

УДК 544.6/621.039.542.4

І. В. Стоянова, В. Ф. Зінченко, Н. О. Чівірева, П. Г. Дога, Г. В. Вольчак*Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України**Вул. Люстдорфська дорога, 86, м. Одеса, 65080, Україна; e-mail: vfzinchenko@ukr.net*

ВИЯВЛЕННЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ФОРМ КОМПОНЕНТІВ У ПРОДУКТІ ВЗАЄМОДІЇ ФТОРИДУ ЄВРОПІУ (III) З РОЗПЛАВОМ NaCl-KCl

Неруйнівними (твердофазна фотолюмінесценція, спектроскопія дифузного відбиття, рентгенофазовий аналіз) та хімічними методами проведено дослідження верхньої та донної частин системи $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$. Встановлено, що у процесі розчинення EuF_3 у розплаві NaCl-KCl відбувається часткове відновлення Eu^{3+} до Eu^{2+} . Показано, що домінуючою формою Європію у верхній частині зразка є Eu^{2+} , а в його донній частині переважає Eu^{3+} у вигляді $\text{EuOCl}\cdot 25\text{EuF}_3$.

Ключові слова: фторид Європію (III), розчин-розплав, твердофазна фотолюмінесценція, спектроскопія дифузного відбиття, валентні форми.

У ФХІ НАНУ протягом ряду років проводилися експериментальні та теоретичні дослідження по вивченню розчинності фторидів та оксидів металів у сольових розплавах, зокрема, в розплаві еквімолярної суміші NaCl-KCl [1–3]. Серед фторидів металів особливий інтерес представляють фториди лантанідів (Ln), схильні до прояву змінної валентності, оскільки при розчиненні LnF_3 у розплаві NaCl-KCl можуть відбуватися не лише обмінні реакції, що визначають власне розчинність, але й часткове відновлення Ln^{3+} (в першу чергу Eu^{3+}). Метою цієї роботи було вивчення продукту взаємодії фториду Європію (III) з розплавом NaCl-KCl за допомогою спектроскопічних та хімічних методів з метою виявлення та визначення форм компонентів.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Одержання розчину EuF_3 та LaF_3 у розплаві NaCl-KCl проводили за відомою методикою [4] при масових співвідношеннях у вихідній шихті $\text{LnF}_3:(\text{NaCl-KCl}) = 1:9$. Розчин-розплав LaF_3 отримали для порівняння (як відомо, для Лантану характерним є єдиний ступінь окиснення +3). В отриманих зразках чітко фіксуються дві зони: верхня прозора або напівпрозора (застиглий розчин-розплав) і донна непрозора (суміш плаву і осаду, що не розчинився).

Виявлення форм компонентів проводили такими спектроскопічними методами:

- спектроскопія дифузного відбиття (СДВ). Спектри ДВ записували на двопробеновому скануючому спектрофотометрі Lambda-9 (Perkin-Elmer) в діапазоні довжин хвиль 200–2500 нм в кюветі з товщиною шару 3 мм.
- твердофазна фотолюмінесценція (ТФЛ). Спектри люмінесценції записували на спектрофлуориметрі Fluorolog FL3–22 (Франція) при довжинах хвиль збудження, вибраних за літературними даними та спектрами збудження.

Записували спектри ДВ і ТФЛ свіжорозтертих порцій зразків, щоб уникнути зміни форм компонентів при контакті з киснем і вологою повітря.

Для визначення фаз у верхніх частинах зразків та оцінки їхнього вмісту використовували рентгенофазовий аналіз (РФА). Вимірювання здійснювали на автоматизованій установці ДРОН-3М з $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням порошковим методом.

Вміст фторидів лантанідів у різних частинах зразка розраховували за вмістом металу. У верхній частині загальний вміст лантаніду визначали спектрофотометрично з реагентом Арсеназо III [5] після дворазового упарювання наважки з розчином HNO_3 (1:3). У донній частині зразка вміст $\text{Ln}_{\text{заг}}$ знаходили комплексонометрично після його розчинення сумішшю H_3BO_3 та HNO_3 [6].

Вміст Eu^{2+} знаходили згідно з [7] після розчинення наважки зразка в конц. H_3PO_4 у присутності надлишку V(V) з наступним визначенням V(IV) (вміст якого є еквівалентним вмістові Eu(II)) щодо ослаблення забарвлення KMnO_4 . Вміст йонів F^- визначали йонометрично після розчинення зразка у 0.1M FeCl_3 [8].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Основний теоретичний і практичний інтерес у системах, що вивчаються, представляють розчини-розплави LnF_3 в NaCl-KCl (тобто верхня частина).

На рис. 1 наведено спектри люмінесценції розплаву NaCl-KCl і верхньої частини зразка $\text{LaF}_3\text{-NaCl-KCl}$, які показують, що форма смуг випромінювання, а також положення максимумів є ідентичними. Найімовірніше, характер спектрів обумовлено дефектами кристалічних ґрат плаву. Хоча йон La^{3+} у неорганічних сполуках має смуги випромінювання в УФ- і видимому діапазонах спектру [9], проте, в розплаві NaCl-KCl вони не виявляються. Скоріш за все наявна смуга (рис. 1, крива 2) є результатом посилення дефектів плаву під дією розчинної речовини.

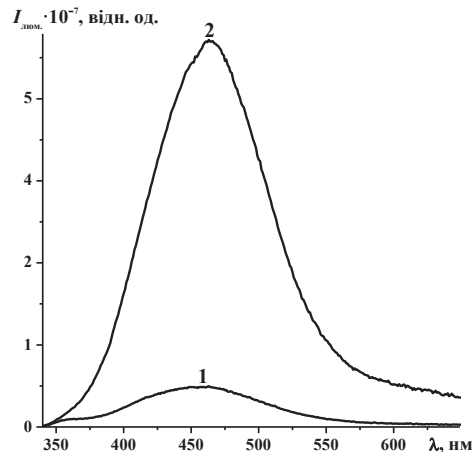


Рис. 1. Спектри люмінесценції розплаву NaCl-KCl (1) та зразка $\text{LaF}_3\text{-NaCl-KCl}$ (2).
($\lambda_{\text{зб.}}$ = 265 нм, щілини 2.5–2.5 нм).

Fig. 1. Luminescence spectra of the NaCl-KCl melt (1) and the $\text{LaF}_3\text{-NaCl-KCl}$ sample (2).
($\lambda_{\text{exc.}}$ = 265 nm, slits 2.5–2.5 nm).

Спектри ДВ цієї системи також є малоінформативними – Лантан не має власних смуг відбиття в ІЧ- і видимому діапазонах, а в УФ-області спектральна крива йде в область негативних значень, що є характерним для зразків такого типу і вказує на наявність люмінесценції плаву.

Дифрактограми зразків вказують на домінування у них сольової матриці. За даними кількісного РФА, вміст LaF_3 у верхній частині зразка становить 1.1% мас., що задовільно узгоджується з даними хімічного аналізу – $0.72 \pm 0,08\%$ мас. (табл. 1).

Таблиця 1

Вміст йонів лантанідів (фторидів лантанідів) у системах $\text{LnF}_3\text{-NaCl-KCl}$

Table 1

Content of lanthanide ions (lanthanide fluorides) in $\text{LnF}_3\text{-NaCl-KCl}$ systems

№ п/п	Зразок	Вміст компонентів, % мас. (S_r)			
		Ln заг.	LnF_3	Ln^{2+}	LnF_2
1	$\text{LaF}_3\text{-NaCl-KCl}$ верхня частина	0.51 ± 0.06 (0.090)	0.72 ± 0.08 (0.090)	–	–
2	$\text{LaF}_3\text{-NaCl-KCl}$ донна частина	16.75 ± 0.10 (0.004)	23.62 ± 0.14 (0.004)	–	–
3	$\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ верхня частина	2.14 ± 0.10 (0.020)	2.94 ± 0.11 (0.020)	2.03 ± 0.39 (0.130)	2.54 ± 0.43 (0.130)
4	$\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ донна частина	22.29 ± 1.00 (0.028)	3.65 ± 1.37 (0.028)	–	–

Спектроскопічні дані дають набагато більше інформації у разі системи $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$. На рис. 2 наведені спектри люмінесценції верхньої та донної частин зразка. У спектрі верхньої частини зразка плаву (1) домінує інтенсивна смуга випромінювання з максимумом при 435 нм, яку можна віднести до 4f-5d-електронних переходів у йонах Eu^{2+} . Низька інтенсивність смуг, які віднесені до 4f-4f-електронних переходів у йонах Eu^{3+} (спектр записано у великих щілинах) (2), вказує на те, що вміст цих йонів не надто великий.

У спектрі люмінесценції донної частини зразка (3), крім смуги випромінювання Eu^{2+} чітко фіксуються піки, характерні для Eu^{3+} , і які відносяться до ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (587, 593 нм); ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (615, 620 нм); ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ (649 нм) і ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (689, 693, 698 нм) 4f-4f-електронних переходів, що підтверджує домінування в верхній частині форми Eu^{2+} , та наявність в донній частині обох валентних форм.

Результати люмінесцентного аналізу добре узгоджуються з даними спектроскопії дифузного відбиття. На рис. 3 представлено спектри ДВ у ближньому ІЧ-діапазоні вихідного EuF_3 та донної частини зразка (останній є значно менш інтенсивним, ніж спектр вихідного фториду (через розбавлення розплавом)). Смуги відбиття є характерними для Eu^{3+} (4f-4f-електронні переходи ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ і ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_6$) Спектр ДВ верхньої частини зразка не дозволяє чітко зафіксувати наявність Eu^{3+} . Усе це підтверджує домінування у верхній частині форми Eu^{2+} та наявність у донній частині обох валентних форм.

За даними кількісного РФА у верхній частині зразка міститься 2.0% мас. EuF_3 та 0.5% мас. EuF_2 , що не узгоджується з даними хімічного аналізу, СДВ та

ТФЛ. Виходячи з того, що домінуючою формою Європію у верхній частині плаву є Eu^{2+} , експериментально знайдений вміст загального Європію перераховували не на EuF_3 , а на EuF_2 . Отримана величина – 2,68% мас. є близькою до суми вмістів фаз за даними РФА – 2.5% мас.

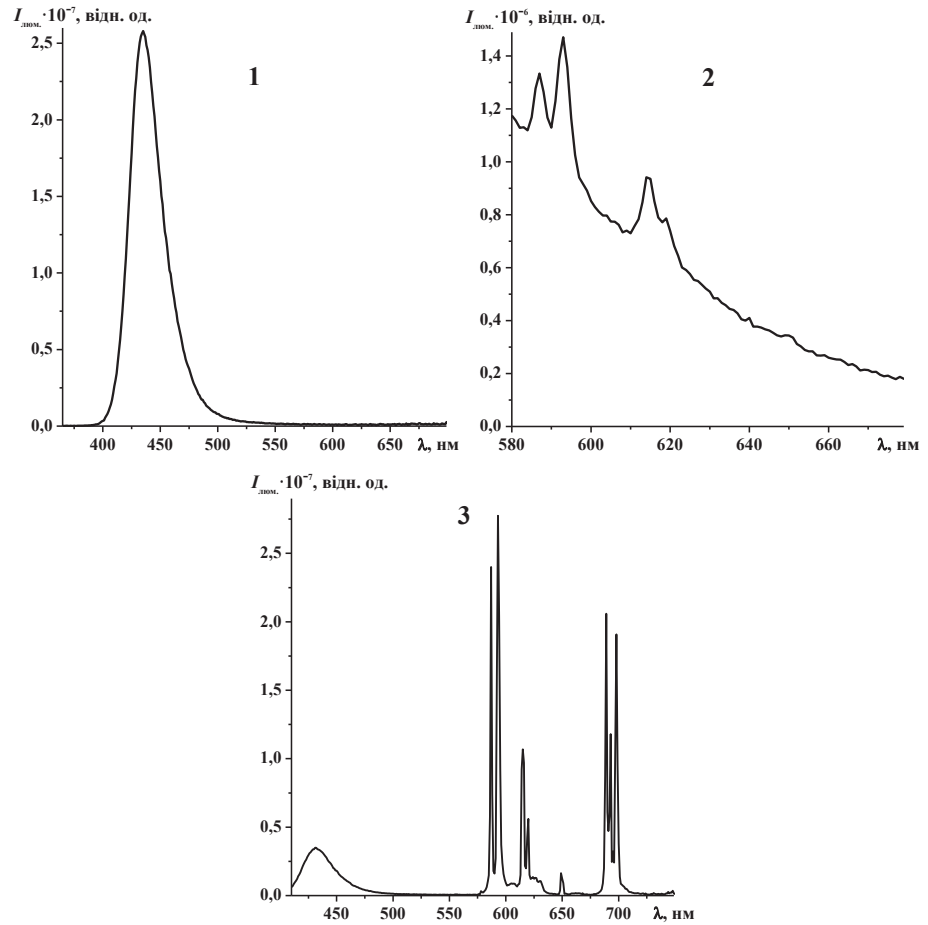


Рис. 2. Спектри люмінесценції верхньої (1, 2) та донної (3) частин зразка $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$. 1 – $\lambda_{\text{зб.}} = 353$ нм, щілини 0.5–0.5 нм; 2 – $\lambda_{\text{зб.}} = 394$ нм, щілини 2.0–2.0 нм; 3 – $\lambda_{\text{зб.}} = 394$ нм, щілини 0.6–0.6 нм.

Fig. 2. Luminescence spectra of the upper (1, 2) and bottom (3) parts of the sample $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$. 1 – $\lambda_{\text{exc.}} = 353$ nm, slits 0.5–0.5 nm; 2 – $\lambda_{\text{exc.}} = 394$ nm, slits 2.0–2.0 nm; 3 – $\lambda_{\text{exc.}} = 394$ nm, slits 0.6–0.6 nm.

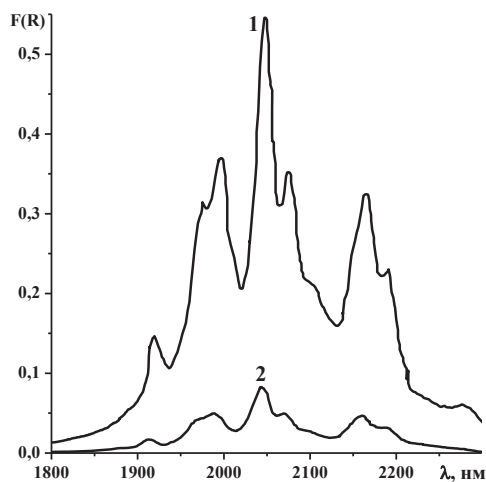


Рис. 3. Спектри ДВ вихідного EuF_3 (1) та донної частини зразка $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ (2).

Fig. 3. DR spectra of the initial EuF_3 (1) and the bottom part of the $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ sample (2).

Як видно з наведених у табл. 1 даних, вміст Eu(II) , знайдений методом прямого хімічного аналізу, є лише трохи меншим за вміст загального Європію, що підтверджує практично повне відновлення Eu(III) у сольовому розплаві NaCl-KCl і домінування фази EuF_2 , розрахунковий вміст якої становить 2,54% мас. Те, що методом РФА знайдено вищий вміст форми EuF_3 порівняно з EuF_2 , може бути обумовлено окисненням Європію у процесі зберігання, а, можливо, впливом йонізуючого рентгенівського випромінювання при проведенні РФА.

Як зазначалося вище, донна частина зразка $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ за даними СДВ і ТФЛ, містить обидві валентні форми Європію. Крім того, ця складна гетерогенна система, окрім фаз фторидів Європію та плаву NaCl-KCl , може містити деяку кількість фторидів Калію та Натрію, складних фторохлоридів та інших фаз – продуктів взаємодії вихідних EuF_3 та розплаву. На підтвердження цього припущення експериментально визначили в донній частині вміст фторид-йонів, якій становив $(8,72 \pm 0,25)\%$ мас. Зіставлення цієї величини з розрахованою за вмістом загального Європію у перерахунку на EuF_3 (8,36% мас.) показує, що вони є досить близькими один до одного, причому, експериментально знайдений вміст, як і слід було очікувати, є дещо вищим. Оскільки судити про суміш фаз у донній частині за даними хімічного аналізу є складним, для виявлення та ідентифікації окремих форм компонентів доцільніше було використовувати неруйнівні методи.

Для встановлення домінуючої форми Eu(III) використано дані СДВ. Відомо [10], що наявність обох валентних форм Європію в його фторидних системах не впливає на форму і положення відповідних смуг відбиття, а призводить лише до зміни їхньої інтенсивності, тоді як на спектроскопічні характеристики речовин, що містять лантаніди, істотно впливає лігандне оточення. Було встановлено

взаємозв'язок зміщення деяких смуг відбиття, що обумовлені 4f-4f-електронними переходами в йонах лантанідів (Nd, Sm, Dy, Tm), з так званою наведеною електронною поляризованістю аніонів-лігандів $\bar{\alpha}$ ($\bar{\alpha}$ -сума електронних поляризованостей усіх аніонів-лігандів, що входять до сполуки, поділена на кількість атомів лантанідів у цій сполуці), що дозволило ідентифікувати нетипові сполуки у низці зразків, отриманих взаємодією сульфохлориду Неодиму з розплавом NaCl-KCl [11].

Представляло інтерес використати цей підхід для виявлення аніонних форм Європію. Спостережуваний батохромний зсув смуг відбиття Eu^{3+} у спектрі системи $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ (донна частина) порівняно зі спектром вихідного фториду Європію (табл. 2) свідчить про часткову заміну фторид-йонів на ліганди з більшою поляризованістю (Оксиген, Хлор).

Таблиця 2

Значення λ_{max} спектрів ДВ вихідного зразка EuF_3 та донної частини системи $\text{EuF}_3\text{-KCl-NaCl}$

Table 2

λ_{max} values of DR spectra of the initial EuF_3 sample and of the bottom part of $\text{EuF}_3\text{-KCl-NaCl}$ system

EuF_3 вих. λ_{max} , нм	$\text{EuF}_3\text{-KCl-NaCl}$ λ_{max} , нм
1908.2	1914.0
1982.8	1989.2
2036.2	2041.6
2064.4	2060.6

Аналіз спектрів ДВ ряду сполук Європію $\text{EuF}_3 \rightarrow \text{EuOF} \rightarrow \text{Eu}_2\text{O}_3$ показав, що для смуг відбиття спостерігається залежність між їхнім положенням та значенням $\bar{\alpha}$. Для найбільш інтенсивної смуги, обумовленої ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ -електронним переходом в йоні Eu^{3+} , ця залежність описується рівнянням:

$$\ln \lambda = 0.0247 \ln \bar{\alpha} + 7.5943 \quad (R^2 = 0.9702).$$

За положенням цієї смуги у спектрі ДВ зразка $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ (донна частина) було встановлено, що основною формою Європію (III) є $\text{EuOCl} \cdot 25\text{EuF}_3$.

Таким чином, встановлено наявність різновалентних форм Європію у продукті взаємодії EuF_3 з розплавом еквімолярної суміші NaCl-KCl. Показано, що домінуючою формою у верхній частині зразка є EuF_2 й розраховано вміст цієї компоненти. Показано, що домінуючою формою Європію (III) у донній частині зразка є EuF_3 з частковою заміною фторид-йонів на інші ліганди – $\text{EuOCl} \cdot 25\text{EuF}_3$.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Тарасенко С.О., Зінченко В.Ф., Тимухін Є.В., Жихарєва Є.О., Ковалевська І.П. Взаємодія та розчинність фторидів металів у сольовому розтопі NaCl-KCl // Укр. хім. журн. – 2008. – Т. 74, N2. – С. 71–74.
2. Zinchenko V.F., Timukhin E.V., Pavlinchuk S.A., Nechiporenko A.V., Sadkovskaya L.V. Basicity-acidity and solubility of metal fluorides and oxides in salt melts // Russ. J. Electrochem. – 2012. – Vol. 48, N10. – P. 995–999. <https://doi.org/10.1134/S102319351210014X>
3. Зінченко В.Ф., Омельчук А.А., Тимухін Є.В. Прогнозирование и термодинамическая оценка растворимости соединений в солевых расплавах // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых

- электролитов: Материалы докладов XVI Российской конференции (с международным участием). – Екатеринбург (РФ), сентябрь 2013 г. – Т. 1. – С. 99–101.
4. Зінченко В.Ф., Вольчак Г.В., Єрємін О.Г., Стоянова І.В., Чівірева Н.О., Кулешов С.В., Дога П.Г. Спектральні властивості ультрадисперсних систем LaF_3 та EuF_3 у застиглому плаві NaCl-KCl // Поверхність. – 2019. № 11 (26). – С. 394–402. <https://doi.org/10.15407/Surface.2019.11.394>
 5. Сури́н И.Г., Спицын П.К., Барковский В.Ф. Изучение взаимодействия редкоземельных элементов с арсенозо III в области pH 0.5–4.0 // Журн. аналит. химии. – 1979. – Т. 34, № 6. – С. 1103–1109.
 6. Antonovich V.P., Chivireva N.A., Stoyanova I.V., Zinchenko V.F., Efrushina N.P., Lasovskaya O.N., Golik N.N. Rational combination of the dissolution of some inorganic compounds of rare-earth elements with the determination of chemical forms of major constituents in these compounds // J. Anal. Chem. – 2003. – Vol. 58, N11. – P. 1042–1048. <https://doi.org/10.1023/A:1027377104668>
 7. Stoyanov A.O., Chivireva N.A., Stoyanova I.V., Timukhin E.V., Antonovich V.P. Indirect photometric determination of europium (II) in some inorganic materials containing aliovalent europium species // J. Anal. Chem. – 2011. – Vol. 66, N5. – P. 470–475. <https://doi.org/10.1134/S1061934811030178>
 8. Чивірева Н.А., Сахарова О.А., Антонович В.П., Стоянова І.В., Стоянов А.О., Зінченко В.Ф., Топоров С.В. Ионметрическое определение фтора в труднорастворимых функциональных материалах на основе фторидов редкоземельных элементов после вскрытия комплексообразующими реагентами // Укр. хим. журн. – 2010. – Т. 76, № 7. – С. 59–64.
 9. Pustovarov V.A., Petrov V.L., Shul'gin B.V., Zinin É. I., Kirm M., Tsimmerer G. Optical and luminescent vuv spectroscopy of $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_3$ crystals // Phys. solid state. – 2000. – Vol. 42, N2. – P. 253–256. <https://doi.org/10.1134/1.1131155>
 10. Antonovich V.P., Stoyanova I.V., Chivireva N.A., Timukhin E.V., Zinchenko V.F., Efrushina N.P. Identification and quantitative determination of some inorganic lanthanide compounds by diffuse reflectance spectroscopy // J. Anal. Chem. – 2007. – Vol. 62, N3. – P. 238–244. <https://doi.org/10.1134/S1061934807030070>
 11. Чивірева Н.А., Антонович В.П., Зінченко В.Ф., Мешкова С.Б., Стоянова І.В. Приведенная анионная электронная поляризуемость анионов как фактор, характеризующий смещение полос в 4f-спектрах диффузного отражения неорганических соединений лантанидов // Укр. хим. журнал. – 2007. – Т. 73, №6. – С. 67–71.

Стаття надійшла до редакції 14.07.2022

I. V. Stoianova, V. F. Zinchenko, N. O. Chivireva, P. G. Doga, G. V. Volchak

A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute NAS of Ukraine, 86 Lyustdorfskaya road, Odessa, 65080, Ukraine, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

REVEALING AND DETERMINING THE FORMS OF COMPONENTS IN THE PRODUCT OF INTERACTION OF EUROPIUM (III) FLUORIDE WITH MELT OF NaCl-KCl

As part of the study of the solubility of lanthanide fluorides in salt melts, a study of the EuF_3 -NaCl-KCl system (upper and bottom parts) was carried out. This system is of particular interest due to the fact that Europium has two oxidation states (+2 and +3), and chloride ions are weak reducing agents. The studies were carried out by chemical and non-destructive spectroscopic methods. As for the latter, solid-phase luminescence (SPL), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), and X-ray diffraction phase analysis (XRD) were used. The total content of lanthanides in the upper and bottom parts of the samples was determined spectrophotometrically and complexometrically, respectively, and the content of Eu^{2+} was determined spectrophotometrically by the weakening of the KMnO_4 color using redox reactions between Eu^{2+} -V(V) and V(IV) (the content is equivalent to Eu^{2+}) – KMnO_4 . The system (upper part) LaF_3 -NaCl-KCl was also studied (for Lanthanum the only oxidation state is +3) for the comparison.

It was shown that during the dissolution of Europium fluoride in the NaCl-KCl melt, a partial reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} occurs.

The data of SFL, DRS and chemical analysis showed that Eu^{2+} is the dominant form of europium in the upper part of the sample, and the content of EuF_2 found by the chemical method (2.54% wt.) is close to the sum of the contents of EuF_3 and EuF_2 found by quantitative XRD (2.5% wt.). At the same time, the data of chemical and X-ray diffraction phase analysis

agree satisfactorily for the $\text{LaF}_3\text{-NaCl-KCl}$ sample. It has been suggested that the EuF_3 phase detected by XRD could appear because of the oxidation of europium during the storage of the sample, and, possibly, due to the effect of ionizing radiation on the system at measuring. It has been established by spectroscopic methods that both valence forms of Europium are present in the bottom part of the sample, and the chemical analysis data (namely, the found content of fluoride ions) indicate the presence of other (except of Europium fluorides) fluorine-containing phases in this part. To identify the anionic forms of Eu^{3+} , we used the dependence of the position of the diffuse reflection bands in the DR spectra change of various inorganic compounds of trivalent europium from the reduced electronic polarizability of the ligand anions. According to the position of the reflection bands in the spectrum of the studied sample, it was found that the dominant form of Eu(III) in the bottom part is $\text{EuOCl}\cdot 25\text{EuF}_3$. Thus, using a combination of various physical and chemical methods, the presence of different valence and anionic forms of Europium in the $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ sample was shown and the dominant forms of Eu were established in the upper and bottom parts of the studied system.

Keywords: Europium (III) fluoride, melt solution, solid-state photoluminescence, diffuse reflectance spectroscopy, valence forms.

REFERENCES

1. Tarasenko S.O., Zinchenko V.F., Timukhin Ye.V., Zhykharieva Ye.O., Kovalevska I.P. *Vzaimodiia ta rozchynnist ftorydiv metaliv u solovomu roztopi NaCl-KCl*. Ukr. Khim. Zhurn., 2008, vol. 74, no 2, pp. 71–74. (in Ukrainian).
2. Zinchenko V.F., Timukhin E. V., Pavlinchuk S.A., Nechiporenko A. V., Sadkovskaya L. V. *Basicity-acidity and solubility of metal fluorides and oxides in salt melts*. Russ. J. Electrochem., 2012, vol. 48, no 10, pp. 995–999. <https://doi.org/10.1134/S102319351210014X>
3. Zynchenko V.F., Omelchuk A.A., Tymukhyn E. V. *Prohnozirovanie i termodinamicheskaia otsenka rastvorimosti soiedinenii v solevykh rasplavakh*. Fizicheskaia khimiiia i elektrokhimiiia rasplavlennykh i tverdyykh elektrolitov: Materyaly dokladov XVI Rossiiskoi konferentsii (s mezhdunarodnym uchastiem). Ekaterinburh, sentiabr 2013, vol. 1, pp. 99–101. (in Russian).
4. Zinchenko V.F., Volchak H. V., Yeriomin O.H., Stoianova I.V., Chivireva N. O., Kuleshov S. V., Doha P.H. *Spektralni vlastyivosti ultradyispersnykh system LaF_3 ta EuF_3 u zastyhlomu plavi NaCl-KCl*. Poverkhnost, 2019, no 11 (26), pp. 394–402. <https://doi.org/10.15407/Surface.2019.11.394> (in Ukrainian).
5. Suryan Y.H., Sptysyn P.K., Barkovskiy V. F. *Izuchenye vzaimodeistviia redkozemelnykh elementov s arsenazo III v oblasti pH 0.5–4.0*. Zhurn. Analit. Khimii, 1979, vol. 34, no 6, pp. 1103–1109. (in Russian).
6. Antonovich V.P., Chivireva N.A., Stoyanova I.V., Zinchenko V.F., Efryushina N.P., Lasovskaya O.N., Golik N.N. *Rational combination of the dissolution of some inorganic compounds of rare-earth elements with the determination of chemical forms of major constituents in these compounds*. J. Anal. Chem., 2003, vol. 58, no 11, pp. 1042–1048. <https://doi.org/10.1023/A:1027377104668>
7. Stoyanov A.O., Chivireva N.A., Stoyanova I.V., Timukhin E.V., Antonovich V.P. *Indirect photometric determination of europium (II) in some inorganic materials containing aliovalent europium species*. J. Anal. Chem., 2011, vol. 66, no 5, pp. 470–475. <https://doi.org/10.1134/S1061934811030178>
8. Chyvyreva N.A., Sakharova O.A., Antonovych V.P., Stoianova Y.V., Stoianov A.O., Zinchenko V.F., Toporov S.V. *Ionometricheskoe opredelenie flora v trudnorastvorimykh funktsionalnykh materyalakh na osnove ftyrdov redkozemelnykh elementov posle vskrytiia kompleksobrazuiushchimi reahentami*. Ukr. Khim. Zhurn., 2010, vol. 76, no 7, pp. 59–64. (in Russian).
9. Pustovarov V.A., Petrov V.L., Shul'gin B.V., Zinin É.I., Kirm M., Tsimmerer G. *Optical and luminescent vuv spectroscopy of $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$ crystals*. Phys. Solid State, 2000, vol. 42, no 2, pp. 253–256. <https://doi.org/10.1134/1.1131155>
10. Antonovich V.P., Stoyanova I. V., Chivireva N.A., Timukhin E. V., Zinchenko V.F., Efryushina N.P. *Identification and quantitative determination of some inorganic lanthanide compounds by diffuse reflectance spectroscopy*. J. Anal. Chem., 2007, vol. 62, no 3, pp. 238–244. <https://doi.org/10.1134/S1061934807030070>
11. Chyvyreva N.A., Antonovych V.P., Zinchenko V.F., Meshkova S.B., Stoianova I. V. *Privedennaia anyonnaia elektronnaia poliarizemost anyonov kak faktor, kharakterizuiushchii smeshchenie polos v 4f-spektrakh diffuznoho otrazheniia neorhanicheskikh soedyneni lantanidov*. Ukr. Khim. Zhurnal., 2007, vol. 73, no 6, pp. 67–71. (in Russian).