

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

Janina WYSOCKA-LISEK, Janina MAZUR

Intensywność linii spektralnych niektórych pierwiastków ziem rzadkich podczas wzbudzenia w łuku prądu zmiennego między elektrodami C, Cu, Al, Zn, Mo, Ni i Co

Интенсивность спектральных линий некоторых редкоземельных элементов во время возбуждения в дуге переменного тока между C-, Cu-, Al-, Zn-, Mo-, Ni- и Co- электродами

The Spectral Lines Intensity of Some Rare Earth Elements in the Current Arc Exciting between C-, Cu-, Al-, Zn-, Mo-, Ni- and Co- Electrodes

W toku prac nad oznaczaniem pierwiastków ziem rzadkich oraz nad wpływem składu mieszaniny oznaczanej na intensywność linii spektralnych poszczególnych lantanowców [1, 2, 3, 4, 5] zaobserwowano dosyć wyraźny wpływ rodzaju elektrod, między którymi przeprowadza się wzbudzenie, a intensywnością linii poszczególnych pierwiastków. Celem uzyskania orientacyjnych danych do optymalizacji warunków przeprowadzania analizy ilościowej pierwiastków ziem rzadkich wykonano wzbudzenie tych samych mieszanin pierwiastków między różnymi elektrodami. Pomiar przeprowadzono równocześnie na elektrodach węglowych, miedzianych, glinowych, cynkowych, molibdenowych, niklowych i kobaltowych.

Podczas interpretacji uzyskanych wyników należy uwzględnić reakcje, jakie mogą zachodzić w stosowanych warunkach wzbudzenia między materiałem elektrod a substancjami wzbudzonymi.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Widma wzbudzano w przerywanym łuku prądu zmiennego o natężeniu 4,6 A, uzyskanym z generatora ABR-3. Spektrogramy wykonano za pomocą spektrografu siatkowego PGS-2 przy podwójnym biegu promieniowania i rejestrowano je na płytach spektralnych firmy Agfa — Gevaert typu Scientia. Fotometrowano na mikrofotometrze typ II, wszystkie aparaty firmy C. Zeiss.

Pierwszy etap pracy polegał na doborze rodzaju płyt i czasu naświetlania optymalnych dla wszystkich rodzajów elektrod. Wzbudzano mieszaninę lantanu, itru i manganu między elektrodami węglowymi, miedzianymi, aluminiowymi, cynkowymi, molibdenowymi, niklowymi i kobaltowymi. Użyto elektrod węglowych firmy Elektrokarbon typ SU 104 i elektrod metalicznych firmy J. Matthey o czystości „Specpure”. Roztwór chlorków mieszaniny La, Y i Mn nakraplano na ogrzaną powierzchnię czterech elektrod każdego rodzaju i odparowywano do sucha, następnie wzbudzano i eksponowano w czasie 60, 40, 20 i 10 sek. Spektrogramy rejestrowano w zakresie widma 287—430 nm na płytach 23 D 50, 34 B 50, 23 D 56, 44 A 56, 31 D 65. Pomiaru fotometryczne wykonano zarówno na skali zaczerwień, jak i na skali przezroczystości. Na podstawie multipletu linii żelaza [6] przeprowadzono kalibrację wszystkich rodzajów płyt (ryc. 1). Z pomiarów przezroczystości linii z tłem i tła obok linii, na podstawie wzoru podanego przez Czakowa i Steciak [7].

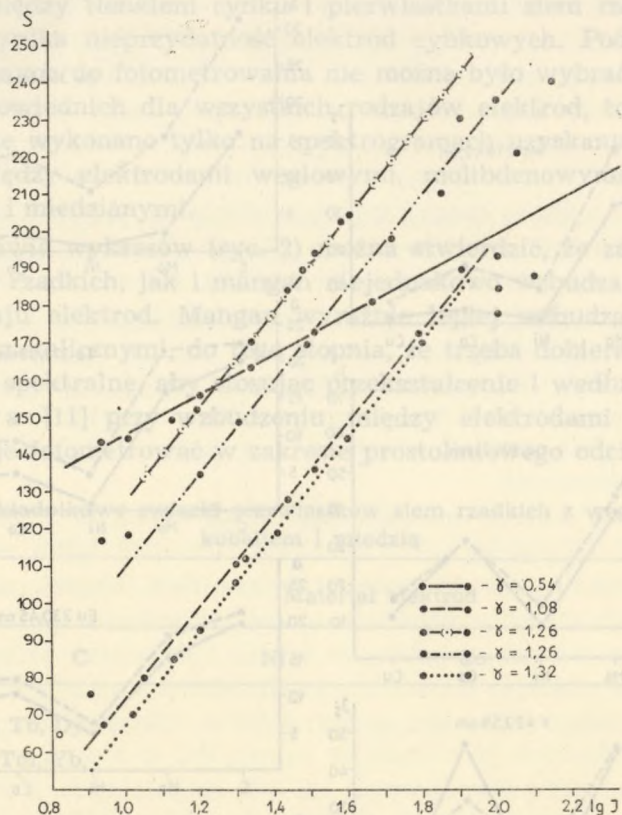
$$a = \frac{D_t}{D_{t+t}} - 1$$

wyliczono wartości a dla linii poszczególnych pierwiastków na różnych elektrodach. Wartości te obrazują intensywność linii. Po uwzględnieniu krzywych kalibracji płyt zmierzono również intensywność linii.

Opierając się na danych z pierwszego etapu pracy, dalsze pomiary wykonywano rejestrując spektrogramy na płytach 23 D 50, a jako optymalny przyjęto czas ekspozycji 25 sek. Ze względu na bardzo małą intensywność linii spektralnych La, Y i Mn podczas wzbudzania między elektrodami aluminiowymi i cynkowymi, w drugim etapie pracy stosowano tylko elektrody węglowe, molibdenowe, niklowe, kobaltowe i miedziane. Do wzbudzenia użyto mieszaninę zawierającą itr, praeodym, neodym, samar, europ, gadolin, terb, dysproz i mangan. Wzbudzano ją na siedmiu elektrodach każdego rodzaju, przy czym doświadczenie powtórzono trzykrotnie.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Na ryc. 1 podano krzywe zaczerwień poszczególnych płyt. Najmniej przydatna do pomiarów ilościowych jest płyta 31 D 65, ponieważ jej współczynnik kontrastowości wynosi zaledwie 0,54, również nie jest ona drobnoziarnista. Duże ziarno posiada także płyta 44 A 56, dlatego też, mimo że jej współczynnik kontrastowości wynosi 1,08, nie wzięto jej pod uwagę przy dalszych pomiarach. Pozostałe płyty wykazują prawie jednakowe współczynniki kontrastowości krzywych zaczerwień, lecz z nich płyta 23 D 56 jest bardziej przydatna do długofalowego zakresu widma. Do dalszych pomiarów nadawały się zarówno płyty 23 D 50, jak i 34 B 50; wybrano pierwsze.

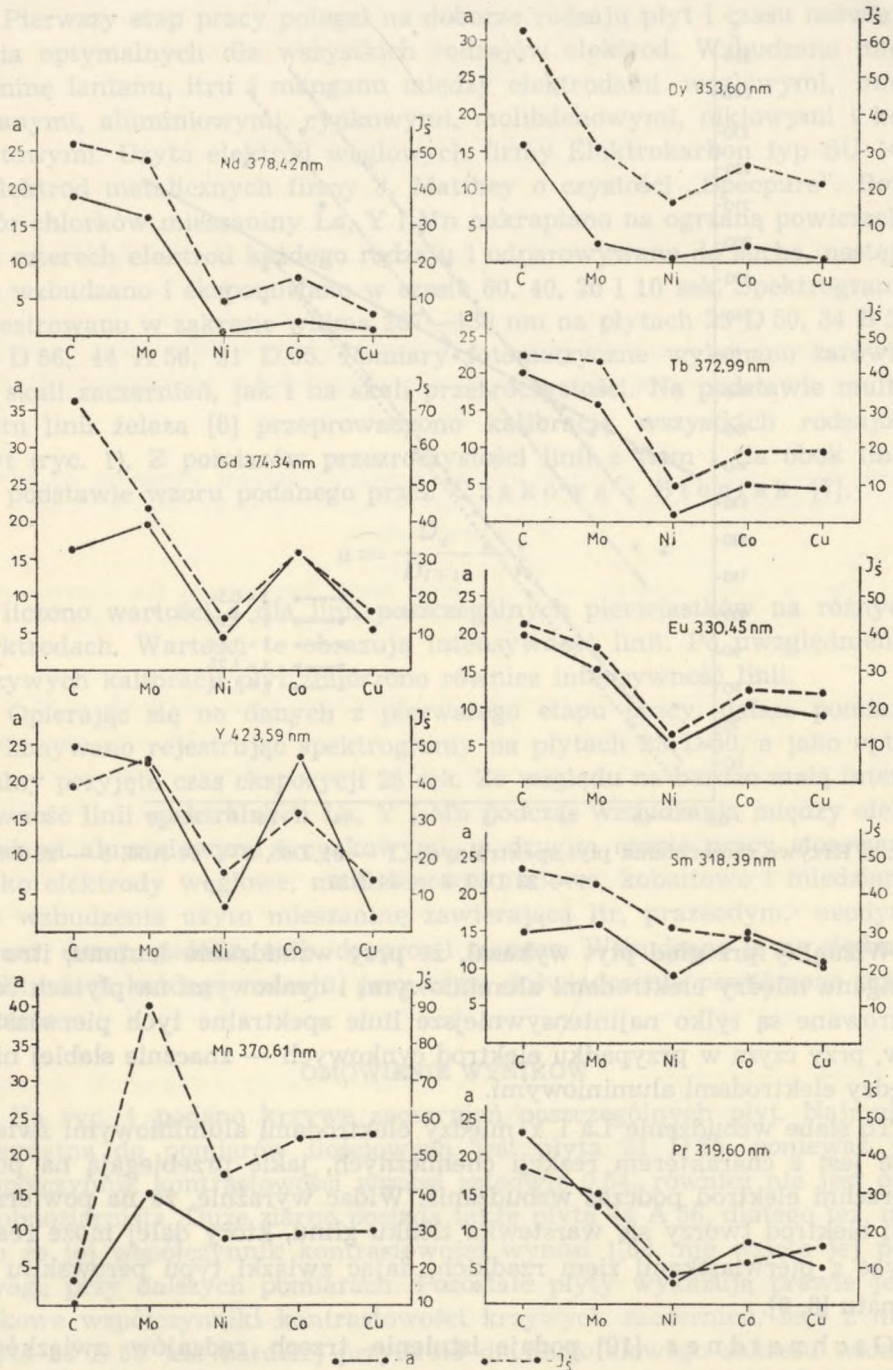


Ryc. 1. Krzywe zaczerpnienia płyt spektralnych: 1 — 31 D65, 2 — 44 A56, 3 — 23 D56, 4 — 23 D50, 5 — 34 B50

Wizualny przegląd płyt wykazał, że przy wzbudzeniu lantanu, itru i manganu między elektrodami aluminiowymi i cynkowymi na płytach rejestrowane są tylko najintensywniejsze linie spektralne tych pierwiastków, przy czym w przypadku elektrod cynkowych — znacznie słabiej niż między elektrodami aluminiowymi.

To słabe wzbudzenie La i Y między elektrodami aluminiowymi związane jest z charakterem reakcji chemicznych, jakie przebiegają na powierzchni elektrod podczas wzbudzenia. Widać wyraźnie, że na powierzchni elektrod tworzy się warstewka tlenku glinu, który dalej może reagować z pierwiastkami ziem rzadkich, dając związki typu perowskitu i granatu [8, 9].

Gschneidner [10] podaje istnienie trzech rodzajów związków cynku z lantanem, cerem i prazeodymem, a mianowicie RZn , RZn_5 i RZn_{11} . Nie wykluczone również, że tworzą się na powierzchni elektrod



Ryc. 2. Zmienność wartości a i Y linii spektralnych Mn i niektórych pierwiastków ziem rzadkich podczas wzbudzenia między elektrodami C, Mo, Ni, Co i Cu

połączenia między tlenkiem cynku i pierwiastkami ziem rzadkich. Stąd być może wynika nieprzydatność elektrod cynkowych. Podczas doboru linii spektralnych do fotometrowania nie można było wybrać linii jednokowych, odpowiednich dla wszystkich rodzajów elektrod, toteż pomiary fotometryczne wykonano tylko na spektrogramach uzyskanych przy wzbudzeniu między elektrodami węglowymi, molibdenowymi, niklowymi, kobaltowymi i miedzianymi.

Na podstawie wykresów (ryc. 2) można stwierdzić, że zarówno pierwiastki ziem rzadkich, jak i mangan niejednakowo wzbudzają się, zależnie od rodzaju elektrod. Mangan wyraźnie lepiej wzbudza się między elektrodami metalicznymi, do tego stopnia, że trzeba dobierać odpowiednio tak linie spektralne, aby stosując przekształcenie I według T ö r ö k a i Z i m m e r a [11] przy wzbudzeniu między elektrodami węglowymi, można było je fotometrować w zakresie prostoliniowego odcinka krzywej

Tab. 1. Dwuskładnikowe związki pierwiastków ziem rzadkich z węglem, niklem, kobaltem i miedzią

Skład związku	Materiał elektrod			
	C	Ni	Co	Cu
R_3X	Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y			
R_2X_3	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho			
RX				La, Ce, Pr, Gd, Er, Y
RX_2	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y	La, Ce, Pr, Sm, Gd, Dy, Ho, Y	Ce, Pr, Sm, Gd, Dy, Ho, Y	La, Ce
RX_4				La, Ce, Nd, Gd, Y
RX_5		La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Y	Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y	

R — atom pierwiastka ziem rzadkich

X — atom pierwiastka elektrody

zaczernień, przy wzbudzeniu między elektrodami metalicznymi. Niższą intensywność linii manganu podczas wzbudzenia między elektrodami węglowymi można przypisać reakcjom tworzenia się węglików manganu z węglem elektrody [12], przez co zmniejsza się liczba atomów manganu przechodząca w atmosferę wyładowania. Spośród elektrod metalicznych najlepiej wzbudza się mangan między elektrodami molibdenowymi, co świadczy bądź o braku reakcji między materiałem elektrod a manganem, bądź o tworzeniu się związków łatwo lotnych. Niższe intensywności linii spektralnych manganu obserwuje się podczas wzbudzania go między pozostałymi elektrodami, można to przypisać tworzeniu się trudno lotnych związków międzymetalicznych.

Nie biorąc pod uwagę wzajemnych wpływów pierwiastków występujących w mieszaninie najniższą intensywność linii spektralnych badanych pierwiastków ziem rzadkich otrzymuje się podczas wzbudzenia między elektrodami niklowymi.

Jeśli idzie o reakcje między materiałem elektrod i pierwiastkami wzbudzonymi, to według Gschneidnera [10] tylko molibden nie tworzy związków z pierwiastkami ziem rzadkich. Węgiel, nikiel, kobalt i miedź reagują z nimi w wysokich temperaturach tworząc związki dwuskładnikowe o różnym składzie (w tab. 1 zestawiono najbardziej charakterystyczne układy). Na skutek możliwości tworzenia się związków między materiałem elektrod i pierwiastkami wzbudzonymi różna liczba atomów wzbudzanych pierwiastków przechodzi w atmosferę wyładowania, powodując różną intensywność ich linii spektralnych. Z tego względu wydaje się, że z przebadanych elektrod do celów analitycznych najbardziej przydatne są elektrody molibdenowe, mimo iż sam molibden posiada dość bogate widmo własne, co z kolei utrudnia dobór linii analitycznych.

PIŚMIENNICTWO

1. Wysocka-Lisek J., Kosmala F.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, 26/27, 159 (1971/1972).
2. Wysocka-Lisek J., Martyniuk M.: *ibid.* 26/27, 151 (1971/1972).
3. Wysocka-Lisek J.: *ibid.* 28, 273 (1973).
4. Wysocka-Lisek J.: *ibid.* 28, 283 (1973).
5. Wysocka-Lisek J.: *ibid.* 28, 293 (1973).
6. Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М., Шрейдер В. Я.: Таблицы спектральных линий. Москва 1962.
7. Czakov J., Steciak T.: Chem. Anal. 2, 426 (1957).
8. Леонов А. И.: Высокотемпературная химия кислородных соединений церия. Изд-во „Наука”, Ленинград 1970.
9. Торопов Н. А., Бондар И. А., Лазарев А. Н., Смолин Ю. И.: Силикаты редкоземельных элементов и их аналоги. Изд-во „Наука”, Ленинград 1971.
10. Gschneidner K. A. Jr.: Rare Earth Alloys, D. Van Nostrand Company Inc. Princeton, New Jersey 1961.

11. Török T., Zimmer K.: Quantitative Evaluation of Spectrograms by Means of I-Transformation. Akademiai Kiado, Budapest 1972.
12. Rautschke R.: Spectrochim. Acta 23B, 55 (1967).

РЕЗЮМЕ

Смесь редкоземельных элементов марганца возбуждали в прерывистой дуге переменного тока между С-, Al-, Zn-, Ni-, Co- и Cu-электродами.

Установлено, что молибденовые электроды наиболее пригодны для аналитических целей, так как не давая соединений с редкоземельными элементами они вызывают хорошую интенсивность их спектральных линий.

SUMMARY

The mixture of some rare earth elements with manganese was excited in the intermittent current arc between C-, Mo-, Al-, Zn-, Ni-, Co- and Cu- electrodes. It was stated, that the molybdenum electrodes are the best for the analytical aims, because the spectral lines intensity of rare earth elements is great in default of their compounds with molybdenum.

CRISC OŚWIADCZENIA

Widma emisyjne otrzymano używając generatora prądu stałego typu ABB-3 przy natężeniu prądu 45 A, spektrogramy uzyskano przy podwójnym biegu promieniowania. Spektrogramy rejestrowano na płytach spektralnych WI-4 firmy ORWO i fotografowano je w czasie mikrodobrywania typu II, wyciekła aparaty firmy C. Zeiss.

Do próbek przygotowano pu siedmiu dwuwartościowych i osiemnastu

