

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN — POLONIA

VOL. XXVI/XXVII, 15

SECTIO AA

1971/1972

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. I. Mieszaniny dwuskładnikowe itru, lantanu i lantanowców lekkich

Влияние состава смесей редкоземельных элементов на интенсивность их спектральных линий в дуге переменного тока. I. Двойные смеси иттрия, лантана и легких лантанидов

The Influence of Composition of the Rare Earths Mixture on the Intensity of their Spectral Lines in the Indirect Current Arc. I. Binary Mixtures of Yttrium, Lanthanum and Light Lanthanons

Przeprowadzając wiele analiz spektrograficznych różnych mieszanin pierwiastków ziem rzadkich w łuku prądu zmiennego na elektrodach węglowych, zwrócono uwagę, że przy braku daleko idącej analogii między składem szeregu wzorców i składem badanych próbek uzyskiwano zbyt wysokie lub zbyt niskie wyniki oznaczeń. Zaznaczało się to wyraźnie, gdy występowały duże różnice w zawartości składnika głównego.

Kariakin i współprac. [1], badając lotność tlenków ziem rzadkich przy wzbudzeniu w łuku prądu stałego, stwierdzili, że w zależności od stopnia lotności tlenki te można podzielić na trzy grupy. Najbardziej lotne okazały się tlenki europu, samaru i iterbu, średnio lotne — tlenki neodymu, dysprozu, prazeodymu i ceru, a najmniej lotne — tlenki lantanu, gadolinu, terbu, holmu, erbu, tulu, itru i lutetu.

Na podstawie tych danych można przypuszczać, że tlenki te będą zachowywać się analogicznie w łuku prądu zmiennego. Również przez analogię do tlenków można się spodziewać podobnie zmiennej lotności chlorków pierwiastków ziem rzadkich w łuku prądu zmiennego. Istnieje prawdopodobieństwo, że fakt ten może powodować zmiany intensywności linii poszczególnych pierwiastków zależnie od składu badanej mieszaniny,

a zwłaszcza od pierwiastka występującego w mieszaninie jako składnik główny.

Piewcow, Krasilszczyk i Jakowlewa [2], badając wpływ reakcji chlorowania na intensywność linii spektralnych pierwiastków trudno lotnych (Mo, V, Ta, Zr, Ti), stwierdzili, że reakcja ta wywołuje podwyższenie intensywności linii tych pierwiastków, co prowadzi do podwyższenia czułości oznaczeń o dwa do trzech rzędów.

Judielewicz i współprac. w cyklu prac dotyczących oznaczania czystości różnych soli metali alkalicznych [3, 4, 5] stwierdzili, że przy oznaczaniu trudno lotnych zanieczyszczeń najlepsze wyniki uzyskuje się stosując reakcję fluorowania w kraterze elektrody. Proces ten prowadzi do tworzenia się związków łatwo lotnych ze składnikiem głównym oznaczanego preparatu.

W przypadku pierwiastków ziem rzadkich reakcja chlorowania ma tę przewagę nad reakcją fluorowania, że chlorki lantanowców są bardziej lotne niż fluorki [6].

Biorąc pod uwagę z jednej strony możliwość istnienia analogii między lotnością tlenków i chlorków pierwiastków ziem rzadkich, a z drugiej — prawdopodobieństwo występowania podwyższenia intensywności linii przy wzbudzaniu chlorków, przeprowadzono badania stosując chlorki pierwiastków ziem rzadkich.

W celu przebadania zachowania się linii poszczególnych pierwiastków w różnych układach oparto się na wzorze wyprowadzonym przez Czarkowa i Steciak [7]:

$$a = \frac{A_t}{A_{t+t}} - 1$$

gdzie a odwzorowuje stężenie oznaczanego pierwiastka, A_t jest wychyleniem galwanometru mikrofotometru dla tła obok linii, A_{t+t} jest wychyleniem galwanometru mikrofotometru dla linii badanego pierwiastka. Założono, że wyznaczając a tej samej linii pierwiastka przy tym samym stężeniu w różnych układach dwuskładnikowych, uzyskuje się informacje o zachowaniu się tej linii w zależności od pierwiastka towarzyszącego.

Pomiary wykonano na syntetycznych mieszaninach uzyskanych przez rozpuszczenie odważonych ilości tlenków w 2n roztworze kwasu solnego, aby mieć pewność, że badane mieszaniny mają ściśle zdefiniowany skład. Do wszystkich roztworów dodano jednakową ilość chlorku manganu, którego linie miały służyć jako wzorzec wewnętrzny. Ponieważ w praktyce najczęściej spotyka się mieszaniny lantanowców lekkich, pracę rozpoczęto od badania mieszanin dwuskładnikowych lantanu, ceru, prazeodymu i neodymu, włączając także do mieszanin itr, który w niektórych procesach rozdziału pierwiastków ziem rzadkich towarzyszy lantanowcom lekkim.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Tok pracy: Sporządzono mieszaniny dwuskładnikowe chlorków:

La-Y, La-Ce, La-Pr, La-Nd

Ce-Y, Ce-Pr, Ce-Nd

Pr-Y, Pr-Nd

Y-Nd

z następujących odczynników: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$, La_2O_3 i Pr_6O_{11} — uzyskane z rozdziału pierwiastków ziem rzadkich w Katedrze Chemii Nieorganicznej UMCS. Y_2O_3 — pochodził z rozdziału pierwiastków ziem rzadkich w Zakładzie Ziem Rzadkich UAM. Nd_2O_3 — *puriss.* 99,9% firmy Fluka AG. Buchs SG, Szwajcaria.

W szeregu roztworów jednej mieszaniny stężenie obu pierwiastków w przeliczeniu na ich tlenki zmieniało się od 2 do 98%. Do fotometrowania tak dobierano linie, aby nie występowało zjawisko koincydencji. Przy pomiarach fotometrycznych należy się liczyć z pewnym rozrzutem wyników na skutek wahań w układzie elektrycznym, a także na skutek różnic wynikających z obróbki płyt, tym bardziej że pomiary wykonywano na wielu płytach.

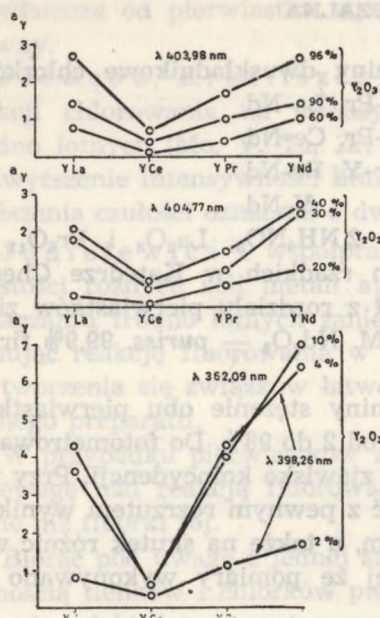
Aparatura: Pomiary wykonano na spektrografie siatkowym PGS-2 z siatką 651,6 rys/mm, przy podwójnym biegu promieniowania. Widma wzbudzano stosując generator ABR-3 i fotometrowano za pomocą mikrofotometru M II, wszystkie aparaty firmy C. Zeiss-Jena.

Warunki wzbudzania widm: Na ogrzane elektrody węglowe firmy Zakładów Elektrod Węglowych w Raciborzu, typu ELS-396, impregnowane uprzednio klejem roślinnym, nakraplano badane roztwory. Widma wzbudzano w łuku przerywanym prądu zmiennego przy natężeniu prądu 4,6 A. Czas ekspozycji wynosił 40 sek. przy 240 impulsach na minutę i czasie ich trwania 24 sek./min. Widma fotografowano na płytach spektralnych ORWO WO-3 w zakresie od 360 do 435 nm.

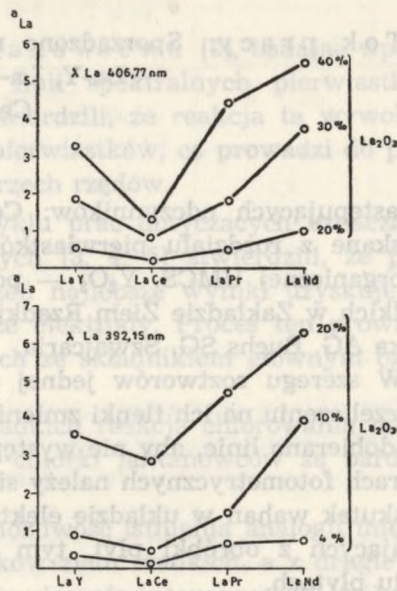
WYNIKI POMIARÓW FOTOMETRYCZNYCH

Aby przeprowadzić porównanie zachowania się linii spektralnych każdego z badanych pierwiastków, na osi rzędnych zaznaczano wartości a dla poszczególnych linii i stężeń pierwiastka, a na osi odciętych w równych odstępach umieszczano pary pierwiastków w kolejności wzrastającej liczby atomowej pierwiastka towarzyszącego.

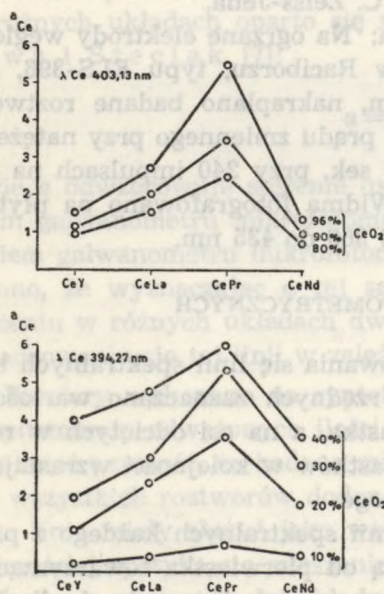
Z pomiarów wynika, że wartości a linii spektralnych każdego z przebadanych pierwiastków są różne i zależą od pierwiastka towarzyszącego (ryc. 1—5). Najwyraźniejszą zmianę intensywności obserwuje się dla linii wszystkich badanych pierwiastków, gdy towarzyszy im cer, występuje wówczas obniżenie intensywności, widoczne nawet przy wizualnej obser-



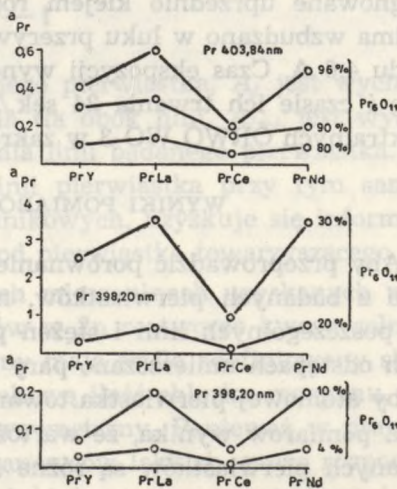
Ryc. 1. Intensywność linii spektralnych itru w obecności lantanu, ceru, prazeodymu i neodymu



Ryc. 2. Intensywność linii spektralnych lantanu w obecności itru, ceru, prazeodymu i neodymu

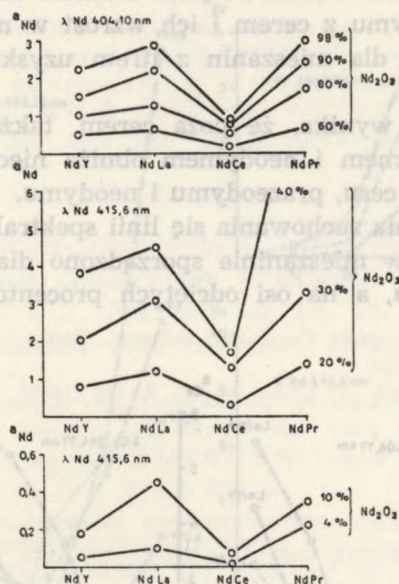


Ryc. 3. Intensywność linii spektralnych ceru w obecności itru, lantanu, prazeodymu i neodymu



Ryc. 4. Intensywność linii spektralnych prazeodymu w obecności itru, lantanu, ceru i neodymu

wacji płyt. Rozpatrując szczegółowo diagramy, można zauważyć, że wartości a_Y dla par Y-La i Y-Pr są do siebie zbliżone, a w układzie Y-Nd są wyraźnie wyższe. Można by stąd wnioskować, że itr wzbudza się prawie jednakowo w mieszaninach z lantanem i prazeodymem i trochę lepiej — w mieszaninach z neodymem, i to na przestrzeni całego zmiennego zakresu stężeń.



Ryc. 5. Intensywność linii spektralnych neodymu w obecności itru, lantanu, ceru i prazeodymu

Wartość a linii lantanu jest najniższa w układzie La-Ce, wzrasta kolejno w układach La-Y, La-Pr, La-Nd. Różnica w wartościach liczbowych a_{La} w mieszaninach z itrem i prazeodymem nie jest duża, lecz wyraźna, w mieszaninach z neodymem różnica ta wzrasta.

Mimo iż cer posiada najbogatsze ilościowo widmo liniowe przy niskich jego zawartościach w mieszaninach, tylko nieliczne najintensywniejsze jego linie są przydatne do pomiarów fotometrycznych. W stosowanych warunkach wzbudzenia dopiero przy zawartości 10% CeO₂ dobrano linię pozbawioną koïncydencji i dostatecznie intensywną do pomiarów fotometrycznych. Wartość a_{Ce} jest najniższa w układzie Ce-Y, kolejno wzrasta dla układów Ce-Nd, Ce-La, Ce-Pr (ryc. 3). Cer w obecności prazeodymu wzbudza się znacznie lepiej niż w pozostałych mieszaninach.

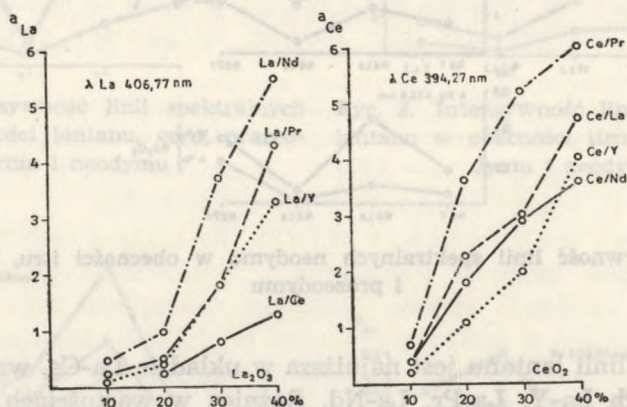
Widmo prazeodymu charakteryzują szerokie linie, toteż tło mierzone obok linii jest stosunkowo wysokie, a wyliczane wartości a_{Pr} są małymi wielkościami liczbowymi. W mieszaninach z itrem prazeodym tylko trochę

lepiej się wzbudza niż w mieszaninie z cerem, natomiast prawie jednakowo w mieszaninach z lantanem i neodymem (ryc. 4).

W widmie neodymu trudno jest dobrać dostatecznie intensywne linie, tak aby nie koïncydowały z praeodymem i cerem, jest to szczególnie istotne przy niskich zawartościach neodymu, w obecności dużych ilości pozostałych pierwiastków. Obserwowano znaczne obniżenie wartości a_{Nd} w mieszaninach neodymu z cerem i ich wzrost w mieszaninach z lantanem i praeodymem, dla mieszanin z itrem uzyskuje się wartości pośrednie (ryc. 5).

Z przeglądu tego wyniku, że poza cerem, także itr w porównaniu z lantanem, praeodymem i neodymem obniża nieco intensywność linii spektralnych lantanu, ceru, praeodymu i neodymu.

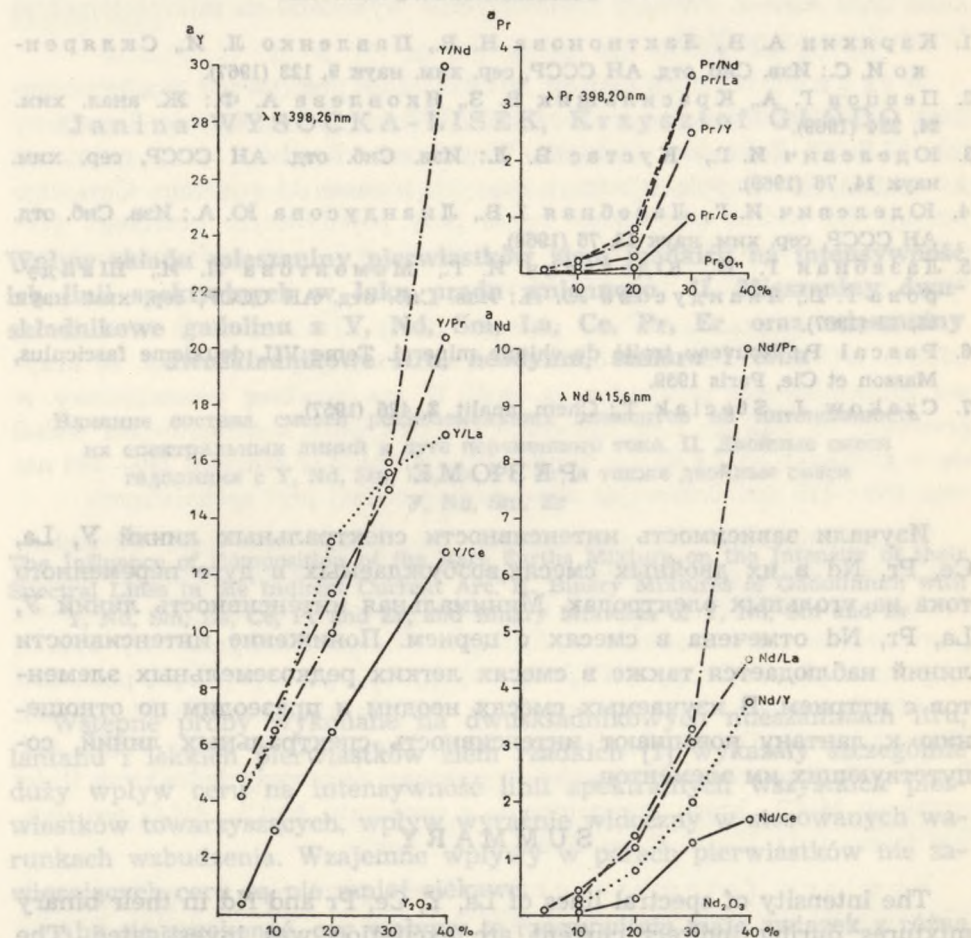
W celu prześledzenia zachowania się linii spektralnych w miarę zmian stężeń pierwiastków w mieszaninie sporządzono diagramy, gdzie na osi rzędnych odkładano a , a na osi odciętych procentowy skład mieszanin (ryc. 6, 7).



Ryc. 6. Krzywe a linii lantanu i ceru w obecności pierwiastków towarzyszących

Na podstawie ryc. 6 i 7 łatwo zauważyć różnicę w kątach nachylenia (rosnących wraz ze stężeniem) krzywych przebiegu a tej samej linii pierwiastka w zależności od pierwiastka towarzyszącego mu w mieszaninie. Najmniejsze kąty nachylenia krzywych a obserwuje się w mieszaninach pierwiastków z cerem, podobny efekt, lecz nieco mniej wyraźny wywołuje itr. Jeśli nachylenie krzywej wartości a przyjąć za odwzorowanie czułości linii spektralnej, to nasuwa się wniosek, że cer i itr obniżają nie tylko intensywność, ale także i czułość linii spektralnych pierwiastków im towarzyszących, a neodym i praeodym w porównaniu z lantanem podwyższają intensywność i czułość linii spektralnych pierwiastków lekkich ziem rzadkich.

Rozpatrując przynależność badanych pierwiastków do podanych przez Kariakina grup pierwiastków ziem rzadkich o różnej lotności tlenków, zauważyć należy, że Nd, Pr i Ce należą do grupy średnio lotnych, a La i Y — do grupy najmniej lotnych pierwiastków, przy czym itr znajduje się niemal na końcu tej grupy. A więc niższa intensywność linii



Ryc. 7. Krzywe a linii itru, prazeodymu i neodymu w obecności pierwiastków towarzyszących

spektralnych poszczególnych pierwiastków w mieszaninach z itrem może być wywołana mniejszą lotnością składnika głównego. Dla pozostałych układów nie obserwuje się pełnej zgodności z szeregiem lotności tlenków, na jego podstawie nie można interpretować obniżenia intensywności linii itru, lantanu, prazeodymu i neodymu w mieszaninach z cerem, być może, wiąże się to z wpływem procesów zachodzących na elektrodzie węglowej podczas wzbudzania (badania w toku).

Na podstawie pomiarów $\Delta W_{Ln/Mn}$ zauważono również, że osobno należy zinterpretować zachowanie się linii spektralnych manganu, który był obecny we wszystkich układach w stałej ilości, ponieważ był on dodawany jako wzorzec wewnętrzny.

PIŚMIENNICTWO

1. Карякин А. В., Лактионова Н. В., Павленко Л. И., Скляренко И. С.: Изв. Сиб. отд. АН СССР, сер. хим. наук 9, 123 (1967).
2. Певцов Г. А., Красильщик В. З., Яковлева А. Ф.: Ж. анал. хим. 24, 234 (1969).
3. Юделевич И. Г., Кустас В. Л.: Изв. Сиб. отд. АН СССР, сер. хим. наук 14, 76 (1969).
4. Юделевич И. Г., Лазебная Г. В., Лиандусова Ю. А.: Изв. Сиб. отд. АН СССР, сер. хим. наук 13, 76 (1968).
5. Лазебная Г. В., Юделевич И. Г., Мамонтова Л. И., Шайдунова Г. В., Лиандусова Ю. А.: Изв. Сиб. отд. АН СССР, сер. хим. наук 12, 48 (1967).
6. Pascal P.: Nouveau traité de chimie mineral. Tome VII, deuxieme fasciculus, Masson et Cie, Paris 1959.
7. Czakow J., Steciak T.: Chem, analit. 2, 426 (1957).

РЕЗЮМЕ

Изучали зависимость интенсивности спектральных линий Y, La, Ce, Pr, Nd в их двойных смесях, возбуждаемых в дуге переменного тока на угольных электродах. Минимальная интенсивность линий Y, La, Pr, Nd отмечена в смесях с церием. Понижение интенсивности линий наблюдается также в смесях легких редкоземельных элементов с иттрием. В изучаемых смесях неодим и празеодим по отношению к лантану повышают интенсивность спектральных линий, сопутствующих им элементов.

SUMMARY

The intensity of spectral lines of La, Y, Ce, Pr and Nd in their binary mixtures during indirect current arc excitation was investigated. The lowest intensity of spectral lines of Y, La, Pr and Nd was observed in their mixtures with cerium. Yttrium also reduced the intensity of spectral lines of the light rare earth elements. Neodymium and praseodymium as compared with lanthanum increased the intensity of spectral lines of the accompanying elements in the mixtures examined.