

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN — POLONIA

VOL. XXXI/XXXII, 26

SECTIO AA

1976/1977

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

Janina WYSOCKA-LISEK, Barbara PASZKOWSKA,
Krystyna MULARCZYK

Badanie efektu matrycowego w spektrograficznej analizie pierwiastków ziem rzadkich. I. Wpływ Sn, Pb, Sb, Bi, Cu, Ag, Zn i Cd na intensywność linii spektralnych Y, La, Ce, Pr, Nd i Sm podczas wzbudzenia w łuku prądu zmiennego między elektrodami węglowymi

Исследование матричного эффекта в спектрографическом анализе редкоземельных элементов. I. Влияние Sn, Pb, Sb, Bi, Cu, Ag, Zn и Cd на интенсивность спектральных линий Y, La, Ce, Pr, Nd и Sm при возбуждении в дуге переменного тока между угольными электродами

The Matrix Effect Study in the Spectrographic Analysis of Rare Earth Elements. I. The Influence of Sn, Pb, Sb, Bi, Cu, Ag, Zn and Cd on the Spectral Lines Intensity of Y, La, Ce, Pr, Nd and Sm in the Current Arc Exciting between C-Electrodes

W monografii o wzbudzaniu atomowych widm emisyjnych w łuku prądu stałego B o u m a n s [1] wskazuje na duże znaczenie znajomości efektu matrycowego. Pojęciem tym określa on ogromny wpływ wywierany przez próbkę na warunki wzbudzenia. Sam termin sugeruje, że efekt ten głównie zależy od podstawowego składnika substancji analizowanej. Charakter składnika głównego lub ogólniej biorąc, charakter składników głównych próbki jest źródłem zasadniczym wpływu, ale nie jedynym. Duże znaczenie mają również struktura i stan fizyczny próbki. Oprócz terminu „efekt matrycowy” znane są w literaturze także określenia „wpływ składnika trzeciego” oraz „interferencja międzypierwiastkowa”. Wszystkie trzy sformułowania stosuje się obecnie jako określenia wzajemnych oddziaływań własności fizycznych i chemicznych substancji analizowanej w stosowanych warunkach wzbudzenia, wyraźnie wpływających na intensywność linii spektralnych oznaczanych pierwiastków. W praktyce analitycznej występowanie efektu matrycowego stwarza szereg trudności polegają-

cych przede wszystkim na dokładnej standaryzacji próbek analizowanych i wzorcowych.

Zagadnienia analityczne mieszanin ziem rzadkich, stanowiących rodzinę pierwiastków o dużym podobieństwie własności chemicznych i fizycznych, znajdują swoje rozwiązanie bardzo często w metodach spektralnych. W miarę rozwoju metod rozdzielania pierwiastków ziem rzadkich często trzeba uwzględniać obecność w ich koncentratkach domieszek pierwiastków nie należących do tej rodziny. Biorąc to pod uwagę podjęto próbę badania efektów matrycowych obserwowanych podczas wzbudzania widm emisyjnych atomowych mieszanin pierwiastków ziem rzadkich z różnymi pierwiastkami o charakterze metalicznym.

Próby zapoczątkowano na mieszaninach lekkich pierwiastków ziem rzadkich (Y, La, Ce, Pr, Nd i Sm) z metalami: cyną, ołowiem, antymonem, bizmutem, cynkiem, kadmem, srebrem i miedzią.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Tok pracy: Do pomiarów przygotowano szereg mieszanin zawierających po jednym pierwiastku z ziem rzadkich i po jednym metalu. Dla układów z cyną, bizmutem, antymonem, cynkiem i kadmem mieszaniny sporządzano jako roztwory chlorków z dodatkiem 2-normalnego lub bardziej stężonego roztworu kwasu solnego (aby zapobiec hydrolizie). W przypadku układów z ołowiem, srebrem i miedzią przygotowano roztwory azotanów w kwasie azotowym. Opierając się na wynikach pracy o zastosowaniu niklu jako wzorca wewnętrznego przy spektrograficznym oznaczaniu lantanowców lekkich [2] w celu uzyskania dalszych danych o jego przydatności w różnych układach, do każdej z mieszanin dodano odpowiednio bądź chlorek, bądź azotan niklu. Ilości poszczególnych składników tak dobrano, aby stosunki atomowe wynosiły w każdym układzie $Ln : Me : Ni = 1 : 1 : 1$.

Odczynniki: Roztwory przygotowano korzystając z następujących preparatów: $Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3$, La_2O_3 i Pr_6O_{11} otrzymane z rozdzielu pierwiastków ziem rzadkich w Zakładzie Chemii Nieorganicznej i Ogólnej UMCS. Y_2O_3 pochodził z rozdzielu pierwiastków ziem rzadkich w Zakładzie Ziem Rzadkich UAM. Nd_2O_3 i Sm_2O_3 puriss. 99,9% firmy Fluka AG. Buchs SG., Szwajcaria. $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ cz., $AgNO_3$ cz., $CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$ cz.d.a., $SbCl_3$ cz.d.a., $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ cz., $PbCO_3$ cz.d.a. i $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ cz.d.a. firmy POCh-Gliwice. $BiCl_3$ cz. firmy Sojuzchimexport-Moskwa. $ZnCl_2$ firmy Bulgarreactiv-Sofia.

Aparatura: Spektrogramy wykonano na spektrografie siatkowym PGS-2 przy podwójnym biegu promieniowania. Widma wzbudzano stosu-

jąc generator łuku prądu zmiennego ABR-3. Do fotometrowania zastosowano aparat typu Schnellphotometer II.

Warunki wzbudzania widm: Badane roztwory nakraplano na płaską powierzchnię ogrzanych (impregnowanych klejem roślinnym) elektrod węglowych firmy Ringsdorf-Werke typ RW0 i odparowywano do sucha. Widma wzbudzano w łuku przerywanym prądu zmiennego, przy natężeniu 4,6 A, rejestrując je na płytach spektralnych firmy ORWO typ WU-2 i WU-3. Czas ekspozycji odpowiednio wynosił 20 i 40 sek. przy 240 imp./min. i czasie ich trwania 24 sek./min.

Dla każdego układu wykonano po 5 spektrogramów (z 5 nakroplonych elektrod) tak dobierając szeregi roztworów, aby można było porównywać bądź intensywność linii spektralnych pierwiastków ziem rzadkich w zależności od towarzyszących im metali, bądź intensywność linii pierwiastków metalicznych w zależności od towarzyszących im pierwiastków ziem rzadkich.

Pomiary fotometryczne: Posługując się tablicami linii spektralnych [3, 4] do fotometrowania dobierano linie spektralne, aby nie występowało zjawisko wzajemnej koincydencji. Pomiary fotometryczne przeprowadzono na skali zaczernień i wyliczano $\Delta W_{Ln/Ni}$ oraz $\Delta W_{Me/Ni}$, na skali przezroczystości mierzono D_{l+t} — przezroczystość linii wraz z tłem i D_t — tło obok linii. Opierając się na prostym wzorze [5], wyliczano wiel-

kości $\sigma = \frac{D_t}{D_{l+t}} - 1$, odwzorowujące intensywności linii spektralnych

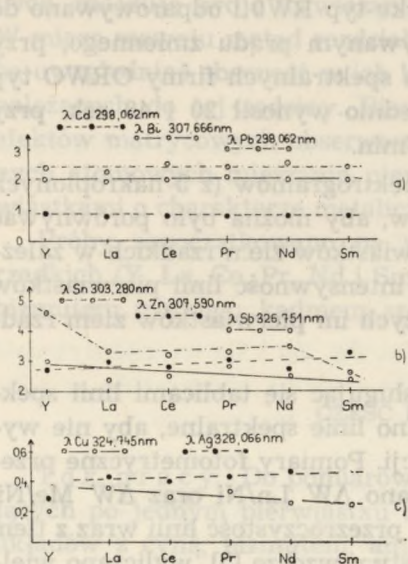
z uwzględnieniem tła. Porównując średnie wartości liczbowe σ dla tej samej linii rozpatrywanego pierwiastka przy jednakowym jego stężeniu w różnych mieszaninach można uzyskać informacje o ewentualnym wpływie składnika towarzyszącego na intensywność linii spektralnych.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

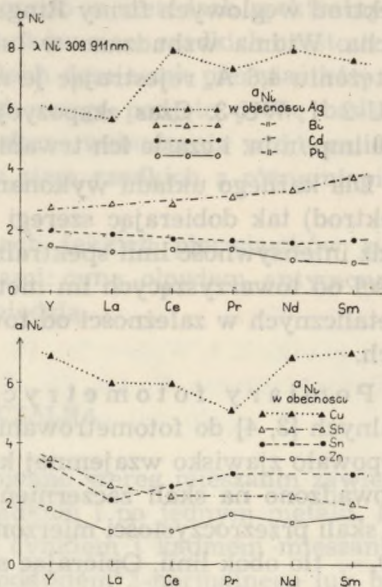
Wyniki pomiarów fotometrycznych intensywności linii spektralnych Cu, Ag, Zn, Cd, Sn, Sb, Pb i Bi wykonano przy takim ustawieniu spektrogramów mieszanin badanych, aby składnikiem zmiennym był pierwiastek ziem rzadkich (ryc. 1). Dla linii spektralnych Cd, Pb i Bi wartości liczbowe σ odzwierciedlające ich intensywność leżą wzdłuż linii prostych, równoległych do osi odciętych, co wskazuje na brak wyraźnego wpływu poszczególnych pierwiastków ziem rzadkich (ryc. 1a). Również to samo można wnioskować z ryc. 1c dla intensywności linii miedzi i srebra, którą wyznaczono przez pomiar szerokości linii. Wyniki (ryc. 1b) wykazują niewielkie odchylenia od prostoliniowego przebiegu wartości σ dla linii Zn,

Sn i Sb przy kolejnym przejściu od lantanowca do lantanowca, lecz odchylenia te leżą blisko granicy błędu pomiaru.

Zależność intensywności linii spektralnych niklu od towarzyszących pierwiastków można prześledzić na wykresach (ryc. 2, 3 i 4).



Ryc. 1. Wpływ Y, La, Ce, Pr, Nd i Sm na intensywność linii spektralnych; a — Cd, Bi i Pb, b — Zn, Sb, i Sn, c — Cu i Ag

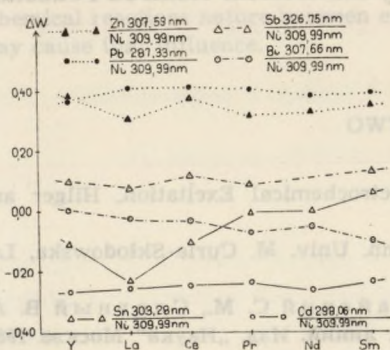


Ryc. 2. Wpływ Y, La, Ce, Pr, Nd i Sm na intensywność linii spektralnych niklu w układach Ln—Me

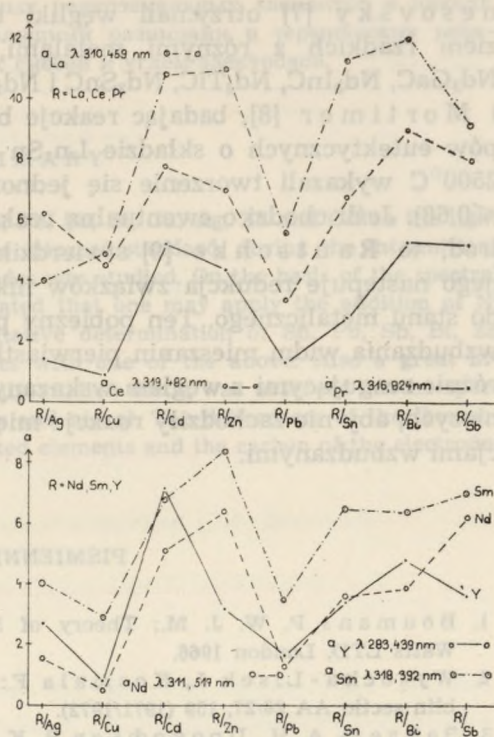
Wartości a linii niklu mierzone w szeregach wzorców zgrupowanych tak, aby składnikiem zmiennym były pierwiastki ziem rzadkich (ryc. 2) leżą wzdłuż linii prostych lub wykazują tylko niewielkie od nich odchylenia, co powoduje, że pomiary różnicy zaczernień ΔW linii Zn/Ni, Cd/Ni, Pb/Ni i Bi/Ni również mają przebieg prostoliniowy (ryc. 3). Opierając się na wynikach przedstawionych na ryc. 2 i 3, można stosować dodatek niklu w charakterze wzorca wewnętrznego przy oznaczaniu ilościowym Zn, Cd, Sn, Pb, Sb i Bi, jeśli towarzyszą one pojedynczo mieszaninom pierwiastków ziem rzadkich.

Zależność intensywności linii niklu i poszczególnych pierwiastków ziem rzadkich od towarzyszących im metali w badanych mieszaninach wzorcowych zebrano na ryc. 4. Intensywności linii, zarówno niklu, jak i poszczególnych pierwiastków ziem rzadkich, wyrażone przez wartości a wyraźnie są zależne od składu mieszaniny.

Ogólnie można przyjąć, że obserwowane zmiany są analogiczne dla linii niklu i pierwiastków ziem rzadkich, jednak próba pomiarów różnicy za-



Ryc. 3. Różnice zaczerńień Me/Ni w układach Me—Ln



Ryc. 4. Zmienność intensywności linii spektralnych pierwiastków ziem rzadkich w zależności od towarzyszącego metalu

czernień Ln/Ni nie dała pozytywnych rezultatów. Obecność każdego z badanych pierwiastków metalicznych można uważać za składnik występujący w mieszaninie w takiej ilości, że będzie on warunkował powstawanie specyficznego efektu matrycowego. Przyczyną powstawania tych efektów matrycowych mogą być duże różnice we własnościach chemicznych między pierwiastkami ziem rzadkich a badanymi metalami, które z kolei stwarzają możliwość zachodzenia różnych reakcji termochemicznych podczas procesu wzbudzenia. Reakcje termochemiczne mogą zachodzić zarówno między składnikami substancji wzbudzanej, jak i między materiałem elektrod pomocniczych, a substancją na nich umieszczoną. Pomiar przeprowadzano stosując elektrody węglowe, a w temperaturze łuku elektrycznego istnieją sprzyjające warunki do tworzenia trwałych w wysokich temperaturach dwuwęglków pierwiastków ziem rzadkich typu acetylenków o wzorze LnC_2 . O trwałości tych węglków można wnioskować na podstawie ich temperatur topnienia [6], leżą one dla acetylenków wszystkich pierwiastków ziem rzadkich powyżej 2000°C . Haschke, Novotny i Be-

nesovsky [7] otrzymali węgliki mieszane niektórych pierwiastków ziem rzadkich z różnymi metalami, a mianowicie: La_3SnC , Pr_3CaC , Nd_3GaC , Nd_3InC , Nd_3TlC , Nd_3SnC i Nd_3PbC . Również McColm, Clark i Mortimer [8], badając reakcje binarnych faz sześciennych lub stołów eutektycznych o składzie Ln_3Sn z węglem w zakresie temp. 900—2500°C wykazali tworzenie się jednofazowych węglików Ln_3SnC_x ($x < 0,68$). Jeśli chodzi o ewentualną reakcję związków niklu z węglem elektrod, to Rautschke [9] stwierdziła, że w warunkach łuku elektrycznego następuje redukcja związków niklu w kraterze elektrody węglowej do stanu metalicznego. Ten pobieżny przegląd wskazuje, że w przypadku wzbudzania widm mieszanin pierwiastków ziem rzadkich z pierwiastkami różnie reagującymi z węglem wskazany jest dobór takich elektrod pomocniczych, aby nie zachodziły reakcje między materiałem elektrod i substancjami wzbudzającymi.

PIŚMIENNICTWO

1. Boumans P. W. J. M.: Theory of Spectrochemical Excitation. Hilger and Watts LTD, London 1966.
2. Wysocka-Lisek J., Kosmala F.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin sectio AA 26/27, 159 (1971/1972).
3. Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М., Славный В. А., Шрейдер Е. Я.: Таблицы спектральных линий. Изд. „Наука” Москва 1969.
4. Wysocka-Lisek J.: Spectrum Lines of Rare Earths Arranged by Wavelengths. PWN, Łódź 1970.
5. Czakow J., Steciak T.: Chem. analit. 2, 426 (1957).
6. Gschneidner K. A. Jr: Rare Earth Alloys. D. Van Nostrand Company Inc. Princeton, New Jersey 1961.
7. Haschke H., Novotny H., Benesovsky F.: Monatsh. 97, 1045 (1966); R. Ž. 9 W 33 (1967).
8. McColm I. J., Clark N. J., Mortimer B.: J. Inorg. Nuclear Chem. 33, 49 (1971).
9. Rautschke R.: Spectrochim. Acta 23B, 55 (1967).

РЕЗЮМЕ

Проведены предварительные исследования влияния Sn, Pb, Sb, Bi, Cu, Ag, Zn, Cd на интенсивность спектральных линий легких редкоземельных элементов при использовании никеля как внутреннего стандарта и возбуждении между угольными электродами. На основании измерений интенсивности спектральных линий установлено, что никель можно использовать в качестве внутреннего стандарта при количественном определении Zn, Cd, Sn, Pb, Sb, Bi, если они единично выступают в смесях легких редкоземельных элементов. Кроме того, наблюдалось большое влияние присутствия отдельных металлов на интенсивность

спектральных линий всех исследованных редкоземельных элементов и никеля. Это влияние может быть вызвано большими разницей в термических реакциях между элементами возбуждаемых смесей и углем электродов.

SUMMARY

In the beginning the influence of Sn, Pb, Sb, Bi, Cu, Ag, Zn and Cd on the light rare earth spectral lines using Ni as the internal standard, during the intermittent current arc excitation between C-electrodes was studied. On the basis of the spectral lines intensity measurements, it was stated that one may apply the addition of Ni as the internal standard by the quantitative determination of Sn, Pb, Sb, Bi, Zn and Cd in the light rare earth mixtures with one of the above. Also a great influence of the presence of the individually studied metal was observed on the spectral line intensity of rare earth elements and nickel. The differences of the thermo-chemical reactions nature between excited elements and the carbon of the electrodes may cause that influence.

Исследования в области 3-алкил-4-а-пиридил-1,2,4-триазолол-5

Investigation of 3-Alkyl-4-a-Pyridyl-1,2,4-Triazolol-5

W oparciu o nową metodę syntezy pochodnych układu 1,2,4-triazolu, polegającą na reakcji soli amidrazonów z izotiocyanianami alifatycznymi i aromatycznymi [1], otrzymano nowe, nie opisane dotąd 3,4-dwupodstawione pochodne 1,2,4-triazolololu-5, zawierające w pozycji 4 rodniki α -pirydylowe. Jak wynika ze wzoru otrzymanych związków, reakcje z jodem metylu mogą zachodzić zarówno na atomach azotu pierścienia triazolowego, jak też przy azocie podstawnika α -pirydylowego. Mogą również powstawać S-metylowe pochodne.

Badając właściwości chemiczne otrzymanych związków, stwierdziliśmy, że azot podstawnika α -pirydylowego nie tworzy IV-rzędowych soli pirydyniowych. Z otrzymanych przez nas związków czwartorzędową sól triazoloniową tworzy: 3-metylo-4- α -pirydyl-1,2,4-triazololol-5 (IIIa), natomiast: 3-benzyl- i 3-laurylo-4- α -pirydyl-1,2,4-triazololol-5 (IIIb, c) przede wszystkim tworzą metylolestery, dopiero potem sole triazoloniowe. Reakcje soli amidrazonów z izotiocyanianem α -pirydylowym oraz całkowita przeprowadzonych badań obrabiają załączone schematy 1 i 2.

Chlorkowodorki amidrazonów [2, 3] i izotiocyanian α -pirydylowy [4] otrzymaliśmy według metod podanych w literaturze. Reakcje prowadziliśmy ogrzewając 10 godz. molowe ilości soli amidrazonów z izotiocyanianem α -pirydylowym w temp. 100–105°C. Otrzymane produkty reakcji scharakteryzowaliśmy jako pochodne S-3,4-dwunitrofenylowe i za pomocą krzywych spektrofotometrycznych w ultrafiolecie. Widma pochłaniania

