

УДК 543.621:543.554.6:544.351.3-16:546.16:546.65

Н.А. Чивирева, О.А. Сахарова, В.П. Антонович, И.В. Стоянова,
А.О. Стоянов, В.Ф. Зинченко, С.В. Топоров

ИОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА В ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ФТОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПОСЛЕ ВСКРЫТИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

Разработана методика вскрытия образцов материалов на основе труднорастворимых фторидов редкоземельных элементов растворами солей Fe (III) с последующим ионометрическим определением фтора в присутствии буферного раствора БРУИС с высоким содержанием ЭДТА, ацетат- и хлорид-ионов.

ВВЕДЕНИЕ. Разработка новых и модификация известных функциональных материалов (ФМ) на основе фторидов редкоземельных элементов (РЗЭ), зависимость свойств ФМ от их стехиометрии требуют контроля содержания основных компонентов, в частности фтора [1—3]. Задачи, связанные с определением содержания фторидов на уровне $n \pm n \cdot 10\%$ мас., чаще всего решают методами гравиметрии, титриметрии, спектрофотометрии и ионометрии [4—7]. Последняя обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами — широким диапазоном определяемых содержаний фторид-ионов, достаточной селективностью и экспрессностью. Ионометрия представляется оптимальным методом контроля содержания фтора при отработке методов синтеза труднорастворимых функциональных материалов на основе неорганических фторидов.

Трудности определения фтора в неорганических фторсодержащих ФМ связаны, главным образом, с низкой растворимостью последних, возможными потерями фтора при разложении за счет неполного вскрытия образцов, высокой реакционной способностью и летучестью газообразных соединений фтора. Поэтому стадия пробоподготовки является наиболее сложной в анализе фторсодержащих ФМ, зачастую многостадийной и вносит существенный вклад в общую погрешность определения.

Традиционно широко используемые способы вскрытия фторсодержащих объектов для последующего определения фторид-ионов описаны в работах [4—9]. Анализ литературных данных показывает, что наиболее распространенными из

этих методов являются пирогидролитическое и сплавление, преимущественно щелочное.

Пирогидролитическое вскрытие требует подбора условий (температуры, времени и скорости отгонки, катализаторов) для каждого конкретного объекта, аппаратуры из дорогостоящих материалов и не исключает потерь фтора из-за взаимодействия с материалами оборудования и сорбции на ее поверхности.

Вскрытие фторсодержащих ФМ сплавлением, как и пирогидролитическое, требует посуды из специальных материалов, подбора плавня и условий вскрытия и не всегда позволяет определять F^- непосредственно в растворе после выщелачивания плава. Так, использование сплавления фторидов РЗЭ (прошедших высокотемпературную обработку) с $KNaCO_3$ для последующего титриметрического определения фтора показало, что воспроизводимые результаты получаются только при анализе CeF_3 [10]. Карбонатное сплавление оказалось неэффективным при ионометрическом определении фтора в сложных фторидах общей формулы $Me(SbF_6)_x$ ($Me = Mn, Pr, La, Ce$) [11], а при анализе сложных бинарных фторидов РЗЭ ($LnF_3 \rightarrow MeF_x$; $Me = Mg, Bi$) после окислительного сплавления с $KNaCO_3$ и $K_2S_2O_8$ образцы дополнительно обрабатывали раствором комплексообразователя (ЭДТА) и отфильтровывали нерастворившиеся компоненты [12, 13].

Способы вскрытия, основанные на рациональном сочетании процедуры разложения с получением аналитической формы для последующего прямого или косвенного титриметрического определения фтора, были реализованы при анализе

образцов ряда фторидов лантанидов, не подвергавшихся резистивному или электронно-лучевому испарению в вакууме [14, 15].

Для ионометрического определения фтора во фторсодержащем минеральном сырье (в том числе флюоритах, редкоземельных концентратах) после сплавления с KNaCO_3 предложен подход, основанный на термодинамическом анализе систем F^- —(ион металла-комплексобразователя)—вода, позволяющий подобрать условия, при которых в системах F^- — Me^{n+} — H_2O ($\text{Me} = \text{Al}^{3+}, \text{Be}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Zr}^{4+}, \text{U}^{4+}$) равновесие смещено в сторону выделения свободного фторид-иона. Однако по признанию самих авторов предложенный подход непригоден для рутинного анализа, поскольку требует точного знания концентраций компонентов в анализируемых объектах [16].

Можно констатировать, что задача разработки универсальных способов перевода в раствор труднорастворимых неорганических фторидов с целью дальнейшего определения в них фтора далека от своего оптимального решения.

Цель настоящей работы состояла в поиске простых способов вскрытия функциональных материалов на основе труднорастворимых неорганических фторидов РЗЭ реагентами-комплексобразователями для последующего определения n — $n \cdot 10$ % мас. фторид-ионов прямым потенциометрическим (с помощью фторселективного электрода) методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В работе использовали реагенты квалификации не ниже ч.д.а. Стандартный раствор фторид-ионов с концентрацией F^- , равной $1 \cdot 10^{-1}$ М, готовили из точной навески (2.0994 г предварительно высушенного при 150°C в течение 3 ч NaF ос.ч. в 0.5 дм^3 воды). Использовали: 40 %-й раствор KOH ос.ч.; растворы K_2CO_3 (30 г K_2CO_3 в 30 — $40 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}$); HNO_3 и HCl 1:1 и 1:3. 0.1 М раствор FeCl_3 (готовили из точной навески Fe карбонильного ос.ч. растворением в смеси $\text{HCl}_{\text{конц}}:\text{HNO}_{3 \text{ конц}} = 3:1$ согласно [17]). Работали с 0.05 М фиксанальным раствором ЭДТА.

Буферный раствор для установления ионной силы (БРУИС) содержал в объеме 0.5 дм^3 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 безводного); $2.4 \text{ см}^3 \text{ CH}_3\text{COOH}_{\text{конц}}$; $\text{pH} 5.4 \pm 0.2$, $\mu \cong 1.7$.

Потенциалы измеряли на промышленном рН-метре – милливольтметре рН-121 (цена деления шкалы – 5 мВ, диапазон – 100 — 400 мВ). В ка-

честве индикаторного использовали фторселективный электрод ИСЭ-F-01, а в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М3. Взвешивание производили на аналитических весах ВЛА-200 М (ГОСТ 24104-80) с погрешностью ± 0.0002 г.

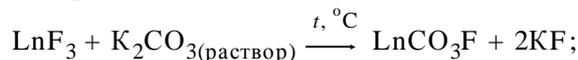
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. В качестве вскрывающих реагентов для труднорастворимых материалов на основе фторидов лантанидов с целью последующего ионометрического определения фтора были испытаны растворы соединений, составляющие которых образуют устойчивые комплексы как с F^- , так и с ионами РЗЭ. Известно, что катионы РЗЭ (Ln) могут образовывать как однородно-, так и разнолигандные комплексы с гидроксо- и карбонат-ионами (LnCO_3OH , $\text{LnO}(\text{OH})$, $\text{Ln}(\text{OH})_2^+$ и др.) [18]. Показатели констант устойчивости моногидроксикомплексов лантанидов (LnOH^{2+}) имеют величины порядка 3–4 и в случае Ce^{4+} — 13–15 [19, 20].

Способность лантанидов образовывать разнолигандные комплексы LnCO_3F при взаимодействии простых и сложных фторидов РЗЭ с концентрированными растворами карбонатов щелочных металлов позволила осуществить титриметрическое (с Th (IV) нитратом) определение F^- в ряде LnF_3 , не подвергавшихся высокотемпературной обработке [15], и ионометрическое определение 3.5 % мас. F^- в остатках после термического испарения в вакууме LnSF [14].

В этой работе нами испытана возможность растворения в щелочных реагентах (40—50 %-м K_2CO_3 и 40 %-м KOH) материалов на основе простых и сложных фторидов РЗЭ, полученных различными методами и прошедших обработку при $t \geq 700^\circ\text{C}$. Установлено, что образцы LnF_3 , LnF_{3-x} (в том числе остатки после термического испарения в вакууме) вскрываются растворами K_2CO_3 , а материал BaY_2F_8 — раствором гидроксида калия.

Для определения F^- -ионов мы предполагали использовать следующую схему анализа:

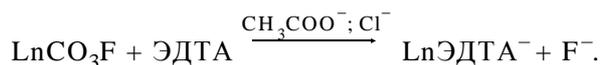
– вскрытие щелочным реагентом с вытеснением фторид-ионов в раствор и (или) их включением в разнолигандные комплексы:



– нейтрализация раствора $\text{HCl}(\text{HNO}_3)$ до $\text{pH} \sim 5$ — 6 ;

– ионометрическое определение F^- в присутствии БРУИС с высоким содержанием ЭДТА (связывает ионы лантанидов в прочные комплексы),

ацетат- и хлорид- ионов (препятствуют образованию разнолигандных комплексов Ln—ЭДТА—F):



Анализ образцов YF_3 (остатки после термического испарения в вакууме) и BaY_2F_8 на содержание F^- , проведенный по описанной схеме, показал, что для получения удовлетворительной сходимости необходимо большее число (7—10) параллельных определений, а в случае BaY_2F_8 найденное содержание фтора существенно (приблизительно на 7 % мас.) занижено по сравнению с определенным альтернативным методом. Все это в сочетании с длительностью процедуры вскрытия в случае образцов LnF_3 , прошедших высокотемпературную обработку, показывает, что испытанные щелочные реагенты не могут быть рекомендованы как универсальные растворители при ионометрическом определении фтора в материалах на основе фторидов РЗЭ при содержаниях F^- $n \cdot 10$ % мас.

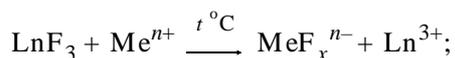
В качестве вскрывающих реагентов были испытаны также растворы солей алюминия, железа, циркония, образующих прочные фторидные комплексы.

В литературе описана возможность вскрытия фторидов лантанидов солями Al (III) [21]. Установлено также, что LnF_3 и LnSF вскрываются в кислой среде растворами солей Al (III), Fe (III), Zr (IV), что предполагалось использовать для косвенного (по содержанию не связанного в комплекс иона металла) титриметрического определения F^- -ионов. Однако из-за невозможности получить фторидные комплексы MeF_x^{n-x} постоянного состава не удалось добиться хорошей сходимости результатов [14].

В данной работе изучена возможность ионометрического определения F^- после разрушения комплекса MeF_x^{n-x} за счет связывания Me^{n+} в более прочный комплекс с другим лигандом.

Сопоставление рК устойчивости комплексов ряда ионов металлов (Me^{n+}) с фторид-ионами и ЭДТА (табл. 1) показало, что возможно ионометрическое определение F^- -ионов по следующей схеме:

– вскрытие фторидов РЗЭ растворами солей металлов, катионы которых образуют более прочные, чем Ln^{3+} , комплексы с F^- :



– обработка аликвотной части полученной

Т а б л и ц а 1

Значения рК комплексов металлов с фторид-ионами и ЭДТА [19, 20, 22]

| Ион металла | F^- , рК (1; 1,2; 1,2,3) | | | ЭДТА^{4-} , рК |
|------------------|-----------------------------------|-------|--------|-------------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 |
| Al^{3+} | 7.10 | 11.98 | 15.83* | 16.70 |
| | 6.13 | 11.15 | 15.05* | 16.50 |
| Fe^{3+} | 6.04 | 10.74 | 13.74* | 16.13 |
| | 5.28 | 9.30 | 12.06* | 24.23 |
| Zr^{4+} | 9.80 | 17.34 | 23.45 | 25.10 |
| | 8.80 | 16.12 | 21.94 | 29.50 |
| Y^{3+} | 4.81 | 8.54 | 12.14* | 28.10 |
| | | | | 18.11 |
| La^{3+} | 3.56 | — | — | 17.38 |
| | 2.77 | | | 15.50 |
| Ce^{3+} | 3.99 | 6.90 | — | 14.72 |
| | 3.20 | | | 16.07 |
| | | | | 15.81 |
| | | | | 15.39 |

* рК нейтральных комплексов в растворе.

пробы раствором БРУИС с высоким содержанием ЭДТА (связывает ионы лантанидов и металла вскрывающего раствора в существенно более прочные комплексы по сравнению с фторидными) и ацетат- и хлорид-ионов (препятствуют образованию разнолигандных фторидных комплексов с ЭДТА):



– ионометрическое определение F^- -ионов в полученном анализе.

Предварительными опытами было установлено, что для ионометрического определения F^- во фторидах лантанидов по предложенной схеме лучшим вскрывающим реагентом являются растворы солей Fe (III), что можно объяснить наименьшей прочностью комплексов FeF_x^{3-x} в ряду испытанных и высокой прочностью комплексов Fe (III)ЭДТА. Кроме того, высвобождению фторид-ионов из комплексов с Fe (III) должна способствовать склонность этого катиона к образованию хлоридных и ацетатных комплексов.

Методику определения F^- во фторидах лантанидов отработывали на высокостехиометричном образце фторида европия, в котором титриметри-

чески было установлено содержание Eu (III), равное $(72.71 \pm 0.46) \%$ мас. ($n = 4$; $S_r = 0.004$) при теоретическом 72.72% мас. по методике, описанной в работе [14].

Навески образца помещали в конические колбы вместимостью $50\text{--}75 \text{ см}^3$, прибавляли различные количества FeCl_3 и минеральных кислот, варьируя объемы и концентрации растворов. Накрывали колбу воронкой и нагревали на плитке при температуре $\sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ (не допуская кипения). После полного вскрытия образца раствор охлаждали, количественно переносили в мерную колбу вместимостью $100\text{--}250 \text{ см}^3$, доводили объем водой до метки и перемешивали. В полученных растворах ионометрически определяли содержания фторидов (как описано ниже) по градуировочному графику, построенному в координатах $E(\text{мВ}) = a\text{pF} + b$ (где a и b — эмпирически установленные коэффициенты в день проведения определения), в интервале содержаний $\text{F}^- 1 \cdot 10^{-1}\text{--}1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. При выборе оптимальной концентрации FeCl_3 в растворе для вскрытия мы стремились к тому, чтобы при растворении образовывались преимущественно наименее прочные комплексы состава 1:1 (FeF^{2+}).

Установлено, что для полного вскрытия $0.025\text{--}0.050 \text{ г}$ EuF_3 достаточно $7.5 \text{ см}^3 0.1 \text{ М}$ FeCl_3 и $10\text{--}20 \text{ см}^3 \text{ HCl}$ 1:3. При общем объеме раствора пробы 250 см^3 возможно дальнейшее ионометрическое определение F^- -ионов с использованием аликвот $\leq 20 \text{ см}^3$ (навеска 0.025 г) и $\leq 10 \text{ см}^3$ (навеска 0.05 г). Время растворения $1.5\text{--}2 \text{ ч}$. Оптимальный интервал кислотности, рекомендованный для ионометрического определения F^- -ионов, лежит в пределах рН $4\text{--}8$ [23], $3\text{--}9$ [24]. Нами было установлено, что в растворах анализируемых проб величина рН должна быть не ниже 4.7.

Содержание фтора в EuF_3 , найденное по градуировочным графикам, построенным последовательным разбавлением исходного стандартного раствора F^- в присутствии БРУИС (как с добавлением компонентов вскрывающей смеси в количествах, соответствующих их содержаниям в анализируемых растворах, так и без них), занижено — $(22.75 \pm 1.15) \%$ мас. ($n = 3$; $S_r = 0.02$) по сравнению с расчетным (27.28%).

Экспериментально установлено, что для устранения такой значительной систематической погрешности для нивелирования возможных влияний процедур пробоподготовки (вероятно, сорбции комплексов FeF_x^{3-x} на стенках посуды) со-

держание фторид-ионов необходимо определять по градуировочному графику, проведенному через ход анализа. Создать условия, полностью соответствующие процедуре вскрытия образцов и одинаковые для всех точек градуировочного графика в интервале содержаний $\text{F}^- 10^{-2}\text{--}10^{-4} \text{ М}$, методически сложно. Поэтому градуировочный график строили в более узком диапазоне концентраций фторидов — $10^{-3}\text{--}10^{-4} \text{ М}$.

Определение фторид-ионов проводили по следующей методике. В пять конических колб вместимостью $50\text{--}75 \text{ см}^3$ вводили по $7.5 \text{ см}^3 0.1 \text{ М}$ раствора FeCl_3 и $10\text{--}20 \text{ см}^3 \text{ HCl}$ (1:3). В первые две колбы вносили навески анализируемого образца (две параллельные пробы), в 3 оставшиеся добавляли $5.0, 3.0, 2.0 \text{ см}^3 0.1 \text{ М}$ стандартного раствора NaF и, соответственно, $4, 8$ и $16 \text{ см}^3 \text{ HCl}$ (1:3). Все колбы накрывали воронками, нагревали на плитке, не допуская кипения, до полного растворения образца, а затем охлаждали и переносили в мерные колбы. Для точек градуировочного графика конечные объемы растворов составляли $50, 100$ и 200 см^3 , а концентрации фторид-ионов в них — $1 \cdot 10^{-2}, 3 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$. Растворы проб разбавляли водой до объема 250 см^3 в мерных колбах соответствующей вместимости. По 10 см^3 каждого раствора для градуировочного графика и по $10\text{--}20 \text{ см}^3$ растворов проб вносили в мерные колбы вместимостью 100 см^3 , содержащие по 40 см^3 раствора БРУИС, разбавляли водой до метки и измеряли величину потенциала. За результат определения фтора в одной навеске принимали среднее значение C_{F^-} , полученное при анализе двух аликвот.

Помимо высокостехиометричного EuF_3 на содержание фтора были проанализированы оптический материал на основе BaY_2F_8 и образцы EuF_{2+x} , полученные при изучении растворимости EuF_2 в плаве эквимольной смеси $\text{KCl}\text{--}\text{NaCl}$ при $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

В BaY_2F_8 после кислотного вскрытия были определены содержания бария (гравиметрически) и иттрия (комплексометрически), которые составили $32.63 \pm 0.28 \%$ мас. ($S_r = 0.007$ при $n = 5$; $C_{\text{Ba}}^{\text{теор}} = 29.40 \%$ мас.) и $35.66 \pm 0.26 \%$ мас. ($S_r = 0.006$ при $n = 5$; $C_{\text{Y}}^{\text{теор}} = 38.06 \%$ мас.) соответственно.

В образцах EuF_{2+x} были определены содержания Eu^{2+} и Eu^{3+} . Методика определения основана на взаимодействии Eu (II) с солями ванадия (V) непосредственно в процессе разложения об-

разцов в среде фосфорной кислоты с последующим измерением светопоглощения раствора KMnO_4 после его взаимодействия с восстановленной формой реагента — окислителя (V (IV)). Общее содержание европия определяли спектрофотометрически с арсенатом III после жесткого кислотного вскрытия [25].

По найденным массовым долям разновалентных форм Eu (II, III) (табл. 2) рассчитывали теор.

Т а б л и ц а 2

Результаты определения разновалентных форм европия (% мас.) в $\text{EuF}_{2+x} + \text{KCl—NaCl}$ ($n = 3-5$, $P = 0.95$)

| Содержание EuF_2 в исходной шихте (% мас., теор.) | Eu (II) (S_r) | Eu (общий) (S_r) | Eu (III) |
|--|----------------------------|----------------------------|----------|
| 5 | 2.50 ± 0.13 (0.025) | 3.59 ± 0.19 (0.021) | 1.09 |
| 10 | 2.34 ± 0.14 (0.024) | 4.38 ± 0.08 (0.007) | 2.04 |
| 20 | 2.08 ± 0.31 (0.061) | 4.61 ± 0.15 (0.013) | 2.53 |

ретическое содержание F^- в анализируемых образцах. Несоответствие содержаний форм европия, введенных в шихту и найденных в образцах плава, связано, очевидно, с низкой растворимостью фторидов Eu (II, III) в расплаве KCl—NaCl . Правильность результатов определения фторид-ионов контролировали варьированием навесок, методом добавок, а в случае BaY_2F_8 определение фтора проводили также косвенным комплексометрическим методом после сплавления навесок образцов со смесью SiO_2 и KNaCO_3 и осаждения F^- из раствора после выщелачивания плава в виде PbFCl с последующим титрованием ЭДТА непрореагировавшего избытка свинца [4].

Результаты определения фтора разработанным ионометрическим методом в различных материалах на основе фторидов РЗЭ приведены в табл. 3. Полученные данные показывают, что методика характеризуется удовлетворительной сходимостью. Содержания фтора, найденные в EuF_3 и BaY_2F_8 , хорошо согласуются с расчетными и определен-

ными альтернативным методом и подтверждают высокую стехиометричность первого материала и нестехиометричность второго, что согласуется с результатами определения других компонентов данных образцов, а также с данными рентгенофазового анализа.

Заниженные по сравнению с расчетными содержания F^- в образцах $\text{EuF}_{2+x} + \text{KCl—NaCl}$ подтверждают представления о том, что при растворении фторидов РЗЭ в солевых расплавах могут протекать обменные реакции, сопровождающиеся образованием различных фторхлоридов, оксохлоридов (фторидов) [26, 27].

Эти представления косвенно подтверждаются данными спектроскопии диффузного отражения: вид полос отражения, соответствующих $4f-4f$ -переходам Eu (III) в ИК-области, искажен по сравнению с полосами EuF_3 .

Таким образом, установлена возможность ионометрического определения фторид-ионов в материалах на основе труднорастворимых фторидов РЗЭ после вскрытия комплексообразующими реагентами. При растворении образцов солями железа (III) с последующим связыванием Fe (III) и Ln (III) в комплекс с ЭДТА возможно определение $n \cdot 10$ % мас. фторид-ионов с удовлетворительной правильностью и сходимостью. Методика может быть использована при отработке методов

Т а б л и ц а 3

Результаты определения фтора в материалах на основе фторидов РЗЭ после вскрытия образцов раствором FeCl_3 (навески 0.025—0.250 г; $n=5$; $P=0.95$)

| Образец | Содержание фтора, % мас. | | |
|--|--------------------------|-----------------------------|--|
| | Расчетное | Найденное (S_r) | Найденное альтернативным методом (S_r) |
| EuF_3 | 27.28 | 27.23 ± 0.51 (0.015) | — |
| BaY_2F_8 | 32.54 | 31.25 ± 0.61 (0.016) | 31.81 ± 0.24 (0.006) |
| $\text{EuF}_{2+x} + \text{KCl—NaCl}$ (5 % EuF_2 в исходной шихте) | 1.04 | 0.84 ± 0.04 (0.041) | — |
| $\text{EuF}_{2+x} + \text{KCl—NaCl}$ (10 % EuF_2 в исходной шихте) | 1.36 | 0.94 ± 0.03 (0.023) | — |
| $\text{EuF}_{2+x} + \text{KCl—NaCl}$ (20 % EuF_2 в исходной шихте) | 1.47 | 0.95 ± 0.06 (0.043) | — |

синтеза материалов на основе простых и сложных фторидов редкоземельных элементов и при изучении их растворимости в различных расплавах.

РЕЗЮМЕ. Розроблено методику розкриття зразків матеріалів на основі важкорозчинних фторидів рідкоземельних елементів розчинами солей Fe (III) з наступним йонометричним визначенням фтору в присутності буферного розчину БРУІС з високим вмістом ЕДТА, ацетат- і хлорид-йонів.

SUMMARY. The technique of decomposition of samples of the materials based on hard-to-decompose fluorides of rare-earth elements by Fe (III) salts solutions with subsequent determination of fluorine with fluoride-selective electrode in the presence of buffer solution BSSIS with high concentrations of EDTA, acetate- and chlorides-ions is developed.

1. Бланк А.Б. // Функциональные материалы для науки и техники. -Харьков: Ин-т монокристаллов, 2001. -С. 355—380.
2. Федоров В.Д., Сахаров В.В., Басков П.Б. и др. // Рос. хим. журн. (Журнал рос. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева). -2001. -45, № 5–6. -С. 51—57.
3. Zinchenko V.F., Efyushina N.P., Eoryomin O.C. et al. // J. Alloys and Compounds. -2002. -№ 347. -Р. 1—3.
4. Николаев Н.С., Суворова С.Н., Гурович Е.И. и др. Аналитическая химия фтора. -М.: Наука, 1970.
5. Уильямс У.Дж. Определение анионов. -М.: Химия, 1982.
6. Киселева Е.К. Анализ фторсодержащих соединений. -М.:Л.: Химия, 1966.
7. Хализова В.А., Столярова И.А., Хитров В.Г., Сорокин И.В. Определение кремния и алюминия в минеральном сырье. -М.: Недра, 1982.
8. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. Пер. с англ. / Под ред. А.И. Бусева и Н.В. Трофимова. -М.: Химия, 1984.
9. Campbell A.D. // Pure and Appl. Chem. -1987. -59, № 5. -Р. 696—702.
10. Chiviriyova N.A., Lasovskaya O.N., Antonovich V.P.

et al. // Functional materials. -2001. -8, № 3. -Р. 555—559.

11. Ponikvar M., Pihlar B., Zemva B. // Analyt. Chim. Acta. -2000. -48, № 1. -Р. 113—118.
12. Мищенко В.Т., Целик Е.И., Шилова Л.П. и др. // Заводск. лаборатория. -1984. -51, № 7. -С. 4—7.
13. Мищенко В.Т., Шилова Л.П., Целик Е.И. и др. // Укр. хим. журн. -1986. -52, № 6. -С. 638—640.
14. Антонович В.П., Чивирева Н.А., Стоянова И.В. и др. // Журн. аналит. химии. -2003. -58, № 11. -С. 1165—1171.
15. Киселев Ю.М., Мартыненко Л.И. // Заводск. лаборатория. -1973. -39, № 6. -С. 662—663.
16. Бебешко Г.И. // Журн. аналит. химии. -2004. -59, № 6. -С. 595—599.
17. Лазарев А.И., Харламов И.П., Яковлев П.Я., Яковлева Е.Ф. Справочник химика-аналитика. -М.: Металлургия, 1976.
18. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. -М.: Колос, 2003.
19. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Химия, 1989.
20. Справочник химика. Т. III. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. -М.: Химия, 1964.
21. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. -М.: Наука, 1966.
22. Critical Survey of Stability Constants of EDTA Complexes. IUPAC Chemical Data Ser. -№ 14. -Oxford: Pergamon Press, 1977.
23. Камман К. Работа с ионселективными электродами. -М.: Мир, 1980.
24. Демина Л.А., Краснова Н.Б., Юрищева Б.С., Чунахин М.С. Ионметрия в неорганическом анализе. -М.: Химия, 1991.
25. Стоянов А.О. // Тез. доп. XII конф. молодых ученых та студентів-хіміків південного регіону України. -Одеса, 7–8 грудня 2009 р. -Одеса: Акваріум, 2009. -С. 59.
26. Lambrecht V.G., Robbins Jr.M., Sherwood R.C. // J. Solid State Chem. -1974. -10, № 1–4. -Р. 1—4.
27. Новоселова А.В., Хохлов В.А., Шишкин В.Ю. // Журн. прикладн. химии. -2001.-74, № 10. -С. 1622—1627.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса
Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 27.01.2010