

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Janina WYSOCKA-LISEK

Wpływ składu mieszaniny pierwiastków ziem rzadkich na intensywność ich linii spektralnych w łuku prądu zmiennego. V. Mieszaniny dwuskładnikowe Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd i Er wzbudzone między elektrodami miedzianymi

Влияние состава смеси редкоземельных элементов на интенсивность их спектральных линий в дуге переменного тока. V. Двухкомпонентные смеси Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Er, возбуждаемые между медными электродами

The Influence of the Rare Earths Mixture Composition on the Intensity of their Spectral Lines in the Indirect Current Arc V. Binary Mixtures of Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd and Er Excited Between Cu-Electrodes

Początkowe obserwacje nad wpływem składu mieszaniny pierwiastków ziem rzadkich na intensywność ich linii spektralnych podczas wzbudzenia w przerywanym łuku prądu zmiennego między elektrodami węglowymi [1, 2, 3, 4] wykazały, że wyniki analiz obarczone są dodatkowym czynnikiem, a mianowicie reakcjami zachodzącymi między próbką wzbudzaną i materiałem elektrod. Czynniki ten przy stosowaniu elektrod węglowych może wywierać istotny wpływ na zdolność przechodzenia próbki w atmosferę wyładowania na skutek ewentualnego tworzenia się węglików lantanowców.

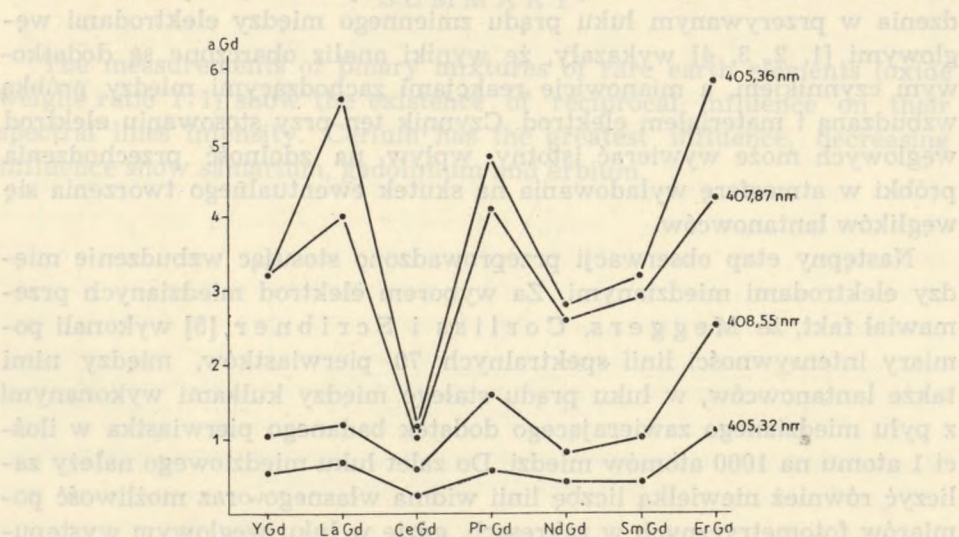
Następny etap obserwacji przeprowadzono stosując wzbudzenie między elektrodami miedzianymi. Za wyborem elektrod miedzianych przemawiał fakt, że Meggers, Corliss i Scribner [5] wykonali pomiary intensywności linii spektralnych 70 pierwiastków, między nimi także lantanowców, w łuku prądu stałego między kulkami wykonanymi z pyłu miedzianego zawierającego dodatek badanego pierwiastka w ilości 1 atomu na 1000 atomów miedzi. Do zalet łuku miedziowego należy zaliczyć również niewielką liczbę linii widma własnego oraz możliwość pomiarów fotometrycznych w zakresach, gdzie w łuku węglowym występują pasma cyjanowe. Z drugiej strony podczas oznaczania lekkich pierwiastków ziem rzadkich z zastosowaniem niklu w charakterze wzorca

wewnętrznego [6] zauważono, że w analogicznych warunkach wzbudzenia intensywność linii spektralnych pierwiastków ziem rzadkich jest niższa podczas pracy z elektrodami miedzianymi niż z węglowymi, natomiast intensywność linii niklu jest wyższa. Wskazuje to na występowanie wpływu materiału elektrod miedzianych na zdolność przechodzenia próbki w atmosferę wyładowania, źródłem takiego wpływu mogą być reakcje zachodzące na powierzchni elektrody w czasie palenia się łuku.

Gschneidner [7] podaje, że pierwiastki ziem rzadkich mogą tworzyć z miedzią takie typy związków: RCu , RCu_2 , RCu_4 i RCu_6 — gdzie R jest atomem pierwiastka ziem rzadkich, przy czym w miarę wzrostu zawartości miedzi wzrastają temperatury topnienia poszczególnych związków, istnieje więc prawdopodobieństwo tworzenia się tego typu związków na powierzchni elektrod podczas wzbudzania pierwiastków ziem rzadkich.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

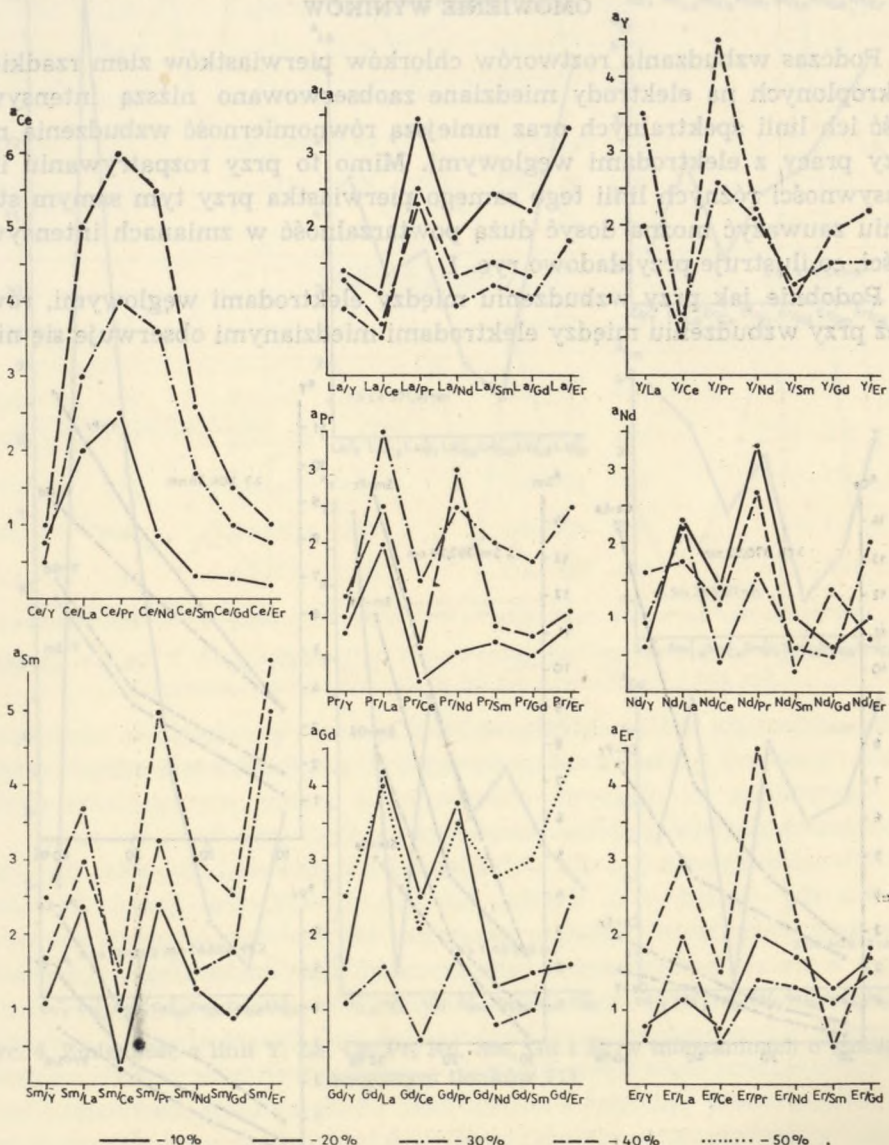
W pracy wykorzystano mieszaniny dwuskładnikowe Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd i Er w postaci roztworów chlorków, analogicznie jak w pracach [1, 2, 3, 4], wzbudzając je między elektrodami wykonanymi z prętów miedzi elektrolitycznej o średnicy 6 mm. Spektrogramy uzyskiwano za pomocą spektrografu siatkowego PGS-2 przy podwójnym biegu promieniowania i generatora przerywanego łuku prądu zmiennego ABR-3 (4,6 A), fotometrowano stosując mikrofotometr typu II, wszystkie aparaty firmy



Ryc. 1. Zmienność a różnych linii gadolinu przy zawartości 30% Gd_2O_3 i 70% tlenku pierwiastka towarzyszącego

C. Zeiss. Do rejestracji spektrogramów użyto płyt ORWO WO-3, przy czym czas ekspozycji wynosił 1 min. (stosunek czasu przerwy do czasu wzbudzenia 1,5 : 1).

Przy pomiarach fotometrycznych przezroczystości linii spektralnych i tła obok nich ze wzoru wyprowadzonego przez Czakowa i Steciak [8] wyliczano wartość a , obrazującą intensywność linii. Sporzą-



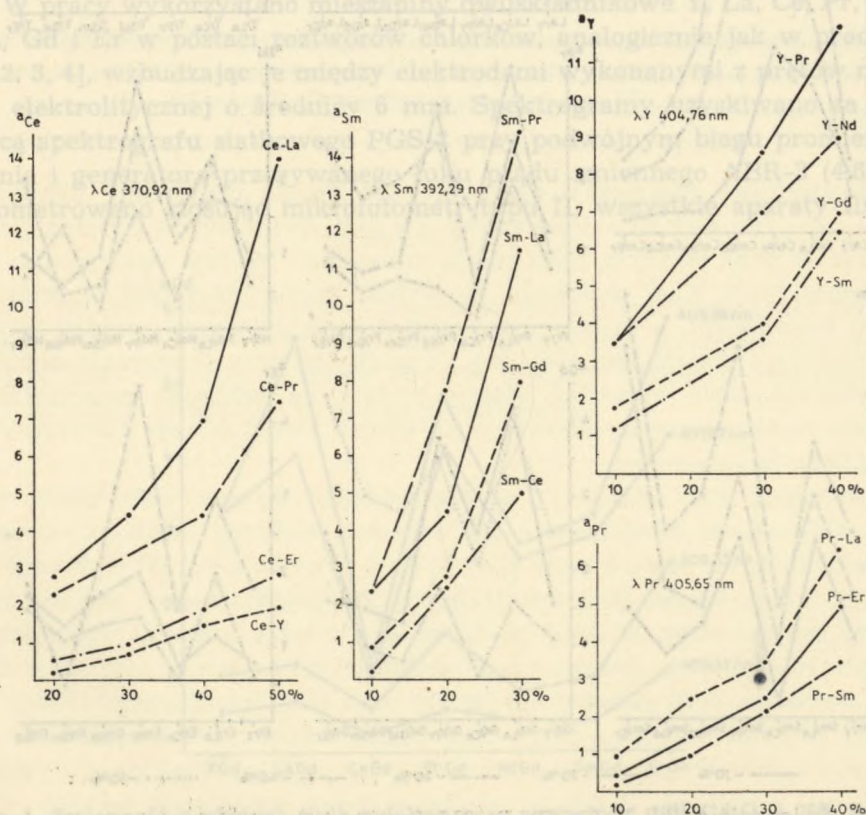
Ryc. 2. Zmienność a linii Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd i Er w zależności od pierwiastka towarzyszącego

dzono następnie wykresy zmienności intensywności linii w zależności od pierwiastka towarzyszącego, dla niektórych układów wykreślono zależność a od stężenia. Wyliczono także i — względne podwyższenie intensywności linii w porównaniu z układem wykazującym najniższą intensywność dla składu mieszanin o stosunku tlenków 1:1.

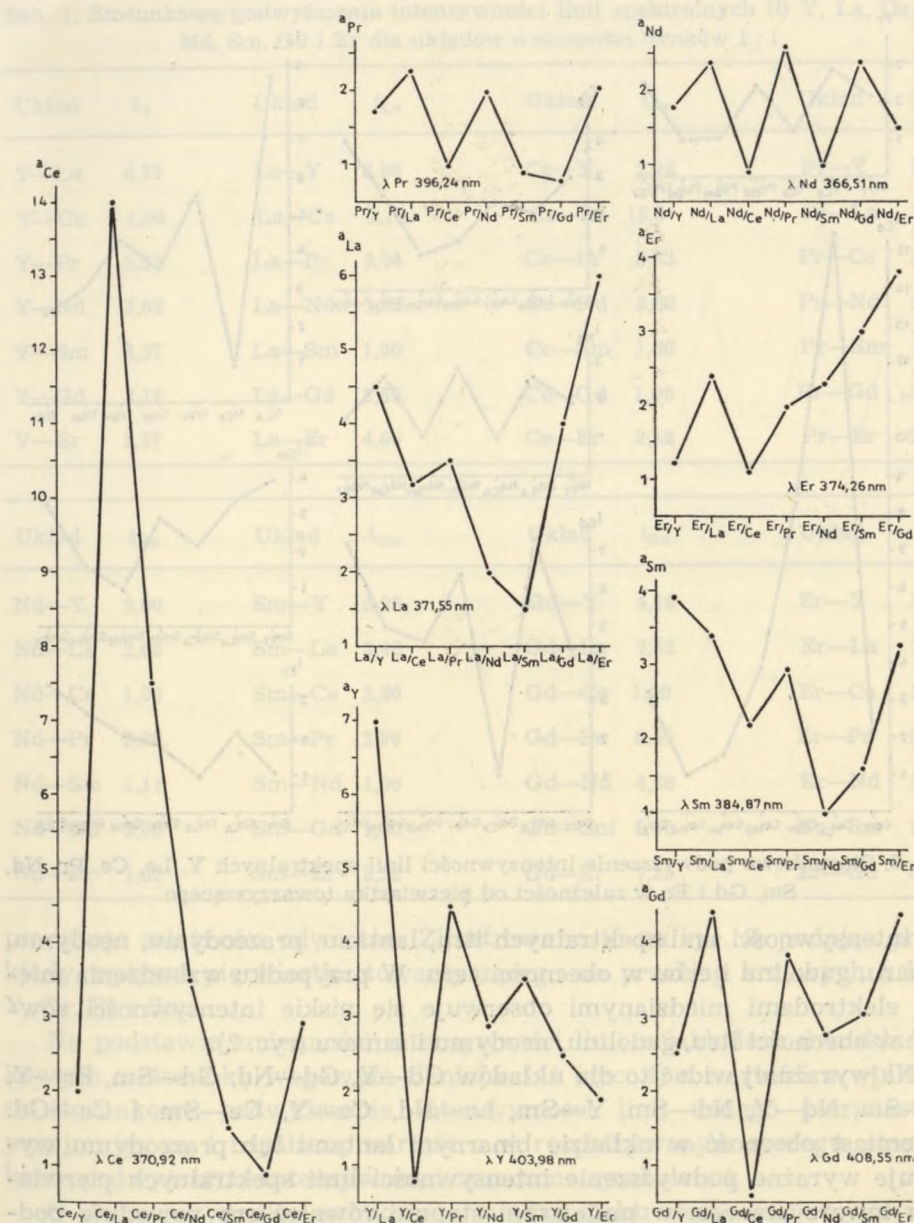
OMÓWIENIE WYNIKÓW

Podczas wzbudzania roztworów chlorków pierwiastków ziem rzadkich nakropionych na elektrody miedziane zaobserwowano niższą intensywność ich linii spektralnych oraz mniejszą równomierność wzbudzenia niż przy pracy z elektrodami węglowymi. Mimo to przy rozpatrywaniu intensywności różnych linii tego samego pierwiastka przy tym samym stężeniu zauważyć można dosyć dużą powtarzalność w zmianach intensywności, co ilustruje przykładowo ryc. 1.

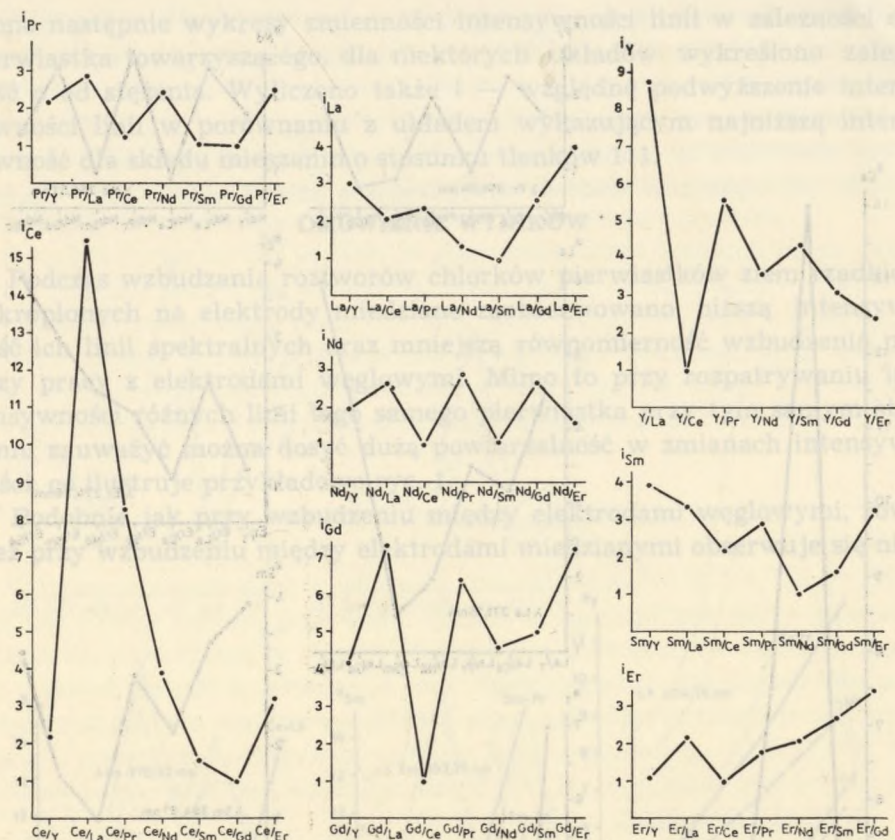
Podobnie jak przy wzbudzeniu między elektrodami węglowymi, również przy wzbudzeniu między elektrodami miedzianymi obserwuje się nis-



Ryc. 3. Krzywe a linii Y, Ce, Pr i Sm w różnych układach



Ryc. 4. Zmienność a linii Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd i Er w mieszaninach o stosunku wagowym tlenków 1:1



Ryc. 5. Stosunkowe podwyższenie intensywności linii spektralnych Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd i Er w zależności od pierwiastka towarzyszącego

kie intensywności linii spektralnych itru, lantanu, prazeodymu, neodymu, samaru, gadolinu i erbu w obecności ceru. W przypadku wzbudzenia między elektrodami miedzianymi obserwuje się niskie intensywności również w obecności itru, gadolinu, neodymu i samaru (ryc. 2).

Najwyraźniej widać to dla układów Gd—Y, Gd—Nd, Gd—Sm, Er—Y, Er—Sm, Nd—Y, Nd—Sm, Y—Sm, La—Nd, Ce—Y, Ce—Sm i Ce—Gd. Natomiast obecność w układzie binarnym lantanu lub prazeodymu wywołuje wyraźne podwyższenie intensywności linii spektralnych pierwiastka towarzyszącego, w mniejszym stopniu również erb powoduje podwyższenie intensywności linii samaru, gadolinu, prazeodymu i lantanu.

Dla mieszanin dwuskładnikowych zawierających pierwiastek zaniżający intensywność linii spektralnych duże różnice stężeń pierwiastka badanego wywołują stosunkowo niewielkie różnice w wartościach α , co zmniejsza przydatność analityczną wzbudzenia między elektrodami miedzianymi. Obecność w układzie lantanu, prazeodymu ewentualnie erbu

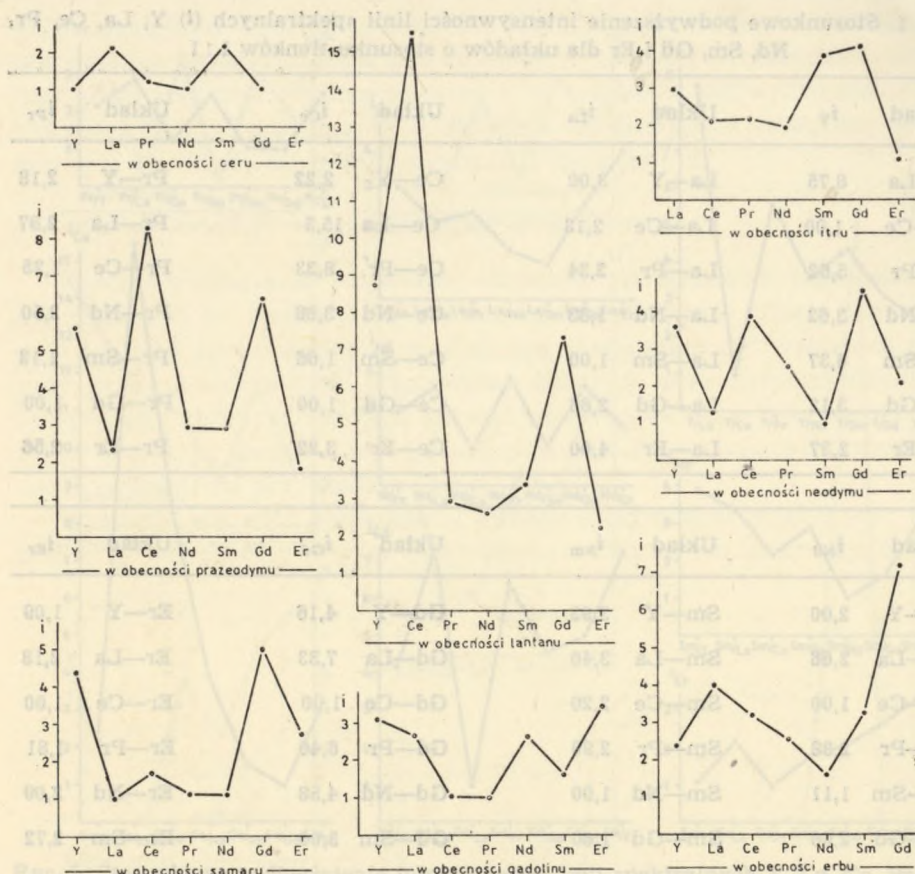
Tab. 1. Stosunkowe podwyższenie intensywności linii spektralnych (i) Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd i Er dla układów o stosunku tlenków 1 : 1

Układ	i_Y	Układ	i_{La}	Układ	i_{Ce}	Układ	i_{Pr}
Y—La	8,75	La—Y	3,00	Ce—Y	2,22	Pr—Y	2,18
Y—Ce	1,00	La—Ce	2,13	Ce—La	15,5	Pr—La	2,87
Y—Pr	5,62	La—Pr	2,34	Ce—Pr	8,33	Pr—Ce	1,25
Y—Nd	3,62	La—Nd	1,33	Ce—Nd	3,88	Pr—Nd	2,50
Y—Sm	4,37	La—Sm	1,00	Ce—Sm	1,66	Pr—Sm	1,12
Y—Gd	3,12	La—Gd	2,66	Ce—Gd	1,00	Pr—Gd	1,00
Y—Er	2,37	La—Er	4,00	Ce—Er	3,22	Pr—Er	2,56
Układ	i_{Nd}	Układ	i_{Sm}	Układ	i_{Gd}	Układ	i_{Er}
Nd—Y	2,00	Sm—Y	3,93	Gd—Y	4,16	Er—Y	1,09
Nd—La	2,66	Sm—La	3,40	Gd—La	7,33	Er—La	2,18
Nd—Ce	1,00	Sm—Ce	2,20	Gd—Ce	1,00	Er—Ce	1,00
Nd—Pr	2,88	Sm—Pr	2,90	Gd—Pr	6,40	Er—Pr	1,81
Nd—Sm	1,11	Sm—Nd	1,00	Gd—Nd	4,58	Er—Nd	2,09
Nd—Gd	2,66	Sm—Gd	1,60	Gd—Sm	5,00	Er—Sm	2,72
Nd—Er	1,66	Sm—Er	3,30	Gd—Er	7,25	Er—Gd	3,45

powoduje zależności odwrotne. zilustrowano to na ryc. 3, podając przykłady wpływu pierwiastka towarzyszącego na przebieg krzywych a linii Y, Ce, Pr i Sm.

Na podstawie zmienności intensywności linii w układach dwuskładnikowych o stosunku wagowym tlenków 1:1 (ryc. 4) z wartości a wyliczono stosunkowe podwyższenie intensywności linii danego pierwiastka, przyjmując za 1 najniższą wartość a w rozpatrywanym szeregu, stosunkowe podwyższenie intensywności oznaczono symbolem i .

O ile w przypadku wzbudzenia między elektrodami węglowymi najniższe wartości a linii Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd i Er obserwowano dla mieszanin tych pierwiastków z cerem, o tyle podczas wzbudzenia między elektrodami miedzianymi najniższe wartości a występują także w obecności gadolinu (cer i prazeodym), samaru (lantan) i neodymu (samar). Wyliczone wartości stosunkowego podwyższenia intensywności linii i zebrano w tab. 1 oraz graficznie przedstawiono na ryc. 5 i 6.



Ryc. 6. Wpływ tego samego pierwiastka na stosunkowe podwyższenie intensywności linii spektralnych różnych pierwiastków

Jak wynika z tab. 1 i ryc. 5, największe zróżnicowanie w stosunkowym podwyższeniu intensywności linii wykazują cer, itr i gadolin, przy czym najwyższe podwyższenie występuje w obecności lantanu. Również wykresy ryc. 6 potwierdzają największy wpływ lantanu na intensywność linii wszystkich pozostałych pierwiastków, natomiast najniższe wpływy obserwuje się dla ceru i gadolinu.

Przy wzbudzeniu układów dwuskładnikowych między elektrodami miedzianymi na uwagę zasługuje bardzo duży wpływ niektórych lantanowców (La, Pr i Nd) na intensywność linii ceru, znacznie większy niż przy wzbudzeniu między elektrodami węglowymi [4].

PIŚMIENICTWO

1. Wysocka-Lisek J.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, 26/27, 127 (1971/1972).

2. Wysocka-Lisek J.: *ibid.* 26/27, 145 (1971/1972).
3. Wysocka-Lisek J., Głodo K.: *ibid.* 26/27, 135 (1971/1972).
4. Wysocka-Lisek J.: *ibid.* 28, 267 (1973).
5. Meggers H. F., Corliss C. H., Scribner B. F.: Tables of Spectral-Line Intensities, NBS Mono. 32, Pts. I and II, U. S. Government Printing Office, Washington 25. D. C. (1961).
6. Wysocka-Lisek J., Kosmala F.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, 26/27, 159 (1971/1972).
7. Gschneidner K. A. Jr.: Rare Earth Alloys, D. Van Nostrand Company Inc. Princeton, New Jersey 1961.
8. Czakov J., Steciak T.: Chem. Anal. 2, 426 (1957).

РЕЗЮМЕ

В работе описывается изменение интенсивности спектральных линий Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Er при возбуждении их бинарных смесей с изменяемыми концентрациями в прерывистой дуге переменного тока между медными электродами. Установлено, что присутствие лантана и празеодима, а в некоторых смесях эрбия, влияет на повышение интенсивности спектральных линий сопутствующих им элементов. Присутствие Y, Ce, Nd, Sm, Gd влияет на понижение интенсивности спектральных линий сопутствующих им элементов.

SUMMARY

The paper described the investigations on the spectral lines intensity of Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd and Er during the excitation of their binary mixtures, with variable concentrations, in the intermittent current arc between Cu-electrodes.

It was stated that the presence of lanthanum and praseodymium in the mixtures, and also erbium in some cases, induced the increase of spectral lines intensity of the accompanying elements. On the other hand Y, Ce, Sm and Gd mainly reduced the spectral lines intensity of the accompanying elements.

