

Z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Mat. Fiz. Chem. UMCS

Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Janina WYSOCKA-LISEK

Ilościowe oznaczanie lantanowców ciężkich w bezcerowych mieszaninach ich tlenków za pomocą spektrografu średniej dyspersji

Количественное определение тяжелых лантанидов в свободных от церия смесях их окисей с помощью спектрографа средней дисперсии

Quantitative Determination of Heavy Lanthanons in the Cerium Free Mixtures of their Oxides by Means of a Medium Spectrograph

W związku z charakterem widm emisyjnych lantanowców do ich spektralnej analizy zalecane jest stosowanie aparatury dającej dużą dyspersję w przedziale widma 330 do 450 nm, ponieważ w obszarze tym występuje najwięcej intensywnych linii poszczególnych pierwiastków ziem rzadkich [1, 2, 3]. Przeprowadzając szereg analiz jakościowych na spektrografie średniej dyspersji, zauważyłam, że również w przedziale widma 235—330 nm dla lantanowców ciężkich można dobrać linie przydatne do ich ilościowego oznaczania. Spektrograf kwarcowy posiada w krótkofalowej części widma dosyć dobrą dyspersję, zastosowano go więc do wykonania oznaczeń terbu, holmu, erbu, tulu, iterbu i lutetu w mieszaninach ich tlenków o różnym składzie. Tak jak przy oznaczaniu lantanowców lekkich, jako wzorzec wewnętrzny zastosowano mangan [4]. Warunki wykonania analiz były takie same jak przy oznaczaniu lantanu [5].

ODCZYNNIKI I ROZTWORY WZORCOWE

Stosowane odczynniki: H_2O — redestylowana, HCl — azeotrop świeżo destylowany; $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ — firmy J. D. Riedel-E. de Haen A-G, Berlin, *pro analysi*; Sm_2O_3 , Tm_2O_3 , Ho_2O_3 , Tb_4O_7 , Er_2O_3 , Gd_2O_3 — firmy Fluka AG Buchs SG., powyżej 99,9% *puriss.*; Lu_2O_3 , Yb_2O_3 —

firmy Johnson Matthey, London, "Specpure"; Y_2O_3 — firmy B. D. H. Laboratory Reagent England.

Roztwory wzorcowe. Sporządzono 7 roztworów wzorcowych, w których zawartość poszczególnych pierwiastków zmieniała się w następujących przedziałach: Lu_2O_3 i Tm_2O_3 od 1 do 15%; Yb_2O_3 , Er_2O_3 , Gd_2O_3 i Sm_2O_3 od 2 do 25%; Ho_2O_3 i Tb_4O_7 od 1 do 20%; Y_2O_3 od 2 do 50%.

DOBÓR PAR LINII ANALITYCZNYCH I WYNIKI OZNACZEŃ

Chociaż lantanowce mają widma wieloliniowe, to jednak w obszarze ultrafioletu tylko stosunkowo nieliczne linie są dostatecznie intensywne, aby można je stosować do analizy ilościowej mieszanin wieloskładnikowych. Przy fotometrowaniu linii poszczególnych pierwiastków ziem rzadkich sprawdzano ich koincydencje, posługując się atlasem Gatterera i Junkesa [6] oraz tablicami linii spektralnych ziem rzadkich, uszeregowanych według rosnących długości fal [7]; λ linii manganu wzięto z tablic Zajdela i współprac. [8]. Stosowano tylko takie pary linii analitycznych, które w badanym zakresie stężeń dają prostoliniowe odcinki na krzywych pracy.

Z wielu przebadanych linii manganu wybrano trzy niżej omówione. Pierwsza — to linia $Mn2584,308A$, przy dyspersji spektrografu ISP-22 w tym zakresie koincyduje ona tylko z linią tulu o bardzo małej intensywności, co nie przeszkadza w analizowanym przedziale stężeń tulu. Dzięki niezbyt wysokiej intensywności tej linii manganu prawie dla każdej linii oznaczanych pierwiastków występuje punkt zrównania zaczerwień przy przejściu od niższych do wyższych stężeń. Stosunkowo blisko tej linii występują dosyć intensywne linie lutetu, iterbu, tulu i erbu. Dla wyższych długości fal wybrano linię $Mn2925,57A$, jest ona intensywniejsza niż linia poprzednia, a ze względu na mniejszą dyspersję spektrografu w tym zakresie wykazuje także koincydencję z tulem. Stosowano również linię $Mn3044,57A$ w przypadku niższych zawartości lantanowców ciężkich, ponieważ w razie dużych zawartości erbu, dysprozu, prazeodymu i samaru linia ta koincyduje z liniami wymienionych pierwiastków.

Najskromniej przedstawia się możliwość oznaczania terbu, chociaż pierwiastek ten posiada przeszło 3000 linii. Linie terbu w stosowanych warunkach wzbudzenia są tak mało intensywne, że nawet te, których intensywność (według tablic Gatterera i Junkesa) oznaczona jest wartością „3”, nie nadają się do analizy w zakresie stężeń od 1 do 12%. Dopiero linia terbu $3078,86A$, o intensywności „5”, daje dobre wyniki, obarczona jest jednak dużymi możliwościami koincydencji z liniami erbu,

tulu, holmu i dysprozu. Szczególną uwagę należy zwrócić na zawartość erbu w analizowanych tlenkach, gdyż koincydująca linia ma intensywność „3”. W badanym przedziale stężeń linie erbu o intensywności „3” nie wywoływały zaczernienia na stosowanych płytach. Linia dysprozu, chociaż ma również intensywność „3”, jest mniej groźna ze względu na odległość od linii mierzonej. W mieszaninach tlenków lantanowców ciężkich za pomocą linii Tb3078,86A oznaczano terb w przedziale stężeń od 4 do 15% Tb₄O₇.

Do oznaczania holmu wybrano dwie linie: Ho2909,41A i Ho2928,30A, pierwsza z tych linii przy dyspersji spektrografu ISP-22 w tym zakresie jest wolna od koincydencji, druga natomiast koincyduje z liniami erbu, dysprozu, gadolinu, samaru i terbu, toteż nie może być stosowana do oznaczania holmu w koncentratkach tych pierwiastków. Ponieważ linia Ho2928,30A wywołuje mniejsze zaczernienie na płycie niż linia Ho2909,41A, stosowano ją do oznaczania większych zawartości holmu. W tab. 1 zebrano kilka oznaczeń terbu i holmu w różnych mieszaninach tlenków lantanowców.

Tab. 1. Zestawienie wyników oznaczeń terbu i holmu

Oznaczenie	% Tb ₄ O ₇		% Ho ₂ O ₃		
	a	b	a	b	c
1	14,8	6,39	9,67	7,98	5,47
2	14,9	6,94	10,8	7,90	5,75
3	14,8	6,76	11,7	7,81	5,67
4	16,8	—	9,67	6,80	5,76
5	—	—	11,6	7,48	—
Symbol	Wartości wyliczone dla danego zestawienia				
$\bar{x}$	15,3	6,70	10,69	7,59	5,88
s	0,984	0,280	0,990	0,292	0,288
$\frac{s}{\bar{x}}$	0,492	0,161	0,495	0,146	0,165
v	6,4%	4,1%	9,2%	3,8%	4,6%
B	3,2%	2,1%	4,6%	2,1%	2,8%

Przy oznaczaniu erbu posługiwano się następującymi liniami: Er2586,73A, Er2670,26A, Er2838,72A i Er2904,467A, dobierając odpowiednio linie, w zależności od składu analizowanej próbki.

Linia Er2586,73 koincyduje z holmem i tulem, są to linie bardzo słabe tych pierwiastków, więc praktycznie nie przeszkadzają, linia Er2670,26 koincyduje tylko z bardzo słabymi liniami dysprozu i holmu, linia Er2838,72 z bardzo słabymi liniami terbu i iterbu, a linia Er2904,467 jest zagrożona również tylko słabymi liniami tulu, holmu, gadolinu,

terbu i samaru. Najintensywniejsza jest ostatnia z wymienionych linii erbu, toteż stosowano ją do oznaczania niższych zawartości erbu, pozostałe linie służyły do oznaczania wyższych zawartości erbu (powyżej 10% Er_2O_3).

Intensywność fotometrowanych linii tulu wzrasta w kolejności: Tm2624,34A, Tm2509,08A i Tm2827,92A, dlatego w tej samej kolejności stosowano je do oznaczeń malejących zawartości tego pierwiastka w tlenkach. Linie te koincydują tylko z bardzo słabymi liniami lantanowców ciężkich, więc posługiwać się nimi można bezpiecznie. W tab. 2 zebrano wyniki oznaczeń erbu i tulu w różnych tlenkach lantanowców ciężkich.

Tab. 2. Zestawienie wyników oznaczeń erbu i tulu

Oznaczenie	% Er_2O_3			% Tm_2O_3		
	a	b	c	a	b	c
1	19,0	13,5	8,41	7,67	4,79	3,02
2	17,2	13,9	8,41	7,25	4,47	2,99
3	16,8	13,0	8,81	7,25	4,71	2,70
4	17,2	13,9	7,80	7,28	5,02	2,90
5	19,1	13,8	7,85	7,28	5,30	—
6	18,2	14,3	—	7,50	5,10	—
7	17,4	14,1	—	—	—	—
Symbol	Wartości wyliczone dla danego zestawienia					
x	17,8	13,9	8,25	7,32	4,89	2,90
s	0,921	0,436	0,441	0,183	0,299	0,142
s	0,348	0,165	0,197	0,075	0,122	0,071
v	5,1%	3,1%	5,3%	2,3%	6,1%	4,9%
B	1,9%	1,2%	2,7%	1,0%	2,4%	2,4%

Oznaczanie dużych ilości iterbu można wykonać przy pomocy mało intensywnych linii Yb2653,74A, Yb2672,65A i Yb2851,12A; korzystano także z linii Yb2668,74A przy zawartości tlenu iterbu powyżej 20%. Linia Yb2672,65A nie wykazuje koincydencji, a linia Yb2653,74A zagrożona jest w razie dużej zawartości erbu, pozostałe koincydują tylko z bardzo słabymi liniami lantanowców ciężkich. W stosowanych warunkach wzbudzenia linia Yb2750,48A wywołuje wysokie zaczernienie na płycie fotograficznej; przy jej wykorzystaniu uzyskano dobre wyniki w przedziale stężeń od 5 do 15% Yb_2O_3 . Jednak należy zwrócić uwagę na jej koincydencję z bardzo słabymi liniami ceru, terbu, samaru i itru.

Linie lutetu w porównaniu z pozostałymi pierwiastkami lantanowców ciężkich są nieliczne, ale intensywne i dosyć łatwo można dobrać kilka z nich do oznaczania tego pierwiastka w różnych przedziałach stężeń. Przy zawartościach od 5 do 15% tlenu lutetu w mieszaninach tlenków

oznaczano go, używając trzech linii: Lu2578,79A, Lu2613,40A i Lu2657,80A. W razie nieobecności ceru linia Lu2657,80A jest wolna od koïncydencji, pozostałe koïncydują tylko z bardzo słabymi liniami lantanowców. Oznaczenia iterbu i lutetu w różnych koncentratách lantanowców ciężkich podano w tab. 3.

Tab. 3. Zestawienie wyników oznaczeń iterbu i lutetu

Oznaczenie	% Yb ₂ O ₃				% Lu ₂ O ₃		
	a	b	c	d	a	b	c
1	27,6	23,2	9,6	5,50	13,9	8,67	5,57
2	28,2	24,8	10,0	6,10	14,3	8,91	5,62
3	27,2	22,6	11,8	6,03	14,1	8,41	5,37
4	27,2	22,9	11,9	6,46	13,7	8,32	5,43
5	28,0	—	11,0	5,90	14,5	8,32	5,50
6	—	—	—	—	—	8,42	—
Symbol	Wartości wyliczone dla danego zestawienia						
$\bar{x}$	27,2	23,4	10,9	5,99	14,1	8,51	5,51
s	0,812	1,039	1,051	0,358	0,316	0,237	0,101
$\bar{s}$	0,364	0,519	0,471	0,168	0,141	0,097	0,045
v	3,0%	4,4%	9,6%	6,0%	2,2%	2,7%	1,8%
B	1,3%	2,2%	4,3%	2,7%	1,0%	1,1%	0,8%

Wykonano analizy wielu różnych tlenków lantanowców ciężkich, analizy jednego z takich tlenków podano w tab. 4. Ponieważ stężenie iterbu w oznaczanej mieszaninie było wyższe niż w przygotowanych wzorcach, dlatego do wyników oznaczenia tego tlenku należy odnieść się z dużym krytycyzmem.

Tab. 4. Wyniki oznaczeń lantanowców ciężkich w koncentracje

Pomiar	% Yb ₂ O ₃	% Er ₂ O ₃	% Tb ₄ O ₇	% Tm ₂ O ₃	% Ho ₂ O ₃	% Lu ₂ O ₃
1	47,8	15,3	14,0	5,44	7,90	5,57
2	51,3	15,2	11,5	5,62	7,59	5,62
3	45,2	14,6	14,8	5,68	7,98	5,43
4	50,1	14,1	14,2	5,07	7,59	5,37
$\bar{x}$	48,6	14,8	13,6	5,45	7,76	5,49

Rozpatrując współczynniki zmienności i błędy precyzji średniej arytmetycznej dla oznaczeń różnych pierwiastków i różnych ich zawartości, stwierdzono, że stosowanie aparatu średniej dyspersji do analizy spektralnej daje pozytywne wyniki przy badaniu składu tlenków lantanowców

ciężkich, szczególnie przy zawartościach składników w granicach od 5 do 30%. W tlenkach tych oznaczano ponadto itr, gadolin i samar, stosując linie, których przydatność wykazano przy oznaczaniu lantanowców lekkich [4], uwzględniając naturalnie zagadnienie koincydencji poszczególnych linii.

PISMIENNICTWO

1. McClelland J. A. C.: *Analyst*, **74**, 529 (1949), **75**, 392 (1950).
2. Fassel V. A., Quinney B., Krotz L. C., Lentz C. F.: *Anal. Chem.*, **27**, 1010 (1955).
3. Бельтюкова С. В., Фадеева Л. А., Карпенко Л. Й.: *Ж. аналит. хим.*, **24**, 1019 (1969).
4. Wysocka J.: *Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA*, **15**, 71 (1960).
5. Wysocka-Lisek J.: *Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA*, **24**, 105 (1969).
6. Gatterer A., Junkes J.: *Atlas der Restlinien, Italia, Specola Vaticana, Bd. II, Spektren der seltenen Erden*, 1945.
7. Wysocka-Lisek J.: *Spectrum Lines of Rare Earths Arranged by Wavelengths*, Lubelskie Towarzystwo Naukowe, Lublin 1970.
8. Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Шрейдер Е. Я., Райский С. М.: *Таблицы спектральных линий*, Москва 1962.

РЕЗЮМЕ

Описан метод количественного определения тяжелых лантанидов в смесях их окисей при помощи кварцевого спектрографа средней дисперсии ИСП-22.

Дана методика анализа, данные и результаты определения Tb, Ho, Lu, Yb, Er, Tm в пределах концентрации от 5 до 30%. Строили графики для следующих линий: Lu 2578,79A, Lu 2613,40A, Lu 2657,80A, Yb 2653,74A, Yb 2672,65A, Yb 2851,12A, Tm 2624,34A, Tm 2509,08A, Tm 2827,92A, Er 2589,73A, Er 2670,26A, Er 2838,72A, Er 2904,467A, Ho 2909,41A, Ho 2928,30A, Tb 3078,86A.

SUMMARY

Emission spectrographic method of quantitative determination of heavy lanthanons in their mixtures by means of a medium spectrograph ISP-22 was described. The analytical procedure, the data and results of Tb, Ho, Lu, Yb, Er and Tm determination at a concentration range from 5% to 30% were presented. The working curves were plotted for the following wavelengths: Lu2578.79A, Lu2613.40A, Lu2657.80A, Yb2653.74A, Yb2672.65A, Yb2851.12A, Tm2624.34A, Tm2509.08A, Tm2827.92A, Er2586.73A, Er2670.26A, Er2838.72A, Er2904.467A, Ho2909.41A, Ho2928.30A, Tb3078.86A.