

■ ПРИМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ / USE OF REFERENCE MATERIALS

DOI: 10.20915/2077-1177-2019-15-1-29-38

УДК 006.9:546.87:546.273:543.426

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ СТЕКЛОВИДНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

© В. В. Борисова, В. А. Кутвицкий, Е. В. Миронова, И. А. Романова, О. И. Останина

ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА),
г. Москва, Российская Федерация
E-mail: vv_borisova@mail.ru
ORCID: 0000-0003-4701-5288

Поступила в редакцию 13 декабря 2018 г., после доработки – 20 января 2019 г.

Принята к публикации – 02 февраля 2019 г.

Введение. Для анализа огромного числа оксидных материалов используются современные экспрессные методы аналитического контроля, возможности которых ограничиваются отсутствием универсальных гомогенных, однородных образцов сравнения. Наиболее эффективным способом приготовления таких образцов сравнения является метод стеклования. Наибольший интерес представляют стеклообразные образцы висмутборатных систем. Ранее висмутатно-боратные стеклообразные образцы были использованы в качестве образцов сравнения для определения состава сложных оксидных систем рентгенофлуоресцентным методом (РФЛА). **Цель работы.** Рассмотрены проблемы синтеза и применения висмутатно-боратных стеклообразных образцов сравнения для определения содержания переходных элементов в составе оксидных соединений и смесей методом люминесцентного анализа.

Методы исследования. В качестве метода исследования применяли люминесцентный метод анализа, обладающий большой селективностью и низкими пределами обнаружения элемента-примеси в контролируемых объектах (обычно составляют $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ % масс.).

Результаты. Показано, что висмутатно-боратные стеклообразные образцы обладают способностью к люминесценции под действием ультрафиолетового излучения в видимом диапазоне при температуре 77 К. Установлено, что введение в состав образцов оксидов переходных и редкоземельных элементов приводит к тушению экситонной полосы излучения стекол при температуре 77 К и появлению полос характеристического излучения ионов РЗЭ как при температуре 77 К, так и при температуре 298 К. Обнаружено, что стеклообразные образцы, легированные оксидами переходных элементов, тушат люминесценции как ионов висмута, так и ионов РЗЭ при температуре 77 К. По результатам исследования разработаны методики определения содержания элементов тушителя в оксидных материалах и оценены их метрологические характеристики.

Ссылка при цитировании:

Борисова В. В., Кутвицкий В. А., Миронова Е. В., Романова И. А., Останина О. И. Использование висмутсодержащих стекловидных образцов для определения переходных элементов люминесцентным методом // Стандартные образцы. 2019. Т. 15. № 1. С. 29–38. DOI 10.20915/2077-1177-2019-15-1-29-38.

For citation:

Borisova V. V., Kutvitsky V. A., Mironova E. V., Romanova I. A., Ostanina O. I. Bismuth-Containing Glassy Reference Materials for Establishing the Content of Transition Elements using Luminescent-based Methods. Reference materials. 2019; 15 (1): 29–38. DOI 10.20915/2077-1177-2019-15-1-29-38. (In Russ.).

* Материалы данной статьи переведены на английский язык и опубликованы в сборнике «Reference Materials in Measurement and Technology», издательство Springer

Ключевые слова: висмутатно-боратные стекловидные образцы, люминесценция, спектры люминесценции, ионы редкоземельных элементов, тушение люминесценции, переходные элементы, градуировочная зависимость, метрологические характеристики

DOI: 10.20915/2077-1177-2019-15-1-29-38

BISMUTH-CONTAINING GLASSY REFERENCE MATERIALS FOR ESTABLISHING THE CONTENT OF TRANSITION ELEMENTS USING LUMINESCENT-BASED METHODS

©Valentina V. Borisova, Valentin A. Kutvitsky, Elena V. Mironova, Inna A. Romanova, Olga I. Ostanina

MIREA – Russian Technological University (RTU MIREA),
 Moscow, Russian Federation
 E-mail: vv_borisova@mail.ru
 ORCID: 0000-0003-4701-5288

Received – 13 December, 2018; Revised – 20 January, 2019

Accepted for publication – 02 February, 2019

Modern express methods of analytical control are widely used for monitoring the quality of oxide materials. However, the possibilities of these methods are currently limited by the lack of versatile homogeneous reference materials (RMs). Such RMs can be produced most effectively by vitrification methods. In this connection, glassy RMs based on bismuth-borate systems are of great interest. In the earlier research, bismuth-borate RMs were used for comparison purposes in determining the composition of complex oxide systems using the X-ray fluorescence method.

This work considers issues associated with the synthesis and application of bismuth-borate glassy RMs for determining the content of transition elements in oxide compounds and mixtures using luminescence analysis.

Luminescence analysis was used as a research method due to its high selectivity and low detection limits with respect to elemental impurities in controlled objects (usually constituting $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ wt %).

Bismuth-borate glassy RMs are shown to be capable of luminescence under UV radiation in the visible range at the temperature of 77 K. It is established that the introduction of the oxides of transition and rare earth elements (REE) into the RM composition leads to the quenching of the exciton emission band in the glasses studied at 77 K, as well as to the appearance of bands typical of REE ion radiation both at 77 K and at 298 K. Glassy RMs doped with transition-element oxides are found to quench the luminescence of both bismuth and REE ions at the temperature of 77 K. On the basis of the results obtained, procedures for determining the content of quenching elements in oxide materials have been developed. The metrological characteristics of these procedures have been evaluated.

Keywords: bismuth-borate glassy reference materials, luminescence, luminescence spectra, rare-earth ions, luminescence quenching, transition elements, calibration dependency, metrological characteristics

Используемые в статье сокращения:

РФЛА – рентгенофлуоресцентный анализ
 РЗЭ – редкоземельные элементы
 Ос. ч – особо чистый
 ААА – атомно-абсорбционный анализ
 ОС – образец сравнения
 РЗИ – редкоземельный ион
 ВТСП – высокотемпературный сверхпроводник
 ЛюмА – люминесцентный анализ

Abbreviations used in the article:

XRFA – X-ray fluorescence method
 REE – rare earth elements
 Ex. c – extra clean
 AAA – atomic absorption analysis
 RS – reference sample
 REI – rare earth ion
 HTSC – high temperature superconductor

Введение

Интенсивное развитие производства новых материалов для современной техники требует разработки и совершенствования методов контроля их качества и, прежде всего, создания эффективных стандартных образцов состава для их использования в инструментальных методах анализа.

Перспективным способом синтеза стандартных образцов состава является получение их путем стеклования из расплавленного состояния. Эффективной смесью при проведении стеклования является смесь оксидов висмута и бора. Образцы, полученные на основе этой стеклообразующей матрицы, успешно используются в рентгенофлуоресцентном анализе элементов в составе сложных оксидных материалов [1].

Для висмутатно-боратных стекол характерно явление люминесценции при криогенных температурах. Введение примесных элементов переходных металлов может привести к изменению характера спектра собственной люминесценции стекла и позволит количественно определить содержание этих элементов.

Материалы и методы

Для получения стеклообразной матрицы оксиды висмута, бора (ос. ч) и другие компоненты оксидной смеси тщательно смешивали в агатовой ступке, переносили в платиновый тигель, который потом помещали в муфельную печь, где подвергали ступенчатому нагреву до температуры плавления ($T_{пл.} = 1273\text{--}1373\text{K}$) с последующей выдержкой расплава в течение 1 часа. Затем расплав выливали в тигель и после завершения процесса стеклования помещали в закалочную печь, где при температуре 673K проводили послезакалочный отжиг в течение 12 часов с последующим охлаждением в печи до комнатной температуры. По описанной технологии были получены стандартные образцы, содержащие 70 % масс. Bi_2O_3 , (30-X-Y) % масс. B_2O_3 , X (0–2 %) % масс. Ln_2O_3 (Ln = Sm, Eu, Tb, Dy, Tm), Y (0–1 %) % масс. (Y = CuO , Fe_2O_3 , Co_2O_3). Качество полученных образцов сравнения оценивали по результатам рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3М, Буревестник, Россия) и по измерению величины микротвердости (микротвердомер ПМТ-3М, АО «ЛОМО», Россия). Однородность стеклообразных образцов проводили по алгоритму, установленному в ГОСТ 8.531 [2], по результатам измерения микротвердости методом Виккерса.

Для определения содержания контролируемых элементов в оксидных материалах использовали люминесцентный метод анализа.

Измерения проводили на установке, где источником возбуждения служила ртутная лампа СВД-120А, помещенная в светонепроницаемый кожух. На выходе источника после диафрагмы располагался широкополосный стеклянный светофильтр УФС-2 (ООО «Арли», Россия) для выделения ультрафиолетового участка спектра (границы пропускания: 250–400 нм). Преобразование возбуждающего потока осуществляли кварцевыми линзами (материал линзы КУ 1) и зеркалом, в результате чего на поверхности образца получали уменьшенное изображение диафрагмы источника (около 10 мм). После этого возбуждающий поток проходил через оптический модулятор, который осуществлял его 100 % модуляцию и вырабатывал синхронимпульсы для запуска задающего генератора. Люминесцентное излучение собиралось световодом и поступало на щель призматического монохроматора SPM-2 («Карл Цейс Йена», Германия). Монохроматор дополнили системой развертки спектра и блоком фотоэлектрической регистрации. Для повышения чувствительности в данной установке использовали метод фазочувствительного усиления с синхронным детектированием. Запись спектров проводили на самопишущем потенциометре КСП-4 (ООО «Манометр», Россия). Конструкция кюветного отделения позволяла проводить люминесцентные исследования при охлаждении кюветы жидким азотом и при комнатной температуре.

В качестве альтернативных методов для определения содержания переходных элементов в составе образцов (в частности, меди) использовали методы рентгенофлуоресцентного (РФЛА) и атомно-абсорбционного анализа (ААА). РФЛА проводили на рентгеновском спектрометре VRA-33 («Карл Цейс Йена», Германия). Первичное излучение формировалось в рентгеновской трубке с хромовым или медным анодом (напряжение и ток накала рентгеновской трубки: 40 кВ и 35 мА соответственно). Детекторами служили сцинтиляционный и пропорциональный проточный счетчики, используемые в тандеме. В качестве кристаллов-анализаторов использовали кристаллы LiF или графит.

Для проведения атомно-абсорбционного метода анализа использовали атомно-абсорбционный спектрометр с термической активацией пробы в кювете Львова в атмосфере аргона «Квант – Z.ЭТА» (ООО «КОРТЭК», РФ).

Устойчивость к воздействию окружающей среды была оценена по Р 50.2.031 [3]. В качестве аттестуемой характеристики использовали величину интенсивности люминесцентного излучения стеклообразного образца. Значение аттестованной характеристики образца

сравнения (ОС) изменялась в пределах погрешности ОС при соблюдении условий хранения и применения в течение 3 лет.

Результаты исследования и их обсуждение

До настоящего времени не проводились люминесцентные исследования возможности применения висмутатно-боратных стеклообразных образцов для определения переходных элементов и редкоземельных ионов (РЗИ) в составе сложных оксидных систем с использованием эффекта тушения собственной полосы люминесценции РЗИ и экситонной полосы излучения ионов Bi^{3+} при температуре 77К.

Спектр люминесценции стеклообразного образца состава 70 % масс. Bi_2O_3 –30 % масс. B_2O_3 , образующийся при его облучении светом с длиной волны, соответствующей краю полосы поглощения, при $T=77\text{K}$ представляет собой широкую ассиметричную полосу в области 400–600 нм с максимумом, соответствующим 520 нм (рис. 1). Ширина полосы люминесценции связана с процессами электрон-фононного взаимодействия, и форма спектра люминесценции зависит от значения параметра Хуана-Риса [4].

I_{lum} , усл. ед.

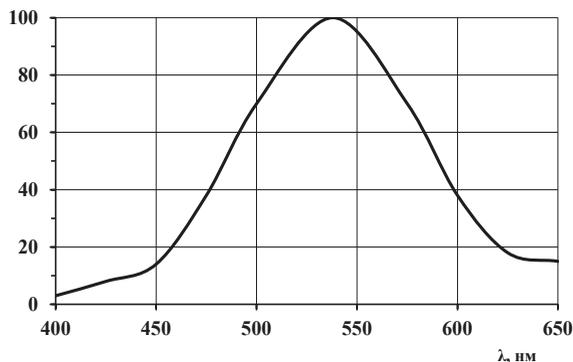


Рис. 1. Спектр люминесценции висмутатно-боратного стеклообразного образца при $T=77\text{K}$

Fig. 1. Luminescence spectrum of a bismuth-borate glassy RM at $T=77\text{K}$

Спектр люминесценции висмутатно-боратных стеклообразных образцов по своей форме и положению максимума идентичен спектрам люминесценции кристаллов со структурой эвлитина. Это объясняется тем, что ион Bi^{3+} представляет собой ртутеподобный катион с электронной конфигурацией $5d^{10}6s^2$ и энергетическая схема уровней Bi^{3+} соответствует общей схеме других ртутеподобных ионов (Tl^+ , Pb^{2+}) [5]. Основное состояние иона висмута – $^1\text{S}_0$. Возбужденные уровни

соответствуют конфигурации $6s6p$: триплетные $^3\text{P}_0$, $^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_2$ и синглетный $^1\text{P}_1$. В полосах оптического поглощения и возбуждения фотолюминесценции реализуются переходы $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ и $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$, первый из которых является более длинноволновым. Характерным свойством висмутсодержащих кристаллов является широкополосная люминесценция, связанная с самым нижним разрешенным переходом $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$. Следовательно, излучательный процесс в висмутатно-боратных стеклообразных образцах можно отнести к $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ переходу иона Bi^{3+} . Можно предположить, что в стеклообразных образцах есть такие же кластеры типа $[\text{BiO}_6]^9-$, как в германозелитине, участвующие в процессе излучения. На основании чего можно говорить об экситонном механизме переноса заряда.

Люминесцентные свойства висмутатно-боратных стекол успешно использованы для фазового анализа висмутсодержащих систем и могут в элементном анализе применяться для аналитического определения элементов-тушителей люминесценции, которые подавляют излучение активаторов. Тушители люминесценции подавляют излучение активаторов за счет наличия у них полосы переноса заряда, максимумы которых находятся в ультрафиолетовой области спектра, но интенсивность их настолько велика, что хвост этих полос простирается в видимую и даже в ближнюю инфракрасную область (Fe^{3+}). Полоса переноса заряда тушит свечение всех активаторов, полосы испускания которых перекрываются ею [7]. Тушение того или иного вида обычно вызывают ионы переменной степени окисления, ионы металлов переходной группы, в особенности Fe, Co, Ni.

При введении в состав висмутатно-боратной матрицы индивидуальных оксидов переходных элементов (CuO , Fe_2O_3 , Co_2O_3) установлен эффект тушения интенсивности экситонной полосы люминесценции Bi^{3+} ($\lambda_{\text{max}}=520\text{ nm}$). Зависимости интенсивности люминесценции висмутатно-боратных стеклообразных образцов, легированных оксидами некоторых переходных элементов, представлены на рис. 2.

Установлено, что зависимость относительной интенсивности люминесценции ионов Bi^{3+} от концентрации переходного элемента в висмутатно-боратных стеклообразных образцах имеет сложный характер. Анализ экспериментальных результатов позволил предположить, что уменьшение интенсивности излучения ионов Bi^{3+} происходит по гиперболическому закону и предложить для описания зависимости величины относительной люминесценции от содержания иона переходного элемента уравнение Штерна-Фольмера:

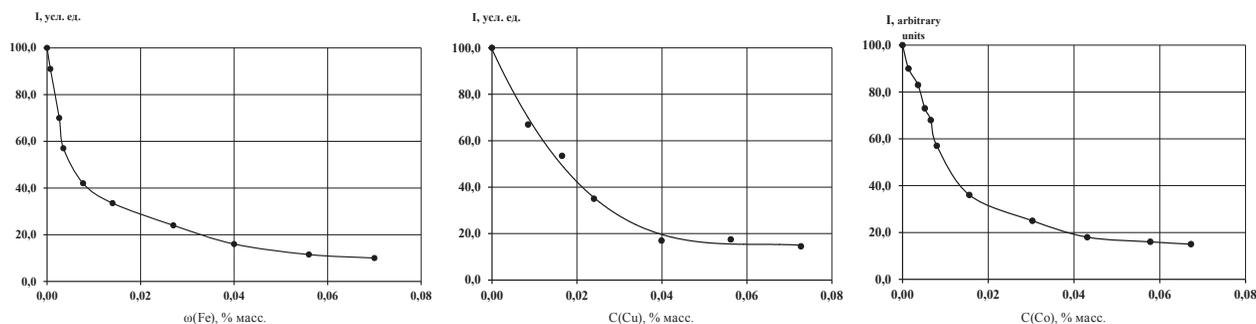


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции висмутатно-боратных стекловидных образцов, легированных оксидами Fe (III), Co (III), Cu (II)

Fig. 2. Dependence of the luminescence intensity of bismuth-borate glassy RMs doped with Fe (III), Co (III), Cu (II) oxides

$$\frac{I_0}{I} = 1 + a \cdot C^b, \quad (1)$$

где: I_0 – интенсивность собственной люминесценции стекловидного образца состава 70 % масс. B_2O_3 –30 % масс. V_2O_5 ; I – интенсивность люминесценции стекловидных образцов состава 70 % масс. B_2O_3 –30 % масс. V_2O_5 , легированных оксидами переходных металлов; a – константа тушения; C – содержание иона переходного металла в стекловидном образце; b – параметр, учитывающий механизм взаимодействия (указывает на различные способы механизма тушения).

Построены градуировочные зависимости в координатах $\ln[(I_0/I)-1] = f(\ln C)$ (где I_0 и I – интенсивность люминесценции иона Bi^{3+} в образце, не содержащем и содержащем ионы переходного элемента соответственно, C – концентрация иона переходного элемента в образце). Данные представлены на рис. 3 и в табл. 1.

Наибольший эффект тушения собственной люминесценции ионов висмута наблюдали для образцов, содержащих ионы Cu^{2+} , в ряду Cu – Co – Fe примерно в 1,5 раза.

На основании установленного эффекта тушения люминесценции ионов висмута ионами меди в висму-

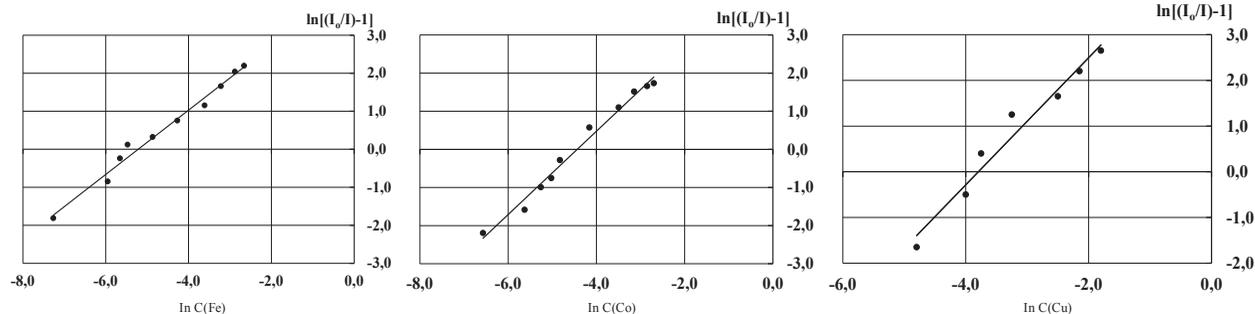


Рис. 3. Градуировочные зависимости для люминесцентного определения Fe, Co, Cu

Fig. 3. Calibration dependencies for the luminescence determination of Fe, Co, Cu

Таблица 1. Уравнения градуировочных зависимостей тушения люминесценции ионов Bi^{3+} в висмутатно-боратных стеклах, легированных ионами переходных элементов при $T=77\text{K}$ ($P=0,95$, $n=5$)

Table 1. Calibration dependence equations for luminescence quenching of Bi^{3+} ions in bismuth-borate glasses doped with transition element ions at $T = 77\text{K}$ ($P=0.95$, $n=5$)

Объект анализа	Анализируемый компонент	Уравнение градуировочной зависимости вида $\ln[(I_0/I)-1]=a+b \cdot \ln C$	R^2	C_{\min} , % масс.
Fe_2O_3	Fe	$\ln[I_0/I-1]=4,41+0,85 \cdot \ln C(\text{Fe})$	0,97	0,001
Co_2O_3	Co	$\ln[I_0/I-1]=4,85+1,09 \cdot \ln C(\text{Co})$	0,99	0,001
CuO	Cu	$\ln[I_0/I-1]=5,22+1,25 \cdot \ln C(\text{Cu})$	0,97	0,003

татно-боратных стеклообразных образцах разработана методика низкотемпературного люминесцентного определения содержания меди в висмутсодержащих высокотемпературных сверхпроводниках (Bi–BTCSP), имеющих большое практическое значение ввиду достаточной пластичности, отсутствия сильно летучих (Hg, TI–BTCSP), токсичных (Hg, TI–BTCSP) и дорогостоящих элементов (Y, PЗЭ–BTCSP). BTCSP – это фазы переменного состава. Их реальный химический состав отличается от состава, отраженного химической формулой. Содержание атомов висмута, стронция и кальция обычно взаимозависимы [7]. Были приготовлены стеклообразные образцы, легированные CuO и Bi–BTCSP состава $Bi_{2+x+z}Sr_{2-x-y}Ca_{n-1-z+y}Cu_{n-y}O_{4+2n+\delta}$, и изучены их люминесцентные свойства. На основании полученных экспериментальных данных построены уравнения градуировочных зависимостей, представленные в табл. 2.

Границы доверительных интервалов для коэффициентов «а» и «b» оценили при заданном уровне значимости $\beta=0,01$ по функции Лапласа. В этом случае натуральный логарифм коэффициента «а» может иметь значения $3,65 < \ln a < 5,12$, а коэффициента «b» – $1,19 < \ln b < 1,47$. Сопоставление уравнений, описывающих эти градуировочные зависимости, показало их совпадение в пределах доверительного интервала. Следовательно, для определения меди в составе Bi–BTCSP, содержащих на ряду с медью элементы, не участвующие в тушении ионов Bi^{3+} , можно использовать образцы сравнения, легированные только CuO.

Так как показатель степени в уравнении (1) больше единицы, можно предположить, что ионы меди одновременно участвуют в процессах тушения по различным механизмам (миграционный и мультипольный). Поскольку величина «b» незначительно больше единицы, то вкладом в тушение за счет мультипольного взаимодействия можно пренебречь [8].

Были оценены метрологические характеристики методики определения меди низкотемпературным люминесцентным методом в Bi–BTCSP состава $Bi_2Sr_2CuO_6$ (табл. 3) по РМГ 61–2010 [9]. Погрешность люминесцентного определения меди в BTCSP не превышает 0,05 в относительных единицах, предел определения – 0,001 % масс.

Правильность методики низкотемпературного люминесцентного метода определения меди установили также путем сопоставления ее результатов с результатами, полученными рентгенофлуоресцентным и атомно-абсорбционным методами (табл. 3).

Появление новых высокотемпературных сверхпроводящих фаз в системах Sr-Ln-Cu-O, Hg-Ce-Sr-Ca-Ln-Cu (Ln=La-Lu) вызывает необходимость контроля содержания элементов, входящих в их состав. Установлено, что введение в висмутатно-боратную стеклообразную матрицу оксидов редкоземельных ионов (PЗИ) (Sm, Eu, Tb, Dy, Tm) приводит к уменьшению интенсивности люминесцентного излучения ионов Bi^{3+} с увеличением содержания PЗИ при 77K (рис. 4а), которая (как и в случае присутствия в стеклообразных образцах переходных элементов) подчиняется закону Штерна-Фольмера. Наименьшее влияние на люминесценцию ионов Bi^{3+} оказывали ионы Dy^{3+} . При комнатной температуре в спектре висмутатно-боратного образца, легированного диспрозием, наблюдали две узкие полосы излучения с максимумом при 485 нм, соответствующую ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ переходу, и с максимумом 580 нм, соответствующую ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ переходу (рис. 4б).

Для изучения совместного влияния PЗИ и иона переходного элемента на собственную люминесценцию стеклообразных образцов были приготовлены висмутатно-боратные образцы, в матрицу которых вводили 0,5 % масс. Dy_2O_3 и CuO в концентрации от 0,001 до 0,25 % масс. Содержание Dy_2O_3 , равное 0,5 % масс.,

Таблица 2. Уравнения градуировочных зависимостей люминесценции висмутатно-боратных стекол при $T=77K$ от содержания меди ($n=5$, $P=0,95$)

Table 2. Equations for the calibration dependencies of the luminescence of bismuth-borate glasses at $T=77K$ on the copper content ($n=5$, $P=0.95$)

Объект анализа	Уравнение градуировочной зависимости вида $\ln[(I_0/I)-1]=a+b \cdot \ln C$	R^2	C_{min} , % масс.
CuO	$\ln[I_0/I-1]=4,88+1,25 \cdot \ln C(Cu)$	0,997	0,001
$Bi_2Sr_2CuO_6$	$\ln[I_0/I-1]=4,91+1,33 \cdot \ln C(Cu)$	0,996	0,001
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	$\ln[I_0/I-1]=4,12+1,31 \cdot \ln C(Cu)$	0,995	0,003
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	$\ln[I_0/I-1]=4,25+1,34 \cdot \ln C(Cu)$	0,996	0,001

Таблица 3. Метрологические характеристики определения содержания меди в $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$, с использованием различных инструментальных методов анализа ($P=0,95$, $n=5$)

Table 3. Metrological characteristics of the determination of copper content in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$, using various instrumental methods of analysis ($P=0,95$, $n=5$)

Метод анализа	Принятое опорное значение $C(\text{Cu})$, % масс.	Среднее арифм. значение результатов анализа $C(\text{Cu})$, % масс.	Оценка СКО повторяемости σ_p , % масс.	Оценка СКО внутрिलाб. прецизионности σ_R , % масс.	Оценка показателя правильности $\pm \Delta_c$, % масс.	Оценка показателя точности $\pm \Delta$, % масс.
Люма	0,13	0,14	0,0024	0,0024	0,0053	0,0071
	0,17	0,17	0,0029	0,0029	0,0065	0,0086
	0,28	0,27	0,0041	0,0041	0,0094	0,012
	0,34	0,34	0,0051	0,0051	0,012	0,015
РФЛА	0,13	0,14	0,0014	0,0014	0,0035	0,0045
	0,17	0,16	0,0016	0,0016	0,0043	0,0053
	0,28	0,29	0,0029	0,0029	0,0074	0,0094
	0,34	0,33	0,0033	0,0033	0,0086	0,011
ААА	0,13	0,14	0,0028	0,0028	0,0059	0,0080
	0,17	0,16	0,0032	0,0032	0,0069	0,0093
	0,28	0,29	0,0058	0,0058	0,012	0,017
	0,34	0,33	0,0066	0,0066	0,014	0,019

соответствовало максимально возможному его содержанию в диапазоне линейной зависимости собственной люминесценции Dy^{3+} от его концентрации при комнатной температуре. Исследовали люминесцентные свойства полученных стеклообразных образцов при температурах 77К и 298К (рис. 4).

Установлено, что 90% уменьшение интенсивности люминесценции при температуре 298К достигается

при содержании Dy^{3+} в образцах, равном 0,06% масс. Построена градуировочная зависимость в логарифмических координатах $\ln[(I_0/I)-1] = f(\ln C)$ для определения содержания меди в диапазоне от 0,001 до 0,06% масс. (где I_0 – интенсивность люминесценции Dy^{3+} в образце, не содержащем ионы Cu^{2+} ; I – интенсивность люминесценции Dy^{3+} в образце, содержащем ионы Cu^{2+} , C – концентрация ионов Cu^{2+}), представленная в табл. 4.

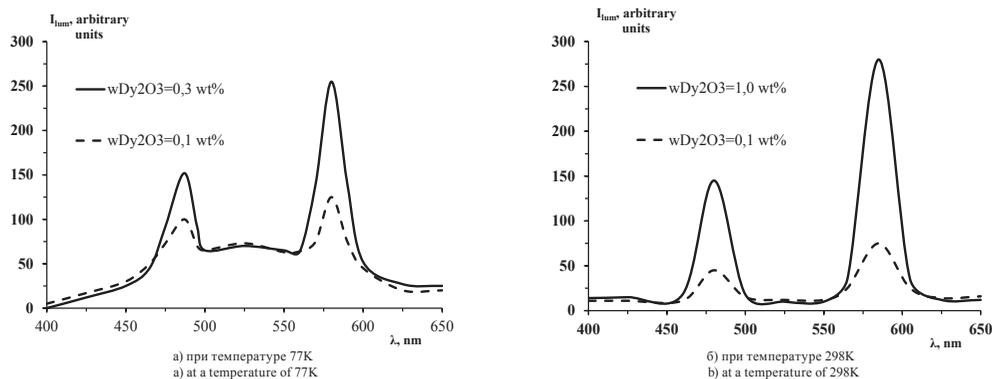


Рис. 4. Спектры люминесценции висмутатно-боратных стекол, легированных Dy_2O_3

Fig. 4. Luminescence spectra of bismuth-borate glasses doped with Dy_2O_3

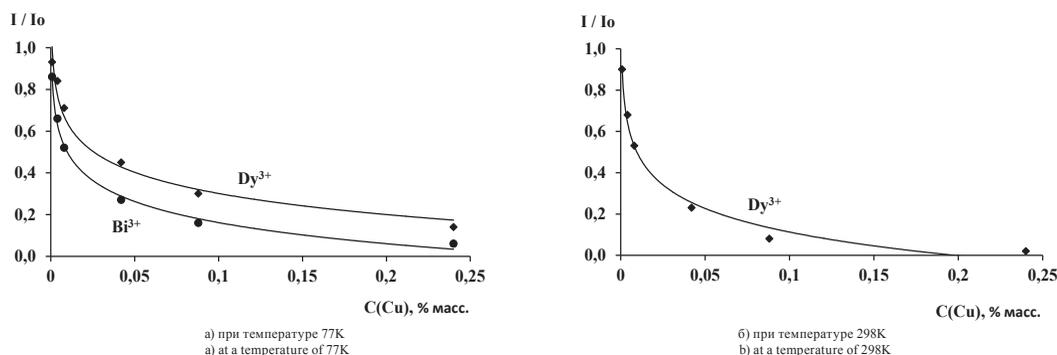


Рис. 5. Зависимости интенсивности люминесценции Bi^{3+} и Dy^{3+} в висмутатно-боратных стеклообразных образцах от содержания меди

Fig. 5. Dependencies of the luminescence intensity of Bi^{3+} and Dy^{3+} in bismuth-borate glassy RMs on the copper content

Таблица 4. Уравнение градуировочной зависимости люминесцентного определения содержания меди с использованием висмутатно-боратных стекол на основе 70 % масс. Bi_2O_3 –29,5 % масс. B_2O_3 –0,5 % масс. Dy_2O_3 при $T=298\text{K}$ ($P=0,95$, $n=5$)

Table 4. Calibration dependence equation for the luminescent determination of copper content using bismuth-borate glasses based on 70 wt% Bi_2O_3 –29.5 wt % B_2O_3 –0.5 wt % Dy_2O_3 at $T=298\text{K}$ ($P=0.95$, $n=5$)

Объект анализа	Анализируемый компонент	Уравнение градуировочной зависимости вида $\ln[(I_0/I) - 1] = a + b \cdot [\ln C(\text{Cu})]^{(1)}$	R^2	$C(\text{Cu})_{\text{min}}$, % масс.
CuO	Cu	$\ln[I_0/I - 1] = 5,01 + 1,03 \cdot \ln C(\text{Cu})$	0,992	0,001

¹⁾ I_0 – интенсивность люминесцентного излучения Dy^{3+} в стекловидном образце состава 70 % масс. Bi_2O_3 –29,5 % масс. B_2O_3 –0,5 % масс. Dy_2O_3

Полученные результаты показывают, что практически полное тушение люминесценции диспрозия наступает при содержании меди 0,06 % масс. (рис. 5б). Поэтому его люминесцентное определение невозможно при высоких концентрациях тушителей. Разработана методика люминесцентного определения содержания меди при комнатной температуре с использованием висмутатно-боратных стеклообразных образцов, легированных Dy_2O_3 .

Анализ спектров люминесценции висмутатно-боратных стеклообразных образцов при температуре 77К показал, что имеет место одновременное тушение ионами Cu^{2+} как люминесцентного излучения иона Bi^{3+} , так и иона редкоземельного элемента, что затрудняет возможность использования количественных характеристик процесса тушения люминесценции для определения элемента-тушителя. В связи с этим целесообразно для люминесцентного анализа элемента-тушителя с применением висмутатно-боратных стеклообразных образцов использовать комнатные температуры, при которых экситонные переходы ионов Bi^{3+} в процессе люминесценции играют очень малую роль.

Заключение

1. Висмутатно-боратные стеклообразные образцы люминесцируют при температуре 77К по экситонному механизму (так же, как и кристаллы германозвлитина). Излучательный процесс характеризуется наличием широкой спектральной полосы люминесценции, связанной с самым нижним разрешенным переходом $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ ионов Bi^{3+} . При комнатной температуре люминесцентное излучение ионов Bi^{3+} в образцах отсутствует.

2. Исследован процесс фотолюминесценции висмутатно-боратных стеклообразных образцов, легированных оксидами переходных и редкоземельных элементов, при температурах 77К и 298К. Установлено, что наличие в составе висмутсодержащих стеклообразных образцов ионов элементов-гасителей люминесценции (Cu, Co, Fe) приводит к тушению экситонной полосы собственного излучения ионов Bi^{3+} при температуре 77К. В ряду изученных элементов-гасителей люминесценции Cu–Co–Fe наибольший эффект тушения собственной люминесценции ионов висмута (примерно в 1,5 раза) наблюдали для образцов, содержащих ионы Cu^{2+} . Полученные зависимости интенсивности люминесцентного излучения ионов Bi^{3+} от содержания иона переходного элемента

описываются уравнением Штерна-Фольмера. В этих уравнениях коэффициенты для изученных переходных элементов различаются, что может быть использовано для определения содержания элементов-гасителей люминесценции в случае присутствия разных ионов переходных элементов.

3. Установлено, что люминесценция висмутатно-боратных стеклообразных образцов, активированных ионами редкоземельных элементов, при температуре 77К характеризуется наличием собственной экситонной люминесценцией стекол (Bi^{3+}) и линиями излучения иона элемента-активатора, обусловленных f-f-переходами между термами ионов редкоземельных элементов.

4. Установлено, что при совместном присутствии РЗИ (Dy) и ионов переходных элементов (Cu) в составе висмутатно-боратных стеклообразных образцов при

температуре 77К происходит тушение люминесценции лантаноида и собственного экситонного излучения стекол (Bi^{3+}) ионами переходного элемента.

5. Разработана методика низкотемпературного люминесцентного определения меди в Bi-ВТСП состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ с относительной погрешностью не более 0,05 и пределом определения 0,001 % масс. Установлено, что для определения меди в составе Bi-ВТСП, содержащих на ряду с медью элементы, не участвующие в тушении ионов Bi^{3+} , можно использовать образцы сравнения, легированные только оксидом меди. Правильность разработанной методики была проверена рентгенофлуоресцентным и атомно-абсорбционным методами анализа.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кутвицкий В. А., Борисова В. В., Миронова Е. В., Маруф М. Разработка способа синтеза многофункциональных стекловидных образцов на основе стеклообразующих флюсов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ // Стандартные образцы. 2015. № 4. С. 34–45.
2. ГОСТ 8.531-2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности. М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. 12 с.
3. Р 50.2.031-2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристики стабильности. М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. 7 с.
4. Пустоваров В. А. Спектроскопия редкоземельных ионов. Учебно-электронное текстовое издание, 2016. Екатеринбург: УрФУ. 69 с.; <https://stady.urfu.ru>
5. Шульгин Б. В., Полупанова Т. И., Кружалов А. В. и др. Ортогерманат висмута. Свердловск: Уральское отд. В/О «Внешторгиздат», 1992. 170 с.
6. Марфунин А. С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М.: Недра, 1985. 320 с.
7. Кравченко В. С. Химические и материаловедческие аспекты исследования поликристаллических висмутсодержащих высокотемпературных сверхпроводников // Успехи химии, 2008. Т. 77, № 6. С. 585–614.
8. Полуэктов Н. С. Спектроскопия в координационной и аналитической химии. Киев: Наукова Думка, 1990. 119 с.
9. РМГ 61–2010 ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: Стандартинформ, 2012. 58 с.

REFERENCES

1. Kutivitskij V. A., Borisova V. V., Mironova E. V., Maruf M. Development of the method of synthesis for polyfunctional vitreous samples on the basis of glassy flux in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ system. Reference materials. 2015;4:34–45 (In Russ.).
2. GOST 8.531-2002. State system for ensuring the uniformity of measurements. Reference materials of composition of solid and disperse materials. Ways of homogeneity assessment. IPK Izdatelstvo standartov, Moscow, 2002, 12 p. (In Russ.).
3. R 50.2.031-2003. State system for ensuring the uniformity of measurements. Reference materials for the composition and properties of substances and materials. Procedure for assessing stability characteristics. IPK Izdatelstvo standartov, Moscow, 2003, 7 p. (In Russ.).
4. Pustovarov V. A. Rare-earth ion spectroscopy. Electronic publication. UrFU, Ekaterinburg. 2016. 69 p. <https://www.stady.urfu.ru>
5. Shulgin B. V., Polupanova T. I., Kruzhalov A. V. et al. Bismuth Orthogermanate. Sverdlovsk, Vneshtorgizdat, 1992, 170 p. (In Russ.).
6. Marfunin A. S. Spectroscopy, luminescence and radiation centers in minerals. Moscow, Nedra, 1985, 320 p. (In Russ.).
7. Kravchenko V. S. Chemical and materials science aspects of the studies of polycrystalline bismuth-based high-temperature superconductors. Russian Chemical Reviews, 2008;77(6): 585–614 (In Russ.).
8. Poluektov N. S. Spectroscopy in coordination and analytical chemistry. Kiev, Naukova Dumka, 1990, 119 p (In Russ.).
9. RMG 61–2010 Accuracy, trueness and precision measures of the procedures for quantitative chemical analysis. Methods of evaluation. Standartinform, Moscow, 2012, 58 p (In Russ.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Борисова Валентина Васильевна – доцент кафедры метрологии и стандартизации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА).
Российская Федерация, 119454, Москва, проспект Вернадского, д. 78
e-mail: vv_borisova@mail.ru
ORCID: 0000-0003-4701-5288

Кутвицкий Валентин Александрович – профессор, профессор кафедры метрологии и стандартизации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА).
Российская Федерация, 119454, Москва, проспект Вернадского, д. 78
e-mail: kutvolga@yandex.ru

Миронова Елена Валерьевна – старший преподаватель кафедры аналитической химии имени Алимарина И. П. Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА).
Российская Федерация, 119454, Москва, проспект Вернадского, д. 78
e-mail: mironova_ev@mitht.ru

Романова Инна Алексеевна – аспирантка кафедры метрологии и стандартизации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА).
Российская Федерация, 119454, Москва, проспект Вернадского, д. 78
e-mail: romanova_i@mirea.ru

Останина Ольга Ивановна – доцент кафедры метрологии и стандартизации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА).
Российская Федерация, 119454, Москва, проспект Вернадского, д. 78
e-mail: ostanina@mirea.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Valentina V. Borisova – associate professor of the Department of metrology and standardization of Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «MIREA – Russian Technological University» (RTU MIREA).
78, Vernadskogo ave., Moscow, 119454, Russian Federation
e-mail: vv_borisova@mail.ru
ORCID: 0000-0003-4701-5288

Valentin A. Kutvitsky – professor, professor of the metrology and standardization Department of Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «MIREA – Russian Technological University» (RTU MIREA).
78, Vernadskogo ave., Moscow, 119454, Russian Federation
e-mail: kutvolga@yandex.ru

Elena V. Mironova – teacher, Department of Analytical Chemistry named Alimarin I. P. Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «MIREA – Russian Technological University» (RTU MIREA).
78, Vernadskogo ave., Moscow, 119454, Russian Federation
e-mail: mironova_ev@mitht.ru

Inna A. Romanova – post-graduate student of the Metrology and Standardization Department of Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «MIREA – Russian Technological University» (RTU MIREA).
78, Vernadskogo ave., Moscow, 119454, Russian Federation
e-mail: romanova_i@mirea.ru

Olga I. Ostanina – associate professor of the Department of metrology and standardization of Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «MIREA – Russian Technological University» (RTU MIREA).
78, Vernadskogo ave., Moscow, 119454, Russian Federation
e-mail: ostanina@mirea.ru