

Instytut Chemii UMCS

Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej

Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Janina WYSOCKA-LISEK, Krzysztof GŁODO

Wpływ składu mieszaniny pierwiastków ziem rzadkich na intensywność ich linii spektralnych w łuku prądu zmiennego. II. Mieszaniny dwuskładnikowe gadolinu z Y, Nd, Sm, La, Ce, Pr, Er oraz mieszaniny dwuskładnikowe itru, neodymu, samaru i erbu

Влияние состава смесей редкоземельных элементов на интенсивность их спектральных линий в дуге переменного тока. II. Двойные смеси гадолиния с Y, Nd, Sm, La, Ce, Pr, Er, а также двойные смеси Y, Nd, Sm, Er

The Influence of Composition of the Rare Earths Mixture on the Intensity of their Spectral Lines in the Indirect Current Arc. II. Binary Mixtures of Gadolinium with Y, Nd, Sm, La, Ce, Pr and Er, and Binary Mixtures of Y, Nd, Sm and Er

Wstępne próby wykonane na dwuskładnikowych mieszaninach itru, lantanu i lekkich pierwiastków ziem rzadkich [1] wykazały szczególnie duży wpływ ceru na intensywność linii spektralnych wszystkich pierwiastków towarzyszących, wpływ wyraźnie widoczny w stosowanych warunkach wzbudzenia. Wzajemne wpływy w parach pierwiastków nie zawierających ceru są nie mniej ciekawe.

Aby się przekonać, czy wpływy te rzeczywiście mają związek z różną lotnością tlenków pierwiastków ziem rzadkich, podaną przez Kariakina [2], czy raczej należy brać pod uwagę procesy przechodzenia substancji w atmosferę wyładowania, czyli przede wszystkim procesy zachodzące na elektrodach, jak to wykazali Szawrin i Kożewnikowa [3], badając intensywność iskrowych i łukowych linii Mn, Cr, Co, V, Mo i Ti w układach z dwutlenkiem krzemu. W dalszych próbach zajęto się dwuskładnikowymi mieszaninami gadolinu z itrem, lantanem, cerem, prazeodymem, neodymem, samarem i erbem oraz dwuskładnikowymi kombinacjami samaru, erbu, itru, gadolinu i neodymu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura: Wszystkie spektrogramy otrzymano stosując spektrograf siatkowy firmy Zeiss, typ PGS-2. Wzbudzanie próbek prowadzono w łuku przerywanym prądu zmiennego przy pomocy generatora firmy Zeiss typu ABR-3. Pomiary fotometryczne wykonano na mikrofotometrze firmy Zeiss typu M-II.

Warunki wzbudzenia widm: Łuk przerywany prądu zmiennego między elektrodami grafitowymi SU firmy Elektrokarbon Topolcany lub ELS-396 Zakładów Elektrod Węglowych, Racibórz, przy natężeniu 4,6—4,8 A, 240 impulsów/min., a czas ich trwania 24 sek./min. Czas ekspozycji dla widma pierwszego rzędu przy pojedynczym przebiegu promieniowania wynosił 30 sek., a czas ekspozycji przy podwójnym przebiegu promieniowania wynosił 40 sek.

Widma fotografowano na płytach firmy Gevaert 34 B 50 i firmy ORWO WU-2, WU-3 i WO-3. Krzywe kalibracji płyt wykazały, że krzywa zaczernień dla pomiarów na skali W ma przebieg prostoliniowy w granicach od 0,30 do 1,80, natomiast współczynnik kontrastowości wahał się w granicach od 1,4 do 1,6. Widma rejestrowano w zakresie 280—340 nm oraz 360—435 nm, dobierając odpowiednio rodzaj płyt spektralnych.

Odczynniki: Do sporządzenia wszystkich mieszanin dwuskładnikowych użyto wody redestylowanej, azeotropu kwasu solnego świeżo destylowanego. Niektóre tlenki i preparaty zostały uzyskane z rozdziału pierwiastków ziem rzadkich w Katedrze Chemii Nieorganicznej UMCS; były to: La_2O_3 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$, Pr_6O_{11} , Gd_2O_3 i Er_2O_3 . Y_2O_3 pochodził z rozdziału pierwiastków ziem rzadkich w Zakładzie Ziem Rzadkich UAM. Użyto także Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 i Er_2O_3 *puriss.* 99,9% firmy Fluka AG. Buchs SG, Szwajcaria. Do każdej mieszaniny dodawano jednakowe ilości roztworu MnCl_2 , który przygotowano z preparatu $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ *pro analysi* firmy J. D. Riedel E. de Haën A—G, Berlin.

Pomiary fotometryczne: Część pomiarów fotometrycznych przeprowadzono na skali W , mierząc zaczernienie linii gadolinu i manganu, następnie poprzez kalibrację płyt wyliczano intensywności linii.

Drugą część pomiarów wykonano na skali D , wyliczając $a_x = \frac{D_t}{D_{l+t}} - 1$ [4]

dla tej samej linii rozpatrywanego pierwiastka przy jednakowym jego stężeniu w mieszaninach dwuskładnikowych z pozostałymi badanymi pierwiastkami. We wzorze tym D_t jest przezroczystością tła obok linii, a D_{l+t} jest przezroczystością rozpatrywanej linii. Wartości liczbowe a_x odzwierciedlają z jednej strony zachowanie się linii niezależnie od tła przy zmianie stężenia pierwiastka w mieszaninie, z drugiej strony powinny dostar-

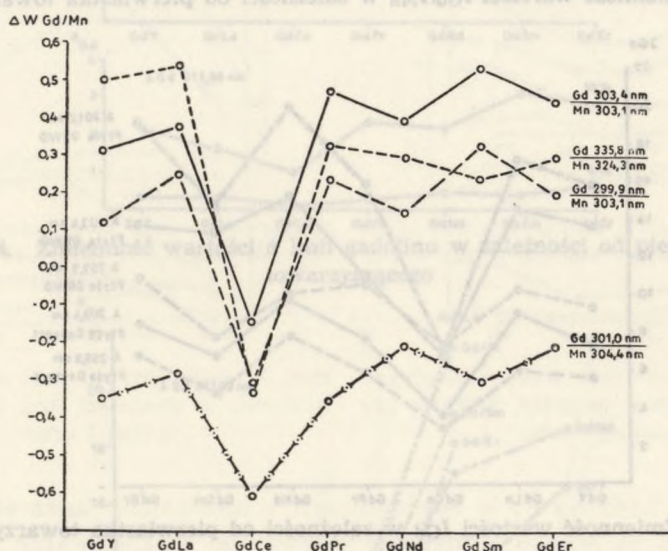
czyć informacji o zachowaniu się linii w zależności od zmiany pierwiastka towarzyszącego w mieszaninach dwuskładnikowych.

T o k p r a c y: Do pomiarów przygotowano szeregi mieszanin: Gd-Y, Gd-La, Gd-Ce, Gd-Pr, Gd-Nd, Gd-Sm i Gd-Er, dla każdego układu stężenie obu pierwiastków w przeliczeniu na tlenki zmieniało się w sposób następujący:

$\%Gd_2O_3$ — 2, 4, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 96, 98,

$\%Ln_2O_3$ — 98, 96, 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10, 4, 2.

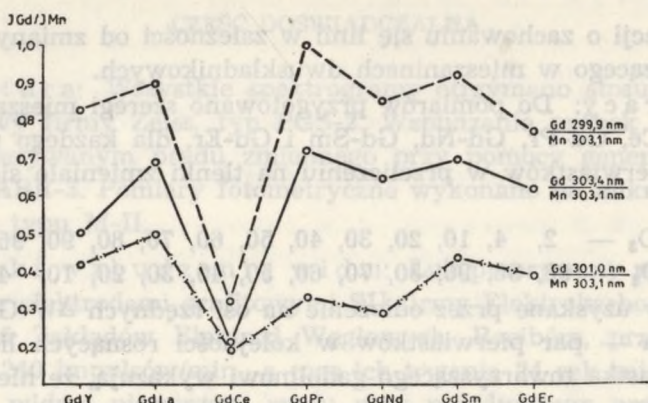
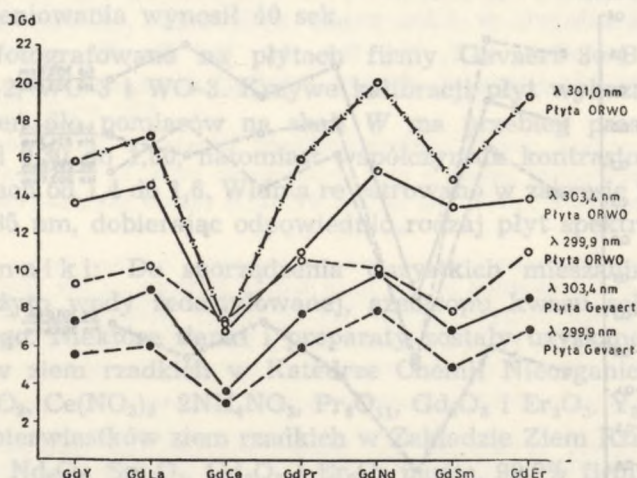
Diagramy uzyskane przez odłożenie na osi rzędnych ΔW Gd/Mn, a na osi odciętych — par pierwiastków w kolejności rosnących liczb atomowych pierwiastka towarzyszącego gadolinowi wykazują, że niezależnie od



Ryc. 1. Zmienność wartości ΔW Gd/Mn w zależności od pierwiastka towarzyszącego

rodzaju płyt i elektrod ogólny przebieg zachowania się linii gadolinu jest powtarzalny (ryc. 1). Obserwuje się wyraźne zmniejszenie się ΔW przy wszystkich badanych stężeniach gadolinu w mieszaninach z cerem. Analogiczny charakter mają diagramy ilustrujące zależność I_{Gd}/I_{Mn} (ryc. 2). Przebieg zmian intensywności linii spektralnych gadolinu przy przejściu od mieszaniny do mieszaniny podano na diagramach, gdzie na osi rzędnych umieszczono I_{Gd} (ryc. 3).

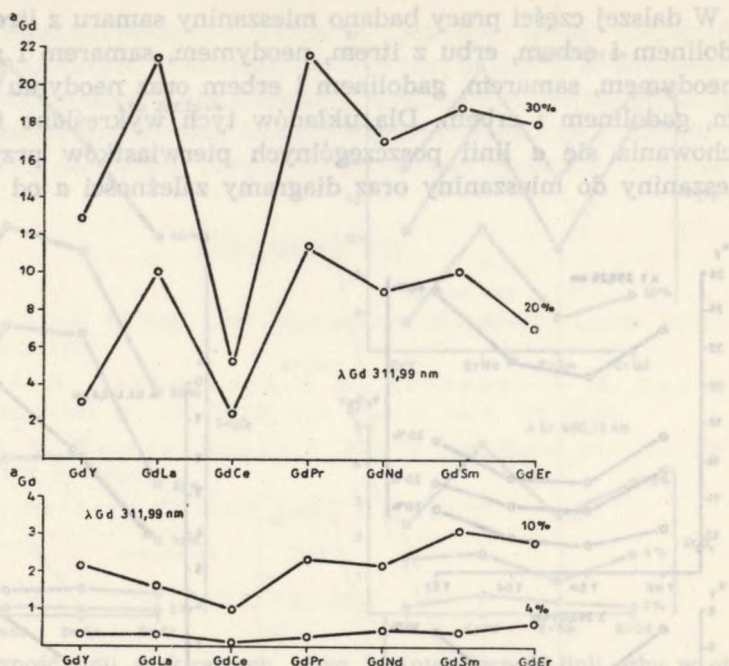
Wszystkie diagramy wskazują na występowanie dużych różnic między wartościami intensywności linii spektralnych gadolinu w poszczególnych mieszaninach. Najniższą wartość intensywności obserwuje się dla mieszaniny gadolinu z cerem, w innych układach różnice są mniejsze, przy czym

Ryc. 2. Zmienność wartości I_{Gd}/I_{Mn} w zależności od pierwiastka towarzyszącegoRyc. 3. Zmienność wartości I_{Gd} w zależności od pierwiastka towarzyszącego

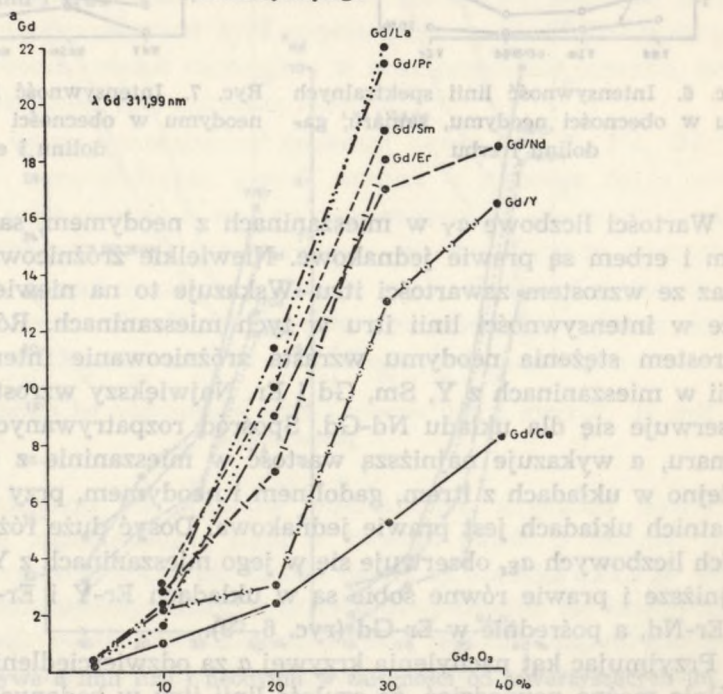
stosunkowo większą intensywność linii gadolinu obserwuje się w mieszaninach z neodymem, erbem i lantanem, a mniejszą z itrem, prazeodymem i samarem.

Zmienność a_{Gd} przy przejściu od mieszaniny do mieszaniny potwierdza występowanie zmniejszenia intensywności linii gadolinu w układach z cerem. Wartości liczbowe a_{Gd} dla jego mieszanin z itrem, neodymem, samarem i erbem nie wykazują dużych różnic, pewien wzrost, szczególnie dla większych zawartości gadolinu można zauważyć w lantanie i prazeodymie (ryc. 4).

Diagram zależności a_{Gd} od zmiany stężenia obu składników w mieszaninach pozwala zauważyć znaczne zmniejszenie się czułości linii gadolinu w mieszaninie z cerem, natomiast w pozostałych układach pozostaje ona prawie jednakowa (ryc. 5).

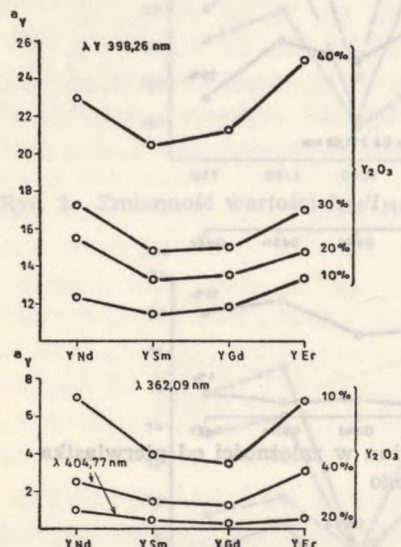


Ryc. 4. Zmienność wartości a linii gadolinu w zależności od pierwiastka towarzyszącego

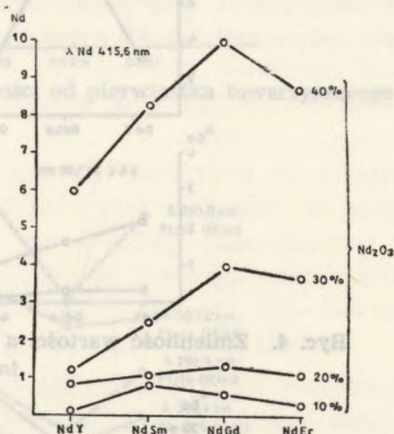


Ryc. 5. Krzywe a linii gadolinu w obecności Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm i Er

W dalszej części pracy badano mieszaniny samaru z itrem, neodymem, gadolinem i erbem, erbu z itrem, neodymem, samarem i gadolinem, itru z neodymem, samarem, gadolinem i erbem oraz neodymu z itrem, samarem, gadolinem i erbem. Dla układów tych wykreślano tylko diagramy zachowania się a linii poszczególnych pierwiastków przy przejściu od mieszaniny do mieszaniny oraz diagramy zależności a od stężenia.



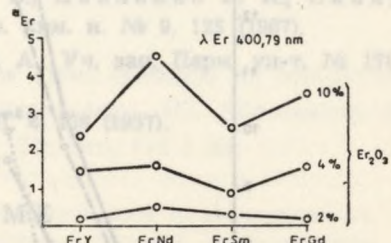
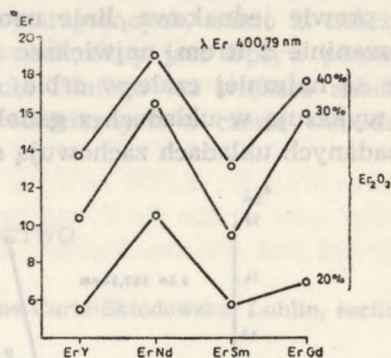
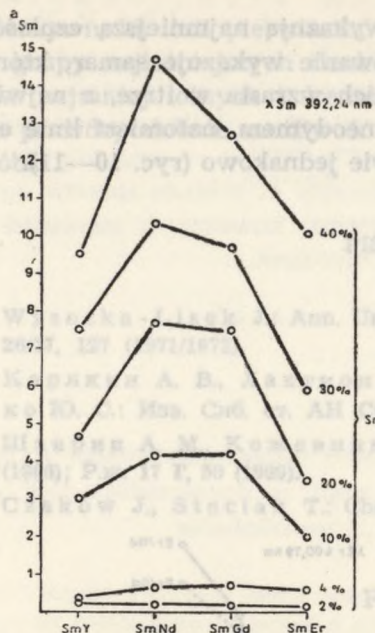
Ryc. 6. Intensywność linii spektralnych itru w obecności neodymu, samaru, gadolinu i erbu



Ryc. 7. Intensywność linii spektralnych neodymu w obecności itru, samaru, gadolinu i erbu

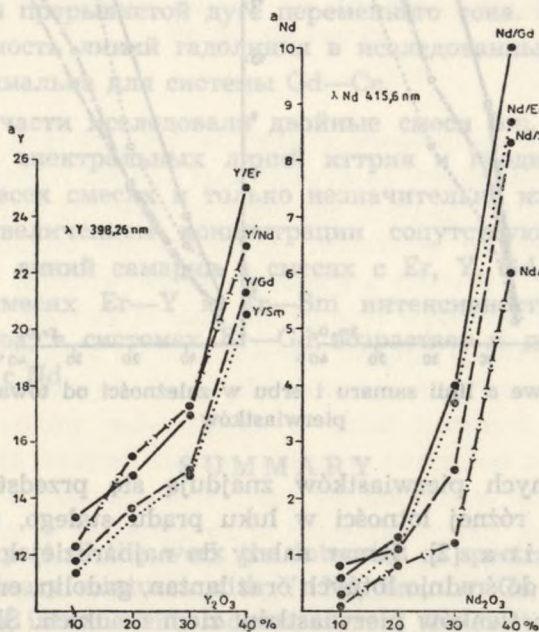
Wartości liczbowe a_Y w mieszaninach z neodymem, samarem, gadolinem i erbem są prawie jednakowe. Niewielkie zróżnicowanie występuje wraz ze wzrostem zawartości itru. Wskazuje to na niewielkie tylko różnice w intensywności linii itru w tych mieszaninach. Również wraz ze wzrostem stężenia neodymu wzrasta zróżnicowanie intensywności jego linii w mieszaninach z Y, Sm, Gd i Er. Największy wzrost intensywności obserwuje się dla układu Nd-Gd. Spośród rozpatrywanych układów dla samaru, a wykazuje najniższą wartość w mieszaninie z erbem i rośnie kolejno w układach z itrem, gadolinem i neodymem, przy czym w dwóch ostatnich układach jest prawie jednakowa. Dostatecznie duże różnice w wartościach liczbowych a_{Er} obserwuje się w jego mieszaninach z Y, Nd, Sm i Gd, najniższe i prawie równe sobie są w układach Er-Y i Er-Sm, najwyższe w Er-Nd, a pośrednie w Er-Gd (ryc. 6—9).

Przyjmując kąt nachylenia krzywej a za odzwierciedlenie czułości linii, ogólnie można powiedzieć, że czułość linii itru w badanych mieszaninach



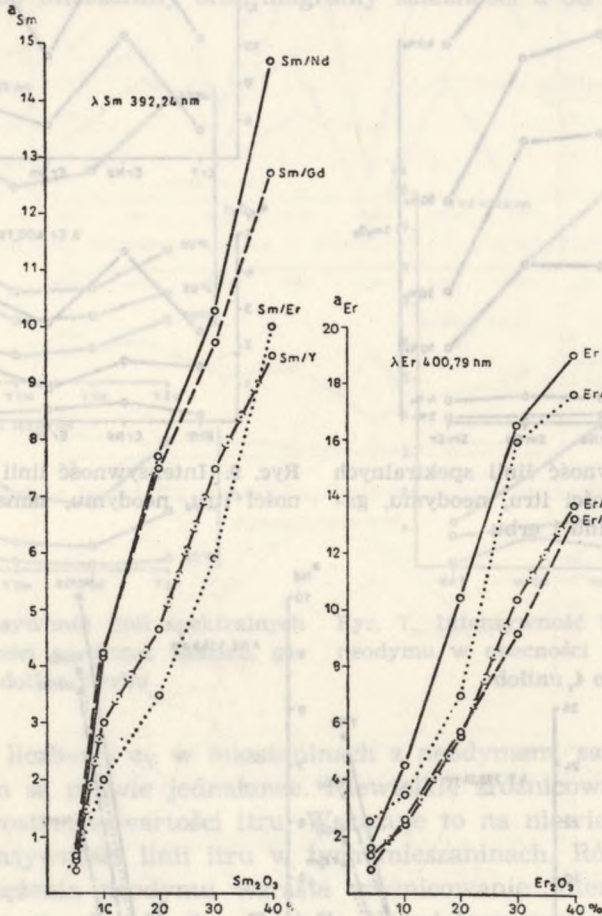
Ryc. 8. Intensywność linii spektralnych samaru w obecności itru, neodymu, gadolinu i erbu

Ryc. 9. Intensywność linii erbu w obecności itru, neodymu, samaru i gadolinu



Ryc. 10. Krzywe α linii itru i neodymu w zależności od towarzyszących im pierwiastków

jest prawie jednakowa, linie neodymu wykazują najmniejszą czułość w mieszaninie z itrem, największe zróżnicowanie wykazuje samar, którego linie są najmniej czułe w erbie, czułość ich wzrasta w itrze, a największą wykazują w układach z gadolinem i neodymem, natomiast linie erbu w badanych układach zachowują się prawie jednakowo (ryc. 10—11).



Ryc. 11. Krzywe a linii samaru i erbu w zależności od towarzyszących im pierwiastków

Wśród badanych pierwiastków znajdują się przedstawiciele trzech grup tlenków o różnej lotności w łuku prądu stałego, uszeregowanych przez Kariakina [2]. Samar należy do najbardziej lotnych, neodym, prazeodym i cer do średnio lotnych oraz lantan, gadolin, erb i itr do grupy najmniej lotnych tlenków pierwiastków ziem rzadkich. Śledząc zachowanie się linii spektralnych poszczególnych pierwiastków w mieszaninach dwuskładnikowych nie widać wyraźnego wpływu samaru na zwiększenie

intensywności linii pierwiastków mu towarzyszących, mimo iż należy on do grupy najlotniejszych tlenków. Również różny jest wpływ pierwiastków najmniej lotnych i średnio lotnych. Dlatego też większe znaczenie ma prawdopodobnie możliwość reakcji termicznych w czasie wzbudzenia próbki.

PIŚMIENNICTWO

1. Wysocka-Lisek J.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, 26/27, 127 (1971/1972).
2. Карякин А. В., Лактионова Н. В., Павленко Л. И., Скляренко Ю. С.: Изв. Сиб. от. АН СССР, сер. хим. н. № 9, 123 (1967).
3. Шаврин А. М., Кожевникова Л. А.: Уч. зап. Перм. ун-т, № 178, 322 (1968); Р.ж. 17 Г, 50 (1969).
4. Czakov J., Steciak T.: Chem. analit. 2, 426 (1957).

РЕЗЮМЕ

В первой части работы исследовали интенсивность спектральных линий гадолиния в двойных смесях с Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Er при возбуждении в прерывистой дуге переменного тока. Наблюдали разную интенсивность линий гадолиния в исследованных смесях, которая была минимальна для системы Gd—Ce.

Во второй части исследовали двойные смеси Sm, Y, Nd, Gd, Er. Интенсивность спектральных линий иттрия и неодима была почти одинакова во всех смесях и только незначительно изменялась одновременно с увеличением концентрации сопутствующих элементов. Интенсивность линий самария в смесях с Er, Y, Gd, Nd растет постепенно. В смесях Er—Y и Er—Sm интенсивность линий эрбия почти одинакова, в системах Er—Gd возрастает и достигает максимума в смесях с Nd.

SUMMARY

In the first part of the work the intensity of spectral lines of gadolinium in its binary mixtures with Y, Nd, Sm, La, Ce, Pr and Er was examined during intermittent, indirect current arc excitation. The intensity of gadolinium spectral lines varied in the mixtures and the minimum appeared in the Gd-Ce systems.

In the second part of this work the binary mixtures of Sm, Y, Nd, Gd and Er were investigated. The intensity of yttrium and neodymium spectral lines was almost the same in those different mixtures, only slightly changed with the increasing concentration of the accompanying elements. The intensity of samarium lines increased successively in its mixtures with Er, Y, Gd and Nd. The intensity of erbium spectral lines was the same in the Er-Y and Er-Sm systems; however, it increased in the Er-Gd and was the highest in Er-Nd mixtures.

I. Wysocka-Lisek J. Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska Lublin, sect. AA, 1972, 27 (1972/73).
 I. Наркина А. В. Доклады АН СССР, сер. хим. н. № 9, 123 (1967).
 I. Szepka A. M. Kometnikova E. A. Vys. Shk. Pedag. univ. № 178, 332 (1966); P. m. 11, 50 (1966).
 J. Czakow J. Stalok T. Chem. Abstr. 2, 128 (1967).

РЕЗЮМЕ

В первой части работы исследованы интенсивности спектральных линий йттрия и неодыма в бинарных смесях с Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Er при возбуждении в индукционной дуге переменного тока. Наблюдалась лишь незначительная смена интенсивности спектральных линий йттрия и неодыма при изменении концентрации элементов. Интенсивность спектральных линий самария в смесях с Er, Y, Gd, Nd почти одинакова во всех смесях и только незначительно изменялась при изменении концентрации сопутствующих элементов. Интенсивность спектральных линий эрбия в смесях с Er, Y, Gd, Nd почти одинакова в смесях Er-Y и Er-Sm, но увеличивается и достигает максимума в смесях с Nd.

SUMMARY

In the first part of the work the intensity of spectral lines of yttrium and neodymium in binary mixtures with Y, Nd, Sm, Er, La, Ce, Pr, Gd, Nd, Sm, Er was investigated. The intensity of yttrium and neodymium spectral lines was almost the same in those different mixtures, only slightly changed with the increasing concentration of the accompanying elements. The intensity of samarium lines increased successively in its mixtures with Er, Y, Gd and Nd. The intensity of erbium spectral lines was the same in the Er-Y and Er-Sm systems; however, it increased in the Er-Gd and was the highest in Er-Nd mixtures.