

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

Janina WYSOCKA-LISEK

**Ilościowe oznaczanie lantanu w bezcerowych mieszaninach tlenków
lekkich ziem rzadkich na spektrografie średniej dyspersji**

Количественное определение лантана в свободных от церия смесях окисей
легких лантанидов с помощью спектрографа средней дисперсии

Quantitative Determination of Lanthanum in the Cerium Free Mixtures of Light
Rare Earths by Means of a Medium Spectrograph

Głównymi składnikami bezcerowych mieszanin tlenków lantanowców lekkich pochodzenia monacytowego są lantan, prazeodym, neodym i samar. W procesach rozdzielania tych mieszanin na poszczególne pierwiastki zachodzi konieczność analitycznej kontroli koncentratów o bardzo różnym składzie. Do szybkiego oznaczania zawartości prazeodymu, neodymu i samaru z powodzeniem można wykorzystać występowanie dobrze zdefiniowanych pasm widm absorpcyjnych tych pierwiastków, opisanych i przebadanych przez wielu autorów, przede wszystkim przez Prandtla [1], Moellera [2, 3] i Rineharta [4].

Natomiast lantan, nie wykazujący widma absorpcyjnego, może być oznaczany w tych mieszaninach na podstawie widma emisyjnego. Ze względu na złożony i wieloliniowy charakter widm emisyjnych lantanowców na ogół do ich spektrograficznego oznaczania stosuje się aparaturę o dużej dyspersji, a analizy przeprowadza najczęściej w obszarze widma ok. 400 nm. Z wcześniejszych publikacji na ten temat należy wymienić prace Fassela [5], Spicera i Zieglera [6], Norrisa i Peppera [7], a z późniejszych Hermanna i Wedepohla [8], Nikitinej i Iwanowej [9] oraz Beltiukowej ze współpr. [10]. Na uwagę zasługuje również praca Kerekes [11], dotycząca oznaczania śladów lantanowców na spektrografie średniej dyspersji właśnie w tym obszarze widma.

W niniejszej pracy podjęto próbę ilościowego oznaczania lantanu w zakresie ultrafioletu, ponieważ w tym obszarze widma występuje szereg linii lantanu o różnej intensywności, natomiast prazeodym, neodym i samar posiadają bardzo wiele linii, których intensywność, według tablic Gatterera i Junkesa [12], jest przeważnie bardzo mała. Stosowany spektrograf kwarcowy ISP-22 posiada dosyć dużą dyspersję dla badanego obszaru widma, co pozwala na uniknięcie większości koincydencji. Jako wzorzec wewnętrzny zastosowano mangan, opierając się na doświadczeniach uzyskanych w pracy poprzedniej [13], ponieważ ma on dostateczną ilość linii o różnej intensywności, toteż stosunkowo łatwy jest dobór par linii La/Mn, dających prostoliniowe odcinki krzywych analitycznych dla różnych stężeń lantanu.

WARUNKI WYKONANIA ANALIZ

Aparatura. Spektrograf kwarcowy, średniej dyspersji ISP-22, z trójsoczewkowym układem oświetlenia szczeliny przy diafragmie 5 mm. Generator łuku prądu zmiennego, typ PS-39. Mikrofotometr M II firmy Zeiss.

Elektrody i ich przygotowanie. Grafitowe elektrody firmy POCh Gliwice impregnowano klejem roślinnym i nakraplano roztworem analizowanym, następnie odparowywano do sucha. Widma wzbudzano przy natężeniu prądu w łuku 4,5—5,5 A, przerwa międzyelektrodowa wynosiła 2,5 mm, a czas ekspozycji 20 sek., po ustaleniu się natężenia prądu.

Płyty spektralne. Użyto płyt fotograficznych firmy Agfa Spektral-Platten Blau-Extrahart, wywoływacza Agfa 1, utrwalacza zwykłego zakwaszonego. Na każdej płycie eksponowano po cztery razy zarówno wzorce, jak i próbki analizowane, współczynnik kontrastowości emulsji utrzymywał się w granicach od 0,9 do 1,1. Krzywe analityczne wykreślano we współrzędnych ΔS i $\log C$ lub ΔW i $\log C$.

Sposób oceny statystycznej wyników. Dla otrzymanych wartości liczbowych oznaczeń wyliczano następujące dane: $\bar{x}$ — średnia arytmetyczna, s — standardowe odchylenie pojedynczego pomiaru, v — współczynnik zmienności (%), obrazujący błąd precyzji pojedynczego pomiaru, $\bar{s}$ — odchylenie standardowe średniej arytmetycznej, B — procentowy błąd precyzji średniej arytmetycznej.

ODCZYNNIKI I ROZTWORY WZORCOWE

Stosowane odczynniki: H_2O — redestylowana, HCl — azeotrop świeżo destylowany, $La(NO_3)_3 \cdot xH_2O$, czysty, BOCh Gliwice, z na-

pisem „przepakowano”, preparat ten w stosowanych warunkach wzbudzenia nie wykazywał obecności pozostałych pierwiastków ziem rzadkich; Pr_6O_{11} — „Specpure” firmy Johnson Matthey, London, lub uzyskany z rozdziału ziem rzadkich w Katedrze Chemii Nieorganicznej UMCS; Sm_2O_3 i Nd_2O_3 — „Specpure” firmy Johnson Matthey, London i firmy Fluka AG. Buchs SG, powyżej 99,9%; $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — firmy J. D. Riedel-E. de Haën A-G, Berlin, *pro analysi*.

Roztwory wzorcowe. Sporządzono dwa szeregi roztworów wzorcowych, 7 wzorców pierwszego szeregu zawierało lantan w granicach od 2 do 20%, drugi szereg składał się z 9 roztworów zawierających od 20 do 100% lantanu. Stężenie, zarówno roztworów wzorcowych, jak i próbek analizowanych, wynosiło 0,200 g mieszanin tlenków ziem rzadkich w 10 cm³ dwunormalnego kwasu solnego.

DOBÓR PAR LINII ANALITYCZNYCH I WYNIKI OZNACZEŃ

Przy doborze linii analitycznych opierano się na atlasie linii ziem rzadkich Gatterera i Junkesa [12] oraz korzystano z tablic linii spektralnych ziem rzadkich, uszeregowanych według rosnących długości fal [14], natomiast długości fal linii spektralnych manganu wzięto z tablic Zajdela i współprac. [15].

Krzywe analityczne wykresiano początkowo we współrzędnych logarytmicznych stosunku intensywności i stężeń, następnie we współrzędnych różnicy zaczernień i logarytmu stężeń, okazało się w obu przypadkach, że krzywe analityczne są jednakowo dobre, toteż w dalszych pomiarach stosowano ten drugi sposób. Zależnie od składu jakościowego i ilościowego badanych tlenków, trzeba dobierać odpowiednio linie zarówno lantanu, jak i manganu, aby uniknąć błędów mogących powstać na skutek koincydencji. Zauważono również, że w stosowanych warunkach wzbudzenia podane przez Gatterera i Junkesa wartości intensywności poszczególnych linii lantanu nie są odwzorowane proporcjonalnie na spektrogramach. Dlatego dobierano linie na podstawie wielu wstępnych pomiarów fotometrycznych.

Do oznaczania niskich zawartości lantanu wybrano dwie linie lantanu, dające na spektrogramach stosunkowo wysokie zaczernienia, mimo iż według tablic ich intensywność jest niższa niż innych porównywanych linii, są to $\text{La}3245,13\text{A}$ i $\text{La}3245,351\text{A}$, fotometrowano je z linią $\text{Mn}3243,78\text{A}$. Wszystkie te linie koincydują ze słabymi liniami ceru, co wyklucza ich stosowanie do oznaczania lantanu w koncentraty ceru. Lantan w koncentraty prazeodymu można oznaczać na podstawie obu linii, natomiast przy koncentraty samaru ze względu na koincydencję należy posługiwać się linią $\text{La}3249,351\text{A}$, a przy koncentraty neodymu

linią La3245,13A. Przy pomocy tych linii oznaczano lantan w zakresie od 2 do ~ 15%. W szerokim zakresie stężeń można stosować linie La2808,39A i La3104,589A, fotometrując je z liniami Mn2799,842A i Mn3044,57A oraz Mn3070,266A. Linii La3104,589A nie należy używać do oznaczania lantanu w tlenkach bogatych w prazeodym, a linii La2808,39A w tlenkach bogatych w neodym ze względu na koincydencje ze słabymi liniami tych pierwiastków. Jeśli chodzi o stężenia lantanu, to liniami tymi posługiwano się w granicach od 5 do ok. 50%, jednak przy wysokich zawartościach lantanu może tu zaistnieć przekroczenie prostoliniowego odcinka krzywej zaczernień i pomiary mogą być błędne. W przedziale stężeń od 40 do 90% z powodzeniem można stosować linie La2885,141A i La2893,071A fotometrowane z liniami Mn2914,60A i Mn2925,57A; zasadniczo przy dużych zawartościach lantanu wszystkie te linie mogą służyć dla różnych mieszanin bezcerowych lantanowców lekkich, ponieważ para La2885,141/Mn2925,57 jest całkowicie wolna od koincydencji, a parze La2893,071/Mn2924,60 zagrażają tylko bardzo słabe linie samaru.

OCENA STATYSTYCZNA WYNIKÓW OZNACZEŃ W RÓŻNYCH TLENKACH

Jak wynika z tab. 1, odchylenie standardowe nie ulega większym wahaniom ze zmianą wielkości oznaczanej, natomiast błędy precyzji, zarówno pojedynczego pomiaru, jak i średniej arytmetycznej ($\bar{x}$), wyraźnie

Tabela 1

$\bar{x}$ w %	Liczba oznaczeń	s	$\bar{s}$	v	B
2,44	5	0,327	0,145	13,3%	5,9%
3,61	8	0,374	0,103	8,1%	2,8%
10,38	8	0,293	0,142	3,6%	1,27%
16,10	5	0,357	0,159	2,2%	0,9%
20,54	4	0,320	0,160	1,5%	0,75%
37,8	3	0,276	0,159	0,73%	0,42%
45,3	4	0,196	0,098	0,43%	0,21%
76,0	4	0,252	0,126	0,33%	0,16%
79,5	4	0,107	0,053	0,14%	0,06%
85,2	4	0,167	0,083	0,19%	0,09%

maleją ze wzrostem wartości oznaczanej. Precyzja oznaczeń wzrasta wraz z ilością wykonanych oznaczeń. W toku pracy zauważono, że prawidłowe wyniki otrzymywano dla tlenków o składzie analogicznym do składu wzorców. Przy tlenkach, w których stosunki ilościowe składni-

ків не означаних спектрографічно (Nd:Pr:Sm) були інші ніж в зорках, отримували результати занадто високі або занадто низькі; спостерігали це природно при виразно великих різницях в складі зорків і тленків означаних.

PIŚMIENNICTWO

1. Prandtl W., Scheiner K.: Z. anorg. Chem., **220**, 107 (1934).
2. Moeller T., Brantley J. C.: Anal. Chem., **22**, 433 (1950).
3. Moeller T., Jackson D. E.: Anal. Chem., **22**, 1393 (1950).
4. Rinehart R. W.: Anal. Chem., **26**, 1820 (1954).
5. Fassel V. A.: J. Opt. Soc. Am., **39**, 187 (1949).
6. Spicer W. M., Ziegler W. T.: Anal. Chem., **21**, 1422 (1949).
7. Norris J. A., Pepper C. E.: Anal. Chem., **24**, 1399 (1952).
8. Hermann A. G., Wedepohl K. H.: Z. analyt. chem., **225**, 1 (1967).
9. Иикитина О. Й., Иванова Н. К.: Зав. лаб., **34**, 179 (1968).
10. Бельтюкова С. В., Карпенко Л. Й., Фадеева Л. А.: Зав. лаб., **35**, 1070 (1969).
11. Kerekcs L.: Magyar Kém. Folyóirat, **66**, 510 (1960).
12. Gatterer A., Junkes J.: Atlas der Restlinien. Italia, Specola Vaticana, Bd II, Spektren der seltenen Erden, 1945.
13. Wysocka J.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **15**, 71 (1960).
14. Wysocka-Lisek J.: Spectrum Lines of Rare Earths Arranged by Wavelengths. Lubelskie Towarzystwo Naukowe, Lublin 1970.
15. Эйдель А. Н., Прокофьев В. К., Шрейдер Б. Я., Райский С. М.: Таблицы спектральных линий, Москва 1962.

РЕЗЮМЕ

Були проведені дослідження для розробки методу кількісного визначення лантану в безцерієвих окисах сумішей рідкоземельних елементів при допомозі спектрографа середньої дисперсії типу ІСП-22. Представлені: аналітичний процес, дані і результати визначень лантану в межах від 2 до 90%. Цей метод особливо придатний для контролю розділення лантанідів.

SUMMARY

The aim of investigations was to provide the quantitative spectrographic method of lanthanum determination in the cerium free mixtures of light rare earths by means of a medium spectrograph ISP-22. The analytical procedure, the data and results of lanthanum determination at a concentration range from 2% to 90% were presented. The method is particularly well suited for the control of lanthanide separation.

Wskazywanie na niekiedy niejednorodność w rozkładzie światła w kierunku pionowym, co może być spowodowane różnicą w gęstości warstw powietrza. Wskazywanie na to, że w niektórych przypadkach obserwacje prowadzone w różnych miejscach mogą dawać różne wyniki, co może być spowodowane różnicą w gęstości warstw powietrza. Wskazywanie na to, że w niektórych przypadkach obserwacje prowadzone w różnych miejscach mogą dawać różne wyniki, co może być spowodowane różnicą w gęstości warstw powietrza.

WYKONANIE

Wskazywanie na to, że w niektórych przypadkach obserwacje prowadzone w różnych miejscach mogą dawać różne wyniki, co może być spowodowane różnicą w gęstości warstw powietrza. Wskazywanie na to, że w niektórych przypadkach obserwacje prowadzone w różnych miejscach mogą dawać różne wyniki, co może być spowodowane różnicą w gęstości warstw powietrza. Wskazywanie na to, że w niektórych przypadkach obserwacje prowadzone w różnych miejscach mogą dawać różne wyniki, co może być spowodowane różnicą w gęstości warstw powietrza.