

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

Janina WYSOCKA-LISEK, Daniela PIREK,  
Alicja NIEMIROWSKA

**Wpływ równoczesnej obecności Ca, Ni, Bi i Nd lub Mg, Cu, Fe i Pr  
na intensywność linii spektralnych manganu w łuku prądu zmiennego**

Влияние одновременного присутствия Ca, Ni, Bi и Nd или Mg, Cu, Fe и Pr  
на интенсивность спектральных линий марганца в дуге переменного тока

The Influence of the Simultaneous Presence of Ca, Ni, Bi and Nd or Mg, Cu, Fe  
and Pr on the Manganese Spectral Lines Intensity during Current Arc Excitation

Nawiązując do prac dotyczących wpływu pierwiastków ziem rzadkich na intensywność linii manganu podczas wzbudzenia w łuku prądu zmiennego [1, 2] oraz uwzględniając potrzebę oznaczania ilościowego różnych pierwiastków w obecności lantanowców, w celu ustalenia przydatności linii manganu w charakterze wzorca wewnętrznego, wykonano obserwacje wpływu mieszanin wieloskładnikowych na intensywność linii manganu. Pomiary przeprowadzono stosując elektrody węglowe, które mimo swych wad (pasma cyjanowe, tworzenie się węglików pierwiastków wzbudzanych z materiałem elektrod [3—6]), są najdostępniejsze jako elektrody pomocnicze.

Biorąc pod uwagę szczególnie wpływ ceru na intensywność linii towarzyszącego mu manganu przy wzbudzeniu między elektrodami węglowymi [1, 2] celowo nie wprowadzano go do badanych mieszanin.

W procesach jonowymiennej rozdzielania pierwiastków ziem rzadkich stosuje się nieraz jako separatory różne pierwiastki i wówczas zachodzi potrzeba równoczesnego ich oznaczania w obecności lantanowców, przy sporządzaniu syntetycznych mieszanin uwzględniono więc praeodym i neodym. W doborze pozostałych pierwiastków oparto się na wynikach pomiarów uzyskanych przy badaniu mieszanin dwuskładnikowych manganu z Mg, Ca, Cu, Ni, Bi i Fe [7, 8].

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Przygotowano dwie serie pięcioskładnikowych roztworów wzorcowych, po siedem roztworów każda. Stosunki molowe stężeń poszczególnych pierwiastków w kolejnych roztworach obu szeregów przedstawiały się zgodnie z tab. 1. W poszczególnych roztworach zawartość manganu była stała, w jednym szeregu zmienne były zawartości Mg, Cu, Fe i Pr, w drugim natomiast — Ca, Ni, Bi i Nd. Wyznaczono krzywe analityczne dla składników o zmiennym stężeniu we współrzędnych  $\Delta W$  i  $\log c$  oraz wykonano analizy składu rzeczywistych frakcji pochodzących z rozdziału jonowymiennego.

Tab. 1. Schemat molowych stężeń składników w roztworach wzorcowych

| Nr wzorca | c mol/dcm <sup>3</sup> |         |        |         |         | $\Sigma$ |
|-----------|------------------------|---------|--------|---------|---------|----------|
|           | a                      | b       | c      | d       | e       |          |
| 1         | 0,0500                 | 0,0500  | 0,0050 | 0,0005  | 0,0005  | 0,1060   |
| 2         | 0,0200                 | 0,0200  | 0,0050 | 0,00125 | 0,00125 | 0,0700   |
| 3         | 0,0100                 | 0,0100  | 0,0050 | 0,0025  | 0,0025  | 0,0300   |
| 4         | 0,0050                 | 0,0050  | 0,0050 | 0,0050  | 0,0050  | 0,0250   |
| 5         | 0,0025                 | 0,0025  | 0,0050 | 0,0100  | 0,0100  | 0,0300   |
| 6         | 0,00125                | 0,00125 | 0,0050 | 0,0200  | 0,0200  | 0,0700   |
| 7         | 0,0005                 | 0,0005  | 0,0050 | 0,0500  | 0,0500  | 0,1060   |

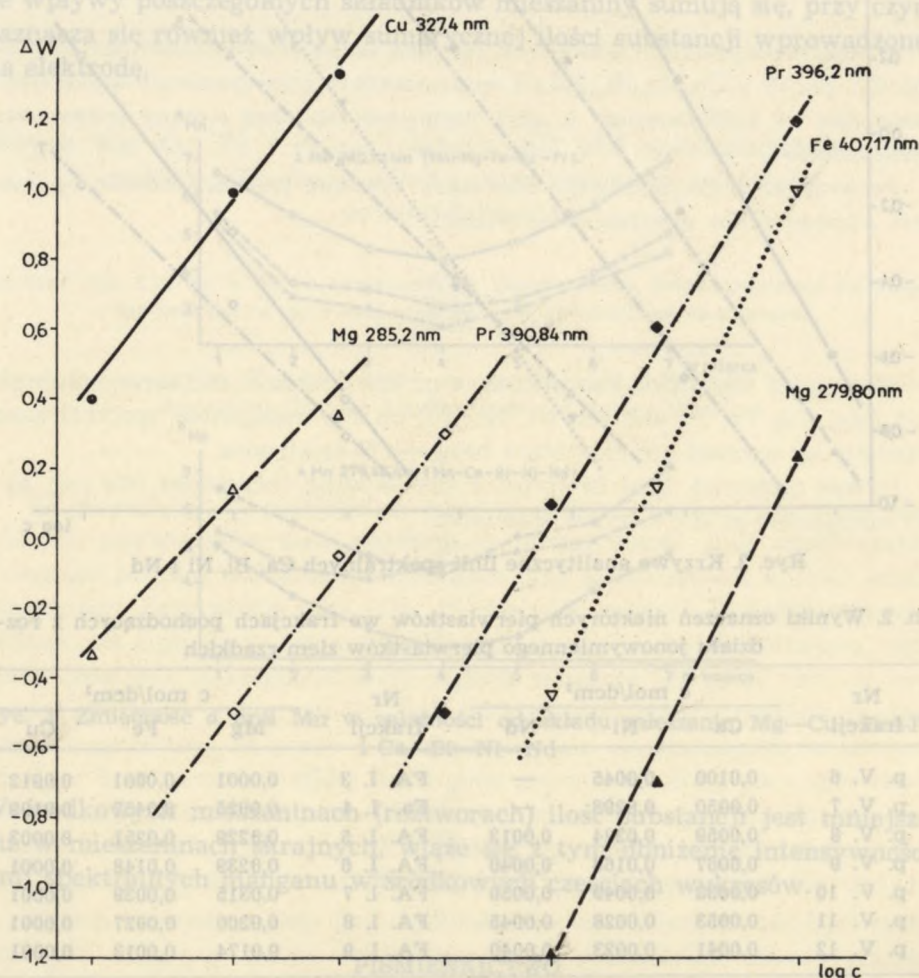
|          |    |    |    |    |    |
|----------|----|----|----|----|----|
| szereg 1 | Ca | Bi | Mn | Ni | Nd |
| szereg 2 | Mg | Fe | Mn | Cu | Pr |

Aby sprawdzić zależność intensywności linii spektralnych manganu od składu mieszaniny fotometrowano na skali przezroczystości linię z tłem i tło obok linii, następnie korzystając ze wzoru wyprowadzonego przez Czakowa i Steciak [9], wyliczano wartość  $\alpha$  odzwierciedlającą intensywność mierzonej linii. Otrzymane wyniki podano w formie graficznej zależności  $\alpha$  od zmiennego składu mieszanin.

Spektrogramy uzyskano stosując aparaturę, elektrody, płyty i warunki wzbudzenia te same co przy badaniu wpływu Ca, Ni, Bi i Nd na intensywność linii spektralnych manganu w układach dwuskładnikowych [7].

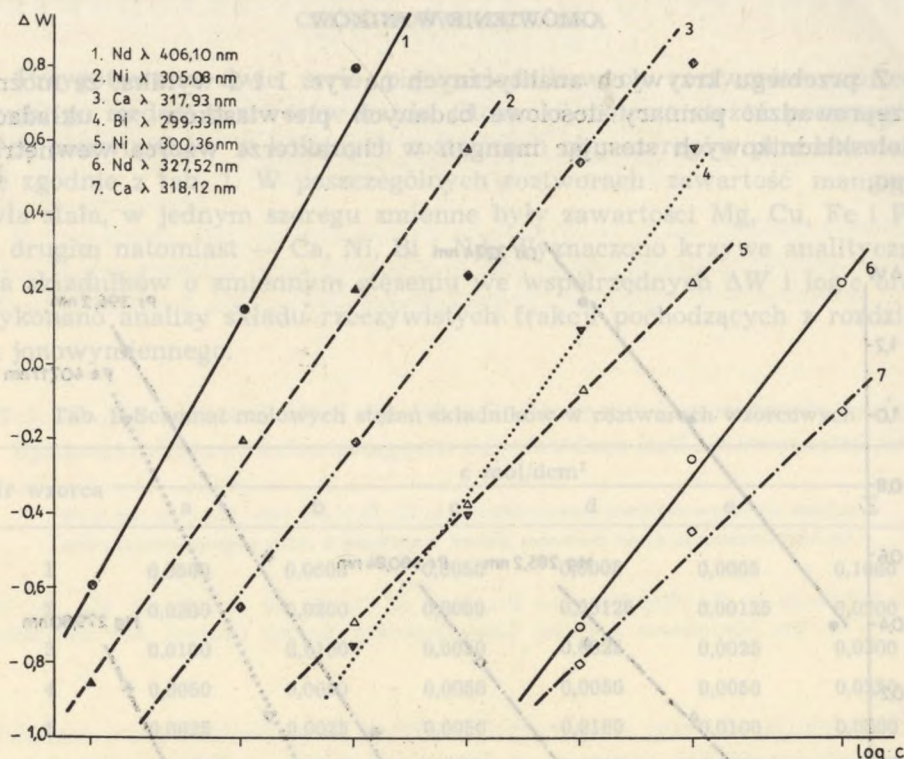
## OMÓWIENIE WYNIKÓW

Z przebiegu krzywych analitycznych na ryc. 1 i 2 wynika, że można przeprowadzać pomiary ilościowe badanych pierwiastków w układach wieloskładnikowych stosując mangan w charakterze wzorca wewnętrznego.



Ryc. 1. Krzywe analityczne linii spektralnych Mg, Cu, Fe i Pr

W tab. 2 podano zestawienie oznaczeń niektórych pierwiastków występujących obok siebie we frakcjach zbieranych podczas jonowymienne-go rozdzielu pierwiastków ziem rzadkich z użyciem jonów magnezu, żelaza, miedzi, wapnia, bizmutu i niklu jako jonów spowalniających. Z poszczególnych frakcji pobierano po 50 cm<sup>3</sup> roztworu, dodawano soli man-



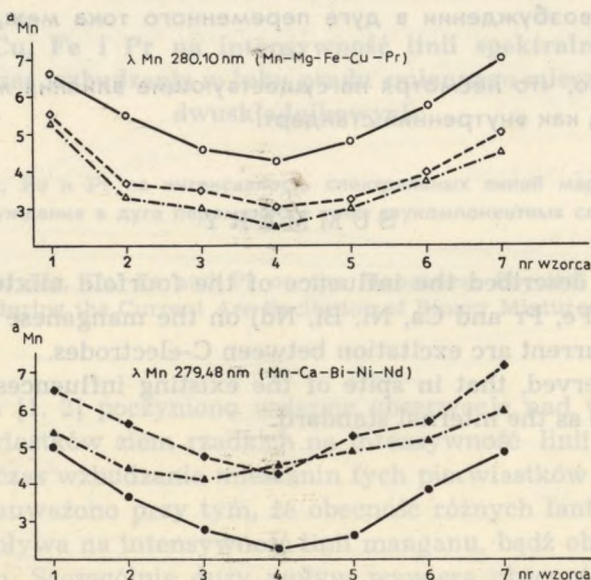
Ryc. 2. Krzywe analityczne linii spektralnych Ca, Bi, Ni i Nd

Tab. 2. Wyniki oznaczeń niektórych pierwiastków we frakcjach pochodzących z rozdziału jonowymiennego pierwiastków ziem rzadkich

| Nr<br>frakcji | c mol/dm <sup>3</sup> |        |        | Nr<br>frakcji | c mol/dm <sup>3</sup> |        |        |
|---------------|-----------------------|--------|--------|---------------|-----------------------|--------|--------|
|               | Ca                    | Ni     | Nd     |               | Mg                    | Fe     | Cu     |
| p. V. 6       | 0,0100                | 0,0045 | —      | FA. I. 3      | 0,0001                | 0,0501 | 0,0912 |
| p. V. 7       | 0,0050                | 0,0298 | —      | Fa. I. 4      | 0,0025                | 0,0457 | 0,0199 |
| p. V. 8       | 0,0059                | 0,0324 | 0,0013 | FA. I. 5      | 0,0229                | 0,0251 | 0,0003 |
| p. V. 9       | 0,0067                | 0,0168 | 0,0040 | FA. I. 6      | 0,0239                | 0,0148 | 0,0001 |
| p. V. 10      | 0,0033                | 0,0049 | 0,0050 | FA. I. 7      | 0,0315                | 0,0039 | 0,0001 |
| p. V. 11      | 0,0053                | 0,0028 | 0,0045 | FA. I. 8      | 0,0200                | 0,0027 | 0,0001 |
| p. V. 12      | 0,0041                | 0,0023 | 0,0040 | FA. I. 9      | 0,0174                | 0,0013 | 0,0001 |
|               |                       |        |        |               |                       |        |        |
| p. IV. 7      | 0,0019                | 0,0006 | —      | KT. I. 1      | 0,0001                | —      | —      |
| p. IV. 8      | 0,0014                | 0,0288 | —      | KT. I. 2      | 0,0001                | 0,0631 | 0,0478 |
| p. IV. 9      | 0,0007                | 0,0232 | —      | KT. I. 3      | 0,0398                | 0,0501 | 0,0126 |
| p. IV. 10     | 0,0041                | 0,0182 | —      | KT. I. 4      | 0,0631                | 0,0275 | 0,0020 |
| p. IV. 11     | 0,0030                | 0,0112 | —      | KT. I. 5      | 0,0446                | 0,0234 | 0,0005 |
| p. IV. 12     | 0,0007                | 0,0046 | 0,0021 | KT. I. 6      | 0,0006                | 0,0105 | 0,0004 |
| p. IV. 13     | 0,0005                | 0,0022 | 0,0060 | KT. I. 7      | 0,0004                | 0,0016 | 0,0001 |

ganu i odparowywano do 10 cm<sup>3</sup>, tak otrzymane roztwory nakraplano na elektrody i wzbudzano obok odpowiednio dobranych roztworów wzorcowych.

Ryc. 3. pozwala prześledzić zmienność intensywności linii spektralnych manganu w zależności od składu ilościowego dla każdego szeregu mieszanin wzorcowych. Na podstawie tych wykresów można wnioskować, że wpływy poszczególnych składników mieszaniny sumują się, przy czym zaznacza się również wpływ sumarycznej ilości substancji wprowadzonej na elektrodę.



Ryc. 3. Zmienność  $a$  linii Mn w zależności od składu mieszanin Mg—Cu—Fe—Pr i Ca—Bi—Ni—Nd

W środkowych mieszaninach (roztworach) ilość substancji jest mniejsza niż w mieszaninach skrajnych, wiąże się z tym obniżenie intensywności linii spektralnych manganu w środkowych częściach wykresów.

#### PIŚMIENNICTWO

- Wysocka-Lisek J.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, 26/27, 263 (1971/1972).
- Wysocka-Lisek J., Martyniuk M.: *ibid.* 26/27, 151 (1971/1972).
- Nickel H.: Z. anal. Chem. 198, 55 (1963).
- Nickel H.: XIV Colloq. Spectrosc. Intern. 467 (1967).
- Rautschke R.: *ibid.* 487 (1967).
- Rautschke R.: Spectrochim. Acta 23B, 55 (1967).

7. Wysocka-Lisek J., Pirek D.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **28**, 237 (1973).
8. Wysocka-Lisek J., Niemirowska A.: *ibid.* **28**, 315 (1973).
9. Czakov J., Stęciak T.: Chem. Anal. **2**, 426 (1957).

## РЕЗЮМЕ

В работе описывается влияние состава четырехкомпонентных смесей Mg, Cu, Fe, Pr и Ca, Ni, Bi, Nd на интенсивность спектральных линий марганца при их возбуждении в дуге переменного тока между угольными электродами.

Установлено, что несмотря на существующие влияния можно применять марганец как внутренний стандарт.

## SUMMARY

The paper described the influence of the fourfold mixtures composition (Mg, Cu, Fe, Pr and Ca, Ni, Bi, Nd) on the manganese spectral lines intensity by current arc excitation between C-electrodes.

It was observed, that in spite of the existing influences one can apply manganese as the internal standard.