

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej

Janina WYSOCKA-LISEK, Tatiana SROKA

**Spektrograficzne oznaczanie składników głównych w wieloskładnikowych
mieszaninach pierwiastków ziem rzadkich**

Спектрографическое определение главных компонентов в многокомпонентных
смесях редкоземельных элементов

Spectrographic Determination of Main Components in the Multielement Mixtures of Rare
Earth Elements

Metody selektywnego oznaczania pierwiastków ziem rzadkich w granicach dużych stężeń w przypadku mieszanin wieloskładnikowych sprawiają dość duże trudności. Dlatego podjęto próbę wykorzystania efektu matrycowego występującego w emisyjnej analizie spektrograficznej. W publikowanych poprzednio pracach, dotyczących stosowania elektrod węglowych i metalicznych w analizie spektralnej pierwiastków ziem rzadkich [1-3], został zaobserwowany wpływ materiałów elektrod pomocniczych na intensywność wzbudzenia się linii spektralnych oznaczanych pierwiastków. Porównując fotometrycznie intensywności tych samych linii przy takim samym stężeniu pierwiastków wzbudzanych w łukach: węglowym, molibdenowym, miedzianym, niklowym i aluminiowym stwierdzono, że intensywność linii spektralnych kolejno maleje. Opierając się na tym spostrzeżeniu, rozpoczęto opracowanie metody ilościowego oznaczania dużych i bardzo dużych zawartości (od 15 do 85 % w przeliczeniu na tlenki) pierwiastków ziem rzadkich

w ich mieszaninach bezcerowych i zawierających cer. Pomiary przeprowadzono używając elektrod miedzianych, niklowych i aluminiowych, ponieważ dla nich występuje znaczne obniżenie intensywności linii spektralnych oznaczanych pierwiastków.

Wykonując wzbudzenie w atmosferze powietrza trzeba wziąć pod uwagę możliwość tworzenia się na powierzchni elektrod wysokotemperaturowych układów tlenkowych powstających w wyniku reakcji między materiałem elektrod a substancjami wzbudzonymi. Zgodnie z danymi literaturowymi [4-6] najwięcej trwałych trudno topliwych związków tworzy się między tlenkiem glinu i tlenkami pierwiastków ziem rzadkich. Dla pierwiastków grupy cerytowej dużą trwałością odznaczają się głównie związki o składzie $RAIO_3$, gdzie R jest pierwiastkiem rodziny ziem rzadkich. Związki te najczęściej posiadają strukturę krystaliczną typu perowskitu. Znane są także związki o składzie $R_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$, posiadające strukturę sieciową typu $\beta-Al_2O_3$, najbardziej charakterystyczne dla lantanowców ciężkich są związki o składzie $R_3Al_5O_{12}$ o sieci typu granatu, jak również fazy stałe krystalizujące w stosunku $2R_2O_3 \cdot Al_2O_3$. O związkach tworzących się między tlenkami pierwiastków ziem rzadkich i tlenkami miedzi i niklu jest znacznie mniej danych, a ich skład i właściwości wyznaczają przede wszystkim stopnie utlenienia miedzi i niklu. Na podstawie prac szeregu autorów [7-12] wiadomo, że znane i badane są głównie dwa szeregi związków o analogicznych wzorach $RCuO_3$ i $RNiO_3$ oraz R_2CuO_4 i R_2NiO_4 . Wyznaczona została dla nich struktura krystaliczna, przedyskutowane stopnie utlenienia miedzi i niklu w tych związkach, a także przebadane właściwości fizyczne.

CZĘŚĆ DOSWIADCZALNA

Pomiary wykonano na spektrografie siatkowym typu PGS-2 przy podwójnym przebiegu promieniowania. Widma wzbudzano w łuku przerywanym prądu zmiennego o natężeniu 4,6 A z generatora typu ABR-3. Analizę jakościową wykonano na spektroprojektorze

przy 20-krotnym powiększeniu, a do fotometrowania linii spektralnych stosowano mikrofotometr przy 30-krotnym powiększeniu, wszystkie aparaty firmy C. Zeiss.

Do przygotowania roztworów wykorzystano następujące odczynniki:

La_2O_3 , Pr_6O_{11} , Gd_2O_3 , Er_2O_3 i $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ uzyskane z rozdziału pierwiastków ziem rzadkich w Zakładzie Chemii Nieorganicznej i Ogólnej UMCS;

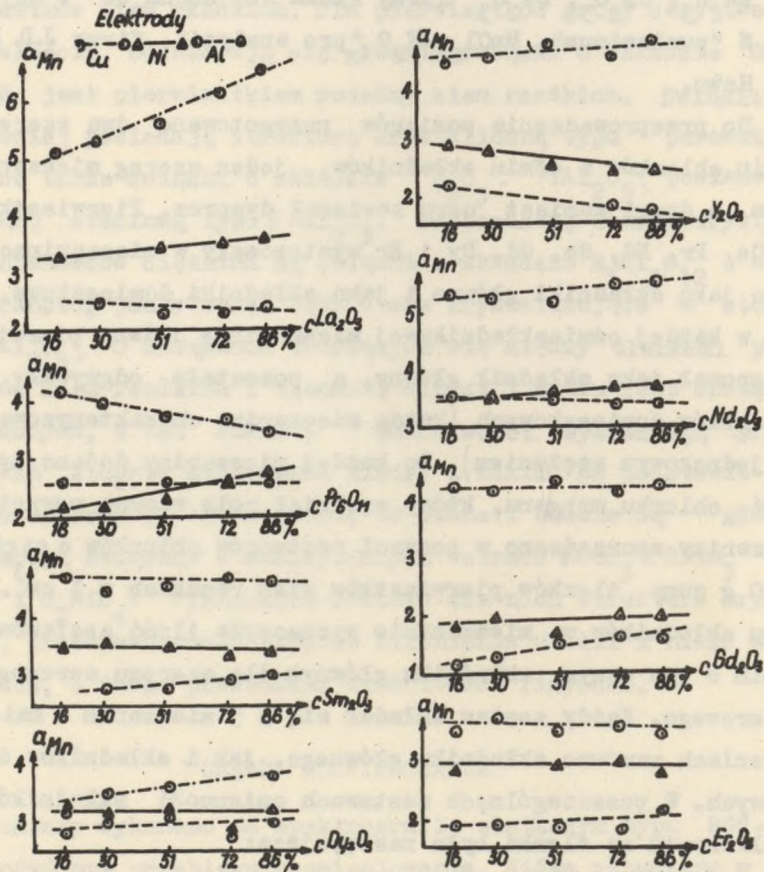
Y_2O_3 uzyskany z rozdziału pierwiastków ziem rzadkich w Zakładzie Ziem Rzadkich UAM;

Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Dy_2O_3 firmy Fluka AG, Buchs SG o czystości 99,9 % "purissimum", $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ "pro analysi", firmy J.D. Riedel, E.de Haën.

Do przeprowadzenia pomiarów przygotowano dwa szeregi mieszanin chlorków z ośmiu składników, jeden szereg mieszanin z cerem, a drugi zamiast ceru zawierał dysproz. Pierwiastki Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy i Er występowały w mieszaninach kolejno jako składniki główne i jako składniki domieszkowe. Przy czym w każdej ośmiuskładnikowej mieszaninie jeden pierwiastek występował jako składnik główny, a pozostałe odgrywały rolę składników domieszkowych (każda mieszanina charakteryzowała się ich jednakowym stężeniem). Do każdej mieszaniny dodano tę samą ilość chlorku manganu, który spełniał rolę wzorca wewnętrznego. Mieszaniny sporządzano w postaci roztworów chlorków o stężeniu 0,020 g sumy tlenków pierwiastków ziem rzadkich w 1 cm^3 . Liczba ośmiu składników w mieszaninie wyznaczyła ilość zestawów mieszanin o tym samym składniku głównym dla szeregu cerowego i bezcerowego. Każdy zestaw składał się z 5 mieszanin o zmiennych stężeniach zarówno składnika głównego, jak i składników domieszkowych. W poszczególnych zestawach zmienność składników w przeliczeniu na tlenki była następująca:

zestaw	1	2	3	4	5
% składnika głównego	16	30	51	72	86
% składnika domieszki 7 x po	12	10	7	4	2

Przygotowane roztwory chlorków pierwiastków ziem rzadkich po trzy krople nakraplano na ogrzaną płaską powierzchnię elektrod, odparowywano do sucha, wzbudzano widma i rejestrowano poszczególne zestawy mieszanin w kolejności rosnących stężeń składnika głównego. Każdą mieszaninę наносzono na 5 elektrod tego samego rodzaju. Jako elektrody stosowano pręty z miedzi elektrolitycznej o \varnothing 6 mm oraz spektralnie czyste pręty aluminiowe o \varnothing 6,3 mm i niklowe o \varnothing 5 mm, firmy Johnson Matthey. Pręty cięto na odcinki długości 20 mm, jeden koniec elektrody obtaczano w kształcie stożka ściętego, drugi zaś szlifowano na płasko.



Ryc. 1. Zależność intensywności linii spektralnych manganu od stężenia składnika głównego w układach bezcerowych wzbudzanych w łukach Cu, Ni i Al

Spektrogramy rejestrowano na płytkach spektralnych firmy Scientia Agfa-Gevaert 34 B 50 w czasie 20 sek., a w niektórych przypadkach wzbudzenia między elektrodami aluminiowymi czas ekspozycji przedłużano do 60 sek.

Ponieważ widma pierwiastków ziem rzadkich mają charakter złożony i są wieloliniowe, do fotometrowania tak dobierano linie spektralne, aby uniknąć ich koincydencji. Część pomiarów fotometrycznych przeprowadzono mierząc zaczerwienie linii na skali "W", a część wykonano na skali "D", mierząc przezroczystość linii z tłem D_{1+t} i tło obok linii D_t . Biorąc za podstawę wzór wprowadzony przez Czakowa i Steciak [13]:

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

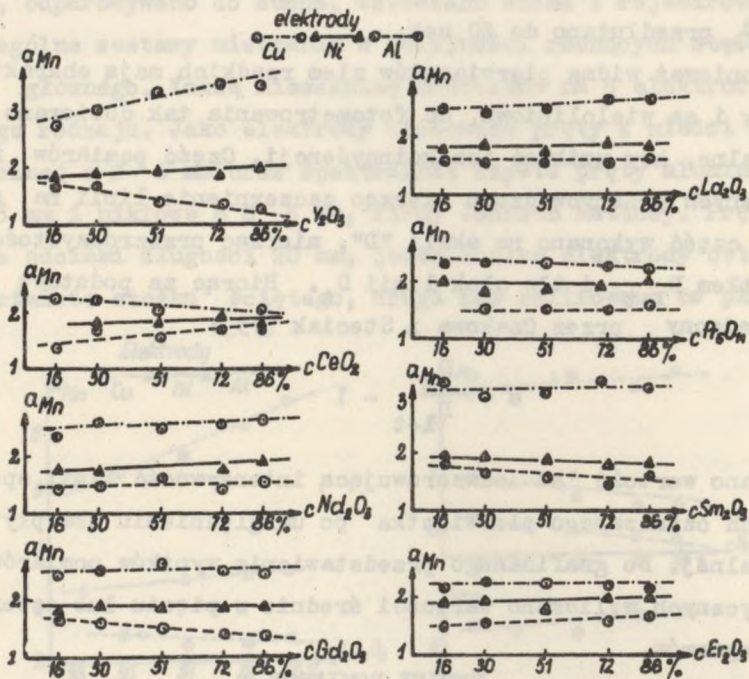
wyliczano wartość "a" odwzorowującą intensywność linii spektralnych oznaczanego pierwiastka po uwzględnieniu tła płyty spektralnej. Do graficznego przedstawienia wyników pomiarów fotometrycznych wyliczano wartości średnie z pięciu lub czterech spektrogramów.

WYNIKI POMIARÓW

W celu przebadania wpływów zarówno materiału elektrod, jak też i głównych składników badanych układów na intensywność linii spektralnych manganu, stosowanych w charakterze wzorca wewnętrznego, wykonano pomiary przezroczystości linii manganu na skali "D" i wyliczono wartości a_{Mn} dla wszystkich wzbudzanych mieszanin na wszystkich rodzajach elektrod. Duże trudności sprawił wybór linii spektralnych manganu, ponieważ należało uniknąć ich koincydencji z liniami 9 pierwiastków ziem rzadkich i liniami pierwiastków elektrod pomocniczych. Spośród wielu linii w wyniku wyboru mierzono intensywność linii Mn I λ 379, 022 nm.

Do sporządzenia wykresów ilustrujących pomiary fotometryczne wyliczone średnie wartości a_{Mn} odkładano na osi rzędnych, a na osi odciętych wyznaczono procentowe stężenia składnika głównego poszczególnych zestawów mieszanin. Wykresy na ryc. 1 i 2

ilustrują zmienność intensywności linii manganu zależnie od rodzaju elektrod.



Ryc. 2. Zależność intensywności linii spektralnych manganu od stężenia składnika głównego w układach z cerem wzbudzanych w łukach Cu, Ni i Al

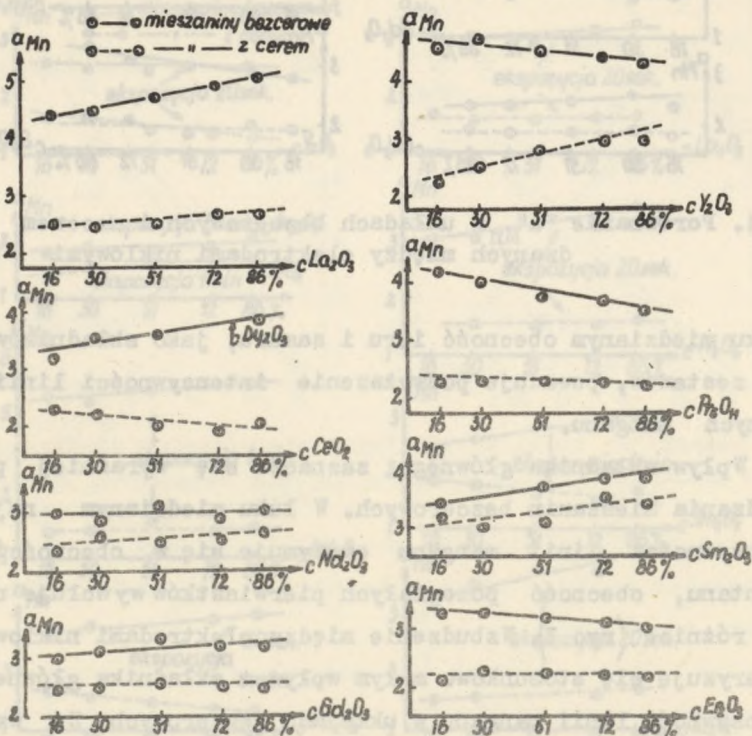
Porównując intensywności linii manganu w tych samych zestawach mieszanin wzbudzanych między elektrodami: miedzianymi, niklowymi i aluminiowymi, obserwuje się najwyższą intensywność linii spektralnych manganu zawsze w łuku miedzianym, a najniższą w łuku aluminiowym, zarówno w przypadku mieszanin bezcerowych, jak i zawierających cer.

Zestawiając mieszaniny zawierające cer i analogiczne mieszaniny bezcerowe (zamiast ceru zawierające dysproz), można prześledzić wpływ obecności ceru na intensywność linii manganu podczas wzbudzania między każdym rodzajem elektrod (ryc. 3-5).

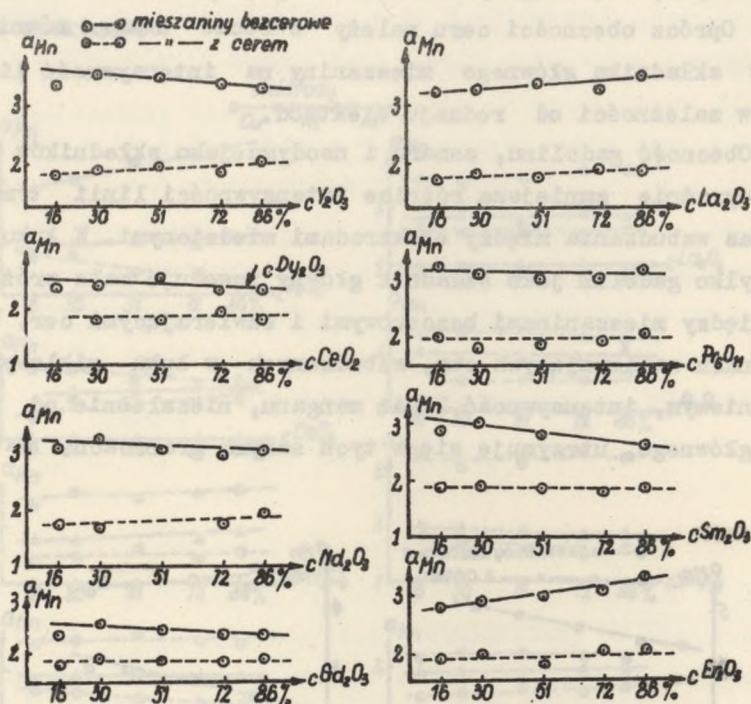
Największy wpływ ceru na intensywność linii manganu obserwuje się przeważnie podczas wzbudzania między elektrodami

miedzianymi, najmniejszy natomiast - między elektrodami niklowymi. Oprócz obecności ceru należy zwrócić uwagę również na wpływ składnika głównego mieszaniny na intensywność linii manganu w zależności od rodzaju elektrod.

Obecność gadolinu, samaru i neodymu jako składników głównych wyraźnie zmniejsza różnice intensywności linii manganu podczas wzbudzania między elektrodami miedzianymi. W łuku niklowym tylko gadolin jako składnik główny powoduje małe zróżnicowanie między mieszaninami bezcerowymi i zawierającymi cer. W mieszaninach zawierających cer, wzbudzanych w łuku niklowym i aluminiowym, intensywność linii manganu, niezależnie od składnika głównego, utrzymuje się w tych samych granicach. Natomiast



Ryc. 3. Porównanie "a" Mn w układach bezcerowych i z cerem wzbudzanych między elektrodami miedzianymi



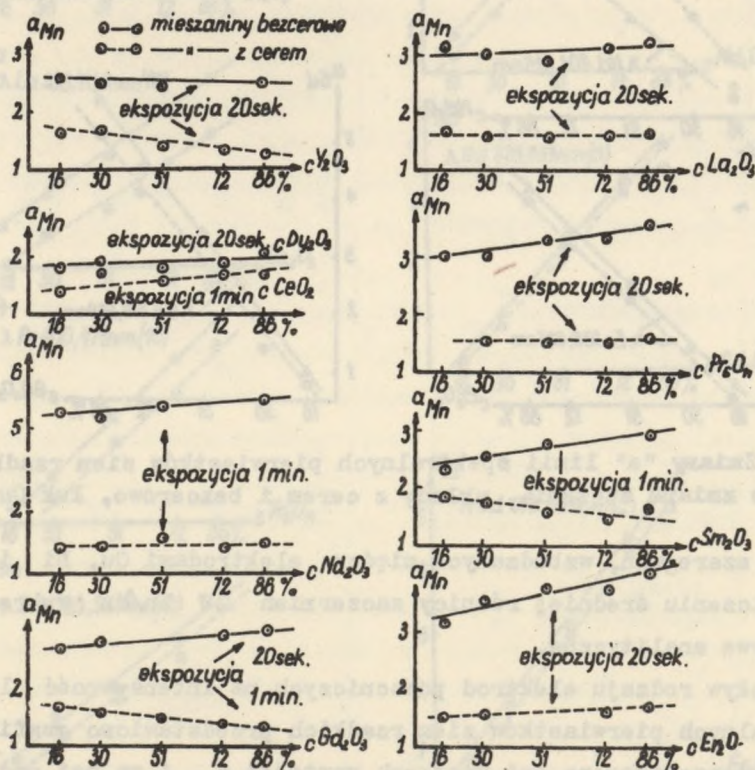
Ryc 4. Porównanie " a_{Mn} " w układach bezcerowych i z cerem wzbudzanych między elektrodami niklowymi

w łuku miedzianym obecność itru i samaru, jako składników głównych zestawów, powoduje podwyższenie intensywności linii spektralnych manganu.

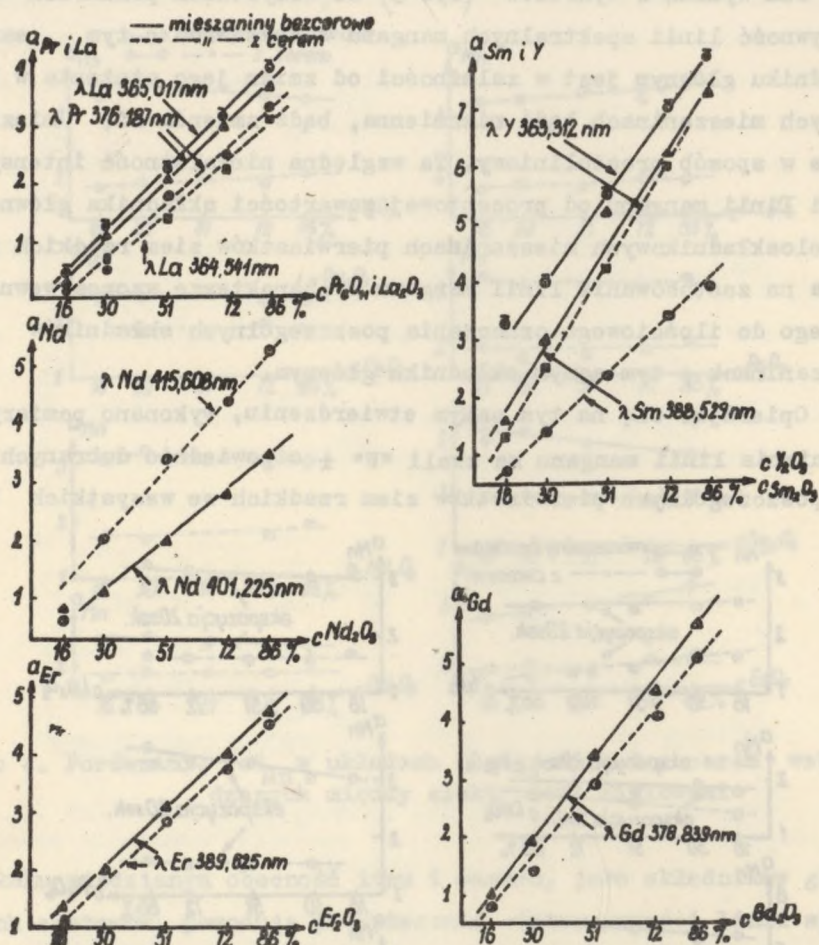
Wpływ składnika głównego zaznacza się wyraźniej podczas wzbudzania mieszanin bezcerowych. W łuku miedzianym najwyższe intensywności linii manganu otrzymuje się w obecności itru i lantanu, obecność pozostałych pierwiastków wywołuje niezbyt duże różnice (ryc 3). Wzbudzenie między elektrodami niklowymi charakteryzuje się stosunkowo małym wpływem składnika głównego na intensywność linii manganu w układach bezcerowych. Ze względu na konieczność stosowania różnych czasów wzbudzenia między elektrodami aluminiowymi przeprowadzenie porównania jest trudne (ryc 5).

Jak wynika z wykresów (ryc 5) we wszystkich pomiarach intensywność linii spektralnych manganu w zestawach o tym samym składniku głównym jest w zależności od zmian jego stężenia w kolejnych mieszaninach bądź niezmienna, bądź zmienia się nieznacznie w sposób prostoliniowy. Ta względna niezależność intensywności linii manganu od procentowej zawartości składnika głównego w wieloskładnikowych mieszaninach pierwiastków ziem rzadkich pozwala na zastosowanie linii manganu w charakterze wzorca wewnętrznego do ilościowego oznaczania poszczególnych składników w mieszaninach o tym samym składniku głównym.

Oplerając się na tym samym stwierdzeniu, wykonano pomiary za-czernienia linii manganu na skali "W" i odpowiednio dobranych linii poszczególnych pierwiastków ziem rzadkich we wszystkich ba-



Ryc.5 Porównanie "a" Mn w układach bezcerowych i z cerem wzbudzonych między elektrodami aluminiowymi



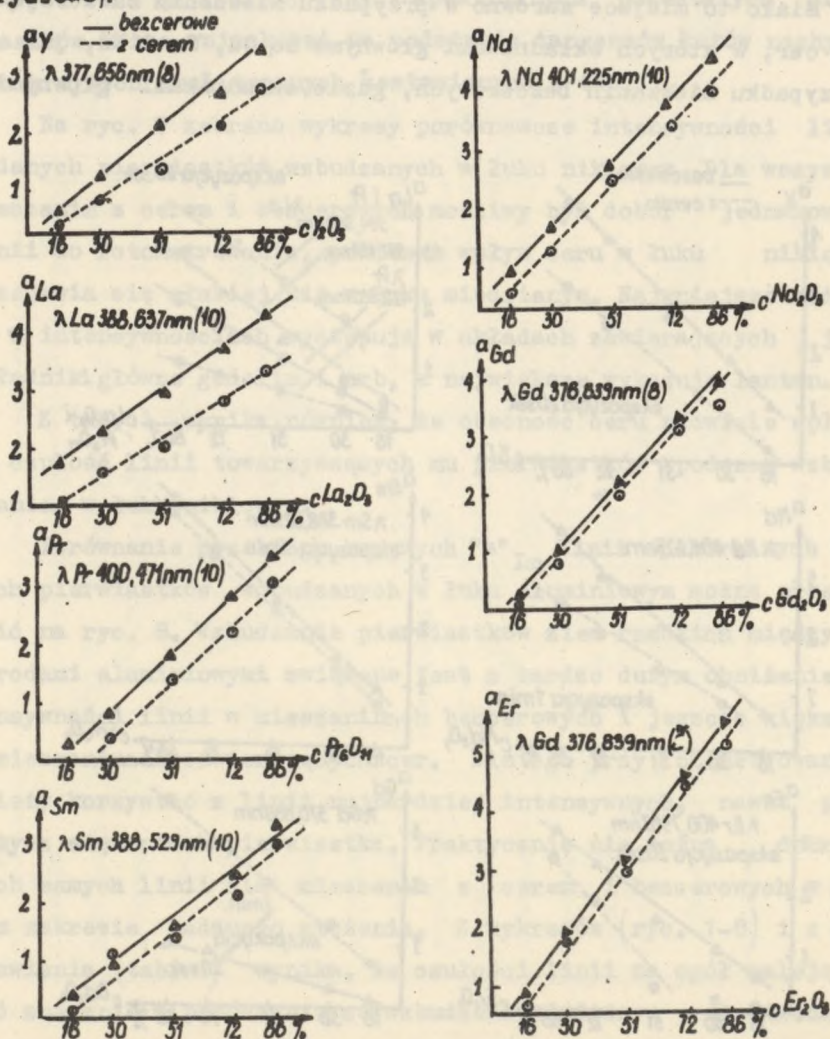
Ryc 6. Zmiany "a" linii spektralnych pierwiastków ziem rzadkich ze zmianą stężenia, układy z cerem i bezcerowe, żuk Cu

danych szeregach, wzbudzanych między elektrodami Cu, Ni i Al. Po wyliczeniu średniej różnicy zaczernień $\Delta W_{\text{Ln/Mn}}$ wykreślono krzywe analityczne.

Wpływ rodzaju elektrod pomocniczych na intensywność linii spektralnych pierwiastków ziem rzadkich przedstawiono graficznie, umieszczając na osi rzędnych wartości a_{Ln} i na osi odciętych procentową zawartość tlenku składnika głównego.

Już w poprzednich pracach [14-17] przy wzbudzaniu pier-

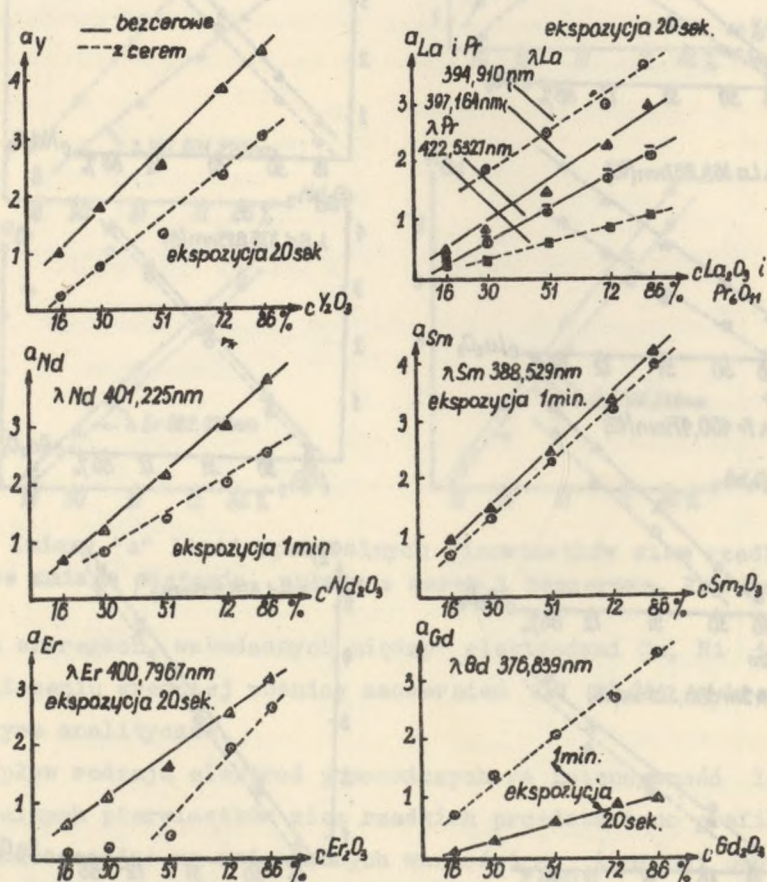
wiastków ziem rzadkich w mieszaninach bezcerowych i analogicznych zawierających cer zaobserwowano niższą intensywność linii spektralnych wszystkich pierwiastków ziem rzadkich w mieszaninach zawierających cer w porównaniu z mieszaninami bezcerowymi. Aby sprawdzić występowanie tego efektu w badanych układach osmioskładnikowych, wykonano spektrogramy mieszanin bezcerowych i z cerem na tej samej płycie i między tymi samymi elektrodami (ryc. 6-8).



Ryc. 7. Zmiany "a" linii spektralnych pierwiastków ziem rzadkich ze zmianą stężenia, układy z cerem i bezcerowe, układ Ni.

Ponieważ obniżenie intensywności linii spektralnych w obecności ceru jest przeważnie duże, często dla mieszanin z cerem trzeba dobierać inne linie, bardziej intensywne niż dla mieszanin bezcerowych. Z tego względu w przypadku wzbudzenia między elektrodami aluminiowymi zachodziła czasem konieczność zwiększenia czasu wzbudzenia, nawet do 60 sek., dopiero wówczas można było dobrać odpowiednie linie do fotometrowania.

Miało to miejsce zarówno w przypadku mieszanin zawierających cer, w których składnikami głównymi są Gd, Sm i Nd, jak i w przypadku mieszanin bezcerowych, gdzie składnikami głównymi



Ryc 8. Zmiany "a" linii spektralnych pierwiastków ziem rzadkich ze zmianą stężenia, układy z cerem i bezcerowe, żuk Al

są neodym i samar. Na ryc. 6 zgrupowano wykresy dające porównanie intensywności linii badanych pierwiastków w mieszaninach bezcerowych i zawierających cer podczas wzbudzenia w łuku miedzianym. Intensywności linii spektralnych wszystkich pierwiastków ziem rzadkich w obecności ceru są niższe w porównaniu z układami bezcerowymi. W przypadku lantanu i neodymu trzeba było dobrać linie spektralne dla mieszanin z cerem i bezcerowych. O wpływie ceru na czułość linii spektralnych pozostałych pierwiastków można wnioskować na podstawie tangensów kątów nachylenia krzywych analitycznych zestawionych w tab. 1.

Na ryc. 7 zebrano wykresy porównawcze intensywności linii badanych pierwiastków wzbudzanych w łuku niklowym. Dla wszystkich mieszanin z cerem i bezcerowych możliwy był dobór jednakowych linii do fotometrowania, ponieważ wpływ ceru w łuku niklowym przejawia się słabiej niż w łuku miedzianym. Najmniejsze różnice w intensywnościach występują w układach zawierających jako składniki główne gadolin i erb, a największe wykazuje lantan.

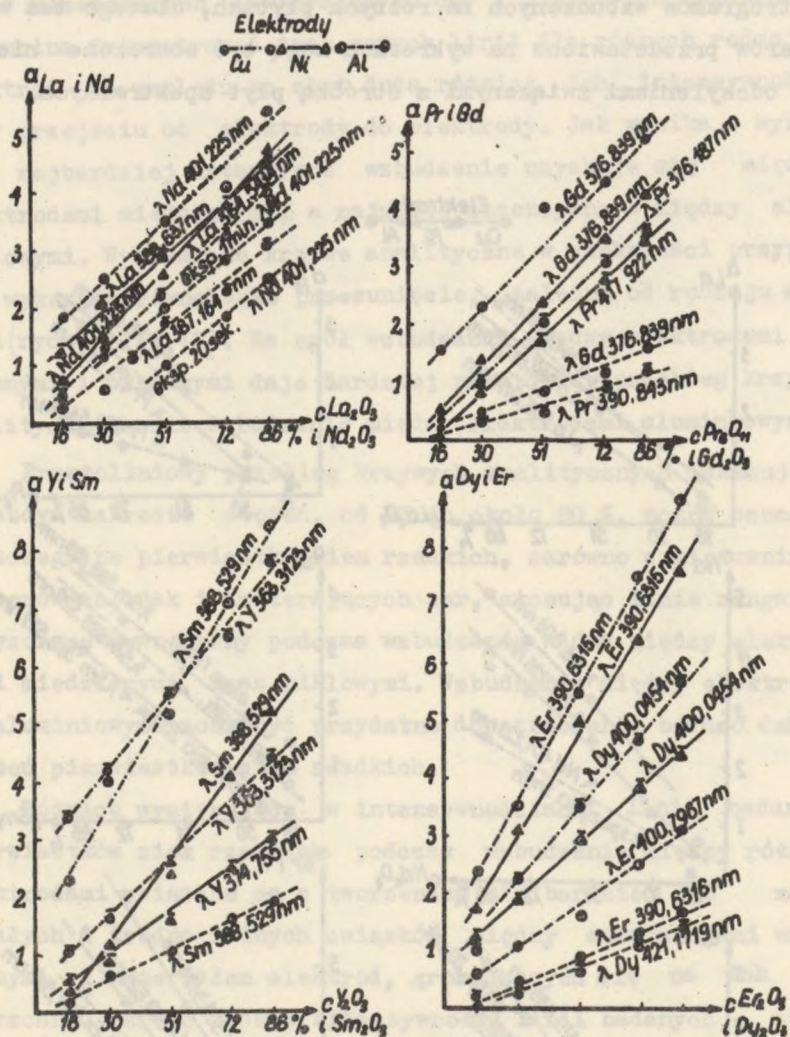
Z tab. 1 wynika również, że obecność ceru niewiele wpływa na czułość linii towarzyszących mu pierwiastków podczas wzbudzenia w łuku niklowym.

Porównanie przebiegu krzywych "a" I_{λ} linii spektralnych badanych pierwiastków wzbudzanych w łuku aluminiowym można prześledzić na ryc. 8. Wzbudzenie pierwiastków ziem rzadkich między elektrodami aluminiowymi związane jest z bardzo dużym obniżeniem intensywności linii w mieszaninach bezcerowych i jeszcze większym w mieszaninach zawierających cer. Dlatego przy fotometrowaniu należy korzystać z linii najbardziej intensywnych, nawet przy dużych stężeniach pierwiastka. Praktycznie nie można dobrać tych samych linii dla mieszanin z cerem i bezcerowych w całym zakresie badanego stężenia. Z wykresów (ryc. 1-8) i z zestawienia (tab. 1) wynika, że czułości linii na ogół maleją do syć znacznie w porównaniu ze wzbudzeniem między elektrodami miedzianymi i niklowymi; odchylenia (oznaczone w tab. 1 gwiazdką) są spowodowane różnym czasem ekspozycji widma.

Tab. 1. Tangensy kątów nachylenia krzywych "a" Y, Ia, Pr, Nd, Sm, Gd i Er w układach bezce-
rowych i zawierających cer (żuki: Cu, Ni, Al)

Zestaw	Pierwiastek	Żuk Cu		Żuk Ni		Żuk Al	
		λ lini	tg	λ lini	tg	λ lini	tg
bezcerowy	itr	363,313	1,41	377,656	0,83	363,312	0,98
z cerem		363,312	0,90	377,656	0,65	363,312	0,78
bezcerowy	lantan	365,017	1,00	388,637	0,70	387,164	0,67
z cerem		364,541	0,90	388,637	0,62	394,910	0,65
bezcerowy	prazeodym	367,187	0,96	400,471	0,92	422,532	0,53
z cerem		376,187	0,90	400,471	0,95	422,532	0,28
bezcerowy	neodym	401,225	0,84	401,225	1,05	401,225	0,88
z cerem		415,608	1,13	401,225	1,01	401,225	0,60
bezcerowy	samar	388,529	1,73	388,529	0,78	388,529	*0,90
z cerem		388,529	0,94	388,529	0,81	388,529	*0,91
bezcerowy	gadolin	376,839	1,32	376,839	1,06	376,839	0,33
z cerem		376,839	1,23	376,839	1,09	376,839	*0,77
bezcerowy	erb	389,625	0,97	389,625	1,29	400,796	0,71
z cerem		389,625	1,00	389,625	1,29	400,796	*1,13

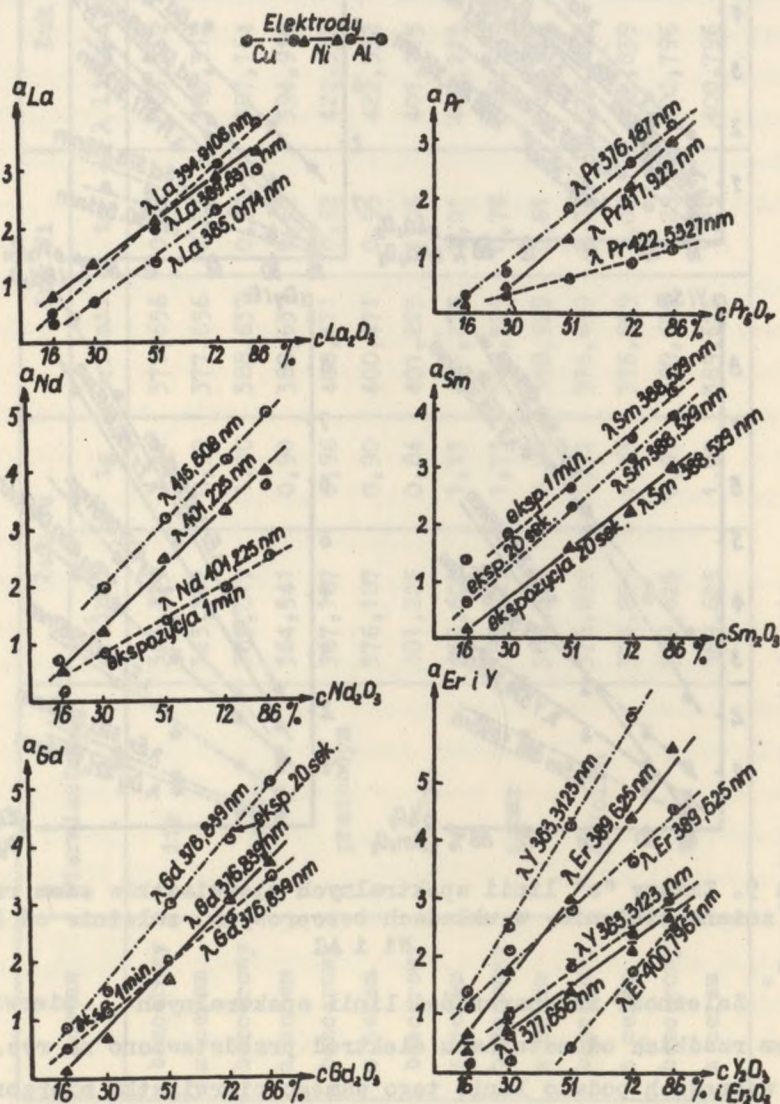
* Przedłużony czas wzbudzenia.



Ryc 9. Zmiany "a" linii spektralnych pierwiastków ziem rzadkich ze zmianą stężenia, w układach bezcerowych zależnie od żuku Cu, Ni i Al

Zależność intensywności linii spektralnych pierwiastków ziem rzadkich od materiału elektrod przedstawiono na ryc. 9 i 10. Na wykresach podano linie tego samego pierwiastka mierzone na spektrogramach uzyskanych ze wzbudzenia między różnymi elektrodami na tej samej płycie mieszanin bezcerowych. Jeżeli chodzi o mieszaniny zawierające cer, wykresy sporządzono na podstawie

spektrogramów wzbudzanych na różnych płytach, dlatego też wyniki pomiarów przedstawione na wykresach mogą być obarczone niewielkimi odchyleniami związanymi z obróbką płyt spektralnych.

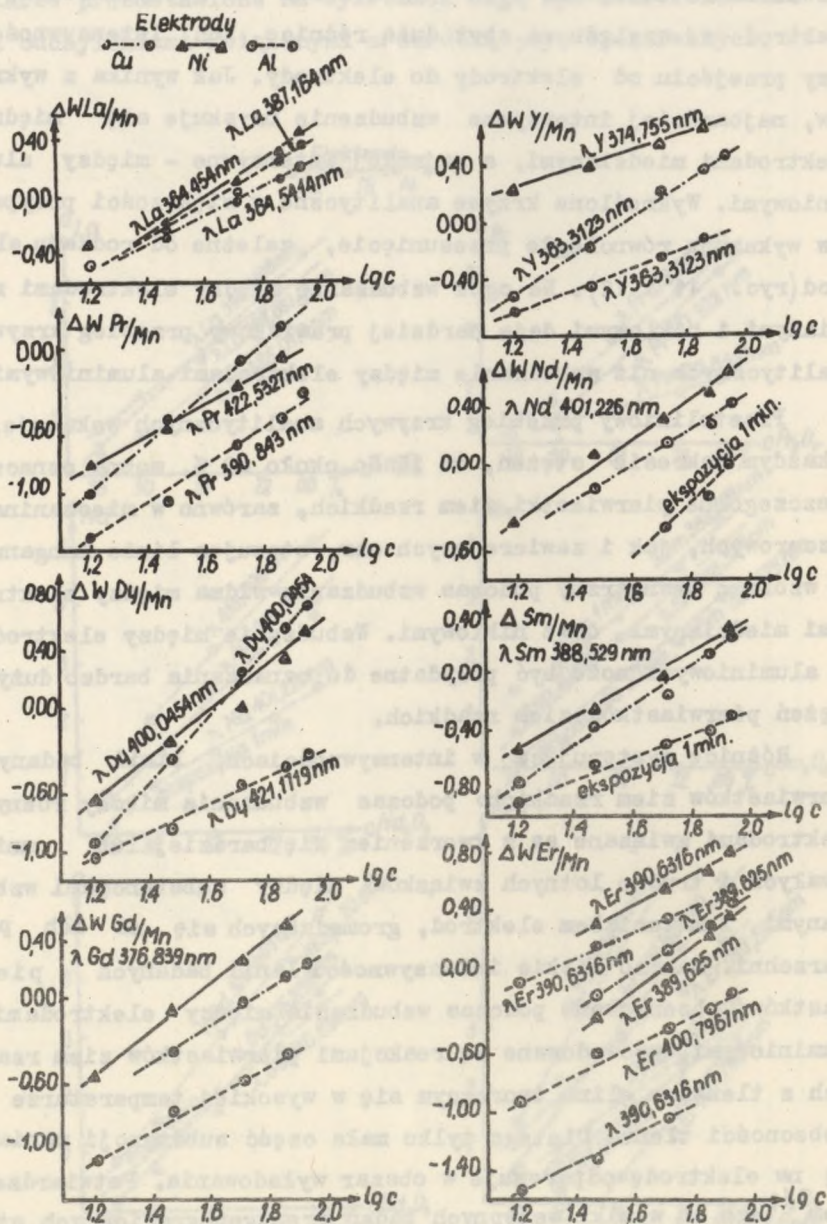


Ryc. 10. Zmiany "a" linii spektralnych pierwiastków ziem rzadkich ze zmianą stężenia, w układach z cerem zależnie od typu Cu, Ni i Al

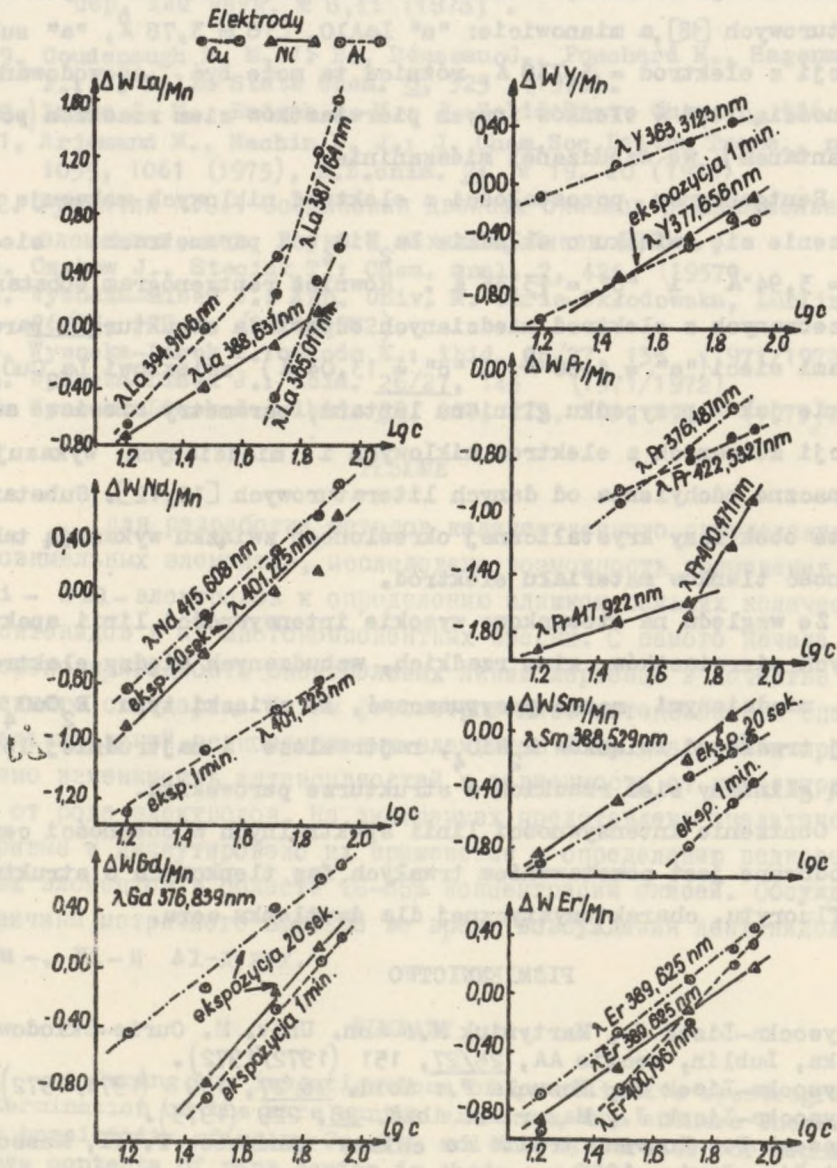
W mieszaninach zawierających cer i niektórych bezcerowych nie można fotometrować tych samych linii dla różnych rodzajów elektrod ze względu na zbyt dużą różnicę ich intensywności przy przejściu od elektrody do elektrody. Jak wynika z wykresów, najbardziej intensywne wzbudzenie uzyskuje się między elektrodami miedzianymi, a najmniej intensywne - między aluminiumowymi. Wykreślone krzywe analityczne w większości przypadków wykazują równoległe przesunięcie, zależne od rodzaju elektrod (ryc. 11 i 12). Na ogół wzbudzanie między elektrodami miedzianymi i niklowymi daje bardziej prawidłowy przebieg krzywych analitycznych niż wzbudzanie między elektrodami aluminiumowymi.

Prostoliniowy przebieg krzywych analitycznych wskazuje, że w każdym zakresie stężeń, od 15 do około 80 %, można oznaczać poszczególne pierwiastki ziem rzadkich, zarówno w mieszaninach bezcerowych, jak i zawierających cer, stosując linie manganu jako wzorzec wewnętrzny podczas wzbudzania widma między elektrodami miedzianymi oraz niklowymi. Wzbudzanie między elektrodami aluminiumowymi może być przydatne do oznaczania bardzo dużych stężeń pierwiastków ziem rzadkich.

Różnice występujące w intensywnościach linii badanych pierwiastków ziem rzadkich podczas wzbudzania między różnymi elektrodami związane są z tworzeniem się bardziej lub mniej trwałych i trudno lotnych związków między substancjami wzbudzonymi i materiałem elektrod, gromadzących się na ich powierzchni. Bardzo niskie intensywności linii badanych pierwiastków, obserwowane podczas wzbudzania między elektrodami aluminiumowymi, spowodowane są reakcjami pierwiastków ziem rzadkich z tlenkiem glinu tworzącym się w wysokiej temperaturze i w obecności tlenu. Dlatego tylko mała część substancji naniesionej na elektrodę odparowuje w obszar wyładowania. Potwierdzeniem tego są wyniki wstępnych badań rentgenograficznych struktury substancji zebranych z powierzchni elektrod. Pozostałość po wzbudzaniu mieszaniny bezcerowej, zawierającej 86 % lantanu jako składnika głównego, posiada strukturę perowskitu.



Ryc. 11. Krzywe analityczne linii spektralnych pierwiastków ziem rzadkich, układy bezcerowe w żukach Cu, Ni i Al



Ryc. 12. Krzywe analityczne linii spektralnych pierwiastków ziem rzadkich, układy z cerem w żukach Cu, Ni i Al

Parametrami sieci odpowiada ona związkowi o składzie LaAlO_3 , krystalizującemu w układzie regularnym, wartość stałej sieciowej substancji zebranej z elektrod różni się nieco od danych literaturowych [18], a mianowicie: "a" LaAlO_3 [18] = 3,78 Å, "a" substancji z elektrod = 3,738 Å, różnica ta może być spowodowana obecnością 14,6 % tlenków innych pierwiastków ziem rzadkich (poza lantanem) we wzbudzonej mieszaninie.

Rentgenogram pozostałości z elektrod niklowych wskazuje na tworzenie się związku o składzie La_2NiO_4 i parametrach sieci "a" = 3,94 Å i "c" = 13,35 Å. Również rentgenogram substancji zebranych z elektrod miedzianych odpowiada strukturą i parametrami sieci ("a" = 4,00 Å i "c" = 13,04 Å) związkowi La_2CuO_4 . Podobnie jak w przypadku glinianu lantanu, parametry sieciowe substancji zebranych z elektrod niklowych i miedzianych wykazują nieznaczne odchylenia od danych literaturowych [10,12]. Substancje te obok fazy krystalicznej określonego związku wykazują także obecność tlenków materiału elektrod.

Ze względu na stosunkowo wysokie intensywności linii spektralnych pierwiastków ziem rzadkich, wzbudzanych między elektrodami miedzianymi, można przypuszczać, że związki typu R_2CuO_4 są mniej trwałe od związków R_2NiO_4 , najtrwalsze i najtrudniej lotne są gliniany ziem rzadkich o strukturze perowskitu.

Obniżenie intensywności linii spektralnych w obecności ceru spowodowane jest powstawaniem trwałych faz tlenkowych o strukturze fluorytu, charakterystycznej dla dwutlenku ceru.

PIŚMIENNICTWO

1. Wysocka-Lisek J., Martyniuk M.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, 26/27, 151 (1972/1972).
2. Wysocka-Lisek J., Kosmala F.: ibid. 26/27, 159 (1971/1972).
3. Wysocka-Lisek J., Mazur J.: ibid. 28, 229 (1973).
4. Pascal P.: Nouveau traité de chimie minérale. T.VII, Massone et Cie, Paris 1959.
5. Леонов А.И.: Высокотемпературная химия кислородных соединений, серия изд. Наука, Ленинград 1970.
6. Торопов Н.А., Лазарев А.Н., Смолин Ю.И.: Силикаты редкоземельных элементов и их аналоги, изд. Наука, Ленинград 1971.

7. Kenjo Tadao, Yajima Seishi: Bull. Chem. Soc. Jap. 46, 2619
8. Савченко В.Ф., Рубинчик Я.С., Павлюченко М.М.: Изв. АН БССР сер. хим наук, № 6, II (1973) .
9. Goudenough M. M. J. B., Démzeau G., Pouchard M., Hagenmüller P.: J. Solid State Chem. 8, 325 (1973).
10. Longo J. M., Raccach P. M.: J. Solid State Chem. 6, 526 (1973).
11. Arjomand M., Machin D. J.: J. Chem.Soc.Dalton Trans., nr 11, 1055, 1061 (1975), R.Ż.chim. 24 W 19, 20 (1975).
12. Рубинчик Я.С.: Соединения двойных окислов редкоземельных элементов, изд. Наука и техника, Минск 1974 .
13. Czakow J., Steciak T.: Chem. Anal. 2, 426 (1957).
14. Wysocka-Lisek J.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, 26/27, 127 (1971/1972).
15. Wysocka-Lisek J.: Głodo K.: ibid. 26/27, 135 (1971/1972).
16. Wysocka-Lisek J.: ibid. 26/27, 145 (1971/1972).
17. Wysocka-Lisek J.: ibid. 28, 267, 273, 283, 293 (1973).

РЕЗЮМЕ

Для разработки методов количественного определения редкоземельных элементов, исследовано возможность применения Cu-, Ni- и Al- электродов к определению слишком больших количеств лантанидов в их многокомпонентных смесях. С самого начала проверено пригодность спектральных линий марганца в качестве внутреннего стандарта. Затем фотометровались интенсивности спектральных линий редкоземельных элементов и на диаграммах представлено изменимость интенсивностей в зависимости от концентраций и от рода электродов. На диаграммах представлено аналитические кривые и дискутировано их применение к определению редкоземельных элементов в области 16-85% концентраций окисей. Обсуждались причины матричного эффекта во время возбуждения лантанидов в Cu-, Ni- и Al-дугах.

SUMMARY

During the investigations of quantitative spectrographic determination of the rare earths elements, the authors checked the possibility of using Cu, Ni- and Al- electrodes for estimating large contents of rare earths in their multielement mixtures. First, the usefulness of manganese spectral lines as the internal standard was verified. The results of the photometric measurements of spectral lines intensities are presented on diagrams. The dependence of the spectral lines intensities on the concentration of the rare earths in the mixtures, and on the kind of the electrodes is discussed. Analytical curves are delineated

and their usefulness for analytical determination of the rare earth elements in the range of 16-85 per cent oxide concentration is discussed. The matrix effect of Cu-, Ni- and Al-arcs excitation of the rare earth elements is considered.