

Z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. UMCS  
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Janina WYSOCKA

**ilościowe oznaczanie niektórych lantanowców na spektrografie o średniej dyspersji**

**Количественное определение некоторых лантанидов с помощью спектрографа средней дисперсии**

**Quantitative Bestimmung einiger Lantaniden mit einem Spektrograph von mittlerer Dispersion**

Ilościowe oznaczanie zawartości poszczególnych pierwiastków ziem rzadkich w ich mieszaninie następuje duże trudności ze względu na podobieństwo własności chemicznych tych pierwiastków między sobą. Metody chemiczne mają zastosowanie tylko w wypadku tych lantanowców, które mogą występować na wyższym lub niższym stopniu utlenienia niż trzeci — charakterystyczny dla pierwiastków tej rodziny. Wykorzystując więc zdolności redukujące lub utleniające można oznaczyć cer, europ, iterb, samar, a także prazeodym.

Do celów analitycznych wykorzystuje się te własności lantanowców, którymi różnią się one między sobą, są to między innymi widma emisyjne, charakterystyczne dla każdego z tych pierwiastków. Ze względu na złożony charakter widm emisyjnych większości pierwiastków wewnętrznoprzejściowych polecane jest stosowanie w analizie spektralnej spektrografów o dużej dyspersji, szczególnie przy oznaczaniu składu ilościowego mieszanin pierwiastków ziem rzadkich. Dlatego też większość prac analitycznych wykonywana jest na spektrografach siatkowych lub przyzmatycznych o dużej dyspersji.

Spotyka się tylko nieliczne prace wykonane przy użyciu aparatów o średniej dyspersji. W przypadku analizy ilościowej oznaczano przede wszystkim pojedyncze pierwiastki występujące jako zanieczyszczenie. Oznaczony był cer w stopach magnezowych przez Jakowlewa (1)



i Bogdanowa (2). Krygier i Szwangiradze (3) oznaczali przeodym w tlenku lantanu i europ w tlenku samaru. Poliakow i Rusanow (4) oznaczali ilościowo itr i iterb w sumie tlenków oraz lantan w cerze.

Celem niniejszej pracy było opracowanie metody oznaczania niektórych lantanowców w mieszaninach na spektrografie kwarcowym o średniej dyspersji.

Duża ilość linii w widmie emisyjnym ceru, nawet w zakresie ultrafioletu, powoduje występowanie licznych koincydencji linii ceru z liniami pozostałych pierwiastków, przy stosunkowo małej zdolności rozdzielczej spektrografu o średniej dyspersji. Toteż przeprowadzono oznaczenia w mieszaninach tlenków lantanowców nie zawierających ceru.

Przy wyborze sposobu wprowadzania pierwiastków lantanowców w atmosferę łuku węglowego wzięto pod uwagę badania Rusanowa (5) nad lotnością różnych związków lantanowców.

Tlenki lantanowców należą do substancji parujących bardzo powoli, a w szeregu lotności tlenków w łuku węglowym zajmują końcowe miejsce łącznie z tlenkami toru, niobu i tantal, poza tym przy wyparowywaniu z wydrążenia elektrody węglowej mogą tworzyć trudno lotne węgliki. Małą lotnością odznaczają się także fosforany lantanowców. Dlatego też pierwiastki te wprowadzano na elektrody w postaci roztworów chlorków, których lotność zależy od temperatury i w atmosferze łuku elektrycznego jest duża. Stosowanie roztworów ma w tym przypadku jeszcze tę zaletę, że łatwo sporządzić jest jednorodne wzorce syntetyczne oraz zachowana zostaje całkowita analogiczność wzorców i próbek analizowanych.

Gatterer i Junkes (6) podczas sporządzania atlasów widm pierwiastków ziem rzadkich wykonali zdjęcia, stosując tę właśnie technikę.

Literatura podaje, że w zależności od stosowanego źródła wzbudzenia używano różnych wzorców wewnętrznych przy ilościowej analizie spektralnej. W razie stosowania łuku, jako źródła wzbudzenia, poważne trudności nasuwa występowanie frakcjonowanej destylacji, która może spowodować duże wahania w stosunku natężeń linii pierwiastka oznaczanego i wzorca wewnętrznego. Znalezienie wzorca o identycznych właściwościach przechodzenia w stan pary co pierwiastek oznaczany jest bardzo trudne.

W przypadku lantanowców ze względu na duże podobieństwo własności chemicznych i fizycznych, polecane jest użycie jednego z nich jako wzorca wewnętrznego. Przy pracach na spektrografach o dużej dyspersji bardzo często stosuje się jako wzorec wewnętrzny cer, którego zawartość łatwo oznaczyć w próbce badanej i uzupełnić do określonej ilości.



Spicer i Ziegler (7) stosowali mangan jako standard wewnętrzny przy oznaczaniu lantanu w praeodymie, używając jako źródła wzbudzenia iskrę, elektrody miedziane z naniesionym roztworem chlorków. Za linię porównawczą przyjęli Mn 3438,97 Å, a analityczną była linia La 4086,7 Å. Temperatura wrzenia chlorku manganu wynosi 1190° C, a chlorki lantanowców pod ciśnieniem 760 mm Hg ulatniają się w temperaturze około 950° C, to stwarza prawdopodobieństwo równoczesnego odparowywania chlorków lantanowców i chlorku manganu w atmosferę łuku. Poza tym widmo manganu w zakresie ultrafioletu posiada niezbyt liczny szereg linii leżących w pobliżu linii pierwiastków lantanowców, co pozwala na odpowiedni wybór linii porównawczych. Te własności chlorku manganu spowodowały, że w tej pracy użyto go jako wzorca wewnętrznego.

Ze względu na brak spektralnie czystych preparatów pierwiastków lantanowców w dostatecznej ilości na sporządzenie syntetycznych wzorców użyto, jako składnika podstawowego wzorców, mieszanin tlenków uzyskanych w toku frakcjonowanego wytrawiania solami amonowymi. W tlenkach tych oznaczono spektrofotometrycznie zawartość tlenków neodymu i praeodymu oraz spektralnie jakościowo badano ich skład. Następnie z tlenków tych sporządzano wzorce przez dodawanie odpowiednio wyliczonych ilości czystych tlenków lantanowców.

Przy takim postępowaniu można na drodze spektralnej wyznaczyć zawartość resztkową poszczególnych lantanowców znajdujących się jako zanieczyszczenie w składniku podstawowym wzorców metodą stopniowych dodawań. Spośród szeregu metod stopniowych dodawań, cytowanych w literaturze, stosowano metodę Cholaka i Story'ego (8) zalecaną przez Prokofiewa (9) oraz modyfikację metody Effendiewa (10) opracowaną przez Czakowa i Steciak (11).

W celu wyznaczenia zawartości resztkowej lantanowca w tlenkach, z których sporządzano wzorce, fotografowano na płycie widma danego szeregu wzorców (każdy wzorzec czterokrotnie) oraz widmo żelaza, które służyło jako pomocnicze przy ustalaniu długości fali danej linii, a także przy kalibrowaniu płyt.

#### Aparatura, odczynniki i technika pracy

Zastosowano spektrograf ISP-22 o średniej dyspersji z optyką kwarcową; do oświetlenia szczeliny użyto układu trójsoczewkowego z diafragmą 5 mm.

Szerokość szczeliny spektrografu wynosiła 0,02 mm. Próbkę wzbudzano w łuku prądu zmiennego 220 V generatora Swientickiego przy natężeniu 4 — 5,5 A. Fotometrowano za pomocą mikrofotometru firmy Zeiss, przy wysokości szczeliny 2 cm i powiększeniu 30-krotnym.



Przygotowanie wzorców i próbek analizowanych. Mieszaninę tlenków wyjściowych przeprowadzano do roztworu przez rozpuszczenie w 2n HCl i dodawano znane ilości chlorków lantanowców; do każdej próbki dodawano stałą ilość roztworu  $MnCl_2$  w 2n HCl. Z próbek badanych o zbliżonej zawartości neodymu i prazeodymu przygotowano roztwory analogicznie jak wzorce.

Odczynniki. Do sporządzania wszystkich roztworów użyto wody redestylowanej i azeotropu kwasu solnego świeżo destylowanego.  $La(NO_3)_3 \cdot xH_2O$  czysty — Biuro Obrotu Odczynnikami, Gliwice (przepakowano), badany był spektralnie jakościowo, przy naszych warunkach wzbudzenia nie wykazał nawet śladu linii innych pierwiastków. Rozpuszczano go w wodzie, strącano szczawian lantanu, po wysuszeniu prażono do tlenku, z którego sporządzono roztwory.

$Sm_2O_3$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$  — „Specpure” firmy Johnson Matthey, London.  
 $Y_2O_3$  — firmy B.D.H. Laboratory Reagent, England.

$MnCl_2 \cdot 4H_2O$  — firmy FOCH, Gliwice — czysty do analizy

Elektrody: Użyto elektrod węglowych produkcji FOCH, Gliwice — spektralnie czystych. Z załączonej specyfikacji wynikało, że nie zawierają one zanieczyszczeń pierwiastkami lantanowców. Stosowano elektrody o średnicy 5 i 6 mm, przy czym dolna elektroda była płasko ścięta, górna obtoczona w kształcie stożka ściętego. Roztwory w ilości 2 kropli nanoszono na płaską powierzchnię ogrzanych elektrod. Elektrody impregnowano uprzednio klejem roślinnym, w którym spektralnie stwierdzono nieobecność lantanowców. Elektrody ogrzewano do całkowitego odparowania roztworu HCl. W czasie wzbudzenia odległość elektrod wynosiła 2,5 mm, czas ekspozycji 15 sek. przy natężeniu 4 — 5,5 A.

Płyty i ich obróbka fotograficzna. — Użyto płyt fotograficznych firmy Agfa typu Spektral-Platten, Blau Ultrahart i Blau Extrahart. Wywoływacz sporządzono według przepisu dla płyt Spektral-Platten Agfa i wywoływano płyty w ciągu 5 min. Utrwalacz stosowano zwykły zakwaszony; płyty suszono w temperaturze pokojowej.

### Ocena wyników

Przy interpretacji wyników posługiwano się następującymi wzorami:  
 $s$  — odchylenie standardowe pojedynczego pomiaru

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

$v$  — współczynnik zmienności w %, obrazujący błąd precyzji pojedynczego pomiaru



$$v = \frac{s \cdot 100}{\bar{x}}$$

$\bar{s}$  — odchylenie standardowe średniej arytmetycznej

$$\bar{s} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Błąd precyzji średniej arytmetycznej obliczano ze wzoru:

$$B = \frac{\bar{s} \cdot 100}{\bar{x}} \%$$

Przy obliczaniu przedziału ufności na pewnym poziomie prawdopodobieństwa oparto się na rozkładzie Studenta korzystając ze wzoru:

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s}$$

$$\mu = \bar{x} \pm t \cdot \bar{s}.$$

Krzywe kalibracji klisz wykazały, że krzywa zaczernień ma przebieg prostoliniowy dla S w granicach 0,60 do 1,80, a współczynnik kontrastowości wahał się w granicach 0,9 do 1,1. Przy graficznym oznaczaniu zawartości resztkowej każdy punkt na wykresie wyznaczano z czterech pomiarów fotometrycznych, odrzucając czasem zbyt rozbieżne wyniki pojedynczych pomiarów. Jako wartości resztkowe przyjęto średnie arytmetyczne z czterech serii pomiarów, przeprowadzanych dla obydwu metod na podstawie różnych par linii Ln/Mn na jednej płycie oraz na podstawie tej samej pary linii na kilku różnych płytach. Wyniki, zebrane w tab. 1, przyjęto za rzeczywiste na poziomie prawdopodobieństwa 0,95, dla którego podano granice przedziału ufności.

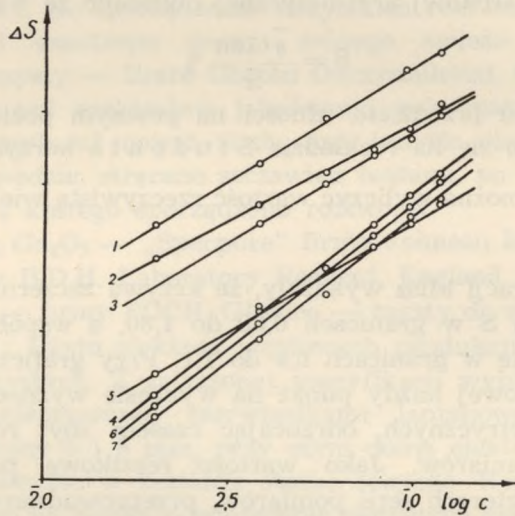
Tabela 1

Tlenek	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Zawartość %	1,00	0,21	0,65	0,35
Przedział ufności	± 0,027	± 0,016	± 0,042	± 0,038

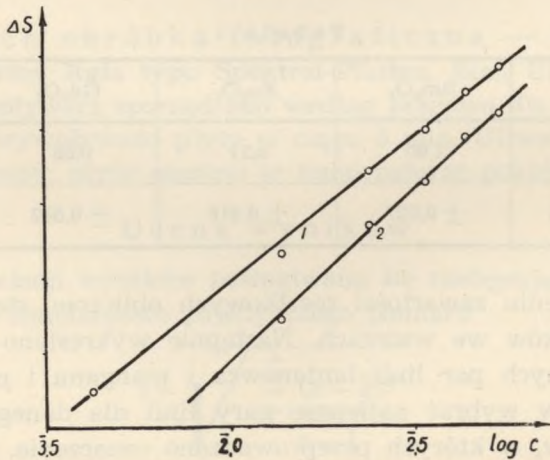
Po wyznaczeniu zawartości resztkowych obliczono stężenia oznaczanych pierwiastków we wzorcach. Następnie wykreślono krzywe analityczne dla różnych par linii lantanowca i manganu i przeprowadzono porównanie, aby wybrać najlepsze pary linii dla danego zakresu stężeń i warunków, w których przeprowadzano oznaczenia. Krzywe analityczne wykreślane we współrzędnych  $\Delta S$  Ln/Mn; Log c mają ten sam przebieg jak krzywe wykreślane we współrzędnych  $\log J_{Ln}/J_{Mn}$  i  $\log c$ ,

dlatego też większość oznaczeń wykonano stosując współrzędne  $\Delta S$  i  $\log c$ .

Na wykresach (ryc. 1, 2, 3, 4) podano krzywe analityczne dla różnych par linii samaru, europu, gadolinu i itru, natomiast w tabelach podano zestawienia oznaczeń różnych zawartości tych pierwiastków.

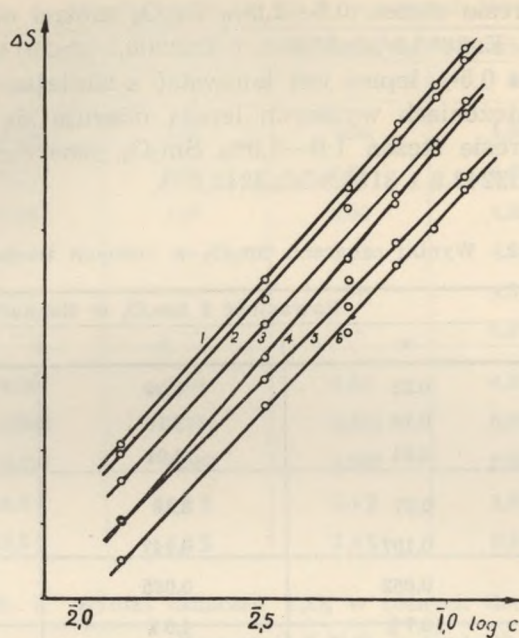


Ryc. 1 Krzywe analityczne par linii samaru [1 — Sm3218,6/Mn3054,6; 2 — Sm3211,7/Mn3066,0; 3 — Sm3218,6/Mn3243,8; 4 — Sm3183,9/Mn3066,0; 5 — Sm3211,7/Mn3054,6; 6 — Sm3183,9/Mn2914,6; 7 — Sm3218,6/Mn3044,6

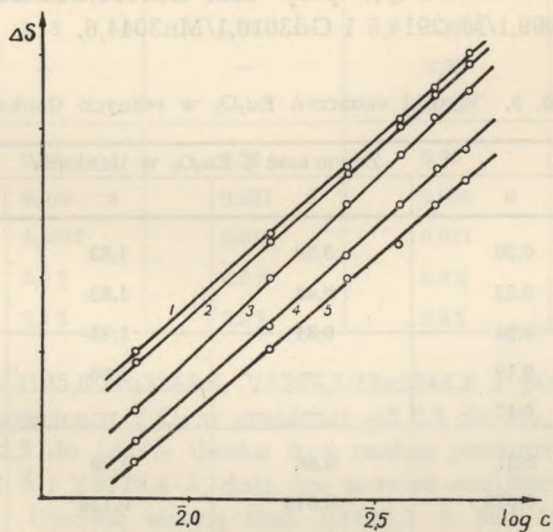


Ryc. 2. Krzywe analityczne par linii europu [1 — Eu2813,9/Mn2798,3; 2 — Eu2906,7/Mn2914,6





Ryc. 3. Krzywe analityczne par linii gadolinu [1 — Gd3010,1/Mn3044,6; 2 — Gd2999,1/Mn3044,6; 3 — Gd2999,1/Mn2914,6; 4 — Gd3032,8/Mn3070,3; 5 — Gd3010,1/Mn3070,3; 6 — Gd3032,8/Mn3054,6



Ryc. 4. Krzywe analityczne par linii itru [1 — Y3203,3/Mn3243,8; 2 — Y3242,3/Mn3243,8; 3 — Y3195,6/Mn3243,8; 4 — Y3195,6/Mn3070,3; 5 — Y3203,3/Mn3258,4

Europ w zakresie stężeń 0,5—3,0‰  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  można oznaczać fotometrując pary linii  $\text{Eu}2813,9/\text{Mn}2798,3$  i  $\text{Eu}2906,7/\text{Mn}2914,6 \text{ \AA}$ . Przy stężeniach w pobliżu 0,5‰ lepiej jest korzystać z silniejszej linii 2813,9  $\text{\AA}$ , natomiast przy stężeniach wyższych lepszą okazuje się linia 2906,7  $\text{\AA}$ .

Samar w zakresie stężeń 1,0—5,0‰  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  oznaczano przy pomocy linii  $\text{Sm}3218,6/\text{Mn}3243,8$  i  $3183,9/\text{Mn}3243,8 \text{ \AA}$ .

Tab. 2. Wyniki oznaczeń  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  w różnych tlenkach

Numer pomiaru	Zawartość % $\text{Sm}_2\text{O}_3$ w tlenkach		
	a	b	c
1	0,52	3,30	4,19
2	0,70	3,16	4,06
3	0,51	3,01	4,45
$\bar{x}$	0,57	3,18	4,23
$s$	0,107	0,147	0,193
$\bar{s}$	0,062	0,085	0,114
$v$	18,7 %	4,6 %	4,4 %
$B$	10,8 %	2,7 %	2,7 %

Stężenia 0,5—12,5‰  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  w mieszaninach tlenków lantanowców można oznaczać fotometrując pary linii  $\text{Gd}3010,1/\text{Mn}2914,6$ ,  $\text{Gd}3032,8/\text{Mn}3044,6$ ,  $\text{Gd}2999,1/\text{Mn}2914,6$  i  $\text{Gd}3010,1/\text{Mn}3044,6$ .

Tab. 3. Wyniki oznaczeń  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  w różnych tlenkach

Numer pomiaru	Zawartość % $\text{Eu}_2\text{O}_3$ w tlenkach			
	a	b	c	d
1	0,20	0,39	1,83	3,54
2	0,22	0,45	1,82	3,23
3	0,24	0,31	1,85	3,08
4	0,19	—	1,66	3,15
5	0,17	—	—	3,42
$\bar{x}$	0,21	0,38	1,79	3,28
$s$	0,028	0,070	0,120	0,191
$\bar{s}$	0,012	0,040	0,060	0,085
$v$	13,3 %	18,4 %	6,7 %	5,8 %
$B$	5,8 %	10,5 %	3,4 %	2,6 %



Tab. 4. Wyniki oznaczeń  $Gd_2O_3$  w różnych tlenkach

Numer pomiaru	Zawartość % $Gd_2O_3$ w tlenkach				
	a	b	c	d	e
1	0,19	1,23	2,58	4,50	7,65
2	0,17	0,93	2,68	4,50	7,85
3	0,26	1,07	2,50	4,62	7,60
4	—	—	2,61	4,40	8,25
5	—	—	—	4,56	—
6	—	—	—	4,51	—
$\bar{x}$	0,20	1,06	2,59	4,51	7,84
$s$	0,048	0,151	0,074	0,073	0,295
$\bar{s}$	0,027	0,087	0,037	0,030	0,147
$v$	24,0 %	14,2 %	2,4 %	1,6 %	3,6 %
$B$	13,5 %	8,2 %	1,4 %	0,6 %	1,8 %

Tab. 5. Wyniki oznaczeń  $Y_2O_3$  w różnych tlenkach

Numer pomiaru	Zawartość % $Y_2O_3$ w tlenkach			
	a	b	c	d
1	0,17	0,54	0,86	3,15
2	0,19	0,50	0,80	3,23
3	0,18	0,53	0,94	3,19
4	—	—	0,83	3,27
5	—	—	0,83	—
$\bar{x}$	0,18	0,52	0,85	3,21
$s$	0,010	0,021	0,054	0,051
$\bar{s}$	0,0057	0,012	0,024	0,024
$v$	5,5 %	4,0 %	6,3 %	1,5 %
$B$	3,1 %	2,3 %	2,8 %	0,7 %

Pary linii Y3195,6/Mn3243,8, Y3203,3/Mn3242,3 z powodzeniem stosowano przy oznaczaniu  $Y_2O_3$  w granicach od 0,3 do 3%/; natomiast przy stężeniach od 2,5 do 14,5% tlenku itru można posługiwać się dwiema liniami Y2422,2 Å i Y3179,4 Å, dają one krzywe analityczne o przebiegu prostoliniowym. Ujemną stroną linii Y2422,2 Å jest trudność doboru linii porównawczej manganu; stosowano linie Mn2572,6 Å i Mn2576,1 Å, mimo że leżą one dość daleko od linii itru dają dobre krzywe analityczne.

W tab. 6 podano wyniki dla jednej z mieszanin tlenków, którą oznaczano wielokrotnie, a poszczególne pierwiastki na podstawie różnych par linii.

Tab. 6. Zestawienie wyników oznaczeń europu, gadolinu, itru i samaru w jednym z tlenków

Numer pomiaru	% Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	1,13	2,28	2,40	5,15
2	1,00	2,28	2,53	4,94
3	1,00	2,36	2,56	5,00
4	1,08	2,28	2,42	5,00
5	1,11	2,36	2,59	5,10
6	1,07	2,28	2,60	5,05
7	1,09	2,31	2,62	5,00
$\bar{x}$	1,07	2,30	2,53	5,03
$s$	0,051	0,038	0,087	0,070
$\bar{s}$	0,019	0,014	0,033	0,026
$v$	4,7 %	1,6 %	3,4 %	1,3 %
$B$	1,7 %	0,6 %	1,3 %	0,5 %

Przy większej ilości pomiarów uzyskuje się dość wysoką precyzję, a przedziały ufności wyliczone na poziomie prawdopodobieństwa 0,95 są raczej wąskie i wynoszą kolejno:

$$\mu \text{Eu}_2\text{O}_3 = 1,07 \pm 0,046$$

$$\mu \text{Y}_2\text{O}_3 = 2,53 \pm 0,080$$

$$\mu \text{Gd}_2\text{O}_3 = 2,30 \pm 0,034$$

$$\mu \text{Sm}_2\text{O}_3 = 5,03 \pm 0,060$$

Jeśli opierać się na wynikach z mniejszej ilości pomiarów (chcąc oszczędzić na czasie), np. z trzech płyt, biorąc pod uwagę przy każdym pierwiastku tylko jedną parę linii, traci się na precyzji i rozszerza przedział ufności, co widać w tab. 7. Wyniki średnich arytmetycznych tak dokonanych pomiarów można przyjąć za rzeczywiste na poziomie prawdopodobieństwa 0,95 z następującymi przedziałami ufności:

$$\mu \text{Eu}_2\text{O}_3 = 0,38 \pm 0,17$$

$$\mu \text{Y}_2\text{O}_3 = 0,52 \pm 0,05$$

$$\mu \text{Gd}_2\text{O}_3 = 1,06 \pm 0,38$$

$$\mu \text{Sm}_2\text{O}_3 = 3,18 \pm 0,37$$

Z zestawień wyników oznaczeń widać, że we wszystkich przypadkach błąd precyzji pojedynczego pomiaru i błąd precyzji średniej arytmetycznej maleją ze wzrostem wartości oznaczanej.

W tab. 8 zestawiono wszystkie pary linii oznaczanych pierwiastków,



Tab. 7. Zestawienie oznaczeń europu, gadolinu, itru i samaru w jednym z tlenków

Numer pomiaru	% Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	0,39	1,23	0,54	3,30
2	0,31	0,93	0,50	3,16
3	0,45	1,07	0,53	3,01
$\bar{x}$	0,38	1,06	0,52	3,18
$s$	0,070	0,151	0,021	0,147
$\bar{s}$	0,040	0,087	0,012	0,085
$v$	18,4 %	14,2 %	4,0 %	4,6 %
$B$	10,5 %	8,2 %	2,3 %	2,7 %

przy których następuje punkt zrównania zaczernień linii analitycznej i porównawczej w badanych zakresach stężeń.

Na wykresie (ryc. 5) podano tak dobrane krzywe analityczne wszystkich oznaczanych pierwiastków, aby używać tylko dwóch linii manganu Mn2798,3 i Mn3070,3. Posługując się właśnie tymi parami linii redukuje się fotometrowanie do minimum, zyskując na czasie, tracąc jednak

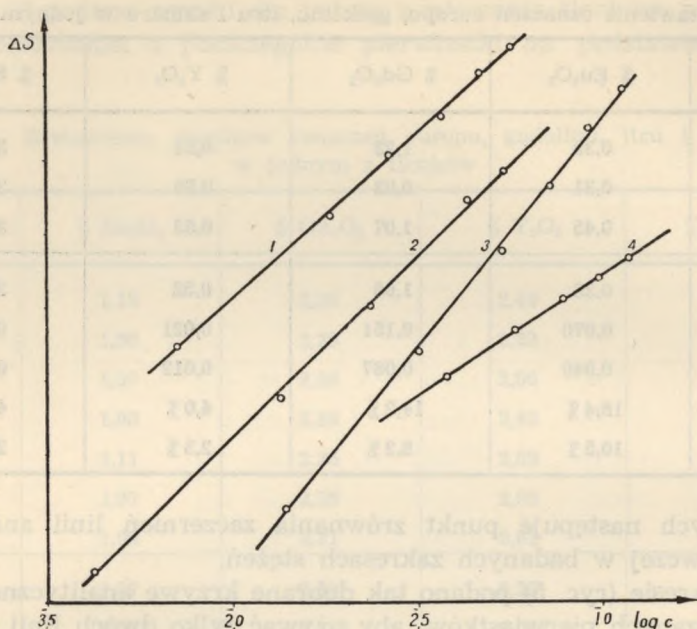
Tabela 8

Gd/Mn	Sm/Mn	Eu/Mn	Y/Mn
$\frac{3010,1}{3070,3}$	$\frac{3218,6}{3070,3}$	$\frac{2813,9}{2798,3}$	$\frac{3195,6}{3070,3}$
$\frac{3032,8}{3066,0}$	para linii najbliższa	$\frac{2906,7}{2914,6}$	$\frac{3195,6}{3243,8}$
$\frac{3032,8}{3070,3}$	punktu zrównania		$\frac{3203,3}{3243,8}$
$\frac{3032,8}{3054,4}$			$\frac{3242,3}{3243,8}$

niewiele na precyzji, co wykazano w zestawieniach podanych w tab. 6 i 7.

Jak wynika z dokonanych pomiarów, można z powodzeniem oznaczać samar, europ, gadolin i itr w mieszaninach tlenków lantanowców za pomocą spektrografu o średniej dyspersji przy wzbudzeniu w łuku prądu zmiennego na elektrodach węglowych i użyciu, jako wzorca wewnętrzznego linii manganu.

Pierwiastki te oznaczano przy niżej wymienionych przedziałach stężeń stosując podane linie:



Ryc. 5. Krzywe analityczne 1 — Y3195,6/Mn3070,3; 2 — Eu2813,9/Mn2798,3;  
3 — Gd3032,8/Mn3070,3; 4 — Sm3218,6/Mn3070,3

samar	od 0,5 do 6% $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , Sm3183,9 Å, Sm3211,7 Å, Sm3218,6 Å,
europ	od 0,2 do 3% $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , Eu2813,9 Å, Eu2906,7 Å,
gadolin	od 0,5 do 6% $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , Gd3010,1 Å, Gd3032,8 Å, Gd2999,1 Å,
itr	od 0,3 do 3% $\text{Y}_2\text{O}_3$ , Y3195,6 Å, Y3203,3 Å, Y3242,3 Å.

#### PIŚMIENICTWO

1. Jakowlewa N. P.: Zaw. Laboratoria, **16**, 1254 (1950).
2. Bogdanowa W. W.: Zaw. Laboratoria, **16**, 1406 (1950).
3. Szwangiradze R., Krygier G.: Ż. analit. chemii, **9**, 11 (1954).
4. Rusanow A. K., Poliakow S. M.: Zaw. Laboratoria, **23**, 564 (1957).
5. Rusanow A. K.: Analiza Widmowa Rud i Mineralów, Wyd. Geolog. Warszawa 1954, s. 77.
6. Gatterer A., Junkes J.: Atlas der Restlinien, t. II, Spektren der seltenen Erden, Specola Vaticana, 1945.
7. Spicer W. M., Ziegler W. T.: Anal. Chem. **21**, 1422 (1949).
8. Cholak J., Story R. V.: J. Opt. Soc. Am., **32**, 502 (1942).
9. Prokofiew W. K.: Fotograficzeskije metody koliczestwiennego spiektralnego analiza metaliow i splawow. II, Gos Izd. Techn. Teor. Lit., Moskwa 1951.
10. Effendiew F. M.: DAN Azerb. SSR, **10**, 431 (1947).
11. Czakow J., Steciak T.: Chem. Anal., **II**, 426 (1957).



## РЕЗЮМЕ

При использовании кварцового спектрографа средней дисперсии, проверена возможность определения в смесях безцеровых окисей лантанидов, самария, европия, гадолиния и иттрия. Внутренним стандартом применялись марганцовые спектральные линии. Указанные элементы определялись при соответствующих линиях.

самарий от 0,5 до 6%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ; Sm 3183,9 Å; Sm 3211,7 Å; Sm 3218,6 Å,  
европий от 0,2 до 3%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; Eu 2813,9 Å; Eu 2906,7 Å,  
гадолиний от 0,5 до 6%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ; Gd 3010,1 Å; Gd 3032,8 Å; Gd 2999,1 Å,  
итрий от 0,3 до 3%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ; Y 3195,6 Å; Y 3203,3 Å; Y 3242,3 Å.

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasserin gibt eine neue quantitative Methode zur Bestimmung von Samarium, Europium, Gadolinium und Yttrium in ceriumfreien Oxyden von Lanthaniden bei Anwendung eines Quarzspektrographen mittlerer Dispersion an. Als Innerstandard dienten die Linien von Mangan. Die Elemente wurden in dem unten angegebenen Konzentrationsintervall bestimmt, unter Benutzung folgender Linien:

Samarium von 0,5 bis 6%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ; Sm 3183,9 Å; Sm 3211,7 Å; Sm 3218,6 Å;  
Europium von 0,2 bis 3%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; Eu 2813,9 Å; Eu 2906,7 Å;  
Gadolinium von 0,5 bis 6%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ; Gd 3010,1 Å; Gd 3032,8 Å; Gd 2999,1 Å;  
Yttrium von 0,3 bis 3%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ; Y 3195,6 Å; Y 3203,3 Å; Y 3242,3 Å;

