836	8.228	30.849	7.087
6	46.845	10.337	36.828	5.990
7	39.562	12.293	41.210	6.935
8	32.935	14.600	46.679	5.786
9	26.400	16.799	51.301	5.500
10	17.630	19.816	58.577	3.977

Рис. 2. Сравнение ожидаемого и установленного содержания SrSO_4 (а), $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ (б), K_2SO_4 (в) в твердых растворах в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Установили что каждый синтезированный образец представляет собой однофазный твердый раствор в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Параметры элементарных ячеек полученных осадков представлены в табл. 9, где можно проследить их изменение в зависимости от состава образцов.

* * *

Методом рентгенофлуоресцентного анализа определен точный химический состав образцов твердых растворов в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, образующихся в присутствии соляной кислоты. Полученные результаты свидетельствуют о высокой абсорбционной активности матрицы $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ по отношению к захвату неодима из хлоридных

растворов по схеме $2\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Nd}^{3+} + \text{K}^+$, что можно использовать при разработке методов выделения и концентрирования редкоземельных элементов.

Коэффициенты градуировочных зависимостей интенсивности от концентрации определяемых элементов Nd, Sr, K рассчитаны методом наименьших квадратов. При определении калия использована линейная функция аппроксимации, а при определении неодима и стронция – параболическая функция. Полученные зависимости характеризуются низкой (<1%) относительной погрешностью аппроксимации $\bar{A}$.

Вычислено стандартное отклонение концентраций неодима, стронция и калия: в диапазоне концентраций (мас. %) К 0.863–8.892, Sr 8.41–38.03 и Nd 5.296–29.30 оно составило

Таблица 9. Параметры элементарных ячеек образцов индивидуальных веществ и твердых растворов в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

Образец	Параметры элементарных ячеек				
	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³	Пространственная группа
SrSO_4	8.362(1)	5.352(1)	6.872(1)	307.6(1)	Pnma
Твердый раствор № 1	8.363(1)	5.355(1)	6.866(1)	307.5(1)	Pnma
Твердый раствор № 2	7.180(2)	7.180(2)	6.594(1)	294.4(1)	P3 ₁ 21
Твердый раствор № 3	7.175(1)	7.175(1)	6.599(1)	294.2(1)	P3 ₁ 21
Твердый раствор № 4	7.180(1)	7.180(1)	6.603(1)	294.8(1)	P3 ₁ 21
Твердый раствор № 5	7.173(1)	7.173(1)	6.599(1)	294.0(1)	P3 ₁ 21
Твердый раствор № 6	7.164(1)	7.164(1)	6.619(2)	294.1(2)	P3 ₁ 21
Твердый раствор № 7	7.165(1)	7.165(1)	6.618(1)	294.2(1)	P3 ₁ 21
Твердый раствор № 8	7.161(2)	7.161(2)	6.622(1)	294.1(1)	P3 ₁ 21
Твердый раствор № 9	7.160(2)	7.160(2)	6.626(2)	294.2(2)	P3 ₁ 21
Твердый раствор № 10	7.160(2)	7.160(2)	6.627(2)	294.2(2)	P3 ₁ 21
$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7.139(2)	7.139(2)	6.638(2)	293.0(2)	P3 ₁ 21

0.012–0.028, 0.008–0.098 и 0.05–0.27 соответственно.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования “Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева”. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бобрин В.М. Соосаждение в системах трех гетеровалентных ионов // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. № 7. С. 1262.
2. Бобрин В.М. Соосаждение редкоземельных элементов в системах трех гетеровалентных ионов с сульфатами щелочных и щелочноземельных металлов // Радиохимия. 1977. № 5. С. 606.
3. Цизин Г.И., Малофеева Г.И., Тобелко К.И., Золотов Ю.А. Взаимное влияние элементов при соосаждении. Соосаждение редкоземельных элементов с сульфатом стронция в присутствии калия // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. № 6. С. 1027.
4. Тобелко К.И., Цизин Г.И., Малофеева Г.И., Золотов Ю.А., Урусов В.С. Твердые фазы, образующиеся при сокристаллизации церия(III) с сульфатом стронция // Журн. неорг. химии. 1983. Т. 28. № 4. С. 889.
5. Цизин Г.И., Тобелко К.И., Малофеева Г.И., Золотов Ю.А., Урусов В.С. Влияние калия на кристаллизацию двойных сульфатов редкоземельных элементов и стронция, изоструктурных фосфату церия(III) // Журн. неорг. химии. 1983. Т. 28. № 9. С. 2256.
6. Цизин Г.И., Малофеева Г.И., Тобелко К.И., Урусов В.С., Калинин Н.Б., Маров И.Н., Золотов Ю.А. Взаимное влияние элементов при соосаждении. Влияние щелочных металлов на сокристаллизацию редкоземельных элементов с сульфатами щелочноземельных металлов // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 3. С. 389.
7. Цизин Г.И., Малофеева Г.И., Тобелко К.И., Урусов В.С., Калинин Н.Б., Маров И.Н. Взаимное влияние элементов при соосаждении. Сокристаллизация редкоземельных элементов в условиях образования двойных сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. № 11. С. 1962.
8. Бушуев Н.Н., Набиев А.Г. Пределы изоморфного замещения Ca и Sr в системе $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4$ // Журн. неорг. химии. 1988. Т. 33. № 11. С. 2962. (Bushuev N.N., Nabiev A.G. Range of isomorphous replacement of Ca and Sr in the $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4$ system // Russ. J. Inorg. Chem. 1988. V. 33. № 11. P. 1708.)
9. Takahashi S., Seki M., Setoyama K. Formation of $\text{SrSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in an $\text{SrSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system and its solid solution in a $\text{CaSO}_4 - \text{SrSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system // Bull.

- Chem. Soc. Japan. 1993. V. 66. № 8. P. 2219.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.66.2219>
10. Бушуев Н.Н., Тюльбенджян Г.С., Великодний Ю.А., Егорова А.Н., Шаталова Т.Б. Исследование системы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорг. химии. 2021. Т. 66. № 3. С. 382.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21030041> (Bushuev N.N., Tyul'bendzhyan G.S., Egorova A.N., Velikodnyi Y.A., Shatalova T.B. Investigation of the $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ system // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 3. P. 405.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621030049>)
 11. Бушуев Н.Н., Плотко И.И., Шаталова Т.Б. Исследование системы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в температурном интервале 100–500°C // Хим. промышленность сегодня. 2021. № 3. С. 56. (Bushuev N.N., Plotko I.V., Shatalova T.B. Investigation of the $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ in the temperature range 100–500°C // Chem. Ind. Dev. 2021. № 3. P. 56.)
 12. Бушуев Н.Н., Колесников В.А. Абсорбция ионов лантана кристаллической матрицей SrSO_4 // Хим. технология. 2022. Т. 23. № 3. С. 498.
<https://doi.org/10.31044/1684-5811-2022-23-3-98-104> (Bushuev N.N., Kolesnikov V.A. Absorption of lanthanum ions by the SrSO_4 crystal matrix // Theor. Found. Chem. Eng. 2023. V. 57. № 4. P. 597.
<https://doi.org/10.1134/S0040579523040061>)
 13. Бушуев Н.Н., Сысоев А.А., Великодний Ю.А. Синтез и стабилизация кристаллической структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорг. химии. 2023. Т. 68. № 4, С. 463.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22601675> (Bushuev N.N., Sysoev A.A., Velikodny Yu. A. Synthesis and stabilization of crystal hydrate modification $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 4. P. 1.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622602628>)
 14. Бушуев Н.Н., Набиев А.Г., Петропавловский И.А., Смирнова И.С. Характер включения РЗЭ цериевой подгруппы в структурах кристаллогидратов сульфатов кальция // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61. № 10. С. 2153. (Bushuev N.N., Nabiev A.G., Petropavlovsky I.A., Smirnova I.S. Character of inclusion of rare earth elements of the cerium subgroup in the structure of calcium sulfate crystal hydrates // J. Appl. Chem. 1988. V. 61. № 10. P. 1973.)
 15. Смирнова И.С., Бушуев Н.Н., Набиев А.Г. Рентгеноспектральный анализ при изучении системы $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{CePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Заводск. лаборатория. 1990. Т. 56. № 2. С. 39.
 16. Зинин Д.С., Бушуев Н.Н., Кузнецов В.В. Рентгенофлуоресцентное определение La, Ce, Pr, Nd и Sm в промышленных осадках сульфата кальция с использованием линейного регрессионного анализа // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 3. С. 226.
<https://doi.org/10.7868/S0044450217030203> (Zinin D.S., Bushuev N.N., Kuznetsov V.V. X-ray fluorescence determination of La, Ce, Pr, Nd, and Sm in industrial sediments of calcium sulfate using linear regression analysis // J. Anal. Chem. 2017. V. 72. № 3. С. 279.
<https://doi.org/10.1134/S1061934817030157>)
 17. Бушуев Н.Н., Татосян Г.К. Исследование системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорг. химии. 2023. Т. 68. № 10. С. 1478.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X2360038X> (Bushuev N.N., Tatosyan G. K. Investigation of the $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ system // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 10. P. 1475.
<https://doi.org/10.1134/S0036023623601824>)
 18. Татосян Г.К., Бушуев Н.Н., Зинин Д.С. О возможности применения рентгенофлуоресцентного анализа для исследования системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ // Успехи в химии и хим. технологии. 2023. Т. 37. № 3 (265). С. 43.
 19. Van Der Veen A.M. H., Meija J., Possolo A., Hibbert D.B. Interpretation and use of standard atomic weights (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. 2021. V. 93. № 5. P. 629.
<https://doi.org/10.1515/pac-2017-1002>
 20. Laundy D., Collins S. Counting statistics of X-ray detectors at high counting rates // J. Synchr. Rad. 2003. V. 10. № 3. P. 214.
<https://doi.org/10.1107/S0909049503002668>
 21. Stanley R.C. Counting statistics in X-ray spectroscopy // Br. J. Appl. Phys. 1961. V. 12. № 9. P. 503.
<https://doi.org/10.1088/0508-3443/12/9/314>
 22. Бахтияров А.В., Савельев С.К. Методика модифицированного способа-стандарт фона при рентгенофлуоресцентном анализе сложных многокомпонентных объектов // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 1. С. 24.
<https://doi.org/10.31857/S004445022001003X> (Bakhtiarov A.V., Savel'ev S.K. Procedure of a modified standard-background method in the X-ray fluorescence analysis of complex multicomponent samples // J. Anal. Chem. 2020. V. 75. № 1. P. 18.
<https://doi.org/10.1134/S1061934820010037>)
 23. Lucchesi P.J., Whitney E.D. Solubility of strontium sulphate in water and aqueous solutions of hydrogen chloride, sodium chloride, sulfuric acid and sodium sulphate by the radiotracer method // J. Appl. Chem. 1962. V. 12. № 6. P. 277.
<https://doi.org/10.1002/jctb.5010120607>

X-RAY FLUORESCENCE DETERMINATION OF POTASSIUM, NEODYMIUM AND STRONTIUM IN SOLID SOLUTIONS IN THE SYSTEM $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

© 2024 г. N. N. Bushuev^{a,*}, D. S. Zinin^a, G. K. Tatosyan^a, N. V. Sviridenkova^a

^a*Mendeleev Russian University of Chemical Technologies,
Moscow, Russia*

**E-mail: bushuev.n.n@muctr.ru*

Abstract. The composition of solid solutions in the $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ system synthesized from aqueous solutions of KCl , NdCl_3 , SrCl_2 and H_2SO_4 was studied by X-ray fluorescence analysis. By the method of least squares, the coefficients of the calibration dependences of intensity on the concentration of the determined elements Nd, Sr, K. For the determination of potassium, a linear approximation function was used, for the determination of neodymium and strontium, a parabolic approximation function was recommended. The obtained dependences are characterized by a low ($<1\%$) relative approximation error. In the range of detectable concentrations (wt.%) K 0.863–8.892, Sr 8.41–38.03 and Nd 5.296–29.30 the standard deviation was 0.012–0.028, 0.008–0.098 and 0.05–0.27 respectively.

Keywords: X-ray fluorescence analysis, X-ray analysis, solid solutions, potassium, strontium, neodymium, sulfates.