

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

Janina WYSOCKA-LISEK, Fryderyk KOSMALA

Zastosowanie niklu jako wzorca wewnętrznego przy spektrograficznym oznaczaniu lantanowców lekkich

Применение никеля в виде внутреннего стандарта при спектрографическом определении легких лантанидов

Application of Nickel as the Internal Standard
in the Spectrographic Determination of Light Lanthanons

Przeprowadzono wiele analiz ilościowego oznaczania lantanowców przy zastosowaniu manganu jako wzorca wewnętrznego [1, 2, 3, 4], przy czym zawsze starano się dobierać szeregi wzorców o analogicznym składzie do składu próbek oznaczanych. Zauważono jednak występowanie odchyżeń w wynikach analiz przy niezbyt odpowiednim doborze wzorców.

Podczas badania wzajemnego wpływu pierwiastków ziem rzadkich na intensywność ich linii spektralnych zauważono również wpływ lantanowców na intensywność linii manganu [5].

Kariakin i współprac. [6], oznaczając zanieczyszczenia w ziemiach rzadkich, zwrócili uwagę na wpływ samaru i dysprozu na krzywe parowania manganu.

Dane o badaniach nad stopami lantanowców z manganem [7] wskazują na różne zachowanie się tego pierwiastka z poszczególnymi pierwiastkami tej rodziny.

Fakt, że mimo możliwości tworzenia się wielu związków między nikiem i lantanowcami [7], zależnie od warunków zewnętrznych, prawie zawsze tworzą się analogiczne związki dla wszystkich lantanowców, nasunął pomysł przeprowadzenia próby zastosowania niklu jako wzorca wewnętrznego przy ich spektralnej analizie.

Próby przeprowadzono sporządzając syntetyczne mieszaniny chlorków lantanu, ceru, prazeodymu, neodymu, samaru i gadolinu z dodatkiem

niklu. Szeregi wzorców tak dobierano, aby jednocześnie sprawdzić, czy istnieje wzajemny wpływ tych pierwiastków na intensywność ich linii spektralnych, jak również na intensywność linii niklu.

Pomiary wykonano na elektrodach węglowych i miedzianych w celu uzyskania informacji o ewentualnym wpływie materiału elektrod na przebieg wzbudzenia badanych pierwiastków w przerywanym łuku prądu zmiennego.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura: Pomiary przeprowadzono na spektrografie siatkowym PGS-2, fotografując widma przy podwójnym przebiegu promieniowania. Źródłem wzbudzenia był łuk przerywany prądu zmiennego o natężeniu 4,6 Amp, uzyskany z generatora ABR-3. Spektrogramy fotometrowano za pomocą mikrofotometru M II na skali *W* i na skali *D*. Wszystkie aparaty firmy Carl Zeiss.

Elektrody: Wzbudzenie przeprowadzono najpierw na elektrodach węglowych typu ELS-395, pochodzących z Zakładów Elektrod Węglowych w Raciborzu, nakraplając roztwory wzorcowe i badane na płaską powierzchnię elektrody impregnowanej klejem. Następnie wykonano takie same pomiary używając elektrod przygotowanych z prętów miedzi elektrolitycznej o średnicy 6 mm.

Odczynniki: Do sporządzenia roztworów wzorcowych służyły następujące odczynniki: H_2O redestylowana, azeotrop kwasu solnego, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ cz. firmy POCh — Gliwice, La_2O_3 , Pr_6O_{11} i $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6 \cdot xH_2O$ otrzymane z rozdziału pierwiastków ziem rzadkich w Katedrze Chemii Nieorganicznej UMCS, Nd_2O_3 , Sm_2O_3 i Gd_2O_3 *puriss.* firmy Fluka AG, Buchs SG, Szwajcaria.

Sposób przeprowadzenia pomiarów: Przygotowano pięć szeregów roztworów wzorcowych, zawierających nikiel jako standard wewnętrzny. W każdym szeregu jeden z pięciu następujących pierwiastków: lantan, cer, prazeodym, neodym, samar, był składnikiem głównym. W czterech roztworach szeregu składnik główny występował w stałej ilości (64% w przeliczeniu na tlenki), a w pozostałych pięciu roztworach szeregu zawartość jego zmieniała się od 100 do 20%. Pozostałe pierwiastki towarzyszące występowały we wzorcach w ilościach zmieniających się od 2 do 20%.

Widma rejestrowano na płytach ORWO WO-3 w zakresie 355 do 420 nm. Na jednej płycie rejestrowano po cztery spektrogramy dla każdego wzorca, umieszczając zawsze jeden cały szereg wzorców, część szeregu wzorców, których składnikiem głównym był cer, oraz po cztery próbki o nie znanym składzie — dwie ze składnikiem głównym, takim

jak w pełnym szeregu wzorców, i dwie z cerem jako składnikami głównym.

W celu sprawdzenia przydatności linii spektralnych niklu jako wzorca wewnętrznego fotometrowano odpowiednio dobrane linie lantanowców i niklu na skali W i wykreślano krzywe analityczne we współrzędnych $\Delta W \text{ Ln/Ni}$ i $\log c$. Na podstawie tych krzywych wyznaczono zawartości badanych lantanowców w próbkach o nie znanym składzie.

Fotometrowano także linie lantanowców i niklu na skali D z uwzględnieniem tła. Posługując się wzorem wyprowadzonym przez $Czaka$ i $Steciak$ [8], wyliczono dla poszczególnych linii we wzorcach wielkość

$$a = \frac{D_t}{D_{l+t}} - 1$$
, wielkość ta obrazuje w pewnym stopniu intensywność linii przy uwzględnieniu tła obok linii. Następnie sporządzano diagramy przez zaznaczenie na osi rzędnych wartości liczbowej a , na osi odciętych odpowiednich wartości stężenia lantanowców. Przebieg zachowania się linii niklu zobrazowano w analogiczny sposób.

WYNIKI POMIARÓW

Przy wzbudzeniu badanych układów na elektrodach węglowych uzyskano prostoliniowy przebieg krzywych analitycznych dla różnych zakresów stężeń oznaczanych pierwiastków. Otrzymane za pomocą tych krzywych analitycznych wyniki oznaczeń ilościowych lantanu, ceru, praeodymu, neodymu, samaru i gadolinu w próbkach o nie znanym składzie mieszczą się w granicach przeciętnych błędów dopuszczalnych w ilościowej analizie spektrograficznej.

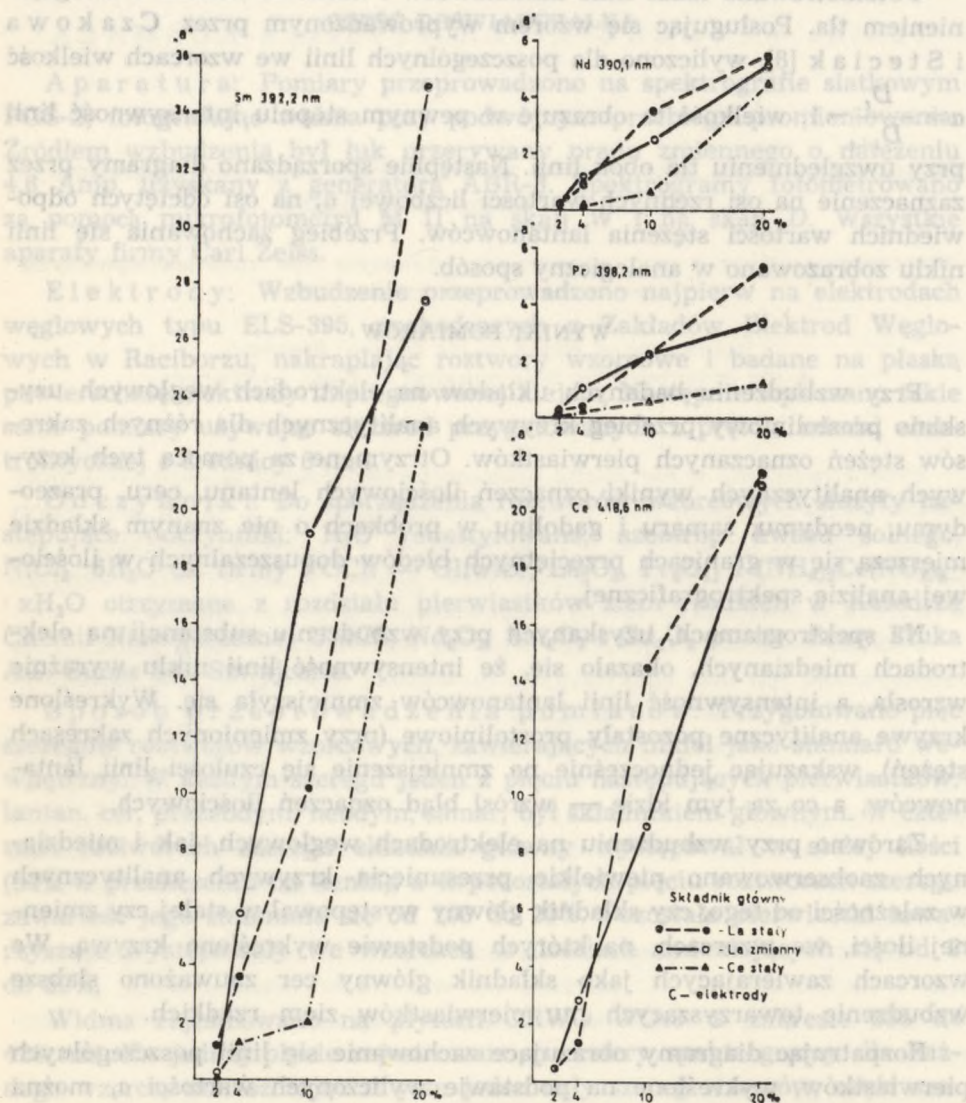
Na spektrogramach, uzyskanych przy wzbudzeniu substancji na elektrodach miedzianych, okazało się, że intensywność linii niklu wyraźnie wzrosła, a intensywność linii lantanowców zmniejszyła się. Wykreślone krzywe analityczne pozostały prostoliniowe (przy zmienionych zakresach stężeń), wskazując jednocześnie na zmniejszenie się czułości linii lantanowców, a co za tym idzie — wzrósł błąd oznaczeń ilościowych.

Zarówno przy wzbudzeniu na elektrodach węglowych, jak i miedzianych zaobserwowano niewielkie przesunięcia krzywych analitycznych w zależności od tego, czy składnik główny występował w stałej czy zmiennej ilości, we wzorcach, na których podstawie wykreślono krzywą. We wzorcach zawierających jako składnik główny cer zauważono słabsze wzbudzenie towarzyszących mu pierwiastków ziem rzadkich.

Rozpatrując diagramy obrazujące zachowanie się linii poszczególnych pierwiastków, wykreślone na podstawie wyliczonych wartości a , można łatwo zauważyć wpływ składnika głównego na intensywność linii spektralnych pierwiastków ziem rzadkich. Porównując analogiczne diagramy,

uzyskane przy wzbudzeniu próbek na elektrodach węglowych i miedzianych, można zorientować się, jaki jest wpływ materiału elektrod na wzbudzenie analizowanych mieszanin.

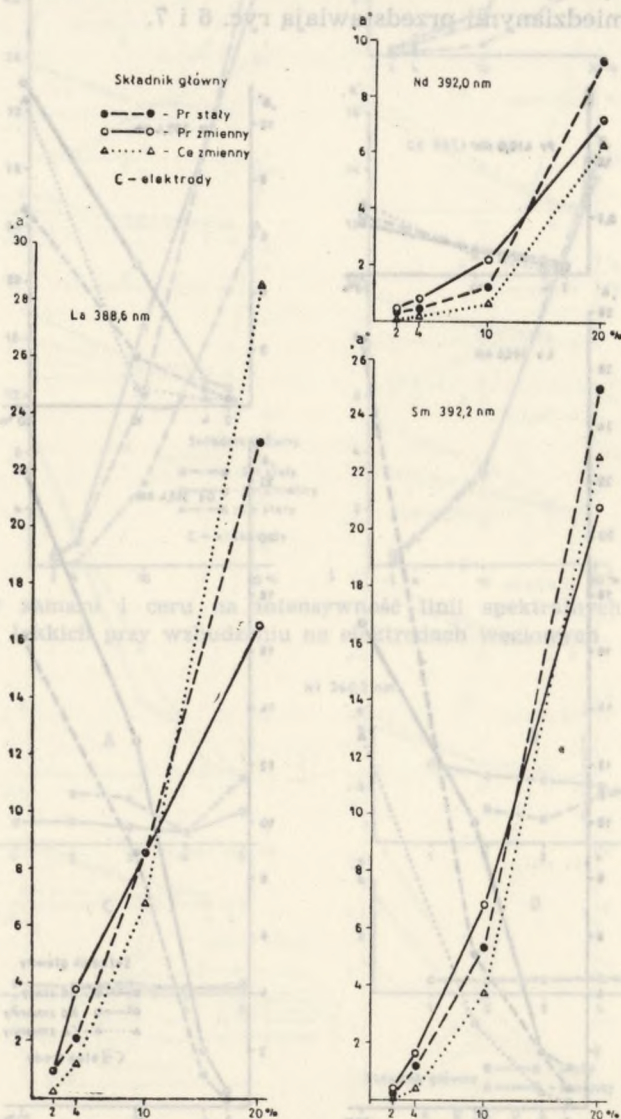
Ryciny 1—4 ilustrują wpływ składnika głównego na zachowanie się linii spektralnych pierwiastków towarzyszących podczas wzbudzenia na elektrodach węglowych. Gdy składnikiem głównym jest cer, zaznacza się wyraźnie zmniejszenie się intensywności linii spektralnych pozostałych



Ryc. 1. Wpływ lantanu i ceru na intensywność linii spektralnych lantanowców lekkich przy wzbudzeniu na elektrodach węglowych

pierwiastków w porównaniu z ich intensywnością, gdy jako składniki główne występują lantan, prazeodym, neodym i samar. Zmiany kątów nachylenia krzywych a przy przejściu od mieszaniny do mieszaniny wskazują również na zmniejszenie się czułości linii w obecności ceru.

Zachowanie się linii spektralnych niklu w obecności pierwiastków ziem rzadkich podczas wzbudzenia między elektrodami węglowymi przedstawia

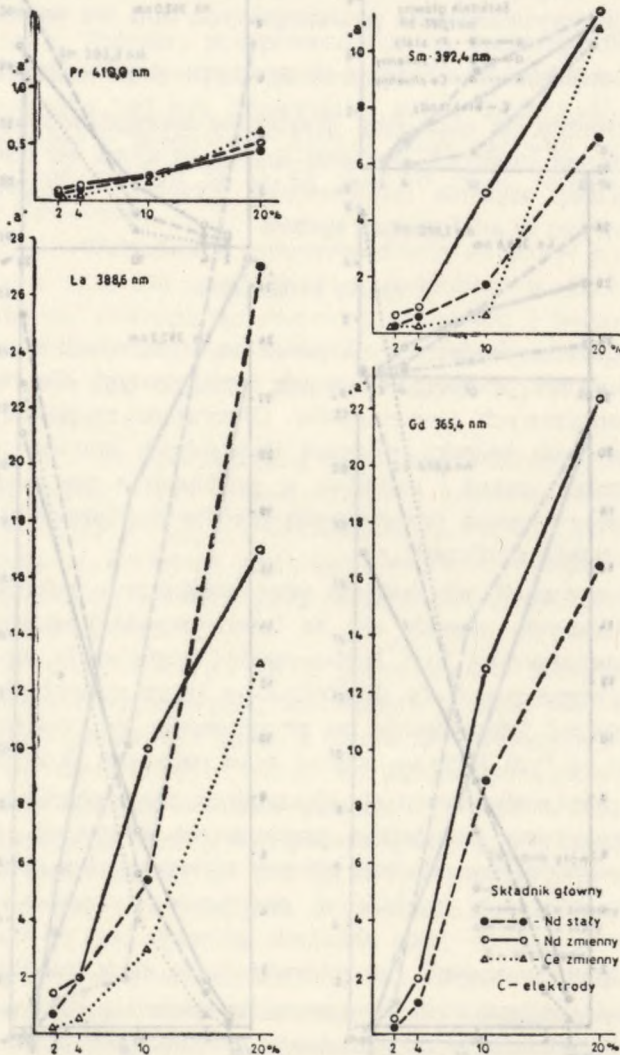


Ryc. 2. Wpływ prazeodymu i ceru na intensywność linii spektralnych lantanowców lekkich przy wzbudzeniu na elektrodach węglowych

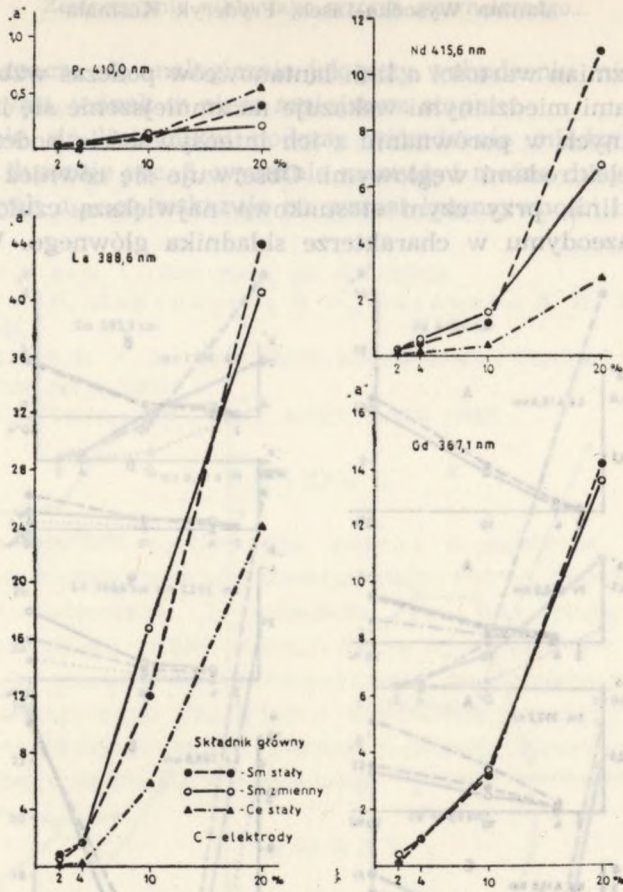
ryc. 5. Bardzo małe rozbieżności w wyliczonych wartościach a_{Ni} wskazują na niezależność intensywności linii niklu w stosowanych warunkach wzbudzenia między elektrodami węglowymi.

Jest to wynikiem prawdopodobnie tego, że wszystkie pierwiastki ziem rzadkich tworzą w wysokich temperaturach analogiczne związki z niklem.

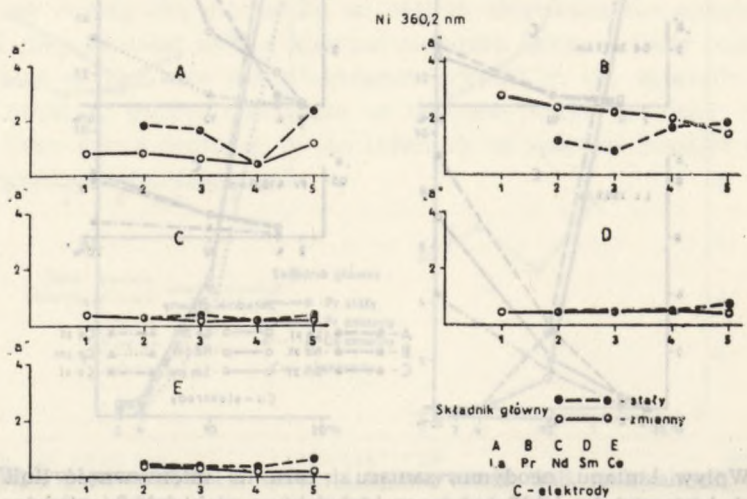
Wpływ składnika głównego w szeregach wzorców na zachowanie się linii spektralnych pierwiastków ziem rzadkich podczas wzbudzenia między elektrodami miedzianymi przedstawiają ryc. 6 i 7.



Ryc. 3. Wpływ neodymu i ceru na intensywność linii spektralnych lantanowców lekkich przy wzbudzeniu na elektrodach węglowych

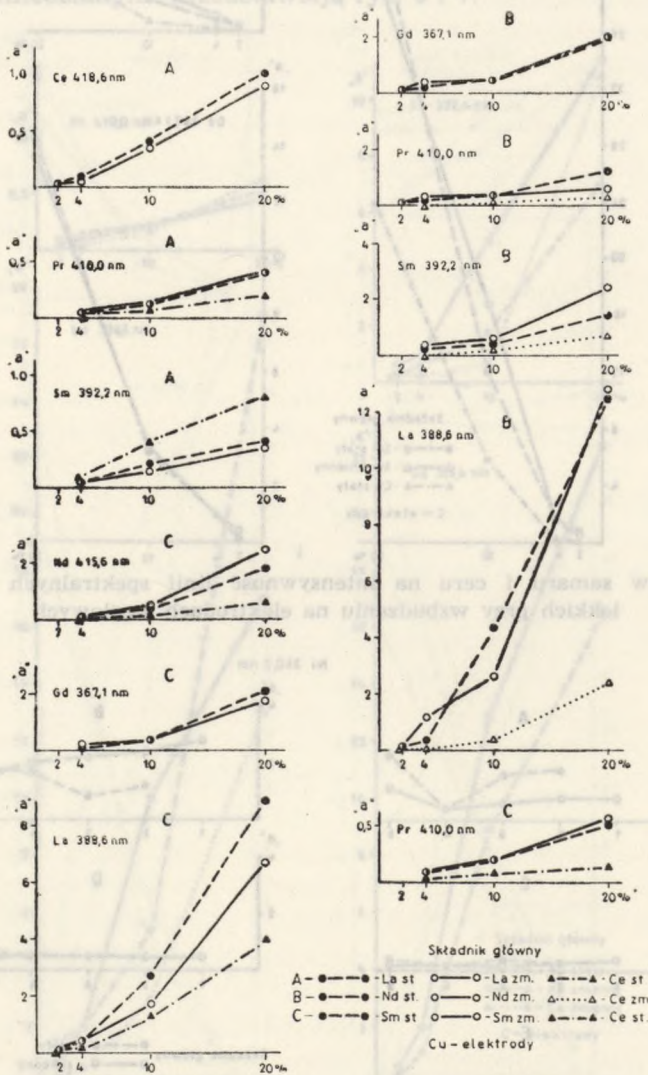


Ryc. 4. Wpływ samaru i ceru na intensywność linii spektralnych lantanowców lekkich przy wzbudzeniu na elektrodach węglowych



Ryc. 5. Intensywność linii niklu w obecności pierwiastków ziem rzadkich przy wzbudzeniu na elektrodach węglowych

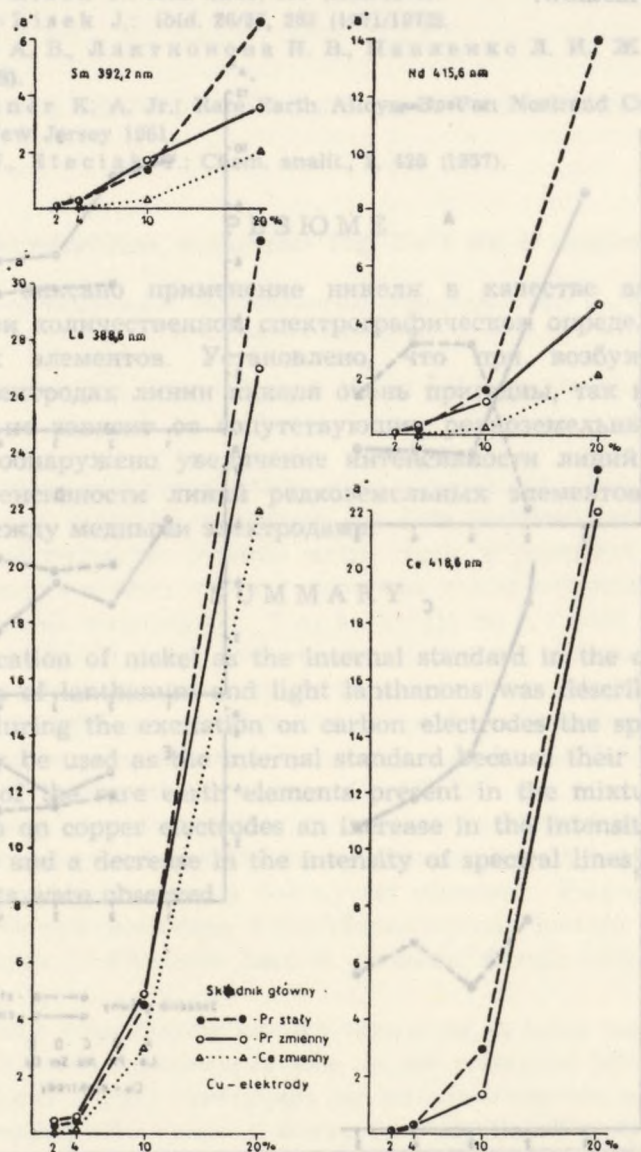
Przebieg zmian wartości a linii lantanowców podczas wzbudzenia między elektrodami miedzianymi wskazuje na zmniejszenie się intensywności linii spektralnych w porównaniu z ich intensywnością podczas wzbudzenia między elektrodami węglowymi. Obserwuje się również zmniejszenie się czułości linii, przy czym stosunkowo największą czułość powoduje obecność prazeodymu w charakterze składnika głównego. Wpływ obec-



Ryc. 6. Wpływ lantanu, neodymu, samaru i ceru na intensywność linii spektralnych lantanowców lekkich przy wzbudzeniu na elektrodach miedzianych

ności ceru zaznacza się analogicznie jak przy wzbudzeniu między elektrodami węglowymi, jednak w nieco mniejszym stopniu.

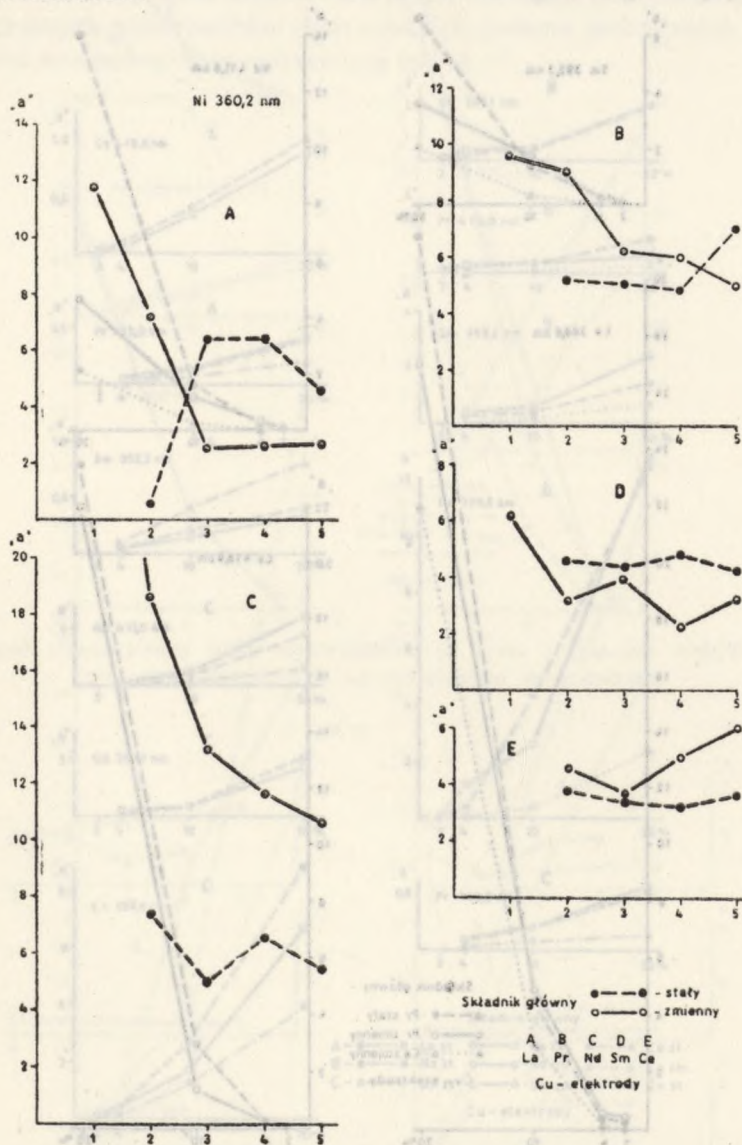
Zachowanie się linii niklu podczas wzbudzenia między elektrodami miedzianymi ilustruje ryc. 8, wyraźnie zauważyć można duży wzrost wartości liczbowych a_{Ni} , co wskazuje na wzrost intensywności linii spektral-



Ryc. 7. Wpływ prazeodymu i ceru na intensywność linii spektralnych lantanowców lekkich przy wzbudzeniu na elektrodach miedzianych

nych niklu w porównaniu ze wzbudzeniem w łuku węglowym. Oprócz tego zauważyć można dosyć duże zróżnicowanie intensywności linii niklu w zależności od składu mieszaniny pierwiastków ziem rzadkich.

Takie zachowanie się linii niklu i pierwiastków ziem rzadkich podczas wzbudzenia między elektrodami miedzianymi utrudnia analizę ilościową tych pierwiastków.



Ryc. 8. Intensywność linii niklu w obecności pierwiastków ziem rzadkich przy wzbudzeniu na elektrodach miedzianych

PIŚMIENNICTWO

1. Wysocka J.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **15**, 71 (1960).
2. Wysocka-Lisek J.: *ibid.* **24/25**, 105 (1969/1970).
3. Wysocka-Lisek J.: *ibid.* **24/25**, 111 (1969/1970).
4. Wysocka-Lisek J.: *ibid.* **24/25**, 117 (1969/1970).
5. Wysocka-Lisek J.: *ibid.* **26/27**, 263 (1971/1972).
6. Карякин А. В., Лактионова Н. В., Павленко Л. И.: Ж. анал. хим. **23**, 1829 (1968).
7. Gschneidner K. A. Jr.: Rare Earth Alloys, D. Van Nostrand Company, Inc. Princeton, New Jersey 1961.
8. Czakov J., Steciak T.: Chem. analit., **2**, 426 (1957).

РЕЗЮМЕ

В работе описано применение никеля в качестве внутреннего стандарта при количественном спектрографическом определении редкоземельных элементов. Установлено, что при возбуждении на угольных электродах линии никеля очень пригодны, так как их интенсивность не зависит от сопутствующих редкоземельных элементов. Также обнаружено увеличение интенсивности линий никеля и падение интенсивности линий редкоземельных элементов при возбуждении между медными электродами.

SUMMARY

The application of nickel as the internal standard in the quantitative determination of lanthanum and light lanthanons was described. It was shown that during the excitation on carbon electrodes the spectral lines of nickel may be used as the internal standard because their intensity is independent of the rare earth elements present in the mixture. During the excitation on copper electrodes an increase in the intensity of nickel spectral lines and a decrease in the intensity of spectral lines of the rare earth elements were observed.

